

# Raman en andere niet-lineaire vibratie spectroscopieën voor dunne films aan oppervlakken

C. Otto, J.S. Kanger, A. Voroshilov, T.W. Tukker en J. Greve  
Vakgroep Technische Optica, Technische Natuurkunde,  
Universiteit Twente, Postbus 217, 7500 AE Enschede

## Samenvatting

Golfgeleider spontane Raman verstrooiing, golfgeleider coherente anti-Stokes Raman verstrooiing en infrarood-zichtbaar licht som frequentie generatie worden ontwikkeld om dunne lagen van (bio)-organische molekulen aan oppervlakken met behulp van vibratie spectra te bestuderen. De spectroscopische principes van de verschillende lichtverstrooiingstechnieken worden uiteengezet Experimentele aspecten en de apparatuur die in gebruik is en in ontwikkeling is wordt beschreven Spontane Raman - en Coherente anti-Stokes Raman verstrooiing kan gegenereerd worden in het evanescente veld, dat aanwezig is aan het oppervlak van golfgeleiders. Er wordt ingegaan op enkele aspecten van planaire golfgeleiders. Het doel van het onderzoek is technieken te ontwikkelen die voldoende gevoelig zijn om monolagen van biologische macromoleculen te onderzoeken. De huidige stand van zaken wordt met enkele experimentele resultaten geïllustreerd.

## Inleiding

De kernen van atomen in de materie staan niet stil. Ook bij het absolute nulpunt van de temperatuurschaal is er beweging waar te nemen. Deze atomaire dans blijkt te bestaan uit een aantal basispatronen, de normaal coördinaten. Voor molekulen spreekt men van vibraties, in vaste stoffen spreekt men over fononen. De beweging van de kernen levert via de Coulomb kracht een modulatie van de elektronen in de materie, die instantaan de kernbewe-

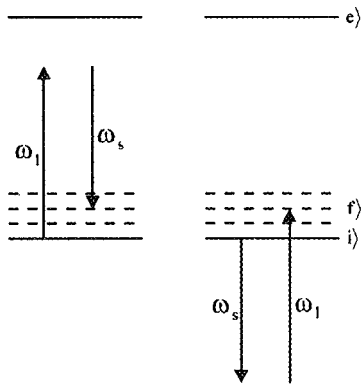
ging kunnen volgen. Deze koppeling tussen elektronen en kernen maakt het mogelijk om gebruik te maken van de verstrooiing van electromagnetische golven uit het zichtbare deel van het spectrum om de kernbewegingen te kunnen waarnemen. Spontane Raman verstrooiing (SpR), Som frequent generatie (SFG) en coherente anti-Stokes Raman spectroscopie (CARS) zijn spectroscopische technieken waarmee deze informatie uit de materie "opgevraagd" worden. De bestudering van kleine aantallen molekulen (zoals aan oppervlakken) met behulp van lichtverstrooiingsverschijnselen is technologisch uitdagend vanwege de lage signaalniveaus die te verwachten zijn. Dit is een gevolg van de kleine verstrooiingsdoorsnede van de elektronen voor fotonen en de kleine modulatie van de elektronen door de kernbewegingen. Dit leidt tot een typische verstrooiingsdoorsnede van  $10^{-33}$  m<sup>2</sup> voor spontane Raman verstrooiing. Dit kan men vergelijken met een typische waarde van  $10^{-20}$  m<sup>2</sup> voor de absorptie van een foton. Anderzijds is het technologisch aantrekkelijk om lichtverstrooiingstechnieken te gebruiken omdat het in de praktijk nauwelijks een probleem is om laserlicht op de juiste plaats te krijgen, lichtverstrooiing is in alle fasen toepasbaar, het niet-invasieve karakter, en de informatie rijkdom van de vibratiespectra. Zo kan informatie verkregen worden over: de dichtheid van molekulen, de chemische groepen die binden aan het oppervlak, de oriëntatie van de molekulen, de structuur van de moleculen, etc. De genoemde lichtverstrooiingstechnieken wor-

den behandeld en in het bijzonder een aantal varianten die geschikt zijn voor de bestudering van dunne lagen op oppervlakken. In de vakgroep Technische Optica wordt in eerste instantie gedacht aan de bestudering van organische macromoleculen die biofysisch of biotechnologisch interessant zijn.

### Spectroscopische principes

In de onderstaande energieniveau schema's (fig. 1, 2 en 5) wordt een overzicht gegeven hoe de vibratie informatie wordt verkregen in de verschillende lichtverstrooiingsprocessen. In het algemeen wordt gebruik gemaakt van smal-bandige lasers. De bandbreedte van typische vibraties in de vaste stof en vloeistof fase varieert van een paar golfgetallen tot  $30 \text{ cm}^{-1}$  ( $1 \text{ cm}^{-1} \sim 30 \text{ GHz}$ ). Een typische vibratiefrequentie ligt in de orde van  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . De bandbreedte van de standaard uitvoering van een  $\text{Ar}^+$ -ionen laser is  $\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$ . Van gepulste laser systemen zoals die gebruikt worden in SFG en CARS zijn bandbreedtes typisch kleiner dan  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Dit hangt samen met de fundamentele onmogelijkheid om gelijktijdig zowel de pulslengte als de bandbreedte te verkleinen. In alle gevallen is de bandbreedte voldoende klein.

In spontane Raman verstrooiing zien we dat twee processen bijdragen tot de Raman verstrooiingsdoorsnede. In (a) wordt eerst een foton met de frequentie  $\omega_l$  (l van laser) uit het electromagnetische veld opgenomen (annihilated) en vervolgens een foton met frequentie  $\omega_s$  (s van strooien) gegenereerd (created). Deze uitwisseling van fotonen in modes van het electromagnetische veld is snel, van de orde grootte van  $10^{-12}$  tot  $10^{-15}$  seconde. De snelheid wordt bepaald door het molekuul als actieve medium. De snelheid van het lichtverstrooiingsproces maakt het mogelijk dat na de interactie met één foton ook een klassiek niet voor te stellen proces optreedt. Hierin krijgt het molekuul door generatie van  $\omega_s$  als het ware een energie die kleiner is dan de grondtoestand energie.



Figuur 1  
Energie niveau schema voor spontane Raman verstrooiing

Hierna treedt de opname van het foton  $\omega_l$  op. Deze twee processen zijn direct terug te lezen uit de uitdrukking die de intensiteit van de Ramanverstrooiing beschrijft: formule 1 en 2. De term  $\alpha_{fi}^{\rho\sigma}$  is de afgeleide van de elektronen polariseerbaarheid naar de kerncoördinaat  $Q$ . De begin- en eindtoestand van het molekuul worden aangegeven met "i" en "f". De verschillende componenten van de polariseerbaarheidstensor worden gelabeld met  $\rho$  en  $\sigma$ .

$$I_{fi}^{\rho\sigma}(Q) = \frac{2^7 \pi^5 \bar{v}^4}{9} I_L \sum_{\rho, \sigma} \left| \alpha_{fi}^{\rho\sigma} \right|^2 \quad (1)$$

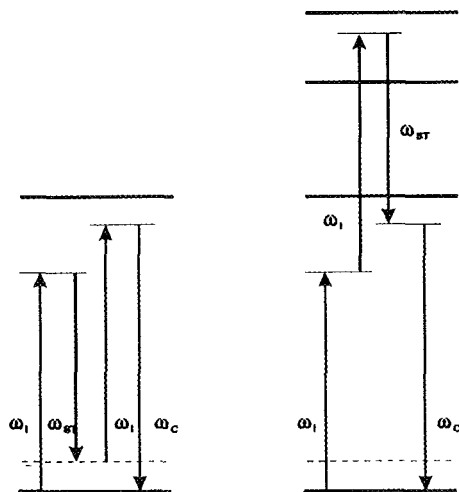
De polariseerbaarheid  $\alpha_{fi}^{\rho\sigma}$  wordt als volgt geformuleerd, waarin de eerste term overeenkomt met proces a en de tweede met verstrooiingsproces b.

$$\alpha_{fi}^{\rho\sigma} = \sum_{e'} \frac{\langle \psi_f | \bar{\mu}_\rho | \psi_e \rangle \langle \psi_e | \bar{\mu}_\sigma | \psi_i \rangle}{E_e - E_i - E_L + i\Gamma_{ei}} + \frac{\langle \psi_f | \bar{\mu}_\sigma | \psi_e \rangle \langle \psi_e | \bar{\mu}_\rho | \psi_i \rangle}{E_e - E_f + E_L + i\Gamma_{ef}} \quad (2)$$

De  $E_e$ ,  $E_i$ ,  $E_f$  en  $E_L$  geven respectievelijk aan, de energie van de moleculaire geëxciteerde toestand, de begintoestand, de eindtoestand en de fotonenergie in het laserveld.  $\Gamma_{ei}$  ( $\Gamma_{ef}$ ) is de Lorentz bandbreedte die geassocieerd kan worden met de moleculaire overgang.  $\vec{\mu}_p$  ( $\vec{\mu}_s$ ) is de  $\rho(\sigma)$ -component van de overgangsdipool operator. De golf functies  $|\psi_i\rangle$  ( $|\psi_e\rangle$ ,  $|\psi_f\rangle$ ) bevatten de afhankelijkheid van zowel de elektronen coördinaten als van de kern coördinaten. Het proces (b) heeft in gevallen waarbij het foton  $\psi_i$  een veel kleinere energie heeft dan de overgangenergie van de grondtoestand naar de aangeslagen elektronen toestand ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) toch nog een aanzienlijke bijdrage tot de totale verstrooiingsdoorsnede (typisch ongeveer 20%). Om de gedachten te bepalen: de grootte van de overgangenergie is typisch  $34000 \text{ cm}^{-1}$  (ongeveer 280 nanometer) terwijl  $\omega_i = 19436.3 \text{ cm}^{-1}$  (514.5 nm uit een  $\text{Ar}^+$ -ion laser). In situaties waarbij de energie van het laser foton zo groot is dat excitatie binnen de bandbreedte van het moleculaire systeem mogelijk is spreekt men van resonante Raman verstrooiing. Formeel treedt proces (b) ook dan op, echter praktisch is de bijdragen tot de verstrooiingsdoorsnede te verwaarlozen ten opzichte van het elektron resonante proces (a).

In fig. 2 is het energie diagram weergegeven voor het CARS proces. In het CARS proces heeft de materie een gelijktijdige interactie met 3 laservelden. We zullen hier alleen het geval behandelen van "ontaardde" CARS, dus waar twee van de drie velden een gelijke frequentie  $\omega_i$  bezitten. De interactie van de materie met frequentie  $\omega_i$  en  $\omega_{st}$  ("st" van stimulated) leidt tot een populatieverandering van een vibratie toestand in de grondtoestand van het molecuul (2a). Nogmaals een interactie met frequentie  $\omega_i$  leidt tot verstrooiing van een foton met frequentie  $\omega_c$  ("c" van CARS). De relatie tussen de gebruikte frequenties en de gegenereerde frequenties is als volgt:

$$\omega_c = \omega_i - \omega_{st} + \omega_i \quad (3)$$



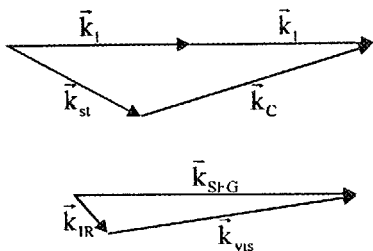
Figuur 2  
Energie niveau schema voor CARS

Is  $\omega_i - \omega_{st}$  gelijk aan een vibratie frequentie van de materie dan neemt de verstrooiingsdoorsnede toe. Door een afstembare laser te gebruiken als bron van  $\omega_{st}$  en deze over het frequentiebereik te scannen wordt een vibratie spectrum gemaakt. In (2b) is te zien dat ook een andere volgorde van interacties mogelijk is. Getoond is een volgorde die niet (vibratie) resonant is en dus geen informatie bevat over de vibraties. In termen van de derde orde elektrische susceptibiliteit draagt dit proces bij tot de niet-resonante  $\chi_{NR}^{(3)}$ .

$$\chi^{(3)}(\omega_c, \omega_i, \omega_i, \omega_{st}) = \chi_{NR}^{(3)} + \chi_{vib}^{(3)} \quad (4)$$

Naast het optreden van verschillende lichtverstrooiingsprocessen moet in het gebruik van coherente technieken rekening gehouden worden met de fasematch conditie. Onder deze conditie is de som van de impuls van de geannihileerde en gecreëer-

de velden gelijk aan nul. In (5) is dit geformuleerd voor de CARS-interactie. Wordt aan deze conditie voldaan dan is de signaalsterkte van het niet-lineaire proces evenredig met het kwadraat van de interactielengte van de velden in het medium. Vanwege de dispersie van het materiaal is de voortplantingssnelheid van de velden (en dus ook van de impuls) golflengteafhankelijk. In de praktijk leidt dit er vaak toe dat niet-collineaire bundelgeometrien gekozen moeten worden om aan de fasematch conditie te kunnen voldoen. In fig. 3



Figuur 3  
Fasematching voor CARS en SFG

zijn de situaties getekend voor zowel CARS als SFG

$$\vec{k}_l - \vec{k}_{st} + \vec{k}_l - \vec{k}_c = 0 \quad (5)$$

De 4 velden die betrokken zijn bij het CARS proces zijn in één vlak getekend, echter ook een "boxcars" geometrie, waarin ook de derde dimensie gebruikt wordt, kan in sommige omstandigheden noodzakelijk zijn. In combinatie met planaire golfgeleiders is alleen de getekende situatie toepasbaar.

In het geval dat het golfgeleidermateriaal zelf onderwerp van onderzoek is dan zijn de materiaal-eigenschappen goed te onderzoeken met CARS en SpR. Ons doel is echter de molekulen te onderzoeken die geadsorbeerd zijn aan een oppervlak. In de huidige situatie betekent dit dat we met behulp van het evanescente veld de oppervlakte van de golfgeleider en de daar

aangebrachte molekulen onderzoeken. Nu wordt het wenselijk de signaal-achtergrond, veroorzaakt door de golfgeleider, zoveel mogelijk te onderdrukken. De strategie hiervoor in een CARS experiment is geheel anders dan in een spontane Raman experiment, vanwege de coherentie in de CARS verstrooiing. De onderdrukking van de golfgeleider bijdrage kan tot stand worden gebracht door selectie van een asymmetrische mode configuratie [1]. Dit is in te zien als we de uitdrukking voor het gegenereerde vermogen in het CARS-veld beschouwen:

$$P_{\text{cars}}^m = \frac{\omega^2}{16} \left[ \frac{L}{H} \right]^2 \left( \frac{P^k}{P} \right)^2$$

$$P_s^l \left| F^{klm} \right|^2 \sin^2 c^2 \left( \frac{\Delta \beta L}{2} \right) \quad (6)$$

$\omega$  is hierin de frequentie,  $L$  is de overlappende lengte,  $H$  is de breedte van het golffront,  $P$  is het vermogen in mode  $k(l)$ . De sinc-functie beschrijft de fasematching. De term "Fklm" is hierin de overlap integraal:

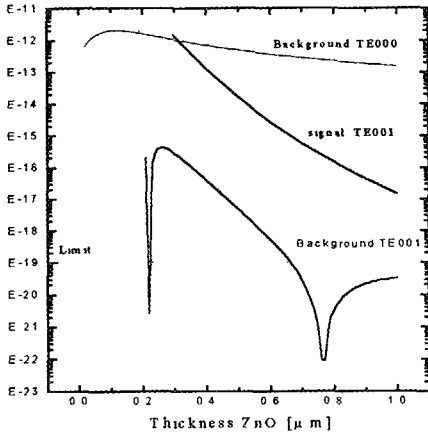
$$F^{klm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{\chi}^{(3)}(z) : \vec{E}_p^k(z) \vec{E}_p^k(z) \vec{E}_s^l(z) \vec{E}_{\text{cars}}^m(z) dz \quad (7)$$

De elektrische velden  $E$  hebben een  $z$ -afhankelijkheid, waarin  $z$  de richting is van de normaal van de planaire golfgeleider. De derde-orde elektrische susceptibiliteit in deze uitdrukking kan geschreven worden als een som van de susceptibiliteiten van de materialen in het golfgeleider pakket:

$$\chi^{(3)} = \chi_{\text{layer}}^{(3)} + \chi_{\text{wg}}^{(3)} + \chi_{\text{substr}}^{(3)} \quad (8)$$

Formule 6 kan gelezen worden als een projectie van de inkomende velden, gewogen

met de verdeling van  $\chi$ , op de geselecteerde mode voor het CARS-veld. De uitvoering van de integraal in (4) als functie van de dikte van de golfgeleider heeft minima voor een a-symmetrische mode combinatie. In Fig. 4 zien we de berekende resultaten voor een aantal mode combinaties in een ZnO-golfgeleider structuur, zoals weergegeven in fig. 8

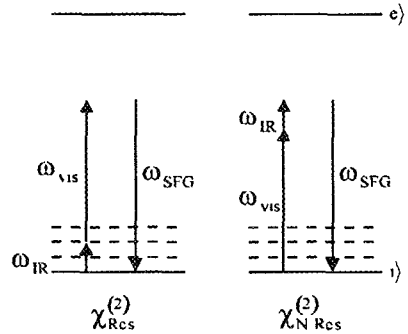


Figuur 4  
Achtergrond onderdrukking in golfgeleider CARS

De bijdrage van de golfgeleider tot het signaal neemt met vele decaden af bij bepaalde diktes van de golfgeleider. Constructie van een goede golfgeleider geometrie is dus van groot belang. Voor spontane Raman verstrooiing moet onderdrukking van de signaal bijdragen van de golfgeleider gezocht worden in dunne golfgeleiders van materialen met een lage Raman verstrooiingsdoorsnede

In fig. 5 is het diagram weergegeven voor het Som Frequentie Generatie proces. In dit geval wordt een afstembare infrarood laser gebruikt om de vibratie toestanden in de grondtoestand te bevolken. Een interactie met een veld met frequentie  $\chi_1$  in het zichtbare deel van het spectrum leidt er toe dat de som frequentie zich ook in het zichtbare deel van het spectrum bevindt. Evenals in het CARS-proces bestaat ook hier de

respons van de materie op de aangelegde velden uit twee bijdragen, een in het algemeen reëel niet-vibratie resonant deel en een complex resonant deel. In dit geval is het de tweede orde elektrische susceptibiliteit die de respons beschrijft. In isotrope materialen is de macroscopische tweede orde elektrische susceptibiliteit klein en binnen de theorie die de interactie tussen het elektromagnetische veld en de moleculen beschrijft in de dipool benadering zelfs nul. Aan oppervlakken is er sprake van anisotropie en de geïnduceerde dipoolmomenten, die evenredig zijn met  $\chi^{(2)}$ , hebben een positieve interferentie in de richting waarin aan fasematching voldaan wordt. Ook in anisotrope kristallen vindt dit proces plaats. Dit wordt breed toegepast in tweede harmonische generatie. In tegenstelling tot spontane Ramanverstrooiing en CARS heeft het SFG proces dus een intrinsieke oppervlakte activiteit. Voor SFG is het gebruik van golfgeleiders niet nodig.



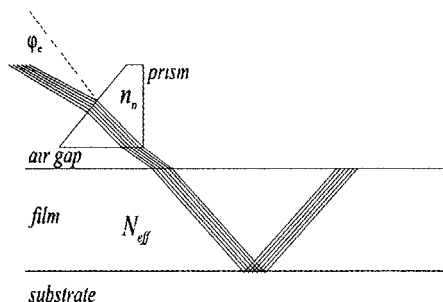
Figuur 5  
Schema voor SFG proces

Een spectrometer voor infra-rood-zichtbaar licht som frequentie generatie is in ontwikkeling. In de literatuur is aangetoond dat de vibraties van moleculen in monolagen op diverse oppervlakken gemeten kunnen worden. In verband met de toepassing op bio-organische materialen wordt een spectrometer gebouwd op basis van een afstembare infrarood laser, die gepulst licht met een hoge repetitie frequentie geeft

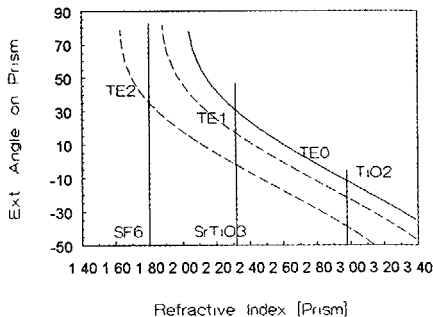
## Golfgeleiders

De intensiteit van het verstrooide licht in spontane Raman verstrooiing en CARS is respectievelijk lineair en kwadratisch afhankelijk van het aantal molekulen dat bijdraagt aan de verstrooiing. Om het aantal molekulen in de laserbundel(s) zo groot mogelijk te maken is het efficiënt om golfgeleider structuren te gebruiken. Om deze reden wordt ook gekeken naar de constructie van geschikte golfgeleiders. De volgende aspecten zijn van belang. 1) een efficiënte koppeling van het laserlicht in de golfgeleider, 2) Een lage demping in de golfgeleider, 3) grote evanescente veldamplitudes aan het oppervlak, 4) voor CARS is het noodzakelijk dat de niet-resonante achtergrond wordt onderdrukt, daarom moet naast de 0de-orde mode ook een 1ste-orde mode kunnen propageren, 5) een lage Raman verstrooiingsdoorsnede van het materiaal van de golfgeleider.

Een aantal methodes worden toegepast om de golfgeleidermodes te exciteren. De meest geschikte methoden, die mode-selektieve excitatie mogelijk maken, zijn tralie-inkoppeling en prisma-inkoppeling. Prisma koppelaars zijn makkelijk te fabriceren en gaan lang mee, echter meer belangrijk is dat er bij in-/uit-koppeling geen golfengte afhankelijkheid is. In Fig 6 is schematisch de prisma-inkoppeling opstelling weergegeven. In fig. 7 is de externe koppelingshoek uitgezet als functie van de brekingsindex van het prisma materiaal,



Figuur 6  
De geometrie voor prisma inkoppeling



Figuur 7

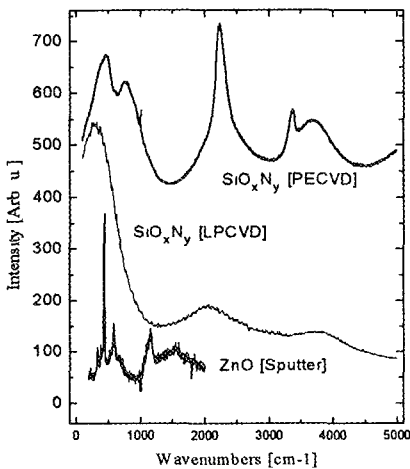
De externe hoek als functie van de brekingsindex van het prisma voor een aantal  $n_{\text{eff}}$ . Voor de optimale hoeken moet een prisma materiaal gekozen worden met een geschikte brekingsindex. Met een SF<sub>6</sub> prisma kunnen alleen hoge orde modes ingekoppeld worden in ZnO. Voor Rutiel lage orde modes kunnen ingekoppeld worden, terwijl hoge orde modes alleen bij ongunstige hoeken (hoge reflectieverliezen) ingekoppeld kunnen worden.

voor een aantal effectieve brekingsindices van de golfgeleider.

De volgende prisma materialen zijn gebruikt: SF<sub>6</sub> ( $n = 1.8$ ), SrTiO<sub>3</sub> ( $n = 2.3-2.4$ ) en Rutiel ( $n = 2.98$ ). De modes worden gedefinieerd door een effectieve brekingsindex die berekend wordt voor de golfgeleider configuratie in fig. 8, i.e. TE<sub>0</sub>:  $N_{\text{eff}} = 1.958$ , TE<sub>1</sub>:  $N_{\text{eff}} = 1.830$ , TE<sub>2</sub>:  $N_{\text{eff}} = 1.614$ .

Het Raman spectrum van het prisma materiaal kan zelf ook in de golfgeleider ingekoppeld worden. De Raman verstrooiing van het SF<sub>6</sub>-prisma is verwaarloosbaar, maar dit prisma materiaal is niet bruikbaar in combinatie met golfgeleiders met een hoge brekingsindex zoals die op basis van ZnO. Voor spontane Raman verstrooiing kan in principe gebruik gemaakt worden van eind-inkoppeling omdat er geen strenge eisen zijn ten aanzien van selectieve mode excitatie, zolang zowel TE- als TM-modes geexciteerd worden.

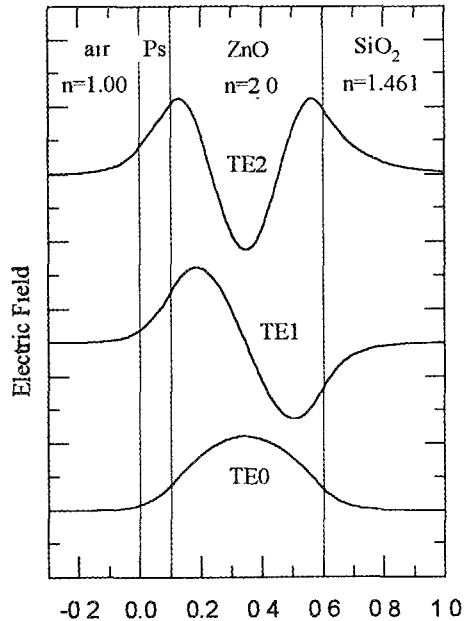
De eigenschappen van golfgeleiders hangen af van de materialen en methoden die gebruikt worden om de golfgeleiders te



**Figuur 8**  
De configuratie van de golfgeleider. Voor achtergrondonderdrukking in CARS is het noodzakelijk dat zowel een symmetrische als een a-symmetrische mode kan propageren.

maken. Voor de lineaire optische eigenschappen zijn de brekingsindex en de dispersie van belang. De onderdrukking van de achtergrond in CARS hangt af van de  $\chi^{(3)}$  van het materiaal. Verschillende materialen zijn gebruikt, zoals SiliciumOxyNitride ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ), SiliciumNitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) en Zinkoxyde (ZnO). De golfgeleiders worden opgebouwd op silicium waarom een siliciumoxyde laag is gegroeid met "natte" oxydatie.  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ -lagen worden gegroeid met behulp van low pressure chemical vapour deposition (LPCVD) of pressure enhanced chemical vapour deposition (PECVD).  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  heeft als voordeel dat golfgeleiders met een brekingsindex tussen 1.46-2.0 gegroeid kunnen worden. De zuiverheid en compositie van de golfgeleiders hangt af van de techniek. Met behulp van PECVD worden brede en intense Raman banden gemeten (Fig. 9) die toegekend kunnen worden aan N-H- en O-H-strek vibraties. Dit maakt  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  gegroeid met PECVD minder geschikt voor spontane Raman verstrooiing.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wordt gegroeid met LPCVD-technieken. De brekingsindex van  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is  $n = 2.00$ . De dikte

van de gegroeide lagen kan tijdens de groei gecontroleerd worden en na afloop gemeten met oppervlakte scannende instrumenten en/of optische methoden. De Raman spectra van de golfgeleider materialen biedt informatie over de samenstelling en de (kristallijne) eigenschappen van de golfgeleider materialen. Raman is een diagnostische techniek die kan helpen bij de analyse van pakketten van dunne lagen van (golfgeleider) materialen.



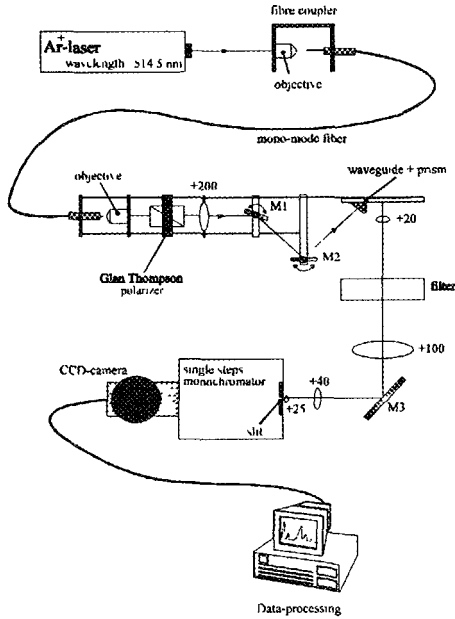
**Figuur 9**  
Het golfgeleider Raman spectrum van enkele golfgeleidermaterialen.

### Spectrometers voor golfgeleider spontane Raman verstrooiing en CARS

#### De spontane Raman spectrometer

De spontane Raman spectrometer (fig 10) maakt gebruik van een één-traps monochromator in combinatie met een geschikt filter voor laserlicht onderdrukking van elastisch verstrooid laserlicht. Het licht van een  $\text{Kr}^+$ - of  $\text{Ar}^+$ -ion laser wordt gekoppeld in een monomode fiber en geleid in

een planaire golfgeleider met behulp van prisma koppeling. De polarisatie kan gekozen worden om TE- of TM-modes te selecteren. Het verstrooid licht wordt onder 90 graden gedetecteerd en afgebeeld op de ingangsspleet van een monochromator. Ongeveer 4 mm. van het lichtpad door de golfgeleider wordt afgebeeld op één dimensie van de CCD camera. De spectrale informatie wordt verzameld op de as loodrecht op deze richting.

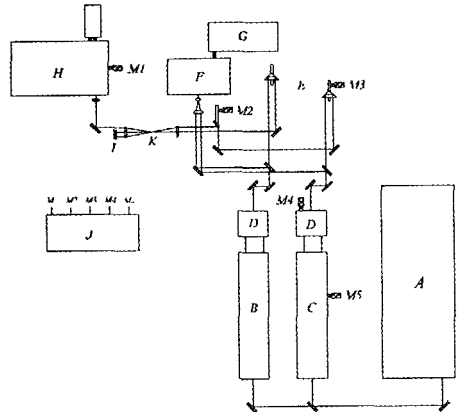


Figuur 10  
De spontane Raman spectrometer

### De CARS spectrometer

Het gebruik van golfgeleiders legt beperkingen op aan het vermogen per puls. In combinatie met Q-switched lasers hebben de golfgeleiders maar een beperkte levensduur ook door de sterke focussing en inkoppeling in  $\sim 1 \mu\text{m}$  dunne golfgeleiders. De vermogensdistributie van een quasi-continu gemode-locked laser systeem maakt het mogelijk ongeveer 50 maal hogere continu vermogens te gebruiken. Door het lagere piekvermogen treedt geen

schade aan golfgeleiders op terwijl de signaal-ruis verhouding verbetert. Dit is ook een gevolg van een goed gedefinieerde mode structuur en lage fluctuaties in de intensiteit van puls tot puls. De opstelling bestaat uit een Nd-YLF laser met 20 Watt intracavity vermogen bij 1053 nm. in 50 ps pulsen met een herhalingsfrequentie van 76 MHz. Deze golfengte wordt frequentie verdubbeld met behulp van LBO. Dit resulteert in 5 Watt verticaal gepolariseerd licht bij 527 nm. met een pulslengte van 35 ps. Deze bundel wordt gebruikt om twee kleurstof lasers, uitgerust met drie-plaats dubbelbrekende filters, synchroon te pompen. De kleurstof lasers bevatten DCM ( $\sim 100 \text{ mW}$ , afstembaar tussen 600-665 nm, pulsbreedte:  $\sim 8 \text{ ps}$ .) en R6G ( $\sim 130 \text{ mW}$ , afstembaar tussen 565-615 nm, pulsbreedte:  $\sim 7 \text{ ps}$ .). De kleurstof lasers worden cavity gedempt tot een herhalingsfrequentie van 3.8 MHz. om de effectiviteit van het CARS proces te verbeteren. De spectrale bandbreedte is  $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ , dichtbij de waarde verwacht voor Fourier transform limiteerde pulsen. De pulsbreedtes worden gemeten met een autocorrelator. Fig. 11 laat een schema van de opstelling zien.



Figuur 11  
De (golfgeleider) CARS spectrometer A) Nd-YLF laser, B) DCM kleurstof-laser, C) R6G kleurstof-laser, D) Cavity dumpers, E) Optische componenten, F) autocorrelator, G) Oscilloscoop, H) Monochromator, I) Nauw-bandig filter voor strooilight onderdrukking, J) stappen motor besturing, K) golfgeleider positie



### Metten van de $\chi^{(3)}$ van $\text{SiO}_x\text{N}_y$

Om van achtergrond onderdrukking gebruik te kunnen maken in CARS is het noodzakelijk de derde-orde elektrische susceptibiliteit van het golfgeleider materiaal te kennen. In het algemeen zijn deze niet bekend. De volgende methode is gebruikt om de  $\chi_{\text{NR}}^{(3)}$  van  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  te bepalen. Hierbij wordt weer gebruik gemaakt van de overlapintegraal. De  $\chi^{(3)}$  van de materialen hebben geen z-afhankelijkheid en dus kan de overlap integraal geschreven worden als:

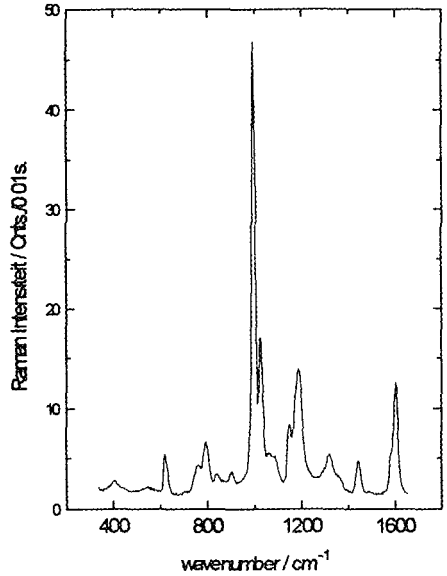
$$F_{\text{klm}} = \chi_{\text{subs}}^{(3)} g_{\text{subs}} + \chi_{\text{wg}}^{(3)} g_{\text{wg}} + \left\{ \chi_{\text{NR}}^{(3)} + \chi_{\text{R}}^{(3)} \right\} g_{\text{layer}} \quad (9)$$

Hierin zijn de termen "g" de geïntegreerde producten van de veld distributies over een bepaalde laag en een maat voor de bijdrage van die laag tot het totale signaal. Experimenteel wordt de verhouding gemeten van de vibratie resonante bijdrage, afkomstig uit de polystyreenlaag, en de niet-vibratie resonante golfgeleider bijdrage. Door nu in verschillende experimenten verschillende bekende laagdiktes polystyreen op de golfgeleider aan te brengen wordt de verhouding gevarieerd. Deze verhouding kan als volgt geschreven worden:

$$\chi_{\text{Res}}^{(3)} = \frac{\chi_{\text{Res, Layer}}^{(3)} g_{\text{layer}}}{\chi_{\text{NR, Layer}}^{(3)} g_{\text{Layer}} + \chi_{\text{NR, Subs}}^{(3)} g_{\text{Subs}} + \chi_{\text{NR, wg}}^{(3)} g_{\text{wg}}} \quad (10)$$

De grootte van de resonante en niet-resonante  $\chi^{(3)}$  van polystyreen zijn bekend, zowel als de grootte van de niet-resonante  $\chi^{(3)}$  van het  $\text{SiO}_2$ -substraat. De verhouding kan nu voor verschillende waarden van de  $\chi_{\text{NR}}^{(3)}$  van het golfgeleidermateriaal berekend worden. Door een fit van de experimentele resultaten kan de grootte van de

niet-resonante  $\chi^{(3)}$  bepaald worden [2]. Voor  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  is  $\chi_{\text{NR}}^{(3)} = 0.22 \times 10^{-12}$  esu. De kleinste laagdikten die tot nu toe met CARS gemeten zijn zijn ongeveer 50 nm dik. Theoretisch kan berekend worden dat met een goede achtergrondonderdrukking monolagen met een goede signaal-ruisverhouding te meten zijn.



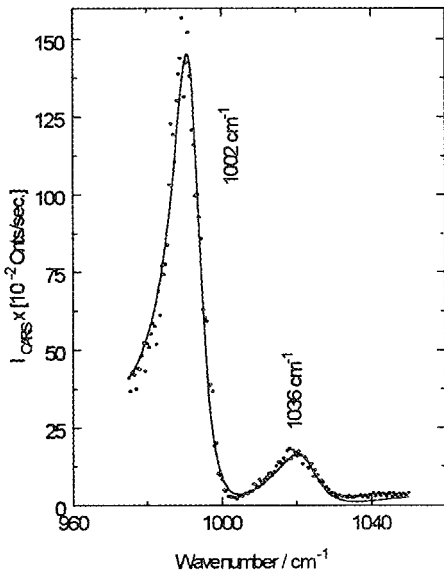
Figuur 12 Spontaan Raman spectrum van een polystyreen golfgeleider. De  $\text{TE}_0$  mode werd gebruikt. De meettijd was 1 seconde met behulp van een multikanaal Raman spectrometer.

### Resultaten van CARS en spontane Raman verstrooiing

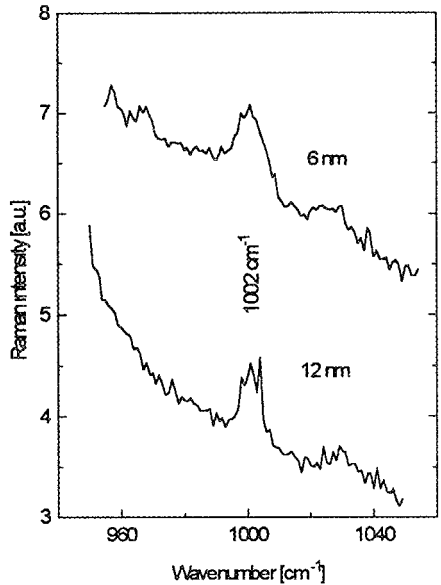
In fig 12 is het spontane Raman spectrum van een golfgeleider van polystyreen. Een goede signaal-ruis verhouding kan met korte meettijden bereikt worden. Afhankelijk van de polarisatie eigenschappen van de vibratiemodes kan de orientatie van de

molekulen bepaald worden. In gesponnen lagen van polystyreen is er geen oriëntatie-effect zichtbaar, echter verwacht moet worden dat voor monolagen aan oppervlakken er een voorkeursoriëntatie kan optreden. In fig 13 is het CARS spectrum te zien van een golfgeleider van polystyreen. In verband met de beperkte afstembaarheid van de kleurstof laser is het spectrale bereik gelimiteerd. De signaal-ruis verhouding is goed. Opvallend is de voor niet-lineaire verstrooiing typische dispersieve bandvorm. Dit is een gevolg van interferentie tussen de vibratie resonante bijdragen en de niet-resonante bijdragen. De berekende spectra (getrokken lijn) geven een goede overeenkomst te zien met de gemeten spectra

lystyreen op een  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  golfgeleider. Dit spectrum is opgenomen op een enkelkanaals scannende spectrometer. De ondergrond in dit spectrum is afkomstig van de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  golfgeleider. De signaal-ruis verhouding wordt door deze signaal bijdrage negatief beïnvloed. Dunne lagen polystyreen zijn ook aangetoond op ZnO golfgeleider. Het is gebleken dat, afhankelijk van de produktiemethode verschillende type ZnO golfgeleider worden gemaakt. Gedacht wordt dat verschillende kristaleigenschappen dan wel oriëntaties optreden. ZnO als golfgeleidermateriaal lijkt een betere keuze te zijn dan  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  door een lagere Raman verstrooiingsdoorsnede.



Figuur 13  
Het CARS spectrum van een polystyreen golfgeleider. De  $\text{TE}_{000}$  mode combinatie werd gebruikt. De pomp golflengte was 595 nm. Het vermogen in de pomp bundel was 2,2 mW, het vermogen in de Stokes bundel is 1,6 mW. Het vermogen van het CARS signaal is  $0,3 \mu\text{W}$ .



Figuur 14  
Spontaan Raman spectrum van een dunne laag ( $\sim 6 \text{ nm}$ ) polystyreen op een  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  golfgeleider.

In fig 14 is het spontane Raman spectrum te zien van een dunne laag ( $\sim 6 \text{ nm}$ ) po-

### Conclusies

Dunne lagen van organische polymeren kunnen met spontane Raman gemeten worden. De signaal-ruis verhouding kan verbeterd worden. Een aantal mogelijk-

heden hiertoe worden onderzocht. Het betreft hier aspecten zowel op het gebied van golfgeleiders als op (Raman-)apparatuur in het algemeen. Dunnere golfgeleiders en kanaalgolfgeleiders, zowel als andere golfgeleidermaterialen zijn een mogelijkheid. Voor een gegeven golfgeleidermateriaal ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) blijkt de fabricage methode de samenstelling en/of structuur van de golfgeleider te beïnvloeden. Spontane Raman spectroscopie en CARS kunnen toegepast worden voor het onderzoek van golfgeleiders. Voor beide technieken is het mogelijk om van de polarisatie eigenschappen van de verstrooiingstensenoren gebruik te maken de oriëntatie van molekulen aan het oppervlak te bepalen. De  $\chi_{\text{NR}}^{(3)}$  van  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  is bepaald. De methode die hiervoor gebruikt is is algemeen toepasbaar voor de bepaling van  $\chi_{\text{NR}}^{(3)}$  van optische golfgeleidermaterialen. De theorie voorspelt dat een aanzienlijke achtergrondonderdrukking verkregen wordt in CARS door de selectie van een asymmetrische modecombinatie. In de praktijk wordt de effectiviteit beïnvloed door de kwaliteit van de golfgeleider en de mate van modecoupling. Verbetering van golfgeleiders betreft zowel het onderzoek van de samenstelling van materialen als ook de structuur/morfologische eigenschappen. Deze aspecten zijn afhankelijk van de gebruikte methoden om golfgeleiders te maken. Infrarood-zichtbaar licht SFG kan in reflectie op oppervlakken toegepast worden. Het is in de literatuur aangetoond dat de techniek gevoelig genoeg is om spectra van monolagen van organische molekulen te meten [3]. In onze groep wordt een infrarood lichtbron gebouwd met een hoge repetitie frequentie.

## Referenties

- [1] W.P. de Boeij, J.S. Kanger, G.W. Lucassen, C. Otto and J. Greve, "Waveguided CARS Spectroscopy A New Background Suppression, using Dielectric Layers as a model", Applied Spectroscopy, Vol. 47, p 723-730 (1993)
- [2] J.S. Kanger, C. Otto and J. Greve, ingediend.
- [3] X.D. Zhu, H. Suhr and Y.R. Shen, "Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation", Phys. Rev B, Vol. 35, p. 3047-3050 (1987)

## Verantwoording

Dit onderzoek wordt uitgevoerd in de vakgroep Technische Optica van de Universiteit Twente. De fabricage van golfgeleiders wordt uitgevoerd in het MESA instituut aan de Universiteit Twente. Met name de samenwerking met dr. ir. R.G. Heideman wordt zeer gewaardeerd. Dit onderzoek wordt gesteund door de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek van de Materie (FOM) en de Stichting technische Wetenschappen (STW)