



PRACA DYPLOMOWA MAGISTERSKA

Na kierunku Fizyka Techniczna
w specjalności Nanostruktury

**ROZPRASZANIE RAMANOWSKIE W PRÓBKACH OBJĘTOŚCIOWYCH I
CIENKICH WARSTWACH Ga_2S_3**

Vitali Kozak

Numer albumu 256481

promotor

dr inż., Cezariusz Jastrzębski

WARSZAWA 2018

Podziękowania

Streszczenie

Abstract

Oświadczenie o samodzielności wykonywania pracy

Oświadczenie o udzieleniu Uczelni licencji do pracy

Spis treści

1 Właściwości	7
1.1 Siarczek galu	7
1.2 Zastosowania Ga₂S₃	12
1.3 Widmo ramanowskie i polaryzacyjne	14
2 Rozpraszanie Ramanowskie	17
2.1 Czym jest spektroskopia ramanowska	17
2.2 Wgląd matematyczny	17
2.3 Rodzaje pasm obserwowanych w widmie Ramana	19
2.4 Czynniki warunkujące zaistnienie zjawiska	19
2.4.1 Idealny dipol	19
2.4.2 Realny dipol	20
2.5 Przykładowe widma ramanowskie	21
2.6 Fonony w materiale	22
2.7 Co można odczytać z widma Ramanowskiego	24
2.8 Piki ramanowskie w cienkich warstwach	25
2.9 Rozpraszanie dwufotonowe	26
3 Przygotowanie próbek do badań	27
3.1 Przyrząd pomiarowy, rysunek, opis	27
3.2 Technologia wzrostu kryształków (Nie wiem czy to ta technologia)	29
4 Wyniki badań	30
5 Opracowanie wyników	37
6 Podsumowanie	38
Bibliografia	39

1 Właściwości

1.1 Siarczek galu

Struktura pasmowa i przerwa energetyczna to są kluczowe parametry dla półprzewodników chalcogenowych. *Chalkogenki* – nieorganiczne związki chemiczne, w których anionami są chalcogeny, tj. siarczki, selenki i telurki. Przykładowymi chalcogenkami są związki **GaS**, **Ga₂S₃**, **GaSe**, **Ga₂Se₃**, które należą do związków III-VI (III: In, Ga i VI: S, Se, Te) grupy chemicznej. Związek **Ga₂S₃** jest ważnym członkiem związków III-VI, który może posiadać najszerszą lukę w zespole. Nieścisłość pomiędzy atomami III i VI grup powoduje, że związek ma różne stochiometrie, zróżnicowane fazy krystaliczne i różne formy sieci.

GaSe i **GaS** mogą krystalizować się w sześciokątnej strukturze warstwowej, ale w tych związkach warstwy różnie układają się w stos. **GaSe** posiada prostą przerwę energetyczną wynoszącą około 2 eV. Podczas gdy materiał **GaS** staje się przewodnikiem ze skośną przerwą energetyczną o wartości 2.53 eV.

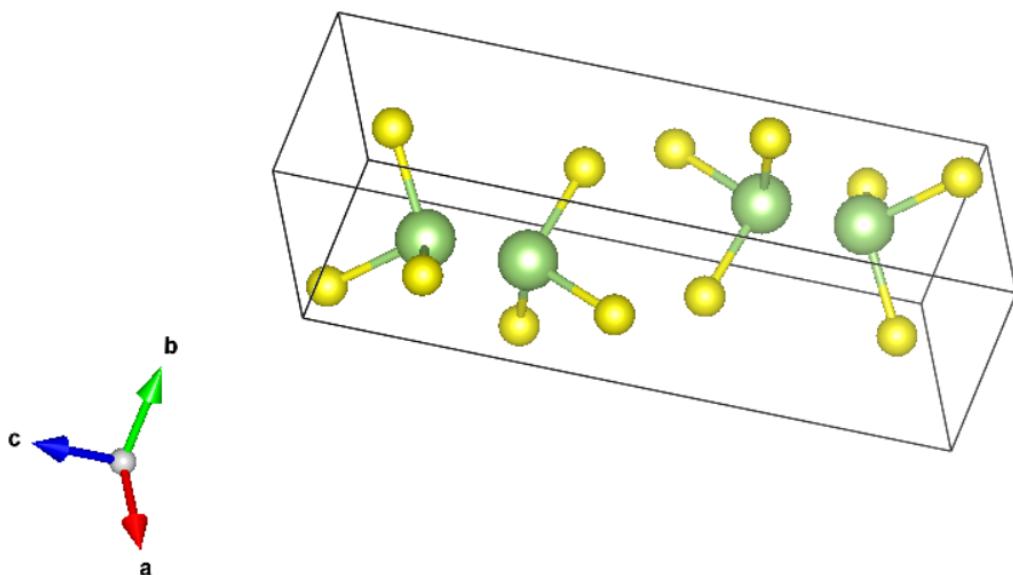
Ga₂Se₃ może posiadać wadliwą strukturę blendy cynkowej, w której 1/3 miejsc kationowych jest pusta (położenie pustych miejsca jest losowe w siatce krystalicznej) jest to oczywiście zdefektowany półprzewodnik z prostą przerwą energetyczną o wartości 2-2.4eV.

Chalkogenki **GaSe**, **GaS**, **Ga₂Se₃** mają wartości przerwy energetycznej poniżej 2.55 eV, które mogą być zakatalogowane do materiałów w zakresie widzialnym, ale nie do zastosowań w zakresie UV jak związek **Ga₂S₃**.

Siarczek galu występuje w dwóch postaciach:

- Siarczek galu(II) - **GaS**
- Siarczek galu(III) - **Ga₂S₃**

GaS tworzy bezbarwne lub żółte kryształki układu heksagonalnego. Kryształ siarczku galu (**GaS**) należy do rodziny półprzewodników warstwowych III-VI. Krystalizuje się w sześciokątnej strukturze o parametrach sieci $a = 0,3578$ i $c = 1,547$ nm. Każda warstwa w strukturze krystalicznej składa się z dwóch atomów galu i dwóch atomów siarki ułożonych w stos wzduż osi c z powtarzającą się jednostką **S – Ga – Ga – S**.



Rysunek 1: Schematyczna reprezentacja struktury krystalicznej **GaS** [1]

W kryształach **GaS** dominują słabe siły van der Waalsa w oddziaływaniach międzywarstwowych. Silne kowalencyjne siły dominują w oddziaływaniach wewnętrzwarstwowych. **GaS** to półprzewodnik szerokopasmowy, który jest obiecującym materiałem. Skośna przerwa energetyczna wynosi 2.5eV , a prosta wynosi 2.95eV . Materiał umożliwia wytwarzanie niebieskich urządzeń emitujących światło [1].

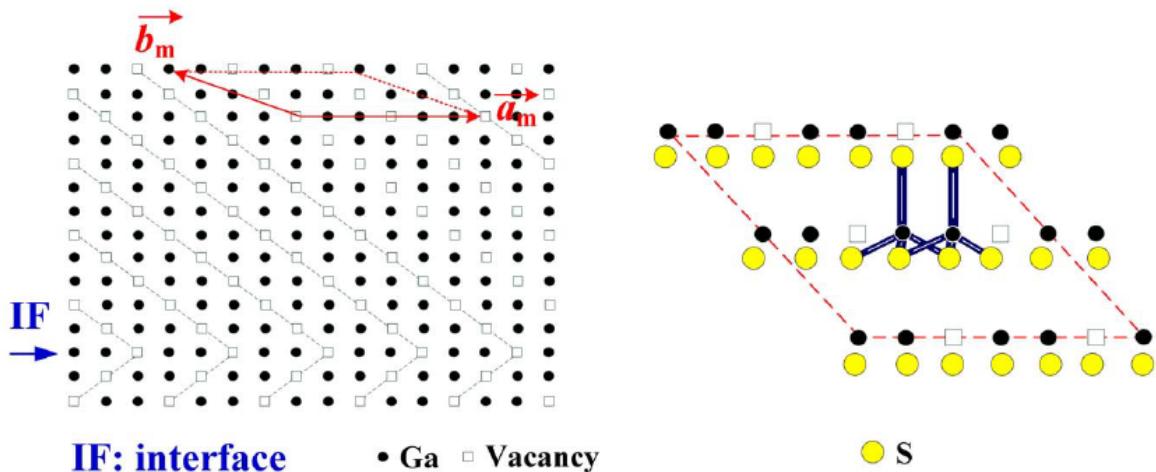
Ga₂S₃ jest również półprzewodnikiem zdefektowanym z powodu niedopasowania Ga – III i S - VI. Jedna trzecia miejsc kationowych, czyli pozycji galowych nie jest zajęte. Występują luki kationowe, które znacznie wpływają na właściwości fizyczne tego materiału i jego obszar zastosowań. Może mieć następujące struktury krystaliczne: jednoskośna, sześciokątna, kubiczna. Najbardziej stabilną i ogólnie znajdowaną strukturę krystaliczną jest struktura jednoskośna.

Faza α' -Ga₂S₃ i α -Ga₂S₃

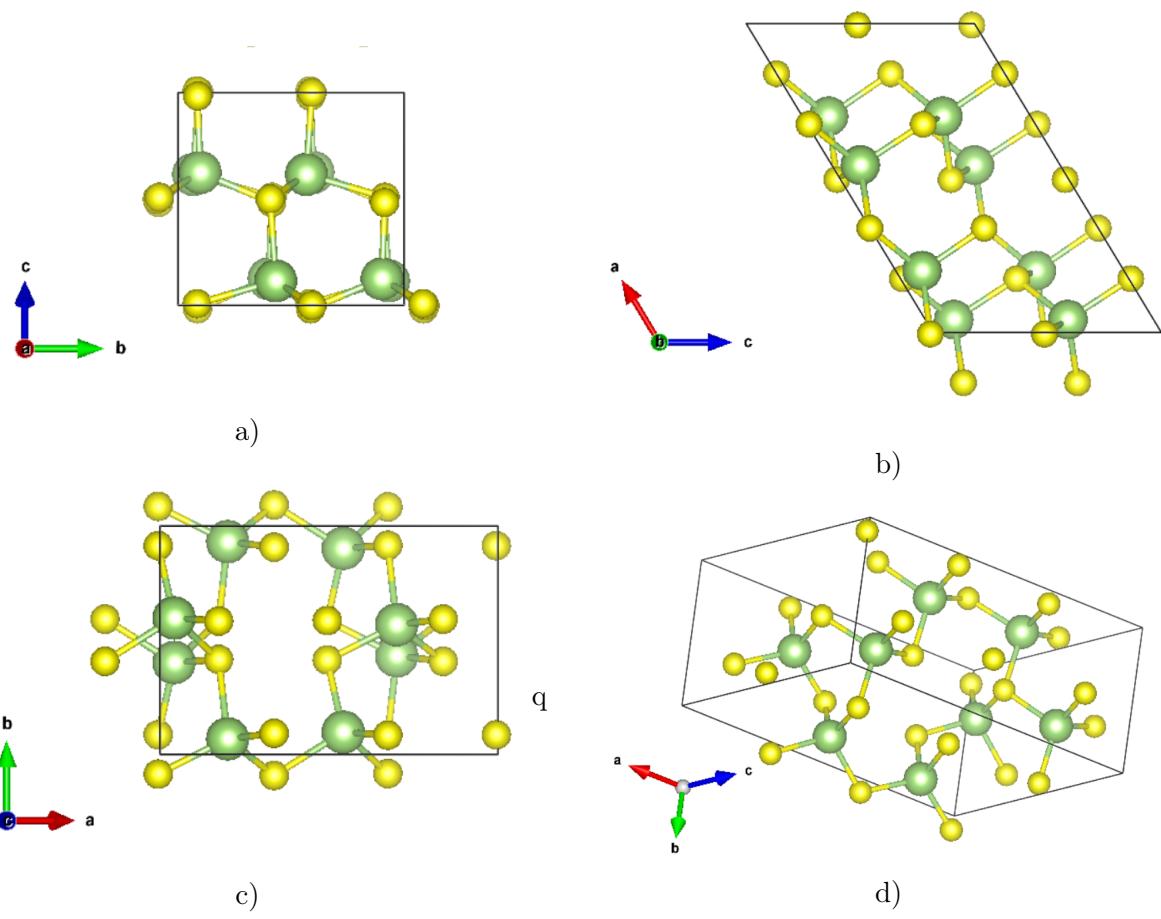
Najbardziej stabilną fazą związku **Ga₂S₃** jest faza α' -Ga₂S₃. Ma jednoskośny układ krystalograficzny. Związek α' -Ga₂S₃ ma prostą przerwę energetyczną o wartości $3.05 - 3.30$ (w zależności od źródła) eV i skośną przerwę energetyczną o wartości 3.4 eV. Wyhodowane kryształki są jasnożółte lub przezroczyste. Powodem występowania żółtego koloru w tym półprzewodniku, gdzie przerwa energetyczna ma energię większą niż najbardziej energetyczny foton światła widzialnego, jest obecność luk kationowych. Luki w pasmie energetycznym zlokalizowane na poziomie $0.8 - 0.9$ eV wyżej od najwyższej punktu pasma walencyjnego. Te luki tworzą pułapki elektronowe. Elektrony które przechodzą z pasma przewodnictwa do tych pułapek emittują fotonów o energii $2.15 - 2.25$ eV co odpowiada światłu żółtemu.

Faza α' -Ga₂S₃ może posiadać dwie grupy przestrzenne. Parametry komórki elementarnej dla tego materiału w zależności od grupy przestrzennej wynoszą:

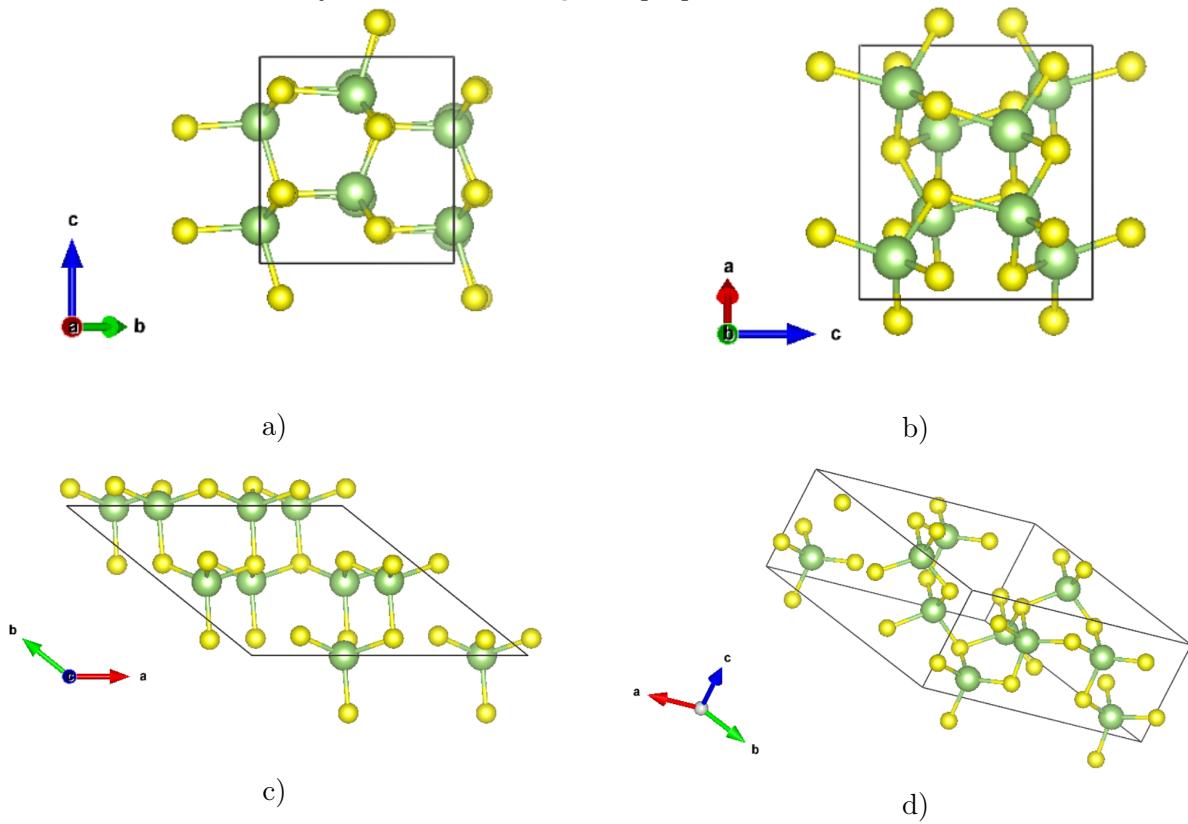
- Grupa przestrzenna *Cc* - $a = 1.111 \text{ nm}$, $b = 0.640 \text{ nm}$, $c = 0.702 \text{ nm}$, $\beta = 121.17^\circ$;
- Grupa przestrzenna *Bb* - $a = 1.109 \text{ nm}$, $b = 0.958 \text{ nm}$, $c = 0.640 \text{ nm}$, $\beta = 141.15^\circ$;



Rysunek 2: Na lewym rysunku przedstawiona została zdefektowana sieć krystaliczna w płaszczyźnie prostopadłej do osi c dla związku α' -Ga₂S₃. Kationowe luki tworzą interfejs. Na prawym rysunku pokazano sposób ułożenia i wiązania atomów. Cztery aniony S w wierzchołkach czworościanu i w środku jeden kation **Ga** lub luka.

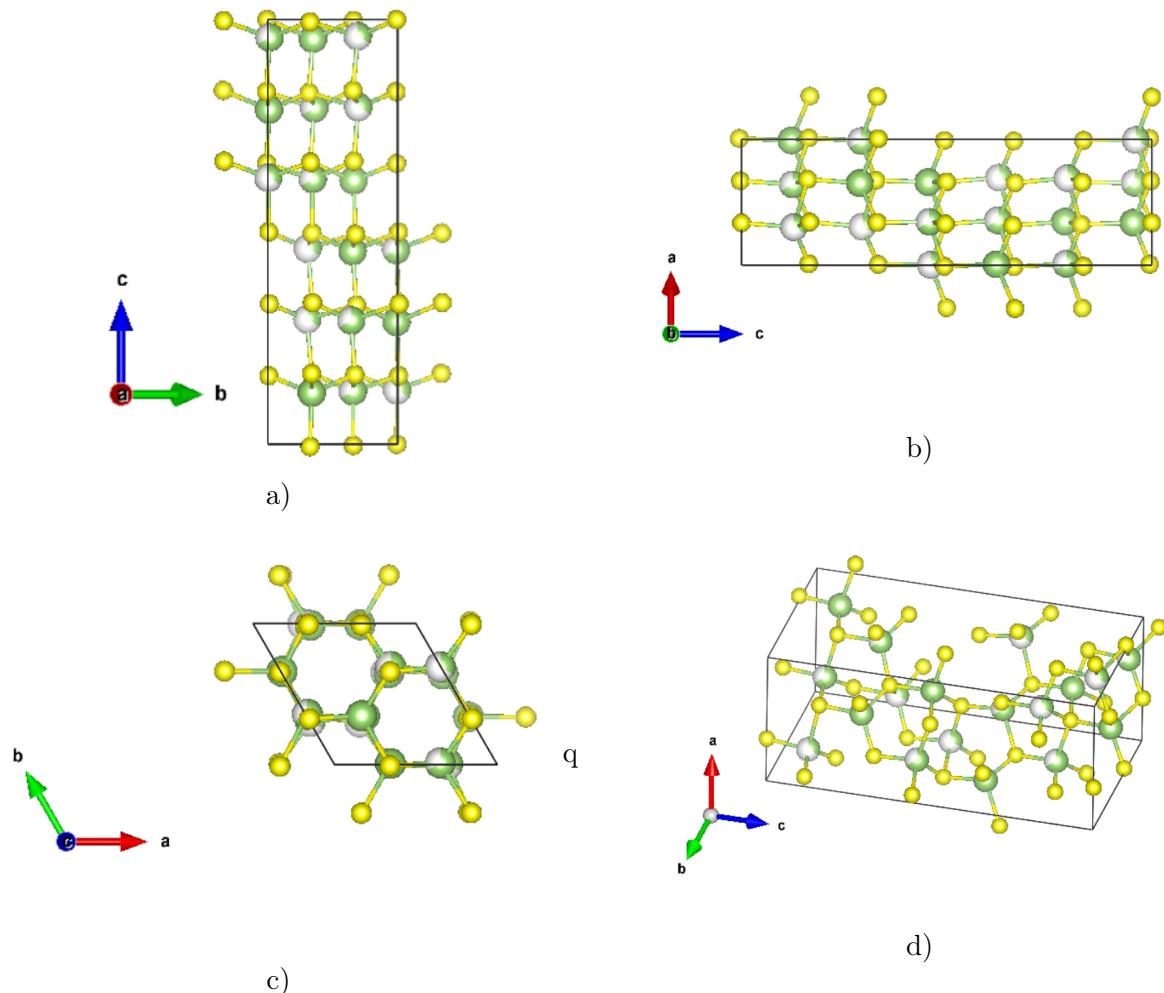


Rysunek 3: α' - Ga_2S_3 . Grupa przestrzenna Cc .



Rysunek 4: α' - Ga_2S_3 . Grupa przestrzenna Bb .

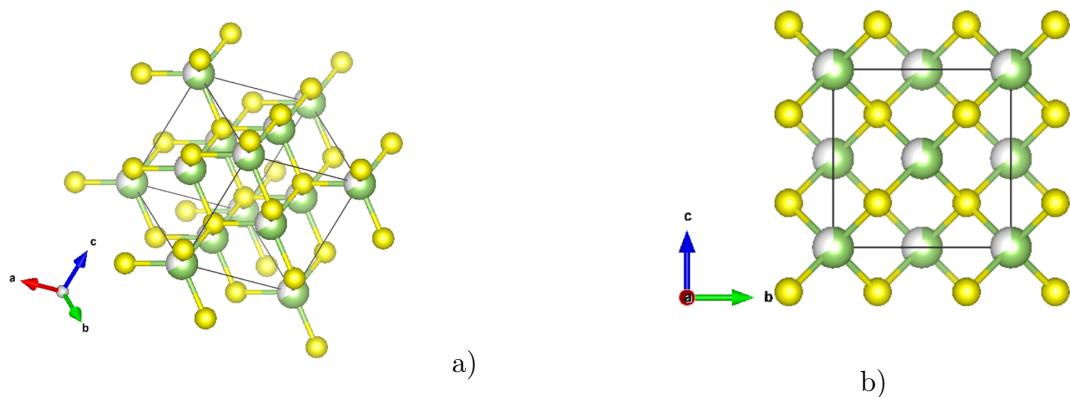
Grupa przestrzenna dla fazy $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ jest $P6_1$. Ta faza ma sześciokątny układ krystalograficzny. Parametry komórki elementarnej $a = 0.639 \text{ nm}$, $c = 1.804 \text{ nm}$.



Rysunek 5: $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$.

Faza $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$

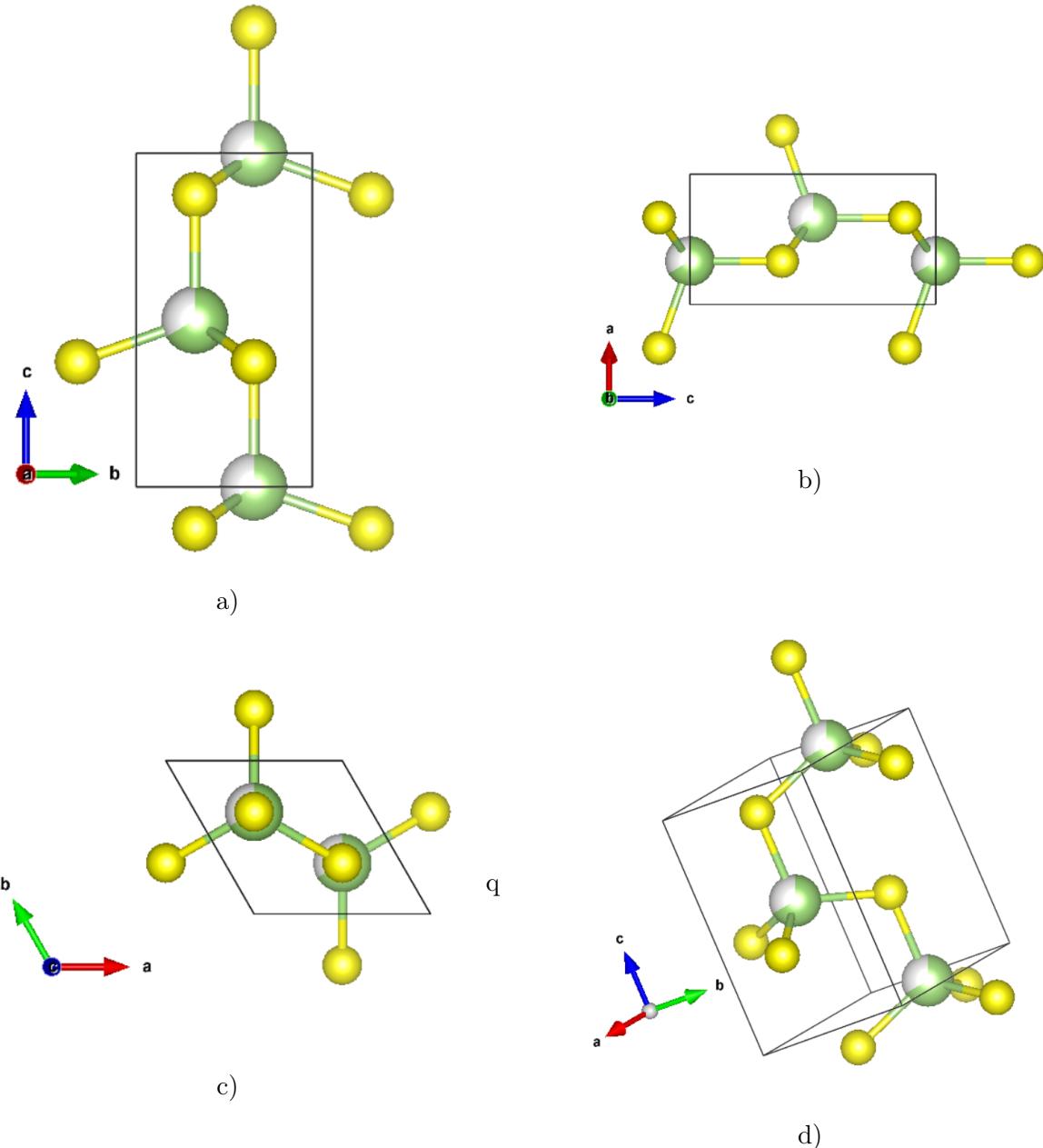
Faza z grupą przestrzenną $F - 43m$. To jest niskotemperaturowa faza. Kryształy $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ są białego koloru. Przerwa energetyczna wynosi 2.96 eV. Parametry komórki elementarnej: $a = 0.517 \text{ nm}$.



Rysunek 6: $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$.

Faza β -Ga₂S₃

Ta faza jest nazywana fazą β , z sześciokątnym układem krystalograficznym. Grupa przestrzenna $P6_3mc$. Parametry komórki elementarnej: $a = 0.368 \text{ nm}$, $c = 0.602 \text{ nm}$. Faza β związku Ga₂S₃ ma najmniejszą przerwę energetyczną dla tego materiału 2.48 eV.

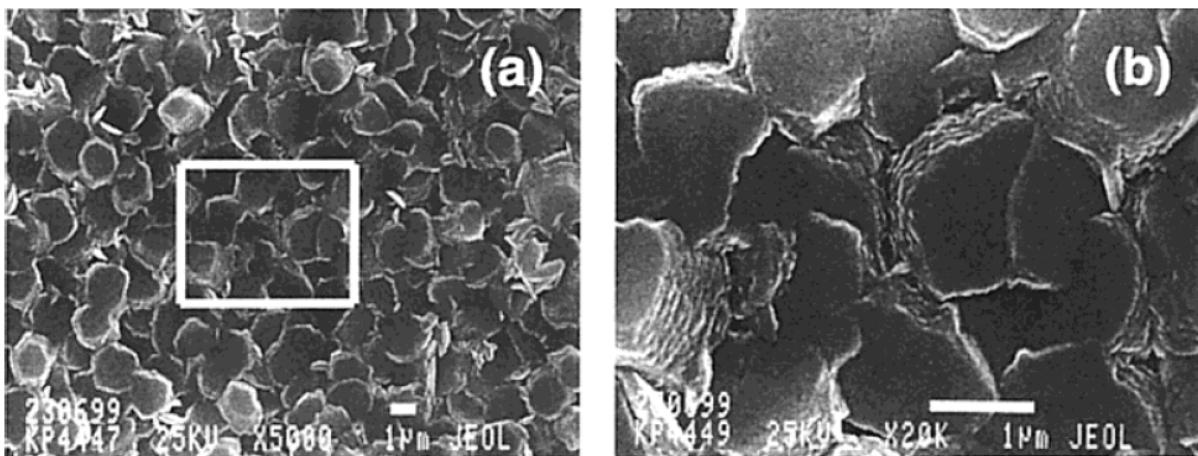


Rysunek 7: β -Ga₂S₃.

Nazwa	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Typ struktury	Parametry sieci krystalicznej
$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	Sześciokątny	$P6_1$	Superstruktura wurcytu	$a = 0.639 \text{ nm}, c = 1.804 \text{ nm}$
$\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$	Jednoskośny	Cc	Superstruktura $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	$a = 1.111 \text{ nm}, b = 0.640 \text{ nm}, c = 0.702 \text{ nm}, \beta = 121.17^\circ$
		Bb	Superstruktura $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	$a = 1.109 \text{ nm}, b = 0.958 \text{ nm}, c = 0.640 \text{ nm}, \beta = 141.15^\circ$
$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$	Sześciokątny	$P6_3mc$	Wurcyt	$a = 0.368 \text{ nm}, c = 0.602 \text{ nm}$
$\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$	Sześcienny	$F\text{-}43m$	Blenda cynkowa	$a = 0.517 \text{ nm}$

Tablica 1: Wszystkie fazy krystaliczne Ga_2S_3

Główne pikи na widmie rentgenowskim dla każdej z faz występują pod tymi samymi kątami, jedynie intensywności mają różne. To oznacza że jeżeli Faza kubiczna $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ma strukturę blendy cynkowej ZnS ze zdefektowaną podsiecią kationową, to i każda z faz też będzie miała zdefektowaną podsieć kationową.



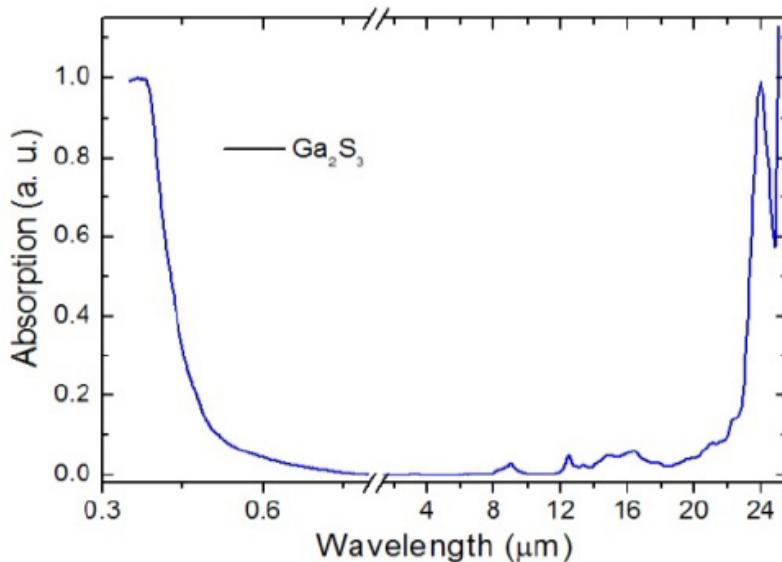
Rysunek 8: Na tym rysunku są przedstawione zdjęcia $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ za pomocą SEM przy powiększeniu : a) 5000 razy, b) 20000 razy.

1.2 Zastosowania Ga_2S_3

Jednym z najważniejszych problemów materiałów półprzewodnikowych stosowanych w fotoelektronice jest opracowanie związków o stabilnych właściwościach pod wpływem promieniowania UV, promieniowania rentgenowskiego i γ , a także opracowanie detektorów promieniowania jonizującego w oparciu o te materiały. Strukturalne defekty w materiale wywoływane są pod wpływem promieni UV, promieniowania rentgenowskiego i γ . Koncentracja i rodzaj tych defektów zależy zarówno od dawki promieniowania, jak i rodzaju materiału. Detektory promieniowania rentgenowskiego i promieniowania UV oparte na tych materiałach muszą spełniać warunek, że koncentracja ich własnych defektów jest znacznie wyższa niż koncentracja defektów wywołanych promieniowaniem. Materiały takie jak $\text{Al}_{\frac{1}{2}}\text{C}_{\frac{6}{3}}$, szczególnie Ga_2S_3 , spełniają to wymaganie. $\frac{1}{3}$ pozycji w podsieci kationowej są nieobsadzone i tworzą luki, czyli defekty kryształu. Koncentracja własnych defektów w tych materiałach wynosi około 10^{22} cm^{-3} . Przewodność elektryczna pojedynczych kryształów Ga_2S_3 w normalnej temperaturze wynosi około $10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Przewodność elektryczna wzrasta 3 razy z domieszką Cd .

Domieszkowany (Cr i Fe) i niedomieszkowany Ga₂S₃ może być materiałem luminescencyjnym z emisją fal o długości od bliskiej podczerwieni do UV.

GaS długi czas zajmował wysoką pozycję wśród materiałów do aplikacji THz. Ma bardzo szerokie okna dla 0.62 – 20 μm i od 50 μm – do THz. Ale jego warstwowa struktura i wynikające z tego słabe właściwości mechaniczne ograniczają możliwości zastosowania tego materiału. **Ga₂S₃** jest przezroczysty dla 0.44 – 25 μm co jest pokazano na wykresie poniżej:



Rysunek 9: Widmo absorpcji dla Ga_2S_3 .

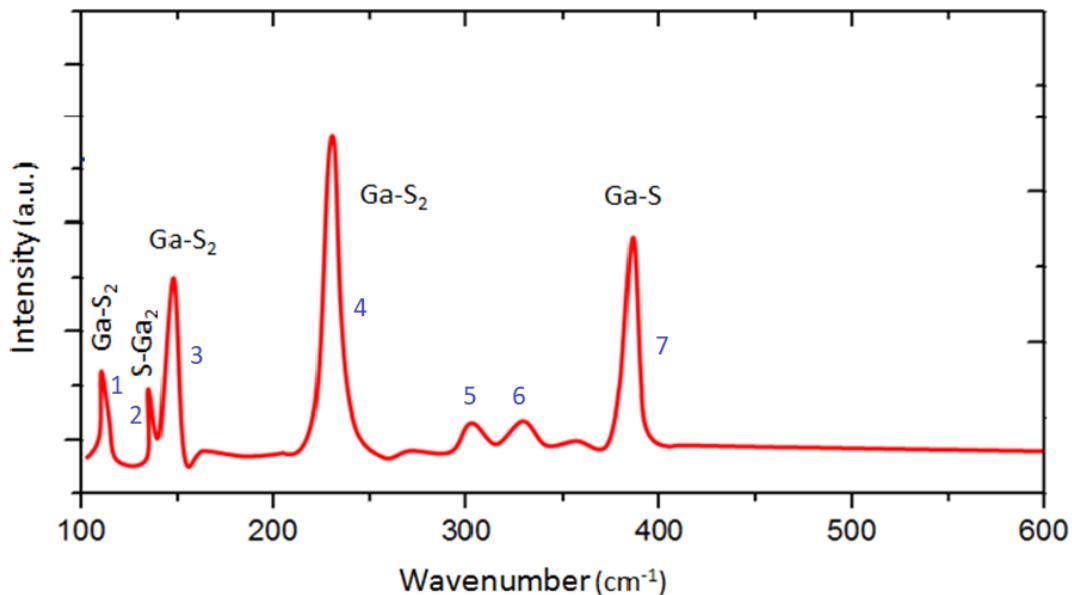
Materiał **Ga₂S₃** ma zastosowanie optyczne i optoelektroniczne (diody elektroluminescencyjne (LED), absorber UV w fotowoltaicznych urządzeniach, generator drugiej harmonicznej, generator trzeciej harmonicznej np. w materiale **Ti₂S-Ga₂S₃-GeS₂**), ze względu na swoją skośną i szeroką przerwę energetyczną). (duże czyli bulk kryształy) Struktura cienkowarstwowa Ga₂S₃/In/Ga₂S₃ ma potencjalne zastosowanie jako rezonator mikrofalowy. Jego dwójlomność 0,025 jest większa niż **CdSe**, która pozwala dopasować fazę SHG dla długości fali dłuższej niż 1910 μm .

Kolejne z możliwych zastosowań tego materiału jest pasywacja powierzchni półprzewodnikowej III - V tj. do utworzenia "natywnej" warstwy siarczkowej na **GaAs** lub **InP** poprzez siarkowanie na powierzchni; tak, że rekombinacja powierzchni **GaAs** lub **InP** można radykalnie stłumić, co z kolei znacząco poprawia wydajność urządzenia W dziedzinie nauki o materiałach i technologii brakuje skutecznych warstw pasywacji powierzchniowej dla **GaAs**.

Materiały **GaS** i **Ga₂S₃** mają doskonale właściwości dla soczewek optycznych, optycznych amplifikacji do telekomunikacji i produkcji laserowej i są nietoksyczne.

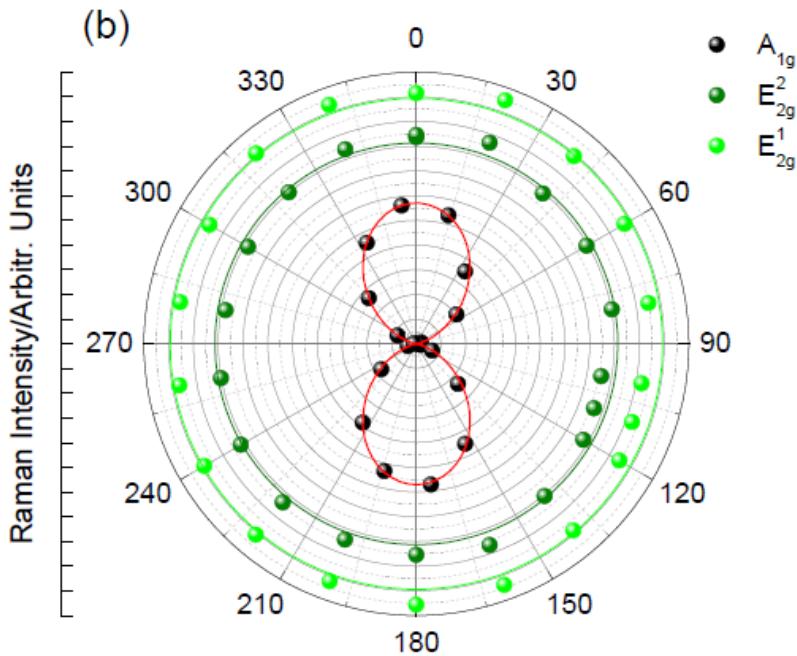
1.3 Widmo ramanowskie i polaryzacyjne

Widmo ramanowskie dla związku $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ma 7 pików, które odpowiadają przesunięciom: 1) 119, 2) 135, 3) 148, 4) 238, 5) 309, 6) 331, 7) 392 cm^{-1} . Znaczące piki takie jak 1), 2) i 3) (Ga-S₂ are mainly due to the Ga-S₂ scissoring) the band at 238 cm^{-1} is due to the ring out plane bending of ($\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$). The presence of Ga-S symmetric stretching is clearly identified with the large intense spectral band at 392.4 cm^{-1} . **nie wiem co to znaczy.**



Rysunek 10: Widmo ramanowskie dla $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$

W zależności od kierunku polaryzacji światła laserowego, które oddziałuje z fononami w materiale intensywności pików będą się zmieniać. Po zaobserwowaniu tych zmian można uzyskać widmo polaryzacyjne. Przykładowe widmo polaryzacyjne znajduje się poniżej:



Rysunek 11: Przykładowe widmo polaryzacyjne dla trzech pików A_{1g} E_{2g}^2 E_{2g}^1 . Tu intensywność czyli pole powierzchni piku to odległość od środka do punktu, który odpowiada określonemu kątowi. Ten kąt jest kątem między kierunkiem drgania dipola a promieniowaniem pobudzającym. Widać, że tylko pik A_{1g} znaczaco reaguje na zmianę polaryzacji.

Intensywność piku Ramanowskiego można pokazać taka relacją:

$$I_s \sim |e_i \mathbf{R} e_s|^2 \quad (1)$$

- e_i i e_s - wektory polaryzacji promieniowania podającego i rozproszonego odpowiednio.
- \mathbf{R} - Tensor ramanowski, który zależy od symetrii kryształu i konkretnego drgającego modu.

Wektor elektryczny rozproszonego światła Ramana jest powiązany z wektorem elektrycznym światła padającego przez charakterystyczny tensor Ramana. Unikalny tensor Ramana istnieje dla każdego aktywowanego przez Ramana molekularnego trybu wibracyjnego.

Tensor Ramana jest macierzą 3×3 , która łączy wektor elektryczny (x_1, y_1, z_1) promieniowania wzbudzającego z wektorem elektrycznym (x_2, y_2, z_2) promieniowania rozproszonego podanego przez:

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}$$

Ponieważ $a_{xy} = a_{yx}$, $a_{yz} = a_{zy}$ i $a_{zx} = a_{xz}$, należy określić tylko sześć składowych tensorowych. W tym przypadku x, y i z są prostokątnymi osiami współrzędnych, które są ustalone

na cząsteczce, ale są arbitralnie wybierane. Jeśli główne osie tensora Ramana, które są unikalne dla dowolnego danego pasma Ramana, są wybierane jako układ współrzędnych xyz, to sześć niezerowych składników tensora są zredukowane do trzech elementów diagonalnych: a_{xx} , a_{yy} i a_{zz} . Tak więc, tensor Ramana może zostać ustalony przez określenie a_{xx} , a_{yy} i a_{zz} oraz trzech parametrów kątowych, które ustalają główne osie tensorowe w układzie współrzędnych xyz.

Aby zdefiniować system głównych osi (xyz) lokalnego tensora Ramana, arbitralnie wybieramy trzy nieliniowo ułożone atomy E_1 , E_2 i A w cząsteczce będącej przedmiotem zainteresowania w taki sposób, że oś y jest równoległa do linii łączącej atomy E_1 i E_2 , oś x jest równoległa do linii prostopadłej łączącej atom A z osią y, a oś z jest prostopadła do osi y i x. Chociaż zestaw wybranych osi może nie obejmować całego kąta brylowego 4π , zwykle wystarcza do określenia tensora Ramana. Wynika to z faktu, że każda przerwa między kierunkami dwóch kandydujących osi wprowadza błąd, który jest mały w stosunku do błędów w pomiarach eksperymentalnych.

Wyznaczenie tensorów ramanowskich dla związku $\alpha\text{-}Ga_2S_3$ i jest celem tej pracy.

2 Rozpraszanie Ramanowskie

2.1 Czym jest spektroskopia ramanowska

Spektroskopia Ramana jest istotną metodą badania widm rotacyjnych i oscylacyjnych cząsteczek. Światło rozpraszane ma inne częstotliwości niż światło padające. Obserwujemy przesunięcie linii zarówno w stronę większych jak i mniejszych częstotliwości, a tym samym większych i mniejszych energii. Kilka cech tej spektroskopii jest niezwykle ważnych. Jedną z nich jest możliwość użycia światła widzialnego do badania widma Ramana. Można lepiej operować takim światłem w warunkach doświadczenia niż światłem podczerwonym lub mikrofalami. Niektóre dwuatomowe cząsteczki jak H_2 czy O_2 nie posiadają momentu dipolowego i dlatego nie są aktywne w podczerwieni, a ich widma mogą być badane właśnie w widmie Ramana. Zatem np. pod tym względem spektroskopia ramanowska jest dopełnieniem spektroskopii w podczerwieni i odwrotnie. Poza tym spektroskopia ramanowska umożliwia badanie ruchu cząsteczek, które zmieniając swoje położenie, wykonują np. ruchy obrotowe, co z kolei powoduje zmianę ich ukierunkowania względem padającego promieniowania. Objawia się to zmianą polaryzacji w stosunku do światła padającego. Ponadto rozpraszanie Ramana, podobnie jak spektroskopia w podczerwieni, dostarcza informacji o budowie cząsteczk, wiązaniach międzyatomowych, które ją tworzą, a także o ich polaryzowalności. Pozwala to przewidzieć reaktywność chemiczną i przebieg reakcji chemicznych.

Rozproszone fotony co mają określone przesunięcie energetyczne są parametrami do stwierdzenia rodzaju gazu. Aktywne przejścia Ramana, inne niż przejścia w podczerwieni. Wszystkie dwuatomowe gazy homonuklearne są niewidoczne w podczerwieni (O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2), a w widmie Ramana są widoczne. Dodatkową zaletą spektroskopii ramanowskiej jest to że można identyfikować mieszaninę gazów. Na podstawie tego jest zastosowanie: w wykrywaniu paliwa gazowego dla elektrowni naturalnych lub biogazowych, w których CH_4 , CO_2 , O_2 , N_2 i H_2 są istotne dla monitorowania, w procesach przemysłowych gdzie ma miejsce H_2O , dla tego, że czujniki Ramana są słabo uszkadzane wodą. Pomiar odbywa się na bieżąco. Dalsze zalety czujników gazowych Ramana są w stanie tolerować wysokie stężenia gazu i mieć wysoki zakres dynamiczny, ponieważ nie cierpią z powodu efektów nasycenia. Objętość pomiaru może być bardzo mała w spektroskopii ramanowskiej. Pomiar w mikroreaktorach dla chemii kombinatorycznej. Główną wadą spektroskopii ramanowskiej jest to, że proces rozpraszania jest dość słaby, co oznacza, że jest trudny w uzyskaniu akceptowalnej czułości. Większość spektrometrów ramanowskich są zbudowane do wykrywania ciał stałych lub płynów, gdzie wyższa gęstość materiału znacząco zwiększa sygnał.

2.2 Wgląd matematyczny

Jeżeli światło o natężeniu

$$E = E_m \cos(2\pi f_p t) \quad (2)$$

- E - natężenie padającego światła;
- E_m - wartość maksymalna natężenia;
- f_p - częstotliwość promieniowania padającego.

pada na cząsteczkę, to wystąpi oddziaływanie pomiędzy wektorem \vec{E} , a elektronowymi powłokami atomów tworzących cząsteczkę. Elektrony w cząsteczkach wykazują polaryzowalność α , czyli zdolność przemieszczania się pod wpływem pola elektrycznego. W wyniku takiego przemieszczania jest indukowany w cząsteczkę moment dipolowy.

$$p_i = \alpha E = E_m \cos(2\pi f_p t) \quad (3)$$

Ponieważ ten moment dipolowy oscyluje z częstotliwością f_p następuje emisja promieniowania o tej samej częstotliwości. Ta częstotliwość nosi nazwę *rozpraszania Rayleigha*.

Niech cząsteczka wykonuje drgania z częstotliwością f_{osc} , to wychylenie z położenia równowagi można opisać wzorem:

$$r - r_0 = r_m \cos(2\pi f_{osc} t) \quad (4)$$

- r_0 - położenie równowagi;
- r_m - maksymalne wychylenie;
- f_{osc} - częstotliwość drgań cząsteczki.

Polaryzonalność cząsteczki zmienia się wraz z odległością r . Ta wielkość może być przedstawiona w postaci szeregu potegowego:

$$\alpha(r) = \alpha(r_0) + \frac{d\alpha}{dr}(r - r_0) + \frac{d^2\alpha}{dr^2}(r - r_0)^2 + \dots + \frac{d^n\alpha}{dr^n}(r - r_0)^n \quad (5)$$

W dalszych przekształceniach nie będziemy uwzględniać wyrazów rzędów wyższych od jednego.

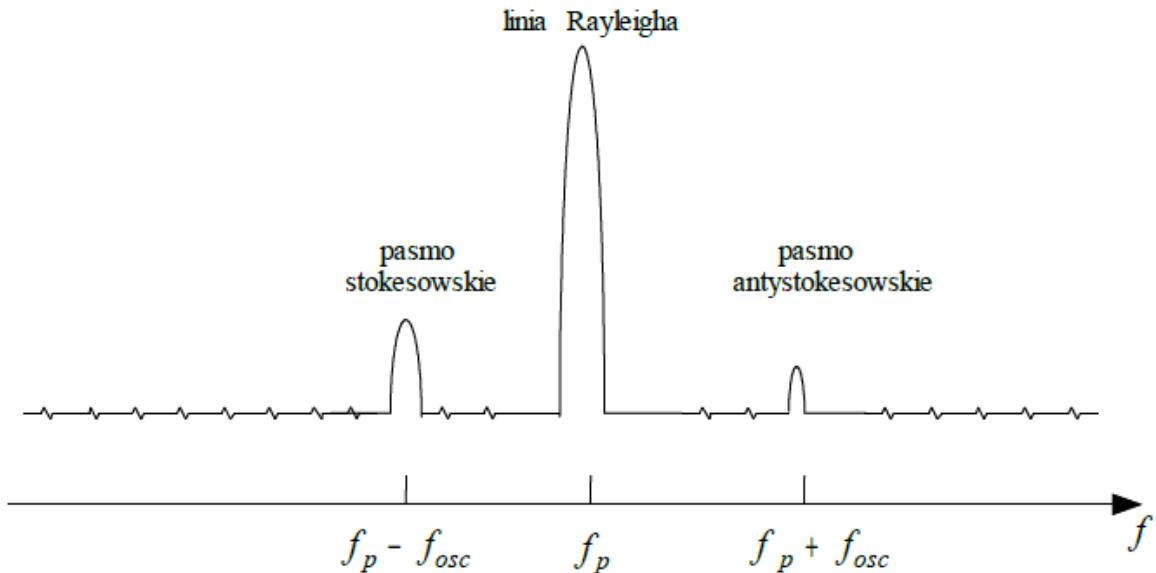
Uwzględniając wzory (1),(2),(3) możemy przedstawić moment dipolowy cząsteczki w następujący sposób:

$$p(t) = \alpha E = \left\{ \alpha(r_0) + \frac{d\alpha}{dr} r_m \cos(2\pi f_{osc} t) \right\} E_m \cos(2\pi f_p t) \quad (6)$$

Możemy przekształcić powyższe równanie po zastosowaniu wzoru na iloczyn cosinusów:

$$p(t) = \alpha(r_0) E_m \cos(2\pi f_p t) + \frac{d\alpha}{dr} E_m r_m \{ \cos(2\pi(f_p + f_{osc})t) + \cos(2\pi(f_p - f_{osc})t) \} \quad (7)$$

Ponieważ argumenty funkcji cos zawierają częstotliwość $f = f_p \pm f_{osc}$, w widmie światła rozproszonego ta częstotliwość będzie obserwowana. Wielkość przesunięcia jest cechą charakterystyczną danej cząsteczki. Linie widma, które przesunięte w stronę mniejszych energii, są tzw. pasma stokesowskie, a w stronę większych energii – antystokesowskie.



Rysunek 12: Schemat widma ramanowskiego.[4]

2.3 Rodzaje pasm obserwowanych w widmie Ramana

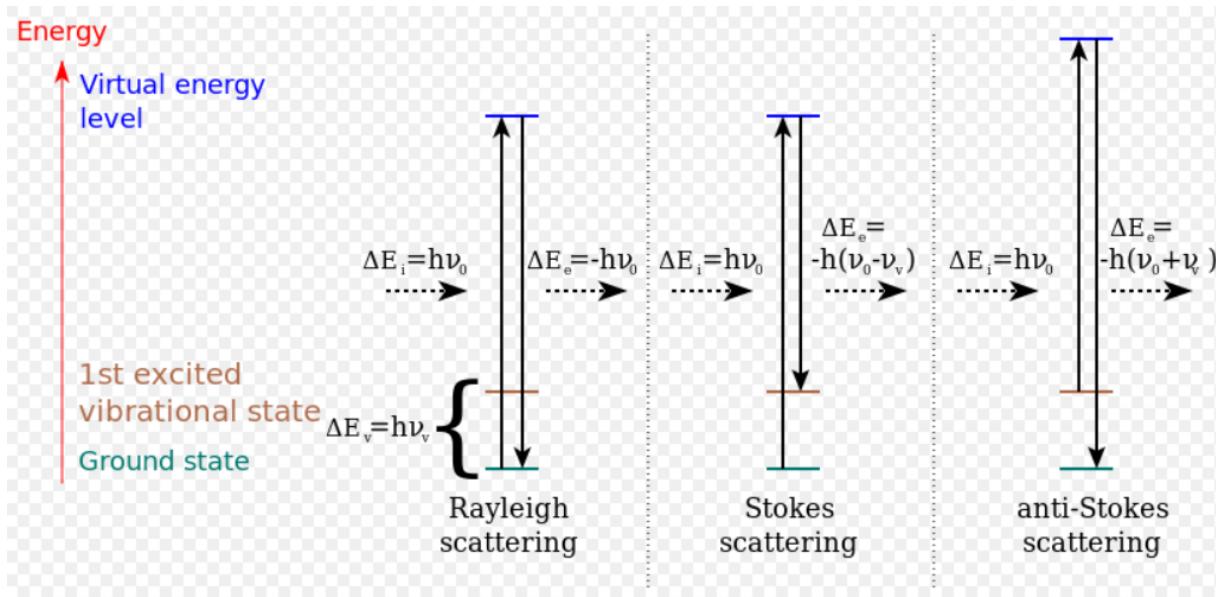
W widmie Ramana są obserwowane trzy rodzaje pasm:

- Pasmo Rayleigha;
- Pasmo stokesowskie;
- Pasmo antystokesowskie.

Pasmo Rayleigha - powstające na skutek oddziaływania fotonów padającego promieniowania o częstotliwości ν_0 , nie pasujących do poziomów energetycznych cząsteczki. Po oddziaływaniu fotonu z cząsteczką, ostatnia wraca na ten sam poziom energetyczny.

Pasmo stokesowskie - gdy cząsteczka po oddziaływaniu z promieniowaniem przenosi się na wyższy poziom oscylacyjny i rozproszony foton ma energię mniejszą o różnicę energii poziomów oscylacyjnych $h\nu$. Pasmo antystokesowskie pojawia się w widmie Ramana po przeciwej stronie co pasmo stokesowskie w stosunku do pasma Rayleigha. Pasmo to ma zwykle niższą intensywność niż pasma stokesowskie.

Pasma antystokesowskie - jeśli przed oddziaływaniem z promieniowaniem molekuła znajdowała się na wzbudzonym poziomie oscylacyjnym, to oddziaływanie przenosi ją na podstawowy poziom oscylacyjny. Energia rozproszonego fotonu jest większa o różnicę energii poziomów oscylacyjnych $h\nu$. Pasmo antystokesowskie pojawia się w widmie Ramana po przeciwej stronie co pasmo stokesowskie w stosunku do pasma Rayleigha. Pasmo to ma zwykle niższą intensywność niż pasma stokesowskie.



Rysunek 13: Diagram energii przejść w poszczególnych rodzajach rozpraszania.

Widmo antystokesowskie jest mniej intensywne niż widmo stokesowskie. To jest spowodowane tym, że prawdopodobieństwo oddziaływania fotonu ze wzbudzonym atomem jest dużo mniejsze niż oddziaływanie z atomem w stanie podstawowym.

2.4 Czynniki warunkujące zaistnienie zjawiska

2.4.1 Idealny dipol

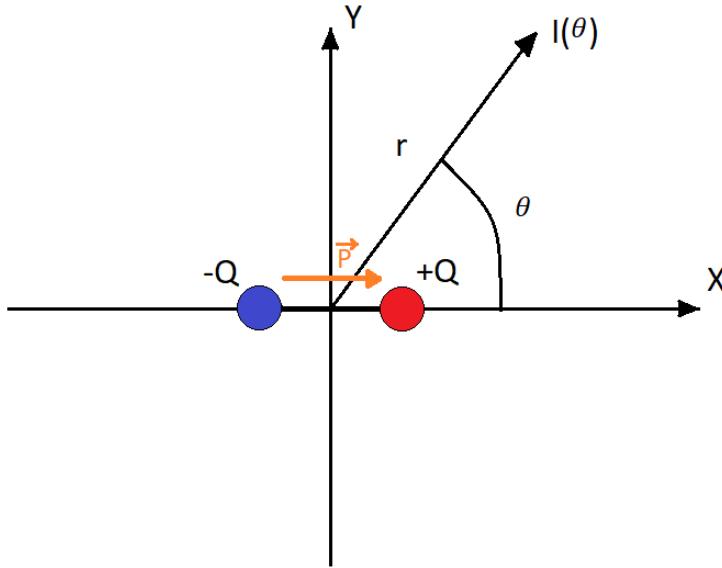
Przykładem takiego dipola może być układ składający się z spoczynkowego ładunku dodatniego $+Q$ i ładunku ujemnego $-Q$, harmonicznie oscylującego wzdłuż kierunku \vec{P} z częstotliwością ω .

$$p = p_0 \cos(\omega t) \quad (8)$$

Problem promieniowania dipola ma istotne znaczenie w teorii układów promieniujących, ponieważ każdy rzeczywisty układ promieniujący (na przykład antena) może być obliczony na podstawie promieniowania dipola. Ponadto wiele pytań dotyczących interakcji promieniowania z materią można wyjaśnić na podstawie klasycznej teorii, biorąc pod uwagę atomy jako układy ładunków, w których elektrony wykonują oscylacje harmoniczne w pobliżu ich pozycji równowagi.

Jeśli fala rozchodzi się w homogenicznym ośrodku izotropowym, to czas przejścia fali do punktów odległych od dipola o odległość r jest taki sam. Dlatego we wszystkich punktach kuli, której środek pokrywa się z dipolem, faza oscylacji jest taka sama, to znaczy w strefie falowej przód fali będzie sferyczny, a w konsekwencji fala emitowana przez dipol jest sferyczną falą.

W każdym punkcie wektory \vec{E} i \vec{H} oscylują zgodnie z prawem $\cos(\omega t - kr)$, amplitudy tych wektorów są proporcjonalne do $\frac{\sin \theta}{r}$ (dla próżni). Czyli one zależą od odległości od r odległości od środka dipola i kąta θ między kierunkiem momentu dipolowego i kierunkiem promieniowania.



Rysunek 14: Drgający dipol, który tworzą dwa ładunki $-Q$ i $+Q$. $I(\theta)$ to jest natężenie promieniowania na odległość r pod kątem θ .

Wynika stąd, że natężenie promieniowania dipolowego wynosi:

$$I \sim \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \quad (9)$$

Dla $\theta = \frac{\pi}{2}$ intensywność promieniowania jest maksymalna, a dla $\theta = 0$ i $\theta = \pi$ jest minimalna i wynosi 0. Czyli dipol nie promienia wzdłuż kierunku momentu dipolowego.

2.4.2 Realny dipol

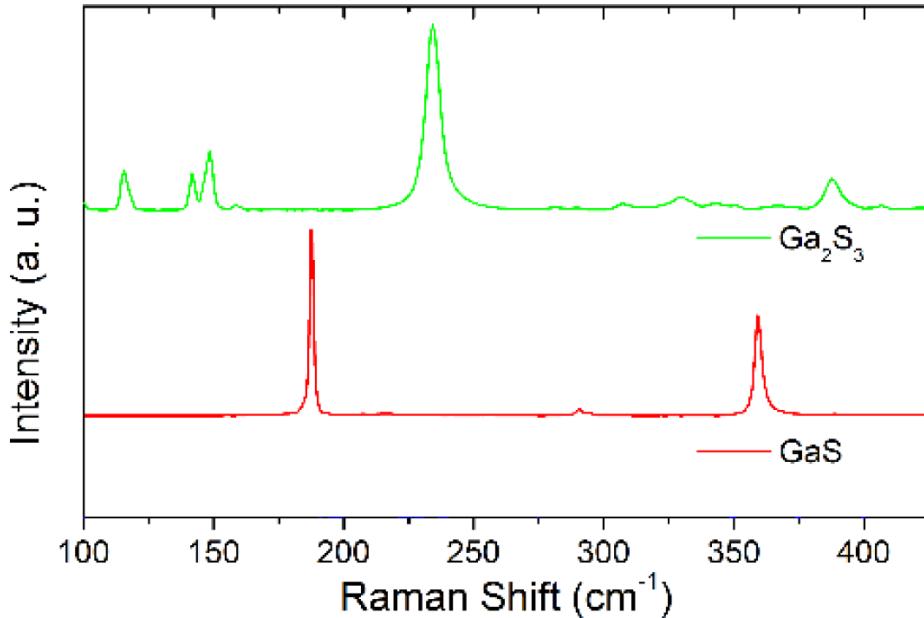
Warunkiem zaistnienia zjawiska Ramana są zmiany polaryzowalności cząsteczki w trakcie danego drgania. Polaryzowalność jest wielkością, którą można wyrazić za pomocą tensora, który jest układem 9 współczynników:

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \quad (10)$$

Gdy mówimy np. o indukowanym momencie dipolowym, to pierwszy wskaźnik dwuelementowego indeksu oznacza kierunek momentu dipolowego, a drugi kierunek przyłożonego pola elektrycznego (wektora natężenia pola).

2.5 Przykładowe widma ramanowskie

Widmo ramanowskie dla materiałów GaS i Ga_2S_3 :



Rysunek 15: Widma rozpraszania ramanowskiego dla materiałów GaS i Ga_2S_3 [3]

Na powyższym rysunku pokazane tylko pasma stokesowskie, ponieważ tą częścią będę się zajmował w swojej pracy.

Energia fotonu wynosi:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\frac{1}{\lambda} \quad (11)$$

- h - stała Plancka;
- c - prędkość światła;
- λ - długość fali.

Czyli odwrotność długości jest proporcjonalna do energii:

$$\lambda^{-1} \sim E \quad (12)$$

Zera na powyższym widmie odpowiada energia światła pobudzającego (lasera) z przesunięciem wynoszącym zero. Czyli przesunięcie w widmie stokesowskim można zapisać w następujący sposób:

$$\frac{1}{\lambda} = \left| \frac{1}{\lambda_{Laser}} - \frac{1}{\lambda_{stok}} \right| \quad (13)$$

- λ_{Laser} - długość fali promieniowania laserowego;
- λ_{stok} - długość fali promieniowania stokesowskiego

2.6 Fonony w materiale

Fonon - kwazicząstka, kwant energii drgań sieci krystalicznej. Są dwa rodzaje fononów:

- Fonony akustyczne. Powstają w wyniku drgań jednego rodzaju atomów.
- Fonony optyczne. Powstają w wyniku drgań różnego rodzaju atomów.

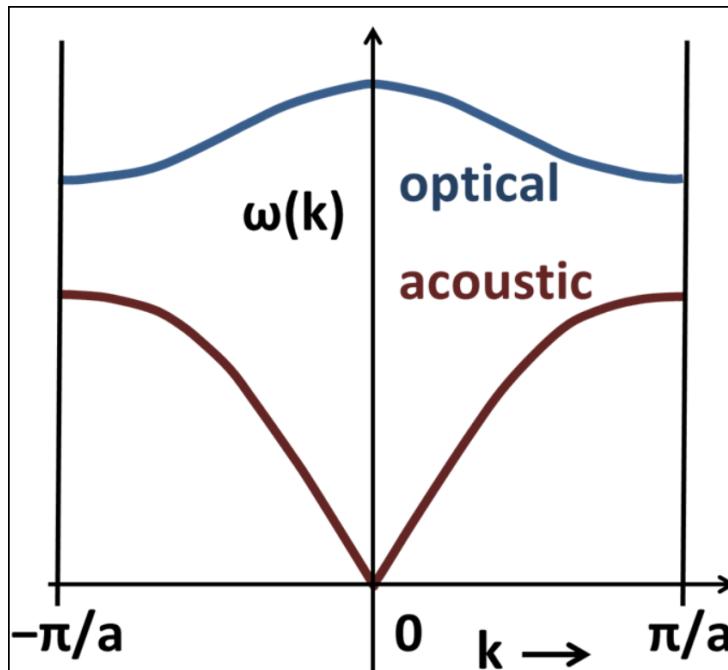
Podział fononów jest uzależniony od kształtu relacji dyspersji w pobliżu $k=0$.

Fonony akustyczne wykazują zależność:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega(k) = 0 \quad (14)$$

natomast fonony optyczne:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega(k) = \text{const} \quad (15)$$



Rysunek 16: Krzywe dyspersyjne dla liniowego łańcucha dwuatomowego.[5]

Dla kryształu zawierającego $N(>2)$ różnych atomów w komórce prymitywnej relacja dyspersji zawiera trzy gałęzie akustyczne oraz $\alpha N - 3$ gałęzie optyczne, gdzie α to jest wymiar. Więc dla liniowego łańcucha dwuatomowego $N=2$ mamy jedną gałąź optyczną i jedną akustyczną. A dla trójwymiarowej komórki prostej składającej się z dwóch różnych cząsteczek będą 3 krzywe optyczne i 3 akustyczne.

Przy rozpraszaniu fotonów na fononach powinny być spełnione dwa prawa zachowania:

Prawo zachowania energii:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega_{\text{fonon}} \quad (16)$$

- ω_i - częstotliwość fotonu padającego;
- ω_s - częstotliwość fotonu rozproszonego;
- Ω_{fonon} - częstotliwość fononu;

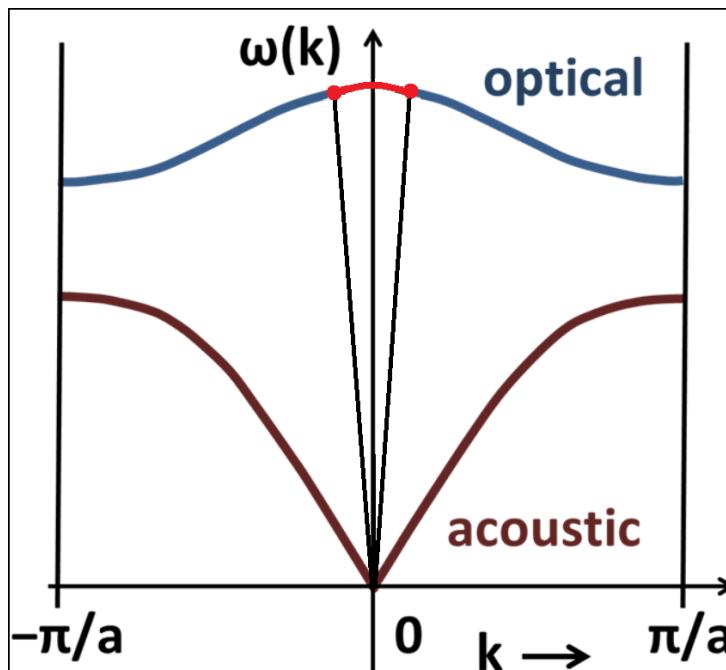
- \hbar - stała Plancka.

Prawo zachowania pędu:

$$\hbar \mathbf{k}_i = \hbar \mathbf{k}_s \pm \hbar \mathbf{K}_{\text{fonon}} \quad (17)$$

- k_i - wektor falowy fotonu padającego;
- k_s - wektor falowy fotonu rozproszonego;
- K_{fonon} - wektor falowy fononu;
- \hbar - stała Plancka.

Pęd fononu jest znacznie większy od pędu fotonu, a energia fotonu jest znacznie większa od energii fononu. To znaczy że uczestniczą w oddziaływaniu tylko te fonony co mają mały pęd.



Rysunek 17: Krzywe dyspersyjne z zaznaczonym obszarem pokazującym które fonony uczestniczą w rozpraszaniu ramanowskim.

Z powyższego rysunku widzimy, że w oddziaływaniach przyjmują udział tylko optyczne fonony co znajdują się w środku strefy Brillouina. Akustyczne fonony nie biorą udziału dlatego, że dla $k \rightarrow 0$ energia też dąży do zera.

W niniejszej pracy były badane tylko widma stokesowskie dla tego, że one są bardziej intensywne niż widma antystokesowskie. Miarą intensywności widma są piki, które uzyskujemy. Im większe piki, tym mniejszy błąd przy analizie wyników pomiaru. Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu energetycznego fononem jest proporcjonalne do:

$$\sim \exp^{-\frac{E}{kT}} \quad (18)$$

- E - energia stanu energicznego;
- k - stała Boltzmanna;

- T - temperatura w Kelvinach.

to znaczy że stosunek intensywności promieniowania rozproszonego w widmie antystokesowskim do intensywności promieniowania pobudzającego jest:

$$\frac{I_{ants}}{I} \sim \exp^{-\frac{E}{kT}} \quad (19)$$

- I_{ants} - intensywność promieniowania w widmie antystokesowskim;
- I - intensywność promieniowania pobudzającego

Typowa energia wzbudzenia fononu $E = 0.065eV$, więc:

$$\sim \exp^{-\frac{E}{kT}} = \exp^{-\frac{0.065}{0.025}} \approx 0.07 \quad (20)$$

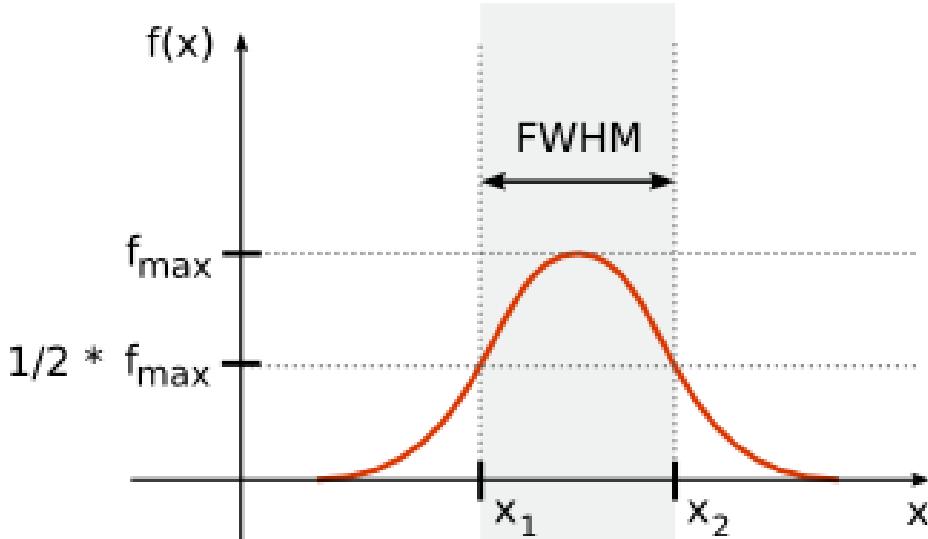
Czyli intensywność widma antystokesowskiego wynosi 7% widma stokesowskiego.

2.7 Co można odczytać z widma Ramanowskiego

Ważną rolę w widmie Ramanowskim odgrywa szerokość połówkowa pików. Na podstawie informacji o szerokości połówkowej Γ można mówić o czasie życia fononów w próbce:

$$\Gamma \sim \frac{1}{\tau} \quad (21)$$

gdzie τ - czas życia fononu.



Rysunek 18: Szerokość połówkowa piku $FWHM$ - z angielskiego *Full Width at Half Maximum*.

Szerokość połówkowa zależy od:

- 1 Rozmiar próbki. Czy materiał jest cienkowarstwowy, czy bulk.
- 2 Defekty. Fonony rozpraszały się na defektach, co zmniejsza czas ich życia.
- 3 Rozpraszanie fononów wskutek efektów anharmonicznych

Na podstawie szerokości piku można uzyskać informację o przewodnictwie cieplnym próbki. W zależności od ilości i kształtu pików można zbadać jaki to jest materiał, czy badany materiał jest czystym materiałem bez domieszek. Na podstawie widma Ramanowskiego można oszacować temperaturę ciała. Czyli jest możliwy pomiar temperatury bez ingeracji do badanego materiału.

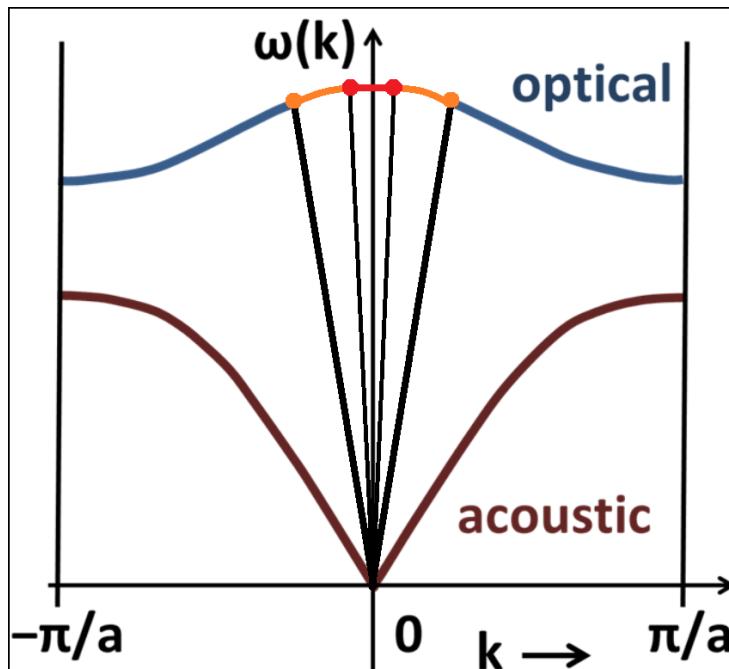
2.8 Piki ramanowskie w cienkich warstwach

W materiałach cienkowarstwowych jeden z wymiarów jest rzędu kilku nanometrów. To powoduje że zaczynają odgrywać ważną rolę efekty kwantowe. Z zasady nieoznaczoności Heisenberga:

$$\Delta p_{fon} \Delta d \geq \frac{\hbar}{2} \quad (22)$$

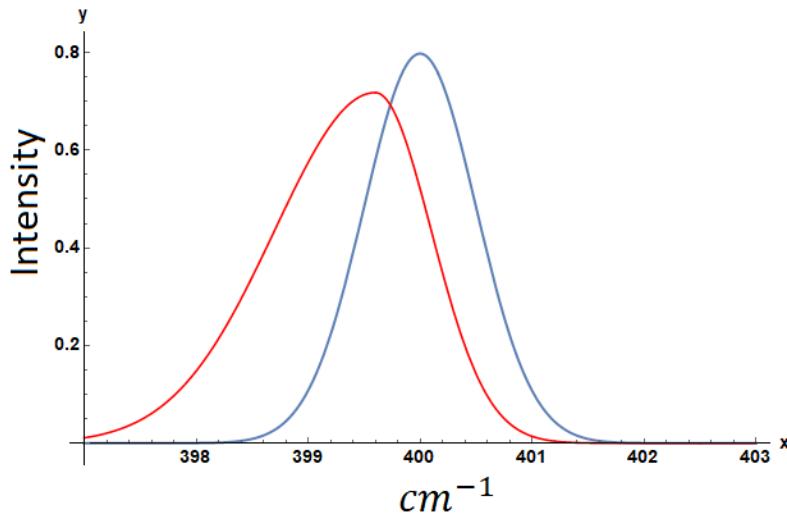
- Δp_{fon} - niepewność pomiaru pędu fononu;
- Δd - niepewność pomiaru położenia fononu

Mniejsza niepewność położenia fononu powoduje większą niepewność pędu fononu. To znaczy że w rozpraszaniu ramanowskim będą uczestniczyć optyczne fonony o mniejszej energii, które są z większego zakresu energii ze środka strefy Brillouine'a.



Rysunek 19: Krzywe dyspersyjne z zaznaczonym obszarem pokazującym które fonony uczestniczą w rozpraszaniu ramanowskim w ciękich warstwach.

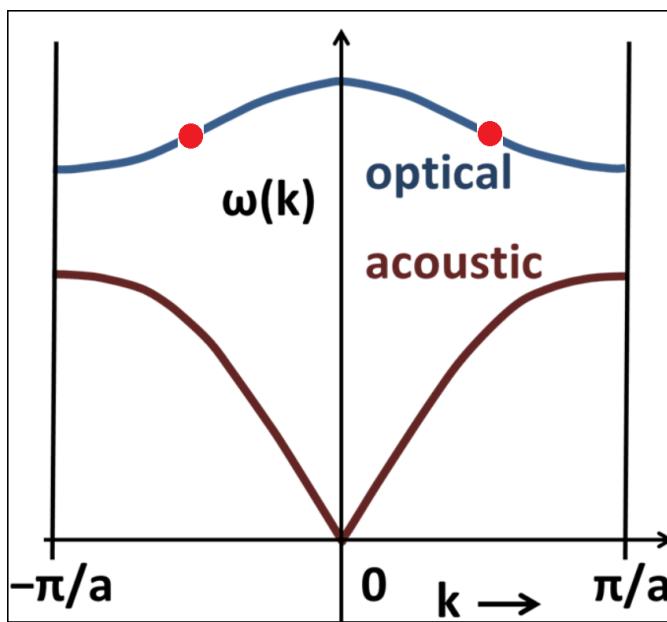
Taka rozbieżność w energii wpływa na kształt powstających pików w widmie ramanowskim. Piki są przesunięte w kierunku mniejszej energii i p stronie mniejszych energii są wydłużone.



Rysunek 20: Niebieski: pik ramanowski dla niecienkich warstw. Czerwony: pik ramanowski dla cienkich warstw.

2.9 Rozpraszanie dwufononowe

Kiedy foton trafia na materiał może zajść sytuacja, że zostaną wykreowane dwa fonony o przeciwnych pędach prawie takich samych co do modułu wartości. To wynika z zasady zachowania pędu. Poza tym te fonony nie muszą odpowiadać tej samej krzywej dyspersji.

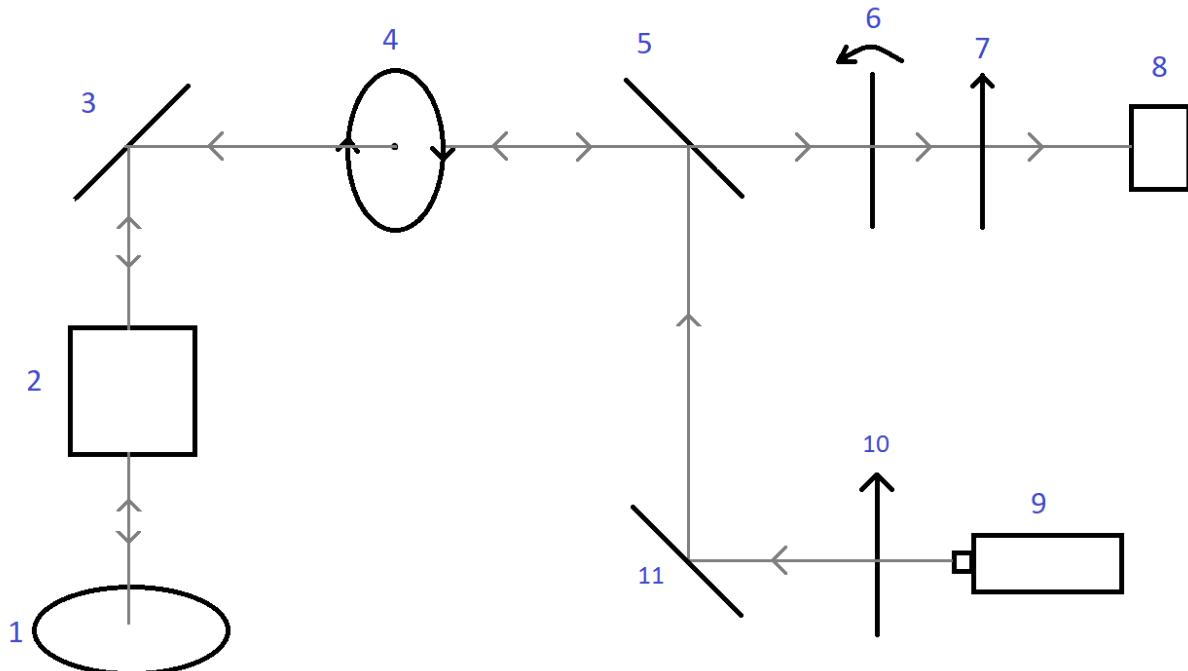


Rysunek 21: Niebieski: pik ramanowski dla niecienkich warstw. Czerwony: pik ramanowski dla cienkich warstw.

Piki na widmie ramanowskim pochodzące z rozpraszania dwufononowego mają prawie dwa razy większe przesunięcie niż piki odpowiadające fononom z centrum przerwy brillouine'a.

3 Przygotowanie próbek do badań

3.1 Przyrząd pomiarowy, rysunek, opis



Rysunek 22: Schemat układu pomiarowego.

- 1 - Badana próbka, $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$;
- 2 - Mikroskop;
- 3, 11 - Lustra;
- 4 - HWP¹, nazwa skrócona "półfalówka";
- 5 - Płytkę półprzepuszczającą;
- 6 - HWP 90° , ustawiona tak że przekręca polaryzację o 90° ;
- 7, 10 - Polaryzatory;
- 8 - Detektor;
- 9 - Laser argonowy 514 nm;

Promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali 514 nm, emitowane laserem argonowym (9), przechodzi przez pionowo ustawiony polaryzator (10). Chociaż fala elektromagnetyczna emitowana laserem już jest spolaryzowana, polaryzator (10) zapewnia dodatkową polaryzację. Dalej fala elektromagnetyczna odbija się od zwierciadła (11) i trafia na płytę półprzepuszczającą (5). Zatem odbija się od tej płytki i przechodzi przez HWP (4), gdzie polaryzacja fali elektromagnetycznej jest przekręcona o kąt α . Dalej fala trafia na próbce (1) przez (2). Rozproszona fala elektromagnetyczna na fononach

¹HWP z angielskiego "Half-wave plate" czyli płytka półfalowa

trafia na zwierciadło (3), odbija się od tego zwierciadła i przechodzi przez "półfalówkę" (4). Teraz "półfalówka" względem światła rozproszonego ma skręcony kąt o $-\alpha$. Po przejściu przez (4) polaryzacja rozproszonej fali elektromagnetycznej jest skręcona o -2α . Dalej światło rozproszone trafia do "półfalówki" na stale przekreconej o 45° czyli fala, która przeszła przez (6) ma skręcony kąt polaryzacji o 90° . Następnie po przejściu polaryzatora (7) fala elektromagnetyczna trafia na detektor z kamerą CCD. Polaryzator (7) jest po to aby zbierać światło rozproszone tylko o określonej polaryzacji.

Pomiar się odbywał w dwóch konfiguracjach:

- VV - zbierane światło rozproszone w takim samym kierunku jak światło pobudzające². Bez HWP 90° .
- VH - zbierane światło rozproszone w kierunku prostopadłym do światła pobudzającego. Z obecnością HWP 90° .

Charakterystyki pomiaru:

- Czas pomiaru 30 sek;
- Środek detektora 1040 cm^{-1} ;
- Moc lasera 10 % z $\frac{3}{4}$ mocy maksymalnej;
- Polaryzacja lasera normalna;
- Długość fali 514 nm;
- Każdy pomiar skrzenie "półfalówki" 5° ;
- Konfiguracja VV bez elementu (6) rys. 22. Konfiguracja VH z elementem (6).
- **Oprogramowanie??? nie wiem.**

Zdjęcie i opis sprzętu pomiarowego, razem z oprogramowaniem.

Przy pomiarach powstawały niektóre trudności.

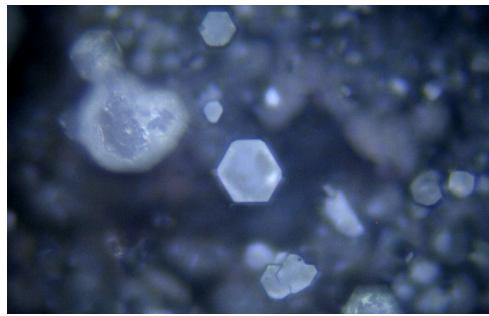
Płytki **GaP** ma wymiary 3mm x 2mm x 1mm. Płytki kryształki które zostały utworzone na tej płytce były rzędu kilku mikrometrów. Poszukiwany kryształek do badań powinien przypominać sześciokąt, być osobnym kryształkiem i mieć płaską powierzchnię. Ta powierzchnia powinna być w miarę równoległa do podłoża.

Kryształki zostały utworzone na podłożu z **GaP**. Piki na widmie ramanowskim pochodzące z galu nakładają się na niektóre piki pochodzące z **Ga₂S₃**. To bardzo utrudnia analizę niektórych pików z **Ga₂S₃**.

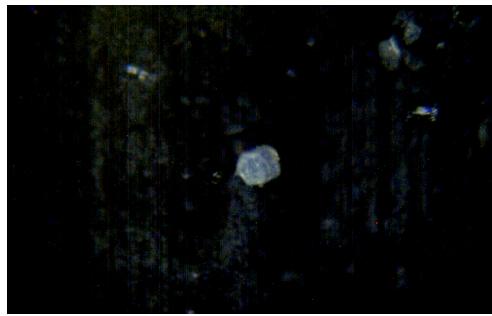
Kryształki zostały zdrapane papierem ściernym i przełożone na taśmę klejącą. Ale po kilku pomiarach ciepło które pochodzi od tego że promieniowanie laserowe grzeje miejsce w które trafia. Taśma klejąca pod wpływem ciepła rozszerza się, co powoduje znaczącą rozkalibrację układu pomiarowego.

Zostało podjęte ryzyko, że zdrapane kryształki należy przenieść na szklaną płytke. Z tej płytki te kryształki można łatwo zdmuchnąć. To jest niebezpieczne dla tego, że cały pomiar może być robiony przez dwa dni po kilku godzin.

² Światło emitowane laserem



a)



b)

Rysunek 23: Kryształki badanego materiału **Ga₂S₃**.

3.2 Technologia wzrostu kryształków (Nie wiem czy to ta technologia)

TEN ROZDZIAŁ JEST PRZYKŁADOWY, NIESONCZONY Kryształki zostały przygotowane w (gdzie?) i dostarczone na Wydział Fizyki PW.

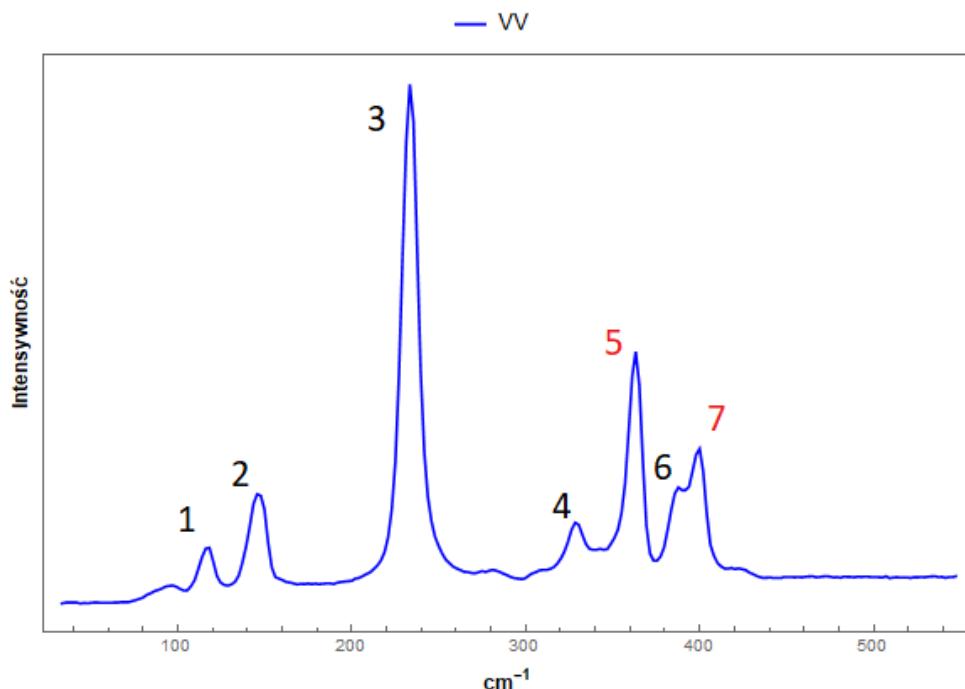
Metoda LPCVD - jest chemiczną technologią osadzania z fazy gazowej, która wykorzystuje ciepło do inicjowania reakcji gazu prekursorowego na stałym podłożu. Ta reakcja na powierzchni jest tym, co tworzy materiał fazy stałej na podłożu. Niskie ciśnienie (LP) stosuje się w celu zmniejszenia niepożądanych reakcji w fazie gazowej, a także zwiększa jednolitość tworzonej fazy na podłożu.

[$Ga(SiPr)_2(\mu - SiPr)_2$]2 może być stosowany do osadzania sześciennego Ga₂S₃ w 723 K. Po wyżażaniu laserowym tworzy się monoclinic.

Przemiana fazowa zachodzi pomiędzy 773 a 873 K.

4 Wyniki badań

Pierwszy pomiar widma Ramana został zrobiony dla kryształka, który był na podłożu **GaP**. Wzrost kryształków się odbywał na tym podłożu.

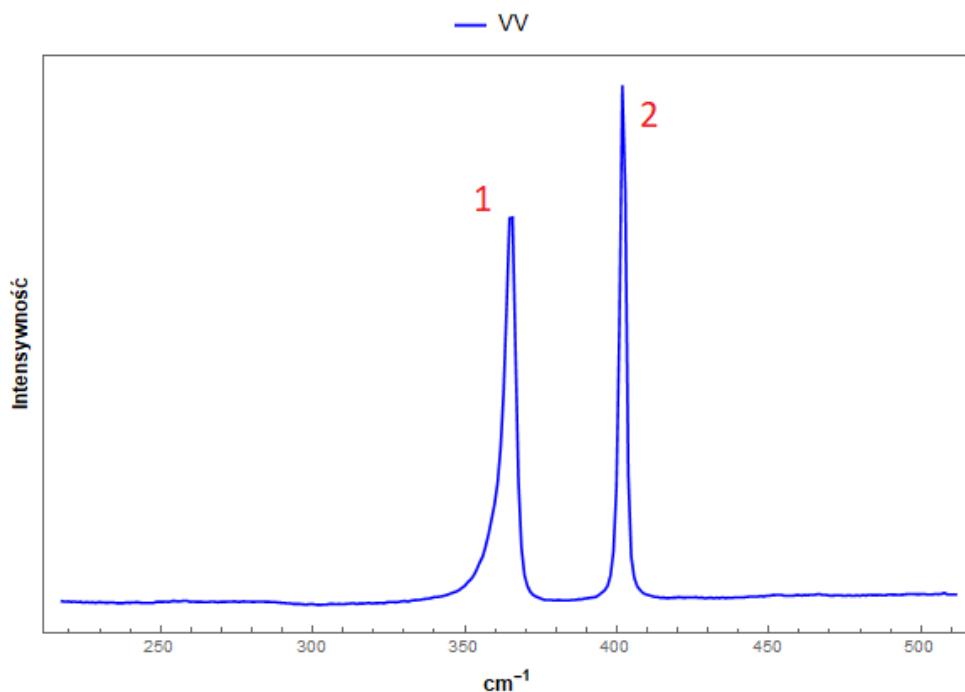


Rysunek 24: Widmo Ramana dla **Ga₂S₃/GaP**

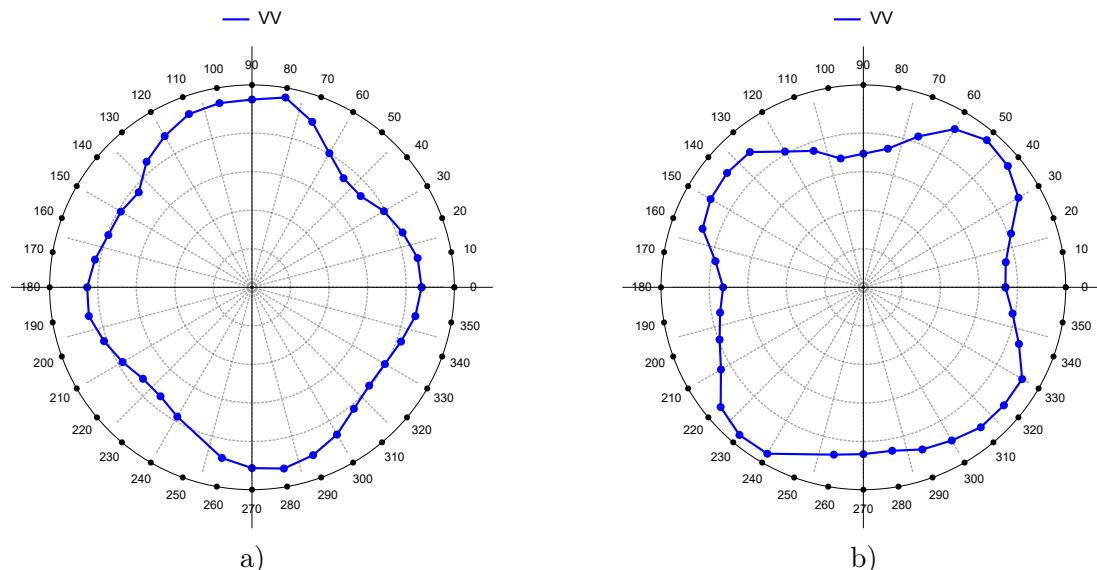
Piki 1,2,3,4,6 odpowiadają widmu Ramana dla **Ga₂S₃**, a piki 5,7 odpowiadają widmu Ramana dla **GaP**. Piki pochodzące z **GaP** znacznie utrudniają analizę pików 4 i 6. A poza tym można przypuszczać, że nie wszystkie piki, odpowiadające **Ga₂S₃** są widoczne z powodu obecności pików o numerach 5 i 7.

Pomiary dla **Ga₂S₃/GaP** zostały zrobione tylko w konfiguracji VV, dlatego że później zostało postanowiono przenieść kryształki na inną powierzchnię aby pozbyć się niepożądanych pików na widmie Ramana.

Żeby to potwierdzić zostało uzyskane widmo Ramana dla **GaP**, które pokazano na rysunku niżej:

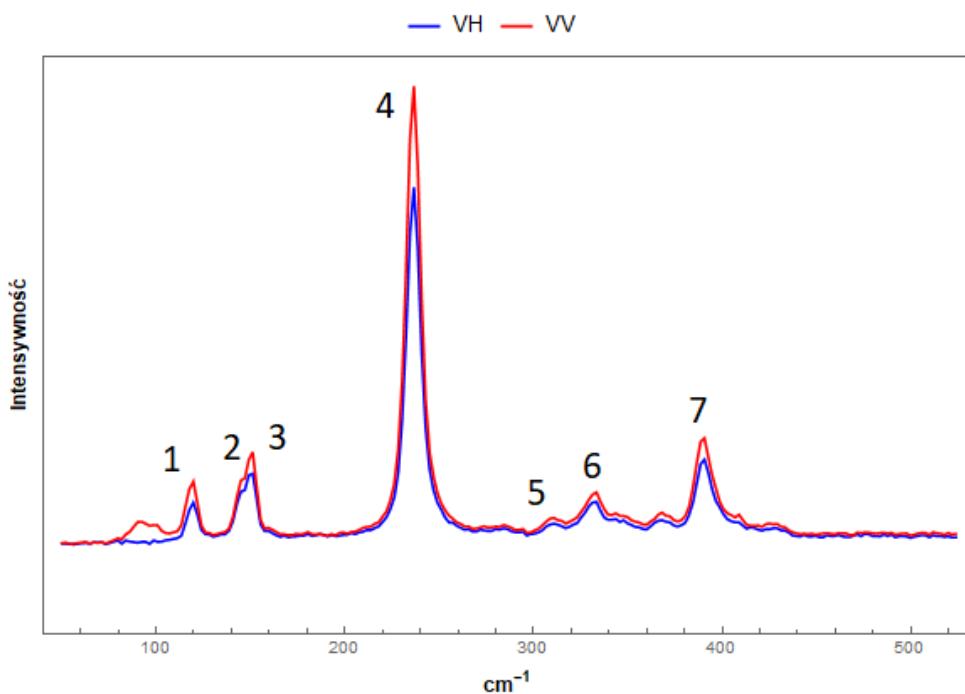


Rysunek 25: Widmo Ramana dla **GaP**. Piki 1 odpowiada przeunięciu około 360cm^{-1} , 2 – 400cm^{-1} .



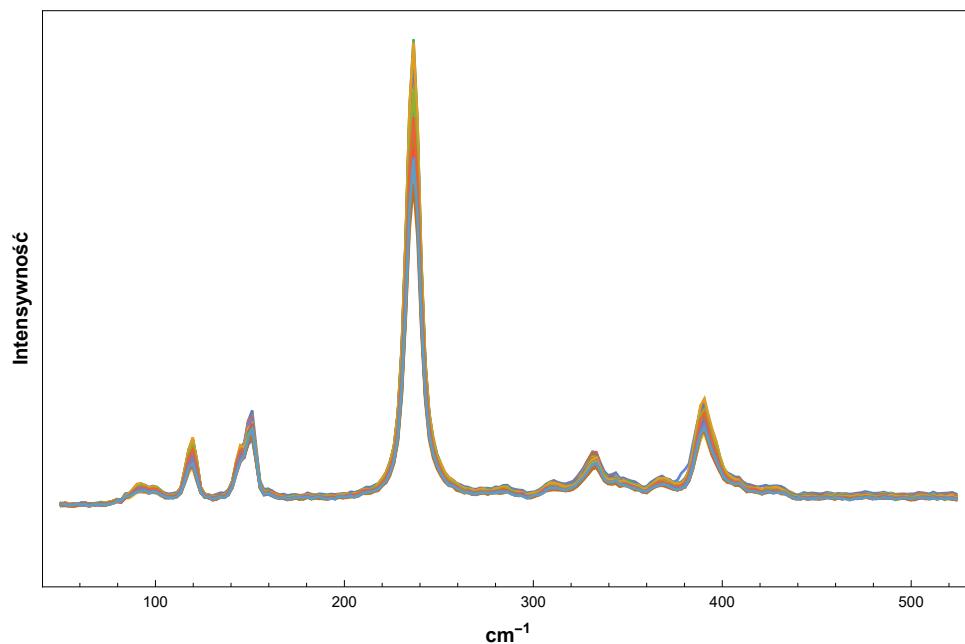
Rysunek 26: Widmo polaryzacyjne dla pików **GaP**. a) Odpowiada piku 1, b) odpowiada piku 2.

Po zdrapani kryształków na szkło zostało uzyskane następujące widmo Ramana:

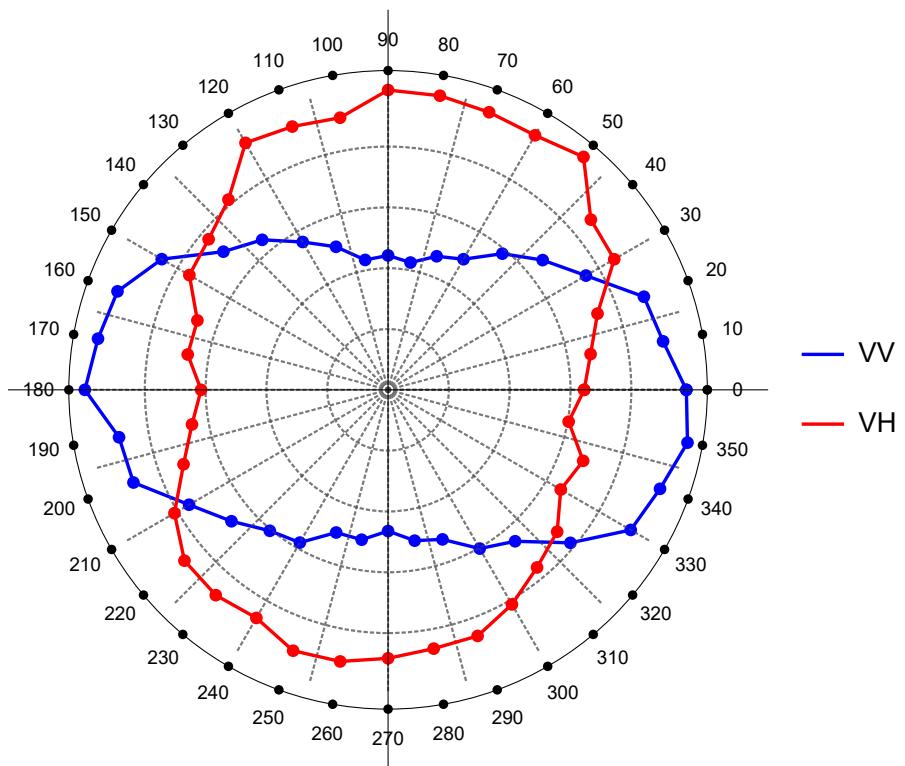


Rysunek 27: Widmo Ramana dla Ga_2S_3 bez wpływu GaP dla konfiguracji VV i VH.

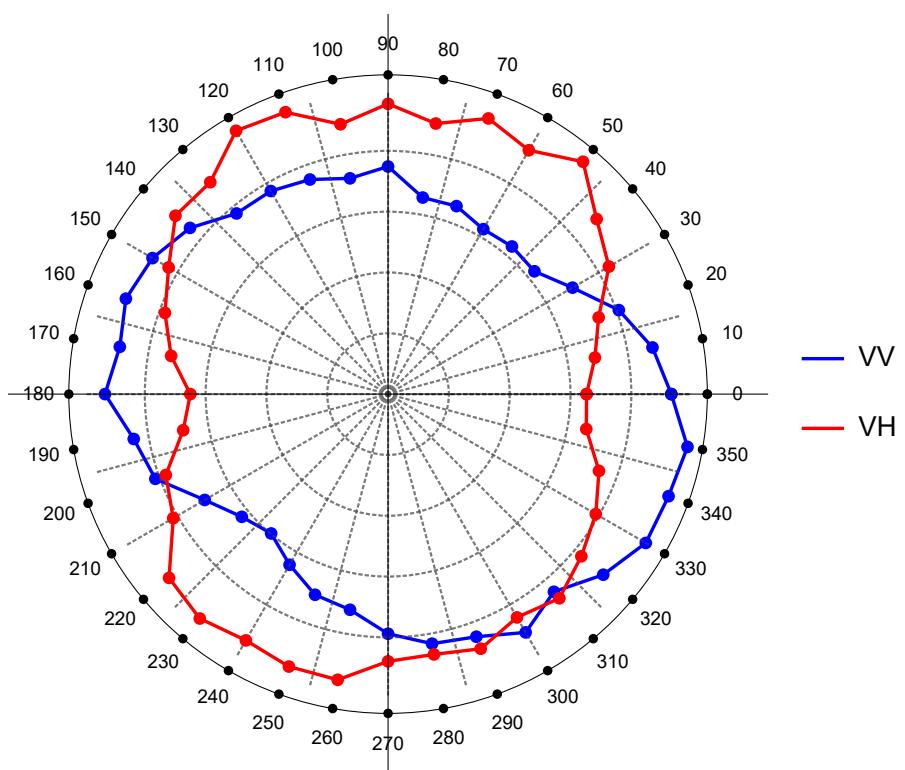
Na powyższym widmie Ramana zostały wyróżnione 7 pików. $1 \rightarrow 117\text{cm}^{-1}$, $2 \rightarrow 143\text{cm}^{-1}$, $3 \rightarrow 149\text{cm}^{-1}$, $4 \rightarrow 235\text{cm}^{-1}$, $5 \rightarrow 309\text{cm}^{-1}$, $6 \rightarrow 330\text{cm}^{-1}$, $7 \rightarrow 390\text{cm}^{-1}$.



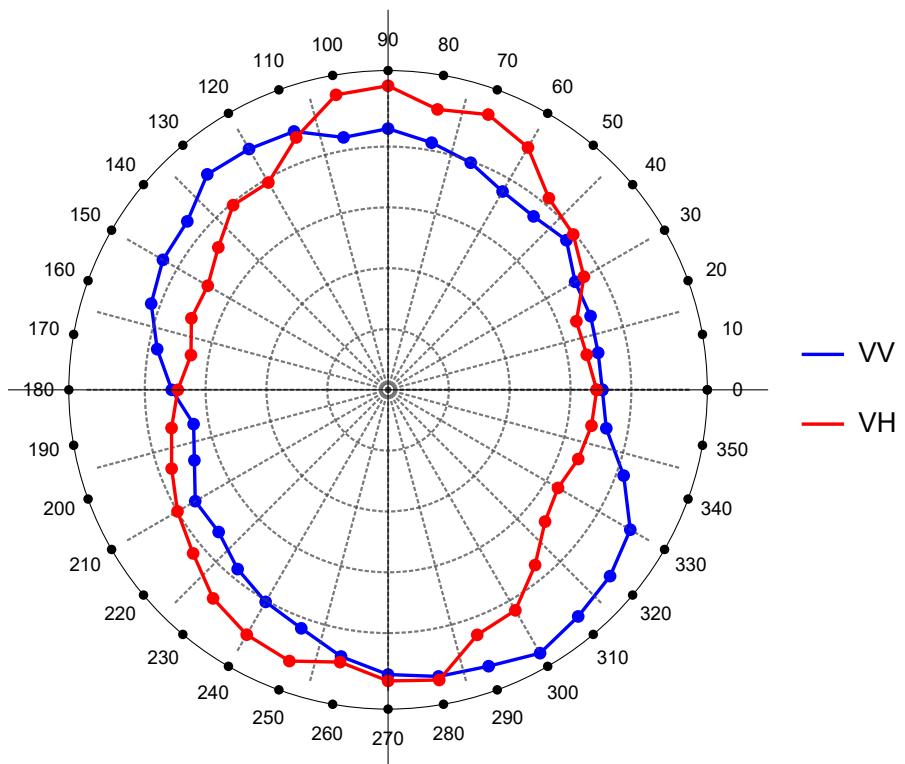
Rysunek 28: Widma ramanowskie dla 36 różnych kątów polaryzacji dla konfiguracji VV.



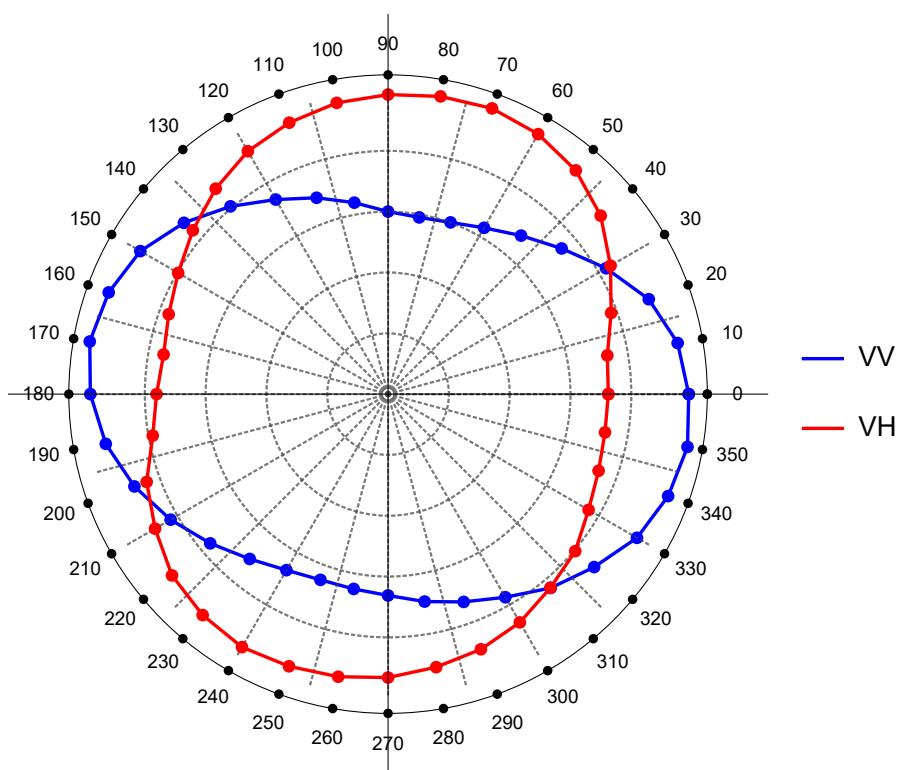
Rysunek 29: Widmo polaryzacyjne dla pik 1 → 117cm^{-1}



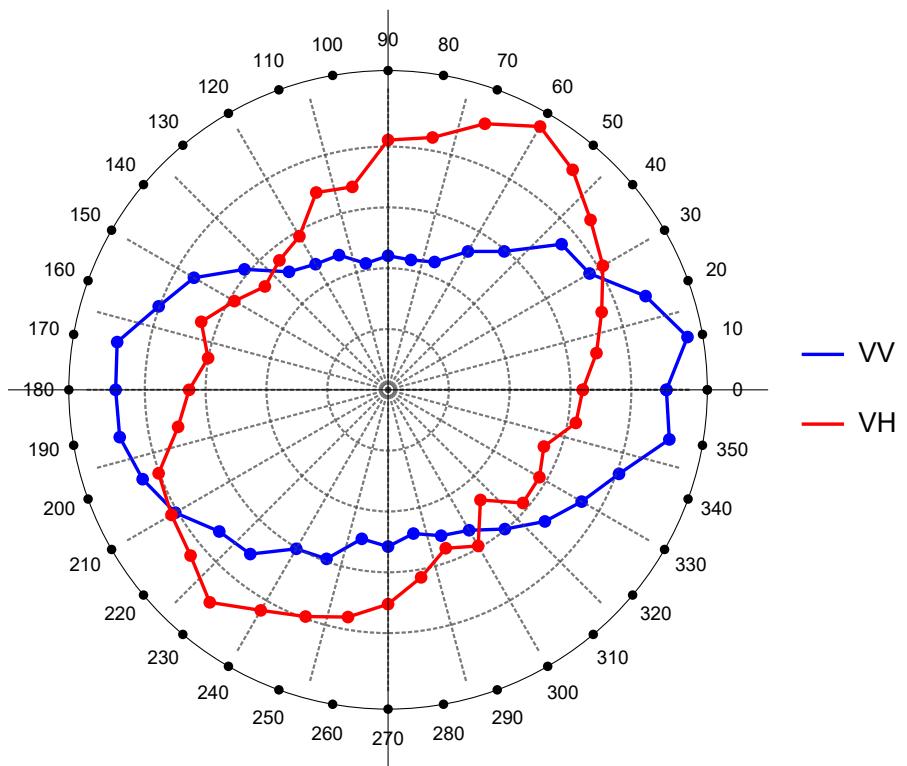
Rysunek 30: Widmo polaryzacyjne dla pik 2 → 143cm^{-1}



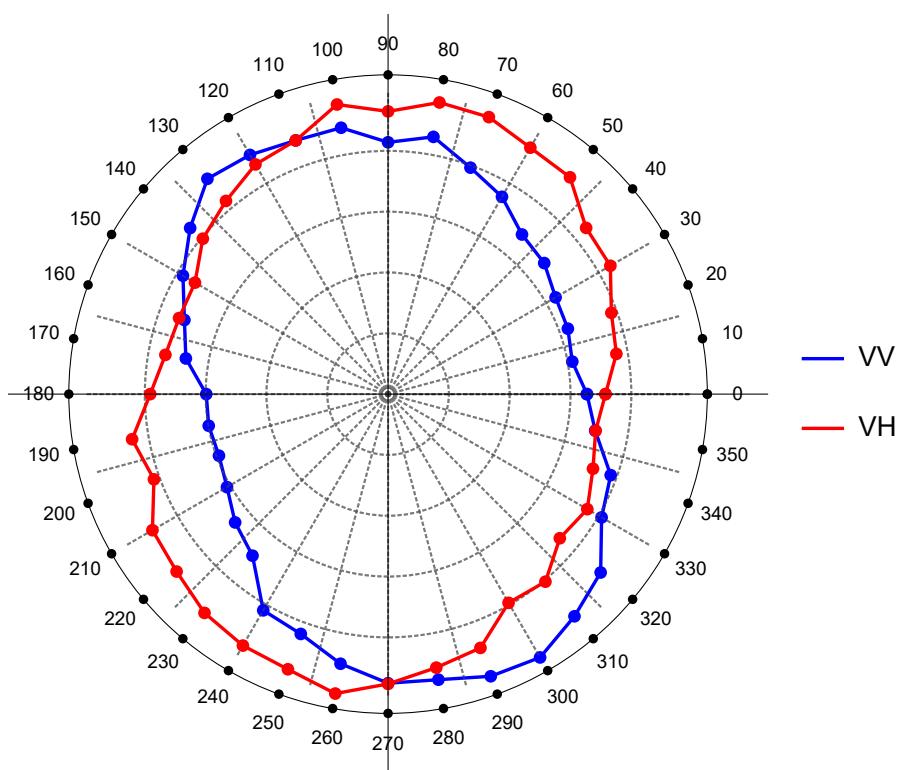
Rysunek 31: Widmo polaryzacyjne dla pika $3 \rightarrow 149\text{cm}^{-1}$



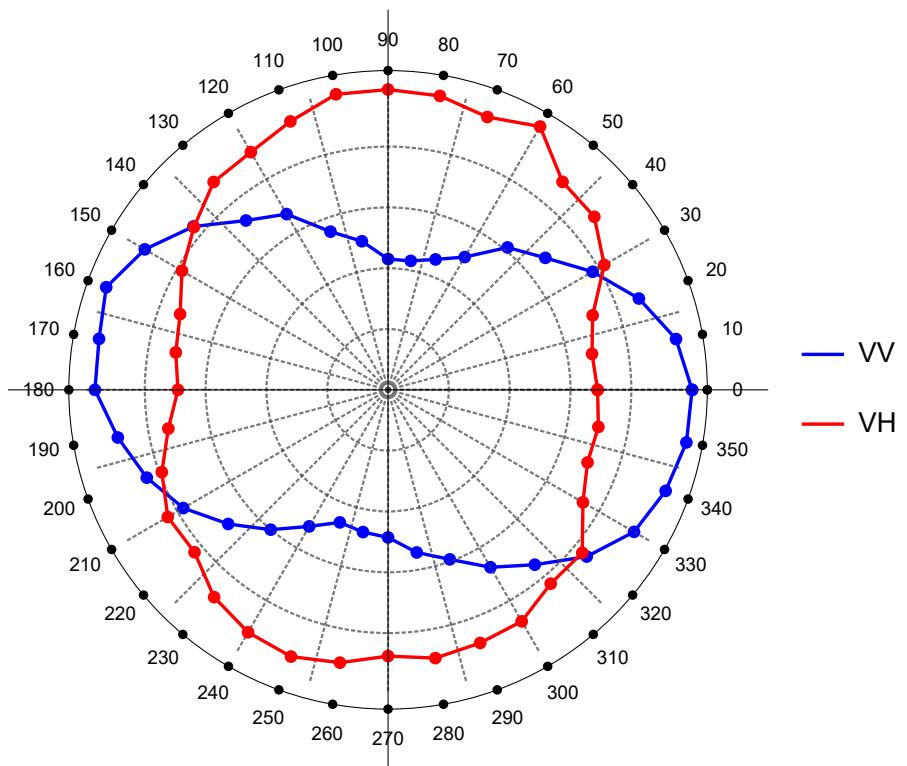
Rysunek 32: Widmo polaryzacyjne dla pika $4 \rightarrow 235\text{cm}^{-1}$



Rysunek 33: Widmo polaryzacyjne dla pika $5 \rightarrow 309\text{cm}^{-1}$



Rysunek 34: Widmo polaryzacyjne dla pika $6 \rightarrow 330\text{cm}^{-1}$



Rysunek 35: Widmo polaryzacyjne dla pika $7 \rightarrow 390\text{cm}^{-1}$

Zapytać.

5 Opracowanie wyników

6 Podsumowanie

Literatura

1. GaS-wazne.
2. **Ga₂S₃** Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures, 216, 327-328 (2001)
3. Ga₂S₃ optical properties and perspectives for THz applications
4. Spectroskopia Ramana drgania i widmo
5. Wikipedia fonony w materiałach