



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

Słowa kluczowe: **GaS**, **Ga₂S₃**, cienkie warstwy, spektroskopia ramanowska, widmo polaryzacyjne, tensor ramanowski.

Praca dotyczy badania widm polaryzacyjnych dla materiału α' -**Ga₂S₃**, który został wyhodowany na fosforku galu **GaP**.

Związek α' -**Ga₂S₃** należy do klasy materiałów półprzewodnikowych o dużym potencjale aplikacyjnym w obszarach nanoelektroniki, optoelektroniki, odnawialnych źródeł energii, fotoniki czy źródeł promieniowania terahercowego. Jego zdefektowana struktura daje temu materiału własności, które różnią się od właściwości znanego materiału **GaS**.

Do 2018 roku materiał Ga_2S_3 jeszcze nie został do końca zbadany jeżeli to dotyczy struktury tego materiału. Wiedza na temat struktury tego materiału jest w źródłach często pomieszana i niespójna. Na przykład często napotykane pomieszczone oznaczenia fazy α i α' . Tą niespójność można解释tować tym, że widma rentgenowskie i ramanowskie dla każdej z faz **Ga₂S₃** są prawie takie same, jedynie się różnią pik na tych widmach intensywnością, co nie pozwala jednoznacznie stwierdzić czy wyhodowana struktura należy do tejczyszej innej fazy.

Tutaj 1-3 akapity o uzyskanych wynikach.

Widma polaryzacyjne siarczku galu (III) uzyskano w laboratorium fizyki??? na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej, a częściowe wyniki osiągnięte w ramach tej pracy były prezentowane na konferencjach naukowych.???

Abstract

Oświadczenie o samodzielności wykonywania pracy

Oświadczenie o udzieleniu Uczelni licencji do pracy

Spis treści

1 Własności	7
1.1 Siarczek galu	7
1.2 Własności i zastosowania Ga_2S_3	15
1.2.1 Własności	15
1.2.2 Zastosowania	15
1.3 Widmo ramanowskie i polaryzacyjne	17
2 Rozpraszanie ramanowskie	20
2.1 Czym jest spektroskopia ramanowska	20
2.2 Wgląd matematyczny	20
2.3 Rodzaje pasm obserwowanych w widmie ramanowskim	22
2.4 Czynniki warunkujące zaistnienie zjawiska	22
2.4.1 Idealny dipol	22
2.4.2 Realny dipol	23
2.5 Przykładowe widma ramanowskie	24
2.6 Fonony w materiale	25
2.7 Co można odczytać z widma ramanowskiego	27
2.8 Piki ramanowskie w cienkich warstwach	28
2.9 Rozpraszanie dwufotonowe	29
3 Przygotowanie próbek do badań	30
3.1 Przyrząd pomiarowy, rysunek, opis	30
3.2 Technologia wzrostu kryształków	32
4 Wyniki badań	33
5 Opracowanie wyników	40
6 Podsumowanie	43
Bibliografia	44

1 Własności

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.[2][3]

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 skończoną przerwą energetyczną o wartości 2.53 eV.[6]

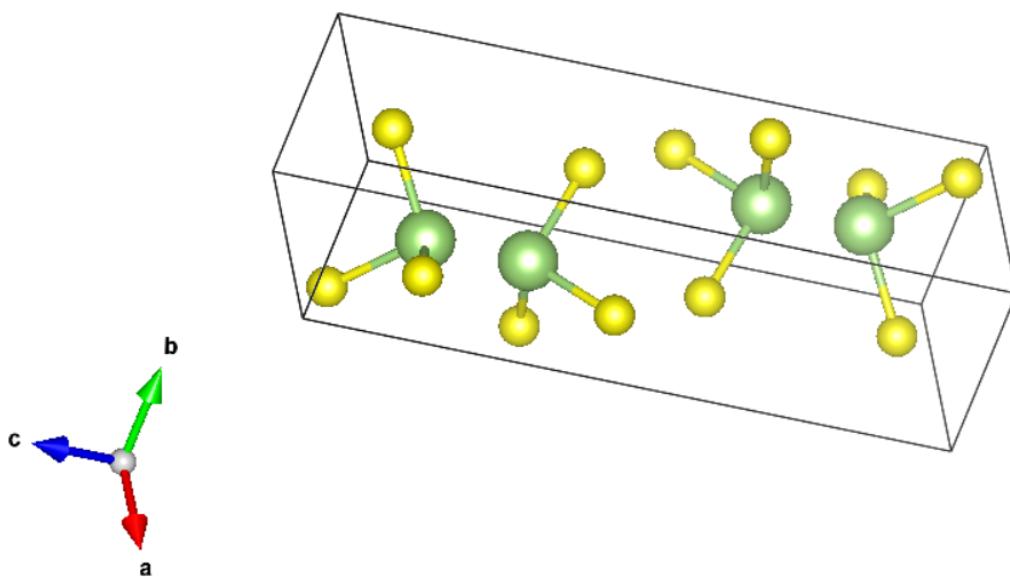
Ga₂Se₃ może posiadać wadliwą strukturę blendy cynkowej, w której 1/3 miejsc kationowych jest pusta (położenie pustych miejsc jest losowe w siatce krystalicznej) jest to oczywiście zdefektowany półprzewodnik z prostą przerwą energetyczną o wartości 2-2.4eV.[7]

Chalcogenki **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**[8][9]

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**.[11][12][13]



Rysunek 1: Schematyczna reprezentacja struktury krystalicznej **GaS**. Przygotowano używając oprogramowania VESTA.[5]

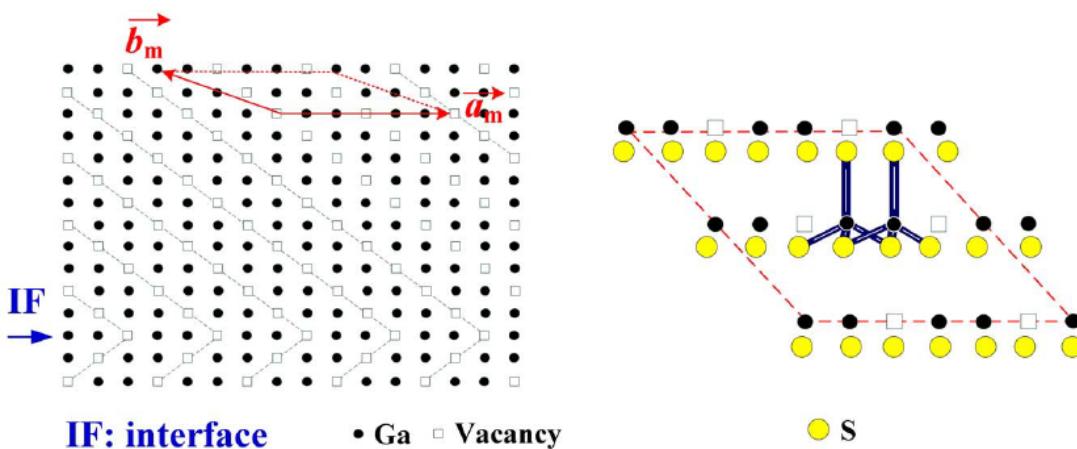
W kryształach **GaS** dominują słabe siły van der Waalsa w oddziaływaniach międzywarstwowych. Silne kowalencyjne siły dominują w oddziaływaniach wewnętrzwarstwowych. **GaS** to półprzewodnik szerokopasmowy, który jest obiecującym materiałem. Skośna przerwa energetyczna wynosi 2.5eV , a prosta wynosi 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, heksagonalna, kubiczna.

1. Faza α' -**Ga₂S₃**

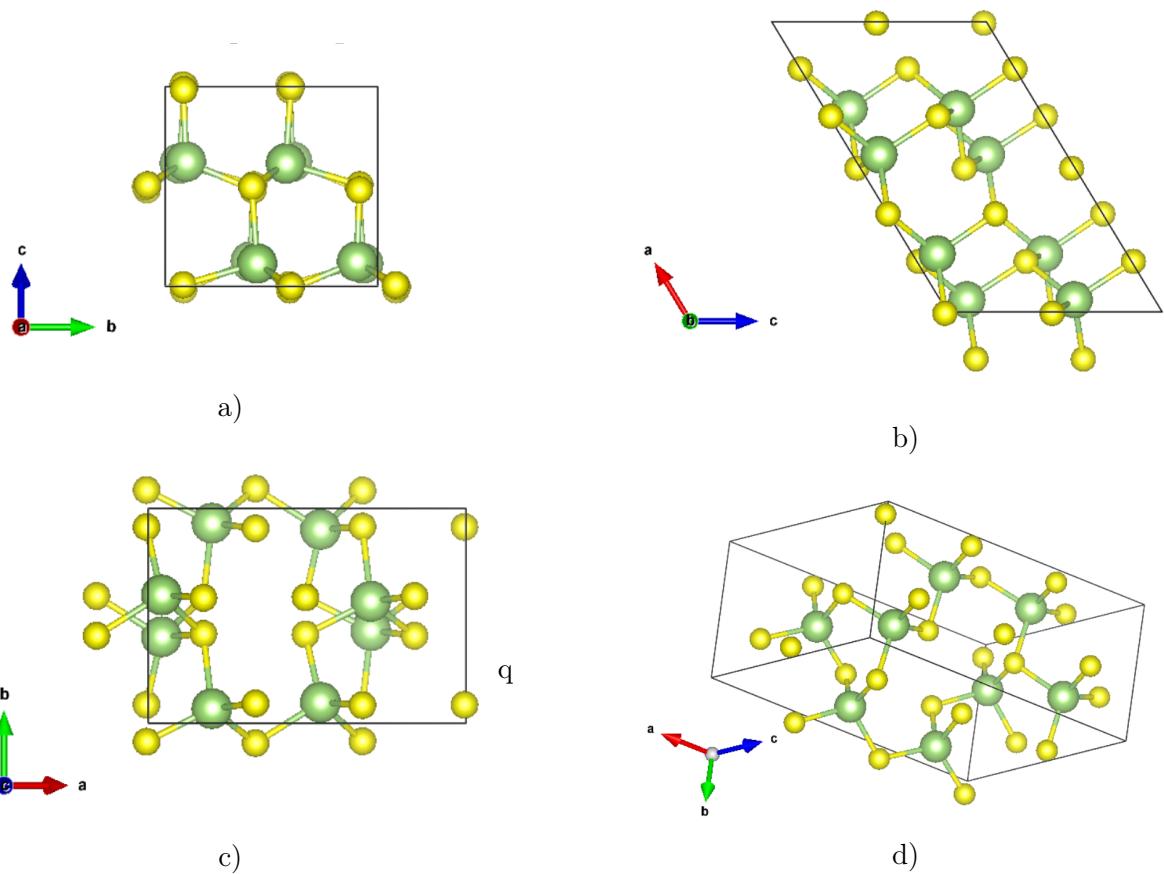
Najbardziej stabilną fazą związku **Ga₂S₃** jest faza α' -**Ga₂S₃**.

- Ma jednoskośny układ krystalograficzny;
- Związek α' -**Ga₂S₃** ma prostą przerwę energetyczną o wartości $3.05 - 3.30 \text{ eV}^1$ 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. Lukie w pasmie energetycznym zlokalizowane na poziomie $0.8 - 0.9 \text{ eV}$ wyżej od najwyższego punktu pasma walencyjnego. Te luki tworzą pułapki elektronowe. Elektrony które przechodzą z pasma przewodnictwa do tych pułapek emittują fotonów o energii $2.15 - 2.25 \text{ eV}$ co odpowiada światłu żółtemu.
- 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* - $a = 1.109 \text{ nm}$, $b = 0.958 \text{ nm}$, $c = 0.640 \text{ nm}$, $\beta = 141.15^\circ$;

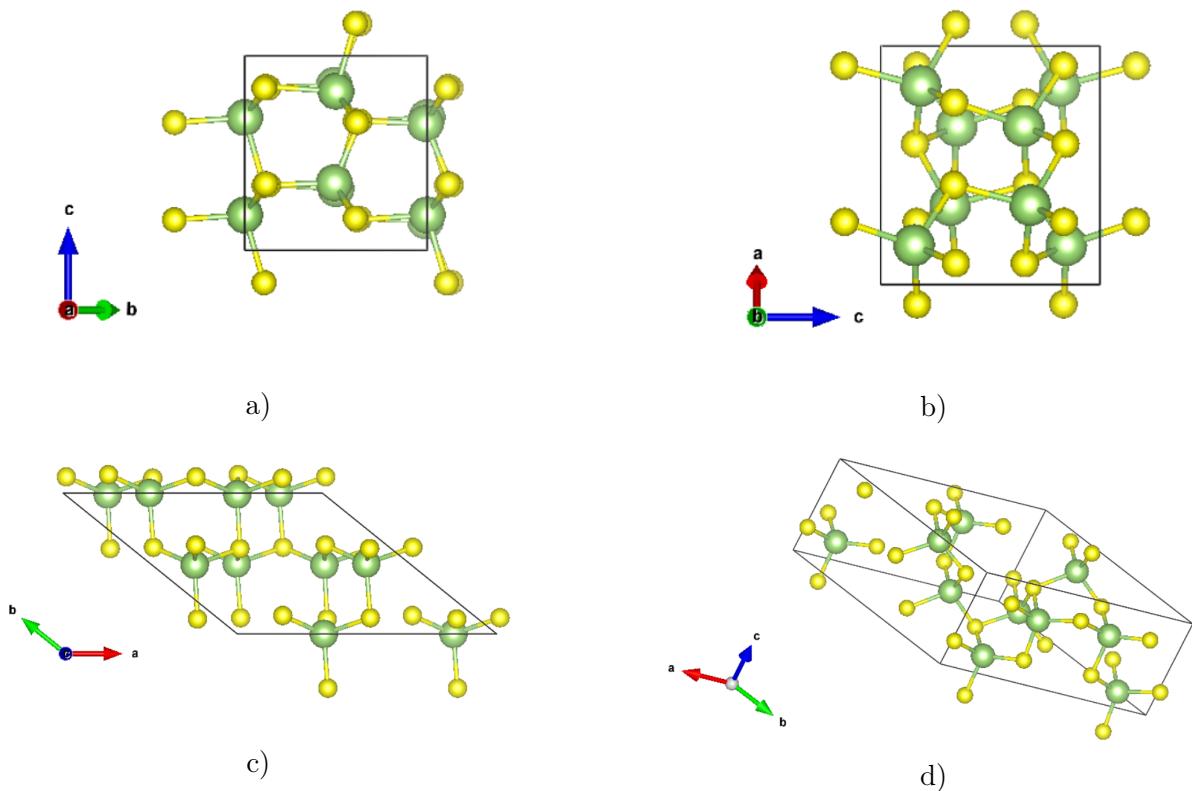


Rysunek 2: Na lewym rysunku przedstawiono zdefektowaną sieć krystaliczną w płaszczyźnie prostopadłej do osi c dla związku α' -**Ga₂S₃**. Kationowe luki tworzą interfejs. Na prawym rysunku pokazano sposób ułożenia i wiązania atomów. Cztery aniony **S** w wierzchołkach czworościanu i w środku jeden kation **Ga** lub luka.[6]

¹W zależności od źródła.

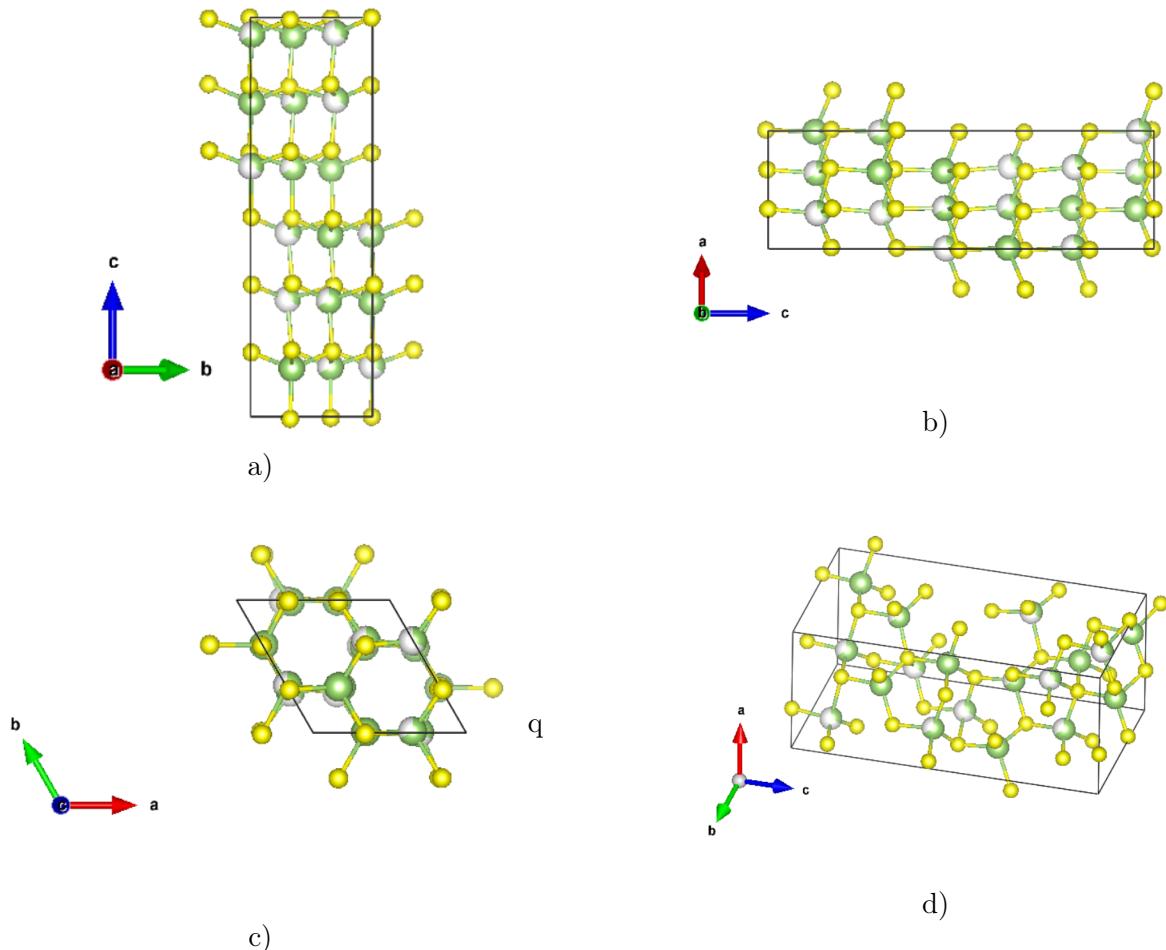


Rysunek 3: Komórka elementarna dla α' - Ga_2S_3 . Grupa przestrzenna Cc . Przygotowano używając oprogramowanie VESTA.[5]



Rysunek 4: Komórka elementarna dla α' - Ga_2S_3 . Grupa przestrzenna Bb . Przygotowano używając oprogramowanie VESTA.[5]

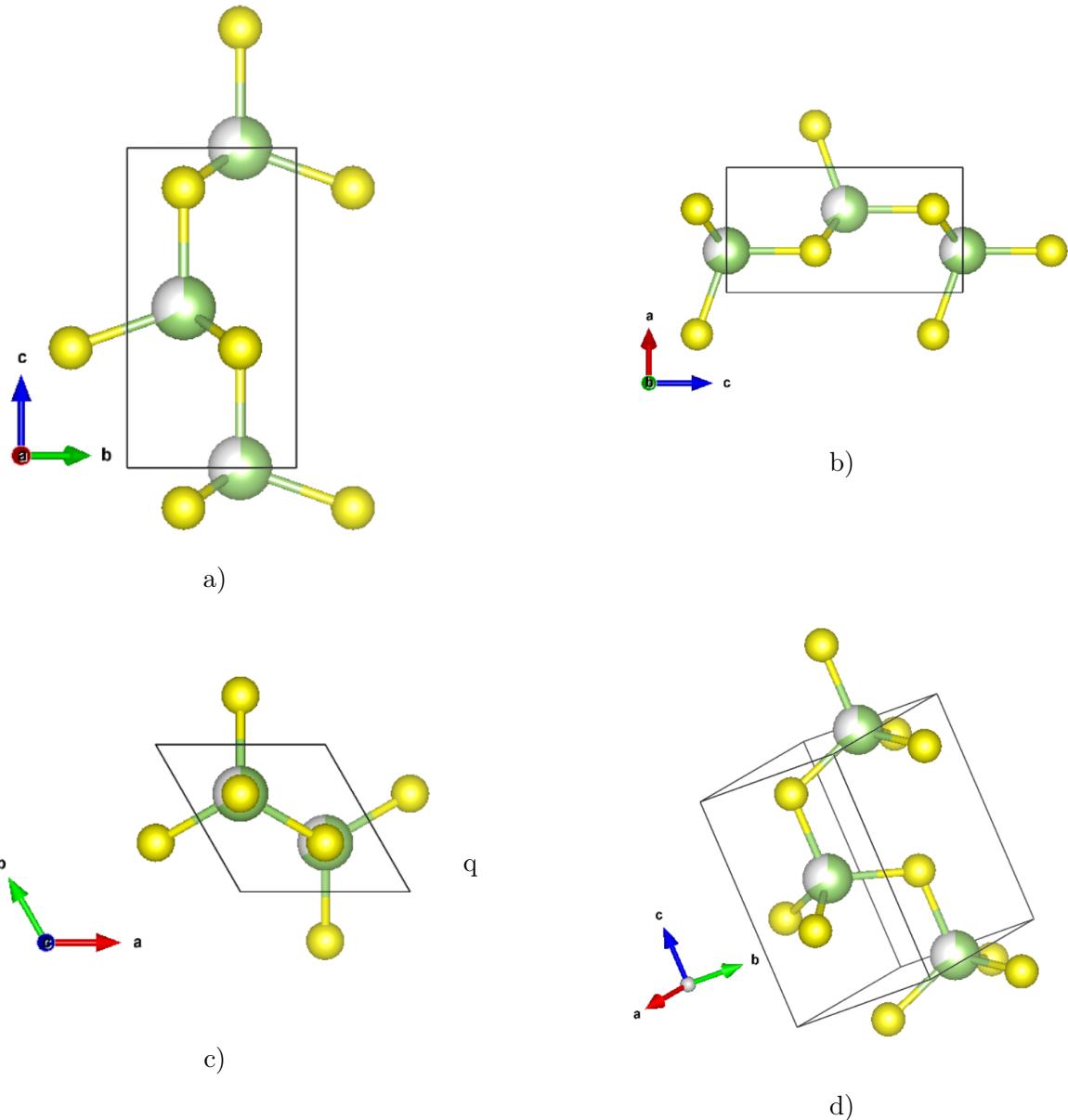
2. Fazy $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ma grupę przestrzenną $P6_1$. Ta faza ma sześciokątny układ krystalograficzny. Parametry komórki elementarnej $a = 0.639 \text{ nm}$, $c = 1.804 \text{ nm}$.



Rysunek 5: Komórka elementarna dla $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Przygotowano używając oprogramowanie VESTA.[5]

3. Faza $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$

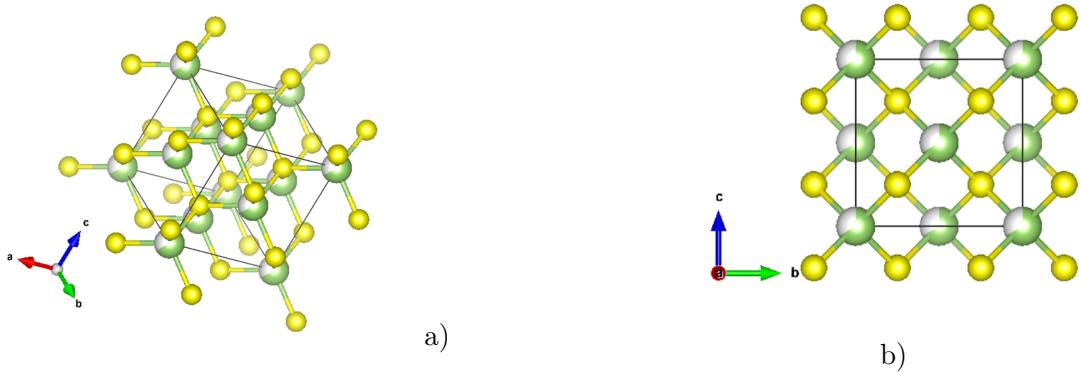
Ta faza jest nazywana fazą β , z sześciokątnym układem krystalograficznym. Grupa przestrzenna $P6_3mc$ Parametry komórki elementarnej: $a = 0.368 \text{ nm}$, $c = 0.602 \text{ nm}$. Faza β związku Ga_2S_3 ma najmniejszą przerwę energetyczną dla tego materiału 2.48 eV.



Rysunek 6: $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Przygotowano używając oprogramowania VESTA.[5]

4. 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 7: Komórka elementarna dla $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Przygotowano używając oprogramowanie VESTA.[5]

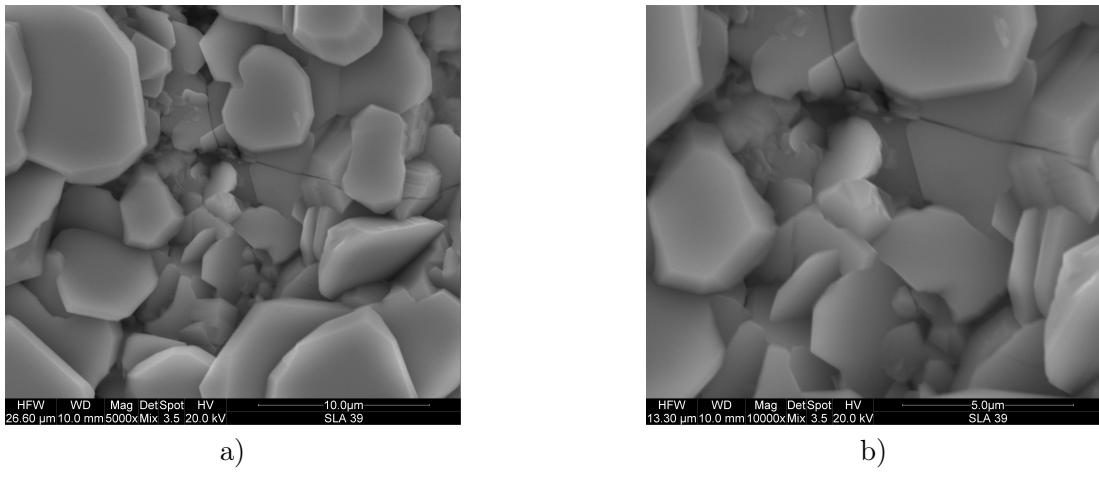
Poniżej została przedstawiona tabela, w której zostały zebrane informacje o czterech fazach krystalicznych materiału Ga_2S_3 :

Nazwa	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Typ struktury	Parametry sieci krystalicznej
$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	Heksagonalny	$P6_1$	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	$F-43m$	Blenda cynkowa	$a = 0.517 \text{ nm}$

Tablica 1: Wszystkie fazy krystaliczne Ga_2S_3 .[27]

Główne piki 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.

Widma ramanowskie i widma rentgenowskie są prawie takie same dla każdej z faz Ga_2S_3 . Dla tego informacje o strukturze tego materiału w literaturze są niejednoznaczne i często niespójne. Widmo polaryzacyjne dla tego materiału może być dobrym parametrem dla określenia fazy Ga_2S_3 . W tej pracy zajmuję się badaniem widma polaryzacyjnego dla $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ która ma grupę przestrzenną Cc .



Rysunek 8: Na tym rysunku są przedstawione zdjęcia α' -**Ga₂S₃** za pomocą SEM przy powiększeniu : a) 5000 razy, b) 10000 razy.[1]

Dla wszystkich rysункów, które zostały zrobione za pomocą oprogramowania VESTA, punktem wejściowym są pliki (**CIF**²).

Poniżej znajduje się zawartość przykładowego pliku (**CIF**) dla α' -**Ga₂S₃**:

```

data_409550-ICSD
#@2015 by Fachinformationszentrum Karlsruhe , and the U.S. Secretary of
#Commerce on behalf of the United States. All rights reserved .
_database_code_ICSD          409550
_audit_creation_date          2002/10/01
_audit_update_record           2005/04/01
_chemical_name_systematic      'Digallium Sulfide '
_chemical_formula_structural   'Ga2 S3'
_chemical_formula_sum          'Ga2 S3'
_publ_section_title            ;
Refinement of the crystal structure of digallium trisulfide , Ga2 S3
;
loop_
_citation_id
_citation_journal_abbrev
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id_ASTM
primary 'Zeitschrift fuer Kristallographie – New Crystal Structures '
2001 216 327 328 ZKNSFT
_publ_author_name
;
Jones , C.Y.; Bryan , J.C.; Kirschbaum , K.; Edwards , J.G.
;
_cell_length_a                 11.107(2)
_cell_length_b                 6.395(1)

```

²Crystallographic information file (CIF) – standardowy format pliku tekstowego, służący do zapisu danych krystalograficznych.

```

_cell_length_c          7.021(1)
_cell_angle_alpha       90.
_cell_angle_beta        121.17(3)
_cell_angle_gamma       90.
_cell_volume            426.7
_cell_formula_units_Z   4
_symmetry_space_group_name_H-M   'C 1 c 1'
_symmetry_Int_Tables_number      9
_refine_ls_R_factor_all         0.035

loop_
  _symmetry_equiv_pos_site_id
  _symmetry_equiv_pos_as_xyz
  1      'x, -y, z+1/2'
  2      'x, y, z'
  3      'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
  4      'x+1/2, y+1/2, z'

loop_
  _atom_type_symbol
  _atom_type_oxidation_number
  Ga3+    3
  S2-     -2

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_type_symbol
  _atom_site_symmetry_multiplicity
  _atom_site_Wyckoff_symbol
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_attached_hydrogens
  Ga1  Ga3+ 4 a  0.04213(8)  0.40234(19)  0.12512(11)  1.  0
  Ga2  Ga3+ 4 a  0.20026(9)  0.93206(18)  0.11559(13)  1.  0
  S1   S2-  4 a  -.0050(3)   1.0861(4)   -.0162(6)   1.  0
  S2   S2-  4 a  0.3378(3)   0.9075(3)   0.4999(4)   1.  0
  S3   S2-  4 a  0.1741(3)   0.5840(3)   0.0084(4)   1.  0

loop_
  _atom_site_aniso_label
  _atom_site_aniso_type_symbol
  _atom_site_aniso_U_11
  _atom_site_aniso_U_22
  _atom_site_aniso_U_33
  _atom_site_aniso_U_12
  _atom_site_aniso_U_13
  _atom_site_aniso_U_23
  Ga1  Ga3+ 0.0068(7)  0.0130(6)  0.0096(7)  0.0007(4)  0.0042(5)  0.0005(4)
  Ga2  Ga3+ 0.0065(7)  0.0133(6)  0.0102(7)  -.0003(4)  0.0045(5)  -.0012(4)
  S1   S2-  0.0065(12) 0.0160(13)  0.0182(13)  -.0001(8)  0.0043(10)  -.0048(9)
  S2   S2-  0.0041(12) 0.0153(12)  0.0098(15)  -.0009(8)  0.0036(11)  -.0019(8)
  S3   S2-  0.0084(13) 0.0121(12)  0.0095(12)  -.0017(8)  0.0056(10)  -.0010(8)

```

#End of data_409550–ICSD

Pliki cif są generowane podczas badań strukturalnych rentgenowskich materiału. Są w wolnym dostępie. Te pliki są punktem wejściowym do generowania struktur w programie VESTA. Zawartością tego pliku jest:

- Informację ogólną o związkę;
- Miejsce skąd wzięte te informacje;
- Parametry komórki elementarnej;
- Grupa symetrii;
- Położenia atomów w komórce elementarnej.

1.2 Własności i zastosowania Ga_2S_3

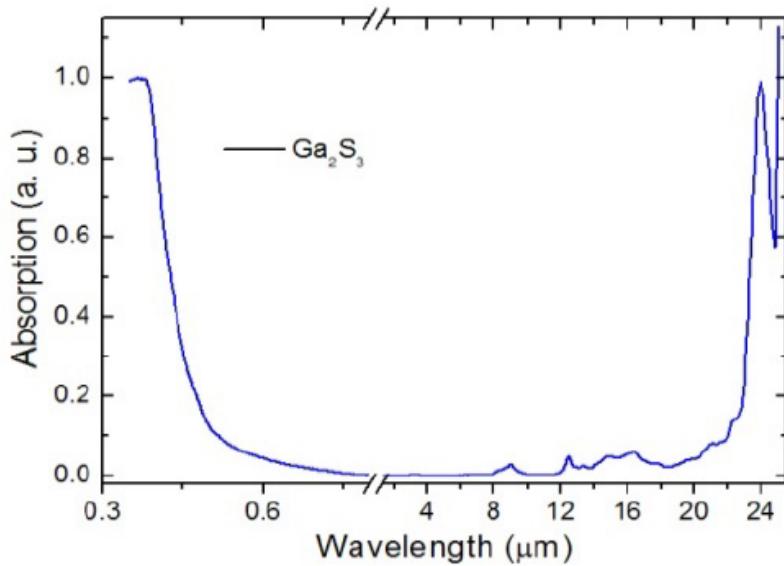
Jednym z najważniejszych problemów materiałów półprzewodnikowych stosowanych w fotoelektronice jest opracowanie związków o stabilnych właściwościach pod wpływem promieniowania UV, promieniowania rentgenowskiego i γ , a także opracowanie detektorów promieniowania jonizującego w oparciu o te materiały. 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 $\text{Al}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$, 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 .[10][15][28]

1.2.1 Własności

1. Szerokopasmowa światłoczułość w zakresie blue - UV. Takie promieniowanie elektromagnetyczne trafiając na materiał Ga_2S_3 zmienia jego przewodność elektryczną. Domieszkując ten materiał można wpływać na światłoczułość;
2. Fotoluminescencja w zakresie green-blue, to odpowiada przedziału energetycznemu 1.60 - 3.00 eV;
3. Optyczna nieliniowość. Ga_2S_3 generuje drugą harmoniczną. To znaczy jeżeli na materiał zostanie skierowane promieniowanie o dużej intensywności i monochromatyczności o częstotliwości 2ω , to obok promieniowania wychodzącego z tego materiału pojawi się promieniowanie o długości ω .
4. Wysoka przezroczystość w IR. Czyli materiał nie tłumi promieniowania w podczerwieni.
5. High damage threshold. Czyli ma dużą odporność na uszkodzenia.

1.2.2 Zastosowania

GaS długi czas zajmował wysoką pozycję wśród materiałów do aplikacji THz. Ma bardzo szerokie okna dla promieniowania o długości fali $0.62 - 20 \mu\text{m}$ i od $50 \mu\text{m}$. Ale jego warstwowa struktura i wynikające z tego słabe właściwości mechaniczne ograniczają możliwości zastosowania tego materiału. Ga_2S_3 jest przezroczysty dla fal o długości $0.44 - 25 \mu\text{m}$ co jest pokazano na wykresie poniżej:



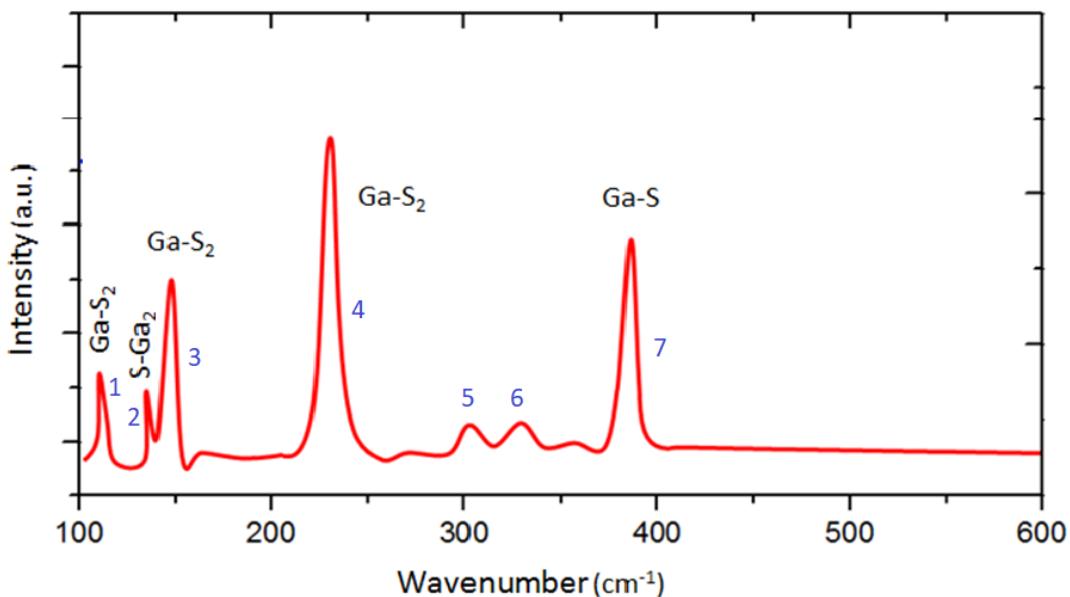
Rysunek 9: Widmo absorpcji dla Ga_2S_3 .[25]

1. Materiał **Ga₂S₃** ma zastosowanie optyczne i optoelektroniczne (diody elektroluminescentne (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 . [22][26]
2. Kolejne z możliwych zastosowań tego materiału jest pasywacja powierzchni półprzewodnikowej III - V tj. do utworzenia "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**.[30][33]
3. Materiały **GaS** i **Ga₂S₃** mają doskonale właściwości dla soczewek optycznych, optycznych amplifikacji do telekomunikacji i produkcji laserowej i są nietoksyczne.[20][29]

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} .

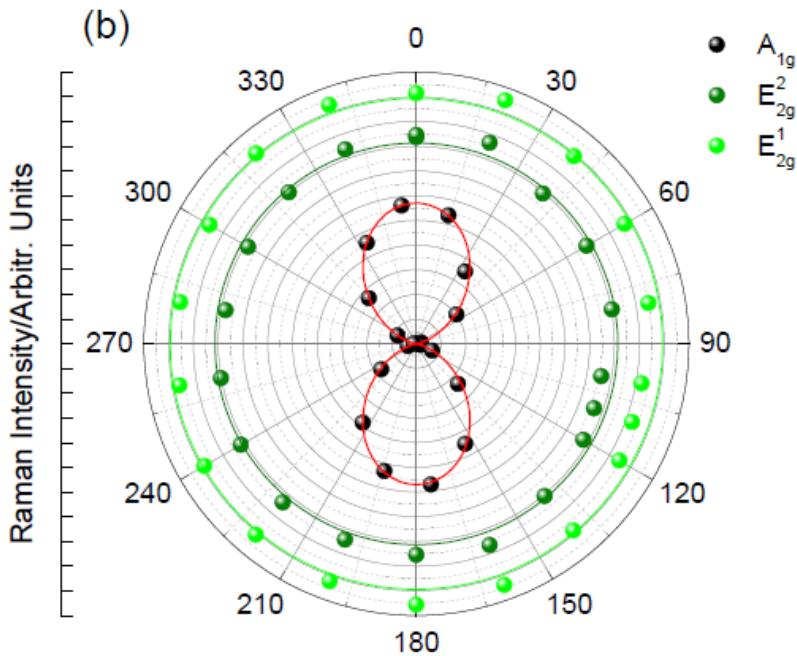
W budowie krystalicznej Ga_2S_3 występują tetraedry $[\text{GaS}_4]$ co skutkuje tym, że widmo ramanowskie Ga_2S_3 można podzielić na mody wewnętrzne tetraedru $[\text{GaS}_4]$ oraz mody związane z oddziaływaniami zewnętrznymi.



Rysunek 10: Widmo ramanowskie dla $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$.[11]

Piki ramanowskie w przedziale 200-450 cm^{-1} są przypisywane drganiom rozciągającym Ga-S . W tym zakresie znajdują się mody A1 i F2. Piki ramanowskie występujące poniżej 200 cm^{-1} są związane z drganiami zginającymi dla tetraedrów $[\text{GaS}_4]$. W tym zakresie spektralnym występują mody o symetrii E i E2. W zakresie niskich częstotliwości występują również mody translacyjne i rotacyjne dla grup $[\text{GaS}_4]$, ale nie są one aktywne ramanowsko. Najbardziej intensywny pik ramanowski dla struktur krystalicznych Ga_2S_3 jest obserwowany dla około 235 cm^{-1} – jest to mod A1, który jest związany z drganiem siarki w kierunku wakansji galowej.

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.[19]

Intensywność piku ramanowskiego można pokazać taką 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 ramanowskiego jest powiązany z wektorem elektrycznym światła padającego przez charakterystyczny tensor ramanowski. Unikalny tensor ramanowski istnieje dla każdego aktywowanego molekularnego trybu wibracyjnego.

Tensor ramanowski 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 ramanowskiego, które są unikalne dla dowolnego danego pasma ramanowskiego, 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 ramanowskiego, 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.

2 Rozpraszanie ramanowskie

2.1 Czym jest spektroskopia ramanowska

Spektroskopia ramanowska jest istotną metodą badania widm rotacyjnych i oscylacyjnych cząsteczek. Światło rozpraszczone 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 ramanowskiego. 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 ramanowskim. 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 ramanowskie, podobnie jak spektroskopia w podczerwieni, dostarcza informacji o budowie cząsteczki, 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 ramanowskie, inne niż przejścia w podczerwieni. Wszystkie dwuatomowe gazy homonuklearne są niewidoczne w podczerwieni (O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2), a w widmie ramanowskim 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 ramanowskie 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. [7][9][13]

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 przemieszczenia 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.

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

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

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

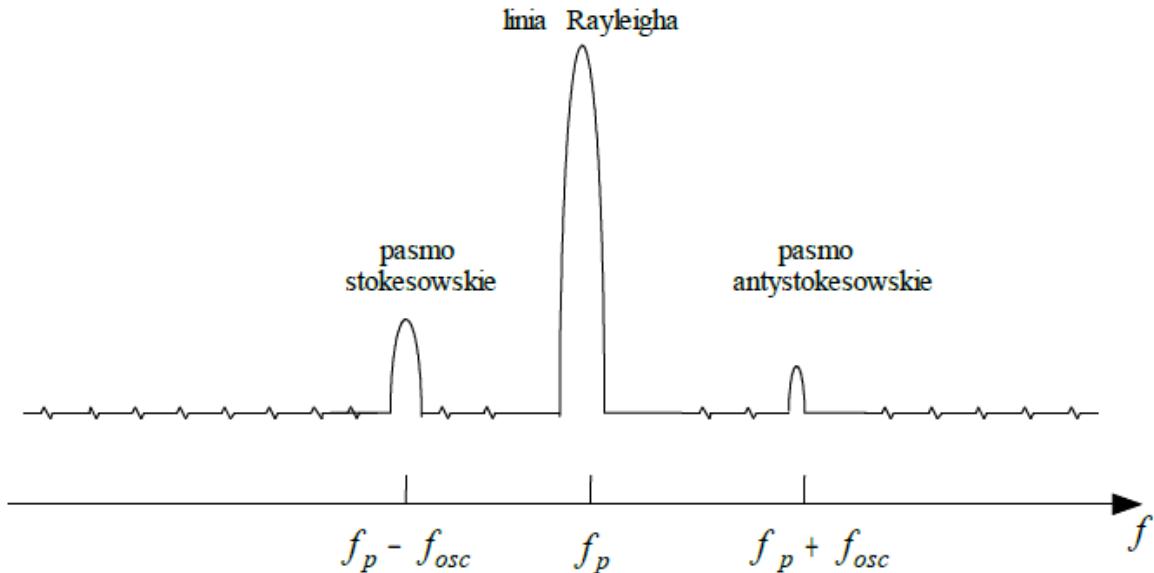
Uwzględniając wzory (1),(2),(3) możemy przedstawić moment dipolowy cząsteczki w następujący sposób:

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

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. Lnie widma, które przesunięte w stronę mniejszych energii, są tzw. pasma stokesowskie, a w stronę większych energii – antystokesowskie.



Rysunek 12: Schemat widma ramanowskiego.[10]

2.3 Rodzaje pasm obserwowanych w widmie ramanowskim

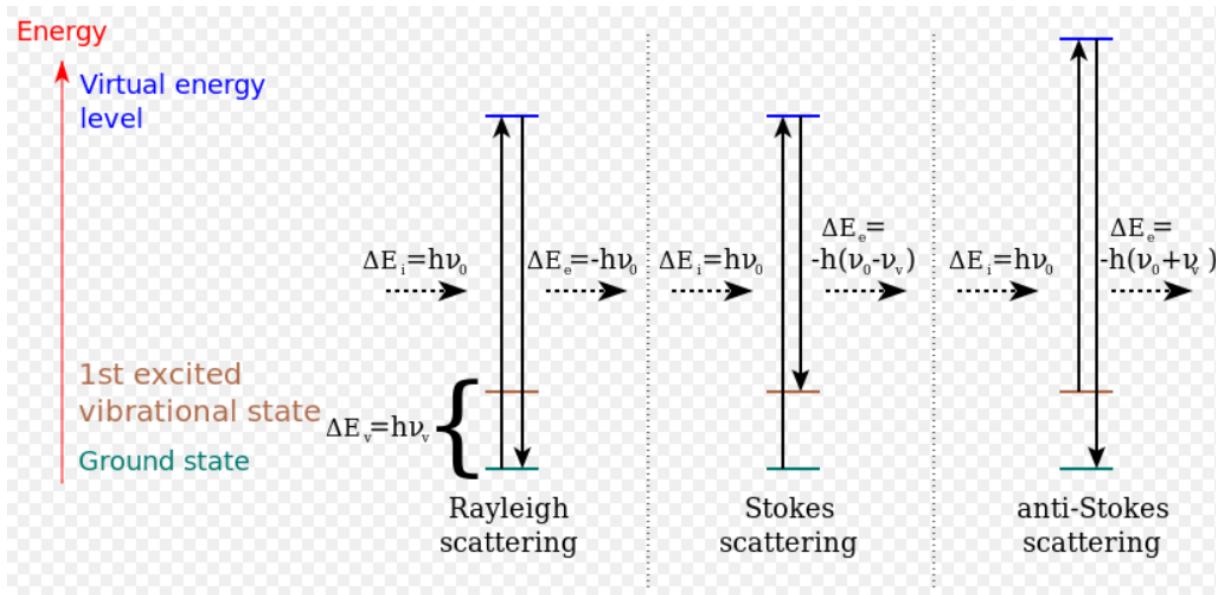
W widmie Ramana są obserwowane trzy rodzaje pasm:

- 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

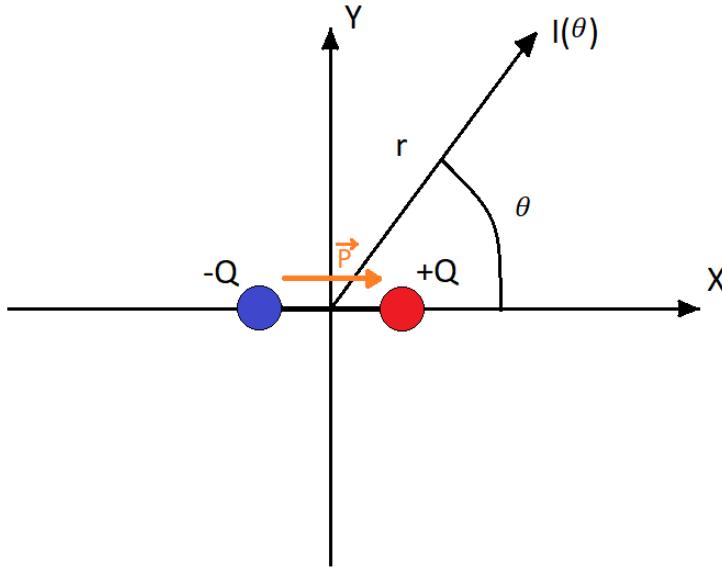
Przykładem takiego dipola może być układ składający się z spoczynkowego ładunku dodatniego $+Q$ i ładunku ujemnego $-Q$, harmonicznie oscylującego wzdłuż kierunku \vec{P} z częstotliwością ω .

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

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

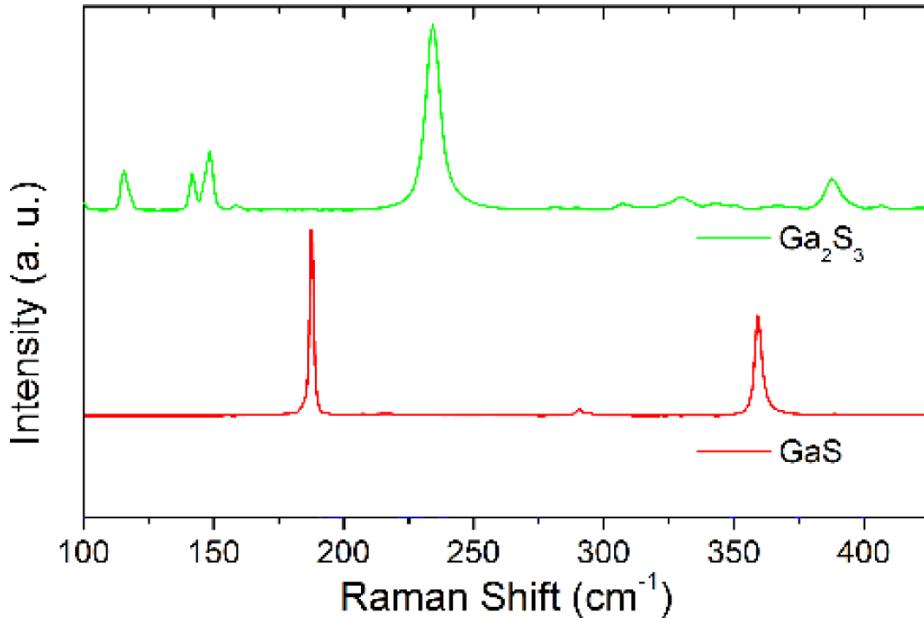
Warunkiem zaistnienia zjawiska Ramana są zmiany polaryzowalności cząsteczki w trakcie danego drgania. Polaryzowalność jest wielkością, którą można wyrazić za pomocą tensora, który jest układem 9 współczynników:

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

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 .[25]

Na powyższym rysunku pokazane tylko pasma stokesowskie, ponieważ tylko 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.

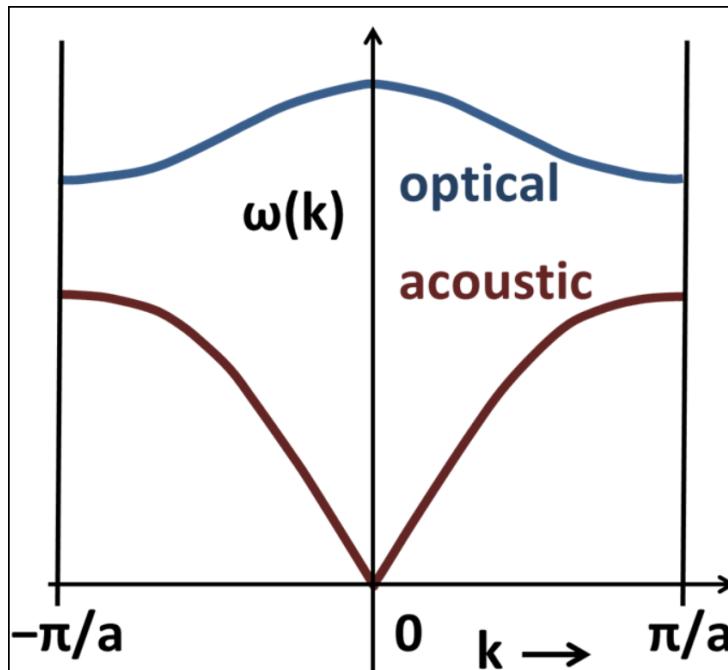
Podział fononów jest uzależniony od kształtu relacji dyspersji w pobliżu $k=0$.

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.

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;

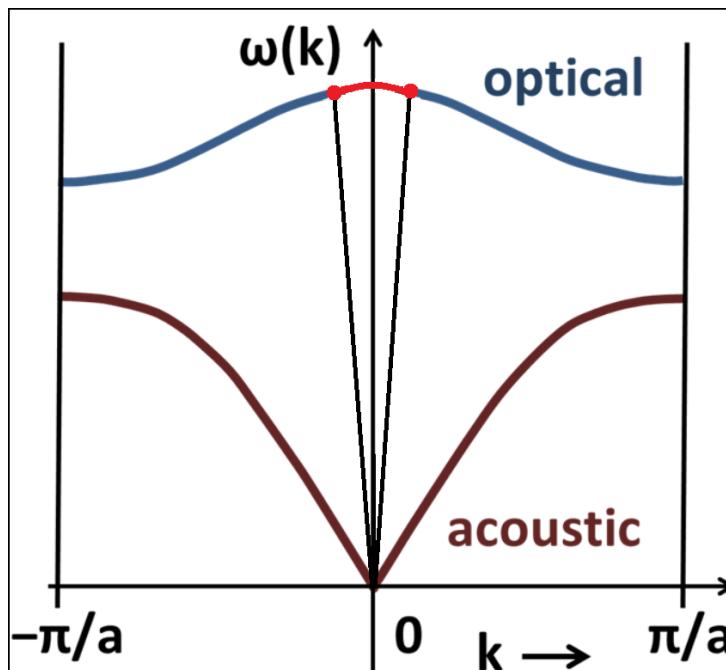
- \hbar - stała Plancka.

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:

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

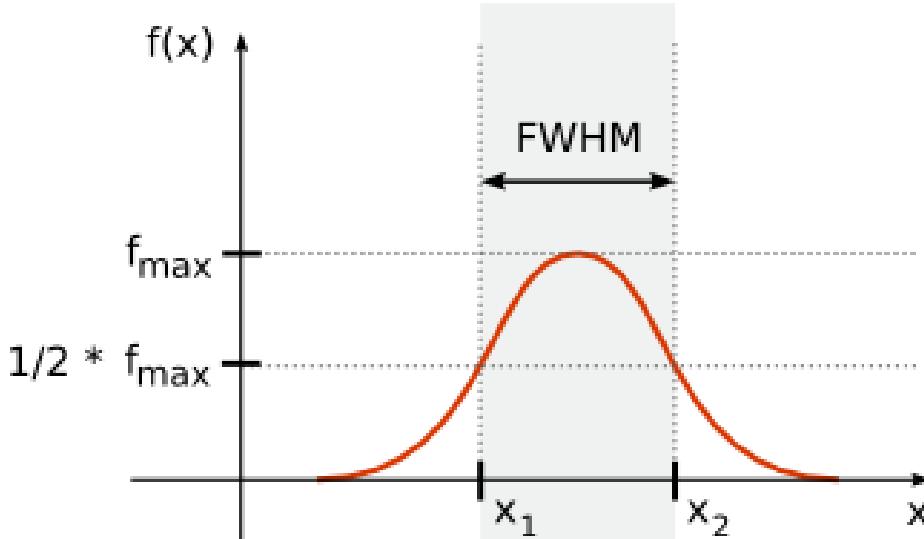
Czyli intensywność widma antystokesowskiego wynosi 7% widma stokesowskiego.

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 nie.
- 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.

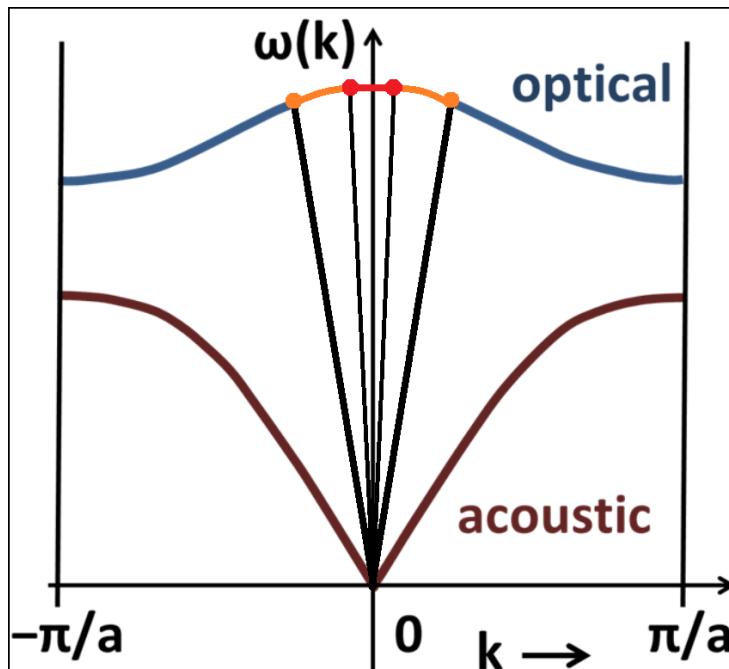
2.8 Piki ramanowskie w cienkich warstwach

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

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

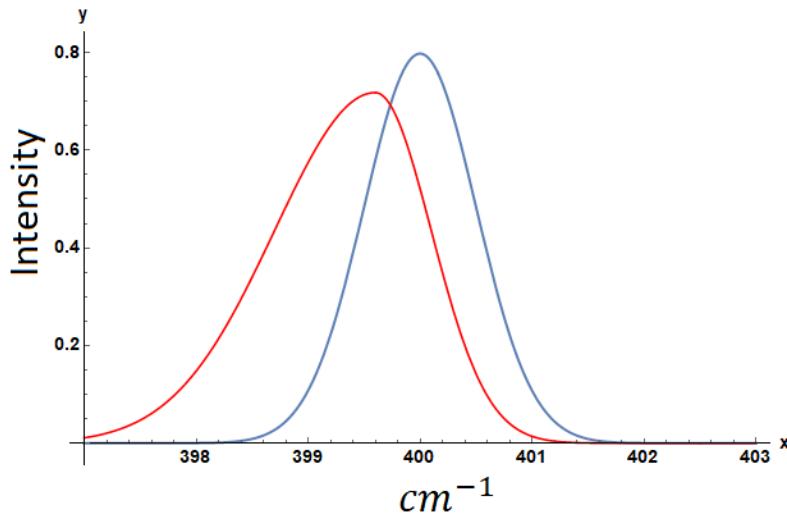
- Δp_{fon} - niepewność pomiaru pędu fononu;
- Δd - niepewność pomiaru położenia fononu

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.

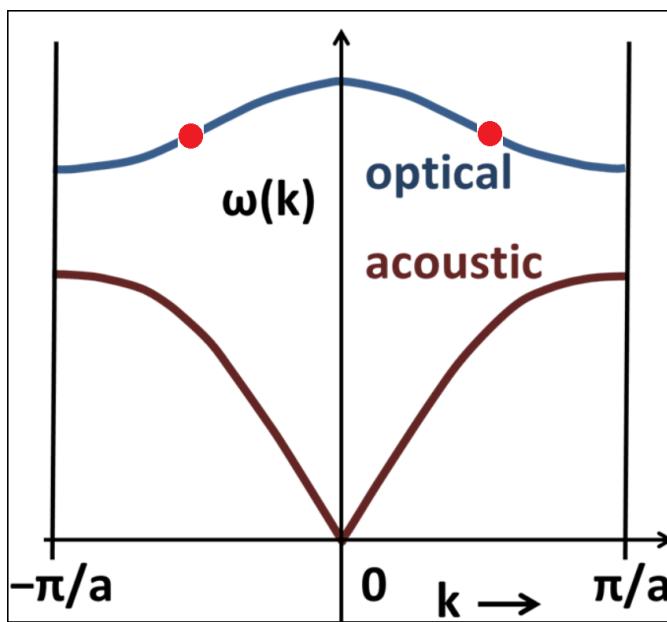
Taka rozbieżność w energii wpływa na kształt powstających pików w widmie ramanowskim. Piki są przesunięte w kierunku mniejszej energii i po stronie mniejszych energii są wydłużone.



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.

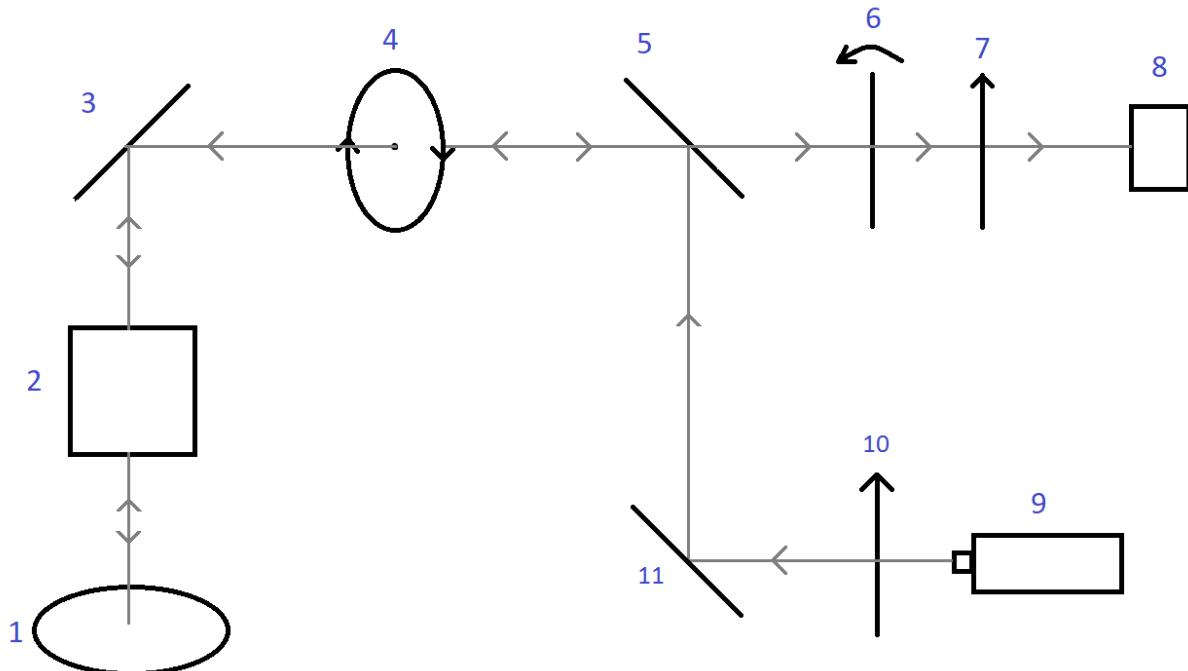


Rysunek 21: Niebieski: pik ramanowski dla niecienkich warstw. Czerwony: pik ramanowski dla cienkich warstw.

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 - HWP³, 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

³HWP 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 pobudzające⁴. 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 *Wire 4.2*.

Zdjęcie i opis sprzętu pomiarowego, razem z oprogramowaniem.

Przy pomiarach powstawały niektóre trudności.

Płytki **GaP** ma wymiary 3mm x 2mm x 1mm. 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.

⁴ Światło emitowane laserem

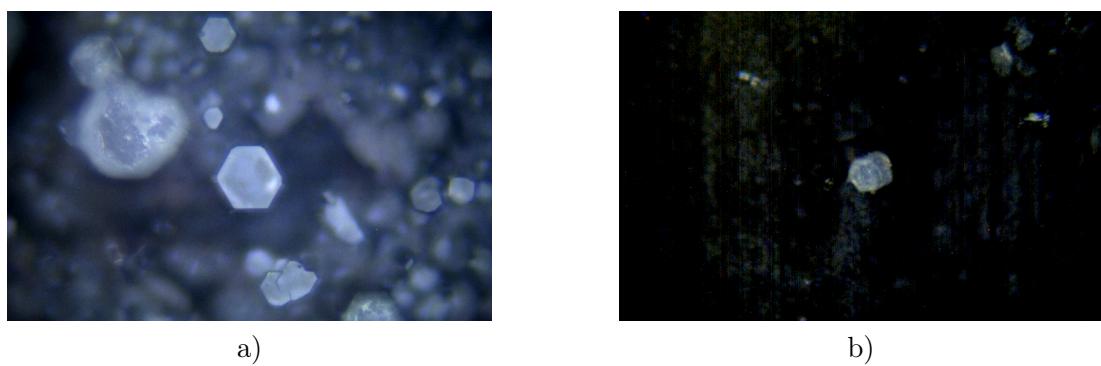
3.2 Technologia wzrostu kryształków

Ga₂S₃ posiada odmienną strukturę krystaliczną od **GaS** – żadna faza krystaliczna siarczku galu(III) nie wykazuje budowy warstwowej. W związku z tym otrzymywanie cienkich warstw **Ga₂S₃** nie jest możliwe w procesie eksfoliacji i wymaga zastosowania innych metod (np. CVD, MBE).

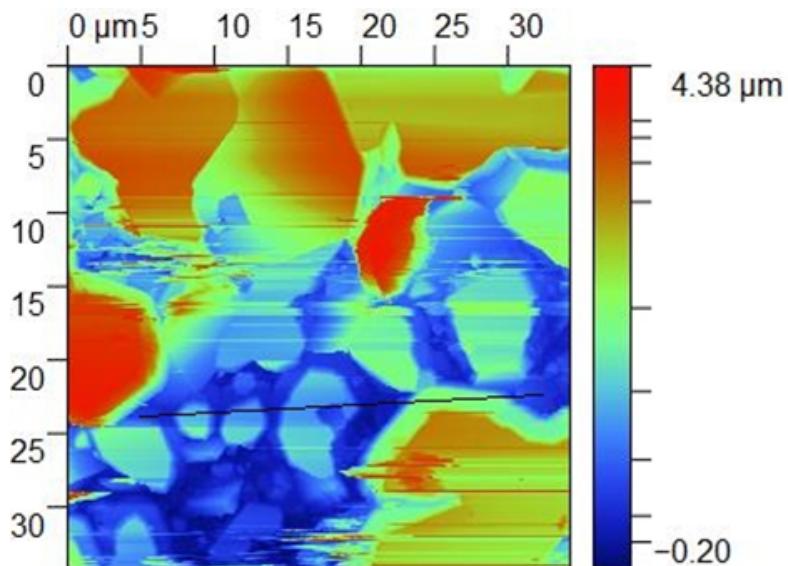
Warstwy **Ga₂S₃** były otrzymywane poprzez reakcję małych ilości par siarki z płytka kryształcznego fosforku galu, które zostały wypolerowane z jednej strony.

W ampule kwarcowej umieszczono krystaliczną płytka **GaP**⁵ oraz 1 mg krystalicznej siarki. Ampułę następnie zamknięto pod próżnią (<1 mbar) i wstawiono do pieca rurowego w taki sposób by płytka była w środku strefy grzejnej, a następnie rozpoczęto ogrzewanie ze wzrostem temperatury 1°/min aż do osiągnięcia temperatury 600C°. Reakcję prowadzono przez 4 dni, po których piec wyłączono i pozostawiono do naturalnego wystygnięcia.

Próbki były robione w ramach współpracy z wydziałem chemicznym w laboratorium wydziału chemicznego Politechniki Warszawskiej.



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

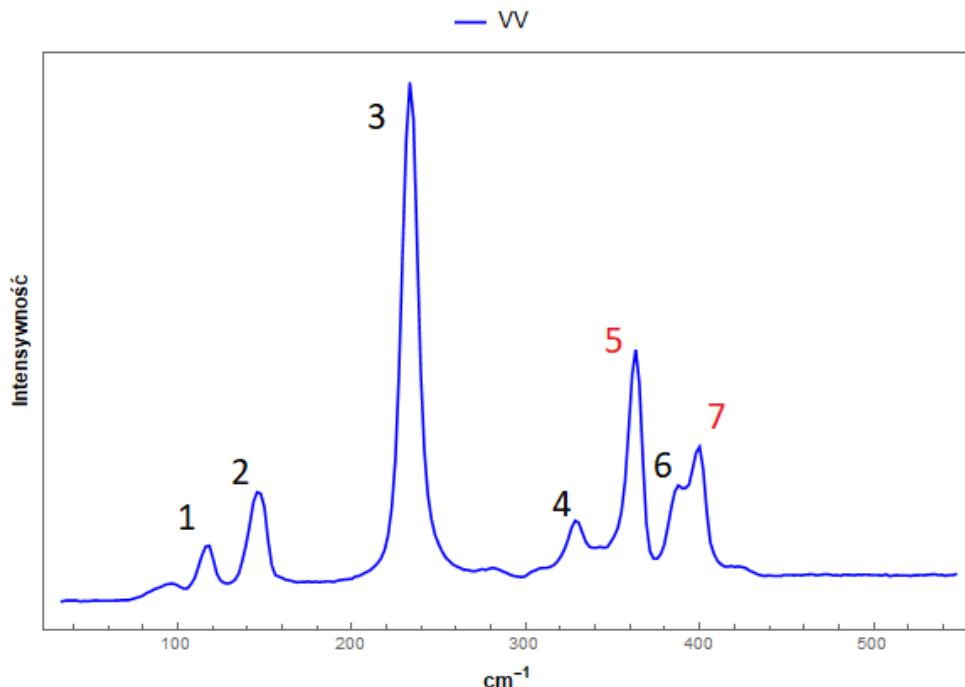


Rysunek 24: Skan typowej powierzchni uzyskanej w procesie syntezy.[36]

⁵Płytki jest mała o wymiarach 5 x 3 x 1 mm.

4 Wyniki badań

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

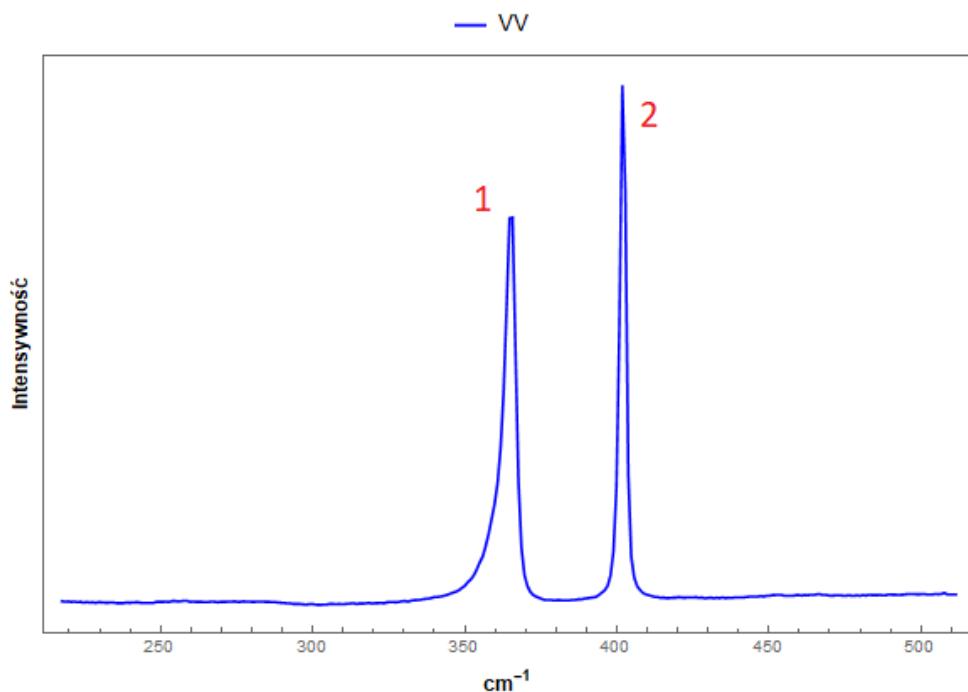


Rysunek 25: Widmo ramanowskie dla **Ga₂S₃/GaP**

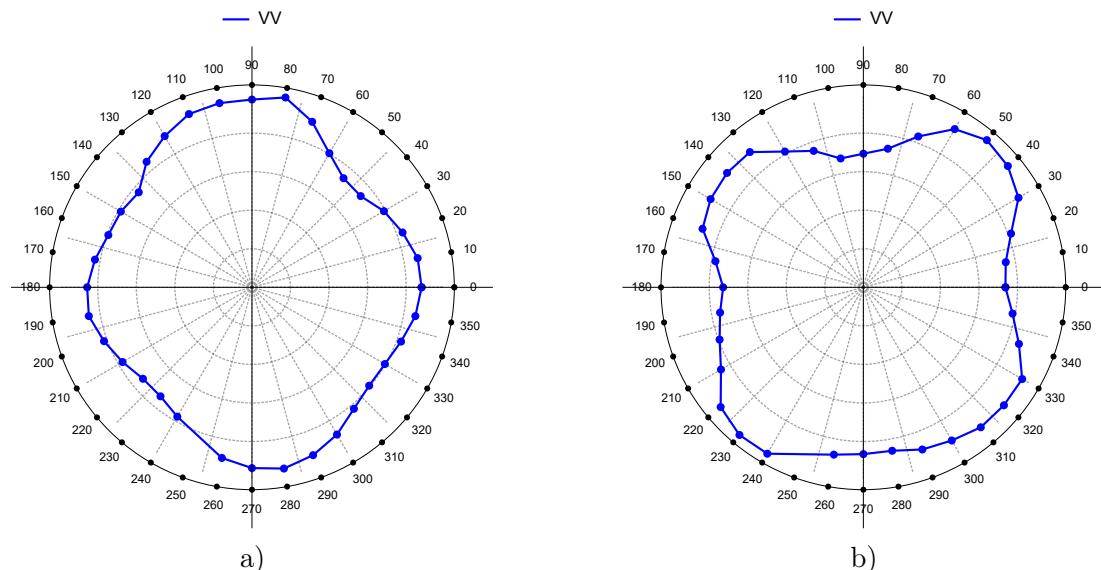
Piki 1,2,3,4,6 odpowiadają widmu ramanowskemu dla **Ga₂S₃**, a piki 5,7 odpowiadają widmu ramanowskemu dla **GaP**. Piki pochodzące z **GaP** znacznie utrudniają analizę pików 4 i 6. A poza tym można przypuszczać, że nie wszystkie piki, odpowiadające **Ga₂S₃** są widoczne z powodu obecności pików o numerach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

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

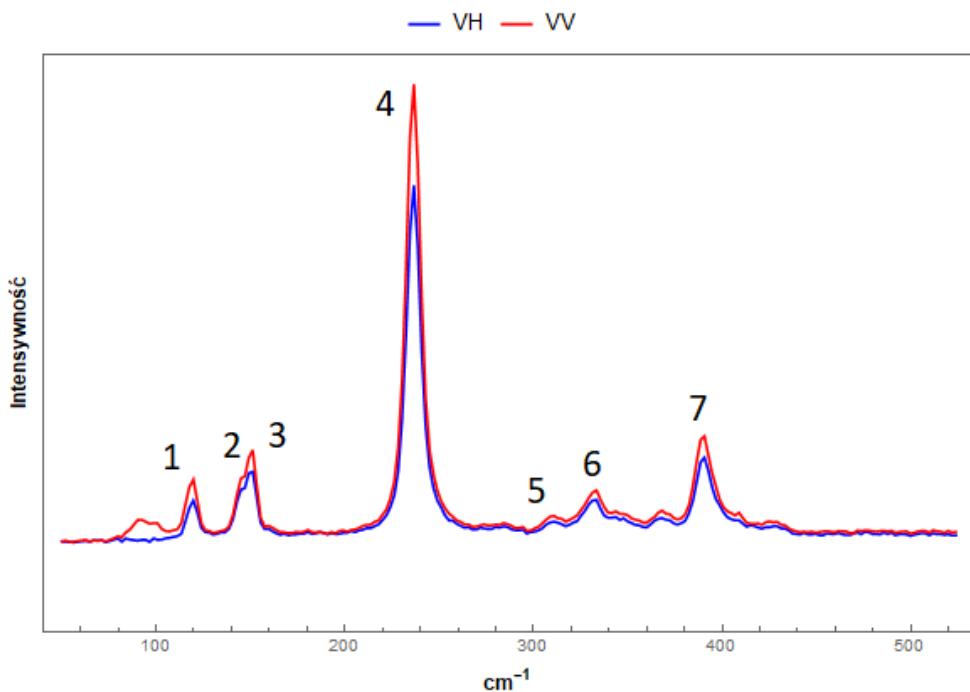


Rysunek 26: Widmo ramanowskie dla **GaP**. Piki 1 odpowiada przeunięciu około 360cm^{-1} , 2 – 400cm^{-1} .



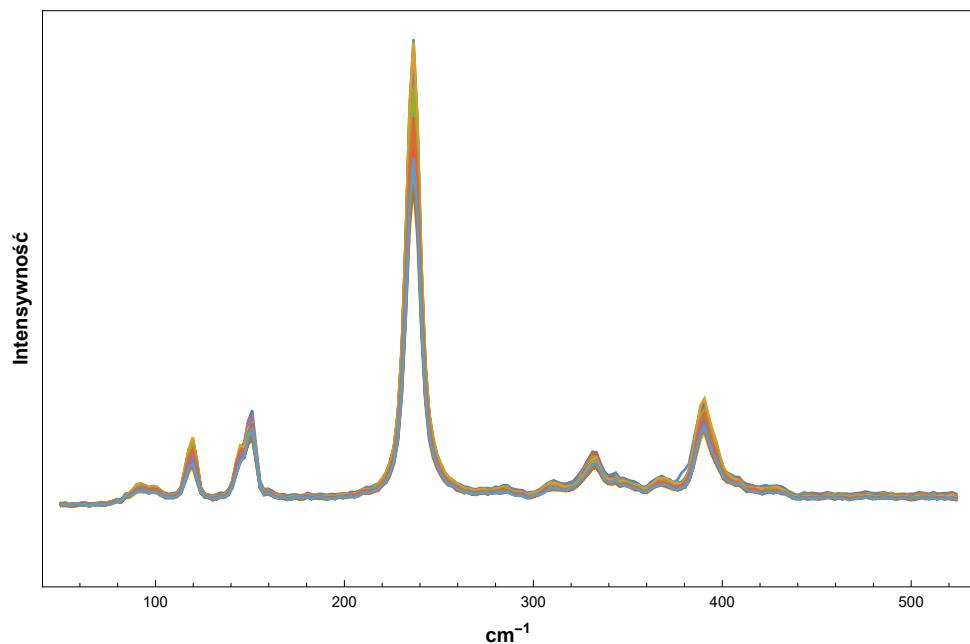
Rysunek 27: Widmo polaryzacyjne dla pików **GaP**. a) Odpowiada piku 1, b) Odpowiada piku 2.

Po zdrapaniu kryształków na szkło zostało uzyskane następujące widmo ramanowskie:

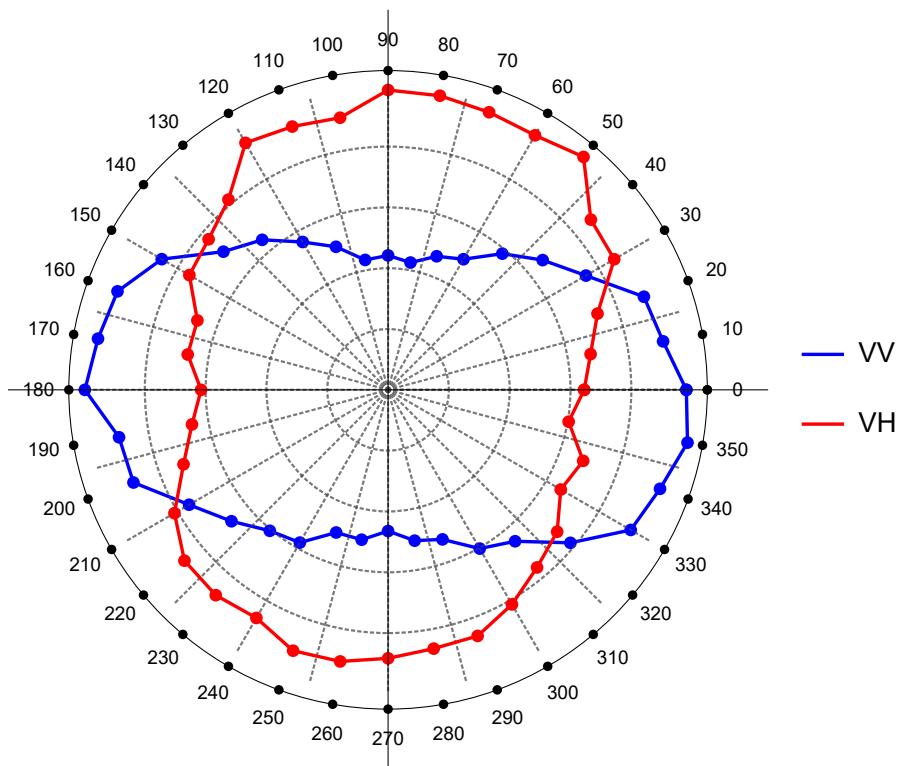


Rysunek 28: Widmo ramanowskie dla Ga_2S_3 bez wpływu GaP dla konfiguracji VV i VH.

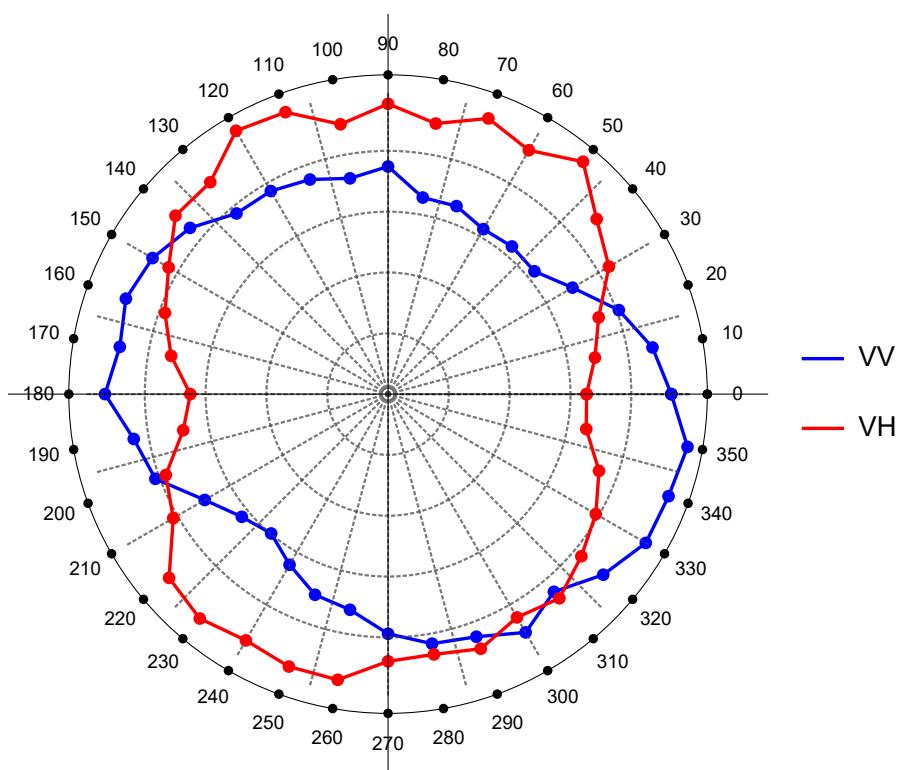
Na powyższym widmie ramanowskim zostały wyróżnione 7 pików. $1 \rightarrow 117\text{cm}^{-1}$, $2 \rightarrow 143\text{cm}^{-1}$, $3 \rightarrow 149\text{cm}^{-1}$, $4 \rightarrow 235\text{cm}^{-1}$, $5 \rightarrow 309\text{cm}^{-1}$, $6 \rightarrow 330\text{cm}^{-1}$, $7 \rightarrow 390\text{cm}^{-1}$.



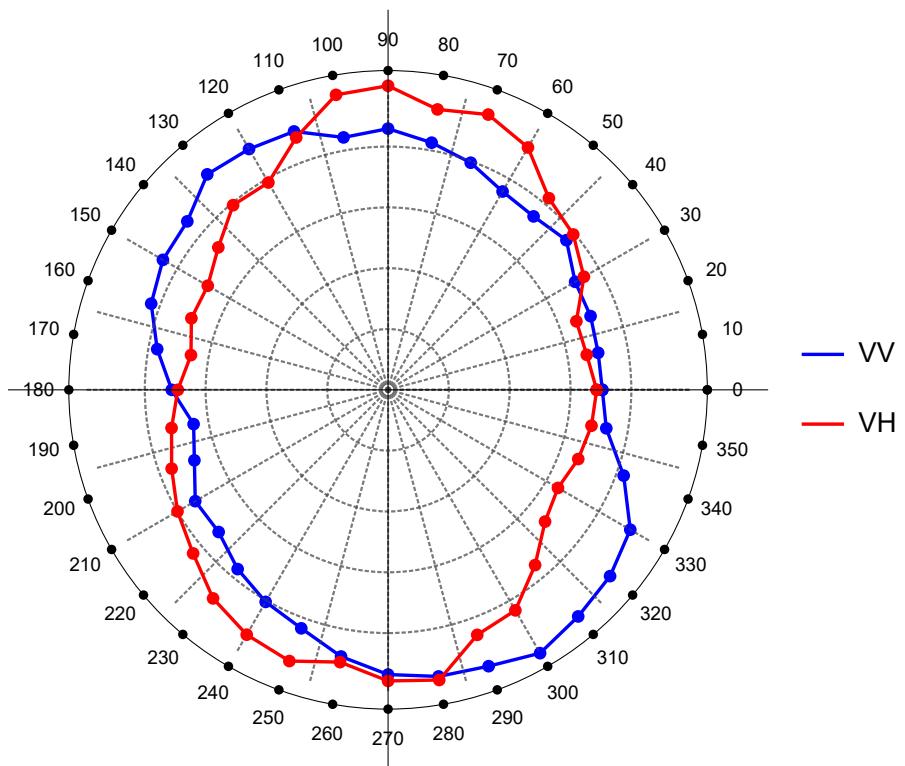
Rysunek 29: Widma ramanowskie dla 36 różnych kątów polaryzacji dla konfiguracji VV.



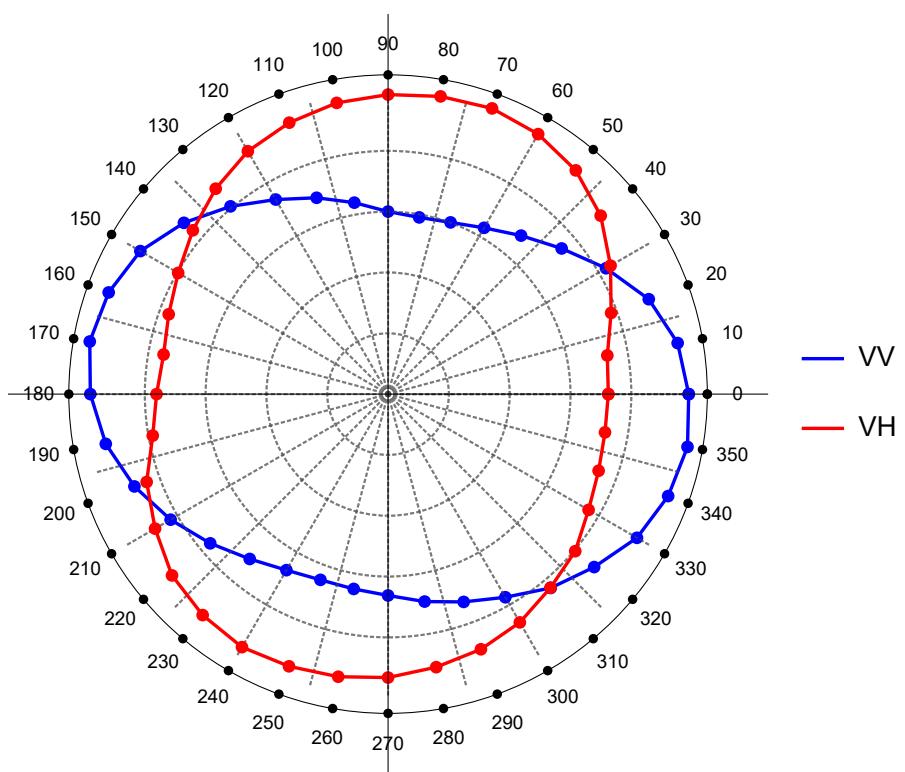
Rysunek 30: Widmo polaryzacyjne dla pik 1 → 117cm^{-1}



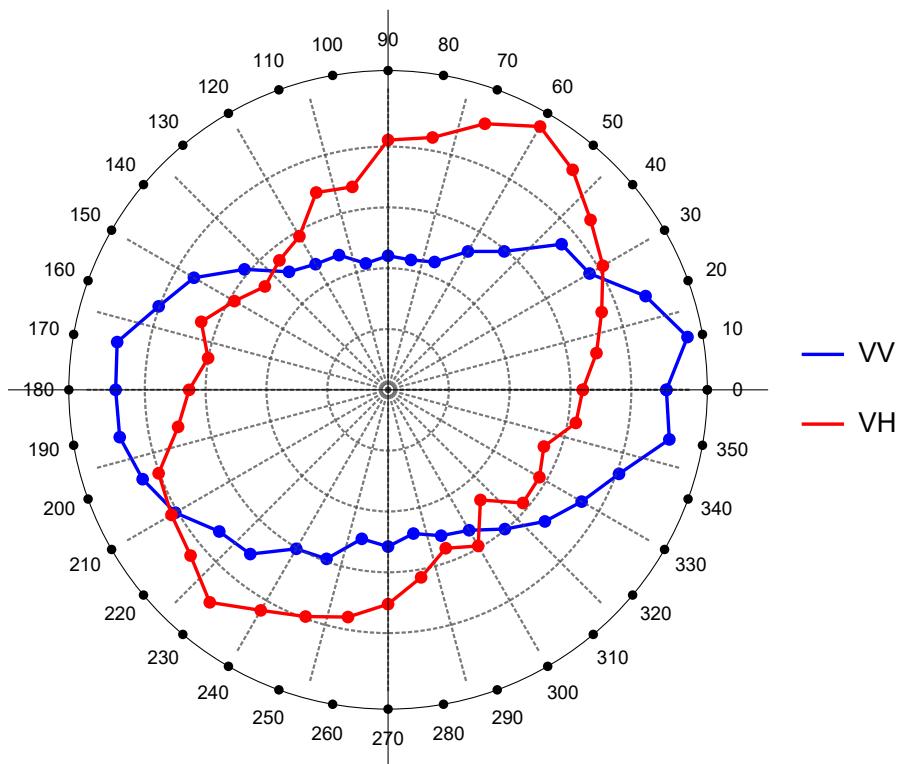
Rysunek 31: Widmo polaryzacyjne dla pik 2 → 143cm^{-1}



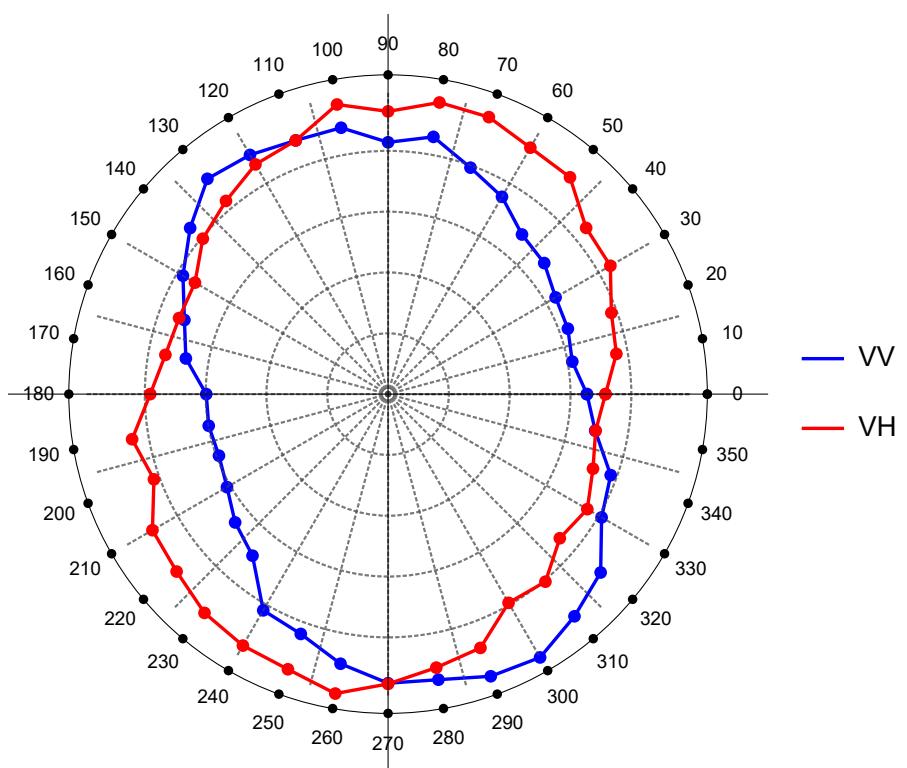
Rysunek 32: Widmo polaryzacyjne dla pika $3 \rightarrow 149\text{cm}^{-1}$



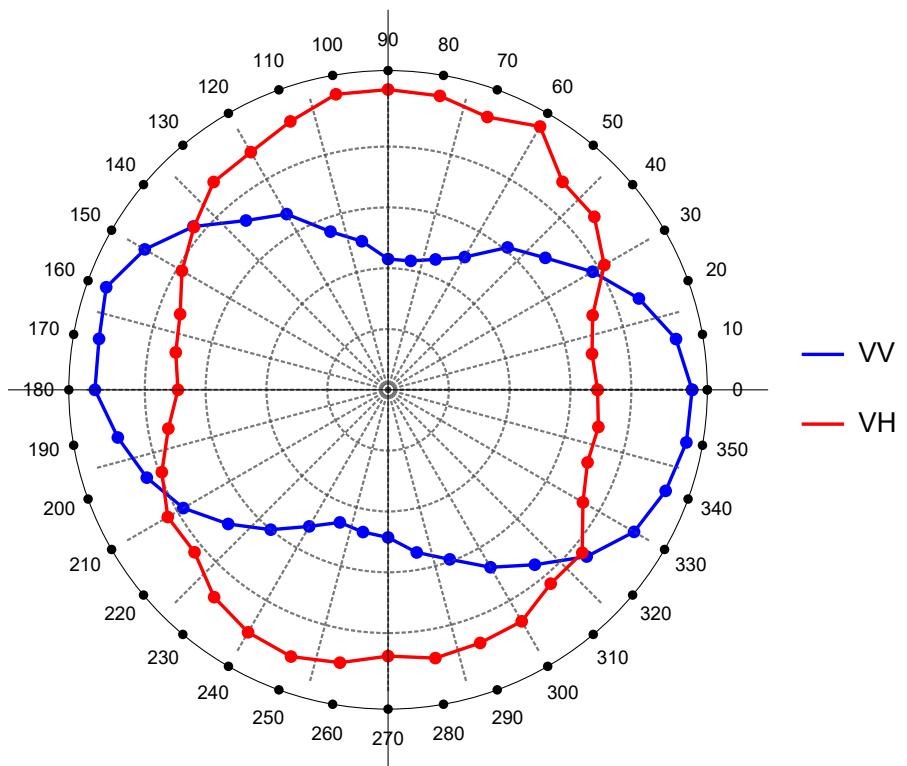
Rysunek 33: Widmo polaryzacyjne dla pika $4 \rightarrow 235\text{cm}^{-1}$



Rysunek 34: Widmo polaryzacyjne dla pika $5 \rightarrow 309\text{cm}^{-1}$



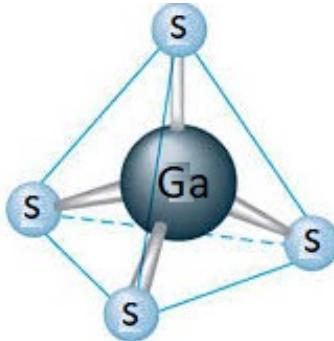
Rysunek 35: Widmo polaryzacyjne dla pika $6 \rightarrow 330\text{cm}^{-1}$



Rysunek 36: Widmo polaryzacyjne dla pika $7 \rightarrow 390\text{cm}^{-1}$

5 Opracowanie wyników

Strukturę Ga_2S_3 można przedstawić w postaci grup [GaS₄]. Siarka jest zlokalizowana na wierzchołkach tetraedru, a gal jest zlokalizowany w środku.



Rysunek 37: Grupa Ga_2S_3 .

Drgania fononów można podzielić na dwie grupy:

- Drgania o niskiej energii. Drgania niskoenergetycznych fononów, dla których przesunięcie pików na widmie polaryzacyjnym jest mniejsze od 200 cm^{-1} . Do tej grupy należą piki o numerach: 1, 2, 3;
- Drgania o wysokiej energii. Drgania wysokoenergetyczne fononów, dla których przesunięcie pików na widmie polaryzacyjnym jest większe od 200 cm^{-1} . Do tej grupy należą piki o numerach 4, 5, 6, 7;

Częstotliwość drgań można przedstawić za pomocą wzoru:

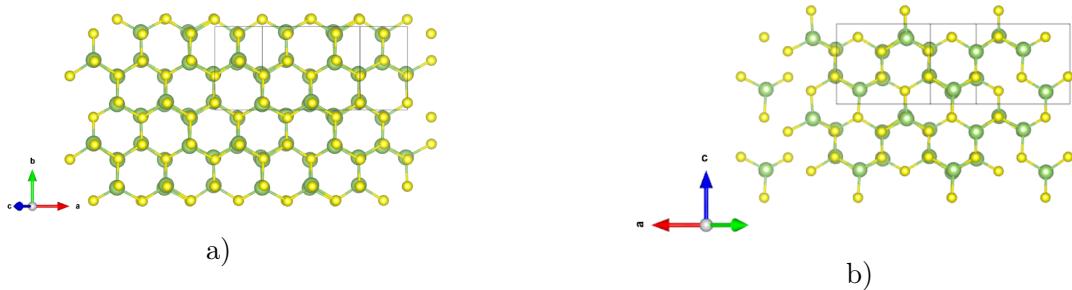
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (23)$$

- ω – częstotliwość drgań;
- k – stała sprężystości, która zależy od siły oddziaływania między drgającym atomami;
- m – masa atomów.

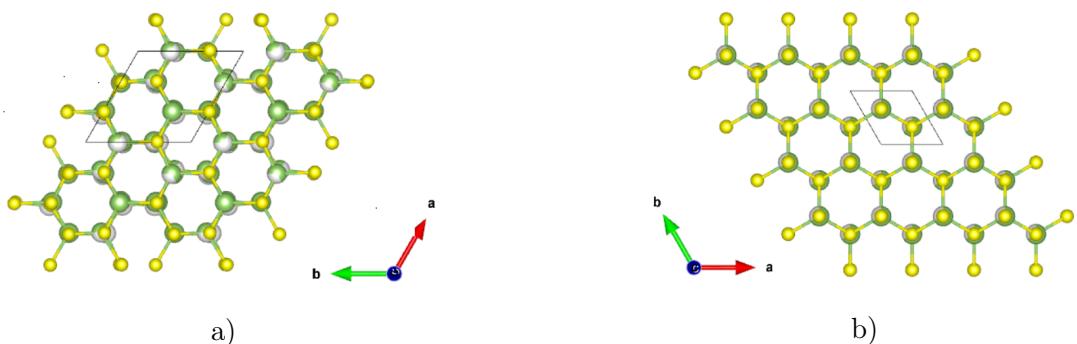
Drgania w ramach jednego tetraedru odpowiadają drganiom o wysokiej energii, dla tego że siły wiązania między cząsteczkami w tym samym tetraedrze są duże. Natomiast drgania między cząsteczkami, które się znajdują w różnych tetraedrach są niskoenergetyczne.

Przed rozpoczęciem pomiaru szukaliśmy pod mikroskopem kryształków który przypomina sześciokąt, bo przy pomiarach kryształu w postaci sześciokąta można określić jego osie krystalograficzne.

Chociaż mamy strukturę jednoskośną, przy określonym kierunku kryształu rośnie w postaci sześciokątów. Niżej zostały przedstawione struktury wygenerowane programem VESTA dla struktur α' - Ga_2S_3 , α - Ga_2S_3 i beta:



Rysunek 38: a) Struktura krystaliczna α' - Ga_2S_3 , grupa przestrzenna Cc. Oś krystalograficzne a i b są prostopadłe i leżą w jednej płaszczyźnie i odpowiadają osiom kartezjańskim x i y. Oś krystalograficzna c jest prostopadła do b i skierowana pod kątem 121° do a i skierowana pod kątem 31° do osi kartezjańskiej z. b) Struktura krystaliczna α' - Ga_2S_3 , grupa przestrzenna Bb. Oś krystalograficzne a i c są prostopadłe i leżą w jednej płaszczyźnie i odpowiadają osiom kartezjańskim x i z. Oś krystalograficzna b jest prostopadła do c i skierowana pod kątem 141° do a, i skierowana pod kątem 51° do osi kartezjańskiej y. Przygotowano używając oprogramowanie VESTA.[5]



Rysunek 39: a) Struktura krystaliczna α - Ga_2S_3 . Oś krystalograficzne a i b są skierowane pod kątem 120° i leżą w jednej płaszczyźnie. Oś krystalograficzna a odpowiada osi kartezjańskiej x, a oś krystalograficzna b jest skierowana pod kątem 30° do osi kartezjańskiej y. Oś krystalograficzna c odpowiada osi kartezjańskiej z i jest prostopadła do płaszczyzny w której znajdują się a i b. b) Struktura krystaliczna β - Ga_2S_3 . Konfiguracja osi jest taka sama jak w a). Przygotowano używając oprogramowanie VESTA.[5]

Parametrem odpowiedzi modułu drgającego na wzbudzenie jest tensor ramanowski, wzór (1). Wektory e_i i e_s dla naszego układu zależą od jednej z dwóch konfiguracji:

- Dla konfiguracji VV wektory mają następującą postać:

$$\begin{aligned} - e_i &= [\cos \alpha, \sin \alpha, 0]; \\ - e_s &= [\cos \alpha, \sin \alpha, 0]. \end{aligned}$$

- Dla konfiguracji VH wektory mają następującą postać:

$$\begin{aligned} - e_i &= [\cos \alpha, \sin \alpha, 0]; \\ - e_s &= [-\sin \alpha, \cos \alpha, 0]. \end{aligned}$$

Tensor dla struktury jednoskośnej jest następujący:

A'(x,y)			A''(z)		
a	d	.	.	.	e
d	b	.	.	.	f
.	.	c	e	f	.

Rysunek 40: Tensory ramanowskie dla struktury jednoskośnej.

Dla pików 1, 4, 7 widmo polaryzacyjne dla VH jest przekręcone o kąt 90° względem VV. Więc tensor ramanowski dla tych pików przedstawia się jedną macierzą. Ponieważ widmo polaryzacyjne VH nie jest przekręcone o 90° dla pozostałych pików, wnioskujemy, że tensor ramanowski dla tych pików jest kombinacją liniową tensorów.

6 Podsumowanie

Dashiell Hammett - Sokół maltański; Poruszyła się niespokojnie na kozetce, a jej oczy wykonały ruch, jakby chciały bezskutecznie uwolnić się od jego wzroku. Wydawała się jakaś mniejsza, bardzo młoda i przygnębiona. Czy policja musi w ogóle o mnie wiedzieć? - spytała. - Wolałabym raczej umrzeć, proszę pana. Nie mogę teraz tego wytłumaczyć, ale czy mógłby pan jakoś tak zrobić, żeby mnie przed nią ochronić, żeby nie musiała odpowiadać na pytania? Nie mogłabym teraz znieść przesłuchania. Wolałabym umrzeć. Potrafi pan? Może - powiedział Spade - ale muszę w takim razie wiedzieć, o co chodzi. Uklęknęła u jego stóp i uniosła ku niemu twarz nad mocno splecionymi dłońmi, twarz bladą, pełną napięcia i wystraszoną. Nie jestem dobrym człowiekiem - wykrzyknęła. - Jestem zła... gorsza, niż mógłby pan sądzić... ale nie jestem zupełnie zła. Proszę na mnie spojrzeć. Pan wie, że nie jestem taka zupełnie zła, prawda? Pan o tym wie. Och, jestem taka samotna i tak się boję, i jeżeli pan mi nie pomoże, to nie pomoże mi nikt. Wiem, że nie mam prawa prosić pana o zaufanie, skoro sama" panu nie ufam. Chociaż ja panu ufam, tylko nie mogę panu nic powiedzieć. Nie mogę powiedzieć teraz. Potem, jak już będę mogła, powiem. Boję się, proszę pana. Boję się panu zaufać. Zresztą źle się wyraziłam. Ufam panu, ale... zaufałam już Floydowi i... nie mam nikogo, nikogo prócz pana. Tylko pan może mi pomóc. Pan powiedział, że może mi pomóc. Gdybym panu nie uwierzyła, uciekłabym dzisiaj zamiast do pana dzwonić. Czyż klęczałabym tak przed panem, gdyby ktoś inny mógł mi pomóc? Wiem, że to nieuczciwe z mojej strony. Ale niech pan będzie wielkoduszny, niech pan nie wymaga ode mnie, żebyem stawiała sprawę uczciwie. Jest pan silny, zaradny, dzielny. Z pewnością może pan poświęcić dla mnie trochę tej siły, zaradności i mąstwa. Niech mi pan pomoże. Niech mi pan pomoże, bo tak bardzo potrzebna mi pomoc i jeśli pan tego nie uczyni, to nie znajdę nikogo, kto to potrafi zrobić, choćbym nie wiem jak szukała. Niech mi pan pomoże. Nie mam prawa prosić pana o pomoc na ślepko, lecz mimo to proszę. Niechaj pan będzie wielkoduszny. Pan może mi pomóc. Niech mi pan pomoże! Spade, który wstrzymywał oddech przez większą część tej przemowy, odetchnął teraz głęboko i rzekł: Niewiele trzeba będzie pani pomocy. Dobra z pani aktorka. Doskonała. Najwięcej podoba mi się wyraz oczu i drżenie głosu, gdy wypowiada pani takie rzeczy, jak: „Niech mi pan pomoże...”

Literatura

1. Cezariusz Jastrzębski, Daniel J. Jastrzebski, Vitali Kozak, Karolina Pietak, Wojciech Gelecki "Synthesis and structural characterization of thin Ga₂S₃ layers on semiconducting GaP substrate".
2. **Ga₂S₃** Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures, 216, 327-328 (2001)
3. Adrian Kamiński, Instytut Fizyki UAM "Spektroskopia Ramana – drgania i widmo rozpraszania"
4. Kacper Grodecki "Spektroskopia ramanowska grafenu"
5. Momma K and Izumi F 2011 J. Appl. Crystallogr. 44 1272-1276
6. Ching-Hwa Ho1, Hsin-Hung Chen "Optically decomposed near-band-edge structure and excitonic transitions in **Ga₂S₃**" Sci. Rep. 4, 6143; DOI:10.1038/srep06143 (2014).
7. H. F. Liu, K. K. Ansah Antwi, N. L. Yakovlev, H. R. Tan, L. T. Ong, S. J. Chua, D. Z. Chi "Synthesis and Phase Evolutions in Layered Structure of **Ga₂S₃** Semiconductor Thin Films on Epiready **GaAs** (111) Substrates" ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 3501-3507
8. Chang-Sun Yoon, F. D. Medina, L. Martinez, Tae-Young Park, Moon-Seog Jin, and Wha-Tek Kim "Blue photoluminescence of α – **Ga₂S₃** and α – **Ga₂S₃** : Fe²⁺ single crystals" Appl. Phys. Lett. 83, 1947 (2003)
9. I. Gulera, M. Isik b, L. Gasanovac, A. Mahammadovc, N. Gasanly "Thermoluminescence in gallium sesquisulfide single crystals: usual and unusual heating rate dependencies" Optik 165 (2018) 132–136
10. K.A. Kokh, Z.M. Huang, J.G. Huang, Y.Q. Gao, B. Uralbekov, J. Panomarev, I.N. Lapin, V.A. Svetlichnyi, G.V. Lanskii, Yu. M. Andreev "Study of **Ga₂S₃** crystals grown from melt and **PbCl₂** flux" Materials Research Bulletin 84 (2016) 462–467
11. Tansir Ahamad and Saad M Alshehri "Green Synthesis and Characterization of Gallium(III) Sulphide **Ga₂S₃** Nanoparticles at Room Temperature" Nano Hybrids Vol. 6 (2014) 37-46
12. I. Carman, D. Rusu, E.R. Ardeleanu, I.Evtodiev "THE Detectors of UV and X radiation based on **Ga₂S₃** and **GaSe** semiconductors intercalated with **Cd**" Vol. 7, No. 1, January - March 2015, p. 27 - 32
13. H. F. Li K. K. Ansah Antw C. S. Chu J. Huang S. J. Chu and D. Z. Chia "Epitaxial Synthesis, Band Offset, and Photoelectrochemical Properties of Cubic **Ga₂S₃** Thin Films on **GaAs** (111) Substrates" ECS Solid State Letters, 3 (11) P131-P135 (2014)
14. Katerina M Othonos, Matthew Zervos, Constantinos Christofides and Andreas Othonos "Ultrafast Spectroscopy and Red Emission from β – **Ga₂O₃**/ β – **Ga₂S₃** Nanowires" Othonos et al. Nanoscale Research Letters (2015) 10:304
15. Ching-Hwa Ho, Min-Han Lin, Yi-Ping Wang, Ying-Sheng Huang "Synthesis of **In₂S₃** and **Ga₂S₃** crystals for oxygen sensing and UV photodetection" Sensors and Actuators A 245 (2016) 119–126
16. S. R. Alharbi, A. F. Qasrawi "Dielectric Dispersion in **Ga₂S₃** Thin Films" Plasmonics (2017) 12:1045–1049

17. A. N. Georgobiani, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev, Kh. B. Ganbarova, and U. F. Kasumov "Photoluminescence and Raman Spectra of $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.05}$ Crystals" Neorganicheskie Materialy, 2010, Vol. 46, No. 10, pp. 1172–1174.
18. I. Pethes, V. Nazabal, R. Chahal, B. Bureau, I. Kaban, S. Belin, P. Jówari "Local motifs in $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ glasses"
19. S. Caramazza A. Collina, E. Stellino, P. Dore, and P. Postorino "Polarization analysis of first- and second-order Raman scattering from MoTe_2 single crystal."
20. Guihua Shang, Mark J. Hampden-Smith and Eileen N. Duesler "Synthesis and characterization of gallium thiocarboxylates as novel single-source precursors to gallium sulfide thin films by aerosol-assisted CVD" Chem. Commun., 1996
21. Mike R. Lazel, Paul O'Brien, David J. Otway, and Jin-Ho Park "Deposition of Thin Films of Gallium Sulfide from a Novel Single-Source Precursor, $\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMeHex})_3$, by Low-Pressure Metal-Organic Chemical Vapor Deposition" Chem. Mater. 1999, 11, 3430-3432
22. V.P. Mushjnskii, L.I. Palaki, and V.V. Chebotaru "Optical Absorption $\alpha - \text{Ga}_2\text{S}_3$ Single Crystals" phys. stat. sol. (b) 83, K149 (1977)
23. A. Tomas, M. Guymon, M.P. Pardo, M. Guittard, and J. Flahau "X-Ray Diffraction and Electron Microscopy Studies of α - and β - Ga_2S_3 " phys. stat. sol. (a) 107, 775 (1988)
24. Huseyin Ertap, Tarik Baydar, Mustafa Yuksek, Mevlut Karabulut "Structural and optical properties of gallium sulfide thin film" Turk J Phys (2016) 40: 297-303
25. Zhiming Huang, J.-G. Huang, K.A. Kokh,c, V.A. Svetlichnyi, A.V. Shabalina, Yu.M. Andreev, and G.V. Lanskii. " Ga_2S_3 - optical properties and perspectives for THz applications"
26. Racoveț O., Evtodiev I., Caraman Iu., Rotaru I, Lazăr G. "Optical Properties of Compounds with submicron points obtained through Ga_2S_3 intercalation with Cd " Procese, modele, experimente, nr. 2, 2012
27. Andrew R. Barron "Chalcogenides of Aluminum, Gallium, and Indium" OpenStax-CNX module: m33044
28. J. Thorstensen, K. H. Haugholt, A. Ferber, K. A. H. Bakke, J. Tschudi "Low-cost resonant cavity Raman gas probe for multi-gas detection" J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public. 9, 14054 (2014)
29. C.Y. Jones J.C. Bryan, K. Kirschbaum and J. G. Edwards "Refinement of the crystal structure of digallium trisulfide, Ga_2S_3 " Z. Kristallogr. NCS 216 (2001) 327-328
30. Christian Kranert, Chris Sturm, Rüdiger Schmidt-Grund and Marius Grundmann "Raman tensor elements of β - Ga_2O_3 " Scientific Reports | 6:35964 | DOI: 10.1038/srep35964
31. Tao Haizheng, Zhao Xuijian, Jing Chengbin, Yang Hui, Mao Shun "Raman scattering studies of the $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{CsCl}$ Solid State Communications 133 (2005) 327-332.
32. R. Rao, H. Chandrasekaran, S. Gubbala, M.K. Sunkara, C. Daraio, S. Jin, and A.M. Rao "Synthesis of Low-Melting Metal Oxide and Sulfide Nanowires and Nanobelts." Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 35, No. 5, 2006
33. E.M. Marmolejo, E. Granado, O.L. Alves, C.L. Cesar, L.C. Barbosa "Spectroscopy and thermal properties of Ga_2S_3 based glasses" Journal of Non-Crystalline Solids 247 (1999) 189-195

34. Katerina M Othonos, Matthew Zervos, Constantinos Christofides and Andreas Othonos "Ultrafast Spectroscopy and Red Emission from β – $\text{Ga}_2\text{O}_3/\beta$ – Ga_2S_3 Nanowires" Othonos et al. Nanoscale Research Letters (2015) 10:304
35. Eman O. Nazzal, A. F. Qasrawi, S. R. Alharbi "Engineering the Optical and Dielectric Properties of the $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{In}/\text{Ga}_2\text{S}_3$ Nanosandwiches via Indium Layer Thickness"
36. Jastrzębski Daniel, Praca inżynierska, Wydział Chemii Politechniki Warszawskiej, promotor prof. dr hab. inż. Sławomir Podsiadło