



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

Spis treści

1	Właściwości	2
1.1	Siarczek galu(II)	2
1.2	Siarczek galu(III)	3
2	Rozpraszanie Ramanowskie	5
2.1	Czym jest spektroskopia ramanowska	5
2.2	Wgląd matematyczny	5
2.3	Rodzaje pasm obserwowanych w widmie Ramana	6
2.4	Czynniki warunkujące zaistnienie zjawiska	7
2.4.1	Idealny dipol	7
2.4.2	Realny dipol	8
2.5	Przykładowe widma ramanowskie	9
3	Rozpraszanie Ramanowskie w cienkich warstwach	10
3.1	Fonony w materiale	10
3.2	Co można odczytać z widma Ramanowskiego	12
3.3	Piki ramanowskie w cienkich warstwach	13
3.4	Rozpraszanie dwufononowe	14
3.5	Dane dla pików ramanowskich GaP Ga ₂ S ₃	15
3.6	przyrząd pomiarowy, rysunek, opis	15
4	Przygotowanie próbek do badań	16
5	Wyniki badań	17
6	Opracowanie wyników	18
7	Podsumowanie	19
	Bibliografia	20

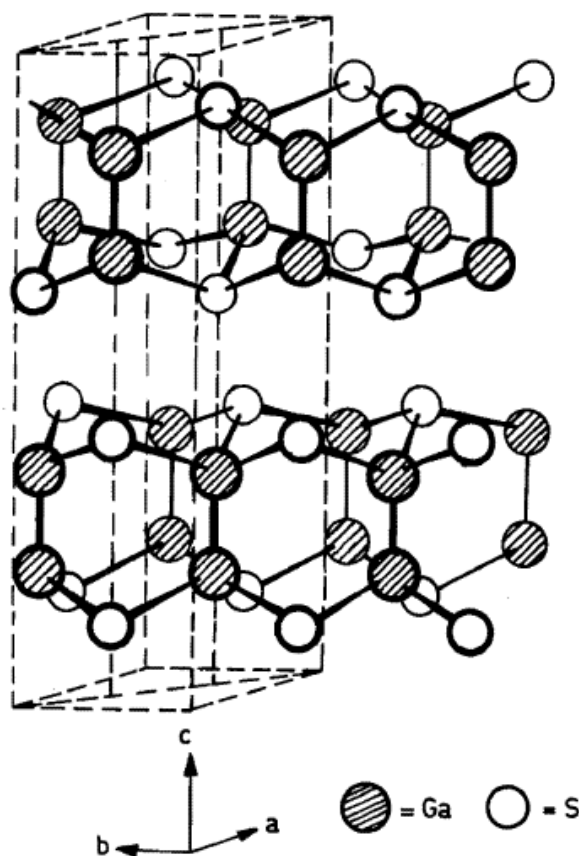
1 Właściwości

Siarczek galu występuje w dwóch postaciach:

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

1.1 Siarczek galu(II)

GaS tworzy bezbarwne lub żółte kryształki układu heksagonalnego, grupa przestrzenna **P 6₃/mmc**. 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 wzdłuż 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 wewnątrzwarstwowych. **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].

1.2 Siarczek galu(III)

Ga₂S₃ jest członkiem III-VI grupy związków chemicznych (III : In Ga VI : S, Se, Te), które mogą posiadać szeroką przerwę energetyczną. Nieścisłość pomiędzy atomami III i VI grupy zwykle powoduje, że związek III-VI ma różne stechiometrie, zróżnicowane fazy krystaliczne i różne formy sieci krystalicznej. Jest to półprzewodnik z prostą przerwą energetyczną 2-2.4 eV, i skośną przerwą energetyczną 2.5 - 3.4 eV. Takie rozbieżne wartości wynikają z niepewności co do jakości kryształu i braku wiedzy struktury Ga₂S₃.

Materiał **Ga₂S₃** może występować w kilku fazach atomy w których tworzą układy: jednoskośny, heksagonalny, regularny. Może posiadać wadliwą strukturę blendy cynkowej w której $\frac{1}{3}$ miejsc kationowych są puste. [001-Ga₂S₃-srep06143]

Faza jednoskośna: $a = 1.114$, $b = 0.641$, $c = 0.703$ nm, $\beta = 121.22^\circ$. [004-Ga₂S₃-281 - Optik Ga₂S₃ 8]

Znane trzy odmiany **Ga₂S₃**:

1) Niskotemperaturowa. Kryształki białego koloru. Układ kubiczny grupa przestrzenna **F $\bar{4}3m$** .
2) (faza β) Po podgrzaniu do 550-600°C przekształca się w żółtawą modyfikację, która tworzy sześciokątną nieuporządkowaną strukturę (typu ZnS(Blendy cynkowej) lub wurcytu). Grupa przestrzenna **P63mc**

3) W temperaturze 1020°C tworzą się pomarańczowo-żółte kryształy układu jednoskośnego.

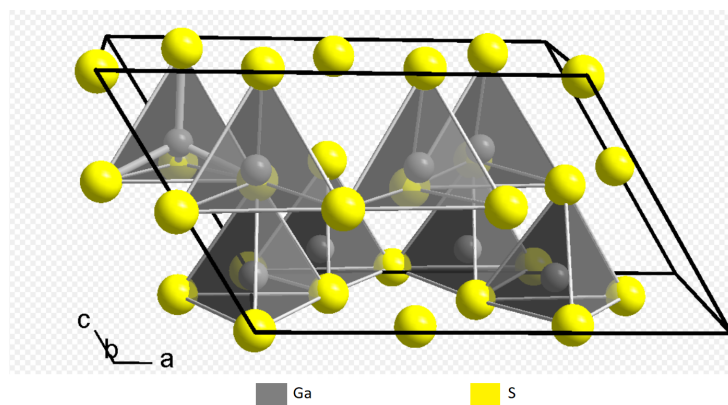
Struktura wszystkich faz jest podobna i to jest struktura blendy cynkowej z luką galową na co trzeciej pozycji. Siarka zajmuje pozycje prawie idealnie sześciokątnego opakowania i różne uporządkowanie w podsięci kationowej powoduje polimorfizm. [005-Ga₂S₃-1-s2.0-S0025540816307498-main]

Ga₂S₃ tworzy jasnożółte kryształki układu jednoskośnego, grupa przestrzenna **F $\bar{4}3m$** .



Rysunek 2: Kryształki siarczku galu(III). Po lewej stronie **Ga₂S₃** wytworzony metodą Bridgmana. Po prawej **Ga₂S₃** wytworzony metodą flux-melt.[3]

Ze względu na budowę warstwową jest rozważany jako perspektywiczny materiał do zastosowań w nanoelektronice i fotonice oraz do generacji sygnałów THz. Kryształy **Ga₂S₃** mają również wysoką foto-wrażliwość i silną reakcję luminescencji. Dodatkową jego zaletą jest silna anizotropia optyczna i jest rozważany jako materiał nieliniowy do generacji drugiej harmonicznej (SHG) w zakresie średniej podczerwieni.



Rysunek 3: Struktura krystaliczna Ga_2S_3 . [2]

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 cząsteczki, wiązaniach międzyatomowych, które ją tworzą, a także o ich polaryzowalności. Pozwala to przewidzieć reaktywność chemiczną i przebieg reakcji chemicznych.

2.2 Wgląd matematyczny

Jeżeli światło o natężeniu

$$E = E_m \cos(2\pi f_p t) \quad (1)$$

- 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 cząsteczce moment dipolowy.

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

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:

$$r - r_0 = r_m \cos(2\pi f_{osc} t) \quad (3)$$

- 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:

$$\alpha(r) = \alpha(r_0) + \frac{d\alpha}{dr}(r - r_0) + \frac{d^2\alpha}{dr^2}(r - r_0)^2 + \dots + \frac{d^n\alpha}{dr^n}(r - r_0)^n \quad (4)$$

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

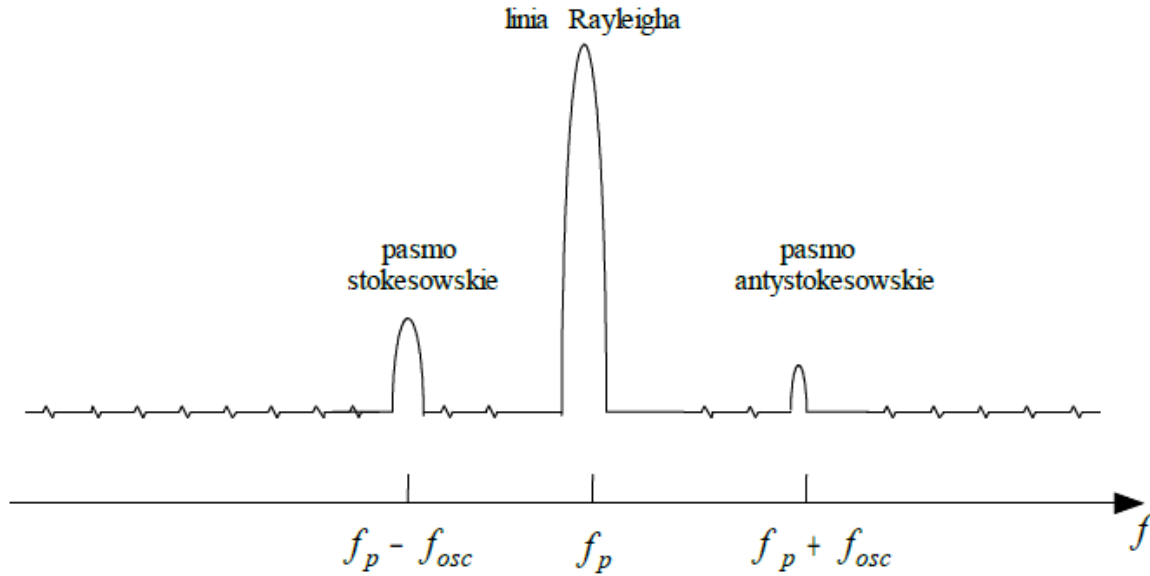
Uwzględniając wzory (1),(2),(3) możemy przedstawić moment dipolowy cząsteczki w następujący sposób:

$$p(t) = \alpha E = \left\{ \alpha(r_0) + \frac{d\alpha}{dr} r_m \cos(2\pi f_{osc} t) \right\} E_m \cos(2\pi f_p t) \quad (5)$$

Możemy przekształcić powyższe równanie po zastosowaniu wzoru na iloczyn cosinusów:

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

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 4: Schemat widma ramanowskiego.[4]

2.3 Rodzaje pasm obserwowanych w widmie Ramana

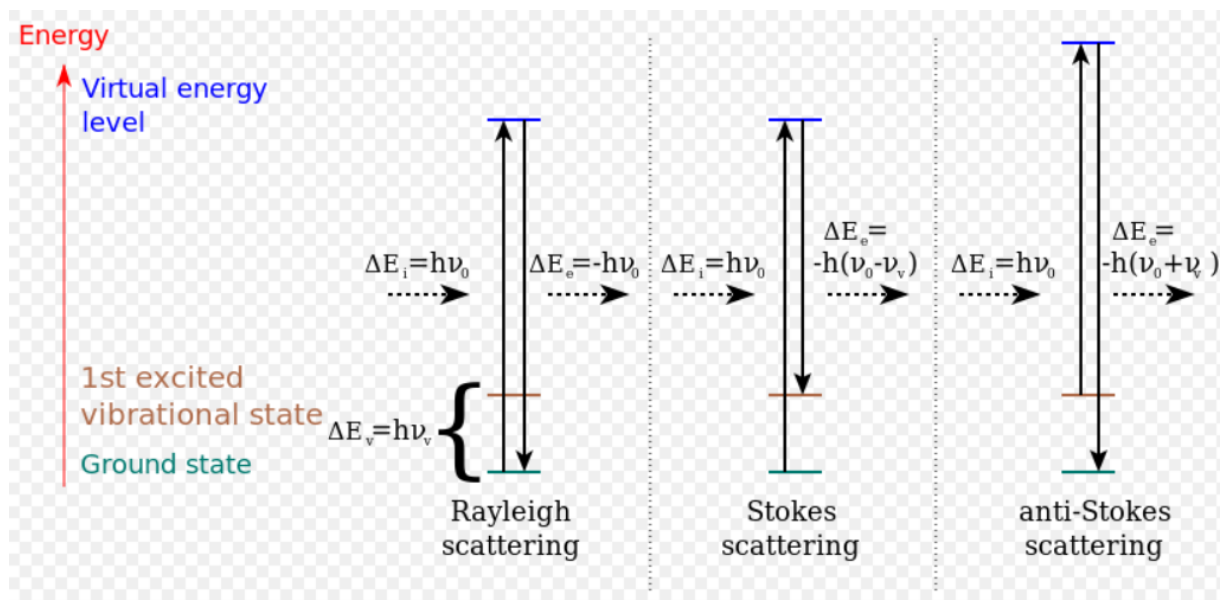
W widmie Ramana są obserwowane trzy rodzaje pasm:

- Pasma Rayleigha;
- Pasma stokesowskie;
- Pasma antystokesowskie.

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

Pasma stokesowskie - gdy cząsteczka po oddziaływaniu z promieniowaniem przenosi się na wyższy poziom oscylacyjny i rozproszony foton ma energię mniejszą o różnicę energii poziomów oscylacyjnych $h\nu$.

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



Rysunek 5: 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

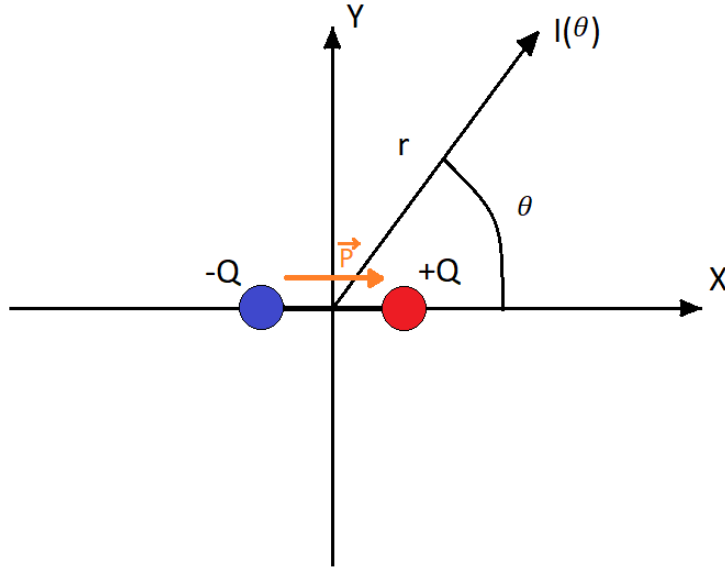
Przykładem takiego dipola może być układ składający się z spoczynkowego ładunku dodatniego $+Q$ i ładunku ujemnego $-Q$, harmonicznie oscylującego wzdłuż kierunku \vec{P} z częstotliwością ω .

$$p = p_0 \cos(\omega t) \quad (7)$$

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

Wynika stąd, że natężenie promieniowania dipolowego wynosi:

$$I \sim \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \quad (8)$$

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

2.4.2 Realny dipol

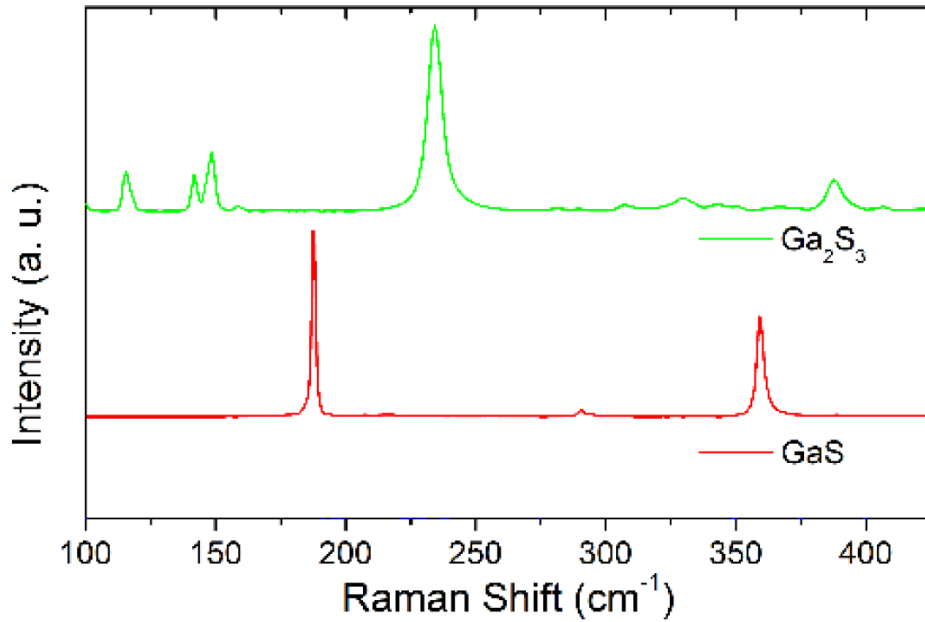
Warunkiem zaistnienia zjawiska Ramana są zmiany polaryzowalności cząsteczki w trakcie danego drgania. Polaryzowalność jest wielkością, którą można wyrazić za pomocą tensora, który jest układem 9 współczynników:

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \quad (9)$$

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

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

Energia fotonu wynosi:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\frac{1}{\lambda} \quad (10)$$

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

Czyli odwrotność długości jest proporcjonalna do energii:

$$\lambda^{-1} \sim E \quad (11)$$

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

$$\frac{1}{\lambda} = \left| \frac{1}{\lambda_{Laser}} - \frac{1}{\lambda_{stok}} \right| \quad (12)$$

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

3 Rozpraszanie Ramanowskie w ciękich warstwach

3.1 Fonony w materiale

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

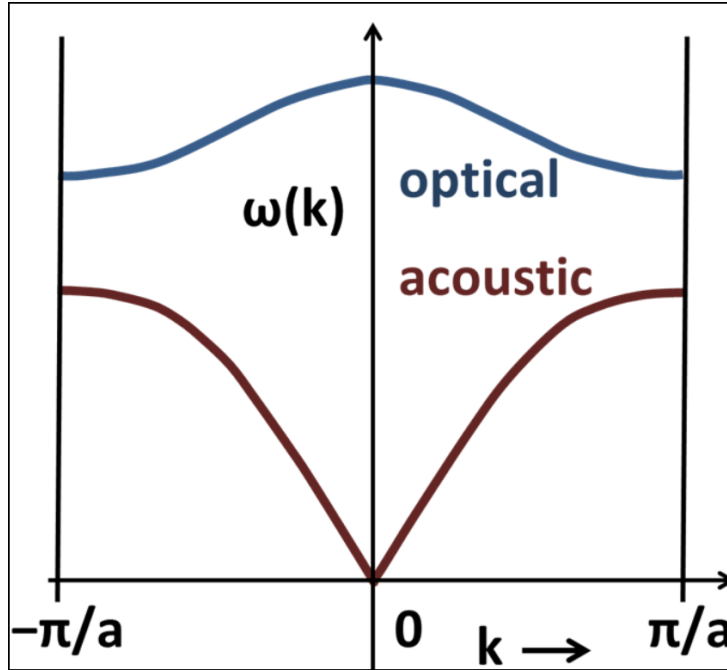
- Fonony akustyczne. Powstają w wyniku drgań jednego rodzaju atomów.
- Fonony optyczne. Powstają w wyniku drgań różnego rodzaju atomów.

Podział fononów jest uzależniony od kształtu relacji dyspersji w pobliżu $k=0$.
Fonony akustyczne wykazują zależność:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega(k) = 0 \quad (13)$$

natomiast fonony optyczne:

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



Rysunek 8: 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:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega_{\text{fonon}} \quad (15)$$

- ω_i - częstotliwość fotonu padającego;
- ω_s - częstotliwość fotonu rozproszonego;

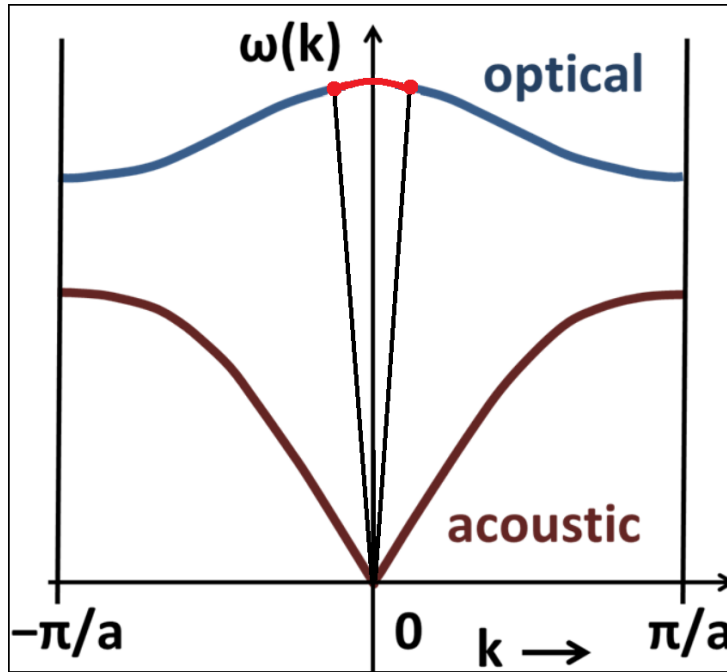
- Ω_{fonon} - częstotliwość fononu;
- \hbar - stała Plancka.

Prawo zachowania pędu:

$$\hbar \mathbf{k}_i = \hbar \mathbf{k}_s \pm \hbar \mathbf{K}_{fonon} \quad (16)$$

- 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 9: 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:

$$\sim \exp^{-\frac{E}{kT}} \quad (17)$$

- E - energia stanu energetycznego;

- k - stała Boltzmanna;
- T - temperatura w Kelwinach.

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

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

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

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

$$\sim \exp^{-\frac{E}{kT}} = \exp^{-\frac{0.065}{0.025}} \approx 0.07 \quad (19)$$

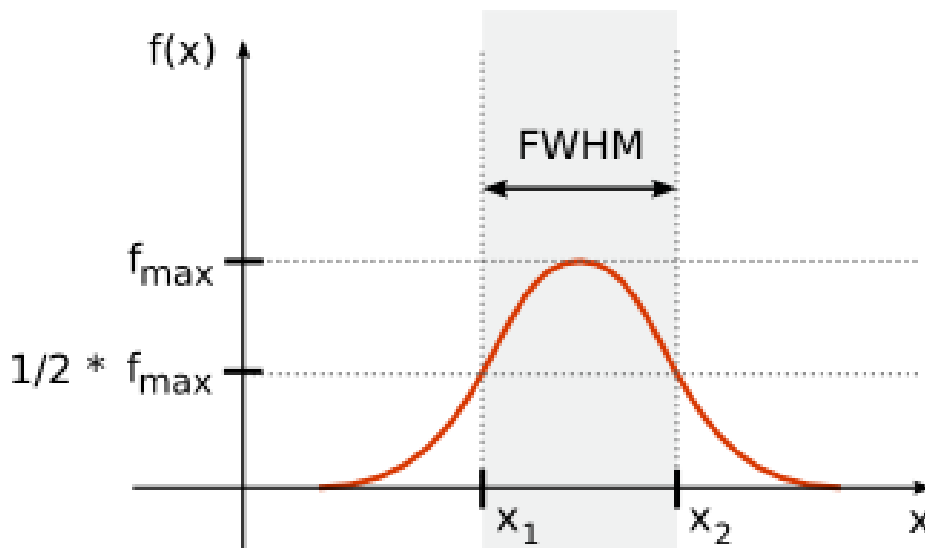
Czyli intensywność widma antystokesowskiego wynosi 7% widma stokesowskiego.

3.2 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:

$$\Gamma \sim \frac{1}{\tau} \quad (20)$$

gdzie τ - czas życia fononu.



Rysunek 10: Szerokość połówkowa pików $FWHM$ - z angielskiego *Full Width at Half Maximum*.

Szerokość połówkowa zależy od:

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

Na podstawie szerokości pików 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 ingerencji do badanego materiału.

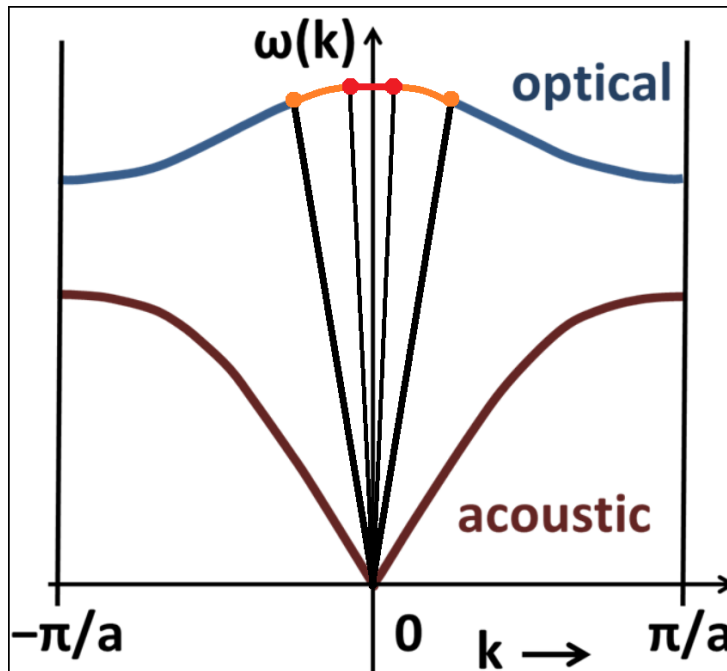
3.3 Piki ramanowskie w cienkich warstwach

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

$$\Delta p_{fon} \Delta d \geq \frac{\hbar}{2} \quad (21)$$

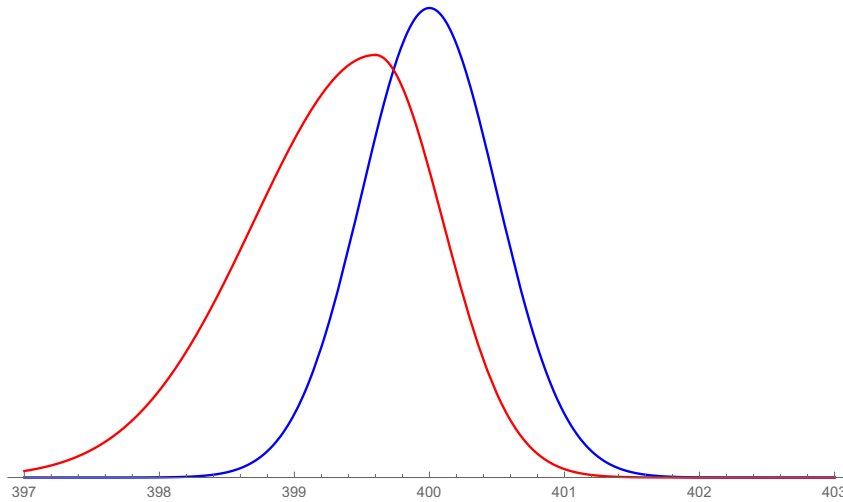
- Δp_{fon} - niepewność pomiaru pędu fononu;
- Δd - niepewność pomiaru położenia fononu

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 11: Krzywe dyspersyjne z zaznaczonym obszarem pokazującym które fonony uczestniczą w rozpraszaniu ramanowskim w cienkich warstwach.

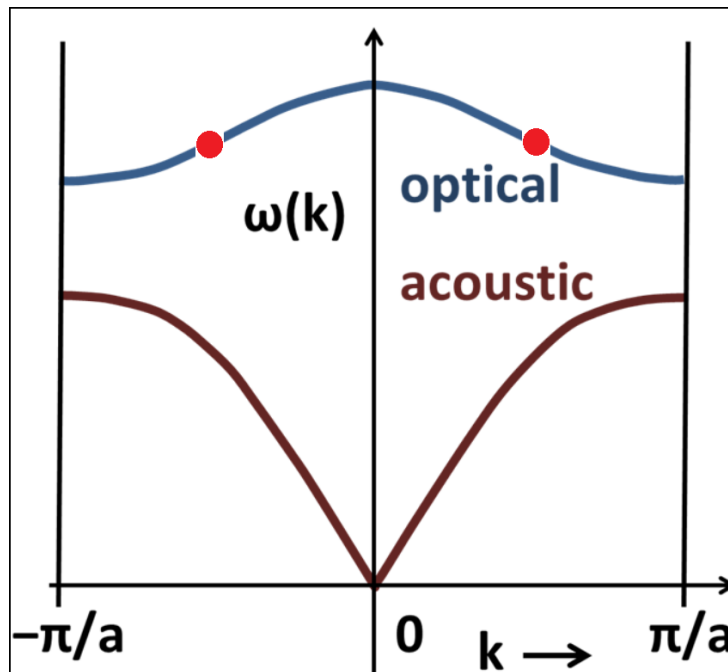
Taka rozbieżność w energii wpływa na kształt powstających pików w widmie ramanowskim. Piki są przesunięte w kierunku mniejszej energii i w stronie mniejszych energii są wydłużone.



Rysunek 12: Niebieski: pik ramanowski dla niecieńkich warstw. Czerwony: pik ramanowski dla cienkich warstw.

3.4 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 13: Niebieski: pik ramanowski dla niecieńkich 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.

3.5 Dane dla pików ramanowskich GaP Ga₂S₃

3.6 przyrząd pomiarowy, rysunek, opis

4 Przygotowanie próbek do badań

5 Wyniki badań

6 Opracowanie wyników

7 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