



Wydział
Fizyki

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Rozpraszanie ramanowskie w próbkach objętościowych i cienkich warstwach Ga_2S_3

Autor: Vitali Kozak

Promotor: dr inż. Cezariusz Jastrzębski





Plan prezentacji

- Materiał Ga_2S_3
- Zastosowanie
- Teoria
- Dotychczas uzyskane wyniki



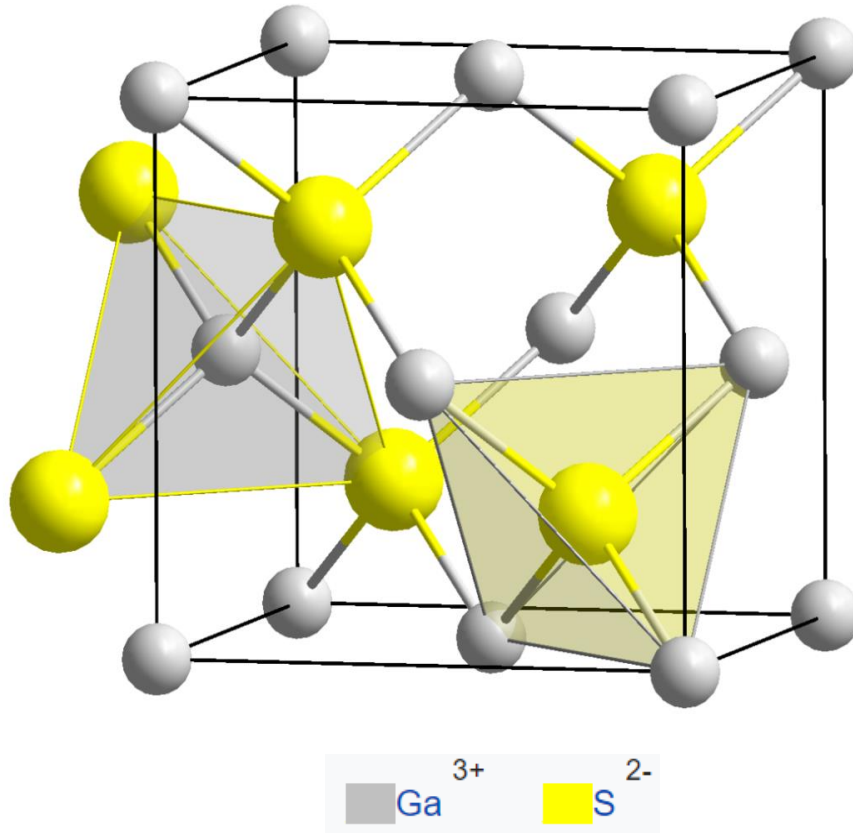
jest materiałem półprzewodnikowym o stosunkowo szerokiej (2.8eV) i prostej przerwie energetycznej

Związek występuje w dwóch postaciach:

- $\alpha - \text{Ga}_2\text{S}_3$ - niskotemperaturowa
- $\beta - \text{Ga}_2\text{S}_3$ - wysokotemperaturowa

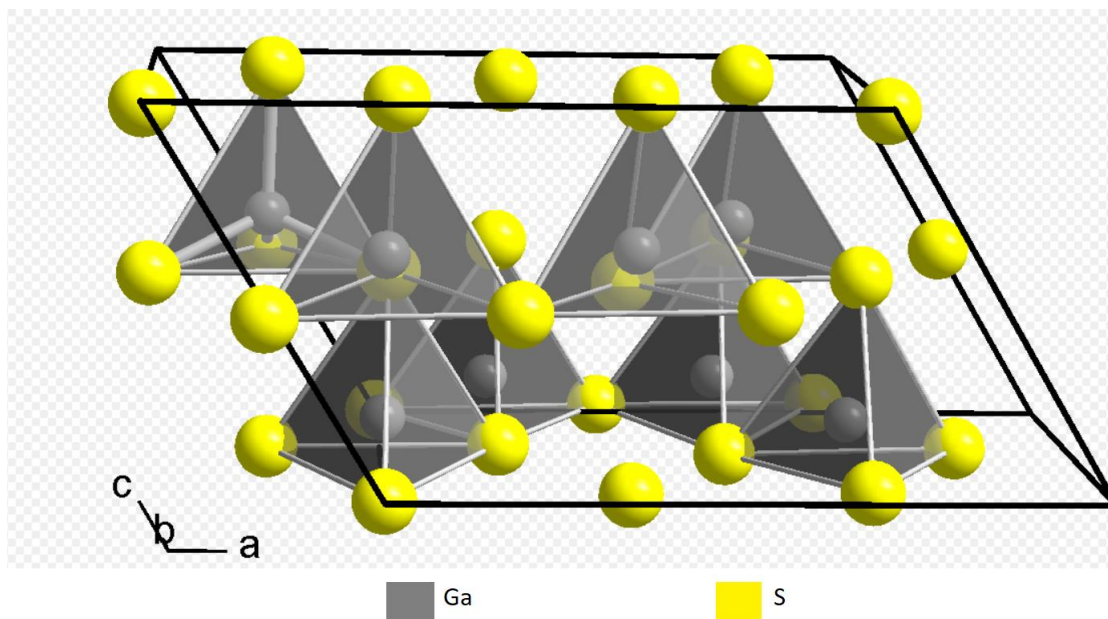
$\alpha - \text{Ga}_2\text{S}_3$

- Niskotemperaturowa odmiana Ga_2S_3
- Struktura blendy cynkowej (sfalerytu)



$\beta - \text{Ga}_2\text{S}_3$

- Wysokotemperaturowa odmiana Ga_2S_3
- Struktura wurcytu



Materiał Ga_2S_3



Kryształy Ga_2S_3 wychodowane metodą
Bridgmana





Zastosowania

- Ze względu na budowę warstwową jest rozważany jako perspektywiczny materiał do zastosowań w nanoelektronice i fotonice oraz do generacji sygnałów THz.
- Jest rozważany jako materiał nieliniowy do generacji drugiej harmonicznej (SHG) w zakresie średnie podczerwieni



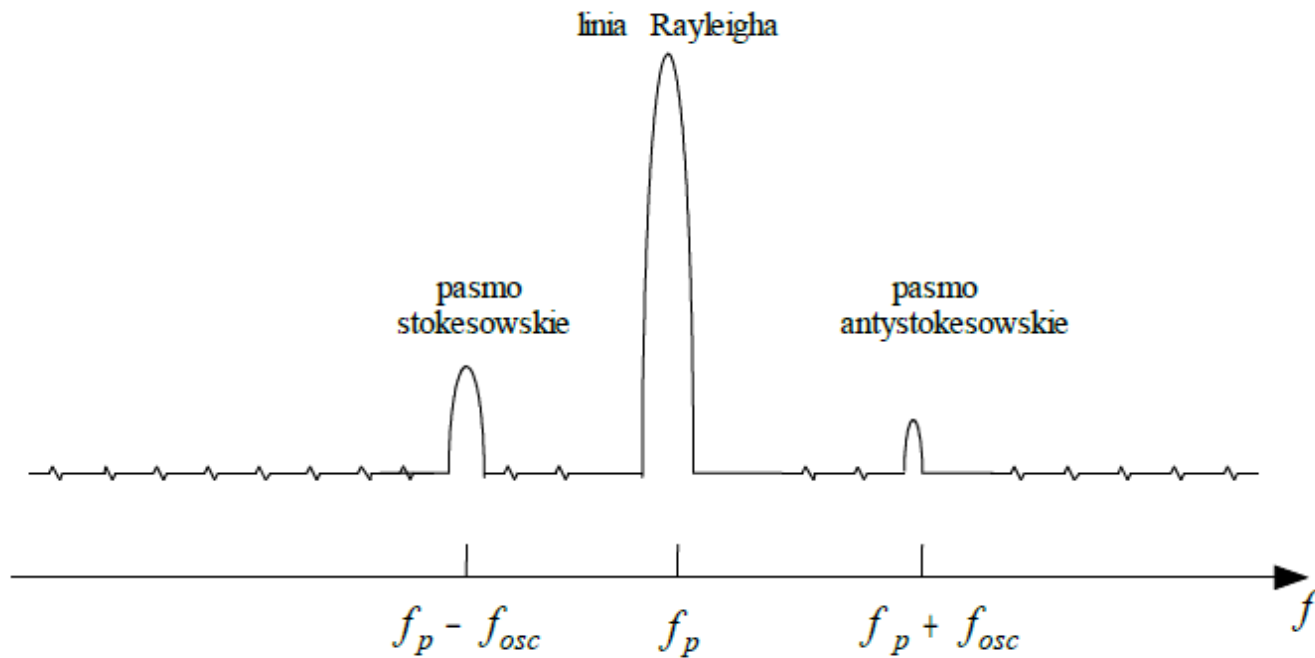
Spektroskopia ramanowska

- Istotna metoda badania widm rotacyjnych i oscylacyjnych cząsteczek.
- Dostarcza informację o:
 - Budowie cząsteczki
 - Wiązaniach międzyatomowych
 - Polaryzowalności cząsteczek

Rodzaje obserwowanych pasm w widmie Ramana

- Pasmo Rayleigha
- Pasmo stokesowskie
- Pasmo antystokesowskie





Schemat widma ramanowskiego

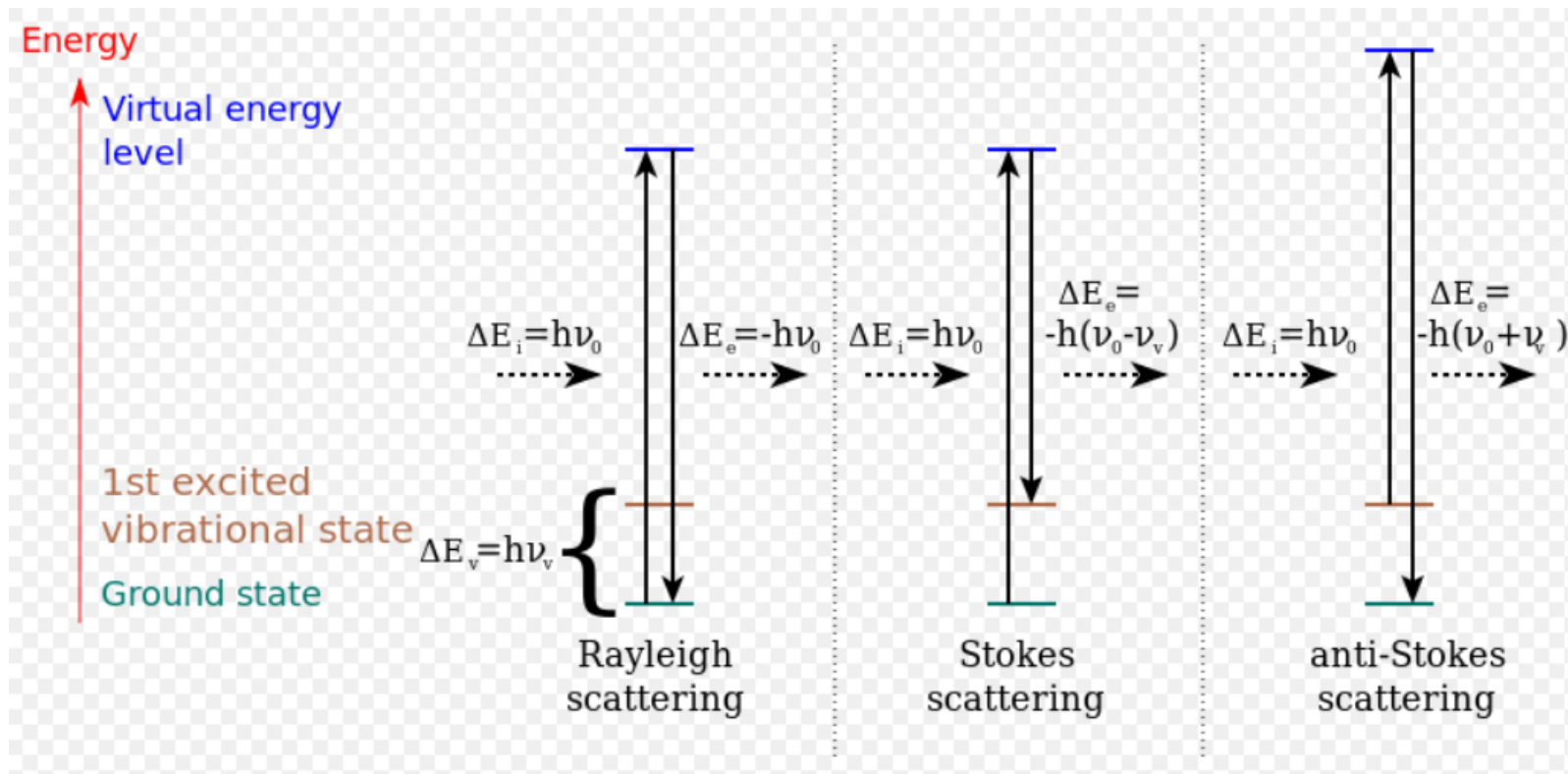


Diagram energii przejść w poszczególnych rodzajach rozpraszania



Widmo stokesowskie i antystokesowskie

- Widmo antystokesowskie jest mniej intensywne niż stokesowskie
- Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu energetycznego fononem jest proporcjonalne do:

$$\sim e^{-\frac{E}{kT}}$$



Intensywność widma antystokesowskiego

$$\frac{I_{antys}}{I} \sim e^{-\frac{E}{kT}}$$

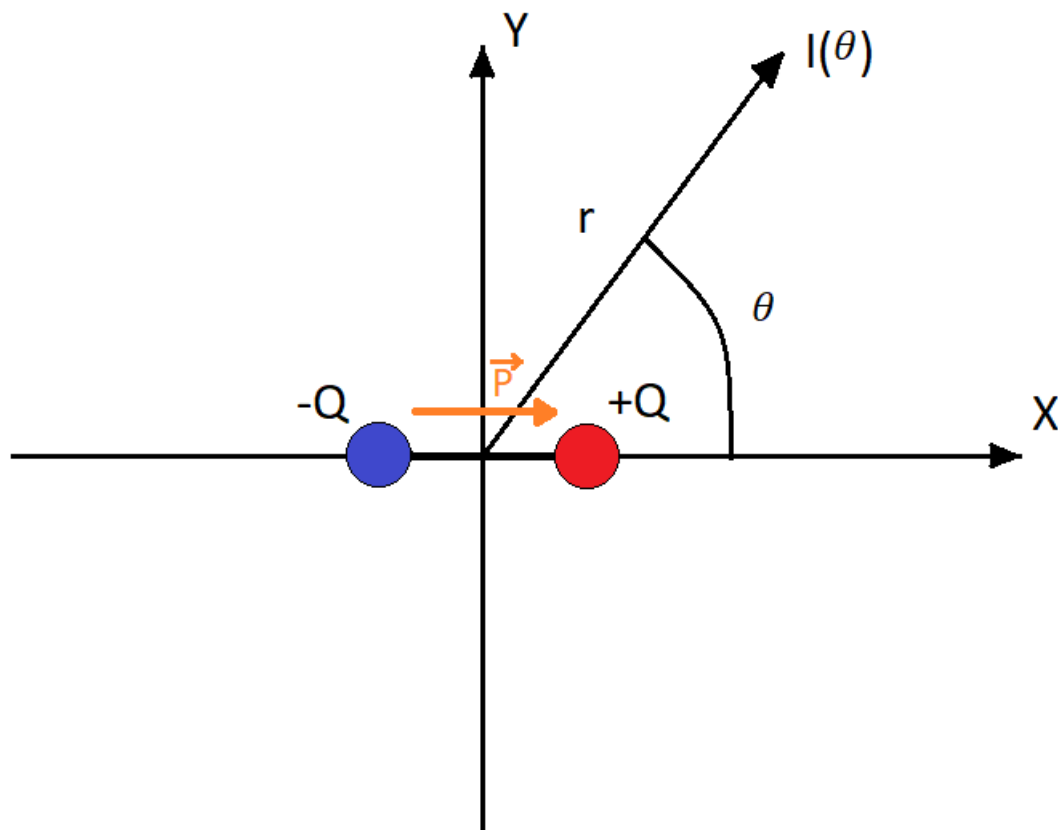
- Przykładowa energia wzbudzonego fononu:
 $E = 65 \text{ meV}$
- Energia termiczna drgań w temperaturze pokojowej:
 $kT = 25 \text{ meV}$

$$e^{-\frac{E}{kT}} \approx 0.074$$



Warunkiem zaistnienia zjawiska Ramana są zmiany polaryzowalności cząsteczki w trakcie danego drgania.

Idealny dipol





Natężenie promieniowania dipolowego

$$I \sim \frac{\sin^2 \theta}{r^2}$$

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



Realny dipol (polaryzowalność)

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

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).

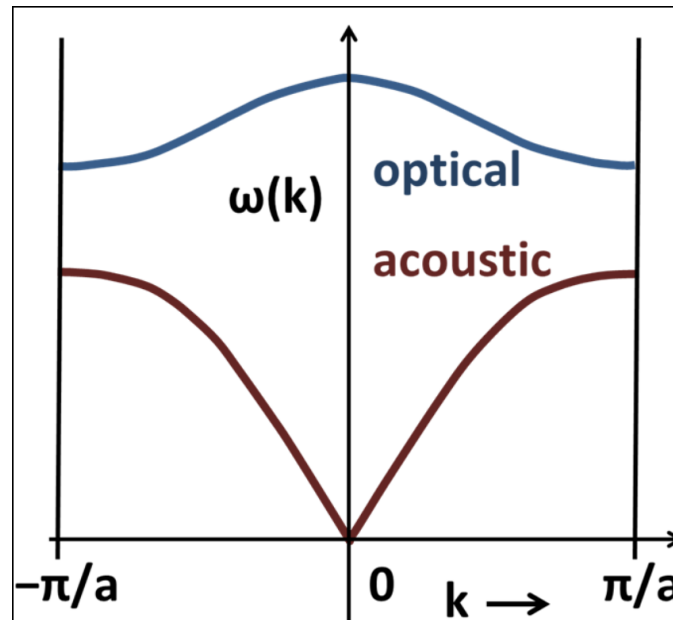


Fonony w materiale

Fonon - kwazicząstka, kwant energii drgań sieci krystalicznej.

Dwa rodzaje fononów w materiale:

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



Krzywe dyspersyjne dla liniowego łańcucha dwuatomowego.

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



Krzywe dyspersyjne

Jeżeli α jest wymiarem, oraz N – ilością różnych atomów w komórce prostej to dla takiego kryształu relacja dyspersji zawiera:

- α – gałęzi akustycznych
- $\alpha N - \alpha$ – gałęzi optycznych



Prawa zachowania

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

- Energii
- Pędu



Prawo zachowania pędu

$$\hbar \mathbf{k}_i = \hbar \mathbf{k}_s \pm \hbar \mathbf{K}_{\text{fonon}}$$

- \mathbf{k}_i – wektor falowy fotonu padającego
- \mathbf{k}_s – wektor falowy fotonu rozproszonego
- $\mathbf{K}_{\text{fonon}}$ – wektor falowy fononu



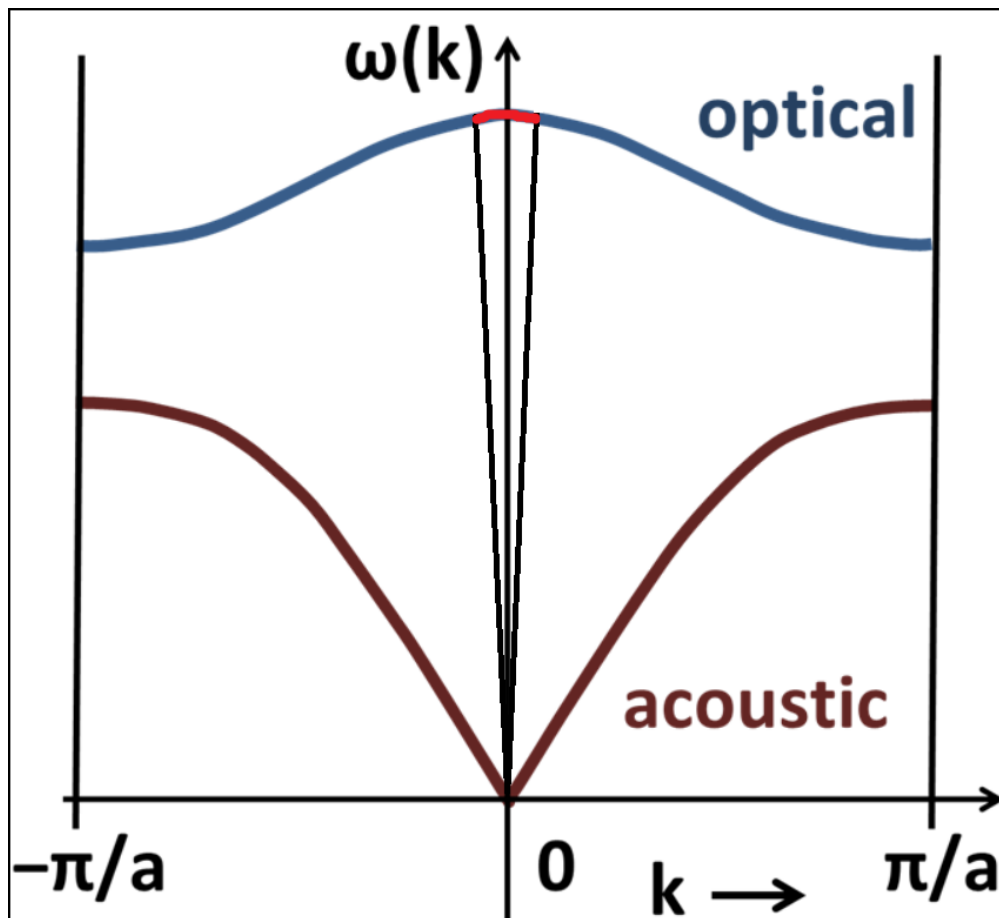
Prawo zachowania energii

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega_{\text{fonon}}$$

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



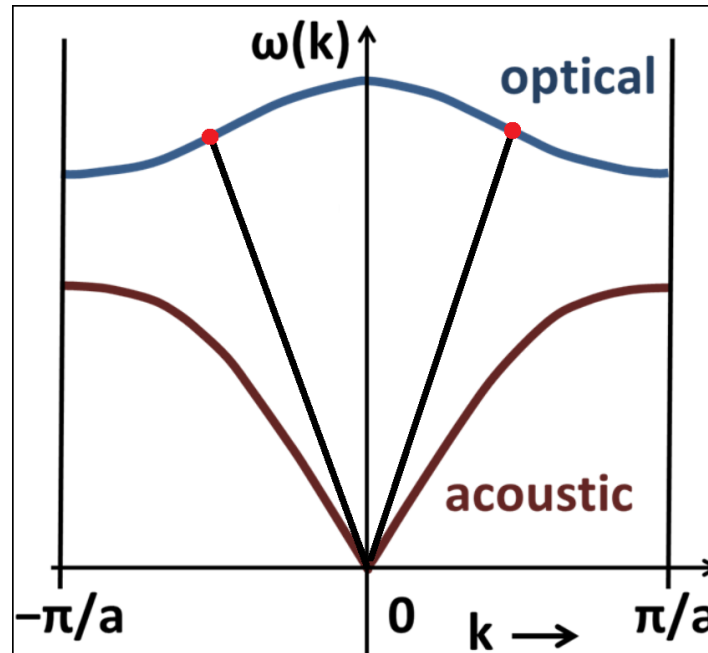
- Pęd fononu jest dużo większy od pędu fotonu:
$$K_{fonon} \gg k_{fonon}$$
- Energia fotonu jest dużo większa od energii fononu
$$\Omega_{fonon} \ll \omega_{foton}$$



Fonony które biorą udział w rozpraszaniu



Rozpraszanie dwufononowe



- Uczestniczą fonony o przeciwnych pędach
- Energia piku rozpraszania dwufononowego jest mniejsza od podwójnej energii fononu ze środka strefy Brillouina



Co można odczytać z widma ramanowskiego

- a) Ilość pików
- b) Położenie pików
- c) Szerokość pików
- d) Symetryczność pików



Co można wyznaczyć z widma ramanowskiego (I)

- 1) Ilość pików i Położenie pików:
 - Identyfikacja substancji
- 2) Szerokość połówkowa pików
 - Czy struktura jest krystaliczna czy amorficzna
 - Czas życia fononu
- 3) Przesunięcie pików
 - Naprężenia
- 4) Symetryczność pików
 - Czy materiał jest cienką warstwą



Co można wyznaczyć z widma ramanowskiego (II)

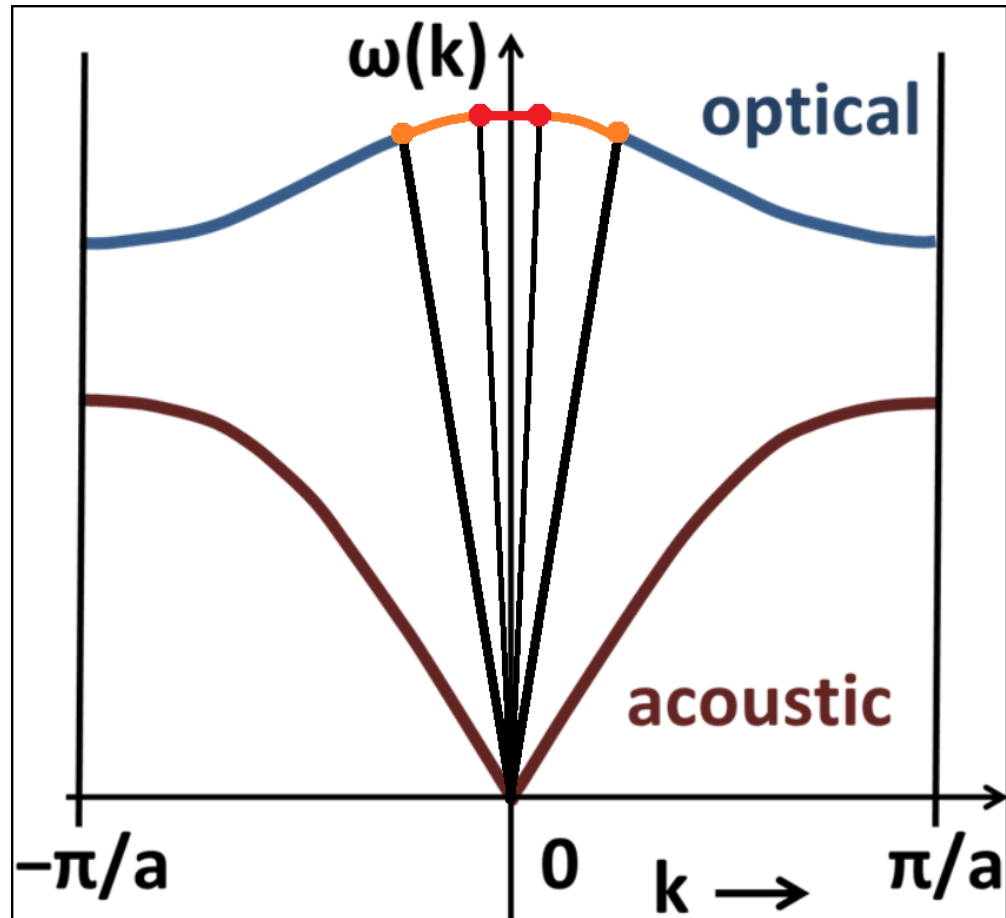
- Przewodnictwo cieplne, jeżeli jest nieduża ilość nośników
- Wyznaczenie(oszacowanie) temperatury



Widmo ramanowskie dla cienkich warstw

Z zasady nieoznaczoności Heisenberga:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$



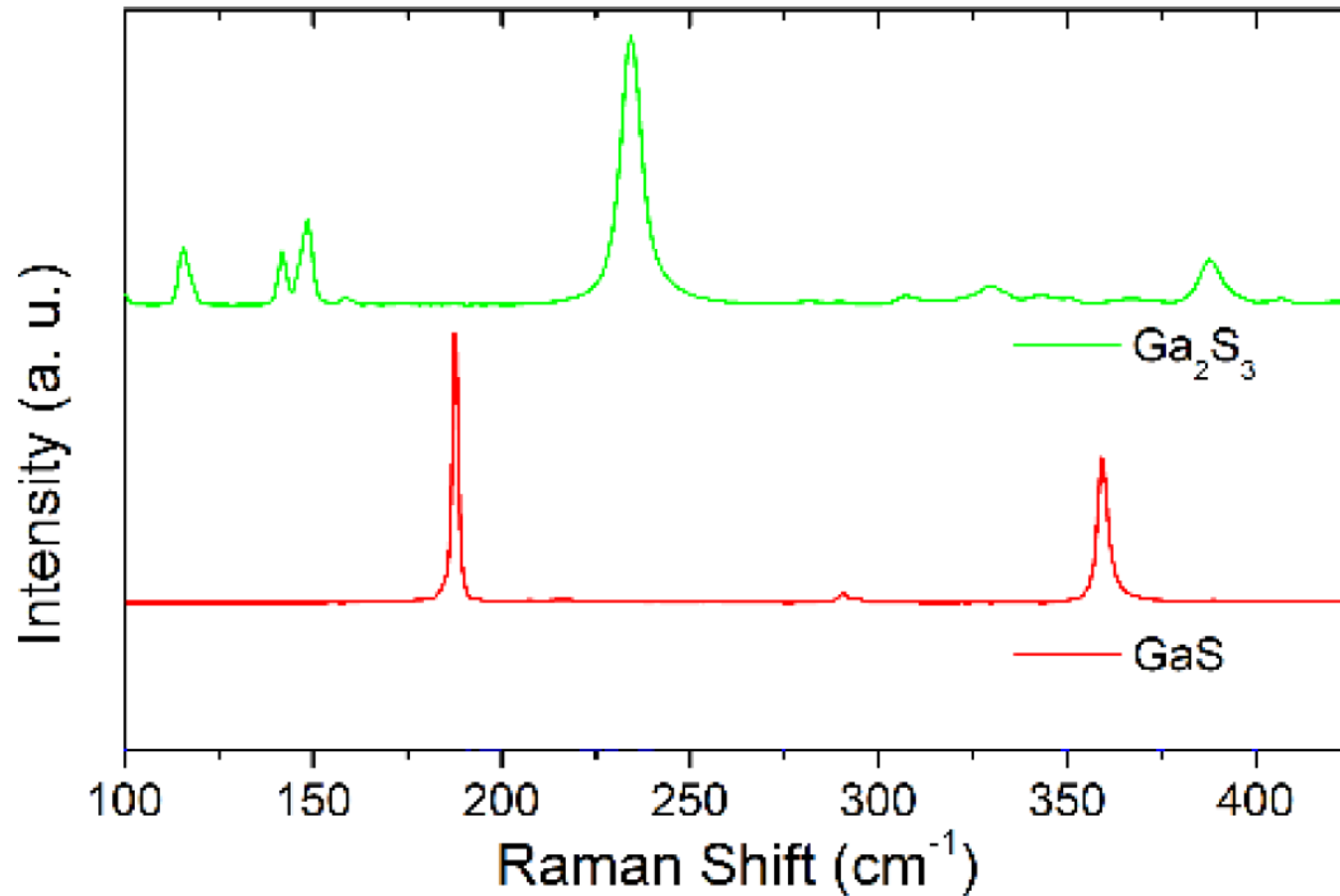
Fonony z większego zakresu uczestniczą w rozpraszaniu



Piki w cienkich warstwach

- Są przesunięte ku niższym energiom
- Mają „ogon” od strony niższych energii

Przykładowe widmo ramana





O przesunięciu pików

- Zeru na poprzednim widmie odpowiada energia światła pobudzającego (lasera) z przesunięciem wynoszącym zero.
- Przesunięcie w widmie stokesowskim można zapisać w następujący sposób:

$$\frac{1}{\lambda} = \left| \frac{1}{\lambda_{Laser}} - \frac{1}{\lambda_{stok}} \right|$$

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

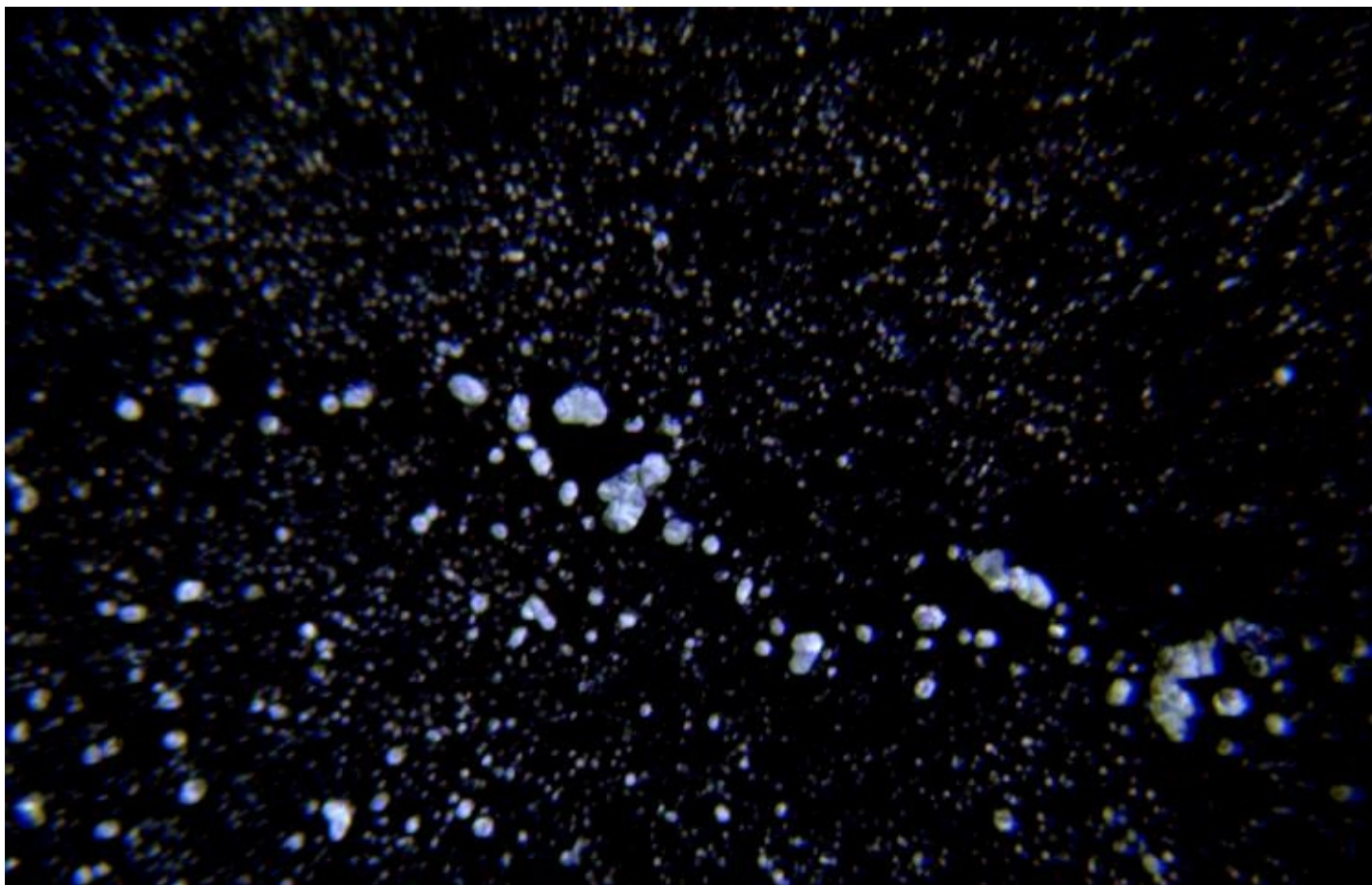
Wyniki





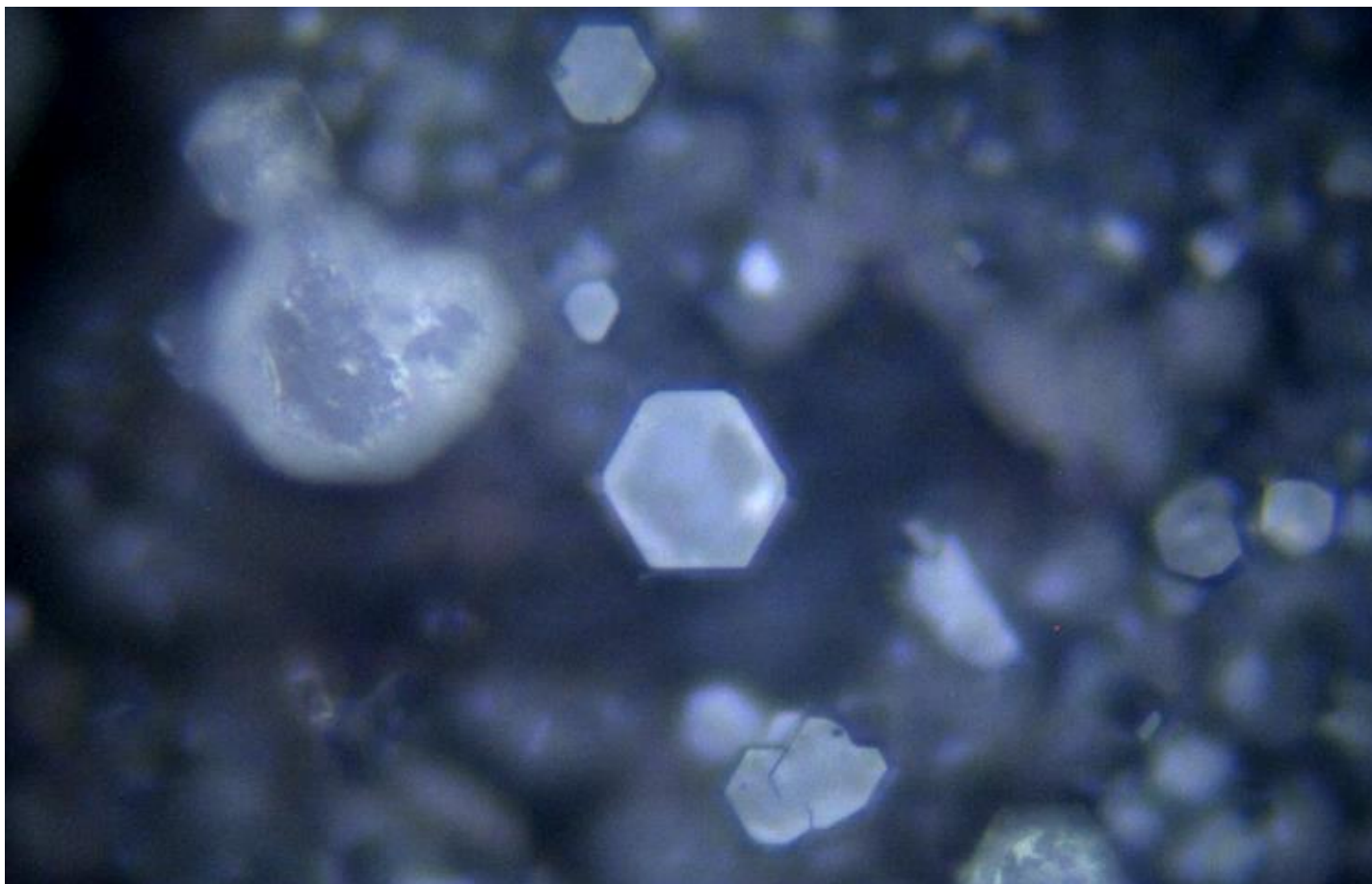
Materiał

- 1) Płytki GaP wygrzewane w parach siarki
- 2) Wygrzewanie trwało 7 dni pod temperaturą $600\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 3) Na tych płytkach wyrosły kryształy.
przypuszczamy że to Ga_2S_3



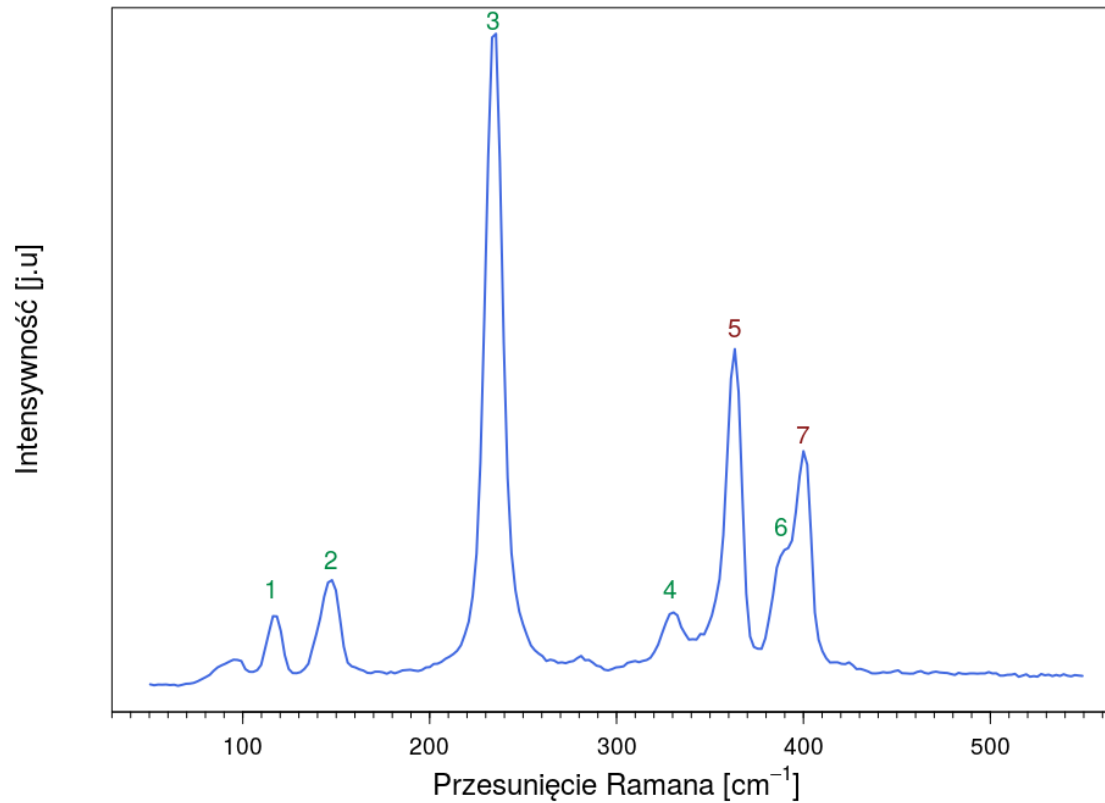
Płytki Ga_2S_3 . Powiększenie mikroskopu 60 razy





Płytki Ga_2S_3 . Powiększenie mikroskopu 600 razy.

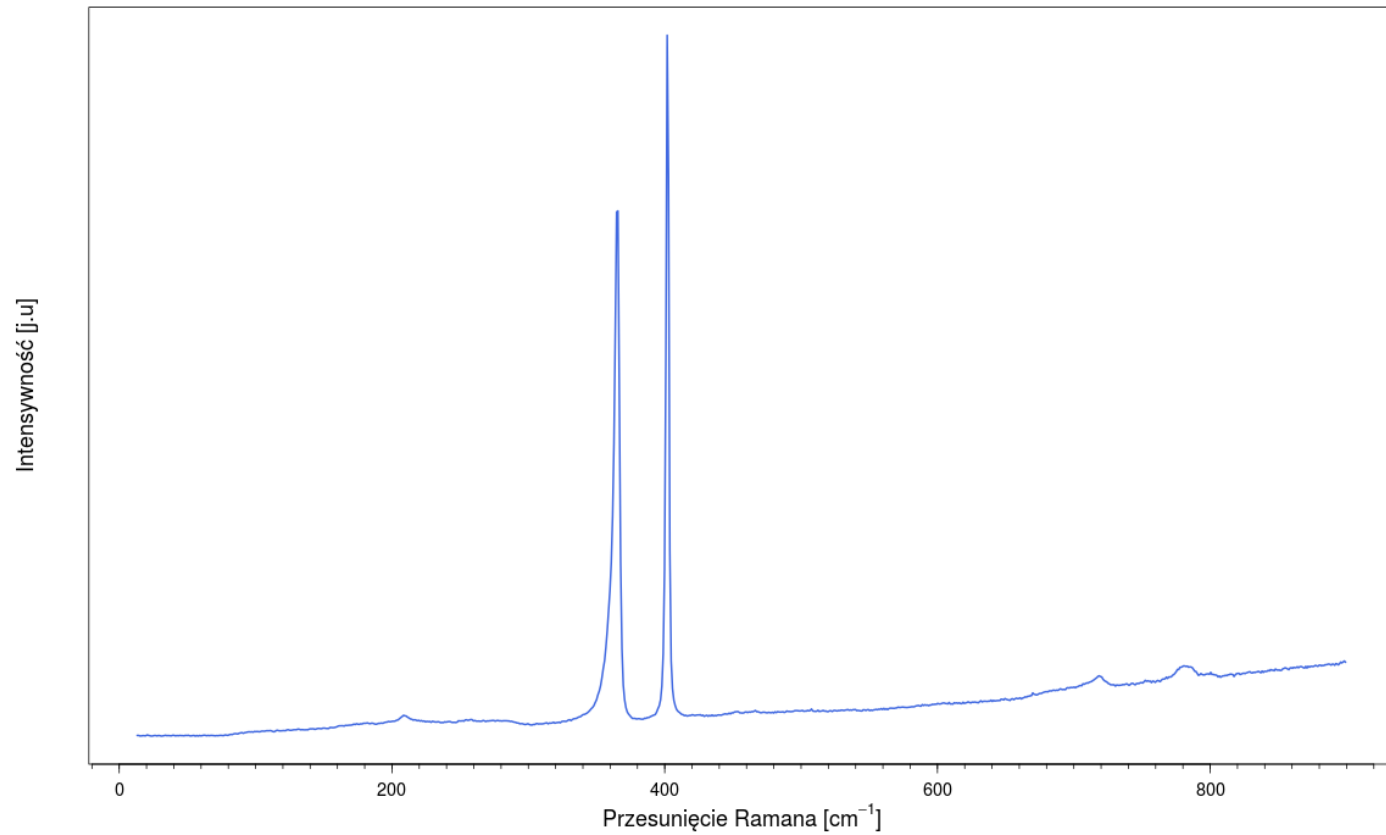




Widmo Ramana dla materiału Ga_2S_3/GaP

- Piki 1,2,3,4,6 - Ga_2S_3
- Piki 5,7 - GaP

Wiązka pobudzająca 514 nm

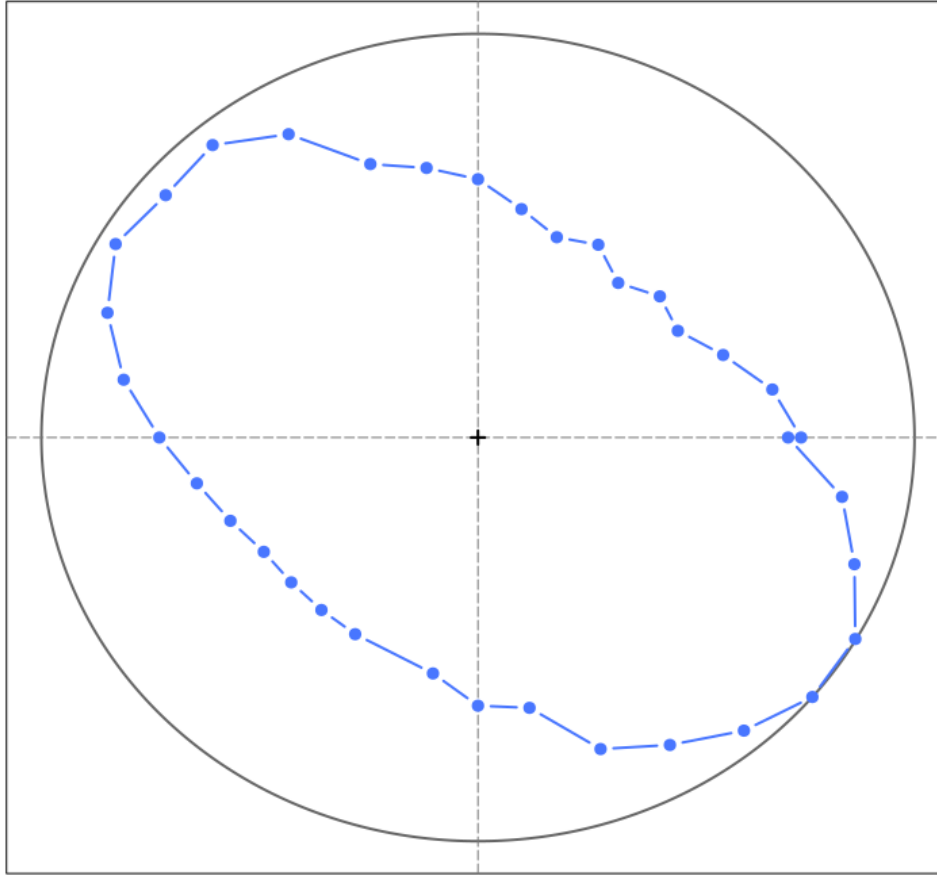


Widmo Ramana dla materiału *GaP*

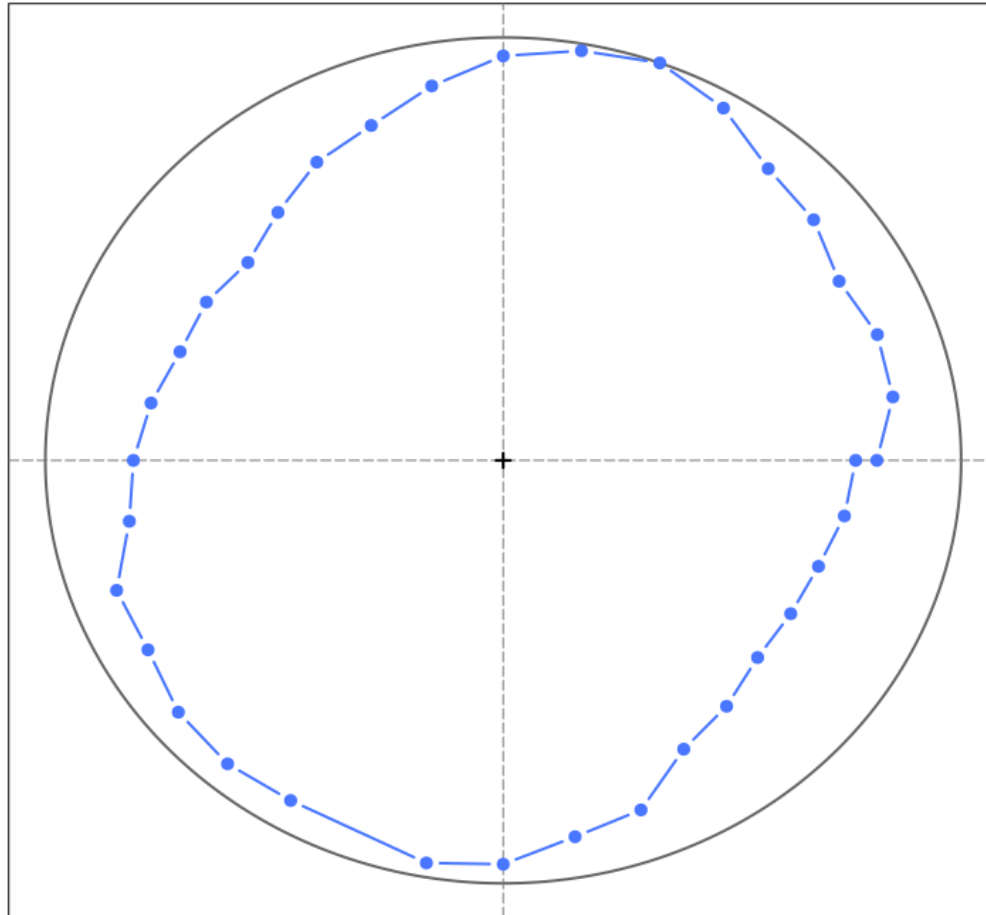
Lewy pik: $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$

Prawy pik: $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$

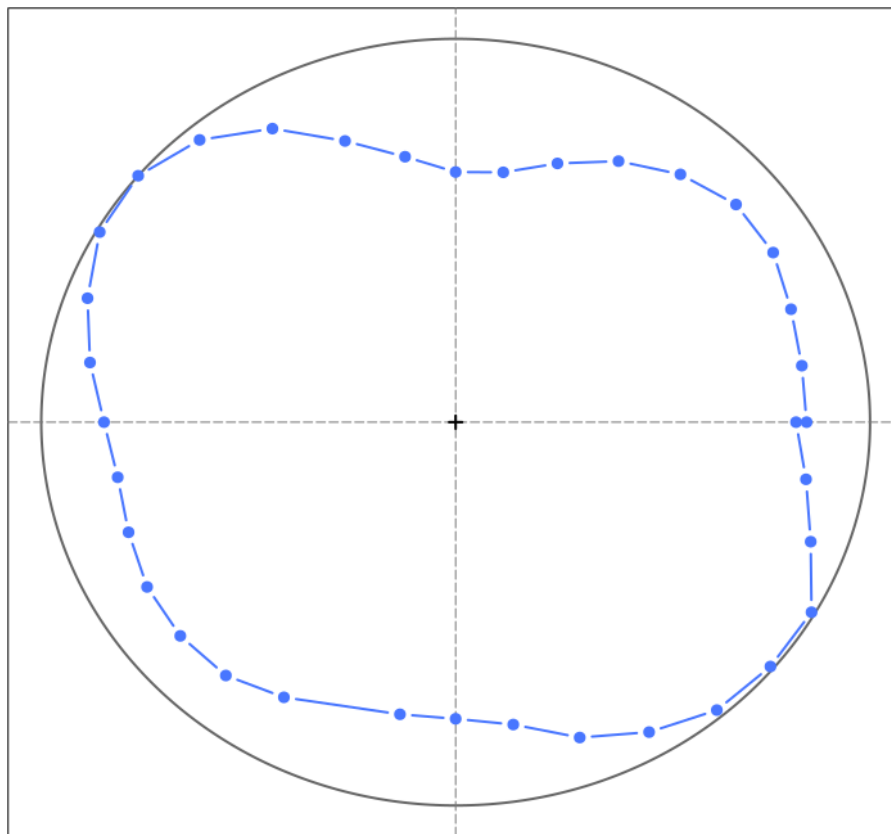
Pik(1) 117 cm^{-1} VV



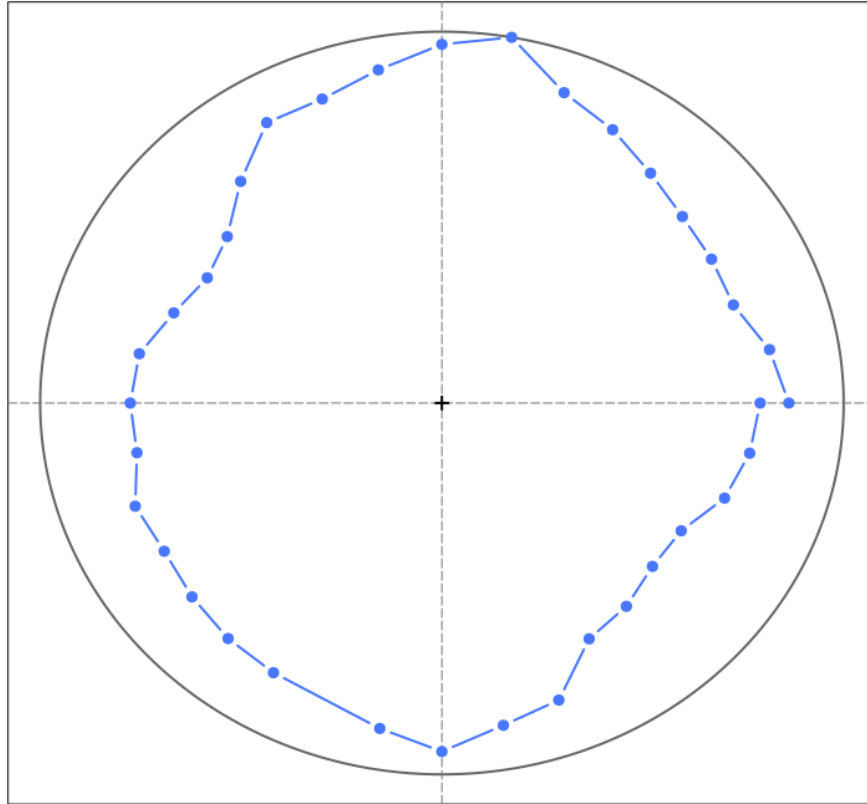
Pik(2) 147 cm^{-1} VV



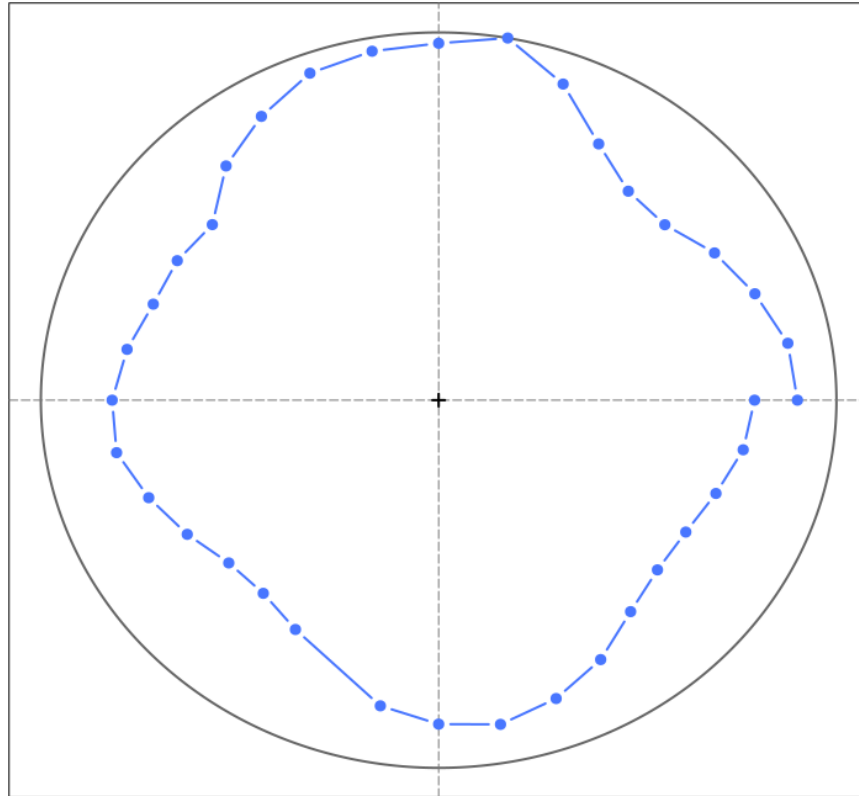
Pik(3) 234 cm^{-1} VV



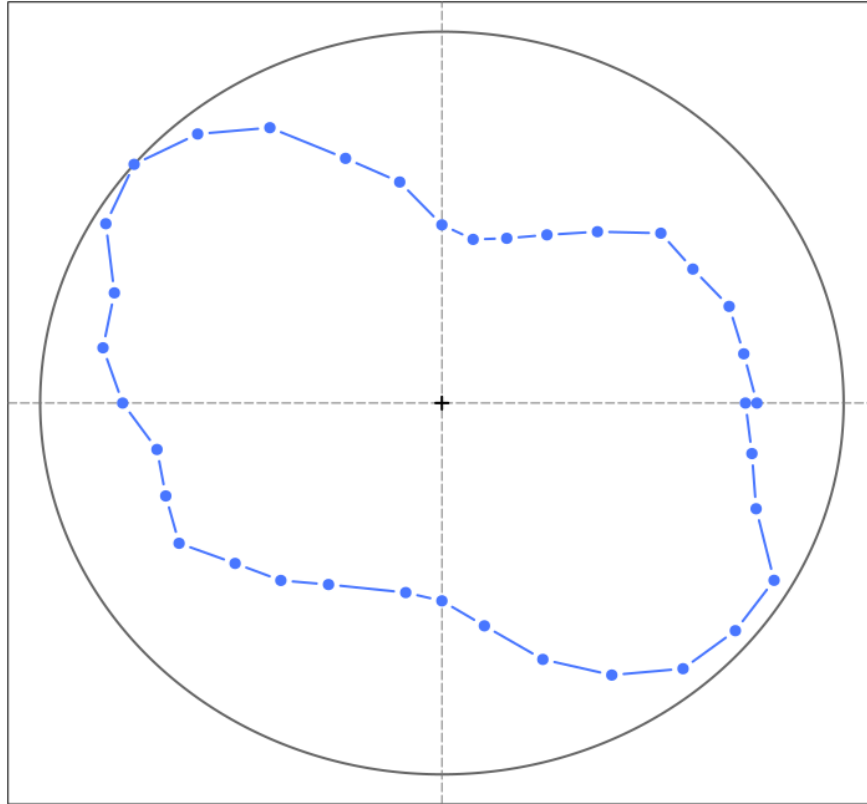
Pik(4) 332 cm^{-1} VV



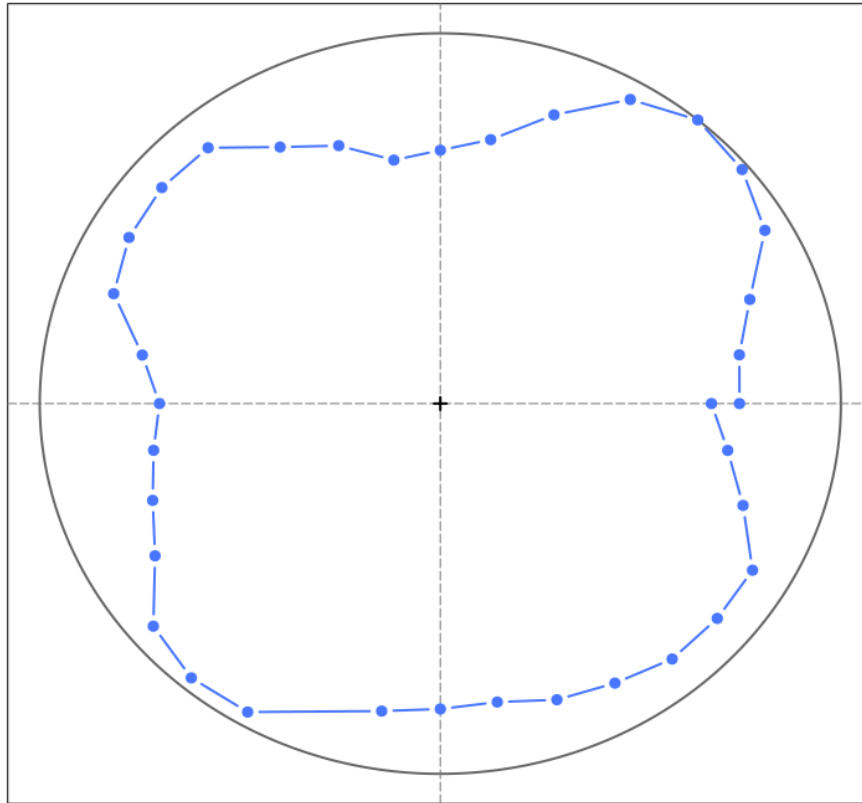
Pik(5) 363 cm^{-1} VV



Pik(6) 389 cm^{-1} VV



Pik(7) 400 cm^{-1} VV





Co należy jeszcze zrobić

- 1) Przeprowadzić takie badania dla konfiguracji VH
- 2) Zbadać jeszcze kilka próbek
- 3) Wyznaczyć symetrię drgań



Literatura

- Broadband near-infrared emission of chromium-doped sulfide glass-ceramics containing Ga₂S₃ nanocrystals Jing Ren, Bo Li, Guang Yang, Weina Xu, Zhihuan Zhang, Mihail Secu, Vasile Bercu, Huidan Zeng and Guorong Chen, 2012
- Electronic and optical properties of GaS: A first principles study Bahattin ERDINC, Harun AKKUS, Kadir GOKSEN, 2010
- Ga₂S₃: optical properties and perspectives for THz applications, Zhiming Huang, J.-G. Huang, K.A. Kokh, V.A. Svetlichnyi, A.V. Shabalinab, Yu.M. Andreevb,d, and G.V. Lanskii, 2012
- Physicochemical investigations and electrical conductivity measurements on monocrystalline gallium sulphide, Lieth, R.M.A. 1969
- Green Synthesis and Characterization of Gallium(III) Sulphide (α -Ga₂S₃), Tansir Ahamad and Saad M Alshehri, 2014
- Temperature dependence of the first-order Raman scattering in GaS layered crystals, N.M. Gasanly, A. Aydonlob, H. O Ezkana, C. Kocabas 2000
- Thermoluminescence in gallium sulfide crystals: an unusual heating rate dependence, S. Delice, E. Bulur & N.M. Gasanly, 2015

Dziękuję za uwagę

