



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 (Będzie dołączone)

Streszczenie

Tytuł pracy: Rozpraszanie ramanowskie w próbkach objętościowych i cienkich warstwach **Ga₂S₃**

Praca dotyczy badania widm ramanowskich cienkich warstw **Ga₂S₃** na podłożu fosforku galu (**GaP**).

Siarczek galu **Ga₂S₃** należy do klasy materiałów półprzewodnikowych o dużym potencjale aplikacyjnym w obszarach nanoelektroniki, optoelektroniki, odnawialnych źródeł energii, fotoniki czy źródeł promieniowania terahercowego. Duża liczba defektów (wakansji galowych) prowadzi do wielu faz krystalicznych **Ga₂S₃** o różnych właściwościach fizycznych, innych niż dla powszechnie znanego siarczku galu **GaS**.

Do chwili obecnej istnieją kontrowersje odnośnie wyników badań strukturalnych dla różnych faz **Ga₂S₃**. Wiedza na temat struktury tego materiału jest w źródłach często pomieszana i niespójna. Tą niespójność można wytlumaczyć tym, że widma rentgenowskie i ramanowskie dla każdej z faz **Ga₂S₃** są prawie takie same. Piki w tych widmach znajdują się prawie w tych samych miejscach, a jedyna różnica dotyczy ich względnej intensywności. Nie pozwala to często jednoznacznie określić fazy krystalicznej wyhodowanej struktury **Ga₂S₃**. Ten problem pojawia się szczególnie w przypadku cienkich warstw **Ga₂S₃**. Celem tej pracy jest określenie fazy krystalicznej wyhodowanych cienkich warstw **Ga₂S₃** przy wykorzystaniu pomiarów polaryzacyjnych ramanowskich.

W ramach pracy dokonano obszarnego przeglądu literatury na temat własności i budowy krystalicznej różnych faz **Ga₂S₃**. Różne fazy krystaliczne zostały graficznie zilustrowane i omówione. Została opisana każda z czterech faz materiału **Ga₂S₃**: heksagonalna faza α , jednoskosna faza α' , heksagonalna faza β i kubiczna faza γ . Graficzne przedstawienie struktur zostało wykonane za pomocą programu VESTA w oparciu o pliki .cif dla danych struktur krystalograficznych **Ga₂S₃** (rozdział 1). W rozdziale drugim zawarto opis rozpraszania ramanowskiego oraz omówiono technikę wykonywania widm polaryzacyjnych. W rozdziale trzecim opisano technologię wytwarzania warstwy **Ga₂S₃** oraz opisane konfiguracje spektrometru ramanowskiego wykorzystywanego w ramach tej pracy. W rozdziałach 4 i 5 przedstawiono wyniki badań oraz dokonano ich analizy. W rozdziale szóstym zostało umieszczone podsumowanie wyników, a ostatni rozdział tej pracy zawiera bibliografię. W ramach pracy zostały zmierzone i przeanalizowane widma polaryzacyjne materiału **Ga₂S₃** dla dwóch konfiguracji: VV i VH.

Na podstawie analizy widm polaryzacyjnych oraz własności tensora ramanowskiego stwierdzono, że badana warstwa **Ga₂S₃** wykazuje strukturę jednoskośną, charakteryzującą się grupą przestrzenną Cc. Faza ta w literaturze jest oznaczana jako α' -**Ga₂S₃**.

Slowa kluczowe:

GaS, Ga₂S₃, cienkie warstwy, spektroskopia ramanowska, widmo polaryzacyjne, tensor ramanowski.

(podpis opiekuna naukowego)

(podpis dyplomanta)

Abstract

Title of the thesis: Raman scattering in volume samples and thin layers **Ga₂S₃**.

The work concerns the Raman spectra of the thin layers **Ga₂S₃** on the basis of gallium phosphide (**GaP**).

Gallium sulphide **Ga₂S₃** belongs to the class of semiconductor materials with high application potential in the areas of nanoelectronics, optoelectronics, renewable energy sources, photonics and terahertz radiation sources. The large number of defects (gallium vacancy) leads to many crystalline phases **Ga₂S₃** with different physical properties, other than the well-known gallium sulphide **GaS**.

To the present, there is controversy regarding the results of structural studies for various phases of **Ga₂S₃**. Knowledge about the structure of this material is often confused and inconsistent in sources. This inconsistency can be explained by the fact that X-ray and Raman spectra for each phase of **Ga₂S₃** are almost the same. The peaks in these spectra are found in almost the same places, and the only difference is in their relative intensity. It often does not allow to unambiguously determine the crystal phase of the grown structure **Ga₂S₃**. This problem occurs especially with the thin layers **Ga₂S₃**. The aim of this work is to determine the crystalline phase of grown thin layers **Ga₂S₃** using Raman polarization measurements.

As part of the work, there was an extensive review of the literature on the properties and crystalline structure of the various phases. Different crystal phases have been graphically illustrated and discussed. **Ga₂S₃**. Each of the four material phases **Ga₂S₃** has been described: hexagonal phase α , monoclinic phase α' , hexagonal phase β , cubic phase γ . The graphical representation of structures was made using the VESTA program based on .cif files for given crystallographic structures **Ga₂S₃** (chapter 1). The second chapter contains a description of Raman scattering and discusses the technique of performing polarizing spectra. The third chapter describes the manufacturing technology of the **Ga₂S₃** layer and the described configurations of the Raman spectrometer used in this work. Chapters 4 and 5 present the results of the investigations and analyze them. The sixth chapter contains a summary of results, and the last chapter of this work contains a bibliography. As part of the work, the polarizing spectra of the material **Ga₂S₃** were measured and analyzed for two configurations: VV and VH.

Based on the analysis of polarization spectra and properties of the Raman tensor it was found the investigation layer **Ga₂S₃** has a monoclinic structure characterized by the space group Cc. This phase in the literature is marked as α' -**Ga₂S₃**.

Keywords:

GaS, Ga₂S₃, thin layers, Raman spectroscopy, polarizing spectrum, Raman tensor.

(podpis opiekuna naukowego)

(podpis dyplomanta)

Oświadczenie o samodzielności wykonywania pracy

Oświadczenie o udzieleniu Uczelni licencji do pracy

Spis treści

1 Własności	7
1.1 Fazy krystaliczne siarczku galu	7
1.2 Własności i zastosowania Ga₂S₃	14
1.2.1 Własności	15
1.2.2 Zastosowania	15
1.3 Widmo ramanowskie Ga₂S₃	16
2 Rozpraszanie ramanowskie	18
2.1 Czym jest spektroskopia ramanowska?	18
2.2 Opis matematyczny	18
2.3 Rodzaje pasm obserwowanych w widmie ramanowskim	20
2.4 Czynniki warunkujące zaistnienie zjawiska Ramana	21
2.4.1 Idealny dipol	21
2.4.2 Realny dipol	22
2.5 Przykładowe widma ramanowskie	23
2.6 Fonony w materiale	24
2.7 Co można odczytać z widma ramanowskiego?	26
2.8 Piki ramanowskie w cienkich warstwach	27
2.9 Rozpraszanie dwufotonowe	28
2.10 Widmo ramanowskie w funkcji polaryzacji	29
3 Przygotowanie próbek do badań	32
3.1 Przyrząd pomiarowy, rysunek, opis	32
3.2 Technologia wytwarzania warstwy Ga₂S₃	34
4 Wyniki badań	37
5 Opracowanie wyników	45
6 Podsumowanie	50
Bibliografia	51

1 Własności

1.1 Fazy krystaliczne siarczku 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 układu okresowego. Materiał **Ga₂S₃** wyróżnia się wśród związków III-VI, szerokością przerwy energetycznej (materiał szerokoprzerwowy). Różna walencyjność atomów grupy III i VI sprawia, że materiał ten ma różne stochiometrie, różne sieci krystaliczne i wynikające stąd odmienne fazy krystaliczne[2][3]. Najbardziej rozpowszechnionymi spośród siarczków galu są związki: siarczek galu II (**GaS**) oraz siarczek galu III (**Ga₂S₃**)

GaS podobnie jak **GaSe** krystalizuje w heksagonalnej strukturze warstwowej, przy czym ułożenie warstw jest charakterystyczne dla tak zwanej fazy β . **GaSe** posiada prostą przerwę energetyczną wynoszącą około 2 eV, natomiast materiał **GaS** jest półprzewodnikiem o skośnej przerwie energetycznej o wartości 2.53 eV[6].

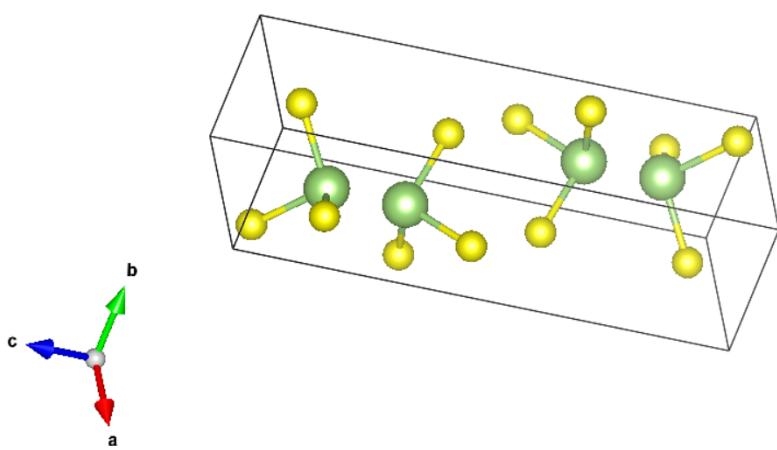
Zarówno **Ga₂S₃** jak i **Ga₂Se₃** krystalizują w tzw. zdefektowanej strukturze blendy cynkowej, w której 1/3 miejsc kationowych jest pusta (położenie luk jest różne w różnych fazach krystalicznych tych materiałów). Jeżeli chodzi o **Ga₂Se₃** to jest to półprzewodnik z prostą przerwę energetyczną o wartości 2-2.4eV[7].

Widać stąd że wszystkie wymienione wyżej chalcogenki **GaSe**, **GaS**, **Ga₂Se₃** mają wartości przerwy energetycznej poniżej 2.55 eV. Dla tego też mogą być rozpatrywane czy brane pod uwagę jako materiały do zastosowań w zakresie widzialnym, a nie do zastosowań w zakresie UV jak **Ga₂S₃**[8][9].

Poniżej omówiona zostanie budowa krystaliczna dwóch postaci siarczku galu:

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

GaS tworzy bezbarwne lub żółte kryształki o budowie heksagonalnej. 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 warstw atomów galu i dwóch warstw atomów siarki ułożonych prostopadle do osi c z powtarzającą się jednostką **S – Ga – Ga – S** [11][12][13].



Rysunek 1: Schematyczne przedstawienie struktury krystalicznej **GaS**. Przygotowano używając oprogramowania VESTA [5].

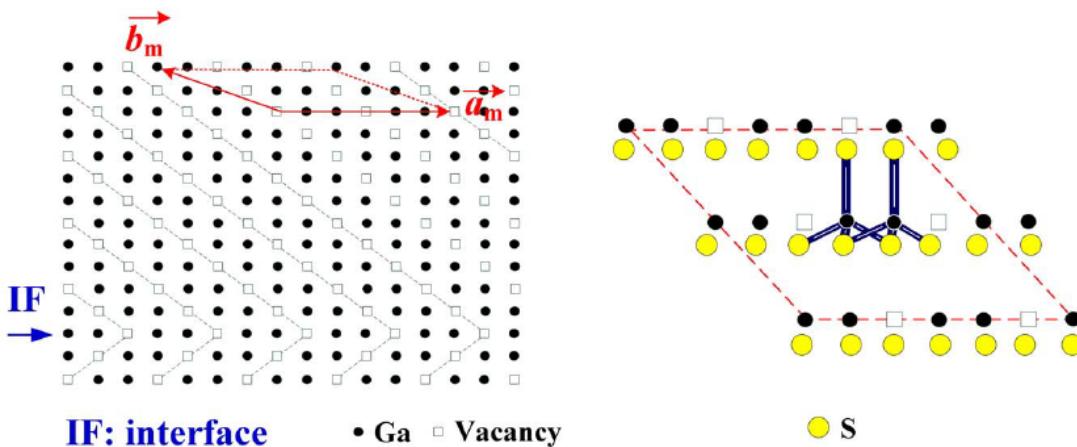
W kryształach **GaS** dominują słabe siły van der Waalsa w oddziaływaniach międzywarstwowych. Silne wiązania kowalencyjne siły występują pomiędzy atomami wewnętrz warstw. **GaS** jest zaliczany do półprzewodnik szerokopasmowych, o dużym potencjale aplikacyjnym. Oprócz skośnej przerwy energetycznej wynoszącej około 2.5eV , posiada on nie wiele większą prostą przerwę energetyczną (2.95eV). Stąd materiał ten może być wykorzystany do wytworzenia emiterów w zakresie światła niebieskiego [1].

Ga₂S₃ posiada zupełnie odmienną budowę krystaliczną. Niedopasowanie walencyjne atomów **Ga** – III i **S** - VI skutkuje dużą ilością uporządkowanych luk galowych. Jedna trzecia miejsc kationowych, czyli pozycji galowych nie jest zajęta. Występujące luki kationowe, w sposób znaczący wpływają na właściwości fizyczne tego materiału i na obszar jego zastosowań. **Ga₂S₃** może krytalizować w następujących fazach: jednoskośna, heksagonalna, kubiczna.

I Faza α' -**Ga₂S₃**

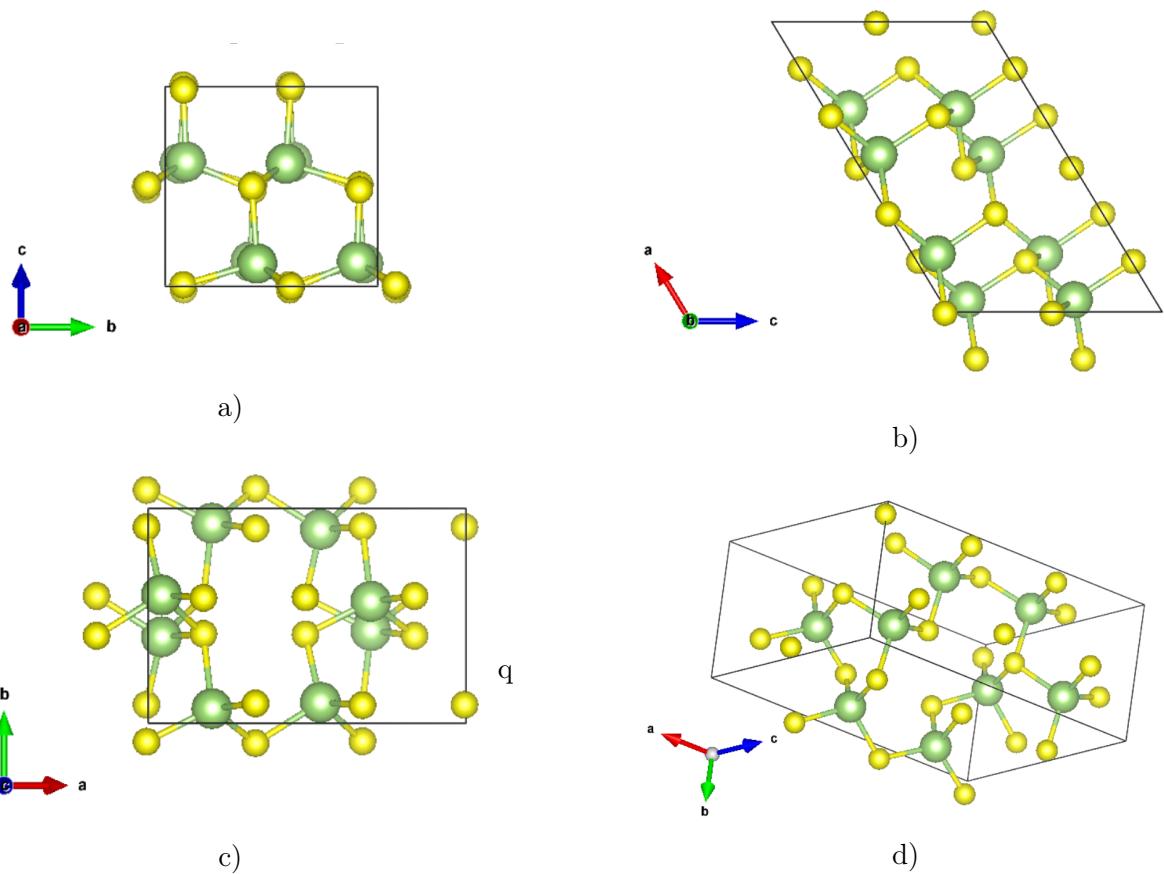
Najbardziej stabilną fazą związku **Ga₂S₃** jest faza α' -**Ga₂S₃**.

- Ma jednoskośny układ krystalograficzny;
- Faza α' -**Ga₂S₃** ma prostą przerwę energetyczną o wartości $3.05 - 3.30 \text{ eV}$ ¹ i skośną przerwę energetyczną o wartości 3.4 eV .
- Wytworzane kryształki są jasnożółte lub przezroczyste. Powodem występowania żółtego koloru w tym półprzewodniku, gdzie przerwa energetyczna ma energię większą niż najbardziej energetyczny foton światła widzialnego, jest obecność luk kationowych. Luki te są zlokalizowane w obszarze przerwy zabronionej na poziomie $0.8 - 0.9 \text{ eV}$ powyżej od wierzchołka pasma walencyjnego. Te luki tworzą pułapki elektronowe. Elektrony które przechodzą z pasma przewodnictwa do tych pułapek emitują fotony o energii $2.15 - 2.25 \text{ eV}$ co odpowiada światłu żółtemu.
- Faza ta posiada dwa politypy należące do różnych grup przestrzennych. Parametry komórki elementarnej dla tej fazy 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*: $a = 1.109 \text{ nm}$, $b = 0.958 \text{ nm}$, $c = 0.640 \text{ nm}$, $\beta = 141.15^\circ$;

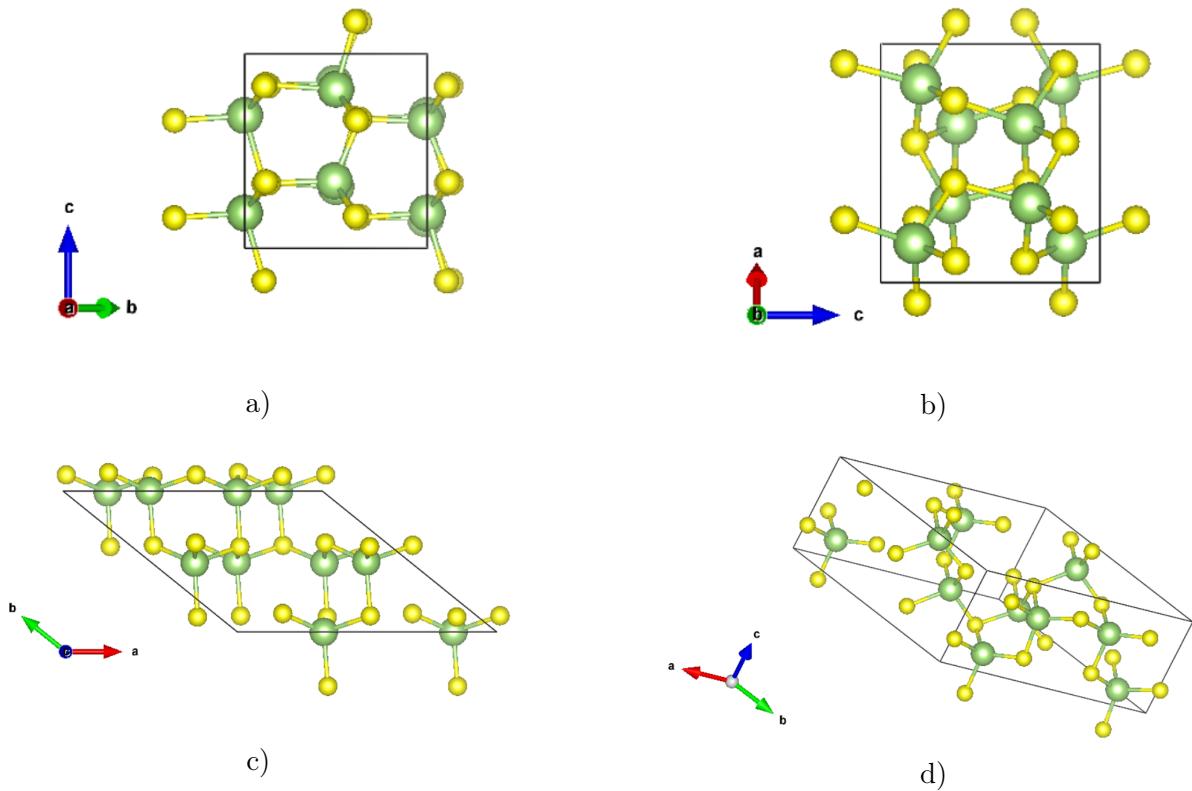


Rysunek 2: Na lewym rysunku przedstawiono zdefektowaną sieć krystaliczną w płaszczyźnie prostopadłej do osi c dla związku α' -**Ga₂S₃**. Luki kationowe (puste kwadraty) tworzą interfejsy w obszarze **Ga₂S₃**. Na prawym rysunku pokazano sposób ułożenia i wiązania atomów. Cztery aniony **S** w wierzchołkach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

¹W zależności od źródła.

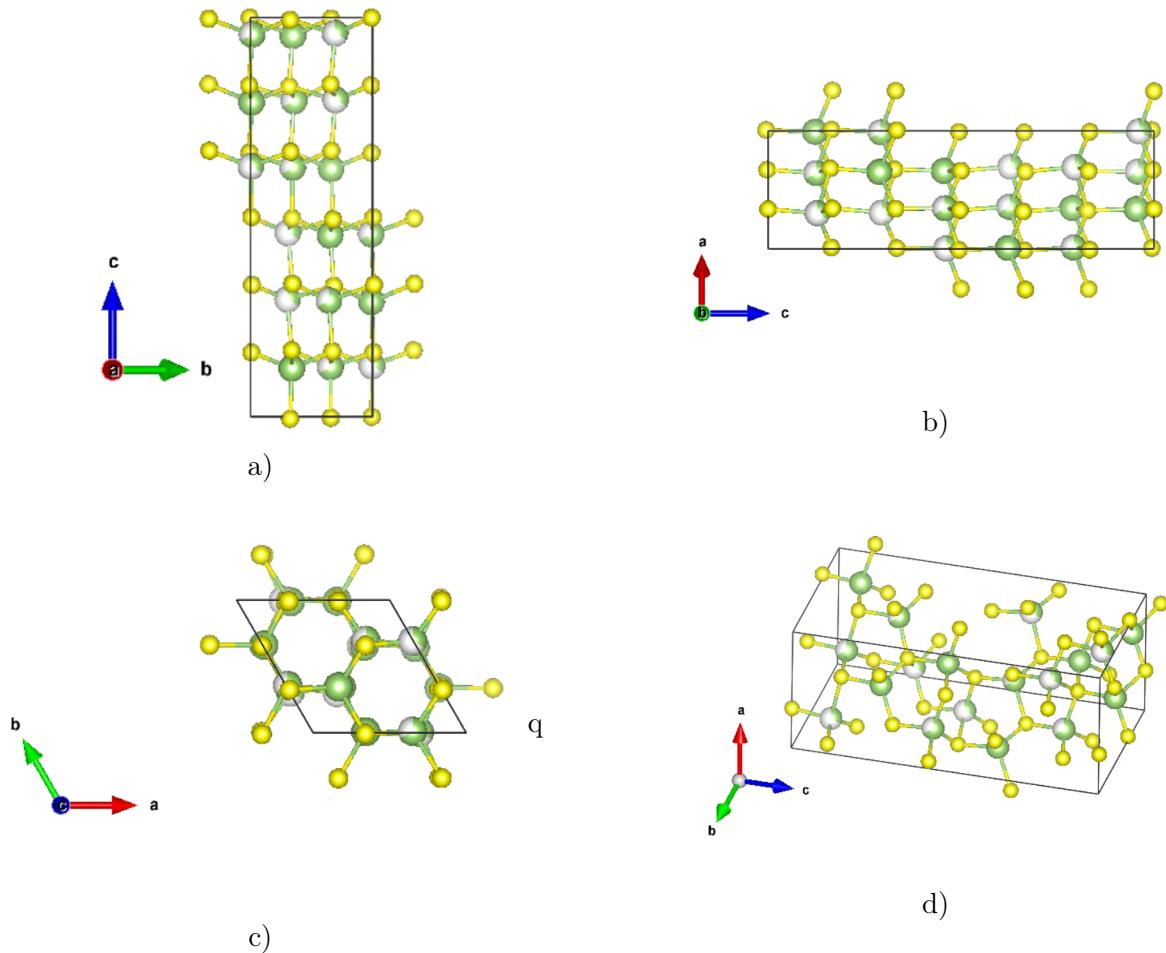


Rysunek 3: Komórka elementarna dla α' - Ga_2S_3 . Grupa przestrzenna Cc . Oznaczenia a, b, c, d dotyczą różnych kierunków obserwacji. Przygotowano używając oprogramowanie VESTA.[5]



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

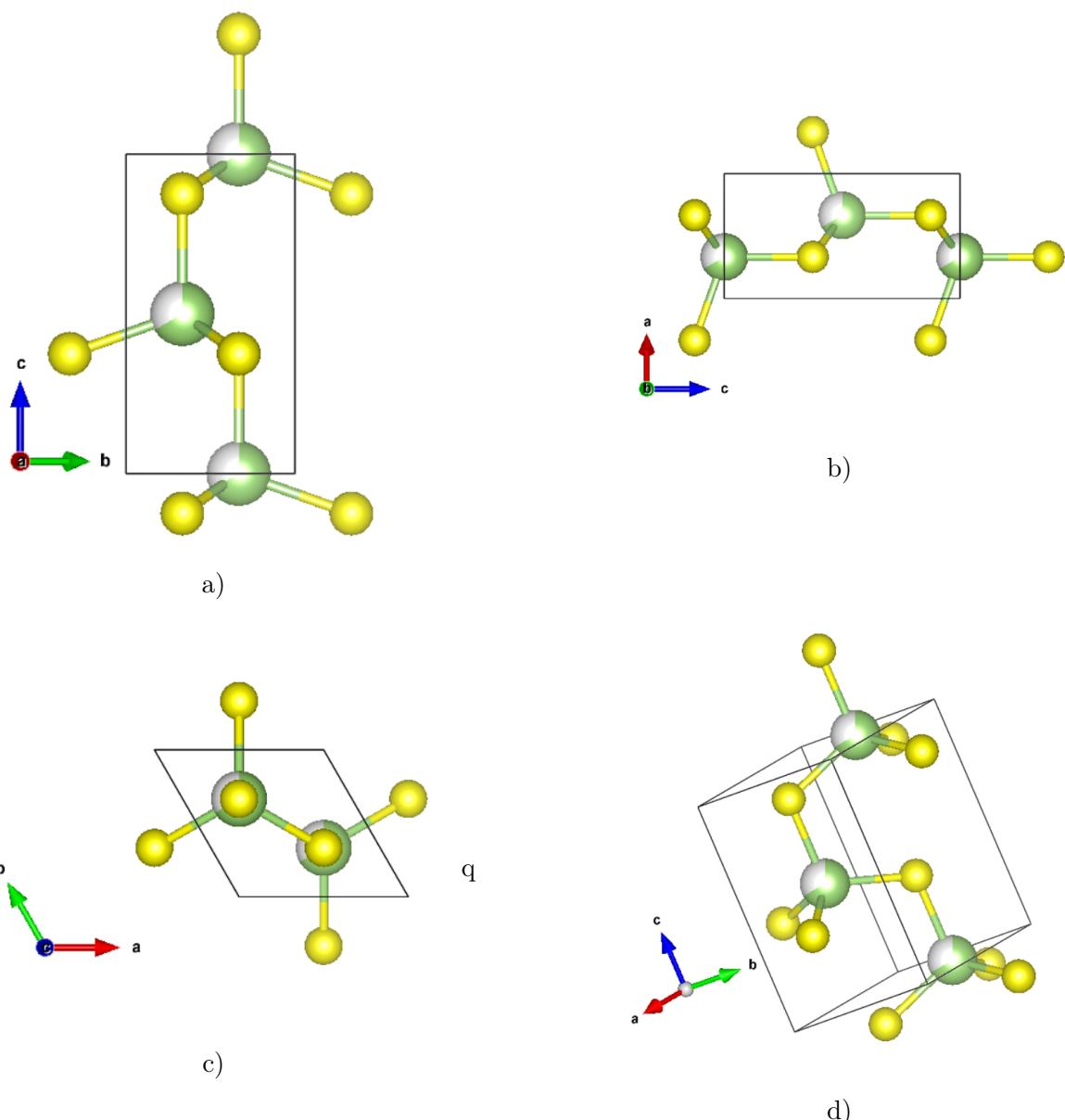
II Fazy $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ma grupę przestrzenną $P6_1$. Ta faza ma sześciokątny układ krystalograficzny. Parametry komórki elementarnej $a = 0.639 \text{ nm}$, $c = 1.804 \text{ nm}$.



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

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

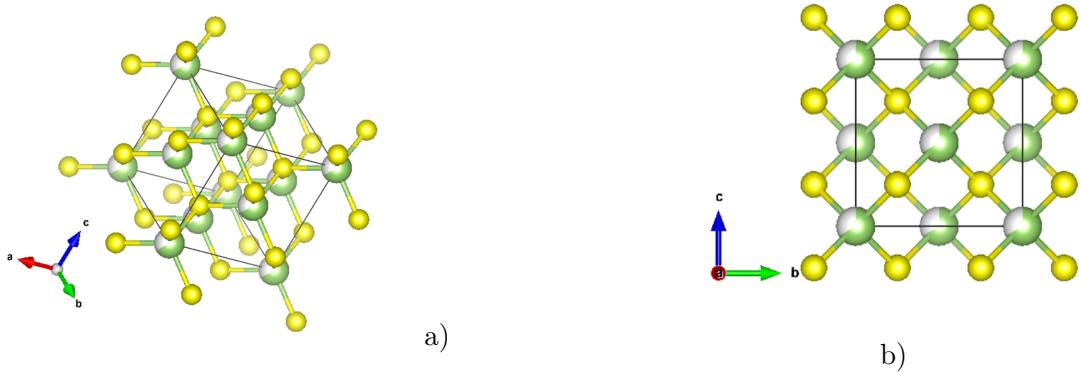
Ta faza jest nazywana fazą β , z sześciokątnym układem krystalograficznym. Grupa przestrzenna $P6_3mc$. Parametry komórki elementarnej: $a = 0.368 \text{ nm}$, $c = 0.602 \text{ nm}$. Faza β związku Ga_2S_3 ma najmniejszą przerwę energetyczną dla tego materiału 2.48 eV.



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

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

Faza z grupą przestrzenną $F - 43m$. Jest to faza niskotemperaturowa. 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
$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	Sześciokątny	$P6_1$	Superstruktura wurcytu	$a = 0.639 \text{ nm}, c = 1.804 \text{ nm}$
$\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$	Jednoskośny	Cc	Superstruktura $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	$a = 1.111 \text{ nm}, b = 0.640 \text{ nm}, c = 0.702 \text{ nm}, \beta = 121.17^\circ$
		Bb	Superstruktura $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	$a = 1.109 \text{ nm}, b = 0.958 \text{ nm}, c = 0.640 \text{ nm}, \beta = 141.15^\circ$
$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$	Sześciokątny	$P6_3mc$	Wurcyt	$a = 0.368 \text{ nm}, c = 0.602 \text{ nm}$
$\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$	Sześcienny	$F-43m$	Blenda cynkowa	$a = 0.517 \text{ nm}$

Tablica 1: Wszystkie fazy krystaliczne Ga_2S_3 .[27]

Główne piki w widmie rentgenowskim dla każdej z faz Ga_2S_3 występują praktycznie dla tych samych kątów, jedynie intensywności względne są 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 . Dlatego informacje o strukturze tego materiału w literaturze są niejednoznaczne i często nieśpójne. Widmo polaryzacyjne dla tego materiału może być bardzo użyteczne 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 .

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

Poniżej znajduje się zawartość przykładowego pliku (**CIF**) dla $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$:

```

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

```

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

```

    _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)
    _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. Następnie są katalogowane w bazach krystalograficznych. Pliki te są punktem wyjściowym do wygenerowanych w ramach tej pracy struktur **Ga₂S₃** przy użyciu programu VESTA. Zawartością tego pliku jest:

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

1.2 Własności i zastosowania Ga₂S₃

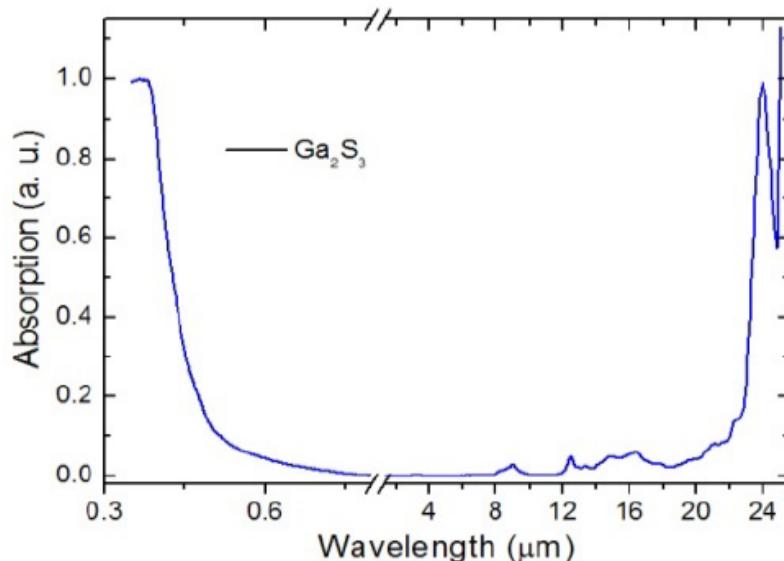
Jednym z najważniejszych problemów materiałów półprzewodnikowych stosowanych w fotoelektronice jest opracowanie związków o stabilnych właściwościach pod wpływem promieniowania UV, promieniowania rentgenowskiego i γ , a także opracowanie detektorów promieniowania jonizującego w oparciu o te materiały. 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 **A₂^{III}C₃^{VI}**, szczególnie **Ga₂S₃**, 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 **Ga₂S₃** 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 **Ga₂S₃** 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. **Ga₂S₃** można wykorzystać do generacji drugiej harmonicznej. Z generacją drugiej harmonicznej mamy do czynienia wówczas gdy na materiał zostanie skierowane promieniowanie o dużej intensywności i monochromatyczności o częstotliwości ω , to obok promieniowania wychodzącego z tego materiału pojawi się również promieniowanie o częstotliwości 2ω .
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 był przez długi czas uważany jako odpowiedni materiał do aplikacji terahertzowych (THz). Ma bardzo szerokie okna dla promieniowania o długości fali 0.62 – 20 μm oraz powyżej 50 μm . Ale jego warstwowa struktura i wynikające z tego słabe właściwości mechaniczne ograniczają możliwości zastosowania tego materiału. **Ga₂S₃** jest przezroczysty dla fal w zakresie 0.44 – 25 μm co jest pokazane na rysunku poniżej. Z tego względu jest obiecującym materiałem na elementy optyczne w zakresie podczerwieni. Wykazuje on również dużą przezroczystość w obszarze terahertzowym.



Rysunek 8: Widmo absorpcji dla *Ga₂S₃*.[25]

1. Materiał **Ga₂S₃** ma zastosowanie optyczne i optoelektroniczne (diody elektroluminescentywne (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). Struktura cienkowarstwowa Ga₂S₃/In/Ga₂S₃

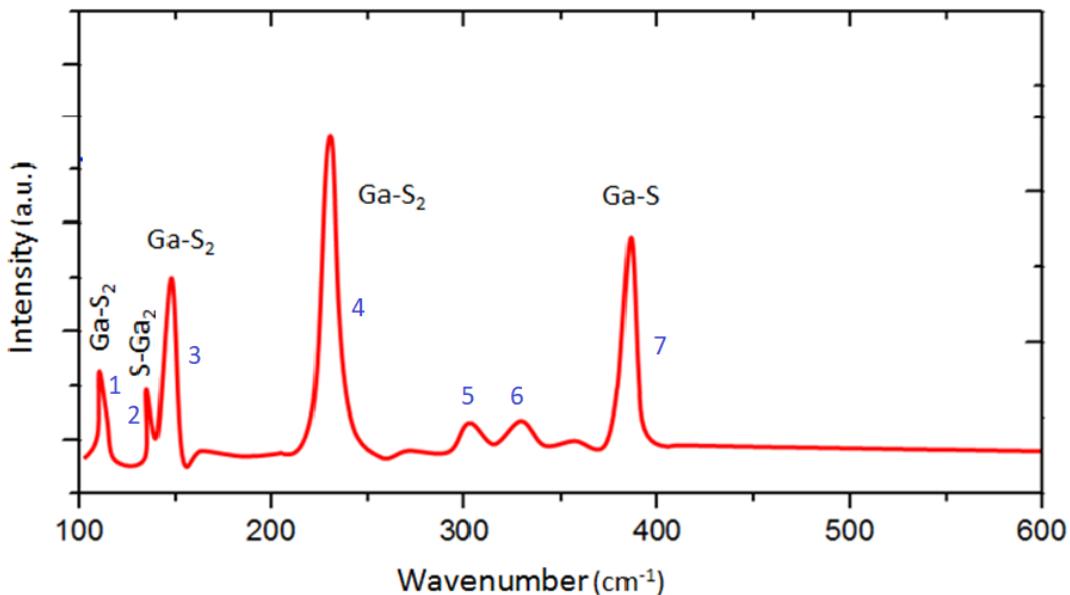
ma potencjalne zastosowanie jako rezonator mikrofalowy. Jego dwójłomność 0,025 jest większa niż **CdSe**, która pozwala dopasować fazę SHG dla długości fali dłuższej niż $1910 \mu m$ [22][26].

2. Kolejne z możliwych zastosowań tego materiału jest pasywacja powierzchni półprzewodnikowej III - V tj. do utworzenia izolującej warstwy siarczkowej na **GaAs** lub **InP** poprzez siarkowanie na powierzchni; tak, że rekombinacja powierzchni. Dodatkową zaletą tego procesu pasywacji jest zmniejszenie rekombinacji na powierzchni **GaAs** lub **InP**, co z kolei znaczowo poprawia wydajność urządzeń na bazie tych materiałów. W dziedzinie nauki o materiałach i technologii brakuje skutecznych warstw pasywacji powierzchniowej dla **GaAs** [30][33]. Należy podkreślić że pasywacja powierzchniowa **GaAs** jest procesem bardzo skomplikowanym i generalnie brakuje odpowiednich materiałów dla tego procesu.
3. Materiały **GaS** i **Ga₂S₃** mają odpowiednie właściwości do zastosowań w zakresie wzmacniaczy w paśmie telekomunikacyjnym i jako materiały do elementów laserowych [20][29].
4. Dodatkową zaletą tych materiałów jest nietoksyczność i stosunkowo duża odporność mechaniczna i chemiczna.

1.3 Widmo ramanowskie **Ga₂S₃**

Widmo ramanowskie dla związku α -**Ga₂S₃** ma 7 pików, które odpowiadają przesunięciom: 1) 119, 2) 135, 3) 148, 4) 238, 5) 309, 6) 331, 7) 392 cm^{-1} . Należy podkreślić że widmo ramanowskie dla różnych faz krystalicznych jest podobne, jedynie różnią się intensywności pików.

W budowie krystalicznej **Ga₂S₃** występują tetraedry $[\text{GaS}_4]$ co skutkuje tym, że widmo ramanowskie **Ga₂S₃** można podzielić na mody wewnętrzne tetraedru $[\text{GaS}_4]$ oraz mody związane z oddziaływaniami zewnętrznymi.



Rysunek 9: Widmo ramanowskie dla α' -**Ga₂S₃**.[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 [**GaS₄**]. W tym zakresie spektralnym występują mody o symetrii E i E2. W zakresie niskich częstości występują również mody translacyjne i rotacyjne dla grup [**GaS₄**], ale nie są one aktywne ramanowsko. Najbardziej intensywny pik ramanowski dla struktur krystalicznych **Ga₂S₃** jest obserwowany dla około 235 cm^{-1} – jest to mod A1, który jest związany z drganiem siarki w kierunku wakansji galowej [1].

2 Rozpraszanie ramanowskie

2.1 Czym jest spektroskopia ramanowska?

Spektroskopia ramanowska jest istotną metodą badania widm rotacyjnych i oscylacyjnych cząsteczek. Światło rozproszone ramanowsko 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 monochromatycznego źródła światła z zakresu widzialnego do otrzymania widma ramanowskiego. Można lepiej operować takim światłem w warunkach eksperymentalnych 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 obserwowane właśnie w spektroskopii ramanowskiej. Zatem np. pod tym względem spektroskopia ramanowska jest dopełnieniem spektroskopii w podczerwieni i odwrotnie. Poza tym spektroskopia ramanowska umożliwia badanie drgan cząsteczek, które zmieniając swoje położenie, wykonują np. ruchy obrotowe, co z kolei powoduje zmianę ich ukierunkowania względem padającego promieniowania. Objawia się to zmianą polaryzacji cząsteczki 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 w niektórych przypadkach przewidzieć reaktywność chemiczną i przebieg reakcji chemicznych.

Rozproszone ramanowsko fotony mogą służyć do identyfikacji różnych rodzajów gazów. Reguły wyboru dla przejść ramanowskich są inne niż dla przejść w podczerwieni. Wszystkie dwuatomowe gazy są niewidoczne w podczerwieni (O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2), natomiast w widmie ramanowskim są widoczne. Dodatkową zaletą spektroskopii ramanowskiej jest to że można identyfikować składniki mieszaniny gazów. Z tego względu możliwe jest zastosowanie spektroskopii ramanowskiej przy produkcji paliwa gazowego w elektrowniach naturalnych lub biogazowych, w których monitorowanie obecności takich składników jak CH_4 , CO_2 , O_2 , N_2 i H_2 jest istotne. Dodatkową zaletą przy monitorowaniu tych substancji gazowych jest fakt, że obecność cząsteczek wody nie zaburza pomiaru ramanowskiego. Wykonywanie pomiarów ramanowskich i ich analiza może odbywać się na bieżąco w czasie procesu produkcyjnego. Dalszą zaletą pomiarów ramanowskich dla substancji gazowych jest możliwość rejestrowania wysokich stężeń tych gazów, ponieważ nie występuje efekt nasycenia. Objętość próbki użytej do badań w spektroskopii ramanowskiej może być bardzo mała, z tego względu możliwy jest pomiar ramanowski w mikroreaktorach używanych w chemii kombinatorycznej. Główną wadą spektroskopii ramanowskiej jest fakt, że proces rozpraszania ramanowskiego jest z reguły mało efektywny, co oznacza, że może wstępować problem w uzyskaniu akceptowalnej czułości. Większość spektrometrów ramanowskich jest przeznaczona do identyfikacji materiałów w stanie stałym lub płynnym, gdzie wyższa gęstość materiału znacząco zwiększa sygnał [7][9][13].

2.2 Opis 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.

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

Wyindukowany moment dipolowy oscyluje z częstotliwością f_p w skutek tego następuje emisja promieniowania o tej samej częstotliwości. Proces ten nosi nazwę *rozpraszania Rayleigha*.

Jeśli dodatkowo uwzględnimy że cząsteczka wykonuje drgania z częstotliwością f_{osc} , to jej wychylenie z położenia równowagi można opisać wzorem, gdzie:

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

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

Polaryzowalność cząsteczk zmienia się wraz ze zmianą r . Stąd 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 wyższych rzędów niż pierwszy.

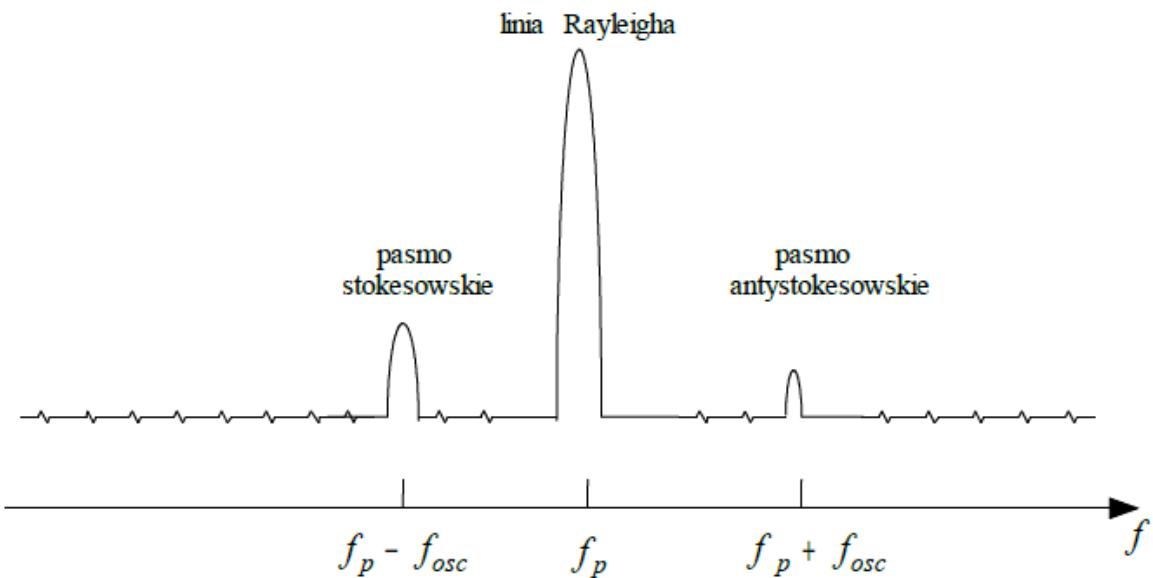
Uwzględniając wzory (1),(2),(3) możemy przedstawić moment dipolowy cząsteczk w następujący sposób:

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

Możemy przekształcić powyższe równanie stosując wzór 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 częstotliwości $f = f_p \pm f_{osc}$, dla tego będziemy je obserwować w widmie światła rozproszonego. Wielkość przesunięcia ramanowskiego zależy od częstotliwości drgań własnych cząsteczki i dla tego jest cechą charakterystyczną danej cząsteczki. Linie widma, które przesunięte są w stronę mniejszych energii, tworzą tzw. pasmo stokesowskie, a te przesunięte w stronę większych energii – pasmo antystokesowskie.



Rysunek 10: Różne obszary widma ramanowskiego [10].

2.3 Rodzaje pasm obserwowanych w widmie ramanowskim

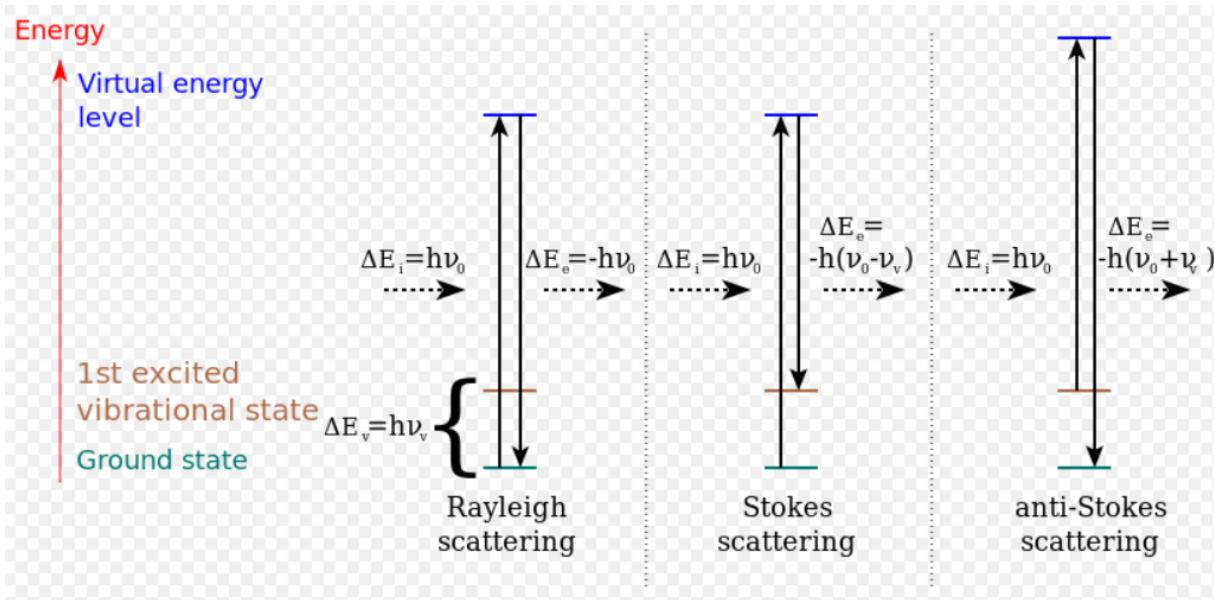
W pomiarze widma ramanowskiego możemy zaobserwować trzy rodzaje pasm:

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

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

Pasmo stokesowskie - gdy cząsteczka po oddziałyaniu z promieniowaniem ostatecznie przechodzi na wyższy poziom oscylacyjny. Wtedy foton rozproszony ma energię mniejszą w stosunku do fotonu padającego o różnicę energii poziomów oscylacyjnych $h\nu$.

Pasma antystokesowskie - jeśli przed oddziaływanie z promieniowaniem molekuła znajduje się na wyższym poziomie oscylacyjnym, i wskutek oddziaływanego z promieniowaniem przechodzi na poziom podstawowy oscylacyjny. Wtedy energia fotonu rozproszonego jest większa od energii fotonu padającego o różnicę energii poziomów oscylacyjnych $h\nu$. Pasmo antystokesowskie pojawia się w widmie Ramana po przeciwniej stronie co pasmo stokesowskie w stosunku do pasma Rayleigha. Pasmo to ma zwykle niższą intensywność niż pasma stokesowskie.



Rysunek 11: Diagram energetyczny przejść dla poszczególnych rodzajów rozpraszania.

Widmo antystokesowskie jest mniej intensywne niż widmo stokesowskie. To jest spowodowane tym, że prawdopodobieństwo oddziaływania fotonu z cząsteczką będącą w stanie wzbudzonym jest dużo mniej prawdopodobne niż z cząsteczką w stanie podstawowym.

2.4 Czynniki warunkujące zaistnienie zjawiska Ramana

2.4.1 Idealny dipol

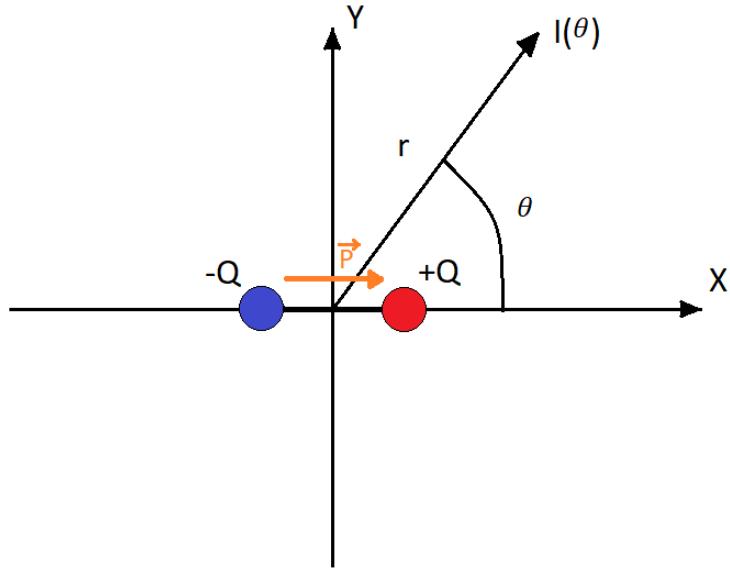
Przykładem takiego dipola może być układ składający się ze stacjonarnego ładunku dodatniego $+Q$ i ładunku ujemnego $-Q$, harmonicznie oscylującego wzdłuż kierunku \vec{P} z częstotliwością ω .

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

Problem promieniowania dipola ma istotne znaczenie w teorii układów emitujących promieniowanie, ponieważ każdy rzeczywisty układ emitujący (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 wokół pozycji równowagowej.

Jeśli fala rozchodzi się w jednorodnym ośrodku izotropowym, to czas dotarcia 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 czoło fali będzie sferyczne, a w konsekwencji fala emitowana przez dipol jest falą sferyczną.

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



Rysunek 12: Drgający dipol, który tworzą dwa ładunki $-Q$ i $+Q$. $I(\theta)$ jest natężeniem promieniowania w odległości r obserwowanym 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 promieniaje wzdłuż kierunku momentu dipolowego.

2.4.2 Realny dipol

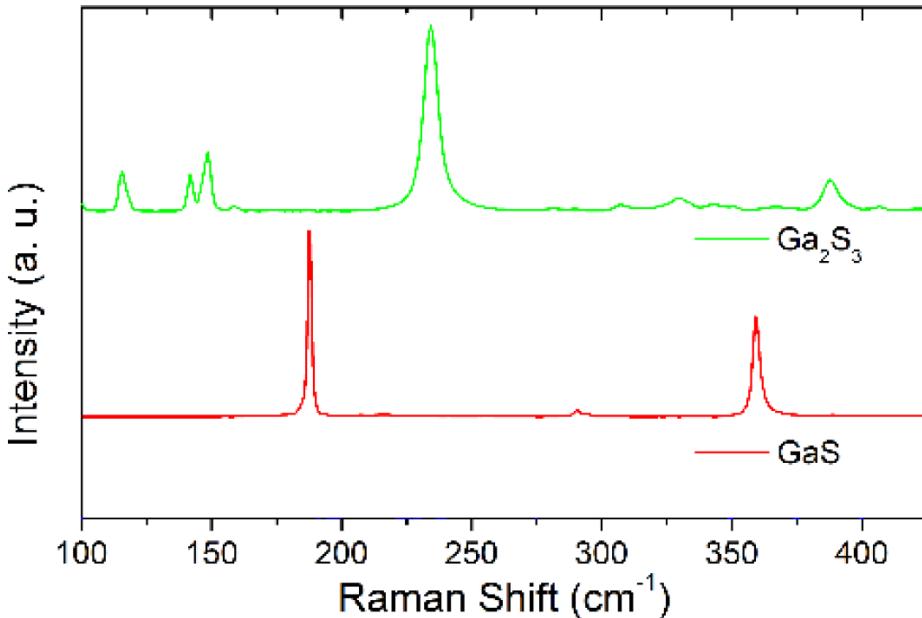
Warunkiem zaistnienia zjawiska Ramana są zmiany polaryzowalności cząsteczek w trakcie danego drgania. Polaryzowalność jest wielkością, którą można wyrazić za pomocą tensora drugiego rzędu, który jest macierzą 3×3 składającą się z 9 współczynników:

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

Gdy mówimy np. o indukowanym momencie dipolowym, to pierwszy index współczynników oznacza kierunek momentu dipolowego, a drugi – kierunek przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego.

2.5 Przykładowe widma ramanowskie

Przykładowe widma ramanowskie dla materiałów **GaS** i **Ga₂S₃** zostało przedstawione na poniższym rysunku:



Rysunek 13: Widma rozpraszania ramanowskiego dla materiałów *GaS* i *Ga₂S₃* [25].

Na powyższym rysunku pokazana jest tylko część stokesowska widma, ponieważ 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:

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

Zera na powyższym widmie odpowiada energia światła pobudzającego (lasera). Wobec tego 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 ramanowskiego stokesowskiego

Historycznie zostało przyjęte wyrażanie długości fali w jednostkach *cm*. Stąd 8 cm^{-1} odpowiada około 1 meV w skali energii.

2.6 Fonony w materiale

Fonon jest kwazicząstką (bozonem), lub inaczej kwantem energii drgań sieci krystalicznej. Wyróżnia się dwa rodzaje fononów:

- Fonony akustyczne. Rozchodzą się w sieci krystalicznej, gdy mamy do czynienia z jednym atomem w komórce elementarnej.
- Fonony optyczne. Pojawiają się w sieci krystalicznej oprócz fononów akustycznych gdy mamy więcej niż jeden atom w komórce elementarnej.

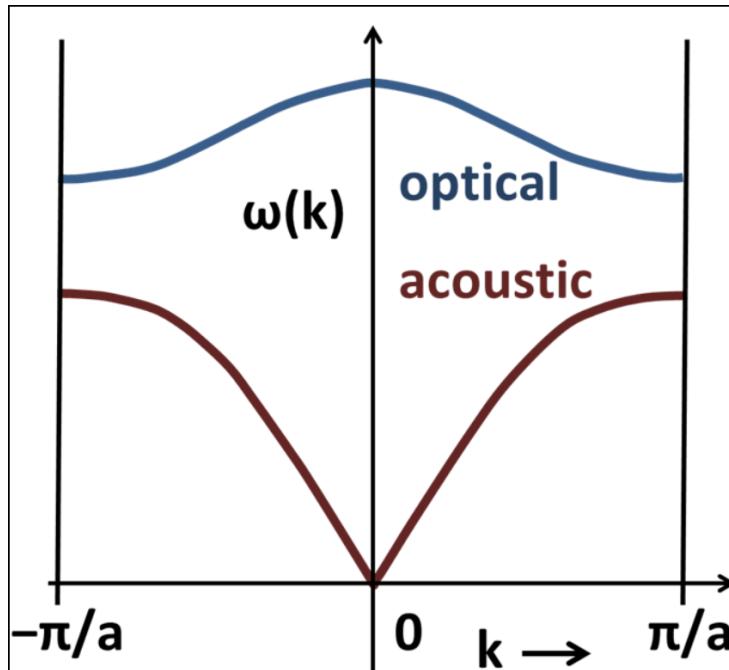
Podział fononów jest uzależniony od kształtu relacji dyspersji w pobliżu $k=0$.

Fonony akustyczne wykazują zależność:

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

natomiat fonony optyczne:

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



Rysunek 14: Krzywe dyspersji dla liniowego łańcucha dwuatomowego.

Dla kryształu zawierającego $N(>1)$ różnych atomów w komórce elementarnej relacja dyspersji zawiera α gałęzie akustycznych oraz $\alpha N - \alpha$ gałęzi optycznych, gdzie α jest wymiarem kryształu. Wobec tego dla liniowego łańcucha dwuatomowego $N=2$ mamy jedną gałąź optyczną i jedną akustyczną, a dla trójwymiarowej komórki prostej zawierającej dwa różne atomy będziemy mieli 3 gałęzie optyczne i akustyczne.

Przy rozpraszaniu fotonów na fononach są 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;

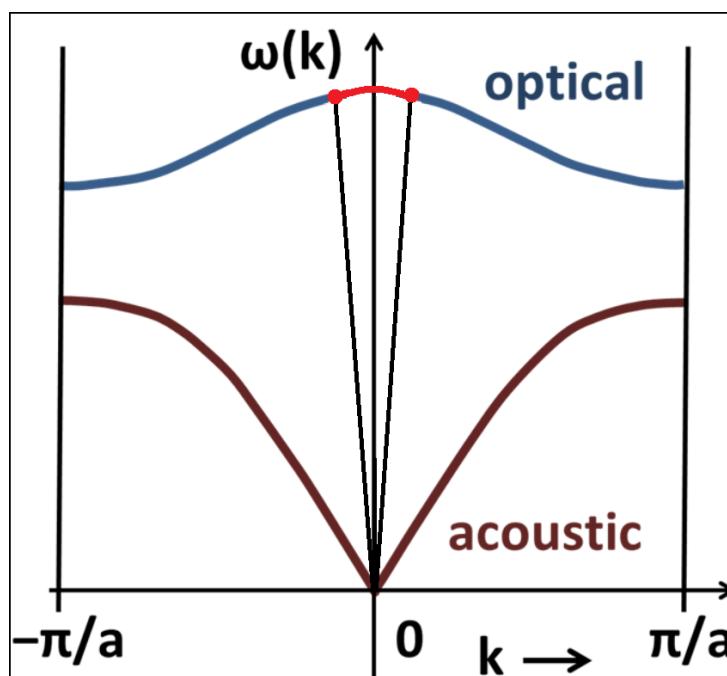
- ω_s - częstotliwość fotonu rozproszonego;
- Ω_{fonon} - częstotliwość fononu;
- \hbar - stała Plancka zredukowana.

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;

Pęd fononu jest znacznie większy od pędu fotonu, a energia fotonu jest znacznie większa od energii fononu. To oznacza że w oddziaływaniu uczestniczą fonony o małym pędzie.



Rysunek 15: Krzywe dyspersji z zaznaczonym obszarem, pokazującym które fonony uczestniczą w rozpraszaniu ramanowskim.

Z powyższego rysunku widzimy, że w oddziaływaniach biorą udział tylko fonony optyczne zlokalizowane w środku strefy Brillouina. Oddziaływanie fononów akustycznych z fotonami możemy zaniedbać dlatego, że dla $k \rightarrow 0$ energia fononów akustycznych też dąży do zera.

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

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

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

- T - temperatura w Kelwinach.

To oznacza że stosunek intensywności promieniowania rozproszonego w widmie antystokesowskim do intensywności promieniowania stokesowskiego jest:

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

- I_{ants} - intensywność promieniowania w widmie antystokesowskim;
- I_s - intensywność promieniowania w widmie stokesowskim

Dla energii fononu $E = 0.065eV$:

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

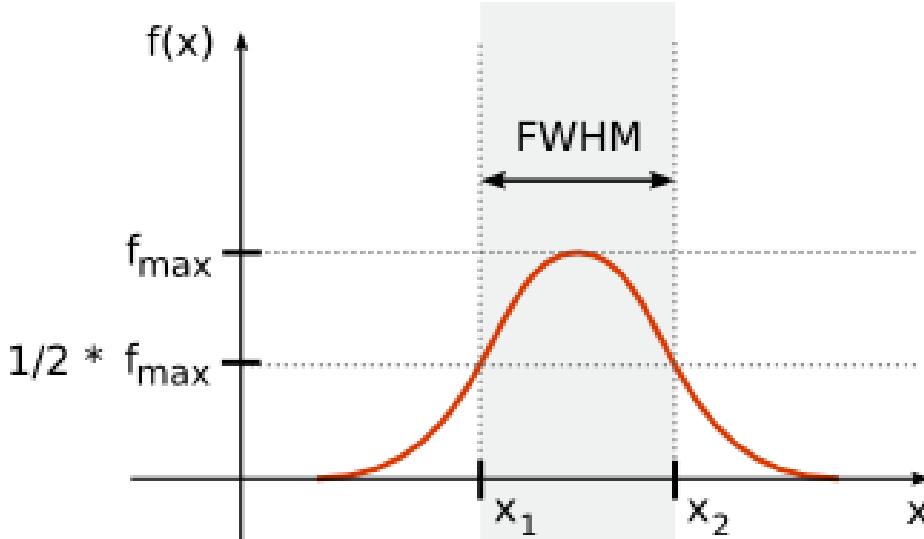
Czyli intensywność widma antystokesowskiego wynosi 7% w stosunku do widma stokesowskiego.

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:

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

gdzie τ - czas życia fononu.



Rysunek 16: Szerokość połówkowa piku $FWHM$ - z angielskiego *Full Width at Half Maximum*.

Szerokość połówkowa zależy od:

- 1 Rozmiaru próbki – czy materiał jest 0,1,2 czy 3 wymiarowy.
- 2 Defektów i niedoskonałości sieci krystalicznej. Fonony rozpraszają się na defektach, co zmniejsza czas ich życia.
- 3 Rozpraszananie fononów wskutek efektów anharmonicznych.

Na podstawie zmian szerokości pików w funkcji temperatury można uzyskać informacje o przewodnictwie cieplnym próbki. W zależności od liczby i kształtu pików ramanowskich można określić rodzaj materiału, oraz jakość krystaliczną materiału. Na podstawie widma Ramanowskiego można również oszacować temperaturę próbki. Czyli jest możliwy bezkontaktowy pomiar temperatury na podstawie widma ramanowskiego.

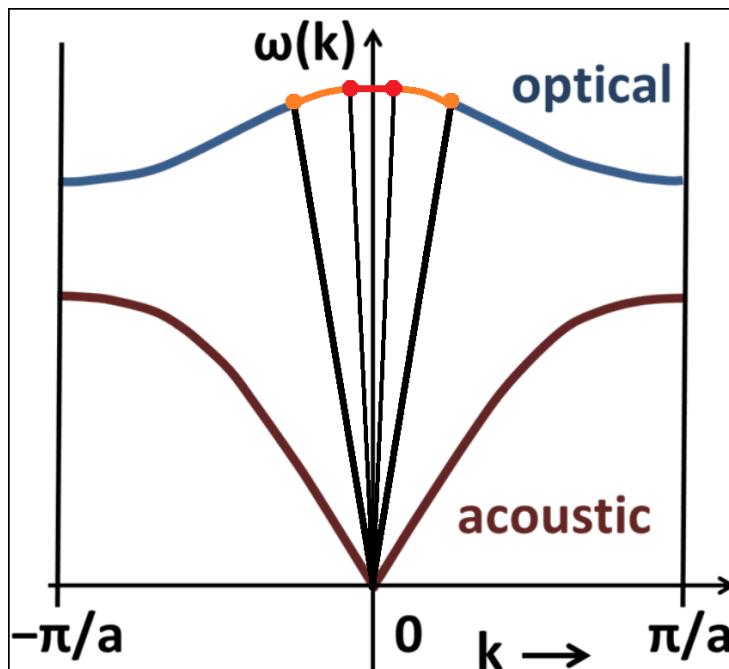
2.8 Piki ramanowskie w cienkich warstwach

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

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

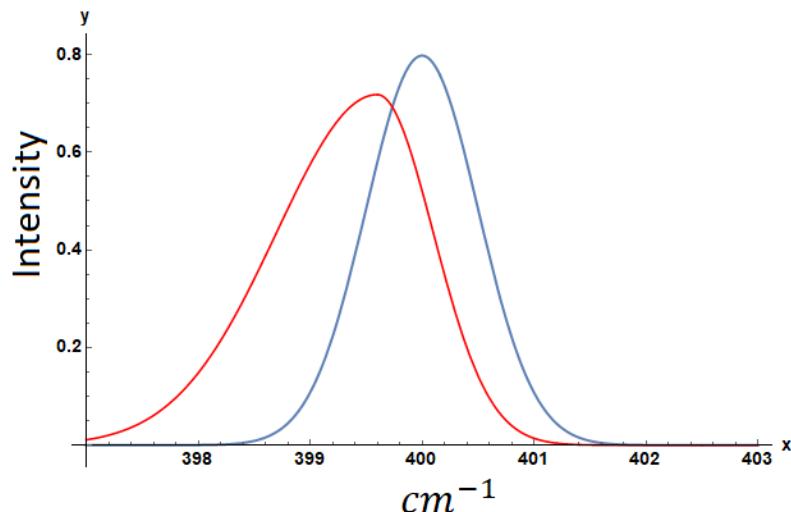
- Δp_{fon} - niepewność pomiaru pędu fononu;
- Δd - rozmiar obszaru w którym rozchodzi się fonon

Ograniczenie rozmiaru obszaru w którym rozchodzi się fonon skutkuje większą niepewnością określenia pędu fononu, a stąd również wektora falowego fononu. To znaczy że w rozpraszaniu ramanowskim będą uczestniczyć optyczne fonony o energiach z przedziału, wyznaczonego przez krzywą dyspersji dla tego fononu. Przykładowo fonony biorące udział w oddziaływaniu z fotonami zaznaczone są kolorem czerwonym bądź pomarańczowym w obszarze pierwszej strefy Brillouine'a na poniższym rysunku.



Rysunek 17: Krzywe dyspersji 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 te są z reguły poszerzone oraz przesunięte w kierunku mniejszych energii (red-shift). Widoczna również asymetria w kształcie pików, jak jest pokazane na poniższym rysunku:

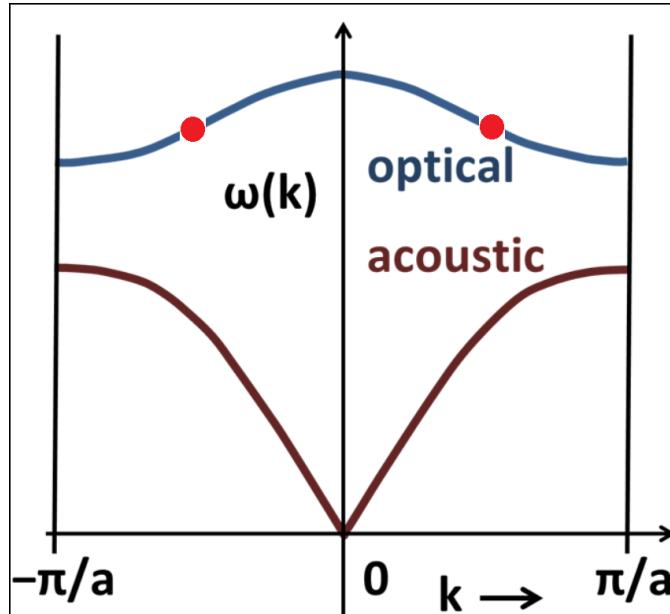


Rysunek 18: Pik ramanowski dla próbek objętościowych(Niebieski), oraz przykładowy pik ramanowski w cienkich warstwach(Czerwony)

Spotyka się również krzywe dyspersji fononu, gdzie energia fononu jest mniejsza w środku strefy Brillouine'a niż w innych punktach tej strefy. Wtedy zjawisko "Phonon confinement" będzie skutkowało przesunięciem piku w stronę wyższych energii (Blue-shift).

2.9 Rozpraszanie dwufononowe

Kiedy foton trafia na próbkę może zajść sytuacja, że w materii zostaną wykreowane dwa fonony o przeciwnych pędach prawie takich samych co do wartości. Wtedy również będzie spełniona zasada zachowania pędu. Takie przykładowe dwa fonony zostały przedstawione na rysunku niżej. Fonony te nie muszą należeć do tej samej krzywej dyspersji.

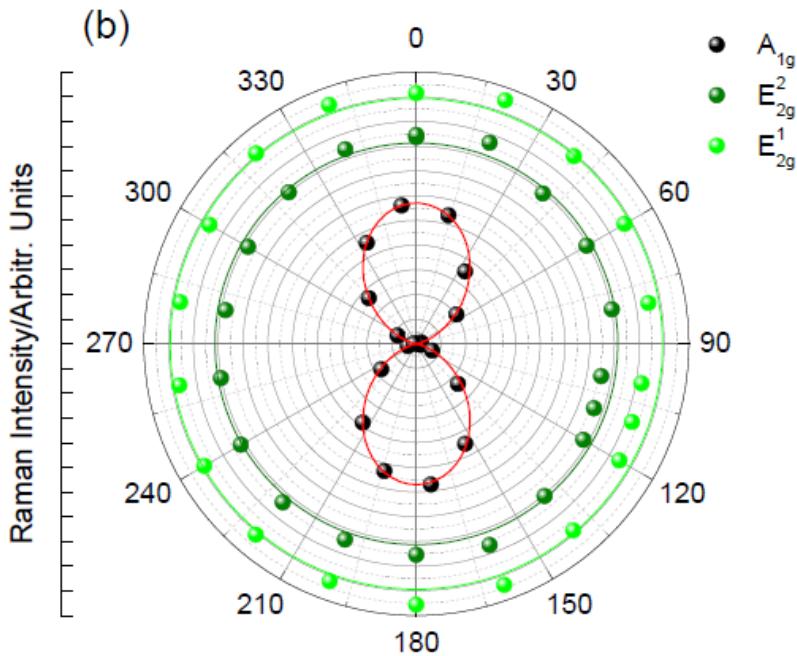


Rysunek 19: Przykład wykreowania dwóch fononów o przeciwnych wektorach falowych przy jednoczesnym spełnieniu zasady zachowania pędu ($k \sim 0$).

Piki na widmie ramanowskim pochodzące z rozpraszczenia dwufotonowego mają prawie dwa razy większą energię (częstotliwość) niż piki jednofotonowe ze środka strefy Brillouine'a.

2.10 Widmo ramanowskie w funkcji polaryzacji

W zależności od kierunku polaryzacji światła laserowego padającego, oraz polaryzacji światła rozproszonego ramanowsko intensywności pików będą się zmieniać. Po zarejestrowaniu zmian natężenia piku ramanowskiego w funkcji kąta polaryzacji można uzyskać ramanowskie widmo polaryzacyjne. Przykładowe widmo polaryzacyjne dla różnych modów drgań (fononów) jest przedstawiono poniżej:



Rysunek 20: Przykładowe widmo polaryzacyjne dla trzech modów drgań \mathbf{A}_{1g} \mathbf{E}_{2g}^2 \mathbf{E}_{2g}^1 w \mathbf{MoTe}_2 . Natężenie piku (pole powierzchni ograniczone pikiem) przedstawione zostało jako odległość od środka wykresu. Jest to tak zwany wykres Arrheniusa. Kąt występujący w pomiarach polaryzacyjnych jest zawarty pomiędzy kierunkiem polaryzacji promieniowania pobudzającego a wyróżnionym kierunkiem w przestrzeni. Na rysunku widać, że tylko pik \mathbf{A}_{1g} znacząco reaguje na zmianę kąta polaryzacji [19].

Intensywność piku ramanowskiego można przedstawić w postaci:

$$I_s \sim |e_s \mathbf{R} e_i|^2 \quad (22)$$

Gdzie,

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

Wektor polaryzacji rozproszonego światła ramanowskiego jest powiązany z wektorem polaryzacji światła padającego przez charakterystyczny tensor ramanowski. Unikalny tensor ramanowski istnieje dla każdego aktywnego modu ramanowskiego.

Tensor ramanowski jest macierzą 3×3 , i w przypadku cząsteczek chemicznych (molekuł) łączy wyindukowany moment dipolowy (x_2 , y_2 , z_2) z wektorem natężenia pola elektrycznego (x_1 , y_1 , z_1).

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

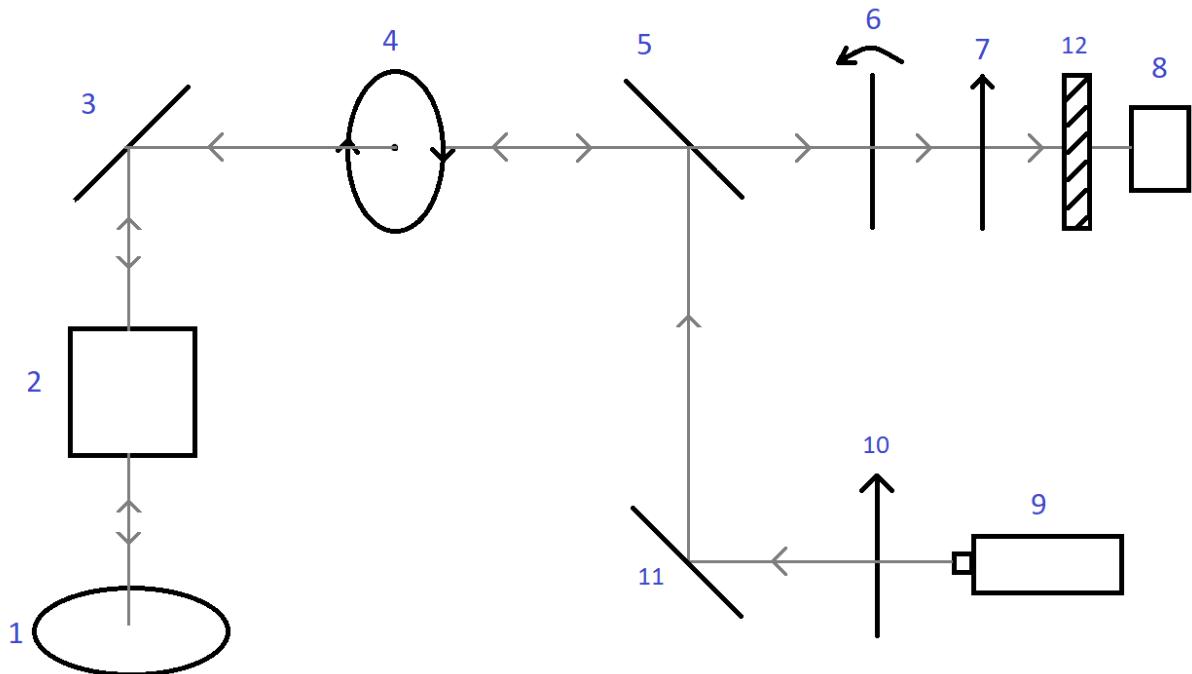
Tensor ramanowski jest tensorem symetrycznym: $a_{xy} = a_{yx}$, $a_{yz} = a_{zy}$, $a_{zx} = a_{xz}$, wobec tego ma co najwyżej 6 różnych składowych. W tym przypadku x, y i z są osiami układu kartezjańskiego. Istnieją standardowe metody wyboru kierunku tych osi w zależności od symetrii układu. Jeśli jako osie układu przyjmiemy główne osie tensora ramanowskiego, to sześć niezerowych współczynników tensora redukuje się do trzech elementów diagonalnych: a_{xx} , a_{yy} i a_{zz} . W takim przypadku tensor Ramana może zostać wyznaczony przez podanie a_{xx} , a_{yy} i a_{zz} oraz trzech parametrów kątowych, które ustalają orientacje głównych osi tensora w układzie współrzędnych xyz .

Przykładowo, aby zdefiniować system głównych osi 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 , zaś 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.

3 Przygotowanie próbek do badań

3.1 Przyrząd pomiarowy, rysunek, opis

Schemat układu pomiarowego do badania widma ramnowskiego w funkcji polaryzacji światła padającego i promieniowania rozproszonego został przedstawiony na rysunku niżej:



Rysunek 21: Schemat układu pomiarowego, wykorzystywanego w tej pracy.

Główne elementy układu pomiarowego zostały zaznaczone cyframi arabskimi na rysunku wyżej i są to:

- 1 - Badana próbka, $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$;
- 2 - Mikroskop;
- 3, 11 - Lustra przekierowujące wiązkę światła;
- 4 - HWP³, nazwa skrócona "półfalówka";
- 5 - Płytki półprzepuszczającej;
- 6 - HWP 90° , ustawiona tak że przekreca polaryzację o 90° ;
- 7, 10 - Polaryzatory;
- 8 - Detektor;
- 9 - Laser argonowy 514 nm;
- 12 - Monochromator, siatka dyfrakcyjna;

³HWP z angielskiego "Half-wave plate" czyli płytka półfalowa

Jako promieniowanie pobudzające użyto długości fali 514 nm, emitowanej przez laser argonowy (9), wiązka pobudzająca laserowa przechodzi przez pionowo ustawiony polaryzator (10). Chociaż fala elektromagnetyczna emitowana laserem jest już spolaryzowana, polaryzator (10) zapewnia większy stopień jej polaryzacji. Dalej fala elektromagnetyczna odbija się od zwierciadła (11) i trafia na płytę półprzepuszczającą (5). Następnie odbija się od tej płytki i przechodzi przez HWP (4). Jeśli oś "półfalówki" jest obrócona o kąt α wtedy po przejściu przez "półfalówkę" polaryzacja fali elektromagnetycznej zostaje przekręcona o kąt 2α . Dalej fala przechodzi przez mikroskop (2) i trafia na próbce (1). W wyniku oddziaływania z drganiami fali elektromagnetycznej z fononami powstaje fala rozproszona ramanowsko. Część tej fali trafia na zwierciadło (3), odbija się od tego zwierciadła i przechodzi przez "półfalówkę" (4). Teraz "półfalówka" względem światła rozprozonego ma oś skręconą o kąt $-\alpha$. Po przejściu przez (4) polaryzacja rozproszonej fali elektromagnetycznej zostaje obrócona o -2α . Dalej światło rozproszone ramanowsko trafia do "półfalówkę", gdzie oś "półfalówki" jest przekręcona na stałe o kąt 45° wobec tego po przejściu przez (6) promieniowanie rozproszone ma polaryzację obróconą o kąt 90° . Po przejściu przez polaryzator (7) zostaje wybrana tylko określona polaryzacja fali rozproszonej. Następnie fala elektromagnetyczna rozproszona trafia na układ monochromatora i dalej na detektor z kamerą CCD. Polaryzator (7) jest po to aby wybrać światło rozproszone tylko o określonej polaryzacji.

Pomiar odbywał się w dwóch konfiguracjach:

- VV - rejestrowane promieniowanie rozproszone miało polaryzację w takim samym kierunku jak światło pobudzające⁴. Pomiar wtedy odbywał się bez HWP 90° (6).
- VH - rejestrowane promieniowanie rozproszone było spolaryzowane w kierunku prostopadłym do światła pobudzającego. Pomiar wtedy odbywał się z HWP 90°

Główne parametry 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;
- Kąt polaryzacji w kolejnym kroku pomiarowym zmieniano o 5° ;
- Konfiguracja VV bez elementu (6) rys. 22. Konfiguracja VH z elementem (6).
- Oprogramowanie *Wire 4.2*.

⁴ Światło emitowane laserem



Rysunek 22: Zdjęcie układu pomiarowego na którym wykonywane były pomiary ramanowskie.

Płytką podłożową **GaP** miała wymiary 3mm x 2mm x 1mm. Kryształki **Ga₂S₃**, które zostały wytworzone na tej płytce były rzędu kilku mikrometrów. Próbka do badań polaryzacyjnych powinna być monokryształem, dla tego do badań wyselekcjonowano kryształki w kształcie sześciokątów o płaskiej powierzchni ustawionej prostopadle do padającej wiązki laserowej.

Pierwsze pomiary ramanowskie zostały wykonane na takich kryształkach, jednak obecność pików podłoża **GaP** w pewny stopniu utrudniała analizę otrzymanych wyników. W kolejnym etapie kryształki **Ga₂S₃** zostały "zdrapanie" i przeniesione na szklaną płytke.

Pomiary polaryzacyjne były wykonywane w jednej wielogodzinnej sesji pomiarowej. Uniknięto w ten sposób błędów związanych z rozkalibrowaniem układu pomiarowego, a także ze zmianą orientacji próbki pomiarowej, względem wiązki laserowej.

Pomiary były wykonane za pomocą spektrometru RENISHAW InVia. Pomiary były wykonywane w warunkach normalnych.

3.2 Technologia wytwarzania warstwy **Ga₂S₃**

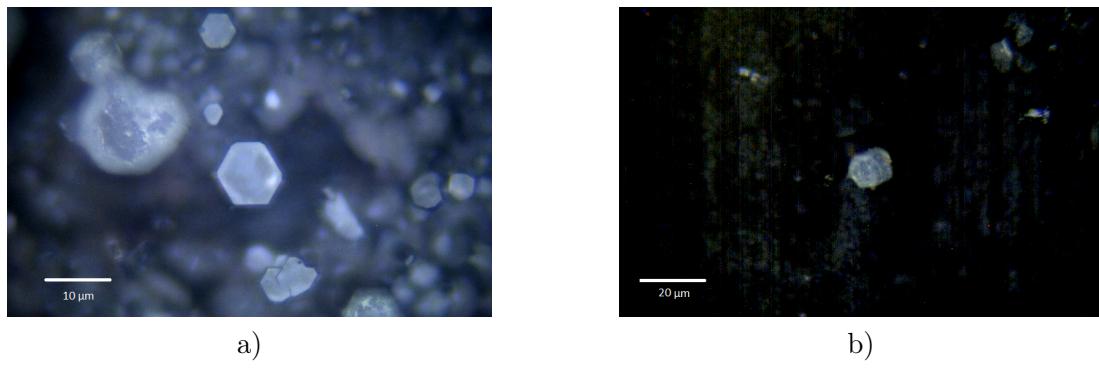
Ga₂S₃ posiada odmienną strukturę krystaliczną od **GaS** – żadna faza krystaliczna siarczku galu(III) nie wykazuje budowy warstwowej. W związku z tym otrzymywanie cienkich warstw **Ga₂S₃** nie jest możliwe w procesie eksfoliacji i wymaga zastosowania innych metod (np. CVD, MBE).

Warstwy **Ga₂S₃** były otrzymywane poprzez reakcję par siarki z płytami krystalicznego fosforku galu. W ampule kwarcowej umieszczono krystaliczną płytke **GaP**⁵ oraz 1 mg krystalicznej siarki. Ampułę następnie zamknięto pod próżnią (<1 mbar) i wstawiono do pieca rurowego w taki sposób by płytka **GaP** była w środku strefy grzejnej. Następnie rozpoczęto ogrzewanie ampuły przy szybkości wzrostu temperatury 1°/min aż do osiągnięcia temperatury 600C°. Reakcję prowadzono przez 4 dni, po których piec wyłączono i pozostawiono do naturalnego wystygnięcia.

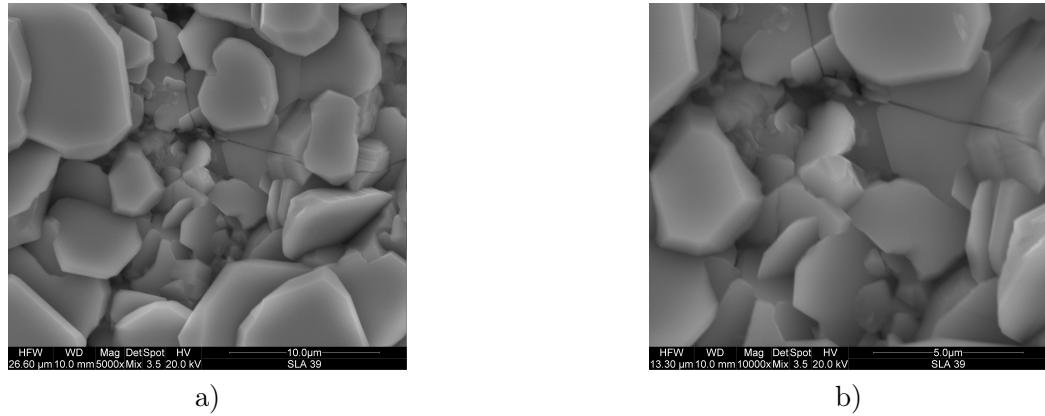
Próbki były wytwarzane w ramach współpracy z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej w laboratorium Związków Beztlenowych. Na rysunku poniżej przedstawione zostały zdjęcia z mikroskopu optycznego kryształków **Ga₂S₃** na których były wykonywane pomiary ramanowskie. Rysunek 23 a) przedstawia próbke na podłożu **GaP**, rysunek b) na podłożu szklanym. Rozmiar próbek użytych do badań był rzędu 5-10 mikrometrów. Strukturę warstwy **Ga₂S₃** na

⁵Płytki są małe o wymiarach 5 x 3 x 1 mm.

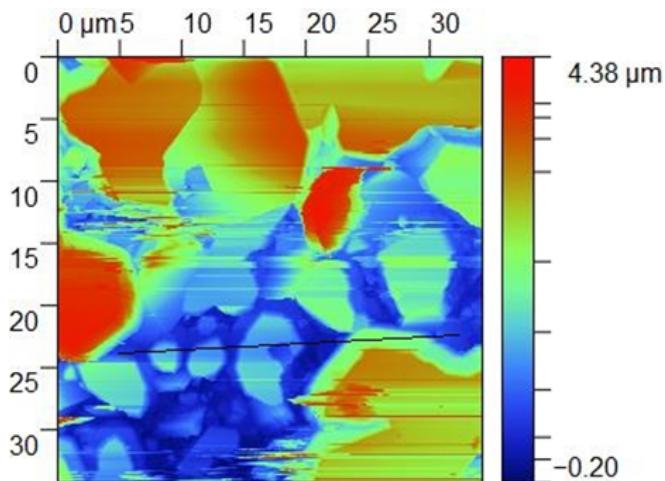
podłożu **GaP** w większej rozdzielczości uzyskano za pomocą SEM, przykładowe zdjęcia znajdują się na rysunku 24.



Rysunek 23: Zdjęcie z mikroskopu optycznego kryształu **Ga₂S₃** na podłożu **GaP** - a) oraz podłożu szklanym - b)



Rysunek 24: Na rysunku przedstawiono zdjęcia warstwy **Ga₂S₃** wykonanej za pomocą SEM przy powiększeniu : a) 5000 razy, b) 10000 razy [1].

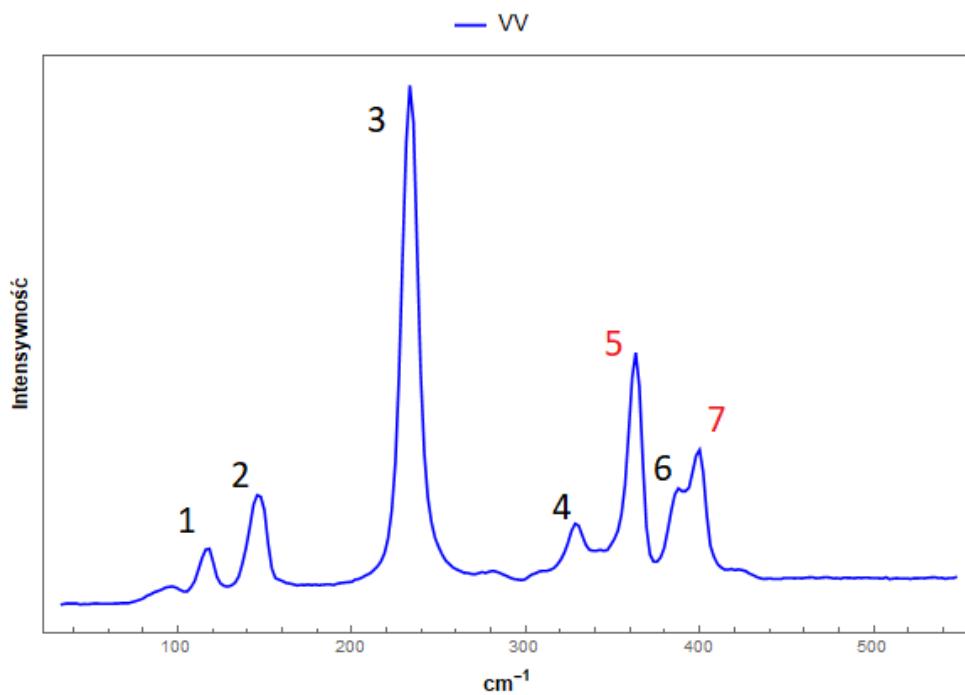


Rysunek 25: Skan z mikroskopu sił atomowych AFM przykładowej powierzchni **Ga₂S₃** na podłożu **GaP** [36].

Topografię wytworzonej warstwy Ga₂S₃ na podłożu GaP badano również za pomocą mikroskopu sił atomowych. Przykładowe zdjęcie z AFM przedstawiono na rysunku 25. Analiza profili grubości pokazała, że warstwy te miały grubość w zakresie około od kilkuset nanometrów do około dwóch mikrometrów.

4 Wyniki badań

Pierwsze pomiary widma ramanowskiego zostały wykonane dla kryształu **Ga₂S₃** na podłożu **GaP**. W uzyskanym widmie ramanowskim widać zarówno piki pochodzące od kryształu **Ga₂S₃** oraz pochodzące od podłoża, rysunek 26.

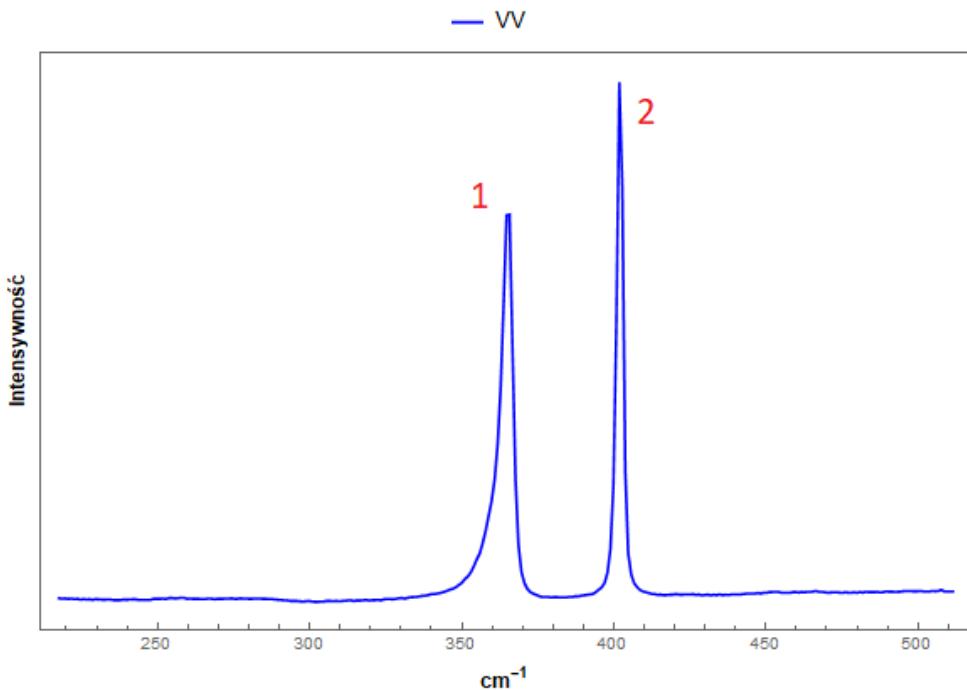


Rysunek 26: Widmo ramanowskie dla monokryształu **Ga₂S₃** na podłożu **GaP**.

Piki oznaczone numerami 1,2,3,4,6 odpowiadają widmu ramanowskiemu dla **Ga₂S₃**, a piki 5,7 odpowiadają widmu ramanowskiemu dla podłożu **GaP**. Piki pochodzące od **GaP** znacznie utrudniają analizę piku 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.

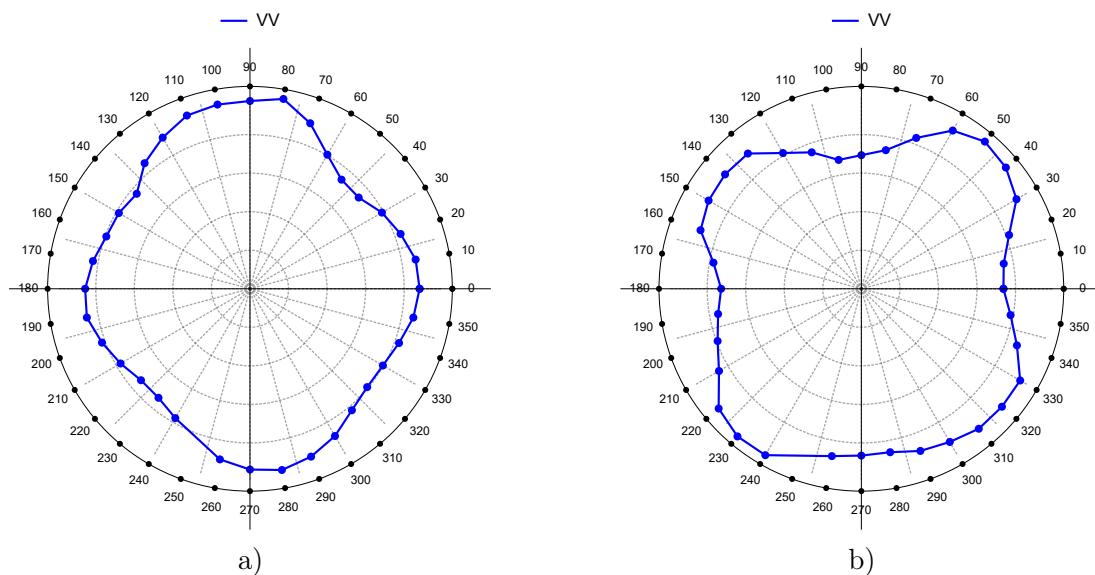
Pomiary dla **Ga₂S₃/GaP** zostały zrobione tylko w konfiguracji VV dlatego, że później postanowiono przenieść kryształki na inną powierzchnię (szklaną) aby pozbyć się niepożądanych pików na widmie ramanowskim.

Aby odseparować widma ramanowskie dla **Ga₂S₃** i **GaP** wyknonie zostały pomiary ramanowskie dla czystej płytki podłożowej **GaP**, rysunek 27. Żeby to potwierdzić zostało uzyskane widmo ramanowskie dla **GaP**, które pokazano na rysunku poniżej:



Rysunek 27: Widmo ramanowskie dla pików **GaP**. Widoczne są dwa wyraźne pikи: 1 - dla około 360 cm^{-1} , 2 - dla około 400 cm^{-1} .

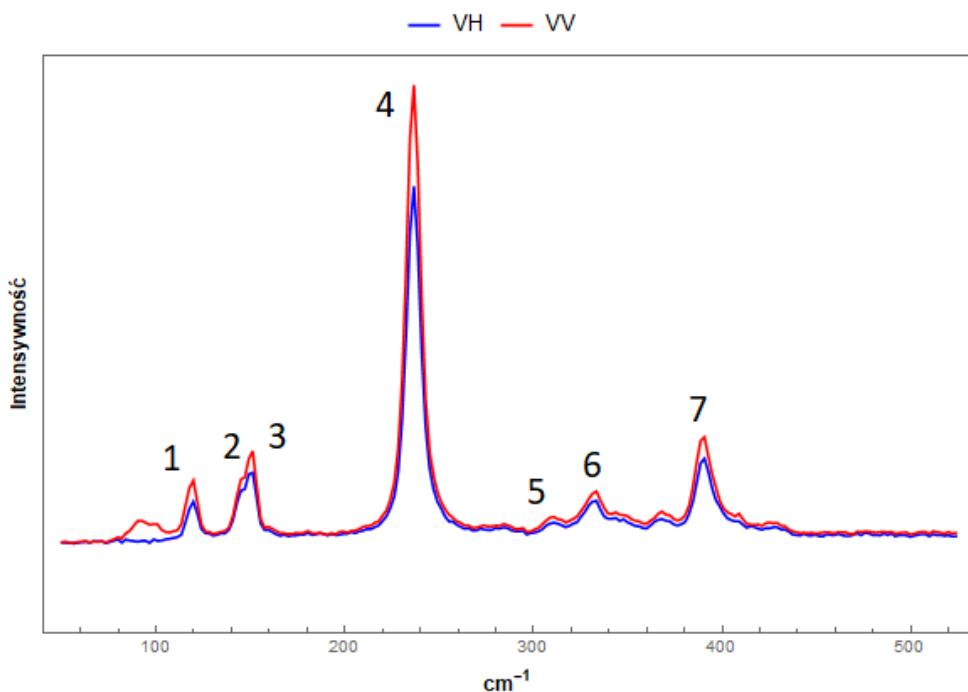
Przy opracowywaniu wyników pomiarowych dla polaryzacji VV wykonane zostały wykresy polaryzacyjne dla pików oznaczonych numerem 1 i 2 dla **GaP**. Wykresy te są przedstawione na rysunku 28. Widmo polaryzacyjne w konfiguracji VV dla kryształu **Ga₂S₃** na podłożu **GaP** nie zostały przedstawione w tej pracy ponieważ lepszej jakości widma zostały uzyskane dla kryształu **Ga₂S₃** przeniesionych na podłoże szklane.



Rysunek 28: Widmo polaryzacyjne w konfiguracji VV dla pików ramanowskich GaP. a) odpowiada pikowi 1 - około 360 cm^{-1} , b) odpowiada 2) - około 400 cm^{-1}

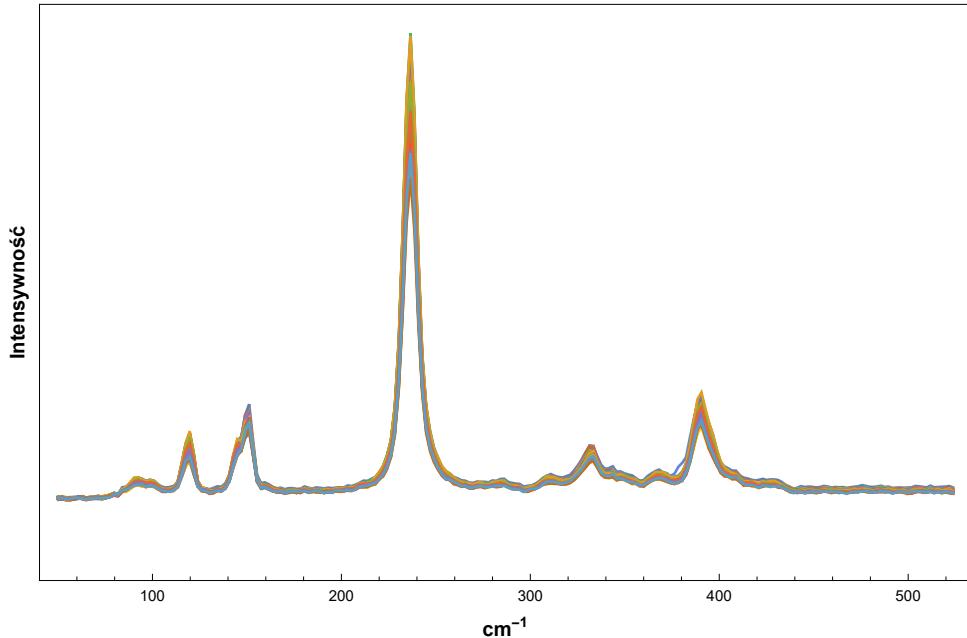
W dalszej części pracy zostały wykonane pomiary ramanowskie dla kryształków Ga₂S₃ prze-

niesionych na płytę szklaną. Na rysunku 29 zostało przedstawione przykładowe widmo ramanowskie w konfiguracji VV i VH dla takiego kryształu.



Rysunek 29: Widmo ramanowskie dla kryształu Ga_2S_3 na płytce szklanej wykonanej dla konfiguracji VV i VH.

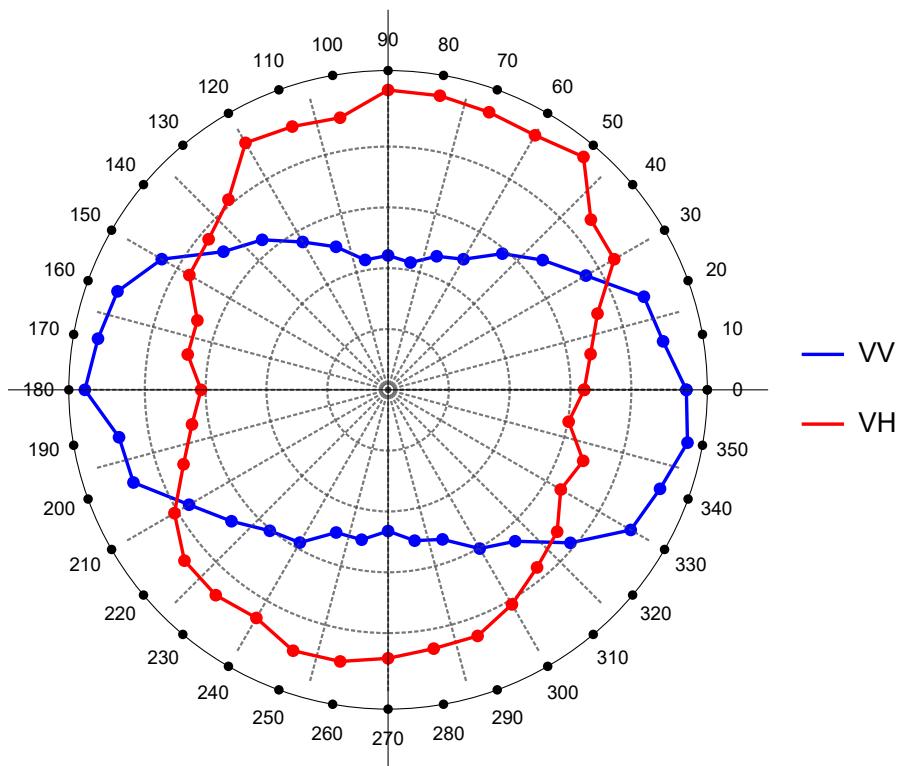
Na powyższym widmie ramanowskim zostało wyróżnionych 7 pików. $1 \rightarrow 117\text{cm}^{-1}$, $2 \rightarrow 143\text{cm}^{-1}$, $3 \rightarrow 149\text{cm}^{-1}$, $4 \rightarrow 235\text{cm}^{-1}$, $5 \rightarrow 309\text{cm}^{-1}$, $6 \rightarrow 330\text{cm}^{-1}$, $7 \rightarrow 390\text{cm}^{-1}$. Dzięki eliminacji podłożu GaP uzyskano większą rozdzielcość w widmie ramanowskim Ga_2S_3 . Ewolucję widma ramanowskiego Ga_2S_3 konfiguracji VV dla różnych kątów polaryzacji przedstawiono na rysunku 30.



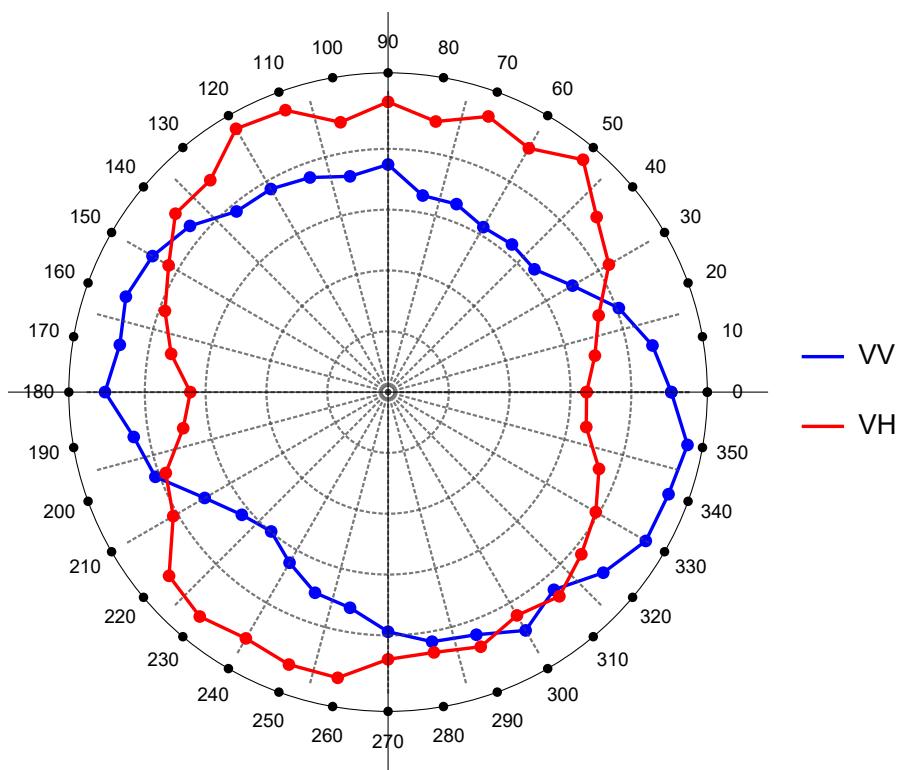
Rysunek 30: Widma ramanowskie dla 36 różnych kątów polaryzacji (z krokiem co 5 stopni) dla konfiguracji VV.

Dla każdego piku na widmie ramanowskim zostało uzyskane 36 punktów na widmie polaryzacyjnym, obracając co 5 stopni polaryzacją ("półfalówką"). Dla pików 1,4,7 została dopasowana pojedyncza funkcja Voigt'a⁶. Dla pików 2 i 3 oraz 5 i 6 została dopasowana podwójna funkcja Voigt'a. Uzyskane w wyniku dopasowania pole pod krzywą piku odpowiada natężeniu danego piku ramanowskiego. Na wykresie Arrheniusa naniesione zostały znormalizowane wartości natężeń pików w funkcji konta polaryzacji. Na poniższych rysunkach zostały przedstawione zależności polaryzacyjne dla pików 1-7 dla Ga_2S_3 .

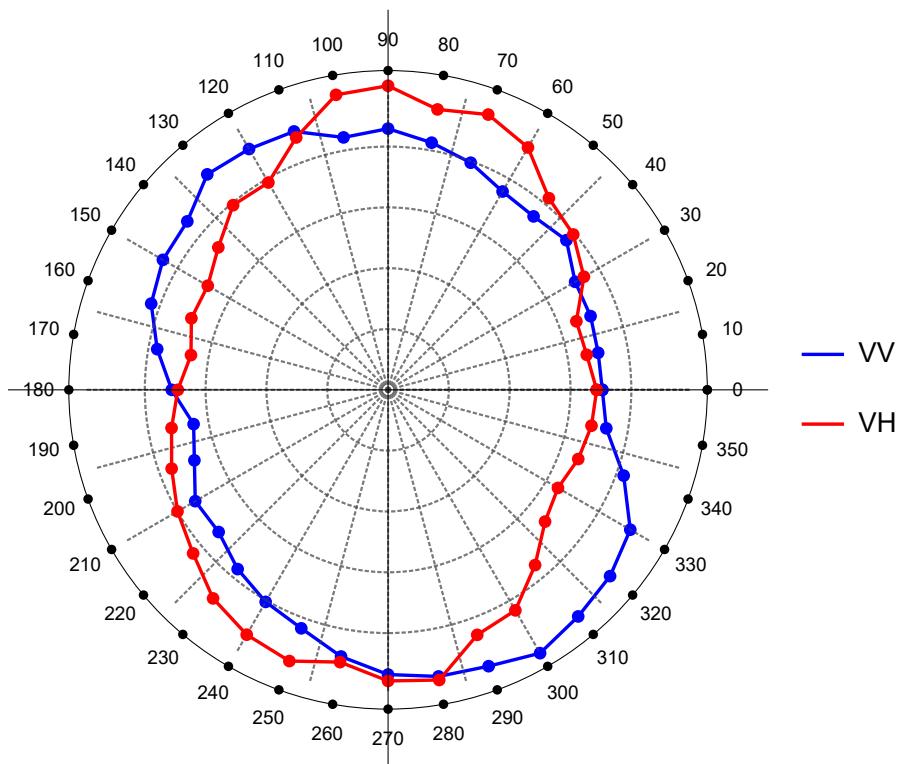
⁶Jest mieszaną funkcją: Gauss + Lorentz



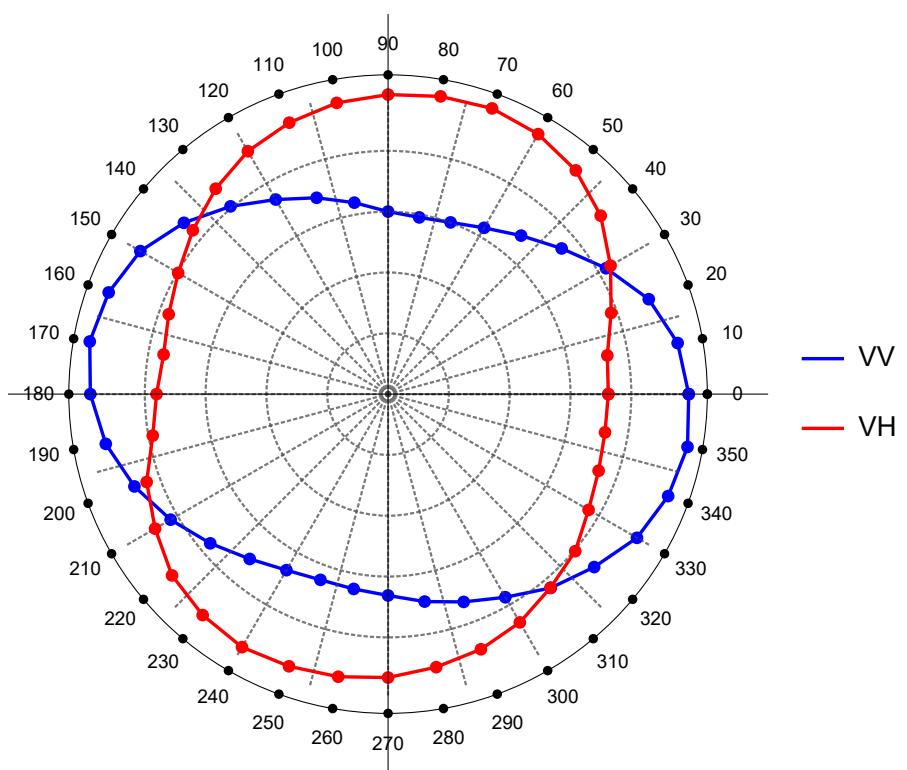
Rysunek 31: Widmo polaryzacyjne dla pik 1 → 117cm^{-1}



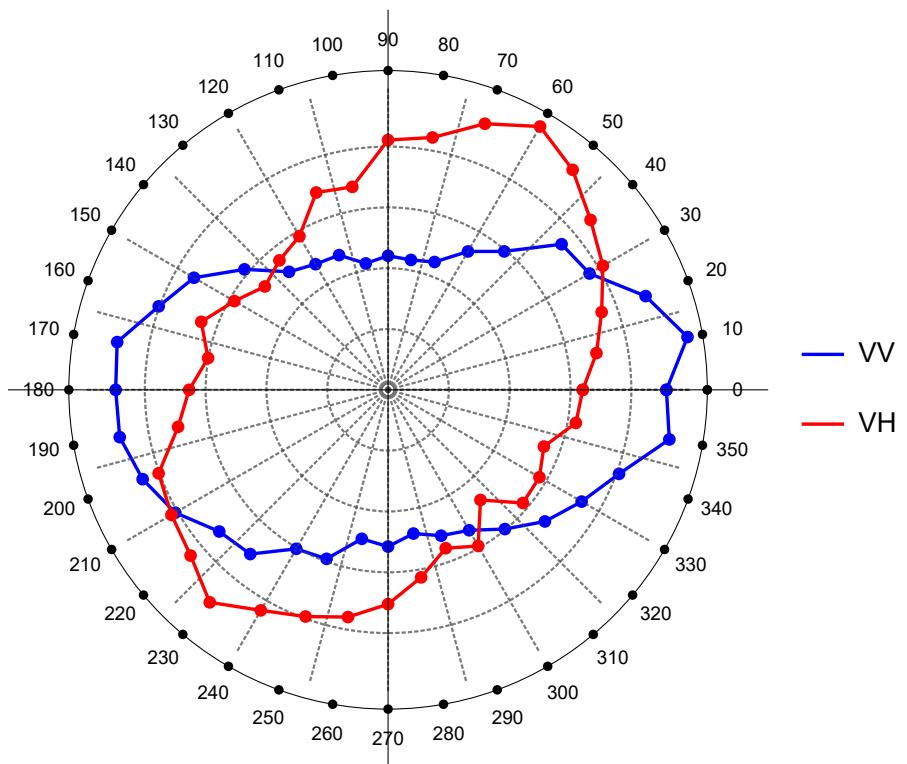
Rysunek 32: Widmo polaryzacyjne dla pik 2 → 143cm^{-1}



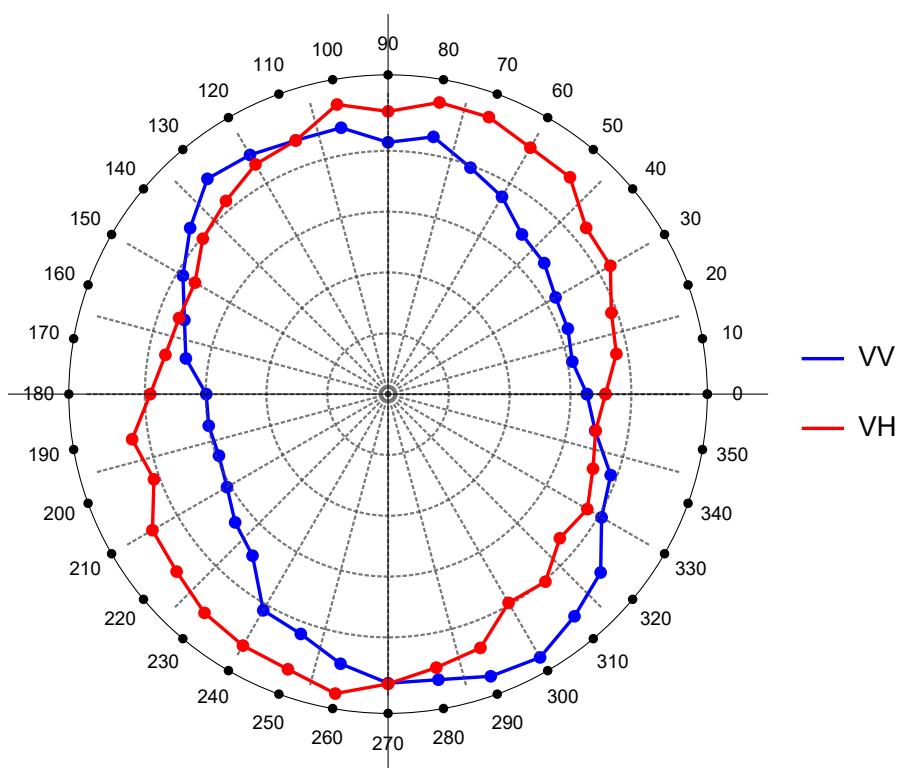
Rysunek 33: Widmo polaryzacyjne dla pika $3 \rightarrow 149\text{cm}^{-1}$



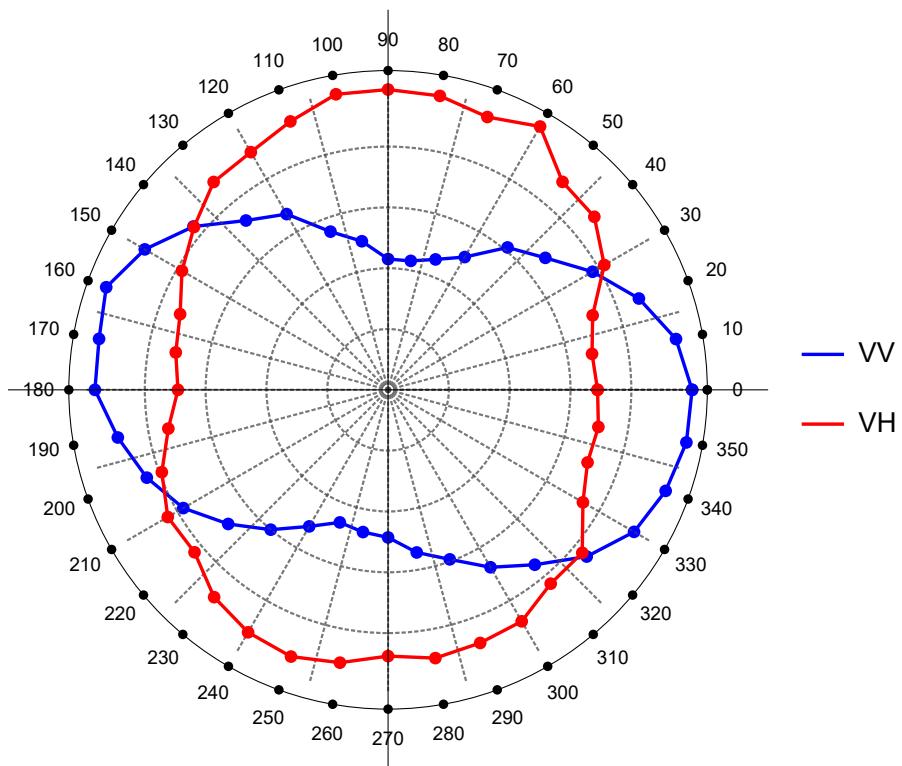
Rysunek 34: Widmo polaryzacyjne dla pika $4 \rightarrow 235\text{cm}^{-1}$



Rysunek 35: Widmo polaryzacyjne dla pika $5 \rightarrow 309\text{cm}^{-1}$



Rysunek 36: Widmo polaryzacyjne dla pika $6 \rightarrow 330\text{cm}^{-1}$

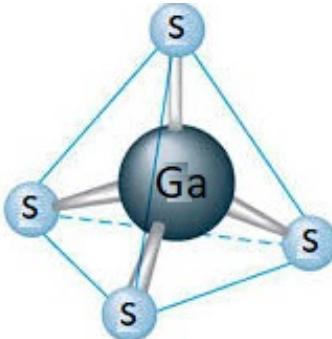


Rysunek 37: Widmo polaryzacyjne dla pika $7 \rightarrow 390\text{cm}^{-1}$

Jakość dopasowania krzywej Voigt'a do piku ramanowskiego była związana z natężeniem piku, dla większych pików jest mniejszy błąd. Niemniej jednak uzyskalem regularne krzywe polaryzacyjne które posiadały dwa wyraźne maksima w zakresie od 0 do 360 stopni. Krzywe polaryzacyjne analizowane w dalszej części pracy.

5 Opracowanie wyników

Strukturę Ga_2S_3 można przedstawić w postaci grup GaS_4 . Siarka jest zlokalizowana na wierzchołkach tetraedru, a gal jest zlokalizowany w środku.



Rysunek 38: Grupa Ga_2S_3 .

Przy takiej budowie krystalicznej fonony można podzielić na dwie grupy:

- Fonony o niskiej energii. Niskoenergetycznych fonony położone są w widmie ramanowskim poniżej 200 cm^{-1} . Do tej grupy należą piki o numerach: 1, 2, 3;
- Fonony o wysokiej energii. Wysokoenergetyczne fonony położone są w widmie ramanowskim powyżej 200 cm^{-1} . Do tej grupy należą piki o numerach 4, 5, 6, 7;

Przez analogię do oscylatora harmonicznego, częstotliwość drgań ω można przedstawić za pomocą wzoru:

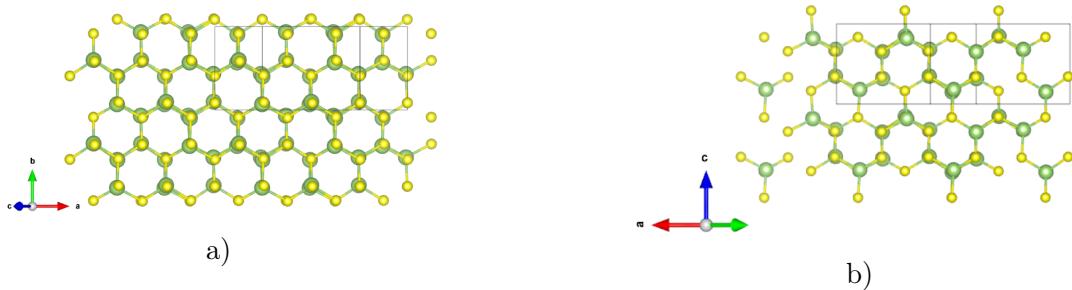
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (23)$$

- k – stałą sprężystości, która zależy od siły oddziaływania między drgającym atomami;
- m – masa atomów.

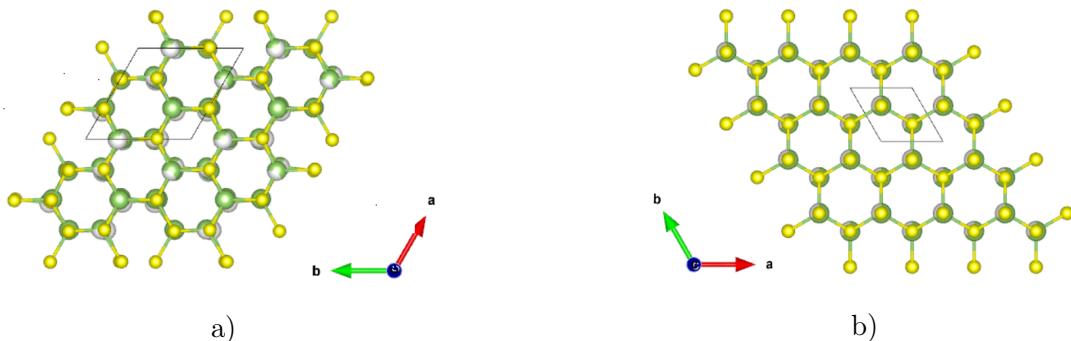
Drgania atomów w obrębie jednego tetraedru odpowiadają drgom o wysokiej energii, dlatego że siły wiązania między cząsteczkami w tym samym tetraedrze są duże. Natomiast drgania w których uczestniczą całe tetraedry odpowiadają drgom niskoenergetycznym ze względu na dużą masę drgających cząsteczek.

Przed rozpoczęciem pomiaru szukaliśmy pod mikroskopem pojedynczego kryształka który przypomina sześciokąt, ponieważ przy pomiarach kryształka w postaci sześciokąta można określić jego osie krystalograficzne i ich orientację w przestrzeni.

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



Rysunek 39: a) Struktura krystaliczna α' -Ga₂S₃, grupa przestrzenna Cc. Osie 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° oraz pod kątem 31° do osi kartezjańskiej z. b) Struktura krystaliczna α' -Ga₂S₃, grupa przestrzenna Bb. Osie 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 40: a) Struktura krystaliczna α -Ga₂S₃. Osie 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 leżą **a** i **b**. b) Struktura krystaliczna β -Ga₂S₃. Konfiguracja osi jest taka sama jak w a). Przygotowano używając oprogramowanie VESTA.[5]

Jak widać z rysunków praktyczna każda ze struktur krystalograficznych Ga₂S₃ przy odpowiedniej orientacji osi krystalograficznych może prowadzić do kryształków, wyglądających jak sześciokąty. Z tego względu analiza modów fononowych dla różnych struktur pozwoliła wskazać fazę monoclinic (jednoskośną) jako najbardziej prawdopodobną w naszym przypadku. Istotne w tym przypadku były zależności polaryzacyjne pików ramanowskich.

Natężenie modu drgającego przy pobudzeniu wiązką laserową zmienia się według wzoru (1). Wektory polaryzacji e_i i e_s dla naszego układu pomiarowego (konfiguracja backscattering) można przedstawić dla konfiguracji VV i VH w postaci poniższych wzorów:

- 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:

$$- e_i = [\cos \alpha, \sin \alpha, 0];$$

$$- e_s = [-\sin \alpha, \cos \alpha, 0].$$

W naszym układzie pomiarowym wiązka padająca i rozproszona miała kierunek osi z, natomiast obrót polaryzacji wiązki padającej zachodził w płaszczyźnie x-y.

Tensory ramanowskie dla struktury jednoskośnej w takim układzie osi (x y z) są następujące:

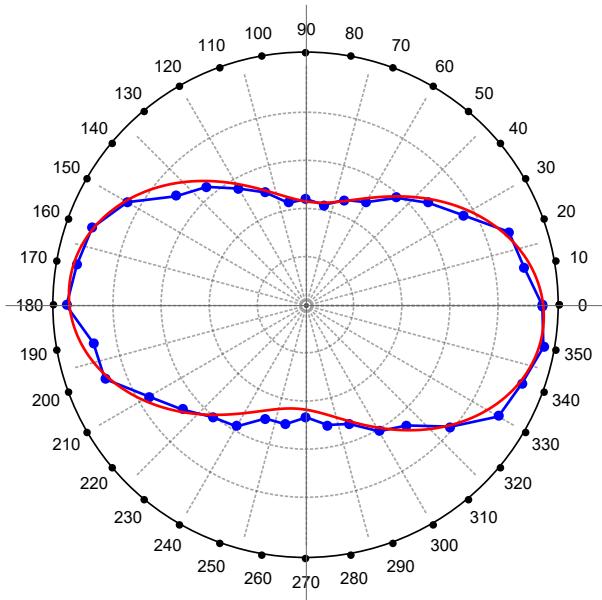
A'(x,y)			A''(z)		
a	d	.	.	.	e
d	b	.	.	.	f
.	.	c	e	f	.

Rysunek 41: Tensory ramanowskie dla struktury jednoskośnej.

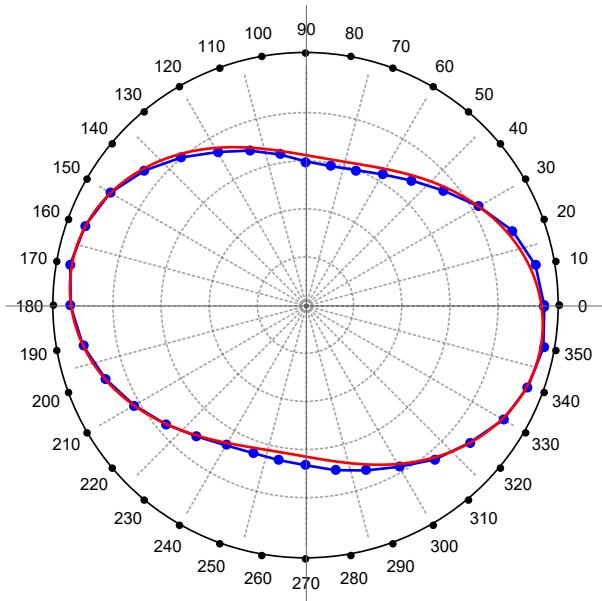
Z tego wynika, że w przypadku dla struktury jednoskośnej powinniśmy mieć do czynienia z modami o symetrii A' i A'' . Przy czym mody o symetrii A'' nie powinny być widoczne w naszej konfiguracji pomiarowej.

Piki oznaczone numerami 1, 4, 7 zostały wybrane dla dopasowań, ponieważ natężenie tych pików w widmie ramanowskim jest stosunkowo duże, ponad to w otoczeniu tych pików nie występował żaden inny pik ramanowski, stąd one mogły być dopasowywane w postaci pojedynczej funkcji Voita. Taka sytuacja prowadzi do stosunkowo małych błędów dopasowania.

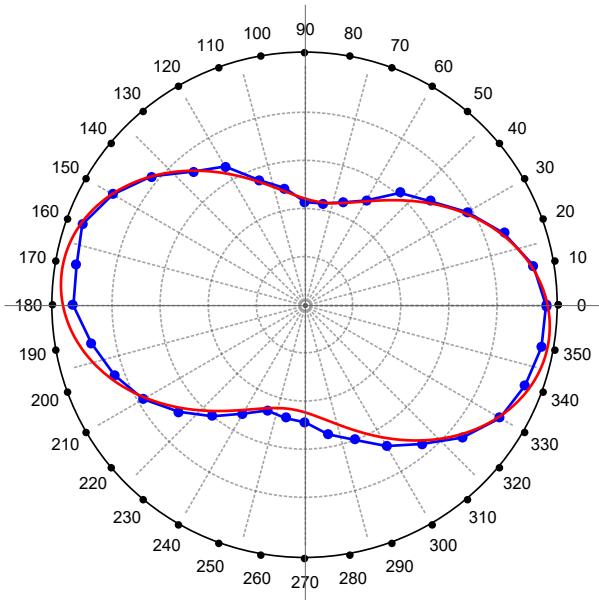
Na kolejnych rysunkach przedstawiano zależności polaryzacyjne dla tych pików w konfiguracji VV oraz krzywe dopasowania, wykorzystując tensor ramanowski dla modu A' . Przy każdym z rysunków podane zostały również uzyskane współczynniki tensora ramanowskiego.



Rysunek 42: Zależność polaryzacyjna w konfiguracji VV dla modu oznaczonego numerem 1) (krzywa niebieska) oraz dopasowanie według wzoru 1) przy założeniu symetrii modu A' (krzywa czerwona). Uzyskane w wyniku dopasowania parametry tensora ramanowskiego: $a = 1$, $b = 0.78$, $d = 0.12$



Rysunek 43: Zależność polaryzacyjna w konfiguracji VV dla modu oznaczonego numerem 4) (krzywa niebieska) oraz dopasowanie według wzoru 1) przy założeniu symetrii modu A' (krzywa czerwona). Uzyskane w wyniku dopasowania parametry tensora ramanowskiego: $a = 1$, $b = 0.80$, $d = 0.10$



Rysunek 44: Zależność polaryzacyjna w konfiguracji VV dla modu oznaczonego numerem 7) (krzywa niebieska) oraz dopasowanie według wzoru 1) przy założeniu symetrii modu A' (krzywa czerwona). Uzyskane w wyniku dopasowania parametry tensora ramanowskiego: $a = 1$, $b = 0.67$, $d = 0.12$

Zależności polaryzacyjne i dopasowane krzywe zgadzają się z dużą dokładnością. Parametry tensora ramanowskiego, który odpowiada modu A' są następujące:

- parametr a przyjmuje wartość 1, parametr b jest w granicach 0.67 - 0.80,
- parametr b przyjmuje wartości w granicach 0.67 - 0.80.
- parametr d przyjmuje wartości w granicach 0.10 - 0.12.

Wyniki te były prezentowane na konferencji MRS.

Uzyskane dopasowania pozwalają z dużym prawdopodobieństwem określić, że mamy do czynienia z fazą jednoskośną. W przypadku innych struktur mamy do czynienia z modami o różnej symetrii.

Jeżeli chodzi o konfigurację VH na tym etapie pracy występowali pewne problemy z dopasowaniami. Wymaga to przeprowadzenia dodatkowych pomiarów sprawdzających. Badania związane z konfiguracją VH dla struktury α' -**Ga₂S₃** będzie przedmiotem kolejnych prac.

6 Podsumowanie

W ramach tej pracy dokonano przeglądu bogatej literatury dotyczącej materiału **Ga₂S₃**, jego własności i zastosowań. Dokonano analizy różnych struktur krystalograficznych **Ga₂S₃**, wykorzystując program VESTA i pliki .cif dla danych struktur krystalograficznych **Ga₂S₃**.

W cienkiej warstwie **Ga₂S₃** wyhodowanej na **GaP** wyselekcyjnie pojedynczy kryształ do badań ramanowskich. W widmie ramanowskim kryształu siarczku galu wyróżnione zostały 7 pików: $1 \rightarrow 117\text{cm}^{-1}$, $2 \rightarrow 143\text{cm}^{-1}$, $3 \rightarrow 149\text{cm}^{-1}$, $4 \rightarrow 235\text{cm}^{-1}$, $5 \rightarrow 309\text{cm}^{-1}$, $6 \rightarrow 330\text{cm}^{-1}$, $7 \rightarrow 390\text{cm}^{-1}$. Położenia tych pików zgadzało się z danymi literaturowymi. W dalszej części pracy zostały uzyskane i zbadane widma polaryzacyjne dla materiału **Ga₂S₃** dla dwóch różnych konfiguracji: VV i VH.

W celu określenia zależności natężeń pików ramanowskich od polaryzacji wiązki padającej i rozproszonej wykonano dopasowania do odpowiednich pików przy wykorzystaniu funkcji Voight'a. Zależności polaryzacyjne dla odpowiednich pików zostały przedstawione na wykresach Arrheniusa. Na podstawie przeprowadzonej analizy teoretycznej z wykorzystaniem tensora ramanowskiego wykazano zgodność otrzymanych wyników eksperymentalnych z modelem teoretycznym dla struktury monoclinic **Ga₂S₃**.

Zależności polaryzacyjne i dopasowane krzywe zgadzają się z dużą dokładnością. Uzyskane w ramach dopasowania parametry tensora ramanowskiego, odpowiadające modowi A' są następujące:

- parametr a przyjmuje wartość 1;
- parametr b przyjmuje wartości w granicach 0.67 - 0.80;
- parametr d przyjmuje wartości w granicach 0.10 - 0.12.

Uzyskane dopasowania pozwalają z dużym prawdopodobieństwem określić, że mamy do czynienia z fazą jednoskośną α' -**Ga₂S₃** o grupie przestrzennej Cc.

Wyniki uzyskane w ramach tej pracy były częściowo prezentowane na konferencji EMRS w formie plakatu[37]. Na podstawie bardziej szczegółowych wyników uzyskanych w ramach tej pracy została przygotowana i zgłoszona publikacja w czasopiśmie *Journal: Materials Science in Semiconductor Processing*[1].

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", złożone do Journal: Materials Science in Semiconductor Processing.
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 Grodecki1 "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 – **Ga₂O₃**/ β – **Ga₂S₃** 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 **Ga₂S₃/In/Ga₂S₃** Nanosandwiches via Indium Layer Thickness"
36. Jastrzębski Daniel, Praca inżynierska, Wydział Chemii Politechniki Warszawskiej, promotor prof. dr hab. inż. Sławomir Podsiadło
37. Daniel J. Jastrzebski, Karolina Pietak, Cezariusz Jastrzebski, Sławomir Podsiadło, Syntesis of thin Ga₂S₃ layers on semiconducting substrates, EMRS, Fall Meeting 2018, Poster, Book of abstracts, **R.P2.13**