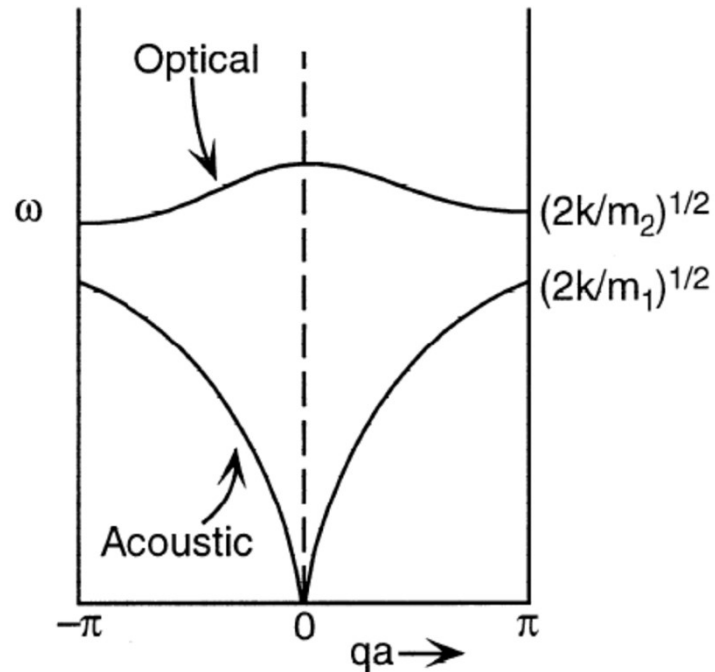


Wykład I

Absorpcja w podczerwieni i spektroskopia Ramana

Krzywa dyspersji dla fononów



Łańcuch jednowymiarowy:

- N komórek, kryształ jednoatomowy $\rightarrow N$ stopni swobody (1 gałąź akustyczna)
- N komórek z bazą 2 atomową $\rightarrow 2N$ drgań własnych (jedna gałąź akustyczna i jedna optyczna)

Sieć trójwymiarowa:

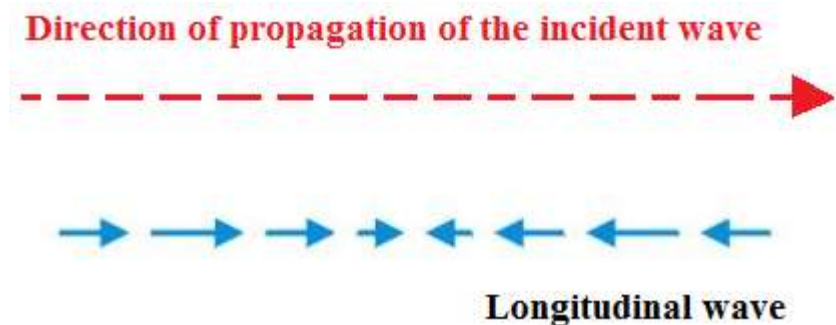
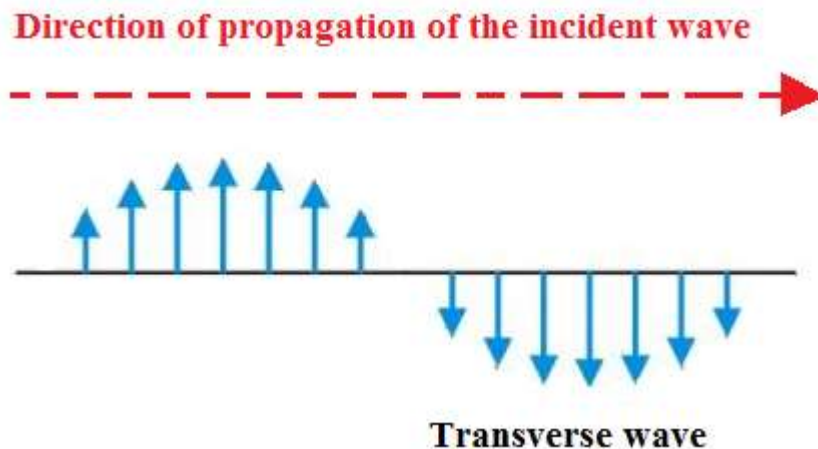
- N komórek, kryształ jednoatomowy - $3N$ stopni swobody (3 gałęzie fononów, wszystkie akustyczne: 1 gałąź fononów akustycznych LA i 2 gałęzie fononów akustycznych TA)

- N komórek z bazą 2 atomową - $6N$ stopni swobody: 3 gałęzie akustyczne (LA+2xTA) i 3 optyczne (LO+2xTO)

W ogólnym przypadku dla s atomów w bazie $\rightarrow 3$ gałęzie akustyczne i $3(s-1)$ gałęzi optycznych: ($3s=3+3(s-1)$)

Fonony podłużne i poprzeczne

Dla każdej gałęzi mamy dwa rodzaje fononów: podłużne akustyczne **LA** (ang. longitudinal acoustical) i poprzeczne akustyczne **TA** (ang. transverse optical), oraz poprzeczne optyczne **TO** (ang. transverse optical) i podłużne optyczne **LO** (ang. longitudinal optical).



TO - mają moment dipolowy - sprzęgają się z promieniowaniem EM

LO - wnoszą istotny wkład do polaryzacji ośrodka (stała dielektryczna)

Fonony i fotony

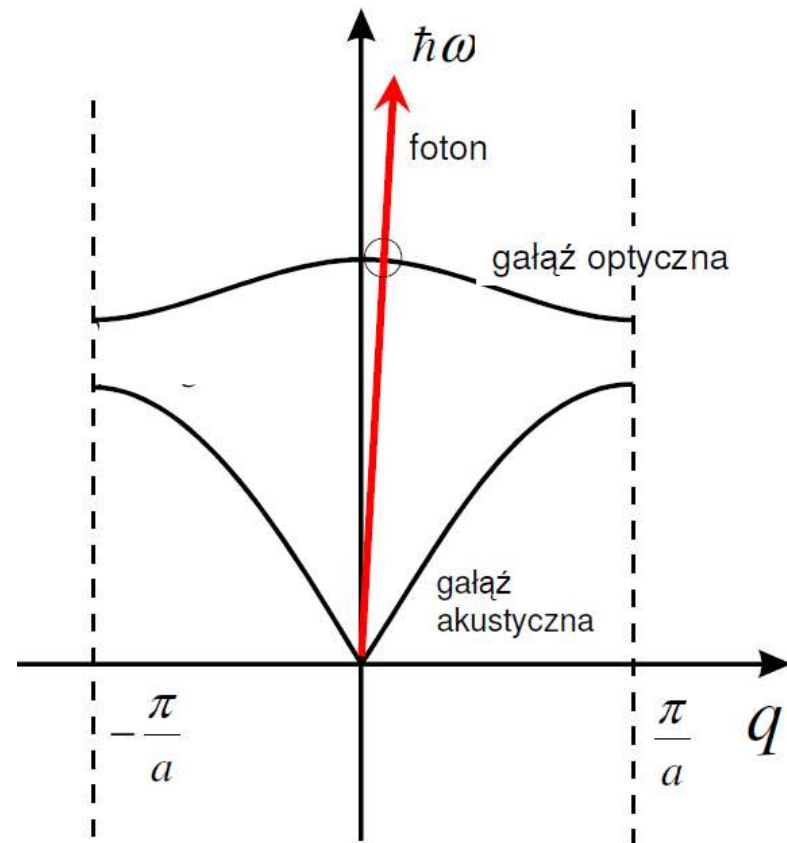
Na wykresie obok relację dyspersji **dla fotonu** przedstawia linia czerwona:

$$\omega = c \cdot q$$

gdzie c – prędkość fazowa światła.

Fotony z fononami akustycznymi nie oddziałują.

Relacje dyspersji dla fotonu i fononów mają część wspólną tylko dla fononów optycznych.



Analogia pomiędzy fotonami i fononami

1. **Fotony** → stany wzbudzenia próżni

Fonony → stany wzbudzenia kryształu (wzbudzenia sieci krystalicznej)

2. **Fonony** tak samo jak **fotony** są **bozonami** - czyli cząstkami o spinie całkowitym, których nie obowiązuje zakaz Pauliego. Podlegają statystyce opisanej przez **rozkład Bosego-Einsteina**, który jest następującej postaci:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

Wielkość $\langle n \rangle$, określa średnią liczbę wzbudzonych fononów o energii $\hbar\omega$ w temperaturze T .

Informacji o energii drgań sieci krystalicznej dostarczają dwa rodzaje spektroskopii

1. Spektroskopia IR

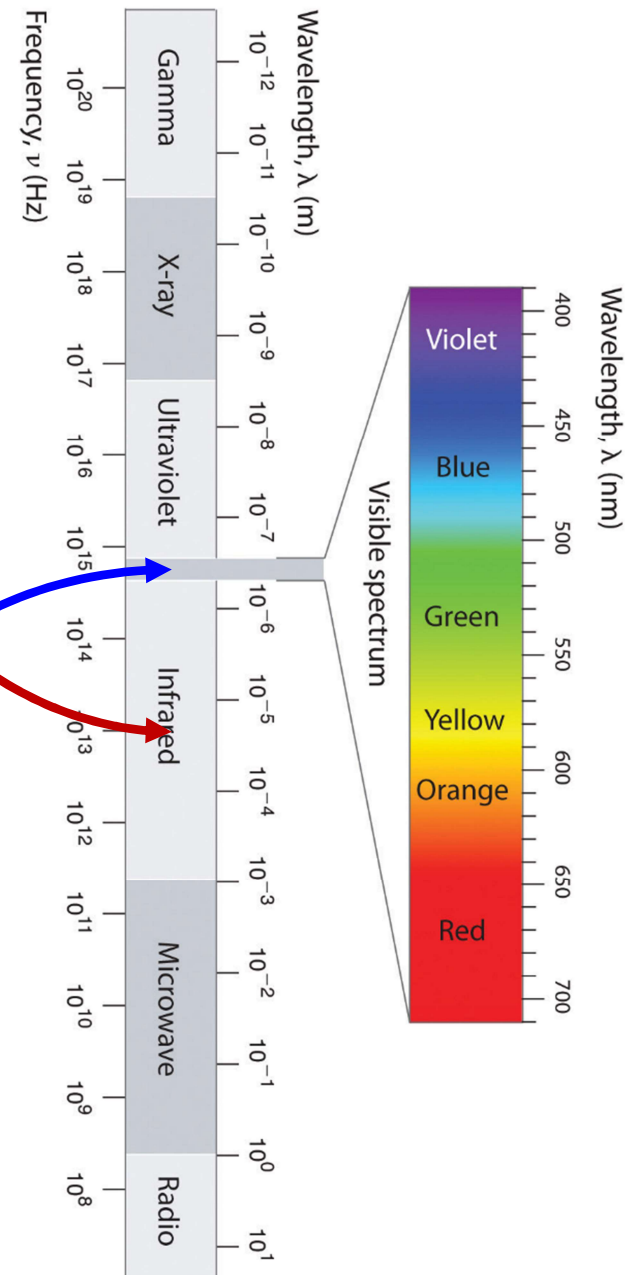
$$\Delta E = h\nu$$

Fotony promieniowania muszą mieć energię, która pokrywa się z energią przejść oscylacyjnych molekuly. Stosowane źródła światła muszą emitować promieniowanie IR.

2. Spektroskopia rozpraszania Ramana

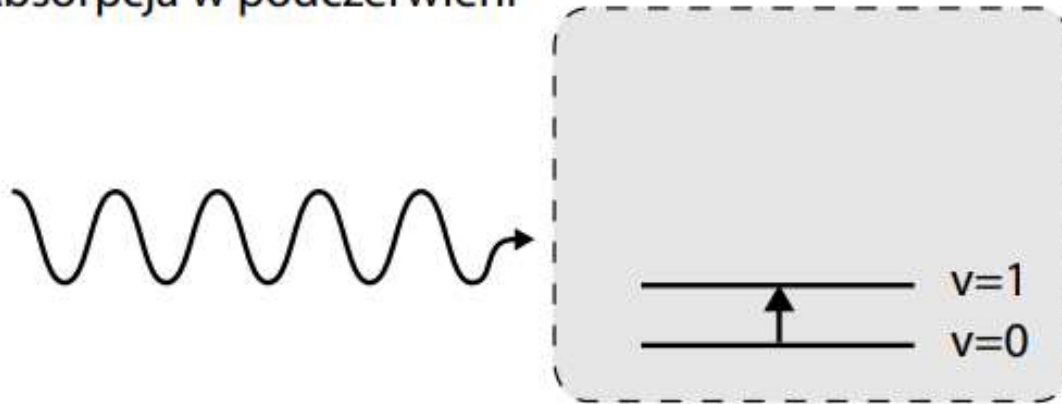
$$\Delta E \neq h\nu$$

Mierzmy zmianę energii promieniowania padającego będącą skutkiem rozpraszania. Stosowane źródła światła mogą emitować promieniowanie o różnych długościach fali.



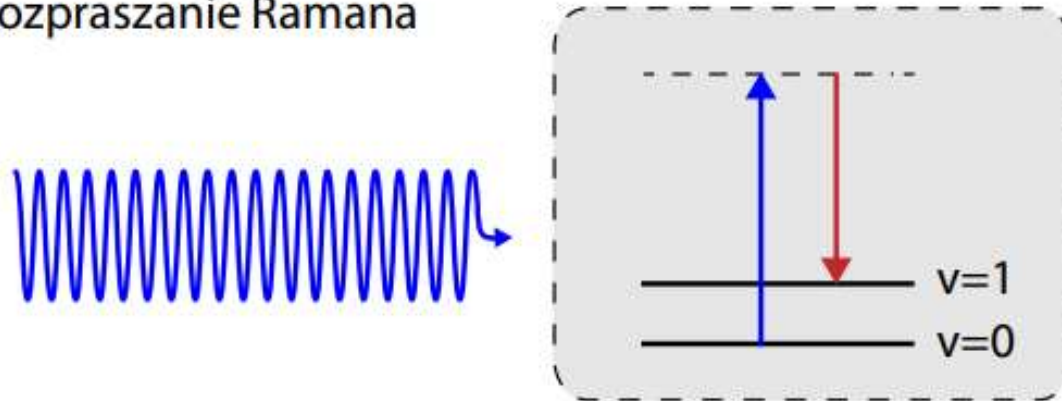
Spektroskopia IR a spektroskopia Ramana

A) Absorpcja w podczerwieni



$$\Delta E = h\nu$$

B) Rozpraszanie Ramana



$$\Delta E \neq h\nu$$

Spektrum fal elektromagnetycznych

Spectral region	VHF	UHF	Microwave	Infrared	Visible	Ultraviolet	X-rays	γ-rays
Common usage	NMR	EPR	rotational transitions	vibrational transitions	electronic transitions	ionisation	nuclear effects	
Frequency (Hz)	5×10^8	3×10^{10}	3×10^{11}	3×10^{13}	6×10^{14}	1.2×10^{15}	3.0×10^{17}	1.5×10^{19}
Wavelength	0.6 m	1 cm	1 mm	10 μm	500 nm	250 nm	1 nm	20 pm
Wavenumber (cm ⁻¹)	0.017	1.0	10.0	1000	20,000	40,000	1.0×10^7	5.0×10^8
Single photon energy (eV)	2.07×10^{-6}	1.24×10^{-4}	1.24×10^{-3}	1.24×10^{-1}	2.5	5.0	1.24×10^3	6.2×10^4
Photon energy (kJ mol ⁻¹)	2.03×10^{-4}	1.20×10^{-2}	1.20×10^{-1}	12.0	239	479	1.2×10^5	6×10^6

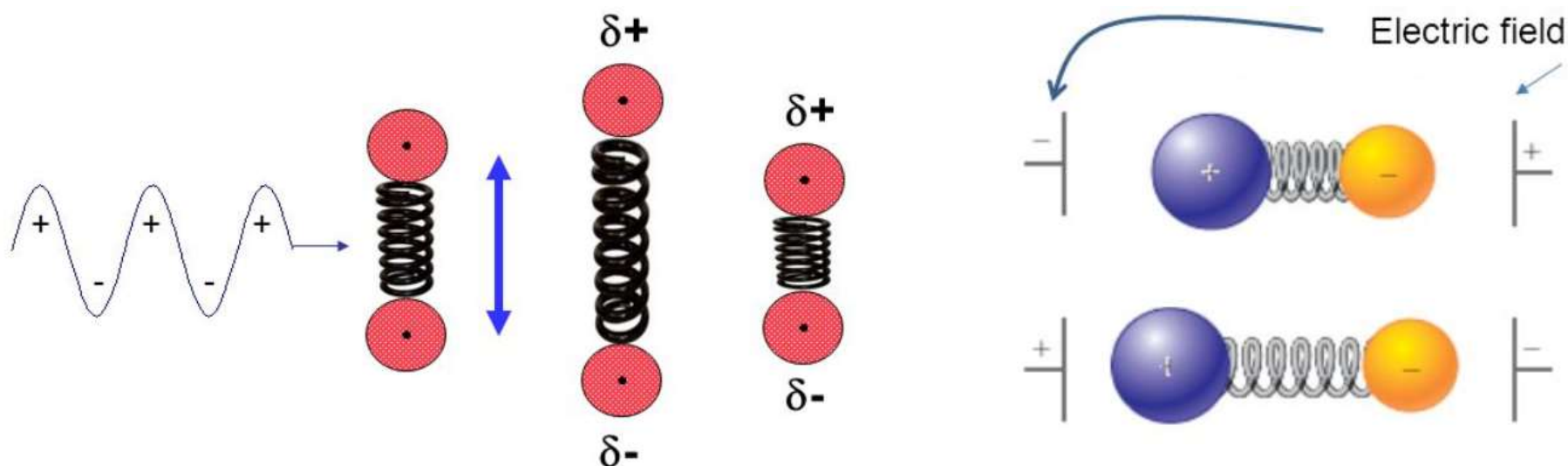
1cm^{-1} odpowiada $1.24 \cdot 10^{-4}\text{eV}$

Absorpcja w podczerwieni

Spektroskopia absorpcyjna IR obejmuje promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu: 0.78 – 1000 μm . Najbardziej użyteczny jest region: **4000 – 500 cm^{-1}** .

Region	Wavelength range (μm)	Wavenumber range (cm^{-1})
Near	0.78 - 2.5	12800 - 4000
Middle	2.5 - 50	4000 - 200
Far	50 - 1000	200 - 10

Absorpcja w podczerwieni



Oscylujące pole elektryczne fali em. generuje oscylujące, skierowane przeciwnie do siebie siły, które działają na dodatnie i ujemne ładunki dipola. W efekcie moment dipolowy oscyluje w takt oscylacji pola elektrycznego fali em.

Zakłada się, że w otoczeniu cząsteczki pole elektryczne jest jednorodne, ponieważ długość fali promieniowania IR jest dużo większa niż rozmiary cząsteczek.

Wg mechaniki kwantowej absorpcja światła w IR jest możliwa tylko wtedy, gdy moment dipolowy cząsteczki μ zależy od jej drgań Q (w przybliżeniu dipolowym), tj. gdy:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \neq 0$$

Moment dipolowy:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$$

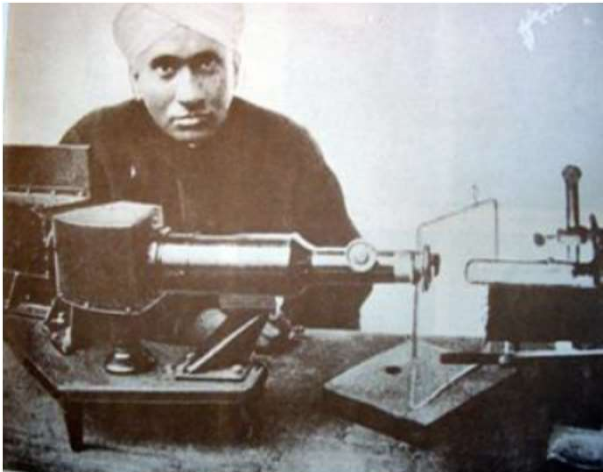
Podstawowe różnice pomiędzy spektroskopią ramanowską (rozpraszania) oraz spektroskopią IR (absorpcyjną)

Reguły wyboru dla przejść oscylacyjnych:

IR	Raman
energia fotonu dopasowana do energii poziomów oscylacyjnych $h\nu = \Delta E_{\text{osc}}$	różnica energii fotonu padającego i rozproszonego odpowiada różnicy poziomów oscylacyjnych $h\nu_0 - h\nu_R = \Delta E_{\text{osc}}$
następuje zmiana momentu dipolowego w czasie drgania $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$	następuje zmiana polaryzowalności w czasie drgania $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$
przejściom towarzyszą zmiany kwantowej liczby oscylacji $\Delta \nu = +1, +2, +3, \dots$	przejściom towarzyszą zmiany kwantowej liczby oscylacji $\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots,$

Rozpraszanie światła: Raman i inni

- 1923 – zwrócenie uwagi, że w promieniowaniu rozproszonym powinny się pojawiać obok fotonów $h\nu_0$ fotony o częstościach różnych od częstości promieniowania padającego (*Smekal*)
- 1925 – opracowanie kwantowomechanicznej teorii rozpraszania, która przewidywała, że wśród rozproszonych fotonów znajdują się nie tylko fotony $h\nu_0$, lecz także fotony o częstościach $\nu_0 \pm \nu_{osc,rot}$ (*Kramers* i *Heisenberg*)
- 1927 – opracowanie kwantowomechanicznej teorii rozpraszania (*Dirac*)

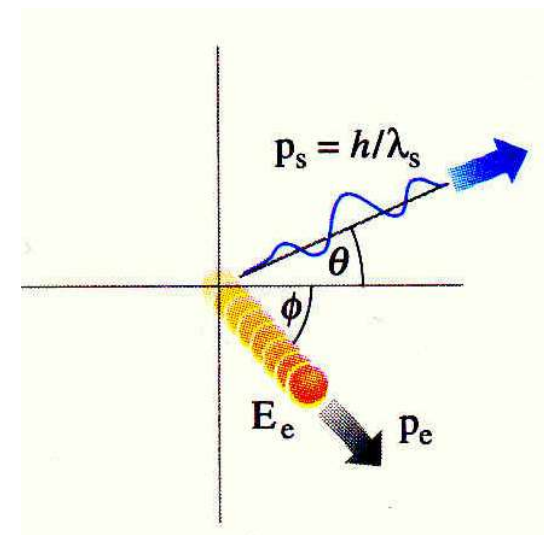
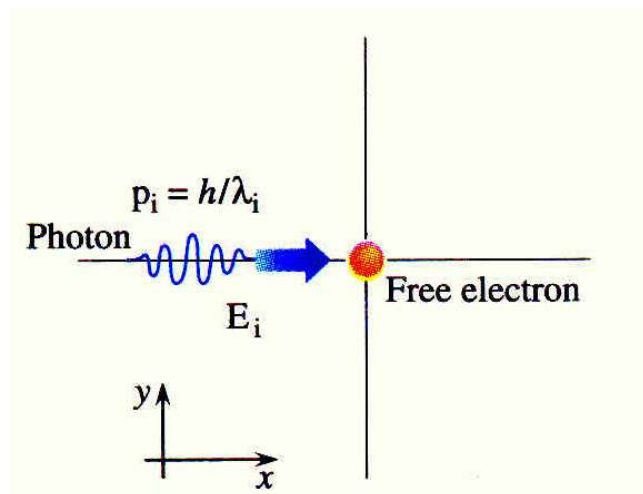
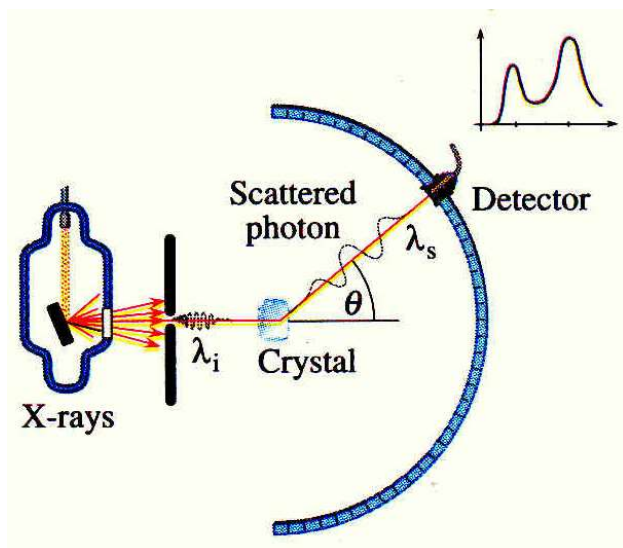


Efekt odkryty w r. 1928 przez Chandrasekhra Venkata Ramana: użył Słońca jako źródła światła, teleskopu jako kolektora i oczu jako detektora.

C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, 121 (3048), 501, March 31, 1928

Nobel 1930 – za „Odkrycie rozpraszania światła połączonego ze zmianą długości fali”

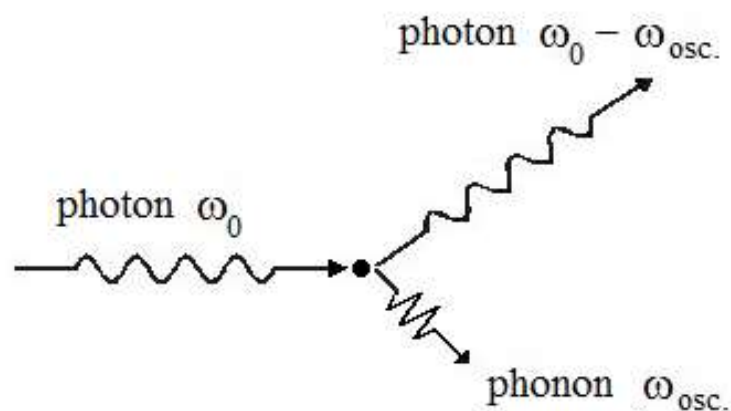
Efekt Comptona (1923)



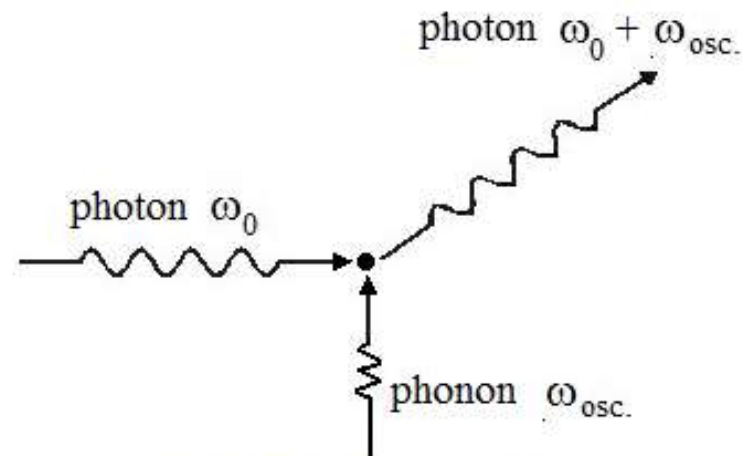
Efekt Comptona nazywamy zmianę długości fali elektromagnetycznej w wyniku rozpraszania jej na swobodnych elektronach.

- Zderzenia fotonów o pędzie p_i i energii $E=hc/\lambda_i$ ze spoczywającymi elektronami.
- Elektron uzyskuje pęd p_e , **a pęd fotonu maleje do wartości p_s .**
- Długość rozpraszanej fali elektromagnetycznej **zwiększa się do wartości $\lambda_s=h/p_s$.**
- Kierunek propagacji fali ulega zmianie o kąt θ . Zmiana długości fali jest tym większa, im większy jest kąt rozproszenia.

Rozpraszanie Ramana – zderzenia niesprężyste



Stokes scattering



Anti - Stokes scattering

$$E_{Stokes} = E_{exc.} - E_{osc.}$$



Emisja fononu

$$E_{anti-Stokes} = E_{exc.} + E_{osc.}$$



Absorpcja fononu

Rozpraszanie Ramana - teoria makroskopowa

Rozważmy wiązkę fotonów o częstotliwości ω_0 , padających na cząsteczkę dwuatomową, która drga z częstotliwością ω . Składową elektryczną ε fali em. zapisać można jako:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(\omega_0 t) \quad (1)$$

gdzie ε_0 jest amplitudą pola, a t oznacza czas.

Po umieszczeniu rozważanej cząsteczki w polu elektrycznym fali em. opisanym równaniem (1), elektrony i jądra atomowe przemieszczają się względem siebie, generując **moment dipolowy** μ . Dla słabych pól μ jest liniowo proporcjonalny do ε :

$$\mu = \alpha \varepsilon = \alpha \varepsilon_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2)$$

Współczynnik proporcjonalności **α nazywa się polaryzowalnością**. Wprowadźmy teraz do rozważań drgania harmoniczne cząsteczki z częstotliwością ω . Częstotliwość można wyrazić także za pomocą **liczby falowej** $\tilde{\nu}$:

$$\hbar\omega = hc\tilde{\nu}$$

Rozpraszanie Ramana - teoria makroskopowa

Niech więc $q_{\tilde{\nu}}$ określa wychylenie cząsteczki wzdłuż osi drgań, a $q_{\tilde{\nu}0}$ jest jego amplitudą:

$$q_{\tilde{\nu}} = q_{\tilde{\nu}0} \cos(\omega t). \quad (3)$$

Polaryzowalność cząsteczki α może się zmieniać w trakcie drgania. Zależność $\alpha(q_{\tilde{\nu}})$ można rozłożyć w szereg Maclaurina, aczkolwiek dla małej amplitudy drgań α jest liniowo zależne od $q_{\tilde{\nu}}$, zatem:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{\tilde{\nu}}} \right)_0 q_{\tilde{\nu}}, \quad (4)$$

gdzie α_0 jest stałą, a pochodna cząstkowa opisuje zmianę polaryzacji pod wpływem zmiany $q_{\tilde{\nu}}$ wokół położenia równowagi.

Po podstawieniu równania (3) do (4), a otrzymanej formuły następnie do (2) otrzymuje się:

$$\begin{aligned} \mu = \alpha_0 \varepsilon_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{\tilde{\nu}}} \right)_0 \varepsilon_0 q_{\tilde{\nu}0} \cos(\omega t) \cos(\omega_0 t) = \\ \alpha_0 \varepsilon_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{\tilde{\nu}}} \right)_0 \frac{\varepsilon_0 q_{\tilde{\nu}0}}{2} [\cos(\omega_0 - \omega) + \cos(\omega_0 + \omega)]. \end{aligned}$$

Rozpraszanie Ramana - teoria makroskopowa

$$\mu = \alpha_0 \varepsilon_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{\tilde{\nu}}} \right)_0 \varepsilon_0 q_{\tilde{\nu}0} \cos(\omega t) \cos(\omega_0 t) = \\ \alpha_0 \varepsilon_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{\tilde{\nu}}} \right)_0 \frac{\varepsilon_0 q_{\tilde{\nu}0}}{2} [\cos(\omega_0 - \omega) + \cos(\omega_0 + \omega)].$$

W otrzymanym równaniu pierwszy człon opisuje oscylujący dipol, który emituje promieniowanie o częstotliwości ω_0 – promieniowanie Rayleigha. Kolejny człon reprezentuje natomiast rozpraszanie Ramana: Stokesa o częstotliwości $\omega_0 - \omega$ i anty-Stokesa $\omega_0 + \omega$.

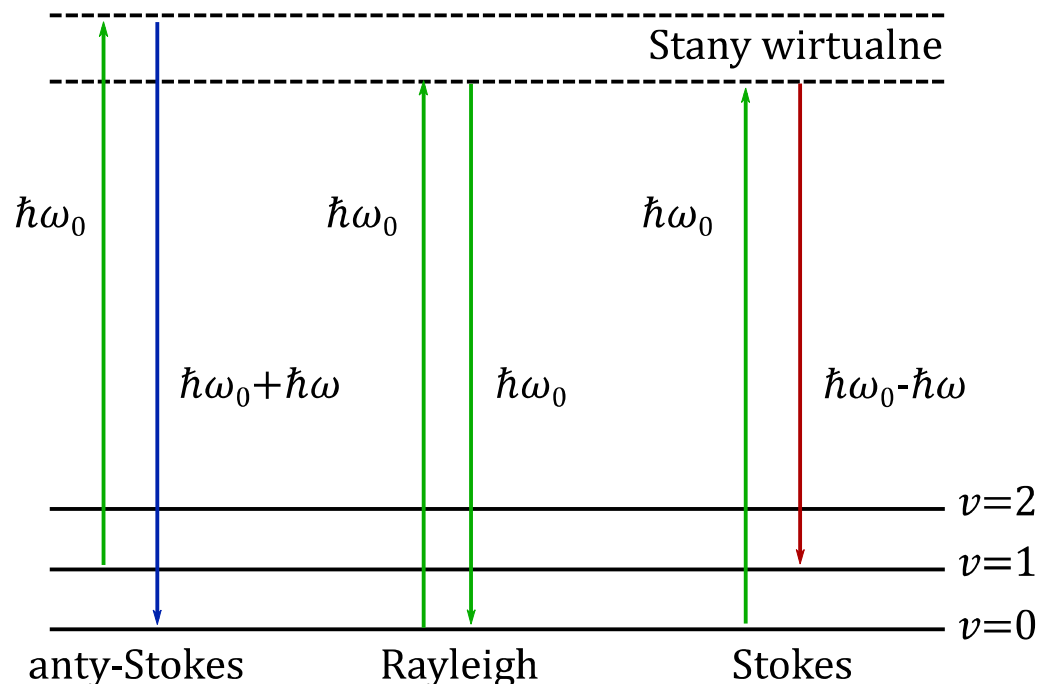
Z klasycznego opisu otrzymano również warunek na występowanie rozpraszania Ramana:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_{\tilde{\nu}}} \right)_0 \neq 0$$

Oscylacje, dla których powyższy warunek jest spełniony, nazywa się aktywnymi w widmie Ramana.

Rozpraszanie Ramana – podejście kwantowe

Według teorii kwantowej rozpraszanie Ramana tj. proces dwufotonowy, w którym jeden foton jest absorbowany a drugi emitowany równocześnie.



W ujęciu kwantowym zakłada się, że energia drgań (wibracji) cząsteczki E jest skwantowana według zależności:

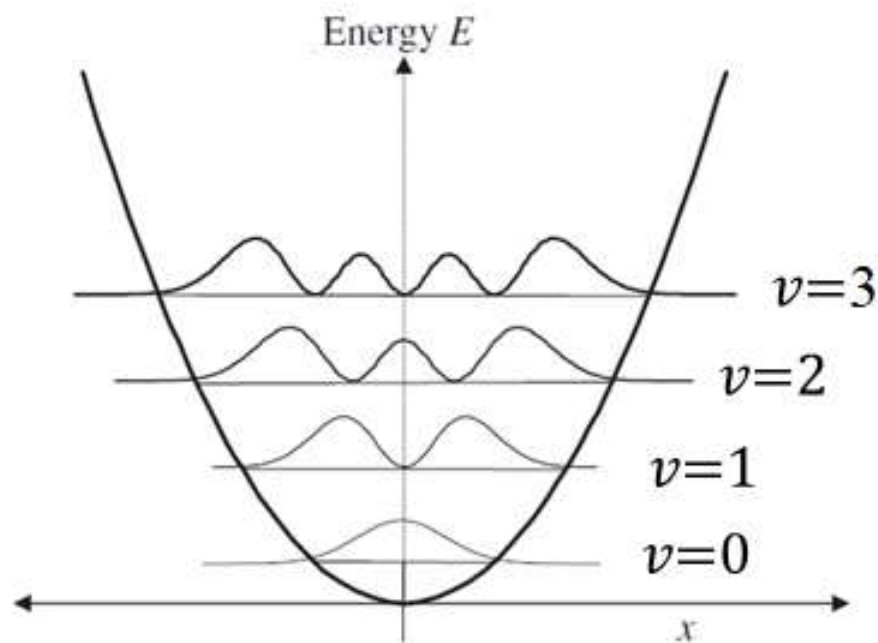
$$E = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

gdzie ω jest częstotliwością drgań, a $v = 0, 1, 2 \dots$ nazywa się kwantową liczbą oscylacji, która opisuje kolejne poziomy wibracyjne.

Rozpraszanie Ramana – podejście kwantowe

Jeżeli by rozważyć ewolucję układu, to z reguł wyboru opartych o zasadę zachowania energii powiedziane jest, że możliwymi przejściami są wyłącznie te pomiędzy stanami, dla których kwantowa liczba oscylacji ν zmieniała się o ∓ 1 stąd:

$$\Delta E = \hbar \Delta \omega, \quad \text{gdzie: } \Delta \omega = \omega_0 - \omega \quad \text{lub} \quad \Delta \omega = \omega_0 + \omega$$



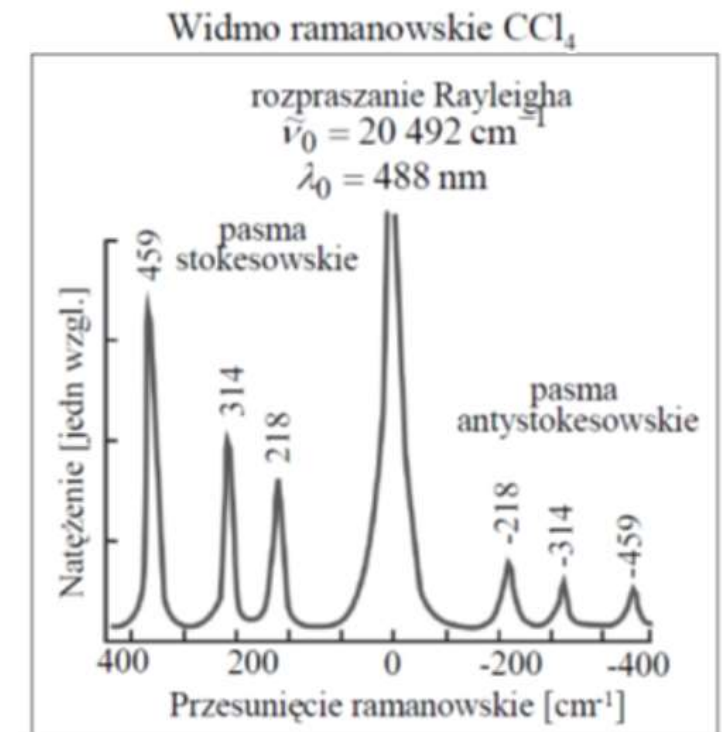
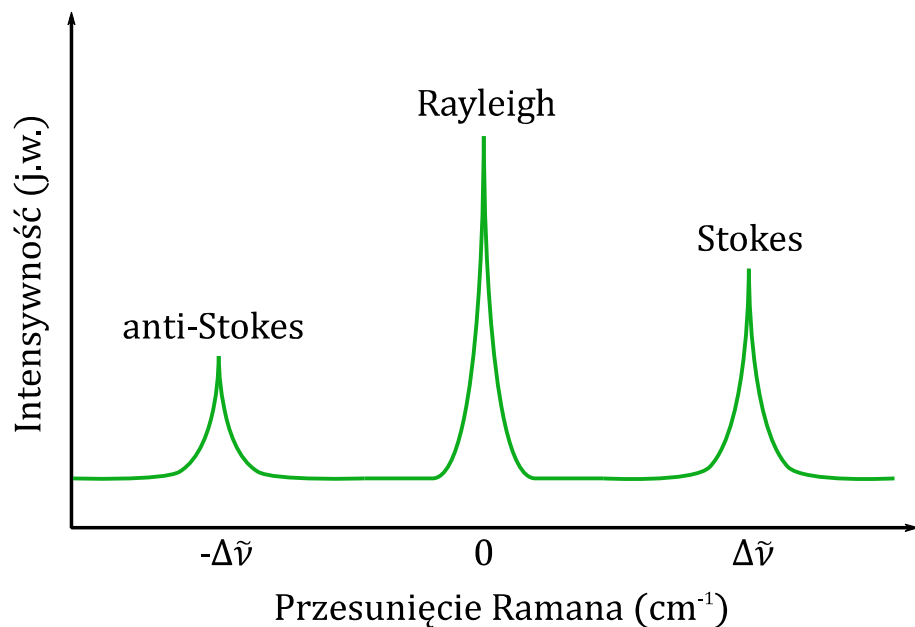
Rys. Schematyczne ilustracje dozwolonych stanów kwantowego oscylatora harmonicznego.

Widmo Ramana

W spektroskopii Ramana przeprowadza się pomiary widm Ramana, czyli zależności intensywności rozproszonego promieniowania od tzw. przesunięcia Ramana (ang. *Raman shift*) $\Delta\tilde{\nu}$, które definiuje się jako:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda'} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

gdzie λ_0 jest długością fali światła padającego na próbkę (np. z lasera), natomiast λ' to długość fali promieniowania rozproszonego o częstotliwości ω .



Intensywność linii Ramana

Według klasycznej teorii elektromagnetyzmu, drgający dipol jest źródłem promieniowania o natężeniu:

$$I \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2$$

Wykorzystując tę zależność dla poszczególnych typów rozpraszania: Stokesa I_{st} i anty-Stokesa I_{ast} , uzyskuje się:

$$I_{st} \sim \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0^2 q_{\tilde{\nu}0}^2 \varepsilon_0^2 (\omega_0 - \omega)^4 \quad I_{ast} \sim \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0^2 q_{\tilde{\nu}0}^2 \varepsilon_0^2 (\omega_0 + \omega)^4$$

Jeżeli porównać teraz sygnały anty-Stokesa i Stokesa:

$$\frac{I_{st}}{I_{ast}} = \frac{(\omega_0 - \omega)^4}{(\omega_0 + \omega)^4} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (*)$$

Zgodnie z mechaniką kwantową, intensywność zależy od obsadzenia stanu wyjściowego, które opisuje statystyka Boltzmann. W przypadku rozpraszania anty-Stokesa wzbudzone są drgania z poziomów położonych wyżej, które są mniej obsadzone, stąd natężenie linii anty-Stokesa powinno być mniejsze od natężenia linii Stokesa.

Intensywność linii Ramana

Zapisując równanie (*) w języku liczby falowej mamy:

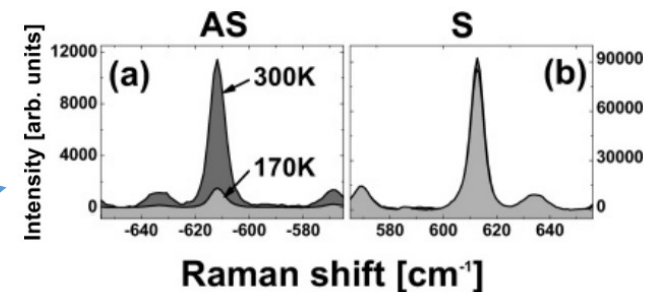
$$\frac{I_{st}}{I_{ast}} = \left(\frac{\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_0 + \Delta\tilde{\nu}} \right)^4 e^{\frac{hc \cdot \Delta\tilde{\nu}}{kT}}$$

gdzie $\tilde{\nu}_0$ liczba falowa odpowiadająca długości fali wiązki padającej na próbkę, $\Delta\tilde{\nu}$ - wartość przesunięcia Ramana dla danej linii Stokesa lub anty-Stokesa.

W praktyce najczęściej bada się widma Stokesa, które mają większe natężenia niż antystokesowskie.

Korzystając z powyższego wzoru można wyznaczyć temperaturę próbki:

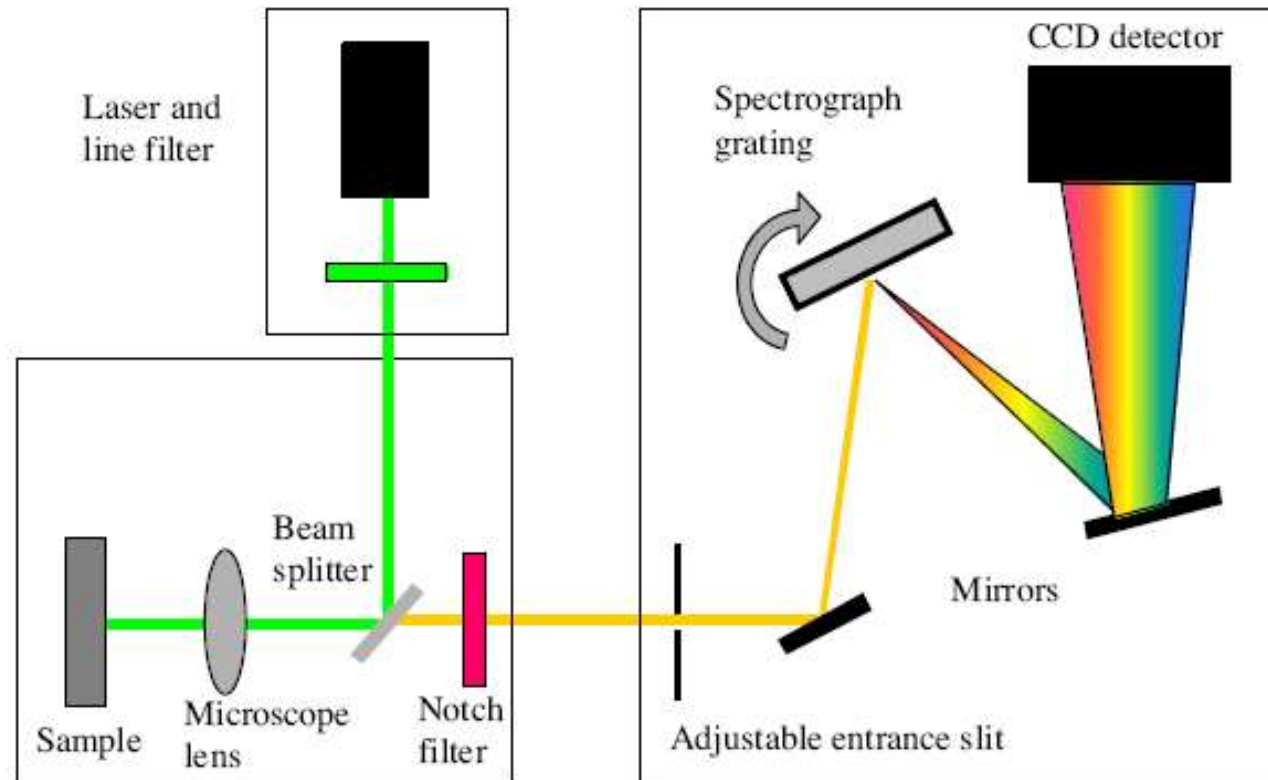
$$T = \frac{-\Delta\tilde{\nu} \cdot 1.43879}{\left[\ln \left\{ \frac{I_{ast}}{I_{st}} \right\} + 4 \ln \left\{ \frac{\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_0 + \Delta\tilde{\nu}} \right\} \right]}$$



Natężenie linii anty-Stokesa rośnie ze wzrostem temperatury, bo obsadzenie stanów fononami rośnie zgodnie z rozkładem Bosego-Einsteina:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

Spektrometr Ramana

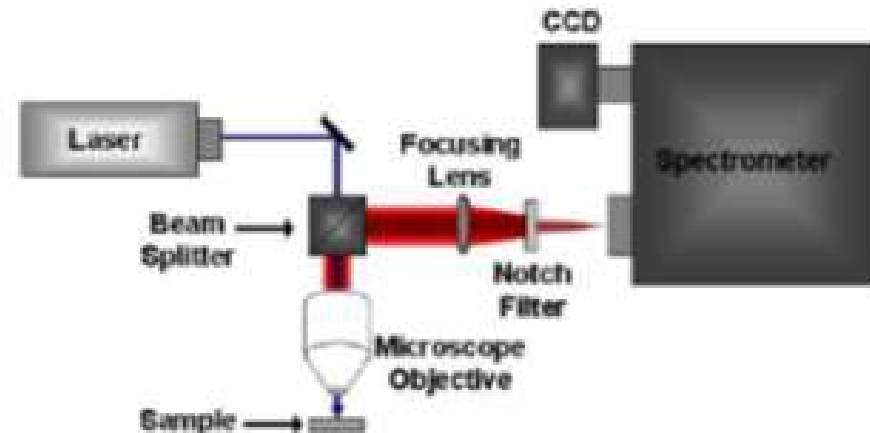


- łatwo skupić wiązkę światła (mikro-Raman)
- można mierzyć b. małe próbki
- można mierzyć wodne roztwory substancji (rozpraszanie Ramana wody j. b. słabe)
- ciało stałe można mierzyć w formie proszku

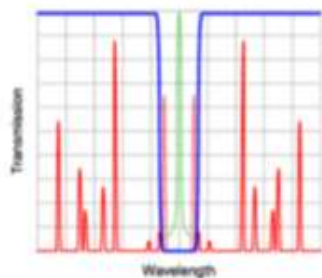
Raman - aparatura

- Źródło – laser; najchętniej stosowane: argonowy i kryptonowy ($I \sim \nu^4$)

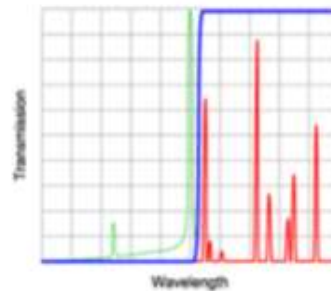
Laser Type	Wavelength, nm
Argon ion	488.0 or 514.5
Krypton ion	530.9 or 647.1
Helium-neon	632.8
Diode	785 or 830
Nd-YAG	1064



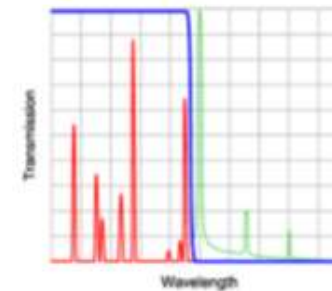
- Układ optyczny:
 - prostszy niż w przypadku absorpcji
 - Szkło lub kwarc mogą być zastosowane jako materiał na elementy optyczne
 - filtry optyczne: czyszczące, aby wyeliminować niepożądane linie laserowe oraz krawędziowe lub notcha aby wyeliminować światło Rayleigha:



Notch filter



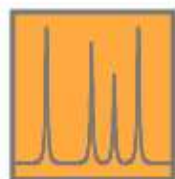
LWP edge filter
Stokes



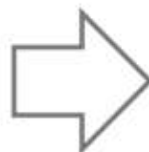
SWP edge filter
Anti-Stokes

Jakie informacje niesie ze sobą widmo Ramanowskie?

Information from Raman Spectroscopy

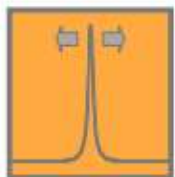


characteristic
Raman frequencies

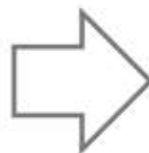


composition of
material

e.g. MoS_2 ,
 MoO_3

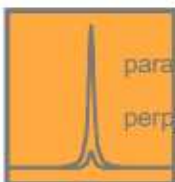


changes in
frequency of
Raman peak

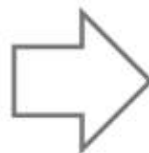


stress/strain
state

e.g. Si 10 cm^{-1} shift per
% strain

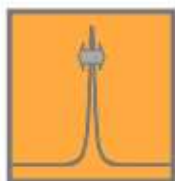


polarisation of
Raman peak

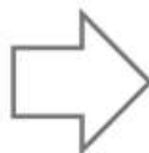


crystal symmetry and
orientation

e.g. orientation of CVD
diamond grains



width of Raman
peak



quality of
crystal

e.g. amount of plastic
deformation



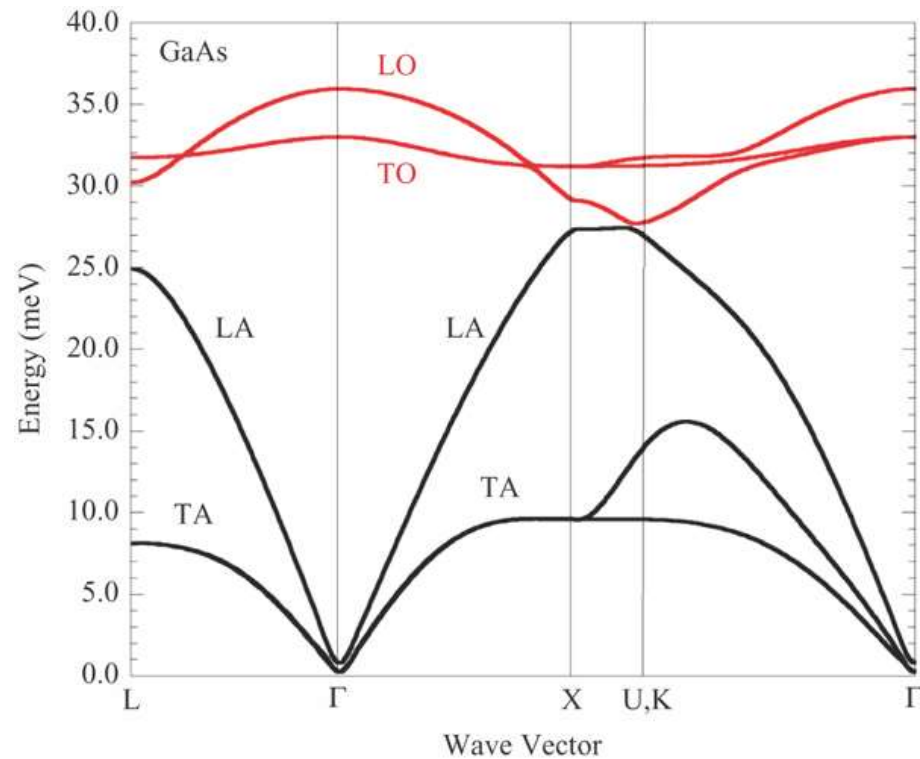
intensity of
Raman peak



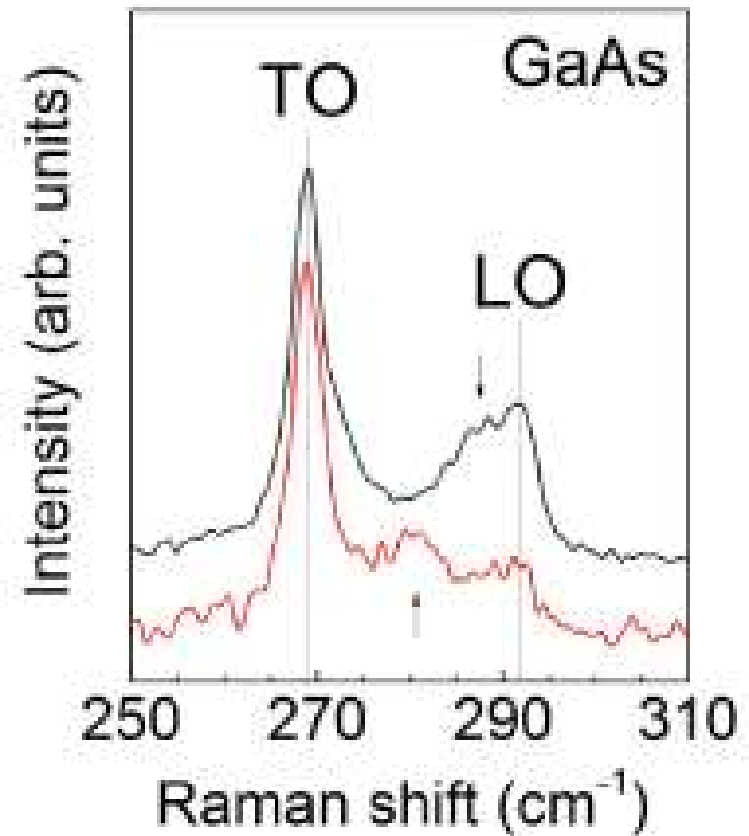
amount of
material

e.g. thickness of
transparent coating

Pomiary widm Ramana – skład materiału

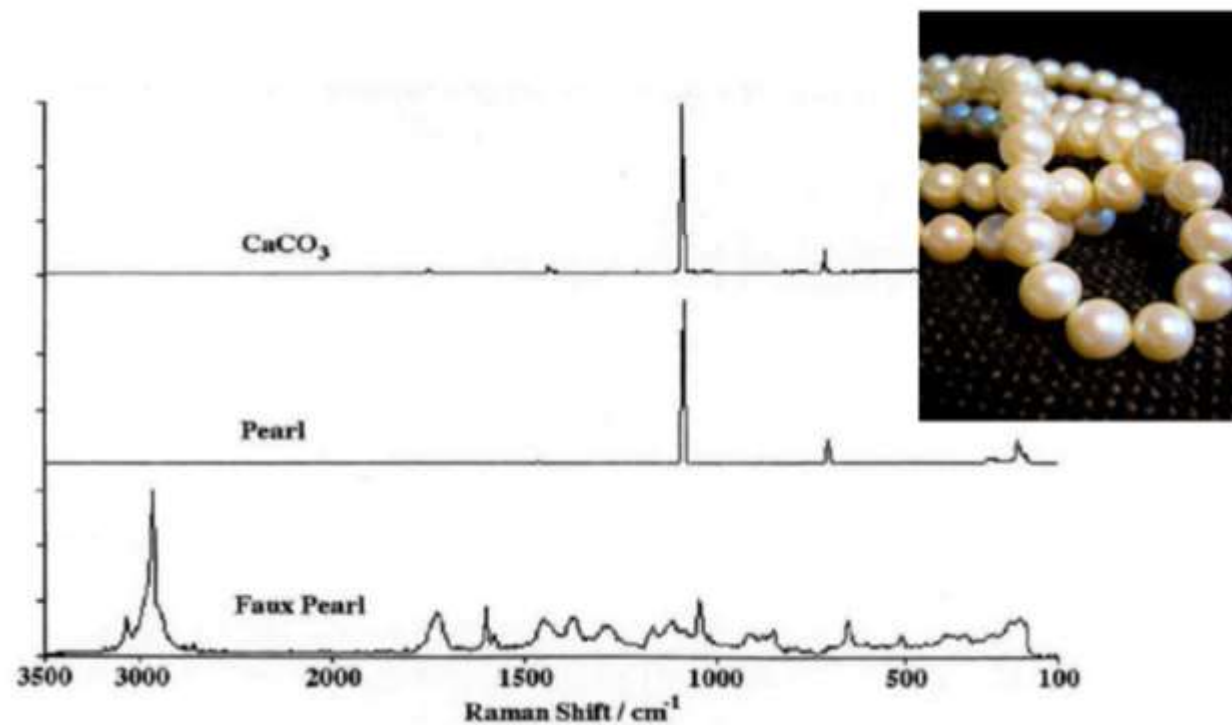


Phonon dispersion diagram for GaAs



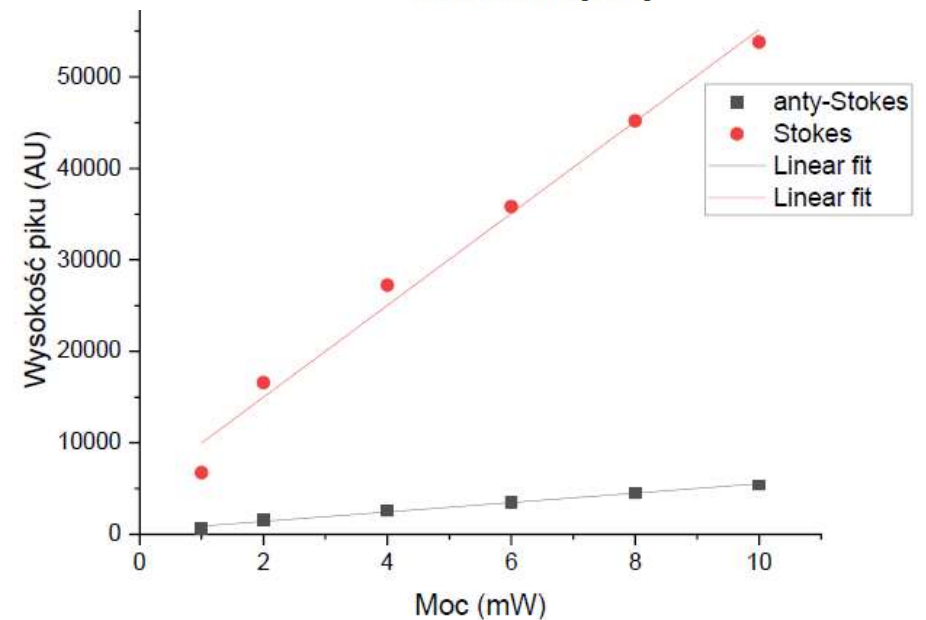
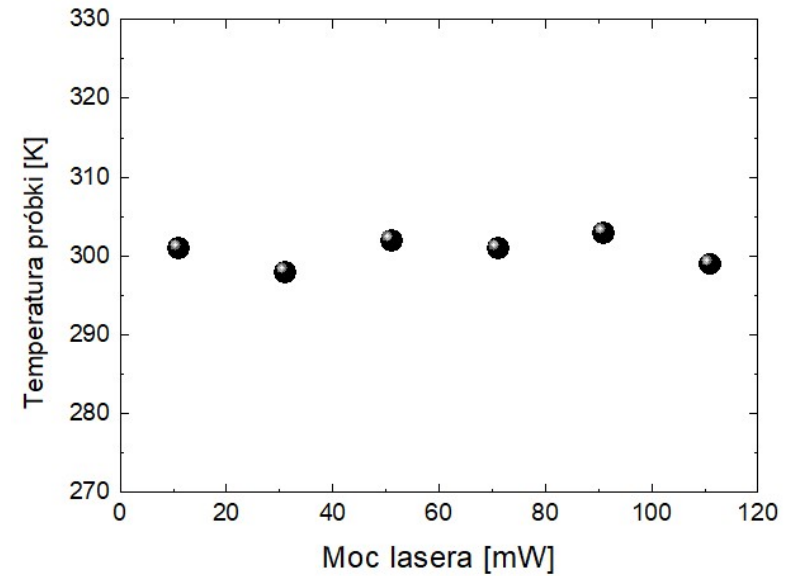
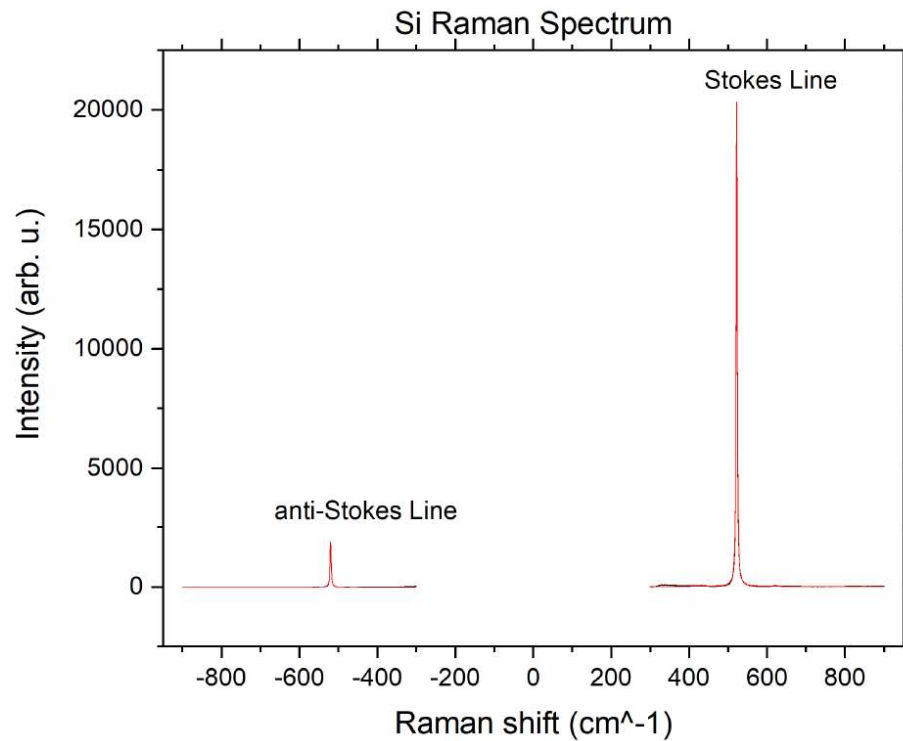
Raman spectrum for GaAs

Pomiary widm Ramana – skład materiału

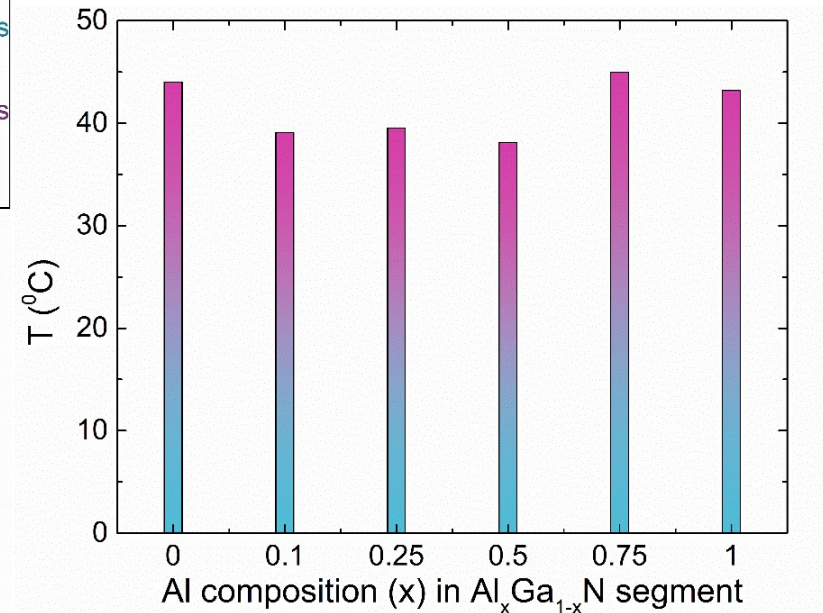
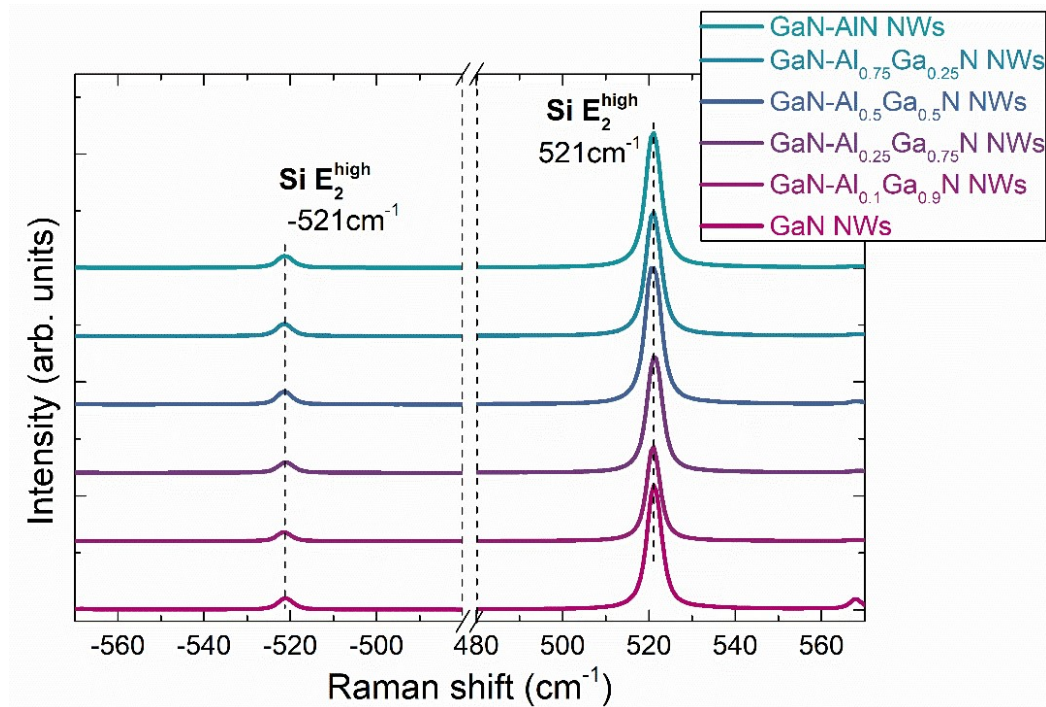


Lewis, I. R.; Edwards, H. G. M., *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*, Marcel Dekker, New York: 2001.0

Pomiary widm Ramana – temperatura próbki

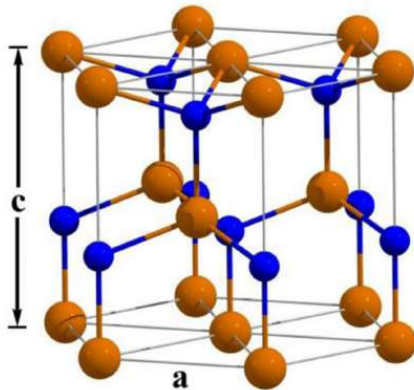


Pomiary widm Ramana – temperatura próbki

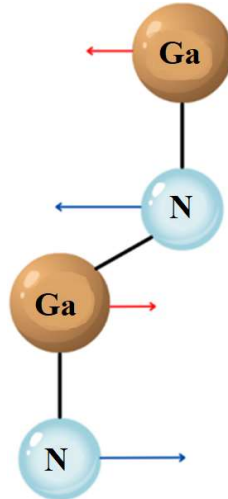


Pomiary widm Ramana – wyznaczanie naprężeń

Biaxial in-plane strain
(along a -axis):



E_2^{high} mode

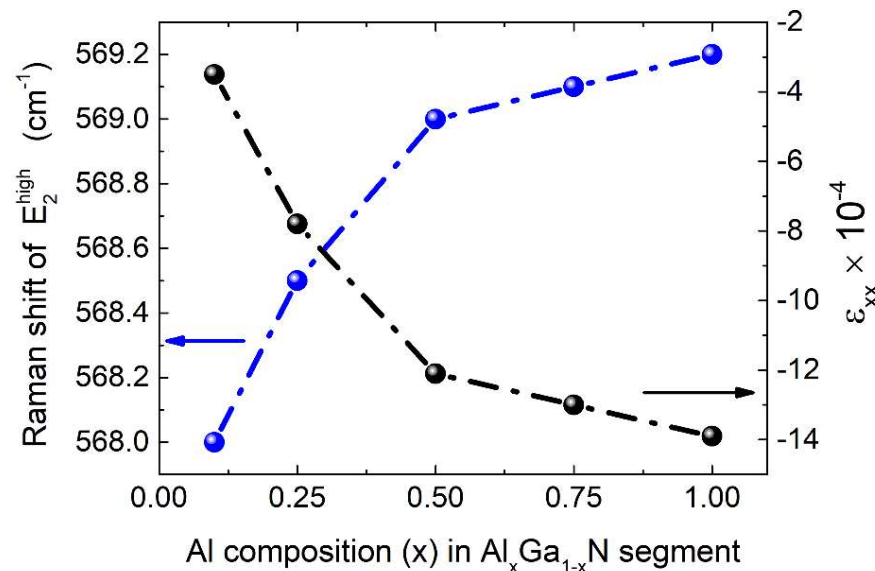


$$\varepsilon_{xx} = \frac{\Delta\omega}{2a - 2b \frac{C_{13}}{C_{33}}}$$

$\Delta\omega = \omega - \omega_0$ phonon mode's shift with respect to ω_0

a, b – phonon deformation potential parameters for E_2^{high} mode in GaN and AlN

C_{13} i C_{33} – elastic constants for GaN and AlN



$\varepsilon_{xx} < 0$ compressive strain

$\varepsilon_{xx} > 0$ tensile strain

$$\varepsilon_{xx} = \frac{a - a_0}{a_0}$$

For $a < a_0$

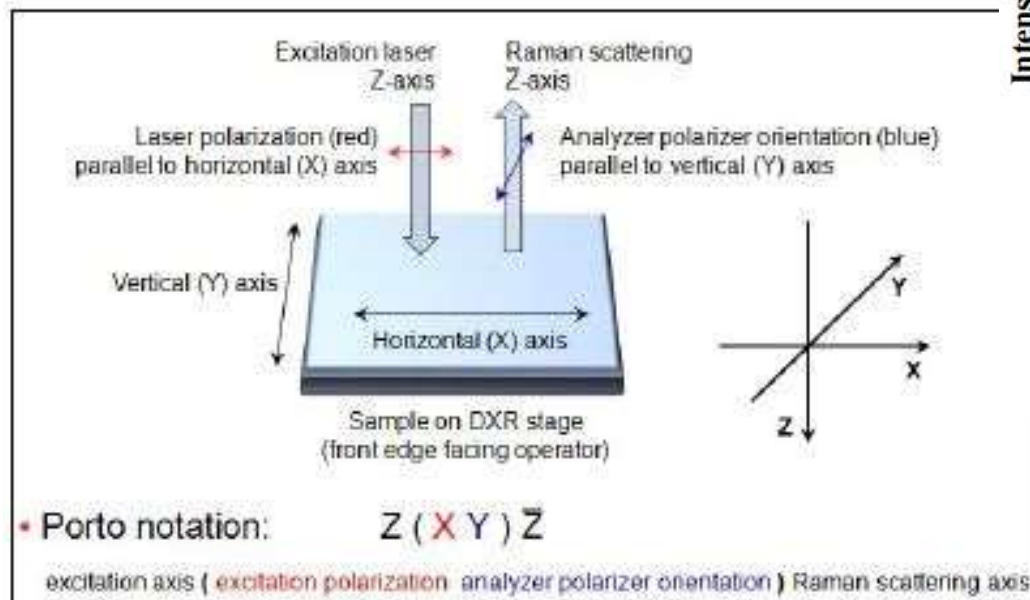
$\varepsilon_{xx} < 0$ compressive strain

Pomiary widm Ramana w świetle spolaryzowanym i z detekcją polaryzacji

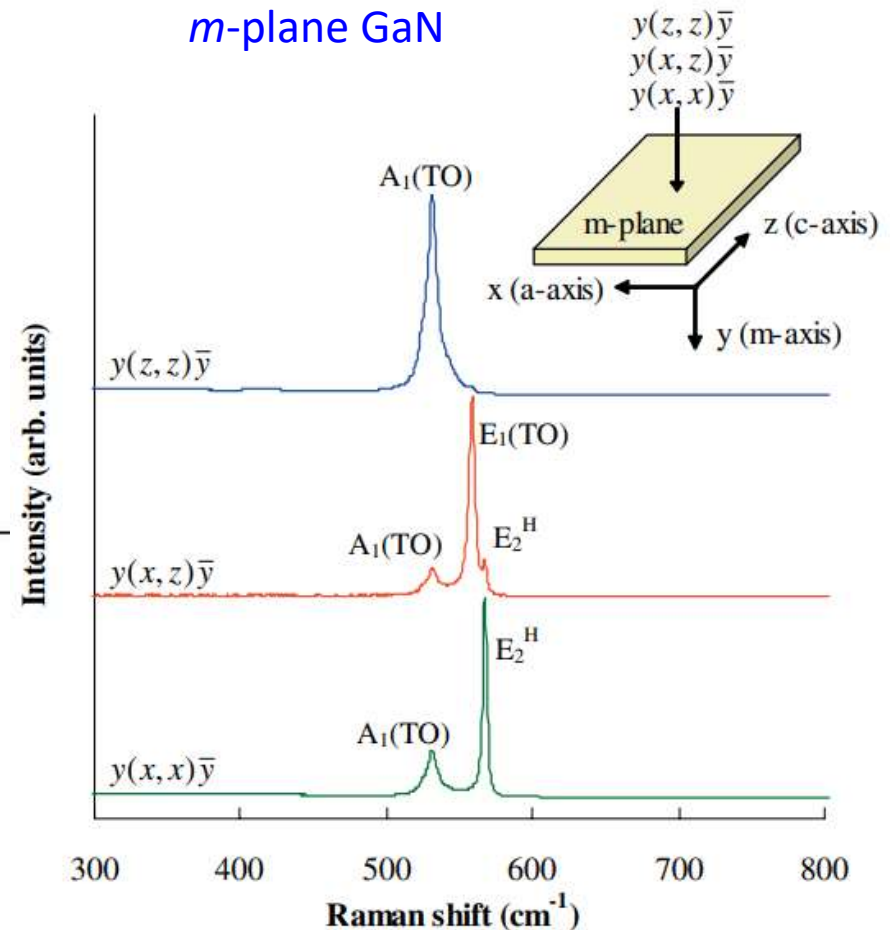
Notacja Porto:

a(b,c)d

- **a** kierunek propagacji lasera
- **b** kierunek polaryzacji lasera
- **c** kierunek polaryzacji rozproszonego światła Ramana
- **d** kierunek propagacji rozproszonego światła Ramana



m-plane GaN



phys. stat. sol. (a) 205, No. 5 (2008)