

**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

Materiały dydaktyczne do laboratorium NLTK dla studentów Inżynierii Kwantowej.  
Część I

*„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”*

## **Nowoczesne metody badania struktur półprzewodnikowych w laboratorium NLTK. Część I.**

Ewa Popko  
Politechnika Wroclawska  
Wydział Podstawowych Problemów Techniki  
Katedra Technologii Kwantowych

**„ZPR PWR – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

Słowo wstępne

Niniejszy skrypt stanowi część pierwszą opracowania, które ma na celu wprowadzenie do laboratorium NLTK na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. W ramach tego laboratorium, oprócz pracy badawczej realizowane są również zajęcia dydaktyczne dla studentów Inżynierii Kwantowej. Na wyposażeniu laboratorium znajduje się szereg nowoczesnych, zaawansowanych systemów pomiarowych, które służą do charakteryzacji ciał stałych, przyrządów optoelektronicznych i fotowoltaicznych. Ze względu na zaawansowany merytorycznie charakter technik pomiarowych używanych w laboratorium NLTK, w skrypcie zawarto nie tylko opis układów pomiarowych ale również wstęp teoretyczny, w którym opisano podstawy fizyczne zasad działania każdej z zastosowanych technik pomiarowych.

Ewa Popko

*Podziękowania*

*Dziękuję dr inż. Eunice Zielony i dr Piotrowi Biegańskiemu za cenne uwagi i udział w dyskusji nad ostateczną wersją skryptu.*

**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

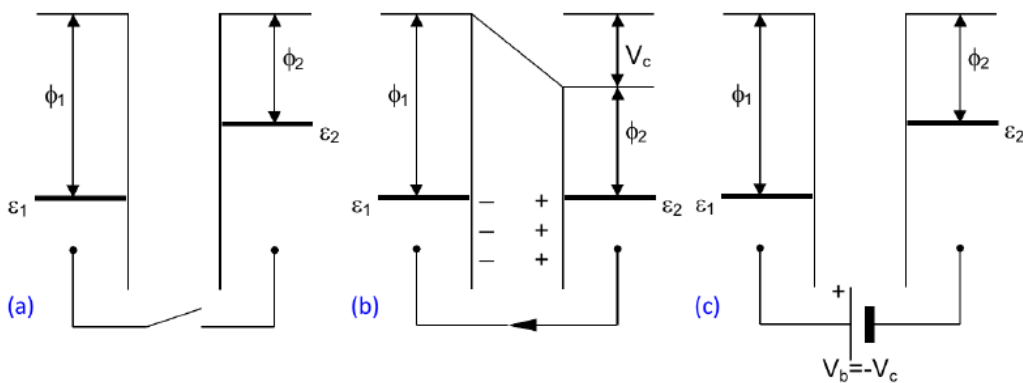
Spis treści

|   |  |
|---|--|
| 1. Spektroskopia kontaktowej różnicy potencjałów metodą sondy Kelvina.....4 |  |
| System SKP5050, KPTechnology  |  |
| 2. Mikroskop sił atomowych AFM.....12                                       |  |
| 3. Elementy optyki nieliniowej. Laser przestrajalny OPO.....20              |  |
| 4. Spektroskopia Ramana.....32  |  |

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

1. Spektroskopia kontaktowej różnicy potencjałów metodą sondy Kelvina. System SKP5050, KPTechnology

Sonda Kelvina pozwala na bezkontaktowy, niedestrukcyjny pomiar różnicy prac wyjścia (lub kontaktowej różnicy potencjału powierzchniowego dla niemetalu) między przewodzącą próbką i drgającą igłą sondy. Ideę pomiaru ilustrują rysunki 1a-c. Na Rys. 1a, przedstawiono diagramy pasmowe dla dwóch metali o pracach wyjścia  $\phi_1$  i  $\phi_2$ . Po połączeniu metali, przy braku polaryzacji zewnętrznej gradient poziomu Fermiego  $\varepsilon$  na styku metali musi być równy zero. Elektronów przechodzą z metalu w którym poziom Fermiego jest położony wyżej do metalu w którym poziom Fermiego jest położony niżej. W efekcie pierwszy metal przy złączeniu ładuje się dodatnio a drugi ujemnie – powstaje kontaktowa różnica potencjałów  $V_c$  (Rys. 1b) a poziomy Fermiego po obydwu stronach złącza zrównują się. Jeśli złącze spolaryzuje się napięciem  $V_b = -V_c$  to układ wróci do stanu przed utworzeniem złącza (Rys. 1c). Aby wyznaczyć kontaktową różnicę potencjałów wystarczy wyznaczyć napięcie  $V_b$ , które ją skompensuje.



Rys. 1. Diagramy pasmowe dwóch metali (a) gdy są odizolowane, (b) gdy są połączone elektrycznie, (c) gdy są połączone elektrycznie i do obwodu wprowadzamy dodatkowe napięcie  $V_b$  które kompensuje kontaktową różnicę potencjałów  $V_c$ . Rysunek na podstawie I.D. Baikie and P. J. Estrup, „Low cost PC Based scanning Kelvin Probe”, Review of Scientific Instruments **69**, 3902 (1998).

Po wyznaczeniu napięcia  $V_c$  można obliczyć pracę wyjścia  $\phi_2$  (lub potencjał powierzchniowy badanego materiału), korzystając z równania:

$$eV_c = \phi_1 - \phi_2 , \quad (1)$$

jeśli tylko znana jest praca wyjścia elektronów z igły  $\phi_1$ .

Metoda sondy Kelvina opiera się na utworzeniu kondensatora, którego jedną okładką jest badany materiał, a drugą okładką jest igła drgającej sondy, wykonana z metalu (najczęściej złota) o znanej pracy wyjścia  $\phi_1$ . Napięcie kompensujące  $V_b = -V_c$  wyznacza się metodą detekcji zera (ang. null-detection) lub detekcji poza zerem (ang. null-off detection). Metody te zostaną opisane dalej.

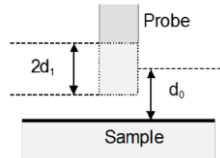
„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

Pojemność układu materiał – drgająca igła sondy, jest dana wzorem:

$$C_k(t) = A \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d(t)}, \quad (2)$$

gdzie  $\omega$  jest częstotliwością z którą drga igła sondy a  $d(t)$  to odległość igła – materiał badany (por. Rys. 2). Zgodnie z rysunkiem 2,  $d(t)$  można zapisać następująco:

$$d(t) = d_0 + d_1 \sin(\omega t). \quad (3)$$



Rys. 2. Geometria układu igła – materiał.  $d_1$  – amplituda drgań igły,  $d_0$  – położenie końca nieruchomej igły.

Ładunek powierzchniowy, który gromadzi się w takim kondensatorze, po przyłożeniu napięcia  $V_b$ , przy napięciu kontaktowym między igłą a materiałem  $V_c$ , wynosi:

$$Q_s(t) = (V_c + V_b)C_k(t), \quad (4)$$

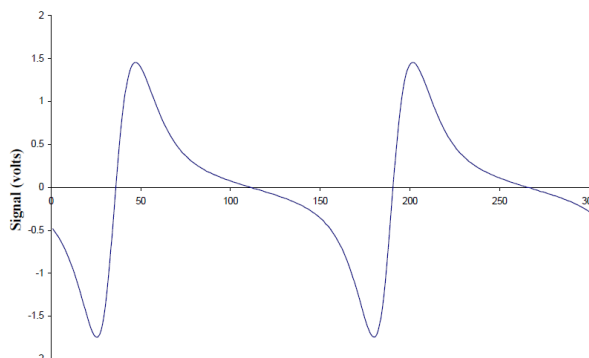
a natężenie prądu:

$$I_k(t) = \frac{dQ_s}{dt} = (V_c + V_b) \frac{dC_k}{dt}. \quad (5)$$

W systemach z sondą Kelvina, również w systemie SKP5050, sygnał prądowy jest przetwarzany na napięcie, którego podwojona amplituda jest dana wzorem:

$$V_{ptp} \sim (V_c + V_b) \omega e \sin(\omega t + \varphi), \quad (6)$$

gdzie  $e = d_1/d_0$  a  $\varphi$  jest przesunięciem fazowym między sygnałem wyjściowym i wejściowym. Na Rys. 3. przedstawiono przykładowy przebieg napięcia wyjściowego dla  $e = 0.7$  w systemie SKP5050.



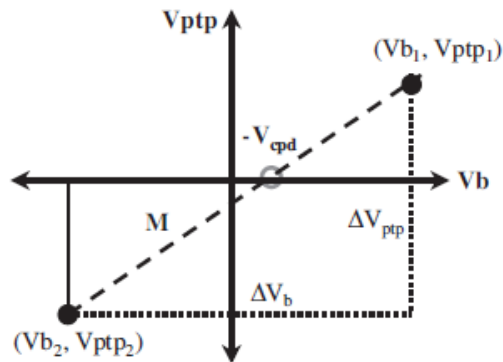
Rys.3. Przebieg wyjściowego sygnału napięciowego w urządzeniu SKP5050.

$V_{ptp} \cong 3.25V$ ,  $e = 0.7$ . I.D. Baikie and P. J. Estrup, „Low cost PC Based scanning Kelvin Probe”, Review of Scientific Instruments **69**, 3902 (1998).

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

Jak wynika ze wzoru (6), dla  $V_c = -V_b$ ,  $V_{ptp} = 0$ . Zatem napięciu polaryzującemu  $V_b$ , przy którym napięcie wyjściowe jest równe zero odpowiada potencjał kontaktowy  $V_c$ . Metoda null-detection wyznaczania potencjału kontaktowego polega właśnie na regulacji napięcia  $V_b$  do wartości, przy której sygnał wyjściowy (mierzony zwykle nanowoltomierzem lock-in) będzie równy zero. Metoda ta jest stosowana przy pomiarze kontaktowej różnicy potencjałów metodą sondy Kelvina w mikroskopach sił atomowych (ang. Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM).

Z drugiej strony, ze wzoru (6) wynika również, że zależność  $V_{ptp} \sim V_b$  jest liniowa. Z tej zależności można wyznaczyć metodą regresji liniowej kontaktową różnicę potencjałów dokładniej aniżeli z równości  $V_c = -V_b$  (por. Rys. 4). W tym celu wystarczy wykonać dwa pomiary  $V_{ptp}$  dla dwóch wartości napięcia polaryzującego,  $+V_{b1}$  i  $-V_{b2}$ . Napięcie kontaktowe odpowiada punktowi przecięcia prostej łączącej punkty o współrzędnych  $(V_{b1}, V_{ptp1})$  i  $(V_{b2}, V_{ptp2})$  z osią  $V_b$ . Na tym opiera się metoda off-null detection. Metoda ta jest stosowana w układzie SKP5050.



Rys. 4. Zależność  $V_{ptp} = f(V_b)$ . Rysunek z pracy Iain D. Baikie i in. „Ambient pressure photoemission spectroscopy of metal surfaces” Applied Surface Science **323**, 45 (2014).

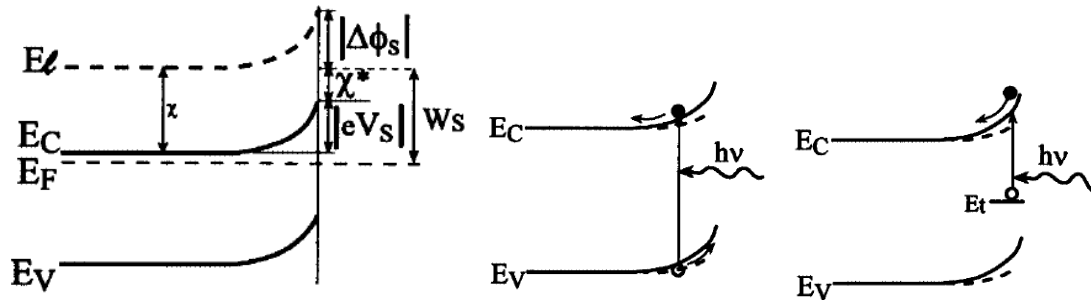
Gradient ekstrapolowanej prostej jest proporcjonalny do pochodnej pojemności i jest używany w pętli sprzężenia zwrotnego aby utrzymać stały dystans próbka-sonda.

Przy pomocy sondy Kelvina można również wykonywać pomiary widm fotonapięcia powierzchniowego (ang. Surface Photovoltage Spectroscopy, SPV). Ideę pomiaru SPV ilutrują rysunki 5a i 5b. Na Rys. 5a i 5b przedstawiono barierę potencjału na powierzchni półprzewodnika odpowiednio przed i po oświetleniu światłem o energii fotonów większej od energii przerwy wzbronionej półprzewodnika typu n. W pobliżu powierzchni nieoświetlonego półprzewodnika, w obszarze zubożonym zgromadzony jest ładunek ujemny. Po oświetleniu, wygenerowana zostaje para elektron-dziura. Pole elektryczne na powierzchni półprzewodnika separuje nośniki: elektrony podążają w głąb półprzewodnika a dziury – przemieszczają się w stronę przeciwną. W efekcie ładunek ujemny przy powierzchni półprzewodnika zostaje częściowo zneutralizowany a pole elektryczne i zagięcie pasm przy powierzchni zmniejszają się. W rezultacie potencjał powierzchniowy zmniejsza się. W przypadku półprzewodnika typu p, oświetlenie światłem o energii większej od przerwy wzbronionej wywoła przeciwny efekt – wzrost bariery potencjału i potencjału powierzchniowego. Zatem pomiar fotonapięcia powierzchniowego pozwala na identyfikację typu przewodnictwa w półprzewodniku.

Na Rys. 5c przedstawiono barierę potencjału na powierzchni półprzewodnika typu n, w którym w obszarze przerwy wzbronionej znajdują się głębokie poziomy pułapkowe  $E_T$ , przed i po świetleniu światłem o energii fotonów mniejszej od przerwy wzbronionej

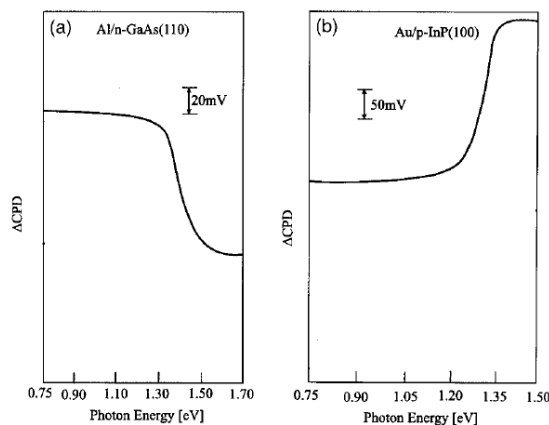
„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

półprzewodnika. Foton powoduje przejście elektronu do pasma przewodnictwa. Pole elektryczne przemieszcza elektrony w głąb półprzewodnika i zagięcie pasm zmniejsza się (linia przerywana). W efekcie potencjał powierzchniowy  $V_s$  maleje.



Rys. 5(a) Bariera potencjału na powierzchni półprzewodnika typu n; (b) bariera potencjału na powierzchni półprzewodnika typu n po świetleniu światłem o energii fotonów większej od przerwy wzbronionej; (c) bariera potencjału na powierzchni półprzewodnika typu n po świetleniu światłem o energii fotonów większej od  $E_C - E_t$ . Linia ciągła ilustruje diagram pasmowy przed oświetleniem a linia przerywana – po oświetleniu. Rysunki wybrane z pracy L.Kronik, Y.Shapira „Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering” Surf. Interface Anal. **31**, 954 (2001).

Pomiar widma fotonapięcia powierzchniowego może być zastosowany do wyznaczenia przerwy wzbronionej grubych warstw półprzewodnika lub heterostruktur, dla których nie można wyznaczyć przerwy wzbronionej metodą pomiaru transmisji. Na Rys. 6 przedstawiono SPV dla półprzewodnika typu n i typu p, gdzie zastosowano odpowiednio igłę Al i Au. Wzrost lub spadek kontaktowej różnicy potencjałów indentyfikują typ przewodnictwa a energia fotonów przy której obserwuje się skokową zmianę kontaktowej różnicy potencjałów odpowiada przerwie wzbronionej.



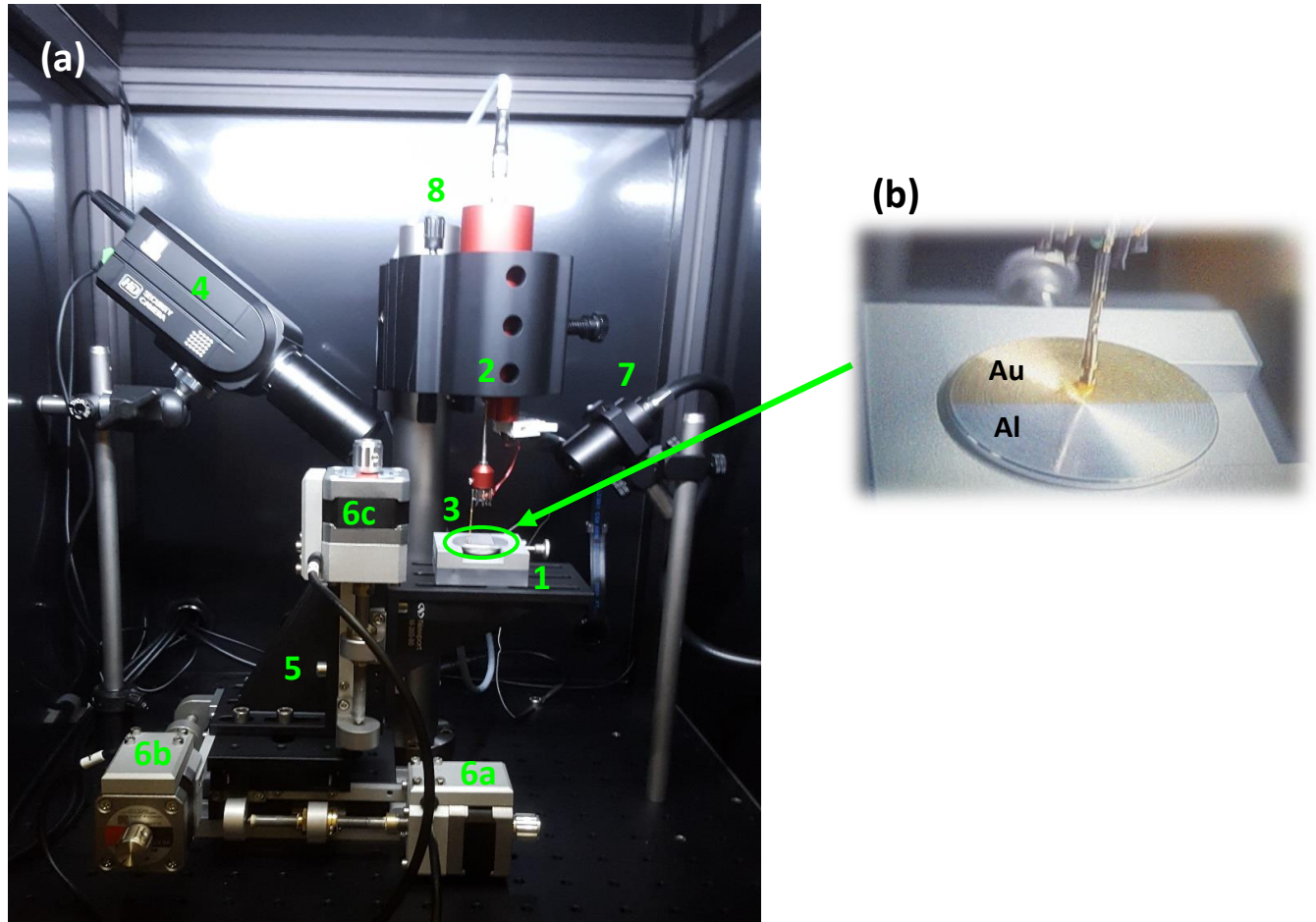
Rys.6(a)SPV dla GaAs typu n (b) SPV dla InP typu p. Na podstawie pracy L.Kronik, Y.Shapira „Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering” Surf. Interface Anal. **31**, 954 (2001).

Układ pomiarowy SKP5050, w którym realizowane są pomiary kontaktowej różnicy potencjałów przedstawiono na Rys. 7. Składa się on z następujących elementów: 1-



„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

stolika pomiarowego z uchwytem na próbkę, 2 – sondy Kelvina, 3 – ostrza pomiarowego (igły), 4 – kamery, 5 – stolika skanującego z kontrolą ruchu w osiach X (6a) Y (6b) i Z (6c), 7 – oświetlacza, wykorzystywanego do pomiarów SPV. Układ umożliwia ręczną regulację położenia ostrza za pomocą śruby 8.

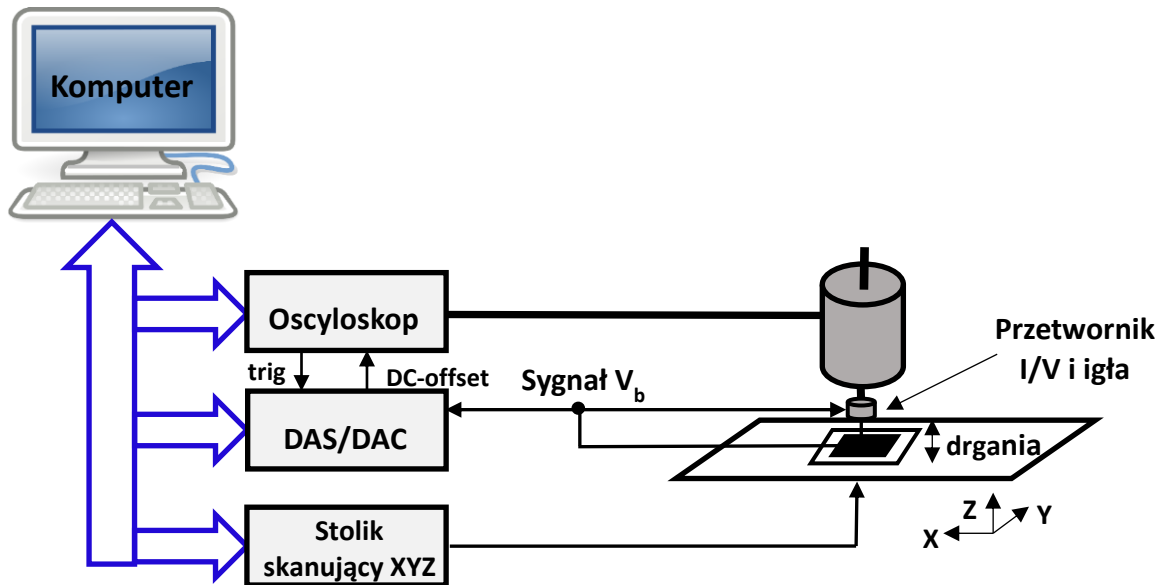


Rys. 7(a) Fotografia układu pomiarowego SKP5050; (b) zbliżenie na stolik pomiarowy z uchwytem na próbkę i ostrze.

Schemat układu pomiarowego SKP5050 przedstawiono na Rys. 8. Komputer zawiera oprogramowanie KPTechnology, które umożliwia sterowanie ruchem stolika skanującego. Na oscyloskopie cyfrowym obserwowany jest sygnał pomiarowy. To daje możliwości kontrolowania działania układu w trakcie pomiaru oraz podglądu kształtu i parametrów sygnału (częstotliwości i amplitudy drgań igły). System akwizycji danych (ang. Data Acquisition System, DAS) zawiera kartę National Instruments PCI-1200, która rejestruje położenie stolika skanującego próbkę w osiach XYZ oraz sygnał wyjściowy  $V_{ptp}$  w funkcji napięcia  $V_b$ . Przetwarzanie danych pomiarowych / wielkości analogowych na cyfrowe zapewnia konwerter DAC (ang. Digital-to-Analog Converter). Przetwornik I/V służy do przetwarzania sygnału prądowego na napięcie  $V_{ptp}$ . Układ pomiarowy SKP5050 jest systemem skanującym, umożliwiającym pomiary kontaktowej różnicy potencjałów  $V_c$  w wybranym punkcie powierzchni próbki a także pomiar fotonapięcia powierzchniowego. Możliwy jest również pomiar topografii pracy wyjścia (WF), czyli

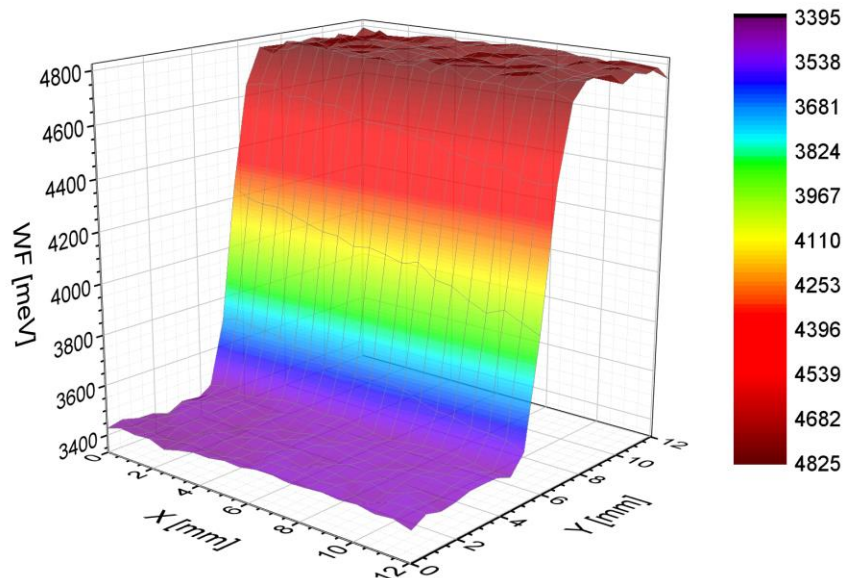
„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

rozkładu wartości WF w wybranym obszarze powierzchni badanej próbki. Maksymalny zakres skanowania powierzchni wynosi  $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ .



Rys. 8. Schemat układu pomiarowego wykorzystującego metodę Kelvina. Rysunek wg. pracy I.D. Baikie and P. J. Estrup, „Low cost PC Based scanning Kelvin Probe”, Review of Scientific Instruments **69**, 3902 (1998).

Rys. 9 przedstawia wykres topografii pracy wyjścia dla próbki testowej wykonanej ze złota i aluminium. Zdjęcie próbki Au/Al pokazano na Rys. 7b.

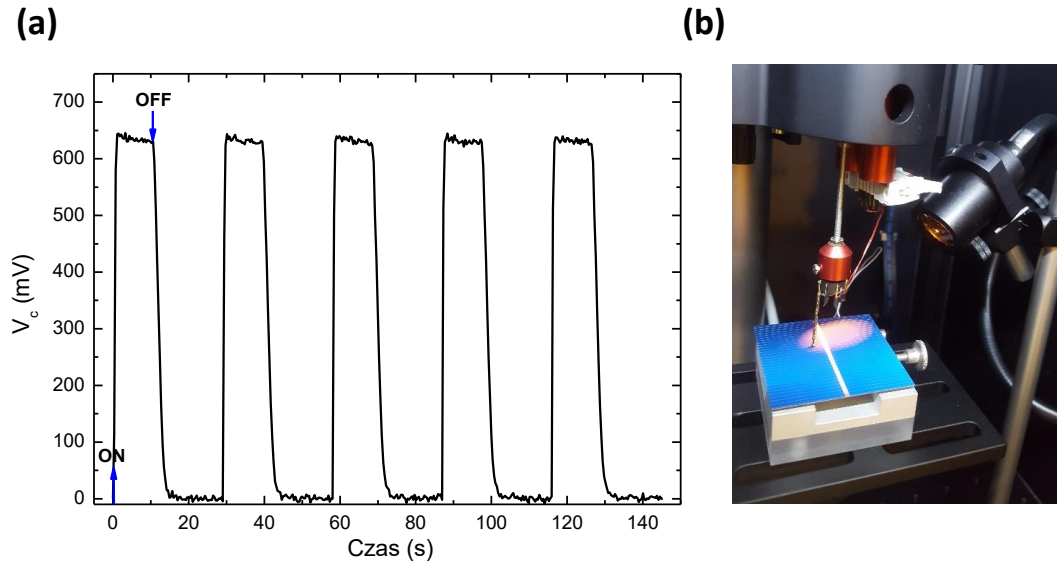


Rys. 9. Topografia pracy wyjścia dla próbki Au/Al. Pole skanowania  $12\text{mm} \times 12\text{mm}$ .

Rys. 10a prezentuje wykres zmian kontaktowej różnicy potencjałów w funkcji czasu dla testowej krzemowej baterii słonecznej oświetlonej światłem pochodzącym z lampy halogenowej. Niebieskimi strzałkami zaznaczono momenty, w których włączono („ON“)

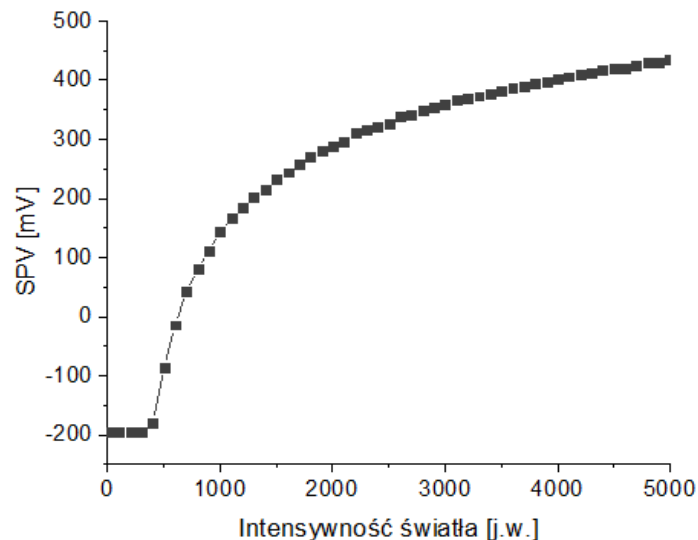
**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

i wyłączono („OFF”) lampę. Źródło światła posiada zasilacz, który umożliwia zmianę intensywności światła. Intensywność światła pochodzącego z lampy może być również sterowana z poziomu oprogramowania, w zakresie od 0 – 5000 j.w. Oświetlone podczas pomiaru testowe ogniwo krzemowe przedstawiono na Rys. 8b.



Rys. 10. (a) Wykres zmian fotonapięcia powierzchniowego w funkcji czasu dla testowej krzemowej baterii słonecznej; (b) zdjęcie igły (sondy Kelvina) i badanej baterii słonecznej oświetlonej światłem białym.

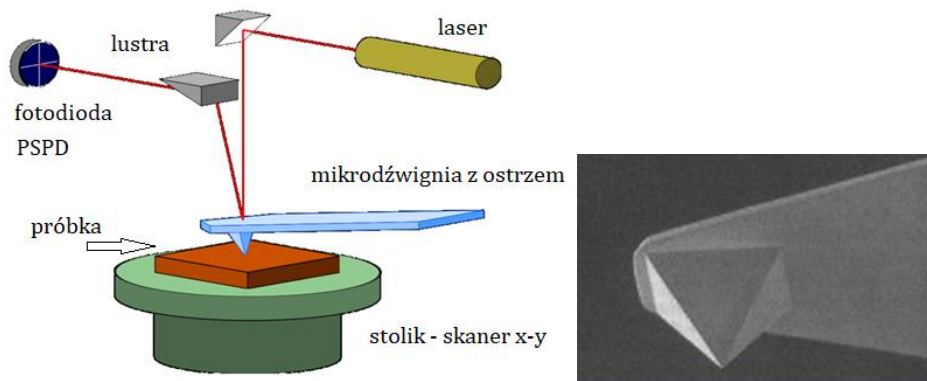
Fotonapięcie powierzchniowe może być wyznaczone z różnicy wartości  $V_c$ , zmierzonych z oświetleniem i bez oświetlenia badanej próbki (por. Rys. 10a). Układ pomiarowy pozwala również zbadać zależność SPV w funkcji intensywności światła, pochodzącego z lampy halogenowej (por. Rys. 11).



Rys. 11. Pomiar SPV w funkcji intensywności światła dla krzemowego ogniwa.

## 2. Mikroskop sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy, AFM).

Pomysłodawcą mikroskopu sił atomowych jest Gerd Binnig, który w r. 1986 został uhonorowany nagrodą Nobla za współautorstwo koncepcji skaningowego mikroskopu tunelowego (ang. Scanning Electron Microscopy, STM) i jej realizacji. STM działa w oparciu o efekt tunelowy - topografia skanowanej powierzchni jest odwzorowywana poprzez prąd tunelowy, który płynie pomiędzy ostrzem znajdującym się w niewielkiej odległości od badanej powierzchni i tą powierzchnią. AFM działa podobnie jak STM, ale w oparciu o pomiar niewielkich sił oddziaływania pomiędzy ostrzem skanującym i badaną powierzchnią. Siły te powodują ugięcie dźwigni do której umocowane jest ostrze. Ugięcie dźwigni odwzorowuje topografię skanowanej powierzchni. Ideę pomiaru ilustruje Rys. 12a. Wiązka światła lasera jest kierowana na mikro-dźwignię i po odbiciu pada na 4-segmentową fotodiody (ang. Position Sensitive Photodiode, PSPD). Sygnał na wyjściu fotodiody jest miarą ugięcia mikro-dźwigni, które z kolei zależy od odległości między ostrzem i próbką.



Rys.12 (a). Schemat mikroskopu AFM, (b) Ostrze AFM. AFM - Atomic Force Microscope Physics 111B: Advanced Experimentation Laboratory University of California, Berkeley

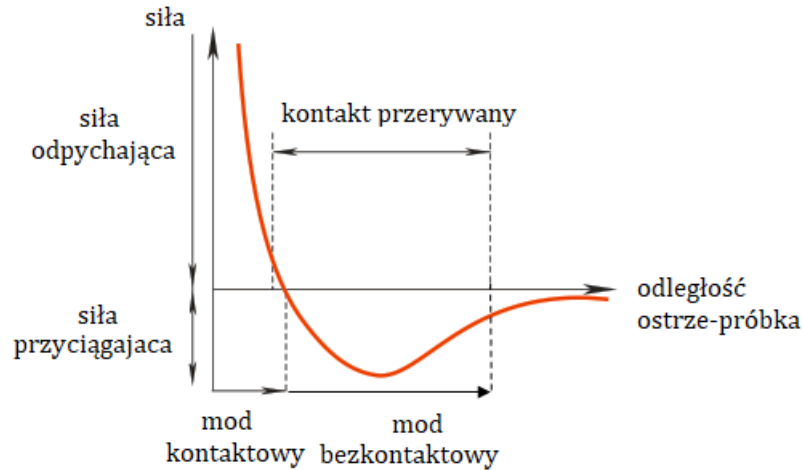
Mikro-dźwignia jest wykonana ze sprężystego materiału, dlatego jej ugięcie pod wpływem sił oddziaływania z powierzchnią spełnia prawo Hooke'a

$$\vec{F} = -k \cdot \vec{z} \quad (7)$$

gdzie  $k$ -współczynnik sprężystości materiału, z którego wykonana jest dźwignia a  $z$  jest ugięciem dźwigni. Stała sprężystości dźwigni jest podana w specyfikacji przez producenta. Zakładając, że  $k = 0.2N/m$  (typowa wartość), dla ugięcia równego  $1\mu m$ , otrzymujemy wartość siły  $F = 0.2\mu N$ . Ostrza mają rozmiary rzędu ok. 15nm, długość od 3 do  $20\mu m$  i są przymocowane do sprężystej mikro-dźwigni o długości 100-200 $\mu m$ . Zwykle ostrza są wykonane z Si (bądź  $Si_3N_4$ ), w procesie nanolitografii. Jeśli AFM pracuje w modzie przewodzącym, wówczas ostrze pokrywa się warstwą przewodzącą.

Na Rys. 13 przedstawiono siły oddziaływania ostrze-próbka. W zależności od tego w jakiej odległości od próbki znajduje się ostrze, siła oddziaływania jest odpychająca lub przyciągająca. Jeśli ostrze znajduje się bardzo blisko próbki, pojawia się siła odpychająca. W miarę jak ostrze oddala się od próbki siła przyciągająca maleje i przy dalszym oddalaniu ostrza pojawia się przyciągająca siła Van der Waalsa (VdW).

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

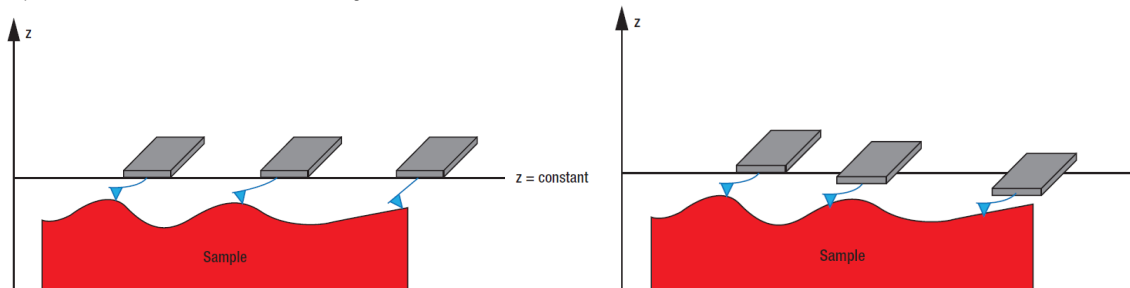


Rys.13. Siła oddziaływania ostrze - próbka.

W zależności od wyboru reżimu oddziaływania ostrze-próbka, rozróżnia się następujące tryby pracy: tryb kontaktowy – gdy dominuje siła odpychająca, tryb bezkontaktowy – gdy dominuje siła przyciągająca oraz tryb przerywany. W trybie kontaktowym ostrze dotyka powierzchni a w trybie bezkontaktowym - nie. W trybie przerywanym ostrze na przemian dotyka i oddala się od próbki.

W trybie kontaktowym, ostrze pozostaje w kontakcie z powierzchnią próbki (odległość ostrze – próbka  $< 1\text{nm}$ ). AFM pracuje w reżimie sił odpychania. Wadą tej metody jest możliwość uszkodzenia próbki lub ostrza. Siła w tym trybie jest rzędu  $10^{-8}\text{N}$  do  $10^{-6}\text{N}$ .

W trybie kontaktowym skanowanie może odbywać się tak, że ostrze jest na stałej wysokości albo że utrzymywana jest stała siła oddziaływania między ostrzem i próbką, tak jak to zilustrowano na Rys. 14a i 14b.

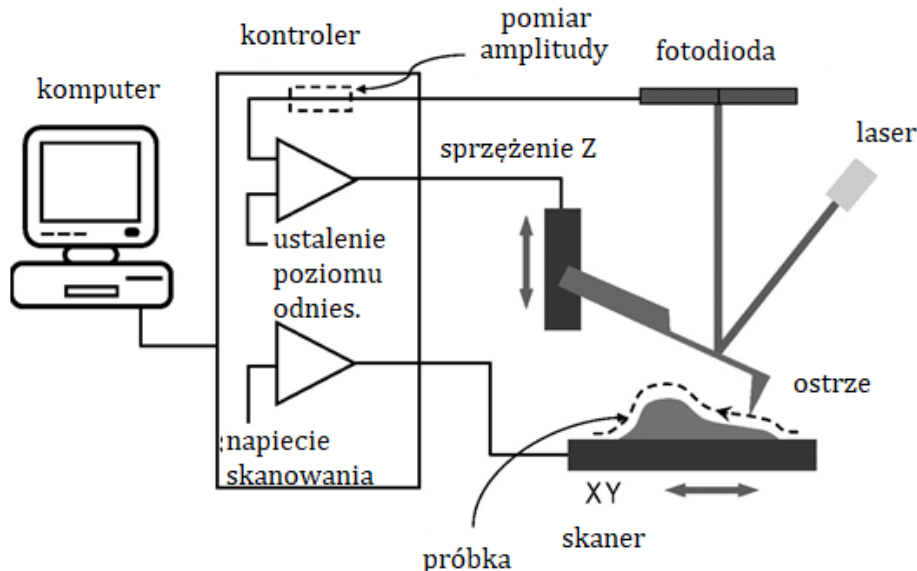


Rys. 14. Schemat pracy AFM w trybie kontaktowym (a) stała wysokość, (b) stała siła.

W pierwszym przypadku ugięcie mikro-dźwigni i odpowiadający jej sygnał na wyjściu fotodiody bezpośrednio odzwierciedlają topografię powierzchni. Ten tryb pracy może być stosowany jeśli wiadomo, że powierzchnia próbki jest odpowiednio płaska. W drugim, aby możliwe było utrzymanie stałej siły oddziaływania między ostrzem a próbką konieczne jest sprzężenie zwrotne, które jest realizowane za pomocą piezoelementu, do którego jest umocowana mikrodźwignia. Podczas skanowania siła oddziaływania ulega zmianie, bo zmienia się odległość ostrza od próbki. Sygnał na wyjściu fotodiody jest porównywany z zadaniem napięciem, odpowiadającym zadanej sile oddziaływania. Różnica obydwu sygnałów to napięcie sprzężenia zwrotnego, które przekazywane jest do piezoelementu. Element ten wydłuża się lub skraca wzdłuż osi z w

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

zależności od przyłożonego napięcia (por. Rys.4). Wtedy mikro-dźwignia odpowiednio opada lub się podnosi, tak aby wartość siły oddziaływania pozostawała na tym samym poziomie (Rys.15). W trybie stałej siły to sygnał sprzężenia zwrotnego odzwierciedla topografię powierzchni.



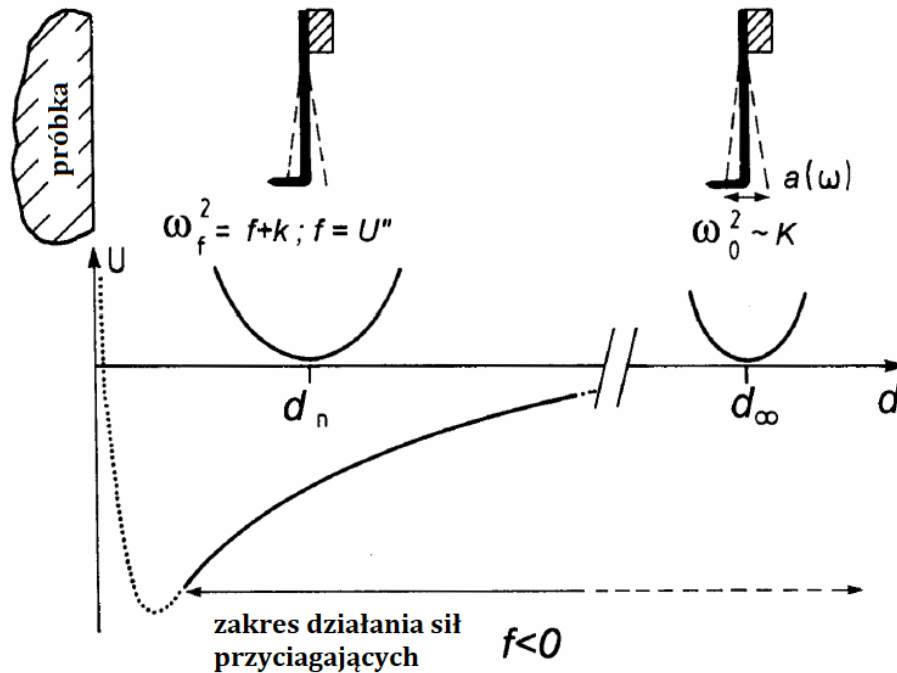
Rys. 15. Schemat układu pracy mikroskopu AFM. W trybie stałej siły sygnał na wyjściu fotodiody jest porównywany z zadaną wartością. Różnica obydwu sygnałów stanowi sygnał sprzężenia zwrotnego, który kontroluje położenie piezoelementu tak aby utrzymać wartość siły oddziaływania ostrze-próbka na stałym poziomie.

W trybie bezkontaktowym, dźwignia wraz z ostrzem jest pobudzana do drgań o częstotliwości nieco większej od rezonansowej. Dopóki ostrze jest poza zasięgiem sił VdW, dźwignia wykonuje drgania harmoniczne, których częstotliwość zależy od stałej sprężystości dźwigni,  $k$ . W miarę jak dystans do próbki maleje i oddziaływania przyciągające VdW zaczynają dominować, częstotliwość drgań maleje, bo nowa stała sprężystości maleje (por. Rys. 16):

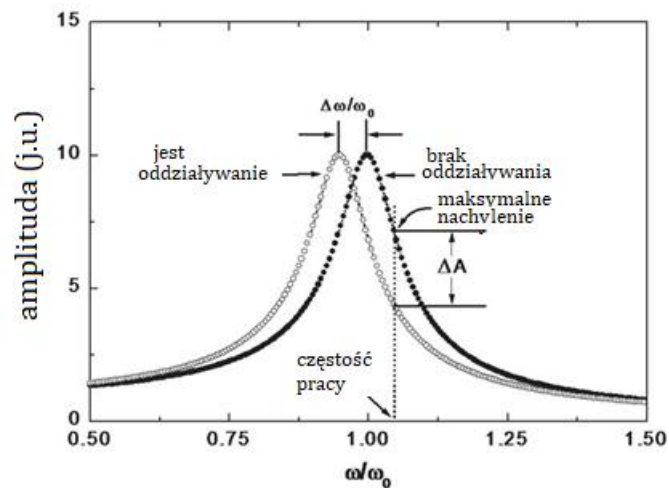
$$k_{eff} = k + f, \text{ gdzie } f = \frac{\partial F_{vdW}}{\partial z} < 0 \text{ (dla siły przyciągającej)}. \quad (8)$$

W wyniku zbliżania się ostrza do próbki, częstotliwość rezonansowa dźwigni maleje i maksimum amplitudy drgań przesuną się w stronę niższych częstotliwości (por. Rys. 17). Wówczas wysokość amplitudy drgań przy częstotliwości pracy  $\omega_p$  maleje o  $\Delta A$  a jeśli ostrze oddala się od próbki - rośnie. Z wykresu amplitudy drgań od częstotliwości  $A(\omega)$  wynika, że zarówno częstotliwość jak i amplituda drgań odwzorowują odległość ostrze-próbka. W trybie bezkontaktowym dynamicznym sygnał zmiany częstotliwości lub zmiany amplitudy jest przekazywany poprzez PSD do pętli sprzężenia zwrotnego. Kontroler odpowiednio odsuwa lub przysuwa dźwignię gór-dół tak aby utrzymać stałą częstotliwość lub amplitudę. Sygnał w pętli sprzężenia zwrotnego odzwierciedla topografię powierzchni.

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys.16 Ilustracja zmiany częstości drgań dźwigni w wyniku zbliżania się ostrza do próbki. Rysunek na podstawie R. Waser, ed. *Nanoelectronics and Information Technology*. Wiley VCH, 2003.

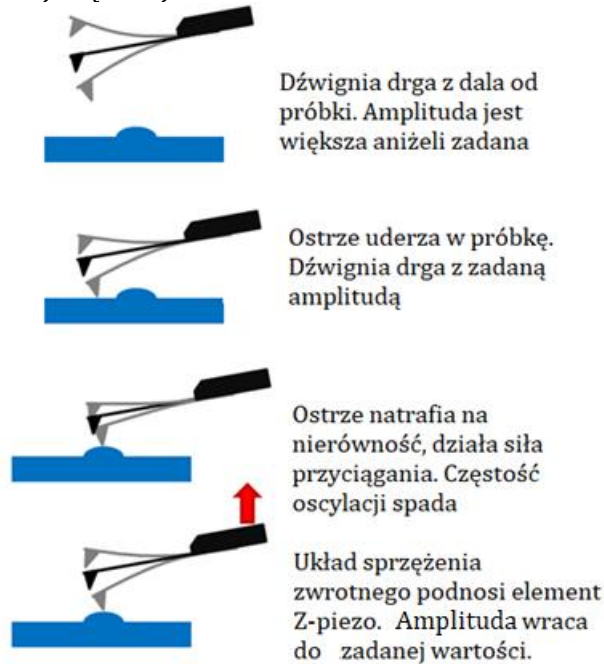


Rys.17. Zależność amplitudy drgań dźwigni od częstości. Rysunek na podstawie R. Waser, ed. *Nanoelectronics and Information Technology*. Wiley VCH, 2003.

Siła w tym trybie jest rzędu  $10^{-12} N$  a odstęp pomiędzy ostrzem sondy a powierzchnią badanego materiału zmienia się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Na podstawie pomiaru tych wielkości można wyznaczyć topografię powierzchni. Tryb przerywany ilustruje Rys. 18. Jest to tryb podobny do trybu dynamicznego bezkontaktowego. Różnica polega na tym, że ostrze jest bliżej próbki i oscylując delikatnie uderza w próbkę. W trybie przerywanym, amplituda drgań dźwigni jest dużo

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

większa aniżeli w modzie bezkontaktowym (por. Rys.2). Częstość dźwigni 200-400kHz, nieco mniejsza od częstości rezonansowej. Dźwignia wykonana z Si ze zintegrowanym ostrzem. Jest to tryb o największej czułości.



Rys. 18. Tryb przerywany. Rysunek na podstawie <http://www.nanophys.kth.se>

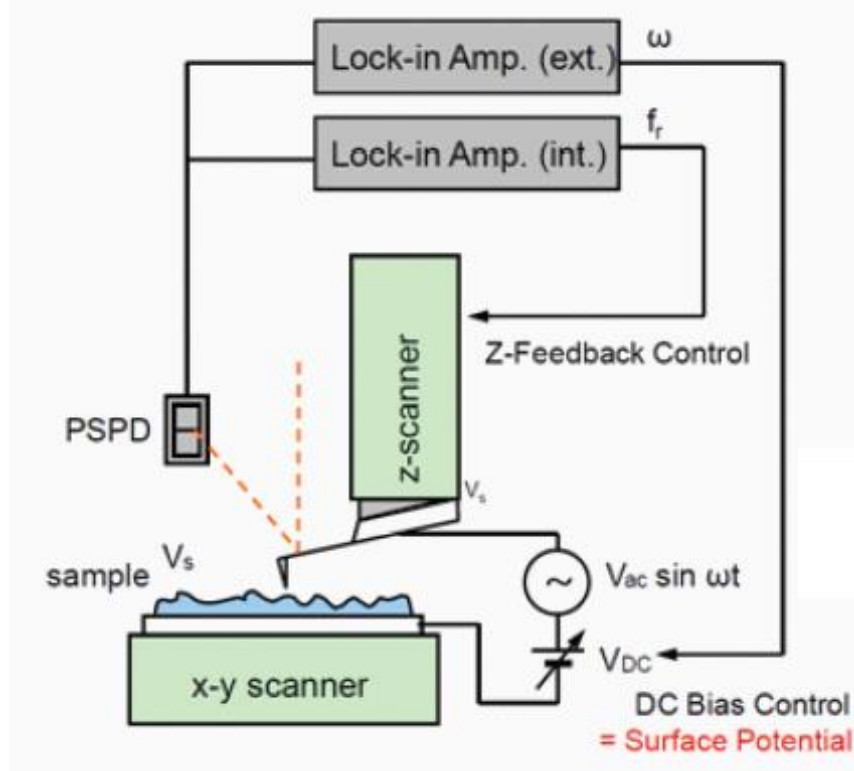
AFM Park System XE-70 umożliwia oprócz pomiaru topografii powierzchni po odpowiednim rozszerzeniu o dodatkowe komponenty, m.in. pomiar topografii pola elektrycznego i magnetycznego i kontaktowej różnicy potencjałów (KPFM). Na Rys. 19 przedstawiono schemat układu, który umożliwia takie pomiary. Podczas pomiaru w trybie KPFM, próbka musi mieć kontakt elektryczny z podłożem. Skanowanie przebiega dwukrotnie. Najpierw dźwignia wraz z ostrzem jest pobudzana mechanicznie jak w zwykłym modzie bezkontaktowym. W trakcie skanowania powierzchni próbki zmienia się amplituda drgań w wyniku oddziaływania ostrza z próbką. Zmiana amplitudy stanowi sygnał sprzężenia zwrotnego, który odwzorowuje topografię powierzchni. W trakcie powtórnego skanowania sygnał sprzężenia zwrotnego uzyskany w trakcie pierwszego skanowania, utrzymuje amplitudę drgań ostrza na odpowiednim poziomie tak, aby ostrze znajdowało się w stałej odległości  $d$  od próbki. Jednocześnie podczas powtórnego skanowania, pomiędzy ostrze a próbkę przykładane jest napięcie przemiennie  $V_{AC} \sin \omega t$ , o częstości  $\omega$  znacznie mniejszej od częstości drgań mechanicznych dźwigni oraz napięcie stałe  $V_{DC}$ . Napięcie, które pojawia się pomiędzy ostrzem a próbką jest dane wzorem:

$$V(t) = V_{DC} - V_C - V_{AC} \sin \omega t . \quad (9)$$

gdzie  $V_C$  jest kontaktową różnicą potencjałów pomiędzy ostrzem a próbką.



„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. 19. Schemat układu umożliwiającego pomiar topografii kontaktowej różnicy potencjałów. Rysunek na podstawie <https://www.parksystems.com/index.php/park-spm-modes/93-dielectric-piezoelectric/232-kelvin-probe-force-microscopy-kpfm>

Zakładając, że układ próbka-ostrze można zamodelować kondensatorem płaskim o pojemności  $C$ , siłę pola elektrycznego między okładkami opisze wzór:

$$F(t) = qE = q \frac{V(t)}{d} = C \frac{V(t)^2}{d} \quad (10)$$

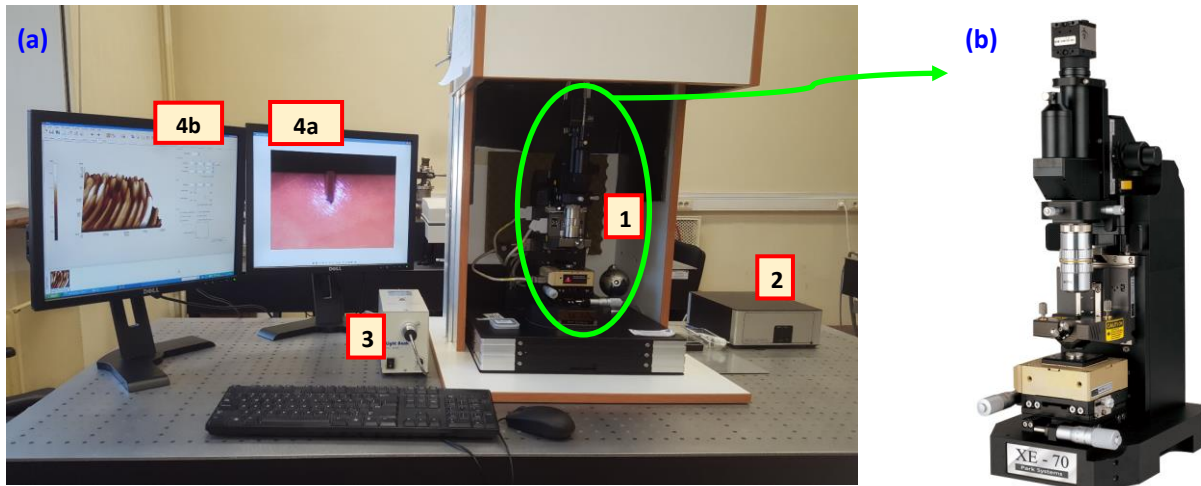
$$F(t) = \frac{C}{d} \left[ (V_{DC} - V_C)^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right] + 2 \frac{C}{d} (V_{DC} - V_C) \cdot V_{AC} \sin \omega t - \frac{1}{2} \frac{C}{d} V_{AC}^2 \cos 2\omega t. \quad (11)$$

W celu zmierzenia kontaktowej różnicy potencjałów, napięcie stałe  $V_{DC}$  jest regulowane (ang.  $V_{DC}$  control) tak, aby wyzerować człon proporcjonalny do  $\omega$ . Wówczas sygnał o częstotliwości  $\omega$  mierzony przez zewnętrzny lock-in (ang. lock-in ext.) będzie równy zero (ang. null-detection) Zatem manipulując napięciem stałym można wyznaczyć kontaktową różnicę potencjałów.

- Mikroskop AFM XE-70

Rys. 20a przedstawia fotografię stanowiska pomiarowego z mikroskopem AFM XE-70 firmy Park Systems, znajdującego się w NLTK. Kolejnymi numerami oznaczono poszczególne elementy układu pomiarowego: 1 – stacja z mikroskopem AFM, 2 – kontroler systemu antywibracyjnego stolika, 3 – oświetlacz, 4a – monitor, na którym rejestrowany jest rzeczywisty obraz dźwigni i badanej powierzchni, 4b – monitor, na którym jest przedstawiane oprogramowanie sterujące mikroskopem bądź oprogramowanie XEI służące do przetwarzania obrazów topografii.

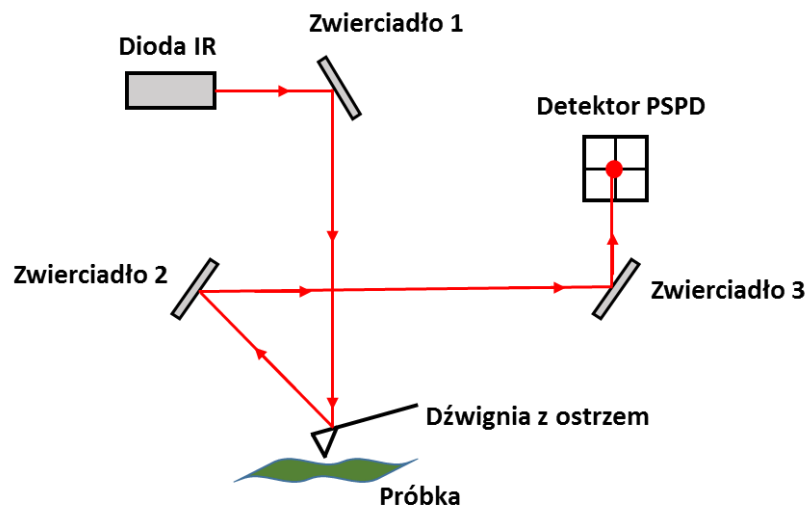
„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. 20 (a) Fotografia stanowiska pomiarowego z mikroskopem AFM; (b) mikroskop AFM XE-70 firmy Park Systems.

Mikroskop AFM XE-70 może pracować zarówno w trybie kontaktowym, jak i bezkontaktowym. Maksymalny obszar skanowania mikroskopu wynosi  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . Rozdzielczość pomiarowa poprzeczna jest  $< 0.15 \text{ nm}$ , a pionowa  $< 0.03 \text{ nm}$  [<https://research.cnr.ncsu.edu/wpsanalytical/documents/AFMXE-70Datasheet.pdf>].

Rys. 21 ilustruje schemat biegu wiązki laserowej w mikroskopie AFM XE-70.

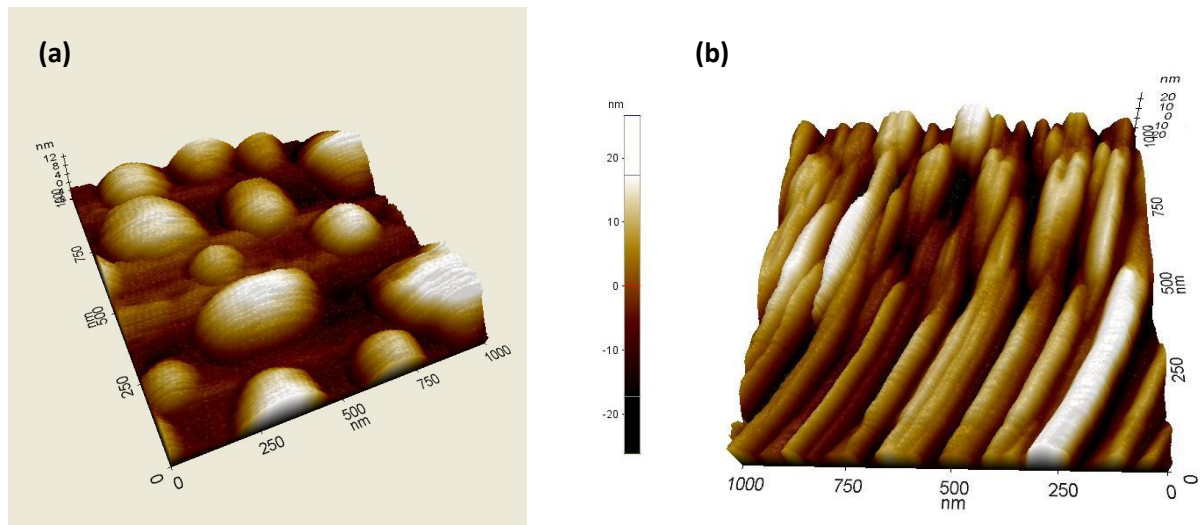


Rys. 21. Bieg wiązki laserowej w mikroskopie AFM XE-70.

W mikroskopie AFM XE-70 wykorzystywana jest dioda laserująca, emitująca światło podczerwone (IR), o długości fali  $850 \text{ nm}$ . Wiązka światła jest kierowana na zwierciadło nr 1 a następnie na mikro-dźwignię. Po odbiciu od dźwigni pada na zwierciadło nr 2 a następnie na zwierciadło nr 3, które kieruje wiązkę na detektor PSPD (por. Rys. 11). Pozycję zwierciadeł 1 i 2 można ustalić manualnie, za pomocą dwóch śrub, służących do sterowania ich pochyleniem.

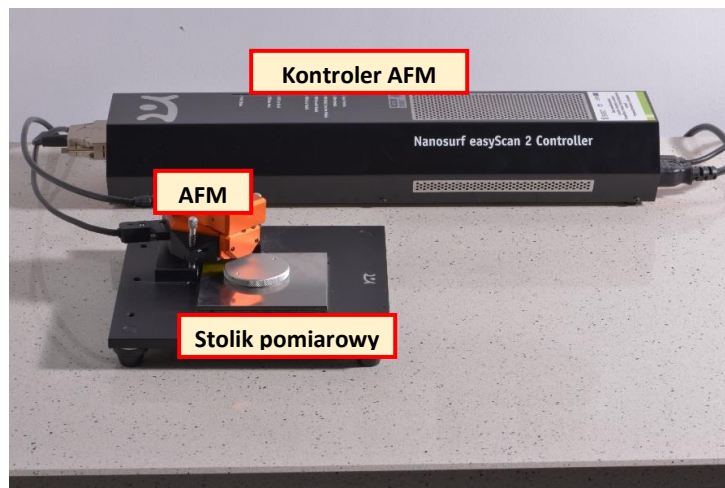
Rys. 22 prezentuje przykładowe obrazy topografii badanych powierzchni, uzyskane za pomocą mikroskopu AFM XE-70.

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. 22. Przykładowe obrazy topografii badanych powierzchni: (a) kropek kwantowych CdTe, przykrytych cienką warstwą ZnTe; (b) nanodrutów GaN. Pomiary wykonano w trybie bezkontaktowym.

Na wyposażeniu NLTK znajduje się jeszcze jeden mikroskop AFM - Nanosurf Easy Scan 2 (por. Rys. 23). Tak samo jak mikroskop AFM XE-70 może on pracować w modzie kontaktowym i bezkontaktowym. Maksymalny obszar skanowania mikroskopu Nanosurf wynosi  $70 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$ . Rozdzielczość pomiarowa poprzeczna jest równa 1 nm a pionowa 0.2 nm [<https://www.nanosurf.com/downloads/Nanosurf-NaioAFM-Brochure.pdf>].



Rys. 23. Zdjęcie układu pomiarowego z mikroskopem AFM Nanosurf Easy Scan 2.

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

### 3. Laser przestrajalny OPO

Kiedy światło o niskiej intensywności oddziałuje z materią, to mamy do czynienia z optyką liniową. Wówczas zakłada się, że współczynnik załamania, absorpcji czy odbicia nie zależą od natężenia światła. Jeśli źródłem światła jest laser dużej mocy, to powyższe założenie nie jest spełnione. Mamy do czynienia z optyką nieliniową.

Optyczne właściwości ośrodka są opisywane za pomocą zespolonej funkcji dielektrycznej  $\epsilon_r$ . Wektor indukcji  $\vec{D}$  jest dany wzorem:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}, \quad (12)$$

gdzie  $\epsilon_0$  jest przenikalnością dielektryczną próżni,  $\vec{E}$  - wektorem natężenia pola elektrycznego fali elektromagnetycznej a  $\vec{P}$  wektorem polaryzacji ośrodka. W przypadku optyki liniowej:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (13)$$

gdzie  $\chi$  jest podatnością dielektryczną. Z równań (12) i (13) wynika, że

$$\epsilon_r = 1 + \chi. \quad (14)$$

W optyce nieliniowej, zależność (13) może mieć bardziej ogólną postać:

$$P^{nielin} = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (15)$$

gdzie  $P^{(1)}$  jest polaryzacją liniową,  $P^{(n)}$  jest polaryzacją n-tego rzędu. Analogicznie:

$$P^{nielin} = \epsilon_0 \chi^{nielin} \mathcal{E} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathcal{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathcal{E}^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathcal{E}^3 + \dots \quad (16)$$

Z porównania wzorów (15) i (16):

$$P^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathcal{E}; \quad P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathcal{E}^2; \quad P^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathcal{E}^3 \dots \quad (17)$$

I dalej:

$$\epsilon_r^{nielin} = 1 + \chi^{nielin} = 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(2)} \mathcal{E} + \chi^{(3)} \mathcal{E}^2 + \dots, \quad (18)$$

gdzie  $\chi^{(1)}$  jest podatnością liniową. Z równania (18) wynika, że skoro funkcja dielektryczna zależy od natężenia pola elektrycznego, a natężenie światła zależy od  $\mathcal{E}^2$ , to oznacza, że w ośrodku nieliniowym współczynnik absorpcji i odbicia również zależą od natężenia światła.

Nieliniowe człony podatności, tj. podatność drugiego rzędu oraz trzeciego rzędu są odpowiedzialne za większość efektów w optyce nieliniowej. Dobrze zdefiniowane osie kryształów powodują, że nieliniowa odpowiedź ośrodka może zależeć od kierunku w jakim przyłożone jest pola elektryczne. Stąd najogólniej składowe wektora polaryzacji drugiego rzędu  $\vec{P}^{(2)}$  można zapisać wzorem:

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

$$P_i^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k, \quad (19)$$

gdzie  $\chi_{ijk}^{(2)}$  jest tensorem drugiego rzędu podatności nieliniowej. Z równania (19) wynika, że każda składowa  $\vec{P}^{(2)}$ , zawiera 9 różnych elementów. W sumie tj. 27 elementów. Zwykle ze względu na symetrię kryształu, ostateczna liczba elementów tensora podatności jest znacznie mniejsza. Np. w kryształach centro-symetrycznych, które posiadają środek inwersji, tensor drugiego rzędu jest równy zero i można obserwować tylko nieliniowość trzeciego rzędu.

Odpowiedź nieliniowa trzeciego rzędu jest również tensorem:

$$P_i^{(3)} = \epsilon_0 \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \mathcal{E}_l. \quad (20)$$

gdzie  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  jest tensorem trzeciego rzędu podatności nieliniowej.

- Nieliniowość drugiego rzędu

Wynikiem nieliniowości drugiego rzędu jest m.in. efekt mieszania częstości. Załóżmy, że na ośrodek padają dwie fale sinusoidalne o amplitudach  $\mathcal{E}_1$  i  $\mathcal{E}_2$ . Wówczas polaryzacja nieliniowa 2-rzędu:

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \mathcal{E}_1 \cos \omega_1 t \cdot \mathcal{E}_2 \cos \omega_2 t = \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 [\cos(\omega_1 + \omega_2) t + \cos(\omega_1 - \omega_2) t] / 2$$

(21).

Zatem ośrodek emituje fale o częstościach:

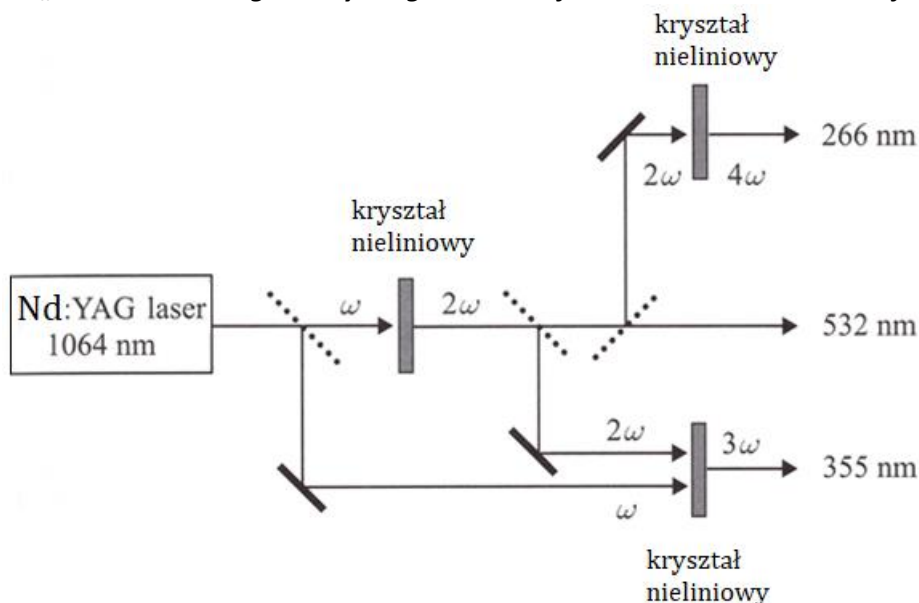
$$\omega_{suma} = \omega_1 + \omega_2 \quad (22)$$

oraz

$$\omega_{różnica} = \omega_1 - \omega_2. \quad (23)$$

Jeśli  $\omega_1 = \omega_2$ , to suma częstości jest równa podwojonej częstości fali padającej na ośrodek. Mamy wtedy do czynienia z generacją drugiej harmoniczej (ang. second – harmonic generation (SHG)). Efekt generacji drugiej harmoniczej i mieszania różnych częstości jest wykorzystywany m.in. w laserze Nd:YAG, (synetyczny granat itrowo-glinowy domieszkowany neodymem), który emituje linię 1064nm. Ta linia jest wzmacniana przez kryształ BBO (boran baru), w którym następuje konwersja w górę (ang. up-conversion) do długości fali 355nm i 532nm. Schemat generacji drugiej harmoniczej i mieszania częstości w tym laserze przedstawia Rys. 24.

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



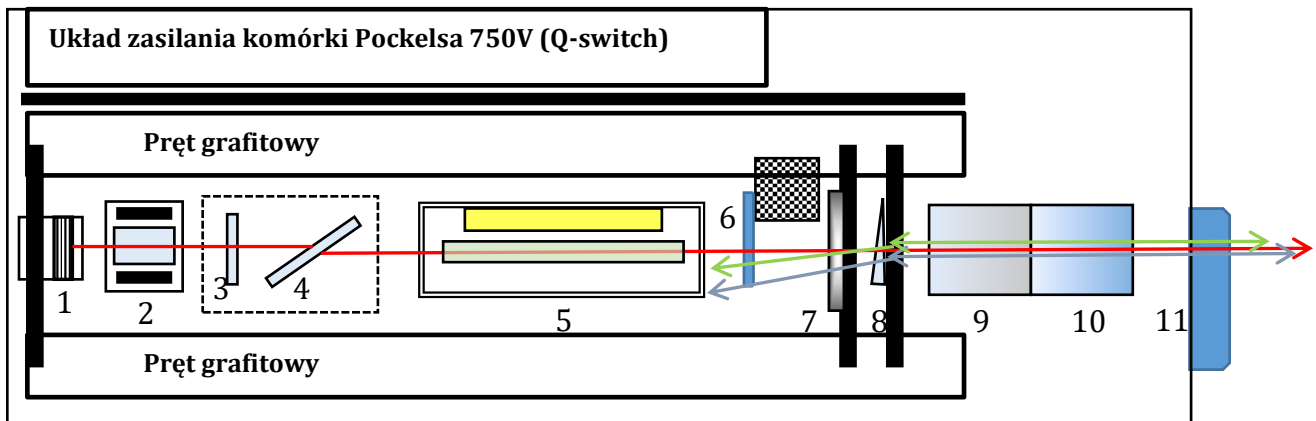
Rys.24. Nieliniowa konwersja częstotliwości w laserze Nd:YAG. Rysunek na podstawie M.Fox, Optical properties of solids, ed. Oxford Univ. Press 2011.

- Budowa lasera impulsowego dużej mocy Continuum Surelite™

W laboratorium NLTK dostępny jest laser impulsowy Surelite™ Laser firmy Continuum. Ośrodkiem czynnym jest kryształ Nd:YAG. Fabryczne dane tego lasera są następujące:

| Długość generowanej fali [nm] | Energia impulsu [mJ] | Średnia moc [W] |
|-------------------------------|----------------------|-----------------|
| 1064                          | 682                  | 6,82            |
| 532                           | 330                  | 3,30            |
| 355                           | 260                  | 2,60            |
| 266                           | 195                  | 1,95            |

Czas trwania impulsu podstawowego o długości fali 1064nm to około 1 ns, jest to więc jeden z najmocniejszych dostępnych lasów biorąc pod uwagę gęstość energii w impulsie. Podstawowe elementy budowy tego lasera przedstawiono na rysunku poniżej.



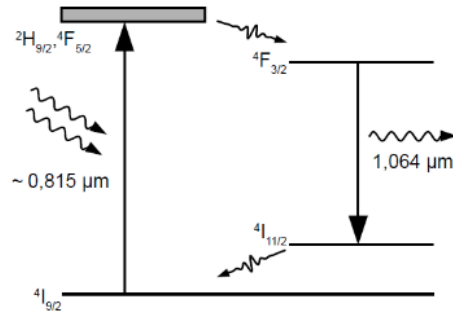
Rys. 25. Schemat budowy lasera nanosekundowego dużej mocy opartego na kryształach Nd:YAG.

W skład lasera wchodzi następujące elementy:

1. Tylne lustro (dielektryczne lustro wielowarstwowe o maksimum odbicia w 1064nm). Patrz uzupełnienie A1.
  2. Komórka Pockelsa (kryształ piezoelektryczny, który na skutek przyłożenia wysokiego napięcia wykazuje zjawisko dwójłomności wymuszonej. Grubość jest tak dobrana, że działa jak ćwierćfalówka. Czas zadziałania jest rzędu 0,1 ns)
  3. Ćwierćfalówka - kryształ dwójłomny o takiej grubości, że zmienia polaryzację liniową na kołową
  4. Polaryzator dielektryczny wykorzystujący kąt Brewstera. (Wraz z dwoma poprzednimi elementami zmienia transmisję optyczną układu a w konsekwencji dobroć Q wnęki rezonansowej lasera). Patrz uzupełnienie A2.
  5. Obudowa chłodzona wodą, zawierająca:  
Rdzeń – kryształ Nd:YAG i lampę błyskową
  6. Elektrycznie otwierana przesłona ramieniowa. Jest to zabezpieczenie przed niekontrolowaną akcją laserową
  7. Lustro gaussowskie (Gaussowski rozkład grubości warstw a co za tym idzie współczynnik odbicia ułatwia justowanie układu i wzbudzenie akcji laserowej)
  8. Kompensator korygujący bieg wiązki. Wykorzystując dyspersję odchyła, wstecznie biegnące wygenerowane przez dublery, wiązki światła aby nie dotarły do rdzenia.
  9. Dubler typu 1. Generuje wiązkę o długości 532 nm (kryształ generujący wyższą harmoniczną, SHG)
  10. Dubler typu 2. Generuje wiązki 322 i 266 nm (por. Rys. 24).
  11. Ręcznie otwierana przesłona
- Krótki opis funkcji i działania

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

Zasada działania jest podobna do działania wszystkich innych laserów i wykorzystuje ośrodek posiadający stany pułapkowe o dłuższym czasie życia, tzw. stany metastabilne. Rysunek 26 przedstawia uproszczony schemat poziomów energetycznych kryształu Nd:YAG. Pompowanie zachodzi pomiędzy stanami  $^4I_{9/2}$  oraz  $^2H_{9/2}$ ,  $^4F_{5/2}$  natomiast emisja pomiędzy  $^4F_{3/2}$  oraz  $^4I_{11/2}$ . To co wyróżnia te lasery to olbrzymia gęstość stanów metastabilnych jaką można wytworzyć w jednostce objętości.

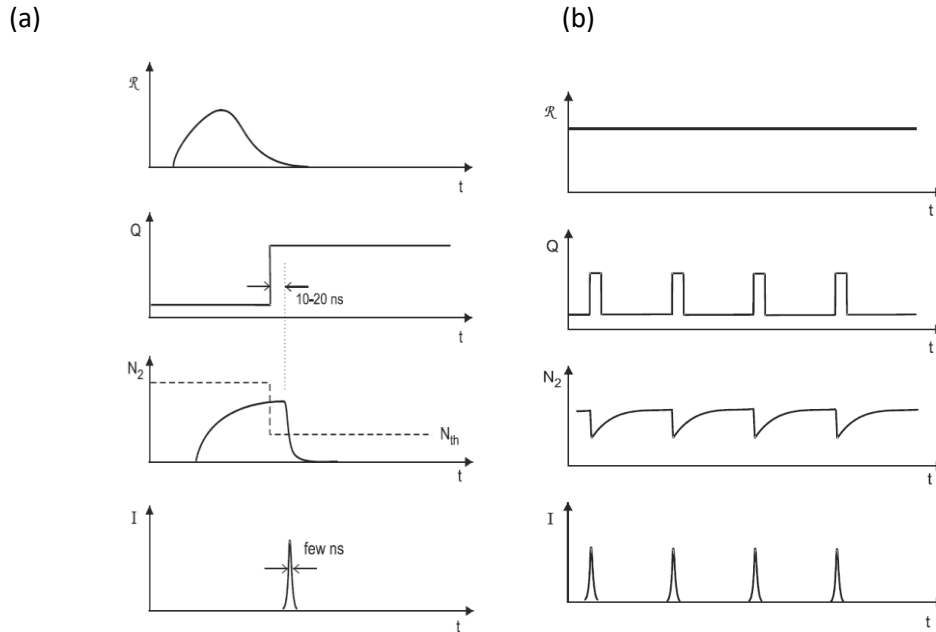


Rys. 26. Uproszczony schemat poziomów energetycznych kryształu Nd:YAG

Pracę impulsową w laserze impulsowym Nd:YAG realizuje się metodą przełączania dobroci wnęki rezonansowej (ang. Q-switch). Ideę tej metody prezentuje Rys. 27a. Podczas pobudzenia lasera ( $R(t)$ ) obsadzenie poziomu wzbudzonego lasera  $N_2$  jest poniżej progu  $N_{th}$ , który jest ustawiony wysoko. Następnie dobroć wnęki Q jest zwiększana skokowo poprzez włączenie komórki Pockelsa (por. uzupełnienie A.2). Jednocześnie próg  $N_{th}$  jest obniżany i w efekcie natężenie światła rośnie wykładniczo. Zwykle między momentem włączenia dobroci na wyższy poziom a rozpoczęciem akcji laserowej jest pewne opóźnienie czasowe (ang. delay). Impuls osiąga maksimum, gdy  $\frac{dI}{dt} = 0$ . Jednocześnie na skutek emisji wymuszonej populacja stanu wzbudzonego spada i  $\frac{dI}{dt} < 0$  – natężenie światła laserowego spada. W ten sposób powstaje pojedynczy impuls. Aby zapewnić pracę impulsową z zadaną częstością, laser jest cyklicznie pobudzany przez lampę błyskową (por. Rys. 27b). Aby laser impulsowy pracował stabilnie, optymalny czas pomiędzy impulsami  $T_p \sim \tau_2$ , gdzie  $\tau_2$  - czas życia na poziomie wzbudzonym. Jeśli  $T_p \ll \tau_2$ , to  $N_2$  nie zdąży zapełnić się ponownie do poziomu progowego zanim nastąpi włączenie Q. Jeśli  $T_p \gg \tau_2$ , elektrony pozostaną za długo na poziomie wzbudzonym, będą przechodzić do stanu podstawowego w drodze emisji spontanicznej, co równa się spadkowi wydajności lasera. Np. dla lasera Nd:YAG  $\tau_2 \cong 10^{-3}s$ , co odpowiada optymalnej wartości szybkości włączania nie większej niż  $Q \sim 10^3$  impulsów /sek.



„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. 27(a)  $R$  - szybkość pobudzenia (1/s),  $Q$  - dobroć wnęki,  $N_2$  - stan obsadzenia poziomu wzbudzonego lasera,  $N_{th}$  - progowy stan obsadzenia, niezbędny do rozpoczęcia akcji laserowej,  $I$  - natężenie wiązki laserowej; (b) przebiegi  $R(t)$ ,  $Q(t)$ ,  $N_2(t)$  i  $I(t)$  podczas pracy lasera impulsowego z przełącznikiem dobroci wnęki rezonansowej.

[http://www.continuumlasers.com/products/tunable\\_panther\\_OPO.asp](http://www.continuumlasers.com/products/tunable_panther_OPO.asp)

- Rezonator przestrajalny OPO Panther EX pompowany laserem impulsowym Continuum Surelite™

To urządzenie wykorzystując zjawiska nieliniowe pozwala generować impulsy o większych długościach fali niż długość fali światła pompującego. Z wymienionych wcześniej długości fali wykorzystujemy do pobudzenia rezonatora falę z zakresu UV o długości 355 nm i energii nie przekraczające 160 mJ (zalecana wartość to 150 mJ). Budowę rezonatora przedstawiono na Rys. 28.

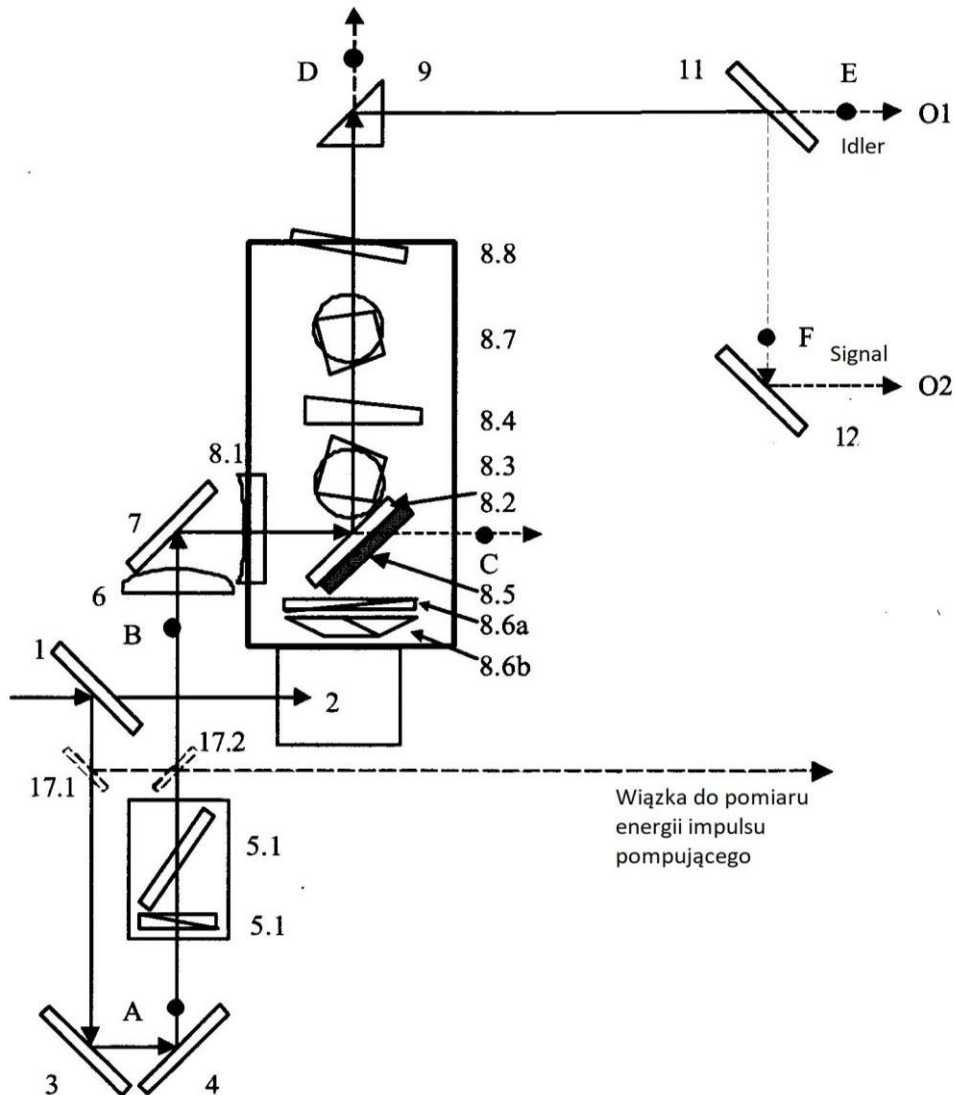
Zasada działania układu jest następująca. Ponieważ z lasera wychodzą aż cztery wiązki na wstępie należy dokonać ich selekcji. Służą to tego zwierciadła dielektryczne wielowarstwowe o maksimum odbicia dla 355nm. Ponieważ inne długości fali też ulegają pewnemu choć niewielkiemu odbiciu zastosowano układ aż 5-ciu takich zwierciadeł (na rysunku numery: 1, 3, 4, 7, 8.2) Wielokrotne odbicia eliminują pozostałe długości fal. Przykładowo jeśli każde zwierciadło obije 5% promieniowania od długości 1064nm to po 5 odbiciach z wiązki pierwotnej pozostaje mniej  $4 \cdot 10^{-7}$  pierwotnego natężenia. Za pierwszym zwierciadłem, gdzie wiązka ma duże natężenie umieszczono pałpkę pochłaniającą to promieniowanie.

Sercem OPO są kryształy dwójłomne nieliniowe, które generują wtórne promieniowanie o różnych długościach zależnych od kierunku padającej wiązki w stosunku do osi optycznej. Przykładowe długości fal w funkcji kąta ustawienia przedstawia Rys. 29. Wiązka pompująca ma długość  $\lambda_p = 355$  nm. Kryształ przekształca jeden wysokoenergetyczny foton o energii  $E_p = \frac{hc}{\lambda_p}$  na dwa o mniejszych energiach, zgodnie z zasadą zachowania energii:

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

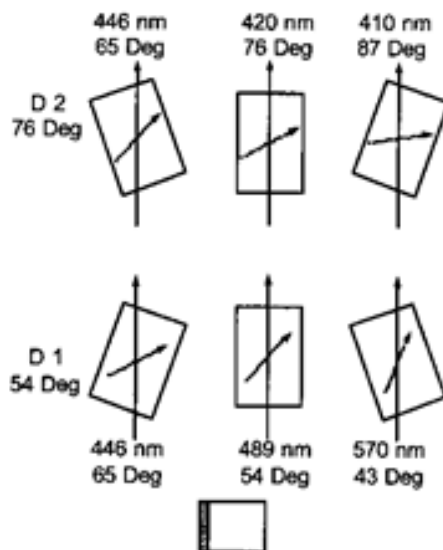
$$E_p = \frac{hc}{\lambda_p} = E_s + E_i = \frac{hc}{\lambda_s} + \frac{hc}{\lambda_i} \quad (13)$$

Wiązkę fotonów o wyższej energii nazywamy sygnałową (SIGNAL) wiązką zawierającą fotony o mniejszej energii - leniwą (IDLER). Przykładowo jeśli  $\lambda_s = 450 \text{ nm}$  to  $\lambda_i = \frac{\lambda_s \lambda_p}{\lambda_s - \lambda_p} = 1682 \text{ nm}$ .



Rys. 28. Schemat budowy lasera przestrajalnego OPO. 1, 3, 4 - Zwierciadła selektywne 355nm; 2- Pułapka wiązek IR 1640 nm, VIS 532nm i wiązek UV 266nm; 17.1, 17.2 - Zwierciadło selektywne przestawiane wykorzystywane do pomiaru mocy lasera pompującego; 8.3, 8.7 - Obracane kryształy nieliniowe; A, B, C, D, E, F - Punkty kontroli przekroju wiązki; 6, 7, 8.1- Układ kształtowania wiązki; 11 - Zwierciadło krawędziowe 710 nm; O1 wyjście wiązki Idler długofalowej 710 nm  $<\lambda < 1260 \text{ nm}$ ; O2 wyjście wiązki Signal 410 nm  $<\lambda < 709 \text{ nm}$ .

[http://www.continuumlasers.com/products/tunable\\_panther\\_OPO.asp](http://www.continuumlasers.com/products/tunable_panther_OPO.asp)



Rys. 29. Przykładowe kąty ustawienia kryształów przy generowaniu różnych długości fal. [http://www.continuumlasers.com/products/tunable\\_panther\\_OPO.asp](http://www.continuumlasers.com/products/tunable_panther_OPO.asp)

- Zasady bezpieczeństwa przy pracy z laserem impulsowym Nd:YAG i laserem przestrajalnym Panther EX OPO

Oba lasery należą do najbardziej niebezpiecznych laserów oznaczanych klasą IV. Takie lasery emitują promieniowanie widzialne lub niewidzialne o mocy przekraczającej  $0,5W$  o energii w impulsie przekraczającej  $10^5 J/m^2$ . Energia impulsu w zakresie ultrafioletu przekracza  $125 mJ$ .

Laser Nd:YAG, emituje promieniowanie widzialne lub niewidzialne o mocy w impulsie przekraczającej  $10^{12} W/m^2$  czyli mocy średniej  $2,4 \cdot 10^5 W/m^2$ . Dlatego, wymagamy kategorycznego przestrzegania zasad bezpieczeństwa polegającym na unikaniu wiązki, nie obserwowaniu rozbłysków i rozprożeń, noszeniu wymaganych, dobrze dopasowanych okularów, pracy przy pełnym oświetleniu sali i nie wpuszczaniu na salę osób nie biorących udziału w eksperymencie.

Zwracamy uwagę, że nie tyle całkowita moc laserów (około  $6W$ ) stanowi zagrożenie, ale fakt, że emisja zachodzi w postaci impulsów o bardzo krótkim czasie rzędu  $1-10ns$ . Rany na skórze spowodowane laserem trudno się goją, natomiast możliwe uszkodzenia dna oka objawiają się później w postaci ograniczenia pola widzenia. Wykrywa się je podczas specjalnych badań okulistycznych. Pełne oświetlenie fali powoduje zwężenie źrenic i mniejszą ilość światła wpuszczaną do oczu jednak przy tak dużych energiach jest złądną ochroną.

Laser oprócz promieniowania podczerwonego emituje także widzialną i ultrafioletową wiązkę o długościach  $532$  i  $355 nm$  i  $266nm$ . Te dwie ostatnie długości fali mają już właściwości jonizujące a przy tak dużych mocach w impulsie mogą powodować istotne skutki biologiczne. Dlatego bezwzględnie należy osłaniać wiązkę, stosować pułapki oraz nosić odzież, która minimalizuje możliwość oświetlenia nieosłoniętych części ciała. Z uwagi na fakt, że z takimi laserami pracujemy od niedawna brakuje potwierdzonej wiedzy na temat ich ewentualnej szkodliwości. Typowa wartość energii

**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

impulsu naszego lasera służąca do inicjowania działania rezonatora przestrajalnego OPO to  $E = 150 \text{ mJ}$  promieniowania o długości  $\lambda = 355 \text{ nm}$ , przekroju wiązki  $A = 25 \text{ mm}^2$  i czasie trwania  $\tau \cong 10 \text{ ns}$ . Pozwala to obliczyć chwilowe natężenie napromieniowania:

$$P_{\blacksquare} = \frac{E}{\tau \cdot A} = \frac{0,150}{10^{-8} \cdot 25 \cdot 10^{-6}} \left[ \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] = 0,6 \cdot 10^{12} \left[ \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right]. \quad (14)$$

Jeśli porównamy tę wartość ze stałą słoneczną  $P_{\text{Słońca}\blacksquare} = 1,37 \cdot 10^3 \left[ \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right]$  to zauważamy, że natężenie napromieniowania  $\frac{P_{\blacksquare}}{P_{\text{Słońca}\blacksquare}} = \frac{0,6 \cdot 10^{12}}{1,37 \cdot 10^3} \approx 4,4 \cdot 10^8$  czyli jest 440 mln razy większe od tego, co dostarcza nam Słońce w całym zakresie promieniowania.

**Uzupełnienie A1. Wielowarstwowe zwierciadło dielektryczne.**

Idea to otrzymanie zwierciadła bezabsorpcyjnego o możliwie wysokim współczynniku odbicia. Najprostsze takie zwierciadło to materiał dielektryczny o możliwie wysokim współczynniku załamania. Jeśli materiał ma współczynnik załamania  $n$  to na granicy z powietrzem współczynnik odbicia wyniesie  $R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2$ . Jak wynika z Tabeli A1, dla najlepszych materiałów, współczynnik odbicia z trudem przekracza granicę 40% a ponadto poza krzemem pozostałe materiały nie są zupełnie bezabsorpcyjne.

Tabela. AI. Współczynniki energetycznego odbicia  $R$  od powierzchni dla materiałów o najwyższych współczynnikach załamania w dla  $\lambda = 1064 \text{ [nm]}$

| Materiał | $n$    | $k$         | $R$   |
|----------|--------|-------------|-------|
| Krzem    | 3,5548 | 0,000082598 | 0,315 |
| German   | 4,653  | 0,298       | 0,418 |
| Tellur   | 4,6809 | 1,1357      | 0,420 |

Można poprawić powyższy wynik, korzystając ze zjawiska interferencji. W tym celu stosuje się pokrycia cienkowarstwowe na szkło o grubości wynoszącej  $d = \frac{1}{4} \cdot \frac{\lambda}{n}$ . Wówczas sumują się dwie fale odbite: na granicy warstwa powietrze i na granicy warstwa podłoże.  $R = \left( \frac{n^2 - n_0 n_s}{n^2 + n_0 n_s} \right)^2$ , gdzie  $n_0 \cong 1$  oznacza współczynnik załamania powietrza.

Tabela. AII. Współczynniki energetycznego odbicia  $R$  warstwy o grubości optycznej  $\lambda/4$  naniesionej na szkło o współczynniku załamania  $n_s = 1,52$  dla  $\lambda = 1064 \text{ [nm]}$

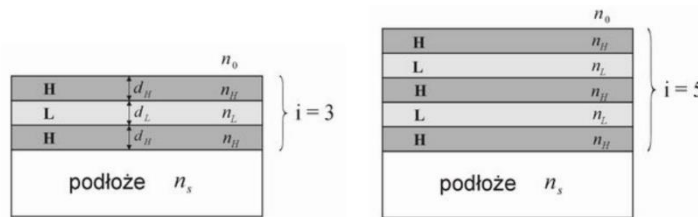
| Materiał | $n$    | $k$         | $R$   |
|----------|--------|-------------|-------|
| Krzem    | 3,5548 | 0,000082598 | 0,617 |
| German   | 4,653  | 0,298       | 0,755 |
| Telur    | 4,6809 | 1,1357      | 0,757 |

Wynik jednak nadal nie jest satysfakcjonujący w wypadku laserów impulsowych dużej mocy. Dopiero zastosowanie pokryć wielowarstwowych dało możliwość uzyskania

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

odpowiednio dużych bliskich 100% odbić. Jednak problemy technologiczne związane z występującymi w warstwach naprężeniami związanymi z niezgodnością struktury krystalicznej ograniczyło zakres stosowanych materiałów. Dla zakresu  $\lambda = 1064\text{nm}$  stosuje się najczęściej  $ZnS$  o współczynniku załamania  $n_H = 2,2883$  oraz  $CaF_2$  o współczynniku  $n_L = 1,4285$ . Oba materiały są praktycznie bezabsorpcyjne a w układzie przedstawionym na rysunku poniżej uzyskują bardzo wysokie współczynniki odbicia (Tab.III). Wzór opisujący efektywny współczynnik odbicia:

$$R = \left( \frac{n_H^{i+1} - n_L^{i-1} n_0 n_s}{n_H^{i+1} + n_L^{i-1} n_0 n_s} \right)^2 \quad (A.1)$$



Rys. A1. Układ nieparzystej ilości naprzemiennie ułożonych warstw o wysokim  $n_H$  i niskim  $n_L$  współczynniku załamania i grubościach optycznych:  $d_H = \frac{1}{4} \frac{\lambda}{n_H}$ ,  $d_L = \frac{1}{4} \frac{\lambda}{n_L}$  odpowiednio, tworzących wysokowydajne bezabsorpcyjne zwierciadła.

Tabela. AIII. Współczynniki energetycznego odbicia  $R$  dla pokrycia wielowarstwowego szkła w układzie DHLH...LH

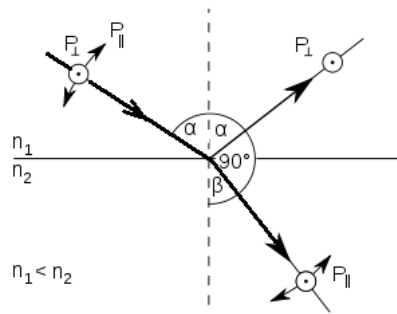
| Dane:             | $ZnS$<br>$n_H = 2,2883$ |        | $CaF_2$<br>$n_L = 1,4285$ |        | Szkło<br>$n_s = 1,52$ |        |        |        |        |        |        |
|-------------------|-------------------------|--------|---------------------------|--------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| L. warstw<br>$i=$ | 1                       | 3      | 5                         | 7      | 9                     | 11     | 13     | 15     | 17     | 19     | 21     |
| $R$               | 0,3026                  | 0,6348 | 0,8382                    | 0,9336 | 0,9736                | 0,9896 | 0,9959 | 0,9984 | 0,9994 | 0,9998 | 0,9999 |

Uwaga końcowa. Ponieważ cienkie warstwy o grubości optycznej  $\lambda/4$  nie są ciągłe to stosuje się warstwy o grubości  $(m + 1/4)\lambda$ , dające ten sam efekt interferencyjny.

**Uzupełnienie A2. Polaryzator dielektryczny wykorzystujący kąt Brewstera.**

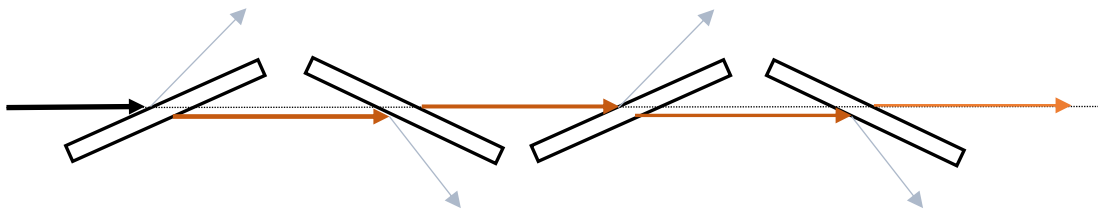
Na Rys. A2 przedstawiono wektory polaryzacji promienia padającego na granice dwóch ośrodków, odbitego i załamane. Jeśli światło pada pod kątem Brewstera, to światło odbite jest całkowicie spolaryzowane.

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. A2. Prawo odbicia i załamania. Promień padający jest niespolaryzowany, promień odbity spolaryzowany całkowicie, podczas gdy promień załamany jest częściowo spolaryzowany. Warunkiem całkowitej polaryzacji promienia odbitego jest  $\alpha + \beta = 90^\circ$ . Zgodnie z prawem załamania  $n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta = n_2 \sin(90^\circ - \alpha) = n_2 \cos \alpha$ , czyli  $\tan \alpha_B = \frac{n_2}{n_1}$ .

Zjawisko to służy do budowy polaryzatorów odbiciowych. Jednak, gdy zależy nam na zachowaniu kierunku osi optycznej do spolaryzowania wykorzystuje się promień załamany i płytki płasko równoległe. Aby uzyskać znaczny stopień polaryzacji należy wykorzystać układ wielu płytek.

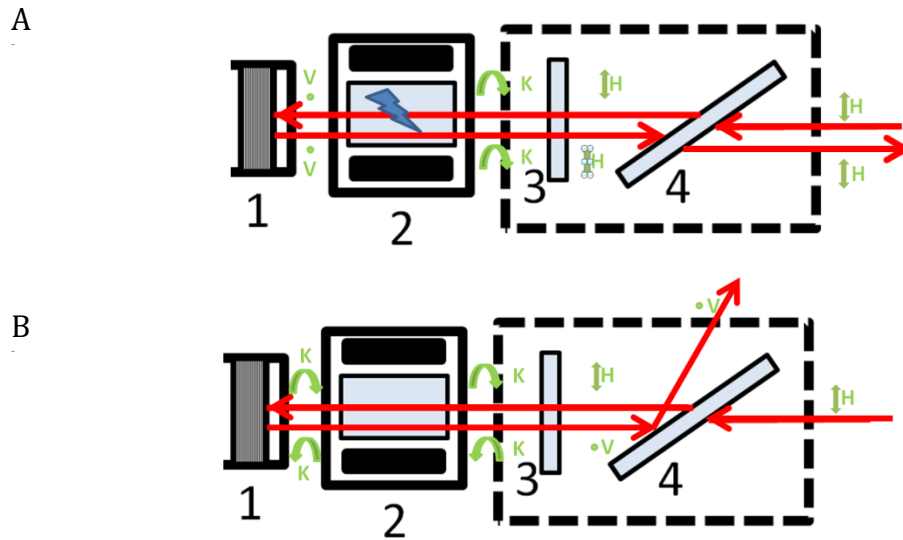


Rys. A3. Stopniowa polaryzacja przez odbicie. Promienie odchylone od osi optycznej spolaryzowane całkowicie prostopadłe do płaszczyzny rysunku. Promień wzdłuż osi optycznej spolaryzowany coraz bardziej w płaszczyźnie rysunku.

W laserze polaryzacja jest potrzebna do zmiany dobroci układu rezonansowego, czyli do zmiany transmisji optycznej układu na tyle, aby móc włączać lub wyłączać akcję laserową. Do tego polaryzacja uzyskana za pomocą jednej płytki płasko równoległej jest wystarczająca. Na Rys. A4 przedstawiono układ przełączający wnękę rezonansową lasera Nd:YAG.

Promień w laserze zawsze przechodzi dwukrotnie zarówno przez ćwierćfalówkę jak i aktywowaną komórkę Pockelsa. Ponieważ każdy z tych elementów przesuną fazę o  $45^\circ$  w efekcie całkowite przesunięcie fazowe wynosi  $180^\circ$  i pierwotna polaryzacja horyzontalna powraca do horyzontalnej, dzięki czemu przechodzi dalej przez polaryzator Brewsterowski (sytuacja A na Rys. A4). Jeśli jednak Komórkę Pockelsa wyłączymy to polaryzacja horyzontalna zamieniana jest przez ćwierćfalówkę na kołową a po ponownym przejściu przez ćwierćfalówkę na liniową w kierunku wertykalnym. Tak spolaryzowany promień jest całkowicie odbijany przez polaryzator Brewsterowski.

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. A4. Działanie układu przełączającego Q-switch. 1 - zwierciadło dielektryczne, 2 - komórka Pockelsa, 3 - ćwierćfalówka, 4- polaryzator Brewstera. A) Komórka otwarta; B) Komórka zamknięta. H oznacza polaryzację horyzontalną, poziomą, V polaryzację wertykalną pionową, K polaryzację kołową.

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

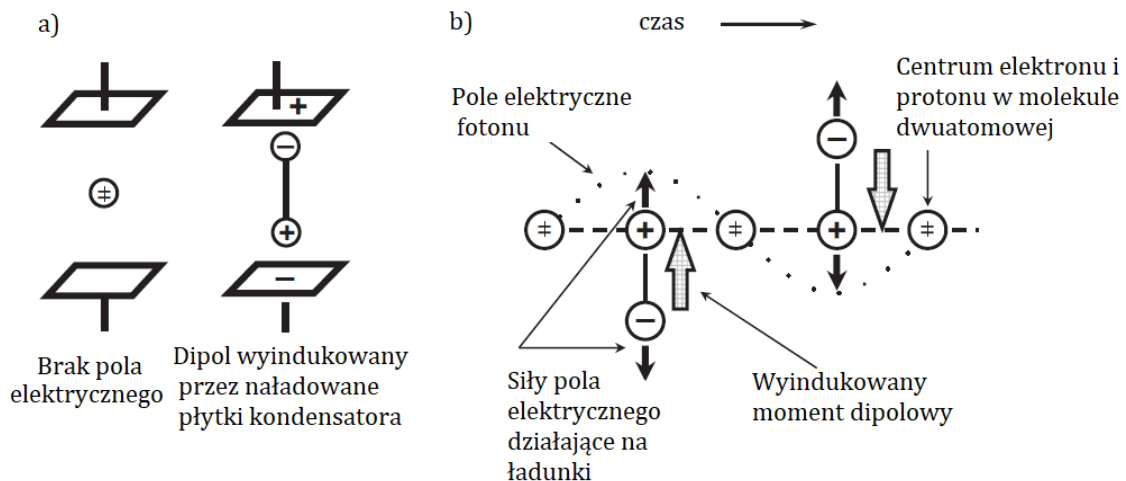
4. Spektroskopia Ramana

Efekt rozpraszania światła został odkryty w r. 1928 przez Chandrasekhra Venkata Ramana, który użył Słońca jako źródła światła, teleskopu jako kolektora i oczu jako detektora. W roku 1930 został uhonorowany za to odkrycie nagrodą Nobla.

Rozpraszanie Ramana i komplementarna technika - spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni pozwalają na wyznaczenie modów wibracyjnych cząsteczek. Niektóre mody mogą być aktywne zarówno „ramanowsko” jak i w podczerwieni, ale są one wynikiem innych procesów i podlegają różnym regułom wyboru. W ogólności, spektroskopia Ramana jest stosowana do wyznaczania modów symetrycznych cząsteczek niepolarnych podczas gdy spektroskopia absorpcyjna – do wyznaczania modów asymetrycznych cząsteczek polarnych.

- Model klasyczny

Według klasycznej teorii elektromagnetyzmu, rozpraszanie Ramana tłumaczy się oddziaływaniem fali elektromagnetycznej z ośrodkiem, w wyniku którego następuje zmiana polaryzowalności ( $\alpha$ ) cząsteczki w niepolarnym medium. Rozpraszanie Ramana polega na emisji światła przez oscylujące dipole wyindukowane przez pole elektryczne fali elektromagnetycznej. Takie dipole powstają gdy chmura elektronowa cząsteczki niepolarnej ulega deformacji przez zewnętrzne pole elektryczne fali em, tak jak to przedstawiono na Rys.1. Zdolność do tej deformacji nazywa się polaryzowalnością  $\alpha$  cząsteczek.



Rys.30. Mechanizm generowania indukowanego momentu dipolowego cząsteczki niepolarnej. Rysunek na podstawie P. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy*, ed. Elsevier (2011).

Źródłem światła w pomiarach widm Ramana jest laser. Załóżmy, że pole elektryczne fali elektromagnetycznej linii laserowej jest opisane równaniem:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t . \quad (15)$$

gdzie  $E_0$  jest amplitudą a  $\nu_0$  częstością natężenia pola elektrycznego fali elektromagnetycznej lasera. Wyindukowany moment dipolowy:



„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t, \quad (16)$$

Niech drgania molekuly opisuje równanie:

$$Q_k = Q_k^0 \cos 2\pi \nu_k t, \quad (17)$$

gdzie  $Q_k^0$  jest amplitudą a  $\nu_k$  częstością drgań. Polaryzowalność zmienia się na skutek drgań i jeśli ograniczymy się do niewielkich amplitud, to polaryzowalność można rozłożyć w szereg Taylora:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k E + \dots \quad (18)$$

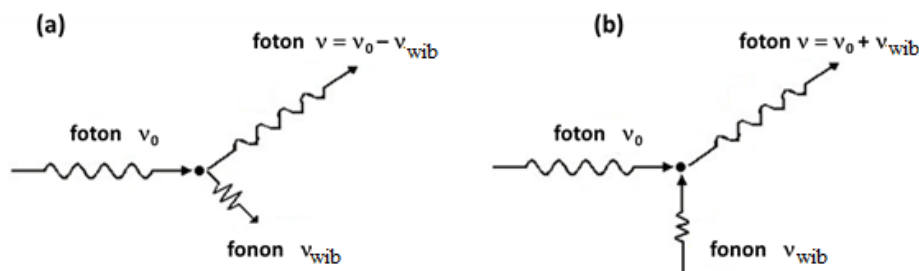
Jeśli ograniczymy się do pierwszego członu rozwinięcia, to moment dipolowy:

$$\begin{aligned} \mu = \alpha E &= \alpha_0 E + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k E = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + E_0 Q_k^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 \cos 2\pi \nu_k t \cos 2\pi \nu_0 t = \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} E_0 Q_k^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t] + \frac{1}{2} E_0 Q_k^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] \end{aligned} \quad (19)$$

Pierwszy człon równania (19) opisuje rozpraszanie elastyczne Rayleigha (częstość emisji jest równa częstości światła), pozostałe - rozpraszanie nieelastyczne Ramana. Drugi człon - to rozpraszanie anty-Stokesa, gdzie częstość emitowanego fotonu jest większa od częstości światła o częstość zaabsorbowanego fononu a trzeci - rozpraszanie Stokesa, gdzie częstość emitowanego fotonu jest mniejsza od częstości światła o częstość wyemitowanego fononu.

- Teoria kwantowa

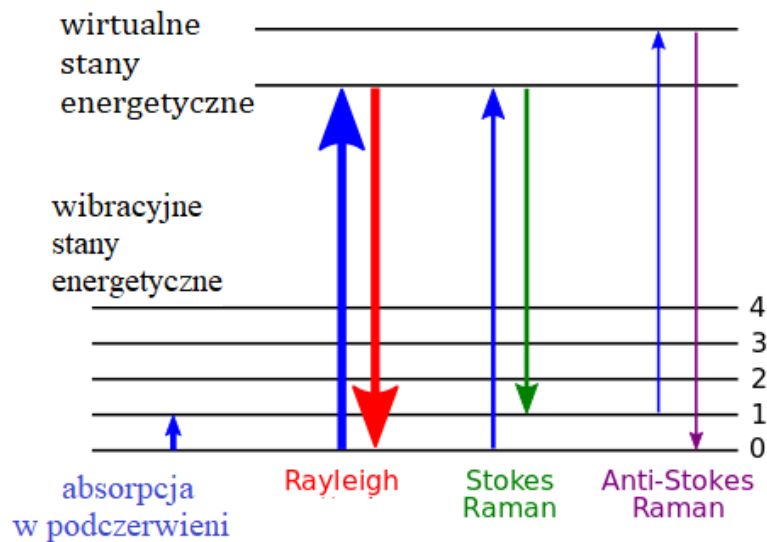
Wg teorii kwantowej rozpraszanie Ramana tj. proces dwufotonowy, w którym jeden foton jest absorbowany a drugi emitowany równocześnie. Jednocześnie cząsteczka jest wzbudzana do wirtualnego stanu a następnie obsadza pewien stan końcowy, zależny od energii emitowanego fononu. Wzbudzenie do stanu wirtualnego jest możliwe dzięki fotonowi, który przenosi się z pola elektrycznego do cząsteczki. Tak więc w rozpraszaniu Ramana biorą udział dwa fotony: foton padający o częstości  $\nu_0$  oraz foton rozproszony o częstości  $\nu$ . Rozpraszaniu towarzyszy emisja lub absorpcja fononu o częstości  $\nu_{wib}$ . (por. Rys. 31).



Rys. 31. Przykładowe diagramy Feynmanne ilustrujące Ramanowskie rozpraszanie fotonu z jednoczesną emisją (a) oraz absorpcją fononu (b).

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

Według teorii kwantowej, system ma nieskończenie wiele wirtualnych stanów. Za pomocą światła o odpowiedniej energii cząsteczka jest wzbudzana do wirtualnego stanu, a następnie obsadza stan końcowy. W przypadku rozpraszania Rayleigha częstość fotonów wzbudzających cząsteczkę pozostaje niezmienną wskutek rozpraszania. Zatem wypromieniowany foton ma taką samą częstość jak foton padający ( $\nu_0$ ) (por. Rys.32). W przypadku rozpraszania Stokesa foton o częstości  $\nu_0$  wzbudza cząsteczkę z poziomu podstawowego wibracyjnego ( $\nu=0$ ) do poziomu wirtualnego. Cząsteczka wraca do poziomu wzbudzonego wibracyjnego ( $\nu=1$ ). Równocześnie wypromieniowany jest foton o częstości  $\nu_{Stokes} = (\nu_0 - \nu_{wib})$ , mniejszej od częstości fotonu wzbudzającego (por. Rys. 32). Gdy mamy do czynienia z rozpraszaniem anti-Stokesa foton o częstości  $\nu_0$  wzbudza cząsteczkę znajdującą się na poziomie wibracyjnym wzbudzonym ( $\nu=1$ ) do poziomu wirtualnego, a jej powrotowi do poziomu podstawowego ( $\nu=0$ ) wibracyjnego towarzyszy emisja fotonu o częstości  $\nu_{Anti-Stokes} = (\nu_0 + \nu_{wib})$  (Rys. 32).



Rys. 32. Schemat przejść optycznych związanych z rozpraszaniem Rayleigha, rozpraszaniem Ramana - Stokesa i anti-Stokesa.  $\nu_{Ray} = \nu_0$  ,  $\nu_{Stokes} = \nu_0 - \nu_{wib}$  ,  $\nu_{Anti-Stokes} = \nu_0 + \nu_{wib}$  . Zaznaczono również absorpcję w podczerwieni – przejście pomiędzy poziomami wibracyjnymi molekuly na skutek absorpcji fotonu.

Intensywność sygnału Rayleigha jest ok.  $10^{-3}$  razy mniejsza od intensywności światła pobudzającego, intensywność sygnału Ramana – ok.  $10^{-6}$  razy mniejsza od intensywności światła pobudzającego.

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

$$I_R \propto \nu^4 I_0 N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 , \quad (20)$$

gdzie  $I_0$  jest natężeniem światła, a  $N$  – liczbą molekuł. Zgodnie z mechaniką kwantową, intensywność rozproszonego światła zależy od obsadzenia stanu wyjściowego, które

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

opisuje statystyka Boltzmana. Reasumując, stosunek intensywności pików Stokesa i anti-Stokesa jest dany wzorem:

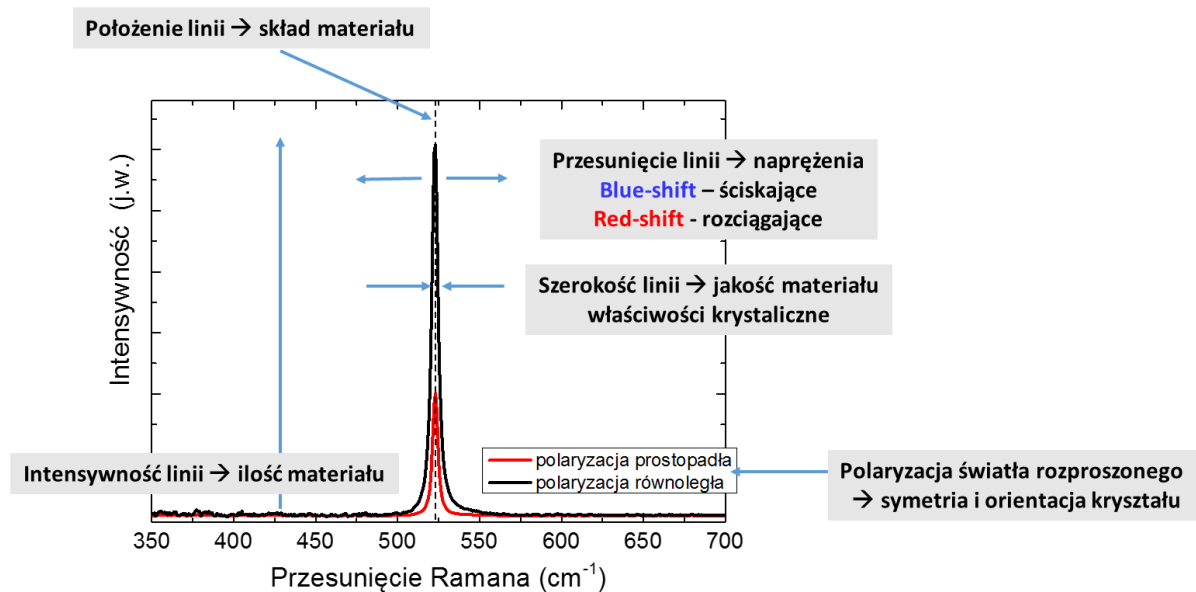
$$\frac{I(\text{Stokes})}{I(\text{anti-Stokes})} = \frac{(v_0 - v_{\text{wib}})^4}{(v_0 + v_{\text{wib}})^4} e^{\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}} \quad (21)$$

gdzie  $\tilde{\nu}_k = \frac{1}{\lambda_k}$ . W przypadku rozpraszania anti-Stokesa przejścia do stanów wirtualnych zachodzą z poziomów wibracyjnych położonych wyżej, które zgodnie ze statystyką Boltzmana są mniej obsadzone od poziomu podstawowego. Dlatego intensywność pików Stokesa jest większa od intensywności pików anti-Stokesa i w związku z tym zwykle mierzone jest właśnie widmo Stokesa.

Widmo Ramana przedstawia zależność natężenia promieniowania rozproszonego od przesunięcia Ramana  $\Delta\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$  (ang. Raman shift), gdzie:

$$\Delta\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \left( \frac{1}{\lambda_0(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda_k(\text{nm})} \right) \cdot \frac{(10^7 \text{nm})}{(\text{cm})} \quad (22)$$

Na Rys. 33 przedstawiono przykładowe widmo Ramana wraz z informacjami, które można uzyskać analizując to widmo.



Rys. 33. Widmo Ramana dla krzemu.

Zjawisko rozpraszania Ramana ma wiele zastosowań. Efekt Ramana wykorzystuje się przede wszystkim w badaniach składu danego materiału. Świadczy o tym liczba i położenie na skali przesunięcia Ramana charakterystycznych linii ramanowskich, występujących w widmie Ramana badanej próbki. Intensywność linii ramanowskich daje informacje na temat koncentracji cząsteczek (ilości substancji), z którymi jest związany dany mod a ich szerokość świadczy o jakości materiału i jego właściwościach krystalicznych. Przesunięcia modów fononowych wskazują na występowanie naprężeń ściskających bądź rozciągających w materiale. Z kolei pomiary widm Ramana przy

**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

konkretnej polaryzacji światła rozproszonego w stosunku do padającego światła mogą być przydatne w celu określenia symetrii kryształu i jego orientacji. Wreszcie na podstawie pomiarów widm Ramana Stokesa i anty-Stokesa można wyznaczyć temperaturę próbki (por. Równanie (21)).

- Symetria i mody Ramanowskie

Rozpraszanie Ramana polega na zmianie polaryzowalności ( $\alpha$ ) cząsteczki, która wiąże się z kreacją oscylującego dipola wyindukowanego falą em. światła lasera. Wyindukowany dipol emituje promieniowanie elektromagnetyczne. Jeśli taki dipol ulega deformacji, możliwe jest rozpraszanie nieelastyczne (Ramana). Jeśli nie - możliwe jest tylko rozpraszanie elastyczne (Rayleigha).

Aby rozważyć wpływ symetrii cząsteczki na mody aktywna Ramanowsko, zauważmy, że najogólniej, moment dipolowy i natężenie pola elektrycznego są wektorami, więc polaryzowalność musi być tensorem:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z . \end{aligned} \quad (23)$$

Zwykle tensor polaryzowalności jest symetryczny:

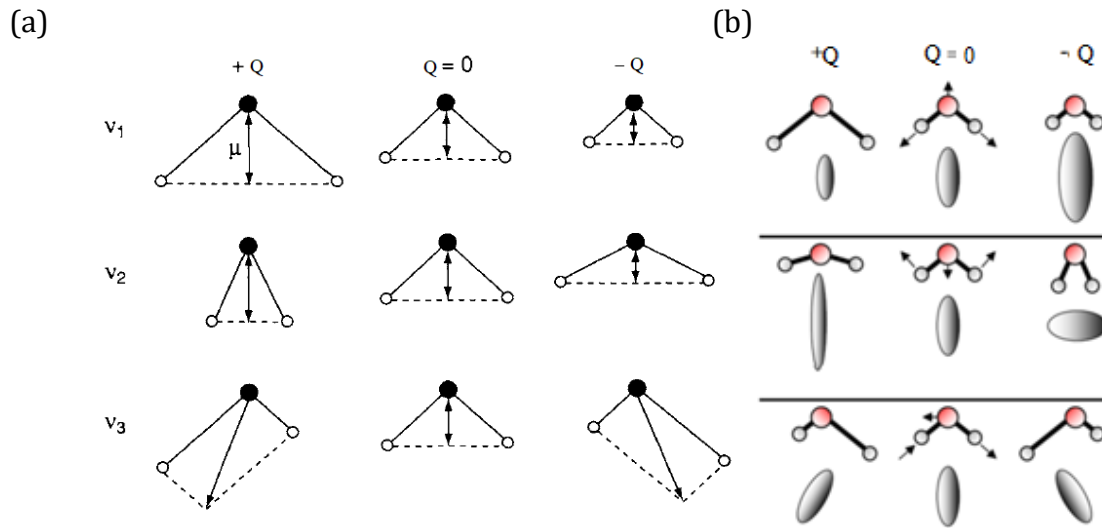
$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}; \quad \alpha_{yz} = \alpha_{zy}; \quad \alpha_{xz} = \alpha_{zx} . \quad (24)$$

Wprowadza się pojęcie elipsoidy polaryzowalności, (analog elipsoidy momentu bezwładności) która jest trójwymiarową powierzchnią, odległą o  $1/\sqrt{\alpha_i}$  od środka

ciężkości cząsteczki.  $\alpha_i$  jest polaryzowalnością wzdłuż linii łączącej  $i$ -ty punkt na elipsoidzie ze środkiem ciężkości. Zatem tam gdzie polaryzowalność jest największa, tam elipsoida jest najmniejsza i vice versa. Np. dla cząsteczki wody elipsoida polaryzowalności jest mniejsza na kierunku pomiędzy dwoma atomami wodoru, gdy następuje symetryczne rozciąganie wiązań O-H (+Q) i moment dipolowy rośnie niż gdy następuje symetryczne ściskanie tych wiązań (-Q) (por. Rys.5). Każdy z modów przedstawionych na Rys. 5 jest aktywny Ramanowsko, ponieważ albo zmienia się rozmiar elipsoidy polaryzowalności ( $\nu_1$ ), albo elipsoida polaryzowalności ulega deformacji ( $\nu_2$ ) albo zmienia orientację ( $\nu_3$ ). W efekcie w każdym przypadku spełniony jest warunek  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0$ . Takie same rezultaty można otrzymać korzystając z teorii grup.

Również w przypadku ciał stałych o aktywności modów Ramanowskich decyduje symetria. Aby wyjaśnić wpływ symetrii ciał stałych niezbędne jest skorzystanie z teorii grup, co wykracza poza ramy niniejszego opracowania.

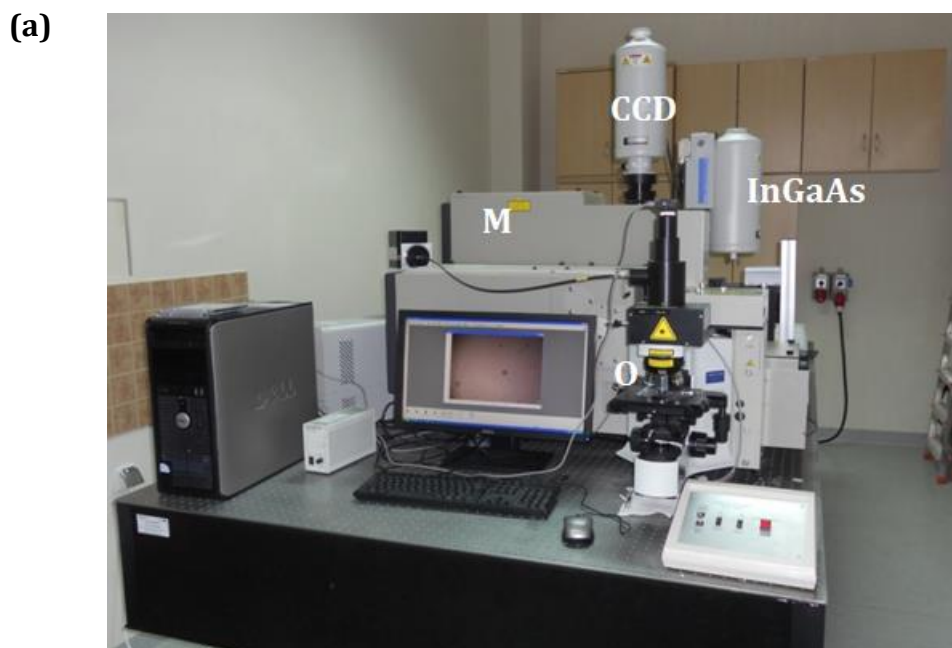
„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



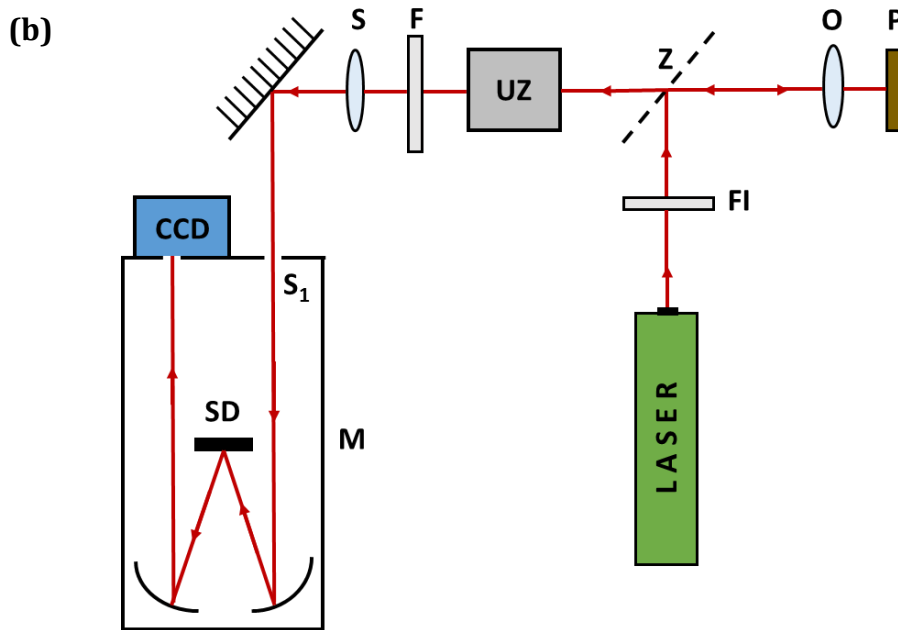
Rys. 34. (a) Moment dipolowy i (b) elipsoida polaryzowalności w cząsteczce wody: dla modu symetrycznego rozciągania (+Q) i ściskania (-Q) wiązania O-H -  $\nu_1 = 3657\text{cm}^{-1}$ ; symetrycznego zginania wiązania O-H -  $\nu_2 = 1595\text{cm}^{-1}$  i asymetrycznego rozciągania wiązania O-H -  $\nu_3 = 3756\text{cm}^{-1}$ . W rzeczywistości najsilniejszy jest mod  $\nu_1$ .

- Spektrometr mikro-Ramana w laboratorium NLTK

Rys. 35a i 35b przedstawiają zdjęcie i schemat układu T64000 Horiba Jobin Yvon, wykorzystywanego do pomiarów widm Ramana.



„ZPR PWR – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



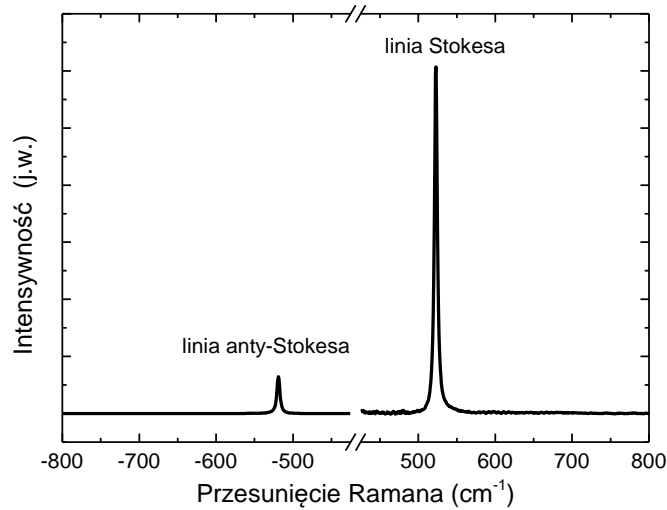
Rys. 35. (a) Zdjęcie układu T64000 Horiba Jobin Yvon do pomiarów widm Ramana i jego schemat (b). Symbolami na zdjęciu oznaczono: O – obiektywy mikroskopowe, CCD – kamerę CCD, InGaAs – detektor InGaAs, M – monochromator; widoczne na schemacie układu.

W układzie do pomiarów ramanowskich, przedstawionym na Rys. 35a i 35b, źródłem światła jest laser. W laboratorium są dostępne trzy lasery: argonowy o długości fali 514.5 nm, helowo-kadmowy o długości fali 325 nm i podczerwony laser półprzewodnikowy o długości fali 785 nm. Oprócz tego układ pomiarowy zawiera następujące elementy: filtr interferencyjny (FI), który wycina niepożądane linie plazmowe lasera; półprzepuszczalne zwierciadło (Z), mikroskop optyczny z trzema obiektywami (O) o różnym powiększeniu (10x, 50x i 100x), którymi wiązka lasera wchodzi do układu optycznego mikroskopu. W ognisku obiektywu mikroskopu umieszcza się badaną próbkę (P). Światło rozproszone na próbce wraca tym samym obiektywem i po przejściu przez zwierciadło półprzepuszczalne (Z) pada na układ zwierciadeł (UZ) formujących wiązkę do monochromatora (M). Równoległa wiązka światła przechodzi przez specjalnie dobrany wąskopasmowy filtr krawędziowy lub filtr Notcha (F), który eliminuje światło pochodzące od stosowanego lasera. Następnie pada na soczewkę skupiającą (S) a później na wejściową szczelinę monochromatora ( $S_1$ ). W monochromatorze znajduje się siatka dyfrakcyjna (SD), po przejściu przez którą wiązka światła ulega rozszczepieniu a następnie pada na światłoczułą powierzchnię detektora (kamery CCD), chłodzonego ciekłym azotem. Sygnał pochodzący z detektora umożliwia rejestrację widma Ramana. Opisany wyżej system pomiarowy może pracować w układzie trójwiatkowej (ang. triple subtractive). Rolę filtra, wycinającego wiązkę lasera, w tym trybie pomiarowym tworzą dwie siatki dyfrakcyjne, umieszczone w tzw. pre-monochromatorze. Zaletą konfiguracji trójwiatkowej jest to, iż umożliwia pomiary widm Ramana zawierających mody fononowe położone blisko linii Rayleigha. Rozdzielczość układu T64000 wynosi  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

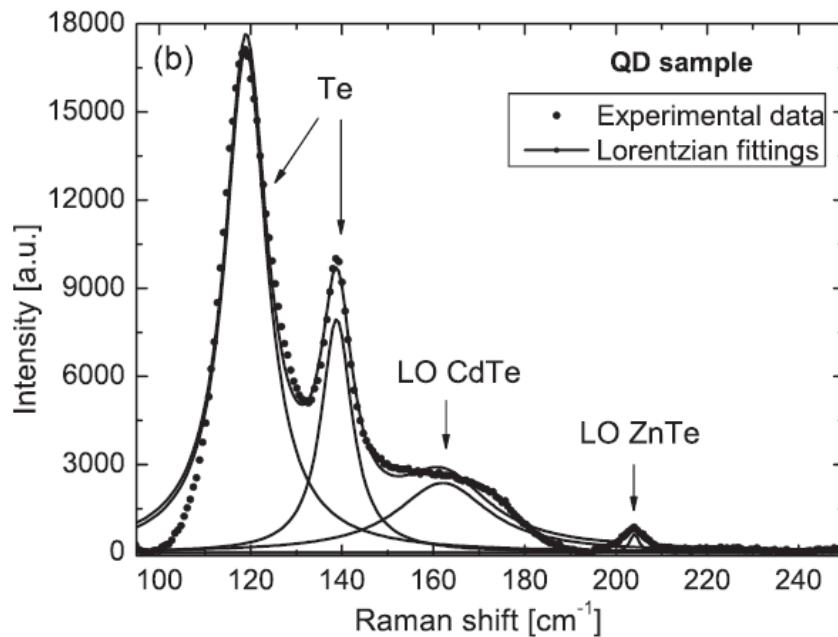
Rys. 36 prezentuje przykładowe widmo Ramana Stokesa i anti-Stokesa, zmierzone w temperaturze pokojowej dla testowej próbki krzemowej. Warto również zaznaczyć, że spektroskopię Ramana można stosować nie tylko w przypadku materiałów litych. Można

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

nią badać różnego rodzaju proszki, substancje, struktury o rozmiarach pojedynczych mikrometrów, jak również roztwory wodne, etc. Na Rys. 37 przedstawiono widmo Ramana dla struktury półprzewodnikowej na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe.



Rys. 36. Widmo Ramana Stokesa i anti-Stokesa krzemu krystalicznego.



Rys. 37. Widmo Ramana struktury półprzewodnikowej na bazie ZnTe z kropkami kwantowymi CdTe. Wykres z pracy E. Zielony, et al., *Laser irradiation effects on the CdTe/ZnTe quantum dot structure studied by Raman and AFM spectroscopy*, J. Appl. Phys. 112, 063520 (2012).