

# RAMANSKO SIPANJE NA KRISTALIH

Milan Ambrožič, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

## RAMAN SCATTERING ON CRYSTALS

### ABSTRACT

This article presents the Raman scattering spectroscopy as a method for observation of vibrations of atoms in matter. We'll discuss Raman scattering on crystals in more detail.

### POVZETEK

V članku je predstavljena ramanska spektroskopija, metoda za opazovanje nihanj atomov v snovi. Posebej si bomo ogledali ramansko sipanje na kristalih.

## 1 Uvod

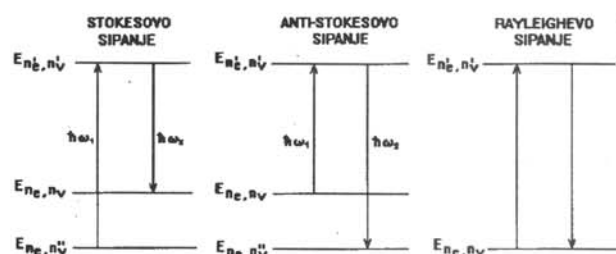
Ramansko sipanje je neelastično sipanje svetlobe na atomih v molekulah ali v kristalni mreži. Ime je dobilo po indijskem fiziku Ramanu, ki ga je odkril leta 1928. Ugotovil je, da se delu svetlobe, ki se siplje na nekaterih vzorcih, spremeni frekvenca. Frekvenčni premik je odvisen od kemijske strukture snovi. Za ta dosežek je dobil Nobelovo nagrado leta 1930.

Zdaj ta pojav dobro razumemo: povezan je s spremembo kvantiziranih nihanj atomov v snovi. Zato ležijo razlike med frekvenco vpadne in sipane svetlobe v infrardečem območju. V tem je ramanska spektroskopija sorodna infrardeči absorpciji. Velikokrat se metodi dopolnjujeta: nekatera nihanja so vidna za ramansko, druga pa za infrardečo spektroskopijo. Prednost prve je predvsem v tem, da je neobčutljiva za vodo. Zato lahko opazujemo vzorce tudi v vodni raztopini. Poleg tega tudi steklo ne moti ramanskih spektrov, zato je priprava celic za opazovanje tekočin in plinov veliko enostavnejša kot pri infrardeči spektroskopiji. Vendar se je ramanska spektroskopija zaradi zelo majhne intenzitete spektrov širše uveljavila šele z uporabo laserjev v šestdesetih letih. Z njo lahko preučujemo snovi v vseh treh agregatnih stanjih. Od kristalnih struktur lahko gledamo monokristalne, polikristalne vzorce in tudi tanke plasti. Metoda je (pri neprozornih snoveh) površinska - npr. pri  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  je vdorna globina zelene argonove svetlobe okrog 60 nm. Torej analiziramo le površinsko plast kristalov.

## 2 Teorija Ramanovega sipanja

Ko se absorbira foton s frekvenco  $\omega_1$  v opazovanem sistemu (v molekuli ali kristalu), preide elektronsko stanje sistema iz osnovnega v virtualno (navidezno) energijsko stanje. To leži med osnovnim in prvim vzbujenim kvantnim stacionarnim stanjem. Ta proces ni diskretno omejen. Energija vpadnega fotona sme imeti poljubno vrednost, vendar manjšo od razlike energij med prvim vzbujenim in osnovnim stanjem. Potem sistem odda nov foton; pri tem elektronsko stanje preide spet v osnovno, vibracijsko stanje se pa lahko spremeni. Glede na frekvenco  $\omega_2$  oddanega fotona imamo tri možnosti:

- $\omega_2 < \omega_1$ ; v tem primeru govorimo o Stokesovem ramanskem sipanju. Energija vibracijskega stanja sistema se poveča za razliko energij vpadnega in oddanega fotona.
- $\omega_2 > \omega_1$ ; to je anti-Stokesovo sipanje. Vibracijska energija se zmanjša za razliko energij obeh fotonov.
- $\omega_2 = \omega_1$ ; tega ne imenujemo Ramanovo, temveč Rayleighovo sipanje. Vibracijska energija sistema se ne spremeni.

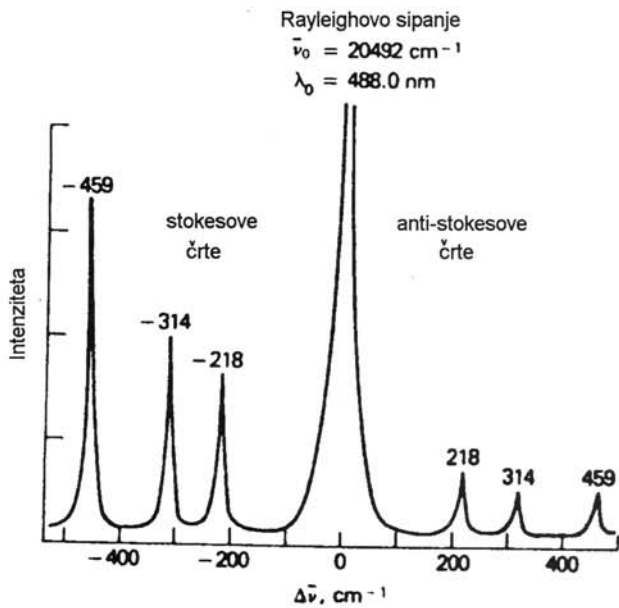


Slika 1. Stokesov, anti-Stokesov proces in Rayleighovo sipanje ( $n_e$  - elektronsko stanje,  $n_v$  - vibracijsko stanje,  $E_{n_e, n_v}$  - skupna energija elektronskega in vibracijskega stanja)

Opišimo na kratko osnovni mehanizem Ramanovega sipanja. Svetloba, ki pada na vzorec, ustvari izmenično električno polje s frekvenco svetlobe. Krajevno odvisnost polja v enostavnem modelu zanemarimo. V snovi se inducira električni dipolni moment, ki je enak produktu polarizibilnosti sistema in električnega polja. Polarizibilnost je odvisna od medatomskih razdalj. Te se med nihanjem atomov spreminjajo, zato tudi polarizibilnost periodično niha s frekvenco nihanja atomov. Nihajoč električni dipolni moment seva - dobimo torej svetlobo s frekvenco, ki se razlikuje od frekvence vpadne svetlobe.

Ko rišemo ramanske spektre, nanašamo na abscisno os frekvenčni premik svetlobe, na ordinatno pa intenziteto. Frekvenčni premik izražamo namesto v  $\text{s}^{-1}$  kar v  $\text{cm}^{-1}$  - gledamo namreč spremembo inverzne valovne dolžine svetlobe. Na sliki 2 je prikazan spekter za  $\text{CCl}_4$ , kjer so uporabili laser z valovno dolžino 488 nm.

Najpomembnejše lastnosti ramanskih spektrov so naslednje:



Slika 2. Ramanski spekter  $\text{CCl}_4$

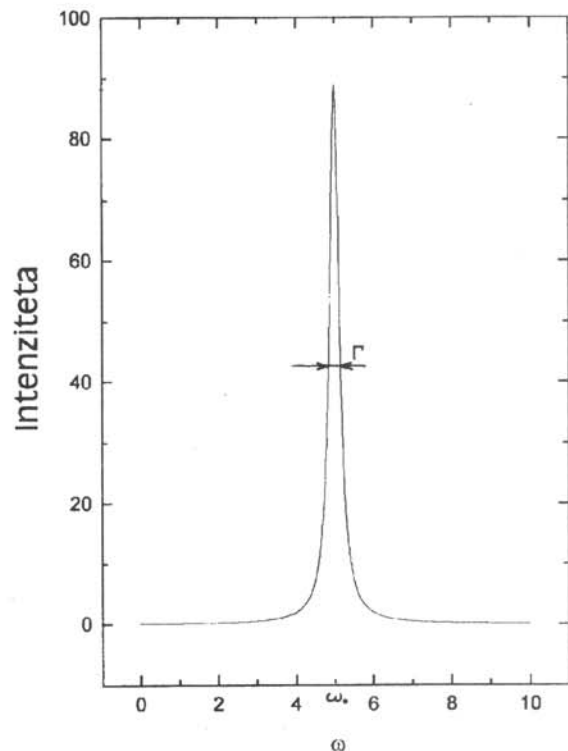
- a) spektri so neodvisni od valovne dolžine vpadne svetlobe (pod pogojem, da je ta dovolj velika, da svetloba ne povzroči elektronskih prehodov v vzbujena stacionarna stanja)
- b) ramansko sipanje je izotropno - spektri so neodvisni od kota odbite (ali prepuščene) svetlobe
- c) absolutne frekvenčne razlike Stokesovega in anti-Stokesovega sipanja so enake, vendar je intenziteta Stokesovih črt večja. To je posledica različne zasedenosti vibracijskih energijskih stanj. Ker je v termodinamskem ravnovesju osnovno vibracijsko stanje statistično bolj zasedeno kot vzbujena, je večje število prehodov iz osnovnega vibracijskega stanja v vzbujeno kot obratno. Vendar se razmerje med intenziteto anti-Stokesovih in Stokesovih črt veča z naraščajočo temperaturo.
- č) poleg ramanskih črt je vedno prisotna Rayleigheva črta z zelo veliko intenziteto
- d) intenziteta črt je sorazmerna s četrto potenco frekvence vpadne svetlobe
- e) če je nihanje vidno z ramansko in infrardečo spektroskopijo, je ramanska frekvenčna razlika enaka frekvenci absorbirane svetlobe pri infrardeči absorpciji
- f) pomembna je polarizacija vpadne in odbite svetlobe. Če pošljemo polarizirano svetlobo (točno določena smer električnega polja) na vzorec, se svetloba v splošnem depolarizira. Del svetlobe je polariziran pravokotno na vpadno polarizacijo. Razmerje med intenziteto pravokotno ( $I_{\perp}$ ) in vzporedno ( $I_{\parallel}$ ) polarizirane svetlobe imenujemo depolarizacijsko razmerje:

$$E_p = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

- g) obliko posamezne ramanske črte lahko navadno opišemo z Lorentzovo funkcijo:

$$I(\omega) = \frac{A}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

Najpomembnejši parameter je frekvenčni premik  $\omega_0$ , iz katerega lahko sklepamo, katera skupina atomov niha in na kakšen način. Parameter  $\Gamma$  je širina ramanske črte na polovični višini maksimuma, A pa določa absolutno intenziteto ramanske črte.



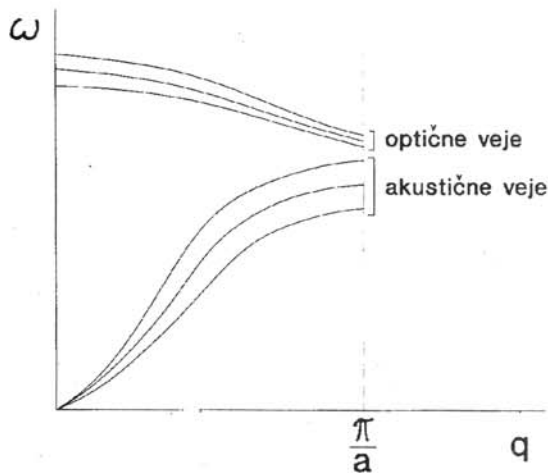
Slika 3. Lorentzova krivulja

- h) v spektru je tudi zvezno ozadje, katerega vzrok so lahko sklopitev med fononi, nečistoče itd.

### 3 Nihanja kristalne mreže

Oglejmo si nihanja atomov v kristalih in ramansko sipanje na njih. V kristalih so atomi razporejeni v pravilno periodično strukturo - kristalno mrežo. Kristal je sestavljen iz množice ekvivalentnih celic, imenovanih osnovne celice. V celici je K atomov, od katerih ima vsak točno določeno mesto. Vendar atomi ne mirujejo, temveč nihajo okrog svojih ravnovesnih leg. Nihanje ne zamre niti pri absolutni temperaturi nič zaradi kvantnih efektov. Nihanja vseh atomov lahko razstavimo na posebna kolektivna nihanja, ki jih imenujemo fononi. Za vsak fonon sta značilna valovni vektor  $\vec{q}$  in kotna frekvenca  $\omega(\vec{q})$ . Posledica končnih

dimenzij kristalov so diskretne možne vrednosti valovnega vektorja. Teh je toliko, kot je vseh osnovnih celic v kristalu. Frekvenca nihanja je odvisna od mas nihajočih atomov in od sil med njimi. Po analogiji z vzmetnim nihalom je nihanje tem hitrejše, čim lažji so atomi in čim večje so medatomske sile. Treba je poudariti, da nihajo istoležni atomi v vseh kristalnih celicah in je njihovo nihanje fazno povezano. Če je v osnovni celici  $K$  atomov, obstaja pri izbranem valovnem vektorju  $3K$  različnih vrednosti  $\omega$ . Če gledamo funkcijsko odvisnost  $\omega(\vec{q})$ , dobimo  $3K$  različnih krivulj (vej). Tri veje so take, da je pri valovnem vektorju nič tudi frekvenca nihanja enaka nič. Imenujemo jih akustične veje, drugih  $3K - 3$  vej pa optične. Da si to bolje predstavljamo, si oglejmo primer z dvema atomoma v osnovni celici. Imamo torej tri akustične in tri optične veje. Ker je  $\vec{q}$  vektor, bomo narisali sliko tako, da ga izberemo v določeni smeri in spreminjamo samo njegovo velikost.



Slika 4. Nihajne veje za dva atoma v osnovni celici

Ramansko sipanje je sipanje svetlobe na optičnih fononih. Foton z valovnim vektorjem  $\vec{k}_1$  in frekvenco  $\omega_1$  se v kristalu absorbira, rodi pa se foton z valovnim vektorjem  $\vec{k}_2$  in frekvenco  $\omega_2$ . Pri tem nastane ali se uniči fonon z valovnim vektorjem  $\vec{q}$  in frekvenco  $\omega(\vec{q})$ . Valovni vektorji in frekvence so povezani z zakonom o ohranitvi skupne gibalne količine in energije kristala in fotona.

a) Stokesov proces ( $\omega_2 < \omega_1$ , fonon nastane):

$$\vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \vec{q}$$

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega(\vec{q})$$

b) anti-Stokesov proces ( $\omega_2 > \omega_1$ , fonon izgine):

$$\vec{k}_2 - \vec{k}_1 = \vec{q}$$

$$\omega_2 - \omega_1 = \omega(\vec{q})$$

Od množice fononov (pri vsaki od  $3K$  vej je število dovoljenih valovnih vektorjev enako številu osnovnih celic v kristalu) jih je ramansko aktivnih le nekaj. To sledi iz dveh razlogov:

- ker je frekvenca svetlobe pri ramanskih meritvah (vidna svetloba) veliko večja od energije fononov pri sobni temperaturi, opazimo le fonone, ki imajo valovni vektor blizu 0
- izbirna pravila, ki izhajajo iz kvantne mehanike, skrbijo obseg ramansko vidnih fononov

#### 4 Eksperiment

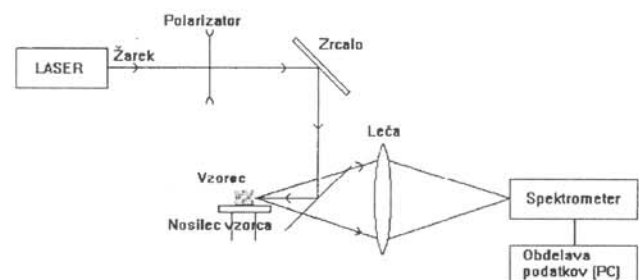
Aparatura za Ramanovo spektroskopijo je v glavnem sestavljena iz treh delov:

a) **svetlobni vir**. V prvem obdobju razvoja spektroskopije so uporabljali kar vidno svetlobo ali pa živosrebrne svetilke. Danes uporabljamo različne laserje: največ helij-neonov z valovno dolžino 632.8 nm, argonov (488,0 in 514,5 nm) in Nd-YAG laser (1064 nm). Prednosti laserjev so naslednje:

- močna intenziteta svetlobe. Zato je dovolj, da osvetlimo le majhno površino kristala. Torej ne potrebujemo velikih kristalov. Zgled: na Institutu Jožef Stefan imamo argonov laser z močjo do 50 mW in premerom žarka  $30 \mu\text{m}$ .
- majhna razpršitev svetlobnega snopa. Zato lahko postavimo vzorec daleč od svetlobnega vira. S tem se znebimo svetlobe drugih valovnih dolžin, ki spremlja osnovno lasersko svetlobo in je precej bolj razpršena. Poleg tega imamo dovolj prostora, da med vir in vzorec postavimo polarizatorje, zrcala in druge optične pripomočke.
- svetloba je polarizirana

b) **vzorec**. Ta je lahko v trdnem, tekočem ali plinastem agregatnem stanju. Nas zanimajo kristalni (trdni) vzorci. Take vzorce enostavno postavimo na nosilec. Najbolje je, če je nosilec opremljen s pomičniki na mikrometrski vijak za pomik v vseh treh smereh v prostoru.

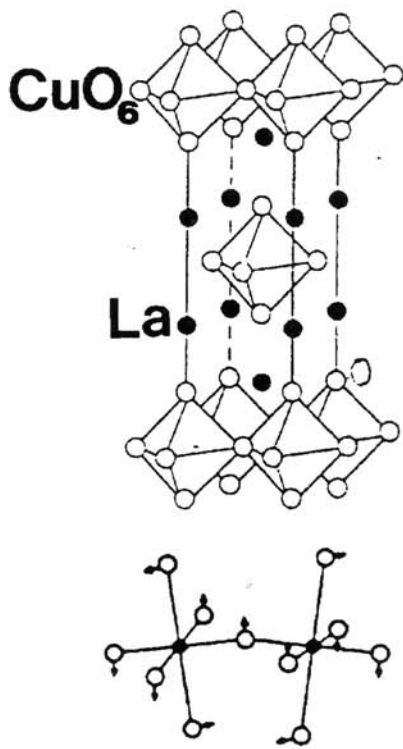
c) **spektrometer**, s katerim analiziramo odbito svetlobo. Največ uporabljamo dvojne monokromatorje.



Slika 5. Shema eksperimenta

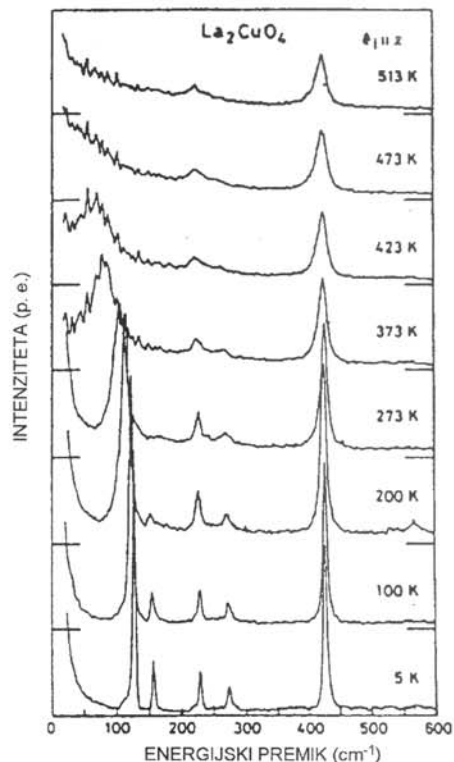
### 5 Ramanski spektri $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Za zgled si oglejmo ramanske spektre  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Ta kristal je soroden z visokotemperaturnimi superprevodniki (VTSP), npr.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Za standardne (nizkotemperaturne) superprevodnike dobro velja teorija BCS, ki razlaga superprevodnost s sklopitvijo med prevodnimi elektroni in fononi. Za VTSP ta teorija odpove, vendar pa je možno, da fononi na kak način sodelujejo pri mehanizmu superprevodnosti. Zato je zanimivo proučevanje mrežnih nihanj (predvsem kisikovih atomov) z ramansko spektroskopijo. Predstavo o mrežnih nihanjih v VTSP dobimo tudi z ramansko spektroskopijo  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , pri katerem je lažje dobiti kvalitetne ramanske spektre. Sam  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sicer ni superprevoden, z nadomeščanjem lantana s stroncijem ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $0,15 < x < 0,20$ ) pa ima temperaturo prehoda v superprevodno stanje 38 K. Zanimiva je tudi primerjava spektrov čistega  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  pri različnih temperaturah. Pri segrevanju preide kristal



Slika 6. Osnovna celica  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  v tetragonalni fazi

pri temperaturi  $T_c = 530 \text{ K}$  iz ortorombske v tetragonalno fazo. To se pozna tudi pri ramanski črti s frekvenco  $126 \text{ cm}^{-1}$  pri temperaturi  $0 \text{ K}$ . Ko se od spodaj približamo  $T_c$ , se ta črta močno razširi in se frekvenca bliža vrednosti nič, nad  $T_c$  pa ramanska črta izgine. To si razlagamo s tem, da je ravno ustrezno nihanje odgovorno za prehod v višjetemperaturno fazo. To nihanje ustreza nagibanju oktaedrov  $\text{CuO}_6$  v kristalu. V tetragonalni fazi nad  $T_c$  so oktaedri poravnani in nekoliko podaljšani v smeri osi  $c$ , v ortorombski fazi pa so nagnjeni za  $2,8^\circ$ .



Slika 7. Ramanski spektri  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  pri polarizaciji  $(x+z, z)$

### 6 Sklep

V primerjavi z drugimi spektroskopijami je ramanska razmeroma enostavna. Če opazujemo kristale, potrebujemo le majhen vzoreček z lepo površino. Postavimo ga na nosilec in naravnamo lego vzorca tako, da odbita svetloba pade fokusirana v vstopno režo spektrometra. Če hočemo izmeriti spektre pri nižjih temperaturah, potrebujemo še kriostat. Opazovalno okno kriostata je lahko kar stekleno.

Poleg navadne ramanske spektroskopije se zadnji čas uveljavljajo tudi druge: npr. resonančna ramanska spektroskopija, kjer je energija laserske svetlobe približno enaka razliki energij pri elektronskem prehodu. S tem se močno poveča intenziteta nekaterih ramanskih črt. Razvijajo se tudi razne nelinearne ramanske metode. Čeprav je preteklo od odkritja Ramanovega sipanja že 65 let, se na tem področju razvoj še zdaleč ni končal.

### 7 Literatura

- /1/ A. Anderson: The Raman effect, Vol. 1: Principles, Marcel Dekker, INC., New York 1971
- /2/ D. A. Skoog, J. J. Leary: Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing
- /3/ S. Sugai: Phonon Raman scattering in  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$  single crystals, Physical Review B 39 (1989), 4306-4314
- /4/ M. Ambrožič: Magistrsko delo "Anharmonska mrežna nihanja v  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ", Ljubljana 1992