

Anleitung zum Versuch

Raman-Spektroskopie an Halbleitern (F12)

des Fortgeschrittenenpraktikums

Institut für Festkörperphysik, TU Berlin, AG Maultzsch/Thomsen
Überarbeitete Version vom 31. März 2017, Hans Tornatzky

In diesem Skript werden die Grundlagen zur Raman-Streuung vermittelt. Dieses Skript enthält eine kurze mathematische Herleitung des Raman-Effekts und des Raman-Tensors, sowie die Beschreibung des nötigen Handwerkszeugs zur Durchführung des Versuchs. Es wird empfohlen neben dem Skript noch die angegebene, weiterführende Literatur für die Vorbereitung zu verwenden. Grundbegriffe der Festkörperphysik (z. B. Einheitszelle, reziproker Raum, Phonon, Phononendispersionsrelation) werden vorausgesetzt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theorie	3
2.1	Der Raman-Effekt	3
2.1.1	Makroskopische Theorie der Raman-Streuung	3
2.1.2	Raman-Tensor und Auswahlregeln	5
2.1.3	Mikroskopische Theorie der Raman-Streuung	8
2.2	Nützliches für Messung und Auswertung	9
2.3	Eigenschaften der zu untersuchenden Materialien als Raman-streuende Medien . .	11
2.3.1	Silizium (Si)	11
2.3.2	Galliumnitrid (GaN)	11
2.3.3	Zinkoxid (ZnO)	12
2.3.4	Graphit	12
3	Versuchsaufbau	13
4	Experimentelle Aufgaben, Auswertung und Ergebnisse	14
5	Hinweise zum Protokoll	15
	Quellen	17
	Weiterführende Literatur	17

1 Einleitung

Die Raman-Spektroskopie hat sich als eine der wichtigen zerstörungsfreien Untersuchungsmethoden in der Physik, Chemie und den Materialwissenschaften etabliert. Ihr erfolgreicher Einsatz liegt in zwei Ursachen begründet: erstens in ihrer Eigenschaft, Information über die elementaren Anregungen durch Quasiteilchen im Festkörper zu liefern. Zweitens haben moderne Instrumente wie (kontinuierlich durchstimmbare) Laser, Glasfaseroptiken, Array-Detektoren, holographische Notch-Filter, u.s.w. sowohl die Genauigkeit bedeutend erhöht (z. B. bei Intensitätsverhältnissen gegenüber der Auswertung mit Photopapier), die Möglichkeiten der Untersuchung erweitert (z. B. Aufnahme von Resonanzprofilen durch breitbandige Laser), als auch die Handhabung stark vereinfacht. Hinzu kommt die hohe Materialempfindlichkeit: mit der Raman-Spektroskopie können chemische Beimischungen in niedrigen Konzentrationen detektiert werden. Daher findet die Raman-Spektroskopie eine breite Anwendung, die von der fundamentalen Forschung bis hin zu praxisorientierten Nachweismethoden (z. B. Nachweis von Drogenspuren) reicht. Die Vielfalt der im Raman-Experiment zugänglichen Quasiteilchen ist groß, dazu gehören insbesondere Phononen, Magnonen, Exzitonen und Plasmonen.

In diesem FP-Experiment zur Raman-Streuung werden Phononen von Silizium, Galliumnitrid, Zinkoxid und Graphit untersucht.

2 Theorie

2.1 Der Raman-Effekt

In diesem Teil wird zum prinzipiellen Verständnis der Raman-Streuung auf die makroskopische Theorie und kurz auf die mikroskopische Theorie eingegangen. Dabei werden die Auswahlregeln und der Begriff des Raman-Tensors erläutert und nähere Angaben zu den untersuchten Materialien gemacht.

2.1.1 Makroskopische Theorie der Raman-Streuung

Mit der makroskopischen Theorie wird die Wechselwirkung zwischen einer einfallenden Lichtwelle und einem Festkörper beschrieben. Die einfallende Lichtwelle mit dem elektrischen Feld

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (1)$$

erzeugt im Festkörper eine Polarisation

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t). \quad (2)$$

Hierbei sind \mathbf{r} der Ortsvektor, t die Zeit und \mathbf{k}_i (ω_i) der Wellenvektor (Kreisfrequenz) des einfallenden Feldes (Index „i“ für *incident*).

Die Polarisation und die elektrische Feldstärke hängen über die Suszeptibilität χ („chi“) zusammen

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}_i, \omega_i) = \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i), \quad (3)$$

womit sich die Polarisation als Funktion der elektrischen Feldstärke ausdrücken lässt

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t). \quad (4)$$

Im Festkörper angeregte Phononen, können durch ihre Normalkoordinaten beschrieben werden:

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_P) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_P t), \quad (5)$$

wobei \mathbf{q} der Wellenvektor und ω_P die Frequenz des Phonons ist. Wenn die durch die Gitterschwingungen hervorgerufenen Änderungen der Suszeptibilität klein sind, kann diese in eine Taylorreihe nach den Normalkoordinaten entwickelt werden:

$$\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i, \mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (6)$$

Setzt man diese Reihe (bis zum Glied erster Ordnung) in (4) ein, so erhält man zwei Summanden für die Polarisation. Der erste Summand (0. Ordnung) ist in Phase mit der einfallenden Welle und repräsentiert den elastisch gestreuten Teil des Lichtes:

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) = \chi_0(\mathbf{k}, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t), \quad (7)$$

der zweite Summand (1. Ordnung) der Polarisation wird durch Phononen induziert:

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_P) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_P t) \cdot \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (8)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_P) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cdot \left(\cos [(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_P)t] + \cos [(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_P)t] \right), \quad (9)$$

wobei das Additionstheorem $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a - b) + \cos(a + b)]$ verwendet wurde, um Gleichung (8) nach (9) umzuformen. Die elektrischen Dipolmomente, die in ihrer Summe die makroskopische Polarisation \mathbf{P} erzeugen, strahlen also Licht der Frequenzen ω_i (Rayleigh-Komponente), $\omega_i + \omega_P$ (Anti-Stokes-Komponente) und $\omega_i - \omega_P$ (Stokes-Komponente) ab.

Physikalisch bedeutet das, dass im Stokes'schen Fall eine Normalschwingung (Phonon) im streuenden Medium mit der Energie $\hbar\omega_P$ erzeugt wird, um deren Betrag die Energie des abgestrahlten Photons gegenüber der des einfallenden Photons vermindert wird. Im Anti-Stokes'schen Fall hingegen wird eine bereits existierende Schwingung vernichtet und ihre Energie von dem abgestrahlten Photon aufgenommen.

Zu beachten ist, dass auch hier Energie- und Impulserhaltung gilt:

$$E_i = E_s \pm E_q \quad \mathbf{p}_i = \hbar \mathbf{k}_i = \hbar(\mathbf{k}_s \pm \mathbf{q}), \quad (10)$$

wobei der Stokes'sche Fall durch die Gleichungen mit „-“ und der Anti-Stokes'sche Fall mit „+“ beschrieben werden.

Der Betrag des Wellenvektors für sichtbares Licht $|\mathbf{k}_{\text{Photon}}| = 2\pi/\lambda_{\text{Photon}}$ ist etwa zwei Größenordnungen kleiner als die Ausdehnung der ersten Brillouin-Zone (1. BZ), für die $|\mathbf{k}_{\text{max}}| = k_{\text{BZ-Rand}} = \pi/a \approx 7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ ist (bei $a = 4,5 \text{ \AA}$ für kubisches GaN). Bei Verwendung einer Rückstreu-geometrie ($\mathbf{k}_i \parallel \mathbf{k}_s$) und Einstrahlung von sichtbarem Licht können auf Grund der Impulserhaltung maximal Phononen mit $\mathbf{q}_{\text{Phonon}} = 2\mathbf{k}_{\text{Photon}} \approx 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (gerechnet für $\lambda_{\text{vac}} = 600 \text{ nm}$ und $n_{\text{GaN}} = 2.43$) beobachtet werden. Das heißt, mit der Raman-Streuung 1. Ordnung (1-Phonon-Streuprozess) sind grundsätzlich nur Phononen aus dem Zentrum der 1. BZ (Γ -Punkt) zu beobachten. Zur Veranschaulichung ist der Sachverhalt in Abbildung 1 graphisch dargestellt.

Die Wahrscheinlichkeit für die Raman-Prozesse ist ungefähr 10^6 mal kleiner als die Wahrscheinlichkeit für die (elastische) Rayleigh-Streuung [1]. Deshalb ist die Intensität des elastisch gestreuten Anteils etwa um den Faktor 10^6 größer, als die des inelastisch gestreuten Anteils.

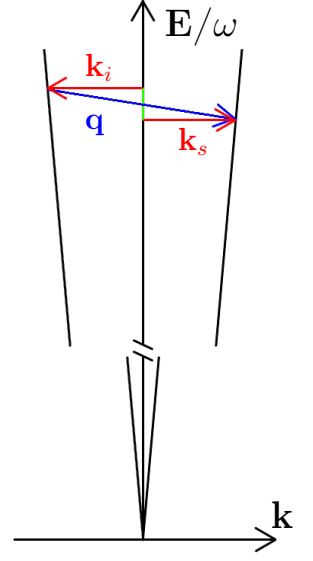


Abbildung 1: Schematische Darstellung der ein-Phonon-Streuung am Γ -Punkt; detaillierte Beschreibung im Fließtext.

2.1.2 Raman-Tensor und Auswahlregeln

Wie zuvor in den Gleichungen (6-9) gezeigt, enthält die erste Ordnung der Taylorentwicklung der Suszeptibilität die Informationen der Ramanstreuung. Da dieser Term Grundlage weiterer Rechnungen ist, wird er als Raman-Tensor definiert:

$$\mathbf{R}_{ijm} = \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial \mathbf{Q}_m} \right). \quad (11)$$

Im Allgemeinen ist die Suszeptibilität ein Tensor, die Indizes i und j laufen über die drei Raumrichtungen. Der Index m läuft über alle möglichen Schwingungsmoden.

Der Tensor spiegelt die Symmetrie des Kristalls bzw. der angeregten phononischen Moden wieder, allgemein gilt: Je höher die Symmetrie, desto mehr verschwindende und desto mehr gleiche Elemente besitzt der Raman-Tensor. Betrachtet man nur eine Komponente der Gitterschwingung, d. h. bleibt m fest, so spricht man vom Raman-Tensor der entsprechenden Phononen-Mode.

Die Raman-Aktivität kann man folgendermaßen qualitativ beschreiben: Damit der Raman-Tensor (11) nicht verschwindet, muss sich die Suszeptibilität entlang der Koordinate \mathbf{Q}_m ändern, d. h. die Polarisierbarkeit des Gitters muss durch diese Schwingung modulierbar sein. Nicht alle Phononen in Festkörpern können Raman-Streuung verursachen. Dazu müssen sie bestimmte Symmetrieeigenschaften haben, die mit gruppentheoretischen Methoden bestimmt werden können [2, 3, 4]. Die Raman-Tensoren vieler Kristalle sind in Standardwerken tabellarisiert [3, 4]. Man klassifiziert sie daher in drei Gruppen:

1. Phononen die mit sichtbarem Licht angeregt werden können, werden „Raman-aktiv“ oder kurz „aktiv“ genannt.
2. Analog werden Phononen „Infrarot-aktiv“ genannt, die durch Absorption von Infrarotstrahlung angeregt werden können.
3. Phononen, die weder Raman-, noch Infrarot-aktiv sind, werden „still“ genannt.

In einem Kristall gibt es in der Regel Phononen verschiedener Symmetrie. Die Schwingungsmuster vollsymmetrischer Moden haben die höchste Symmetrie für die jeweilige Struktur — die des Kristallgitters selbst. Diese Moden werden mit A bezeichnet, wobei auch die Indizes 1 oder g je nach Kristallstruktur hinzukommen können. Die A -Moden sind immer nicht-entartet. Durch die Schwingungsmuster aller anderen phononischen Moden wird die momentane Symmetrie des Kristalls gesenkt. Schwingungsmoden mit E -Symmetrie (s. u.) sind zweifach entartet.

Bei Raman-Experimenten wird Licht einer bestimmten Polarisation \mathbf{e}_i auf die Probe eingestrahlt und das gestreute Licht wird in vorgegebener Polarisationsrichtung \mathbf{e}_s analysiert. Mit dem Raman-Tensor \mathbf{R} kann man dann relative Aussagen über die Streuintensität I_s machen. I_s ist proportional zu dem sogenannten Raman-Streuwirkungsgrad (Streuquerschnitt, Streueffizienz), der wiederum von den optischen Eigenschaften des streuenden Mediums und den Raman-Tensorkomponenten abhängt:

$$I_s \propto |\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \quad (12)$$

Für den Fall kubischer Symmetrie (z. B. Silizium) gibt es drei Raman-Tensoren für Phononen, die in x -, y - bzw. z -Richtung polarisiert sind, wobei diese Richtungen mit den Hauptkristallachsen $[100]$, $[010]$ und $[001]$ übereinstimmen.

$$\mathbf{R}(x) = \begin{pmatrix} & & & \\ & & & \\ & & d & \\ & & & \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}(y) = \begin{pmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & d & \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}(z) = \begin{pmatrix} & & & \\ & & & \\ & & d & \\ & & & \end{pmatrix} \quad (13)$$

Diese entsprechen bei Silizium den Tensoren der dreifach entarteten T_{2g} -Mode. Es ist wichtig zu beachten, dass die Symbole a , b , c , d usw. nur bedeuten, dass die entsprechenden Tensor-Einträge verschieden von Null sind, bzw. welche Tensoreinträge aus symmetrischen Gründen gleich sind. Im Allgemeinen haben diese Einträge verschiedene Werte in Abhängigkeit vom konkreten Phonon, dem Material und den experimentellen Bedingungen wie Temperatur, Druck, usw., nicht aber der Streugeometrie.

Porto-Notation Es ist üblich, Streugeometrien in der Form $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s$, der sogenannten Porto-Notation anzugeben [5, 6]. \mathbf{e}_i und \mathbf{e}_s sind Einheitsvektoren in der Richtung der Polarisation des einfallenden bzw. gestreuten Lichtes, \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_s sind die Wellnvektoren des einfallenden bzw. des gestreuten Lichtes. Die Polarisation des detektierten Lichtes \mathbf{e}_s kann mit Hilfe eines Analysators zwischen Probe und Detektor ausgewählt werden. Die am häufigsten angewandten Streugeometrien sind: (i) unpolarisiert, wobei keine bestimmte Richtung für \mathbf{e}_s herausgefiltert wird, (ii) parallel polarisiert ($\mathbf{e}_s \parallel \mathbf{e}_i$) und (iii) zueinander senkrecht („gekreuzt“) polarisiert ($\mathbf{e}_s \perp \mathbf{e}_i$).

Die „Auswahlregeln“ beschreiben, ob und für welche Komponente \mathbf{e}_s Raman-Intensität in einer bestimmten Streugeometrie gemessen werden kann. Sei beispielsweise der \mathbf{k} -Vektor des einfallenden

Lichtes parallel zur x-Richtung und seine Polarisation parallel zur z-Richtung, so muss zur Berechnung der relativen Intensität der LO-Mode nach (13) der Tensor $\mathbf{R}(x)$ verwendet werden. Wenn wir uns für das gestreute Licht mit senkrechter Polarisation (entlang der y-Richtung) interessieren, dann erhalten wir

$$I_s^{\text{LO}} \propto \left| (0, 0, 1) \begin{pmatrix} & & \\ & d & \\ d & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = d^2. \quad (14)$$

Für die TO-Komponente werden in diesem Fall $\mathbf{R}(y)$ und $\mathbf{R}(z)$ zur Berechnung verwendet, da diese zwei Tensoren für den gewählten \mathbf{k} -Vektor des einfallenden Lichts transversale Schwingungen darstellen. Da $\mathbf{R}(y)$ und $\mathbf{R}(z)$ linear unabhängige (wenn auch entartete) Vibrationen darstellen, werden ihre Beiträge zur Raman-Intensität einzeln berechnet und dann addiert:

$$I_s^{\text{TO}} \propto \left| (0, 0, 1) \begin{pmatrix} & d & \\ d & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 + \left| (0, 0, 1) \begin{pmatrix} & & d \\ & d & \\ d & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = 0 \quad (15)$$

Aus (14) und (15) folgt, dass im Spektrum nur die LO-Komponente zu beobachten ist, während die TO-Komponente in dieser Streugeometrie verboten ist. Die obigen Überlegungen kann man auch für andere Streugeometrien machen und erhält dann die entsprechenden Auswahlregeln. Diese besagen, in welcher Streugeometrie welche Komponente im Spektrum auftaucht. In kubischen Kristallen sind alle drei Raumrichtungen äquivalent. Das ist auch der Grund, warum bei ihnen dreifach entartete Phononenmoden auftauchen. In Kristallen mit niedrigerer Symmetrie ist das nicht mehr der Fall: z. B. in Kristallen mit hexagonaler oder tetragonaler Symmetrie bleiben nur die x- und y-Richtungen äquivalent, während die z-Richtung ausgezeichnet ist. Dementsprechend ist der höchstmögliche Entartungsgrad bei ihnen zweifach. Bei Kristallen mit orthorhombischer und niedrigerer Symmetrie, wo alle drei Raumrichtungen nicht-äquivalent sind, gibt es nur nicht-entartete Phononen. In Tabelle 1 sind die Auswahlregeln für hexagonales GaN mit einer (0001)-Oberfläche bzw. kubisch mit (001)-Oberfläche angegeben. Dabei entspricht x' (y') der [110]-Richtung. Die anderen Bezeichnungen sind wie oben. Weitere Auswahlregeln sind in Ref. [2] ausführlich beschrieben.

Oberfläche	\mathbf{e}_i	\mathbf{e}_s	Porto-Notation	Kubisch	Hexagonal
(001)	$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}10]$	$z(y'y')\bar{z}$	LO	$E_2, A_1(\text{LO})$
(001)	$[110]$	$[\bar{1}10]$	$z(x'y')\bar{z}$	-	E_2
(001)	$[010]$	$[010]$	$z(yy)\bar{z}$	-	$E_2, A_1(\text{LO})$
(001)	$[100]$	$[010]$	$z(xy)\bar{z}$	LO	E_2
(110)	$[001]$	$[001]$	$x'(zz)\bar{x}'$	-	$A_1(\text{TO})$
(110)	$[\bar{1}10]$	$[001]$	$x'(y'z)\bar{x}'$	TO	$E_1(\text{TO})$
(110)	$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}10]$	$x'(y'y')\bar{x}'$	TO	$E_2, A_1(\text{TO})$

Tabelle 1: Auswahlregeln für kubisches und hexagonales GaN [7]. Bemerkung: $\bar{z} = -z$, $\bar{x} = -x$.

Raman-Streuung zweiter Ordnung Wenn man in der Taylorreihe in (6) auch Glieder zweiter Ordnung berücksichtigt, so erhält man Modulierungen der Suszeptibilität mit der Summe (Differenz) der Frequenzen zweier Phononen. Diese Terme beschreiben die Zweiphononenstreuung, bei der zwei Schwingungen zugleich angeregt (Stokes'scher Fall) oder vernichtet (Anti-Stokes'scher Fall) werden. Die Impulserhaltung bei der Zweiphononenstreuung erfordert, dass $\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s = \mathbf{q}_a + \mathbf{q}_b = 0$ gilt. Anders ausgedrückt bedeutet das, dass die zwei beteiligten Phononen entgegengerichtete Wellenvektoren $\mathbf{q}_a = -\mathbf{q}_b$ mit gleichen Beträgen haben müssen. Folglich gibt es keine Beschränkung der Beträge der beteiligten Phononen, und die ganze Brillouin-Zone ist mit Zweiphononenstreuung zugänglich. Das Zweiphononen-Raman-Spektrum bildet somit in erster Näherung die Phononenzustandsdichte ab.

2.1.3 Mikroskopische Theorie der Raman-Streuung

Mit Hilfe der Quantenmechanik versucht man, Modelle zur Berechnung des Raman-Streuquerschnittes zu entwickeln. Dabei wird ein atomares System beschrieben, dessen äußere Elektronenschalen durch eine einfallende Lichtwelle (Hamiltonoperator H_{er}) und durch im Festkörper angeregte Gitterschwingungen (H_{e-ph}) gestört wird. An dieser Stelle soll nur eine qualitative Erläuterung der mikroskopischen Streutheorie erfolgen. Für die quantitative Beschreibung von Streuprozessen mittels zeitabhängiger Störungstheorie wird auf die Literatur verwiesen [2, 3]. Ein (1-Phonon-) Streuprozess lässt sich in drei Teilprozesse unterteilen:

1. Durch Absorption eines Photons der Frequenz ω_i wird ein Elektron-Loch-Paar erzeugt.
2. Das Elektron oder das Loch streut an einem Phonon der Frequenz ω_P .
3. Das Elektron-Loch-Paar rekombiniert unter Emission eines Photons der Frequenz ω_s mit $\omega_s = \omega_i \pm \omega_P$.

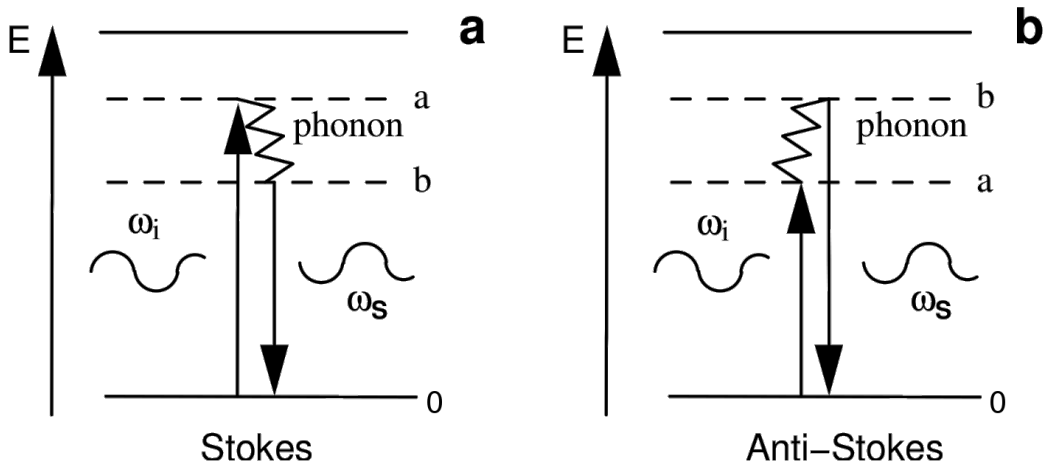


Abbildung 2: (a) Raman-Prozess (Stokes) dargestellt im elektronischen Bandschema des streuenden Körpers. Ein Elektron-Loch Paar wird erzeugt beim Absorbieren eines Photons der Frequenz ω_i . Ein Phonon wird erzeugt. Bei der Rekombination mit dem Loch wird ein Photon der Frequenz $\omega_s = \omega_i - \omega_P$ abgestrahlt. (b) Anti-Stokes Prozess. In diesem Fall wird ein Phonon absorbiert.

Es ist prinzipiell jede beliebige Reihenfolge dieser drei Prozesse möglich. Da das Photon sowohl mit dem Elektron, als auch mit dem Loch wechselwirken kann, gibt es insgesamt zwölf Möglichkeiten für diesen Raman-Prozess. Betrachten wir einen Streuprozess wie in Abbildung 2a dargestellt, so gelangt das Elektron durch die Absorption eines Photons in den Zwischenzustand a und anschließende Streuung an einem Phonon nach b , wobei diese Zustände im Allgemeinen keine realen Zustände sein müssen, sondern virtuelle Übergänge symbolisieren (gestrichelte Linien im Schema). Wird das Elektron in einen realen Eigenzustand angeregt oder in einen gestreut, so steigt die Wahrscheinlichkeit für den Übergang und damit der Streuquerschnitt stark an. Man spricht in diesem Fall von resonanter Raman-Streuung. Diese anschauliche Erklärung soll kurz mathematisch illustriert werden. Die Streuintensität I_s für obigen Raman-Prozess ist gegeben durch:

$$I_s \propto \left| \sum_{a,b} \frac{\langle 0 | H_{\text{er}} | b \rangle \langle b | H_{\text{e-ph}} | a \rangle \langle a | H_{\text{er}} | 0 \rangle}{(\omega_i - \omega_a + \omega_0 - i\gamma)(\omega_i \pm \omega_P - \omega_b + \omega_0 - i\gamma)} \right|^2, \quad (16)$$

wobei die Summe über alle Zwischenzustände a und b läuft und $\hbar\omega_x$ die Energien der entsprechenden Zustände bzw. Übergänge sind. In γ sind die inversen Lebensdauern der beteiligten elektronischen Zustände zusammengefasst; es wird auch als Verbreiterungsfaktor bezeichnet, da es einen direkten Einfluss auf die (spektrale) Breite der Resonanzkurve hat. Ist einer der Zwischenzustände real, so wird im Nenner die Summe der Frequenzen $\omega_i - \omega_a + \omega_0$ (eingehende Resonanz) bzw. $\omega_i \pm \omega_P - \omega_b + \omega_0$ (ausgehende Resonanz) gleich Null. Dies führt zu einer resonanten Überhöhung des Streuquerschnittes und damit der Intensität.

2.2 Nützliches für Messung und Auswertung

Kristallorientierung mittels Raman-Spektroskopie Die bis jetzt berechneten und in Tabelle 1 aufgeführten Beispiele beziehen sich auf den Fall, dass die Hauptachsen des untersuchten Kristalls bekannt sind. Bei vielen Proben sind sie aber zum Teil oder völlig unbekannt und oftmals, z. B. bei der Kristallzucht, steht man vor der Aufgabe, den Kristall zu orientieren. Im folgenden wird beschrieben, wie das mit Hilfe der Raman-Streuung gemacht werden kann, wenn die Hauptkristallachse bekannt ist, entlang derer das anregende Licht propagiert. Angenommen, das anregende Licht breitet sich entlang der z -Achse aus und es wird in Rückstreugeometrie gemessen. Dann sind in der Porto-Notation $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s$, $\mathbf{k}_i = \mathbf{z}$ und $\mathbf{k}_s = \bar{\mathbf{z}}$ bekannt. Die Polarisationsvektoren kann man parametrisieren, indem man annimmt, dass sie unter dem Winkel ϕ zur x -Achse und dementsprechend $\phi - \pi/2$ zur y -Achse gerichtet sind und ϕ als eine Variable behandelt. Die nach (12) berechnete Raman-Intensität wird dann zu einer trigonometrischen Funktion von ϕ , d. h. sie wird mit einer bestimmten Periode oszillieren. Es bleibt dann nur noch die nötige Anzahl von Raman-Spektren bei verschiedenen ϕ -Werten aufzunehmen, die man durch Drehung des Kristalls um die bekannte Achse bekommt, und die theoretischen Vorhersagen mit dem Experiment zu vergleichen. Wird die LO-Komponente entlang der z -Achse in paralleler Polarisation angeregt, wird die in (14) ausgerechnete Intensität I_s zu

$$I_s^{\text{LO}} \propto \left| (\cos \phi, \sin \phi, 0) \begin{pmatrix} d & & \\ & d & \\ & & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = d^2 \cdot |\sin \phi|^2 \quad (17)$$

In senkrechter (gekreuzter) Polarisation ändert sich das zu

$$I_s^{LO} \propto \left| (\cos \phi, \sin \phi, 0) \begin{pmatrix} & d \\ d & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = d^2 \cdot |\cos \phi|^2 \quad (18)$$

Diese funktionellen Abhängigkeiten werden vom Experiment bestätigt, und der Vergleich mit dem Experiment liefert die eindeutige Bestimmung der Achsen x und y.

Aufhebung der Impulserhaltung in amorphen Materialien und Depolarisationsrate Durch Fehlorderungen im Kristall wird die Periodizität des Gitters gestört. Dadurch wird die Auswahlregel

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s \approx 0 \quad (19)$$

aufgehoben, die die Beobachtbarkeit der Phononen in der ersten Ordnung auf das Zentrum der 1. BZ beschränkt [8] und man kann die Phononenzustandsdichte schon in der ersten Ordnung beobachten. Bei amorphen oder feinen Pulverproben kann man davon ausgehen, dass die Streuzentren im Streuvolumen (bei transparenten Medien typischerweise $1 \mu\text{m}^3$ oder größer) völlig un ausgerichtet angeordnet sind. Aus diesem Grund können die Auswahlregeln nicht mehr direkt gemessen werden. Es bleibt einem nur die Möglichkeit, die vollsymmetrischen A Moden von allen anderen Moden zu unterscheiden, indem man ihre sogenannte Depolarisationsraten misst. Die Depolarisationsrate einer phononischen Mode ist als $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$ definiert, wobei I_{\perp} und I_{\parallel} die entsprechenden Intensitäten dieser Mode in senkrechter und paralleler Polarisation sind. In Übereinstimmung mit der Theorie ergibt sich, dass bei linear polarisiertem Anregungslicht die Depolarisationsrate für vollsymmetrische (A) Moden in kubischen Kristallen verschwindet und in Kristallen niedrigerer Symmetrie zwischen 0 und 3/4 liegt. Die Depolarisationsraten aller anderen Moden haben unabhängig von der Kristallsymmetrie den Wert 3/4.

Untergrund In den experimentellen Raman-Spektren sitzen die Moden auf einem Untergrund, der von Probe zu Probe unterschiedlich groß sein kann und die quantitative Auswertung erschwert. Der Untergrund hängt vom Dunkelstrompegel der detektierenden Apparatur, der Qualität der Probenoberfläche und vom Grad der Kristallordnung im streuenden Medium ab. Außerdem kann das streuende Medium auch auf andere Weise mit dem einfallenden Licht wechselwirken, z. B. kann das auftreten von Photolumineszenz einen starken (nicht konstanten, anregungsabhängigen) Untergrund erzeugen.

Bose-Einstein-Statistik Aus der Tatsache, dass Phononen der Bose-Einstein-Statistik

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (20)$$

gehörchen (n ist dabei die mittlere Besetzungszahl eines Zustandes der Frequenz ω bei der absoluten Temperatur T), ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Intensitäten der Stokes- und Anti-Stokes-Linien. Das Intensitätsverhältnis beider Linien ist gegeben durch:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \frac{I(\omega_i + \omega_P)}{I(\omega_i - \omega_P)} = \frac{n(\omega)}{n(\omega) + 1} = e^{\hbar\omega/k_B T} \quad (21)$$

Diese Relation ist allerdings nur bei nicht-resonanter Raman-Streuung korrekt. Sie kann zur Messung der Temperatur in der bestrahlten Probenstelle dienen, wenn man die Stokes- und Anti-Stokes-Linie zugleich aufnimmt.

2.3 Eigenschaften der zu untersuchenden Materialien als Raman-streuende Medien

2.3.1 Silizium (Si)

Silizium zählt zu den Gruppe-IV-Halbleitern und hat ein kubisches Kristallgitter (Punktsymmetrie O_h). Es hat nur eine Raman-aktive Mode (T_{2g}) mit (nomineller) Frequenz $520,00 \text{ cm}^{-1}$, die dreifach entartet ist (vgl. Abschnitt 2.1.2 und Gleichung (13)). Die Phononendispersion von Si ist in Abbildung 3 dargestellt.

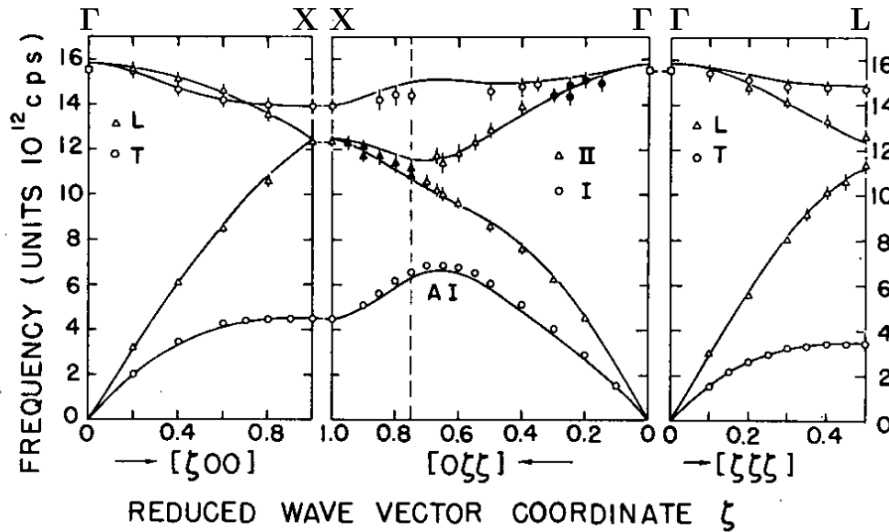


Abbildung 3: Phononendispersion von Silizium, entnommen aus [9]. Hochsymmetriepunkte Γ , X und L ergänzt.

2.3.2 Galliumnitrid (GaN)

GaN zählt zur Gruppe der III-V-Halbleiter und kann sowohl in Wurtzit-Struktur (α -GaN, hexagonal), als auch in Zinkblendestruktur (β -GaN, kubisch) kristallisieren. Beide Strukturen sind stöchiometrisch identisch und unterscheiden sich nur durch unterschiedliche Stapelfolgen (α : ABAB;

β : ABCABC). Man spricht von Polytypismus. Die thermodynamisch günstigere Modifikation ist die Wurtzit-Struktur, weshalb es von großer Schwierigkeit ist, ausschließlich kubisches GaN herzustellen. Durch Stapelfehler bilden sich leicht Bereiche mit hexagonaler Kristallstruktur aus. Durch die unterschiedlichen Kristallstrukturen sind verschiedene phononische Eigenschaften bedingt. Hexagonales GaN besitzt eine C_{6V} Punktsymmetrie und hat vier Raman-aktive Moden: eine mit A_1 -Symmetrie (Schwingung entlang der z-Achse, polar, unentartet, Schwingungsmuster total symmetrisch), eine mit E_1 -Symmetrie (Schwingung in der xy-Ebene, polar, 2-fach entartet) und zwei mit E_2 -Symmetrie (nicht polar, 2-fach entartet). Diese Moden haben Raman-Tensoren wie folgt:

$$\begin{aligned} A_1(z) &= \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & a \end{pmatrix}, & E_1(x) &= \begin{pmatrix} & -c & \\ & & \\ -c & & \end{pmatrix}, & E_1(y) &= \begin{pmatrix} & & \\ & & c \\ & c & \end{pmatrix}, \\ E_2^1(z) &= \begin{pmatrix} d & & \\ & -d & \\ & & \end{pmatrix}, & E_2^2(x) &= \begin{pmatrix} & d & \\ & & \\ d & & \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (22)$$

Kubisches GaN gehört zur Punktgruppe T_d und hat dementsprechend nur eine dreifach entartete Raman-aktive Mode (T_2). In Raman-Spektren können das LO-Phonon und das zweifach entartete TO-Phonon beobachtet werden.

2.3.3 Zinkoxid (ZnO)

Zinkoxid weist auch die hexagonale Struktur auf wie α -GaN und hat dementsprechend auch die gleichen Raman-Tensoren und den gleichen Satz an Raman-Aktiven Moden.

2.3.4 Graphit

Einkristallines Graphit besteht aus gestapelten van der Waals-gebundenen zweidimensionalen Ebenen aus Kohlenstoffatomen, die je ein Bienenwabengitter bilden (Benzol-artige Sechsecke, die über alle sechs Kanten mit Nachbarsechsecken verknüpft sind). Dabei ist jedes C-Atom durch sp^2 -Hybridisierung mit seinen drei nächsten Nachbarn in der Ebene kovalent gebunden. Graphit besitzt folglich auch eine hexagonale Symmetrie, die von der Punktgruppe D_{6h} beschrieben wird. Es hat zwei Raman-aktive E_{2g} -Moden: eine Schermode, bei der die starren Gitter von zwei benachbarten Kohlenstoffebenen längs zueinander schwingen und die *in-plane stretching*-Mode, die die kovalente Bindung benachbarter C-Atome innerhalb der Ebenen direkt moduliert. Folglich haben diese zwei Moden stark unterschiedliche Frequenzen: 42 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} . Es wird in den Raman-Spektren von Graphit auch eine dritte Mode bei 1350 cm^{-1} beobachtet. Sie kommt durch eine doppelresonante Verstärkung verbotener phononischer Banden vom Rande der Brillouin-Zone zustande, an der die Defekte im Kristall als Quasiteilchen beteiligt sind. Somit ist die Raman-Intensität dieser Mode proportional zur Defektdichte, oder noch allgemeiner – zum Grad der Fehlordnung im graphitischen Kristall. Die Phononendispersion von Graphit ist in Abbildung 4 dargestellt.

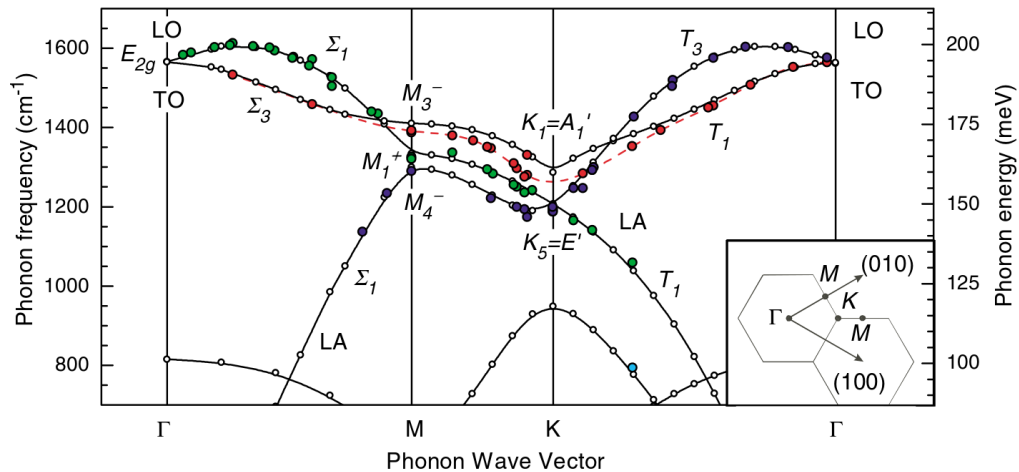
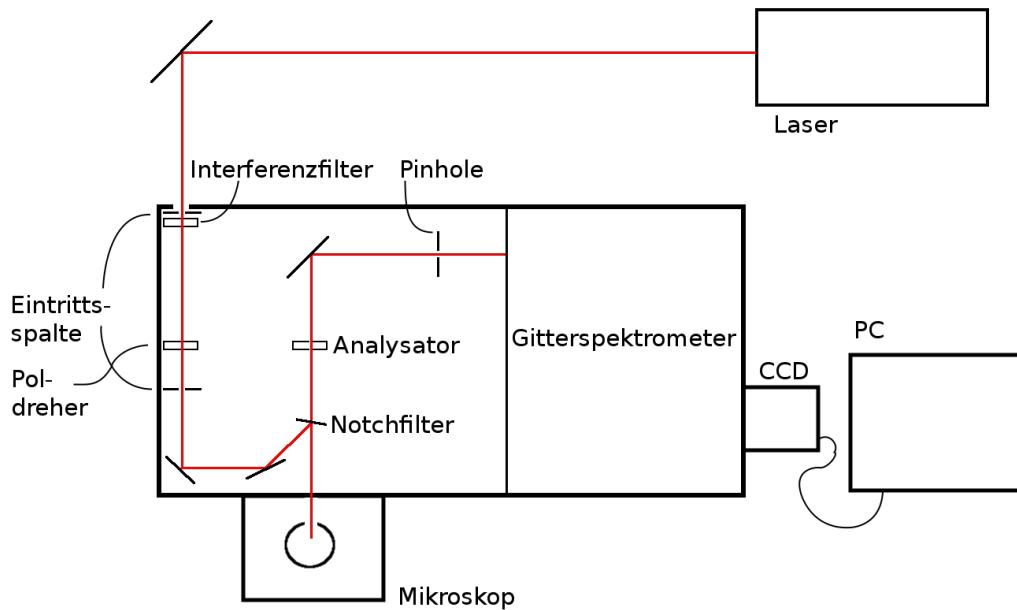


Abbildung 4: Phononendispersion von Graphit, entnommen aus [10].

3 Versuchsaufbau



Als Lichtquelle zur Untersuchung der Raman-Streuung wird ein Laser verwendet (z. B. HeNe- oder Ar-Ionen-Laser). Dieser wird durch einen Interferenzfilter geleitet, um z. B. Plasmalinien (bei Gaslasern) herauszufiltern. Der Polarisationsdreher dient dazu, eine beliebige, lineare Polarisation einzustellen, in der der Laser auf die Probe gelangt. Der Laser wird dann über den Notchfilter (Kerbfilter) in das Mikroskop eingekoppelt, das auf die Probe fokussiert. Da in Rückstreuengeometrie ($z(\cdot)\bar{z}$) gemessen wird, wird das gestreute Licht durch das gleiche Objektiv eingesammelt und zurück auf den Notchfilter abgebildet. Dieser filtert einen Großteil (jedoch nicht alles) des elastisch rückgestreuten Lichts heraus. Das eigentliche Gitterspektrometer kann mit wahlweise 1800 oder

950 Strichen pro mm betrieben werden und bildet das spektral zerlegte Streulicht auf eine CCD-Kamera ab. Das Auslesen der CCD erfolgt mit einem Computer.

4 Experimentelle Aufgaben, Auswertung und Ergebnisse

1. Technische Vorbereitung der Apparatur mit dem Betreuer/ der Betreuerin.
2. Silizium-Test für Empfindlichkeit und Kalibrierung.
3. Bestimmen Sie die kristallographischen Achsen des verwendeten Si-Wafers.
4. Führen Sie Messungen an zwei unterschiedlichen Probenstellen in Rückstreugeometrie an einem GaN-Einkristall durch. Die Ihnen zugängliche Oberfläche, auf die Sie mit dem Laser einstrahlen, ist senkrecht zu einer der Hauptkristallachsen. Werten Sie die Raman-Spektren aus und beantworten Sie folgende Fragen anhand der gewonnenen Ergebnisse:
 - i. Wie ist die Struktur der Probe: kubisch oder hexagonal?
 - ii. Auf welche Oberfläche, strahlen Sie ein?
5. Charakterisieren Sie die Raman-aktiven Phononen eines ZnO-Einkristalls durch eine Serie von Raman-Messungen in geeigneten Streugeometrien. Nutzen Sie hier die Porto-Notation, um die verwendeten Streugeometrien zu bezeichnen.
6. Nehmen Sie Raman-Spektren von verschiedenen Graphit-Proben in erster und zweiter Ordnung auf und beantworten Sie folgende Fragen:
 - i. Berechnen Sie die Depolarisationsrate der Raman-aktiven Mode und vergleichen Sie sie mit den Literaturwerten.
 - ii. Erklären Sie, wie man den Grad der Geordnetheit einer Graphit-Probe abschätzen kann.
 - iii. Ordnen Sie die Peaks in der zweiten Ordnung den Peaks in der ersten Ordnung zu.
7. Vergleichen Sie die Spektren zweiter Ordnung von Graphit und Silizium und diskutieren Sie die Unterschiede der beobachteten Frequenzen zu den theoretisch berechneten.

5 Hinweise zum Protokoll

In diesem Abschnitt sollen kurz die formalen Ansprüche an das abzugebende Protokoll beschrieben werden. Das Format des Protokolls soll dem einer wissenschaftlichen Publikation nachempfunden werden.

Gliederung des Protokolls

Abstract Das Protokoll soll ein *Abstract* haben, indem kurz (etwa 4-8 Zeilen) beschrieben wird, was getan wurde und was die daraus resultierenden Ergebnisse sind.

Einleitung Eine kurze Einleitung soll einen Überblick über den Versuch geben.

Aufbau Der verwendete Aufbau ist kurz zu beschreiben. Eine Skizze ist wünschenswert.

Durchführung, Beobachtung und Auswertung Dieser Teil des Protokolls soll nach den untersuchten Materialien gegliedert werden. Es sollen jeweils die (kurze) Beschreibung der Durchführung (kein Labortagebuch!), die Beobachtungen in Form von Spektren (entsprechend der nachfolgenden Form) oder Tabellen und die Auswertung mit Fehlerbetrachtung und Vergleich mit der Literatur enthalten.

Zusammenfassung Die Zusammenfassung soll eine Übersicht über die Ergebnisse und gewonnenen Schlussfolgerungen geben.

Literaturverzeichnis Es wird erwartet, dass Quellen angegeben werden.

Abbildungen Die gewonnenen Messdaten sollen mit Hilfe eines geeigneten Programms dargestellt werden. Folgendes sollte bei der Darstellung beachtet werden (vgl. Beispiel in Abb. 5):

- Die Achsen sollen einen umlaufenden Rahmen um das Spektrum bilden.
- Die Achsen sollen mit (sinnvollen) Titeln und Einheiten beschriftet werden.
- Achsenabschnitte sollen nach innen zeigen, bei willkürlichen Einheiten (in nicht-logarithmischer Skalierung) können diese weggelassen werden. Zahlen nur unten und links, soweit nötig.
- Messpunkte sind als solche (einzelne Punkte) darzustellen
- Anpassungen (*fits*) der beobachteten Peaks sind als durchgängige Linie darzustellen. Bei mehreren Peaks sind die einzelnen Komponenten, sowie die resultierende Gesamtanpassung darzustellen.
- Legende sollte vorhanden sein, falls dies nötig ist (nicht nötig bei nur einem Spektrum).
- Beobachtete Peaks sollen, soweit möglich, mit Bezeichnung versehen werden (z. B. T_{2g} , $2T_{2g}$, nicht jedoch Peak1, Peak4).
- Es soll eine Bildunterschrift vorhanden sein, die ausreichend umfangreich ist, dass man anhand der Bildunterschrift das Bild nachvollzogen werden kann.
- Bilder sollen im Text erklärt werden. Bilder, die nicht im Text vorkommen, sind im Allgemeinen nicht nötig.

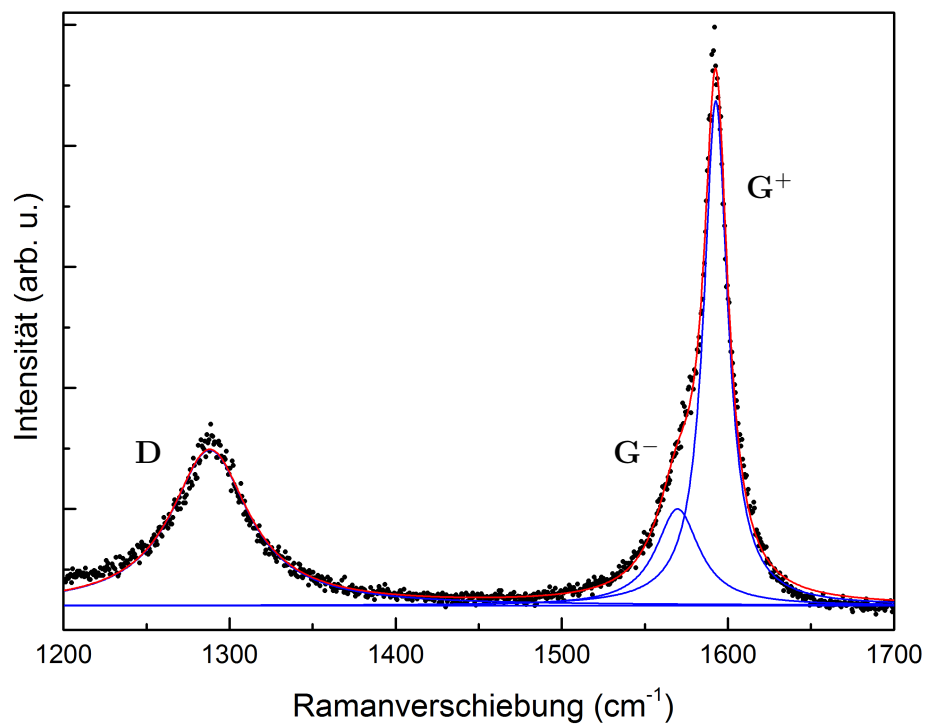


Abbildung 5: Beispielspektrum entsprechend der beschriebenen Kriterien eines Kohlenstoffnanoröhren-ensembles.

Quellen

- [1] H. Ibach and H. Lüth. Festkörperphysik. Springer (Berlin, Heidelberg, New York), 1999.
- [2] P. Y. Yu and M. Cardona. Fundamentals of Semiconductors. Springer (Berlin, Heidelberg, New York), 2010.
- [3] M. Cardona. Light Scattering in Solids II. Topics in Applied Physics. Springer (Berlin, Heidelberg, New York), 1982.
- [4] W. Hayes and R. Loudon. Scattering of Light by Crystals. John Wiley (New York), 1978.
- [5] H. Kuzmany. Festkörperspektroskopie. Springer (Berlin, Heidelberg, New York), 1990.
- [6] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell. Raman effect in zinc oxide. Physical Review, 142:570, 1966.
- [7] H. Siegle. Gitterdynamik und Defekte in Gallium- und Aluminiumnitrid. Doktorarbeit, TU Berlin, Wissenschaft und Technik Verlag, 1998.
- [8] H. Brodsky. Raman scattering in amorphous semiconductors. Topics in Applied Physics. Springer (Berlin, Heidelberg, New York), 1983.
- [9] Dolling, G. Lattice vibrations in crystals with the diamond structure, volume 2 of Proc. Symp. Inelastic Scattering Neutrons in Solids and Liquids, Chalk River, 1963. IAEA.
- [10] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejón. Phonon dispersion in graphite. Phys. Rev. Lett., 92:075501, 2004.

Weiterführende Literatur

- [11] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto. First-order raman effect in wurzite-type crystals. Physical Review, 181:1351, 1969.
- [12] L. Bergmann and C. Schäfer. Festkörper, volume 6 of Lehrbuch der Experimentalphysik. De Gruyter, 2005.
- [13] Ch. Kittel. Einführung in die Festkörperphysik. De Gruyter, 2013.
- [14] C. Thomsen and S. Reich. Double resonant raman scattering in graphite. Physical Review Letters, 85:5214, 2000.