

Physikalisches Grundpraktikum für Fortgeschrittene

Raman-Streuung an Festkörpern

Versuchsdurchführung am 23.01.2020
Abgabe des Protokolls am 06.02.2020

Betreuer: Marcel Weinhold

Gruppe 6

Florian A. Pfeiffer (2118193),
Florian.A.Pfeiffer@physik.uni-giessen.de

Leon J. Sieke (5040793),
Leon.J.Sieke@physik.uni-giessen.de

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Der Raman-Effekt	3
2.1.1	Makroskopische Theorie der Raman-Streuung	3
2.1.2	Mikroskopische Theorie der Raman-Streuung	5
2.2	Das Modell der eindimensionalen, unendlich langen Kette	6
3	Versuchsaufbau	8
4	Versuchsdurchführung und Auswertung	8
4.1	Bestimmung des Transmissionsbereichs	9
4.2	Ramanspektren der IV-Halbleiter	10
4.3	Zwei-Phononen-Prozesse im Ge-Einkristall	13
4.4	Raman-Spektren der III-V-Halbleiter	16
4.5	Orientierungsbestimmung einer Zinkoxid (ZnO)-Probe	19
5	Zusammenfassung	24

1 Einleitung

Der Raman-Effekt beschreibt die inelastische Streuung von elektromagnetischer Strahlung an Molekül- oder Kristallschwingungen. Dabei kann ein Photon Energie an das Zielsystem abgeben oder von diesem aufnehmen, wobei Schwingungsquanten (Phononen) erzeugt oder vernichtet werden. Die Schwingungsmoden des zu untersuchenden Systems sind abhängig von der Symmetrie, der Bindung zwischen den Atomen und den Atommassen. Durch Raman- und Infrarot-Spektroskopie kann vielen Festkörpern ein eindeutiges Schwingungsspektrum zugeordnet werden.

In diesem FP-Versuch werden die Raman-Spektren von Diamant (C), Germanium (Ge) und Silizium (Si), sowie die der III-V Halbleiter Galliumphosphid (GaP), Galliumnitrid (GaN) und Galliumarsenid (GaAs) untersucht. Außerdem werden Raman-Spektren zweier Zinkoxid (ZnO)-Proben untersucht, mithilfe derer auf die Orientierung der Proben geschlossen wird.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der Raman-Effekt

Im folgenden Abschnitt soll der Raman-Effekt anhand des Buches von Ibach und Lüth [1] erklärt werden.

2.1.1 Makroskopische Theorie der Raman-Streuung

Die makroskopische Theorie der Raman-Streuung beschreibt die Wechselwirkung zwischen einer einfallenden Lichtwelle und einem Festkörper. Eine einfallende Lichtwelle (Index „i“ für *incident*) 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 die Polarisierung

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

wobei \mathbf{r} der Ortsvektor, t die Zeit und \mathbf{k}_i bzw. ω_i der Wellenvektor und die Kreisfrequenz der einfallenden Welle sind.

Die elektrische Suszeptibilität χ (auch „Polarisierbarkeit“ genannt) ist ein Tensor 2. Stufe und verknüpft die Polarisierung mit dem elektrischen Feld

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

Eingesetzt in Gleichung 2 ergibt sich:

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

Angeregte Schwingungen des Festkörpers können durch die Normalkoordinaten der Atome beschrieben werden:

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

wobei \mathbf{k}_P der Wellenvektor und ω_P die Frequenz der Schwingung ist. Da die durch die Gitterschwingungen hervorgerufenen Änderungen der Suszeptibilität i. d. R. 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 Gleichung 4 ein, so erhält man zwei Summanden für die Polarisation. Der erste Summand (0. Ordnung) ist in Phase mit der einfallende Welle und repräsentiert die elastisch gestreute (Rayleigh-)Komponente des einfallenden 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 Gitterschwingungen induziert:

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

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

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 Fall der Stokes-Streuung eine Gitterschwingung im streuenden Medium mit der Energie $\hbar\omega_P$ erzeugt wird, um deren Betrag die Energie des gestreuten Lichts E_s gegenüber der des einfallenden Lichts vermindert wird. Im Fall der Anti-Stokes-Streuung wird eine bereits existierende Schwingung vernichtet und ihre Energie von dem abgestrahlten Photon aufgenommen.

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

$$E_i = E_s \pm E_P \quad (10)$$

$$\mathbf{p}_i = \hbar \mathbf{k}_i = \hbar(\mathbf{k}_s \pm \mathbf{k}_P) \quad (11)$$

Wobei der Stokes'sche Fall durch die Gleichungen mit „−“ und der Anti-Stokes'sche Fall mit „+“ beschrieben werden. Bei Verwendung einer Rückstreugeometrie und Einstrahlung von sichtbarem Licht können aufgrund der Impulserhaltung maximal Gitterschwingungen mit $|\mathbf{k}_P| = 2|\mathbf{k}_i| = 4\pi/\lambda \approx 2,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (gerechnet für $\lambda = 514,5 \text{ nm}$) beobachtet werden. Die Ausdehnung der ersten Brillouin-Zone (1. BZ) beträgt $|\mathbf{k}_{max}| = 2\pi/a \approx 1,4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ (bei $a = 4,5 \text{ Å}$ für kubisches GaN), und liegt damit ca. drei Größenordnungen über der maximalen Wellenzahl mit der Gitterschwingungen beobachtet werden können.

Das heißt, mit der Raman-Streuung 1. Ordnung sind grundsätzlich nur Gitterschwingungen aus dem Zentrum der 1. BZ (Γ -Punkt) zu beobachten. Die Wahrscheinlichkeit für die Raman-Prozesse ist ungefähr 10^6 mal kleiner als die Wahrscheinlichkeit für die elastische Rayleigh-Streuung. Deshalb ist die Intensität des elastisch gestreuten Anteils etwa um den Faktor 10^6 größer, als die des inelastisch gestreuten Anteils [1].

2.1.2 Mikroskopische Theorie der Raman-Streuung

An dieser Stelle soll nur eine qualitative Erläuterung der mikroskopischen Streutheorie erfolgen. Für die quantitative Beschreibung von Streuprozessen wird die zeitabhängige Störungstheorie benötigt, auf die hier nicht eingegangen wird. Mit Hilfe der Quantenmechanik wird ein atomares System beschrieben, dessen äußere Elektronenschalen durch die einfallende Lichtwelle und durch im Festkörper angeregte Gitterschwingungen gestört werden. Ein (1-Phononen-)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 $\omega_s = \omega_i \pm \omega_P$.

Betrachten wir einen Streuprozess, wie in Abbildung 1a dargestellt, so gelangt ein Elektron durch die Absorption des Photons in den Zwischenzustand a und nach Streuung mit einem Phonon in den Zustand b , wobei diese Zustände im Allgemeinen keine realen Zustände sein müssen, sondern virtuelle Übergänge symbolisieren. Wird das Elektron in einen realen Eigenzustand angeregt, so steigt die Wahrscheinlichkeit für den Übergang. Man spricht dann von *resonanter* Raman-Streuung.

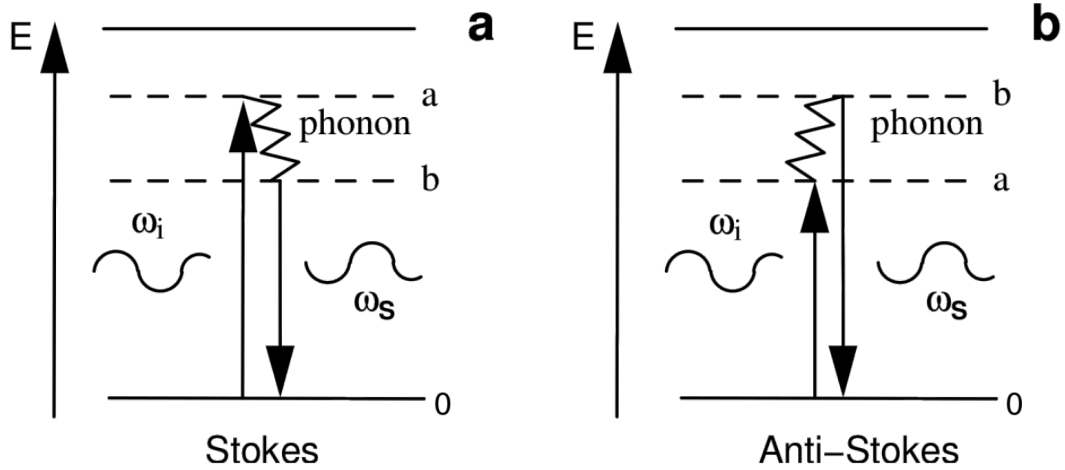


Abbildung 1: (a) Stokes Prozess. Bei der Absorption eines Photons der Frequenz ω_i wird ein Elektron-Loch Paar erzeugt. Durch Streuung wird ein Phonon erzeugt. Bei der Rekombination des Elektron-Loch Paares wird ein Photon der Frequenz $\omega_s = \omega_i - \omega_P$ abgestrahlt. (b) Anti-Stokes Prozess. In diesem Fall wird ein Phonon absorbiert und ein Photon der Frequenz $\omega_s = \omega_i + \omega_P$ emittiert, entnommen aus [2].

2.2 Das Modell der eindimensionalen, unendlich langen Kette

Ein einfaches Modell zur Beschreibung von Gitterschwingungen in Festkörpern bildet das der eindimensionalen, unendlich langen Kette, welche aus identischen Atomen der Masse M besteht, die durch identische Wechselwirkungen aneinander gekoppelt sind (Abb. 2).

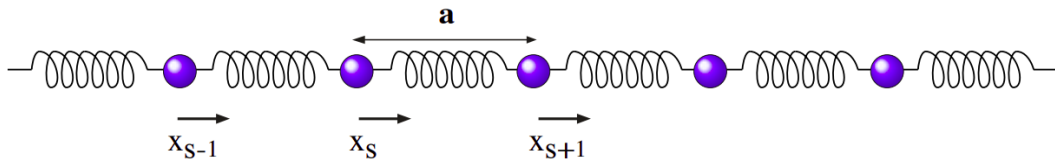


Abbildung 2: Eindimensionale, unendlich lange Kette, entnommen aus [3].

Näherungsweise werden die Kräfte nach dem Hooke'schen Gesetz als Federkräfte mit der Kopplungskonstanten C betrachtet. Weiterhin werden Wechselwirkungen, die über die der nächsten Nachbarn hinausgehen, vernachlässigt. Damit ergibt sich die Bewegungsgleichung des s -ten Atoms der linearen Kette

$$M\ddot{x}_s = C(x_{s+1} + x_{s-1} - 2x_s). \quad (12)$$

Um diese zu lösen, müssen die Eigenmoden des Systems bestimmt werden. Diese können als ebene Wellen geschrieben werden, die sich entlang der Kette ausbreiten. Daher wird

der folgende Ansatz verwendet:

$$x_s = X_0 e^{i(ksa - \omega t)} \quad (13)$$

Hier ist k die Wellenzahl, X_0 die Amplitude und ω die Kreisfrequenz, a bezeichnet den Abstand zwischen nächsten Nachbarn und sa die Ruhelage des Atoms mit Index s .

Offenbar ist dann

$$x_{s-1} = x_s e^{-ika} \quad x_{s+1} = x_s e^{ika}. \quad (14)$$

Durch Einsetzen von x_{s-1}, x_s, x_{s+1} in die Bewegungsgleichung (12) erhält man

$$-M\omega^2 x_s = C(e^{ika} + e^{-ika} - 2)x_s. \quad (15)$$

Division durch $-Mx_s$ und Ersetzen der Exponentialfunktion durch die trigonometrischen Funktionen liefert

$$\omega^2 = 2\frac{C}{M}(1 - \cos(ka)) = 4\frac{C}{M}\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right). \quad (16)$$

Daraus erhält man die Eigenfrequenz

$$\omega = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|. \quad (17)$$

Gleichung 17 wird auch als „Dispersionsrelation“ bezeichnet. Jedes Wertepaar (k, ω) charakterisiert eine Eigenmode der Gitterschwingung. Innerhalb der harmonischen Näherung sind diese Schwingungen voneinander unabhängig. In einem unendlichen Kristall sind diese Werte kontinuierlich. In einem endlichen Kristall gibt es $3N - 6$ diskrete Moden, wobei N die Anzahl der Einheitszellen des Kristalls darstellt. Elementare Anregungen der Gitterschwingungen eines Festkörpers werden auch als Phononen bezeichnet, die als bosonische Quasiteilchen verstanden werden können.

Im Modell der zweiatomigen, unendlich langen, linearen Kette lauten die Bewegungsgleichungen der s -ten Atome der Untergitter 1 und 2

$$M_1 \ddot{x}_{s,1} + C(2x_{s,1} - x_{s,2} - x_{s-1,2}) = 0, \quad (18)$$

$$M_2 \ddot{x}_{s,2} + C(2x_{s,2} - x_{s,1} - x_{s+1,1}) = 0. \quad (19)$$

Ein Ansatz ebener Wellen

$$x_{s,\alpha} = X_{0,\alpha} e^{i(ksa - \omega t)} \quad (20)$$

liefert das Gleichungssystem

$$\left(\frac{2C}{M_1} - \omega^2\right)x_1 - C\frac{1}{\sqrt{M_1M_2}}(1 + e^{-ika})x_2 = 0, \quad (21)$$

$$-C\frac{1}{\sqrt{M_1M_2}}(1 + e^{ika})x_1 + \left(\frac{2C}{M_2} - \omega^2\right)x_2 = 0. \quad (22)$$

Daraus ergibt sich die Dispersionsrelation im Modell der zweiatomigen, unendlich langen, linearen Kette

$$\omega^2 = C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \pm C\left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{4}{M_1M_2}\sin^2\left(\frac{k_P a}{2}\right)\right]^{1/2}. \quad (23)$$

Für optische Phononen nahe des Γ -Punktes ($k_P \approx 0$) reduziert sich die Gleichung zu

$$\omega^2 = 2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right). \quad (24)$$

3 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt. Das für die Messung benötigte monochromatische Licht wird von einem Laser bereitgestellt, wobei in diesem Versuch eine Wellenlänge von 514,5 nm verwendet wurde. Dieses wird mit Hilfe eines Strahlteilers und Mikroskopoptiken auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Das gestreute Licht wird durch einen Kantenfilter geleitet, durch den das intensivste, Rayleigh-gestreuete Licht herausgefiltert wird. Da, wie bereits in der Theorie erläutert, die Intensität des Rayleigh-gestreuten Lichtes (Raman shift = 0) um einen Faktor von ca. 10^6 größer ist als die des Raman-gestreuten Anteils, wäre dieser ohne den Kantenfilter nicht so deutlich erkennbar. Selbst wenn das Rayleigh-gestreuete Licht nicht direkt den CCD-Sensor treffen würde, so könnte dieses an vielen Stellen im experimentellen Aufbau gestreut werden und letztendlich dennoch die CCD treffen. Das verbleibende Raman-gestreuete Licht wird mittels einer Linse auf einen Spalt fokussiert und durch ein Gitter aufgespalten, da dadurch eine Auflösung der Wellenlängen ermöglicht wird, und letztendlich mit Hilfe eines CCD-Sensors detektiert.

4 Versuchsdurchführung und Auswertung

Vor der Durchführung des Versuches wurde das Raman-Mikroskop mit Hilfe einer Si-Probe kalibriert.

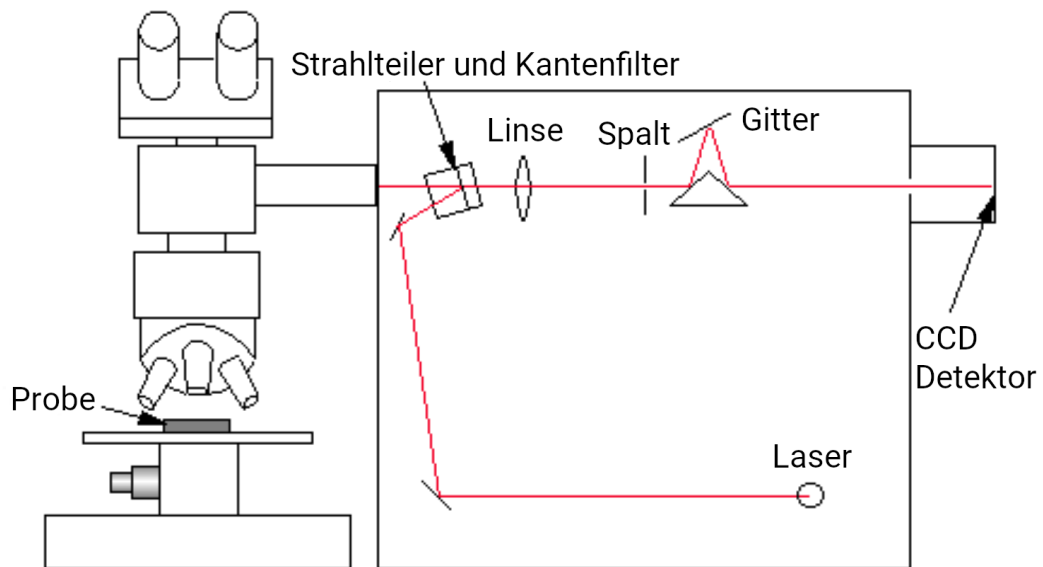


Abbildung 3: Schematischer Aufbau des Raman-Spektrometers, nach [4].

4.1 Bestimmung des Transmissionsbereichs

Zur Bestimmung des Transmissionsbereichs des im Raman-Mikroskop verwendeten Kantenfilters wurde der Laser auf einen Si-Einkristall fokussiert. Der Auflichtreflektor-Revolver wurde so eingestellt, dass sowohl das Weißlicht des Auflichtilluminators als auch der Laserstrahl auf die Probe gelenkt wurde. Der gemessene Transmissionsbereich ist in Abbildung 4 dargestellt.

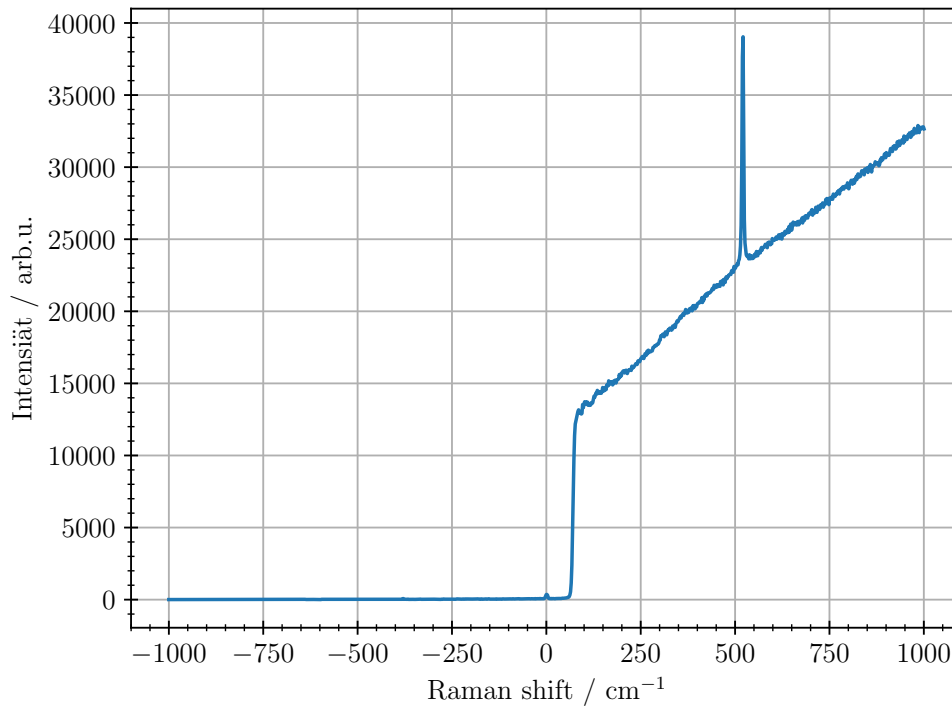


Abbildung 4: Gemessener Transmissionsbereich des Laserfilters.

Mit dem hier verwendeten Raman-Spektroskop können nur Stokes-Prozesse gemessen werden, da das Anti-Stokes-gestreute Licht einen Raman-Shift von $< 0 \text{ cm}^{-1}$ besitzt und somit durch den Kantenfilter herausgefiltert wird.

Aus der Messung folgte, dass ab einem Raman-Shift von $\geq 60 \text{ cm}^{-1}$ gestreutes Licht vollständig transmittiert wird. Wobei allerdings trotz der Filterung ein kleiner Teil des Rayleigh-gestreuten Lichtes gemessen wird. Folglich ist für die folgenden Messungen nur der Messbereich ab 60 cm^{-1} von Bedeutung.

4.2 Ramanspektren der IV-Halbleiter

Die Elemente der IV-Hauptgruppe Diamant (C), Germanium (Ge) und Silizium (Si) kristallisieren in der gleichen (fcc) Kristallstruktur. Es wurden Raman-Spektren von einem C-, Ge- und einem Si-Einkristall aufgenommen. Diese sind in Abbildungen 5, 6 und 7 dargestellt. Die Positionen der Raman-Peaks wurden mit Python bestimmt.

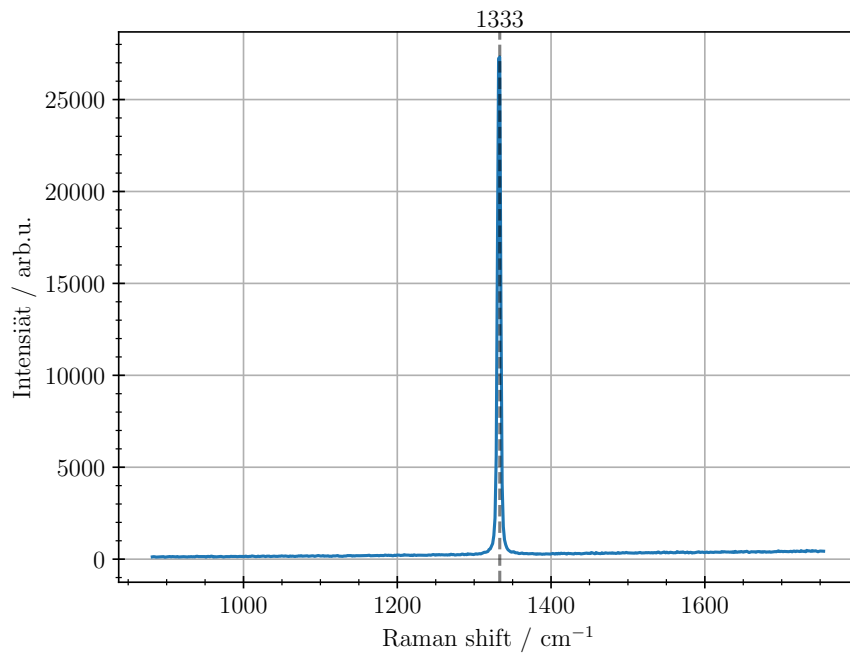


Abbildung 5: Gemessenes Ramanspektrum des C-Einkristalls.

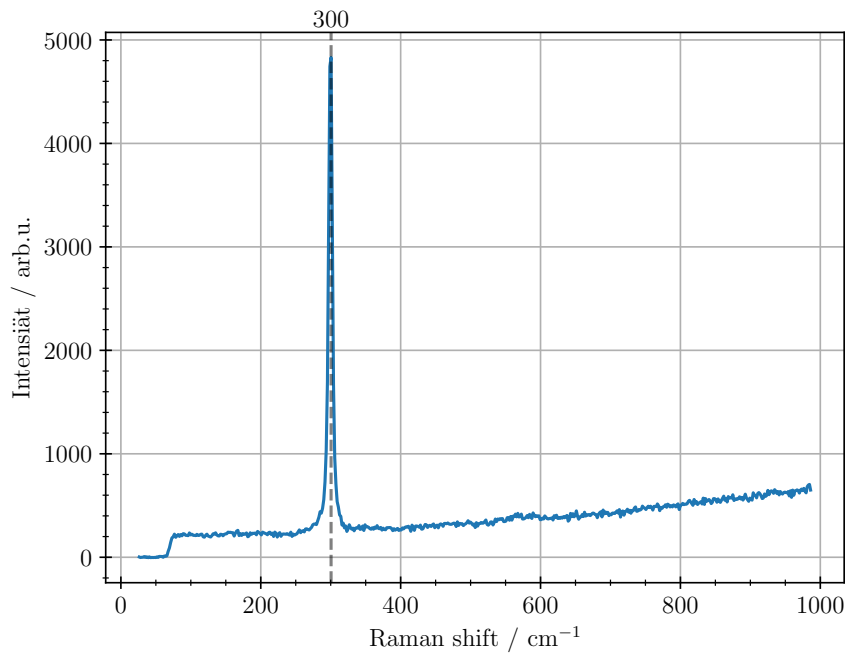


Abbildung 6: Gemessenes Ramanspektrum des Ge-Einkristalls.

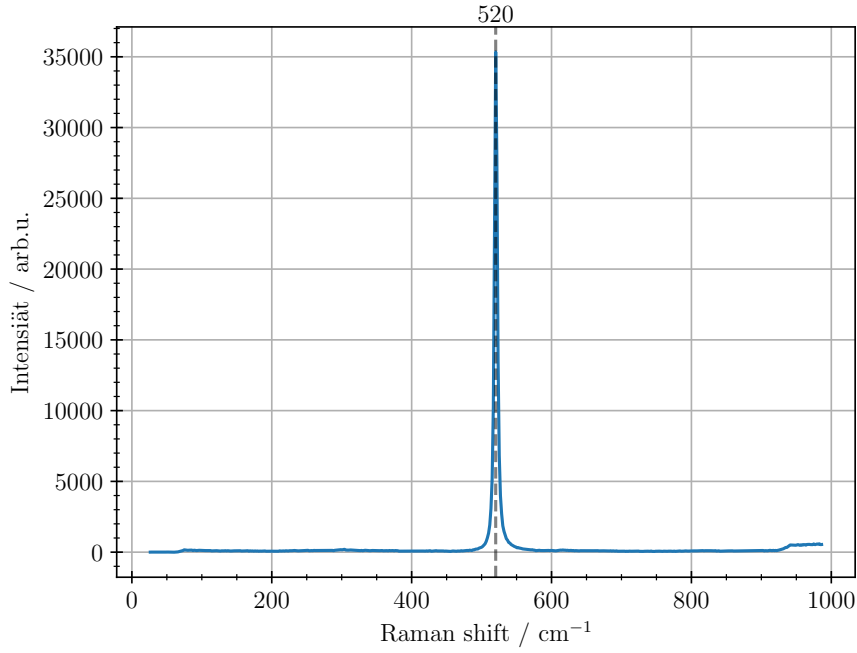


Abbildung 7: Gemessenes Ramanspektrum des Si-Einkristalls.

Die drei Halbleiter kristallisieren in einer Diamantstruktur. Die Diamantstruktur besteht aus einem kubisch-flächenzentrierten Gitter (fcc) und der Basis $\{(0,0,0), (1/4, 1/4, 1/4)\}$ [5].

Alle drei Materialien besitzen die gleiche Struktur mit einer zweiatomigen Basis. Daher erwartet man drei optische Zweige in der Dispersionsrelation. Ein-Phonon-Prozesse sind an den Stellen möglich, an denen die Dispersionsrelation der Photonen die der Phononen schneidet, also wenn Energie und Impulserhaltung erfüllt sind. Das heißt es werden, wie im Theorieteil beschrieben, gestreute Photonen mit den Wellenzahlen $k_s = k_i \mp k_p$ gemessen. Für die drei Materialien würde man je sechs optische Ein-Phonon-Prozesse erwarten. Drei Stokes-Prozesse, bei denen ein Phonon angeregt wird und ein gestreutes Photon mit Wellenzahl $k_s = k_i - k_p$ gemessen wird. Und drei Anti-Stokes-Prozesse, bei denen ein Phonon vernichtet und das gestreute Photon mit der Wellenzahl $k_s = k_i + k_p$ gemessen wird.

Experimentell wurde nur ein Ein-Phonon-Prozess (Stokes-Prozess) beobachtet, da die drei optischen Zweige aufgrund der Kristallsymmetrie im Γ -Punkt entartet sind und aufgrund der geringen Impulse der einfallenden Photonen Ein-Phonon-Prozesse auch nur nahe des Γ -Punktes stattfinden können. Anti-Stokes-Prozesse führen zu einem negativen Raman-Shift der gestreuten Photonen weshalb diese durch den Kantenfilter herausgefiltert und nicht beobachtet werden. Das führt dazu, dass jeweils nur ein Raman-Peak 1. Ordnung in den gemessenen Spektren beobachtet wird.

Tabelle 1: Experimentell bestimmte Positionen der Raman-Peaks 1. Ordnung.

	(C)	(Ge)	(Si)
Raman shift / cm^{-1}	1333,29	300,53	520,17

Tabelle 2: Theoretisch erwartete Positionen der Raman-Peaks 1. Ordnung.

	(C)	(Ge)	(Si)
Effektive Federkonstante / N m^{-1}	129,33	38,67	48,50
Atomare Masse / u	12,01	72,64	28,09
Raman shift / cm^{-1}	855,03	190,11	342,37

Die experimentell gemessenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Aus der Theorie erwartet man nach Gleichung 24 den Zusammenhang

$$\omega^2 = \frac{4C}{M} \quad (25)$$

bzw. mit $\omega = 2\pi c\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{c\pi} \sqrt{\frac{C}{M}} \quad (26)$$

Die Literaturwerte der effektiven Federkonstanten der Materialien sind entnommen aus [6]. Hierbei wurde angenommen, dass es sich um reine Streckschwingungen handelt. Die sich daraus ergebenden theoretischen Werte der Raman-Peaks 1. Ordnung sind in Tabelle 2 zu sehen.

Die großen Abweichungen der experimentell gemessenen Werte, von den theoretisch berechneten, zeigen die Grenzen des Modells auf. Das Modell der linearen Kette ist zwar in der Lage die Proportionalität $\omega^2 \propto \frac{C}{M}$ vorauszusagen, dennoch lassen sich damit nicht die genauen Positionen der Raman-Peaks 1. Ordnung vorhersagen. Die Näherung über eine effektive Federkonstante vernachlässigt die stark anisotropen Eigenschaften der Festkörper. Diese sind jedoch maßgeblich für die Aufspaltung der Energien verschiedener Schwingungsmoden im Festkörper und können somit auch bei einer Bestimmung der genauen Positionen der Raman-Peaks nicht vernachlässigt werden. Weiterhin spielen vermutlich auch die effektiven Federkonstanten der Biegeschwingungen eine Rolle. Dass wir diese in unserem Modell nicht berücksichtigt haben, könnte ebenfalls zur Abweichung zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen beitragen.

4.3 Zwei-Phononen-Prozesse im Ge-Einkristall

Zusätzlich zum Übersichtsspektrum wurden genauere Messungen im Bereich der Zwei-Phononen-Prozesse ober- und unterhalb des Ein-Phonon-Signals aufgenommen. Das ge-

gemessene Spektrum ist in Abbildung 8 und ein Detailausschnitt in Abbildung 9 dargestellt.

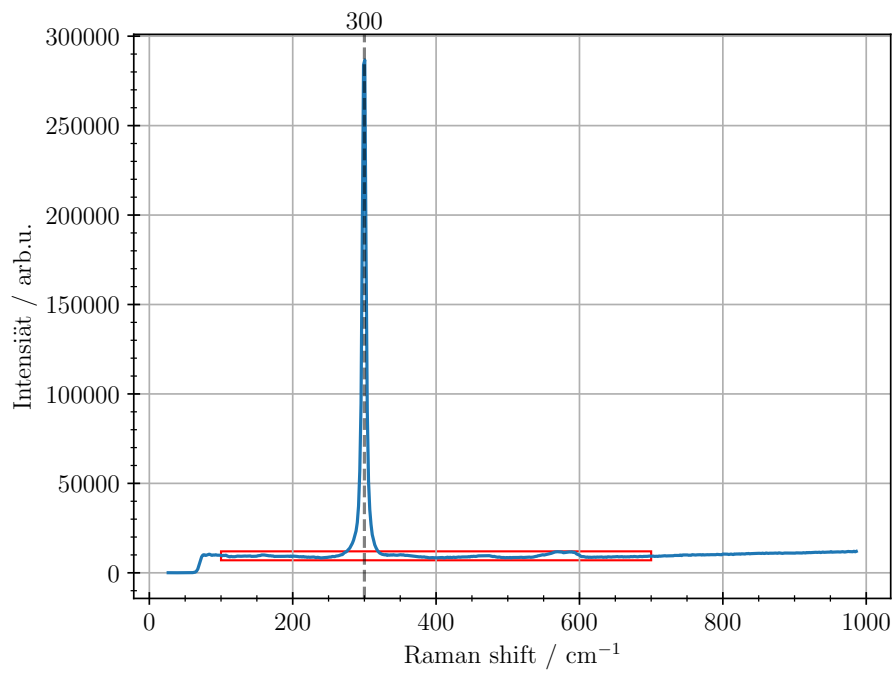


Abbildung 8: Genauer gemessenes Ramanspektrum des Ge-Einkristalls (Detailausschnitt rot markiert).

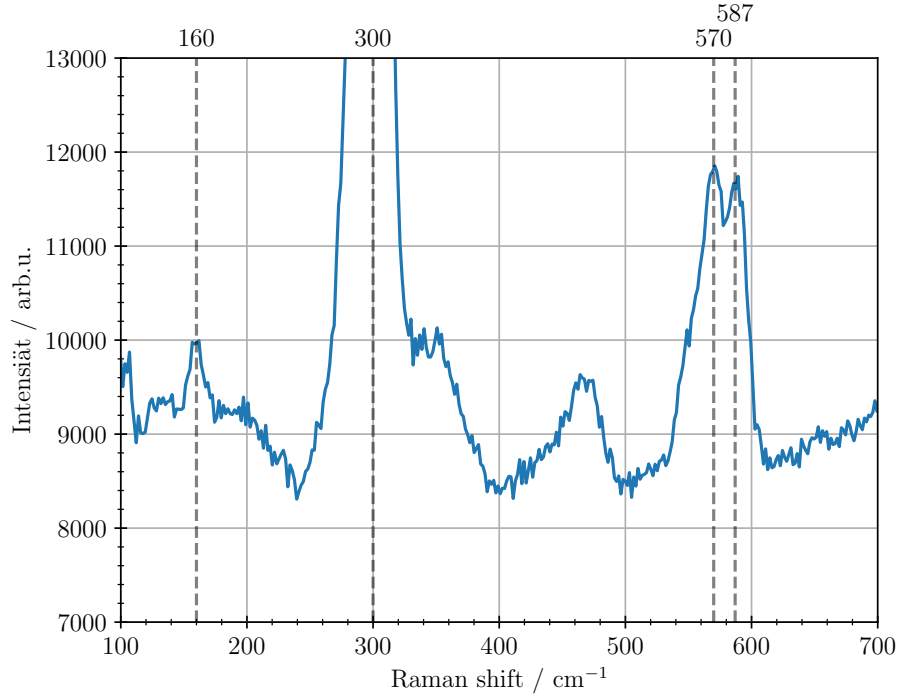


Abbildung 9: Detailausschnitt des Ramanspektrums des Ge-Einkristalls.

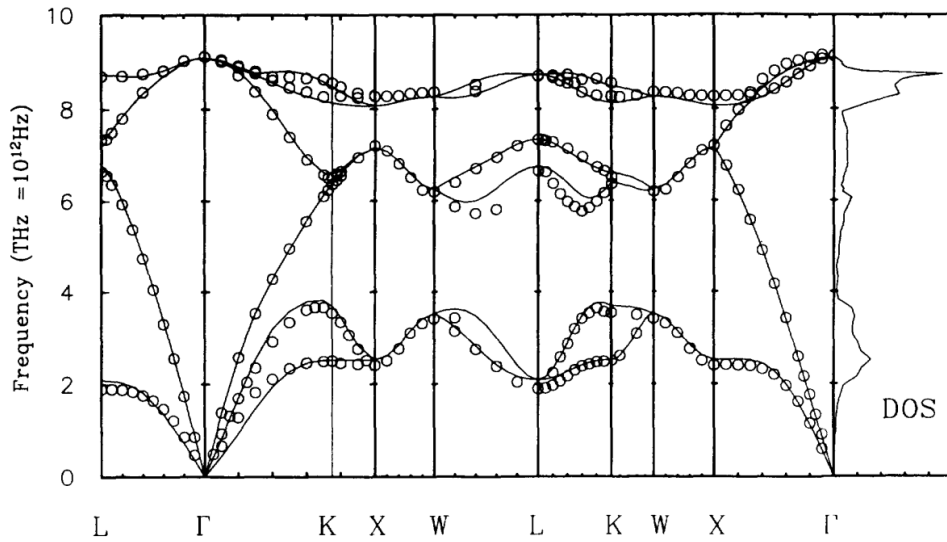


Abbildung 10: Phononen Dispersionsrelation und Zustandsdichte für Germanium, entnommen aus [7].

Mit Hilfe der Dispersionsrelation von Germanium (Abb. 10) lassen sich die gemessenen Moden entsprechenden Ein- und Zwei-Phononen-Prozessen zuordnen, diese Zuordnung ist in Tabelle 3 zusammengefasst. Der Vergleich mit Quelle [7], in der die Äste

der Dispersionsrelation entsprechenden Moden zugeordnet wurden, zeigt: Die bei einem Raman-Shift von 160 cm^{-1} gemessene Mode, ist vermutlich eine transversal, akustische, da die abgebildete Zustandsdichte dort besonders groß ist. Bei dieser Mode werden zwei Phononen mit entgegengesetztem Impuls erzeugt werden. Die Mode bei 300 cm^{-1} entspricht der Erzeugung eines optischen Phonons am Γ -Punkt, auch hier weist die abgebildete Zustandsdichte ein Maximum auf, wobei jedoch aufgrund der Entartung keine Unterscheidung zwischen longitudinaler und transversaler Schwingung möglich ist. Die Moden bei 570 cm^{-1} und 587 cm^{-1} könnten den Anregung zweier Phononen nahe des Γ -Punktes entsprechen, wobei hier aufgrund der Entartung ebenfalls keine eindeutige Zuordnung in transversaler und longitudinaler Moden möglich ist.

Tabelle 3: Experimentell bestimmte Positionen der Raman-Peaks und Zuordnung der entsprechenden Phonon-Moden.

Mode	Ordnung	Frequenz	
(TA)	2	160 cm^{-1}	4,8 THz
$\Gamma(\text{LO/TO})$	1	300 cm^{-1}	9 THz
$\Gamma(\text{LO/TO})$	2	570 cm^{-1}	17,1 THz
$\Gamma(\text{LO/TO})$	2	587 cm^{-1}	17,6 THz

4.4 Raman-Spektren der III-V-Halbleiter

Die III-V Halbleiter Galliumphosphid (GaP), Galliumnitrid (GaN) und Galliumarsenid (GaAs) kristallisieren in einer ähnlichen Struktur wie die Elemente der IV-Hauptgruppe. GaP und GaAs kristallisieren wie die Elemente der IV-Hauptgruppe in kubischer Zinkblendenstruktur. Für gewöhnlich kristallisiert GaN in hexagonaler Wurtzitstruktur (α -GaN), in diesem Versuch wurde allerdings eine GaN-Probe verwendet, die ebenfalls eine kubische Zinkblendenstruktur besaß (β -GaN). Es wurden Raman-Spektren des GaP-, GaN- und GaAs-Kristalls aufgenommen, diese sind in Abbildungen 11,12 und 13 dargestellt.

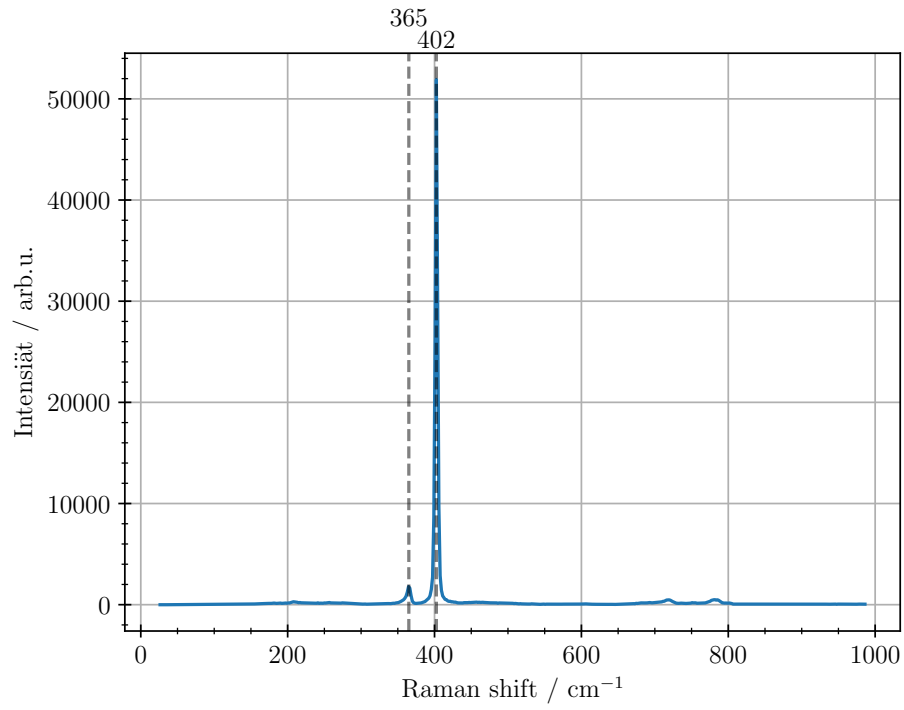


Abbildung 11: Gemessenes Ramanspektrum des GaP-Kristalls.

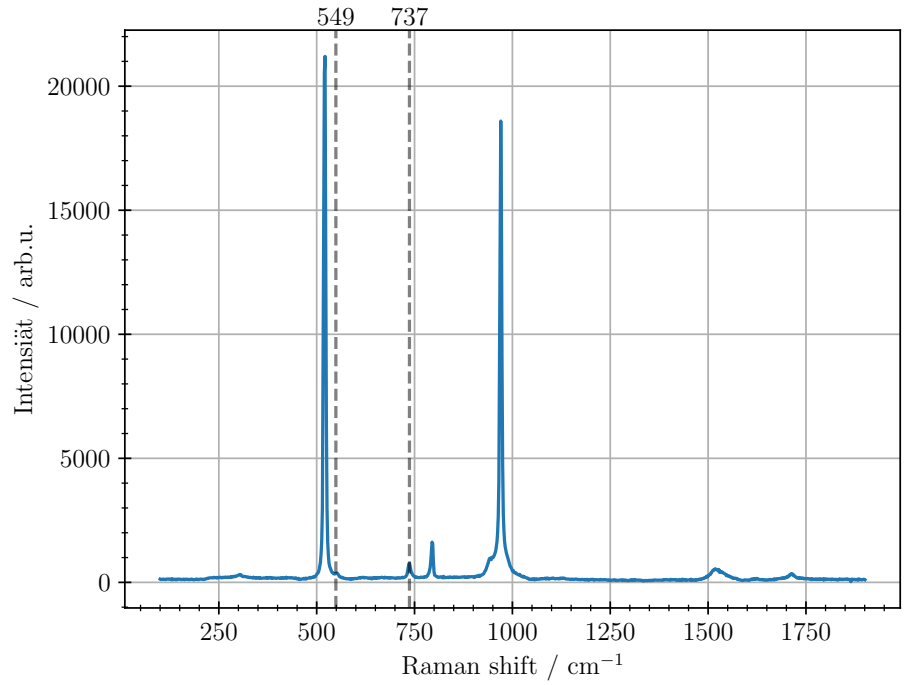


Abbildung 12: Gemessenes Ramanspektrum des GaN-Kristalls.

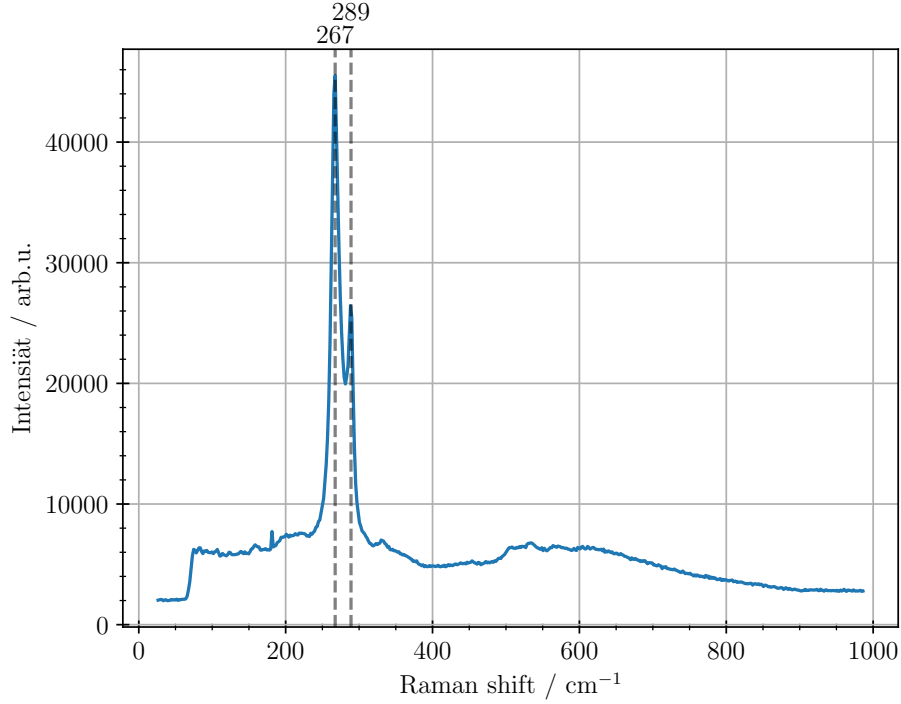


Abbildung 13: Gemessenes Ramanspektrum des GaAs-Kristalls.

Wie auch bei den Elementen der IV-Hauptgruppe erwartet man aufgrund der zweiatomigen Basis drei Stokes-Prozesse, wobei experimentell nur zwei beobachtet wurden. Aus diesen wurden jeweils die Federkonstanten berechnet.

Im Gegensatz zu den Elementen der IV-Hauptgruppe beobachtet man hier selbst nahe des Γ -Punktes eine Aufspaltung der TO- und LO- Moden. Das transversale optische Phonon ist stark mit dem einfallenden Photon gekoppelt und bildet ein *Polariton*, welches eine andere Dispersionsrelation besitzt. Da Licht eine transversale Welle ist, wechselwirkt es mit den transversalen, optischen (TO-) Phononen, jedoch nicht mit den longitudinalen (LO), was zu der beobachteten Aufspaltung führt [8].

Mit Gleichung 24 folgt für die Federkonstante

$$C = \frac{\omega^2 \mu}{2} \quad \text{mit der reduzierten Masse } \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (27)$$

Bzw. mit $\omega = 2\pi c\tilde{\nu}$

$$C = 2c^2 \pi^2 \tilde{\nu}^2 \mu. \quad (28)$$

Die Masse eines Gallium-Atoms beträgt etwa $M_1 = 69,723$ u. Mit den Massen von Phosphor (P) $M_2 = 30,974$ u, Stickstoff (N) $M_2 = 14,007$ u sowie Arsen $M_2 = 74,921$ u lassen die die entsprechenden reduzierten Massen μ und daraus mit den gemessenen

Positionen der Raman-Peaks die Federkonstanten C bestimmen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Experimentell bestimmte Federkonstanten der Materialien GaP, GaN und GaAs.

Kristall	Reduzierte Masse μ	Gemessener Raman shift $\tilde{\nu}$	Federkonstante C
GaP	21,447 u	365 cm^{-1}	84,17 N m^{-1}
		402 cm^{-1}	102,10 N m^{-1}
GaN	11,664 u	549 cm^{-1}	190,43 N m^{-1}
		737 cm^{-1}	343,18 N m^{-1}
GaAs	63,114 u	267 cm^{-1}	45,04 N m^{-1}
		289 cm^{-1}	52,77 N m^{-1}

4.5 Orientierungsbestimmung einer Zinkoxid (ZnO)-Probe

Das Halbleitermaterial Zinkoxid (ZnO) kann in drei verschiedenen Anordnungen kristallisieren: kubische Zinkblendenstruktur, kubische Kochsalzstruktur und hexagonale Wurtzitstruktur. Letztere besitzt bei Normalbedingungen (Raumtemperatur und Umgebungsdruck) die größte Stabilität. Die Kristallstruktur der Proben, die vorlagen, waren hexagonal. Die Schichtoberfläche stand entweder senkrecht zur c-Achse (c-plane) oder senkrecht zur a-Achse (a-plane). Je nach Probenorientierung sind nur bestimmte Raman-Moden auf Grund der Kristallsymmetrie erlaubt. Die Aufgabe ist es herauszufinden, wie die Proben orientiert waren.

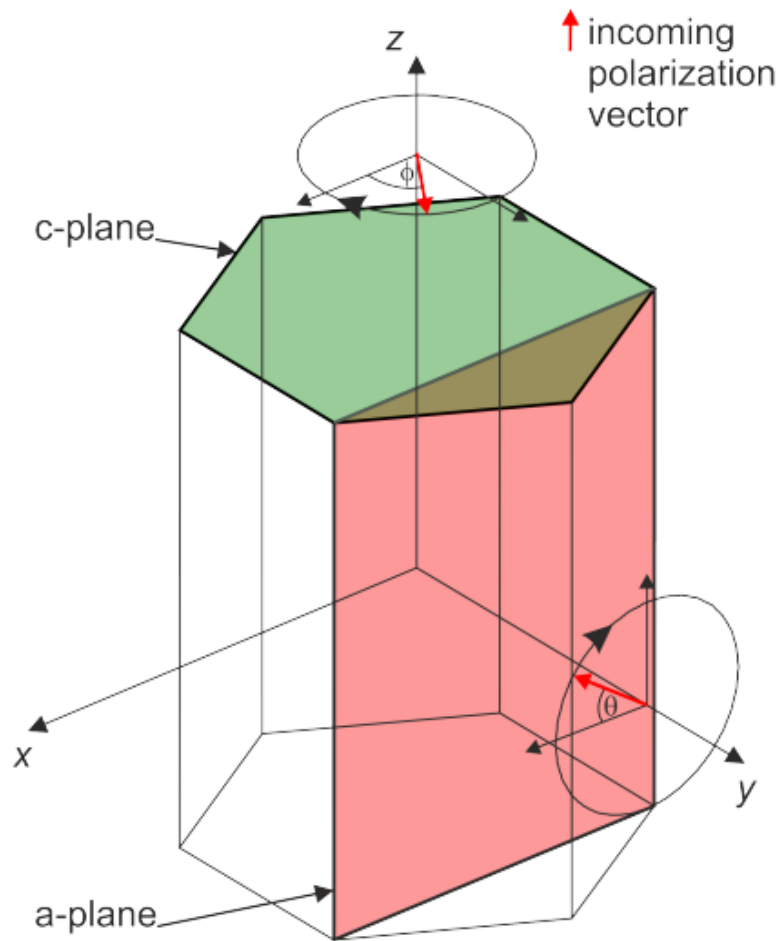


Abbildung 14: Schematische Darstellung der hexagonalen Kristallstruktur. Die rote Fläche stellt die a-plane dar, welche senkrecht auf der a-Achse steht, das grüne Hexagon beschreibt die c-plane, welche senkrecht auf der optischen Achse steht. Rote Pfeile beschreiben die einfallenden Polarizationsvektoren und Kreise deren Rotation. Entnommen aus [9].

Dazu wurde ein Polarisationsfilter in den Strahlengang des reflektierten Lichtes eingebaut. Der Polarisationsfilter dient dazu, nur Strahlung zu detektieren, deren Polarisation parallel zur einfallenden polarisierten Strahlung des Anregungslasers polarisiert ist. Durch Rotation der Probe kann dann eine Winkelabhängigkeit der Intensität der reflektierten Strahlung festgestellt werden. Es wurden eine Reihe von Raman-Spektren aufgenommen, wobei die Probe in der Probenebene zwischen jeder Messung um ca. 30° rotiert wurde. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildungen 15 und 16 dargestellt.

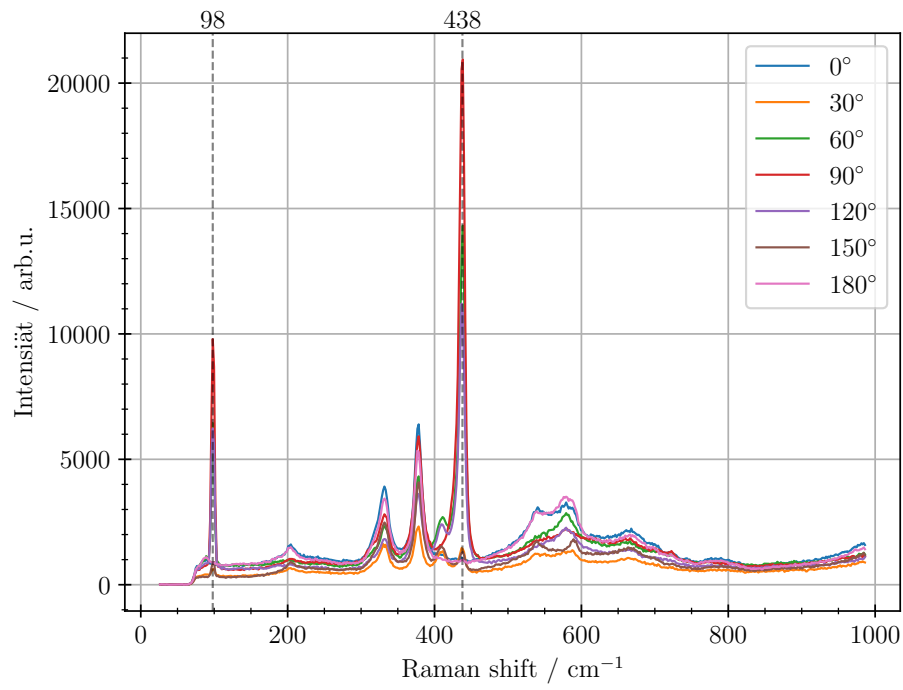


Abbildung 15: Gemessene Ramanspektren der ersten Probe (ZnO-1).

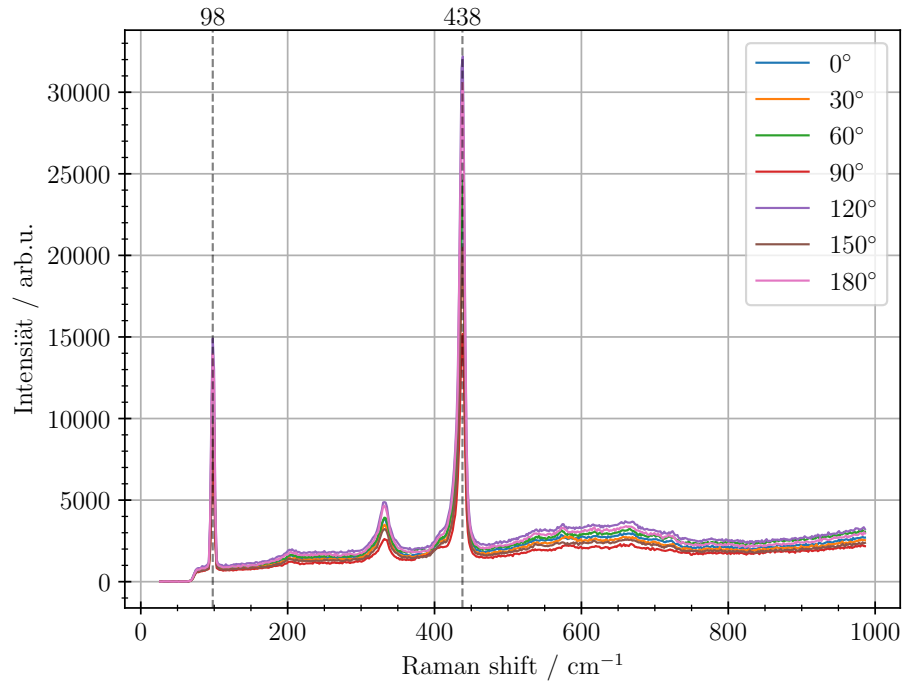


Abbildung 16: Gemessene Ramanspektren der zweiten Probe (ZnO-2).

Die Intensitäten der beiden höchsten Raman-Peaks (98 cm^{-1} und 438 cm^{-1}) wurden Vermessen und sind in Abhängigkeit des Winkels der Proben in den Tabellen 5 und 6 dargestellt. Weiterhin sind diese graphisch in Abbildung 17 dargestellt. Der beobachtete Raman-Peak bei 98 cm^{-1} entspricht der E_2^{low} - und der 438 cm^{-1} Peak der E_2^{high} -Mode [9].

Tabelle 5: Ramanintensitäten der ZnO-1 Probe.

Winkel		0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
Intensität	E_2^{low}	859	632	6450	9795	6227	903	897
/ a.u.	E_2^{high}	1096	1436	14317	20942	11211	1311	1003

Tabelle 6: Ramanintensitäten der ZnO-2 Probe.

Winkel		0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
Intensität	E_2^{low}	12122	9089	12404	7420	14907	9762	13950
/ a.u.	E_2^{high}	24510	20099	24581	15194	32195	20473	30575

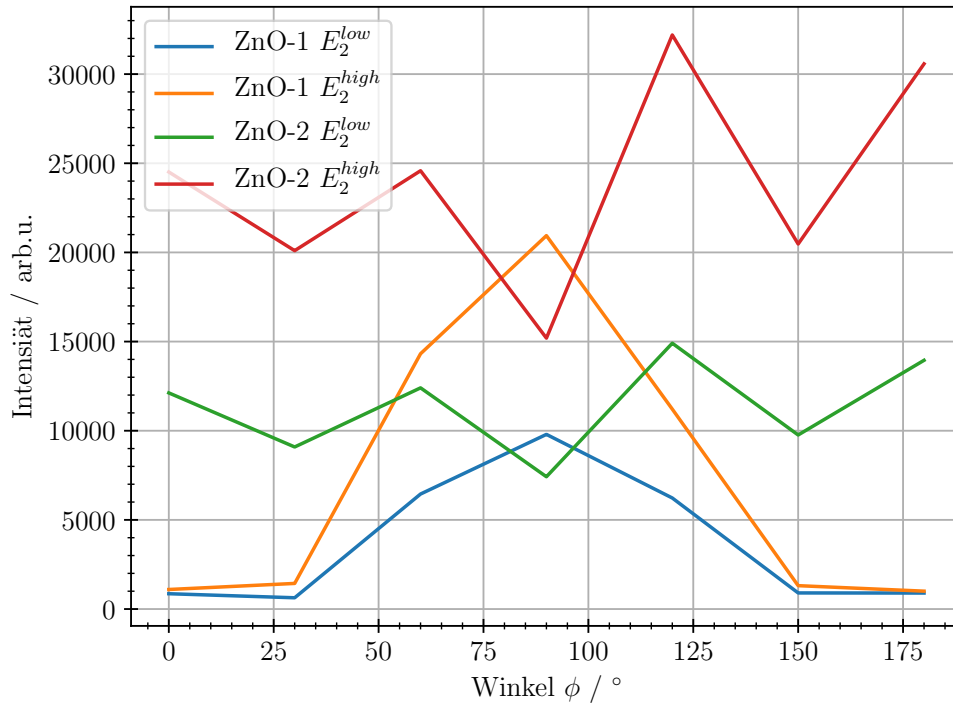


Abbildung 17: Gemessene Winkelabhängigkeit der Intensitäten der Ramanpeaks der ZnO-Proben.

Der Raman-Tensor, mit dem sich die entsprechenden Streuwirkungsgrade beschreiben lassen, ist

$$\mathfrak{R}[E_2] = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (29)$$

Die Intensität des Raman gestreuten Lichts folgt der Relation

$$I_s \propto |\mathbf{e}_i^\top \cdot \mathfrak{R} \cdot \mathbf{e}_s|^2, \quad (30)$$

wobei \mathfrak{R} der Raman-Tensor, \mathbf{e}_i die Polarisation des einfallenden und \mathbf{e}_s die Polarisation des gestreuten Lichtes sind [10].

Licht, das parallel zur c-Achse (c-plane Oberfläche) einfällt bzw. gestreut wird, lässt sich durch den Polarisationsvektor

$$\mathbf{e}_{i,c} = \mathbf{e}_{s,c} = \begin{pmatrix} \cos(\phi) \\ \sin(\phi) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (31)$$

und parallel zur a-Achse (a-plane Oberfläche) einfallendes bzw. gestreutes Licht durch den Polarisationsvektor

$$\mathbf{e}_{i,a} = \mathbf{e}_{s,a} = \begin{pmatrix} \cos(\phi) \\ 0 \\ \sin(\phi) \end{pmatrix} \quad (32)$$

beschreiben.

Mit Gleichung 30 lassen sich nun die zu erwartenden Raman-Intensitäten berechnen. Für das parallel zur c-Achse einfallende Licht findet man so den Zusammenhang

$$I_{s,c} \propto \left| \begin{pmatrix} \cos(\phi) \\ \sin(\phi) \\ 0 \end{pmatrix}^\top \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\phi) \\ \sin(\phi) \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 + \left| \begin{pmatrix} \cos(\phi) \\ \sin(\phi) \\ 0 \end{pmatrix}^\top \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\phi) \\ \sin(\phi) \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |d|^2 \quad (33)$$

und für parallel zur a-achse einfallendes Licht

$$I_{s,a} \propto \left| \begin{pmatrix} \cos(\phi) \\ 0 \\ \sin(\phi) \end{pmatrix}^\top \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\phi) \\ 0 \\ \sin(\phi) \end{pmatrix} \right|^2 + \left| \begin{pmatrix} \cos(\phi) \\ 0 \\ \sin(\phi) \end{pmatrix}^\top \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\phi) \\ 0 \\ \sin(\phi) \end{pmatrix} \right|^2 = |d|^2 \cos^4(\phi). \quad (34)$$

Man erkennt in Abbildung 17, dass bei Probe 1 eine deutliche Winkelabhängigkeit der Intensität vorliegt, die bei 90° ein Maximum aufweist. Bei Probe 2 ist die Intensität, bis auf kleinere Schwankungen konstant.

Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei Probe 1 um die a-plane Oberfläche handelt, deren Raman-Intensität bei den vermessenen Moden eine $\cos^4(\phi)$ Abhängigkeit aufweist. Bei Probe 2 lässt die beobachtete Winkelunabhängigkeit darauf schließen, dass es sich vermutlich um die c-plane Oberfläche, handelt.

5 Zusammenfassung

Mit Hilfe der auf dem Raman-Effekt beruhenden Raman-Spektroskopie lassen sich vielfältige Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern, die von Gitterschwingungen (Phononen) herrühren, untersuchen. In diesem Versuch wurden mittels aufgenommener Raman-Spektren erfolgreich Phononen-Moden der Gruppe IV Halbleiter Diamant, Germanium und Silizium untersucht, Federkonstanten der III-V Halbleiter GaP, GaN und GaAs, im Rahmen des Modells der linearen Kette, bestimmt, sowie auf die Orientierung zweier Zinkoxid-Proben, durch Vermessen der Winkelabhängigkeit der Raman-Intensitäten, geschlossen.

Literatur

- [1] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch, 2008.
- [2] H. Tornatzky. *Anleitung zum Versuch „Raman-Spektroskopie an Halbleitern“ des Fortgeschrittenenpraktikums*. 2015.
- [3] URL: https://qnap.e3.physik.tu-dortmund.de/suter/Vorlesung/Festkoerperphysik_WS12/4_Phononen.pdf.
- [4] URL: <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/stuthesis/chapter2.htm>.
- [5] R. Gross und A. Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012.
- [6] Jeffrey Y. Tsao. „Chapter 4 - Ordering and Clustering“. In: *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*. Hrsg. von Jeffrey Y. Tsao. San Diego: Academic Press, 1993, S. 93–150. ISBN: 978-0-08-057135-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-057135-5.50012-2>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080571355500122>.
- [7] Siqing Wei und M. Y. Chou. „Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations“. In: *Phys. Rev. B* 50 (4 Juli 1994), S. 2221–2226. DOI: [10.1103/PhysRevB.50.2221](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.2221). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.2221>.
- [8] C. H. Henry und J. J. Hopfield. „Raman Scattering by Polaritons“. In: *Phys. Rev. Lett.* 15 (25 Dez. 1965), S. 964–966. DOI: [10.1103/PhysRevLett.15.964](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.15.964). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.15.964>.
- [9] T. Sander u. a. „Raman tensor elements of wurtzite ZnO“. In: *Phys. Rev. B* 85 (16 Apr. 2012), S. 165208. DOI: [10.1103/PhysRevB.85.165208](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.165208). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.165208>.
- [10] G. Turell. *Raman Sampling*. Springer-Verlag, 1989.