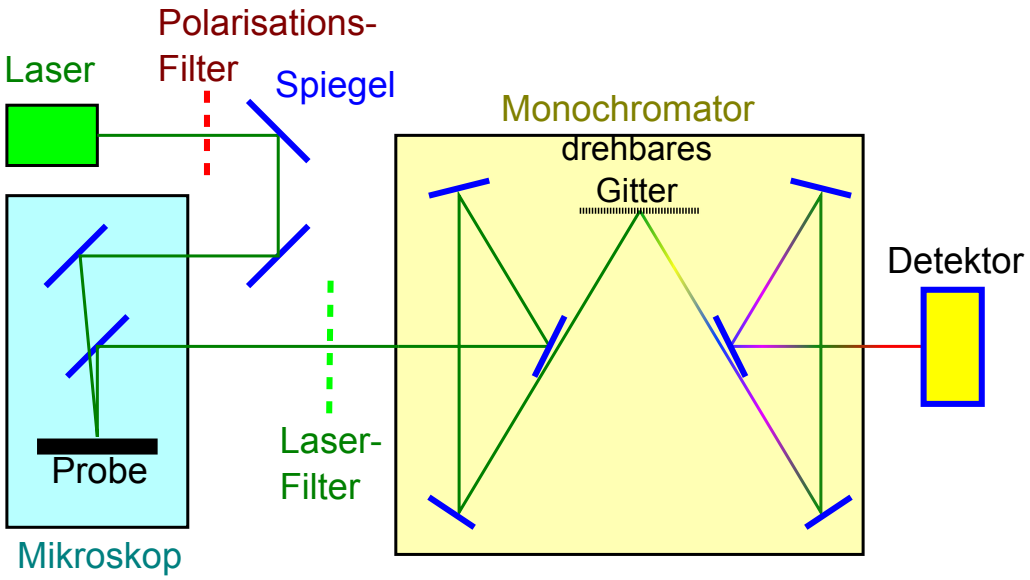
Raman-Spektroskopie

Dennis Getzkow & Julian Bergmann

27. November 2011



Inhaltsverzeichnis

1 Theoretische Grundlagen **1**

1.1 Einleitung 1
1.2 Über Raman-Spektroskopie 1
1.3 Die lineare, unendlich lange Kette 2
1.4 Der Aufbau des Kristalls 5
1.5 Raman-Effekt: klassisch und quantenmechanisch 6
1.6 Versuchsaufbau 9

2 Auswertung **11**

2.1 Transmissionsbereich des Laserfilters 11
2.2 Untersuchung eines Ge-Einkristall 12
2.3 Untersuchung von Ge,Si und C in Bezug auf die unendlich lange, lineare Kette . . . 15
2.4 Untersuchung von GaN 18
2.5 Untersuchung der Schichtoberfläche von ZnO 21

3 Literatur-Verzeichnis **25**

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Einleitung

Schon lange ist es ein großes Interesse der Physik, interne Materialstrukturen besser kennen zu lernen, um bessere Voraussagen über technische und chemische Eigenschaften treffen zu können.

Hierzu wurden viele Verfahren innerhalb der Physik entwickelt, darunter auch die verschiedenen Spektroskopien. Spektroskopie (lat. spectare: betrachten, anschauen; gr. skopein: schauen) ist dabei die Analyse einer emittierten Strahlung mittels Zuordnung zugehöriger Energien.

Darunter fällt auch die hier behandelte Raman-Spektroskopie, mit deren Hilfe man die Gitterschwingungen innerhalb eines Kristalls oder einer Flüssigkeit untersuchen kann, um deren inneren Aufbau besser verstehen zu können.

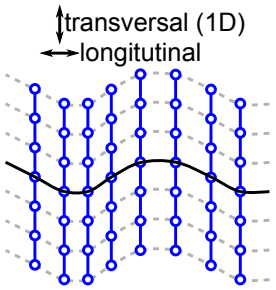
1.2 Über Raman-Spektroskopie

Der eigentliche Raman-Effekt wurde bereits 1923 von Adolf Smekal vorausgesagt, jedoch erst 1928 von Chandrasekhara Venkata Raman nachgewiesen, wofür dieser auch einen Nobelpreis verliehen bekam.

Dabei beruht der Effekt auf der Beobachtung, dass es bei der Einstrahlung von Licht auf gewisse Gase, Flüssigkeiten oder Kristalle zu einer Streuung des Lichts kommt, sodass nicht nur direkt reflektiertes Licht gleicher Energie wie die des eingestrahlten beobachtet werden kann, sondern auch signifikant höhere Intensitäten anderer Energie.

Dieses Kapitel wird sich zunächst mit den theoretischen Grundlagen hinter dieser Beobachtung beschäftigen, während der Versuchsdurchführungsteil vorwiegend auf die direkte Anwendung und deren Erkenntnisse der Ramanspektroskopie auf Kristalle eingeht.

1.3 Die lineare, unendlich lange Kette



Um überhaupt Erkenntnisse über die Gitterschwingungen innerhalb der Proben begreifen zu können, brauchen wir zunächst ein Modell der Schwingungen.

Da Kristalle abgesehen von kleineren Defekten eine gute Gitterstruktur besitzen, lässt sich die Schwingung der Ebenen parallel und senkrecht zu einer Reihe von linear angeordneten Atomen abbilden, die in diesem Fall in die 3 Raumrichtungen (2 Richtungen transversal, 1 longitudinal) schwingen können.

Diese Grundidee der Umsetzung lässt sich nun in ein mathematisches Modell fassen: die lineare, unendlich lange Kette.

Wir betrachten nun eine unendlich lange Kette von Massen, die über Federn mit ihren nächsten Nachbarn gekoppelt sind.
Dabei nähern wir zur leichteren Handhabung, dass eine Masse nur mit Ihren beiden nächsten Nachbarn wechselwirkt.
Mit dem Stoke'schen Gesetz folgt daraus für die Kraftgleichung gleicher Massen m und Federkonstanten D:

$$m\ddot{x}_n = -D(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

Hierraus lässt sich nun leicht mit dem Ansatz $x_n(t) = x_0 e^{i(kna-wt)}$ die Dispersionsrelation ermitteln:

$$-mw^2 x_0 e^{i(kna-wt)} = -D(x_0 e^{i(k(n+1)a-wt)} + x_0 e^{i(k(n-1)a-wt)} - 2x_0 e^{i(kna-wt)})$$

$$\Rightarrow -mw^2 = -D(e^{ika} + e^{-ika} - 2) \quad \Rightarrow w = \sqrt{\frac{2D}{m}(1 - \cos(ka))}$$

Überträgt man dieses Ergebnis in die reale Welt, so stellt D die Potentiale der Atome aufeinander, m die Masse der Atome, a den Abstand und k den Wellenvektor dar. Daher entspricht unser Ergebnis der Näherung der Schwingung einer einatomigen Basis.

Die einatomige Basis ist zwar der einfachste Fall, allerdings nicht der interessanteste:

Weiter verbreitet ist die zweiatomige Basis, bei der wir zwischen verschiedenen Massen unterscheiden müssen:

$$\left| \begin{array}{l} m_1\ddot{x}_n = -D(y_{n-1} + y_n - 2x_n) \\ m_2\ddot{y}_n = -D(x_n + x_{n+1} - 2y_n) \end{array} \right|$$

Was sich über die Matrixdarstellung (und dem gleichen Ansatz wie oben) lösen lässt:

$$\begin{pmatrix} w^2 - 2\frac{D}{m_1} & \frac{D}{m_1}(1 + e^{-ika}) \\ \frac{D}{m_2}(1 + e^{ika}) & w^2 - 2\frac{D}{m_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = 0$$

Dies ist durch das 0-Setzen der Determinante der Koeffizientenmatrix zu lösen:

$$\begin{aligned} 0 &= (w^2 - 2\frac{D}{m_1})(w^2 - 2\frac{D}{m_2}) - \frac{D}{m_2}(1 + e^{ika}) \cdot \frac{D}{m_1}(1 + e^{-ika}) \\ &= w^4 - 2w^2 D(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}) + 4\frac{D^2}{m_1 m_2} - \frac{D^2}{m_1 m_2}(1 + e^{ika} + e^{-ika} + 1) \\ &= w^4 - 2w^2 D\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} + \frac{D^2}{m_1 m_2}(2 - 2\cos(ka)) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow w_\pm^2 = D\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \pm \sqrt{D^2\left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}\right)^2 - \frac{D^2}{m_1 m_2}(2 - 2\cos(ka))}$$

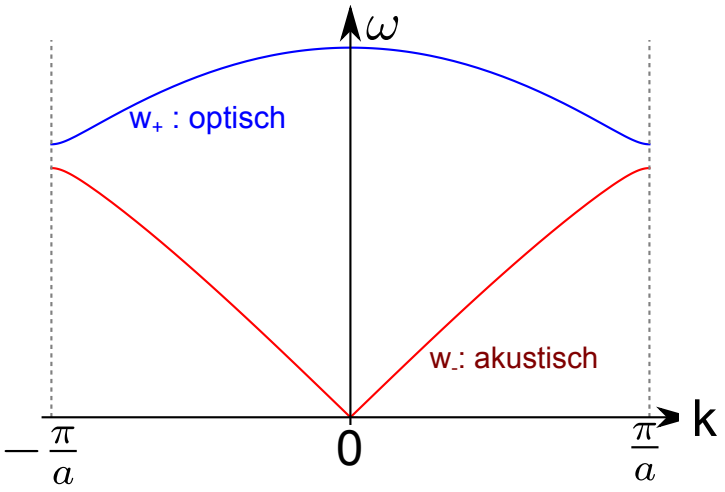


Abbildung 1: Dispersionsrelation im Falle der zweiatomigen Basis

Hieraus ergibt sich eine Aufspaltung der Dispersionsrelation in den akustischen Zweig w_-, der im Grenzfall $m_1 = m_2$ identisch mit der einatomigen Schwingung ist, und den

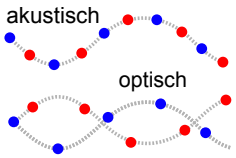
optischen Zweig w_+.

Betrachtet man hingegen zweiatomige Basen, in denen die Massen identisch sind, jedoch die Federkonstanten unterschiedlich (wie etwa in Diamant), ergibt sich die Dispersionsrelation analog:

$$\left| \begin{array}{l} m\ddot{x}_n = -D_1(y_{n-1} + y_n) + 2D_2 x_n \\ m\ddot{y}_n = -D_1(x_n + x_{n+1}) + 2D_2 y_n \end{array} \right|$$

$$\begin{pmatrix} w^2 - 2\frac{D_2}{m} & \frac{D_1}{m}(1 + e^{-ika}) \\ \frac{D_2}{m}(1 + e^{ika}) & w^2 - 2\frac{D_1}{m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow w_\pm^2 = \frac{D_1 + D_2}{m} \pm \frac{1}{m}\sqrt{D_1^2 + D_2^2 + 2D_1 D_2 \cos(ka)}$$



Der Name der Schwingungs-Moden kommt dabei aus dem Schallwellencharakter der akustischen Schwingung bzw. der Möglichkeit der optischen Schwingung mit Licht wechselzuwirken. Auf den Festkörper umgesetzt, bezeichnet der akustische Zweig den Fall, dass alle Atome miteinander schwingen, während bei mehratomigen Basen im optischen Fall lediglich Atome gleichen Indices miteinander schwingen, benachbarte Atome jedoch gegeneinander.

Betrachten wir nun die Dispersionsrelation, so fällt auf, dass der akustische Zweig bei k=0 den Wert w=0 annimmt, während er bei $k = \frac{\pi}{a}$ dem Wert $\sqrt{\frac{2D}{m}}$ bzw. $\sqrt{\frac{4D}{(m_1+m_2)}}$ bzw. $\sqrt{\frac{(D_1+D_2)}{m}}$ entspricht.
Für die optischen Zweige hingegen ist der Abstand vom akustischen an k=0 maximal ($w_+ = 2\sqrt{\frac{D}{m}}$), während er bei $k = \pm\frac{\pi}{a}$ minimal wird. An diesem Rand der sogenannten Brillouin-Zone nimmt der optische Zweig im Grenzfall $D_1 = D_2$ bzw. $m_1 = m_2$ sogar die gleichen Werte wie der akustische Zweig an.

Diese Brillouin-Zone beschreibt dabei einen Bereich innerhalb der Kristallstruktur, dessen Ereignisse sich wegen des periodischen Aufbaus und Potentials des Kristalls nahtlos an der Nachbar-Brillouin-Zone wiederholen. Man könnte annehmen, dies sei nicht so simple vereinfachbar, da es Wechselwirkungen gibt, die die Grenzen der Brillouin-Zone überschreiten oder gar einen größeren Wirkbereich als $\frac{2\pi}{a}$ besitzen. Doch bedient man sich hier des Tricks, dass sich auch diese Wechselwirkungen wiederholen müssten, also

zu der die Brillouin-Zone verlassenden Wirkung auch eine entsprechende wieder eintritt. Mathematisch kann dies als eine Rückfaltung des verlassenden Ereignisses zurück in die betrachtete Zone beschrieben werden.
Darum reicht hier eine Betrachtung dieser Zone für die Dispersionsrelation.

Betrachtet man noch einmal die Unterschiede des einatomigen und zweiatomigen Falles, so fällt auf, dass pro zusätzlichem Atom in der Basis eine weitere Kraft-DGL hinzukommt, wodurch wir jeweils einen weiteren optischen Zweig erhalten. Somit folgen für N Atome mit 1 akustischer Schwingung und (N-1) optischen Schwingungen insgesamt N Schwingungsmoden. Diese können dabei jeweils in alle 3 Raumrichtungen schwingen, im realen Kristall 2 mal transversal und 1 mal longitudinal. Somit gibt es insgesamt d·N Schwingungsmöglichkeiten (mit d:Dimension).

Natürlich muss man bei dieser Vorstellung einschränken, dass reale Kristalle immer von endlicher Ausdehnung sind, also am Rand durch Ladungsausgleich keine lineare Kette mehr darstellen, sowie innerhalb der Struktur auch Störstellen aufweisen. Da dies jedoch jeweils nur ziemlich kleine Bereiche des Kristalls betrifft, kann diese Einschränkung weitestgehend vernachlässigt werden.

1.4 Der Aufbau des Kristalls

Im vorigen Kapitel haben wir für die lineare Kette die Atome der Kristalle als im Normalfall parallele und deckungsgleiche Gitter von Atomen betrachtet. Dieser Fall wird im Fachjargon auch einfach kubisch genannt, was allerdings nicht die einzige Anordnungsmöglichkeit ist.

Tatsächlich gibt es eine große Anzahl an Möglichkeiten, hier werden jedoch nur die wichtigsten kurz behandelt:

Dabei sind die jeweiligen Basis-Atome schwarz, die übrigen grau eingefärbt. Die obigen Skizzen zeigen die Einheitszellen. Bei der fcc-Konstellation ist die Einheitszelle blau eingefärbt.

Hier lässt sich auch gut die Vorstellung als lineare Kette von schwingenden Atomen

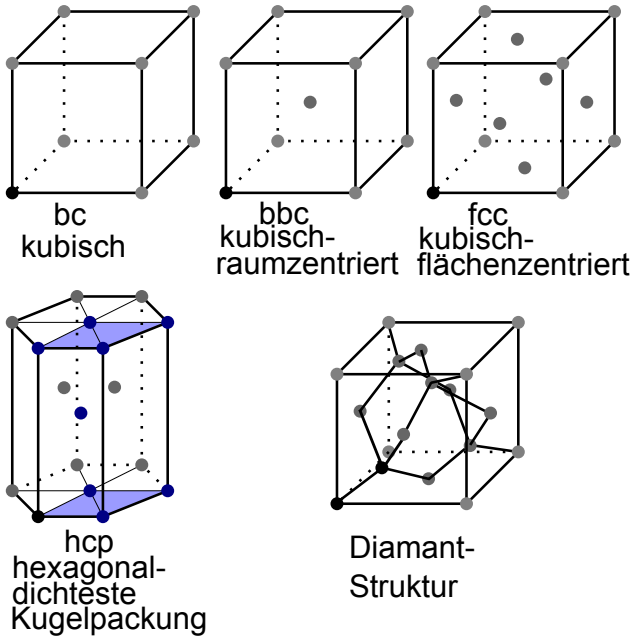


Abbildung 2: Kristallstrukturen

veranschaulichen: Die Bindung zwischen den Atomen dient dabei als Feder. Betrachten wir dabei die Dispersionsrelation der Diamant-Struktur noch einmal genauer, so wundert zunächst, dass es auch hier optische Schwingungszweige gibt. Anhand des obigen Bildes wird jedoch deutlich, dass die Federkonstanten der beiden Kohlenstoff-Atome in der Basis unterschiedlich sind und nach der Rechnung im vorigen Kapitel auch dies zu einer Aufspaltung führt.

1.5 Raman-Effekt: klassisch und quantenmechanisch

Versuchen wir nun einmal, die eben gewonnenen Erkenntnisse zu deuten:

Wir schießen Licht mit einem Laser auf unseren Kristall. Im klassischen Fall absorbieren Atome die einfallende Energie und wechseln auf ein höheres Energieniveau. Da die Photonen-Energie dabei im Normalfall nicht ausreicht, um einen stabilen angeregten Zustand zu erreichen, handelt es sich dabei um ein kurzlebiges „virtuelles Energieniveau“. Wie dabei zu erwarten ist, wird das Energieniveau kurz darauf wieder verlassen und das meiste Licht mit gleicher Energie wieder zurückgestrahlt.

Bringen wir hier nun die Gitterschwingungen ins Spiel, so könnte man jedoch auch annehmen, dass diese mit dem Licht wechselwirken. Hierbei ist es möglich, dass die

Energie des virtuellen Niveaus zum Teil in optische Gitterschwingung umgewandelt wird oder dass optische Gitterschwingungen zusätzlich Energie zum virtuellen Niveau beisteuern.

Diese Effekte treten in einer viel geringeren Intensität als die Strahlung der Einstrahlenergie auf, sind aber trotzdem gut messbar.

Die Strahlung ohne Energieveränderung wird Rayleigh-Strahlung genannt.
Jene Strahlung, bei der Energie abgegeben wurde, die also eine niedrigere Frequenz besitzt, Stokes-Strahlung, die, bei der Energie „gewonnen“ wurde, Anti-Stokes-Strahlung.

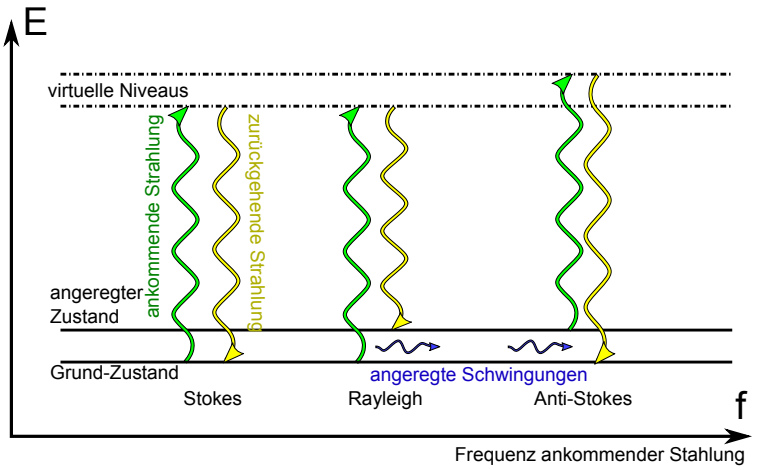
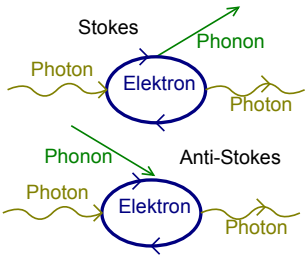


Abbildung 3: Energieniveau-Schema Raman-Effekt

Misst man dabei mit genügend hoher Auflösung, so erkennt man, dass die rückgestrahlten Energien und damit auch die Energiewechselwirkung mit den Schwingungen, also auch die Schwingungsenergie selbst gequantelt ist. Dies führt zur Einführung der sogenannten Phononen, die als quasi-Teilchen gequantelte Schwingungsenergie darstellen.

Mit diesem quantenmechanischen Modell lässt sich obige Erklärung auch umformulieren: Die ankommenden Photonen führen in der Rayleigh-Strahlung elastische Stöße mit den Phononen aus, während die Stöße bei der Raman-Strahlung unelastisch werden und Energie an die Phononen übertragen wird.



Dies mag zunächst gekünstelt wirken, erleichtert jedoch später die Berechnung: Phononen haben keine Masse oder definite Position, breiten sich also innerhalb des Kristalls aus, besitzen jedoch einen quasi-Impuls, der den Erhaltungssätzen gehorcht.
Dabei bezeichnet man den „normalen“ Raman-Effekt als Ein-Phonon-Prozess, da hier nur ein Phonon mit dem Photon wechselwirkt, während etwa bei dem zwei-Phononen-Prozess zwei Phononen wechselwirken.
Dabei wechseln Phononen bei Energieveränderungen auch zwischen akustischen und optischen Zweig, wobei sie sich auch kombinieren oder aufspalten können.
Passt man die Erhaltungssätze hierbei an das Modell an, lässt sich folgendes schreiben:

Energieerhaltungssatz: $\hbar w_{ankommendePhotonen} - \hbar w_{reflektiertePhotonen} \pm \hbar w_{Phononen} = 0$
Impulserhaltungssatz: $\hbar k_{ankommendePhotonen} - \hbar k_{reflektiertePhotonen} \pm \hbar k_{Phononen} + \hbar G = 0$

Wobei das Photon einen Impuls von ca. $10^7 \frac{\hbar}{m}$ und eine Energie von ca. 2.4eV besitzt, während das Phonon nur 0.06eV hat, dafür aber einen Impuls von $10^{10} \frac{\hbar}{m}$, sodass der Impuls des Photons, sowie die Energie des Phonons in den Erhaltungssätzen keine wichtige Rolle spielen.

Bei Einphononprozesse kommt nur die energetisch günstige Position der optischen Phononen bei k=0 für die Wechselwirkung mit dem Energiereichen Photonen infrage.
Für Zweiphononenprozesse hingegen muss die Energiedifferenz zwischen optischen und akustischen Zeigen überwunden werden, was diese nur im X-Bereich (also am Rand der Brillouin-Zone) der Dispersionsrelation möglich macht.

Nun lässt sich über das Dipolmoment oder die Suszeptibilität die sogenannte Raman-Gleichung ermitteln:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

mit μ : Dipolmoment, α : Polarisierbarkeit, E: Energie.
Wegen der Periodizität der Probe wählen wir den Kosinus-Ansatz für Energie und Wellenzahl:

$$E = E_0 \cos(2\pi \nu_{Strahlung,s} t), \quad q = q_0 \cos(2\pi \nu_{Molekül,m} t)$$

Wobei wir nun die Polarisierbarkeit mittels Taylor nähern:

$$\alpha \approx \alpha|_{q=0} + \partial_q \alpha|_{q=0} q$$

$$\Rightarrow \mu = \underbrace{\alpha E_0 \cos(2\pi\nu_s t)}_{Rayleigh} + \frac{1}{2} E_0 q \partial_q \alpha|_{q=0} (\underbrace{\cos(2\pi(\nu_s + \nu_m)t)}_{Anti-Stokes} + \underbrace{\cos(2\pi(\nu_s - \nu_m)t)}_{Stokes})$$

Hieran ist gut zu erkennen, dass der Raman-Effekt nur dann auftritt, wenn die Polarisierbarkeit $\alpha \neq 0$ ist und nicht konstant.

Schwingungen, die diese Symmetrieeigenschaften erfüllen nennt man auch Raman-aktive Phononen. Dabei lässt sich analog mit der Suszeptibilität arbeiten, wobei die Taylor-Entwicklung folgenden Term ergibt:

$$\chi_{ij} = (\chi_{ij})_0 + \sum_k (\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial \vec{Q}_m}) \vec{Q}_m$$

Hierbei läuft m über alle Schwingungsmoden. $(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial \vec{Q}_m})$ entspricht dabei dem sogenannten Raman-Tensor (R). Je höher dabei die Symmetrie der Schwingung, desto mehr Elemente des Tensors verschwinden.

Dabei ist der Raman-Tensor für jede Probe individuell und meist schwierig zu berechnen, weswegen er meist in Tabellen nachgeschlagen wird. Mit seiner Hilfe lässt sich allerdings die Auswirkung der Polarisation auf den Raman-Effekt untersuchen:

$$I_s \sim |\vec{e}_i R \vec{e}_s|^2$$

Wobei I_s der Streuwirkungsgrad bzw. die Streuintensität, $\vec{e}_i$ die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes und $\vec{e}_s$ die des zurückgestrahlten Lichtes ist.

Hierbei ist es auch üblich, die Symmetrie in der Porto-Notation anzugeben: $\vec{k}_i(\vec{e}_i\vec{e}_s)\vec{k}_s$

1.6 Versuchsaufbau

Der eigentliche Versuch besteht aus 5 Teilen, in denen der Versuchsaufbau grob dieser Skizze folgt: Dabei wird jeweils eine Probe in einem Mikroskop eingespannt und

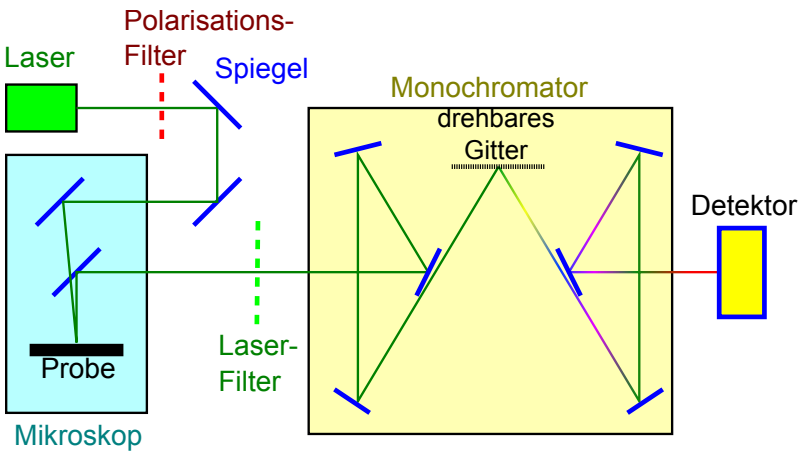


Abbildung 4: Aufbau Raman-Versuch

scharf gestellt. Ein Laser strahlt danach auf die Probe. Die reflektierten Strahlen werden aufgefangen während ein Monochromator die Strahlung nach Frequenz aufspaltet, sodass ein Wellenlängen-Intensitäts-Spektrum entsteht, wobei die ausgegebene Strahlung noch durch einen Laser-Filter geschickt wird, damit die 100-mal intensivere Rayleigh-Strahlung nicht auf den Sensor trifft und das Ergebnis verfälscht. Im 5. Teil kommt noch ein Polarisations-Filter hinzu, damit die polarisationsabhänge Raman-Aktivität analysiert werden kann. Von der gemessenen Wellenlänge wird dabei noch die Laser-Frequenz abgezogen, um nur den sogenannten Raman-Shift zu erhalten. Da Stokes und Anti-Stokes gewöhnlich symmetrisch anfallen und Antistokes durch die Notwendigkeit der angeregten Phononen lediglich eine geringere Intensität erhält, wird in dem Versuch auch nur der Anti-Stokes-Teil gemessen.

2 Auswertung

2.1 Transmissionsbereich des Laserfilters

Bevor wir mit den eigentlichen Messungen beginnen, diskutieren wir die Notwendigkeit des im Versuch verwendeten Laserfilters. Wie wir wissen, verursacht der Laser, strahlt man mit diesem auf einen Kristall, sowohl Raman- als auch Rayleigh-Streuung. Letztere zeichnet sich durch eine, im Vergleich mit der Raman-Streuung, sehr hohe Intensität aus. Folglich wird es schwierig, die Stokes- bzw Antistokes-Prozesse ausfindig zu machen, da der Rayleigh-Prozess das Spektrum dominiert. Daher empfiehlt es sich einen Filter zu verwenden, der eben diese dominante Größe ausblendet.

Im ersten Schritt unseres Versuches, ermitteln wir, welchen Wellenzahlbereich der Filter eigentlich heraus nimmt. Eine Messung an Silizium lieferte uns das in 5 abgebildete Spektrum. Die Intensität ist gegen den Ramanshift $\nu = \lambda_0^{-1} - \lambda^{-1}$ (Einheit cm^{-1}) aufgetragen. Dabei ist λ_0 die Wellenlänge des eingestrahlten Lasers und λ die Wellenlänge des Ramanspektrums. Da wir wissen, dass der verwendete Laser eine Wellenlänge $\lambda_0 =$

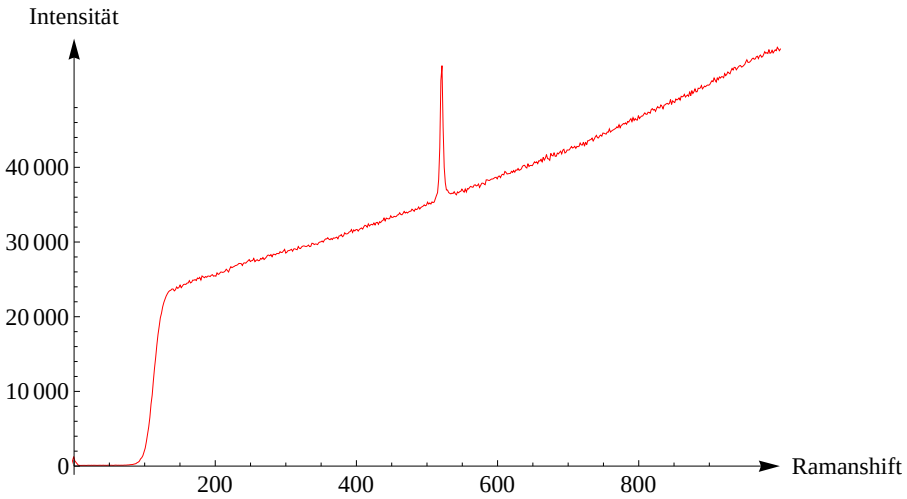


Abbildung 5: Messung an Silizium (mit Filter)

$532nm$ hat, ist es uns möglich, herauszufinden, welcher Wellenlängenbereich gefiltert wird. Wir betrachten die Formel für den Ramanshift und den Punkt $\nu = 100cm^{-1}$, also den Wert, ab dem ein von Null verschiedenes Spektrum erkennbar wird:

$$\nu = 100cm^{-1} = \lambda_0^{-1} - \lambda^{-1} = (532 \cdot 10^{-7}cm)^{-1} - \lambda^{-1}$$

$$\Longrightarrow \lambda = \frac{\lambda_0}{1 - \nu\lambda_0} = \frac{532 \cdot 10^{-7} cm^{-1}}{1 - 100 cm^{-1} \cdot 532 \cdot 10^{-7} cm^{-1}} \approx 534,85 nm$$

Es werden also die Wellenlängen $\lambda \leq 534,85 nm$ heraus gefiltert. Die dazu gehörende Frequenz wird berechnet durch

$$\Delta E = h \cdot \nu \cdot c = h \cdot f \Longrightarrow f = c \cdot \nu \approx 3 THz.$$

Wie bereits angesprochen, wäre ohne den Laserfilter ein sehr starker Anstieg der Intensität (verursacht durch die Rayleigh-Streuung bzw. direkt eingestrahlten Laser) für Wellenzahlen $\nu \approx 0 cm^{-1}$ sichtbar. Wie aus Abbildung 5 entnehmbar, wird der ganze Wellenzahlbereich mit $\nu < 100 cm^{-1}$ bzw $\lambda \leq 532,85 nm < \lambda_0 = 532 nm$ heraus gefiltert. Daher ist es uns im Laufe dieses Versuches lediglich möglich die Stokes-Streuung zu beobachten, da die Antistokes-Streuung stets eine kleinere Wellenlänge, als die des anregenden Lasers aufweist. Daher beschränken wir uns im Rahmen des Versuches auf den Bereich $\nu \in [100 cm^{-1}, 2000 cm^{-1}]$. Die angegebene obere Grenze wird allerdings je nach Zweckmäßigkeit, nach unten korrigiert.
Bisher sind wir nicht auf den Peak bei $\nu = 522 cm^{-1}$(Koordinate wurde mittels Mathematica bestimmt) eingegangen. Dieser Peak ist charakteristisch für das verwendete Silizium, also ist sein Erscheinen nicht weiter verwunderlich. Schließlich nutzen wir in diesem Versuch stets die charakteristischen Ramanverschiebungen ν eines Materials, um dieses zu untersuchen.

2.2 Untersuchung eines Ge-Einkristall

Nun wenden wir uns der Messung an einem Germanium-Einkristall zu. Dabei betrachten wir nicht nur das Gesamt-Spektrum, sondern auch die Bereiche unter- bzw. oberhalb des dominierenden Hauptpeaks. Wie man in Abbildung 6 erkennen kann, ist bei $\nu = 300 cm^{-1}$ bzw. $f \approx 9 THz$ ein sehr dominanter Peak zu erkennen. Dieser entsteht offensichtlich aufgrund der Ein-Phononenprozesse[1] die der Laser auslöst.
Wie angekündigt werfen wir einen genaueren Blick auf die Bereiche in der Umgebung des Hauptpeaks. Wie die obigen Abbildungen zeigen, wird auf jeder Seite mindestens ein weiterer Peak sichtbar. Der links vom Hauptpeak liegt etwa bei $\nu_l = 160 cm^{-1}$ ($f \approx$

[1] Einphononenprozesse sind wahrscheinlicher als Zwei-Phononen-Prozesse, daher diese Erkenntnis

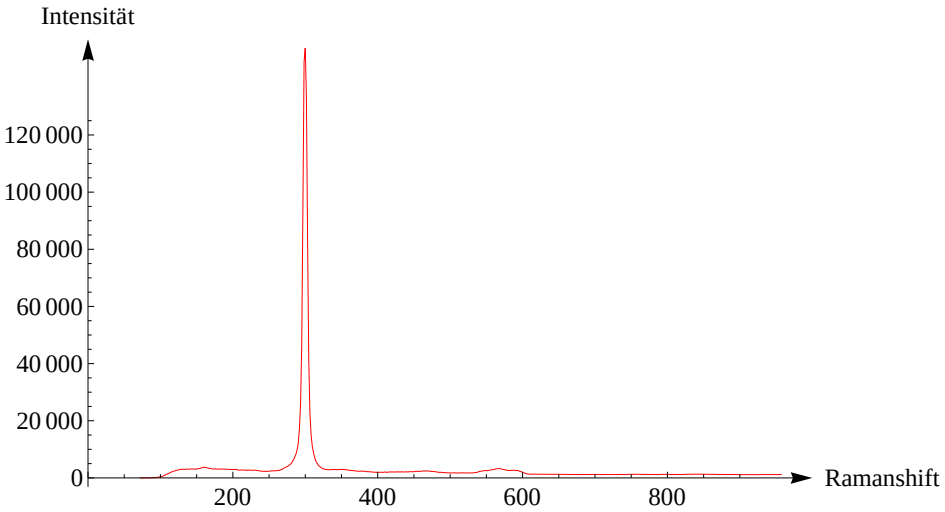


Abbildung 6: Messung an Germanium

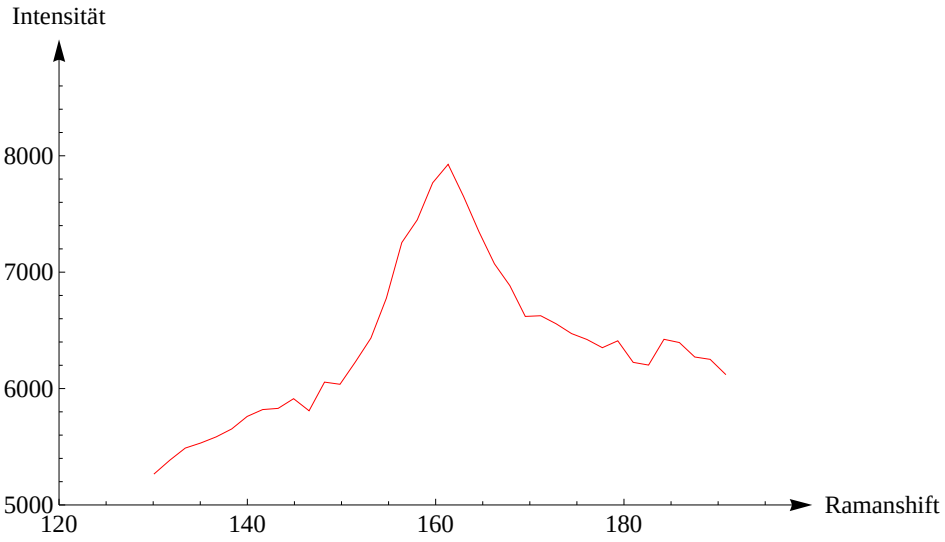


Abbildung 7: Ge: Bereich links vom Hauptmaximum

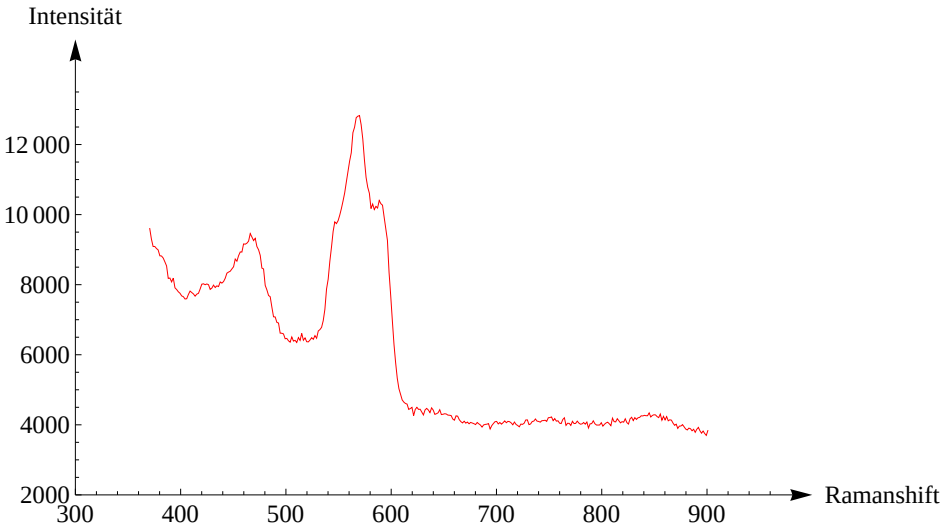


Abbildung 8: Ge: Bereich rechts vom Hauptmaximum

$4,8THz$), die rechts vom Hauptpeak findet sich etwa bei $\nu_{r1} = 465cm^{-1}$ ($f \approx 14THz$) und $\nu_{r2} = 570cm^{-1}$ ($f \approx 17THz$). Die Intensitäten dieser Maxima liegen dabei mehr als das Zehnfache unter der Intensität im Ein-Phonon-Bereich. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den Nebenpeaks um Zwei-Phononenprozesse handelt.

Nun stellen wir uns die Frage, wo diese verschiedenen Prozesse in der Phononendispersion des Germaniums zuzuordnen sind. Die Abbildung 9 wurde dabei, wie in der Aufgabenstellung gefordert, aus dem Artikel „Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations“ von Siqing Wei und M.Y. Chou, entnommen. Der

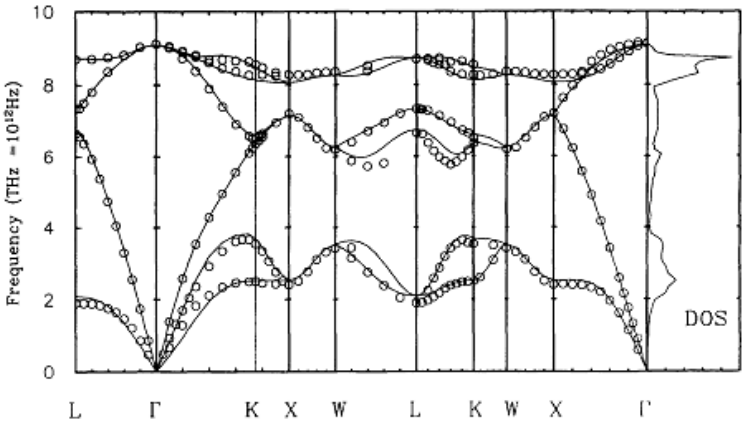


FIG. 5. Phonon dispersion and density of state for Ge. The results are obtained with a plane-wave energy cutoff of 20 Ry. Solid lines are calculated results and experimental values are shown as circles (Nilsson and Nelin, Ref. 16).

Abbildung 9: Dispersionsrelation Ge, aus dem Artikel von Wei und Chou

Impuls des Lichts bleibt nach Streuung nahezu unverändert, daher kann man folgern, dass der Ein-Phononen-Prozess durch das Maximum im Zentrum der Brillouin-Zone (auch Γ-Punkt genannt), in welchem die longitudinale und die transversalen optischen Schwingungen zusammenfallen, ermöglicht wird. Es gilt die (Quasi-)Impulserhaltung[2], die besagt:

$$\vec{k} - \vec{k_0} = \vec{q_1} + \vec{q_2}$$

Dabei steht $\vec{k_0}$ für den ungestreuten Laser, $\vec{k}$ für den gestreuten. Analog stehen $q_{1,2}$ für die Wellenzahlen der an der Streuung beteiligten Phononen. Im Fall der Ein-Phonon-Streuung gilt natürlich $\vec{q_2} = 0$. Allgemein müsste in der obigen Gleichung auch ein reziproker Gittervektor $\vec{G}$ auftauchen. Da $\vec{k_0}$ aber sehr klein ist, findet die Streuung

[2]siehe Hunklingers „Festkörperphysik“, 2. Auflage, Seite 193ff

stets in der ersten Brillouin-Zone statt, weshalb wir an dieser Stelle auf den Gitterverktor verzichten. Man beachte auch die Richtungsunabhängigkeit der Frequenz am Γ-Punkt, aufgrund des Maximums.

Bei dem Zwei-Phononen-Prozess sind, wie der Name schon sagt, zwei Phononen bei der Wechselwirkung mit dem Laser beteiligt. Gemäß der Impulserhaltung können auch Phononen, die nicht unmittelbar am Γ-Punkt liegen, an der Streuung beteiligt sein. Man betrachte beispielsweise den Fall $\vec{q_1} \approx -\vec{q_2}$.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bei Zwei-Phononen-Prozessen akustische Phononen unter Zuhilfenahme von Photonen, zu optischen Phononen umgewandelt werden[3]. Daher sollten der akustische und der optische Zweig möglichst nah beieinander sein. D.h. ein Maximum im akustischen Zweig liegt im Idealfall direkt unter einem Minimum des optischen Zweiges. Doch wenden wir nun diese Erkenntnisse auf unsere Germanium-Dispersion an: Den Peak bei ν_l können wir in der Phonondispersion dem X-Punkt (links vom Γ-Punkt), den Peak bei ν_{r1} dem K-Punkt und schließlich den Peak bei ν_{r2} dem X-Punkt (rechts vom Γ-Punkt) zuordnen.

2.3 Untersuchung von Ge,Si und C in Bezug auf die unendlich lange, lineare Kette

Nun betrachten wir zusätzlich zu dem bereits betrachteten Ge, Diamant und Silizium. Dass wir gerade diese drei Materialien untersuchen, liegt daran, dass sie alle eine Diamantstruktur (fcc) und somit je zwei Atomen gleicher Art in der Basis bei $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ aufweisen. Somit haben wir drei Elemente, die gleich aufgebaut sind. Wir nutzen dies, um zu prüfen, ob die Theorie der unendlich langen, lineare Kette die Realität tatsächlich näherungsweise wiedergeben kann.

Die Messung von Germanium ist bereits im letzten Abschnitt behandelt, daher folgen jetzt die Ramanspektren von Diamant und Silizium.

Wie wir den Abbildungen 11 und 12 entnehmen können, unterscheiden sich die Spektren hauptsächlich durch die Lage des durch die Ein-Phonon-Streuung verursachten Peaks.

[3]siehe Dissertation „Epitaktische SrTiO3-Schichten zur Abstimmung von supraleitenden Mikrowellen-Bauelementen“ von Markus Adam, Karlsruhe 2002

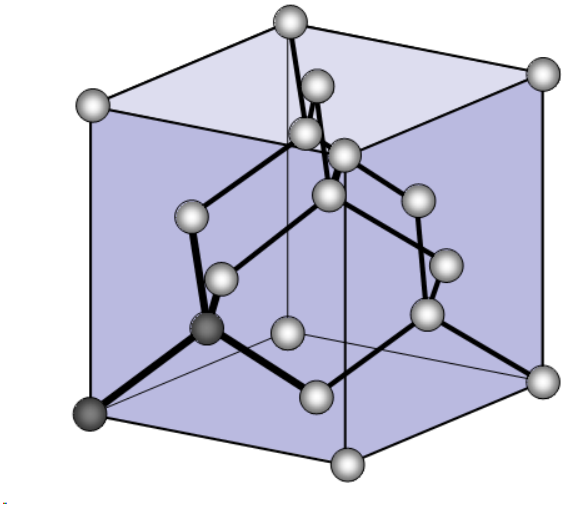


Abbildung 10: Diamantstruktur (Quelle: Hunklinger)

Element	Peak	λ	f
Germanium	$300cm^{-1}$	$541nm$	$9THz$
Diamant	$1335cm^{-1}$	$573nm$	$40THz$
Silizium	$522cm^{-1}$	$547nm$	$15,6THz$

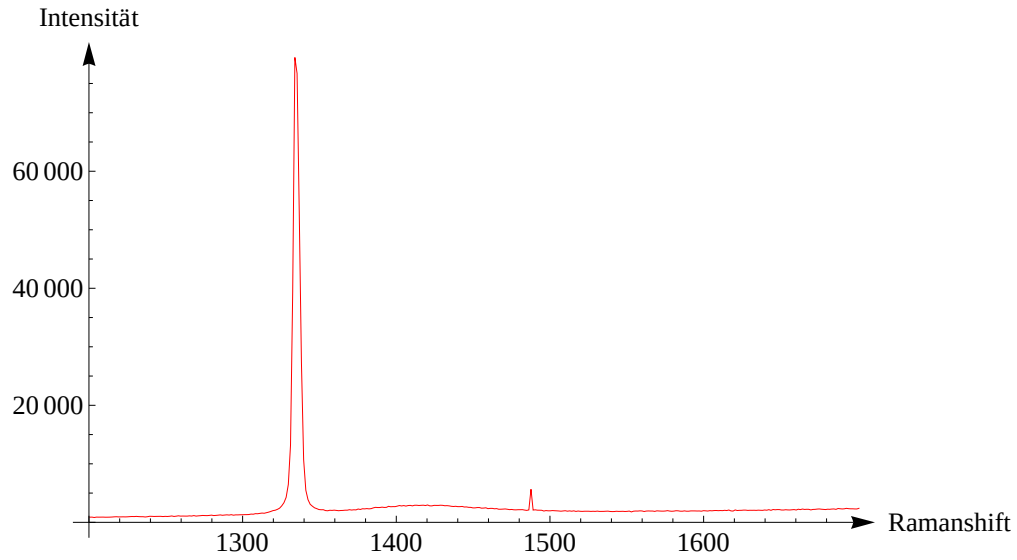


Abbildung 11: Diamant (C)

Wir erinnern uns an die Betrachtung der unendlich langen, linearen Kette aus dem Abschnitt über die theoretischen Grundlagen. Wie wir gesehen haben, existieren optische Zweige nur bei mehratomiger Basis. Da durch den Laser bei allen drei betrachteten Elementen ein Ramanspektrum beobachtet werden konnte, muss ein optischer Zweig vorhanden sein. Insoweit stimmt die Theorie mit der Praxis überein, sofern man sich

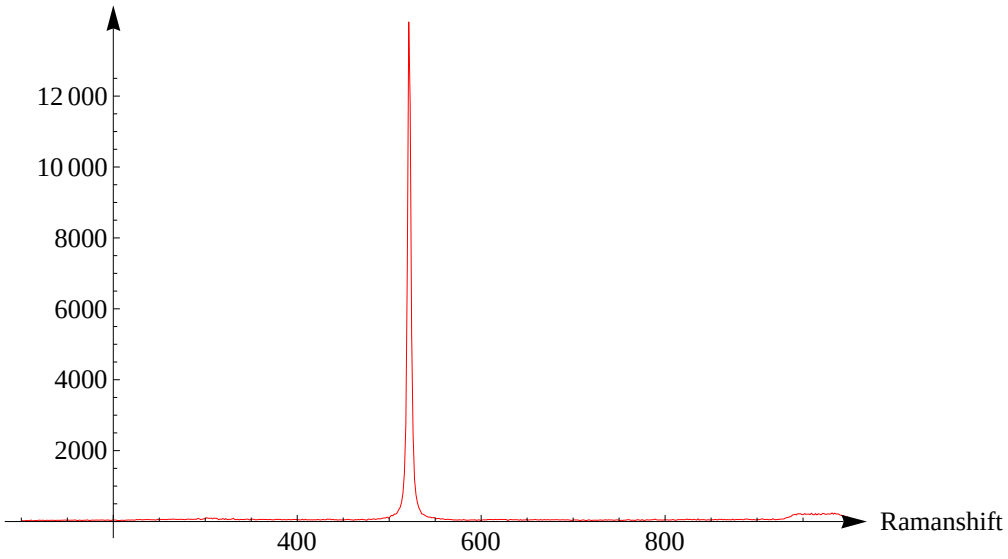


Abbildung 12: Silizium

der Formel für eine mehratomige Basis bedient und nicht der Versuchung anheim fällt, aufgrund der Gleichartigkeit der Basisatome, die Formel für die einatomige Basis zu nehmen. Diese Gleichartigkeit erlaubt aber auch Vereinfachungen. So können wir in unserem Fall die Massen bzw die Gitterkonstanten stets gleichsetzen. Das Maximum der Dispersionsrelation ω_+ ist gegeben durch

$$\omega_+ = 2 \cdot \sqrt{\frac{D}{m}}.$$

Folglich sollte ω_+ für große m klein sein. Daher betrachten wir nun die Massen der Ge-, Si- und C-Atome und ermitteln daraus ω_+.

Element	Masse	ν	ω_+	D
Germanium	72,6u	$300cm^{-1}$	56,5THz	$96,2Nm^{-1}$
Kohlenstoff	12u	$1335cm^{-1}$	251,5THz	$315,1Nm^{-1}$
Silizium	28,1u	$522cm^{-1}$	98,3THz	$112,7Nm^{-1}$

Tatsächlich zeigt sich, was wir erwartet haben. Je größer die Masse, desto kleiner ω_+, womit sich wieder eine Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment gezeigt hat. Zusätzlich haben wir die Kraftkonstanten D aus der obigen Formel ermittelt, indem wir die Frequenz f mit 2π multipliziert und dann diesen Wert für ω_+ eingesetzt haben. Der Rest war simples Umstellen.

Trotz aller Übereinstimmungen der Theorie mit der Praxis, muss man immer im Hinterkopf behalten, dass die unendlich lange, lineare Kette eine Betrachtung in Kristallrichtungen hoher Symmetrie voraussetzen.

2.4 Untersuchung von GaN

In diesem Versuchsteil untersuchen wir GaN (aufgewachsen auf SiC-Substrat). Wir wollen herausfinden, welche Kristallstruktur vorliegt und welche Symmetrie die Moden haben. Zunächst gehen wir wie bei der Untersuchung von Germanium vor: Wir ermitteln erst das Gesamtspektrum und anschließend die Bereiche links und rechts vom Hauptmaximum. Wir erkennen, dass der Hauptpeak bei $\nu = 570cm^{-1}$ ($f = 17,1THz$) liegt.

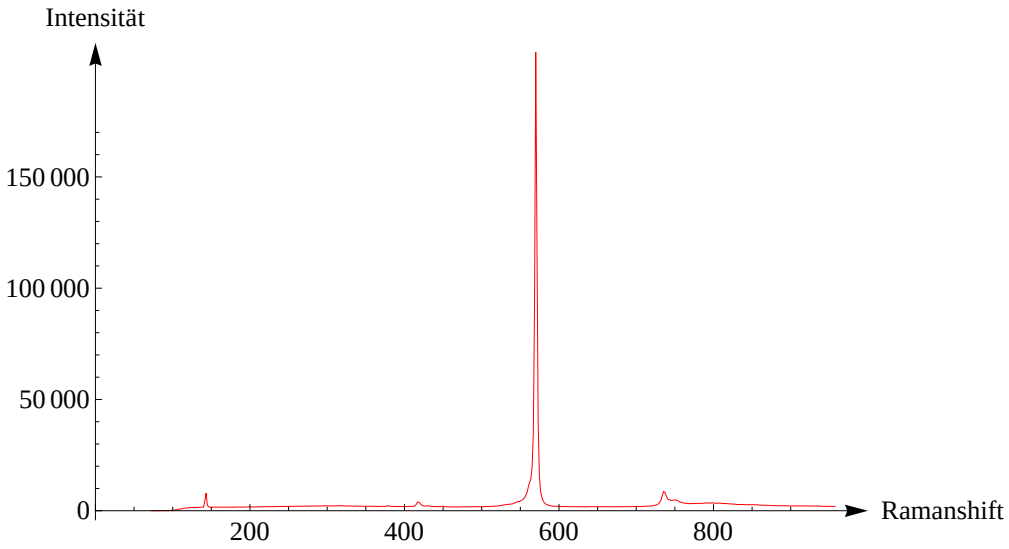


Abbildung 13: Galliumnitrid

Die Nebenpeaks finden sich bei $\nu_{l1} = 143cm^{-1}$ ($f \approx 4,3THz$), $\nu_{l2} = 418cm^{-1}$($f \approx 12,5THz$), $\nu_{r1} = 735cm^{-1}$ ($f \approx 22THz$) und $\nu_{r2} = 839cm^{-1}$ ($f \approx 25,2THz$). Wie gehabt entsteht das Hauptmaximum durch Ein-Phonon-Streuung, die anderen durch Zwei-Phononen-Streuung.

Ein Vergleich mit der Phononendispersion aus „Zone-boundary phonons in hexagonal and cubic GaN“ (von H. Siegle,G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A. P. Litvinchuk, A. Hoffmann, and C. Thomsen, Berlin 1996) lässt die Vermutung zu, dass die Kristallstruktur von GaN hexagonal ist. Zwar ist dies nicht an den Werten $\nu = 570cm^{-1}$ bzw. $\nu_{r1} = 735cm^{-1}$ unmittelbar erkennbar, da diese sowohl dem kubischen, als auch dem

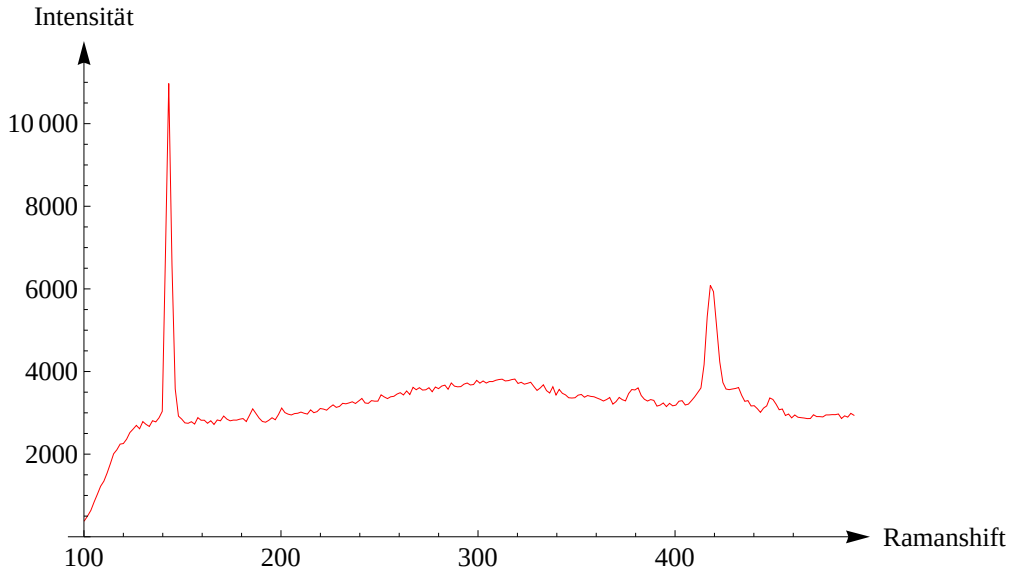


Abbildung 14: GaN: Bereich links vom Hauptmaximum

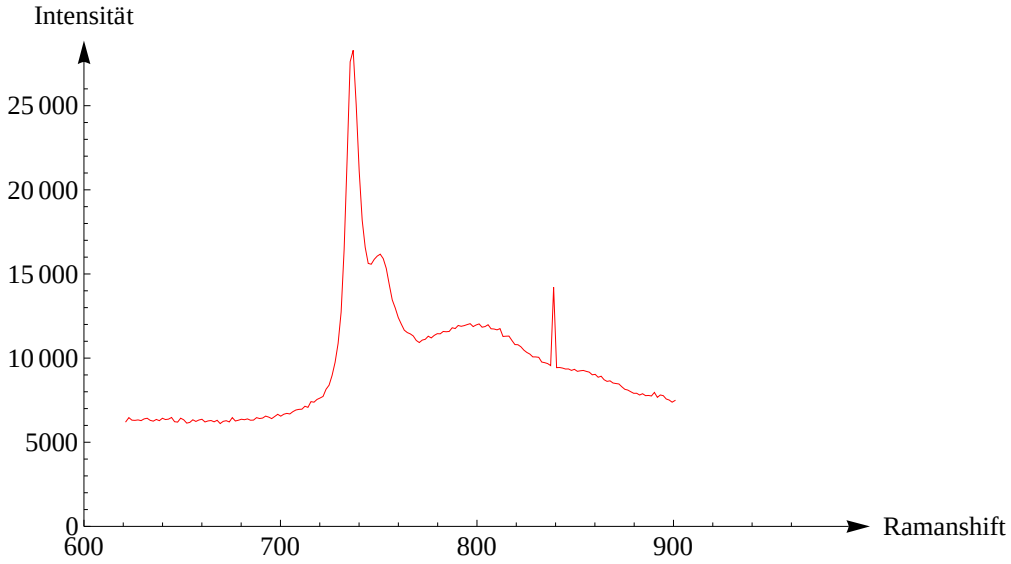


Abbildung 15: GaN: Bereich rechts vom Hauptmaximum

hexagonalen Teil zugeordnet werden können, allerdings gibt es ja noch die anderen Maxima. Der Wert $\nu_{l2} = 418cm^{-1}$ kann A_1 ziemlich eindeutig zugeordnet werden. Leider fällt die Einteilung der verbliebenen Werte nicht gerade leicht, da $\nu_{l1} = 143cm^{-1}$ gar nicht in der Phononendispersion auftaucht und $\nu_{r2} = 839cm^{-1}$ auch nicht ohne Weiteres zugeordnet werden kann. Da wir aber immerhin einen Peak mit ziemlicher Sicherheit zuordnen konnten, bleiben wir bei der Aussage, dass das betrachtete GaN eine hexagonale Kristallstruktur aufweist.

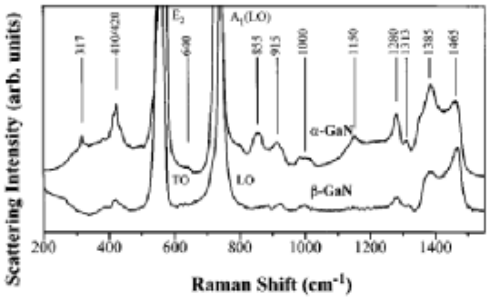


FIG. 1. Second-order Raman spectrum of hexagonal (upper curve) and cubic (bottom curve) GaN grown on (0001) sapphire and (001) GaAs, respectively. The spectra were recorded at room-temperature in backscattering geometry, corresponding to $z(\ )\overline{z}$.

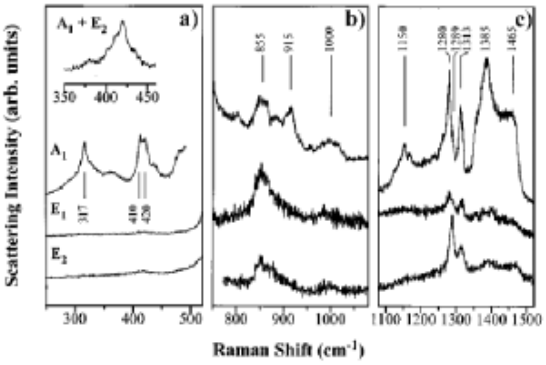


FIG. 2. Second-order room-temperature Raman spectra of the hexagonal sample taken at room temperature for various scattering geometries corresponding to symmetry A_1, E_1, and E_2 in the (a) low-, (b) middle-, and (c) high-frequency region. Excitation was at 632.8 nm.

Abbildung 16: Ramanspektrum des hexagonalen/kubischen GaN

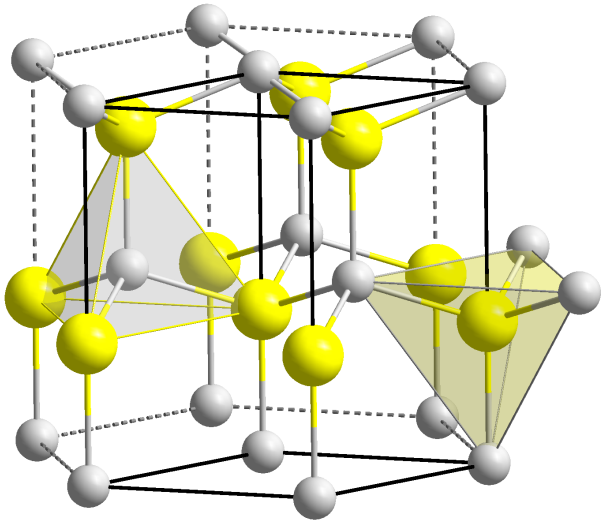


Abbildung 17: GaN-Struktur: Ga (grau), N (gelb)

2.5 Untersuchung der Schichtoberfläche von ZnO

Die Auswertung neigt sich dem Ende. Hier untersuchen wir die Schichtoberfläche von Zinkoxid. Wir wollen herausfinden, ob die hexagonale Struktur a-plan oder c-plan ist. Dafür bedienen für uns wieder der Ramanstreuung mit dem Unterschied, dass wir diesmal die Probe drehen, um die Streuung unter verschiedenen Winkeln zu betrachten.
Aus dem Kapitel „Theoretische Grundlagen“ kennen wir:

$$\mu = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} E_0 q_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right) [\cos(\omega_0 + \omega)t] + \cos[(\omega_0 - \omega)t]$$

(Anti-)Stokes-Linien treten nur auf, wenn $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)$ nicht verschwindet. Man spricht in diesem Fall von ramanaktiven Stoffen. Für die Intensität gilt ferner die Näherung:

$$I \propto |\vec{e}_i \cdot R \cdot \vec{e}_s|^2$$

Dabei ist der sogenannte Ramantensor durch das R gegeben. Die Vektoren $\vec{e}_i$ bzw. $\vec{e}_s$ symbolisieren die Polarisation des eingehenden (i) bzw. des gestreuten Lichtes (s). Mittels Polarisationsfilter, sorgen wir für $\vec{e}_i = \vec{e}_s$[4]. Bedingt durch die bestrahlte Oberfläche sind außerdem nur bestimmte Moden zugelassen, deren Intensität aus der genannten Näherung untersucht werden kann. Weiter halten wir fest, dass bei einer c-planen Oberfläche der Polarisationsverktor $\vec{e}_{i=c} = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \\ \sin(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix}$ und bei einer a-planen Oberfläche $\vec{e}_{i=a} = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \\ 0 \\ \sin(\varphi) \end{pmatrix}$ ist (gemäß der Angabe in der Aufgabenstellung).
Wir betrachten nun die Messwerte genauer und testen die gegebenen Funktionen auf ihre Anwendbarkeit. Dazu betrachten wir nun die Maxima der Ramanspektren.

[4]Die einfallende ist parallel zur ausfallenden Strahlung

Winkel	$100cm^{-1}$	$335cm^{-1}$	$587cm^{-1}$
0 Grad	I=1194	I=2239	I=1381
45 Grad	I=1699	I=2896	I=1679
90 Grad	I=901	I=1889	I=1468
135 Grad	I=1123	I=1987	I=1341

Bei dieser Tabelle fällt auf, dass die meisten Intensitäten bei gleichen ν in etwa die gleichen Werte aufweisen. Vor allem die Messung an $\nu = 587cm^{-1}$ scheint geringe Abweichungen aufzuweisen. Lediglich die Messung für den Winkel 45 Grad passt nicht in dieses Schema, daher vermuten wir hier eine Messungenauigkeit, möglicherweise durch eine Verschmutzung verursacht. Die Winkeleinstellungen wurden schließlich nicht maschinell, sondern per Hand vorgenommen. Zudem war die Probe bereits in der Vergangenheit des Öfteren im Einsatz, so dass auch Defekte eine Rolle spielen können. Wir werden diese auffallende Abweichung im Hinterkopf behalten, konzentrieren uns aber im Nachfolgenden auf die ermittelten Intensitäten bei den Winkeln 0, 90 und 135 Grad. Mit der Vernachlässigung der abweichenden Messung legen wir unser Augenmerk auf $\nu = 587cm^{-1}$. Die Intensität an diesem Punkt kann als nahezu konstant angesehen werden; kleine Abweichungen sind nicht verwunderlich, da es bei realen Messungen immer Fehler gibt, die man nicht vollständig eliminierten kann.
Wenn wir nun für $\nu = 587cm^{-1}$ eine näherungsweise winkelunabhängige Intensität suchen, können wir schreiben:

$$|\vec{e}_i R \vec{e}_s|^2 \approx const$$

Untersuchen wir nun, ob es sich um eine a- oder c-plane Oberfläche handelt; für den Ramantensor gilt in diesem Fall $R = A_1$. Eingesetzt erhält man für die Annahme einer a-planen Oberfläche:

$$\left| \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \\ 0 \\ \sin(\varphi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \\ 0 \\ \sin(\varphi) \end{pmatrix} \right|^2 = |a\cos^2(\varphi) + b\sin^2(\varphi)|^2 \neq const$$

Offensichtlich handelt es sich nicht um eine a-plane Oberfläche, daher betrachten wir nun die Möglichkeit einer c-planen Oberfläche:

$$\left| \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \\ \sin(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \\ \sin(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = |a(\cos^2(\varphi) + \sin(\varphi))|^2 = |a|^2 = const$$

Die Rechnung zeigt, dass mit den von uns getroffenen Annahmen, die Oberfläche c-plan sein muss.

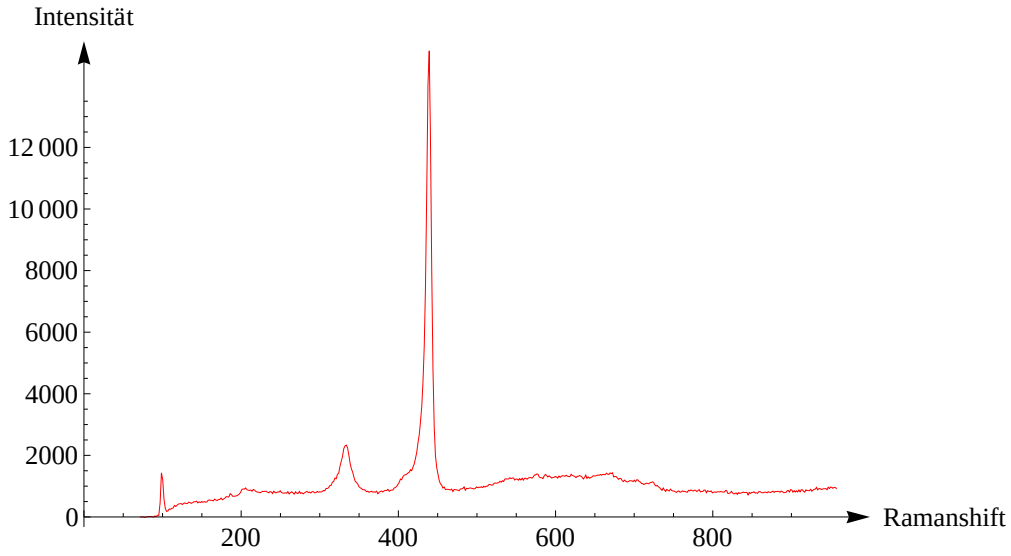


Abbildung 18: Zinkoxid: Winkel 0 Grad

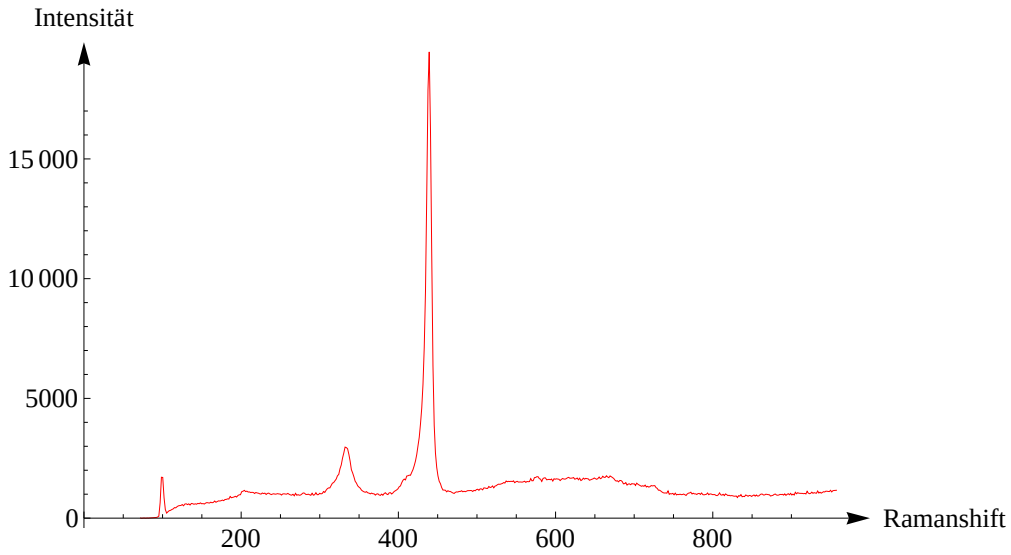


Abbildung 19: Zinkoxid: Winkel 45 Grad

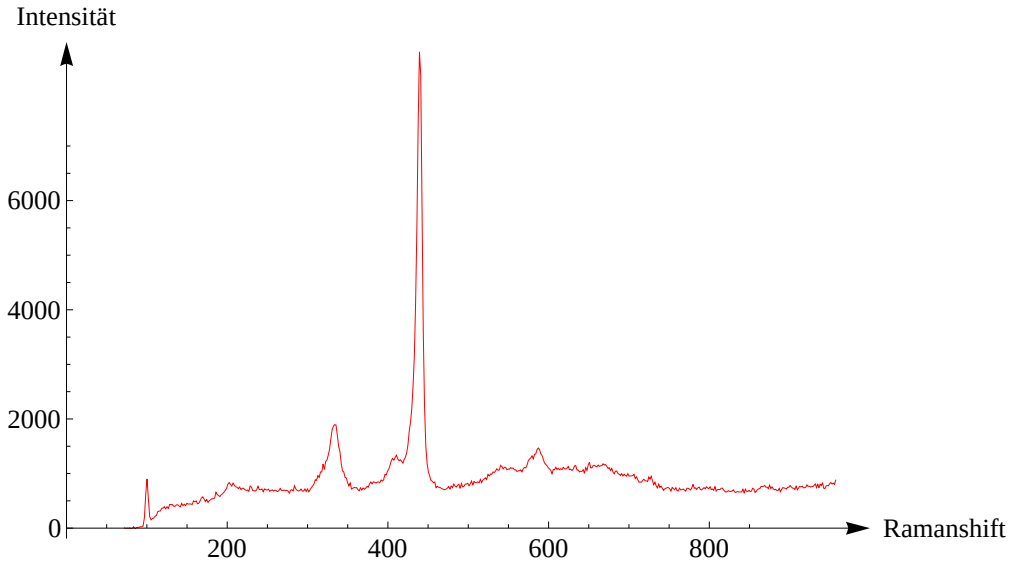


Abbildung 20: Zinkoxid: Winkel 90 Grad

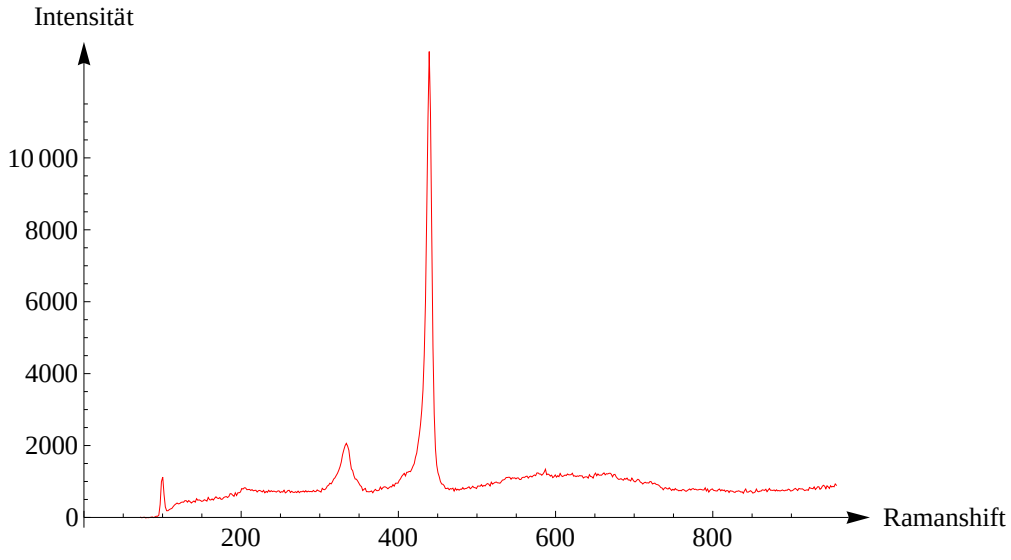


Abbildung 21: Zinkoxid: Winkel 135 Grad

3 Literatur-Verzeichnis

→ S. Hunklinger. Festkörperphysik. Oldenbourg, 2007.

→ H. Ibach and H. Lüth. Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen. Springer-Lehrbuch. Springer, 2008.

→ D. Schlettwein and A.Schirmeisen. Experimentalphysik-IV-Vorlesung. Sommersemester 2011.

→ C. Kittel. Einführung in die Festkörperphysik. Oldenbourg, 2005.

→ N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. Festkörperphysik. Oldenbourg, 2005.

→ K. Kopitzki and P. Herzog. Einführung in die Festkörperphysik. Teubner Studienbücher. Teubner B.G. GmbH, 2007.

→ Siqing Wei and M. Y. Chou. Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations. Phys. Rev. B, 50(4):2221-, July 1994.

→ T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell. Raman effect in zinc oxide. Phys. Rev., 142(2):570-, February 1966.

→ Peter Y. Yu and Manuel Cardona. Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Pro- perties. Springer Berlin Heidelberg New York, 3. edition, 2005.

→ B. A. Weinstein and Manuel Cardona. Second-order raman spectrum of germanium. Phys. Rev. B, 7(6):2545-, March 1973.

→ D.D. Manchon Jr., A.S. Barker Jr., P.J. Dean, and R.B. Zetterstrom. Optical studies of the phonons and electrons in gallium nitride. Solid State Communications, 8(15):1227-1231, 1970.

→ Jr. Parker, J. H., D. W. Feldman, and M. Ashkin. Raman scattering by silicon and germanium. Phys. Rev., 155(3):712-, March 1967.

→ H. Siegle, L. Eckey, A. Hoffmann, C. Thomsen, B.K. Meyer, D. Schikora, M. Hankeln, and K. Lischka. Quantitative determination of hexagonal minority phase in cubic gan using raman spectroscopy. Solid State Communications, 96(12):943-949, 1995.

→ H. Siegle, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A. P. Litvinchuk, A. Hoffmann, and C. Thomsen. Zone-boundary phonons in hexagonal and cubic gan. Phys. Rev. B, 55(11):7000-, March 1997.

→ R. Loudon. The raman effect in crystals. Advances in Physics, 13(52):423-482, 1964.