

Ramanspektroskopie an Halbleitern

Inhaltsverzeichnis

I	Experiment: Raman Messungen	2
1	Theorie	2
1.1	Der Ramaneffekt	2
1.1.1	Makroskopische Theorie der Raman-Streuung	2
1.1.2	Raman-Tensor und Auswahlregeln	4
1.1.3	Mikroskopische Theorie der Raman-Streuung	6
1.2	Nützliches für Messung und Auswertung	7
2	Versuchsaufbau	9
3	Eigenschaften der zu untersuchenden Materialien als Raman-streuende Medien	10
3.1	Silizium (Si)	10
3.1.1	Phonondispersion von Si	10
3.2	Graphit	11
3.3	Graphen	12
4	Experimentelle Aufgaben, Auswertung und Ergebnisse	14
4.1	Silizium	14
4.2	Graphit	14
5	Hinweise zum Protokoll	14
5.1	Gliederung des Protokolls	14
5.2	Abbildungen	15
II	Numerics: <i>ab initio</i> calculations	16
6	Density-functional theory	16
6.1	Kohn-Sham equations	17
6.2	Local-density approximation to the density-functional	17
6.3	Limits of the density-functional theory	18
6.4	Software: SIESTA	18
6.4.1	<i>Ab initio</i> calculation of vibrational modes	20
7	Technical Procedure	20
7.1	Linux; setting up the environment	20
7.2	Editors	21
7.2.1	vi	21
7.3	DFT: Siesta	23
8	Numerische Aufgabenstellungen	25
8.1	Silizium	25
8.2	Graphen	25

Teil I

Experiment: Raman Messungen

Die Ramanspektroskopie hat sich als eine der wichtigsten zerstörungsfreien Untersuchungsmethoden in der Physik und der Materialwissenschaft behauptet. Ihr erfolgreicher Einsatz liegt in zwei Ursachen begründet: Erstens, in ihrer Eigenschaft, Information über die Wechselwirkungen des elektronischen Systems mit den elementaren Anregungen (Quasiteilchen) im Festkörper auf eine nicht destruktive Weise zu liefern. Zweitens, die neue Generation von Raman-Instrumenten wie Glasfaseroptik, Array-Detektoren, holographische Notch-Filter u.s.w. hat sowohl die Genauigkeit dieser Methode bedeutend erhöht, als auch ihre Handhabung einfacher gemacht. Hinzu kommt die hohe Materialempfindlichkeit: mit Ramanspektroskopie können chemische Beimischungen in niedrigen Konzentrationen detektiert werden. Deswegen findet die Ramanspektroskopie eine breite Anwendung, die von der fundamentalen Forschung bis hin zu praxisorientierten Nachweismethoden (z. B. Nachweis von Drogen Spuren) reicht. Die Vielfalt der im Raman-Experiment zugänglichen Quasiteilchen ist groß und wächst weiter mit dem Fortschritt in der Festkörperphysik. Das sind vor allem Phononen, Magnonen, Exzitonen, Plasmonen, u.s.w., zusätzlich kommen neue Wechselwirkungseffekte wie *confinement* in niederdimensionalen Strukturen.



Abbildung 1: Sir C. V. Raman

In unserem FP-Experiment zur Ramanstreuung werden die Phononen untersucht.

1 Theorie

1.1 Der Ramaneffekt

Der Raman-Effekt (Raman-Prozeß, Raman-Streuung) bezeichnet eine Form der inelastischen Streuung von Licht an Materie. Der Raman-Effekt wurde 1923 von **Smekal** vorhergesagt und 1928 von **Raman** nachgewiesen. Im Gegensatz zur (elastischen) Rayleigh-Streuung, bei der die Frequenz des einfallenden Lichts mit der des gestreuten Lichts übereinstimmt, wird beim Raman-Prozeß ein Teil der Strahlungsenergie vom streuenden Medium aufgenommen oder durch dieses hinzugefügt, z.B. in Form von Rotations- und Vibrationsenergie bei Molekülen oder als Energiequanten der Gitterschwingung, Phononen, in Festkörpern. Die Energiebilanz ergibt eine Frequenzverschiebung des gestreuten Lichts.

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.

1.1.1 Makroskopische Theorie der Raman-Streuung

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

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

erzeugt im Festkörper eine Polarisation

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

Die Polarisation und die elektrische Feldstärke hängen über die Suszeptibilität zusammen

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{k}, \omega_i) = \chi(\mathbf{k}, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}, \omega_i) \quad (1)$$

Es seien im Festkörper Phononen angeregt, die durch ihre Normalkoordinaten beschrieben werden:

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}_i(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t)$$

Wenn die durch die Gitterschwingungen hervorgerufenen Änderungen der Suszeptibilität klein sind, kann diese in eine Taylorreihe nach den Normalkoordinaten entwickelt werden:

$$\chi(\mathbf{k}, \omega_i, \mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}, \omega_i) + \left(\frac{\delta \chi}{\delta \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(r, t) + \dots \quad (2)$$

Setzt man diese bis zum Glied erster Ordnung entwickelte Reihe in Gl. 1 ein, so erhält man zwei Anteile für die Polarisation. Der erste Anteil ist in Phase mit der einfallenden Welle und repräsentiert den elastisch gestreuten Teil des Lichtes:

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

Der zweite Anteil der Polarisation wird durch die Phononen induziert:

$$\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \left(\frac{\delta \chi}{\delta \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)$$

Die beiden cos-Terme können mit dem Additionstheorem $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a - b) + \cos(a + b)]$ umgeformt werden.

$$\mathbf{P}_{ind} = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta \chi}{\delta \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \{ \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_0)t] + \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_0)t] \} \quad (3)$$

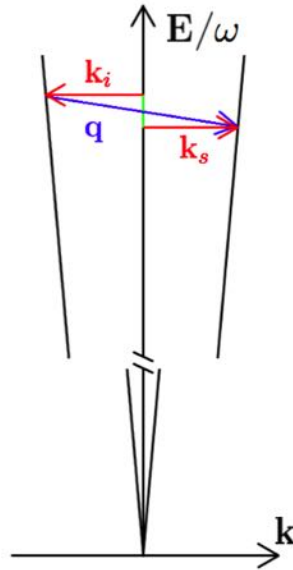
Die elektrischen Dipolmomente, die in ihrer Summe die makroskopische Polarisation \mathbf{P} erzeugen, strahlen also Licht der Frequenzen ω_i (Rayleigh-Komponente), $\omega_i + \omega_0$ (Anti-Stokes-Komponente) und $\omega_i - \omega_0$ (Stokes-Komponente) ab. Physikalisch bedeutet das, dass im Stokesschen Fall eine Normalschwingung (Phonon) im streuenden Medium mit der Energie $\hbar\omega_0$ generiert wird, um deren Betrag die Energie des abgestrahlten Photons gegenüber dem einfallenden Photon vermindert wird. Im Anti-Stokesschen Fall hingegen wird eine bereits existierende Schwingung vernichtet und ihre Energie von dem abgestrahlten Photon weggetragen (Energieerhaltung).

Ebenfalls gilt der Impulserhaltungssatz gilt ($\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$): Für den Wellenvektor des abgestrahlten Photons gilt $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i - \mathbf{q}$ (Stokesscher Fall) oder $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i + \mathbf{q}$ (Anti-Stokesscher Fall).

Der Betrag des Wellenvektors für sichtbares Licht $k_{Photon} = 2\pi/\lambda_{Photon}$ ist ca. zwei Größenordnungen kleiner als die Ausdehnung der 1.Brillouin-Zone (1.BZ), wo $k_{max} = k_{BZ-Rand} \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Zu diesem Wert für $k_{max} = 2\pi/\lambda_{min}$ kommt man, wenn man für λ_{min} die Größenordnung der Gitterkonstante einsetzt. So trägt z. B. für kubisches GaN die Ausdehnung der 1.BZ etwa $7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$. Bei Verwendung einer Rückstreuengeometrie und Einstrahlung von sichtbarem Licht können aufgrund der Impulserhaltung maximal Phononen mit $k_{Phonon} = 2k_{Photon} \approx 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (gerechnet für $\lambda = 600 \text{ nm}$ und $n_{GaN} = 2.43$) beobachtet werden. D.h. mit der Raman-Streuung 1.Ordnung (Taylorentwicklung nur bis zum Glied 1.Ordnung bzw. 1-Phononen-Streuprozess [s. Kap. 1.1.3]) sind grundsätzlich nur Phononen aus dem Zentrum der 1.Brillouin-Zone (Γ -Punkt) zu beobachten. Zur Veranschaulichung ist der Sachverhalt in Abbildung 2 graphisch dargestellt.

Die Wahrscheinlichkeit für die Raman Prozesse ist ungefähr 10^6 mal kleiner als die Wahrscheinlichkeit für die (elastische) Rayleigh-Streuung [9]. Deshalb ist die Intensität des elastisch gestreuten Anteils etwa um den Faktor 10^6 größer, als die des inelastisch gestreuten Anteils.

Abbildung 2:
Schematische Darstellung
der ein-Phonon-Streuung
am Γ -Punkt.



1.1.2 Raman-Tensor und Auswahlregeln

Zur Erklärung des Raman-Tensors ist hier die Taylorentwicklung der Suszeptibilität nach den Normalkoordinaten Q_m der Gitter- (Molekular-)schwingungen dargestellt:

$$\chi_{ij} = (\chi_{ij})_0 + \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\delta \chi_{ij}}{\delta Q_m} \right)_0 Q_m + \dots$$

wobei m über alle mögliche Schwingungsmoden verläuft. Im allgemeinen ist die Suszeptibilität ein Tensor. Die Indizes i und j laufen über die drei Raumrichtungen. Der Term

$$\left(\frac{\delta \chi_{ij}}{\delta Q_m} \right)_0$$

ist also ein Tensor 3. Stufe. Betrachtet man nur eine Komponente der Gitterschwingung, d.h. m bleibt fest, so spricht man vom Raman-Tensor der entsprechenden Mode. Nicht alle Phononen in Festkörpern können Ramanstreuung verursachen. Dazu müssen sie bestimmte Symmetrieeigenschaften haben, die mit gruppentheoretischen Methoden bestimmt werden [28, 4, 7]. Solche Phononen werden Raman-aktiv genannt. Analog werden Phononen, die durch Absorption von Infrarotstrahlung angeregt werden können, Infrarot-aktiv genannt. Schließlich werden Phononen, die weder Raman-, noch Infrarot-aktiv sind, still genannt. Die Raman-Aktivität kann man folgendermaßen qualitativ beschreiben: damit der Raman-Tensor (10) nicht verschwindet, muss sich die Suszeptibilität entlang der Koordinate Q_m ändern, d. h. die Polarisierbarkeit des Gitters muss durch diese Schwingung modulierbar sein. Der Raman-Tensor kann mit gruppentheoretischen Methoden berechnet werden und ist in den Standardwerken zur Raman-Streuung tabelliert [4, 7]. Er spiegelt die Symmetrie des Kristalls bzw. der angeregten phononischen Moden wider. Allgemein gilt: Je höher die Symmetrie, desto mehr verschwindende und desto mehr gleiche Elemente besitzt der Raman-Tensor.

In einem Kristall kann es auch Phononen verschiedener Symmetrie geben. Die Schwingungsmustern 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 unentartet. Durch die Schwingungsmuster aller anderen phononischen Moden wird die momentane Symmetrie des Kristalls gesenkt. Manche andere Moden sind, je nach Kristallstruktur, zwei- oder dreifach entartet.

Bei Raman-Experimenten wird mit in einer bestimmten Richtung (e_i) polarisiertem Licht auf die Probe eingestrahlt und das gestreute Licht kann auch in vorgegebenen Polarisationsrichtungen (e_s) analysiert werden. Mit dem Raman-Tensor \mathcal{R} kann man dann relative Aussagen über die Streuintensität I_s machen. I_s ist proportional zu dem sog. Raman-Streuwirkungsgrad (Streuquerschnitt, Streueffizienz), der wiederum von den optischen Eigenschaften des streuenden Mediums und den Raman-Tensorkomponenten abhängt:

$$I_s \propto |e_i \cdot \mathcal{R} \cdot e_s|^2$$

Für den einfachsten Fall kubischer Symmetrie 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.

$$\mathcal{R}(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}(z) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

In kovalent gebundenen Kristallen wie Silizium sind das die Komponenten der dreifach entarteten T_{2g} Mode. In teilweise kovalenten bis hin zu Kristallen mit Ionenbindung hingegen haben die longitudinalen und transversalen Komponenten einer optischen Schwingungsmode, die auch ein elektrisches Dipolmoment erzeugt (Infrarot-aktiv ist), verschiedene Energie (z. B. in GaAs und GaN). Das zusätzliche elektrische Feld, das von der longitudinalen Schwingung in diesen Kristallen erzeugt wird, trägt zu der Rückstellkraft bei. Solche Moden werden polar genannt und die Aufhebung der Entartung als LO-TO-Aufspaltung bezeichnet [28, 9].

Es ist üblich, Streugeometrien in der Form $k_i(e_i e_s)k_s$ anzugeben. Man spricht dabei von der Porto-Notation [15, 6]. Die vier Buchstaben entsprechen den Hauptachsen (x, y, z) in dem orthogonalen Koordinatensystem der jeweiligen Kristallstruktur. e_i und e_s sind Einheitsvektoren in der Richtung der Polarisation des einfallenden bzw. gestreuten Lichtes, k_i und k_s bestimmen die Einfall- bzw. Beobachtungsrichtung des Lichtes. Die Buchstaben e_i und e_s definieren die experimentelle Streugeometrie: e_i ist vom Verlauf des einfallenden Laserstrahls eindeutig bestimmt und es kann mit Hilfe eines Analysators eingestellt werden. Die am häufigsten angewandten Streugeometrien sind: (i) unpolarisiert: keine bestimmte Richtung für e_s herausgefiltert; (ii) parallel polarisiert: e_i parallel zu e_s und (iii) senkrecht polarisiert: e_i senkrecht zu e_s . Die Auswahlregeln (Untersuchung ob und für welche Komponente es Ramanintensität in einer bestimmten Streugeometrie gibt) werden folgendermaßen angewandt: Sei der 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 (11) der Tensor $\mathcal{R}(x)$ verwendet werden. Wenn wir uns für das gestreute Licht polarisiert entlang der y -Richtung interessieren [senkrechte Polarisation, Fall (iii)], dann haben wir

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

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

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

Da 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 Auswahlregeln. Diese besagen, in welcher Streugeometrie welche Komponente im Spektrum auftaucht.

Die kubischen Kristalle sind isotrop und alle drei Raumrichtungen sind in ihnen äquivalent. Das ist auch der Grund, warum bei ihnen dreifach entartete Phononmoden 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 unäquivalent sind, gibt es nur unentartete Phononen.

In Tab.1 sind die Auswahlregeln für hexagonales GaN mit einer (0001)-Oberfläche bzw. kubisch mit (001)-Oberfläche angegeben. Dabei entspricht x' der [110]-Richtung ($y' \hat{=} [\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung). Die anderen Bezeichnungen sind wie oben.

Oberfläche	e_i	e_s	Porto-Notation	Kubisch	Hexagonal
(001)	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$z(y'y')\bar{z}$	LO	$E_2, A_1(\text{LO})$
(001)	[110]	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$z(x'y')\bar{z}$	-	E_2
(001)	[100]	[100]	$z(yy)\bar{z}$	-	$E_2, A_1(\text{LO})$
(001)	[010]	[100]	$z(xy)\bar{z}$	LO	E_2
(110)	[001]	[001]	$x'(zz)\bar{x}'$	-	$A_1(\text{TO})$
(110)	$[\bar{1}\bar{1}0]$	[001]	$x'(y'z)\bar{x}'$	TO	$E_1(\text{TO})$
(110)	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$x'(y'y')\bar{x}'$	TO	$A_1(\text{TO}), E_2$

Tabelle 1: Auswahlregeln für kubisches und hexagonales GaN [24]. Bemerkung: $\bar{z} = -z, \bar{x}' = -x'$.

Weitere Auswahlregeln sind in Ref. [28] ausführlich beschrieben.

Raman-Streuung zweiter Ordnung Wenn man in Gleichung 2 auch Glieder zweiter Ordnung berücksichtigt, so erhält man Modulierung der Suszeptibilität mit der Summe (Differenz) der Frequenzen zweier Phononen. Diese Terme beschreiben die Zweiphononenstreuung, bei der zwei Schwingungen zugleich angeregt (Stokesscher Fall) oder vernichtet (Anti-Stokesscher Fall) werden. Die Impulserhaltung bei der Zweiphononenstreuung erfordert, dass $\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s = \mathbf{q}_a + \mathbf{q}_b \approx 0$, oder die zwei beteiligten Phononen müssen entgegengerichtete Wellenvektoren $\mathbf{q}_a = -\mathbf{q}_b$ mit gleichen Beträgen haben. 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.

1.1.3 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 [28, 4]. Ein 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 emittieren ein Phonon der Frequenz ω_0 .
3. Das Elektron-Loch-Paar rekombiniert unter Emission eines Streulichtquants der Frequenz ω_s .

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 Raman-Prozesse.

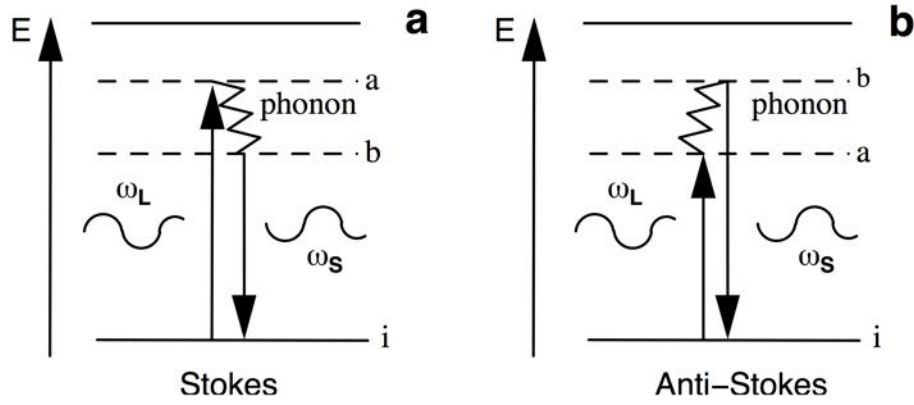


Abbildung 3: (a) Raman Prozess (Stokes) dargestellt im elektronischen Bandschema des streuenden Körpers. Ein Elektron-Loch Paar ist erzeugt beim Absorbieren eines Photons der Frequenz ω_L . Einem Phonon wird erzeugt. Bei der Rekombination mit dem Loch wird ein Photon der Frequenz $\omega_S = \omega_L - \omega_{Phonon}$ bestrahlt. (b) Anti-Stokes Prozess. In diesem Fall wird ein Phonon absorbiert.

Betrachten wir einen Streuprozess wie in Abbildung 3(a) dargestellt, so gelangt das Elektron durch die Absorption eines Photons und die Streuung durch ein Phonon in den Zwischenzustand a , welcher im allgemeinen virtuell ist. Wird das Elektron aber in einen Eigenzustand angeregt, so wird die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang vom Ausgangszustand i nach a sehr groß und damit auch der Streuquerschnitt. Man spricht in diesem Fall von resonanter Anregung bzw. Resonanter Raman-Streuung. Diese anschauliche Erklärung soll kurz mathematisch illustriert werden. Die Streuintensität I_s für obigen Raman-Prozess ist gegeben durch:

$$I_s \propto \left(\sum_{a,b} \frac{\langle i | H_{er} | b \rangle \langle b | H_{e-ph} | a \rangle \langle a | H_{er} | i \rangle}{(\omega_L - \omega_a + \omega_o - i\gamma)(\omega_s - \omega_B + \omega_i - i\gamma)} \right)^2$$

Die Summe läuft über alle Zwischenzustände a, b . $\hbar\omega_L$ ist die Energie des Lasers und $\hbar\omega_s$ ist die Energie des gestreuten Lichts. Ist einer der Zwischenzustände reell, so erhält man eine resonante überhöhung des Streuquerschnittes, da der Nenner gegen Null geht und die Intensität entsprechend groß wird.

1.2 Nützliches für Messung und Auswertung

Die bis jetzt berechneten und in Tab. 1 aufgeführten Beispiele beziehen sich auf den Fall, wenn 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 Ramanstreuung gemacht werden kann, wenn die Hauptkristallachse bekannt ist, entlang derer das anregende Licht propagiert. Angenommen, das anregende Licht breite sich entlang der z -Achse aus und es wird in Rückstreuengeometrie gemessen. Dann sind in der Porto-Notation $a(bc)d$ $a = z$ und $d = z$ bekannt. Die Polarisationsvektoren kann man dann parametrisieren, indem man annimmt, dass sie unter dem Winkel ϕ zur x -Achse und dementsprechend $\pi/2 - \phi$ zur y -Achse gerichtet sind und ϕ als eine Variable behandelt. Die nach (11) berechnete Ramanintensität wird dann eine trigonometrische Funktion von ϕ sein, d. h. sie wird mit einer bestimmten Periode oszillieren. Es bleibt dann nur noch die nötige Anzahl von Ramanspektren 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. Regen wir z. B. die LO-Komponente deren Intensität in (12) berechnet wurde, entlang der z -Achse in paralleler Polarisation an, dann haben wir

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

In senkrechter Polarisation ändert sich das zu

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

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

Bei bekannter Kristallstruktur und mit Hilfe der obigen Überlegungen kann man durch Ramanspektroskopie die Phononen vom Zentrum der Brillouin-Zone (Γ -Punkt) nach ihren Symmetrien experimentell zuordnen.

Untergrund In den experimentellen Ramanspektren sitzen die Moden auf einem Untergrund, der von Probe zu Probe unterschiedlich groß ist 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. Ausserdem kann das streuende Medium auch auf andere Weisen mit dem einfallenden Licht wechselwirken, z. B. das Auftauchen von Lumineszenz kann unter Umständen den Untergrund wesentlich hochheben.

Amorphe Materialien Durch Fehlordnungen im Kristall wird die Periodizität des Gitters gestört. Dadurch wird die Auswahlregel

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s \approx 0$$

die die Beobachtbarkeit der Phononen in der 1. Ordnung auf das Zentrum der 1. BZ beschränkt aufgehoben [3] und man kann die Phononenzustandsdichte schon in der 1. Ordnung beobachten.

Bei amorphen oder feinen Pulverproben kann man davon ausgehen, dass die Streuzentren im Streuvolumen (typischerweise $1 \mu\text{m}^2$ oder größer) völlig un ausgerichtet, d. h. chaotisch geordnet sind. Aus diesem Grunde können die Auswahlregel nicht mehr direkt gemessen werden. Es bleibt einem nur die Möglichkeit, die vollsymmetrischen A_{1g} Moden von allen anderen Moden zu unterscheiden, indem man ihre sog. Depolarisationsrate misst. Die Depolarisationsrate einer phononischen Mode ist als $\rho = I_{\text{perp}}/I_{\text{par}}$ definiert, wo I_{perp} und I_{par} die entsprechenden Ramanintensitäten 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 $3/4$.

Bose-Einstein-Statistik:

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

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp(\eta\omega/k_B T) - 1}$$

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

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \frac{I(\omega_i + \omega_0)}{I(\omega_i - \omega_0)} = \frac{n(\omega)}{n(\omega) + 1} = \exp(-\eta\omega/k_B T)$$

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

2 Versuchsaufbau

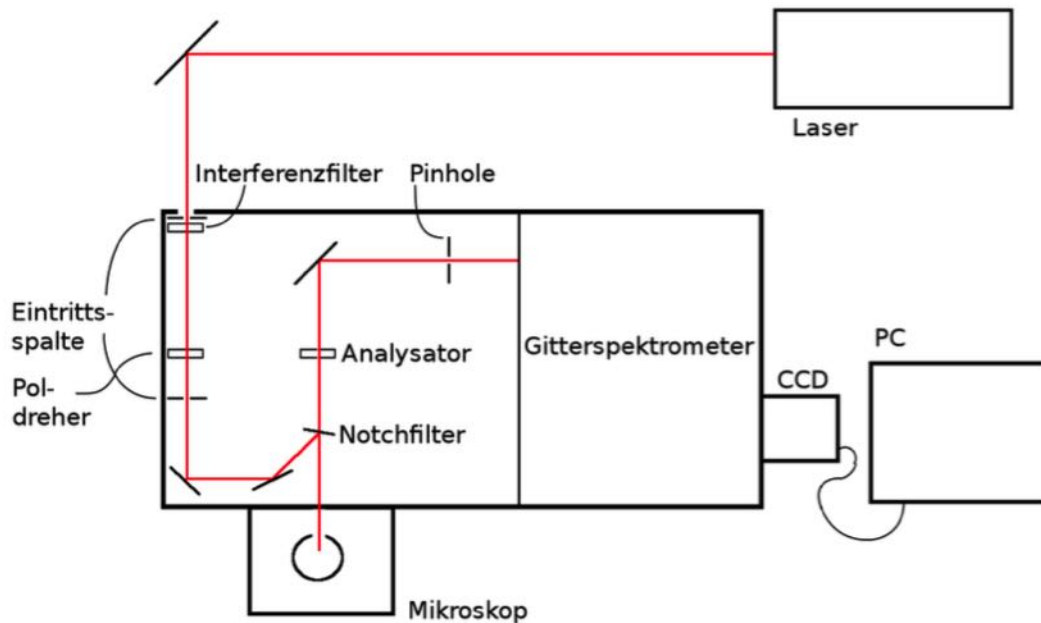


Abbildung 4: Schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus

Die Raman-Streuexperimente werden in Rückstreuengeometrie $z(\dots)z$ durchgeführt. Der gesamte Aufbau befindet sich auf einem schwingungsgedämpften Tisch. Als Lichtquelle zur Untersuchung der Raman-Streuung wird ein Laser verwendet (z.B. He-Ne- oder Ar-Ionen-Laser). Der Polarisationsdreher dient dazu, die für das Spektrometer optimale Polarisation einzustellen. über Spiegel wird das Laserlicht in einen Interferenzfilter eingekoppelt, um Plasmalinien der Gasentladung herauszufiltern. Der Laser wird dann durch das Mikroskop auf die Probe fokussiert. Der Notch-Filter (Kerb-Filter) dient dazu, den elastisch rückgestreuten Anteil des Lichts (ca. 10^6 mal größer als der inelastische Anteil) zu minimieren. Das eigentliche Gitterspektrometer mit 1800 Strichen pro mm bildet das spektral zerlegte Streulicht auf eine CCD-Kamera ab. Das Auslesen der CCD erfolgt mit einem Computer.

3 Eigenschaften der zu untersuchenden Materialien als Raman-streuende Medien

3.1 Silizium (Si)

Das **Silizium** zählt zur Gruppe der IV-Halbleiter und hat ein kubisches Kristallgitter (Punktsymmetrie O_h). Der gemäß dem Bändermodell geltende energetische Abstand zwischen Valenzband und Leitungsband beträgt 1,107 eV (bei Raumtemperatur). Durch Dotierung mit geeigneten Dotierelementen wie beispielsweise Bor oder Arsen kann die Leitfähigkeit um einen Faktor 10^6 gesteigert werden. In solchermaßen dotiertem Silizium ist die durch die von Fremdatomen und Gitterdefekten verursachte Störstellenleitung deutlich größer als die der Eigenleitung, weshalb derartige Materialien als Störstellenhalbleiter bezeichnet werden. Der Gitterparameter a beträgt 543 pm.

Si hat nur eine Raman-aktive Mode (T_{2g}) mit Frequenz 520 cm^{-1} , die dreifach entartet ist, mit den folgenden Raman-Tensoren:

$$\mathcal{R}(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{R}(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{R}(z) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

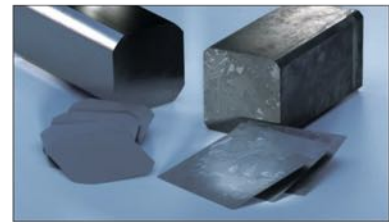


Abbildung 5: Silizium: (oben) natürliches Vorkommen. (unten) links: Wafer aus monokristallinem Si, rechts: Wafer aus polykristallinem Si.

3.1.1 Phonondispersion von Si

In Bild 6 ist die Phonondispersion von kristallinem Silizium dargestellt. In einem dreidimensionalen Kristall mit N Atomen in der primitiven Basis existieren zu jedem mit der Kristallsymmetrie verträglichen Wellenvektor $3N$ mögliche Schwingungsmoden: 3 akustische (davon eine longitudinal und zwei transversal) und $(3N - 3)$ optische:

- Akustische Phononen sind die Quanten der Schallwellen, die sich durch das Kristallgitter fortpflanzen, wobei sich benachbarte Atome gleichsinnig bewegen.
- Bei optischen Phononen dagegen bewegen sich die Atome innerhalb der Basis gegeneinander. Die Bezeichnung „optisch“ beruht darauf, dass die Schwingungsfrequenzen optischer Phononen oft im Bereich des infraroten oder sichtbaren Lichts liegen.

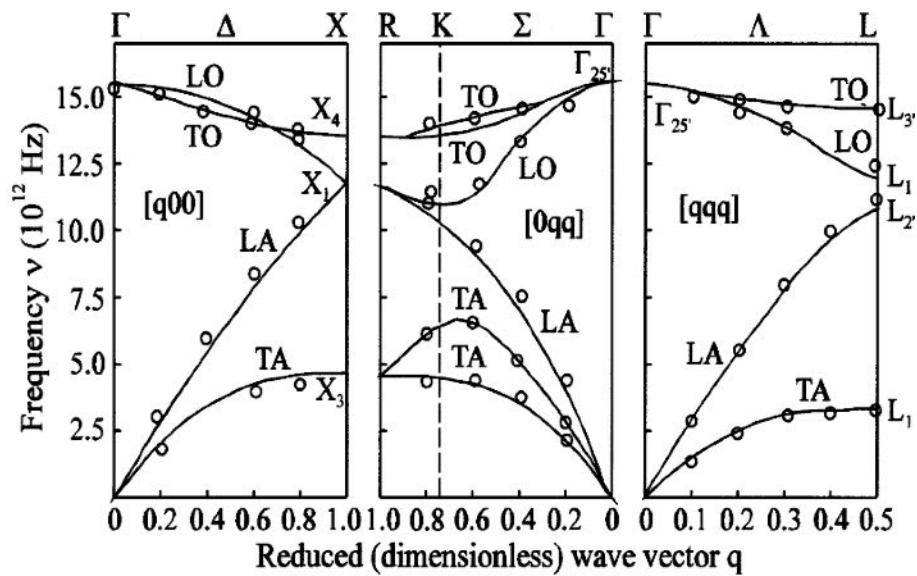


Abbildung 6: Phonondispersion von Silizium [26].

3.2 Graphit

Einkristallines Graphit besteht aus gestapelten van der Waals - gebundenen zweidimensionalen Ebenen aus Kohlenstoffatomen, die 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 (siehe Abb. 8): 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: jeweils 42 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} . Ausnahmsweise wird in den Ramanspektren von Graphit auch eine dritte Mode bei 1350 cm^{-1} beobachtet. Sie kommt durch eine einzigartige doppelresonante Verstärkung verbotener phononischer Banden vom Rande der Brillouin-Zone zustande, an der die Defekte im Kristall als Quasiteilchen beteiligt sind. Somit ist die Ramanintensität dieser Mode proportional zur Defektdichte, oder noch allgemeiner - zum Grad der Fehlordnung im graphitischen Kristall.



Abbildung 7: Formen von Graphit.

Hinweise: 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.

Es sei auch darauf hingewiesen, dass die Phononenfrequenzen auch von Verspannungen im Material abhängen. Damit kann es von Probe zu Probe zu Abweichungen kommen.

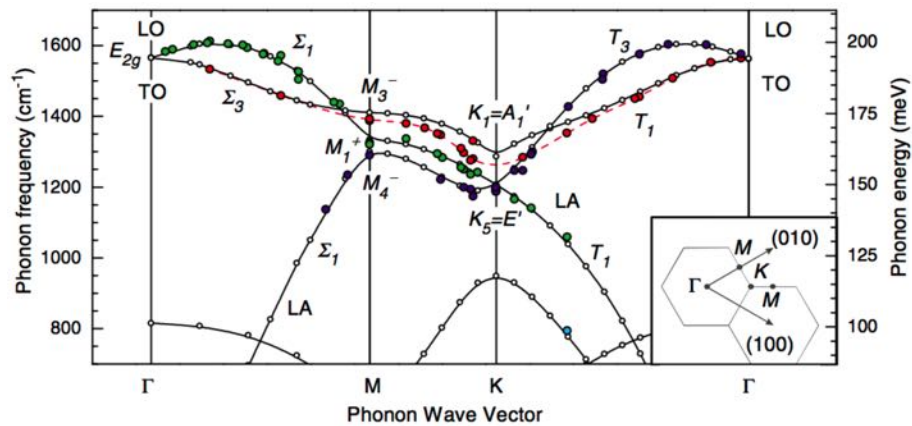


Abbildung 8: Phononendispersion von Graphit, entnommen aus [16].

3.3 Graphen

Als Graphen [17, 11] bezeichnet man genau eine einatomige Lage reinen Kohlenstoffs. Dieses Material ist eine von mehreren (kristallographischen) Modifikationen des Kohlenstoffs. Diese haben trotz gleicher chemischer Zusammensetzung unterschiedliche Eigenschaften, was auf der unterschiedlichen Anordnung der Atome beruht (s. Kristallstruktur). In der Praxis unterscheidet man zwischen (1) einlagigem Graphen, (2) Graphen mit wenigen Lagen, (3) Graphen mit bis zu 10 Lagen und (4) Graphen mit mehr als 10 Lagen, was unter dem Begriff Graphit bekannt ist.

Eine Graphen-Lage ist etwa 0,3 Nanometer dick, das entspricht einem Hunderttausendstel der Dicke eines menschlichen Kopfhaares. Betrachtet man aber die Ausdehnung in der Fläche einer solchen Schicht, so ist diese in der Regel wesentlich größer. Jedes Kohlenstoff-Atom steht in einer solchen Schicht mit drei weiteren Kohlenstoffatomen in Verbindung, so dass eine bienenwabenartige (zweidimensionale) Schichtstruktur entsteht.

Alle Kohlenstoffatome von Graphen sind sp^2 -hybridisiert, das heißt, jedes Kohlenstoffatom kann drei gleichwertige σ -Bindungen zu anderen C-Atomen ausbilden. Daraus resultiert eine auch aus den Schichten des Graphits bekannte Waben-Struktur. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen sind alle gleich und betragen 142 pm. Die dritten, nicht hybridisierten 2p-Orbitale stehen wie auch im Graphit senkrecht zur Graphenebene und bilden ein delokalisiertes π -Bindungssystem aus.

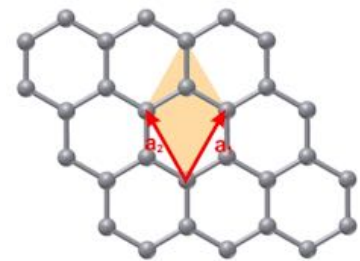


Abbildung 9: Graphen Einheitszelle.

Graphen besteht folglich aus zwei äquivalenten Untergittern A und B, denen die Kohlenstoffatome zugeordnet sind. Die Untergitter sind um eine Bindungslänge gegeneinander verschoben. Die zweiatomige Einheitszelle wird durch die Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt. Diese zeigen dabei auf die jeweils übernächsten Nachbarn. Die Länge der Vektoren und damit die Gitterkonstante a lässt sich berechnen zu

$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} \cdot a_b \approx 2,46 \text{ \AA} = 246 \text{ pm}$. Graphen kann einerseits als Einkristall, andererseits als riesiges Molekül verstanden werden. Ebenso können kleinere Moleküle, wie z. B. Benzol, Hexabenzocoronene oder Naphthalin als wasserstoffsubstituierte Graphenfragmente gesehen werden.

Figure 2.3: Brillouin zone of graphene with the high-symmetry points Γ , K , and M . The reciprocal lattice vectors \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 in Cartesian coordinates are $\mathbf{k}_1 = (0, 1) 4\pi/\sqrt{3}a_0$ and $\mathbf{k}_2 = (0.5\sqrt{3}, -0.5) 4\pi/\sqrt{3}a_0$.

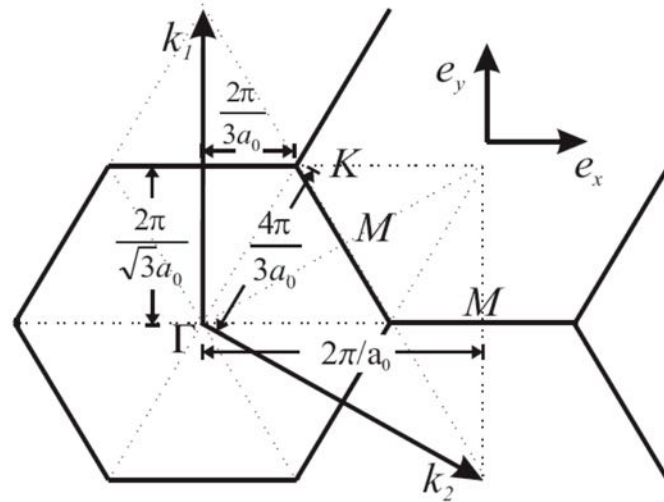


Abbildung 10: Brillouin-Zone von Graphen. (aus Dissertation Janina Maultzsch, 2005, TU Berlin). Mehr Informationen zur Einführung in Brillouin Zonen etc. \implies Lehrbücher von C. Kittel oder Ashcroft and Mermin.

4 Experimentelle Aufgaben, Auswertung und Ergebnisse

4.1 Silizium

1. Technische Vorbereitung der Apparatur mit dem Betreuer/ der Betreuerin.
2. Silizium-Test für Empfindlichkeit und Kalibrierung.
3. Nehmen Sie das Ramanspektrum von (111)-Silizium auf.
4. Bestimmen Sie die kristallographischen Achsen des verwendeten Si-Wafers.

4.2 Graphit

1. Nehmen Sie Raman-Spektren erster und zweiter Ordnung von verschiedenen Graphit- Proben auf.
2. Berechnen Sie die Depolarisationsrate der Raman-aktiven Mode und vergleichen Sie sie mit dem Literaturwert.
3. Erklären Sie, wie man den Grad der Geordnetheit einer Graphit- Probe abschätzen kann.
4. Ordnen Sie die Peaks in der zweiten Ordnung den Peaks in der ersten Ordnung zu.

Vergleichen Sie die Spektren zweiter Ordnung von Graphit und Silizium und erklären Sie die Unterschiede.

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.

5.1 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.

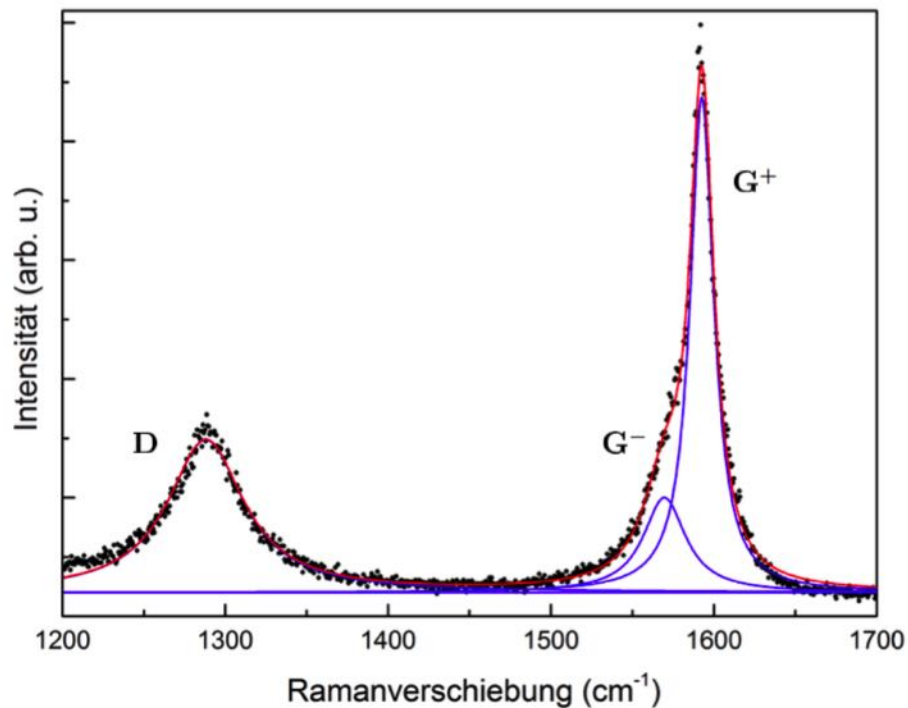


Abbildung 11: Beispielspektrum entsprechend der beschriebenen Kriterien eines Kohlenstoffnanoröhren-Ensembles.

5.2 Abbildungen

Die gewonnenen Messdaten sollen mit Hilfe eines geeigneten Programms dargestellt werden. Folgendes sollte bei der Darstellung beachtet werden (vgl. Beispiel in Abb. 11):

- 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.

Teil II

Numerics: *ab initio* calculations

Ab initio, or first-principles calculations are quantum-mechanical, free of parameters, and independent of experiment. The development of new methods like density-functional theory and effective algorithms, together with the increasing power of computers makes it possible nowadays to compute properties of solids in a personal computer [20, 12]. This has improved the understanding of the processes inside matter in a drastic manner. We can now perform “theoretical experiments” in which we have absolute control of the “sample” and can even obtain information which is not available directly from experiments. For this reason computational physics has emerged in the last decades as a new branch of physics, somewhere between theoretical and experimental physics.

6 Density-functional theory

Density-functional theory is an alternative approach to wave-function based calculations of an electron gas subject to an external potential.

The Hamiltonian of the electron system is

$$H = T_e + U_C + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4)$$

where T_e is the kinetic energy of the electrons, U_C is the Coulomb interaction between the electrons. The eigenvectors of this Hamiltonian are the wavefunctions $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ with $3 \times n$ variables, T_e and U_C depend only on the number of electrons, n , and are independent of $v(\mathbf{r})$. Therefore, if n and $v(\mathbf{r})$ are defined, the Hamiltonian is completely defined. This Hamiltonian can describe the electronic system of a solid, being the external potential due to the atomic cores. The Born-Oppenheimer approximation, which takes the great mass difference between the atomic cores and the valence electrons into account, allows to treat them separately [2]. Within it, the electron gas reacts instantaneously on the slowly moving atoms. In a typical solid the number of electrons is about 10^{23} , therefore the task of solving the Schrödinger equation from the Hamiltonian in Eq. 4 is practically impossible [13].

P. Hohenberg, W. Kohn,¹ and L. J. Sham [8, 14] demonstrated in 1964 a one-to-one relation between the ground state electronic density, $\rho(\mathbf{r})$, and the external potential $v(\mathbf{r})$ [8]. Since the electronic density determines both n and $v(\mathbf{r})$, the one-to-one relation can be extended to the full Hamiltonian. $\rho(\mathbf{r})$ includes, therefore, implicitly all information, which can be derived from H .

In the same article, the authors further demonstrate that the ground state energy of the electronic system can be obtained by minimizing a functional of the density

$$E = \min_{\rho(\mathbf{r})} \left\{ \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \right\}. \quad (5)$$

$F[\rho(\mathbf{r})]$ includes the electronic kinetic and interaction energy. The density which minimizes E is the ground-state density, and the minimal energy is the ground-state energy. In this way, the ground-state energy of a system can, in principle, be found handling the three-variable electronic density $\rho(\mathbf{r})$ instead of wavefunctions with up to 10^{23} variables for typical solids. We say in principle since the form of the functional $F[\rho(\mathbf{r})]$ is unknown. We changed the problem of solving the original many-body Schrödinger equation by the problem of finding an expression for $F[\rho(\mathbf{r})]$.

From this variational principle to actual first-principles calculations was a long way to run. The next step was already made in the second of the mentioned articles: the derivation of the Kohn-Sham equations, which we handle in the next section [14].

¹In 1998, W. Kohn received the chemistry [Nobel Prize](#) “for his development of the density-functional theory”

6.1 Kohn-Sham equations

In the second article by W. Kohn and L. J. Sham [14] a set of self-consistent equations was derived from the density-functional variational principle of Eq. 5. These equations have the same form as the Schrödinger equation (enabling the usage of the large know-how in Schrödinger-equation solving) but include correlation energy in a rigorous manner.

Former approaches like the Hartree or Hartree-Fock equations also rely on one-particle approximations with effective potentials but include only part of the electron-electron interaction. The Hartree equations include the mean-field Coulomb interaction, the Hartree-Fock equations further include the exchange interaction, result of the Pauli principle. The rest of the electron-electron interaction is what we call correlation.

The Kohn-Sham equations are

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \epsilon_j\right) \varphi_j(\mathbf{r}) = 0 \quad (6)$$

where

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}). \quad (7)$$

The Kohn-Sham eigenvectors are related to the density through

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2.$$

The step forward in Eqs. 6 and 7 with respect to former methods is the inclusion of the exchange-correlation potential v_{xc} in a mathematically rigorous manner. On the other hand, the form of v_{xc} is not known. If a proper approximation for v_{xc} can be found, Eqs. 6 and 7 provide the formalism to obtain the total energy of a system in an otherwise exact quantum-mechanical way.

The solution of Eq. 6 requires a suitable basis set, which is either made of plane waves, being is the traditional approach, or of localized confined numeric atomic orbitals, called pseudo-atomic orbitals (or PAOs). The latter is implemented by the software package SIESTA (see subsection 6.4).

6.2 Local-density approximation to the density-functional

The simplest approximation to the exchange-correlation potential is the potential corresponding to an homogeneous electronic gas $e_{\text{xc}}^{\text{hom}}$, with the electronic density as variable. In the local-density approximation (LDA), used in all calculations of this work, the exchange-correlation functional is written as

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}} = \int e_{\text{xc}}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

where $e_{\text{xc}}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))$ is a function, not a functional, of $\rho(\mathbf{r})$. Then the exchange-correlation potential corresponding to the exchange-correlation energy for a local density approximation becomes:

$$v_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{\text{LDA}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})}.$$

The exchange interaction of an homogeneous gas was already obtained by Kohn and Sham analytically [14]. The correlation interaction was first estimated by E. P. Wigner [27, 13]. $e_{\text{xc}}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))$ was calculated by D. M. Ceperley and B. J. Alder [5] with accurate Monte Carlo methods and parameterized by J. P. Perdew and A. Zunger [21] in the way it is used in our calculations.

6.3 Limits of the density-functional theory

The intrinsic limit of density-functional calculations is given by the accuracy of the exchange-correlation functional. However, on the way between the Kohn-Sham equations and their numerical implementation many other approximations are necessary. Probably the most important is the basis used to represent the Kohn-Sham eigenvectors. A possible choice is a basis of plane waves. In this case it is obvious that the more plane waves used the more accuracy, but also the more expensive in terms of computer capacity and time are the calculations. Therefore a compromise must be found between accuracy and cost. Other approximations are the transformation of integrals in reciprocal and real space into sums over grids.

The most famous problem of DFT is the so-called band-gap problem. This stems, however, not from the theory itself but from the attempt to use a ground-state theory to describe excited states. The Kohn-Sham eigenvectors $\varphi(\mathbf{r})$ are in principle just auxiliary functions to obtain the electronic density. If we look at Eq.6 more closely we see that the wavefunctions can be interpreted as quasiparticles under the influence of an homogeneous effective potential v_{eff} . Thus, the Kohn-Sham eigenvectors and eigenvalues can be interpreted as a one-particle mean-field approximation to the electronic spectrum of the system.

Examples of such band structure calculations will be given in the next three chapters. The Kohn-Sham band structure yields very good qualitative results for many systems, including nanotubes. The quantitative comparison, however, can be much worse. For example, the band gap of semiconductors is systematically underestimated, with errors of up to 100%. In next section we give a brief introduction to methods used to overcome the *band-gap problem*.

6.4 Software: SIESTA

The **SIESTA** code² is an implementation of the density-functional theory [19, 23, 1, 18, 10, 25].

In the SIESTA method, the Kohn-Sham eigenvectors are written in a basis of confined numeric atomic orbitals, called pseudo-atomic orbitals (or PAOs). They are obtained by solving the equations of an isolated atom confined by a spherical potential. The same exchange-correlation functional and pseudopotential are used, which will be used in the actual calculation [10]. The confinement is introduced to avoid unnecessary long orbitals which would yield negligible matrix elements when interacting with atoms far away. This is necessary to achieve linear scaling of the computational cost with respect to the number of atoms in the unit cell, one of the great advantages of SIESTA. Such linear scaling codes are also called order- N [$\mathcal{O}(N)$] methods.

Basis: The user can decide the number of orbitals used, and also if each orbital is represented with one (single- ζ , or SZ basis) or several radial functions (multiple- ζ basis). More angular flexibility can be achieved adding polarization orbitals to obtain SZP, DZP, etc. An advantage of numerical atomic orbitals compared with other basis sets, for example plane waves, is that they allow preliminary calculations of big systems with small basis sets. Calculating with the so-called minimal basis set (SZ) can already yield qualitative trends at low computational cost. The results serve as basis of further, more precise calculations. In Ref. [22], Reich *et al.* exploited the atomic basis set to establish a comparison between SIESTA calculations of the band structure of graphite with different localization radii, and tight binding models with different number of neighbors. The greatest disadvantage of PAOs is that there is not a systematic way of improving the quality of the basis.

Pseudopotentials: Most solid-state properties are determined by the valence electrons. The main effect of the core wavefunctions is to screen the nuclear potential. The core wavefunctions themselves remain almost unchanged under the crystal influence, but, since all wavefunctions must be orthogonal, the higher valence states must oscillate strongly in the core region, with the corresponding high computational cost. A way to avoid this problem is to take the core electrons out of the calculation including their screening of the ionic potential included in a new, effective pseudopotential. This pseudopotentials and the pseudo-wavefunctions of the valence electrons must equal the true

²Acronym for “Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousands of Atoms”

ones outside the user-defined core radius, and the pseudopotential must have the same scattering properties as the actual ones. In this work we use norm-conserving pseudopotentials, which yield identical charge density inside the core radius as the actual potential. Furthermore, pseudopotentials must be transferable, *i.e.*, yield good results in different chemical environments. A compromise between hardness and transferability must be made.

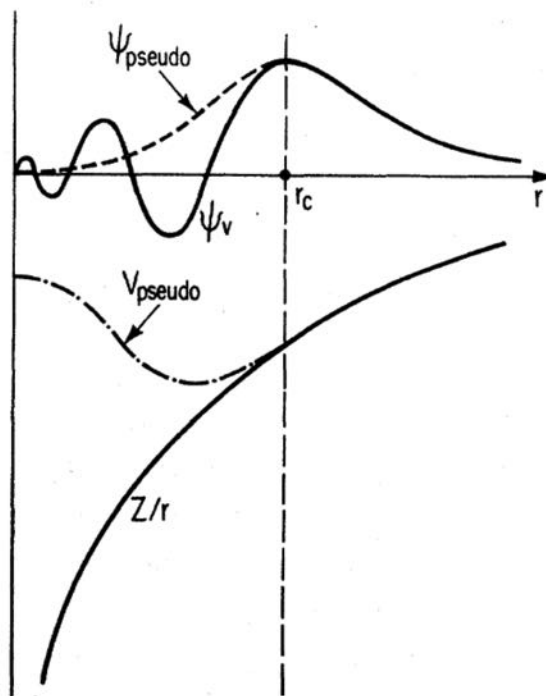


Abbildung 12: Schematic view of full-calculated atomic potential and wave function (solid lines) and their pseudo-counterparts (dashed lines). They coincide outside of the core radius r_c . Taken from Ref. [20]

To perform a calculation the complete geometrical description of the unit cell has to be defined. Furthermore, a pseudopotential for every sort of atom present in the system is necessary, the basis set and all other numerical parameters (k -point set for reciprocal space integration, fineness of the real-space grid, etc.) have to be specified. The numerical parameters must be converged to the desired accuracy before the actual calculation can be performed.

During a calculation the Hamiltonian and overlap matrices are built and stored, and the Kohn-Sham equations are solved by a self-consistent loop. The start point is an electron density obtained from the sum of all atomic electronic densities. Then the Hamiltonian is built and diagonalized³ and a new density is found. This process is repeated until the change in density is lower than a certain threshold.

In a standard calculation the total energy per unit cell is obtained, as well as the forces on all atoms, the stress, pressure, etc. There are other calculation modalities implemented which yield for example the band structure (Kohn-Sham eigenvalues), wave functions (eigenvectors), or relax the geometry with a conjugate-gradients algorithm.

³The Hamiltonian diagonalization is $\mathcal{O}(N^3)$. SIESTA offers the possibility of full $\mathcal{O}(N)$ calculations, which are advantageous for big systems ($N > 100$ atoms) and which we did not use in this work.

6.4.1 *Ab initio* calculation of vibrational modes

Within the harmonic approximation, the vibrational eigenvectors and frequencies can be obtained diagonalizing the dynamical matrix [28]

$$D_{kk'}(\mathbf{q}) = \sum_m \frac{\Phi(mk, 0k')}{\sqrt{M_k M_{k'}}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m}. \quad (8)$$

The tensor element $\Phi(mk, 0k')$ is the force-constant obtained from the force on atom k in the unit cell m when the atom k' in unit cell 0 is displaced. Φ is called force-constant matrix. M_i is the mass of atom i , \mathbf{R}_m is the position of the m th cell and \mathbf{q} is the quasi-momentum of the vibration. The sum runs over all unit cells in the solid.

There are several methods to calculate the force-constant matrix Φ . We use the method of finite differences, as implemented in the VIBRA package, distributed with SIESTA. The force constant $k_{ij} = -\partial F_i / \partial u_j$, the derivative of the component of the atomic force in direction i , F_i , with respect to atomic displacement u_j , is approximated as

$$k_{ij} \approx \frac{F_i}{-u_j}.$$

In order to minimize anharmonicity effects, six calculations per unit-cell atom are performed, in each positive and negative direction. In each step the forces on all other atoms are obtained.

The sum in Eq. 8 runs over all unit cells in the system. It has to be truncated at a certain distance from the center in order to make the calculation feasible. Practically this is done by using a supercell. Its size is defined by the force at its border when an atom is displaced in its center. This force must be negligible within the numerical accuracy. The supercell is used as the new unit cell of the system.

However, if we are only interested in Γ -point phonons (or if vibrations in molecules are calculated) we just need to calculate the forces in the 0th unit cell. This is possible due to the symmetry of the force-constant matrix Φ . At the Γ point, Eq. 8 reduces to

$$D_{kk'}(\Gamma) = \sum_m \frac{\Phi(mk, 0k')}{\sqrt{M_k M_{k'}}}. \quad (9)$$

We need to calculate the forces on the k th atoms of all unit cells when displacing the k' th atom in the 0th unit cell. Due to the symmetry of Φ [2]

$$\Phi(mk, 0k') = \Phi(0k', mk),$$

we can write

$$D_{kk'}(\Gamma) = \sum_m \frac{\Phi(0k', mk)}{\sqrt{M_k M_{k'}}}.$$

After this transformation we need to calculate the force on atom k' in the unit cell when displacing the k th atoms of all other unit cells. Since SIESTA uses periodic boundary conditions, this is achieved by moving atom k in the unit cell. Therefore, we only need to displace and calculate the forces on the atoms of one unit cell.

7 Technical Procedure

7.1 Linux; setting up the environment

Login with ssh (Linux) or [putty](#) / [wincsp](#) (Windows) to the computer `david.physik.tu-berlin.de` . To transfer files between your local computer and the host `david` , you can use the command `scp` (Linux) or `wincsp`

(Windows). If you copy the executables `putty.exe` and `winscp.exe` to `C:\windows\system32`, it can be started from “run command/Ausführen” in the windows start menu).

Download `P60.zip` from [this site](#)

`http://thomsen.physik.tu-berlin.de/FP/P60.zip`.

Unzip the zip-file with the command `unzip P60.zip`. This unpacks and creates the directories `Si`, `Graphene` and `Utils` and some files therein.

Now we go into the directory `Si`

```
cd Si
```

Create a new directory

```
mkdir MCutoff
```

and copy the 2 files into `MCutoff`

```
cp Si.vps input_sample_Si.fdf MCutoff
cd MCutoff
```

Now we change the name of the input file by a shorter one, e.g. `si.fdf`

```
mv input_sample_Si.fdf si.fdf
```

Next we have to edit these files.

7.2 Editors

There are several editors under linux, the most widely used are `vi` and `emacs`. They are both very powerful and their use depends on personal taste.

7.2.1 vi

The most unusual feature of `vi` is, that it uses several modes. E.g. to write something you first have to press `i`. For a short introduction of the `vi` see `http://thomsen.physik.tu-berlin.de/FP/vi.html` or follow [this link](#)

To open `vi` and edit the file `si.fdf` write

```
vi si.fdf
```

To close the editor

```
:wq
```

The `vi` is present on all unix-like systems (unix, linux, mac os X, ...) as a command-line tool. The editor works without window manager and, therefore, can be used to edit files on remote computers. It is no waste of time to learn the `vi` commands.

vi commands Eigentlich ist der vim gemeint (vi improved). Auf david wird auch vim geöffnet, wenn vi aufgerufen wird, auf rosa sind vi und vim unterschiedlich. Ist man sich nicht sicher, vim nehmen.

Standard Befehle Ganz wichtig, es gibt einen *Befehlsmodus* und einen *Textmodus*. Per default befindet man sich im Befehlsmodus. In den Textmodus gelangt man mit:

i, I, o, oder O (testen was es bewirkt).

Aus dem Textmodus heraus kommt man mit der ESC Taste.

Wichtigste Kommandos (im Befehlsmodus):

```
:w schreiben
:w Dateiname in neue Datei schreiben
:q verlassen
:wq schreiben und verlassen
:q! verlassen ohne zu speichern
:e datei neue Datei datei oeffnen, die andere wird geschlossen.
```

Visual mode Der *visual mode* wird mit C-v aktiviert und ist extrem nützlich, um rechteckige Textblöcke zu handeln. Mit den Cursorstasten einen block auswählen mit y (vom englischen yank) kopieren oder mit x abschneiden und an irgendeine andere stelle mit P (aste) einfügen. Falls man Platz schaffen muss, vorher einen Block mit C-v markieren und mit > einen Tab weiter schieben.

Weitere Befehle Suchen und Ersetzen :s/Dies/Das/g 17

Sucht nach Dies und ersetzt durch Das auf der gesamten Linie in den nächsten 17 Zeilen.

Zum Vergleich :s/Dies/Das/2 17

ersetzt nur die ersten 2 Vorkommen in einer Linie.

:5,19 :s/Dies/Das/g ersetzt nur zwischen den Zeilen 5 und 19.

shift-g geht ans Ende des Dokuments

10 shift-g geht in Zeile 10

/Dies sucht nach Dies

10yy kopiert 10 Zeilen

10dd löscht 10 Zeilen

u macht ein undo

shift-j vereint diese Zeile mit der nächsten

10 shift-j vereint die nächsten 10 Zeilen

Vi mit mehreren Fenstern vi -d datei1 datei2 macht ein diff (-d) zwischen datei1 und datei2 und stellt es (bunt) nebeneinander.

Mit c-w w wechselt man zwischen den Fenstern. Mit c-w _ verändert man die Grösse des Fensters

:sp dateiname öffnet die Datei, und stellt sie als splitscreen dar.

emacs

emacs is a bit more intuitive but uses many complicated shortcuts.

More: <http://thomsen.physik.tu-berlin.de/FP/emacs.html>

To open emacs and edit a file write

```
emacs si.fdf
```

A reference card can be obtained following this [link](#).

7.3 DFT: Siesta

Siesta is a numerical program written in `fortran95` that implements the **density funtional theory** (DFT). The official manual can be found [here](#) (More information, such as a tutorial, are collected in this [link](#)). *Siesta* is started from the command lines, it reads from standard input (stdin) and writes to standard output. To start a calculation of, e.g. the `si.fdf` file, write

```
siesta2.0p <si.fdf
```

The output will be written on the terminal, but not to a file. To write it to a file (e.g. `si.out`) write

```
siesta2.0p <si.fdf >si.out &
```

Now no output is seen. The ```&` instructs *siesta* to start in the background, so you can use the terminal. For both, output on the terminal and into a file write

```
siesta2.0p <si.fdf | tee si.out &
```

Siesta needs a pseudopotential in the directory where it starts, so don't forget to copy `si.vps` or `C.vps` into the subdirectories.

Calculation of electronic bands

Calculating band structures is performed with a single *siesta* calculation. It should be done with the relaxed geometry.

These lines have to be added to the input file of *siesta* in case of silicon

```
BandLinesScale pi/a
%block BandLines
1 1 1 1
50 0 0 0
50 1.5 1.5 0
50 2 2 0
%endblock BandLines
```

We start at L-point (1, 1, 1) do 50 steps until we reach Γ (0, 0, 0) another 50 points to K (1.5, 1.5, 0) until we reach X (2, 2, 0) !

Sometimes (e.g. in the case of a hexagonal unit cell) it can be easier to specify the way points in reciprocal lattice vectors. (BandLinesScale ReciprocalLatticeVectors)

After the calculation there is a file called `<systemlabel>.bands`. This file can be transformed into a two-column format with the following command:

```
gnubands.g77 <systemlabel.bands >systemlabel.dat
```

The unit of the first column is bohr⁻¹, the second column (E-E_f) is in eV.

Calculation of phonons

After the parameters and the relaxed structure have been found, one can continue to calculate the phonons. Therefore, just change:

```
MD.TypeOfRun CG
```

into

```
MD.TypeOfRun FC
```

Now again run `siesta` to obtain the force constant matrix.

After this step is completed the dynamical matrix has to be built and diagonalized in order to obtain the phonon eigenvectors and eigenvalues (frequencies). A utility called `vibrator` will perform this task. It needs an input file, see `vibra_si.fdf`, which is almost self explaining, and similar to the `siesta` input.

However this part differs:

```
AtomicCoordinatesFormat NotScaledCartesianAng
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
-0.125 -0.125 -0.125 1 28.086
0.125 0.125 0.125 1 28.086
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
```

in the fifth column the atomic weight in U has to be specified.

Now run:

```
vibrator <si.vibra.fdf >si.vibra.out &
```

In the file `si.vectors` you will find the frequencies and eigenvectors.

8 Numerische Aufgabenstellungen

8.1 Silizium

1. Berechnen Sie die totale Energie und die atomaren Kräfte von Silizium (Geometrie wie in `input.sample.fdf` angegeben) für folgende `mesh cutoff` Werte: 10 Ry, 20 Ry, 40 Ry, 80 Ry, 120 Ry, 160 Ry, 200 Ry, 500 Ry und 800 Ry.
Stellen Sie die totale Energie, die größte atomare Kraftkomponente, die Rechenzeit und den Rechenspeicher als Funktion des `mesh cutoffs` graphisch dar. (Als Faustregel gilt: Der `mesh cutoff` ist konvergiert, wenn die Unterschiede in der totalen Energie weniger als 10 meV/Atom betragen.)
2. Bestimmen Sie die Gitterkonstante von Silizium für den konvergierten `mesh cutoff` Wert. Berechnen Sie hierfür die totale Energie als Funktion der Gitterkonstante im Intervall 5.35 - 5.55 Å, in Schritten von 0.02 Å. (Fitten sie das Ergebnis mit einem Polynom 2. oder 3. Grades.)
3. Berechnen Sie die Γ -Punkt Schwingungen von Silizium und vergleichen Sie die Ergebnisse mit dem Ramanpektrum. (Optional: Stellen Sie die Eigenvektoren grafisch dar.)
4. Berechnen Sie die elektronische Bandstruktur von Silizium auf den im Inputfile `si_bands.fdf` angegebenen Hochsymmetrierichtungen.

8.2 Graphen

1. Finden Sie die geometrische Konfiguration minimaler Energie von Graphen (eine einzelne graphitische Schicht). (Die Rechenparameter sind konvergiert).
2. Berechnen Sie die Γ -Punkt Schwingungen von Graphit und vergleichen Sie diese mit dem Ramanspektrum. (Optional: Stellen Sie die Eigenvektoren grafisch dar.)
3. Berechnen Sie die elektronische Bandstruktur von Graphen in folgenden Richtungen: Γ -K, K-M und M- Γ . Zur Hilfe benutzen Sie die Skizze der Brillouinzone aus der oben angegebene Webseite, bzw. sie in Abb. 10 dargestellt wurde.

Literatur

- [1] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, and J. Soler. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. 215:809, 1999.
- [2] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunder College Publishers, 1976.
- [3] H. Brodsky. Raman scattering in amorphous semiconductors. In M. Cardona and G. Güntherodt, editors, *Light Scattering in Solids I*, Topics in Applied Physics. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1983.
- [4] M. Cardona. Resonance phenomena. In M. Cardona and G. Güntherodt, editors, *Light Scattering in Solids II*, Topics in Applied Physics. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [5] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of an electron gas by a stochastic method. 45:566, 1981.
- [6] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell. Raman effect in zinc oxide. *Phys. Rev.*, 142:570, 1966.
- [7] W. Hayes and R. Loudon. *Scattering of Light by Crystals*. John Wiley, New York, 1978.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [9] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1999.
- [10] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. 64:235111, 2001.
- [11] Mikhail I. Katsnelson. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, 10(1–2):20 – 27, 2007.
- [12] W. Kohn. An essay on condensed matter physics in the twentieth century. *Rev. Mod. Phys.*, 71:S59, 1999.
- [13] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253, 1999.
- [14] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [15] H. Kuzmany. *Festkörperspektroskopie*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1989.
- [16] J Maultzsch, S Reich, C Thomsen, H Requardt, and P Ordejón. Phonon Dispersion in Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 92(7):075501, feb 2004.
- [17] KSA Novoselov, Andre K Geim, SVb Morozov, Da Jiang, MIc Katsnelson, IVa Grigorieva, SVb Dubonos, and AAb Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065):197–200, 2005.
- [18] P. Ordejón. Linear scaling *ab initio* calculations in nanoscale materials with SIESTA. 217:335, 2000.
- [19] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. Self-consistent order- N density-functional calculations for very large systems. 53:10441(R), 1996.
- [20] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045, 1992.
- [21] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. 23:5048, 1981.

- [22] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón. Tight-binding description of graphene. 66:035412, 2002.
- [23] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quantum Chem.*, 65:453, 1997.
- [24] H. Siegle. *Gitterdynamik und Defekte in Gallium- und Aluminiumnitrid (Doktorarbeit)*. Wissenschaft und Technik Verlag, 1998.
- [25] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 14:2745, 2002.
- [26] R. Tubino, L. Piseri, and G. Zerbi. Lattice dynamics and spectroscopic properties by a valence force potential of diamondlike crystals: C, si, ge, and sn. *J. Chem. Phys.*, 56(3):1022–1039, 1972.
- [27] E. P. Wigner. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Trans. Faraday Soc.*, 34:678, 1938.
- [28] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.

