

Wykład I
Absorpcja w podczerwieni i spektroskopia
Ramana

Plan wykładu

3	Bentham + sztuczne słońce	2
2	AFM	2
4	Kelvin probe + KPFM	2
5	DLTS	4
1	IR + Raman	4
	Test	1
Razem		15

Fonony

W sieci rzeczywistej atomy nie mają ustalonych położeń lecz drgają. W strukturze periodycznej, drgania mają charakter falowy z częścią przestrzenną i czasową:

$$u(r,t) = u_0 \exp(ik \cdot r) \exp(-i\omega t)$$

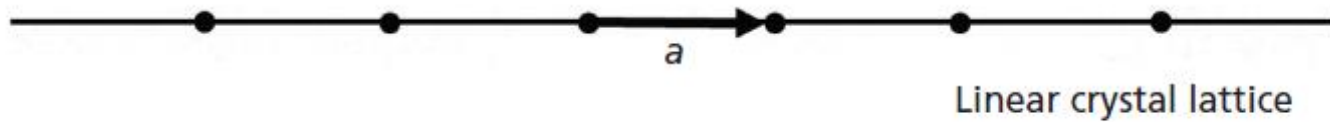
Gdzie $k = 2\pi/\lambda$;

$\hbar\omega$ reprezentuje kwant energii drgań.

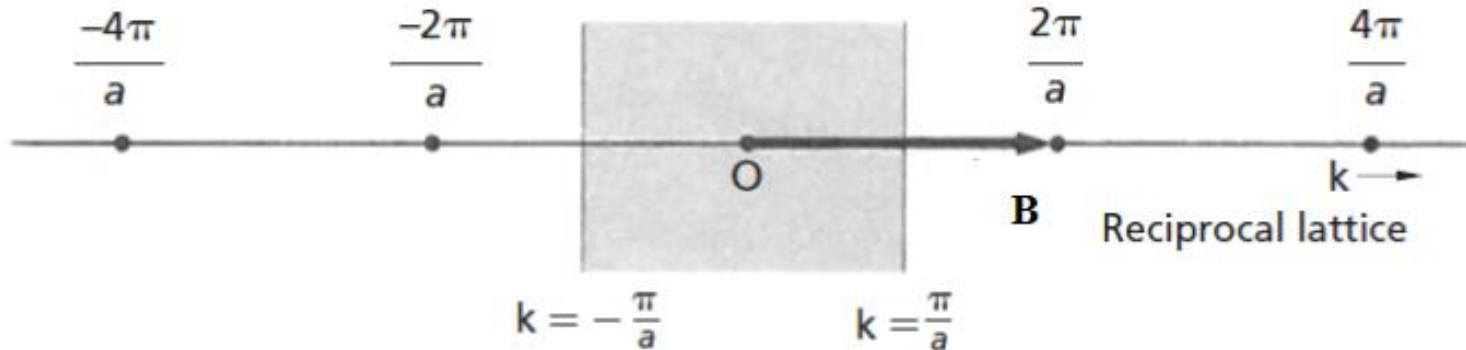
ω vs. k – relacja dyspersji

Potraktujemy drgające atomy jak oscylatory harmoniczne.

Fonony – łańcuch liniowy monoatomowy



a – wektor bazowy prymitywnej sieci krystalicznej łańcucha monoatomowego



B – wektor bazowy sieci odwrotnej o długości $2\pi/a$

Wychylenie z położenia równowagi n -tego atomu jest opisywane równaniem fali płaskiej:

$$x(na, t) = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \overset{\substack{\text{integer : site \#} \\ \downarrow}}{na} - \omega t\right) = A \cos(qna - \omega t)$$

↑
lattice spacing

gdzie $q = 2\pi/\lambda$ – liczba falowa, A – amplituda fali

Fonony – łańcuch liniowy monoatomowy

Równanie ruchu n-tego atomu: $f = ma = m \frac{d^2 x(na, t)}{dt^2}$

Ruch harmoniczny: $f = -k\Delta x$

Siła, która działa na n-ty atom ze strony najbliższych sąsiadów:

$$f = -k(x_n - x_{n+1}) + -k(x_n - x_{n-1})$$

$$= kx_{n+1} + kx_{n-1} - 2kx_n$$

$$m \frac{d^2 x(na, t)}{dt^2} = kx_{n+1} + kx_{n-1} - 2kx_n$$

$$x(na, t) = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} na - \omega t\right) = A \cos(qna - \omega t)$$

liczba całkowita

stała sieci

$$m \frac{d^2 \cos(qna - \omega t)}{dt^2} = k \cos(qna + qa - \omega t) + k \cos(qna - qa - \omega t)$$

$$-2k \cos(qna - \omega t)$$

Fonony – łańcuch liniowy monoatomowy

$$\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos\left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right) \cos\left(\frac{\alpha - \beta}{2}\right)$$

$$\begin{aligned} -m\omega^2 \cos(qna - \omega t) &= 2k \cos(qna - \omega t) \cos(qa) - 2k \cos(qna - \omega t) \\ &= 2k \cos(qna - \omega t) [\cos(qa) - 1] \end{aligned}$$

$$-m\omega^2 = 2k \cos(qa) - 2k \qquad \omega^2 = \frac{2k}{m} [1 - \cos(qa)]$$

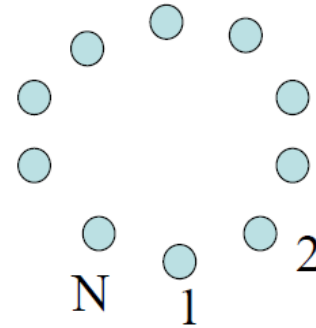
W efekcie relacja dyspersji jest postaci:

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{2k(1 - \cos qa)}{m}} = 2\sqrt{\frac{k}{m}} \left| \sin\left(\frac{1}{2} qa\right) \right|$$

Fonony – łańcuch liniowy monoatomowy

Dozwolone wartości q :

Długi łańcuch – N b. duże – łączymy końce
(periodyczne warunki brzegowe)



$$x(na, t) = x(na + Na, t)$$

Stąd:

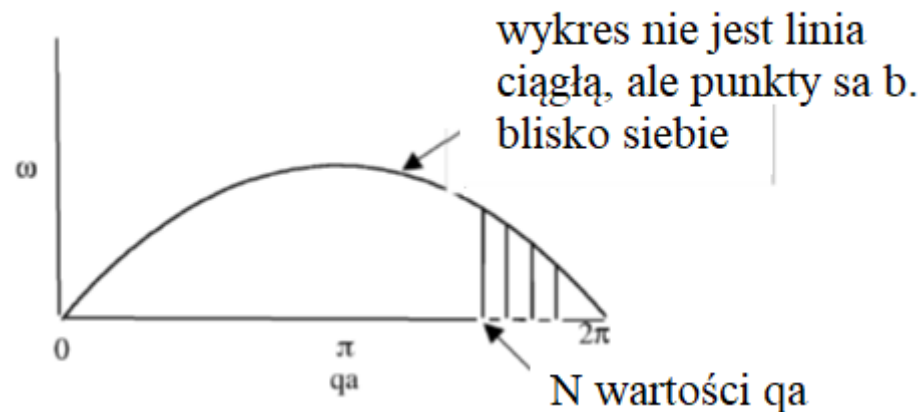
$$\cos(qna - \omega t) = \cos(qna - \omega t + qNa)$$

$$qNa = p2\pi \quad \text{gdzie} \quad p = 1, 2, \dots, N$$

$$qa = p \frac{2\pi}{N}$$

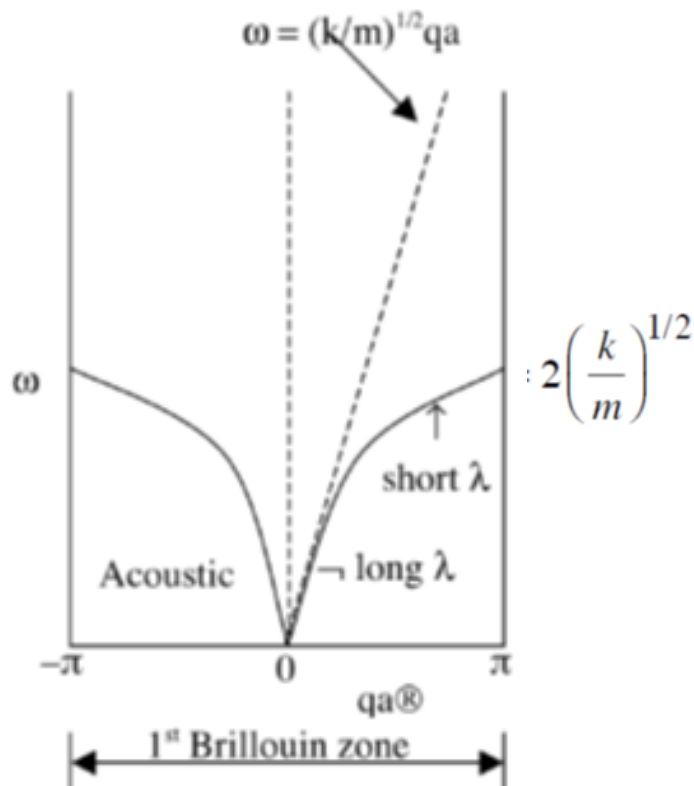
Dozwolone wartości qa zmieniają się od 0 do 2π , prawie w sposób ciągły, bo N jest duże.

Fonony – łańcuch liniowy monoatomowy



Relacja dyspersji dla fononów jest zwykle przedstawiana w granicach od $-\frac{\pi}{a}$ do $+\frac{\pi}{a}$, czyli w I strefie Brillouin'a.

Te fonony nazywane są fononami akustycznymi (dlaczego – kolejny slajd)



Fonony – łańcuch liniowy monoatomowy

a) W granicy, gdy $qa \rightarrow 0$ (bardzo duże λ):

$$\omega = \left[\frac{2k}{m} (1 - \cos qa) \right]^{1/2} \rightarrow \cos qa \cong 1 - \frac{1}{2}(qa)^2 + \dots \rightarrow \omega \cong \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} |qa|$$

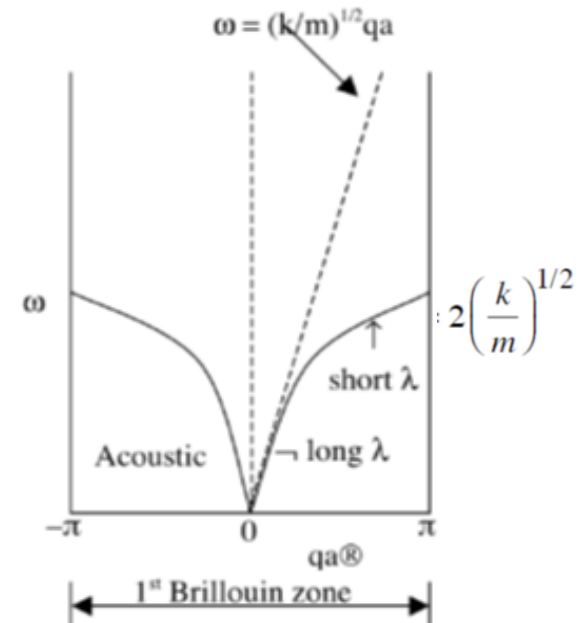
Taka zależność $\omega \sim q$, jest typowa dla fali akustycznej, stąd nazwa fonony akustyczne.

(prędkość dźwięku $v = \omega/q$)

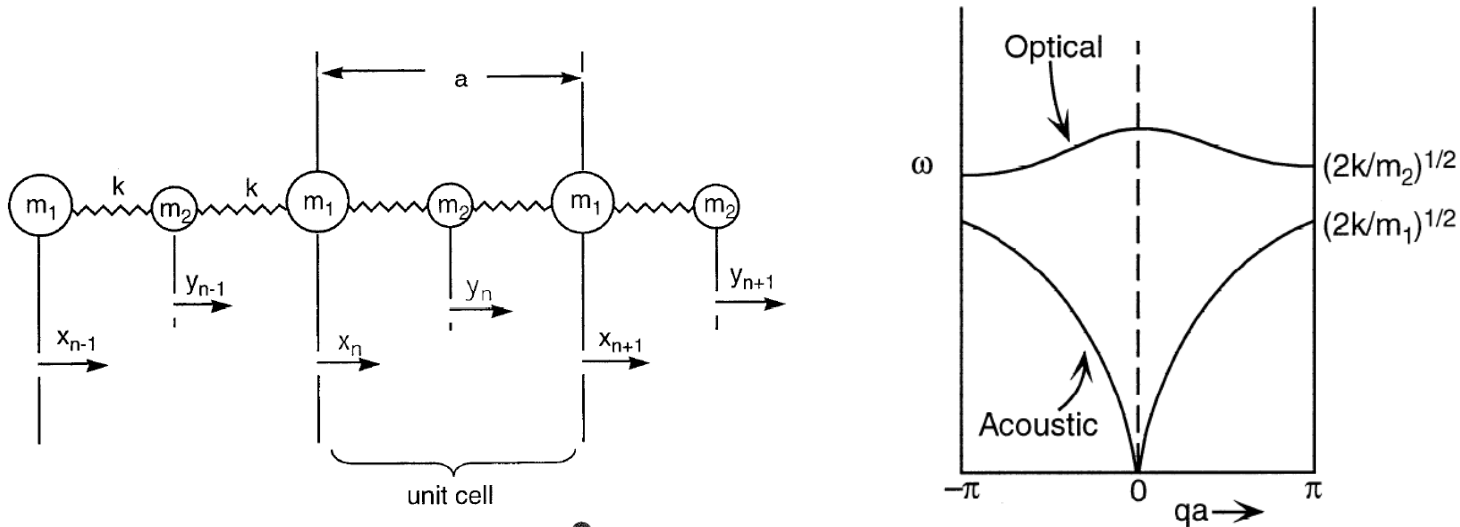
b) W granicy, gdy $qa = \pi$ $\frac{2\pi}{\lambda} a = \pi \rightarrow$

długość fali osiąga najmniejszą możliwą wartość:
 $\lambda = 2a$

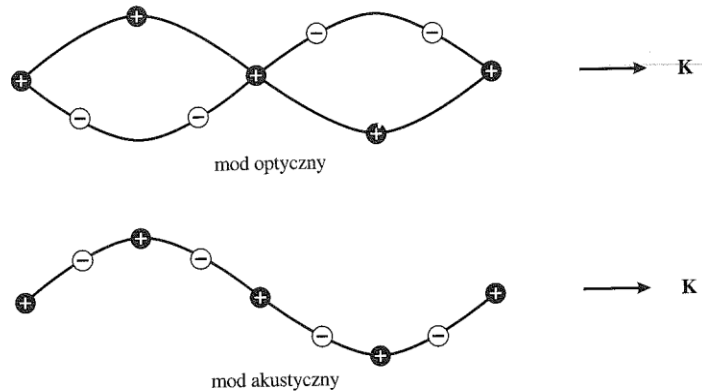
$$\omega = \left[\frac{2k}{m} (1 - \cos qa) \right]^{1/2} = 2 \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad (qa = \pi, \cos \pi = -1)$$



Fonony – łańcuch liniowy dwa atomy w bazie



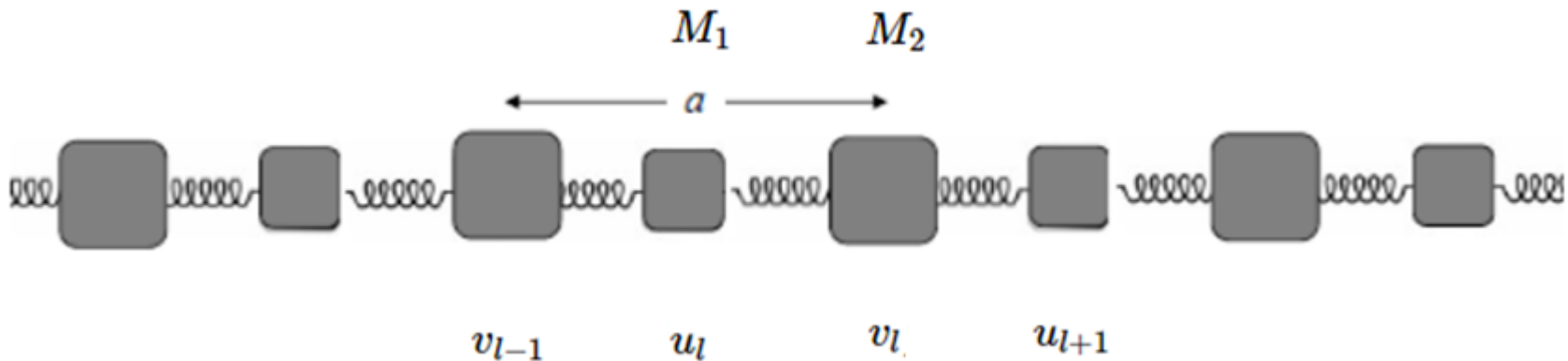
Poprzeczne fale TO i TA



Oprócz gałęzi akustycznej pojawia się gałąź optyczna. Nazwa wywodzi się z oddziaływania tej gałęzi z falą elektromagnetyczną. Fonony optyczne mogą brać udział w absorpcji światła w podczerwieni oraz w rozpraszaniu Ramana. Ponadto każda z nich może być falą poprzeczną bądź podłużną. Zatem razem mogą się propagować 4 różne fale poprzeczne.

Fonony – łańcuch liniowy dwa atomy w bazie

Załóżmy, że mamy l komórek, w każdej dwa atomy: M_1 i M_2



$$M_1 \frac{d^2 u_l}{dt^2} = C(v_{l-1} - 2u_l + v_l) \quad u_l = u_k e^{i(kla - \omega t)},$$
$$M_2 \frac{d^2 v_l}{dt^2} = C(u_l - 2v_l + u_{l+1}) \quad v_l = v_k e^{i(kla - \omega t)}.$$

Podstawiamy te rozwiązania do równań ruchu:

$$-\omega^2 M_1 u_k = -2C u_k + C v_k (1 + \exp(-ika)),$$
$$-\omega^2 M_2 v_k = C u_k (1 + \exp(ika)) - 2C v_k.$$

Fonony – łańcuch liniowy dwa atomy w bazie

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_1 u_k &= -2C u_k + C v_k (1 + \exp(-ika)), \\ -\omega^2 M_2 v_k &= C u_k (1 + \exp(ika)) - 2C v_k. \end{aligned}$$

Zapisujemy w postaci macierzowej:

$$* \begin{bmatrix} \omega^2 M_1 - 2C & C(1 + \exp(-ika)) \\ C(1 + \exp(ika)) & \omega^2 M_2 - 2C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_k \\ v_k \end{bmatrix} = 0.$$

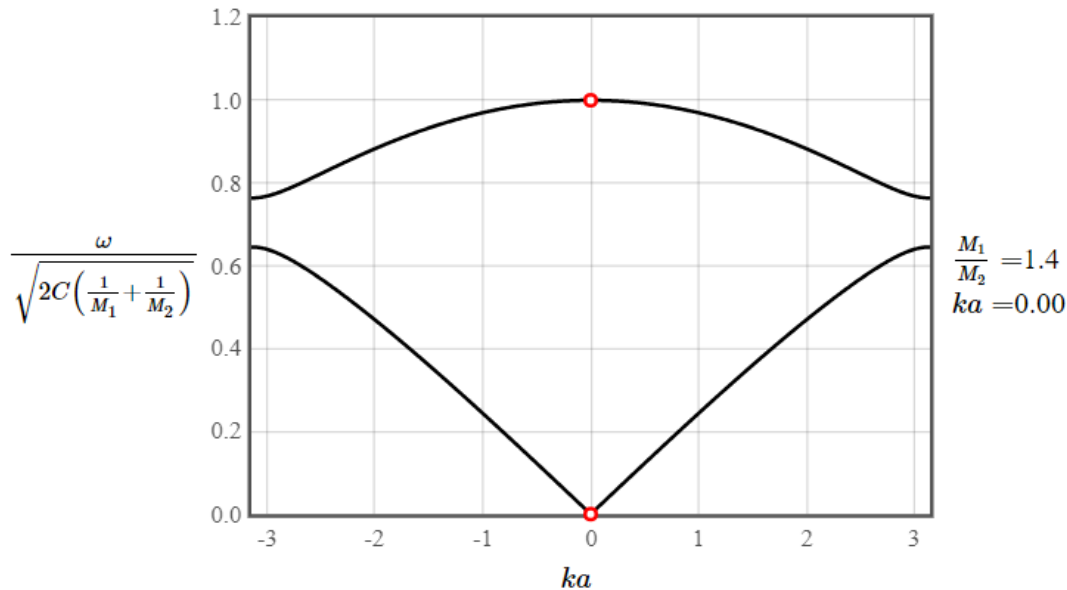
To równanie jest spełnione, jeśli wyznacznik macierzy jest równy 0:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos(ka)) = 0.$$

$$\omega^2 = \frac{C}{M_1 M_2} \left(M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos(ka)} \right).$$

Dla każdego k są dwa mody: akustyczny i optyczny.

Fonony – łańcuch liniowy dwa atomy w bazie



<http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/phonons/1d/1d2m.php>

Z równania * wynika:

$$\frac{u_k}{v_k} = \frac{C(1 + \exp(-ika))}{2C - \omega^2 M_1} = \frac{2C - \omega^2 M_2}{C(1 + \exp(ika))}$$

Dla $ka = 0$, stosunek amplitud modu akustycznego $\frac{u_k}{v_k} \approx 1$ (dla tego modu $\omega = 0$) – atomy drgają w fazie. Dla modu optycznego $\frac{u_k}{v_k} \approx -\frac{M_2}{M_1}$ - atomy drgają w przeciwnych fazach.

Fonony w sieci trójwymiarowej

Trzeba wprowadzić warunki brzegowe Borna -Karmana

Łańcuch jednowymiarowy: N komórek $\implies N$ stopni swobody (1 gałąź akustyczna)

N komórek z bazą 2 atomową –

$2N$ drgań własnych (jedna gałąź akustyczna i jedna optyczna)

Sieć trójwymiarowa:

N komórek, kryształ jednoatomowy - $3N$ stopni swobody

3 gałęzie fononów (wszystkie akustyczne)



- 1 gałąź fononów akustycznych podłużnych LA.
- 2 gałęzie fononów akustycznych poprzecznych TA (czasami zdegenerowane)

Różne nachylenia krzywej dyspersji dla $q \rightarrow 0$ (prędkość dźwięku).

Sieć trójwymiarowa z bazą, np. baza dwuatomowa - $6N$ stopni swobody

- 3 gałęzie akustyczne (LA+2xTA) i 3 optyczne (LO+2xTO)

W ogólnym przypadku dla s atomów w bazie:

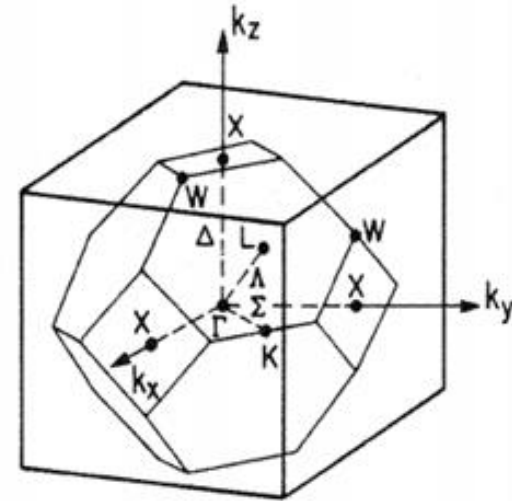
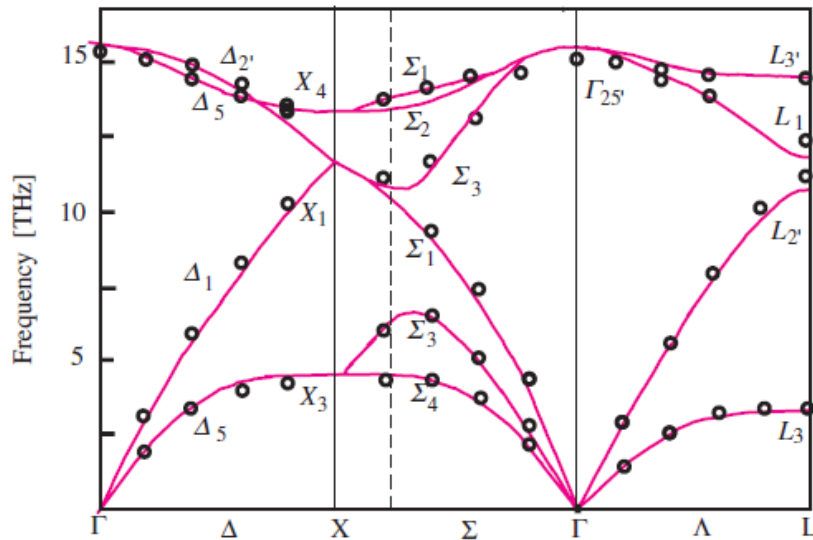
3 gałęzie akustyczne i $3(s-1)$ gałęzi optycznych. ($3s=3+3(s-1)$)

TO - mają moment dipolowy - sprzęgają się z promieniowaniem EM

LO - wnoszą istotny wkład do polaryzacji ośrodka (stała dielektryczna)

Sieć krystaliczna 3D i I strefa Brillouina

Relacja dyspersji dla fononów w Si



Relacja Lyddane-Sachs-Tellera :

$$\left(\frac{\nu_{LO}}{\nu_{TO}}\right)^2 = \frac{\epsilon_{st}}{\epsilon_{\infty}}$$

W kryształach kowalencyjnych (Si, Ge, diament) $\nu_{LO} = \nu_{TO}$.

Crystal	Ω_{LO}/Ω_{TO}	$(\epsilon_{st}/\epsilon_{\infty})^{\frac{1}{2}}$
Si	1	1
GaAs	1.07	1.08
AlAs	1.12	1.11
BN	1.24	1.26
ZnSe	1.19	1.19
MgO	1.81	1.83
AgF	1.88	1.88

Fonony – sieć krystaliczna 3D

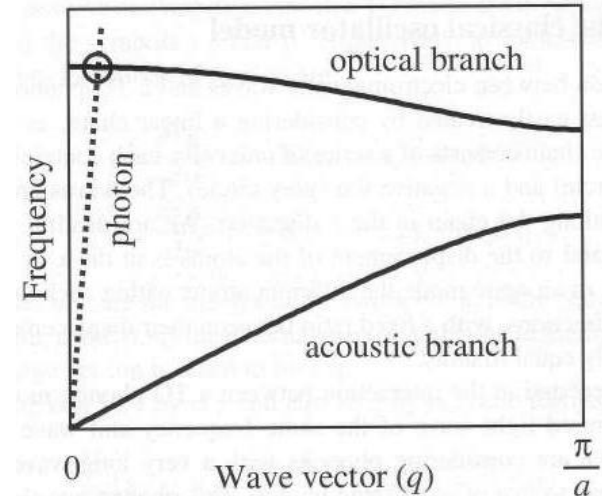
Fotony z fononami akustycznymi nie oddziałują.

Na wykresie obok relację dyspersji dla fotonu przedstawia linia przerywana:

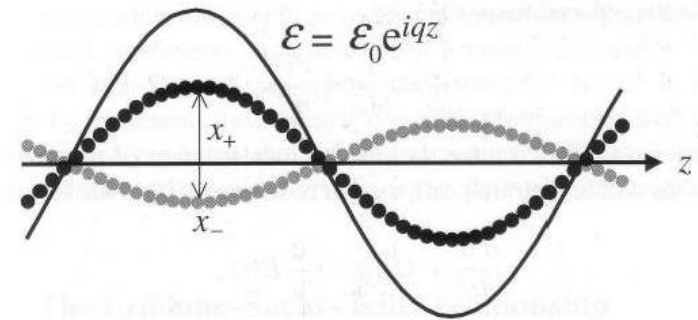
$$\omega = c \cdot q$$

gdzie c – prędkość fazowa światła.

Relacje dyspersji dla fotonu i fononów mają część wspólną tylko dla fononów optycznych.



Fotony oddziałują z fononami poprzez AC pole elektryczne fali elektromagnetycznej. Ponieważ jest ona falą poprzeczną, to fotony oddziałują tylko z fononami TO



Co więcej, oddziaływanie jest możliwe, gdy atomy mają ładunek, czyli jeśli kryształy mają charakter jonowy. Dlatego fonony optyczne w kryształach kowalencyjnych, (Si, Ge, diament) nie są aktywne w absorpcji w podczerwieni.

Analogia pomiędzy fotonami i fononami

Formalizm opisujący fonony jest analogiczny do kwantowania pola elektromagnetycznego.

fotony - stany wzbudzenia próżni

fonony - stany wzbudzenia kryształu

Zamiast rozpatrywać ogromne liczby oddziałujących ze sobą atomów wprowadzamy nieoddziałujące kwazicząstki – fonony.

Często spotyka się opis wzbudzeń fononowych w języku drugiej kwantyzacji.

Wykorzystuje się wtedy operatory kreacji i anihilacji (\mathbf{a}^+ , \mathbf{a}) fononu o określonym pędzie i energii.

Fonony są bozonami - czyli podobnie jak fotony podlegają statystyce opisanej przez rozkład Bosego-Einsteina

PHONONS: SECOND QUANTIZATION OF LATTICE VIBRATIONS

Analogy with the harmonic oscillator problem:

Problem:
$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} Cx^2$$

Solutions:
$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega; \quad \omega = \sqrt{\frac{C}{m}}$$

n = number of quanta (0,1,2...)

- In each allowed mode of vibration with frequency ω there are $n(\omega)$ quanta or phonons.
- What is the number of phonons at Temperature T ?

Bose Einstein statistics

$$\langle n(\omega) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z materią.

