

Wzbudzenia sieci – fonony

- przybliżenie adiabatyczne
- elastomechaniczny model kryształu,
- pojęcie fononu,
- Dynamiczna Funkcja Dielektryczna w opisie wzbudzeń sieci
- wzbudzenia podłużne i poprzeczne w równaniach Maxwella
- odbicie światła w obszarze reststralen

Hamiltonian kryształu

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{j',j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}$$

Co można zapisać w postaci:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + G(\mathbf{R})$$

energia kinetyczna
elektronów i jąder

energia oddziaływania
pomiędzy elektronami

$V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ - energia
oddziaływania
elektron-sieć
(elektron-fonon)

gdzie: $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots)$ - położenia elektronów

$\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots)$ - położenia jonów

m - masa elektronu

M_j - masa jonu

$G(\mathbf{R})$ - energia
oddziaływania
pomiędzy jonami
w sieci

Drgania sieci i wzbudzenie elektronowe

- Dlaczego rozważając strukturę pasmową półprzewodników zakłada się, że sieć krystaliczna jest nieruchoma?
- Kiedy można założyć, że nawet jeśli coś się będzie działo z siecią to nie zmieni to elektronowych funkcji falowych?

Przybliżenie adiabatyczne (Born – Oppenheimer):

Sieć drga powoli w stosunku do częstości własnych elektronowych

(wynika to przede wszystkim z różnicy mas elektronu i atomów tworzących sieć).

$$\omega_L \ll \omega_e \cong \frac{E_g}{\hbar}$$

ω_L - charakterystyczna częstość drgań sieci (zwykle opowiada ~ 10 - 100 meV)

ω_e - charakterystyczna częstość przejść międzypasmowych \sim eV



Można przyjąć, że elektrony „natychmiast” przechodzą do stanów kwantowych odpowiadających potencjałowi zadanemu przez aktualną konfigurację jonów w sieci.

Szukamy funkcji falowej w postaci iloczynu części elektronowej $\psi_{\mathbf{R}}(r)$ (zależnej od położenia jonów \mathbf{R}) oraz części opisującej sieć $\Phi(\mathbf{R})$:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{\mathbf{R}}) = \psi_{\mathbf{R}}(\vec{r}) \Phi(\vec{\mathbf{R}})$$

Zakładamy, że funkcja wieloelektronowa $\psi_{\mathbf{R}}$ spełnia równanie Schrödingera dla elektronów w nieruchomej sieci:

$$\left\{ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\} \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$$

$$\left\{ \sum_j -\frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial R_j^2} + E_e(\mathbf{R}) + G(\mathbf{R}) \right\} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Phi(\mathbf{R}) =$$

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left\{ \sum_j -\frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial R_j^2} + E_e(\mathbf{R}) + G(\mathbf{R}) \right\} \Phi(\mathbf{R}) +$$

część adiabatyczna

$$+ \sum_j -\frac{\hbar^2}{2M_j} \left\{ 2 \frac{\partial \Phi(\mathbf{R})}{\partial R_j} \frac{\partial \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial R_j} + \Phi(\mathbf{R}) \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial R_j^2} \right\}$$

część nieadiabatyczna,

Gdyby część nieadiabatyczną można było pominąć...

Pierwszy człon nieadiabatyczny
Będzie wprowadzał całki typu:

n_e – całkowita liczba elektronów

$$\int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial R_j} dr = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial R_j} \int \psi^* \psi dr = \frac{1}{2} \frac{\partial n_e}{\partial R_j} = 0$$

W najgorszym przypadku
gdyby elektrony były ciasno
związane z jonami:

$$\psi(R_j, r_j) = \psi(r_j - R_j)$$



$$\begin{aligned} - \int \psi^* \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial R_j^2} dr &= - \int \psi^* \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} dr = \\ &= - \frac{m}{M} \int \psi^* \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} dr \approx 10^{-4} \div 10^{-5} E_k (\text{elektron}) \end{aligned}$$

Po podstawieniu funkcji falowej Ψ i pominięciu członów nieistotnych
otrzymujemy równanie na funkcje falowe jonów:

$$\left\{ \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + E_e(\mathbf{R}) + G(\mathbf{R}) \right\} \Phi(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{R})$$

$E_e(\mathbf{R})$ – adiabaticzny wkład elektronów w energię sieci.

Przybliżenie harmoniczne

Zastosujmy do powyższego równania przybliżenie klasyczne. Energię jonów możemy przybliżyć opisując ich ruch względem położenia równowagi:

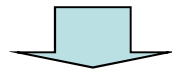
$$H_{ion} = H_0(\mathbf{R}_0) + H'(d\mathbf{R})$$

gdzie H_0 – energia jonów gdy wszystkie znajdują się w położeniu równowagi,
 H' – zmiana energii wskutek zmiany położenia jonów o $d\mathbf{R}$

Rozwijamy H' względem $d\mathbf{R}$.

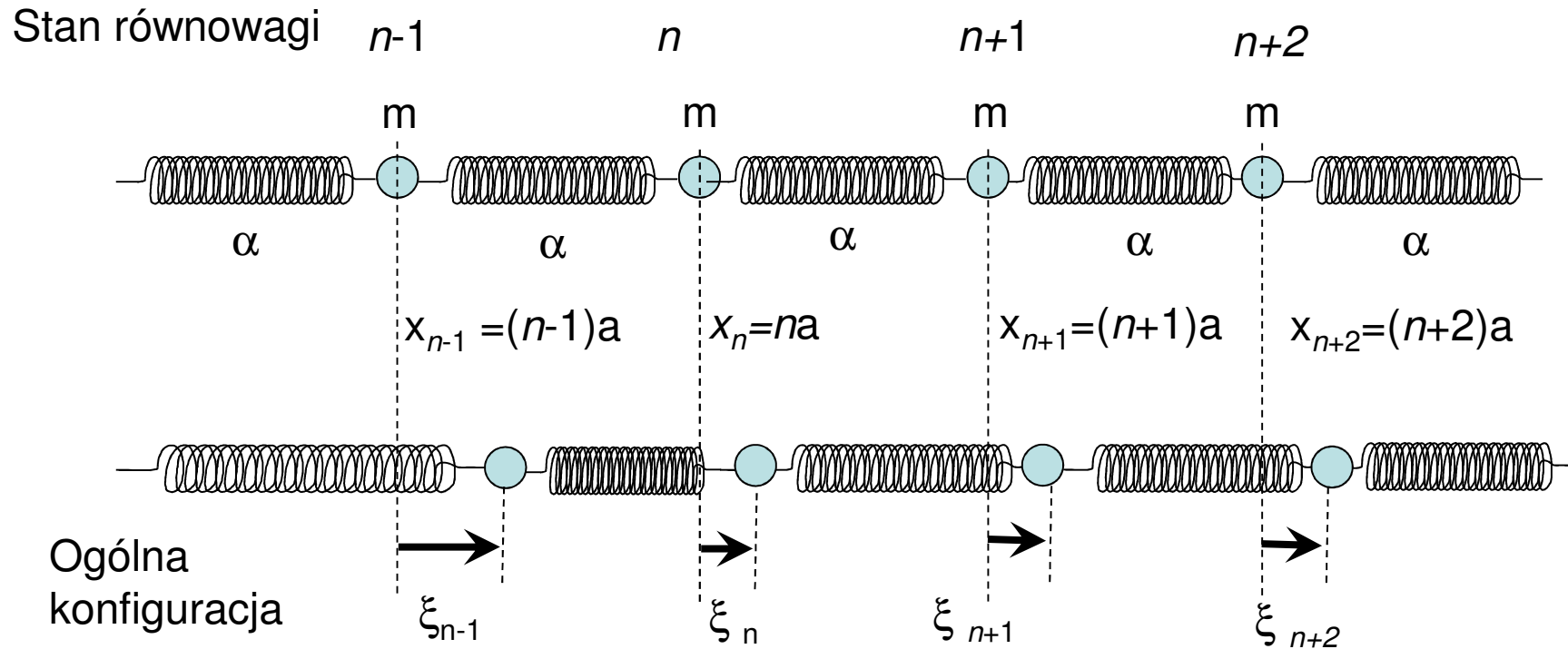
- Człon liniowy znika gdyż mamy do czynienia z minimum.

- Jeśli wszystkie jony przesuniemy o ten sam wektor $d\mathbf{R}_i$ to otrzymamy przesunięcie całego kryształu.



W przybliżeniu harmonicznym zmiana energii kryształu zależy od kwadratu względnego przesunięcia jonów $d(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$.

Drgania jednowymiarowej sieci monoatomowej. Fonony akustyczne



Równanie ruchu dla n -tej masy

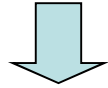
$$m \frac{d^2 \xi_n}{dt^2} = \alpha(\xi_{n+1} - \xi_n) - \alpha(\xi_n - \xi_{n-1}) \quad (4.1)$$

Otrzymujemy nieskończony układ równań różniczkowych. Szukamy rozwiązania w postaci fali biegnącej

$$\xi_n = A e^{i(qna - \omega t)} \quad \begin{array}{l} \mathbf{q} - \text{wektor falowy} \\ \omega - \text{częstość} \end{array}$$

Po podstawieniu do równania (4.1) dostajemy:

$$-m\omega^2 = \alpha(e^{iqa} + e^{-iqa}) - 2\alpha$$



$$-m\omega^2 = 2\alpha(\cos qa - 1)$$

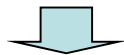


Związek dyspersyjny:

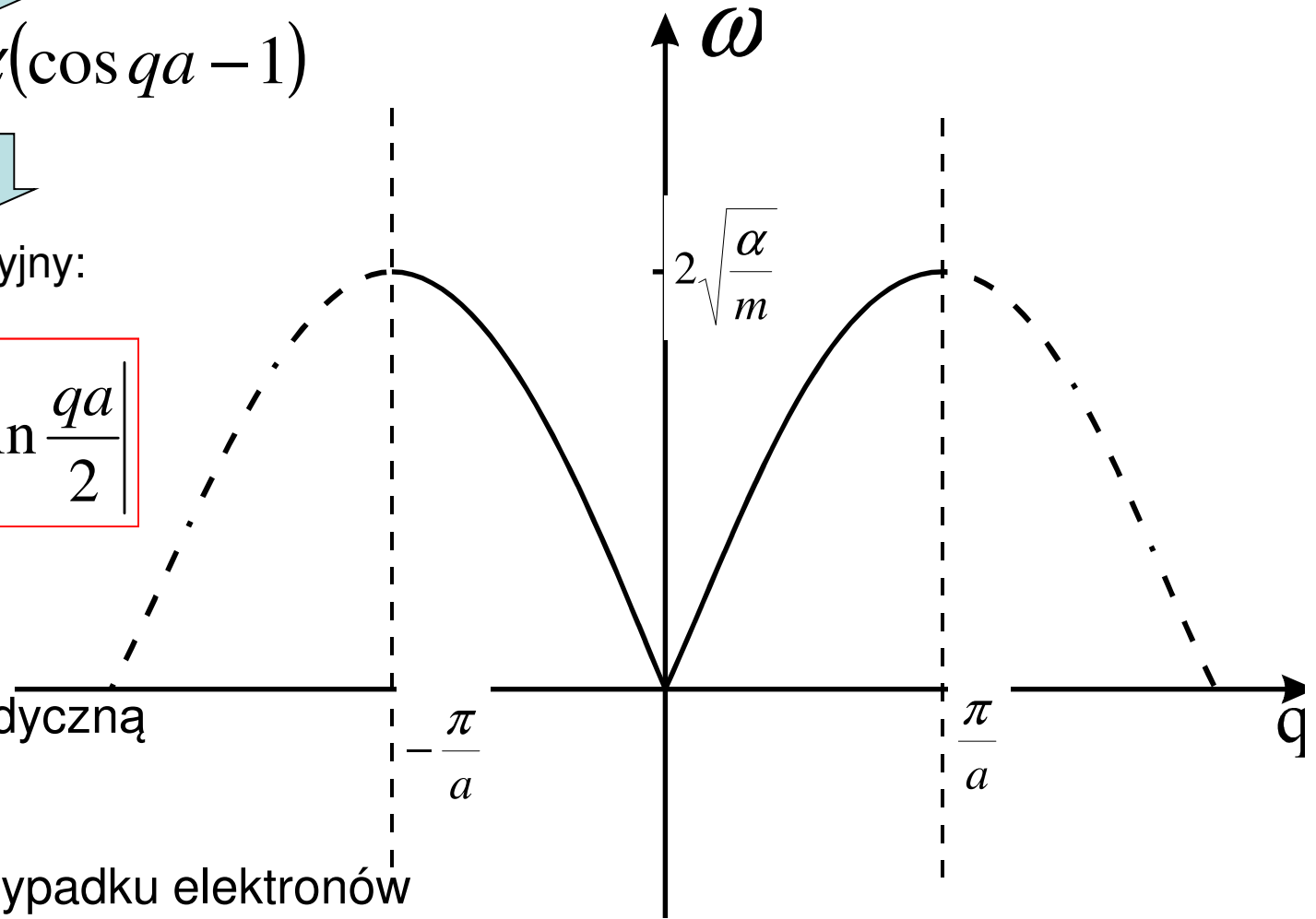
$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

Widzimy, że

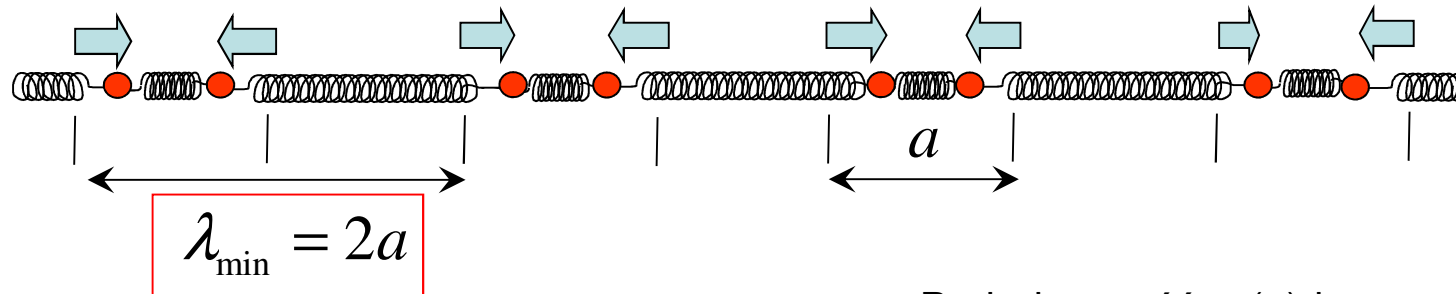
- $\omega(q) = \omega(-q)$
- funkcja jest periodyczną z okresem $2\pi/a$



Podobnie jak w przypadku elektronów można wprowadzić strefę Brillouina



Ograniczenie na maksymalną wartość q



$$q_{\max} = \frac{2\pi}{2a} = \frac{\pi}{a}$$

$$|q| \leq \frac{\pi}{a}$$

Sens fizyczny mają tylko

Periodyczność $\omega(q)$ jest czysto formalna. Powyższe nie dotyczy dyskusji właściwości strefy Brillouin'a dla elektronów - funkcja falowa jest rozciągła, natomiast dla drgań sieci funkcja falowa opisuje położenia dyskretnej jonów.

Z jaką prędkością rozchodzą się fale podłużne w łańcuchu?

Rozważmy przypadek

$$q \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \omega \approx 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}} \frac{qa}{2} = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} qa$$

Zatem prędkość fazowa dla małych q :

$$u = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} a = \sqrt{\frac{\alpha a}{m/a}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Prędkość dźwięku w ciałach stałych!

Drgania podłużne i poprzeczne w ciele stałym

Sprężyste fale podłużne w pręcie:

$$u_l = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

E – moduł Younga

Sprężyste fale poprzeczne w pręcie:

$$u_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

G – moduł sztywności

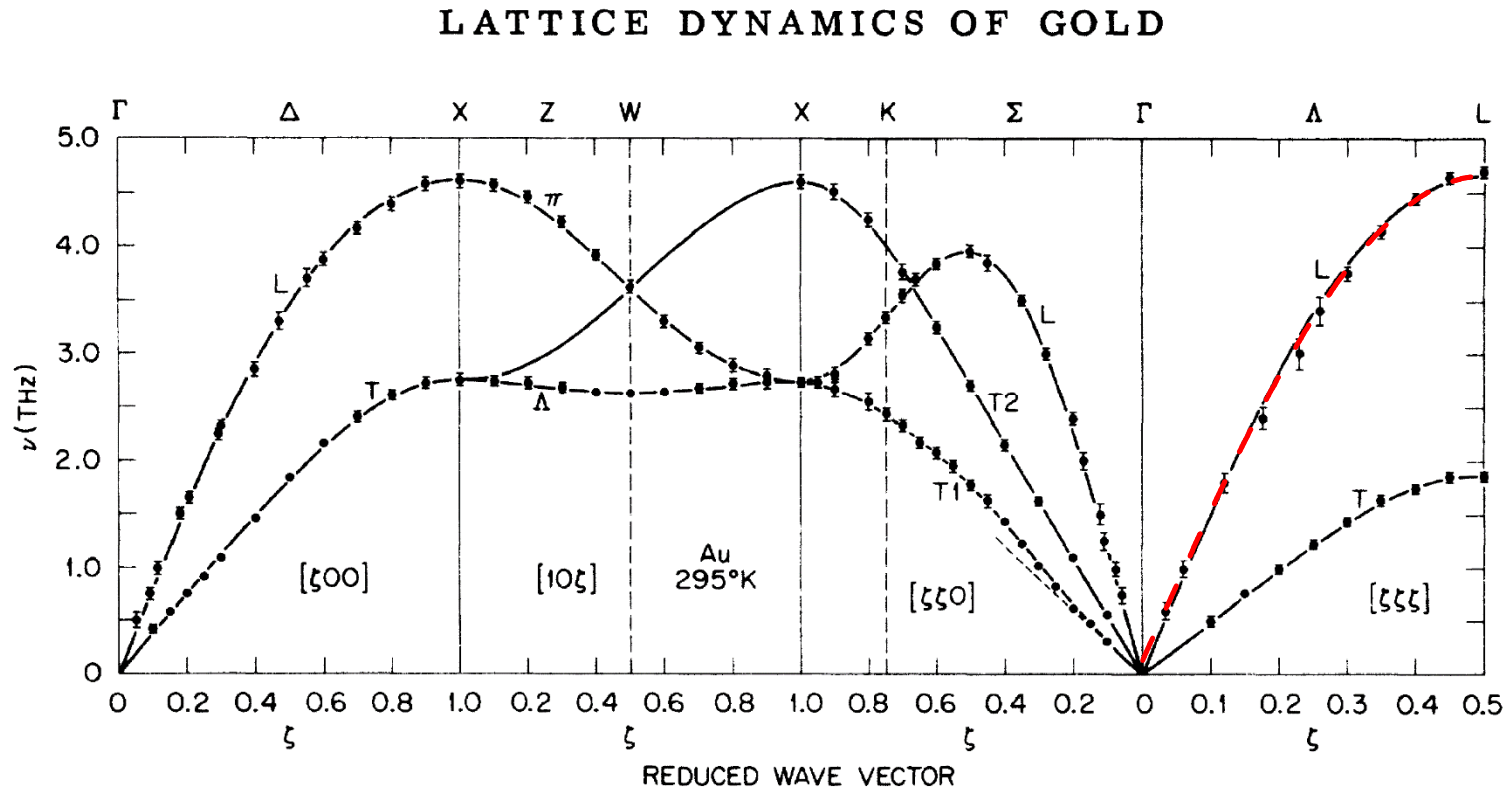
Ponieważ $G < E$ to prędkość fal podłużnych będzie większa niż fal poprzecznych

Jeśli więc będziemy rozważać drgania w trzech wymiarach, to możemy dostać trzy różne gałęzie fononów akustycznych:

- fonony LA (longitudinal acoustic)
- dwie gałęzie (czasami zdegenerowane) fononów poprzecznych akustycznych TA (transverse acoustic)

Dyspersja dla fononów w złocie

Drgania sieci – fonony (drżania własne, czy też fale propagujące się w kryształach)



Czerwone krzywa:

J. W. Lynn, H. G. Smith, and R. M. Nicklow
Phys. Rev. B **8**, 3493 (1973)

Prosty model
nieźle pracuje...

$$\omega = \omega_0 \sin\left(\frac{ka}{2}\right)$$

Pojęcie fononu

Dowolne drganie można przedstawić jako superpozycję drgań normalnych układu (superpozycji drgań harmonicznycch o energii E i pędzie p).
Stąd jeden krok do kwantowania takiego układu.

W opisie z wykorzystaniem formalizmu mechaniki kwantowej:

wzbudzenia kryształu \Rightarrow fonony o energii $E = \hbar\omega_q$

Energia układu oscylatorów kwantowych:

$$E = \sum_q \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_q = E_0 + \sum_q n_q \hbar\omega_q$$

n_q - liczba całkowita, liczba fononów o wektorze falowym q
 E_0 - energia zerowa układu (dla $T=0$ $E \neq 0$).

Fonony o wektorze falowym \mathbf{q} niosą pęd $\mathbf{p}_{fon} = \hbar\mathbf{q}$

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.

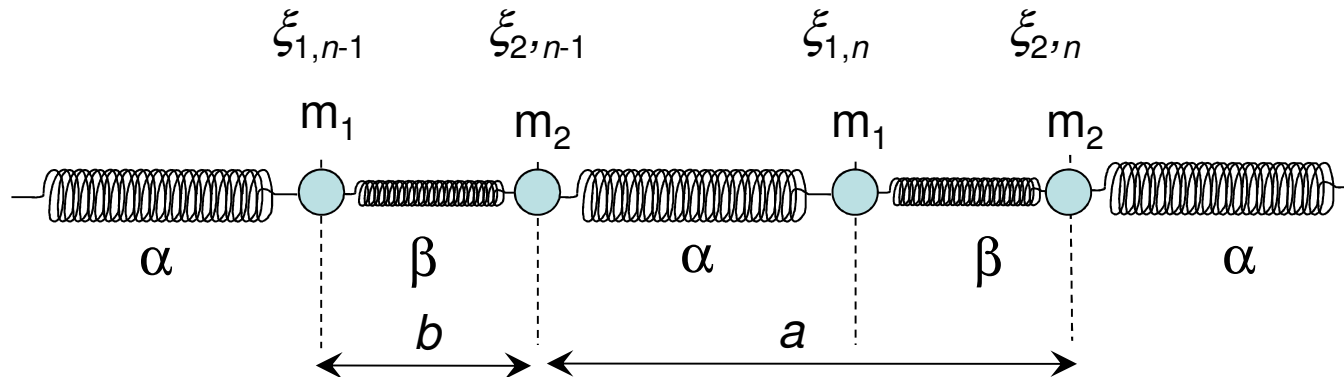
Fonony są bozonami - czyli podobnie jak fotony podlegają statystyce opisanej przez rozkład Bosego-Einsteina

Drgania sieci jednowymiarowej z bazą

Dwa atomy w bazie o masach m_1 i m_2 ,
 a - stała sieci
 b - odległość w bazie

Stałe siłowe:
 - w bazie β
 - poza bazą α

Wychylenia atomów z położenia równowagi ξ_{1n}, ξ_{2n}



$$m_1 \ddot{\xi}_{1n} = \beta(\xi_{2n} - \xi_{1n}) - \alpha(\xi_{1n} - \xi_{2(n-1)})$$

$$m_2 \ddot{\xi}_{2n} = \alpha(\xi_{1(n+1)} - \xi_{2n}) - \beta(\xi_{2n} - \xi_{1n})$$

Szukamy rozwiązań w postaci:

$$\xi_{1n} = A e^{i(qna - \omega t)} ; \xi_{2n} = B e^{i(qna - \omega t)}$$

A, B - amplitudy (w ogólności zespolone – różnica fazy pomiędzy ξ_1 oraz ξ_2)

q – wektor falowy
 ω - częstość

Po podstawieniu do powyższego układu równań:

$$-m_1 A \omega^2 = \beta(B - A) - \alpha(A - B e^{-iqa})$$

$$-m_2 B \omega^2 = \alpha(A e^{iqa} - B) - \beta(B - A)$$

Można to przepisać jako równania na amplitudy A i B.

$$\begin{bmatrix} m_1 \omega^2 - (\alpha + \beta) & (\beta + \alpha e^{-iqa}) \\ \beta + \alpha e^{iqa} & m_2 \omega^2 - (\alpha + \beta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Ma ono nietrywialne rozwiązania jeśli znika wyznacznik:

$$[m_1 \omega^2 - (\alpha + \beta)][m_2 \omega^2 - (\alpha + \beta)] - (\beta^2 + \alpha^2 + 2\alpha\beta \cos qa) = 0$$

Oznaczmy $\delta^2 = \beta^2 + \alpha^2 + 2\alpha\beta \cos qa$

δ - ma charakter quasi stałej siłowej $|\beta - \alpha| \leq \delta \leq \alpha + \beta$

$$\boxed{[m_1 \omega^2 - (\alpha + \beta)][m_2 \omega^2 - (\alpha + \beta)] - \delta^2 = 0}$$

Równanie jest dwukwadratowe
i dla każdego q ma dwa rozwiązania



po dwie gałęzie
dyspersyjne $\omega(q)$

Przykład - struktura diamentu

Baza dwuatomowa
z takich samych atomów $m_1 = m_2$

Równanie przyjmuje postać

$$[m\omega^2 - (\alpha + \beta)]^2 - \delta^2 = 0$$

Jego rozwiązania mają postać:

$$\omega_{1,2} = \sqrt{\frac{(\alpha + \beta) \pm \delta}{m}}$$

Zbadajmy rozwiązania dla granicznych wartości q

$$q \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \delta^2 = \alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta = (\alpha + \beta)^2 \Rightarrow \delta = \pm(\alpha + \beta)$$

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2(\alpha + \beta)}{m}}, \omega_2 = 0; \quad \text{(drugie rozwiązanie wygląda znajomo...)}$$

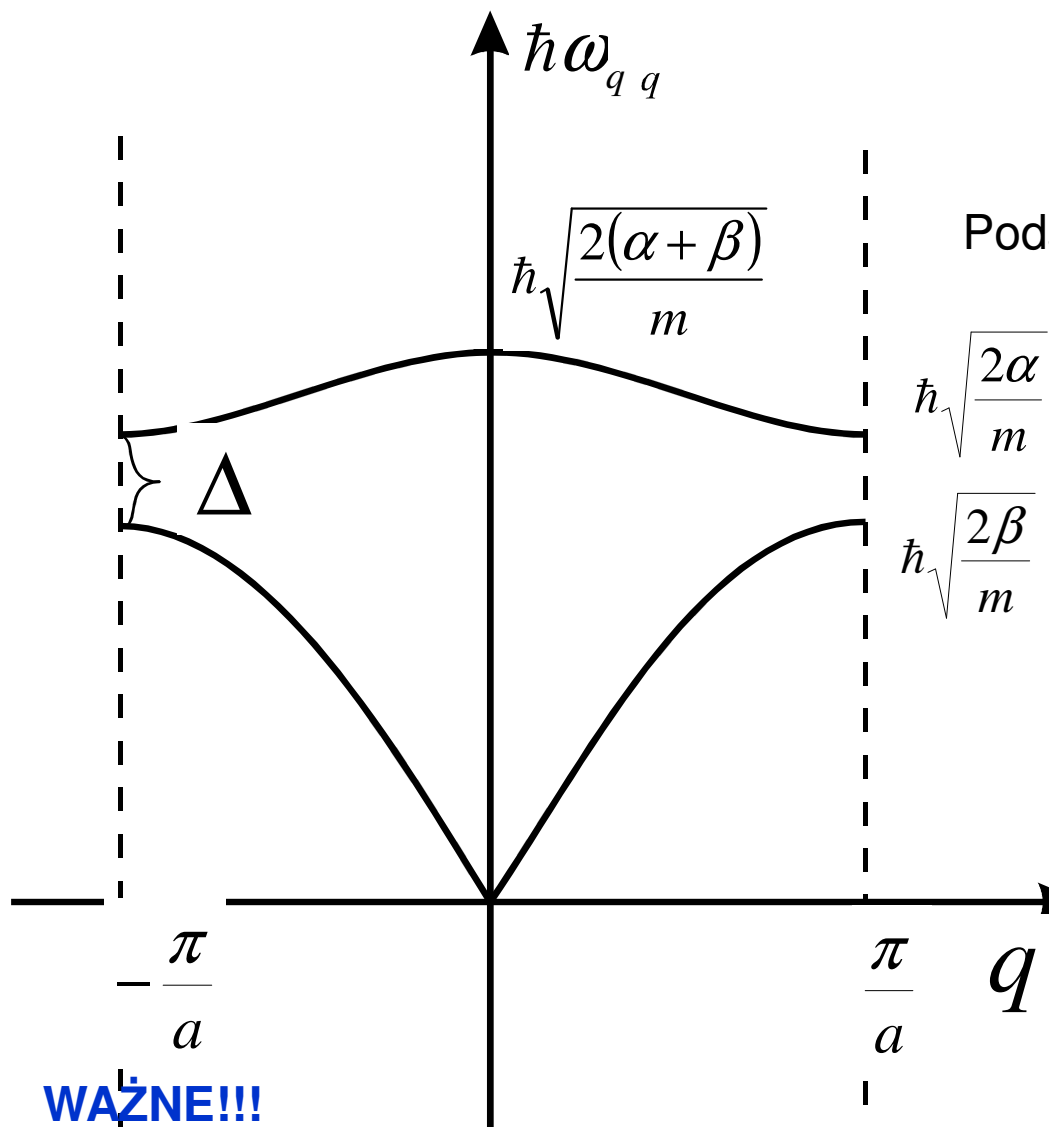
$$q \rightarrow \pm \frac{\pi}{a} \quad \Rightarrow \quad \delta^2 = \alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta \cos(\pm\pi) = (\alpha - \beta)^2 \Rightarrow \delta = \pm|\alpha - \beta|$$

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{\alpha + \beta + \alpha - \beta}{m}} = \sqrt{\frac{2\alpha}{m}}$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{\alpha + \beta - \alpha + \beta}{m}} = \sqrt{\frac{2\beta}{m}}$$

Na granicy strefy Brillouin'a
pojawia się przerwa energetyczna

$$\Delta = \hbar \sqrt{\frac{2}{m}} \left(\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta} \right)$$



Mamy dwie gałęzie fononów:
akustyczna - niżej energetyczna
optyczna - wyżej energetyczna

Podstawiamy częstości ω_2 i ω_1 do równania:

Dla gałęzi akustycznej (ω_2)
dla $q \rightarrow 0$ **A=B** - sąsiednie atomy
bazy drgają zgodnie w fazie.

Dla gałęzi optycznej (ω_1)
dla $q \rightarrow 0$ **A=-B** - sąsiednie atomy
bazy wychylają się w przeciwnych
kierunkach.

Gałąź optyczna:
przy takim modzie drgań w kryształach
jonowych pojawia moment dipolowy -
oddziaływanie z falą elektromagnetyczną!

WAŻNE!!!

Dwie gałęzie: wynik nie jest związany z różnicą mas m_1 i m_2 ale z istnieniem bazy!

Dla kryształów **jonowych** pojawia się silna absorpcja promieniowania
elektromagnetycznego dla częstości odpowiadającym fononom optycznym
poprzecznym...

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)

GaAs

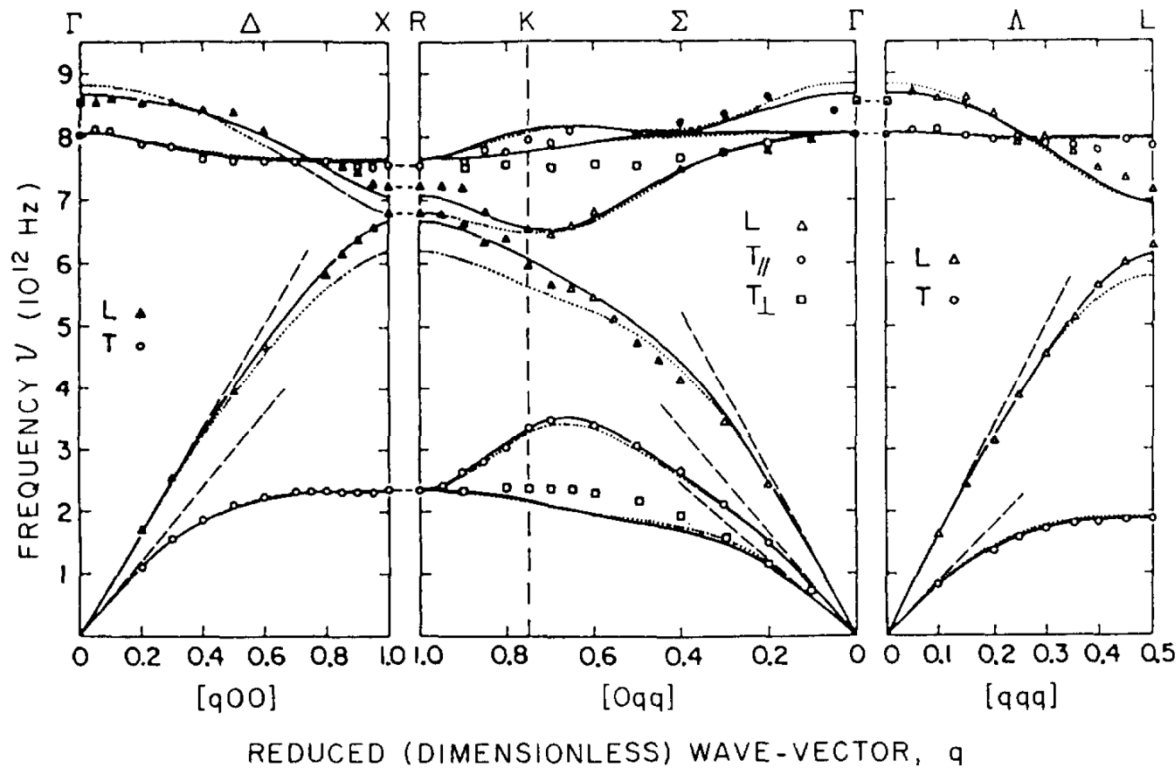


TABLE VI. GaAs phonon frequencies and energies for Brillouin zone high symmetry locations, deduced from 296 K neutron scattering.^a

reciprocal lattice location	Mode character	ν (10^{12} Hz)	$h\nu$ (meV)
$(q = 000)$	LO	8.55 ± 0.2	35.4 ± 0.8
	TO	8.02 ± 0.08	33.2 ± 0.3
$(q = 100)$	TO	7.56 ± 0.08	31.3 ± 0.3
	LO	7.22 ± 0.15	29.9 ± 0.6
mid $(q = 0\bar{1}1)$	LA	6.80 ± 0.06	28.1 ± 0.25
	TA	2.36 ± 0.015	9.75 ± 0.06
$(q = \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2})$	TO	7.84 ± 0.12	32.4 ± 0.5
	LO	7.15 ± 0.07	29.6 ± 0.3
	LA	6.26 ± 0.10	25.9 ± 0.4
$(q = 0 \frac{\bar{3}}{4} \frac{3}{4})$	TA	1.86 ± 0.02	7.70 ± 0.08
	TO	7.90 ± 0.15	32.7 ± 0.6
	TO _⊥	7.51 ± 0.12	31.1 ± 0.5
	LO	6.44 ± 0.12	26.6 ± 0.5
	LA	5.65 ± 0.12	23.4 ± 0.5
	TA	3.48 ± 0.06	14.4 ± 0.25
	TA _⊥	2.38 ± 0.04	9.58 ± 0.15

^aFrom experiments of Wright and Dolling (Ref. 58), as illustrated in Fig. 7.

2 atomy w bazie – 6 gałęzi fononowych

- 3 akustyczne

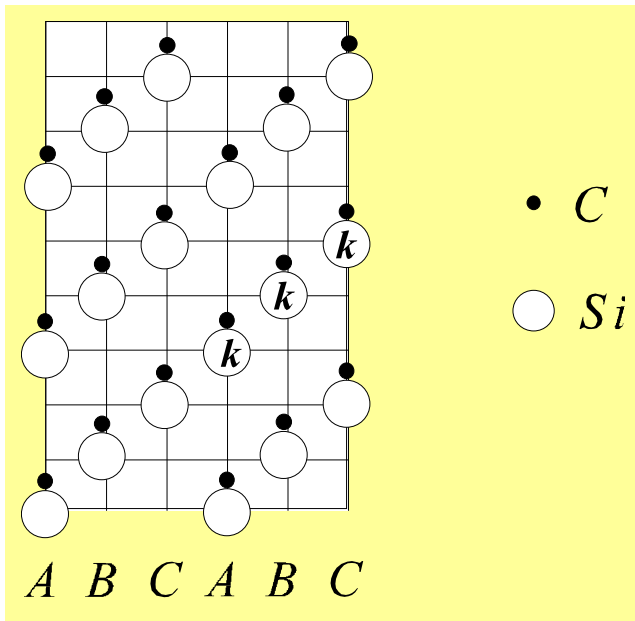
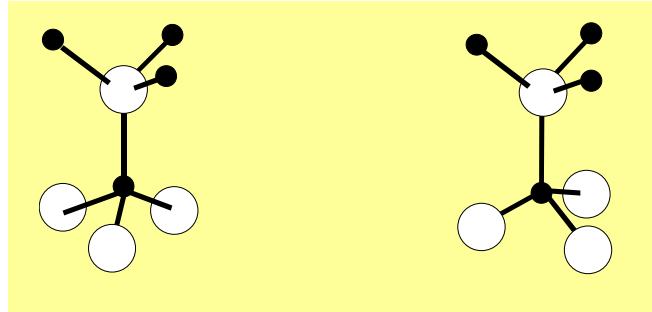
- 3 optyczne

J. S. Blakemore, J. Appl. Phys. 53, R123 (1982)

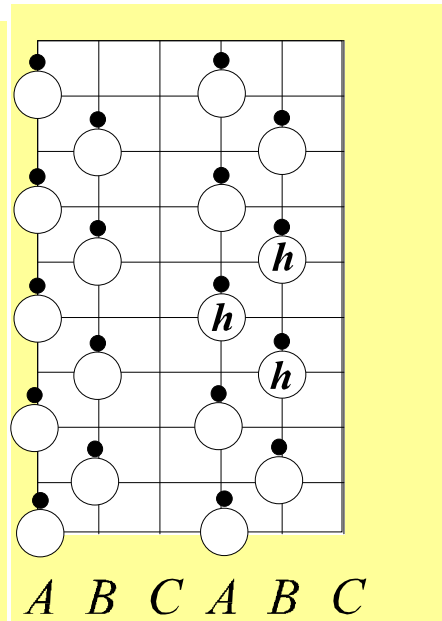
Fonony w SiC

Blenda
cynkowa

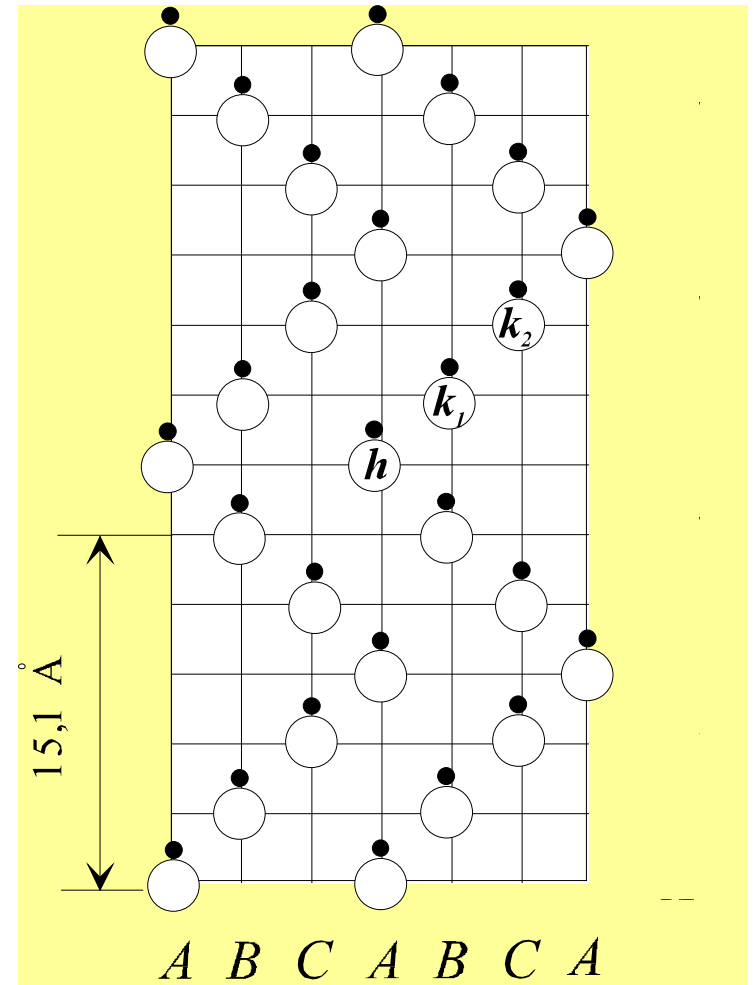
Wurcyt



3C - SiC



2H - SiC



6H - SiC

Table 1

Symmetry of the folded modes at the Γ point for common polytypes. $x = q/q_B$ is the reduced wave vector of the phonon modes in the basic Brillouin zone, which corresponds to the folded modes at the Γ point. The parentheses represent acoustic modes

polytype	space group	number of atoms in the unit cell	symmetry of phonon modes			
3C	T_d^2	2	$x = (q/q_B) = 0$			
			(F ₂), F ₂			
2H	C_{6v}^4	4	$x = 0$	$x = 1$		
			(E ₁)	E ₂		
			(A ₁)	B ₁		
			E ₁	E ₂		
			A ₁	B ₁		
4H	C_{6v}^4	8	$x = 0$	$x = 0.5$	$x = 1$	
			(E ₁)	2E ₂	E ₁	
			(A ₁)	2B ₁	A ₁	
			E ₁	2E ₂	E ₁	
			A ₁	2B ₁	A ₁	
15R	C_{3v}^5	10	$x = 0$	$x = 0.4$	$x = 0.8$	
			(E)	2E	2E	
			(A ₁)	2A ₁	2A ₁	
			E	2E	2E	
			A ₁	2A ₁	2A ₁	
6H	C_{6v}^4	12	$x = 0$	$x = 0.33$	$x = 0.66$	$x = 1$
			(E ₁)	2E ₂	2E ₁	E ₂
			(A ₁)	2B ₁	2A ₁	B ₁
			E ₁	2E ₂	2E ₁	E ₂
			A ₁	2B ₁	2A ₁	B ₁

S. Nakashima and H. Harima
phys. stat. sol. (a) 162, 39 (1997)

Fonony w SiC

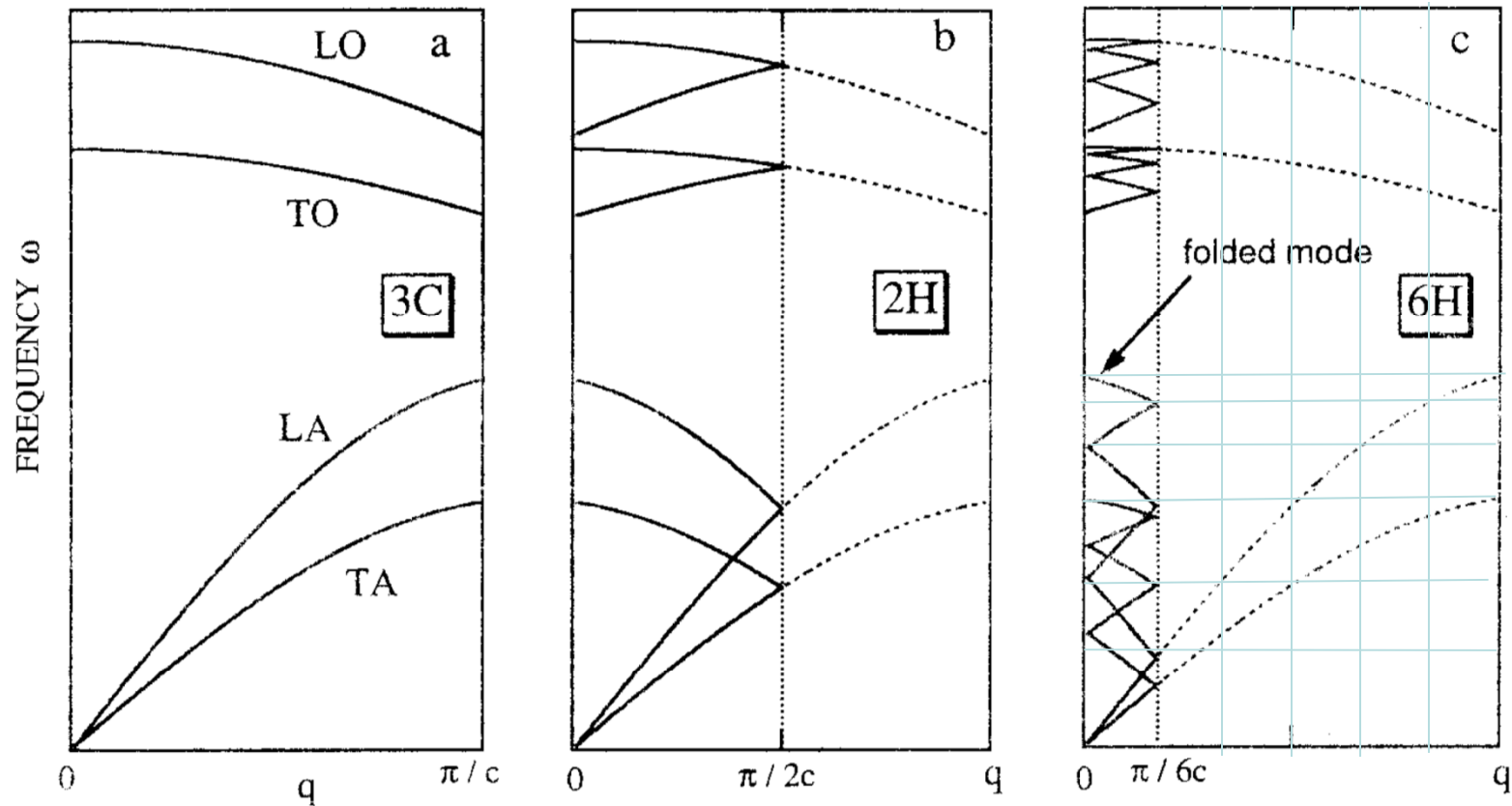
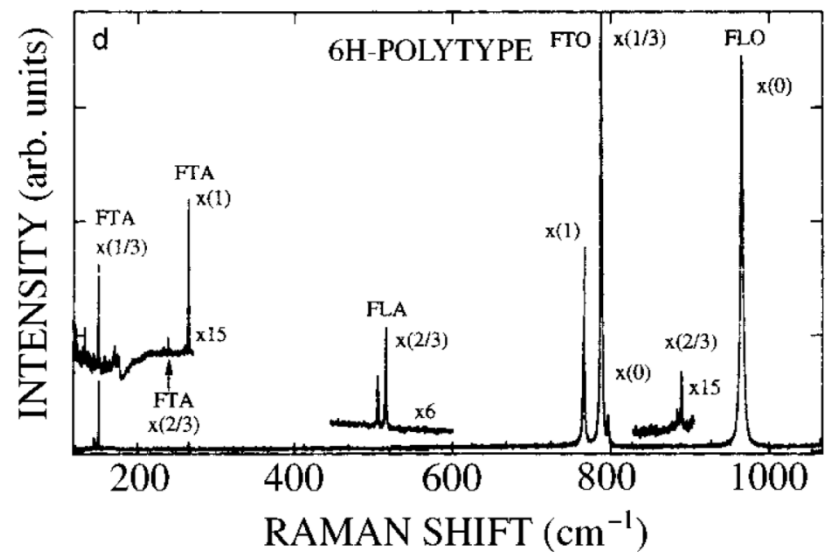
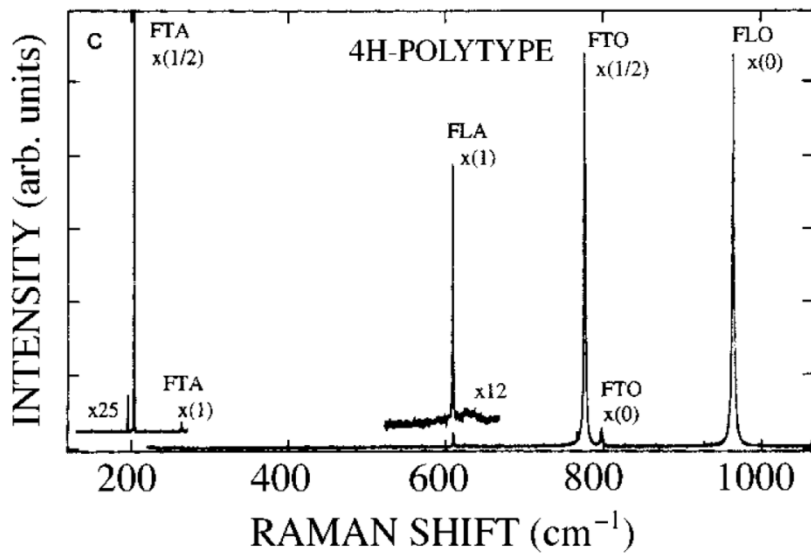
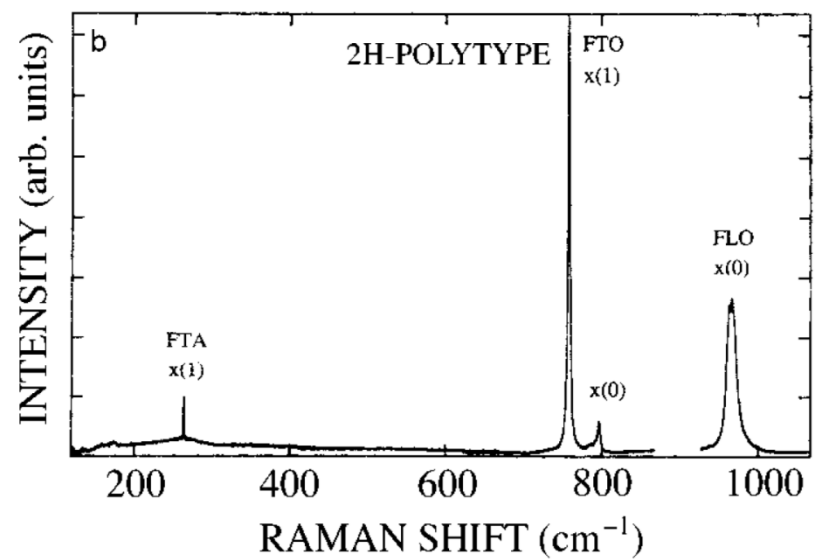
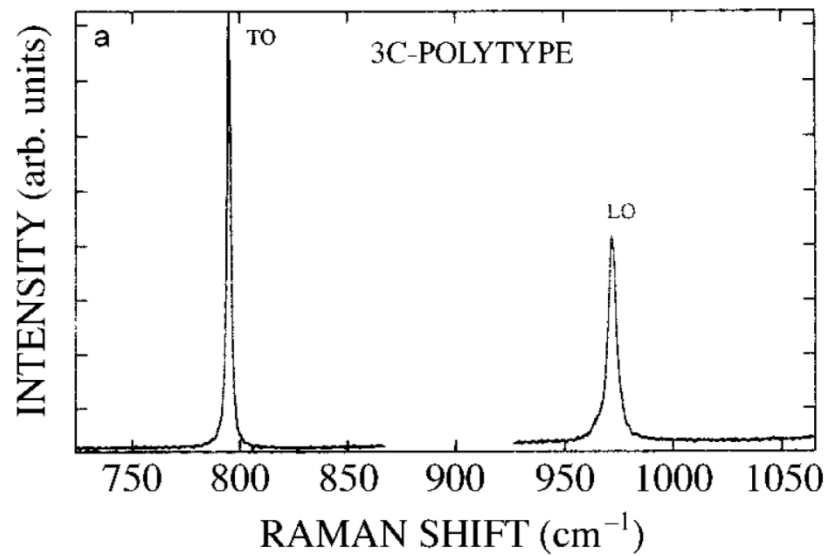


Fig. 1. Schematic phonon dispersion curves of longer period polytypes. Their dispersion curves are approximated by zone folded dispersion curves of 3C polytype. The zone folded mode at the Γ point can be observed in Raman spectra. a) 3C, b) 2H and c) 6H polytypes



S. Nakashima and H. Harima phys. stat. sol. (a) 162, 39 (1997)

Jak drgania sieci wpływają na własności optyczne półprzewodników?

Jak poprzednio, postaramy się wykorzystać metodę Dynamicznej Funkcji Dielektrycznej - DFD (Dynamic Dielectric Function - DDF)

Fonony optyczne dają wkład do makroskopowej polaryzacji dielektrycznej ośrodka

Rozważmy kryształ o wiązaniu częściowo jonowym (półprzewodniki grup III-V lub II-VI) bez swobodnych nośników (na początek).

- Struktura kubiczna, kryształ z bazą dwuatomową.
- Fonony akustyczne długofalowe nie dają wkładu do polaryzacji ośrodka.
- Rozpatrujemy fonony optyczne długofalowe $ka \ll 1$. W granicy długofalowej można kryształ rozpatrywać jako jednorodny ośrodek.

Zdefiniujmy

ξ_+ , ξ_- - odpowiednio wychylenia jonu dodatniego i ujemnego z położenia równowagi

$$\xi = \xi^+ - \xi^-$$

Wprowadźmy znormalizowany wektor przesunięcia:

Gęstość energii kinetycznej:

Siła sprężystości:

Energia potencjalna: $f = -\frac{\partial U}{\partial \xi} \Rightarrow U = \frac{1}{2} \frac{m}{\rho} \omega_0^2 \eta^2 = \frac{1}{2} V \omega_0^2 \eta^2$

Gęstość energii potencjalnej ośrodka sprężystego (energia elastyczna)

Masa zredukowana w komórce elementarnej

$$m = \frac{m_+ m_-}{m_+ + m_-}$$

Gęstość masy zredukowanej:

$$\rho = m / V$$

gdzie V - objętość komórki elementarnej.

$$\eta = (\xi^+ - \xi^-) \sqrt{\rho} = \xi \sqrt{\rho}$$

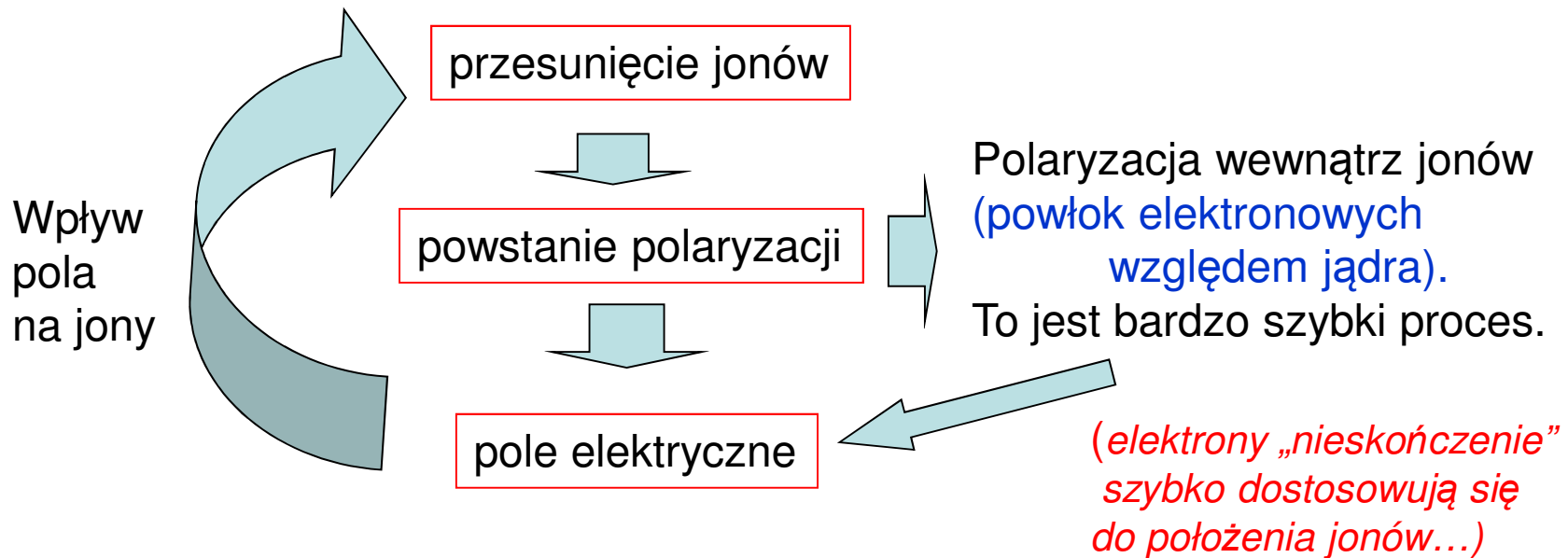
$$K = \frac{1}{2} \rho \left(\frac{d(\xi^+ - \xi^-)}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \dot{\eta}^2$$

$$f = -k(\xi^+ - \xi^-) = -\omega_0^2 m \xi$$

$$U_{elast} = \frac{U}{V} = \frac{1}{2} \omega_0^2 \eta^2$$

Obok sił sprężystych (lokalnych), istnieją siły wynikające z polaryzacji ośrodka – siły dalekozasięgowe.

Pojawia się oddziaływanie wymagające samouzgodnienia:



Polaryzacja ośrodka:

(polaryzacja związana z przesunięciem jonów + wewnętrzna polaryzacja jonu)

$$\mathbf{P} = \gamma_{12} \boldsymbol{\eta} + \gamma_{22} \mathbf{E}$$

Wewnętrzna polaryzacja jonów daje polaryzację dla dużych częstości (w porównaniu z częstością fononów):

$$\mathbf{P}_{\infty} = \gamma_{22} \mathbf{E}$$

Wprowadzamy ϵ_{∞}

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_{\infty} \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}_{\infty}$$

ϵ_{∞} - parametr charakteryzujący polaryzację ośrodka dla częstości dużo większych niż częstotliwość drgań sieci, a mniejszych niż polaryzacja wewnątrz jonów (poniżej przejść międzypasmowych).

$$(\epsilon_{\infty} - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} = \mathbf{P}_{\infty}$$

$$\gamma_{22} = (\epsilon_{\infty} - 1) \epsilon_0$$

$$\mathbf{P} = \gamma_{12} \boldsymbol{\eta} + (\epsilon_{\infty} - 1) \epsilon_0 \mathbf{E}$$

Warto zauważyć:

To co dla procesów zachodzących

przy wysokich częstościach

ϵ_s odpowiada ϵ_{∞} (stanowi tło)

dla procesów o niższej częstości !!!

Zajmijmy się teraz członem związanym bezpośrednio z ruchem jonów

Gęstość energii potencjalnej
(elektrostatyczna):

$$U_P = -\int_0^E \mathbf{P} d\mathbf{E} = -\left(\gamma_{12} \boldsymbol{\eta} \mathbf{E} + \frac{1}{2} \gamma_{22} \mathbf{E}^2 \right)$$

Całkowita gęstość energii
potencjalnej
(mechaniczna+ elektrostatyczna):

$$U = \frac{1}{2} \left(\omega_0^2 \boldsymbol{\eta}^2 - 2 \gamma_{12} \boldsymbol{\eta} \mathbf{E} - \gamma_{22} \mathbf{E}^2 \right)$$

Znajomość U pozwala nam napisać równanie ruchu jonów w polu elektrycznym:

$$F = -\frac{dU}{d\boldsymbol{\eta}} \Rightarrow \ddot{\boldsymbol{\eta}} = -\omega_0^2 \boldsymbol{\eta} + \gamma_{12} \mathbf{E}$$

Dla pola stałego
w czasie

$$\boldsymbol{\eta}_0 = \frac{\gamma_{12}}{\omega_0^2} \mathbf{E}_0 \Rightarrow \mathbf{P}_0 = \gamma_{12} \boldsymbol{\eta}_0 + \gamma_{22} \mathbf{E}_0 = \left(\frac{\gamma_{12}^2}{\omega_0^2} + (\epsilon_\infty - 1) \epsilon_0 \right) \mathbf{E}_0$$

Wprowadzamy: ϵ_s - statyczna stała
dielektryczna:

$$D_0 = \epsilon_0 \epsilon_s E_0 = \epsilon_0 E_0 + P_0 \Rightarrow \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) E_0 = \left(\frac{\gamma_{12}^2}{\omega_0^2} + (\epsilon_\infty - 1) \epsilon_0 \right) E_0$$

$$\epsilon_0 (\epsilon_s - 1) E_0 = P_0$$

Stąd mamy parametr

$$\gamma_{12} = \omega_0 \sqrt{\epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty)}$$

Szukamy Dynamicznej Funkcji Dielektrycznej (DDF) $\varepsilon(\omega)$
uwzględniającej wpływ fononów

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon(\omega) - 1) \mathbf{E}$$

Mamy układ równań:

$$\begin{cases} \mathbf{P} = \gamma_{12} \boldsymbol{\eta} + \gamma_{22} \mathbf{E} \\ \ddot{\boldsymbol{\eta}} = -\omega_0^2 \boldsymbol{\eta} + \gamma_{12} \mathbf{E} \end{cases}$$

Szukamy rozwiązania w postaci fali płaskiej:

$$\vec{\mathbf{E}} = \vec{\mathbf{E}}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad \boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\eta}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad \mathbf{P} = \mathbf{P}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

$$-\omega^2 \boldsymbol{\eta}_0 = -\omega_0^2 \boldsymbol{\eta}_0 + \gamma_{12} \mathbf{E}_0 \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{\eta}_0 = \frac{\gamma_{12} \mathbf{E}_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{P}_0 = \frac{\gamma_{12}^2 \mathbf{E}_0}{\omega_0^2 - \omega^2} + \gamma_{22} \mathbf{E}_0$$

Pamiętamy że: $\gamma_{22} = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0$ $\gamma_{12} = \omega_0 \sqrt{\varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}$

Stąd: $\mathbf{P}_0 = \varepsilon_0 (\varepsilon(\omega) - 1) \mathbf{E}_0 = \left[\frac{\omega_0^2 \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\omega_0^2 - \omega^2} + \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) \right] \mathbf{E}_0$

**Dynamiczna
Funkcja
Dielektryczna**

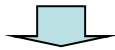
$$\varepsilon(\omega) \equiv \varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

Fale podłużne i poprzeczne w ośrodku dielektrycznym

Wróćmy do równań Maxwella i znajdziemy warunki dla rozchodzenia się w ośrodku **fal poprzecznych i podłużnych**

$$\left[\begin{array}{ll} \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} & \vec{D} = \epsilon \vec{E} \\ \nabla \times \vec{H} = +\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} & \vec{B} = \mu \vec{H} \\ \nabla \cdot \vec{B} = 0 & \vec{j} = \sigma \vec{E} \\ \nabla \cdot \vec{D} = \rho & \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Dla niemagnetycznego izolatora mamy} \\ \mu = \mu_0, \epsilon = \epsilon_0 \epsilon_w \\ \epsilon_w \text{ - przenikalność względna} \\ \text{(bez nośników)} \\ c^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \end{array}$$

$$-\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$



$$-\nabla \cdot (\nabla \cdot \vec{E}) + \Delta \vec{E} = \epsilon_w \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{1}{c^2} \frac{\sigma}{\epsilon_0} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

Szukamy rozwiązania w postaci: $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$

$$(\vec{E}_0 \cdot \vec{k})\vec{k} - k^2 \vec{E}_0 = -\epsilon_w \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}_0 - \frac{i\omega\sigma}{c^2 \epsilon_0} \vec{E}_0$$

$$-(\vec{E}_0 \cdot \vec{k})\vec{k} + k^2 \vec{E}_0 = \epsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}_0$$

gdzie $\epsilon(\omega) = \epsilon_w + \frac{i\sigma}{\omega\epsilon_0}$

$$\epsilon(\omega) \equiv \epsilon_r(\omega)$$

Nie tracąc ogólności rozważmy dwa przypadki:

Fale poprzeczne:

$$\vec{k} \perp \vec{E}_0$$

$$-(\vec{E}_0 \cdot \vec{k})\vec{k} + k^2\vec{E}_0 = \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}_0$$

$$\vec{k}(\vec{E}_0 \cdot \vec{k}) = 0$$

$$\Downarrow$$
$$k^2\vec{E}_0 = \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}_0$$



Wzbudzenia poprzeczne spełniają związek:

$$k = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \frac{\omega}{c} = \tilde{n} \frac{\omega}{c} \quad \tilde{n}^2(\omega) = \varepsilon(\omega)$$
$$\tilde{n} = n + i\kappa$$

To już znamy – propagacja fal elektromagnetycznych!

Pokazaliśmy, że fale elektromagnetyczne są absorbowane dla częstości ω_0 . Zatem ω_0 odpowiada częstości fononu optycznego ω_{TO} (w pobliżu $k=0$).

Fale podłużne: $\vec{k} \parallel \vec{E}_0$

$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \cdot \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}_0$$

$$0 = \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}_0$$

Wzbudzenia podłużne pojawiają się dla częstości, dla których spełnione jest warunek:

$$\varepsilon(\omega) = 0$$

$$\varepsilon(\omega_L) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega_L^2} = 0$$

$$\omega_0 \equiv \omega_{TO}$$

$$\omega_L = \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}} \omega_0$$

lub

$$\omega_L = \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}} \omega_{TO}$$

Relacja
Lyddena, Sachsa, Tellera

Dlaczego częstość drgań podłużnych ω_L jest większa od częstości fononu ω_{TO} ?

Warunkiem wzbudzenia drgania podłużnego $\vec{k} \parallel \vec{E}_0$ jest:

$$\varepsilon(\omega) = 0$$

Nie oznacza to, że pole elektryczne wewnątrz ośrodka wynosi zero!

Zauważmy bowiem, że

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon(\omega) - 1) \mathbf{E}_L = -\varepsilon_0 \mathbf{E}_L \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E}_L = -\frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0} \quad \text{gdy} \quad \mathbf{D} = 0$$

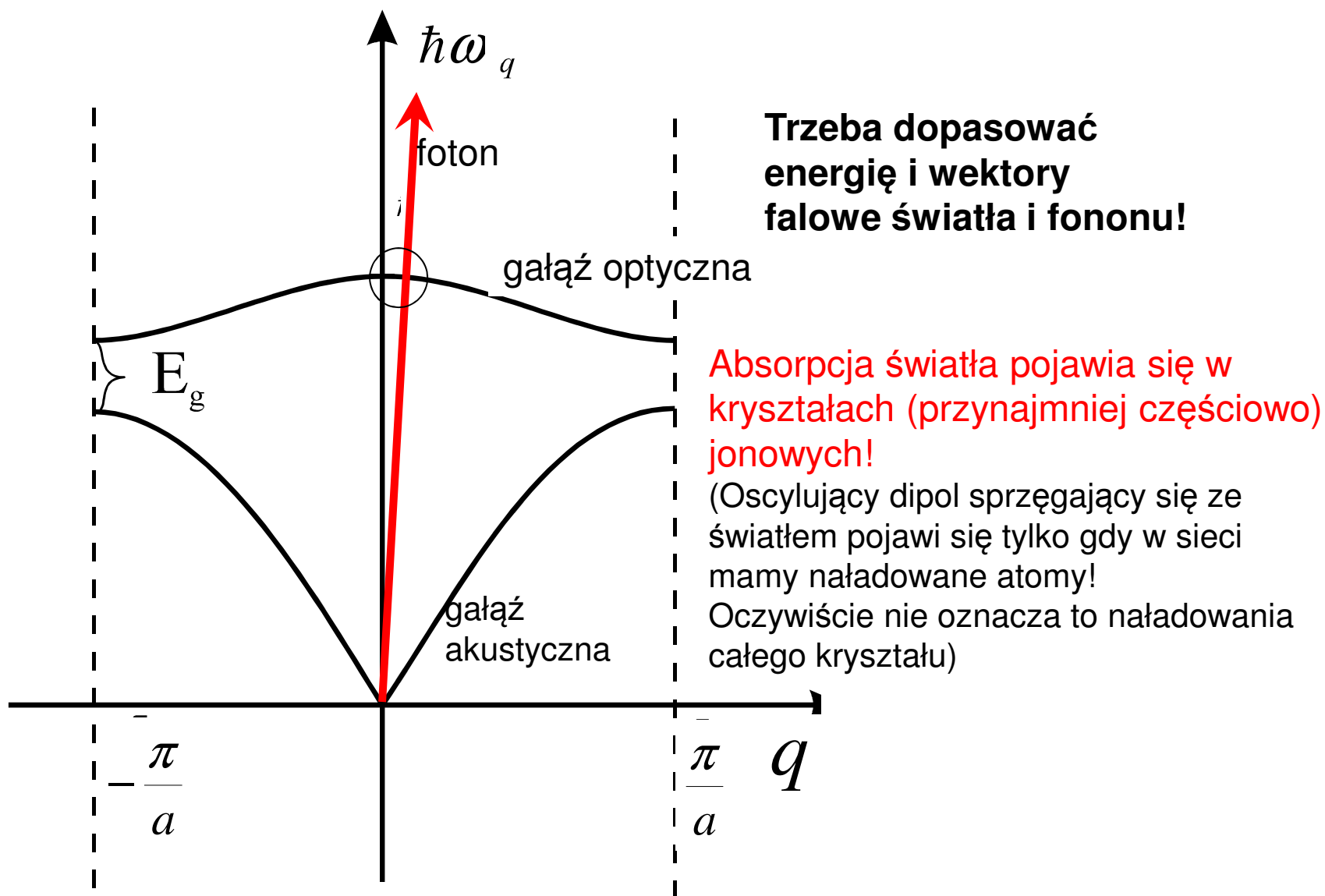
Pojawia się makroskopowe pole elektryczne, wynikające z makroskopowej polaryzacji środka!

To pole ma przeciwny kierunek niż polaryzacja, dlatego daje dodatkową siłę zwrotną dla oscylacji podłużnych (w porównaniu z poprzecznymi)!

Dlatego energia fononu LO jest zawsze większa od energii fononu TO!

Widma fononowe w podczerwieni

Oddziaływanie podczerwieni z fononami



Korzystając z relacji LST możemy dynamiczną funkcję dielektryczną przedstawić w postaci:

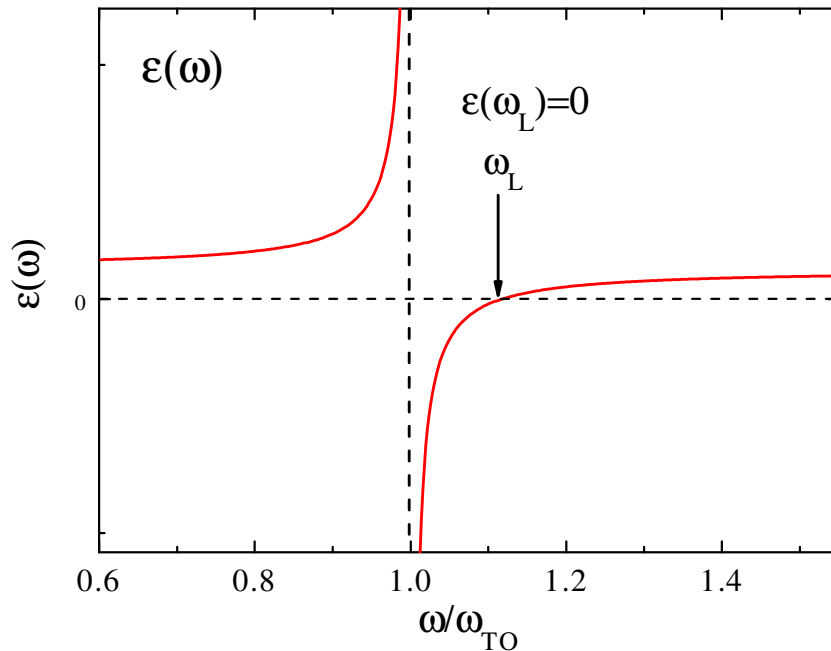
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}$$

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty (\omega/\omega_{TO})^2}{1 - (\omega/\omega_{TO})^2}$$

Dla częstości spełniających warunek:

$$\omega_{TO} < \omega < \omega_L$$

$$\varepsilon(\omega) < 0 \implies R(\omega) = 1$$

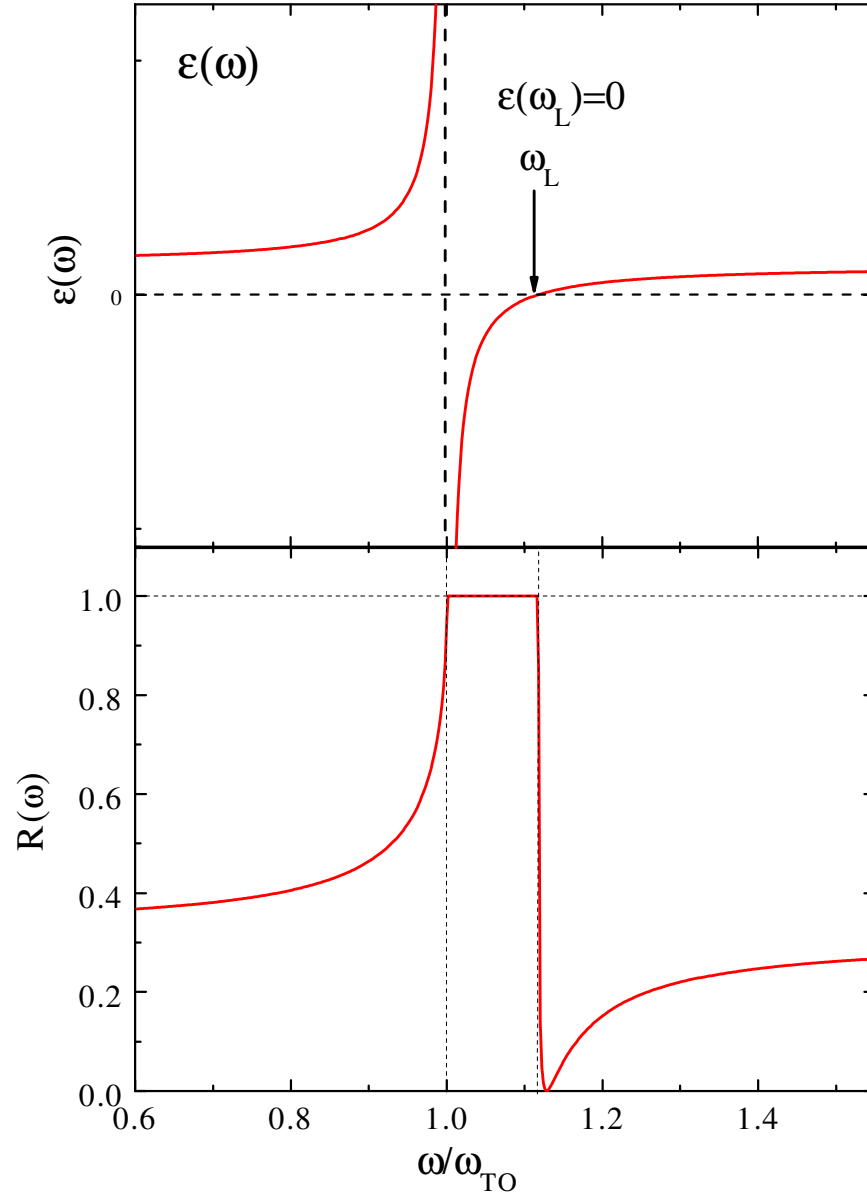


Wzbudzenia poprzeczne

$$\varepsilon(\omega) \rightarrow \infty$$

Wzbudzenia podłużne

$$\varepsilon(\omega) = 0$$



Reststrahlen

(promieniowanie resztkowe)

- brak penetracji próbki w obszarze częstości pomiędzy ω_{TO} i ω_L
- współczynnik odbicia bliski 1

Żeby lepiej opisać dane eksperymentalne (tak jak w poprzednim wykładzie) założymy że mamy do czynienia z oscylatorem tłumionym. Wtedy:

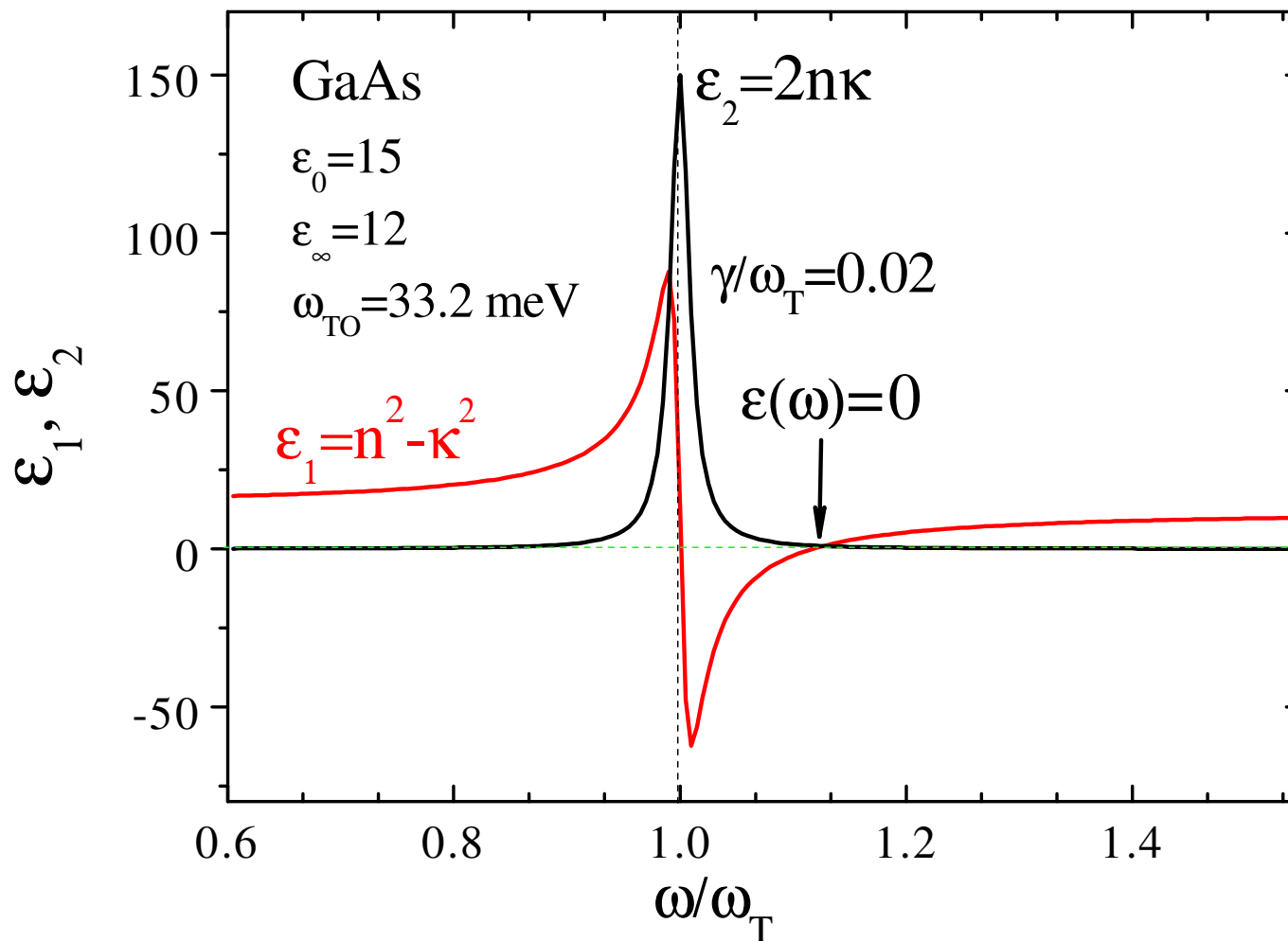
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_{TO}^2} - i\frac{\gamma\omega}{\omega_{TO}^2}}$$

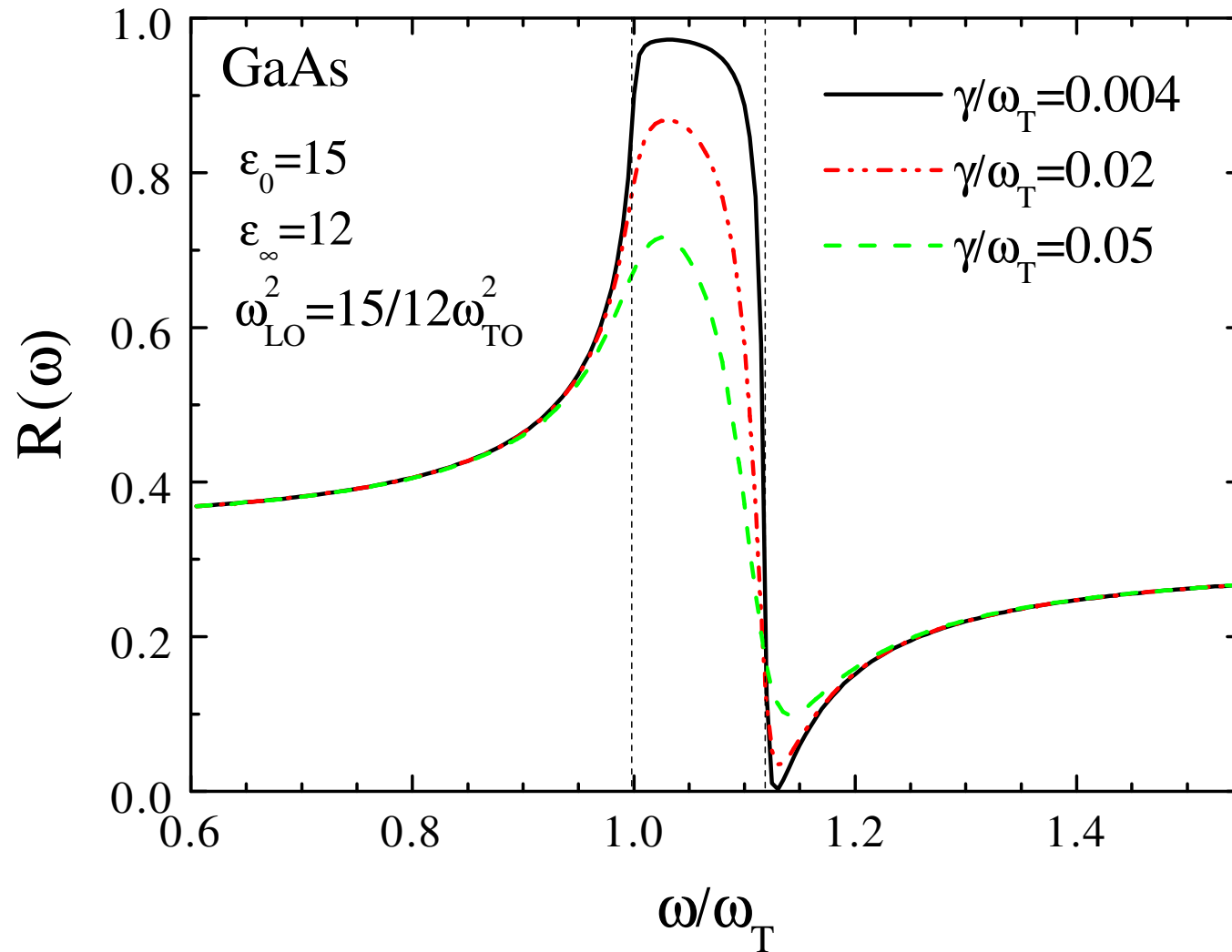
Możemy teraz znaleźć, rzeczywistą i urojoną część funkcji dielektrycznej:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) = n^2 - \kappa^2 &\quad \Rightarrow \quad n(\omega), \kappa(\omega) &\quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} \\ \varepsilon_2(\omega) = 2n\kappa & & & & R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 \end{aligned}$$

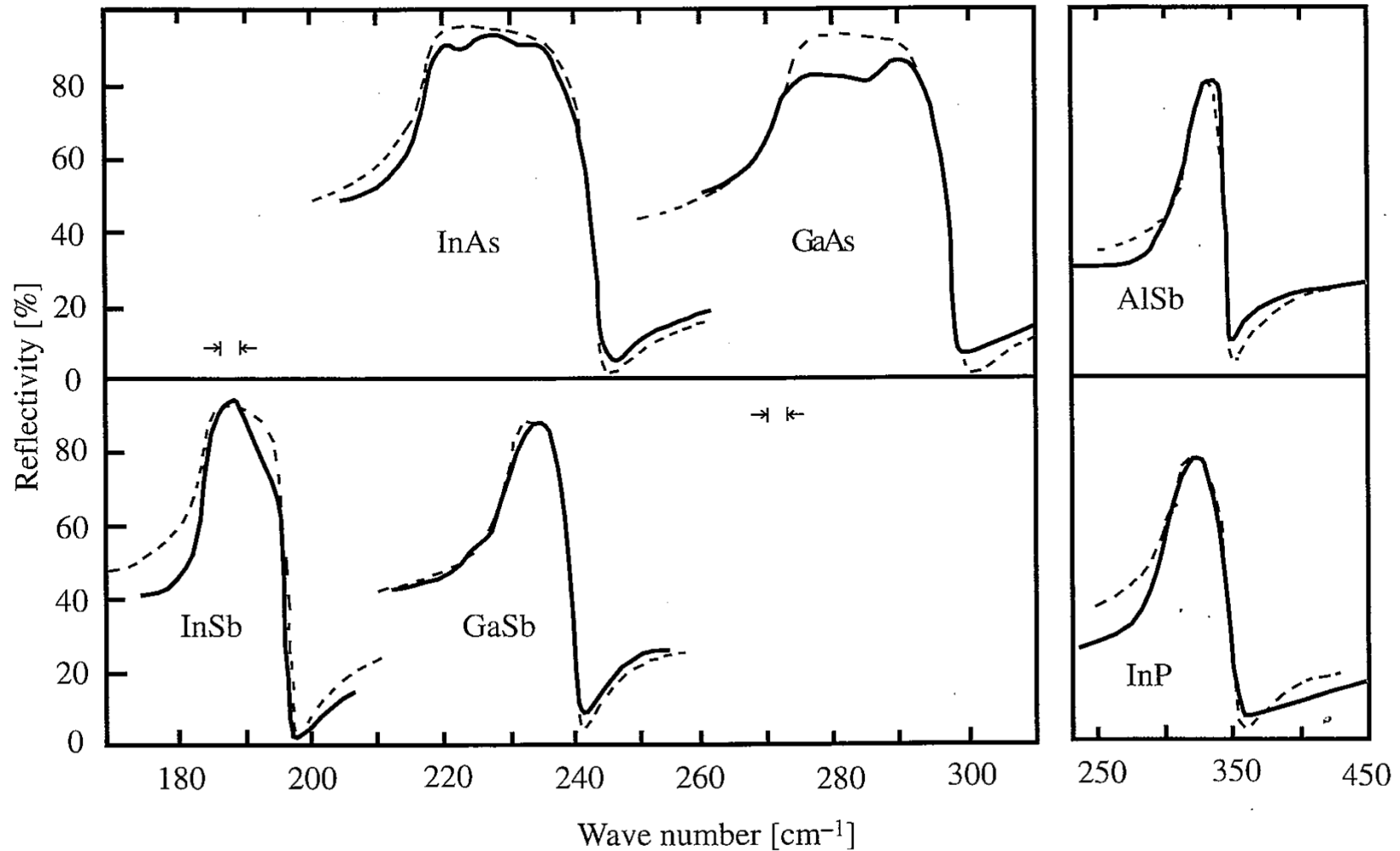
Funkcja dielektryczna (GaAs)



Odbicie GaAs (symulacja)



Różne półprzewodniki



M. Hass: Lattice reflections, *Optical properties of III-V Compounds*,
Semiconductors and Semimetals, Vol. 3 (Academic, New York 1967), pp.3-16

Widma odbicia w kryształach jonowych

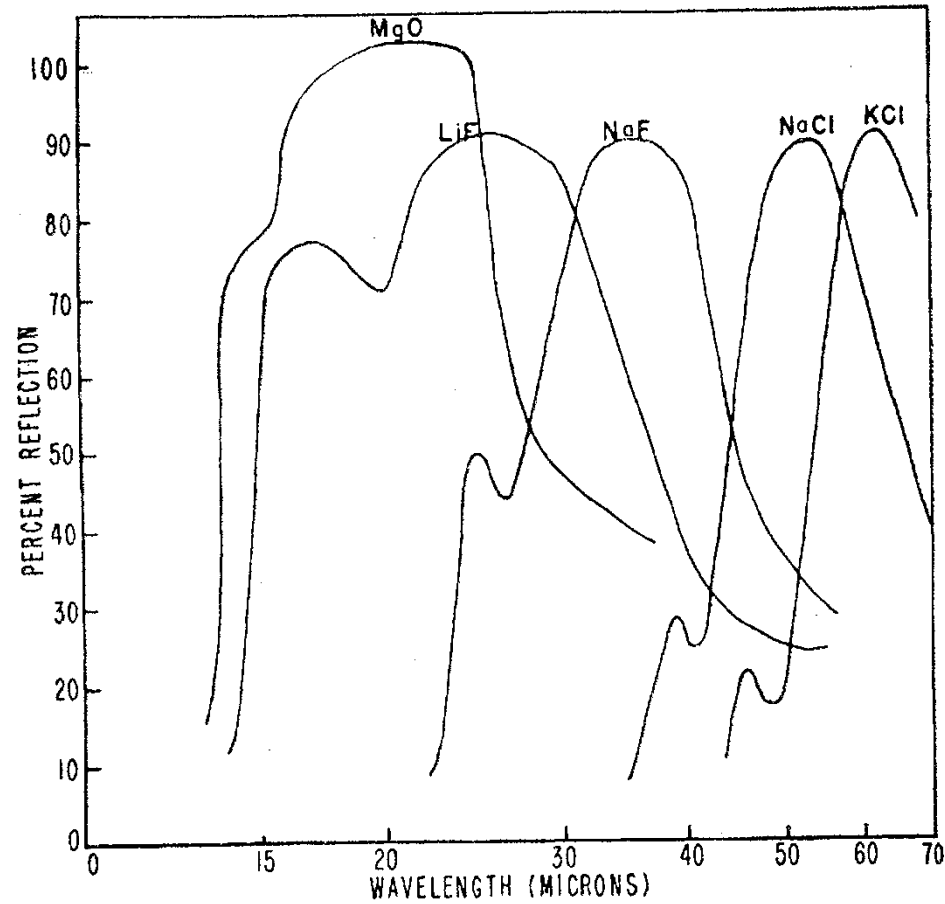


FIG. 1. Infrared reflection spectra of alkali halides and magnesium oxide.

M. Lax and E. Burstein Phys. Rev. B **97**, 39 (1995)

Polariton fononowy –
układ sprzężony foton-fonon

Polariton fononowy

Dotychczas rozpatrując oddziaływanie pomiędzy falami elektromagnetycznymi a oscylatorami zaniedbywaliśmy promieniowanie wywołane oscylacjami makroskopowej polaryzacji.

⇒ $k \rightarrow 0$ mamy wzbudzenia poprzeczne i podłużne dla częstości ω_{TO} , ω_{LO}

Ale przecież dla $k \rightarrow 0$ różnica pomiędzy częstościami powinna zniknąć.
Jak je bowiem odróżnić?

Wróćmy do związku jaki uzyskaliśmy z równań Maxwella dla fal poprzecznych oddziałujących z ośrodkiem:

$$k^2 = \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \quad \varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 - \omega^2 / \omega_{TO}^2}$$



Relacja
dyspersyjna

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 - \omega^2 / \omega_{TO}^2} \right)$$

Szukamy rozwiązań $\omega(k)$ spełniających ten związek

Polariton fononowy

Mamy dwa rozwiązania:

- dolna gałąź polaritonowa

$$k \rightarrow 0 \Rightarrow \omega \rightarrow 0$$

$$\omega \ll \omega_{TO} \Rightarrow \omega \cong \frac{ck}{\sqrt{\epsilon_s}}$$

- górna gałąź polaritonowa

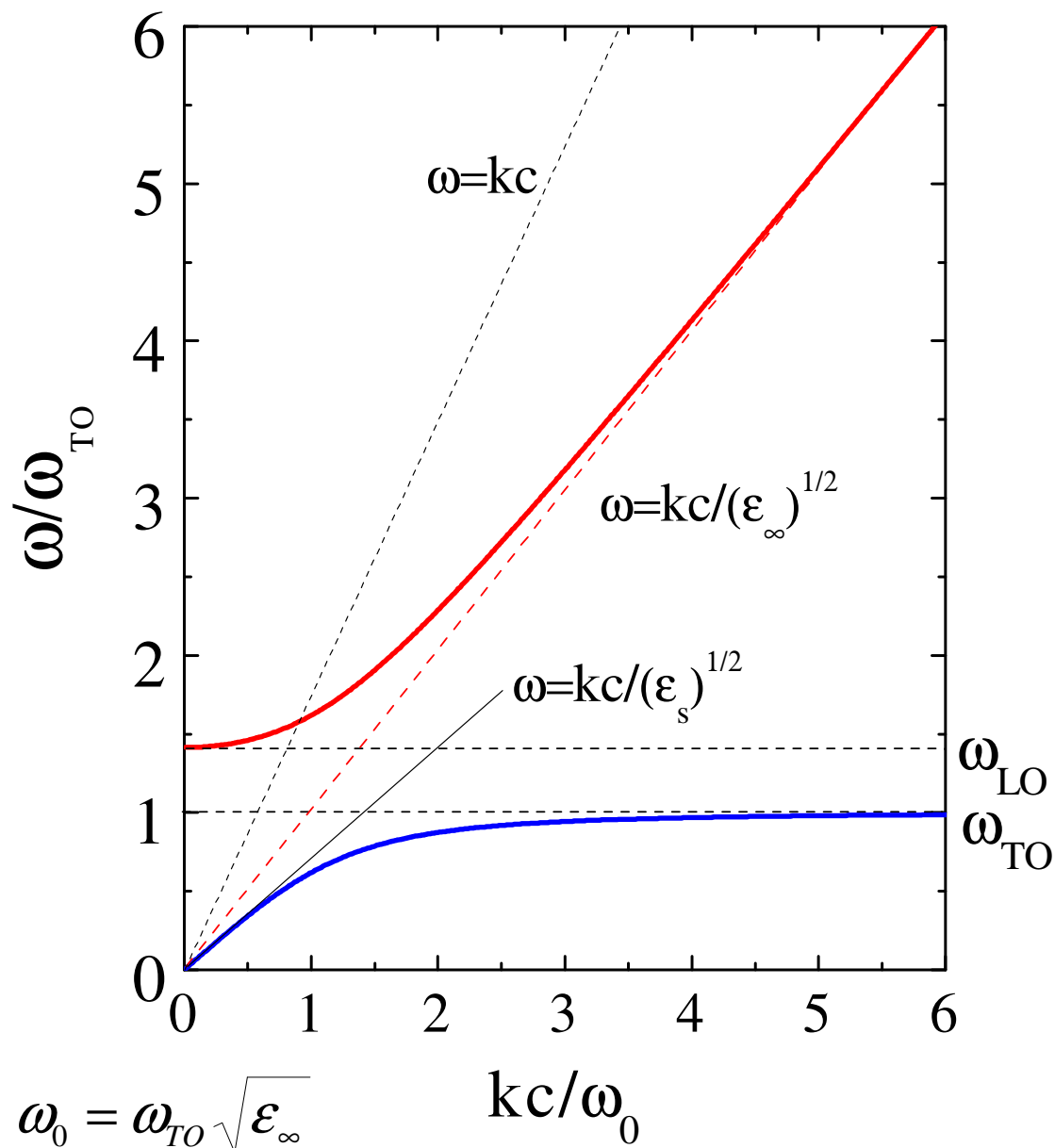
$$k \rightarrow 0 \Rightarrow \omega \rightarrow \omega_{LO}$$

$$\omega \gg \omega_{LO} \Rightarrow \omega \cong \frac{ck}{\sqrt{\epsilon_\infty}}$$

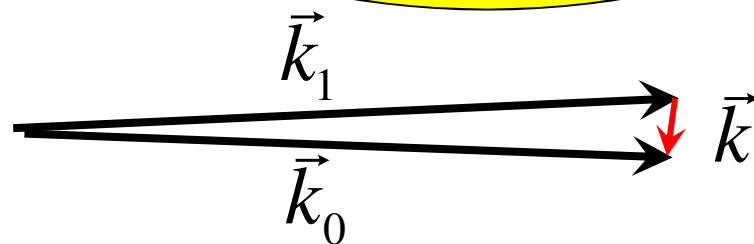
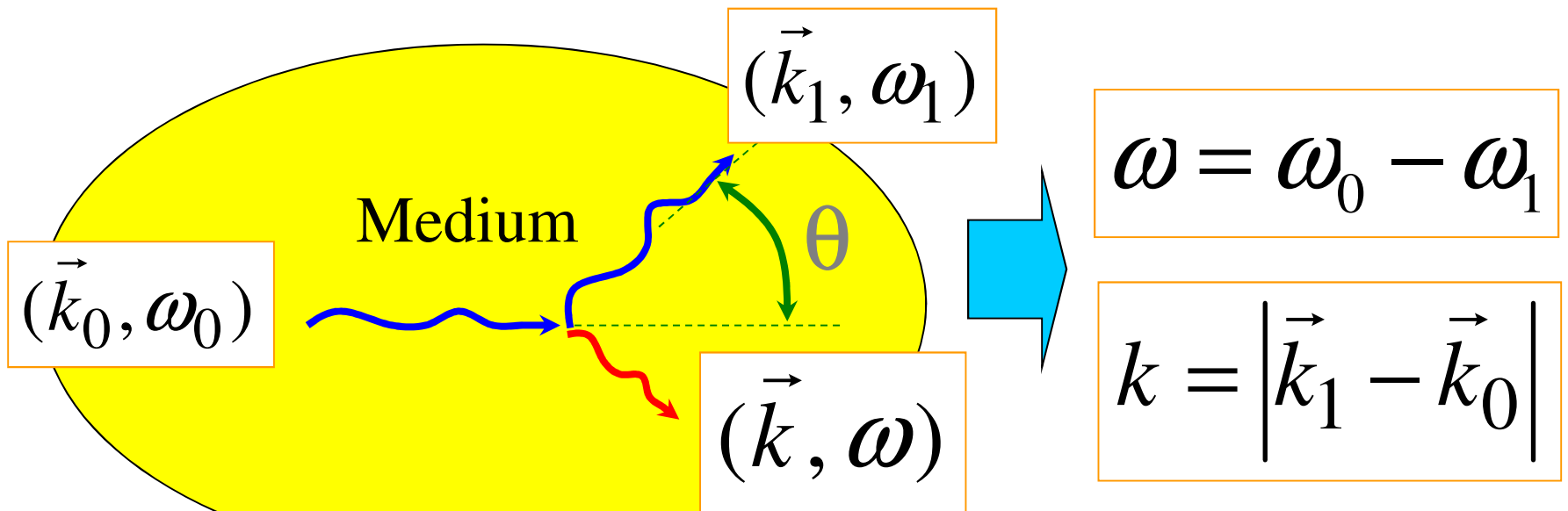
Rzeczywiście:

dla $k \rightarrow 0$ częstość drgań poprzecznych staje się zdegenerowana z częstością drgań podłużnych!

Efekt symetrii (kubicznej)!



Idea nieelastycznego rozpraszania światła



Rozpraszanie do przodu:
można badać fonony
o bardzo małym k

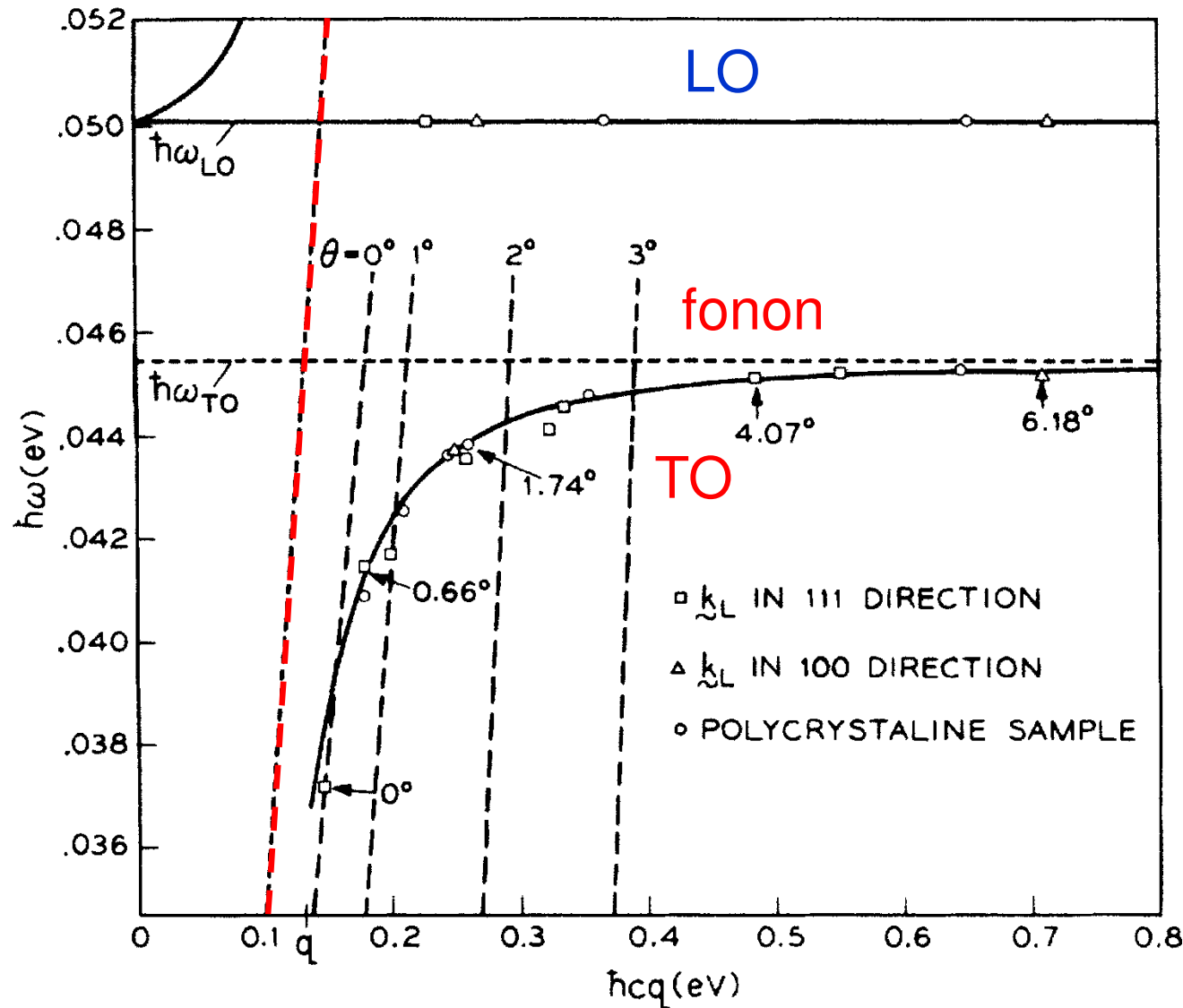
Można badać rozproszenie
pod różnymi kątami:



dyspersja

$$\omega(k)$$

Polariton fononowy w GaP



C.H. Henry and J.J. Hopfield, Phys. Rev. Letters **15**, 964 (1965)

Występowanie efektu polaritonowego wynika z silnego sprzężenia dwóch wzbudzeń fononu TO oraz fotonu.



W wyniku oddziaływania pojawiają się nowe nowe mody własne systemu:

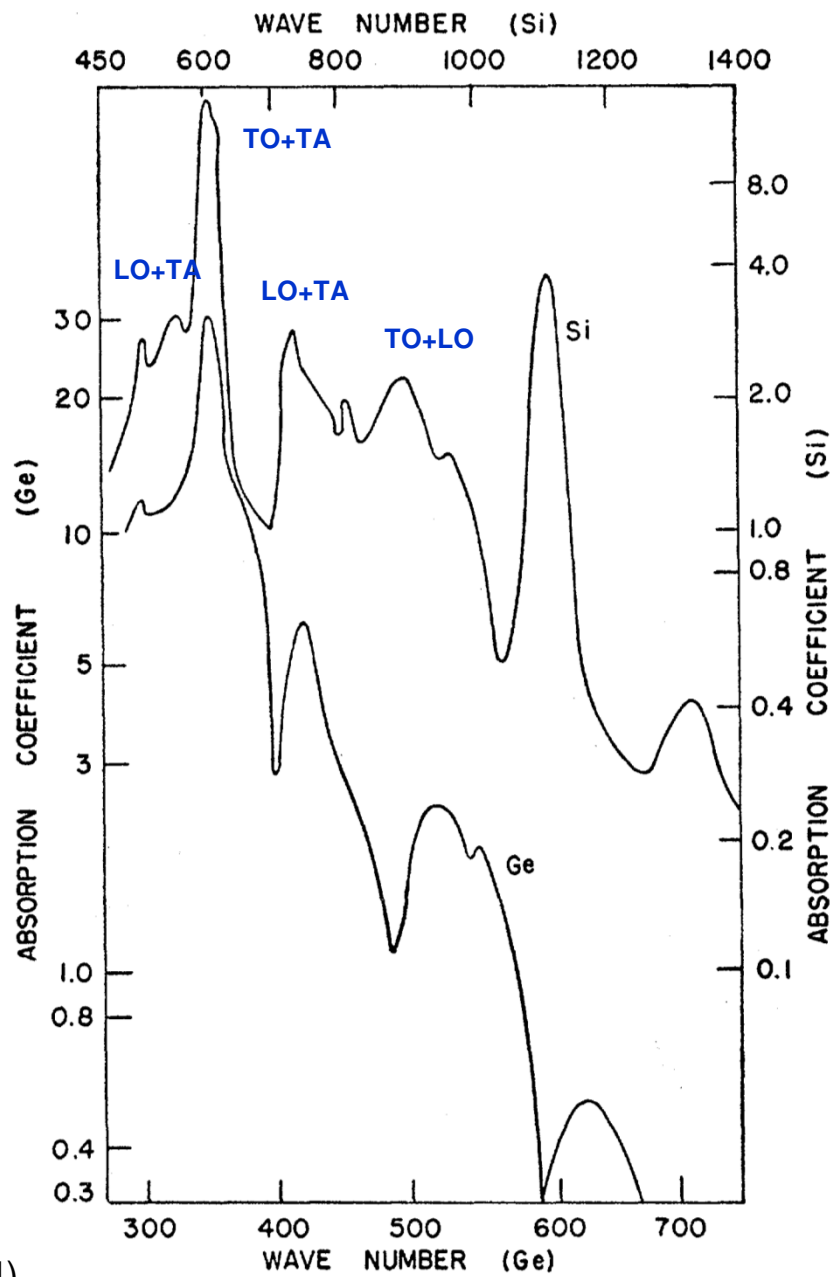
- górna gałąź polaritonaowa
- dolna gałąź polaritonowa

W ośrodku propagują się więc polaritony (ani fonon TO, ani foton!)

Przekonamy się, że podobną sytuacją będziemy mieli też np. w przypadku oddziaływania ekscytonu ze światłem. Wtedy będziemy mówić o polaritonie ekscytonowym...

Inne metody badania wzbudzeń fononowych

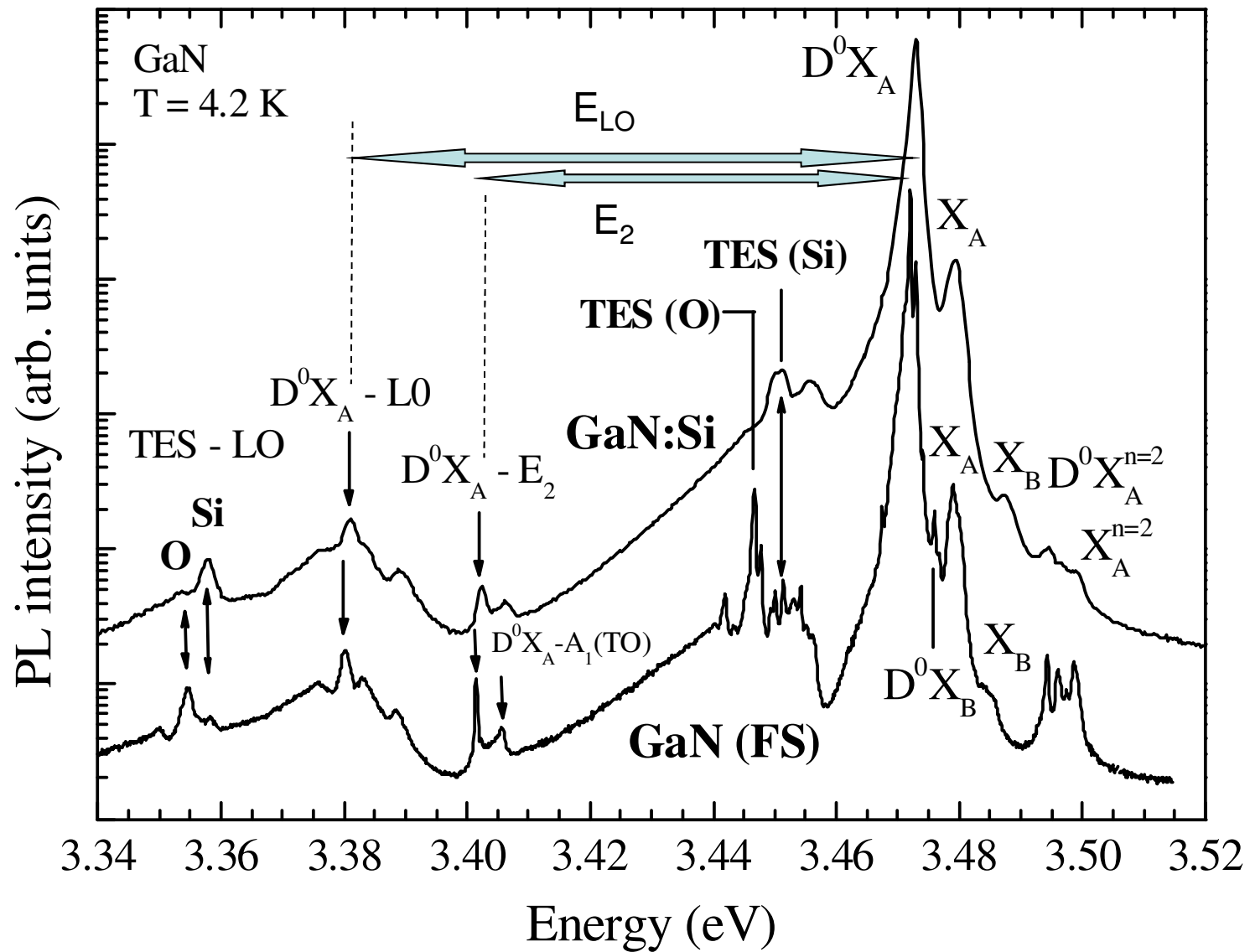
Wzbudzenia wielofononowe w absorpcji



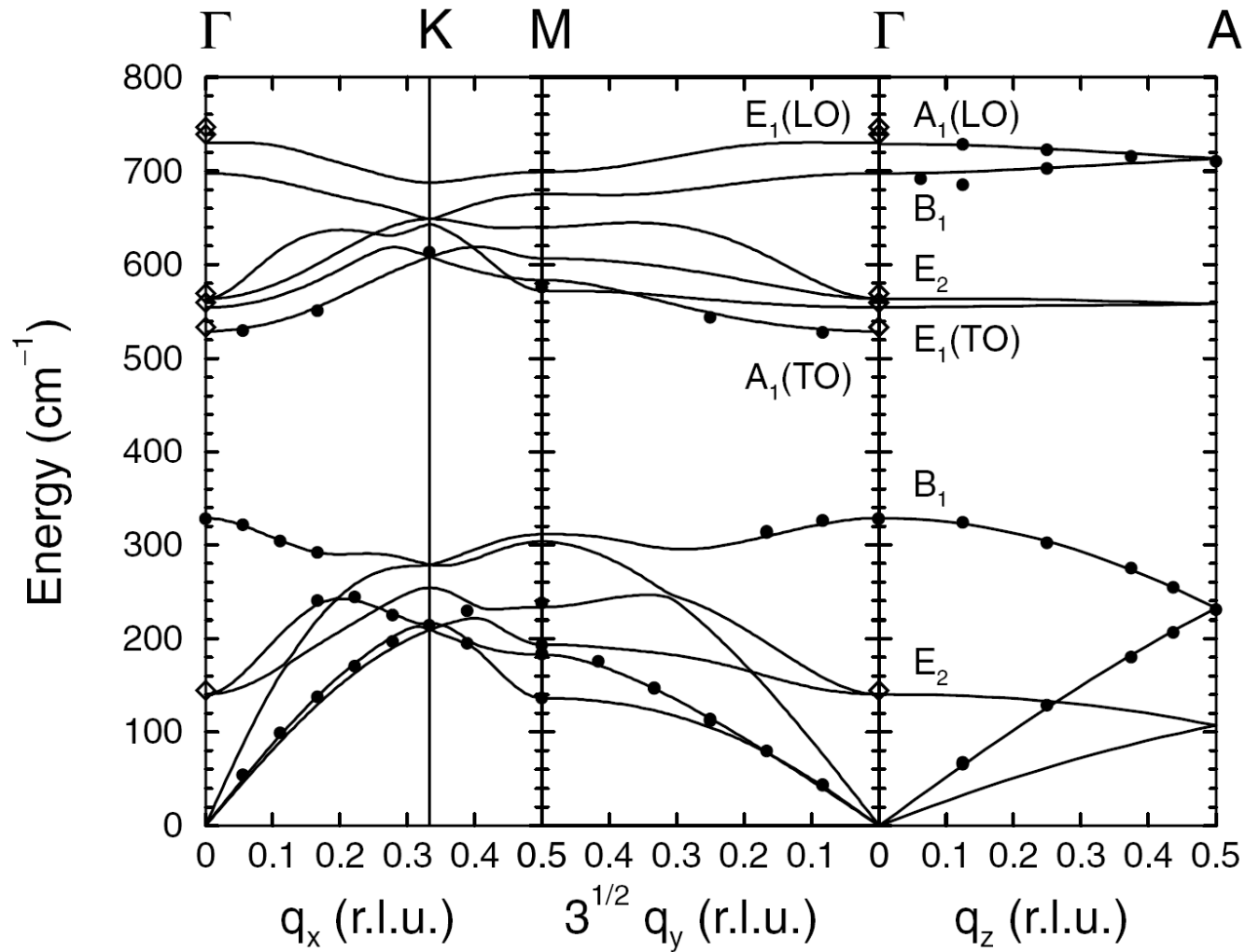
R. J. Collins and H. Y. Fan Phys. Rev. B **93** 674 (1954)

FIG. 1. Lattice absorption in germanium and silicon.

Repliki fononowe w luminescencji



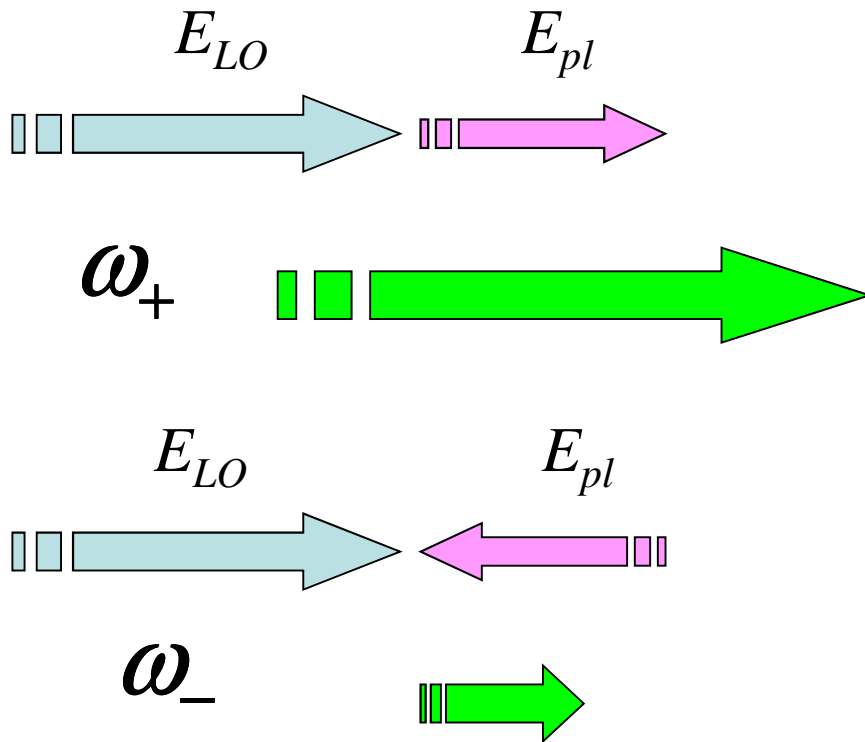
Badania synchrotronowe



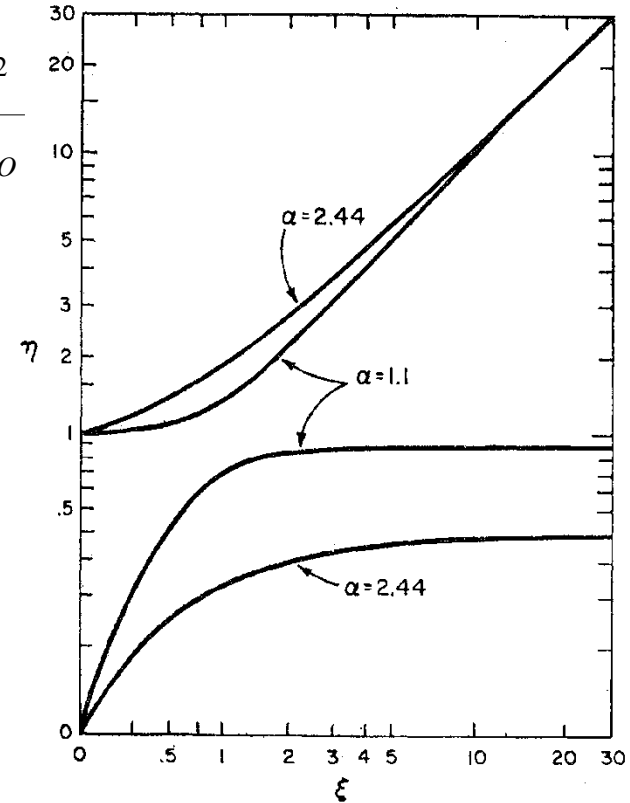
T. Ruf et al. Phys. Rev. Lett. **86**, 906 (2001)

Sprzężenie fononów podłużnych
optycznych z nośnikami –
mody sprzężone plazmon-fonon

Mody sprzężone plazmon-fonon



$$\eta = \frac{\omega^2}{\omega_{LO}^2}$$



B.B. Varga, Phys. Rev. **137**, A1896 (1965)

A. Mooradian and B. Wright, PRL **16**, 999 (1966)

$$\alpha = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}$$

Mody sprzężone plazmon-fonon

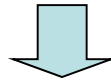
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2} - \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} m^*}}$$

Wzbudzenia podłużne $\longrightarrow \varepsilon(\omega) = 0$

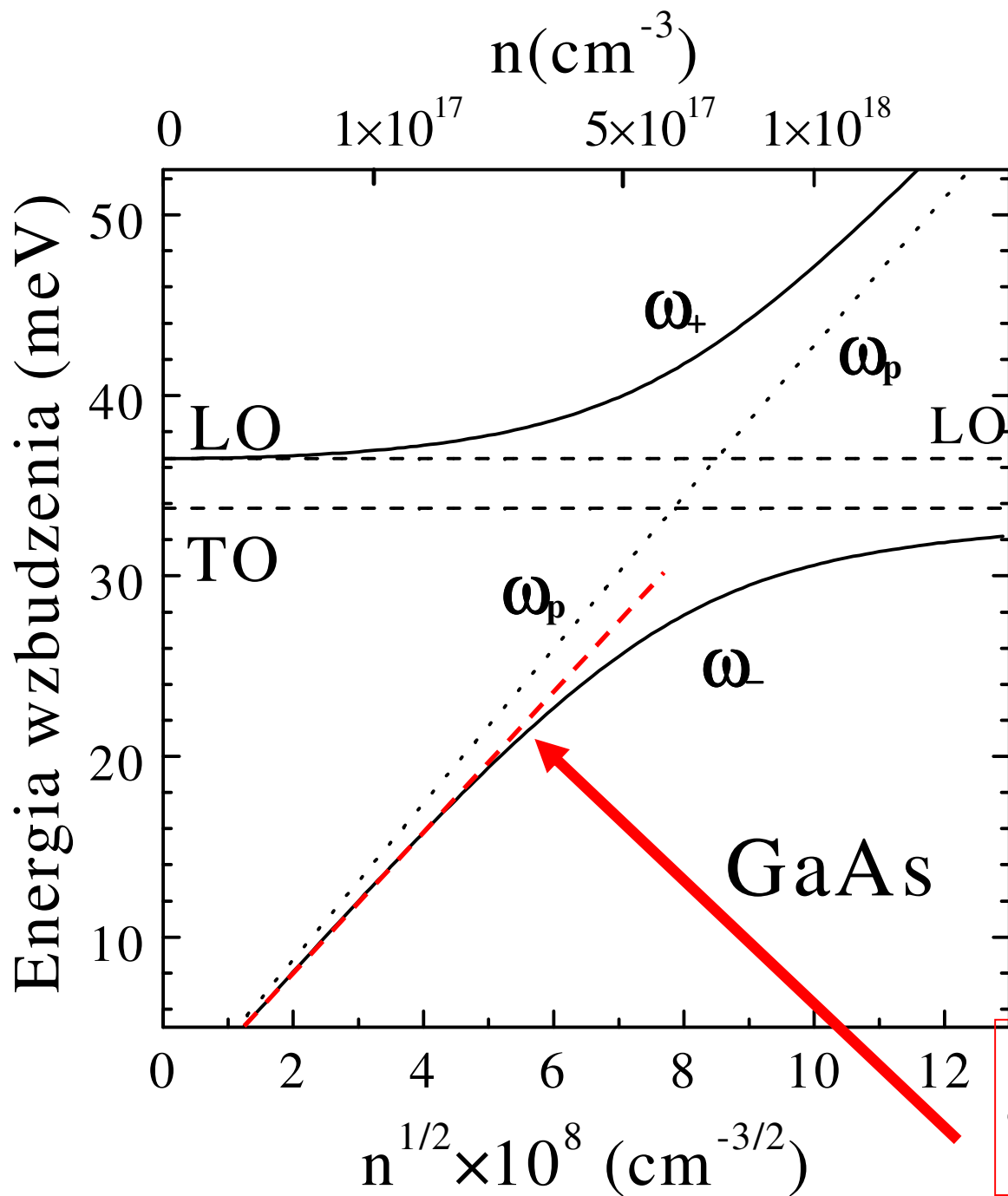
$$\varepsilon_{\infty} (\omega^2 - \omega_{LO}^2) \omega^2 - \varepsilon_{\infty} \omega_p^2 (\omega^2 - \omega_{TO}^2) = 0$$

$$\omega^4 - (\omega_{LO}^2 + \omega_p^2) \omega^2 + \omega_p^2 \omega_{TO}^2 = 0$$

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\omega_p^2 + \omega_{LO}^2 \pm \sqrt{(\omega_p^2 + \omega_{LO}^2)^2 - 4\omega_p^2 \omega_{TO}^2}}$$



dwa rozwiązania (dwa nowe mody normalne systemu)



$$\omega_p \ll \omega_{LO}$$

$$\omega_- \rightarrow \omega_p$$

plasmono-podobny

$$\omega_+ \rightarrow \omega_{LO}$$

fonono-podobny

$$\omega_p \gg \omega_{LO}$$

$$\omega_- \rightarrow \omega_{TO}$$

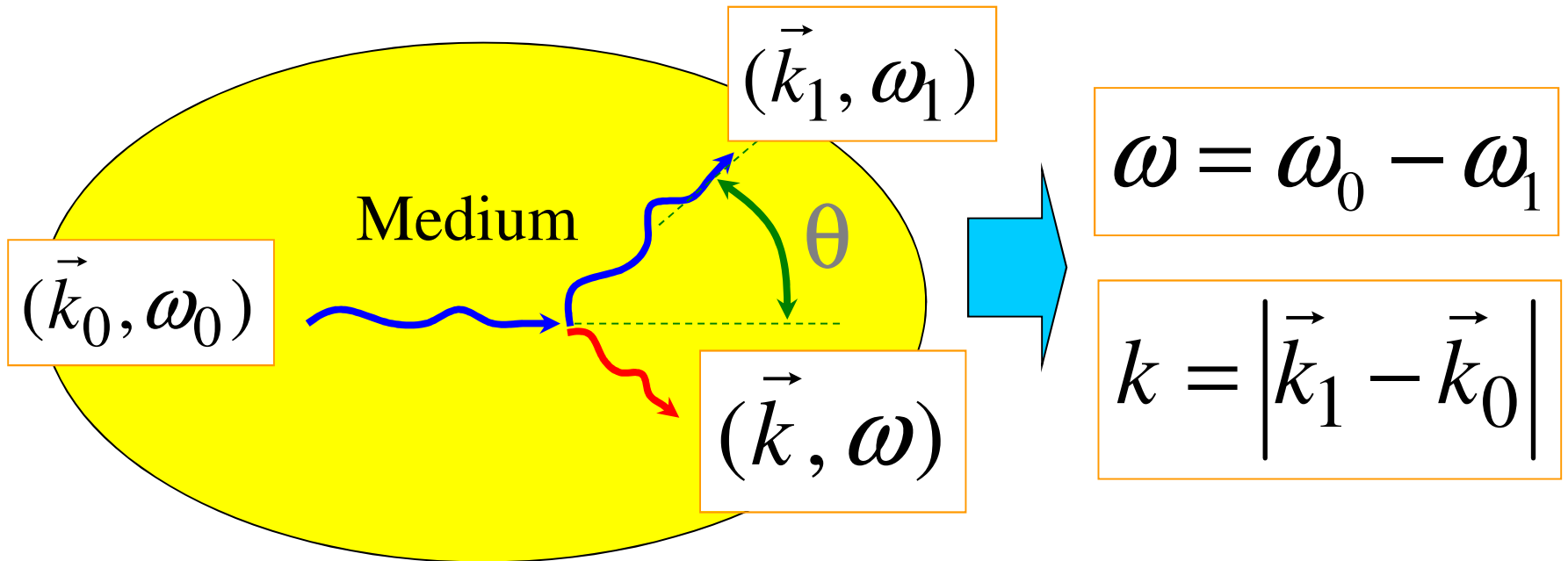
fonono-podobny

$$\omega_+ \rightarrow \omega_p$$

plasmono-podobny

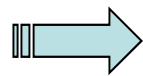
$$\omega \cong \omega_p \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_{st}}} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_{st} m^*}} = \omega_p^{st}$$

Rozpraszanie na wzbudzeniach podłużnych o dużych wektorach falowych



Nieelastyczne rozpraszanie światła (efekt Ramana)

Typowo badamy rozpraszanie do tyłu, wtedy przekaz pędu jest największy...

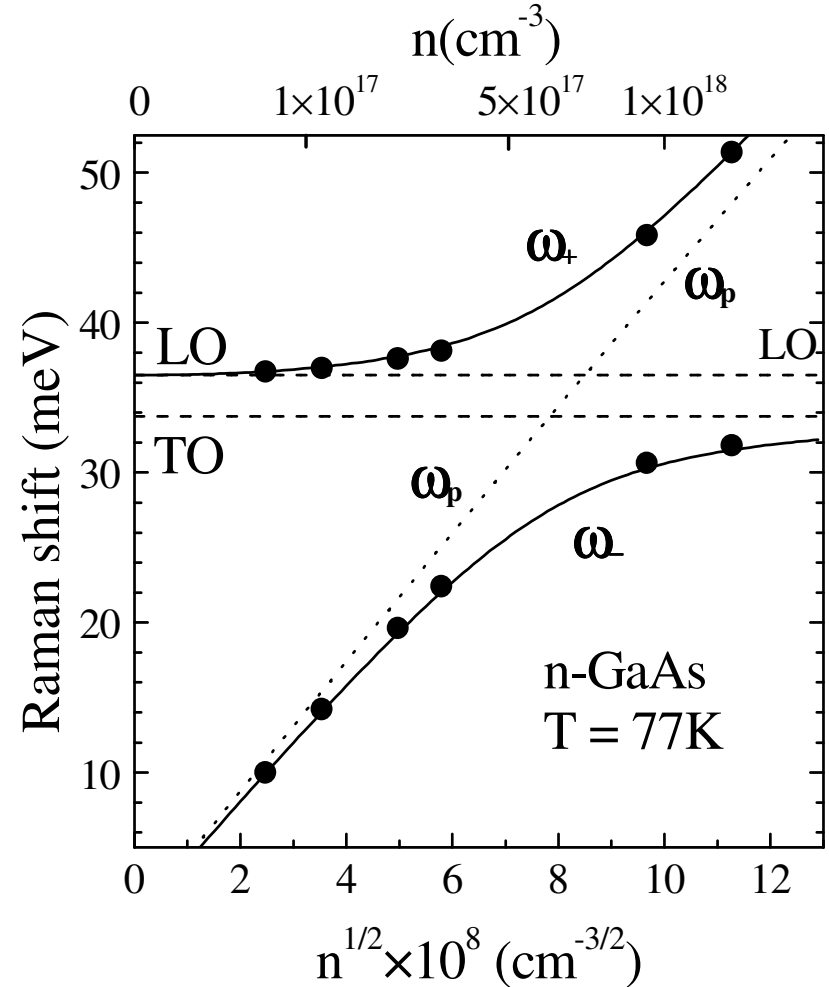
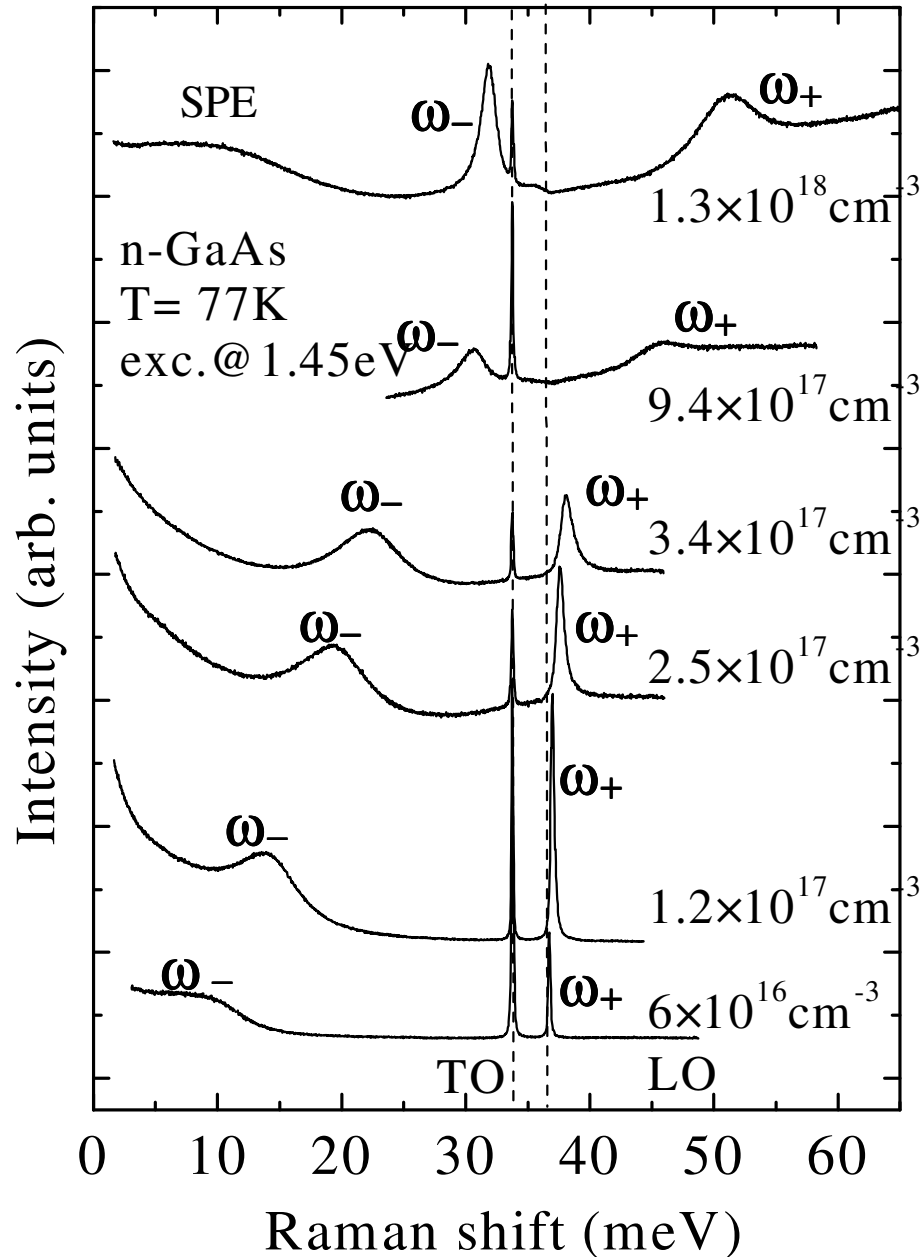


$$k \cong 2k_0 \sin(\theta / 2) \gg \omega / c$$

$$k \approx 2k_0$$

Ewolucja od izolatora, do
metalicznego półprzewodnika...

Mody sprzężone plazmon-fonon w GaAs



$$\omega_p = \sqrt{\omega_+^2 + \omega_-^2 - \omega_{LO}^2}$$

Można wyznaczyć koncentrację elektronów swobodnych!