

# 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

# 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).

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

$\omega_L$  - charakterystyczna częstość drgań sieci (zwykle opowiada  $\sim 10$ - $100$  meV)

$\omega_e$  - charakterystyczna częstość przejść międzypasmowych  $\sim$  eV



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

# 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

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:

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

Po podstawieniu funkcji falowej  $\Psi$  i pominięciu członów nieistotnych (patrz np. Ziman „Wstęp do teorii ciała stałego”) otrzymujemy równanie na funkcje falowe jonów:

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

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

# Przybliżenie harmoniczne

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

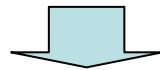
$$H_{ion} = H_0(\mathbf{R}_0) + H'(d\mathbf{R})$$

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  $d\mathbf{R}$ .

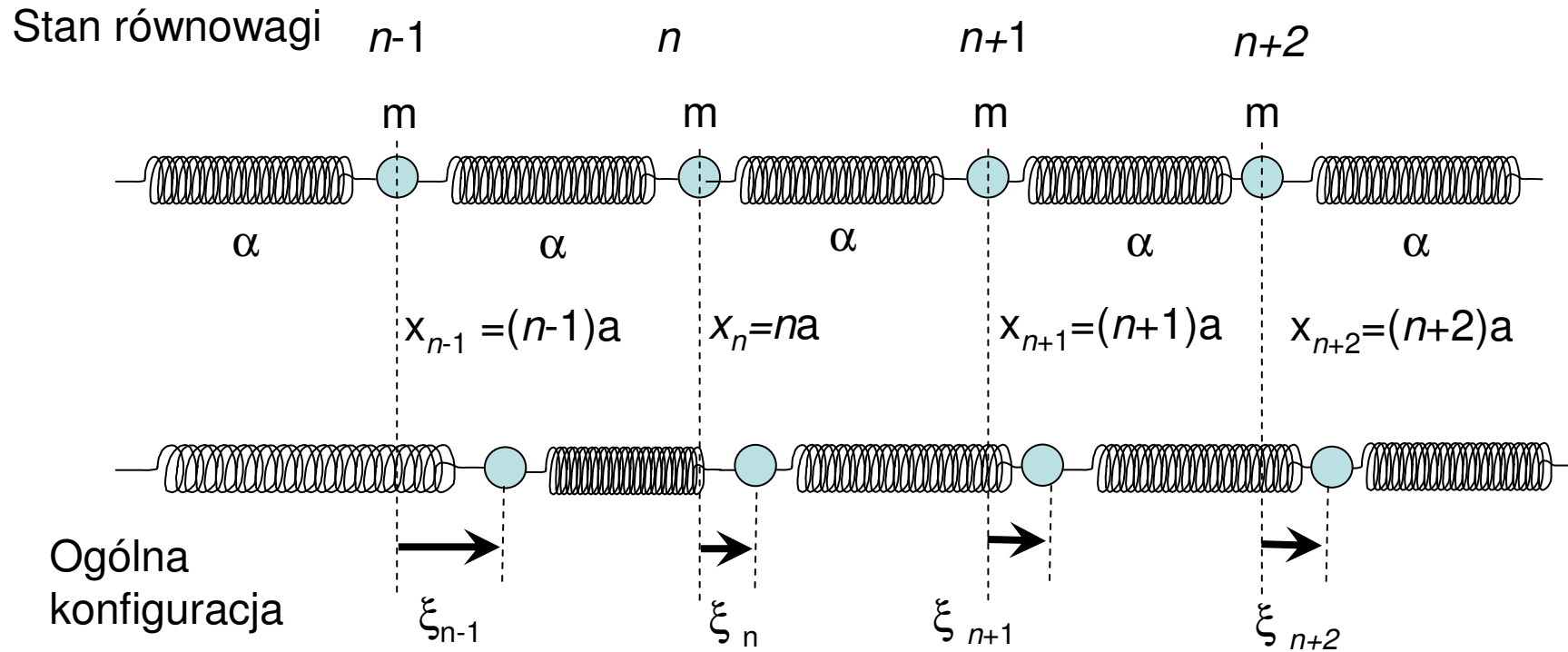
- Człon liniowy znika gdyż mamy do czynienia z minimum.

- 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

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

$\omega$  - częstość

Po podstawieniu do równania (4.1) dostajemy:

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



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

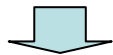


Związek dyspersyjny:

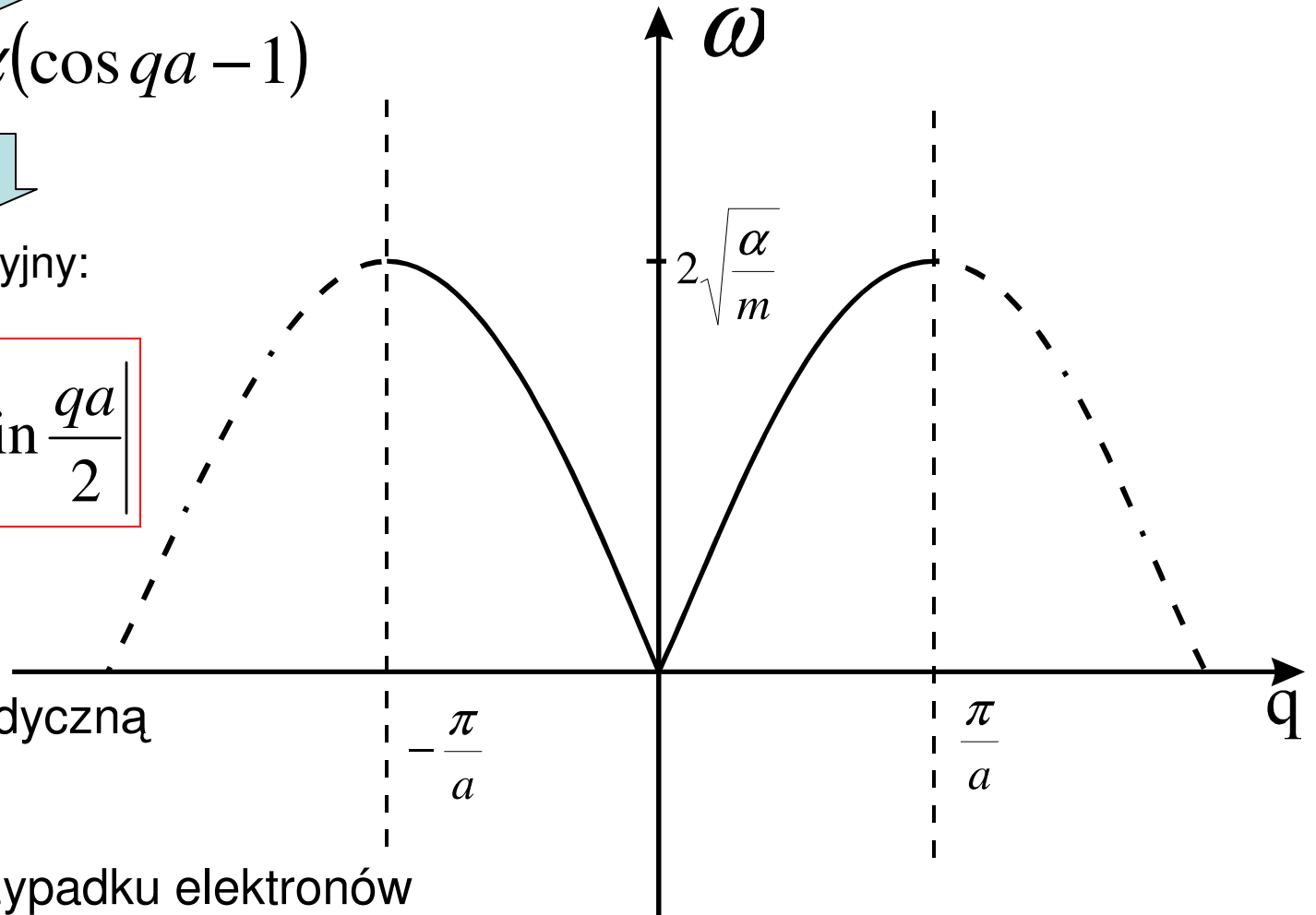
$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

Widzimy, że

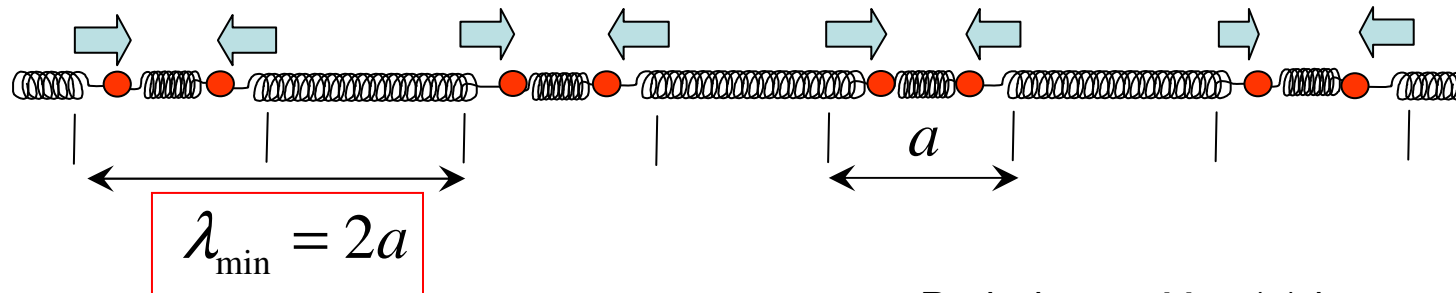
- $\omega(q) = \omega(-q)$
- funkcja jest periodyczną z okresem  $2\pi/a$



Podobnie jak w przypadku elektronów można wprowadzić strefę Brillouina



# Ograniczenie na maksymalną wartość $q$



$$q_{\max} = \frac{2\pi}{2a} = \frac{\pi}{a} \Rightarrow |q| \leq \frac{\pi}{a}$$

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 dyskretnych jonów.

Z jaką prędkością rozchodzą się fale podłużne w łańcuchu?

Rozważmy przypadek

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

Zatem prędkość fazowa dla małych  $q$ :

$$u = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} a = \sqrt{\frac{\alpha a}{m/a}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \Rightarrow \text{Prędkość dźwięku w ciałach stałych!}$$



# 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

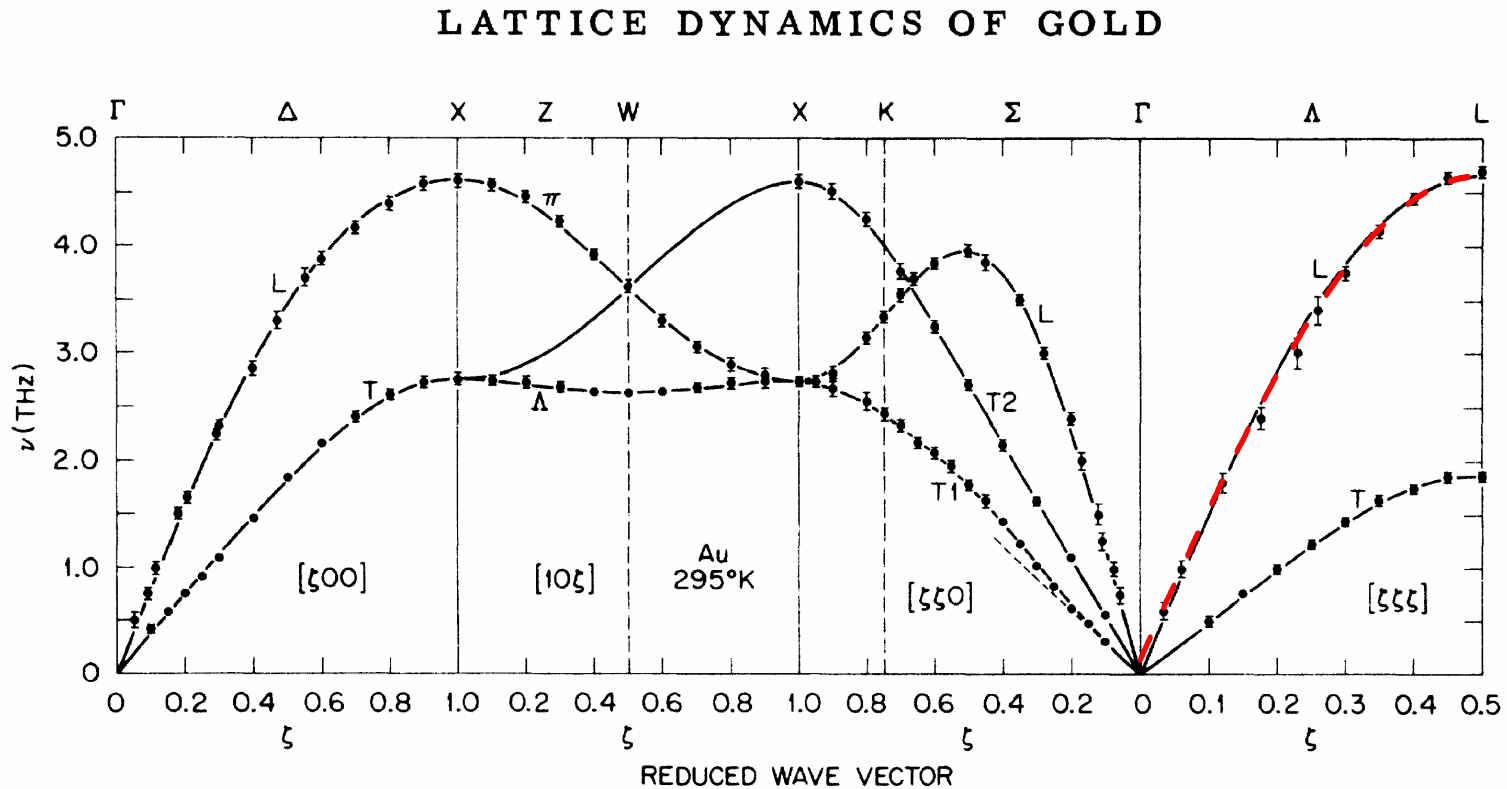
Ponieważ  $G < E$  to prędkość fal podłużnych będzie większa niż fal poprzecznych

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

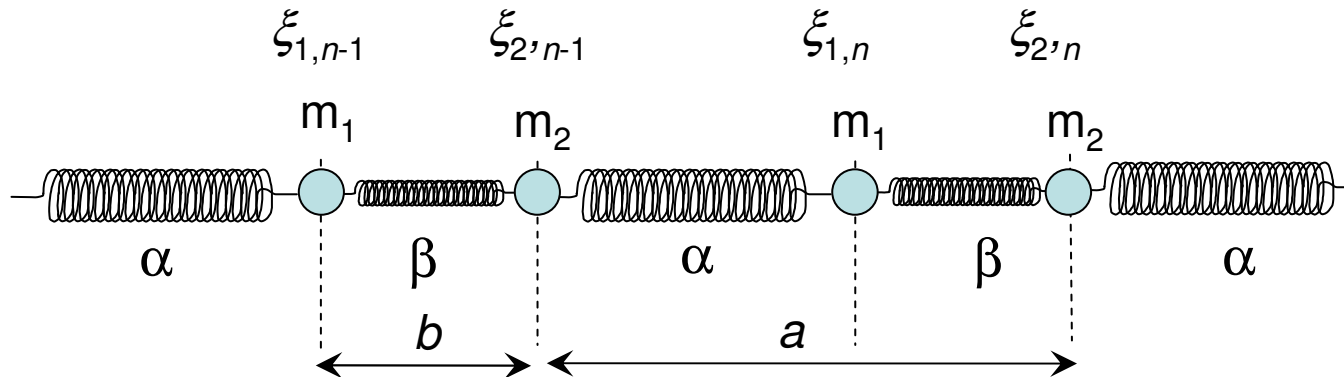
$b$  - odległość w bazie

Stałe siłowe:

- w bazie  $\beta$

- poza bazą  $\alpha$

Wychylenia atomów z położenia równowagi  $\xi_{1n}, \xi_{2n}$



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

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

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  $\xi_1$  oraz  $\xi_2$ )

$q$  – wektor falowy  
 $\omega$  - 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  $\delta^2 = \beta^2 + \alpha^2 + 2\alpha\beta \cos qa$

$\delta$  - 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  $q$

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

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

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

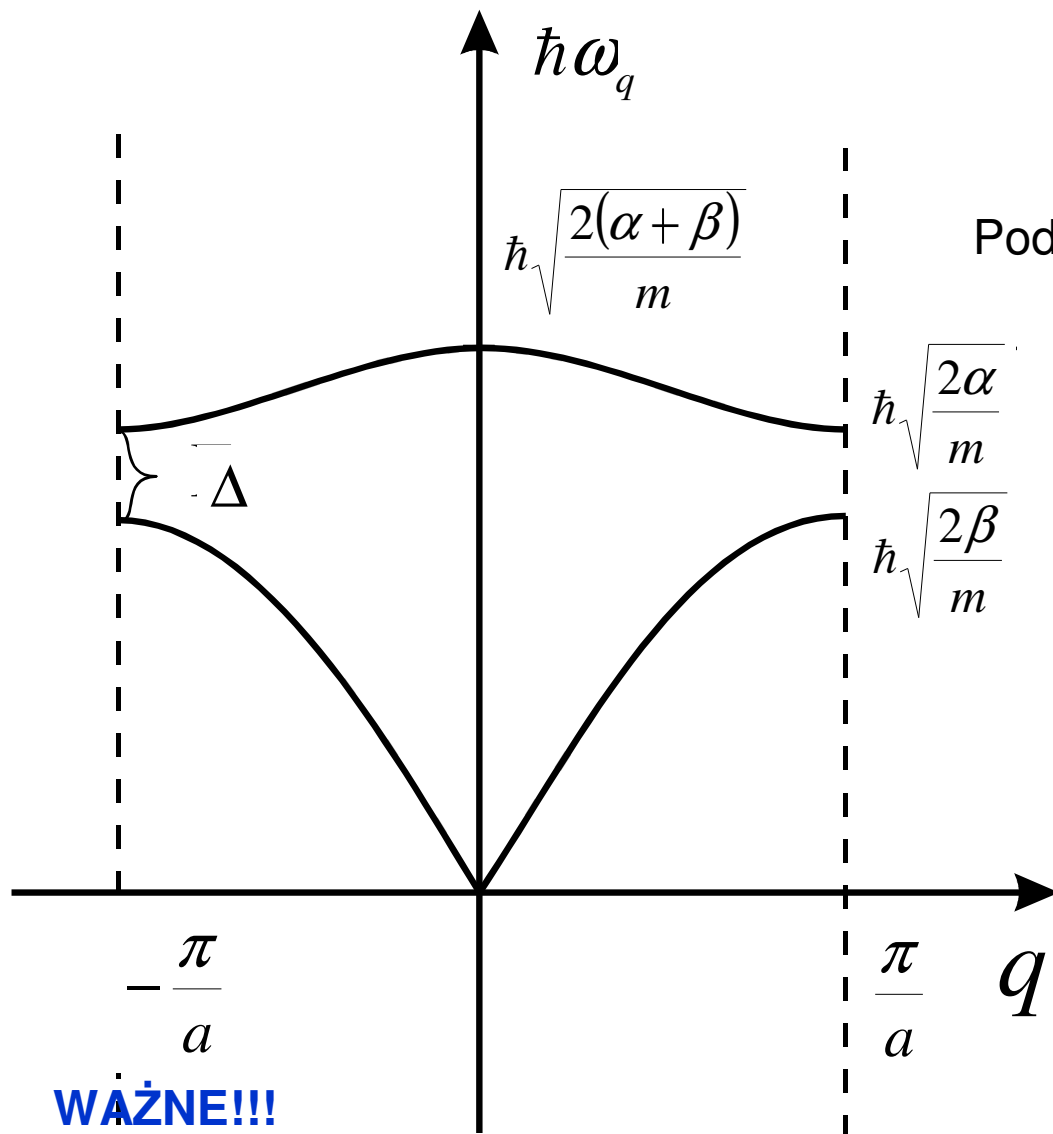
$$\omega_1 = \sqrt{\frac{\alpha + \beta + \alpha - \beta}{m}} = \sqrt{\frac{2\alpha}{m}}$$

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

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  $\omega_2$  i  $\omega_1$  do równania:

Dla gałęzi akustycznej ( $\omega_2$ )  
dla  $q \rightarrow 0$  **A=B** - sąsiednie atomy  
bazy drgają zgodnie w fazie.

Dla gałęzi optycznej ( $\omega_1$ )  
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)

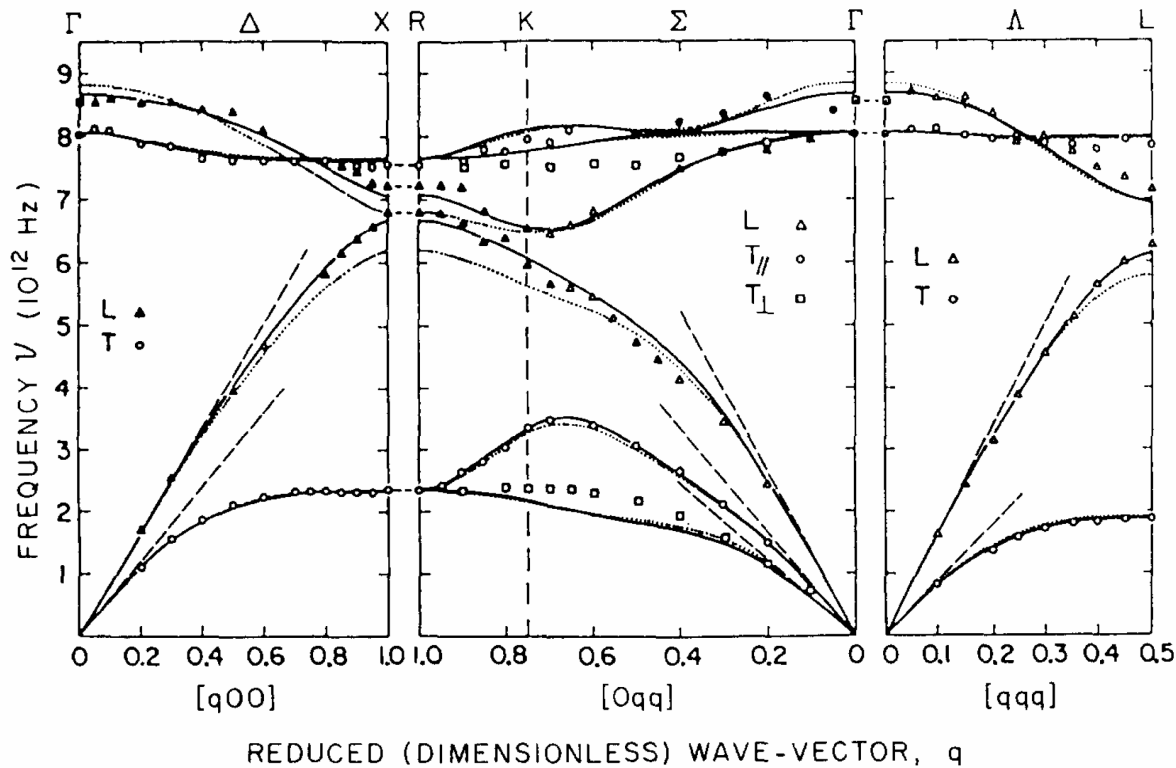
W ogólnym przypadku dla  $s$  atomów w bazie:

**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



2 atomy w bazie – 6 gałęzi fononowych

- 3 akustyczne

- 3 optyczne

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

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

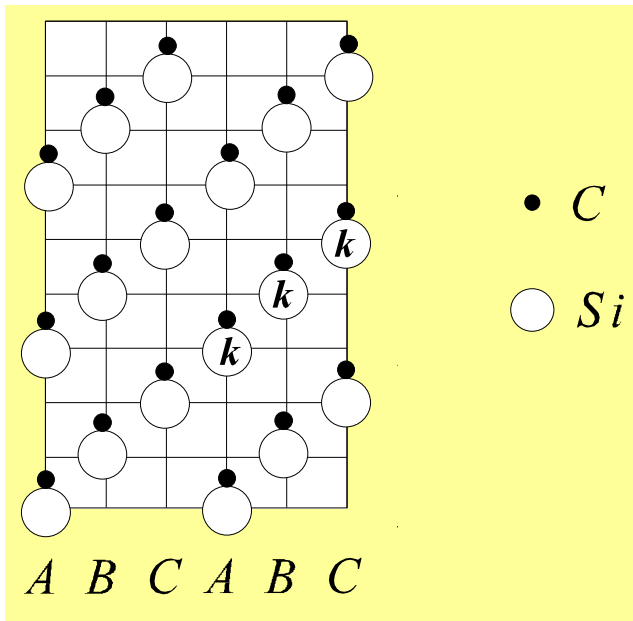
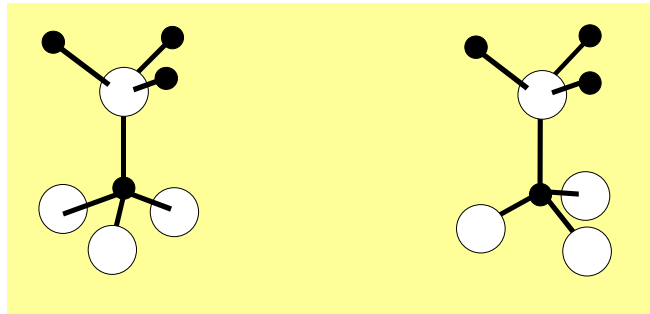
<sup>a</sup>From experiments of Wright and Dolling (Ref. 58), as illustrated in Fig. 7.

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

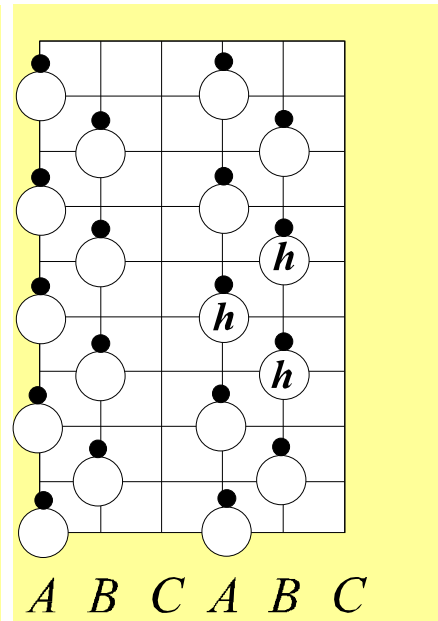
# Fonony w SiC

Blenda  
cynkowa

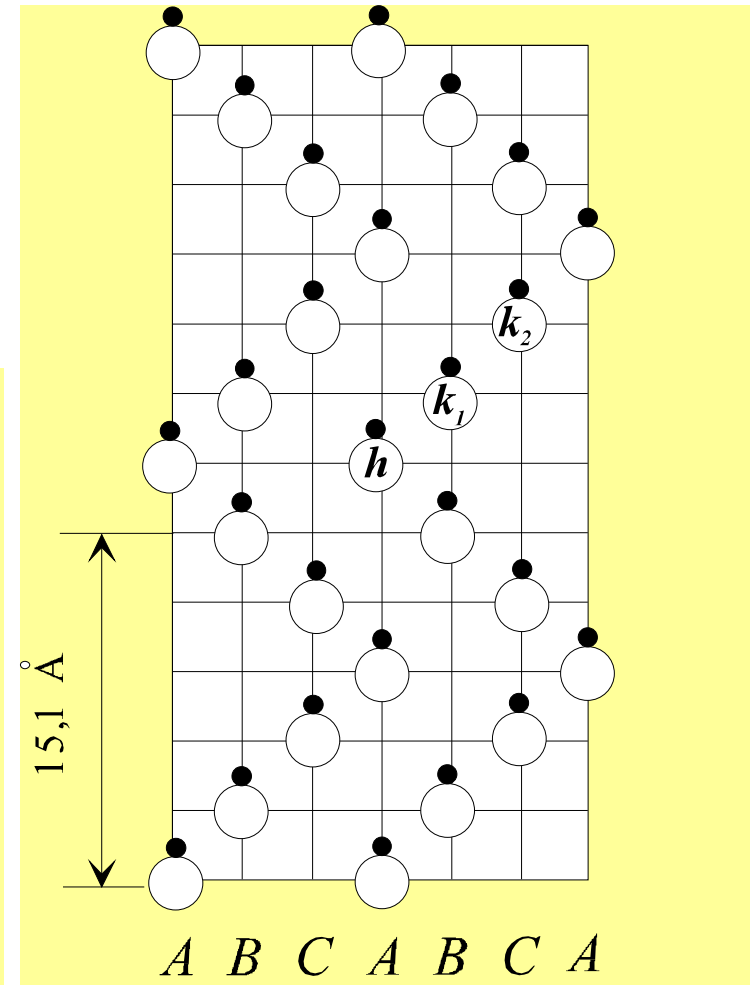
Wurcyt



**3C - SiC**



**2H - SiC**



**6H - SiC**

# Fonony w SiC

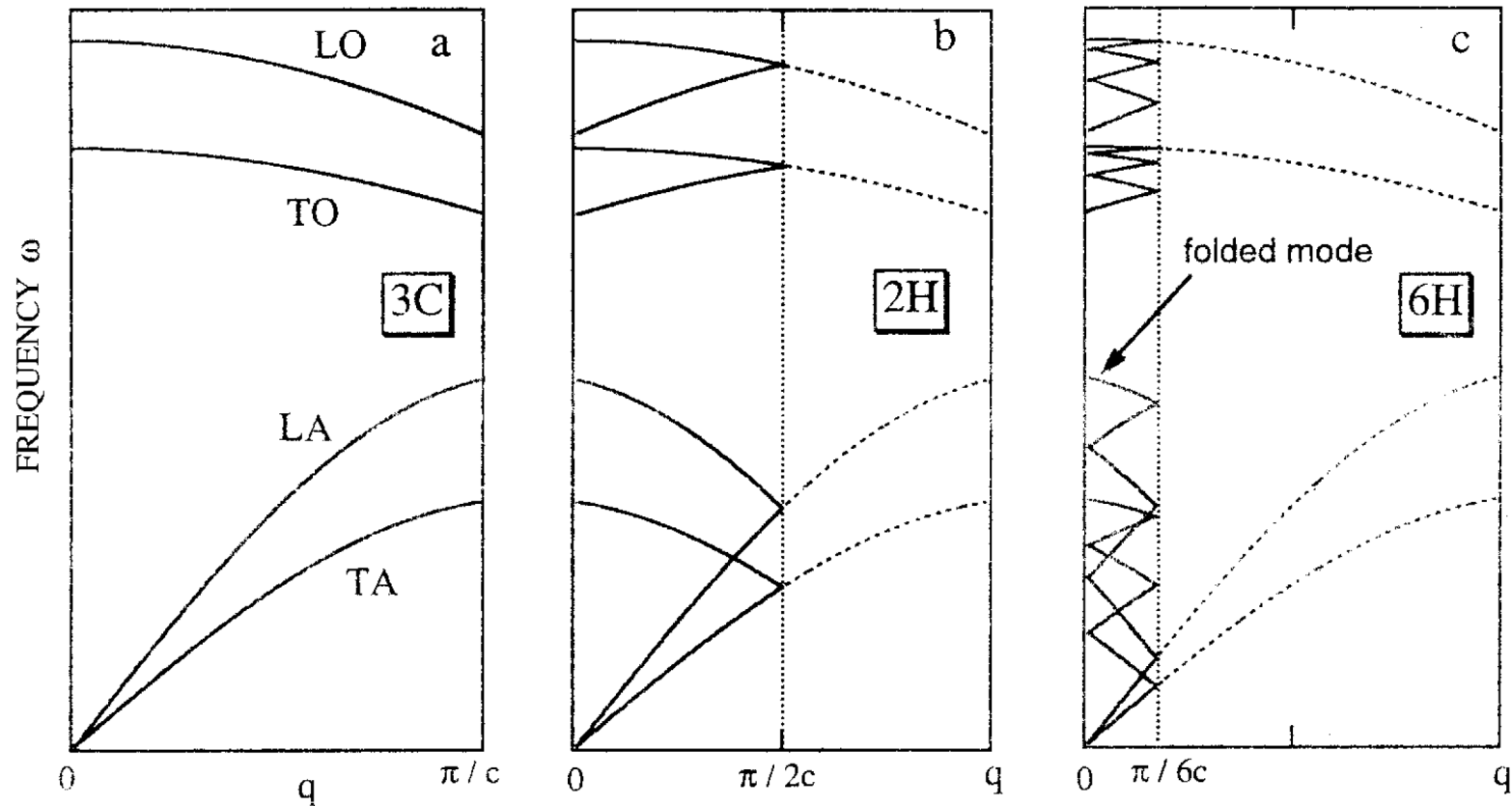
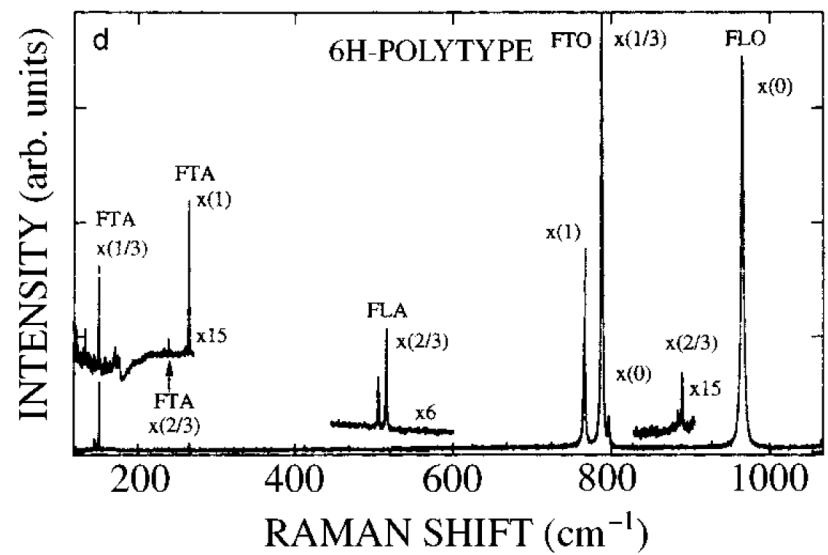
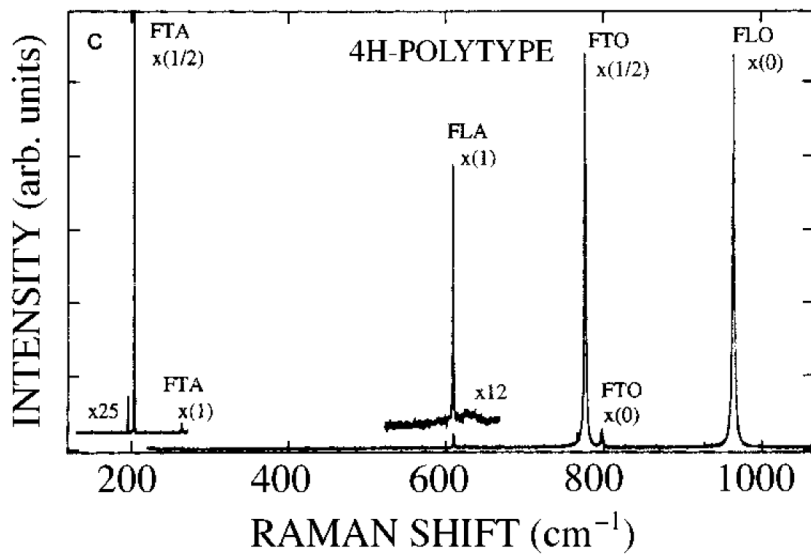
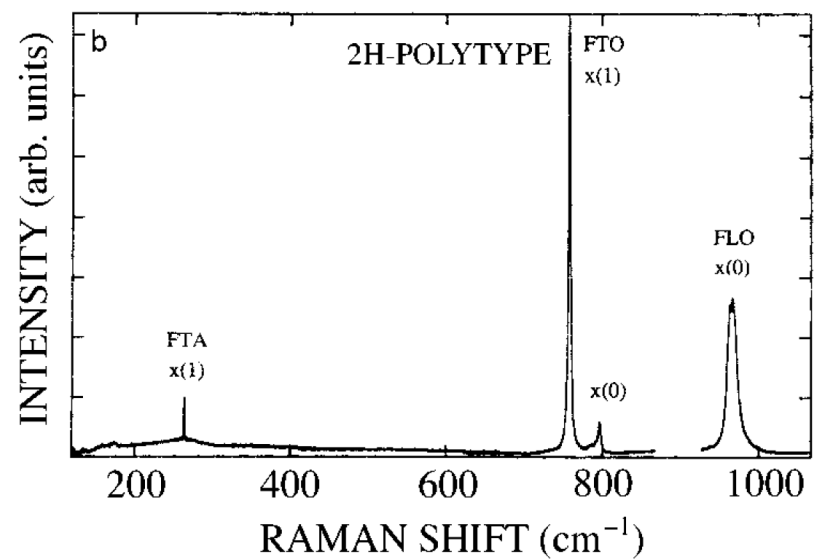
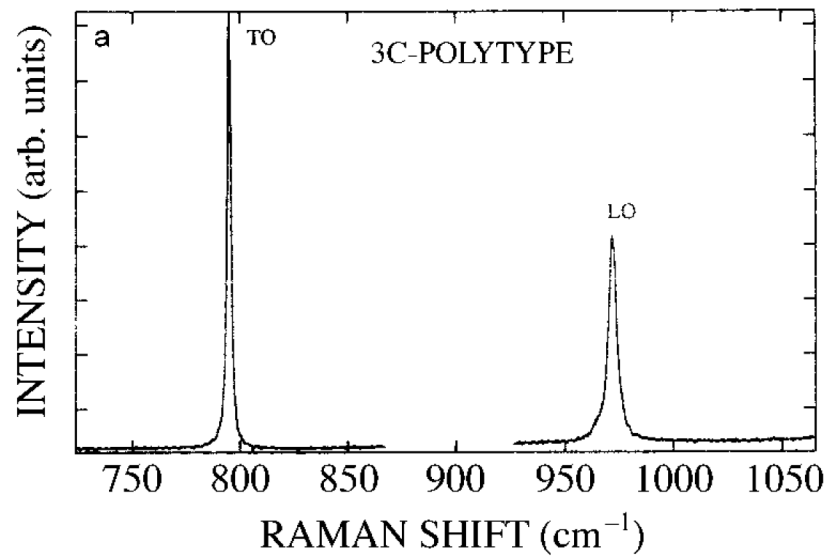


Fig. 1. Schematic phonon dispersion curves of longer period polytypes. Their dispersion curves are approximated by zone folded dispersion curves of 3C polytype. The zone folded mode at the  $\Gamma$  point can be observed in Raman spectra. a) 3C, b) 2H and c) 6H polytypes



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

Table 1

Symmetry of the folded modes at the  $\Gamma$  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  $\Gamma$  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 <sub>2</sub> ), F <sub>2</sub>			
2H	$C_{6v}^4$	4	$x = 0$	$x = 1$		
			(E <sub>1</sub> )	E <sub>2</sub>		
			(A <sub>1</sub> )	B <sub>1</sub>		
			E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>		
			A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>		
4H	$C_{6v}^4$	8	$x = 0$	$x = 0.5$	$x = 1$	
			(E <sub>1</sub> )	2E <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>	
			(A <sub>1</sub> )	2B <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	
			E <sub>1</sub>	2E <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>	
			A <sub>1</sub>	2B <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	
15R	$C_{3v}^5$	10	$x = 0$	$x = 0.4$	$x = 0.8$	
			(E)	2E	2E	
			(A <sub>1</sub> )	2A <sub>1</sub>	2A <sub>1</sub>	
			E	2E	2E	
			A <sub>1</sub>	2A <sub>1</sub>	2A <sub>1</sub>	
6H	$C_{6v}^4$	12	$x = 0$	$x = 0.33$	$x = 0.66$	$x = 1$
			(E <sub>1</sub> )	2E <sub>2</sub>	2E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>
			(A <sub>1</sub> )	2B <sub>1</sub>	2A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>
			E <sub>1</sub>	2E <sub>2</sub>	2E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>
			A <sub>1</sub>	2B <sub>1</sub>	2A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>

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

$\xi_+$ ,  $\xi_-$  - 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.

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

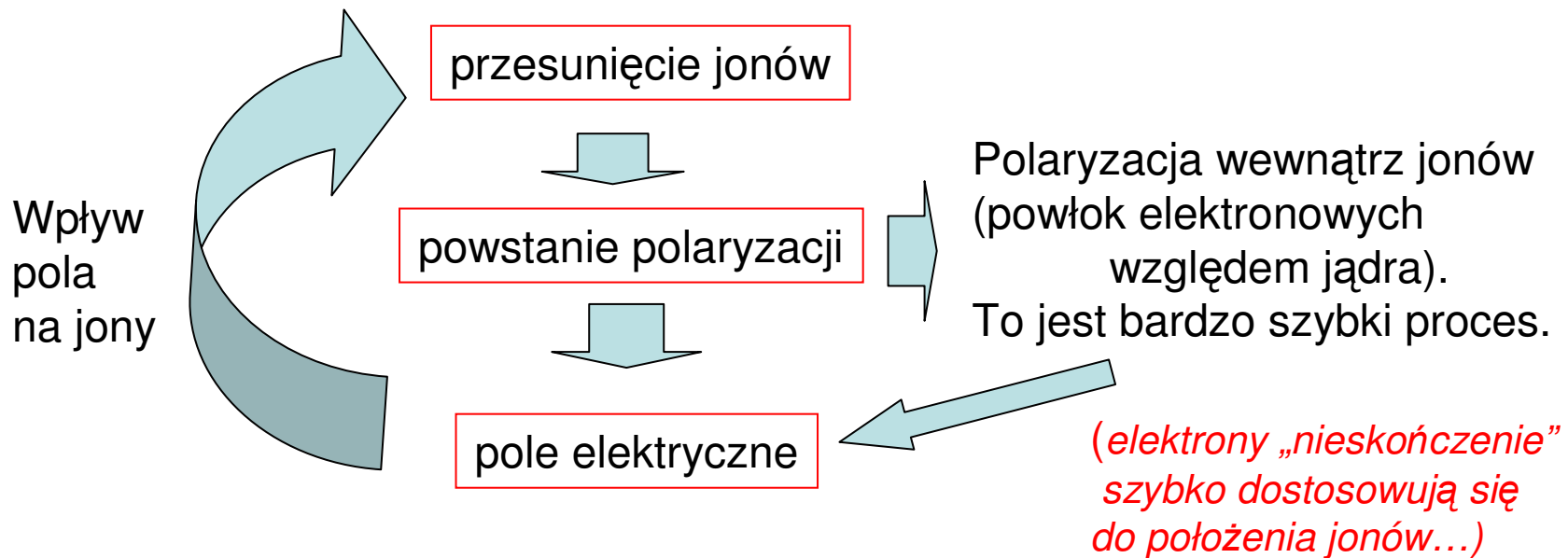
$$K = \frac{1}{2} \rho \left( \frac{d(\xi^+ - \xi^-)}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \dot{\eta}^2$$

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

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

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  $\epsilon_{\infty}$

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

$\epsilon_{\infty}$  - 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 odpowiada  $\epsilon_{st}$  odpowiada  $\epsilon_{\infty}$  (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:

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

Dla pola stałego  
w czasie

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

Wprowadzamy:  $\epsilon_{st}$  - statyczna stała  
dielektryczna:

$$D_0 = \epsilon_0 \epsilon_{st} \mathbf{E}_0 = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 + \mathbf{P}_0 \quad \Rightarrow \quad \epsilon_0 (\epsilon_{st} - 1) \mathbf{E}_0 = \left( \frac{\gamma_{12}^2}{\omega_0^2} + (\epsilon_\infty - 1) \epsilon_0 \right) \mathbf{E}_0$$

$$\epsilon_0 (\epsilon_{st} - 1) \mathbf{E}_0 = \mathbf{P}_0$$

Stąd mamy parametr

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

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

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

**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  $\omega_0$ . Zatem  $\omega_0$  odpowiada częstości fononu optycznego  $\omega_{TO}$  (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:

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



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



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

lub

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

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

Relacja  
Lyddena, Sachsa, Tellera

Dlaczego częstość drgań podłużnych  $\omega_L$  jest większa od częstości fononu  $\omega_{TO}$ ?

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

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

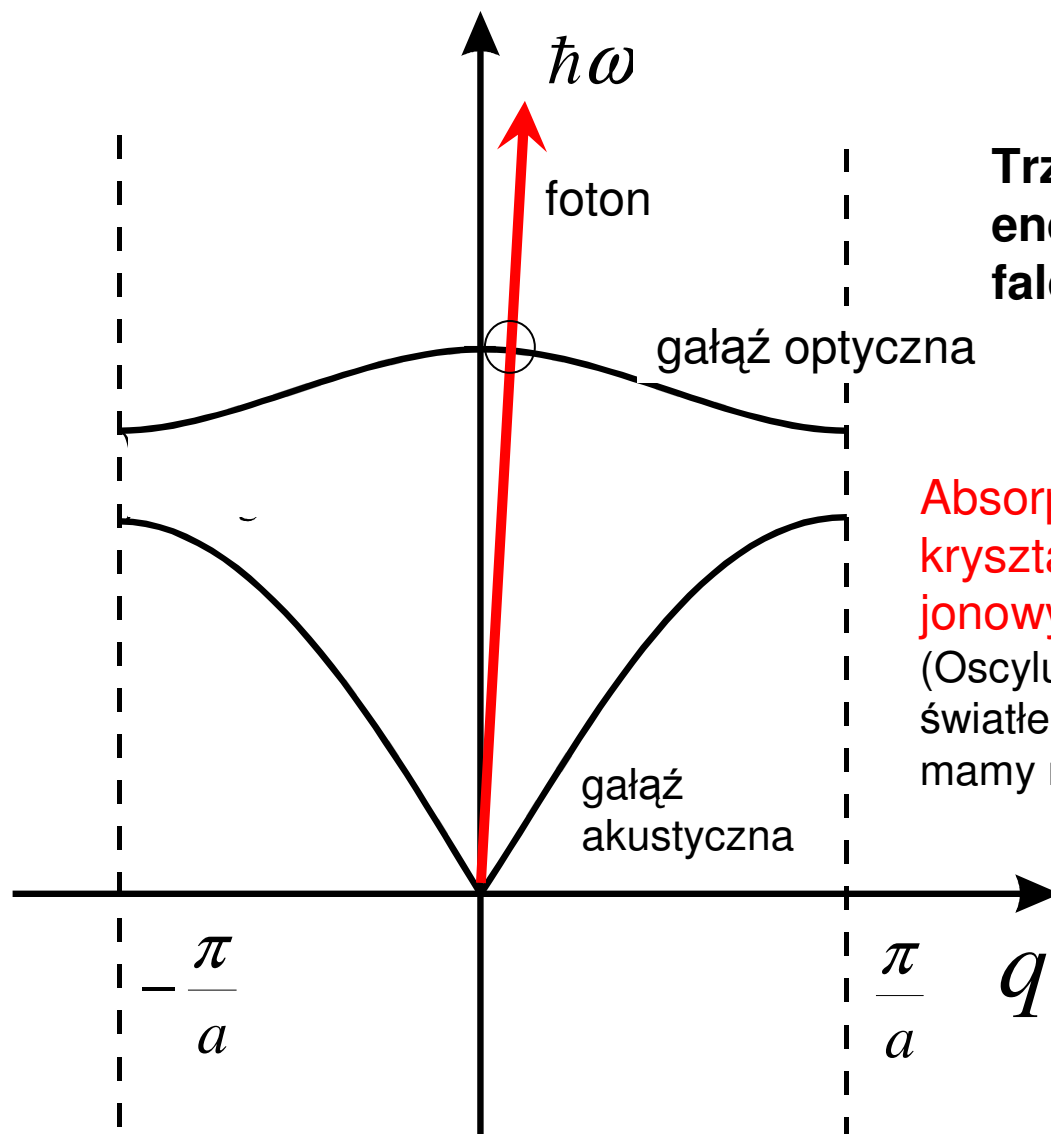
**Pojawia się makroskopowe pole elektryczne, wynikające z makroskopowej polaryzacji środka!**

**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



**Trzeba dopasować energię i wektory falowe światła i fononu!**

**Absorpcja światła pojawia się w kryształach (przynajmniej częściowo) jonowych!**

(Oscylujący dipol sprzęgający się ze światłem pojawi się tylko gdy w sieci mamy naładowane atomy!)

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

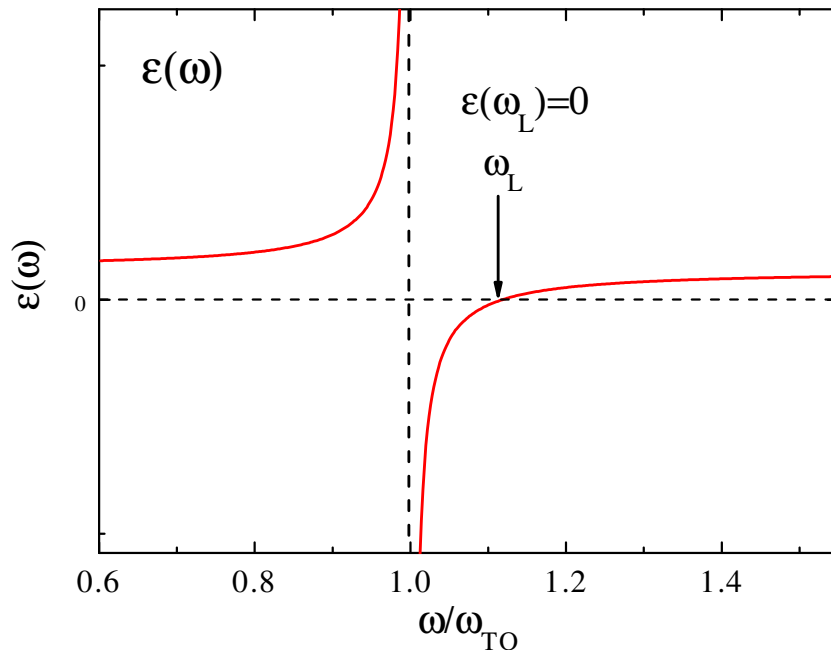
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}$$

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

Dla częstości spełniających warunek:

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

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

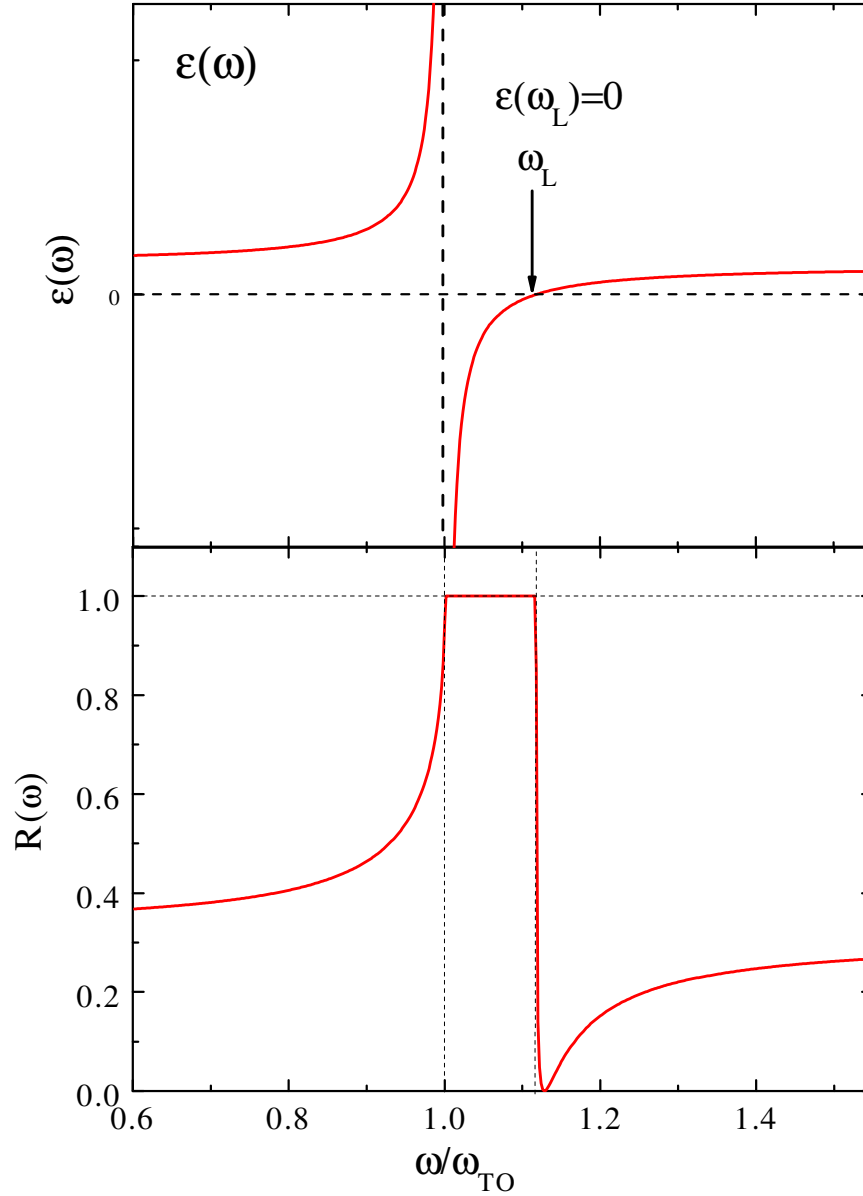


Wzbudzenia poprzeczne

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

Wzbudzenia podłużne

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



### Reststrahlen

(promieniowanie resztkowe)

- brak penetracji próbki w obszarze częstości pomiędzy  $\omega_{TO}$  i  $\omega_L$
- współczynnik odbicia bliski 1

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

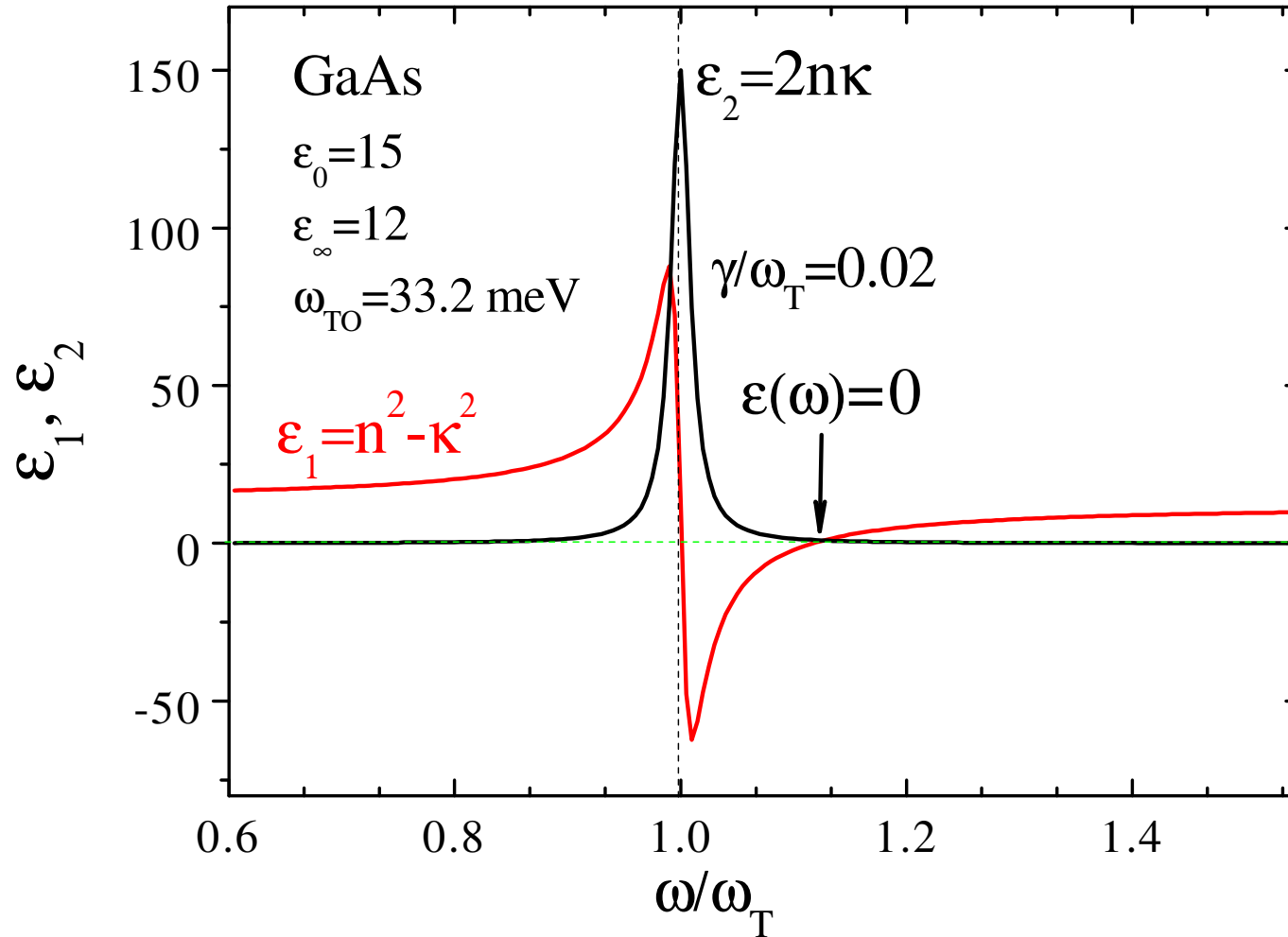
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

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

Możemy teraz znaleźć, rzeczywistą i urojoną część funkcji dielektrycznej:

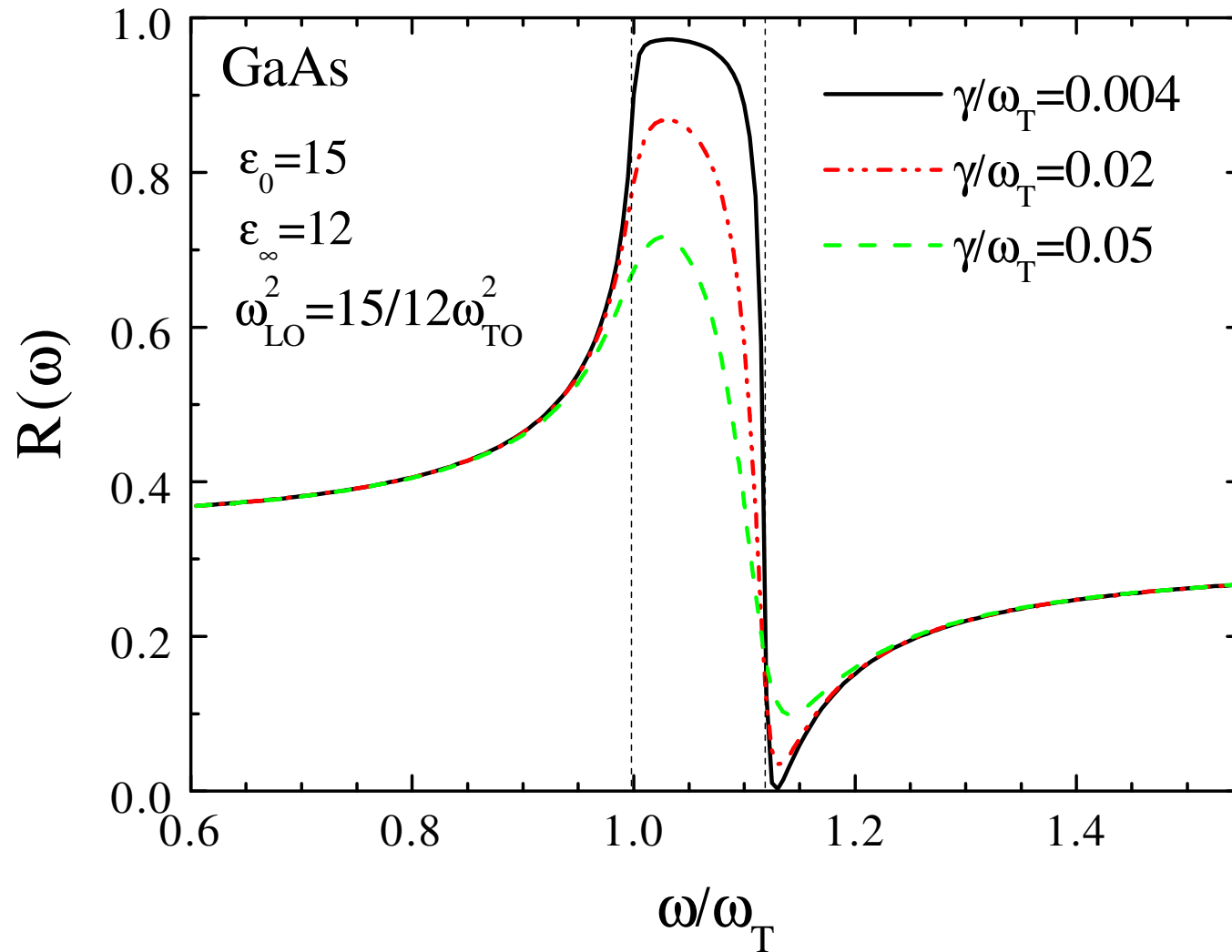
$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) = n^2 - \kappa^2 &\quad \Rightarrow \quad n(\omega), \kappa(\omega) &\quad \Rightarrow &\quad \alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} \\ \varepsilon_2(\omega) = 2n\kappa & & & & & & R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 \end{aligned}$$

# Funkcja dielektryczna (GaAs)

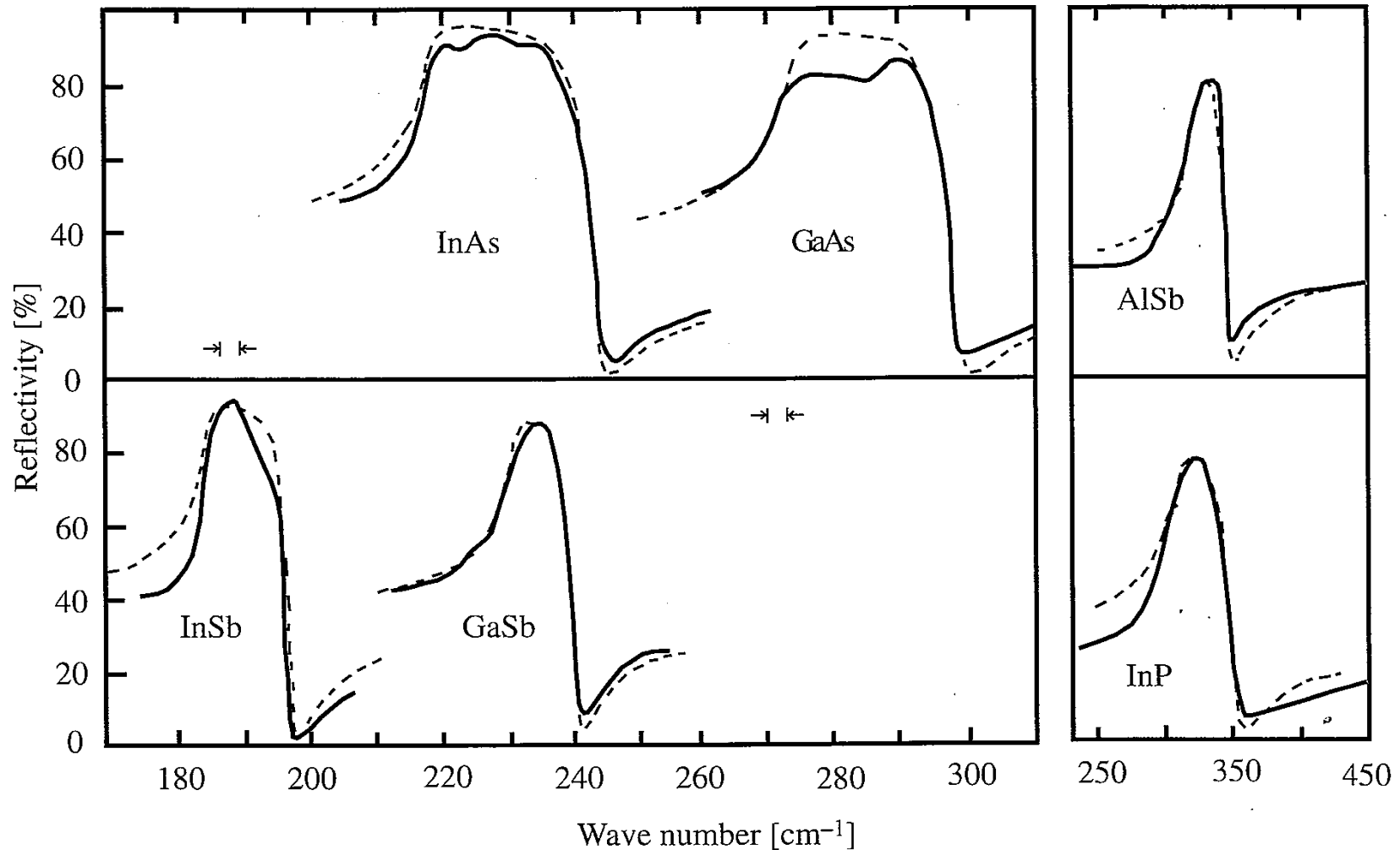




# Odbicie GaAs (symulacja)



# 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

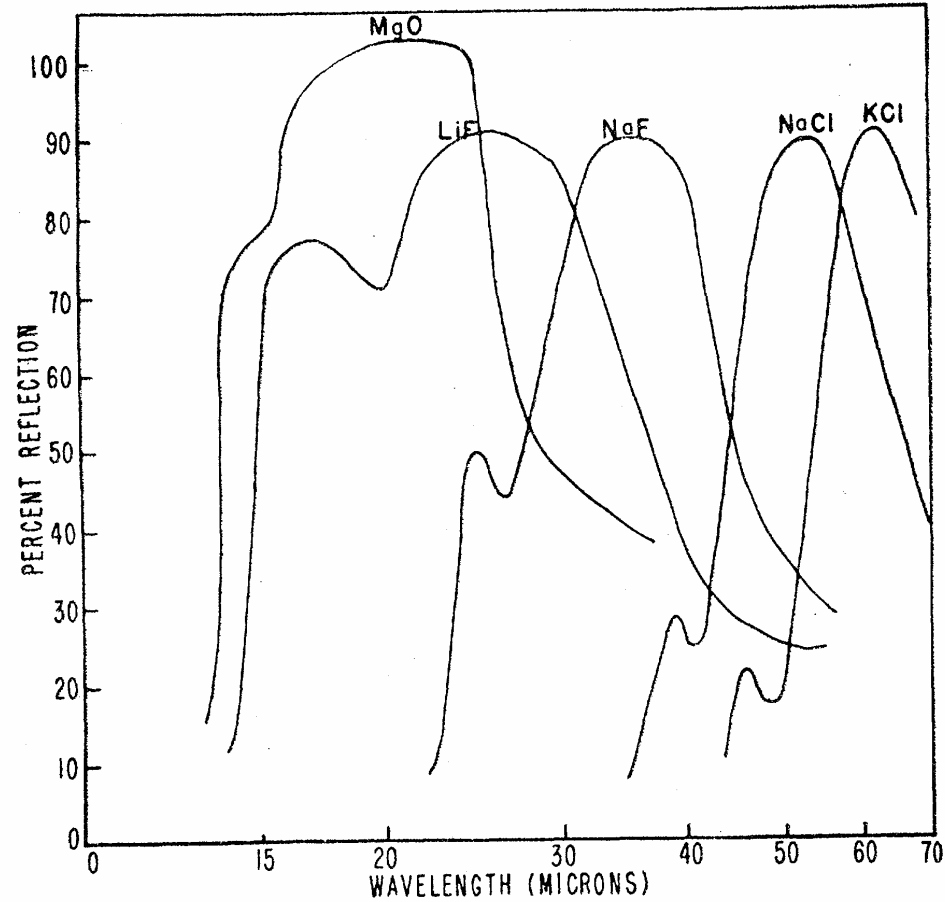


FIG. 1. Infrared reflection spectra of alkali halides and magnesium oxide.

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  $\omega_{TO}$ ,  $\omega_{LO}$

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

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

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

- górna gałąź polaritonowa

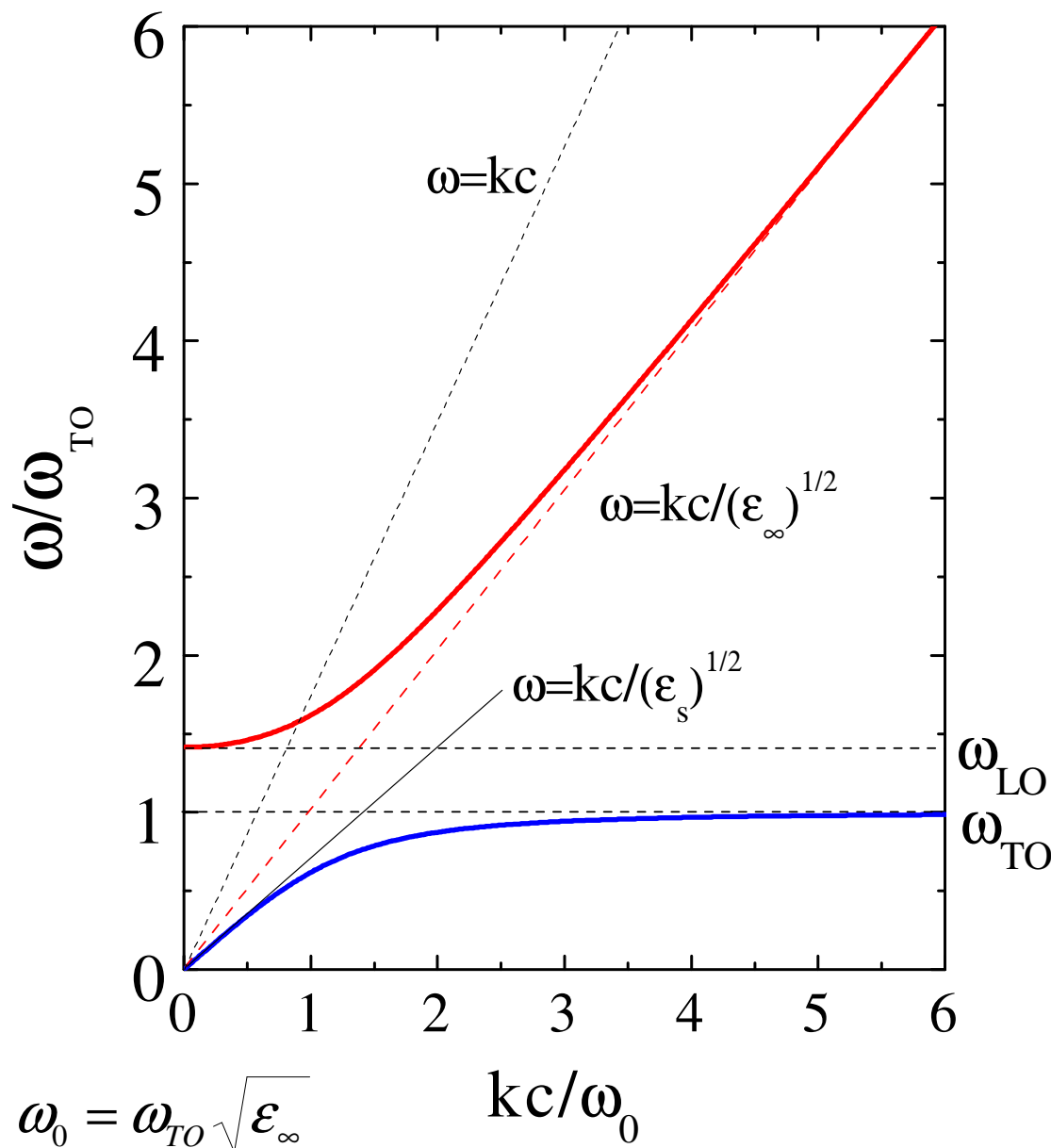
$$k \rightarrow 0 \Rightarrow \omega \rightarrow \omega_{LO}$$

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

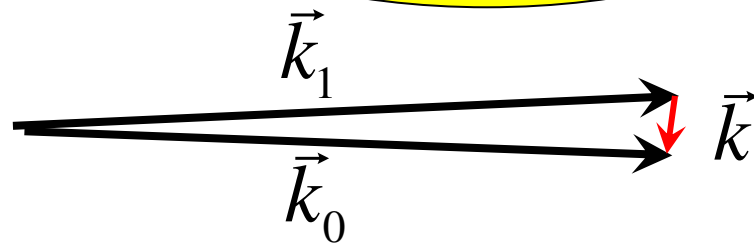
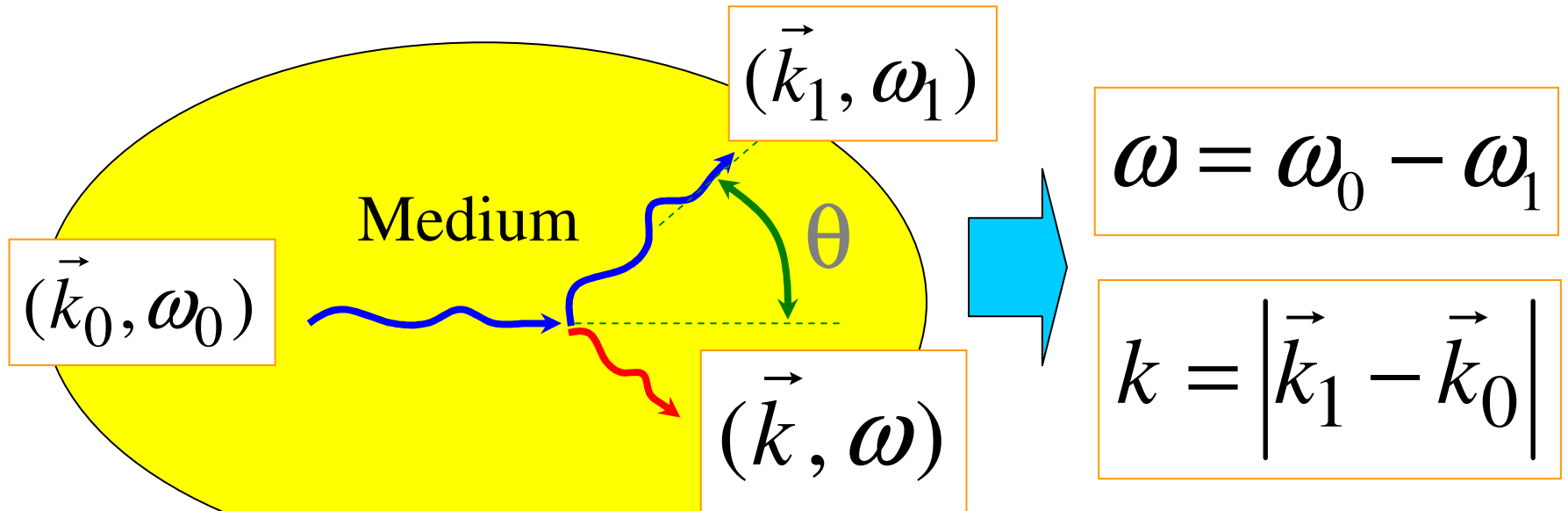
**Rzeczywiście:**

**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  $k$

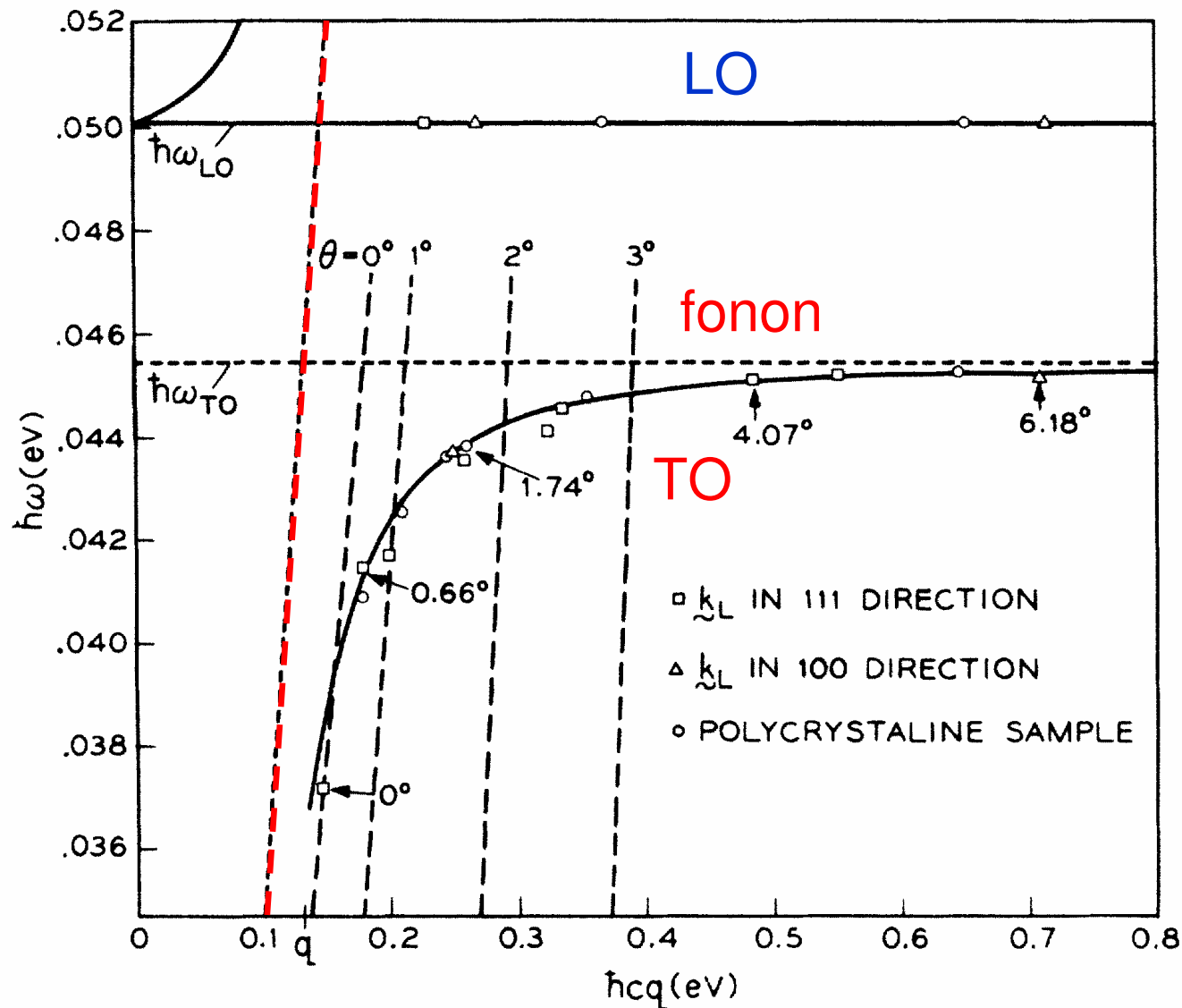
Można badać rozproszenie  
pod różnymi kątami:



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:

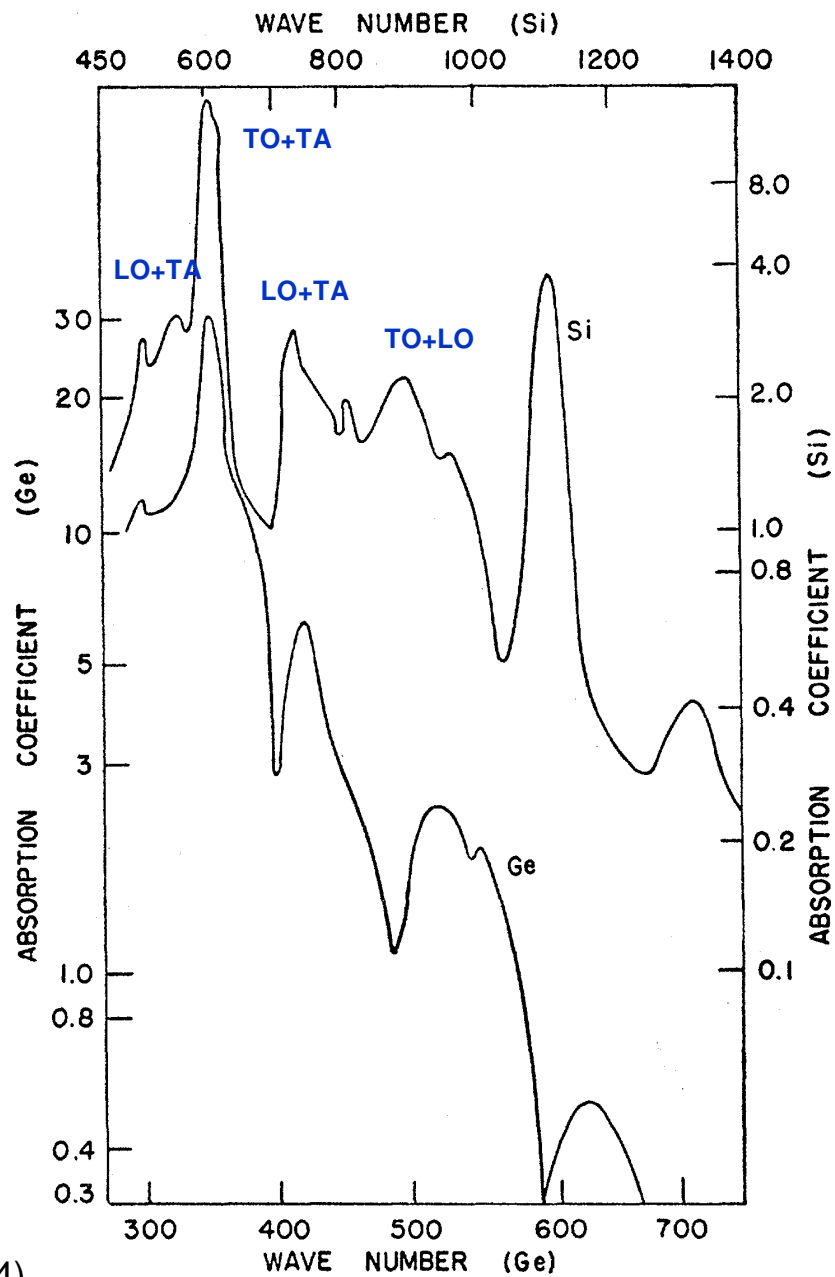
- górna gałąź polaritonaowa
- dolna gałąź polaritonowa

**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

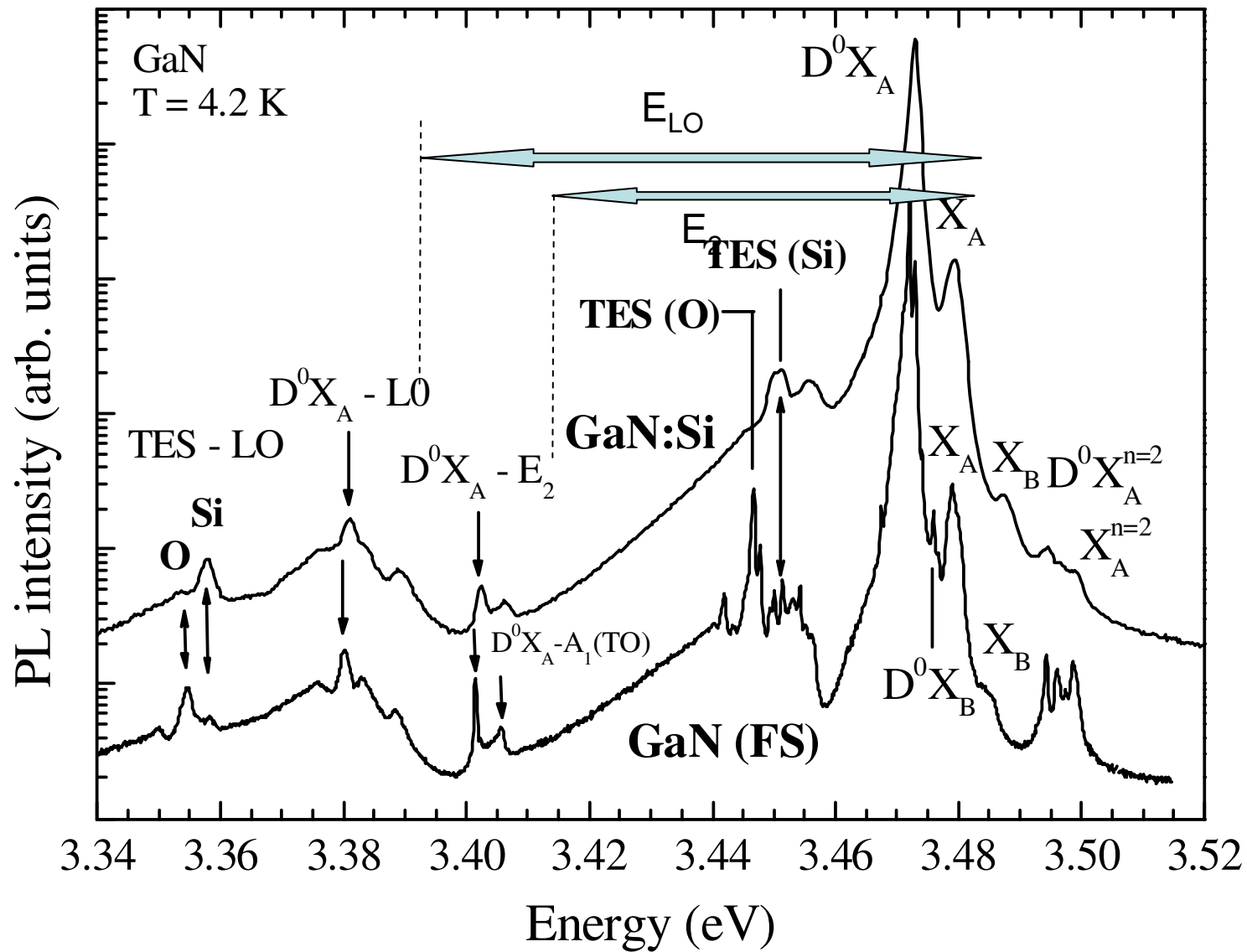
# Wzbudzenia wielofononowe w absorpcji



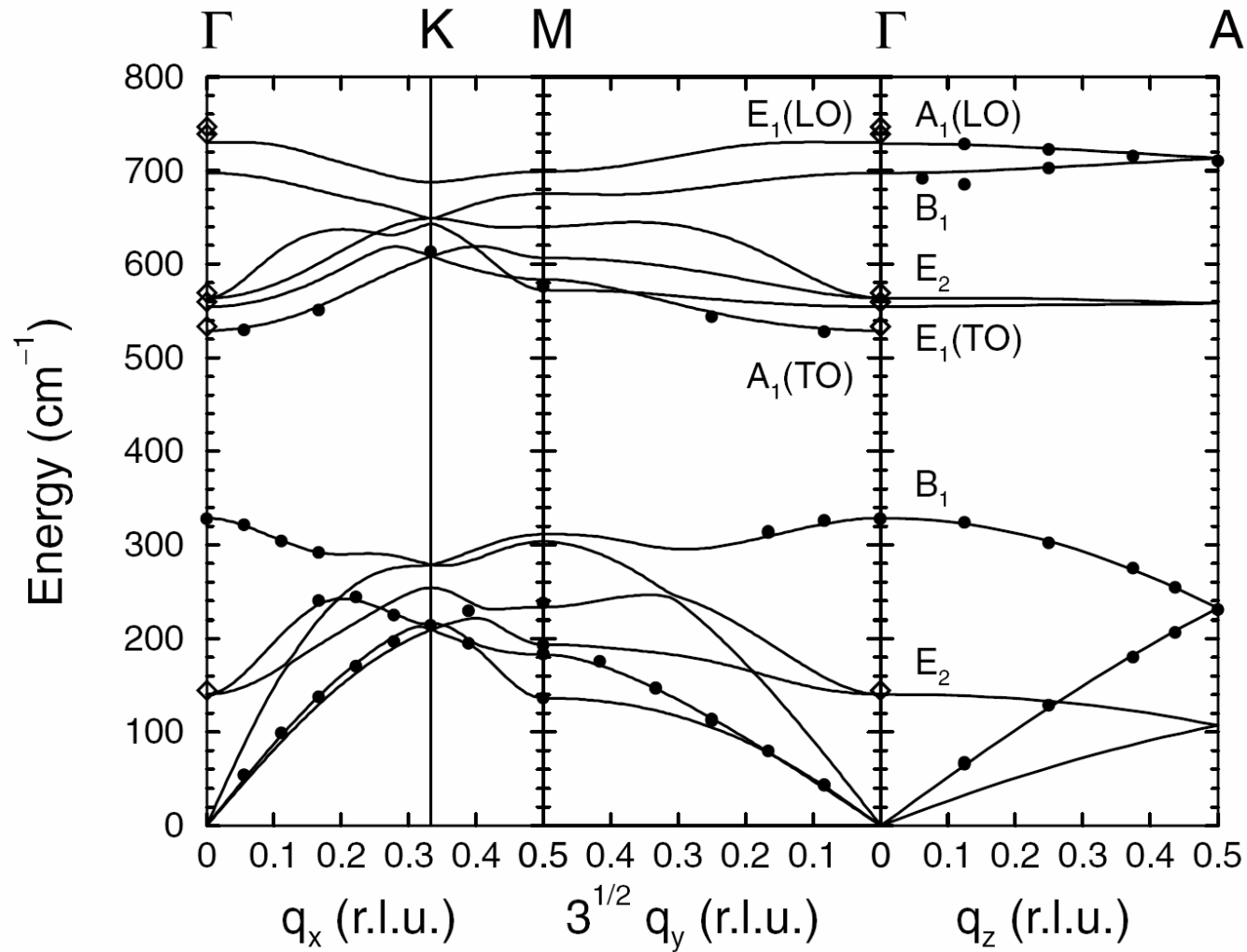
R. J. Collins and H. Y. Fan Phys. Rev. B **93** 674 (1954)

FIG. 1. Lattice absorption in germanium and silicon.

# Repliki fononowe w luminescencji



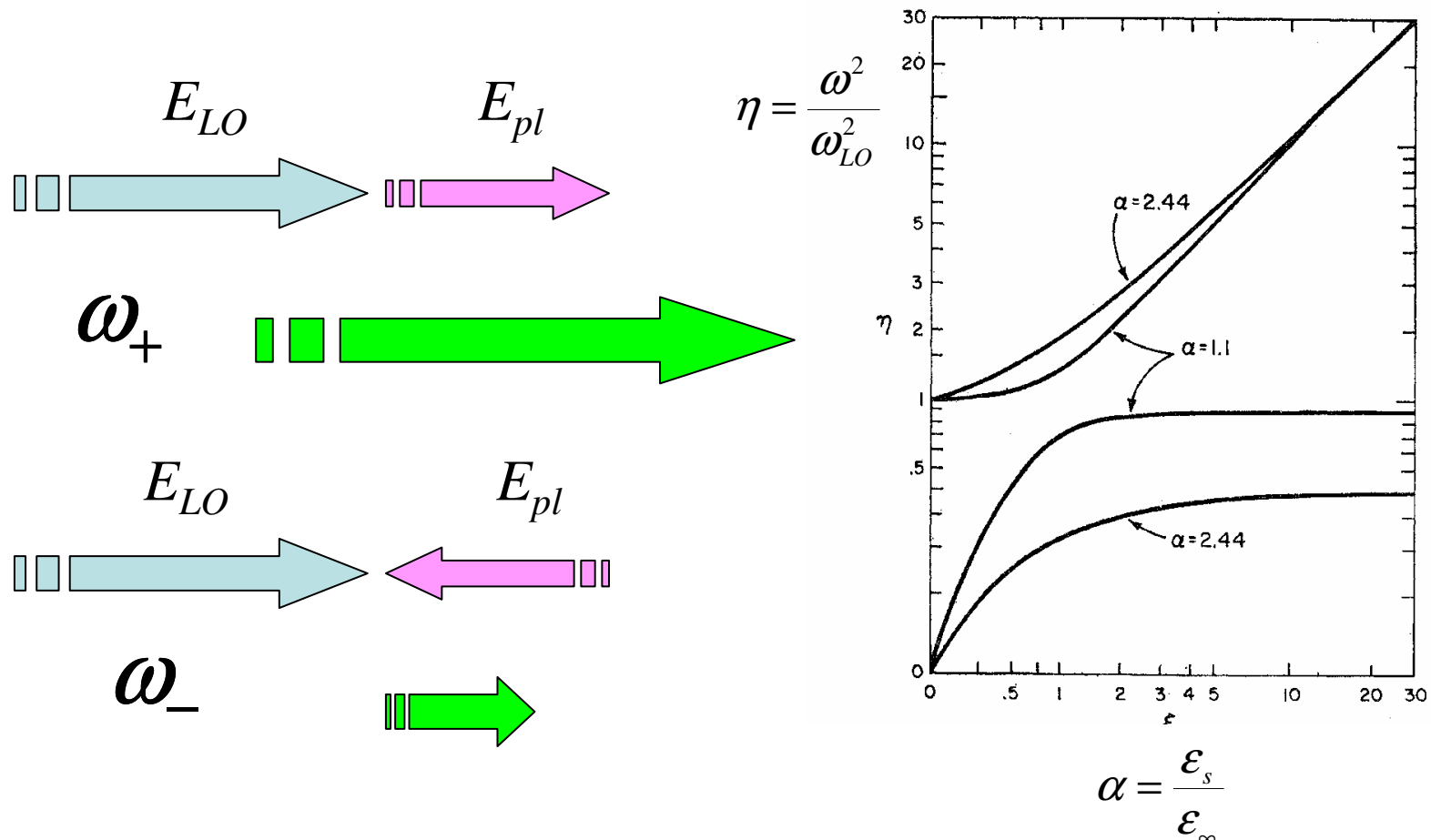
# Badania synchrotronowe



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

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

# Mody sprzężone plazmon-fonon



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

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

# Mody sprzężone plazmon-fonon

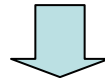
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2} - \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} m^*}}$$

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

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

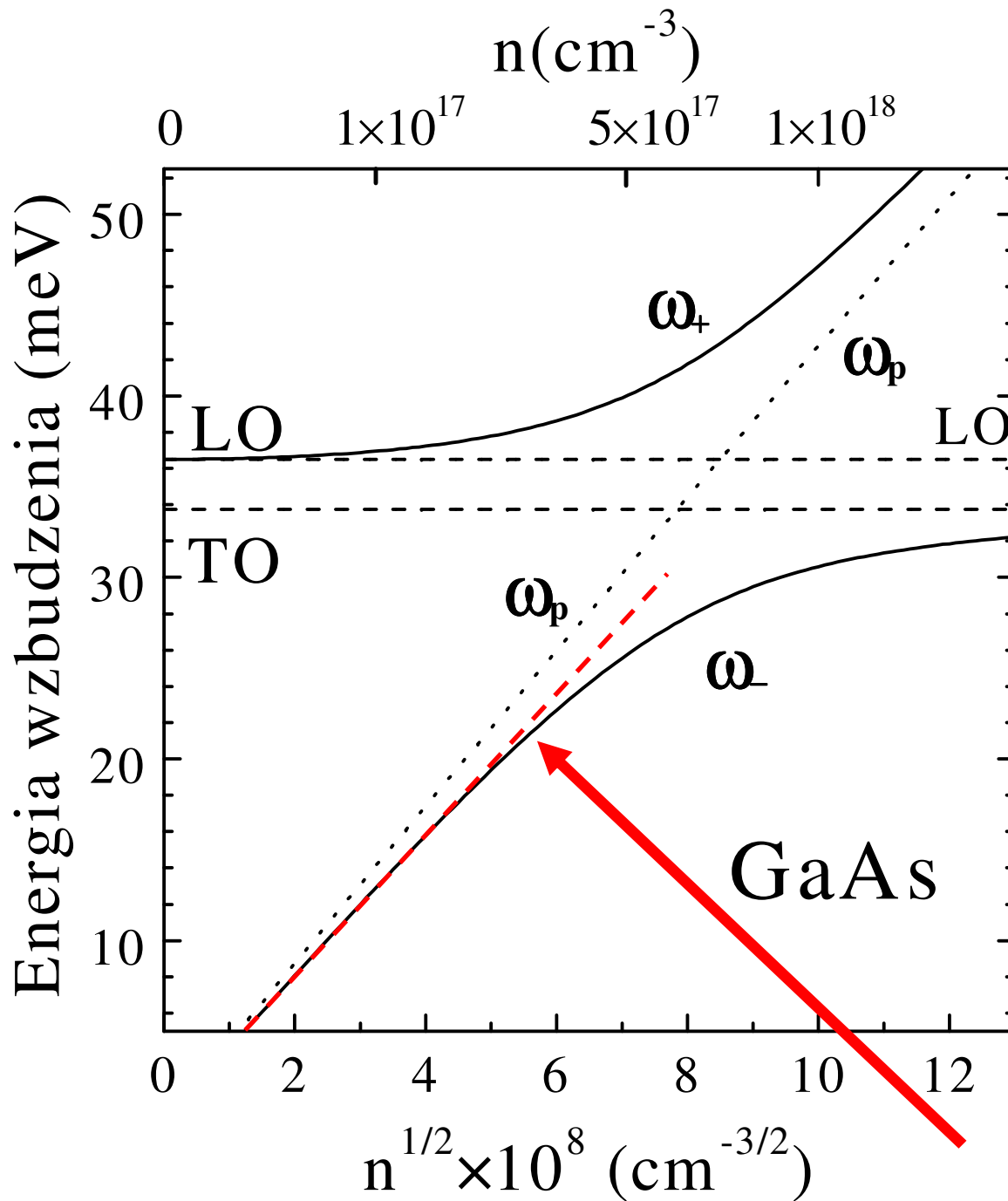
$$\omega^4 - (\omega_{LO}^2 + \omega_p^2) \omega^2 + \omega_p^2 \omega_{TO}^2 = 0$$

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



dwa rozwiązania (dwa nowe mody normalne systemu)





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

$$\omega_- \rightarrow \omega_p$$

plasmono-podobny

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

fonono-podobny

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

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

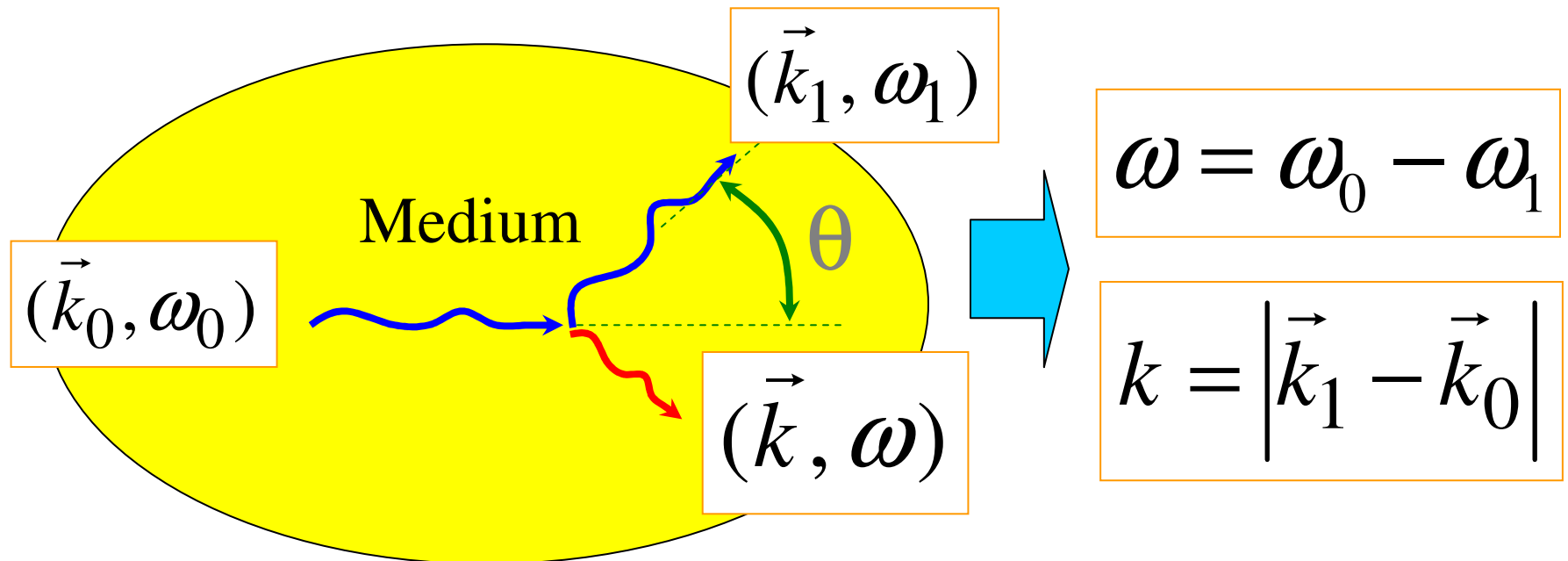
fonono-podobny

$$\omega_+ \rightarrow \omega_p$$

plasmono-podobny

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

# Rozpraszanie na wzbudzeniach podłużnych o dużych wektorach falowych



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

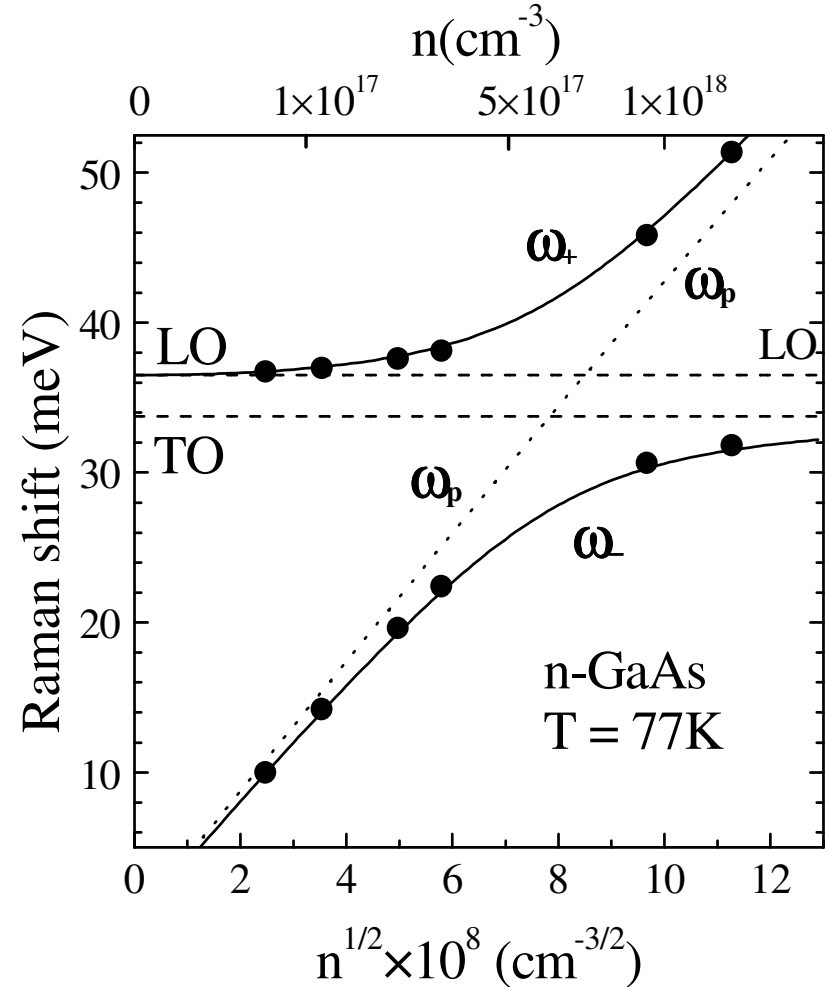
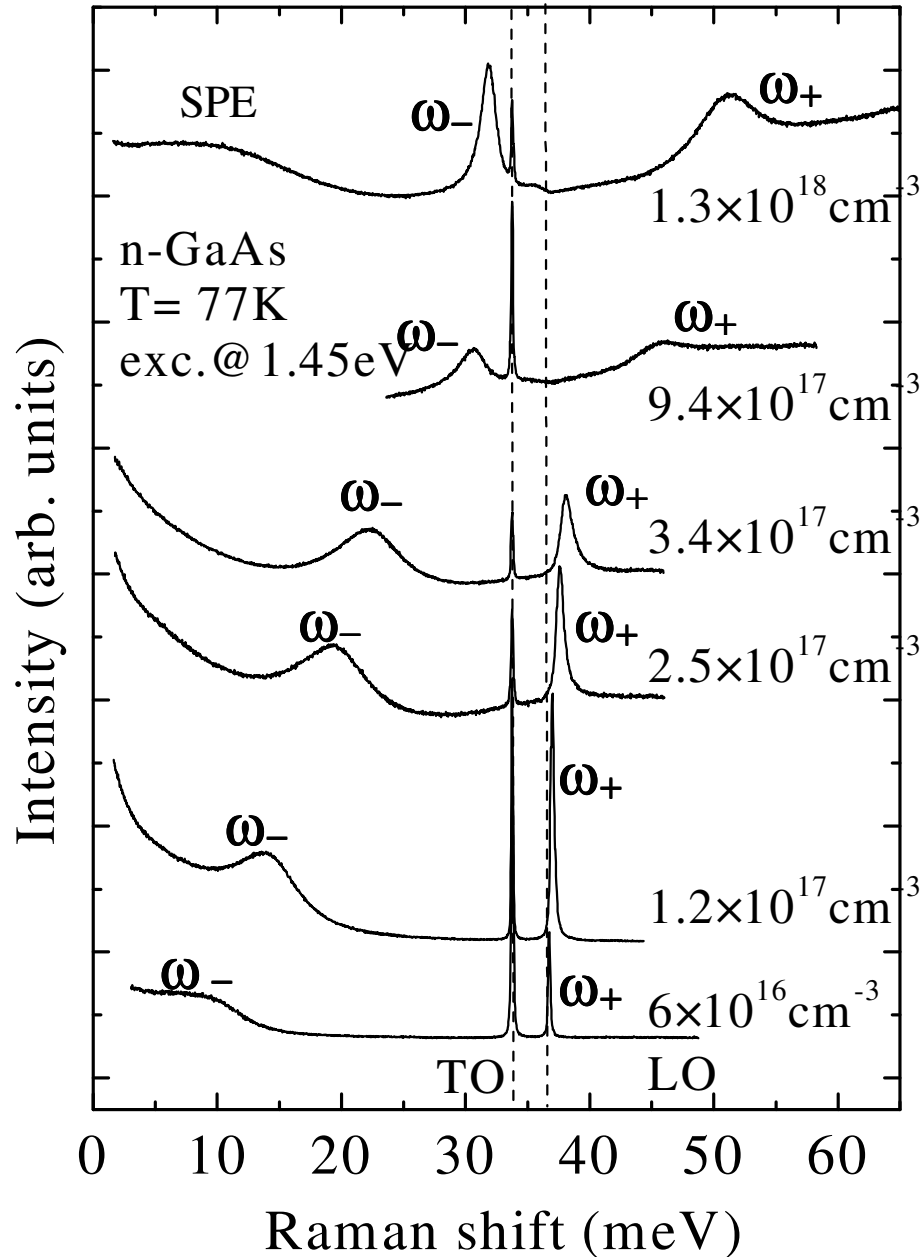


$$k \cong 2k_0 \sin(\theta / 2) \gg \omega / c$$

$$k \approx 2k_0$$

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!**