

Eðlisfræði þéttefnis I:

Hreyfifræði frumeinda í kristöllum

Kafla 4

Jón Tómas Guðmundsson

tumi@hi.is

4. vika haust 2016

Inngangur

- Eiginleikar þéttfnis ráðast gróft séð af
 - rafeindum
 - hreyfingu frumeinda um jafnvægisstöðu sína
- Eiginleikar sem ráðast af síðari flokknum eru t.d. hljóðhraði og varmafræðilegir eiginleikar, eins og eðlisvarmi, varmaþennsla, og fyrir hálfleiðara og einangrara, varmaleiðni

Inngangur

- Hreyfing frumeinda er mun hægari en hreyfing rafeinda vegna massa þeirra
- Ef frumeindir víkja frá jafnvægisstöðu sinni, þá leita rafeindirnar í nýja dreifingu (með hærri heildar orku)
- Heildarorkan ræðst af stöðu allra frumeindakjarna og verður því að líta á stöðuorku (mætti) fyrir færslu frumeindanna

Mættið

- Við táknum einingargrindina með

$$\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$$

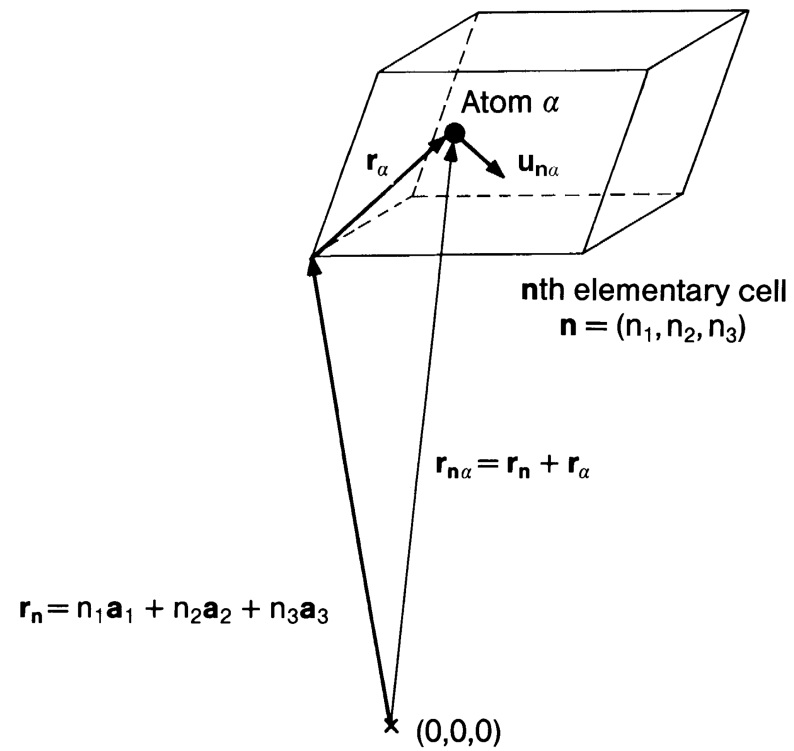
eða

$$\mathbf{m} = (m_1, m_2, m_3)$$

og frumeindir innan grindareiningar eru táknaðar með α, β

- i -ti þátturinn af jafnvægisstöðu vigri frumeindarinnar er táknaður með $r_{n\alpha i}$ og frávik frá jafnvægi er táknað með $u_{n\alpha i}$

Mættið



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Skilgreining vigranna sem lýsa titringi grindar í þrívíðum kristalli.

Mættið

- Heildarorka kristallsins er rituð sem fall af hnitum allra frumeinda sem Taylor-röð umhverfis jafnvægisstöðu

$$\Phi(r_{n\alpha i} + u_{n\alpha i}) = \Phi(r_{n\alpha i}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ m\beta j}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{m\beta j}} u_{n\alpha i} u_{m\beta j} + \dots$$

- Liðirnir sem eru línulegir í $u_{n\alpha i}$ hverfa þar sem Taylor-röðin eru um jafnvægisstöðu (minnstu orku)
- Vísarnir n, m taka til allra grindareininga, α, β taka til allra frumeinda í grindareiningu og i, j er yfir þrjár stefnur
- Við lítum framhjá hærri liðum
- Jafnan lýsir hreintóna sveifli margra agna

Mættið

- Afleiðan af mættinu

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{m\beta j}} = \Phi_{n\alpha i}^{m\beta j}$$

og eru nefndir tengistuðlar (e. coupling constants)

- Tengistuðlarnir hafa sömu vídd og gormstuðlar (e. spring constants)
- Stærðin

$$-\Phi_{n\alpha i}^{m\beta j} u_{m\beta j}$$

er þess vegna krafturinn sem verkar á frumeindina α í grindareiningu n í stefnu i þegar frumeindin β í grindareiningu m færir um $u_{m\beta j}$ í stefnu j

Mættið

- Fyrir jákvæð gildi á $\Phi_{n\alpha i}^{m\beta j}$ þá verkar krafturinn í andstæða stefnu við u
- Við sjáum að þessi framsetning leyfir víxlverkun milli allra frumeinda óháð fjarlægð milli þeirra
- Í einföldum líkönum eru einungis skoðuð víxlverkun milli næstu granna

Hreyfijöfnur

- Fyrir færslu u á frumeind α í grind \mathbf{n} í stefnu i , verður summa allra tregðukrafta að vera núll (Lögmál Newton)

$$M_\alpha \ddot{u}_{n\alpha i} + \sum_{m\beta j} \Phi_{n\alpha i}^{m\beta j} u_{m\beta j} = 0$$

- Fyrir N grindareiningar sem hver hefur r frumeindir gerir þetta $3rN$ diffurjöfnur sem þarf til að lýsa hreyfingu frumeindanna
- Fyrir lotubundin strúktúr má rita hliðrunarvigrana $u_{n\alpha i}$ sem planbylgjur

$$u_{n\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{\alpha i}(\mathbf{q}) \exp(j(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n - \omega t))$$

en þessi planbylgja er aðeins skilgreind í grindarpunktinum r_n

Hreyfijöfnur

- Ef þessu er stungið inn í kraftajöfnuna fæst

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\mathbf{q}) + \underbrace{\sum_{\beta j} \sum_m \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \Phi_{n\alpha i}^{m\beta j} \exp(j\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n))}_{D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q})} u_{\beta j}(\mathbf{q}) = 0$$

- Liðirnir lifa aðeins ef mismunur er $\mathbf{m} - \mathbf{n}$
- Þegar summan hefur verið tekin yfir \mathbf{m} fæst stærðin $D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q})$ sem er óháð \mathbf{n} og er nefnd **hreyfifylkið** og

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\mathbf{q}) + \sum_{\beta j} D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q}) u_{\beta j}(\mathbf{q}) = 0$$

er línulegt einsleitt kerfi af gráðu $3r$

Hreyfijöfnur

- Fyrir minnstu grindareiningu er $r = 1$ og fyrir hvern bylgjuvigur eru þetta aðeins þrjár jöfnur sem leysa þarf
- Kerfi af línulegum einsleitum jöfnum hefur bara lausn ef

$$\text{Det} \left\{ D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q}) - \omega^2 \mathbf{1} \right\} = 0$$

- Þessi jafna hefur nákvæmlega $3r$ lausnir, $\omega(\mathbf{q})$ fyrir hvert \mathbf{q}
- $\omega(\mathbf{q})$ er þekkt sem **tvístrunarsamband** (e. dispersion relation)
- Hinar $3r$ mismunandi lausnir eru þekktar sem greinar (e. branches) tvístrunarsambandsins

Einatóma línuleg keðja

- Skoðun nú einvíða keðju atóma
- Til einföldunar gerum við ráð fyrir að aðeins næstu grannar víxlverki
- Þá er krafta jafnan

$$F_n = f(u_{n+1} - u_n) + f(u_{n-1} - u_n)$$

sem er línuleg jafna

- f er kraftstuðull milli næstu granna og er mismunandi fyrir langsum og þversum bylgjur
- Það er hentugt að líta á f fyrir eitt atóm í planinu, þannig að F_n er kraftur á eitt atóm í planinu n

Einatóma línuleg keðja

- Hreyfijafnan fyrir atóm í plani n er

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = f(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$$

þar sem M er massi atómsins

- Við leitum að lausn á forminu $\exp(-j\omega t)$ þannig að

$$-M\omega^2 u_n = f(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$$

- Þessi mismunajafna hefur farbylgju lausn á forminu

$$u_{n\pm 1} = u \exp(jnqa) \exp(\pm jqa)$$

þar sem a er fjarlægð milli plana og q er bylgjuvigurinn

Einatóma línuleg keðja

- Sé þessu stungið inn fæst

$$-\omega^2 M u \exp(jnqa) = fu [\exp[j(n+1)qa] + \exp[j(n-1)qa] - 2 \exp[jnqa]]$$

og ef við stuttum út $u \exp[jnqa]$ á báðum hliðum stendur eftir

$$\omega^2 M = -f [\exp[jnqa] + \exp[-jnqa] - 2]$$

- Með því að nýta $2 \cos qa = \exp[jqa] + \exp[-jqa]$, þá fáum við tvístrunarsambandið

$$\omega^2 = \frac{2f}{M} (1 - \cos qa)$$

- Mörkin á fyrsta Brillouin svæðinu liggja við $q = \pm\pi/a$, þar sem þar er $\sin qa = \sin(\pm\pi) = 0$

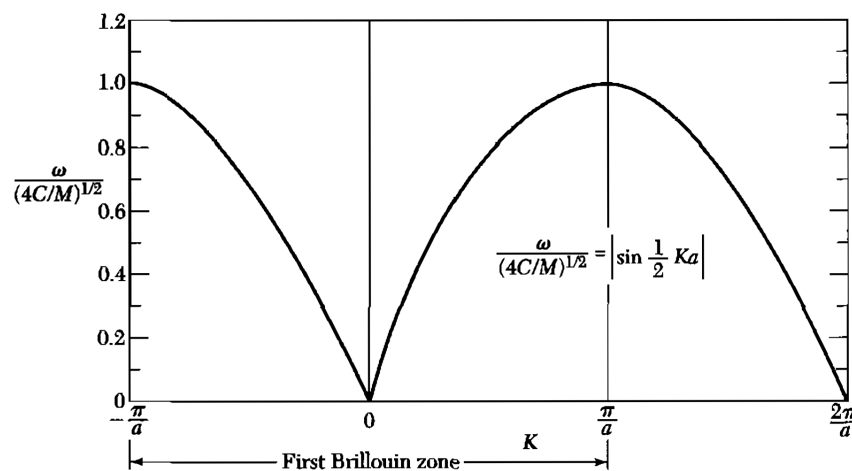
Einatóma línuleg keðja

- Rita má

$$\omega^2 = \frac{4f}{M} \sin^2 qa$$

eða

$$\omega = \left(\frac{4f}{M} \right)^{1/2} \left| \sin \frac{1}{2} qa \right|$$



Frá Kittel (2005)

Einatóma línuleg keðja

- Flutningshraði bylgjupakka er hneppishraðinn

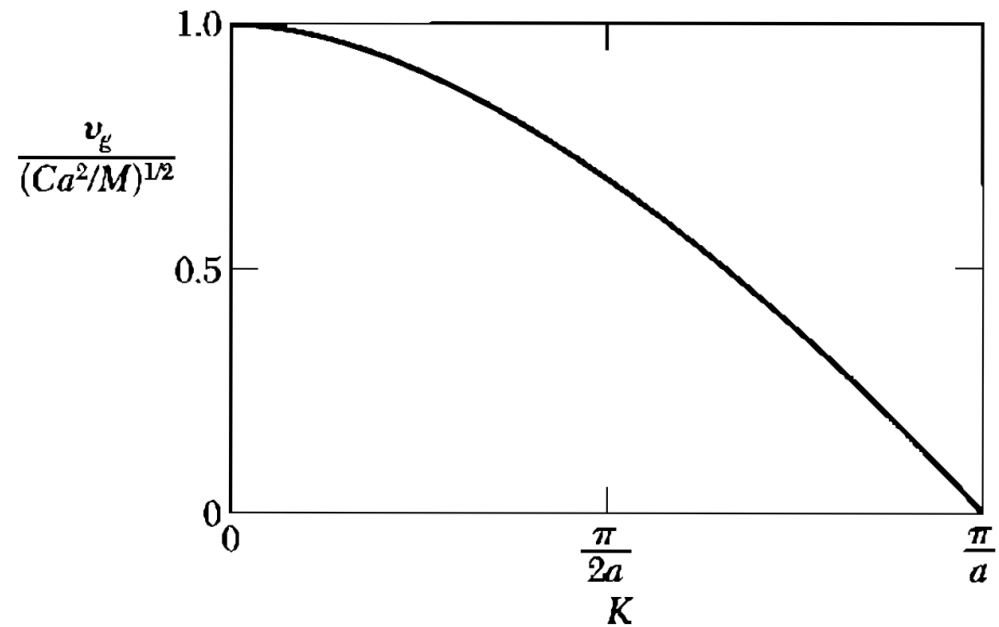
$$v_g = \frac{d\omega}{dq}$$

sem hér er

$$v_g = \left(\frac{fa^2}{M} \right)^{1/2} \cos \frac{1}{2}qa$$

- Þetta er núll við brúnir svæðisins þar sem $q = \pi/a$. Þar er bylgjan standbylgja

Einatóma línuleg keðja

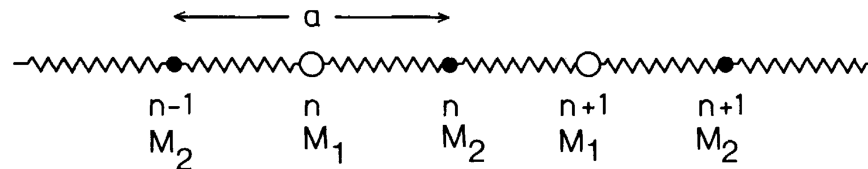


Frá Kittel (2005)

- Hneppishraðinn sem fall af bylgjutölunni q

Tvíatóma línuleg keðja

- Við gerum nú ráð fyrir línulegri keðju þar sem allir næstu grannar eru tengdir með ideal-gormum með kraftstuðul f
- Grindareining samanstendur af tveimur atómum sem hafa massa M_1 og M_2



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Vísarnir α og β taka gildin 1 og 2 og vísirinn i hefur eitt gildi þar sem kerfið er einvitt

Tvíatóma línuleg keðja

- Þar sem aðeins næstu grannar víxlverka tekur vísirinn m aðeins gildin $n + 1$, n , og $n - 1$ og því er

$$M_1 \ddot{u}_{n1} + \Phi_{n1}^{n-1,2} u_{n-1,2} + \Phi_{n1}^{n1} u_{n1} + \Phi_{n1}^{n2} u_{n2} = 0$$

$$M_2 \ddot{u}_{n2} + \Phi_{n1}^{n2} u_{n1} + \Phi_{n2}^{n2} u_{n2} + \Phi_{n+1,1}^{n2} u_{n+1,1} = 0$$

- Þá er

$$\Phi_{n1}^{n-1,2} = \Phi_{n2}^{n1} = \Phi_{n1}^{n2} = \Phi_{n+1,1}^{n2} = -f$$

og

$$\Phi_{n1}^{n1} = \Phi_{n2}^{n2} = 2f$$

- Þá fæst

$$M_1 \ddot{u}_{n1} + f(2u_{n1} - u_{n2} - u_{n-1,2}) = 0$$

$$M_2 \ddot{u}_{n2} + f(2u_{n2} - u_{n1} - u_{n+1,1}) = 0$$

Tvíatóma línuleg keðja

- Planbylgjan er

$$u_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_\alpha(\mathbf{q}) \exp(j(\mathbf{q}an - \omega t))$$

sem er stungið inn

$$\left(\frac{2f}{M_1} - \omega^2\right) u_1 - f \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + \exp(-jq a)) u_2 = 0$$

$$-f \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + \exp(jq a)) u_1 + \left(\frac{2f}{M_2} - \omega^2\right) u_2 = 0$$

og hreyfifylkið er þá

$$\begin{pmatrix} \frac{2f}{M_1} & \frac{-f}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + \exp(-jq a)) \\ \frac{-f}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + \exp(jq a)) & \frac{2f}{M_2} \end{pmatrix}$$

Tvíatóma línuleg keðja

- Ef ákveða fylkisins er sett sem núll fæst

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right) \right]^{1/2}$$

sem er lotubundið í q þar sem lotan er

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

eða

$$q = \frac{2\pi}{a}$$

sem er nákvæmlega einn grindarfasti í nykurgrindinni

- Þetta gildir fyrir allar grindur

Tvíatóma línuleg keðja

- Við sjáum að

$$D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q}) = D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q} + \mathbf{G})$$

með

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_n = 2\pi m$$

og þar með er

$$\omega(\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q} + \mathbf{G})$$

- Að auki gildir

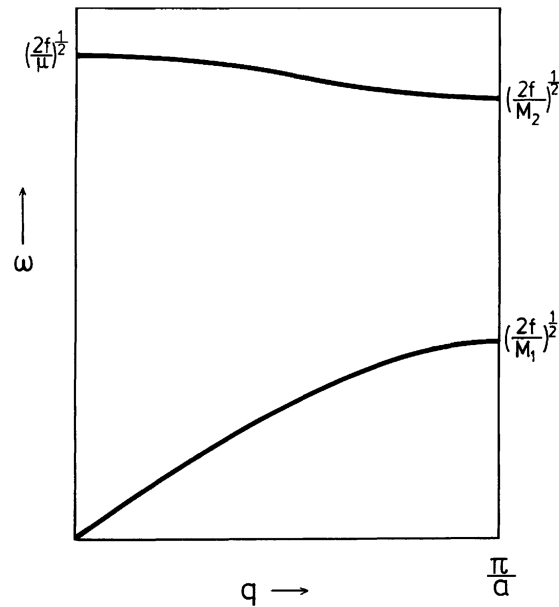
$$\omega(-\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q})$$

þar sem $u(-\mathbf{q})$ er bylgja sem er eins og $u(\mathbf{q})$ en ferðast í andstæða stefnu

Tvíatóma línuleg keðja

- Ef skipt er á \mathbf{q} og $-\mathbf{q}$ þá svarar það til þess að skipt sé á vísnum m og n í hreyfifylkinu
- Gefið ofansagt þá er nægjanlegt að sýna $\omega(\mathbf{q})$ á bilinu $0 \leq \mathbf{q} \leq \mathbf{G}/2$
- $\mathbf{q} = \mathbf{G}/2$ liggur nákvæmlega á brún Brillion svæðisins
- Fallið $\omega(\mathbf{q})$ má að fullu lýsa með því að skoða einn áttung Brillion svæðisins

Tvíatóma línuleg keðja



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Sem dæmi fyrir línulega tvíatóma keðjuna skoðum við tvær greinar tvístrunarsambandsins fyrir massahlutfallið $M_1/M_2 = 5$
- Greinin sem stefnir á núll við lítil q er þekkt sem **hljóðgrein** (e. acoustic branch)

Tvíatóma línuleg keðja

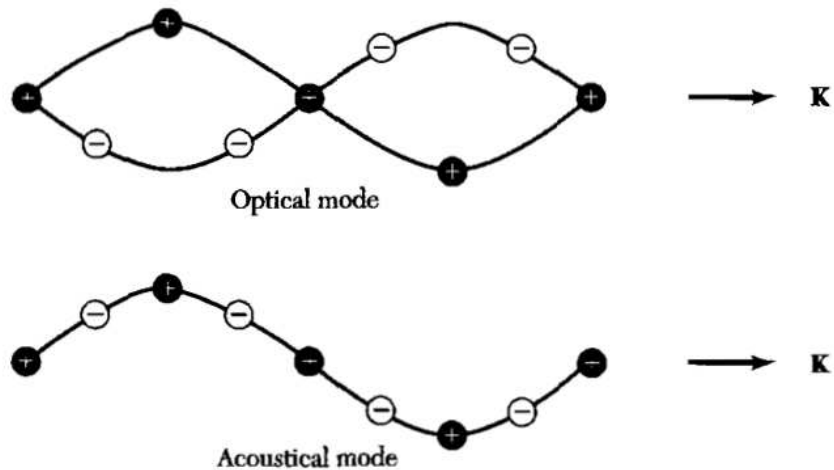
- Við lítil q ($q \ll \pi/a$) er horn tíðnin í réttu hlutfalli við q
- Þá lýsir hljóðgreinin tvístrunarfrírri útbreiðslu hljóðbylgna
- Greinin þar sem $\omega(q) \neq 0$ við $q = 0$ er nefnd **ljósgrein** (e. optical branch)
- Ef massahlutfallið er aukið verður ljósgreinin flatari
- Við $q = 0$ eru færslur atóma í sérhverri grindareiningu eins
- Undirgrindur léttra og þungra frumeinda sveiflast á móti hvor annari
- Þá erum við með kerfi tveggja massa með kraftstuðul $2f$ og skertan massa

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_1}$$

Tvíatóma línuleg keðja

- Við $q = \pi/a$ er önnur þessara undirgrinda föst og þess vegna verða tíðnir bylgjuvígursins $(2f/M_2)^{1/2}$ eða $(2f/M_1)^{1/2}$
- Fyrir tvíatóma línulegu keðjuna er eina leyfða færslan eftir keðjunni
- Slíkar bylgjur eru nefndar langsum bylgjur
- Fyrir þrívíðan kristall eru tvær viðbótar þversum bylgjur
- Slík aðgreining er þó aðeins möguleg í tiltekna samhverfu stefnur í kristalli

Tvíatóma línuleg keðja



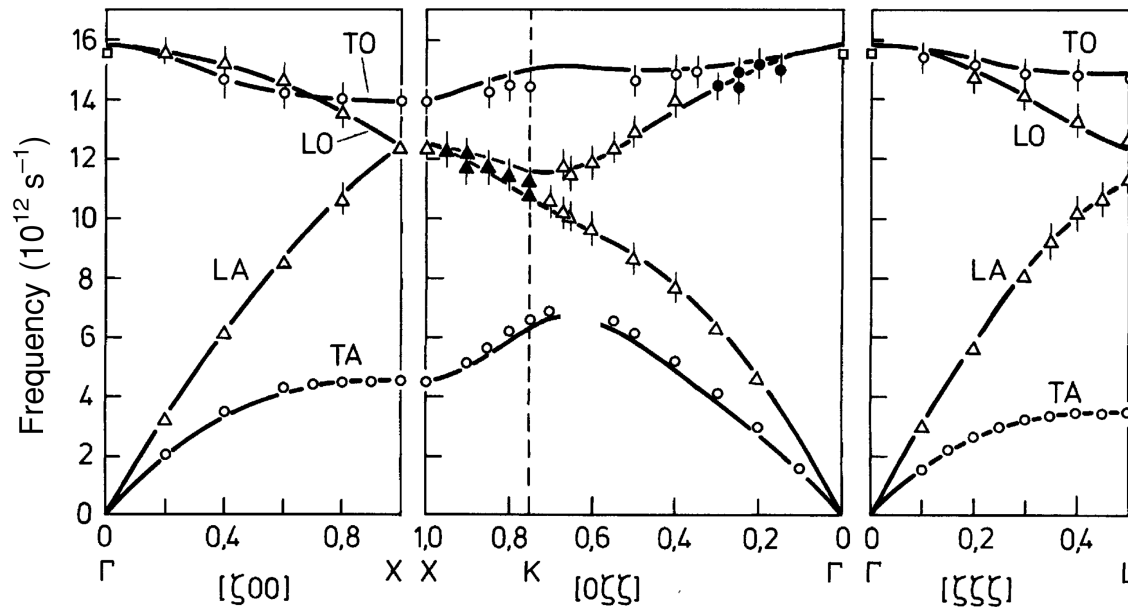
Frá Kittel (2005)

- Hljóðgreinin hefur þetta nafn þar sem hún leiðir til sveiflna með langar bylgjulengdir – hljóðhraða
- Ljósgreinin er titringur við hærri tíðni og þörf er á tiltekinni orku til að örva þennan hátt. Það má örva þessi hætti með rafsegulbylgum

Tvíatóma línuleg keðja

- Allir kristallar hafa þrjár hljóðgreinar
- Fyrir sérhverja auka frumeind í (minnstu) grindareiningu fást þrjár viðbótar ljósgreinar
- Fyrir teningsstrúktúra eru hinar tvær þversumgreinar margfaldar í $[001]$ og $[111]$ stefnur
- Þetta gildir fyrir demantgrindina
- Þá inniheldur minnsta grindareining tvær frumeindir og því til viðbótar við hljóðgreinarnar ljósgreinar
- Hugtakið “ljós” er notað fyrir allar greinar þar sem $\omega(\mathbf{q}) \neq 0$ við $q = 0$
- Það segir ekki nauðsynlega til um ljóseiginleika

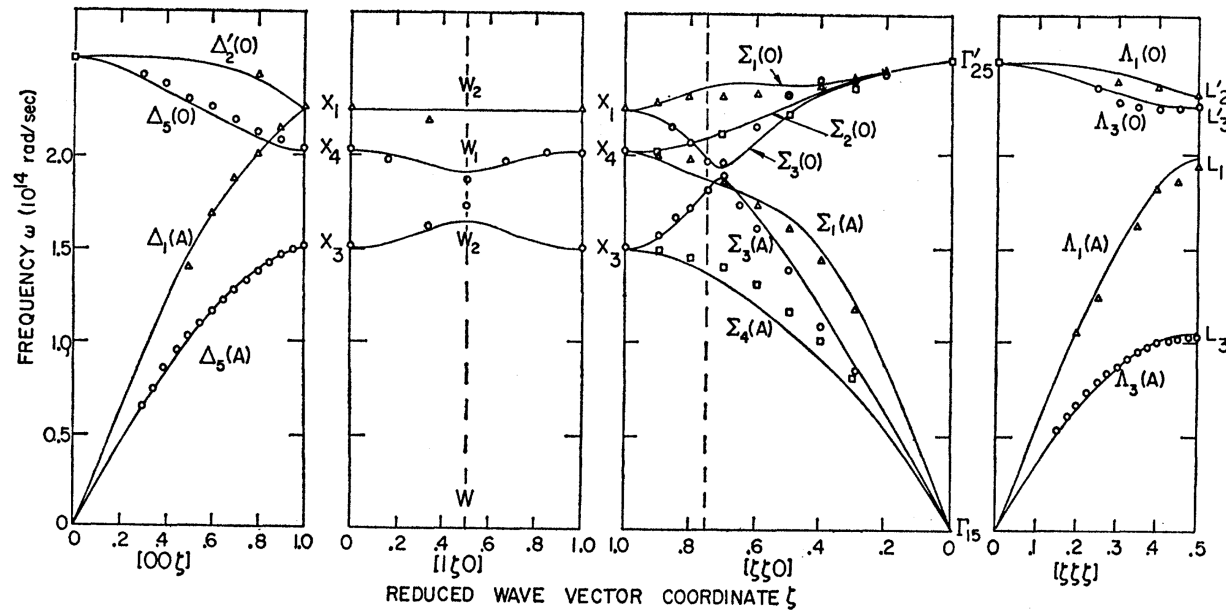
Tvíatóma línuleg keðja



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Tvístrun hljóðeinda í kísli. Hringir og þríhyrningar eru mæld gildi og heilu línurnar eru niðurstöður líknareikninga.

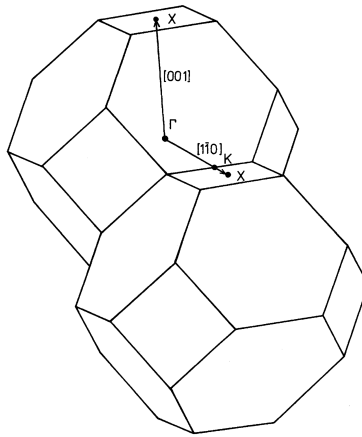
Tvítátoma línuleg keðja



Frá Warren et al. (1967)

- Tvístrun hljóðeinda í demanti. Hringir og þríhyrningar eru mæld gildi og heilu línurnar eru niðurstöður líknareikninga.

Tvítátóma línuleg keðja



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Tvö nærliggjandi Brillion svæði.
- Við sjáum að þegar farið er eftir $[110]$ frá Γ to K er komið í X þegar haldið er áfram um skil Brillion svæðanna.

⇒ Dæmi 4.1.

⇒ Dæmi 4.2.

⇒ Dæmi 4.3.

Tvístrun frá tímaháðum strúktúr - litrófsgreining

- Lausnir hreyfijafna frumeinda eru planbylgjur
- En hafa þessar bylgjur líka agnaeiginleika ?
- Hvernig víxlverkar sú ögn þá við rafeindir, nifteindir, frumeindir og ljóseindir ?
- Við byggjum á tvístrunarfræðum sem áður voru komin
- Tvístrunarútslagið er

$$A_B \propto \int \rho(\mathbf{r}(t)) \exp(-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(t)) d\mathbf{r}$$

Tvístrun frá tímaháðum strúktúr - litrófsgreining

- Við gerum ráð fyrir að frumeindirnar séu punkt tvístrunarmiðjur og staðsettar í tímaháðu stöðunni $\mathbf{r}_n(t)$

- Þar með er

$$\rho(\mathbf{r}, t) \propto \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n(t))$$

og þá er

$$A_B \propto \exp(-j\omega_0 t) \sum \exp(-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n(t))$$

- Við skiptum hverjum vigri $\mathbf{r}_n(t)$ upp í grindarvigur \mathbf{r}_n og færslu úr grindarsæti $u_n(t)$ þ.a.

$$\mathbf{r}_n(t) = \mathbf{r}_n + u_n(t)$$

Tvístrun frá tímaháðum strúktúr - litrófsgreining

- Þá er

$$A \propto \sum \exp(-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) \exp(-j\mathbf{k} \cdot u_n(t)) \exp(-j\omega_0 t)$$

- Fyrir litla færslu $u_n(t)$ er hægt að skrifa Taylor röð

$$A \propto \sum \exp(-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) [1 - j\mathbf{k} \cdot u_n(t) + \dots] \exp(-j\omega_0 t)$$

- Ef færslan er rituð sem planbylgja

$$u_n(t) = u \frac{1}{\sqrt{M}} \exp(\pm j [\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n - \omega(\mathbf{q}t)])$$

þá fæst fjaðurtvístrun

$$A_{\text{inel}} \propto \sum \exp(-j(\mathbf{K} \mp \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}_n) j\mathbf{K} \cdot \mathbf{u} \frac{1}{\sqrt{M}} \exp(-j(\omega_0 \pm \omega(\mathbf{q}))t)$$

Tvístrun frá tímaháðum strúktúr - litrófsgreining

- Þannig að tvístraða bylgjan hefur tíðni sem er ólík innkomandi bylgju sem nemur grindartitrungi
- Þessar tvístruðu bylgjur verða að uppfylla að summan yfir n leggur aðeins til þegar $\mathbf{K} \mp \mathbf{q}$ er jafn grindarvigri nykurgrindarinnar \mathbf{G}

$$\omega = \omega_0 \pm \omega(q)$$

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \mp \mathbf{q} = \mathbf{G}$$

og ef margfaldað er með \hbar

$$\hbar\omega - \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega(q) = 0$$

$$\hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{k}_0 \mp \hbar\mathbf{q} - \hbar\mathbf{G} = 0$$

Tvístrun frá tímaháðum strúktúr - litrófsgreining

- Þannig að fyrri jöfnuna má túlka sem varðveislu orku
 - + táknar örvun titrings kristallsins með tvístrun agnar
 - - táknar að titringur grindar tapar orku til tvístrunar agnar
- Síðari jafnan er varðveisla skriðþunga ef $\hbar q$ er skriðþungi titrings kristallsins
- Við getum því talað um agnir og vísað til þessa titrings sem hljóðeinda
- Við notum hugtakið quasimomentum fyrir stærðina $\hbar q$
- Athugið að þessi umræða var öll sígild

Tvístrun frá tímaháðum strúktúr - litrófsgreining

- Ófjaðrandi tvístrun ljóss innan eða umhverfis sýnilega sviðið er þekkt sem Ramantvístrun eða þegar víxlverkunin er við hljóðbylgjur sem Brilliontvístrun
- Tvístrunin verður vegna skautunar frumeindarinnar í sviðinu og útgeislun tvípólsgeislunar
- Á tíðnisviði sýnilegs ljóss er stærsti bylgjuvigur

$$2k_0 = \frac{4\pi}{\lambda} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$$

það er um það bil 1/1000 af grindarvigri nykurgrindar

- Þetta segir okkur að Raman tvístrun má nota til að skoða grindartitring í miðju Brillion svæðisins (þ.e. umhverfis $q = 0$)

Tvístrun frá tímaháðum strúktúr - litrófsgreining

- Þetta er ekki tilfellið með ófjaðrandi Röntgengeisla
- Ljóseindaorkan er um 10^4 eV en náttúruleg breidd Röntgenlína er um 1 eV, en orka hljóðeinda er á bilinu 1 – 100 meV
- Til að framkvæma litrófsgreiningu hljóðeinda þarf því einlitan Röntgengeisla með 1 meV, sem hægt er að fá með litrófsgreini
- Ef við diffrum jöfnu Bragg

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

þannig að

$$\Delta\lambda = 2\Delta d \sin \theta + 2d\Delta\theta \cos \theta$$

og

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = -\frac{\Delta E}{E} = -\frac{\Delta d}{d} + \Delta\theta \cot \theta$$

Tvístrun frá tímaháðum strúktúr - litrófsgreining

- Fyrir Röntgengeisla þarf

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 10^{-7}$$

sem er aðeins hægt að uppfylla í samhraðli (e. synchrotron)

- Einnig er erfitt að finna kristalla til að uppfylla

$$\frac{\Delta d}{d} \sim 10^{-7}$$

Frekari upplýsingar

- Þessi kafli er að mestu byggður á kafla 4 hjá Ibach and Lüth (2009). Sambærileg umfjöllun er í kafla 4 hjá Kittel (2005) og köflum 8 – 10 hjá Simon (2013).

Heimildir

Ibach, H. and H. Lüth (2009). *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science* (4 ed.). Berlin Heidelberg: Springer Verlag.

Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8 ed.). New York: John Wiley & Sons.

Simon, S. H. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. Oxford: Oxford University Press.

Warren, J. L., J. L. Yarnell, G. Dolling, and R. A. Cowley (1967). Lattice dynamics of diamond. *Physical Review* 158(3), 805–808.