Kristallvõre dünaamika

* Võre lained ühedimensionaalsel juhul
  - ⇒ Liikumisvõrrand
  - ⇒ Dispersiooni kõver
* Võre lainete dispersioon
  - ⇒ Helilained ja Braggi peegeldus
  - ⇒ Piki- (L) ja risti (T) lained võres
  - ⇒ 3D

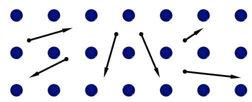
1

Võre lained ühedimensionaalsel juhul

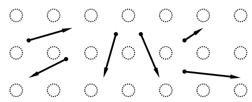
*** Elektroni liikumisel reaalsetes kristallides ei saa me kuidagi ignoreerida tema vastamõju kristalliga.**

⇒ Kristallvõre käitumine määrab paljuski ka materjalide termilised omadused.

⇒ Kristallvõre aatomite võnkumine on ka üheks oluliseks teguriks elektronide hajumise põhjustamisel.



ELEKTRONI LIIKUMINE REAALSES KRISTALLIS



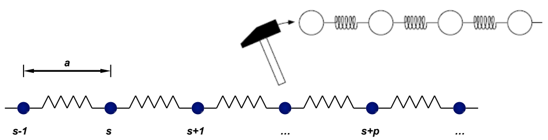
VABA ELEKTRONI MUDELIS IGNOREERITAKSE AATOMITE MÕJU

2

Võre lained ühedimensionaalsel juhul

• LIHTSAIM MUDEL: ühedimensionaalne kristall, mis koosneb ühesugustest aatomitest.

*** Aatomite mass on *M* ja nad paiknevad LINEAARSES võres kaugusel *a* üksteisest**
*** Oletame, et aatomid on ühendatud ideaalsete vedrudega (Hooke'i seadus!)**



3

Võre lained ühedimensionaalsel juhul

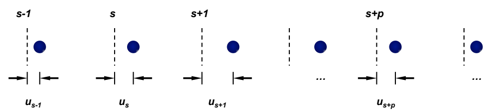
Vaatleme HARMOONILIST juhtu, kus aatomid nihkuvad tasakaaluasendist vaid väikesele kaugusele u_s ja nihe sõltub lineaarselt jõust

*** Aatomile indeksiga s võime siis kirjutada LIIKUMISVÕRRANDI:**

$$F_s = M\frac{d^2u_s}{dt^2} = \sum_p c_p(u_{s+p} - u_s)$$

⇒ Siin indeks *p* omab NII positiivseid kui ka negatiivseid väärtusi

⇒ c_p on JÕUKONSTANT aatomite *s* ja *p* vahel ning ta sõltub indeksist p, s.t. ta on suurim kõige lähemate aatomite vahel.



4

Võre lained ühedimensionaalsel juhul

- **Kuna me oletasime, et tegemist on harmooniliste võnkumistega, siis liikumisvõrrandi lahendiks peab olema ka harmoonilistele võnkumistele iseloomulik lahend:**

$$u_s = ue^{i(qx_s - \omega t)}\ , \quad x_s = sa$$

*** See lahend on pikilaine, mille maksimumamplituud on *u* ja lainearv *q*.**

*** Asetades selle lahendi liikumisvõrrandisse, saame võrrandi viia kujule:**

$$Mu(i\omega)^2 e^{i(qsa - wt)} = \sum_p c_p u(e^{iq(s+p)a} - e^{iqsa})e^{-i\omega t}$$

ehk $$-M\omega^2 = \sum_p c_p(e^{iqpa} - 1)$$

Võre lained ühedimensionaalsel juhul

- **Sümmeetriast lähtudes on $c_p = c_{-p}$ ja see võimaldab viimase võrrandi viia kujule:**

$$-M\omega^2 = \sum_{p>0} c_p(e^{iqpa} + e^{-iqpa} - 2)$$

*** Sel kombel saame DISPERSIOONI VALEMI, mis seob võre võnkumiste lainearvu ning sageduse.**

$$\omega^2 = \frac{2}{M}\sum_{p>0} c_p(1 - \cos qpa) = \frac{4}{M}\sum_{p>0} c_p \sin^2\frac{qpa}{2}$$

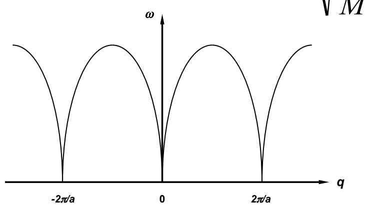
Võre lained ühedimensionaalsel juhul

- **Lihtsaim juht on siis, kui arvestame vaid lähimaid naabreid, s.t. *p* = 1 ning siis on dispersioonivalem kujul:**

$$\omega^2 = \frac{4}{M} c_1 \sin^2\frac{qa}{2}$$

- *** Allpool on toodud selle nn. dispersioonikõvera kuju, millest järeldub, et maksimaalne sagedus sõltub jõukonstandist c_1 ning saabub siis, kui**

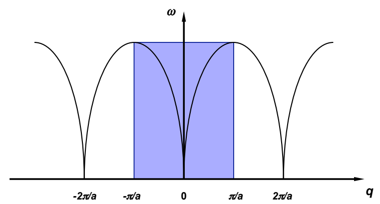
$$\omega_{max} = 2\sqrt{\frac{c_1}{M}}$$



Võre lained ühedimensionaalsel juhul

- **Dispersioonikõver on perioodiline ning kogu informatsiooni saame kätte siis, kui vaatleme vaid lainearvu vahemikku:**

$$-\frac{\pi}{a} \le q \le \frac{\pi}{a}$$



Võre lained ühedimensionaalsel juhul

• Ka sellest kõige lihtsamast dispersioonikõverast saame teha mitu olulist järeldust:

* q=0 punkti läheduses muutub sagedus peaaegu lineaarselt lainearvust:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{c_1}{M}}\sin\frac{qa}{2} \approx \sqrt{\frac{c_1}{M}}qa$$

⇒ See on ka loogiline, sest $q \approx 0$ vastab pikalainelisele piirile, kus võre diskreetne loomus pole eriti märgatav.
⇒ Saadud laine kujutab endast helilainet, mis liigub grupikiirusega:

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \sqrt{\frac{c_1}{M}}a$$

Seega helikiiruse mõõtmine kristallis annab võimaluse määrata jõukonstanti c_1!

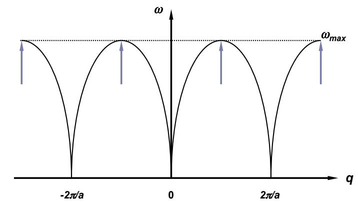
Võre lained ühedimensionaalsel juhul

• Teine oluline tulemus on maksimumsageduse olemasolu, kus vastav grupikiirus muutub nulliks:

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = 0$$

* Maksimumsagedus saavutatakse kohtades, kus $q = \pm\pi/a$, millede vastav lainepikkus on $\lambda = 2a$

(Braggi difraktsioonitingimus!)



Võre lained ühedimensionaalsel juhul

• Braggi tingimus ühedimensionaalsel juhul, kui Braggi nurk on alati $\pi/2$:

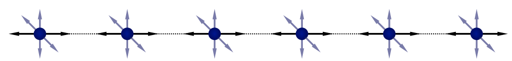
$$\lambda = 2a\sin\frac{\pi}{2} = 2a$$

⇒ INTERFERENTSI tõttu algse laine ning peegeldunud laine vahel tekib seisev laine.

Võre lained ühedimensionaalsel juhul

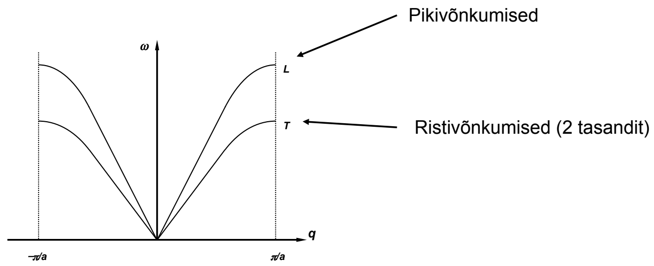
• Peale pikivõnkumiste võib ühedimensionaalne aatomitest koosnev "kett" ilmutada ka ristivõnkumisi

* Ristivõnkumised võivad toimuda kahes eri tasandis ning nendele vastav dispersioonikõver erineb pikivõnkumiste dispersioonikõverast.



Võre lained ühedimensionaalsel juhul

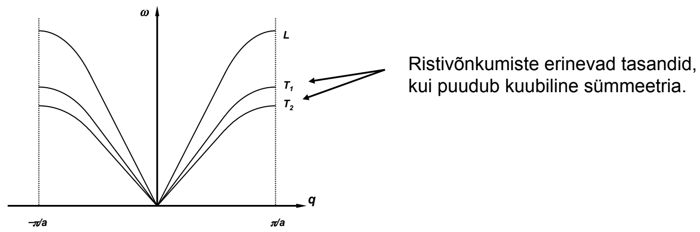
• **Üldiselt on ristivõnkumistel mõjuvad jõud väiksemad kui pikivõnkumiste puhul ning seetõttu on ristivõnkumiste dispersioonikõver tavaliselt allpool pikivõnkumiste oma.**



Võre lained kolmemõõtmelisel juhul

• **3D juhul pole üldiselt ristivõnkumiste tasandid võrdse sümmeetriaga.**

⇒ Sel juhul lõheneb ristivõnkumiste dispersioonikõver kaheks haruks.

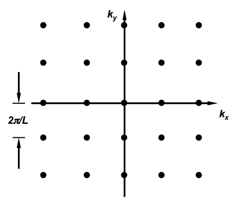


Võre võnkumiste kvantmehhaaniline esitus.

*** Enne vaatlesime hüpoteetilist lõpmatut ühedimensionaalset kristalli, kuid reaalsetel kristallidel on alati mingi lõplik suurus.**

⇒ Lõplik kristall tähendab ka seda, et vaid teatud kristallvõre võnkumiste moodid mahuvad sellesse kristalli.

⇒ Paljuski on võre võnkumiste käsitlemine sarnane elektroni käsitlemisele kristallis.

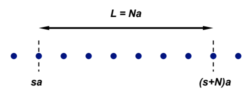


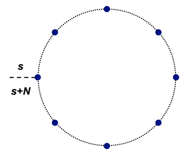
Võre võnkumiste kvantmehhaaniline esitus.

• **Vaatleme nüüd samasugust ühedimensionaalset mudelit, kus aatomite arv on N.**

*** Kuna "võre" on nüüd lõpliku suurusega, siis aatomite võnkumine peab vastama teatud ääretingimustele.**

⇒ Siin nõuame näiteks seda, et keti esimene ja viimane aatom võnguksid samas faasis teineteisega, s.o. nn. perioodiline ääretingimus.





PERIOODILISE ÄÄRETINGIMUSE RAKENDAMINE ON TEGELIKULT SAMAVÄÄRNE KETI RINGIKS KEERAMISEGA SIIS s ja (s+N) AATOMID OMAVAD SAMASUGUSEID NIHKEID.

Võre võnkumiste kvantmehhaaniline esitus.

• Aatomi indeksiga s nihe avaldub teatavasti järgnevalt

$$u_s = ue^{i(qsa-\omega t)}$$

* Perioodilisest ääretingimusest järeldub, et

$$u_s = u_{s+N}$$

Seega: $ue^{iqsa} = ue^{iq(s+N)a}$

* Siit saame lainearvude jaoks tingimused:

$$e^{iqNa} = 1 \quad \Rightarrow \quad q = \frac{2\pi}{Na}n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$$

Võre võnkumiste kvantmehhaaniline esitus.

• Saadud valem näitab, et aatomite võnkumised ühedimensionaalses lõplikus ketis on kvantiseeritud, s.t. vaid teatud moodid on lubatud.

* MOODI all mõtleme me võre mingit kindla lainearvu ja sagedusega võnkumist.

* Lubatud lainearvud asuvad k-ruumis teineteisest võrdsetel kaugustel:

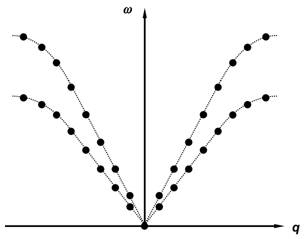
$$\Delta q_m = \frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{L}$$

⇒ Samasugune oli tulemus ka elektroni jaoks ühedimensionaalses kristallis.

Võre võnkumiste kvantmehhaaniline esitus.

• Seega dispersioonikõver lõpliku suurusega kristallis koosneb reast lubatud punktidest.

* Praktiliselt aga on kristalli aatomite arv N ülisuur, mistõttu punktid sulavad ikkagi näiliseks kõveraks.



Võre võnkumiste kvantmehhaaniline esitus.

• Peale pikivõnkumiste eksisteerivad võres ka ristivõnkumised.

* IGA ristivõnkumise tasand omab samasugust lubatud võnkumiste arvu ja seega ühedimensionaalse võre võnkumiste ehk moodide arvuks saame:

$$3\frac{1}{\Delta q_m}\frac{2\pi}{a} = 3\frac{L}{2\pi}\frac{2\pi}{a} = 3\frac{L}{a} = 3\frac{Na}{a} = 3N$$

* Edasi võib kogu käsitlust laiendada 3D juhule, kus igale moodile vastav k-ruumi osa on:

$$\Delta q_m^3 = \frac{8\pi^3}{L^3} = \frac{8\pi^3}{V}$$

Erinevate aatomitega võre pikivõnkumised

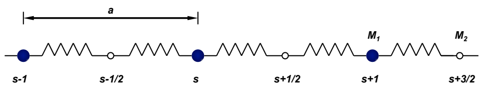
• Nüüd vaatleme, mis muutub, kui võre koosneb erinevat tüüpi aatomitest

* Koosnegu võre aatomitest massidega M_1 ja M_2 ning nendele vastavad nihked olgu u ja v

⇒ Siis saame analoogiliselt üht tüüpi aatomite juhuga kirjutada liikumisvõrrandid kujul:

$$M_1\ddot{u}_s = c_1(v_{s+1/2} + v_{s-1/2} - 2u_s)$$

$$M_2\ddot{v}_{s+1/2} = c_1(u_{s+1} + u_s - 2v_{s+1/2})$$



Erinevate aatomitega võre pikivõnkumised

• Oletame jällegi, et nende võrrandite lahendid on kujul:

$$u_s = ue^{i(qsa-\omega t)} \qquad v_{s+1/2} = ve^{i(q(s+1/2)a-\omega t)}$$

* Siis jõuame natuke keerukama dispersioonivalemini:

$$M_1M_2\omega^4 - 2c_1(M_1+M_2)\omega^2 + 4c_1^2\sin^2\frac{qa}{2} = 0$$

* Selle ruutvõrrandi (ω^2 suhtes) lahendiks on:

$$\omega_\pm^2 = c_1\frac{M_1+M_2}{M_1M_2} \pm \sqrt{\left[c_1\frac{M_1+M_2}{M_1M_2}\right]^2 - 4\frac{c_1^2}{M_1M_2}\sin^2\frac{qa}{2}}$$

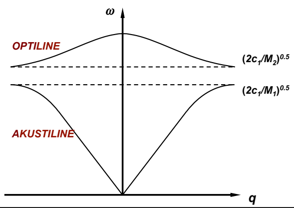
Erinevate aatomitega võre

• Saadud võrrandi eripäraks on see, et meil on nüüd 2 erinevat dispersioonikõvera haru võre pikivõnkumistele.

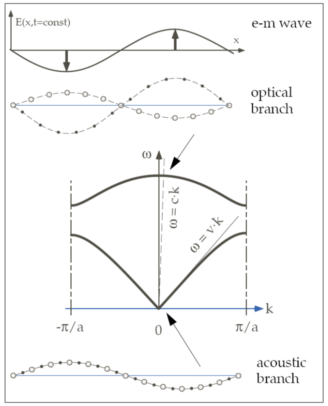
* Haru ω_- on analoogne monoaatomilise mudeli omaga ning ta meenutab helilainete dispersiooni. Seetõttu teda nimetataksegi **AKUSTILISEKS** haruks.

⇒ Haru ω_+ on siis kõrgemate sagedustega haru ning teda nimetatakse **OPTILISEKS** haruks.

* Ka ristivõnkumiste korral tekivad samamoodi optilised ja akustilised dispersiooniharud.



Optiline ja akustiline haru



• **Optical branch:**

$k \to 0: \quad \omega^2 = 2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)$

$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1}$

ω finite as $k \to 0$

• **Acoustic branch:**

$k \to 0: \quad \omega^2 = \frac{C/2}{M_1+M_2}a^2k^2$

$\frac{u}{v} = 1$

$\omega \to 0$ as $k \to 0$

$\omega = vk$ Sound waves

At the BZ boundary:

$k = \frac{\pi}{a}: \quad \omega^2 = \frac{2C}{M_1}$

$\omega^2 = \frac{2C}{M_2}$

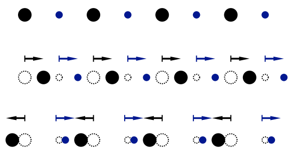
Erinevate aatomitega võre

• Aatomite võnkumine on vägagi erinev optilises ja akustilises moodis.

* AKUSTILISES moodis võnguvad aatomid teineteisega ühes faasis, OPTILISES moodis aga vastasfaasides.

* Seda saab esitada ka vaadeldes erinevate aatomite nihete suhet *u*/*v*

⇒ Akustiliste võnkumiste puhul on see suhe alati positiivne, optiliste võnkumiste puhul aga negatiivne.



Tasakaaluline olek

Akustilised võnkumised

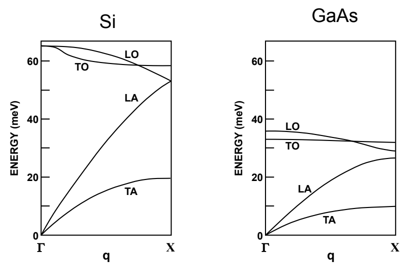
Optilised võnkumised

Erinevate aatomitega võre

• Kuigi me vaatlesime siin vaid kahest erinevast aatomist koosnevat võret, võib käsitlust laiendada ka rohkemate erinevate aatomitega võredele.

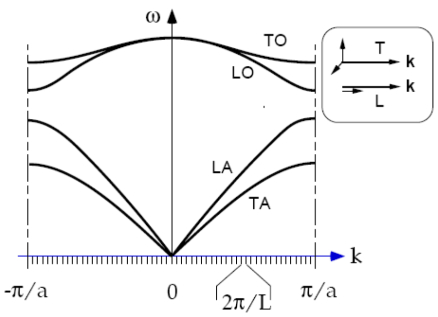
* 3D kristallides, mis koosnevad *p* erinevast aatomist saame alati ühe grupi akustilisi moode ning p-1 gruppi optilisi moode.

⇒ Iga moodide grupp omab omakorda ÜHE pikimoodi (L) ning KAKS ristimoodi (T), kusjuures kokku on moode üldse 3*p*



Si ja GaAs FOONONSPEKTRID

Erinevate aatomitega võre



Erinevate aatomitega võre

• Nagu näha eelnevalt jooniselt lõhenevad GaAs akustilised ja optilised moodid tsooni servades ja seda tänu Ga ja As aatomite erinevatele massidele:

$$\omega_\pm^2 = c_1 \frac{M_1+M_2}{M_1M_2} \pm \sqrt{\left[c_1 \frac{M_1+M_2}{M_1M_2}\right]^2 - 4\frac{c_1^2}{M_1M_2}\sin^2\frac{qa}{2}}$$

* Selline lõhenemine tekitab jällegi keelutsooni foononspektris.

* Tsooni ÄÄRTES on $q = \pi/a$ ja siis omandab eelnev valem allpooltoodud kuju.

$$\omega_\pm^2 = c_1 \frac{M_1+M_2}{M_1M_2} \pm \left[c_1 \frac{M_1-M_2}{M_1M_2}\right] \qquad \omega_+^2 = 2\frac{c_1}{M_2} \qquad \omega_-^2 = 2\frac{c_1}{M_1}$$

⇒ On näha, et kui massid M_1 ja M_2 on samad, siis ka ω_+ ja ω_- samad

FOONONID

• Me nägime enne, et kristallvõre võnkumised annavad meile diskreetsed moodid kindlate lainearvude ning sagedustega.

* Analoogiliselt footonitega on siis ka kristallvõre võnkumiste energia kvantiseeritud vastavalt valemile:

$$E = \hbar\omega$$

⇒ Kristallvõre võnkumiste KVANTI kutsutakse FOONONIKS

29

FOONONID

• Kuigi elektronide ja foononite käitumises kristallis on palju sarnast, on nende vahel ka suur erinevus. Nimelt on foononid BOSONID, s.t. nad ei allu Pauli printsiibile!

* Seega võib igas moodis olla mitu foononit, kusjuures seda olukorda kirjeldab siis BOSE-EINSTEINI jaotusfunktsioon.

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

⇒ KÕRGETEL TEMPERATUURIDEL jaotusfunktsioon lihtsustub:

$$< n(\omega) > \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega}, \quad \frac{\hbar\omega}{k_B T} << 1$$

30

FOONONID

• Siis kõrgetel temperatuuridel võib ühe foononmoodi energia leida nõnda:

$$< n(\omega) > \times \hbar\omega \approx \hbar\omega \frac{k_B T}{\hbar\omega} = k_B T$$

•Selles olekus on kristalli energia ühtlaselt jaotatud kõigi foononmoodide vahel.

* Siis kristalli võnkumiste koguenergiaks saame:

$$U = \sum \frac{3\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1}$$

⇒ Number 3 võrrandis tuleneb kristalli 3 mõõtmest ning summeeritud on üle kõikide foononmoodide.

31

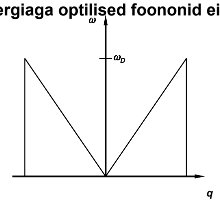
FOONONID

• Kristallide üheks oluliseks parameetriks on nende ERISOOJUSMAHTUVUS, mille võib leida kristalli koguenergia kaudu integreerides üle kõigi foononmoodide:

$$U = \int_0^\infty 3N(\omega) < n(\omega) > \hbar\omega d\omega$$

* Siin N foononite olekute tihedus ning selles nn. DEBYE mudelis eeldatakse, et vaid akustilised foononid lähevad arvesse soojusmahtuvuse arvutamisel.

Seega selline mudel kehtib suhteliselt madalatel temperatuuridel, kus kõrgema energiaga optilised foononid ei ole ergastatud.



· Akustilist haru Debye mudelis kirjeldab valem $\omega = v_g q$ kus v_g on HELIKIIRUS kristallis

• Eksisteerib nn. sageduse ülempiir ω_D, mida nimetatakse ka DEBYE sageduseks.

32

FOONONID

• Et leida **foononite olekute tihedust** kasutame teadmist, et foononite **lainearvude** tiheduse võib leida alljärgnevalt:

$$N(q)dq = \frac{V}{8\pi^3}4\pi q^2 dq = \frac{V}{2\pi^2}q^2 dq$$

* sest mäletatavasti ruumala, mida üks foononmood k-ruumis hõivas, avaldus:

$$\Delta q_m^3 = \frac{8\pi^3}{L^3} = \frac{8\pi^3}{V}$$

* Kasutades akustiliste foononite dispersiooni avaldist saame leida foononite **sagedusolekute tiheduse** Debye mudelis:

$$N(\omega)d\omega = N(q)\frac{dq}{d\omega}d\omega = \frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_g^3}d\omega$$

helikiirus

FOONONID

• Kui arvestada, et integraalne olekute tihedus kristallis on võrdne 3N, siis saame leida ka nn. Debye sageduse:

$$3N = \int_0^{\omega_D} 3N(\omega)d\omega \quad \Rightarrow \quad \omega_D^3 = 6\pi^2 v_g^3 \frac{N}{V}$$

* Sel juhul võime kristalli koguenergia avaldise kirjutada kujul:

$$U = \frac{3V(k_B T)^4}{2\pi^2 v_g^3 \hbar^3}\int_0^{x_D}\frac{x^3}{e^x - 1}dx, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

* Kristalli **ERISOOJUSMAHTUVUS** avaldub siis nii:

$$c_v = \frac{1}{V}\frac{\partial U}{\partial T} = 9Nk_B\left[\frac{T}{T_D}\right]^3\int_0^{\omega_D}\frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}dx\ , \quad T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

DEBYE TEMPERATUUR

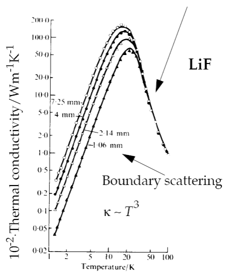
T_D ~100-300K

FOONONID

• Soojusmahtuvuse integraali on üldiselt raske arvutada, kuid madalatel temperatuuridel saame lihtsustatud tulemuseks:

$$c_v \approx \frac{12}{5}\pi^4 Nk_B\left[\frac{T}{T_D}\right]^3, \quad T << T_D$$

* Selline **KUUBILINE** sõltuvus temperatuurist on üsna sageli ka eksperimentides jälgitav.



ELEKTRON-FOONON VASTASMÕJU

Mida meile üldse annab teadmine pooljuhi foononitest?

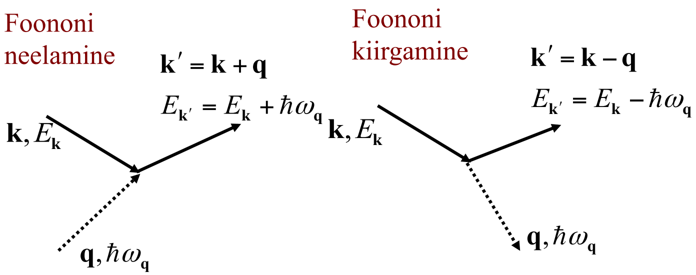
Elektron-foonon vastasmõju avaldub põhiliselt:

- **Elektronide hajumisel (s.t. triivis ja difusioonis)**
- **Optilistes protsessides (s.t. neeldumine, Raman spektroskoopia ja luminestsents)**

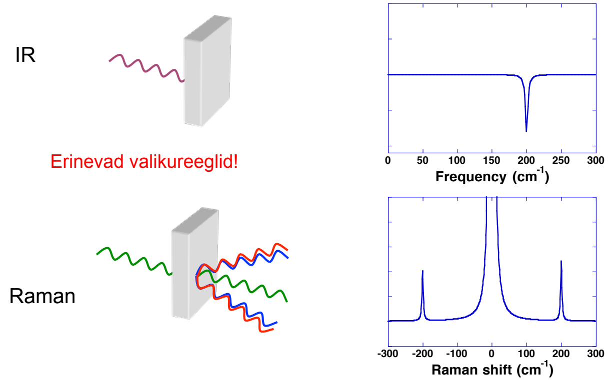
ELEKTRON-FOONON VASTASMÕJU

Elektron-foonon vastasmõjus peavad kehtima:

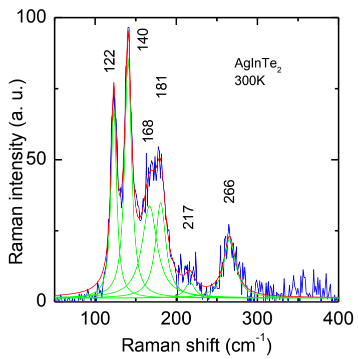
- **energia jäävuse seadus**
- **kvaasiimpulsi jäävuse seadus k-ruumis**



Infrapunane neeldumine ja Raman spektroskoopia

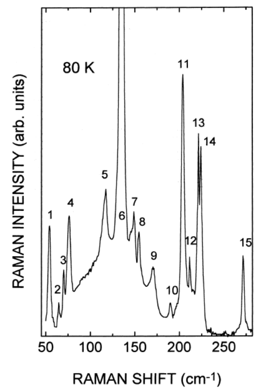


ELEKTRON-FOONON VASTASMÕJU



$AgInTe_2$ kristalli Raman spekter, mõõtis Ilona!

ELEKTRON-FOONON VASTASMÕJU



$CuGaTe_2$ Raman'i spekter
C. Rincon et al. / Journal of Physics and Chemistry of Solids 62 (2001) 847-855

Foononspektrite erinevus annab võimaluse kasutada Raman spektroskoopiat erinevate faaside analüüsiks sarnaselt XRD-le.

Elektron-foonon vastasmõju fotoluminestsentsi puhul käsitleme edaspidi!