



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Physik der kondensierten Materie

Kapitel 5 – Gitterschwingungen

Ulrich Schwarz
Experimentelle Sensorik
Institut für Physik, TU Chemnitz

Sommersemester 2019

Gitterschwingungen: das dynamische Gitter

Inhalt:

- 5.1 Gitterschwingungen, einatomige Basis
- 5.2 Gitterschwingungen, mehratomige Basis
- 5.3 Phasen- und Gruppengeschwindigkeit
- 5.4 Phononenspektroskopie

Siehe Gross, Marx Kapitel 5
Ibach/Lüth (Kap. 2) und Demtröder III (Kap. 11-11.3) **etc.**

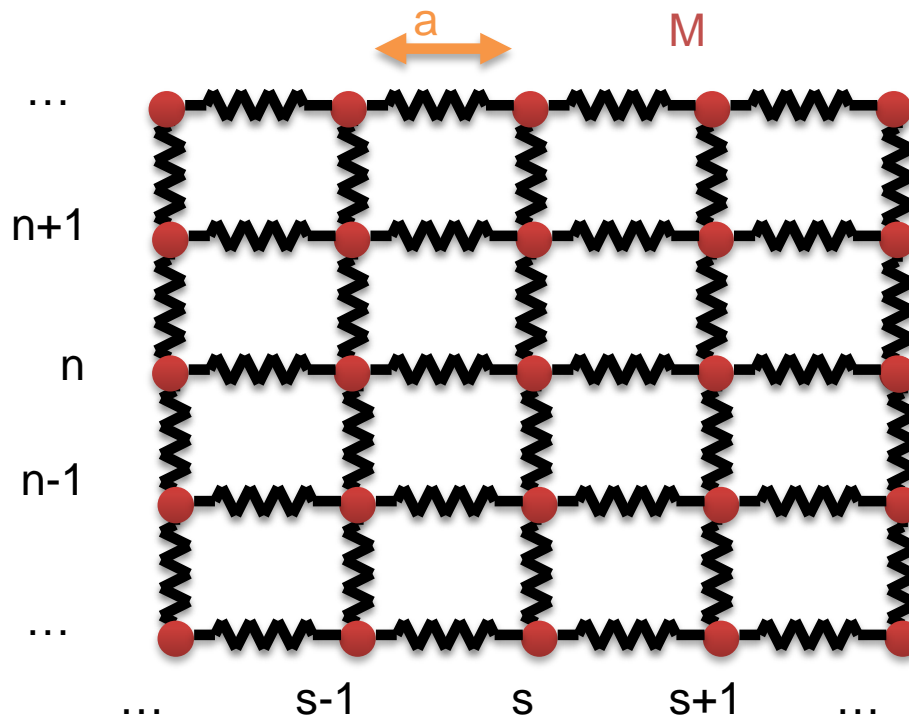
Gitterschwingungen

Die Bewegung der Gitteratome um ihre Ruhelage führt zu wichtigen Festkörpereigenschaften:

- Ausbreitung von (Schall-) Schwingungen
- Energieinhalt der Schwingungen: spezifische Wärmekapazität
- Ausbreitung der Schwingungen: Wärmeleitfähigkeit
- genaue Potentialform (anharmonisch): thermische Ausdehnung
- Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in Metallen (und Supraleitung)
- dielektrische Eigenschaften (optischer und Infrarotbereich) von ionischen Kristallen

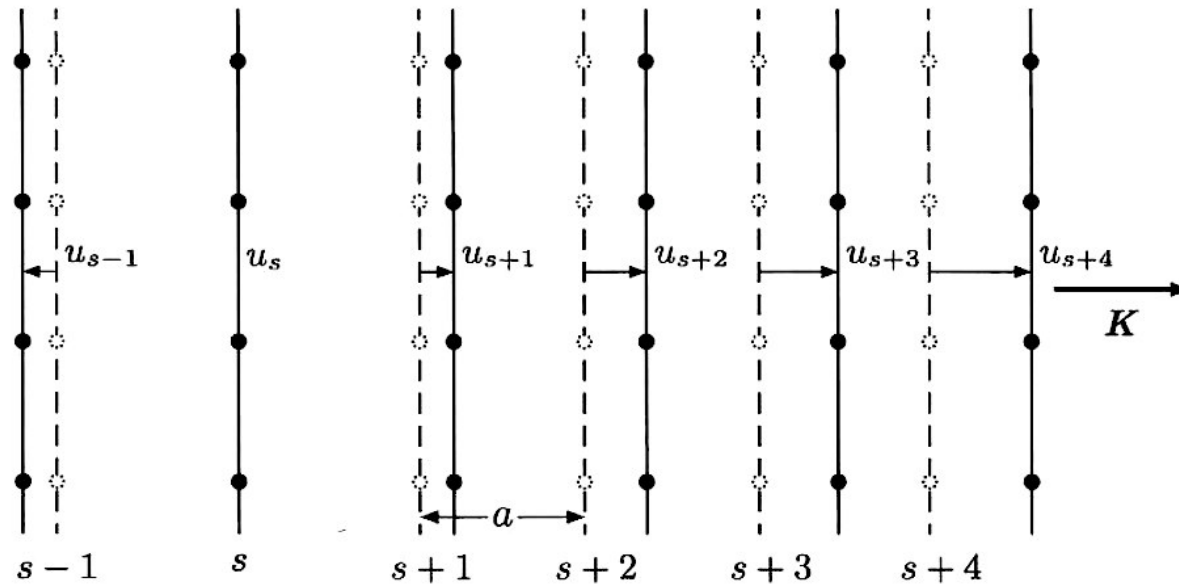
Grundlage

Lokale Auslenkung des Gitters und Rückstellkraft, die durch Bindungspotential $V(r)$ gegeben ist



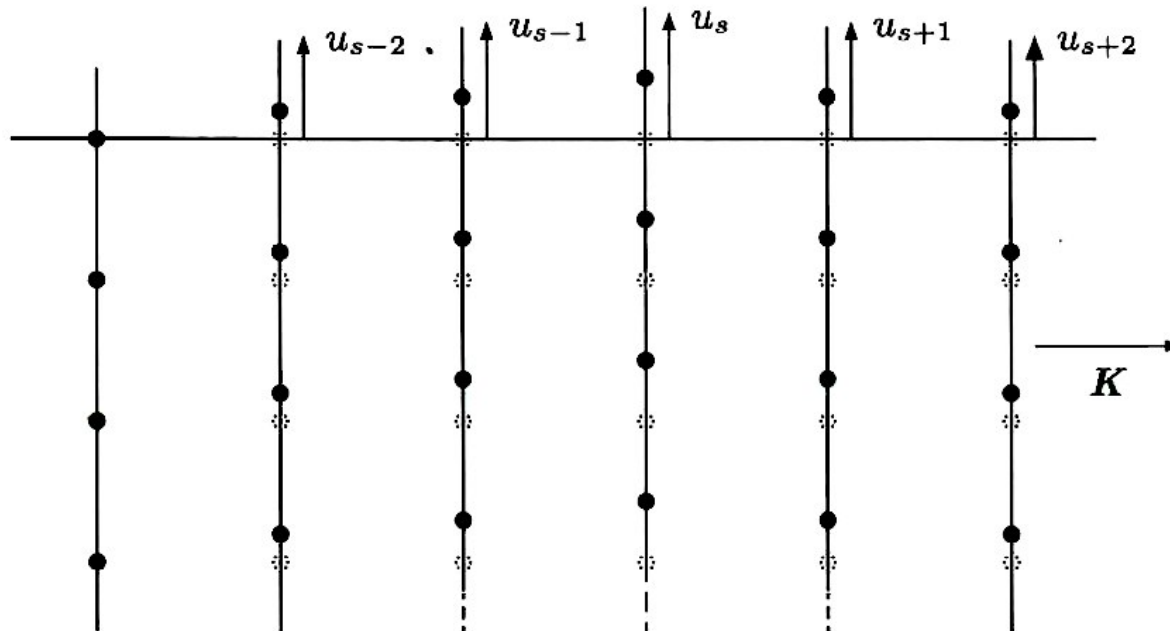
Longitudinalwelle

Lokale Auslenkung des Gitters u_s parallel zur Ausbreitungsrichtung der Welle \vec{k}

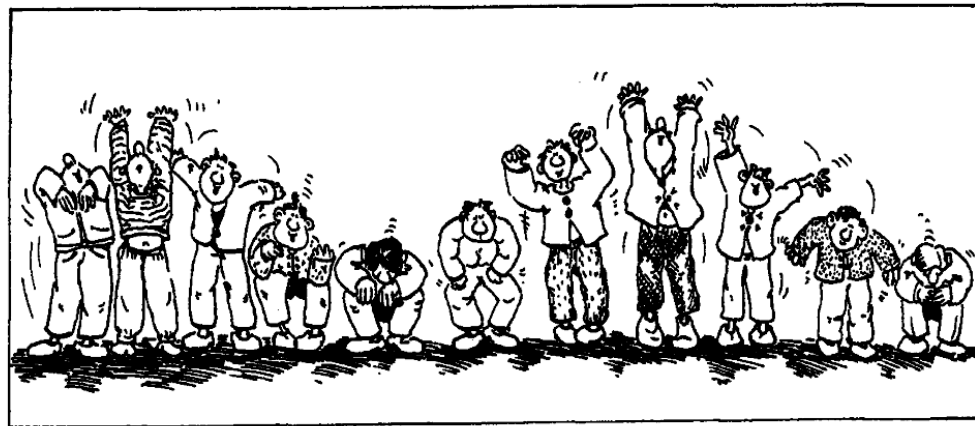
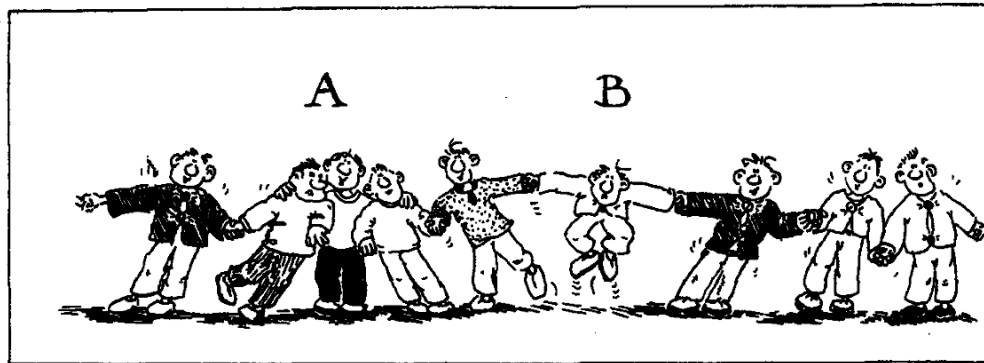


Transversalwelle

Lokale Auslenkung des Gitters u_s senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle \vec{k}

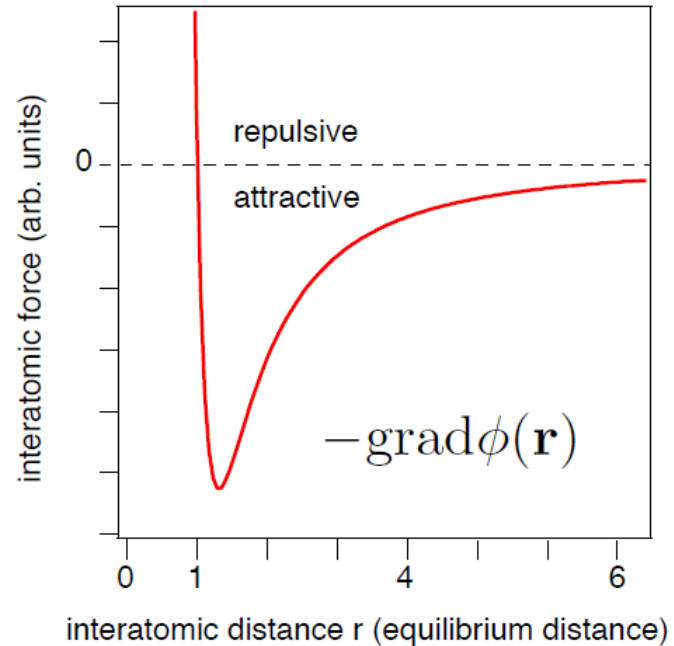
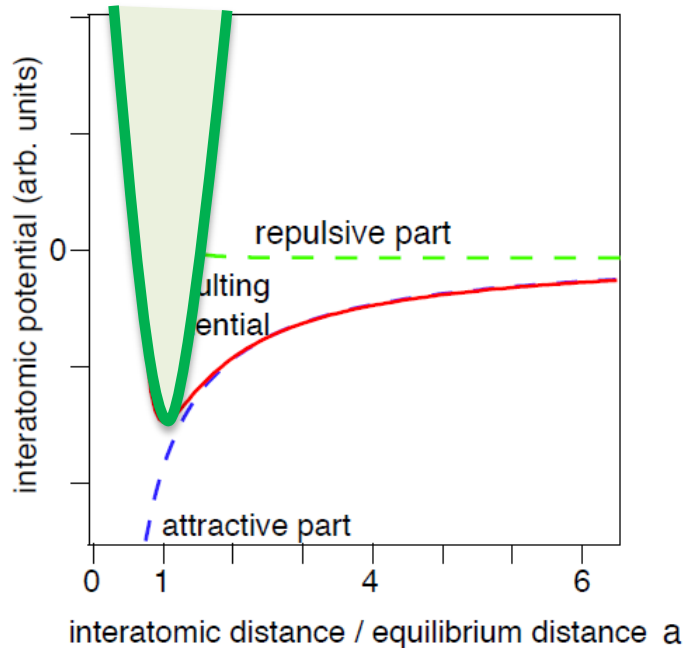


Longitudinal- und Transversalwelle



Reetz, 2003

Harmonische Näherung



Taylorentwicklung des Bindungspotentials:

$$\phi(x) = \phi(a) + \frac{d\phi(a)}{dx}(x-a) + \frac{1}{2} \frac{d^2\phi(a)}{dx^2}(x-a)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3\phi(a)}{dx^3}(x-a)^3 + \dots$$

Energieoffset =0 harmonisches Potential 1. Anharmonischer Term
 Gleichgewichtsposition lineare Kraft

$$F(x-a) \approx -\frac{d^2\phi(a)}{dx^2}(x-a) = -\gamma(x-a)$$

weitere Näherungen

Elektronen können für jede Lage der Atome beliebig schnell den Zustand minimaler Energie annehmen, da

$$\frac{m_e}{m_{\text{Atom}}} < 10^{-4}$$

→ **Adiabatische Näherung** bzw. Born-Oppenheimer Näherung
(s. Atome- und Moleküle: Kap. 12 Molekülphysik)

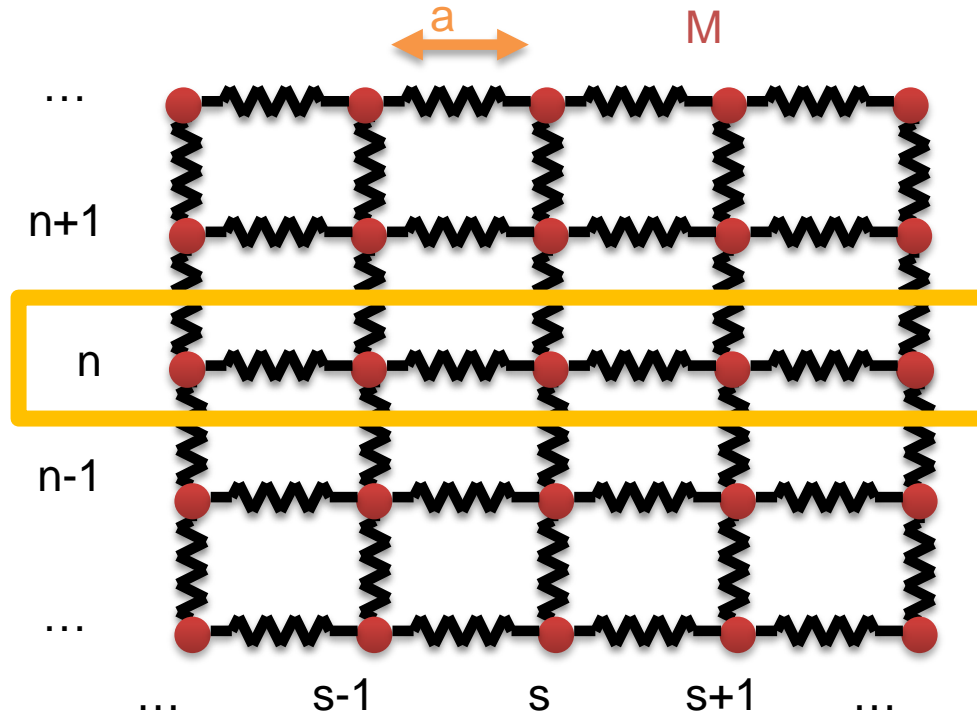
Folge

Die Bewegung von Elektronen und Atomen können entkoppelt werden, dies wird durch getrennte Hamilton-Operatoren bewirkt.

Desweiteren, vorerst nur Berücksichtigung der Wechselwirkung nächster Nachbarn für die Rückstellkraft.

Projektion auf lineare Kette

Gitter

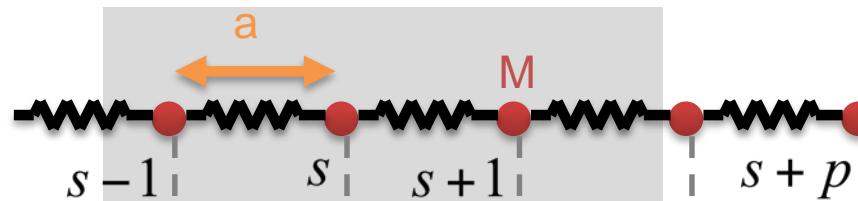


Wellenausbreitung
in Kristallrichtung:



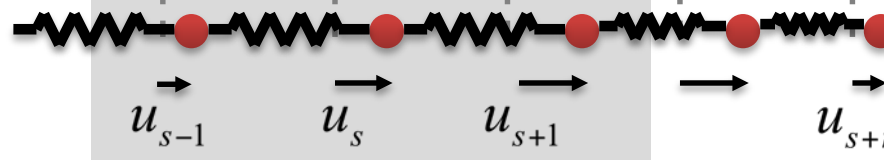
Einatomige Kette

Ruhezustand:

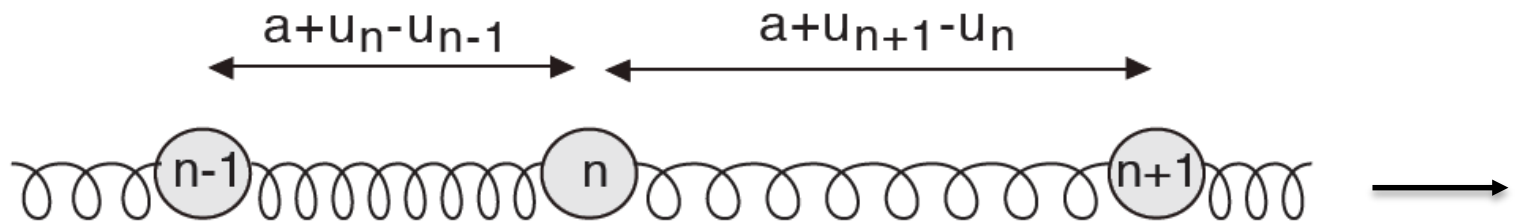


Vereinfachung auf
Nächstenachbarn

Longitudinale Welle:



5.1 Einatomige Kette



Bewegungsgleichung für Nächste-Nachbar-Näherung

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} &= -C(u_n - u_{n-1}) + C(u_{n+1} - u_n) \\ &= C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \end{aligned}$$

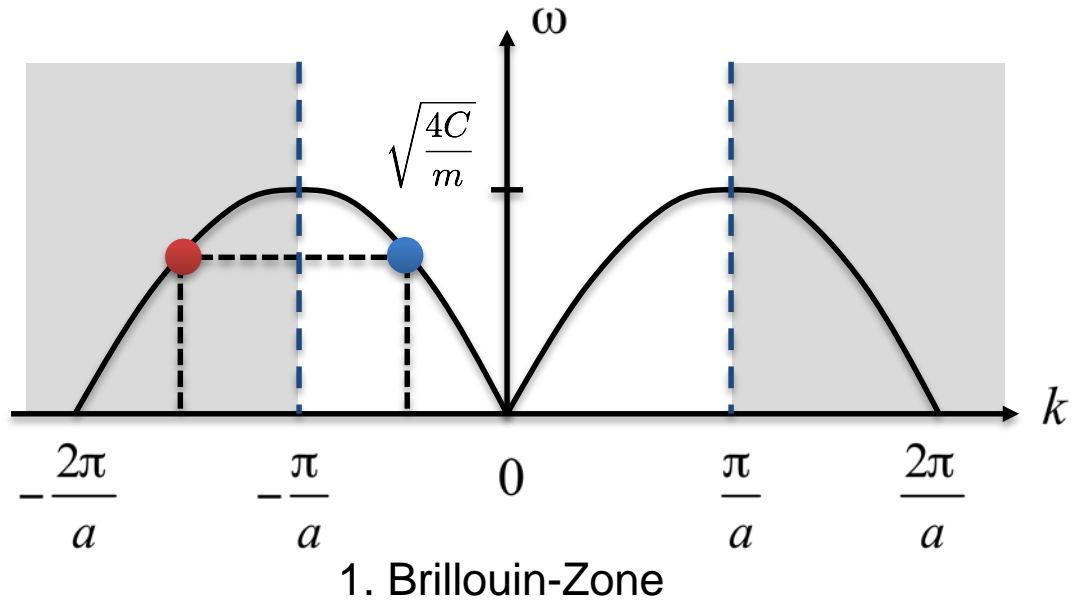
Rückstellkraft mit linearer Federkonstante C

Transversale Auslenkung analog, mit Federkonstante $C' \neq C$

5.1 Dispersionsrelation der einatomigen Kette

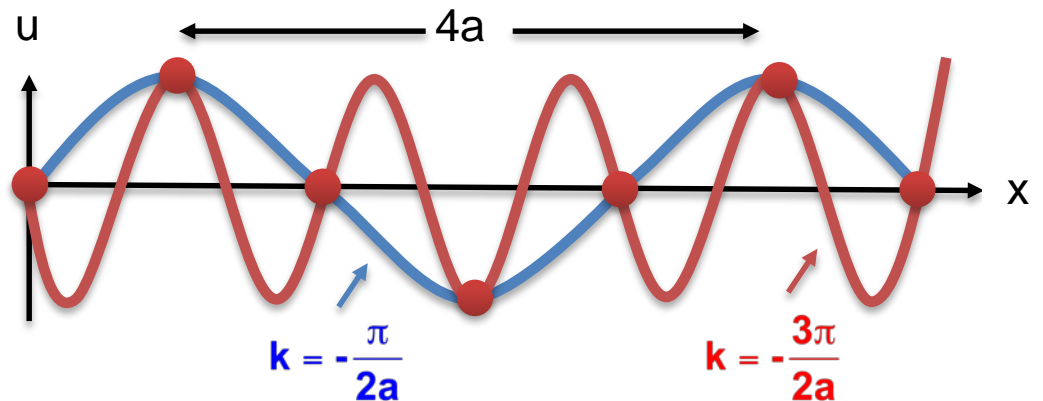
$$\omega^2 = \frac{4C}{m} \sin^2 \left(\frac{1}{2}ka \right)$$

periodisch in k



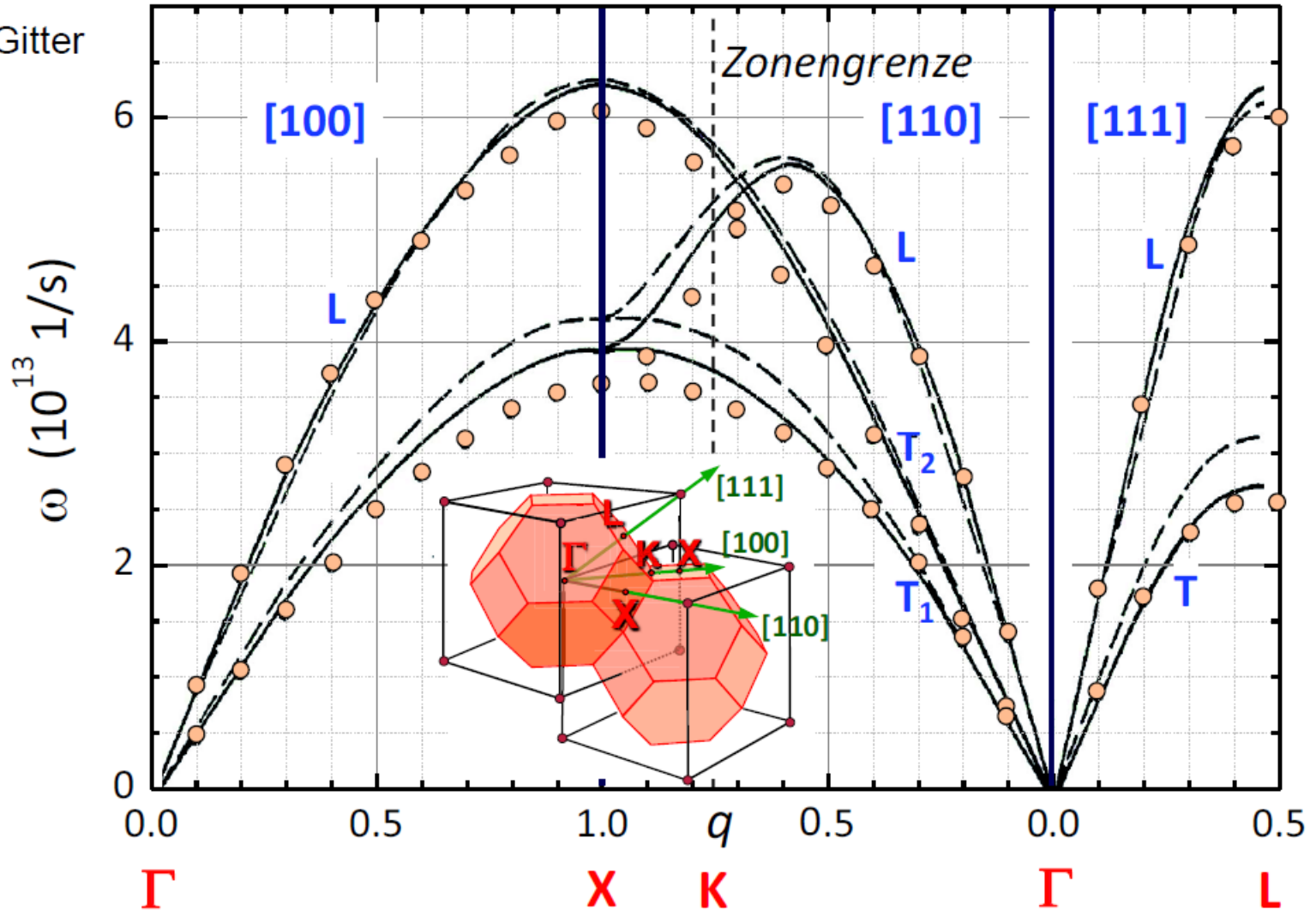
physikalisch sinnvoll ($\lambda \geq 2a$):

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$



5.1 Dispersionsrelationen: Theorie vs. Experiment

Ag ist ein fcc Gitter

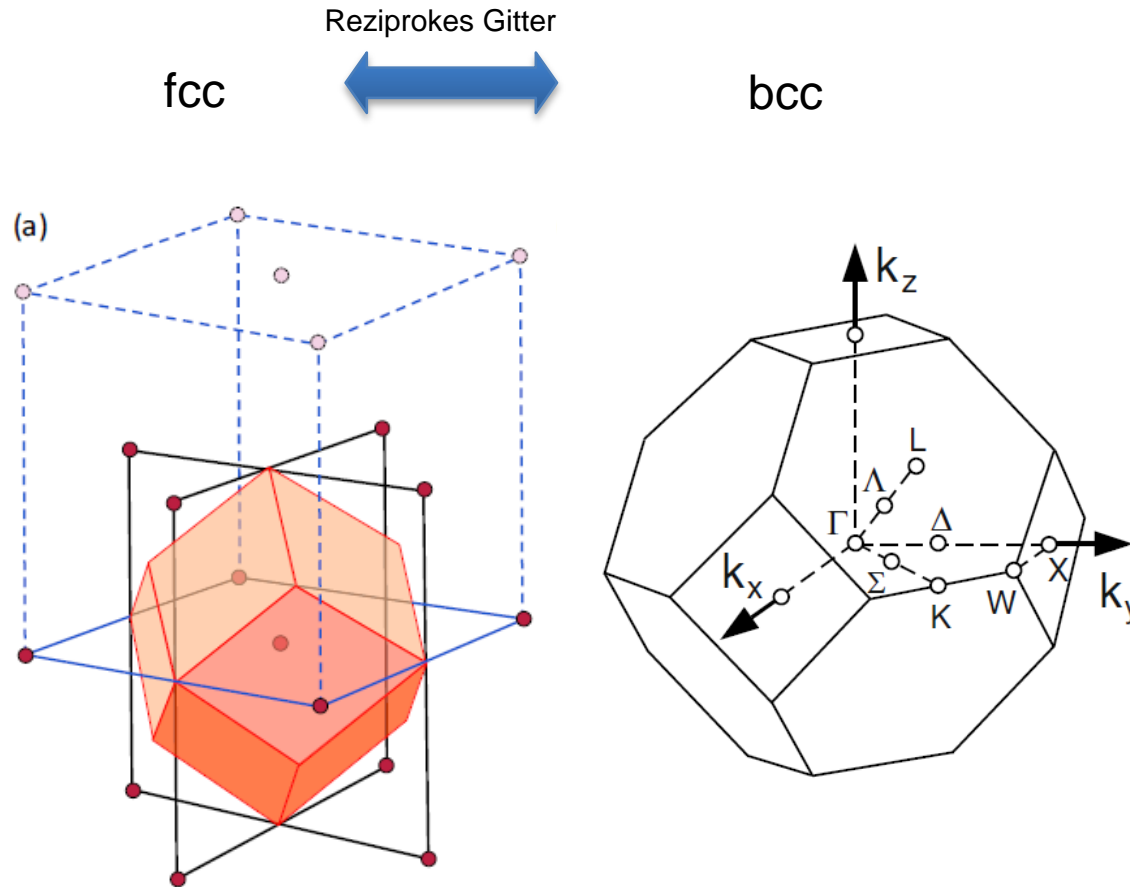


Gross, Marx

Im 3D-Gitter mit einatomiger Basis gibt es 3 Dispersionszweige:
2 (aufeinander \perp) transversale, 1 longitudinalen

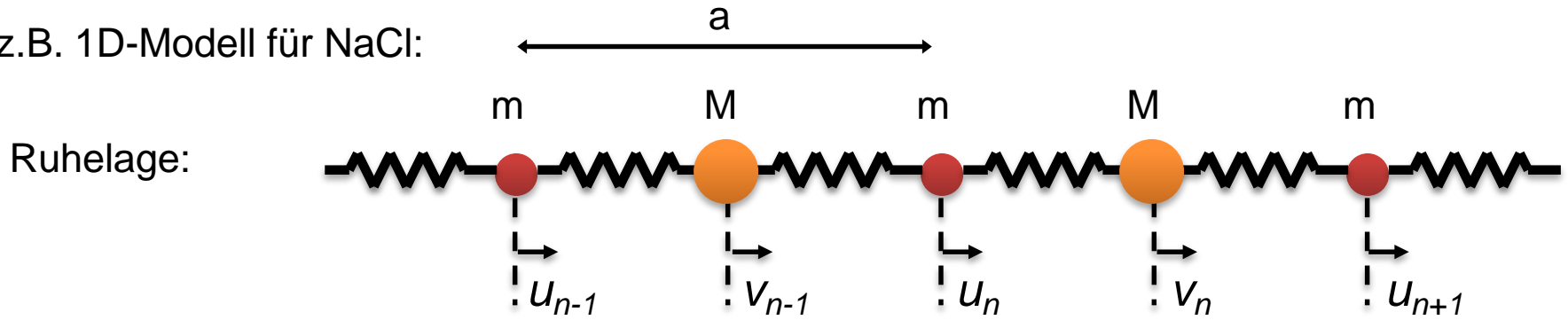
5.1 Dispersionsrelationen: Theorie vs. Experiment

Zur Erinnerung:



5.2 Zweiatomige Kette

z.B. 1D-Modell für NaCl:



Bewegungsgleichung für
Nächste-Nachbar-Näherung:

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = C(v_n - u_n) + C(v_{n-1} - u_n)$$

$$M \frac{\partial^2 v_n}{\partial t^2} = C(u_{n+1} - v_n) + C(u_n - v_n)$$

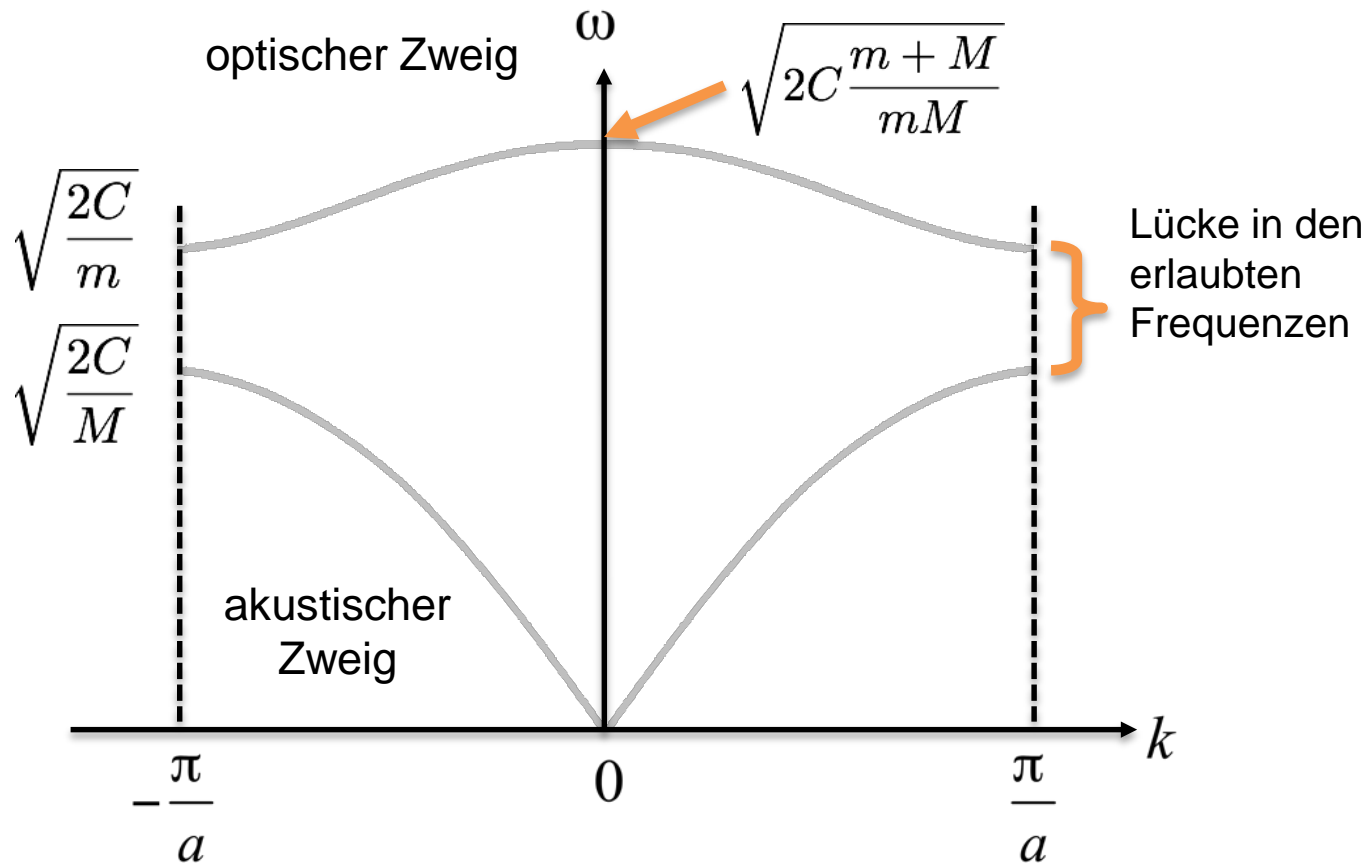
Ansatz:

$$u_n = u_0 e^{-i\omega t} e^{in ka}$$

$$v_n = v_0 e^{-i\omega t} e^{in ka}$$

5.2 Dispersionsrelation für zweiatomige Kette

$$\omega^2 = \frac{C(m+M)}{mM} \pm \sqrt{\left(\frac{C(m+M)}{mM}\right)^2 - \frac{2C^2(1-\cos(ka))}{mM}}$$



5.2 Transversale vs. longitudinale Wellen

LA

longitudinal akustisch



LO

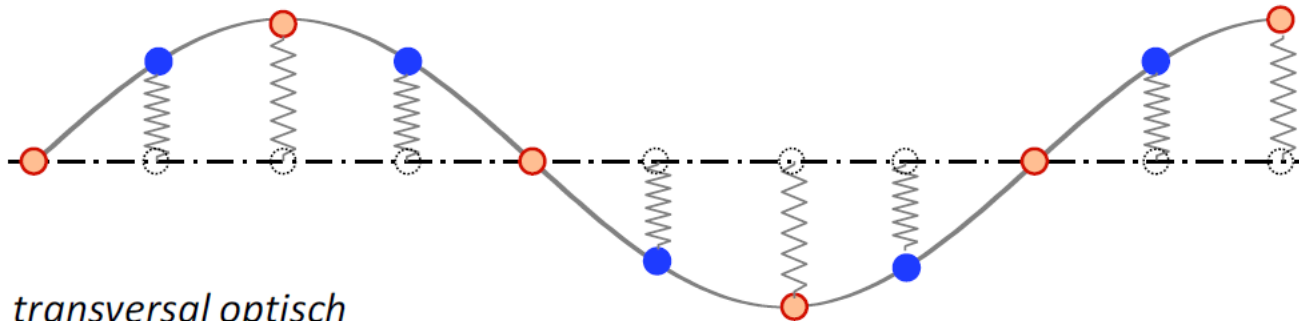
longitudinal optisch



entspricht „üblichen“ Schallwellen

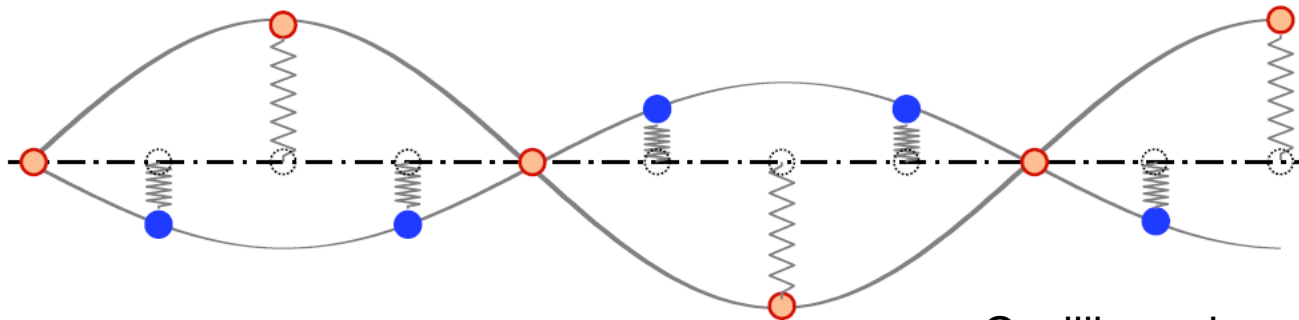
TA

transversal akustisch



TO

transversal optisch



Oszillierendes el. Dipolmoment
→ optische Eigenschaften

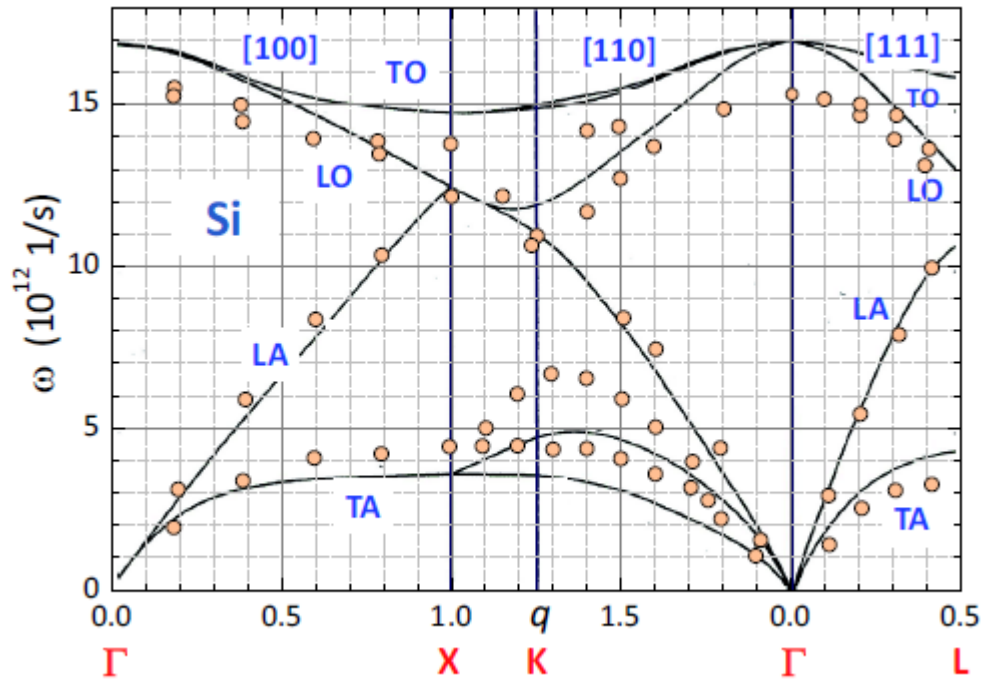
5.2 Dreidimensionales System: Mehratomige Basis

Anzahl Dispersionszweige

Dreidimensionales System mit r Atomen pro Gitterzelle

3 akustische Zweige
 $3r - 3$ optische Zweige.

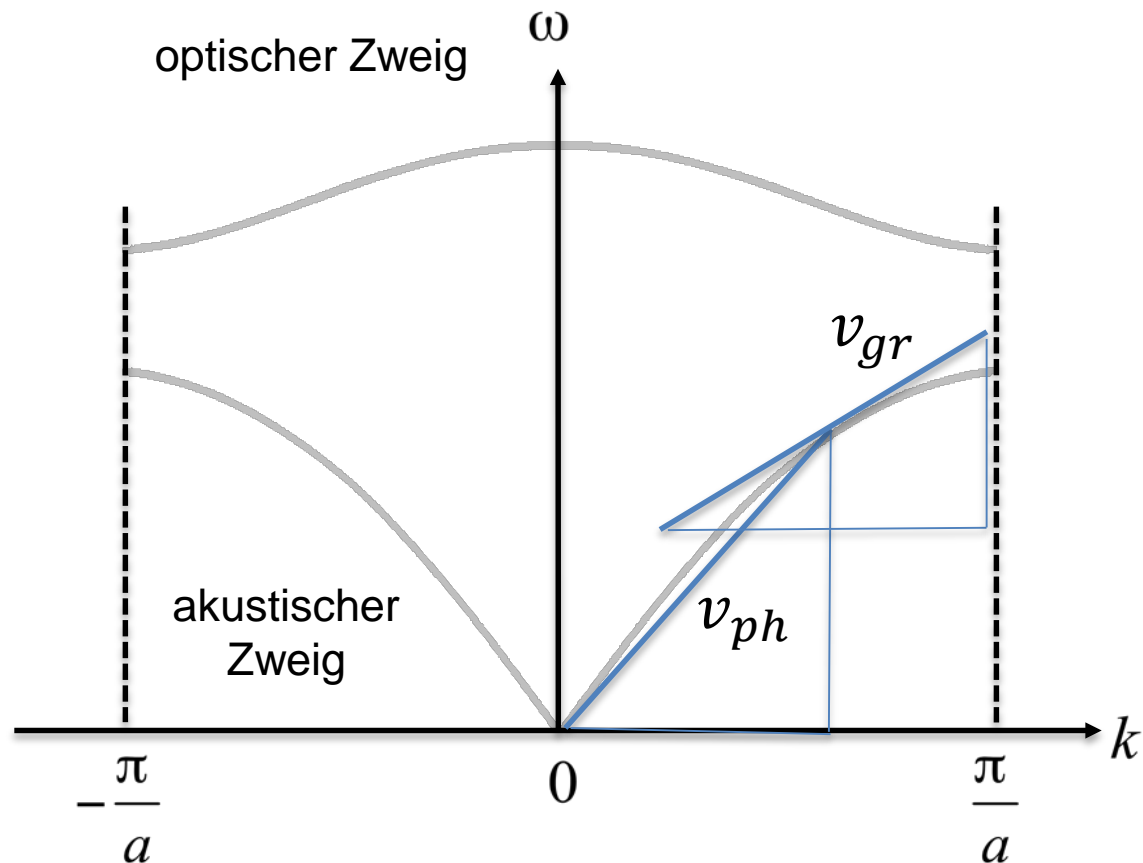
Beispiel: Si besitzt eine Diamantstruktur = fcc mit zweiatomiger Basis ($r=2$)



Phasen- und Gruppengeschwindigkeit

Phasengeschwindigkeit $v_{ph} = \frac{\omega}{k}$

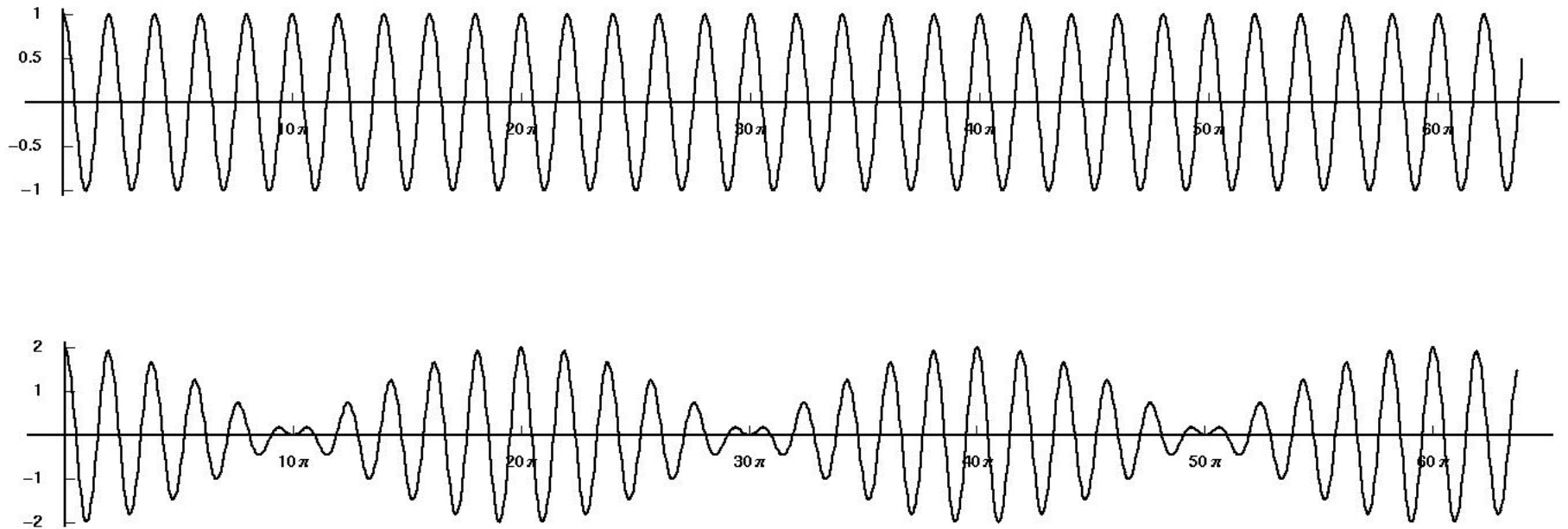
Gruppengeschwindigkeit $v_{gr} = \frac{d\omega}{dk}$



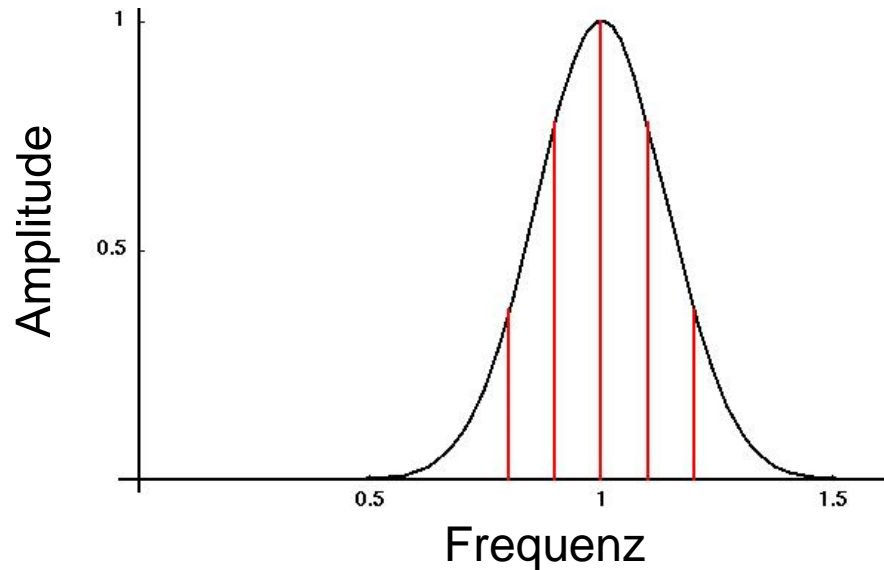
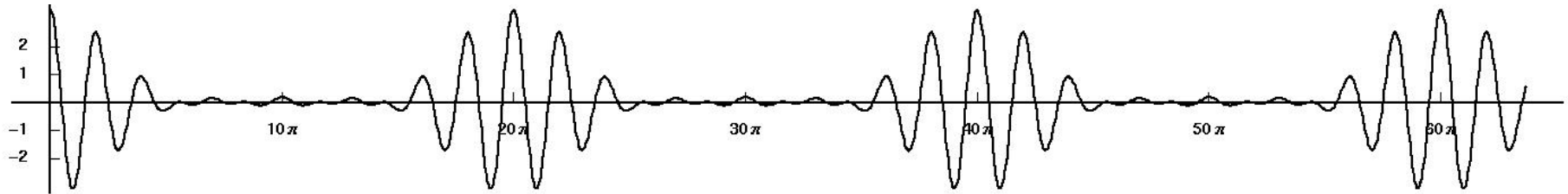
Centipede



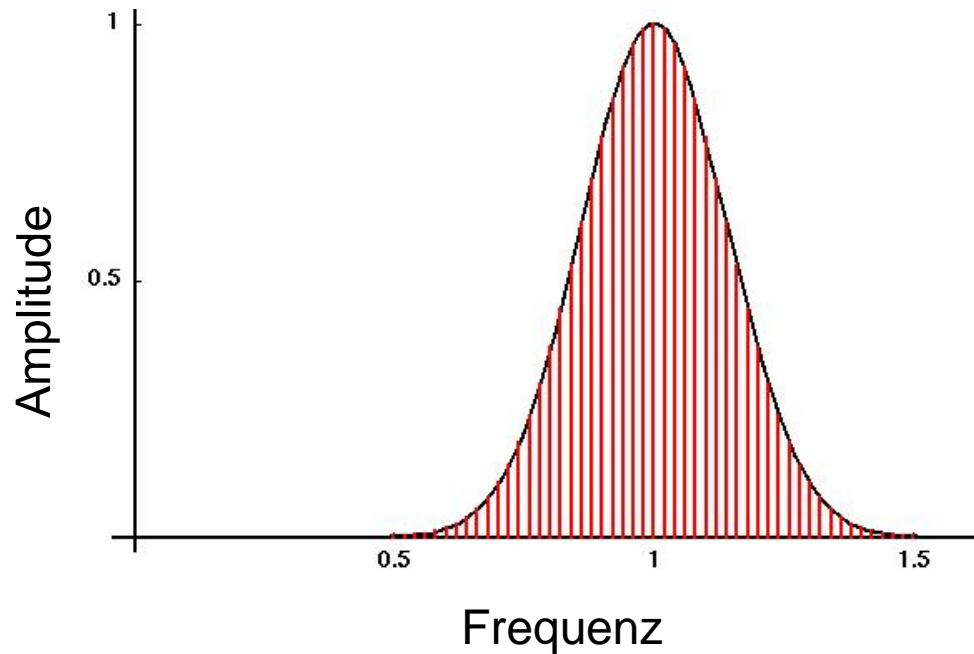
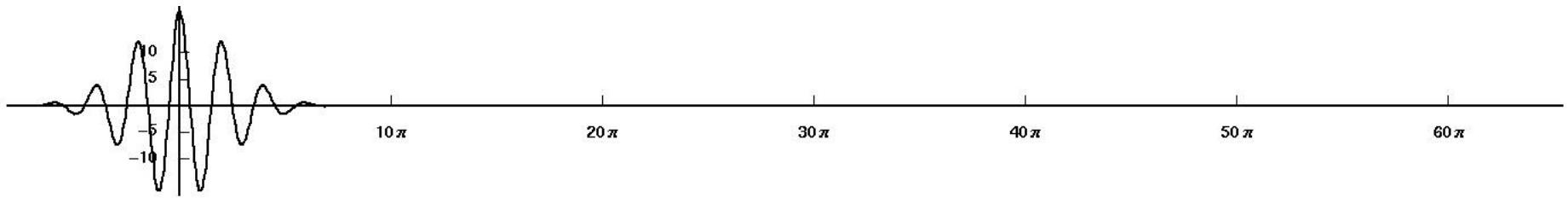
Schwebung – Überlagerung von zwei Wellen



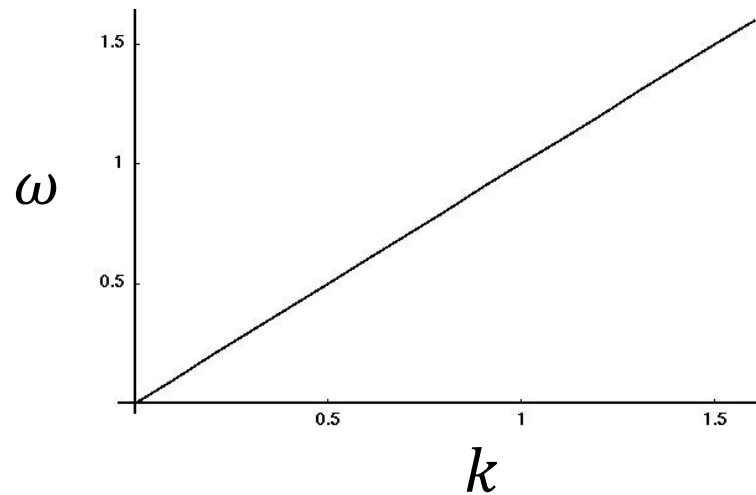
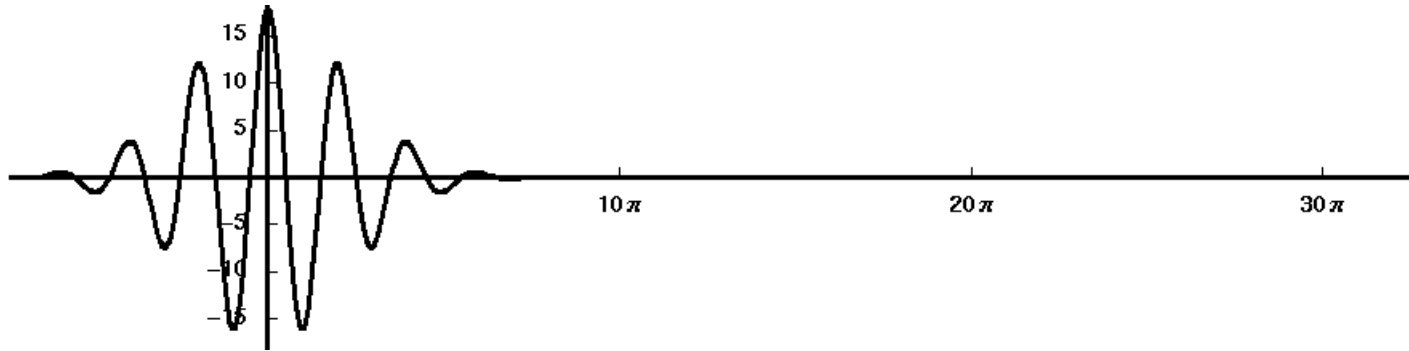
Überlagerung von fünf Wellen – Periodische Pulsfolge



Überlagerung von fünfzig Wellen



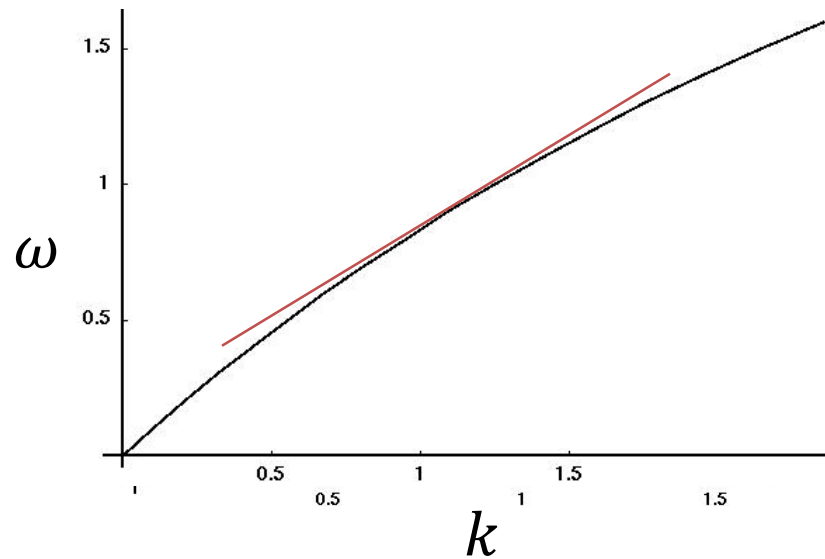
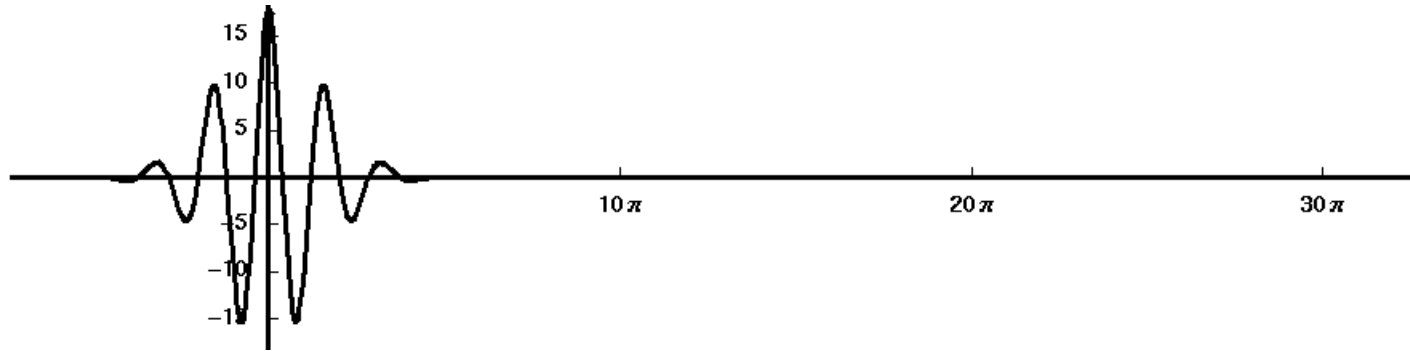
Lineare Dispersion



$$v_{\text{gr}} = v_{\text{ph}}$$

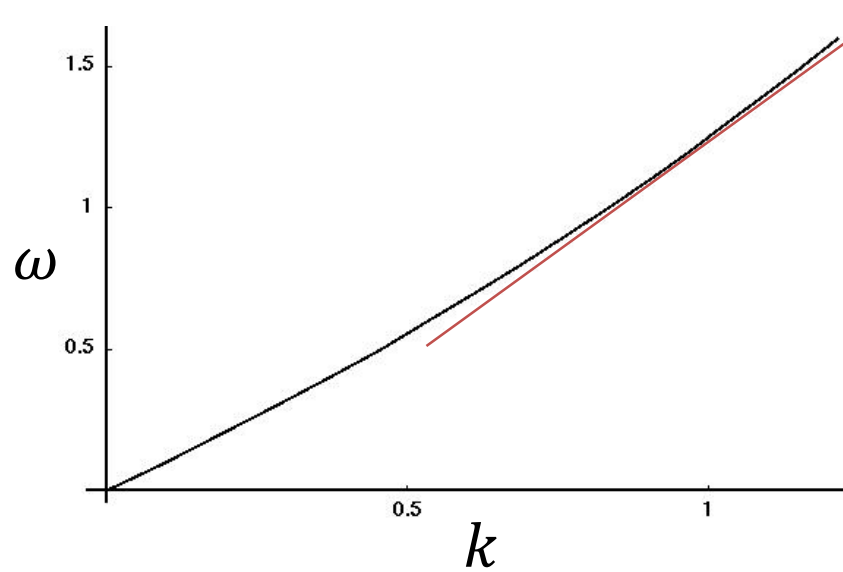
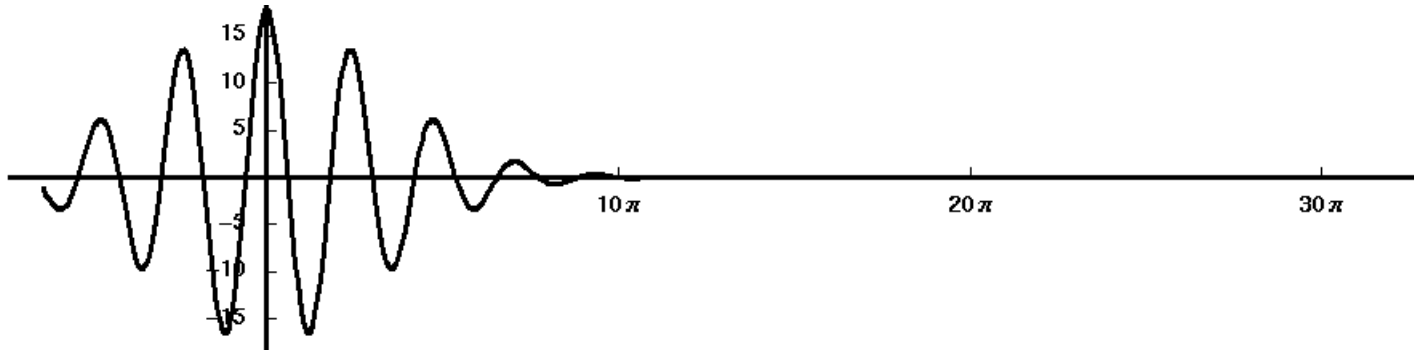
Phasen- und Gruppengeschwindigkeit

Normale Dispersion



$$v_{gr} < v_{ph}$$

Anormale Dispersion

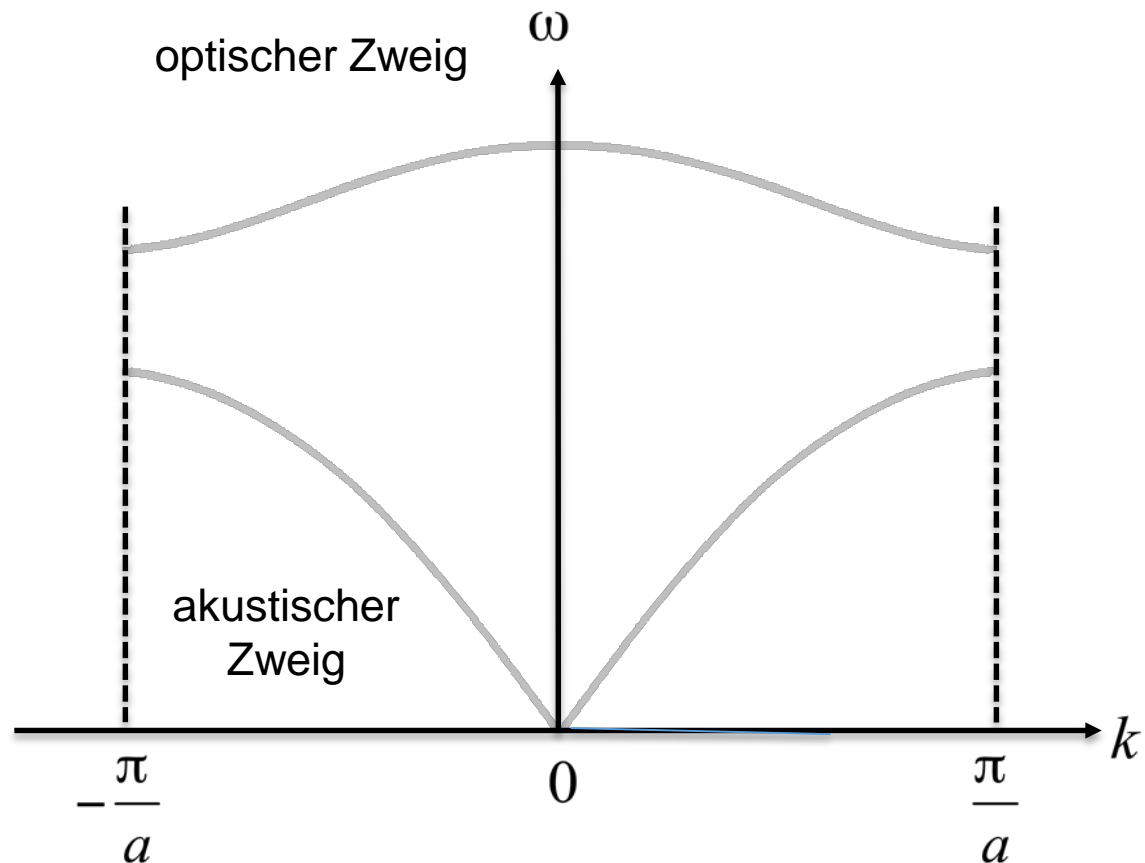


$$v_{gr} > v_{ph}$$

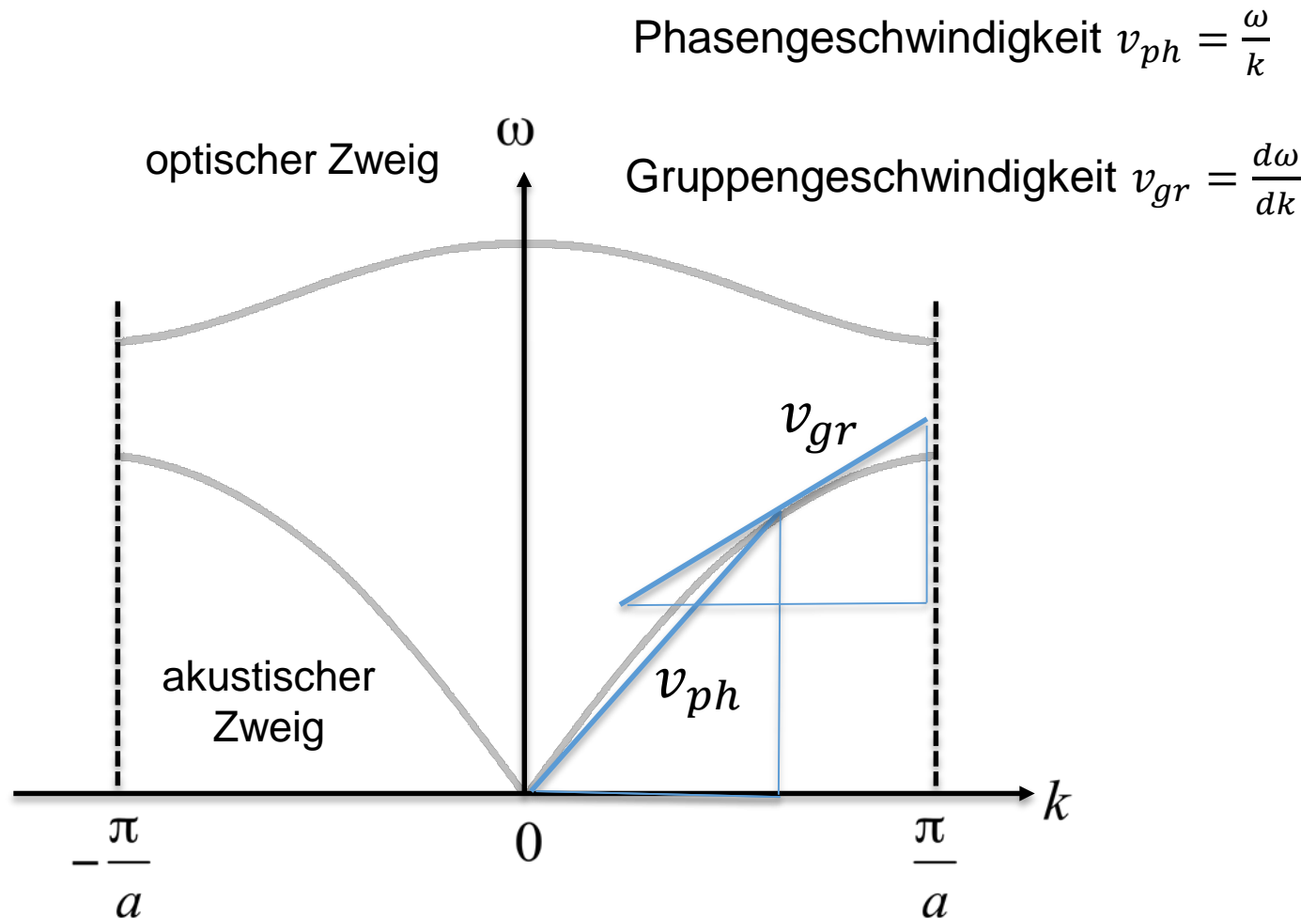
Anormale Dispersion



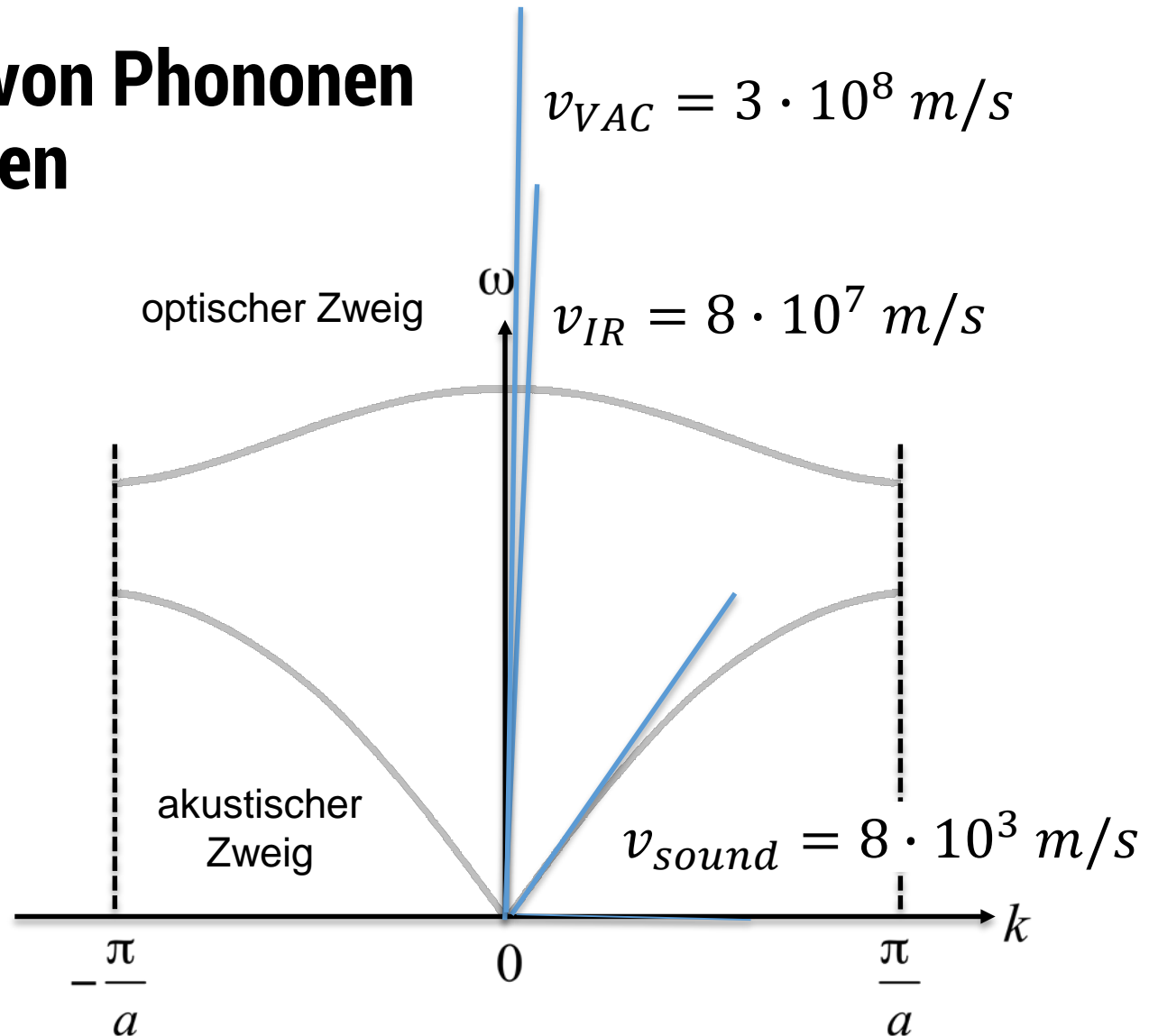
Dispersionsrelation $\omega(k)$ von Phononen



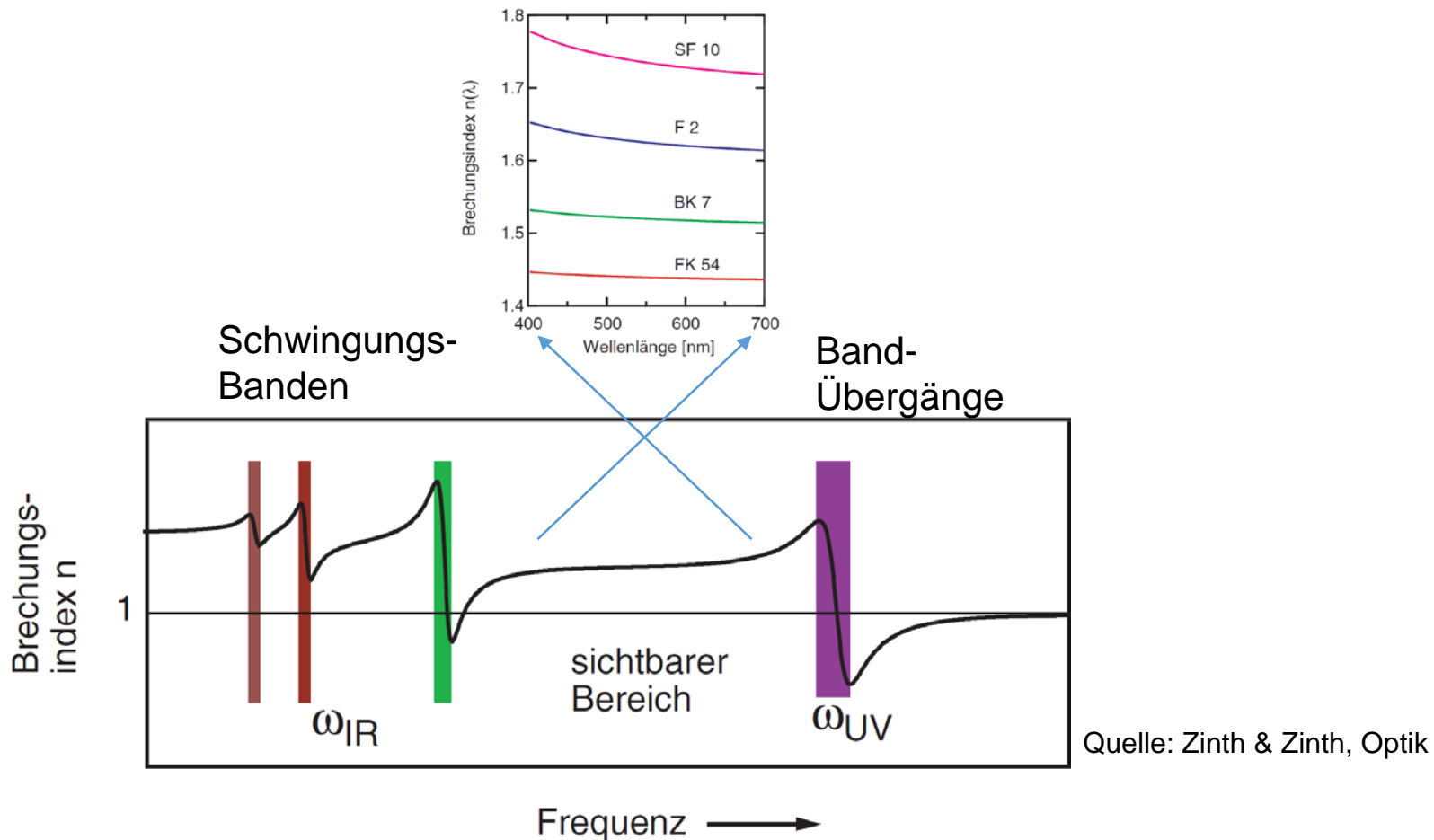
Dispersion von Phononen



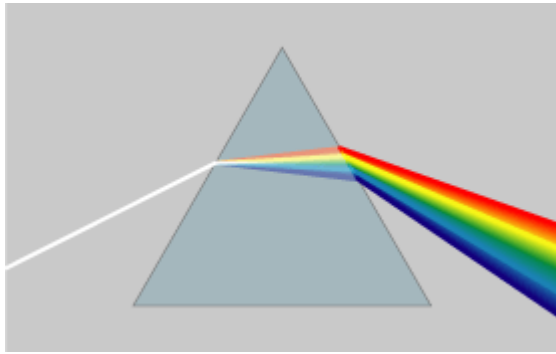
Dispersion von Phononen und Photonen



Dispersion von Licht - Lichtbrechung

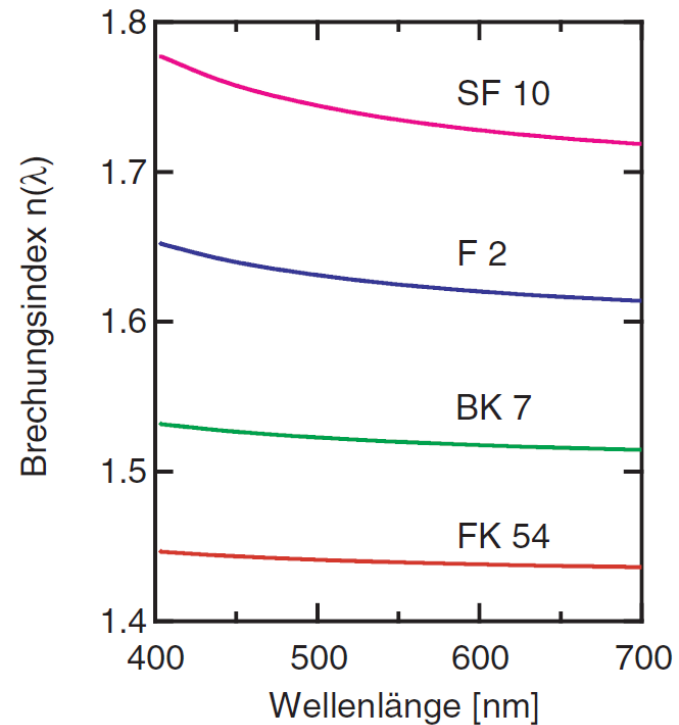


Dispersion von Licht - Lichtbrechung



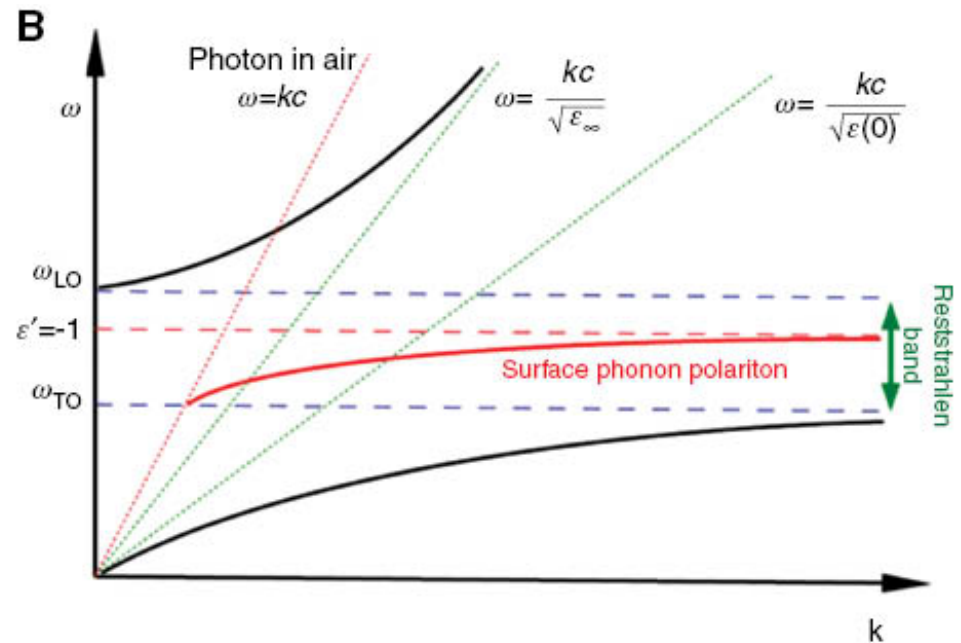
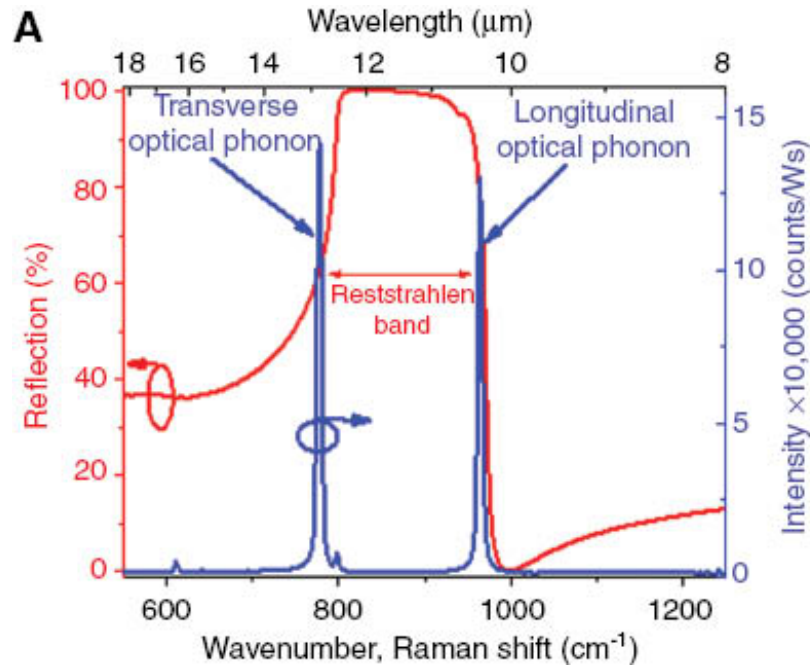
commons.wikimedia.org

Normale Dispersion: $\frac{\partial n}{\partial \lambda} < 0$



Quelle: Zinth & Zinth, Optik

Dispersionsrelation $\omega(k)$ von Licht



Quelle: J.D. Caldwell et al., Nanophotonics (2015)
<https://doi.org/10.1515/nanoph-2014-0003>

Dispersionsrelation

| | | | | |
|-------------|---------------|--|---|--|
| $\omega(k)$ | \Rightarrow | Energie $\hbar\omega$ | } | Energie- und Impulserhaltung, bei Wechselwirkung (z.B. Streuung, Absorption, Emission,...) |
| | \Rightarrow | Impuls $\hbar k$ | | |
| | \Rightarrow | Phasengeschwindigkeit $v_{ph} = \frac{\omega}{k}$ | } | Ausbreitung der quasi-Teilchen |
| | \Rightarrow | Gruppengeschwindigkeit $v_{gr} = \frac{d\omega}{dk}$ | | |
| | \Rightarrow | Zustandsdichte $Z(\omega), Z(k)$ | } | Prominenz z.B. eines Streumechanismus', Wärmekapazität |

Die Dispersionsrelation sagt nichts über die Stärke der Wechselwirkung von quasi-Teilchen, oder über anharmonische Effekte (z.B. thermische Ausdehnung, Wärmetransport)

Gitterschwingung → Phonon

Gitterschwingungen = ebene Welle → als (Quasi-)Teilchen beschreibbar wie Licht!

Phonon = Schwingungsquant (mehr in Kap. 6)

Energie eines Phonons: $E_{phonon} = \hbar \omega_{phonon}$

$$u_n = u_0 e^{-i\omega t} e^{inka} = u_0 e^{-i\omega t} e^{ikz}$$

Energie eines Photons: $E_{photon} = \hbar \omega_{photon}$

$$E(z, t) = E_0 e^{-i\omega t} e^{ikz}$$

Energie einer Schwingungsmode \Leftrightarrow Besetzungszahl n des quantenmechanischen harmonischen Oszillators

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

Gitterschwingung → Phonon

Gitterschwingungen = ebene Welle → als (Quasi-)Teilchen beschreibbar wie Licht!

Phonon = Schwingungsquant (mehr in Kap. 6)

Impuls eines Phonons: $\vec{p}_{phonon} = \hbar \vec{k}_{phonon}$

$$u_n = u_0 e^{-i\omega t} e^{inka} = u_0 e^{-i\omega t} e^{ikz}$$

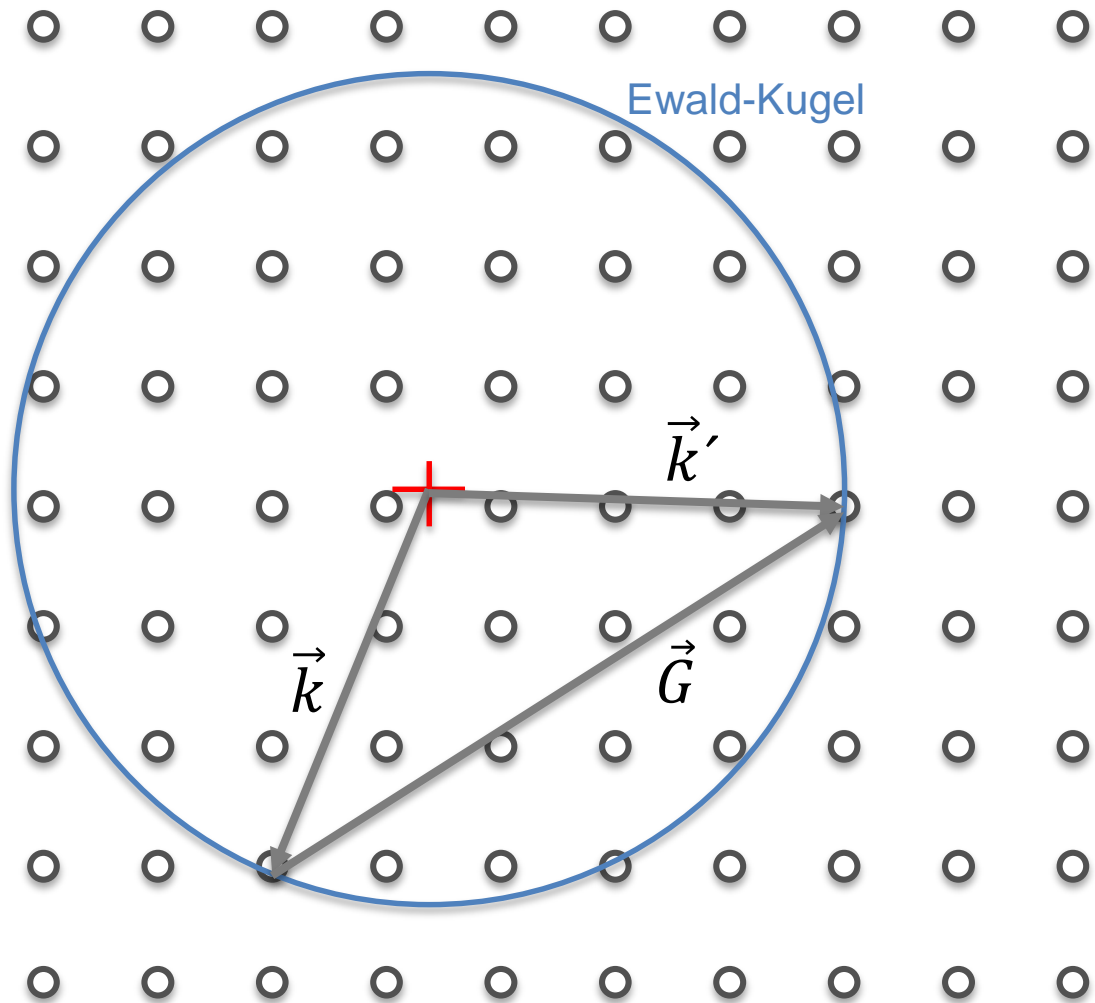
Impuls eines Photons: $\vec{p}_{photon} = \hbar \vec{k}_{photon}$

$$E(z, t) = E_0 e^{-i\omega t} e^{ikz}$$

Erhaltungsgröße Quasi-Impuls \Leftrightarrow Wechselwirkung in Phase in räumlicher Dimension

Erhaltungsgröße Energie \Leftrightarrow Wechselwirkung in Phase in zeitlicher Dimension

Elastische Streuung



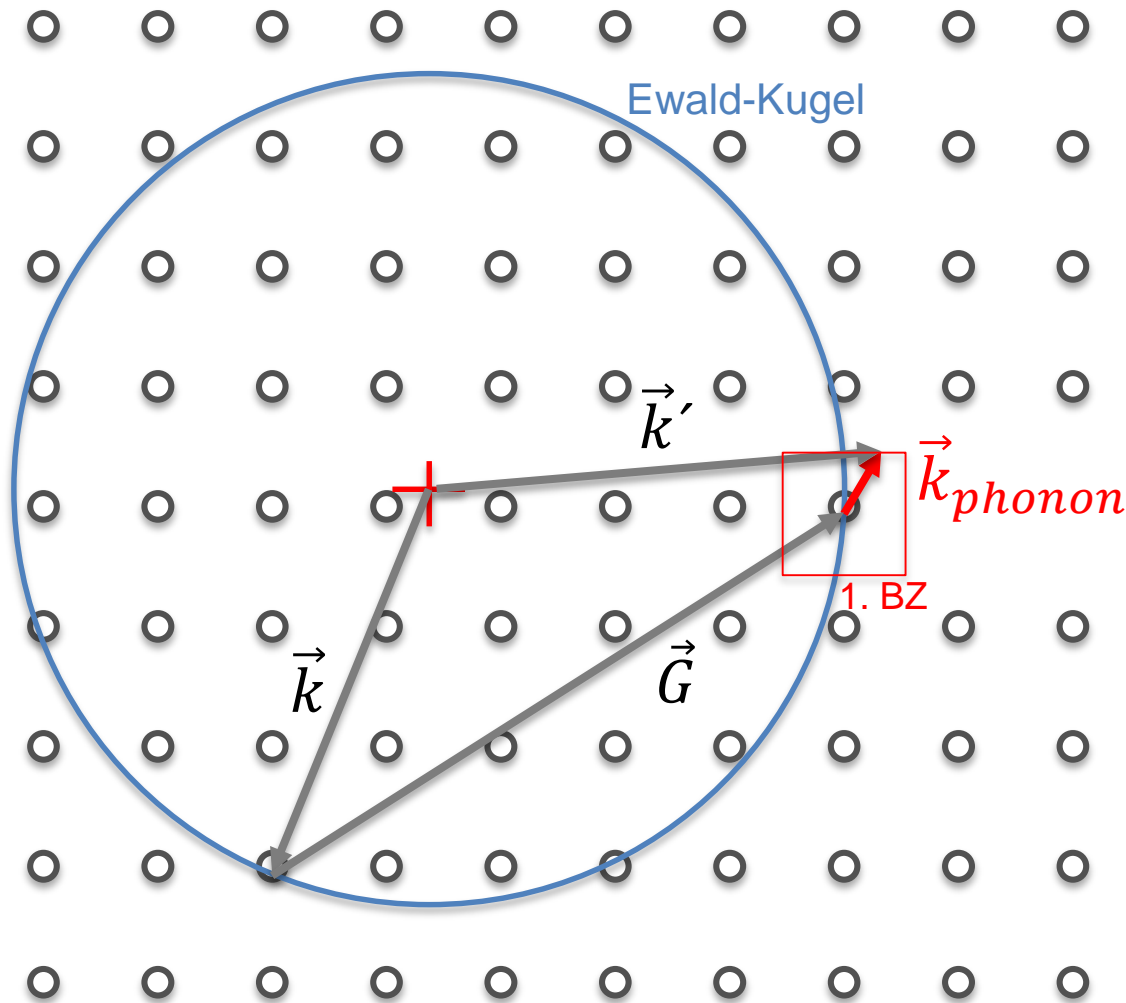
Elastische Streuung,
von Laue Bedingung

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'|$$

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$$

Energieerhaltung
und
Impulserhaltung unter
Einbeziehung eines
reziproken Gittervektors

Inelastische Streuung



Energieerhaltung
und
Impulserhaltung unter
Einbeziehung eines
reziproken Gittervektors
und eines Phonons

$$\vec{k}' - \vec{k} = \pm \vec{k}_{phonon} + \vec{G}$$

$$E_{k'} - E_k = \pm \hbar \omega_{phonon}$$

Weitere übliche Schreibweise:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \pm \vec{q} + \vec{G}$$

5.3 Phononenspektrum von Diamant

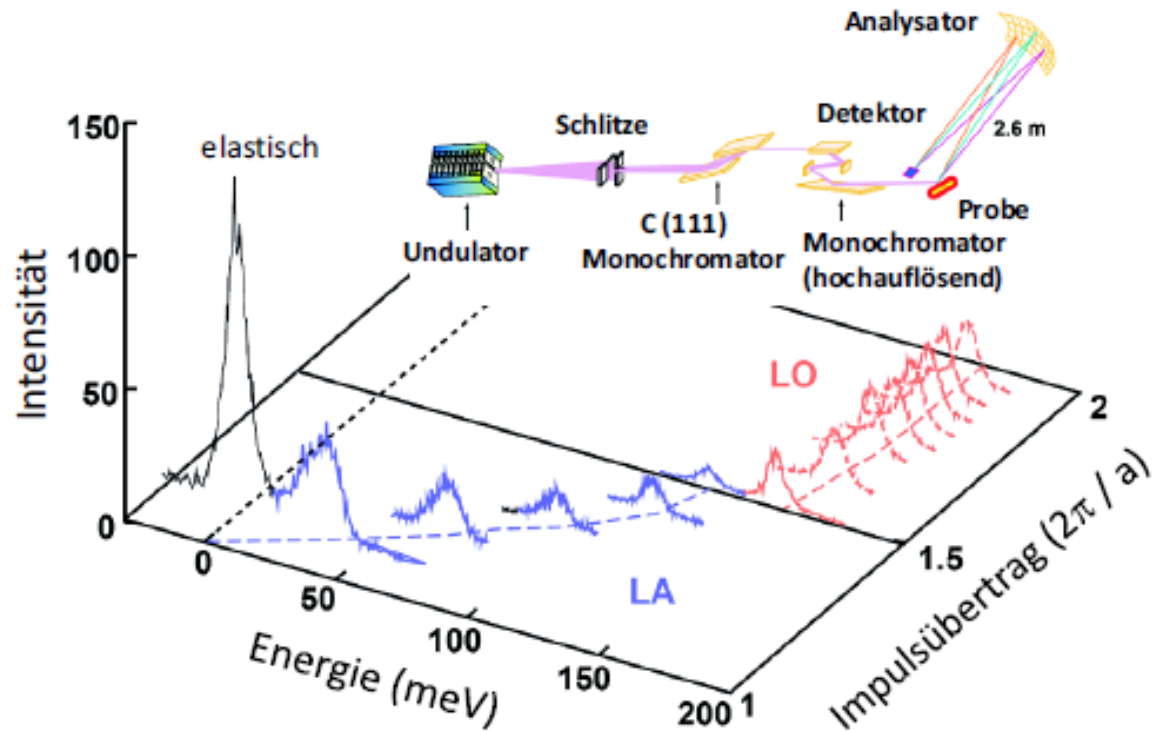
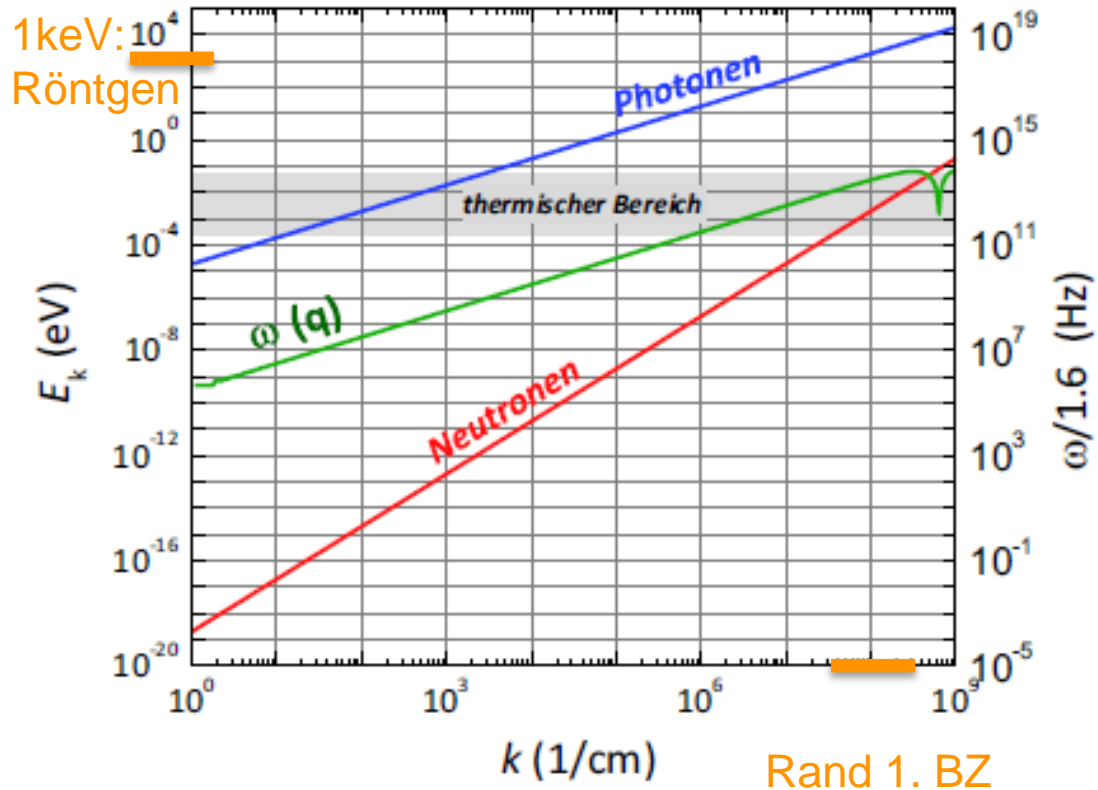


Abb. 5.20: Phononenspektren von Diamant aufgenommen mit inelastischer Röntgenstreuung für unterschiedliche Impulsüberträge entlang der $\Gamma - L$ -Richtung. Die Energieauflösung des Analysators betrug etwa 7.5 meV bei einer Röntgenenergie von 14 keV (Daten: Argonne National Laboratory).

5.3 Phononenspektroskopie



$$\vec{k}' - \vec{k} = \pm \vec{k}_{phonon} + \vec{G}$$

$$E_{k'} - E_k = \pm \hbar \omega_{phonon}$$

Abb. 5.19: $E(k)$ -Beziehung für Neutronen und Photonen. Der Bereich thermischer Energien ist grau hinterlegt. Die rechte Skala zeigt die zur Energie äquivalente Frequenz. Eingezeichnet ist auch der akustische Zweig einer Phononendispersionsrelation für ein Material mit einer Schallgeschwindigkeit von etwa 5000 m/s und einer Gitterkonstante von 1 Å. Der Rand der 1. Brillouin-Zone liegt typischerweise bei einer Wellenzahl im Bereich zwischen 10^8 und 10^9 cm^{-1} .

Röntgenstreuung:

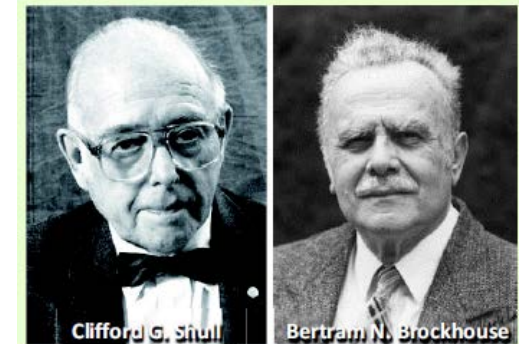
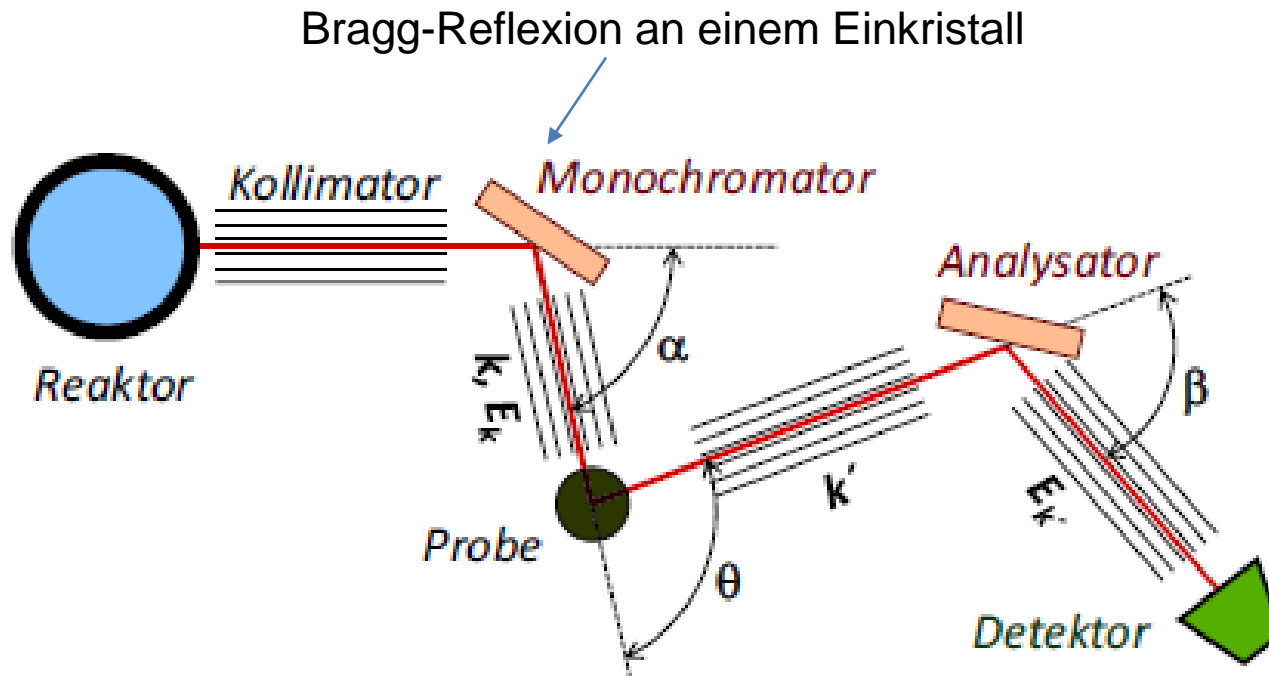
Um die typischen Phononenenergien im meV-Bereich auflösen zu können, müssen relative Energieänderungen der Lichtquanten im Bereich von $\Delta E/E \approx 10^{-6}$ aufgelöst werden.

Der Nachweis solch kleiner relativer Energieänderungen ist experimentell schwierig.

5.3 Inelastische Neutronenstreuung

Dreiachsenspektrometer

Bertram N. Brockhouse und Clifford G. Shull im Jahr 1994 den Nobelpreis für Physik

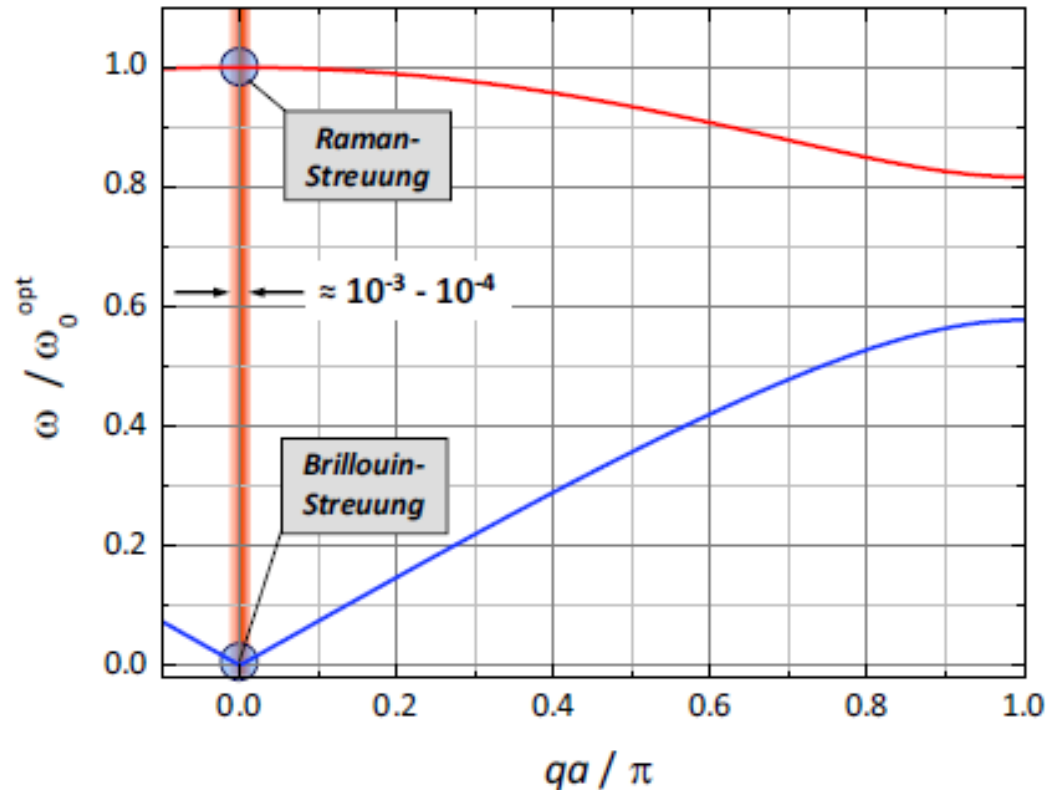


Der Nachteil der Methode ist, dass aufgrund des für die Messung notwendigen Monochromators nur ein kleiner Bruchteil des Spektrums der aus dem Reaktor kommenden Neutronen genutzt werden kann.

Ausweg: gepulste Neutronenquelle - Energieselektion durch Laufzeit der Neutronen

5.3 Inelastische Lichtstreuung

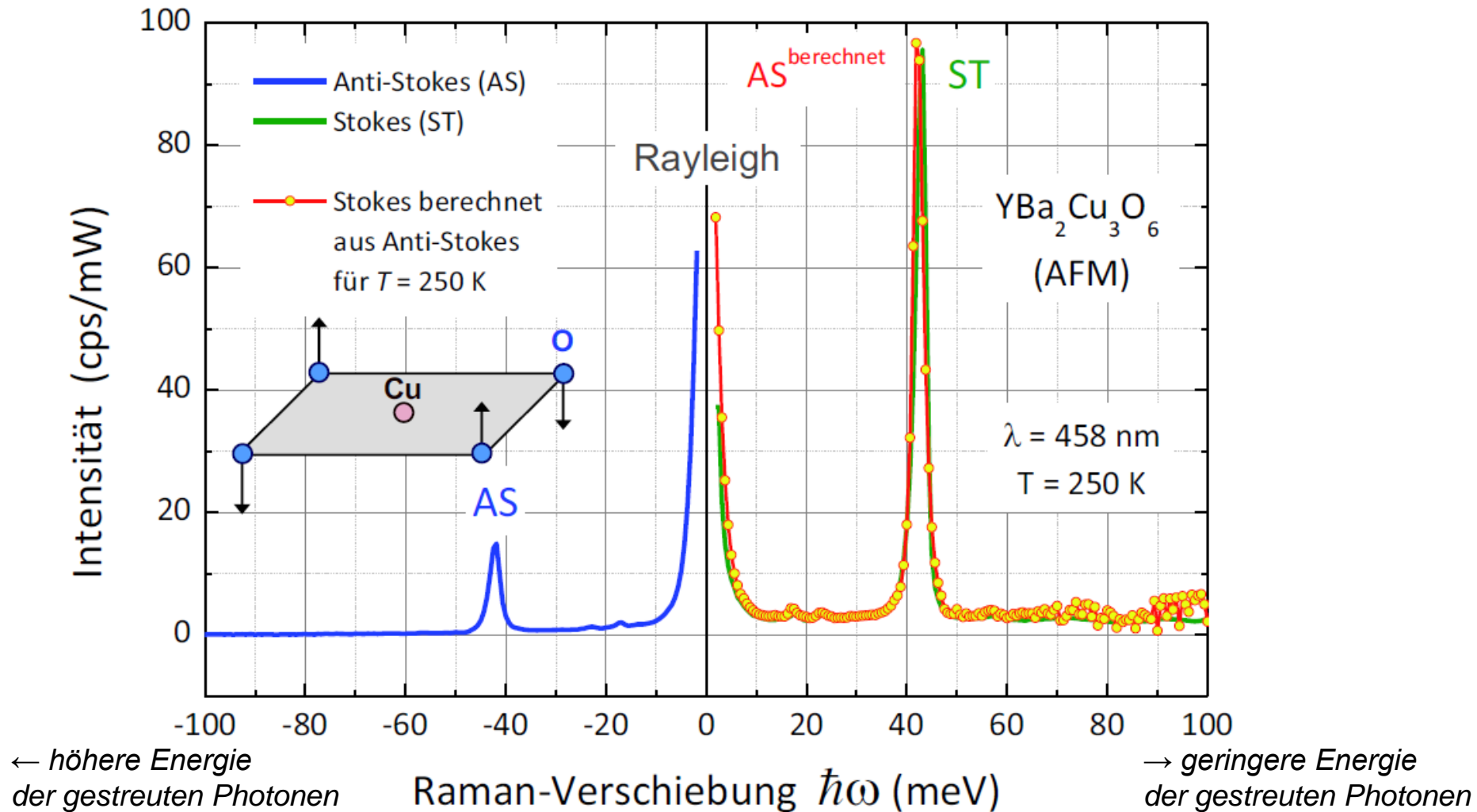
mit sichtbarem oder infrarotem Licht



$$q = k_{\text{phonon}}$$

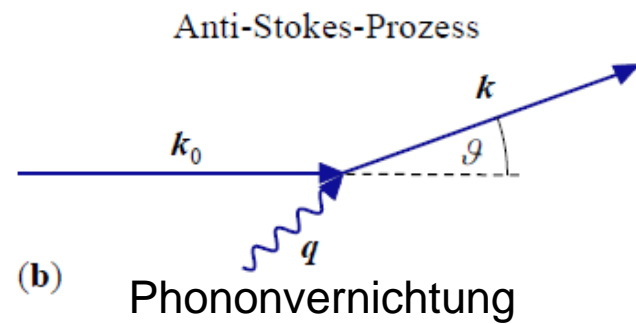
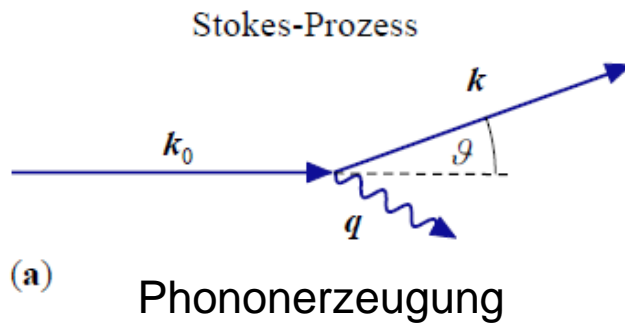
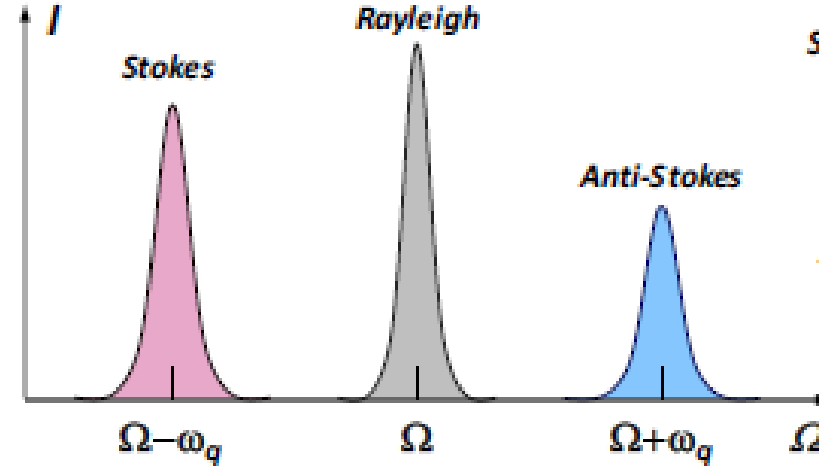
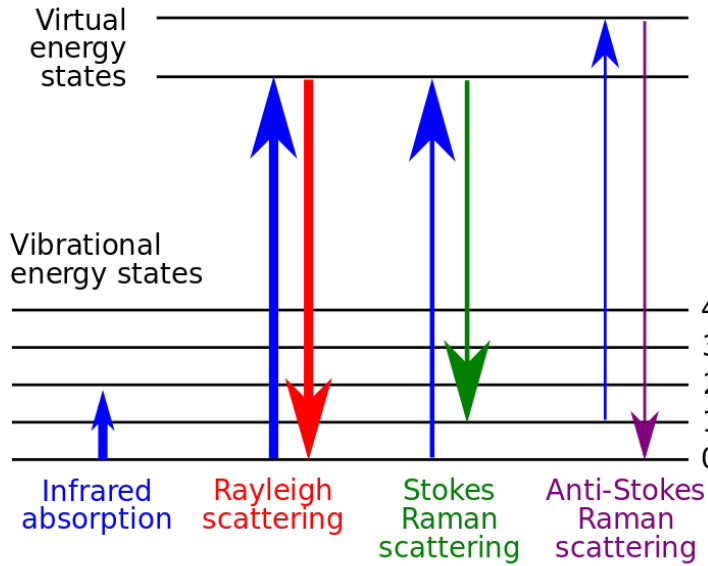
- **Raman-Streuung:**²⁰
Inelastische Lichtstreuung an optischen Phononen. Da die optischen Phononen für $q \approx 0$ hohe Frequenzen haben, ist bei der Raman-Streuung die erforderliche Energieauflösung moderat.
- **Brillouin-Streuung:**²¹
Inelastische Lichtstreuung an akustischen Phononen. Da die akustischen Phononen für $q \approx 0$ sehr kleine Frequenzen haben, ist hier eine hohe Energieauflösung erforderlich.

Ramanspektroskopie



Unterschiedliche Intensitäten von Stokes und Anti-Stokes-Linie abhängig von der Kristalltemperatur wg. Besetzungsstatistik: $I_{AS}/I_S \propto \exp(-\hbar\omega_{\text{Phonon}}/k_B T)$ (Boltzmann)

5.3 Ramanstreuung



5.3 Raman Spektroskopie

Amplitude der Lichtwelle

$$E = E_o \cos 2\pi\nu_o t$$

Induziertes Dipolmoment
Schwingungsfrequenz ν_m
Auslenkung q

$$P = \alpha E = \alpha E_o \cos 2\pi\nu_o t \quad (\alpha : \text{Polarisierbarkeit})$$

$$q = q_o \cos 2\pi\nu_m t$$

Kleine Schwingungsamplituden: $\alpha = \alpha_o + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_o q + \dots$

$$\rightarrow P = \alpha E_o \cos 2\pi\nu_o t$$

$$= \alpha_o E_o \cos 2\pi\nu_o t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_o q_o E_o \cos 2\pi\nu_o t$$

$$= \alpha_o E_o \cos 2\pi\nu_o t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_o q_o E_o \cos 2\pi\nu_o t \cos 2\pi\nu_m t$$

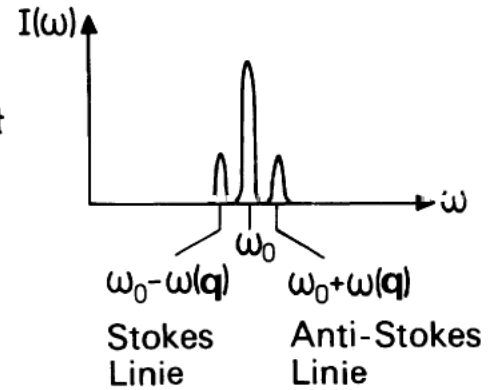
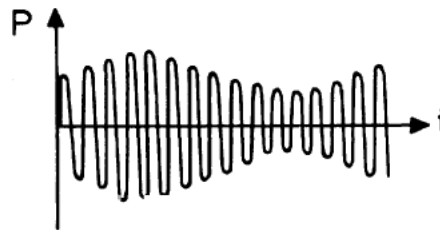
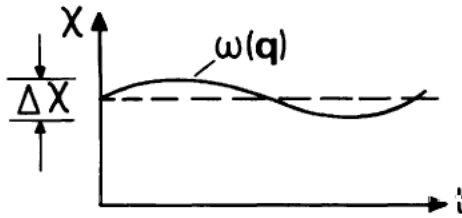
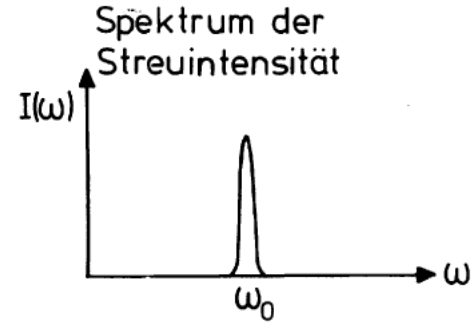
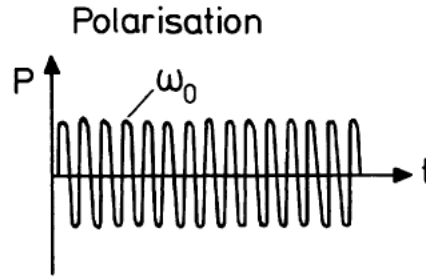
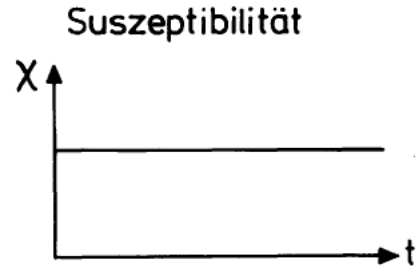
$$= \underbrace{\alpha_o E_o \cos 2\pi\nu_o t}_{\text{Rayleigh}} + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_o q_o E_o \left[\underbrace{\cos 2\pi(\nu_o + \nu_m)t}_{\text{Anti-Stokes}} + \underbrace{\cos 2\pi(\nu_o - \nu_m)t}_{\text{Stokes}} \right]$$

Rayleigh

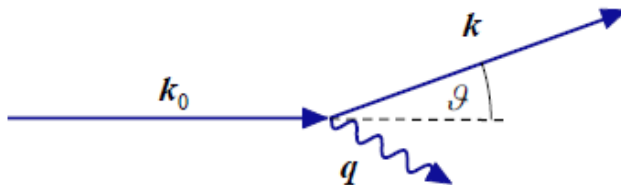
Anti-Stokes

Stokes

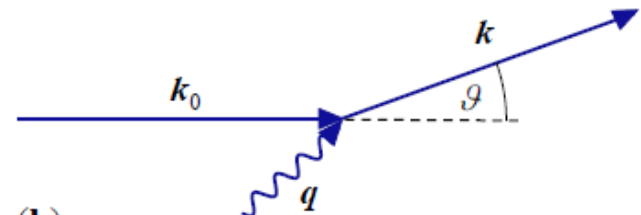
5.3 Ramanstreuung



Stokes-Prozess



Anti-Stokes-Prozess



Ibach, Lüth (a)

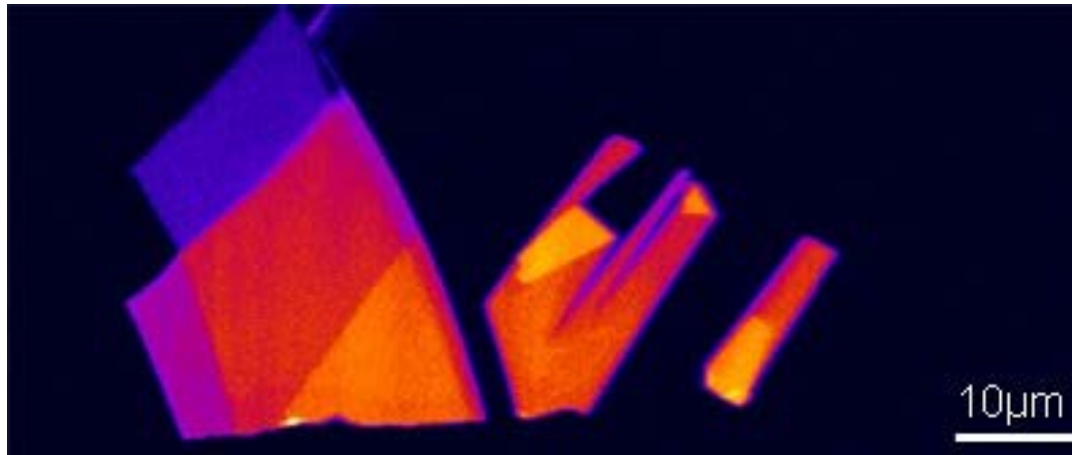
Phononerzeugung

(b)

Phononvernichtung

5.3 Ramanspektroskopie auf Graphen

Raman



- : Single-layer graphene
- : Double-layer graphene
- : Triple-layer graphene
- : Quadruple-layer graphene

Excitation laser : 532nm
Objective lens : 100X, NA=0.9
Number of spectra : 67,600 (400 x 169)
Measurement time : about 5 minutes

Optische Mikroskopie

