



Fonones de superficie y otras excitaciones localizadas

Santiago Ramirez Vallejo ¹, Luis Fernando Horta Camacho ²

9 de noviembre de 2020

1. Introducción

En materiales reales no todos los átomos son iguales (por ejemplo, en el cloruro de sodio, NaCl, ¡tenemos dos tipos de átomos!). Por lo tanto, pretendemos generalizar el análisis del sólido unidimensional a un sólido unidimensional con dos tipos de átomos. [4] Los átomos incluso a temperatura cero, experimentan vibraciones térmicas alrededor de sus posiciones de equilibrio. En presencia de una superficie, se sabe, por el trabajo de Lord Rayleigh en 1887 sobre la teoría de la elasticidad de los medios continuos, que aparecen nuevos modos de vibración que se localizan en la superficie. Posteriormente, hay una modificación de las propiedades termodinámicas vibratorias del cristal. [2] A diferencia de las moléculas que tienen frecuencias vibratorias discretas, los cristales tienen un espectro continuo de vibraciones que pueden propagarse como ondas viajeras. A veces, el espectro se interrumpe por espacios en los que no se producen modos normales de propagación.

El fonón de superficie proporciona el ejemplo más simple de localización de ondas, un efecto que se produce en muchas ramas de la física. Fenómenos análogos se encuentran en el tratamiento cuántico de electrones en aproximación de una sola partícula, y en el nuevo campo de los sistemas de banda prohibida fotónica. El presente trabajo muestra una forma sencilla de comprender el fonón de superficie en la cadena lineal diatómica. [3]

2. Solución a la Cadena Diatómica

Como una primera instancia para el estudio llevado a cabo, es necesario el desarrollo matemático para dar solución a la cadena diatómica, siendo este el modelo que se ha seguido, de esta manera es posible encontrar la relación de dispersión y con ello el comportamiento de los fonones.

Considere la cadena diatómica, se aproximan sus movimientos a pequeños desplazamientos, estos pueden ser bien aproximados

por un resorte que obedece la ley de Hooke con un constante de elasticidad K , en un caso mas general se considera que el resorte en cada dirección tiene un valor diferente ($k_x = k_1, k_y = k_2$), también se ha tenido en cuenta que las masas son diferentes, donde se ha usado la notación (M_H, M_L), de modo que usando la física estándar de los dos cuerpos se tiene:

Las ecuaciones de movimiento del sistema usando la segunda ley de Newton están dadas por:

$$M_H \ddot{\delta x}_n = k_2(\delta y_n - \delta x_n) + k_1(\delta y_{n-1} - \delta x_n) \quad (1)$$

$$M_L \ddot{\delta y}_n = k_1(\delta x_{n+1} - \delta y_n) + k_2(\delta x_{n-1} - \delta y_n) \quad (2)$$

El subíndice n representa el átomo al cual le estamos sacando las ecuaciones de movimiento.

Suponemos como solución a estas ecuaciones :

$$\delta x_n = A_x e^{i\omega t - i k n a} \quad (3)$$

$$\delta y_n = A_y e^{i\omega t - i k n a} \quad (4)$$

Al derivar y reemplazar se tiene que

$$-\omega^2 M_H A_x e^{i\omega t - i k n a} = k_2 A_y e^{i\omega t - i k n a} + k_1 A_y e^{i\omega t - i k (n-1) a} - (k_1 + k_2) A_x e^{i\omega t - i k n a}$$

$$-\omega^2 M_L A_y e^{i\omega t - i k n a} = k_1 A_x e^{i\omega t - i k (n+1) a} + k_2 A_x e^{i\omega t - i k n a} - (k_1 + k_2) A_y e^{i\omega t - i k n a}$$

Al simplificar obtenemos que:

$$-\omega^2 M_H A_x = k_2 A_y + k_1 A_y e^{i k a} - (k_1 + k_2) A_x$$

$$-\omega^2 M_L A_y = k_1 A_x e^{-i k a} + k_2 A_x - (k_1 + k_2) A_y$$

Al reorganizar estas ecuaciones, tenemos que el problema se ha convertido en un problema de autovalores

$$\omega^2 \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{k_1 + k_2}{M_H} & \frac{-k_2 - k_1 e^{i k a}}{M_H} \\ \frac{-k_2 - k_1 e^{-i k a}}{M_L} & \frac{k_1 + k_2}{M_L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} \quad (5)$$

¹saramirezva@unal.edu.co

²lfhortac@unal.edu.co

Donde es posible solucionarlo si se cumple que $\det(K - I\omega^2) = 0$, de modo que:

$$\begin{vmatrix} \frac{k_1+k_2}{M_H} - \omega^2 & \frac{-k_2-k_1 e^{ika}}{M_H} \\ \frac{-k_2-k_1 e^{-ika}}{M_L} & \frac{k_1+k_2}{M_L} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

Donde realizando un poco de matemática y con ayuda de herramientas digitales se llega a:

$$\omega^2 = \frac{1}{2M_H M_L} \left[(M_H + M_L)(k_1 + k_2) \pm \sqrt{(k_1 + k_2)^2 (M_H + M_L)^2 - 16k_1 k_2 M_H M_L \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)} \right] \quad (7)$$

Para el caso estudiado en este problema se toma $k_x = k_y = K$, con ello se tiene que la relación de dispersión queda de la forma:

$$\omega^2 = \frac{K}{M_H M_L} \left[(M_H + M_L) \pm \sqrt{(M_H + M_L)^2 - 4M_H M_L \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right)} \right] \quad (8)$$

3. Modos Normales del Bulk

Ya habiendo calculado la relación de dispersión para la cadena biatómica, como se ve en la ecuación 8, es momento de describir puntualmente los modos normales presentes en el sistema.

Dado que todos los posibles valores de k se encuentran en la primera zona de Brillouin, se analizan los casos puntuales en donde $k = 0$ y $k = \pi/a$.

3.1. $k=0$

Para este caso se reemplaza el valor de $k = 0$ en la matriz 5, con lo cual, el problema se reduce a calcular los autovectores y los autovalores de la matriz

$$\begin{pmatrix} \frac{k_1+k_2}{M_H} & -\frac{k_1+k_2}{M_H} \\ -\frac{k_1+k_2}{M_L} & \frac{k_1+k_2}{M_L} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Dado que el autovalor de esta matriz es la frecuencia cuadrada ω^2 , la ecuación de autovalores queda como

$$\left(\frac{k_1+k_2}{M_H} - \omega^2 \right) \left(\frac{k_1+k_2}{M_H} - \omega^2 \right) - \frac{(k_1+k_2)^2}{M_H M_L} = 0 \quad (10)$$

Resolviendo la anterior ecuación, ω^2 obtiene los valores de 0 y $(k_1 + k_2)(M_H + M_L)/M_H M_L$, cuyos autovectores son respectivamente

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{M_L}{M_H} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (11)$$

Estos dos autovalores con sus respectivos autovectores nos da un conjunto de dos soluciones linealmente independientes.

Para el caso en que la frecuencia es $\omega = 0$, su autovector es $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$. Remplazando estos valores en la solución a la ecuación diferencial 1 y 2 se tiene que

$$\begin{aligned} \delta x_n &= 1 \\ \delta y_n &= 1 \end{aligned}$$

En esta solución todos los átomos de la cadena fueron desplazados una misma distancia, por lo tanto en ningún momento hay elongación en los resortes que los conectan, y por lo tanto no hay ondas que recorran la cadena, lo cual se ve claro en el hecho de que la longitud de onda $= 2\pi/k$ tiende a infinito.

En el segundo caso de esta solución, la frecuencia, y su respectivo autovector son

$$\omega = \sqrt{\frac{(k_1 + k_2)(M_H + M_L)}{M_H M_L}} \begin{pmatrix} -\frac{M_L}{M_H} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

Remplazando estos valores en la solución a la ecuación de movimiento 3 y 2, se tiene que

$$\begin{aligned} \delta x_n &= -\frac{M_L}{M_H} e^{i\omega t} \\ \delta y_n &= e^{i\omega t} \end{aligned}$$

Para esta solución, los átomos están oscilando con la frecuencia que se muestra en la ecuación 12, siendo esta la mayor frecuencia que se puede dar en la red, lo cual se nota en la figura 2, pero no hay ondas propagándose a través de la cadena. La razón por la que no se propagan ondas es porque, a pesar de que los átomos están oscilando, estos se están moviendo en direcciones contrarias proporcionales a la masa del otro átomo, esto genera que el centro de masa en cada celda unitaria permanece inmóvil, y por lo tanto, no se propaguen ondas a través de la cadena.

3.2. $k=\pi/a$

En este caso cabe destacar que, como el numero de onda k no es nulo, si hay ondas, mejor conocidas como fonones, que se propagan por la red.

En primera instancia se debe reemplazar el valor de $k = \pi/a$ en la matriz 5, con lo cual se obtiene

$$\begin{pmatrix} \frac{k_1+k_2}{M_H} & \frac{k_1-k_2}{M_H} \\ \frac{k_1-k_2}{M_L} & \frac{k_1+k_2}{M_L} \end{pmatrix} \quad (13)$$

Para simplificar el problema, se toma el caso estudiado en [3], en donde $k_1 = k_2 = K$, con lo cual, la matriz 5 queda

$$\begin{pmatrix} \frac{2K}{M_H} & 0 \\ 0 & \frac{2K}{M_L} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Cuya ecuación de autovalores es

$$\left(\frac{2K}{M_H} - \omega^2 \right) \left(\frac{2K}{M_L} - \omega^2 \right) = 0$$

Es fácil ver que las soluciones a esta ecuación, para ω^2 son $2K/M_H$ y $2K/M_L$, y sus autovalores son

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (15)$$

Lo cual representa dos soluciones linealmente independientes.

Para el primer caso, la frecuencia al cuadrado es $\omega^2 = 2K/M_H$, y su respectivo autovector es $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. Remplazando estos valores en la solución a la ecuación de movimiento, se tiene que

$$\delta x_n = (-1)^n e^{i\omega t} \\ \delta y_n = 0$$

Como se puede ver los únicos átomos que están oscilando son los que denominados x_n de la n -ésima celda unitaria, los cuales se mueven en dirección contraria a medida que se cambia de celda. Los átomos y_n permanecen quietos dado que estos sienten fuerzas de igual magnitud en sentido contrario, contrarrestando cualquier tipo de movimiento. En este modo si hay ondas o fonones propagándose por la red con longitud de onda $\lambda = 2a$.

En el siguiente caso la frecuencia esta dada por $\omega^2 = 2K/M_L$, con autovector $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, lo cual da como solución a la ecuación de movimiento

$$\delta x_n = 0 \\ \delta y_n = (-1)^n e^{i\omega t}$$

Este caso es exactamente igual al que se describió anteriormente, un átomo oscilando y el otro quieto en la celda unitaria, con la diferencia que el átomo oscilando es el y_n . La longitud de onda de los fonones que viajan por la red también es $\lambda = 2a$

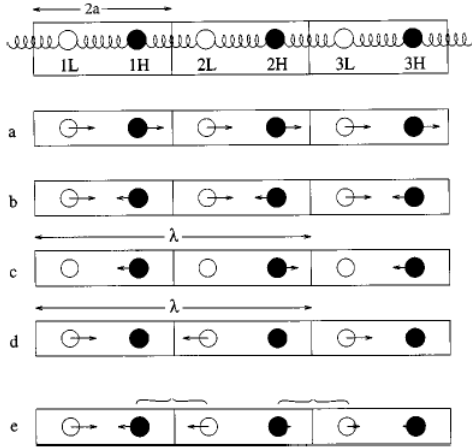


Figura 1: La cadena diatómica, los modos de Bulk especiales [3]

4. Modos de vibración en la superficies

Dado que los modos en la región de la superficie normalmente están fuera de las bandas de "Bulk" estos tienen un tratamiento especial. En el presente trabajo se dará explicación a un caso particular del modo en la región del GAP confinado a la superficie como una cadena diatómica, para el caso en donde el átomo más extremo es un átomo ligero.

Consideremos el modo en donde cada celda unitaria del cristal tiene el mismo patrón de desplazamiento, esto conlleva a que tenga el centro de masa fijo por lo que la longitud de onda es infinita. Por lo tanto cada par no experimenta la fuerza de ningún otro átomo y se desacopla del resto de la cadena. Estos átomos desacoplados oscilan con una frecuencia de

$$\omega^2 = \frac{K}{M_{red}} \quad (16)$$

Donde $M_{red} = \frac{M_H M_L}{M_H + M_L}$.

Siendo este el modo normal estable debido a que todos los átomos tienen la misma frecuencia.

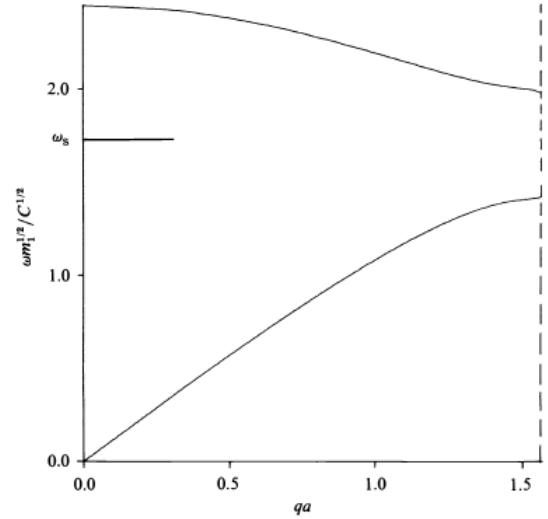


Figura 2: Los valores de la masas para este caso son $M_L = 0.5M_H$. La frecuencia del modo de superficie $\omega_s = \sqrt{K} \sqrt{(M_H^{-1} + M_L^{-1})}$ [2]

Ahora para hallar la frecuencia expuesta en 16, tengamos en cuenta que las masas aquí tratada son diferentes donde unas son mas ligeras que otras, con esto en mente se considera ahora un medio diatómico semi-infinito, terminado en su extremo izquierdo por un átomo de masa más ligera m_2 , como se muestra en la Fig. 1 (e). Las ecuaciones de movimiento 1 y 2 se aplican a todos los átomos excepto al final, donde para esta última masa se tiene:

$$M_L \frac{d^2 x_0}{dt^2} = K(x_1 - x_0) \quad (17)$$

Al suponer una solución como la dada en la ecuación 2 tenemos que :

$$-M_L \omega^2 A_y = K[A_x e^{ika} - A_y]$$

Recordemos que

$$(2K - M_L \omega^2) \cos(ka) = (2K - M_L \omega^2) e^{ika} \quad (18)$$

y junto con la relación de dispersión encontrada anteriormente se tiene que :

$$\omega^2 (M_H M_L \omega^2 - K M_H - K M_L) = 0 \quad (19)$$

donde la solución esta dada para ω esta dada por: $\omega^2 = 0$, que corresponde a lo ya visto antes a una traslación uniforme de la red, y la segunda solución corresponde a la que nos interesa

$$\omega^2 = K(M_H^{-1} + M_L^{-1}) \quad (20)$$

que es la misma 16.

Esta frecuencia se encuentra en la mitad del espectro de frecuencias al cuadrado.

$$\frac{K}{M_{red}} = \frac{1}{2} \left[\frac{2K}{M_H} + \frac{2K}{M_L} \right] \quad (21)$$

Para desacoplarse, el átomo pesado de un par dado y el átomo ligero adyacente del par siguiente más profundo en el volumen, deben tener el mismo desplazamiento, más pequeño M_L/M_H con signo opuesto, que el desplazamiento del átomo de luz anterior más cerca de la superficie, para conservar la posición del centro de masa. Dado que los pares adyacentes tienen relaciones de desplazamiento $-M_L/M_H$ el par n tiene una amplitud proporcional a:

$$\left(-\frac{M_L}{M_H} \right)^n = (-1)^n \exp \left[-n \ln \left(\frac{M_H}{M_L} \right) \right] \quad (22)$$

Esta es una exponencial decreciente, si el átomo de la superficie hubiera sido un átomo pesado, este modo habría estado creciendo exponencialmente en lugar de decaer, lo que no está permitido en un modo normal.

5. Impureza en la superficie

Otro caso particular de vibraciones en la superficie, se da cuando tenemos una impureza, un átomo que no corresponde al material. Este átomo se tomara para el caso en el que su masa sea mas ligera del resto en factor de diferencia de 2, con esta diferencia se tienen espectros por encima de la frecuencia. Consideremos el modo e de la figura 1, si tomamos a los dos átomos conectados por el resorte sin estirar como un solo átomo de masa.

$$M_0 = M_H + M_L \quad (23)$$

Ahora, si tomamos el interior de la cadena con masas iguales M_0 , aun considerando el átomo de impureza superficial con masa

$$M_{imp} = M_L < 0.5M_0 \quad (24)$$

El átomo de la superficie todavía cumple las leyes de Newton, $\omega_S^2 = K/M_{red}$. De esta manera si pasamos a las nuevas variables de masa tenemos lo siguiente:

Para M_{red} se tiene que

$$M = M_{imp} \frac{M_0 - M_{imp}}{M_0} \quad (25)$$

Por lo que la frecuencia para este caso ($\omega_S^2 = K/M$) estaría por encima de las frecuencias de Bulk, la máxima esta dada por:

$$\omega_{max}^2 = \frac{4K}{M_0} \quad (26)$$

Si se cumple que $M_0 > 2M_{imp}$. Pero si tenemos que la masa de la impureza cumple que $M_{imp} \geq 2M_{imp}$, esta ya se encuentra dentro de las frecuencias de Bulk.

6. Defecto en la cadena del bulk

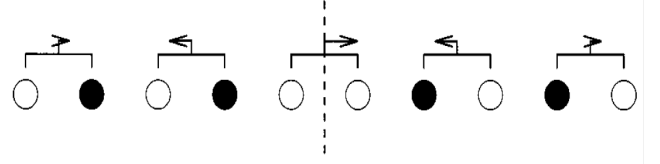


Figura 3: Falla en la cadena del bulk [3]

El modo normal del gap, discutido en la sección anterior, genera un modo que corresponde a una falla en el cristal del bulk. Supongamos que tenemos un cristal diatómico en el bulk, pero en algún momento no se encuentran conectadas una masa ligera y una pesada, en vez de eso se encuentran dos masas ligeras contiguas, como se ve en la figura 3. Esta configuración puede traer varios problemas, ya que no se conoce la fuerza mecánica cuántica que ejercen entre si dos átomos ligeros, tampoco la distancia que los separa cuando están en equilibrio, y la constante de fuerza K' entre estos dos átomos difiere de la constante K presente en el resto de la red.

Para el caso estudiado en el artículo [3], y como se muestra en la figura 3, no existe ninguna fuerza entre los dos átomos ligeros, por lo tanto cantidades como la distancia que los separa estando en equilibrio, y la constante de fuerza K' son irrelevantes. Con estas consideraciones, la frecuencia de este sistema sera la misma que la del medio del gap 20, y el sistema se comportara de la misma manera.

7. Impureza en una cadena monoatomica

Una manera de reinterpretar el problema de la sección anterior es suponer que se tiene un solo átomo en cada celda unitaria, y que en algún punto de la cadena, se encuentra un solo átomo de masa menor a la del resto, ubicado en la posición $n = 0$, y la constante de fuerza que lo conecta con sus átomos adyacentes es igual que en el resto de la cadena.

Para empezar se considera la relación de dispersión de la ecuación 7, para el caso en que tanto los átomos como las constantes de fuerza son idénticas, es decir

$$-m\omega^2 = 2K(\cos(ka) - 1) \quad (27)$$

Para poder resolver las ecuaciones de movimiento en donde se encuentra la impureza, se nota que en ningún momento se restringe que el numero de onda k es real, por lo tanto se considera que esta cantidad es compleja.

$$ka = \pi \pm iqa \quad (28)$$

Con q un numero real. Con esta consideración de k la solución a la ecuación de movimiento de la cadena queda de la siguiente manera.

$$\begin{aligned}\delta x_n &= Ae^{i\omega t + i\pi n + qna} \quad n \leq 0 \\ \delta x_n &= Ae^{i\omega t - i\pi n - qna} \quad n \geq 0\end{aligned}$$

Considerando la ecuación de la impureza

$$M\ddot{\delta x}_0 = K(\delta x_{-1} + \delta x_1 - 2\delta x_0) \quad (29)$$

Remplazando por la solución propuesta, se obtiene

$$-M\omega^2 = K(-e^{qa} - e^{qa} - 2) \quad (30)$$

Para poder despejar el valor de q , se debe dividir la ecuación 27 por la ecuación 30, y teniendo cuenta que el numero de onda esta dado por 28, se tiene que

$$m(e^{-aq} + 1) = M(\cosh(qa) + 1) \quad (31)$$

El primer paso es multiplicar ambos lados por e^{qa} , con lo cual

$$\frac{M}{2m}e^{2qa} + \left(\frac{M}{m} - 1\right)e^{qa} + \frac{M}{2m} - 1 = 0 \quad (32)$$

Como se puede ver, esta es una ecuación cuadrática para e^{qa} , cuya solución es

$$e^{qa} = \frac{2m}{M} - 1 \quad (33)$$

Con lo cual

$$qa = \ln\left(\frac{2m}{M} - 1\right) \quad (34)$$

En donde se puede ver que, para que $q > 0$ se necesita que $M < m$. Finalmente se remplaza el valor de k en la ecuación 27, lo cual da como resultado

$$\begin{aligned}-m\omega^2 &= 2K(\cos(\pi + iqa) - 1) \\ &= -2K(\cosh(qa) + 1)\end{aligned} \quad (35)$$

Lo cual da una frecuencia mayor que la frecuencia máxima de una cadena monoatómica infinita sin impurezas.

Referencias

- [1] Dr. D. Spanjaard (auth.) Dr. M.-C. Desjonquères. *Concepts in Surface Physics*. 2.^a ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996. ISBN: 978-3-540-58622-7, 978-3-642-61400-2.
- [2] David R. Tilley Michael G. Cottam. *Introduction to surface and superlattice excitations*. 1.^a ed. Vol. 1. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 1989. ISBN: 0 521 32154 9.
- [3] Seth Aubin Philip B. Allen y R. B. Doak R. B. Doak. «Surface phonons and other localized excitations». En: *American Journal of Physics* 68.228 (sep. de 1999). DOI: 10.1119/1.19405.
- [4] Steven H. Simon. *The Oxford Solid State Basics*. 1.^a ed. Vol. 1. Oxford, United Kingdom, 2011. ISBN: 978-0-19-968076-4.