

VI. Gitterschwingungen

VI.1 Lineare Kette mit **einatomiger** Basis



- VI.1.1 Näherungsannahmen
- VI.1.2 Bewegungsgleichung & Ansatz ebener Wellen
- VI.1.3 Dispersionskurve $\omega(k)$
- VI.1.4 1. Brillouinzone
- VI.1.5 Gruppengeschwindigkeit

VI.2 Lineare Kette mit **zweiatomiger** Basis



- VI.2.1 Dispersionskurven: optischer & akustischer Zweig
- VI.2.2 Auslenkungsmuster des optischen Zweigs
- VI.2.3 Auslenkungsmuster des akustischen Zweigs
- VI.2.4 Verallgemeinerung: 3-dim. Kristall; N-atomige Basis

VI.3 Quantisierung: **Phononen**

- VI.3.1 Phononen-Impuls

VI.4 Optische Eigenschaften im Infraroten

- VI.4.1 Dielektrische Funktion
- VI.4.2 Ausbreitung elektromagnetischer Wellen
- VI.4.3 Einfluss der Bindungspolarität

VI.5 Dispersionskurven verschiedener Materialien

- VI.5.1 Messmethoden
- VI.5.2 Beispiele Dispersionskurven
- VI.5.3 Zahlenwerte Phononfrequenzen

Relevanz der Gitterschwingungen

genauer: Gitterauslenkungswellen

Gitterschwingungen entscheidend für viele FK-Eigenschaften:

- spezifische Wärme (Energie-Inhalt der Schwingungen)
- Wärmeleitfähigkeit (Ausbreitung der thermischen Auslenkungswellen)
- thermische Ausdehnung (anharmonisches Potential $U(r)$)
- Schallausbreitung & elastische Wellen (siehe Kap. V.3.2)
- optisches Verhalten im Infrarotbereich (vgl. CO_2 -Molekül: Treibhauseffekt)

zusätzlich (z.B. bei Metallen): Beiträge vom „freien Elektronengas“, vgl. Vorlesung FK 1b

Grundlage für Gitterschwingungen:

lokale Auslenkung \rightarrow Rückstellkraft

Elektronische Bindung: - Energie $U = U(r)$

- bei Atomauslenkung: Änderung der Elektronenzustände
- => andere optische, elektr., magnetische Eigenschaften

Gitterschwingungen sind mit elektronischen Eigenschaften gekoppelt

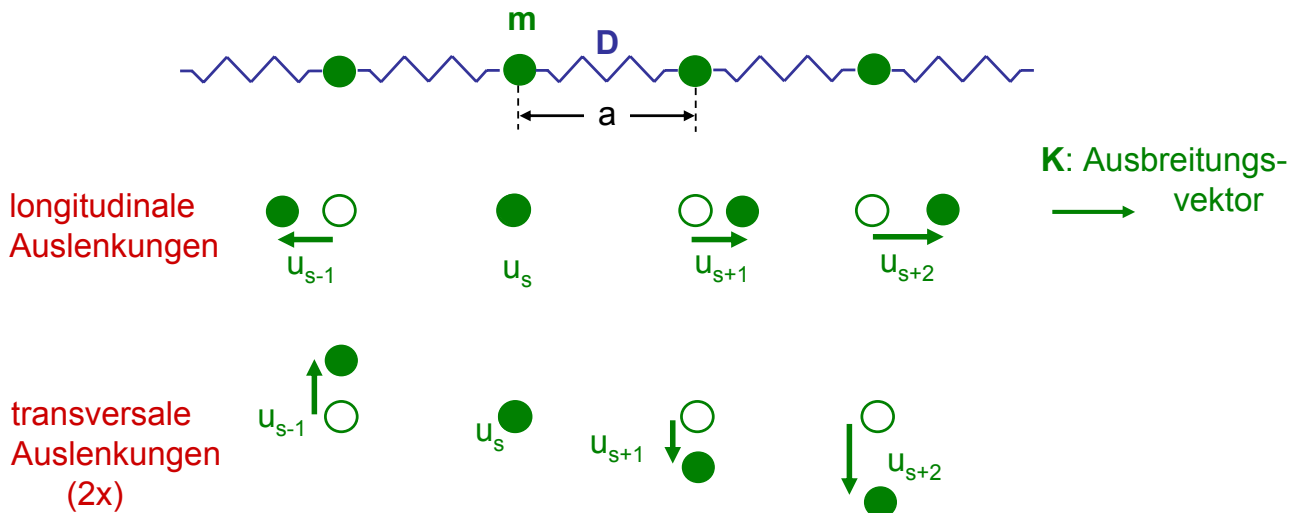
Konzept: **getrennte** Beschreibung der Atom- und Elektronenbewegung
weil Elektronen für jede Lage der Atome „beliebig“ schnell den Zustand
minimaler Energie einnehmen (wegen $m_{\text{el}} < 10^{-4} m_{\text{Atom}}$)
= **Born-Oppenheimer-Näherung** (adiabatische Näherung).

VI.1 Lineare Kette mit einatomiger Basis

Massenpunkte & elastische Federn

Modell geeignet für:

- eindimensionale Strukturen
- kubische Kristalle mit einatomiger Basis: Element-Kristalle (z.B. Metalle)
Ausbreitung entlang hochsymmetrischer Richtungen,
z.B. $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ dann: Bewegung der Basisatome der Kette
= Bewegung der Gitterebenen



VI.1.1 Näherungsannahmen

- *elastische Auslenkung*, d.h. Hooke'scher Bereich Rückstellkraft $F = -D \cdot u$
bzw. Energie $U \sim u^2$

u^3 -Terme irrelevant bei kleinen Auslenkungen,
aber wichtig bei hohen Temperaturen \rightarrow thermische Ausdehnung

- betrachte vorerst *nur Wechselwirkung nächster Nachbarn*,
d.h. vernachlässige langreichweitige Wechselwirkungen

dann: Kraft auf Atom s (bzw. Ebene s) nur durch Atome (bzw. Ebenen) s - 1 und s + 1



longitudinal $F_s = D (u_{s-1} - u_s) + D (u_{s+1} - u_s)$

D: *effektive* Kraftkonstante

transversal $F_s = D' (u_{s-1} - u_s) + D' (u_{s+1} - u_s)$

i.a. Kraftkonstante $D' \neq D$
lineare Kette: $D' < D$!

VI.1.2 Bewegungsgleichung & Ansatz ebener Wellen

longitudinal: Rückstellkraft $F_s = D (u_{s-1} - u_s) + D (u_{s+1} - u_s)$

→ Bewegungsgleichung: $m \cdot d^2 u_s / dt^2 = D (u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s)$ (transv.: analog, D')

Ansatz: ebene Welle: $u(x,t) = u_0 \cdot \exp(-i(\omega t - k x))$

$$x_s = s \cdot a \quad x_{s\pm 1} = (s \pm 1) \cdot a$$

Atome = diskrete x-Werte

$$\text{d.h.} \quad u_s = u_0 \cdot \exp(-i \omega t) \cdot \exp(i s k a)$$

$$u_{s\pm 1} = u_0 \cdot \exp(-i \omega t) \cdot \exp(i s k a) \cdot \exp(\pm i k a)$$

Einsetzen in Bewegungsgleichung,

(Übungen)

$$\text{Lösung:} \quad \omega^2 = (4 D / m) \cdot \sin^2(k \cdot a/2)$$

$$\text{d.h. Dispersionsrelation} \quad \omega(k) = (4 D / m)^{1/2} \cdot |\sin(k \cdot a/2)|$$

(negative ω -Werte physikalisch sinnlos).

VI.1.2 Bewegungsgleichung & Ansatz ebener Wellen

longitudinal: Rückstellkraft $F_s = D (u_{s-1} - u_s) + D (u_{s+1} - u_s)$

→ Bewegungsgleichung: $m \cdot d^2 u_s / dt^2 = D (u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s)$ (transv.: analog, D')

Ansatz: ebene Welle: $u(x,t) = u_0 \cdot \exp(-i(\omega t - k x))$

$$x_s = s \cdot a \quad x_{s\pm 1} = (s \pm 1) \cdot a$$

Atome = diskrete x-Werte

$$\text{d.h.} \quad u_s = u_0 \cdot \exp(-i \omega t) \cdot \exp(i s k a)$$

$$u_{s\pm 1} = u_0 \cdot \exp(-i \omega t) \cdot \exp(i s k a) \cdot \exp(\pm i k a)$$

Einsetzen in Bewegungsgl. ergibt:

$$\begin{aligned} -m \cdot \omega^2 \cdot u_0 \exp(-i \omega t) \cdot \exp(i s k a) &= \\ &= D u_0 \exp(-i \omega t) \cdot \exp(i s k a) \cdot \underbrace{[\exp(i k a) + \exp(-i k a) - 2]}_{2 \cdot \cos(k a)} \end{aligned}$$

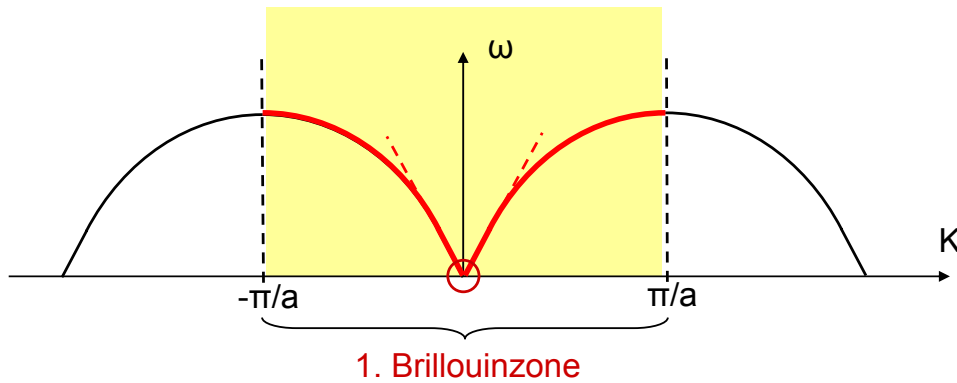
$$\rightarrow \omega^2 = (2 D / m) \cdot [1 - \cos(k \cdot a)] = (4 D / m) \cdot \sin^2(k \cdot a / 2)$$

$$\text{d.h. Dispersionsrelation} \quad \omega(k) = (4 D / m)^{1/2} \cdot |\sin(k \cdot a/2)|$$

(negative ω -Werte physikalisch sinnlos).

VI.1.3 Dispersionskurve

Dispersionsrelation $\omega(k) = (4 D / m)^{1/2} \cdot |\sin(k \cdot a / 2)|$



$\omega = 0$ für $k = 0$ $\lambda = \infty$, d.h. lediglich Verschiebung der gesamten Kette

für kleine k -Werte: $\sin ka/2 \approx ka/2 \rightarrow$ linearer Verlauf

($\lambda \gg a$, d.h. Kristall \sim Kontinuum \rightarrow elastische Wellen (Kap.V.3))

Maximalwert für $ka/2 = \pm \pi/2$, d.h. $k = \pm \pi/a$ $\omega(\pm \pi/a) = (4 D / m)^{1/2}$
 $d\omega / dk = 0$

$k = \pm \pi/a$: Rand der 1. Brillouinzone (Gruppengeschwindigkeit = 0)

Physikalisch relevanter Bereich der Dispersionskurve ist 1. Brillouinzone.

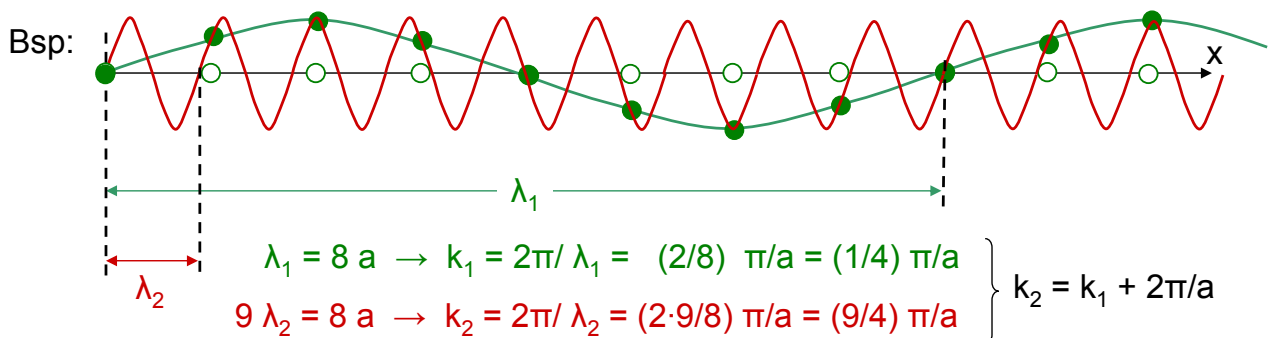
VI.1.4 1. Brillouinzone (1. BZ)

1. BZ (k -Bereich $|k| \leq \pi/a \equiv k_{BZ}$) beinhaltet alle ω -Werte der Dispersionskurve

wg. Wellenvektor $k = 2\pi/\lambda$: Wellenlängenbereich der 1. BZ: $\lambda \geq 2a$

bei Kette mit Periodizität a :

λ -Werte $\geq 2a$ beschreiben **alle** möglichen Auslenkungsmuster der Atome, weil alle x -Werte irrelevant außer Positionen der Atome ($x_s = s \cdot a$)



äquivalente Beschreibungen der Atompositionen durch k und $k + n \cdot 2\pi/a$

1. Brillouinzone enthält alle unabhängigen k -Werte.

Äquivalenz von k und $k + n \cdot 2\pi/a$:

Rechnerischer Beweis

bei Wellenlänge λ :

Phase $\varphi(x) = 2\pi \cdot x / \lambda = k \cdot x$

Phasendifferenz $\Delta\varphi$ benachbarter Atome in Kette:

$$\Delta\varphi = \varphi_{s+1} - \varphi_s = k \cdot \Delta x = k \cdot a$$

Verhältnis der Auslenkungen benachbarter Atome:

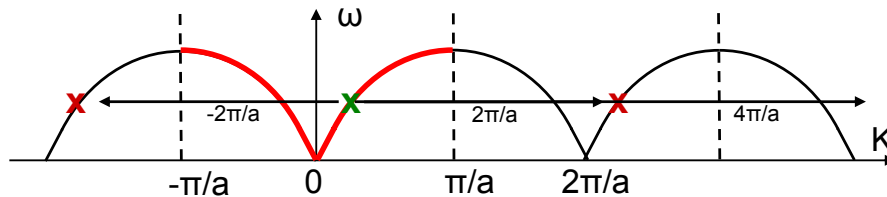
$$u_{s+1}/u_s = \exp(i k a)$$

wegen $\exp(i k a) = \exp(i (k a \pm n 2\pi)) = \exp(i (k \pm n 2\pi/a) \cdot a)$:

ergeben die Wellenvektoren k und $k \pm n \cdot 2\pi/a$

am Ort der Atome (d.h. bei $x = m \cdot a$) identische Auslenkungen.

1. Brillouinzone ($-\pi/a \leq k \leq \pi/a$) enthält alle *unabhängigen* k -Werte



Durch Addition bzw. Subtraktion reziproker Gittervektoren $n \cdot 2\pi/a$ (= Verschiebung) erhalten alle möglichen Wellenvektoren k ein Äquivalent in der 1. BZ, welches die Atomauslenkungen identisch beschreibt. Wird in der Literatur (fast) immer als „Rückfaltung“ („backfolding“) bezeichnet.

für Wellen am Rand der 1. BZ:

$$k = \pm \pi / a \rightarrow \lambda = 2 a$$

stehende Welle



gezeigt war hier Äquivalenz fortlaufender und stehender Wellen mit k am am Zonenrand

$$u_{s+1}/u_s = \exp(i k a) = \exp(\pm i \pi) = -1$$

benachbarte Atome (bzw. Ebenen) bewegen sich gegenphasig

VI.1.5 Gruppengeschwindigkeit v_g

= Geschwindigkeit eines Wellenpakets

= Geschwindigkeit des Energietransports

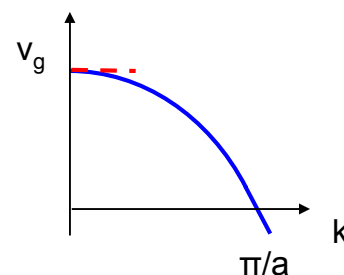
$$v_g \equiv d\omega / dk \quad (v_{Ph} = \omega / k)$$

hier: $\omega(k) = (4 D / m)^{1/2} \sin(k a / 2)$

$$\rightarrow v_g = (D a^2 / m)^{1/2} \cos(k a / 2)$$

am Rand der BZ: $k = \pi / a \quad v_g = 0$

stehende Welle



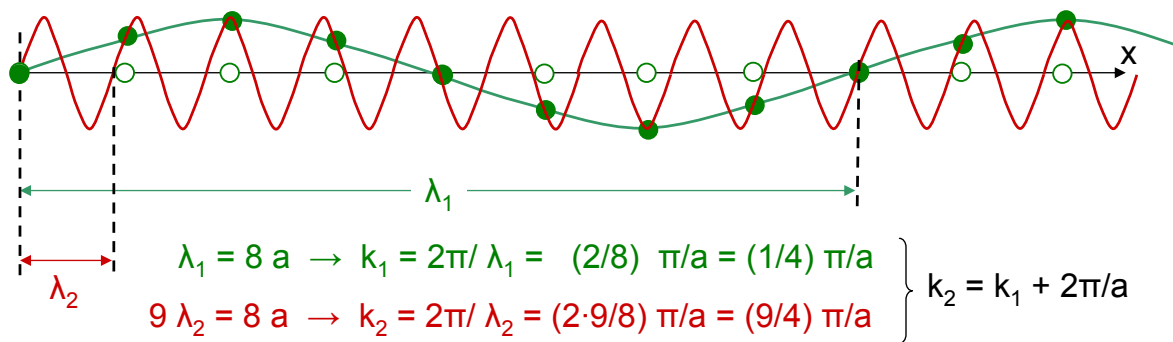
im Zentrum der BZ: $k / a \ll 1 \quad v_g = (D / m)^{1/2} \cdot a \quad \text{und} \quad v_g = v_{Ph}$

langwelliger Grenzfall ~ Kontinuumsmechanik.

Zu Phasen und Gruppengeschwindigkeit siehe (z.B.)

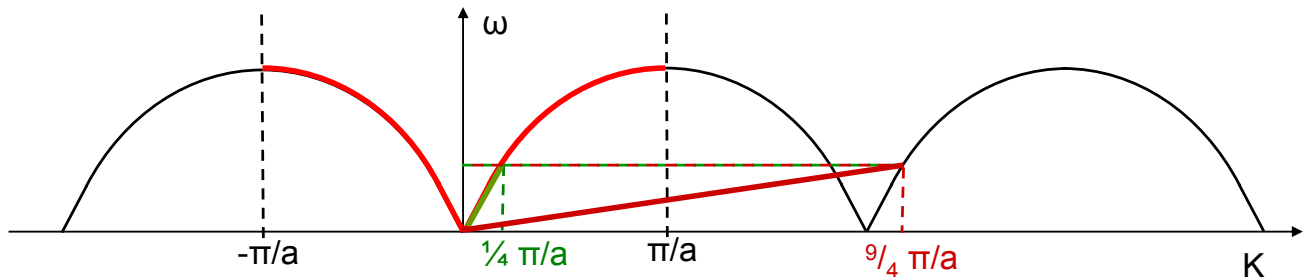
<http://vento.pi.tu-berlin.de/STROEMUNGS-AKUSTIK/APPLETS/applets/gruppe.html>

Äquivalenz von k und $k + n \cdot 2\pi/a$



Frage: Sind beide Wellen auch zu *späteren Zeiten* an den Atomorten deckungsgleich?

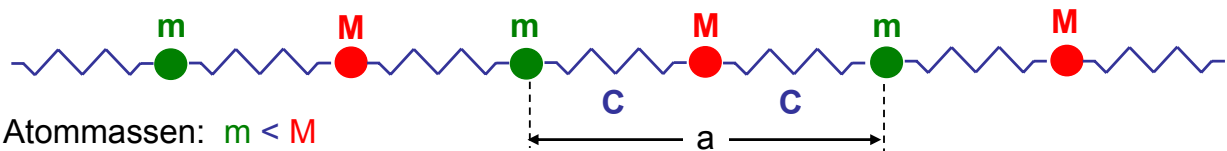
Evt. Zweifel möglich, weil Welle 2 viel steilere Flanken hat.



Antwort: Welle 2 hat entsprechend geringere Phasengeschwindigkeit $v_{ph} = \omega/k$
 Daher bleiben beide Wellen an den Atomorten für alle Zeiten deckungsgleich.
 Gruppengeschwindigkeit $v_{Gr} = \partial\omega/\partial k$ hat für k_1 und k_2 den gleichen Wert.

VI.2 Lineare Kette mit zweiatomiger Basis

Bsp: Verbindungen (NaCl)



Auslenkungen: u, v



Kräfte

bei NN-WW: $F_{m,s} = C(v_s - u_s) + C(v_{s-1} - u_s) = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s) = m d^2 u_s / dt^2$

$F_{M,s} = C(u_{s+1} - v_s) + C(u_s - v_s) = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s) = M d^2 v_s / dt^2$

Ansatz ebener

Wellen: $u_s = u_0 \cdot \exp(-i\omega t) \cdot \exp(iks)$; $v_s = v_0 \cdot \exp(-i\omega t) \cdot \exp(iks)$

d.h. gleiche Frequenz ω für M und m; unabh. Amplituden u_0 und v_0

$$\begin{aligned}
 \rightarrow -m\omega^2 u &= C[1 + \exp(-ika)]v - 2Cu \\
 -M\omega^2 v &= C[\exp(ika) + 1]u - 2Cv
 \end{aligned}
 \rightarrow \begin{pmatrix} 2C - \omega^2 m & -C(1 + e^{-ika}) \\ -C(1 + e^{ika}) & 2C - \omega^2 M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0$$

VI.2.1 Dispersionskurven $\omega(k)$

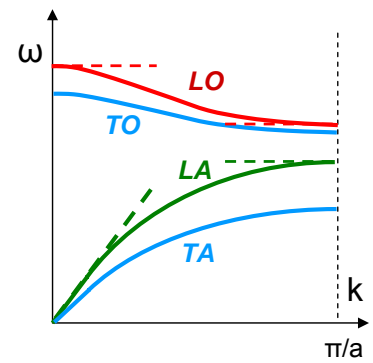
Nicht-triviale Lösungen des Gl.-Systems: $\text{Det} = 0$:

$$\begin{vmatrix} 2C - \omega^2 m & -C(1 + e^{-ika}) \\ -C(1 + e^{ika}) & 2C - \omega^2 M \end{vmatrix} = 0$$

$$Mm\omega^4 - 2C(M+m)\omega^2 + 4C^2 - C^2(2 + \exp(-iak) + \exp(iak)) = 0$$

$$Mm\omega^4 - 2C(M+m)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos(ka)) = 0$$

Mit * $\Rightarrow \omega^2 = \frac{C(M+m)}{m \cdot M} \pm \sqrt{\frac{C^2(M+m)^2}{M^2 m^2} - \frac{2C^2(1 - \cos ka)}{mM}}$



Grenzwerte:

(i) Zentrum der BZ:

a) „+“-Term bei $k=0$:

optischer Zweig

$$\omega^2 = 2C(1/M + 1/m)$$

optisch anregbar (s.u.)

b) „-“-Term bei $ka \ll 1$: **

akustischer Zweig

elastische Welle

$$\omega^2 = C k^2 a^2 / 2 (M+m)$$

= Schallwelle (Kap. V.3)

(ii) Rand der BZ:

a) „+“-Term: $\omega^2 = 2C/m$ optischer Zweig

b) „-“-Term: $\omega^2 = 2C/M$ akustischer Zweig

für $2C/M < \omega^2 < 2C/m$:
Frequenzlücke

Transversale Wellen analog zu den longitudinalen, aber i.a. mit Kraftkonst. $C' \neq C$

T-optisch: **TO** T-akust: **TA**

L-opt.: **LO** L-akust: **LA**

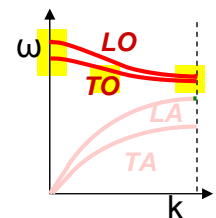
* $ax^2+bx+c=0 \rightarrow x = (-b \pm (b^2-4ac)^{1/2})/2a = -b/2a \pm (b^2/4a^2 - c/a)^{1/2}$

** $x \ll 1 \rightarrow \cos x \approx 1 - \frac{1}{2} x^2$ und $(1-x)^{1/2} \approx 1 - x/2$

VI.2.2 Auslenkungsmuster des optischen Zweigs

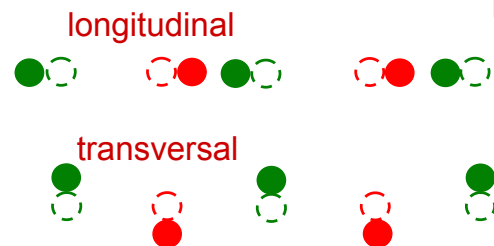
bei $k \rightarrow 0$ ergibt das Gl-System:

$$u/v = -M/m$$



Atome der Basis schwingen gegenphasig

Schwerpunkt in Ruhe, aber Basisverzerrung



$k \rightarrow 0$ d.h. $\lambda \rightarrow \infty$

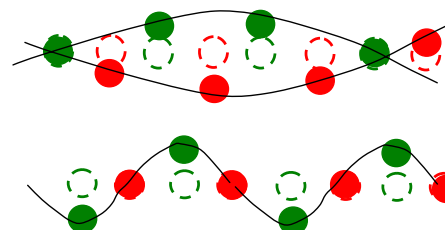
\rightarrow im 3-dim: Schwingung der unverzerrten Untergitter gegeneinander

maximale Dehnung der Bindungen \rightarrow höchste Frequenz der Dispersionskurve
bei (teilweise) polarer Bindung: \rightarrow Dipolmoment wg. Basisverzerrung

d.h. **optisch** anregbar

bei $k \neq 0$

für transversale Auslenkung:

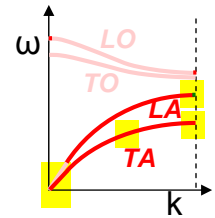


bei $k = \pi/a$: $\lambda = 2a$ stehende Welle

Untergitter **M** in Ruhe,

Untergitter **m** schwingt

VI.2.3 Auslenkungsmuster des akustischen Zweigs

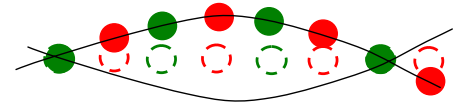


bei $k = 0$ $\lambda = \infty$, d.h. keine Verformung, nur Verschiebung

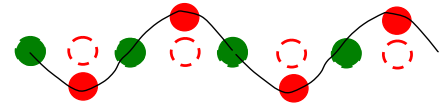
bei $k \neq 0$

beide Atomsorten schwingen in Phase
im 3-dim: beide Untergitter in Phase

für transversale Auslenkung:



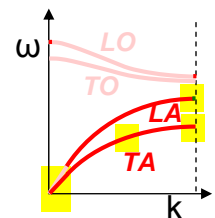
bei $k = \pi/a$: $\lambda = 2a$ **stehende Welle**
Untergitter m in Ruhe, Untergitter M schwingt
komplementäres Verhalten zum opt. Zweig



wg. $m < M$: $\omega_{\text{akust}} < \omega_{\text{opt}}$

Anm.: finden Sie die Analogie zu Elektronenbändern mit ihren Lücken am Zonenrand!

VI.2.3 Auslenkungsmuster des akustischen Zweigs

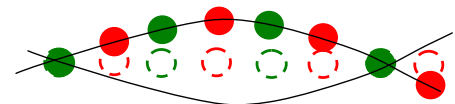


bei $k = 0$ $\lambda = \infty$, d.h. keine Verformung, nur Verschiebung

bei $k \neq 0$

beide Atomsorten schwingen in Phase
im 3-dim: beide Untergitter in Phase

für transversale Auslenkung:

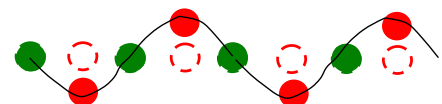


Rückstellkraft wg. Gradienten der Auslenkung:

$\Delta u / \Delta s, \Delta v / \Delta s \rightarrow$ im akust. Zweig $\omega \sim k$ für $ka \ll 1$

vgl. optischen Zweig: Rückstellkraft im wesentlichen wg. Basisverzerrung $u_s - v_s$
 \rightarrow im optischen Zweig nur schwache k -Abhängigkeit

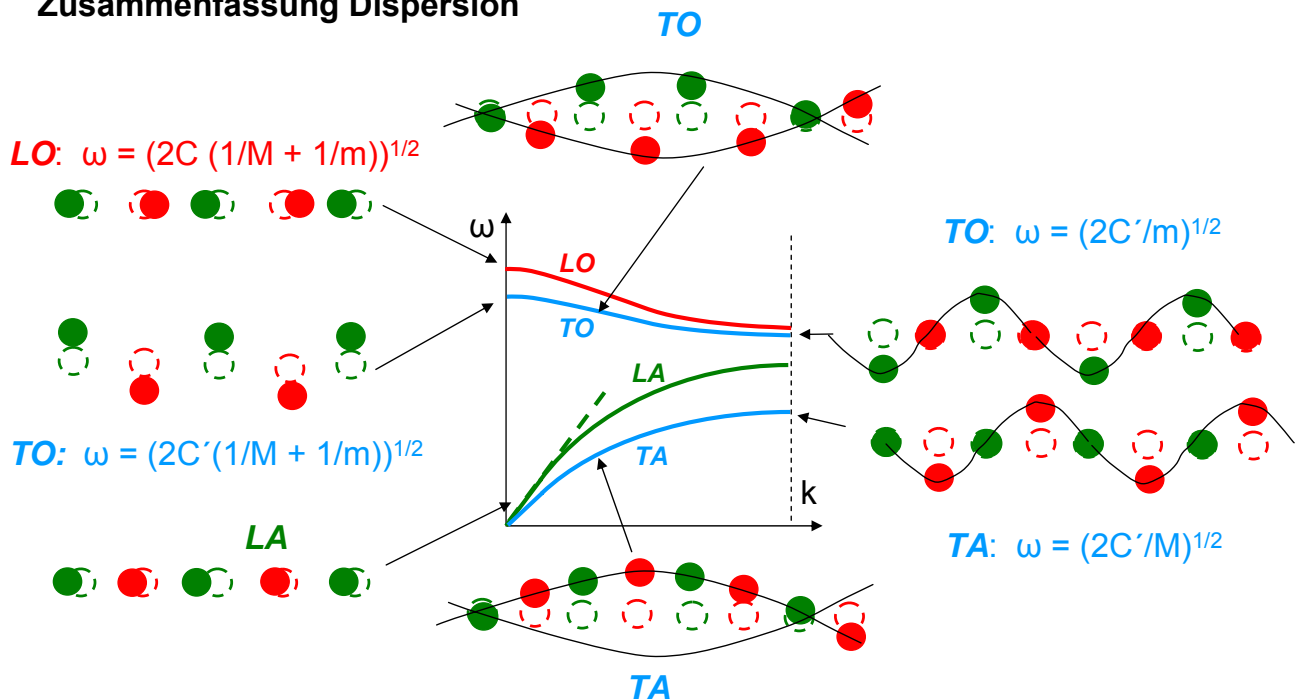
bei $k = \pi/a$: $\lambda = 2a$ **stehende Welle**
Untergitter m in Ruhe, Untergitter M schwingt
komplementäres Verhalten zum opt. Zweig



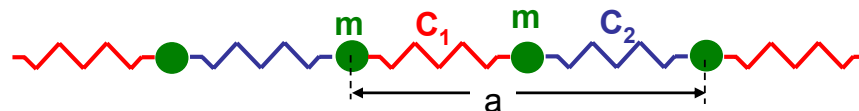
wg. $m < M$: $\omega_{\text{akust}} < \omega_{\text{opt}}$

SS 2008 nicht gezeigt

Zusammenfassung Dispersion



bisher: 2 unterschiedliche Massen m, M und feste Federkonstante C
 analog: feste Masse m und 2 alternierende Federkonstanten C_1 und C_2



VI.2.4 Verallgemeinerung: 3-dim. Kristall; N-atomige Basis

bisher: lineare Kette mit 2-atomiger Basis

In 3 Dim.: pro Atom: 3 mögliche Auslenkungsrichtungen u, v in x, y, z -Richtung

→ 6 mögliche Basiskonfigurationen

davon 3 mit „un“verzerrter Basis ($u \approx v$) 3 akustische Zweige LA, 2TA
 3 mit Basisverzerrung ($u \approx -v$) 3 optische Zweige LO, 2TO

Jetzt: 3-dimensionaler Kristall mit N-atomiger Basis:

(i) 3 N mögliche Basiskonfigurationen (Auslenkung jedes Atoms in x, y, z)

davon 3 mit „un“verzerrter Basis 3 akustische Zweige LA, 2TA
 3N-3 mit Basisverzerrung 3N-3 opt. Zweige $(N-1) \times (LO, 2TO)$

(ii) i.a. für jede Ausbreitungsrichtung unterschiedliche $\omega(k)$ -Beziehung

wg. Richtungsabhängigkeit der Kraftkonstanten

(z.B. in kub. Krist.

ABER gleiche $\omega(k)$ -Bez. für äquivalente Richtungen [100], [010], [001])

(iii) für akustische Phononen und kleine k : v_s = Steigung von $\omega(k)$

(Phononen und elastische Wellen identisch)

(iv) am Rand der BZ: stehende Wellen d.h. je ein Atom in Ruhe

und „verbotene Zone“ („Bandlücke“) für ω

VI.3 Quantisierung: **Phononen**

(wörtlich: „Phonon“ = „Schallquant“)

Phononen-Energie

bekannt: „Photon“ = Lichtquant = Energiequant einer Lichtwelle

Quantisierung = **Diskretisierung** der möglichen Amplitudenwerte
des E- und B-Feldes

analog: „Phonon“ = Energiequant einer Gitterauslenkungswelle

Quantisierung = **Diskretisierung** der möglichen Amplitudenwerte
der atomaren Auslenkung,
d.h. der harmonischen Schwingung

Quantenmechanik: für harmonischen Oszillator

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

↑ ↑
Besetzungs- Nullpunkts-
zahl energie

Thermische Schwingungen im Festkörper
Elastische Wellen im Festkörper

} Angeregte Phononen

Phononen-Impuls

führt Wellenvektor **k** zu einem Impuls **p = ħk**?

Phonon hat keinen reellen physikalischen Impuls,

weil Summe der Auslenkungen, bzw. $\partial u / \partial t$, $\partial v / \partial t$ über den gesamten Kristall = 0
(Ausnahme: akustische Phononen für $k \rightarrow 0$, entspricht Translation)

ABER: **Wellenvektor k bestimmt relative Phase der Atomauslenkungen**

Relevant für Wechselwirkungsprozesse,

z.B. Anregung von Phonon durch Lichtwelle (= Lichtabsorption)

Absorption der Energie aus Lichtwelle (ω , k) durch Atomauslenkungswelle (ω' , k')
funktioniert nur, wenn sowohl die Frequenz passt (d.h. $\omega' = \omega$), als auch
die Phasen von E-Feld und Atomauslenkungswelle für alle Atome übereinstimmen,
d.h. auch die Wellenvektoren **k** und **k'** müssen gleich sein.

Analogon zur Energie- und Impulserhaltung

→ sinnvolle Def.: **Quasi-Impuls = ħk**

außerdem: weil **k** nur eindeutig bis auf $\pm n \cdot 2\pi/a$: $\hbar k \sim \hbar k \pm n \cdot \hbar 2\pi/a$

d.h. für Quasi-Impulserhaltung: statt **k' = k** ergibt sich: **k' = k + G**.

VI.4 Optische Eigenschaften im Infraroten

ionischer Kristall + IR-Strahlung
→ Anregung Gitterschwingungen
d.h. Absorption (& Reflexion)

Bisher: „spontane“ Gitterschwingung:

Bewegungs-Gl. für 2-atomige Kette:

$$\begin{aligned} -m\omega^2 u &= C [1 + \exp(-ika)] v - 2C u \\ -M\omega^2 v &= C [\exp(ika) + 1] u - 2C v \end{aligned}$$

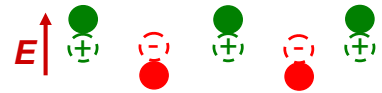
für lange
Wellenlängen (IR):
 $\lambda \gg a$ d.h. $ka \ll 1$
 $\sim 10 \mu\text{m} = \lambda_{\text{IR}} \gg 0,5 \text{ nm} = a$

Bew.-Gl. nahe $k=0$

$$\begin{aligned} -m\omega^2 u &= 2C v - 2C u \\ -M\omega^2 v &= 2C u - 2C v \end{aligned}$$

lineare Kette mit Ladungen $\pm e$
unter Infrarotstrahlung
mit E-Feld $E_0 \cdot \exp(-i\omega t)$

erzwungene
Gitterschwingung



$$\begin{aligned} -m\omega^2 u &= 2C (v - u) + e E \quad (i) \\ -M\omega^2 v &= 2C (u - v) - e E \quad (ii) \end{aligned}$$

(i)/m - (ii)/M

$$u - v = (eE/\mu) \cdot (\omega_T^2 - \omega^2)^{-1}$$

mit $\mu^{-1} = m^{-1} + M^{-1}$ Resonanz-
und $\omega_T^2 = 2C/\mu$ Nenner

Rel. Verschiebung → Polarisation P
der Ladungen $\pm e$ = Dipolmoment / Volumen

Resonanz bei TO-Frequenz,
weil Licht transversale Welle

$$P(\omega) = N \cdot e \cdot (u - v)$$

$$= (Ne^2/\mu) \cdot (\omega_T^2 - \omega^2)^{-1} \cdot E(\omega) \equiv \epsilon_0 \chi(\omega) \cdot E(\omega) \quad \text{Def. der Suszeptibilität } \chi$$

mit N = Anzahl der \pm -Ladungen / Volumen

E = Stärke des lokalen elektrischen Feldes

$$\rightarrow \chi(\omega) = (Ne^2/\epsilon_0\mu) \cdot (\omega_T^2 - \omega^2)^{-1}$$

VI.4.1 Dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$

für nichtleitende Materialien

Suszeptibilität (Antwortfunktion des Materials)

Polarisation

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) E(\omega)$$

dielektrische

$$D(\omega) = \epsilon_0 E(\omega) + P(\omega) \equiv \epsilon_0 \epsilon(\omega) E(\omega)$$

Verschiebungsdichte

dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$$

allg: Suszeptibilität $\chi(\omega)$
eines Oszillators
mit Eigenfrequenz Ω :

$$\chi(\omega) = (Ne^2/\epsilon_0\mu) \cdot (\Omega^2 - \omega^2)^{-1}$$

$$\text{für } \omega \ll \Omega: \chi(\omega) \approx \text{const.}$$

$$\text{für } \omega < \Omega: \chi(\omega) > 0$$

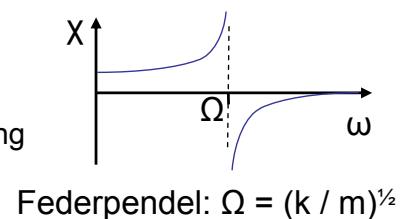
$$\text{für } \omega > \Omega: \chi(\omega) \leq 0$$

$$\text{für } \omega \rightarrow \Omega: \chi(\omega) \rightarrow \pm\infty$$

$$\text{für } \omega \rightarrow \infty: \chi(\omega) \rightarrow 0$$

Phasensprung

Resonanz



Ladungsschwingungen im FK:

- (i) Gitteratome m_{Atom}
- (ii) Valenzelektronen $m_{\text{El.}}$

$$m_{\text{At.}} \approx 10^4 \cdot m_{\text{El.}} \rightarrow \Omega_{\text{At.}} \approx 10^{-2} \cdot \Omega_{\text{El.}}$$

(Fern)-Infrarot

$$\Omega \leq 3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

sichtbar, UV

$$\Omega \approx 10^{15} \dots 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

für FK gilt: $\approx \text{const im IR} = \chi_{\text{El.}}(0)$

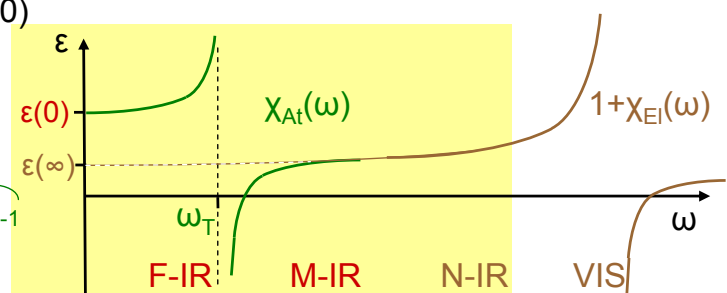
$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{\text{El.}}(\omega) + \chi_{\text{At.}}(\omega)$$

$\equiv \epsilon(\infty)$

im (F)-IR:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + (Ne^2/\epsilon_0\mu) \cdot (\omega_T^2 - \omega^2)^{-1}$$

„ ∞ “ heißt $\omega \gg \omega_T$



VI.4.2 Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im IR

dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$
entscheidend für Ausbreitung
von elektromagn. Wellen im FK

$$\text{Brechungsindex } n = \epsilon^{1/2} \quad \begin{cases} c^2 k^2 = \epsilon(\omega) \omega^2 & (\text{Maxwell-Gl.}) \\ \omega/k = c/n & (\text{Optik}) \end{cases}$$

im Bereich wo $\epsilon(\omega) < 0$: n imaginär
→ keine EM-Wellenausbreitung

$$\text{Reflexion } R(\omega) = 1$$

für $\epsilon(\omega) > 0$: n reell
→ EM-Wellenausbreitung möglich

$$\text{Fresnel-Gl. für } \perp \text{ Einfall: } R(\omega) = (n(\omega) - 1)^2 / (n(\omega) + 1)^2$$

$$R(\omega=0) = 1 - 2/\epsilon(0)^{1/2} \quad R(\omega \gg \omega_{TO}) = 1 - 2/\epsilon(\infty)^{1/2} < R(\omega=0)$$

$$R(\omega) = 0 \text{ für } \epsilon(\omega) = 1$$

EM-Wellen = Transversalwellen

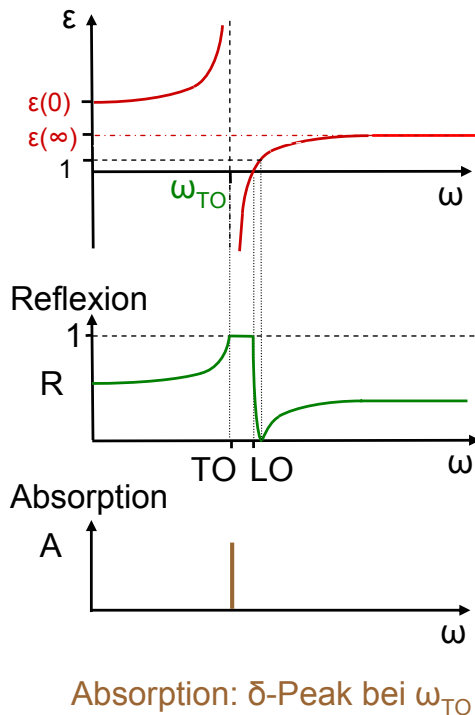
$$\text{wg. Maxwell-Gl. } \text{div } \mathbf{D} = \text{div } \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} = 0$$

Longitudinalwellen nur möglich bei $\epsilon(\omega) = 0$

$$\text{für } \epsilon(\omega) = 0 \rightarrow \mathbf{D} = 0, \text{ d.h. } \text{div } \mathbf{D} = 0$$

$$\epsilon(\omega) = 0 \text{ bei } \omega_{LO} \quad R = 1 \text{ für } \omega_{TO} < \omega \leq \omega_{LO}$$

„Reststrahlenbande“.



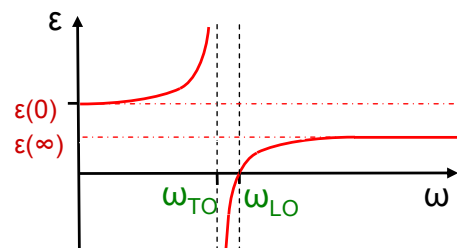
VI.4.3 Einfluss der Bindungspolarität

bisherige Annahme : vollständig ionische Bindungen (nie ganz erfüllt)
in Kap. VI.4 → $P(\omega) = N \cdot e \cdot (u-v)$

tatsächlich teil-ionische Bindungen für III-V, II-VI

I-VII II-VI III-V IV
→
abnehmende Bindungspolarität

quantitativ: effektive Ladung e^*
mit $0 \leq e^* \leq e$ z.B. $e^*_{\text{ZnSe}} > e^*_{\text{GaAs}}$



→ $P(\omega) = N \cdot e^* \cdot (u-v)$ d.h. bei Abnahme von e^* geringere Oszillatorstärke von χ_{At}

Folgen: (i) Abnahme von $\epsilon(0) - \epsilon(\infty)$
(ii) „ „ „ $\omega_{LO} - \omega_{TO}$ } „Schrumpfen“ des Oszillators

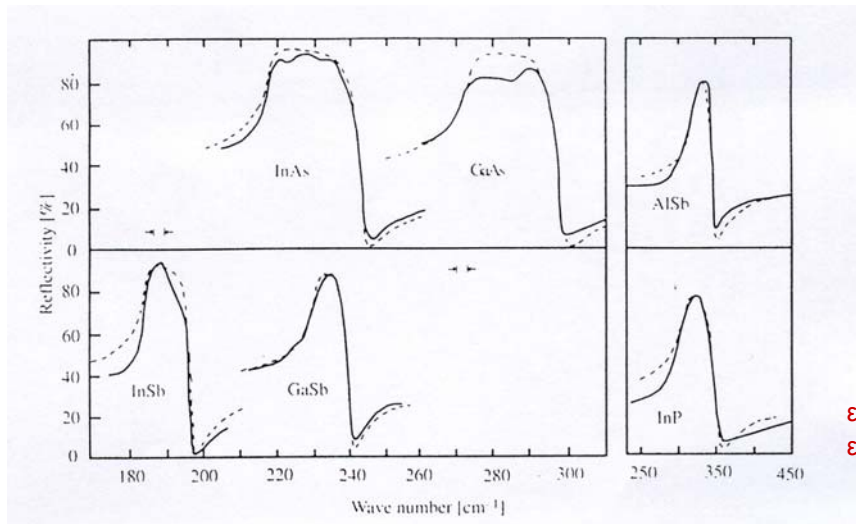
quantitativ: $\epsilon(0) / \epsilon(\infty) = (\omega_{LO})^2 / (\omega_{TO})^2$ Lyddane-Sachs-Teller - Beziehung (FK2)

für Gruppe IV-Elemente: kovalente Bindungen, d.h. $e^* \approx 0$ → Oszill.-Stärke → 0
 $\omega_{LO} \rightarrow \omega_{TO}$

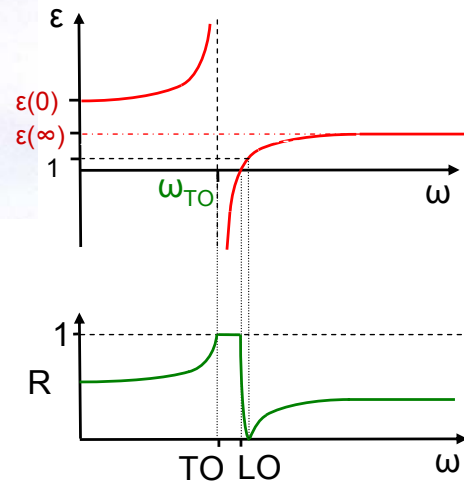
beachte: **Alle** Überlegungen aus Kap. VI.4 gelten für $k \approx 0$, d.h. im Zentrum der BZ,
weil für (F)-IR-Wellen $\lambda \gg \mu\text{m}$, d.h. Wellenvektor $k \ll a$.

Bsp. Infrarot-Reflexionsvermögen

verschiedene III-V-Halbleiter



	B	C	N	O
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te



x-Achse: Wellenzahl = $1/\lambda$ [cm^{-1}] = $\nu/c = h\nu/hc$

Bereich hoher Reflexion
 ≡ „Reststrahlenbande“

Lage → Atommassen, Bindungsstärke
 Breite → Bindungspolarität

VI.5 Dispersionskurven verschiedener Materialien

VI.5.1 Meßmethoden

(i) **IR-Absorption** Gesamtenergie und -Impuls von IR-Photon wird an Gitterschwingung übertragen.

Vorteil: Coulomb-WW, d.h. starke WW für polare Materialien

Nachteil: a) keine WW für kovalente Bindungen

b) nur Zentrum der BZ erreichbar: $k_{\text{IR-Photon}} < 0,001 \pi/a$

bei Absorption:

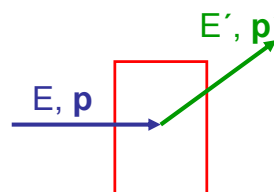
$$\omega_{\text{IR}} = \omega_{\text{Schw.}}$$

$$\mathbf{k}_{\text{IR}} = \mathbf{k}_{\text{Schw.}}$$

(ii) **Neutronenstreuung inelastisch** Neutron überträgt Teil seiner Energie und seines Impulses an Gitterschwingung im Kristall

Vorteil: gesamte Brillouinzone erreichbar

Nachteil: sehr schwache WW
 → großes Probenvolumen erforderlich



Übertrag:

$$\Delta E = E - E' = \hbar\omega_{\text{Schw.}}$$

$$\Delta \mathbf{p} = \mathbf{p} - \mathbf{p}' = \hbar \mathbf{k}_{\text{Schw.}}$$

(iii) **Elektronenstreuung, He-Streuung, inelastisch** Elektron (He) überträgt Teil seiner Energie und seines Impulses an Gitterschwingung im Kristall (Oberfl.-Atome)

Vorteil: gesamte Brillouinzone erreichbar
 starke WW → Oberflächenphononen

$$\Delta E = E - E' = \hbar\omega_{\text{Schw.}}$$

$$\Delta \mathbf{p} = \mathbf{p} - \mathbf{p}' = \hbar \mathbf{k}_{\text{Schw.}}$$

(iv) **inelastische
Lichtstreuung
Ramanstreuung**

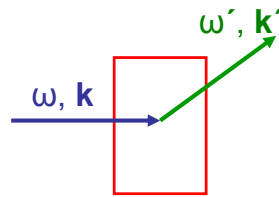
Lichtquant im sichtbaren Bereich ($E \approx 1,5 \cdot 3 \text{ eV}$)
überträgt **Teil** seiner Energie und seines Impulses
an Gitterschwingung im Kristall

Vorteil:

auch für kovalente Bindungen

Nachteil:

- a) oft ziemlich schwache WW
- b) nur Zentrum der BZ erreichbar



Übertrag:

$$\Delta\omega = \omega - \omega' = \omega_{\text{Schw.}}$$

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{k}_{\text{Schw.}}$$

$$k_{\text{vis-Photon}} < 0,03 \pi/a$$

(v) **inelastische
Röntgenstreuung
(NEU!)**

Lichtquant im Röntgenbereich ($E \approx 5 \cdot 15 \text{ keV}$)
überträgt **Teil** seiner Energie und seines Impulses
an Gitterschwingung im Kristall

Vorteil:

auch für kovalente Bindungen
gesamte Brillouinzone erreichbar

Nachteil: relativ schwache WW

hoher experimenteller Aufwand

(Messung von wenigen meV Energieverlust bei 10 keV Strahlung!
Synchrotronstrahlung mit vielen experimentellen Tricks!!)

Übertrag:

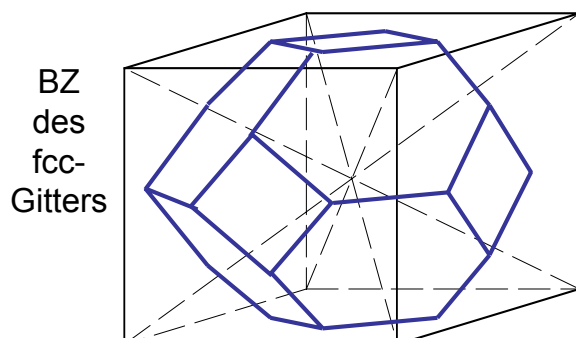
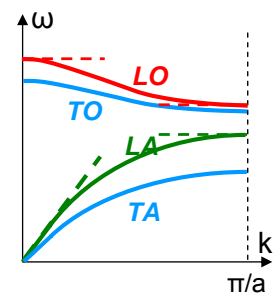
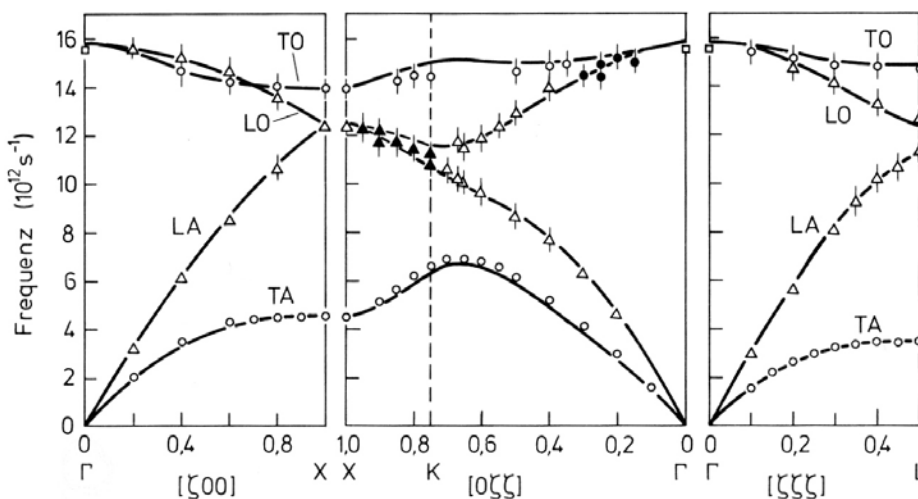
$$\Delta\omega = \omega - \omega' = \omega_{\text{Schw.}}$$

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{k}_{\text{Schw.}}$$

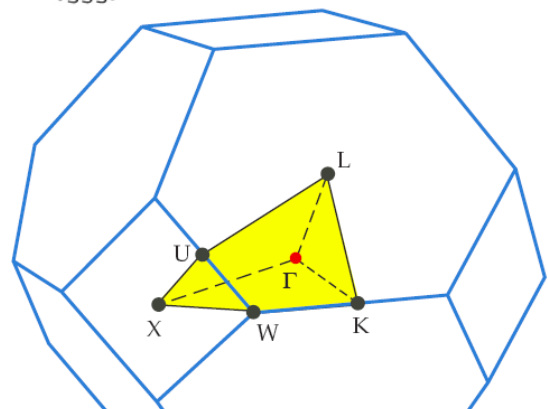
VI.5.2 Beispiele: Dispersionskurven

Gruppe IV nichtpolare Bindung

Bsp: Si

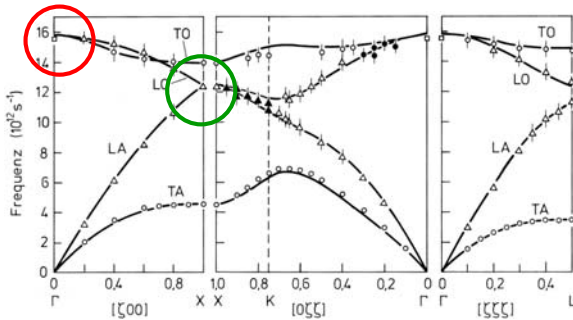


BZ
des
fcc-
Gitters

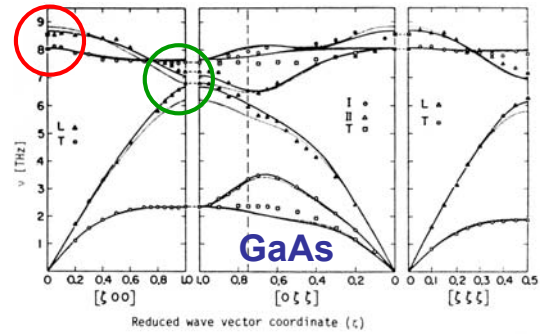


VI.5.2 Beispiele: Dispersionskurven

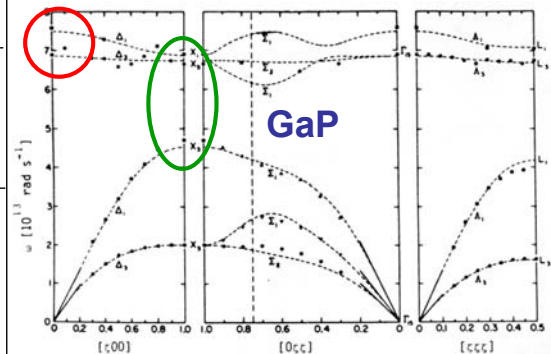
Gruppe IV nichtpolare Bindung
Bsp: Si



III-V teilpolare Bindung
Bsp: GaAs, GaP



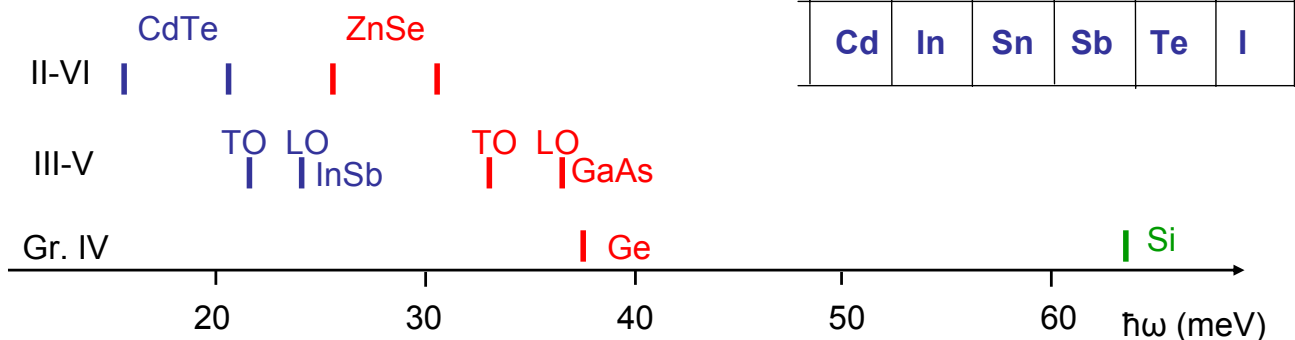
	Si	GaAs	GaP
$k=0$	$\omega_{LO} = \omega_{TO}$ wg. Kovalenz	$\omega_{LO} > \omega_{TO}$ wg. Polarität	
$k = \pi/a \cdot (100)$ Rand BZ	$\omega_{LO} = \omega_{LA}$ nur eine Masse m	$\omega_{LO} \approx \omega_{LA}$ $m_V \approx m_{III}$	$\omega_{LO} > \omega_{LA}$ $m_V \ll m_{III}$



Experimentelle Daten aus Neutronen- oder Röntgenstreuung.

VI.5.3 Zahlenwerte: Phononfrequenzen

hier: Werte bei $k = 0$, d.h. im Zentrum der BZ
bestimmt mittels IR- und Ramanspektroskopie



	B	C	N	O	F
	Al	Si	P	S	Cl
Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Cd	In	Sn	Sb	Te	I

Trends: (i) in Gruppe IV $\omega_{LO} = \omega_{TO}$ wg. kovalenter Bindung
keine zusätzliche E-Feldkräfte für LO
in Verbindungen $\omega_{LO} > \omega_{TO}$

(ii) Abnahme der Frequenz mit zunehmender Masse (vgl. $\omega = (k/\mu)^{1/2}$)

(iii) mit steigender Polarität (III-V \rightarrow II-VI): Zunahme Abstand $\omega_{LO} - \omega_{TO}$