

Pokročilé disperzní modely v optice tenkých vrstev

Lekce 7: Teplotní závislosti fononové odezvy, vícefononové excitace

Daniel Franta

Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita

14. 5. 2020

Obsah

- 1 Vliv teploty na fononovou odezvu
- 2 Teplotní roztažnost atomové mříže – efektivní fonony
- 3 Změna maticového elementu
- 4 Změna statistického teplotního faktoru
- 5 Změna frekvence elementárních procesů
- 6 Změna rozšíření elementárních procesů
- 7 Vícefononové procesy

Vliv teploty na fononovou odezvu

$$F(E) = \frac{(eh)^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 V} \sum_{i,f}^{f \neq i} \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T}\right) \frac{|\langle f | \hat{p}_{xe} | i \rangle|^2}{(E_f - E_i)} [\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E)]$$

Teplota ovlivňuje dielektrickou odezvu pěti způsoby:

- 1 Skrze roztažnost atomové mříže. Mění se celková suma

$$N(T) = \int_0^\infty E \varepsilon_i(E) dE = N^{300K} \frac{V(T_R)}{V(T)}$$

N^{300K} – celková síla přechodů (hustota nabitých částic) při referenční teplotě.
 T_R – referenční teplota (v našich modelech 300 K).

- 2 Změnou pravděpodobnosti elementárních excitací (procesů) skrze maticový element.
- 3 Změnou pravděpodobnosti elementárních excitací (procesů) skrze statistický teplotní faktor.
- 4 Změnou energie (frekvence) elementárních excitací. Posouvá struktury ve spektru (rudý posuv).
- 5 Změnou pravděpodobnosti rozptylových procesů ovlivňující dobu života a rozostření elementárních stavů. Ovlivňuje ostrost struktur.

Obsah

- 1 Vliv teploty na fononovou odezvu
- 2 Teplotní roztažnost atomové mříže – efektivní fonony**
- 3 Změna maticového elementu
- 4 Změna statistického teplotního faktoru
- 5 Změna frekvence elementárních procesů
- 6 Změna rozšíření elementárních procesů
- 7 Vícefononové procesy

Teplotní roztažnost atomové mříže – efektivní fonony

- **Lineární teplotní roztažnost** $e(T)$

$$e(T) = \frac{L(T) - L(T_R)}{L(T_R)}$$

- **Expanzní faktor** $\mathcal{E}(T)$

$$N(T) = N^{300K} \mathcal{E}(T)$$

$$\mathcal{E}(T) = \frac{V(T_R)}{V(T)} = \left[\frac{1}{1 + e(T)} \right]^3$$

- V první aproximaci lze předpokládat, že lineární teplotní roztažnost závisí lineárně na obsazovacích číslech jednotlivých fononů

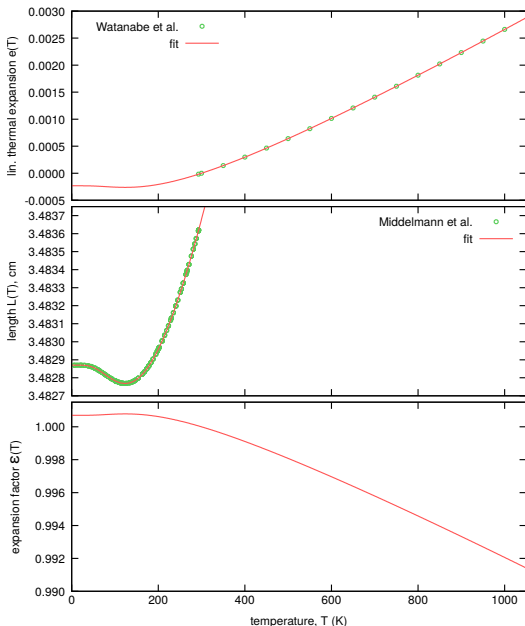
$$e(T) = e_0 + \sum_j \frac{e_j}{\exp(\Theta_j/T) - 1}$$

e_0 – je hodnota pro teplotu 0 K, která se určí z podmínky $e(T_R) = 0$.

Θ_j – energie fononu vyjádřená v K.

e_j – vliv jednotlivých fononů.

j – mělo by se počítat přes všechny fonony v Brillouinově zóně, ale v praxi stačí jen malý počet tzv. efektivních fononů (**průměrný Bose–Einsteinův faktor**).



Expanze c-Si je dobře známá z interferometrických měření:

$$e_1 = -0.0001947(13)$$

$$e_2 = 0.00262(9)$$

$$e_3 = 0.00088(8)$$

$$e_4 = 0.0023(3)$$

$$\Theta_1 = 199.6(4) \text{ K} \approx 4.16 \text{ THz (TA)}$$

$$\Theta_2 = 612(4) \text{ K} \approx 12.8 \text{ THz (LA, LO)}$$

$$\Theta_3 = 894(24) \text{ K} \approx 18.6 \text{ THz}$$

$$\Theta_4 = 3721(141) \text{ K} \approx 77.5 \text{ THz}$$

Maximální frekvence TO v Γ je 15.8 THz.

Expanzním faktorem lze potom všechny příspěvky korigovat (nejenom fonony). Potom i elektronové excitace jsou závislé na Bose–Einsteinově statistice, i když to jsou fermiony.

Nezanedbatelné 10-20% v transparentní oblasti

Obsah

- 1 Vliv teploty na fononovou odezvu
- 2 Teplotní roztažnost atomové mříže – efektivní fonony
- 3 Změna maticového elementu**
- 4 Změna statistického teplotního faktoru
- 5 Změna frekvence elementárních procesů
- 6 Změna rozšíření elementárních procesů
- 7 Vícefononové procesy

Změna maticového elementu

$$F(E) = \frac{(eh)^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 V} \sum_{i,f}^{f \neq i} \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T}\right) \frac{|\langle f | \hat{p}_{xe} | i \rangle|^2}{(E_f - E_i)} [\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E)]$$

Mimo fázové přechody je možné tato závislost **zanedbat**. Alespoň v to doufáme (překryvové integrály by na změně hustoty neměly příliš záviset).

Obsah

- 1 Vliv teploty na fononovou odezvu
- 2 Teplotní roztažnost atomové mříže – efektivní fonony
- 3 Změna maticového elementu
- 4 Změna statistického teplotního faktoru**
- 5 Změna frekvence elementárních procesů
- 6 Změna rozšíření elementárních procesů
- 7 Vícefononové procesy

Změna statistického teplotního faktoru

$$F(E) = \frac{(eh)^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 V} \sum_{i,f}^{f \neq i} \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T}\right) \frac{|\langle f | \hat{p}_{xe} | i \rangle|^2}{(E_f - E_i)} [\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E)]$$

Závisí na typu kvazičástic (bozony, fermiony) a na typu elementárních procesů.

Fonony (obsazení fononových stavů) se řídí **Bose–Einsteinovou statistikou**:

$$\langle n_{\text{ph}} \rangle = f^{\text{BE}}(E_{\text{ph}}, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{\text{ph}}}{k_B T}\right) - 1}$$

Jednofononové procesy

$$F_{1\text{ph}}(E, T) = N_{\text{ph}}^{300\text{K}} \left[(1 + f^{\text{BE}}(E_{\text{ph}}, T)) \delta(|E| - E_{\text{ph}}) - f^{\text{BE}}(E_{\text{ph}}, T) \delta(|E| - E_{\text{ph}}) \right] \mathcal{E}(T) = N_{\text{ph}}^{300\text{K}} \delta(|E| - E_{\text{ph}}) \mathcal{E}(T)$$

Tedy teplota neovlivňuje pravděpodobnost jednofononových procesů ani skrze maticový element ani skrze statistický teplotní faktor. Toto neplatí u vícefononových procesů.

Obsah

- 1 Vliv teploty na fononovou odezvu
- 2 Teplotní roztažnost atomové mříže – efektivní fonony
- 3 Změna maticového elementu
- 4 Změna statistického teplotního faktoru
- 5 Změna frekvence elementárních procesů**
- 6 Změna rozšíření elementárních procesů
- 7 Vícefononové procesy

Změna frekvence elementárních procesů

$$F(E) = \frac{(eh)^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 V} \sum_{i,f}^{f \neq i} \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T}\right) \frac{|\langle f | \hat{p}_{xe} | i \rangle|^2}{(E_f - E_i)} [\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E)]$$

Vlivem expanze prostředí se změní i energie mikrostavů E_i .

$$F_{1\text{ph}}(E, T) = N_{\text{ph}}^{300\text{K}} \delta(|E| - E_{\text{ph}}(T)) \mathcal{E}(T)$$

Energie fononu lze potom v první aproximaci modelovat pomocí efektivních fononů podobně jako lineární teplotní roztažnost

$$E_{\text{ph}}(T) = E_{\text{ph}}^{0\text{K}} + \sum_j \frac{\alpha_j}{\exp(\Theta_j/T) - 1}$$

Většinou stačí pouze jeden efektivní fonon

$$E_{\text{ph}}(T) = E_{\text{ph}}^{0\text{K}} + (E_{\text{ph}}^{300\text{K}} - E_{\text{ph}}^{0\text{K}}) \frac{\exp(\Theta_{\text{ph}}/T_{\text{R}}) - 1}{\exp(\Theta_{\text{ph}}/T) - 1}$$

Obsah

- 1 Vliv teploty na fononovou odezvu
- 2 Teplotní roztažnost atomové mříže – efektivní fonony
- 3 Změna maticového elementu
- 4 Změna statistického teplotního faktoru
- 5 Změna frekvence elementárních procesů
- 6 Změna rozšíření elementárních procesů**
- 7 Vícefononové procesy

Změna rozšíření elementárních procesů

Výsledný příspěvek do dielektrické funkce je nutné rozšířit

$$\hat{\epsilon}_{1\text{ph}}(E, T) \equiv \hat{\chi}_{1\text{ph}}(E, T) = \hat{\beta} * \frac{F_{1\text{ph}}(E, T)}{E} = \frac{N_{\text{ph}}^{300\text{K}}}{E_{\text{ph}}(T)} \left[\hat{\beta}(E - E_{\text{ph}}(T)) - \hat{\beta}(E + E_{\text{ph}}(T)) \right] \mathcal{E}(T)$$

kde komplexní rozšiřovací funkce $\hat{\beta}$ obsahuje parametry $B_{\text{ph}}(T)$, které opět mohou být modelované pomocí efektivních fononů (fononu).

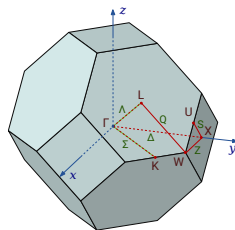
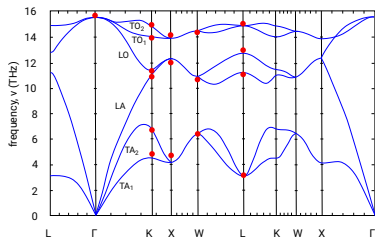
$$B_{\text{ph}}(T) = B_{\text{ph}}^{0\text{K}} + (B_{\text{ph}}^{300\text{K}} - B_{\text{ph}}^{0\text{K}}) \frac{\exp(\Theta_{\text{ph}}/T_{\text{R}}) - 1}{\exp(\Theta_{\text{ph}}/T) - 1}$$

Obsah

- 1 Vliv teploty na fononovou odezvu
- 2 Teplotní roztažnost atomové mříže – efektivní fonony
- 3 Změna maticového elementu
- 4 Změna statistického teplotního faktoru
- 5 Změna frekvence elementárních procesů
- 6 Změna rozšíření elementárních procesů
- 7 Vícefononové procesy**

Vícefononové procesy v c-Si

Fononové disperzní relace krystalického křemíku jsou dány translační symetrií:



Fonon je popsán větví (TA_1 , TA_2 , LA , LO , TO_1 , TO_2) a vlnovým vektorem k . Pro absorpční a emisní procesy platí zákony zachování energie a hybnosti:

$$\sum_p \pm E_p = \pm E, \quad \sum_p \pm k_p = 0,$$

kde $+/-$ na levé straně značí kreaci/anihilaci fononu a na pravé straně absorpci/emisi fononu s energií E (hybnost fononu $\rightarrow 0$). Pro absorpci fononu za současného vzniku dvou fononu nebo vzniku a zániku jednoho fononu platí:

$$E_A + E_B = E, \quad k_A = -k_B = k \quad \text{nebo} \quad E_A - E_B = E, \quad k_A = k_B = k$$

Funkce síly přechodu systému při konečné teplotě

$$F(E, T) = \frac{\pi}{\epsilon_0 V} \left(\frac{e\hbar}{m_e} \right)^2 \sum_{i \neq f} \exp \left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T} \right) \frac{|\langle f | \hat{p}_x | i \rangle|^2}{E_f - E_i} [\delta(E_f - E_i - E) + \delta(E_i - E_f - E)]$$

- $e, \hbar, \epsilon_0, m_e, k_B$: elementární náboj, redukovaná Planckova konstanta, permitivita vakua, hmotnost elektronu, Boltzmannova konstanta
- V : objem systému
- $|i\rangle, |f\rangle, E_i, E_f$: vlastní stavy a odpovídající vlastní energie systému
- T, Ω : termodynamická teplota a termodynamický potenciál

$$\sum_i \exp \left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T} \right) = 1$$

- Efektivní operátor hybnosti získaný s celkového dipólového operátoru

$$\hat{p}_x = \frac{im_e}{e\hbar} [\hat{H}_0, \hat{d}_x] = \hat{p}_{xe} - \frac{Z_{Si} m_e}{m_{Si}} \hat{p}_{xSi}$$

Dvoufononové procesy

Jelikož chceme vyjádřit příspěvek od **dvoufononových procesů**, rozdělíme systém na dva fonony A a B a zbytek systému:

$$\begin{aligned}
 F_{2\text{ph}}(E, T) &= \frac{\pi}{\epsilon_0 V |E|} \left(\frac{e\hbar}{m_e} \right)^2 \sum_{A,B} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \sum_i \exp\left(\frac{\Omega - E_i}{k_B T} \right) \\
 &\times \left[\sum_{n_{A,\mathbf{k}}=0}^{\infty} \sum_{n_{B,-\mathbf{k}}=0}^{\infty} |\langle i, n_{A,\mathbf{k}} + 1, n_{B,-\mathbf{k}} + 1 | \hat{p}_x | i, n_{A,\mathbf{k}}, n_{B,-\mathbf{k}} \rangle|^2 c_{A,B,\mathbf{k}}^+ \delta [E_{A+B}(\mathbf{k}) - |E|] \right. \\
 &- \sum_{n_{A,\mathbf{k}}=1}^{\infty} \sum_{n_{B,-\mathbf{k}}=1}^{\infty} |\langle i, n_{A,\mathbf{k}} - 1, n_{B,-\mathbf{k}} - 1 | \hat{p}_x | i, n_{A,\mathbf{k}}, n_{B,-\mathbf{k}} \rangle|^2 c_{A,B,\mathbf{k}}^+ \delta [E_{A+B}(\mathbf{k}) - |E|] \\
 &+ \sum_{n_{A,\mathbf{k}}=0}^{\infty} \sum_{n_{B,\mathbf{k}}=1}^{\infty} |\langle i, n_{A,\mathbf{k}} + 1, n_{B,\mathbf{k}} - 1 | \hat{p}_x | i, n_{A,\mathbf{k}}, n_{B,\mathbf{k}} \rangle|^2 c_{A,B,\mathbf{k}}^- \delta [E_{A-B}(\mathbf{k}) - |E|] \\
 &\left. - \sum_{n_{A,\mathbf{k}}=1}^{\infty} \sum_{n_{B,\mathbf{k}}=0}^{\infty} |\langle i, n_{A,\mathbf{k}} - 1, n_{B,\mathbf{k}} + 1 | \hat{p}_x | i, n_{A,\mathbf{k}}, n_{B,\mathbf{k}} \rangle|^2 c_{A,B,\mathbf{k}}^- \delta [E_{A-B}(\mathbf{k}) - |E|] \right] \\
 c_{A,B,\mathbf{k}}^{\pm} &= \exp\left(-\frac{n_{A,\mathbf{k}} E_A(\mathbf{k}) + n_{B,\mp \mathbf{k}} E_B(\mp \mathbf{k})}{k_B T} \right) \quad E_{A \pm B}(\mathbf{k}) = E_A(\mathbf{k}) \pm E_B(\mp \mathbf{k})
 \end{aligned}$$

Předpokládáme, že fonon A má větší energii než fonon B .

Pro odvození základní teplotní závislosti skrze statistický faktor použijeme základní předpoklad kvazičásticového přístupu:

$$|\langle i, n_{A,k} + 1, n_{B,-k} + 1 | \hat{p}_x | i, n_{A,k}, n_{B,-k} \rangle|^2 \approx (n_{A,k} + 1) (n_{B,-k} + 1) |\langle i, 1, 1 | \hat{p}_x | i, 0, 0 \rangle|^2$$

respektive

$$|\langle i, n_{A,k} + 1, n_{B,k} - 1 | \hat{p}_x | i, n_{A,k}, n_{B,k} \rangle|^2 \approx (n_{A,k} + 1) n_{B,k} |\langle i, 1, 0 | \hat{p}_x | i, 0, 1 \rangle|^2$$

Funkci síly přechodu potom můžeme psát jako součet dvou členů:

$$F_{2\text{ph}}(E, T) = \sum_{A,B} [F_{A+B}(E, T) + F_{A-B}(E, T)]$$

kde oba členy můžeme rozepsat pomocí teplotního faktoru a funkce, která na teplotě nezávisí (v prvním přiblížení):

$$F_{A\pm B}(E, T) = \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} f_{A\pm B}(\mathbf{k}, T) P_{A\pm B}(\mathbf{k}) \delta [E_{A\pm B}(\mathbf{k}) - |E|]$$

Teplotní faktory se liší podle typu procesu a jsou dány Bose–Einsteinovou statistikou:

$$f_{A+B}(\mathbf{k}, T) = n_A(\mathbf{k}, T) + n_B(-\mathbf{k}, T) + 1 \quad f_{A-B}(\mathbf{k}, T) = n_B(\mathbf{k}, T) - n_A(\mathbf{k}, T)$$

$$n_p(\mathbf{k}, T) = f^{\text{BE}} [E_p(\mathbf{k})] = \frac{1}{\exp [E_p(\mathbf{k})/k_B T] - 1}$$

Teplotně nezávislá část reprezentuje pravděpodobnost absorpčního procesu (maticové elementy přechodu):

$$P_{A+B}(\mathbf{k}) = \frac{\pi}{\epsilon_0 V |E|} \left(\frac{e\hbar}{m_e} \right)^2 |\langle i, 1, 1 | \hat{p}_x | i, 0, 0 \rangle|^2,$$

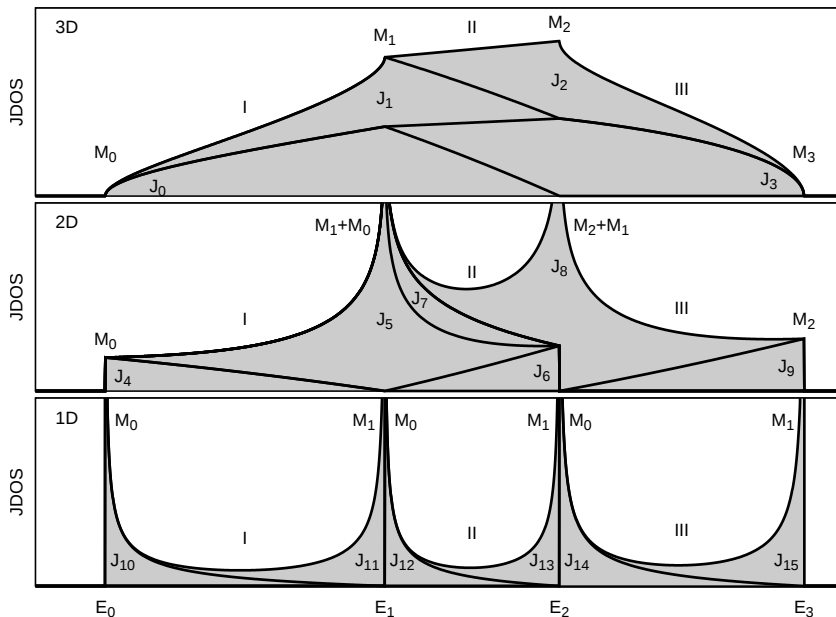
$$P_{A-B}(\mathbf{k}) = \frac{\pi}{\epsilon_0 V |E|} \left(\frac{e\hbar}{m_e} \right)^2 |\langle i, 1, 0 | \hat{p}_x | i, 0, 1 \rangle|^2.$$

Pokud se nebudeme chtít vydat cestou, že z prvních principů budeme vyjadřovat maticové elementy, můžeme ještě na základě topologie ve 3D odvodit Van Hoveovy singularity v kritických bodech.

$$L(E) = \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \delta [E_{A \pm B}(\mathbf{k}) - |E|]$$

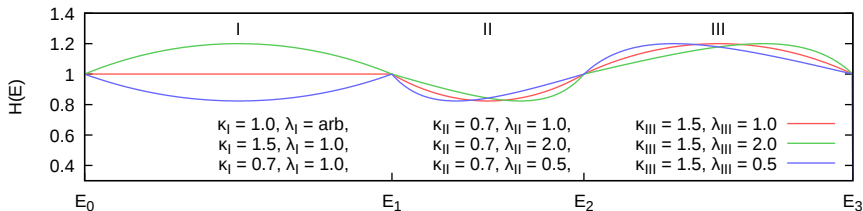
	3D (E_0, E_1, E_2, E_3)		
	$E_0 \leq E \leq E_1$	$E_1 \leq E \leq E_2$	$E_2 \leq E \leq E_3$
M_0	$L_0(E) = \sqrt{X_I(E)}$	$Y_{II}(E)$	0
M_1	$L_1(E) = 1 - \sqrt{Y_I(E)}$	$Y_{II}(E)$	0
M_2	0	$X_{II}(E)$	$1 - \sqrt{X_{III}(E)}$
M_3	0	$X_{II}(E)$	$\sqrt{Y_{III}(E)}$

$$X_l(E) = \frac{E - E_{l-1}}{E_l - E_{l-1}}, \quad Y_l(E) = \frac{E_l - E}{E_l - E_{l-1}} \quad \text{for } E_{l-1} \leq E \leq E_l$$

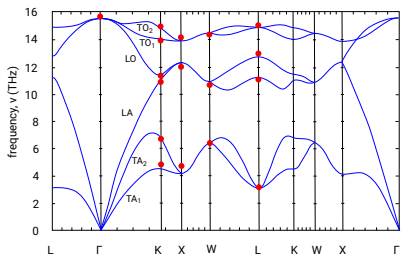


	2D (E_0, E_1, E_2)		2D (E_1, E_2, E_3)	
	$E_0 \leq E \leq E_1$	$E_1 \leq E \leq E_2$	$E_1 \leq E \leq E_2$	$E_2 \leq E \leq E_3$
M_0	$L_4(E) = Y_I(E)$	0	$L_7(E) = Y_{II}(E)$	0
M_1	$L_5(E) = -\ln Y_I(E)$	$-\ln X_{II}(E)$	$L_8(E) = -\ln Y_{II}(E)$	$-\ln X_{III}(E)$
M_2	$L_6(E) = 0$	$X_{II}(E)$	$L_9(E) = 0$	$X_{III}(E)$

	1D (E_0, E_1)	1D (E_1, E_2)	1D (E_2, E_3)
	$E_0 \leq E \leq E_1$	$E_1 \leq E \leq E_2$	$E_2 \leq E \leq E_3$
M_0	$L_{10}(E) = 1/\sqrt{X_I(E)} - 1$	$L_{12}(E) = 1/\sqrt{X_{II}(E)} - 1$	$L_{14}(E) = 1/\sqrt{X_{III}(E)} - 1$
M_1	$L_{11}(E) = 1/\sqrt{Y_I(E)} - 1$	$L_{13}(E) = 1/\sqrt{Y_{II}(E)} - 1$	$L_{15}(E) = 1/\sqrt{Y_{III}(E)} - 1$



Teplotní faktory můžeme spočítat přesně v kritických bodech, protože energie fononů v kritických bodech nehradíme energiemi fononů ve směrech symetrie.

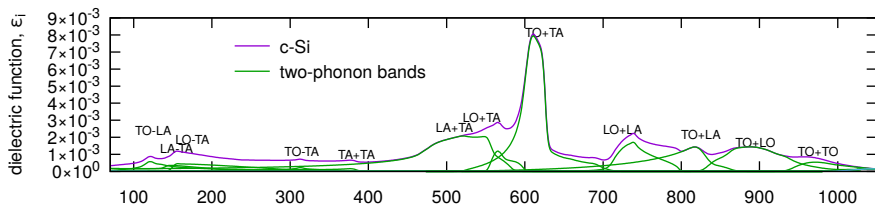


$$f_{A+B}(E, T) = 1 + f^{\text{BE}} [E_A(E)] + f^{\text{BE}} [E_B(E)]$$

$$f_{A-B}(E, T) = f^{\text{BE}} [E_B(E)] - f^{\text{BE}} [E_A(E)]$$

Energie fononu mezi kritickými body je v teplotních faktorech aproximována lineární funkcí:

$$E_A(E) = h \left\{ \nu_{A(M_0)} Y_I(E) + \nu_{A(M_1)} [X_I(E) + Y_{II}(E)] + \nu_{A(M_2)} [X_{II}(E) + Y_{III}(E)] + \nu_{A(M_3)} X_{III}(E) \right\} [1 + \nu_T(T - 300)]$$



Tří a čtyřfononové procesy

- Postupujeme obdobně jako u dvoufononových procesů, ale sčítáme dvakrát nebo třikrát přes Brillouinovu zónu.
- Uvažujeme jen součtové větve, kde se absorpčním procesem vytvoří tři fonony o přibližně stejné energii.
- Používáme zjednodušený model, kde modelujeme sdruženou hustotu stavů v příslušném intervalu.
- Obdržíme jiné teplotní faktory, které aproximujeme následovně:

$$f_{3\text{ph}}(T) = 1 + 3f^{\text{BE}}(E_{3\text{ph}}/3, T) + 3[f^{\text{BE}}(E_{3\text{ph}}/3, T)]^2$$

$$f_{4\text{ph}}(T) = 1 + 4f^{\text{BE}}(E_{4\text{ph}}/4, T) + 6[f^{\text{BE}}(E_{4\text{ph}}/4, T)]^2 + 4[f^{\text{BE}}(E_{4\text{ph}}/4, T)]^3$$

- Teplotně závislý experiment nám umožňuje odlišit jednotlivé procesy.

