

3.6 晶格振动的实验观测

- 一. 一般描述
- 二. 非弹性X-射线散射
- 三. Raman 散射和Brilouin 散射
- 四. 远红外和红外吸收光谱
- 五. 非弹性中子散射
- 六. 隧道谱

参考：黄昆书 3.6 节，Kittel 8 版 4.5 节

P.Bruesch Phonons: Theory and Experiments

I ,II,III 其中第2卷是测量方法。

由于多种原因，我国晶格振动的实验观测相对落后，各种固体教材中介绍该内容相对较少，应该予以弥补。

一. 一般描述:

从上面讨论中我们已经看到：晶格振动是影响固体很多性质的重要因素，而且只要 $T \neq 0K$ ，原子的热运动就是理解固体性质时不可忽视的因素。所以从实验上观测晶格振动的规律是固体微观结构研究的重要内容，是固体物理实验方法的核心内容之一。（晶体结构测定；晶格振动谱测定；费米面测定；缺陷观测；等。）

晶格振动规律主要通过晶格振动谱反映：

1. 晶格振动色散关系： $\omega = \omega_j(q)$
2. 态密度： $g(\omega) = f(\omega)$

实验观测就围绕着这两条曲线的测定进行，包括各种因素对它们的影响以及声子的寿命等。主要通过辐射波和晶格振动的相互作用来完成。

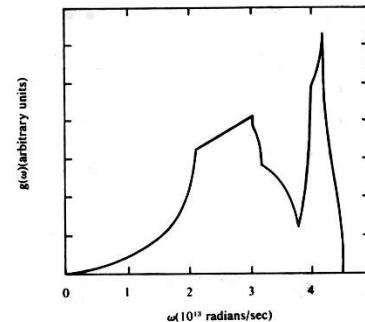
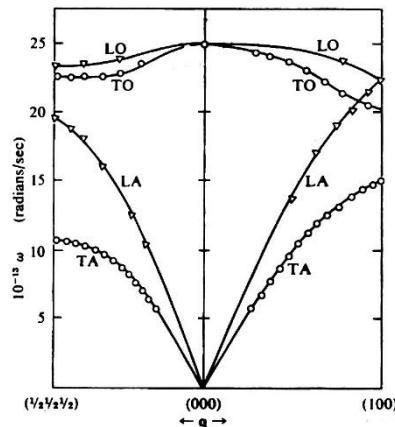


Table 1.1. Experimental methods used to study phonons

Method	Abbreviations	Measurement of	Main Informations
Far-infrared and infrared spectroscopy	FIR IR	the intensity of transmitted or reflected light as a function of frequency	Infrared dielectric properties of insulators and semiconductors; optical phonons at $q \approx 0$
Raman spectroscopy	R	the intensity of scattered light as a function of frequency	Optical phonons at $q \approx 0$ Polaritons
Brillouin spectroscopy	B	as for Raman spectroscopy	Acoustic modes at small wave vectors q
Diffuse X-ray scattering		the intensity of scattered X-rays as a function of momentum transfer	Limited information about phonon dispersion
Inelastic neutron scattering	INS	the intensity of scattered neutrons as a function of energy and momentum transfer	Phonon dispersions, density of states
Ultrasonic methods	US	the velocity and attenuation of ultrasonic pulses	Sound velocities phonon-phonon interactions
Inelastic electron tunneling spectroscopy	IETS	current-voltage characteristics of metal-insulator-metal tunneling junctions	Vibrational properties of thin films and adsorbates
Point contact spectroscopy	PCS	current-voltage characteristics of point contacts between two metals	Electron-phonon interaction in metals and alloys
Electron energy loss spectroscopy	EELS	the intensity of backscattered electrons as a function of energy transfer	Optical surface phonons
Inelastic molecular beam spectroscopy	IMBS	the intensity of backscattered molecules as a function of energy and momentum transfer	Dispersion of acoustic surface phonons
Attenuated total reflection	ATR	the intensity of light totally reflected within an ATR crystal in direct contact with the sample as a function of frequency	Vibrational properties of insulators and semiconductors
Frustrated total reflection	FTR	the intensity of light totally reflected within a prism which is separated from the sample by a small air gap, as a function of frequency	Dispersion of optical surface phonons
Infrared reflection absorption spectroscopy	IRAS	the intensity of multiply reflected light between two metal plates covered with the thin film as a function of frequency	Vibrational properties of thin films and adsorbates

研究声子的实验方法

见Phonons p7

其中最重要、最普遍的方法是：

电磁波

Far- Infrared and	(FIR)	
Infrared Spectroscopy	(IR)	远红外和红外光谱
Raman Spectroscopy	(R)	喇曼光谱
Brillouin Spectroscopy	(B)	布里渊散射谱
Diffuse X-Ray Scattering		X 射线漫散射
Inelastic neutron Scattering	(INS)	非弹性中子散射
Ultrasonic methods	(US)	超声技术
Inelastic electron tunneling	Spectroscopy (IETS)	非弹性电子隧道谱

几种辐射波的能量关系如下：

电磁波: $\varepsilon = \hbar k c = \hbar \Omega$ c 是光速, Ω 是圆频率。

电子或中子: $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 中子质量是电子质量的1836倍

声波: $\omega = v_s q$

辐射波照射晶体后, 由于和晶格振动发生了能量交换, 吸收或者激发出一个声子而改变能量和方向。测出辐射波的能量和方向的变化量, 即可确定出一个声子的能量和波矢。

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{q}$$

$$\Omega = \Omega_0 \pm \omega(q)$$

这种过程也可能由几个声子同时参与, 但多数情形和一个声子发生相互作用的几率要大的多, 称为一级过程。

二. 非弹性X-射线散射:

在晶体结构的实验研究中，我们已经讨论了 X射线衍射花样和结构之间的关系，关注的是入射波被晶体散射后方向的变化，实际上 X 射线是在同**振动着的晶格发生作用**，因此除了衍射现象外，电磁波还会和晶格发生能量的交换，入射波吸收或者发射一个声子而发生能量和波矢的变化，这就是X射线的非弹性散射。

散射前后服从能量、动量守恒定律：

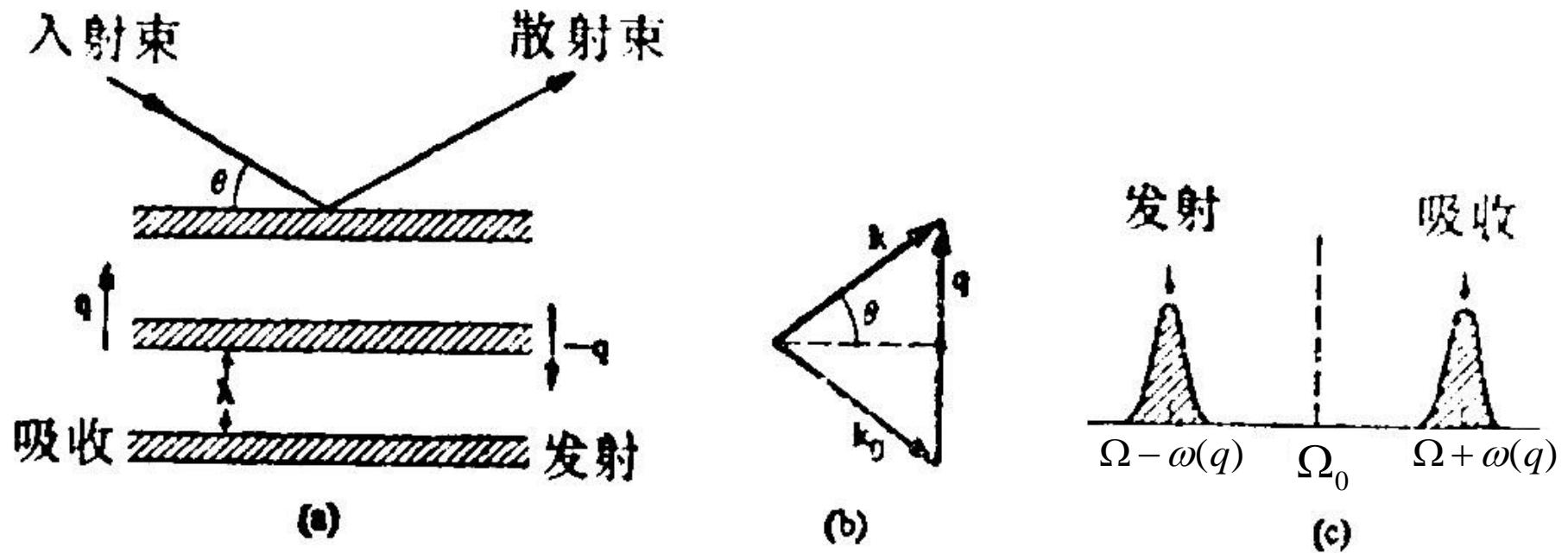
①

$$\begin{aligned}\vec{k} &= \vec{k}_0 + \vec{q} \\ \Omega &= \Omega_0 \pm \omega(q)\end{aligned}$$

为区分清楚，这里电磁波频率
和波矢用 Ω, k 表示，
声子用 ω, q 表示。

电磁波散射前后频率和波矢变化的测量可以给出某一支声子的色散关系： $\omega_j = f(q)$

X-射线被声子散射的示意图



X-射线频率的频移等于所含声子的频率。正漂移相当于声子的吸收，负漂移是声子的发射。

由于 X 射线频率远大于声子频率：

$$\hbar\Omega_0 \sim 10^4 \text{ eV} \gg \hbar\omega \sim 0.03 \text{ eV}$$

我们可以认为： $\Omega \approx \Omega_0$, $|\vec{k}| \approx |\vec{k}_0|$

②
$$q = 2k_0 \sin \theta = 2n \frac{\Omega_0}{c} \sin \theta$$

$$\Omega_0 = \frac{c}{n} |\vec{k}_0|$$

2 θ 是散射角。
n 是折射率。

处在 2θ 方向的检测器测量到频率漂移后，根据此式即可确定该声子 (ω) 相对应的 q 值。转动检测器，改变散射角 2θ ，允许不同的声子进入图像，不断测量频率漂移，即可给出一系列的 q 和 ω (q) 值，把这些点连接起来，即是晶体的某支色散曲线。改变入射波进入晶体的方向，即可测出不同支的色散曲线。

X射线漫散射测出的Al晶体的色散曲线

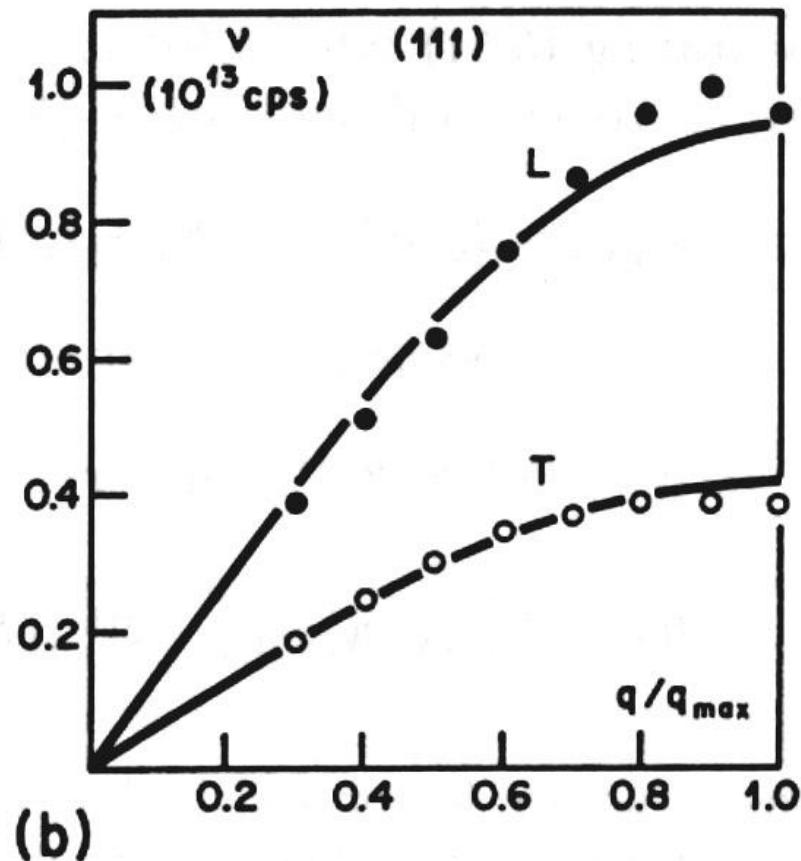
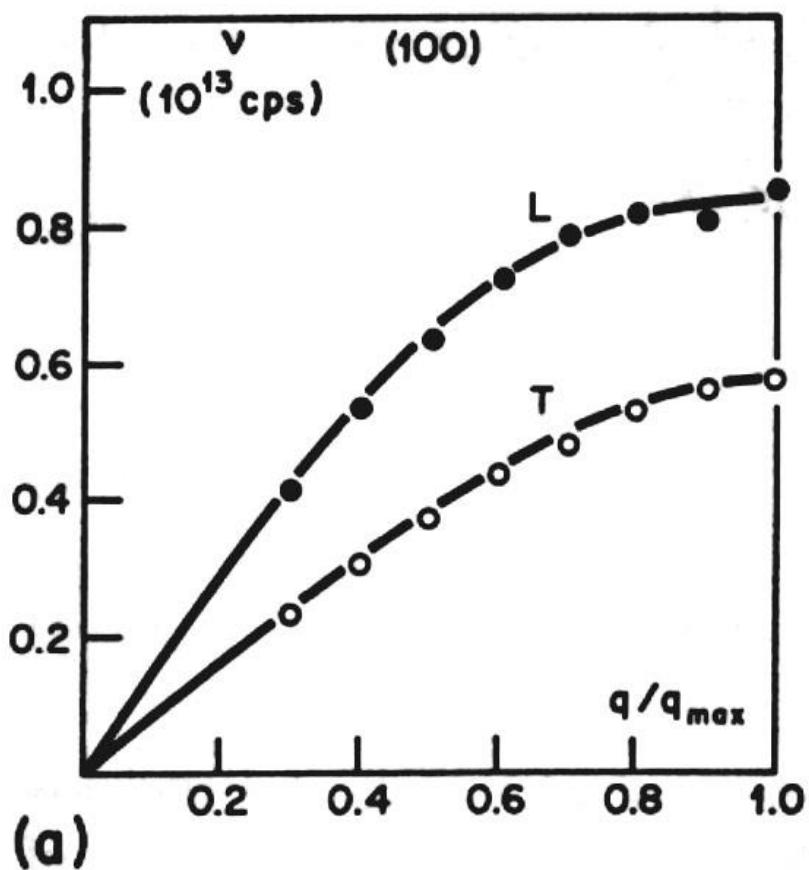
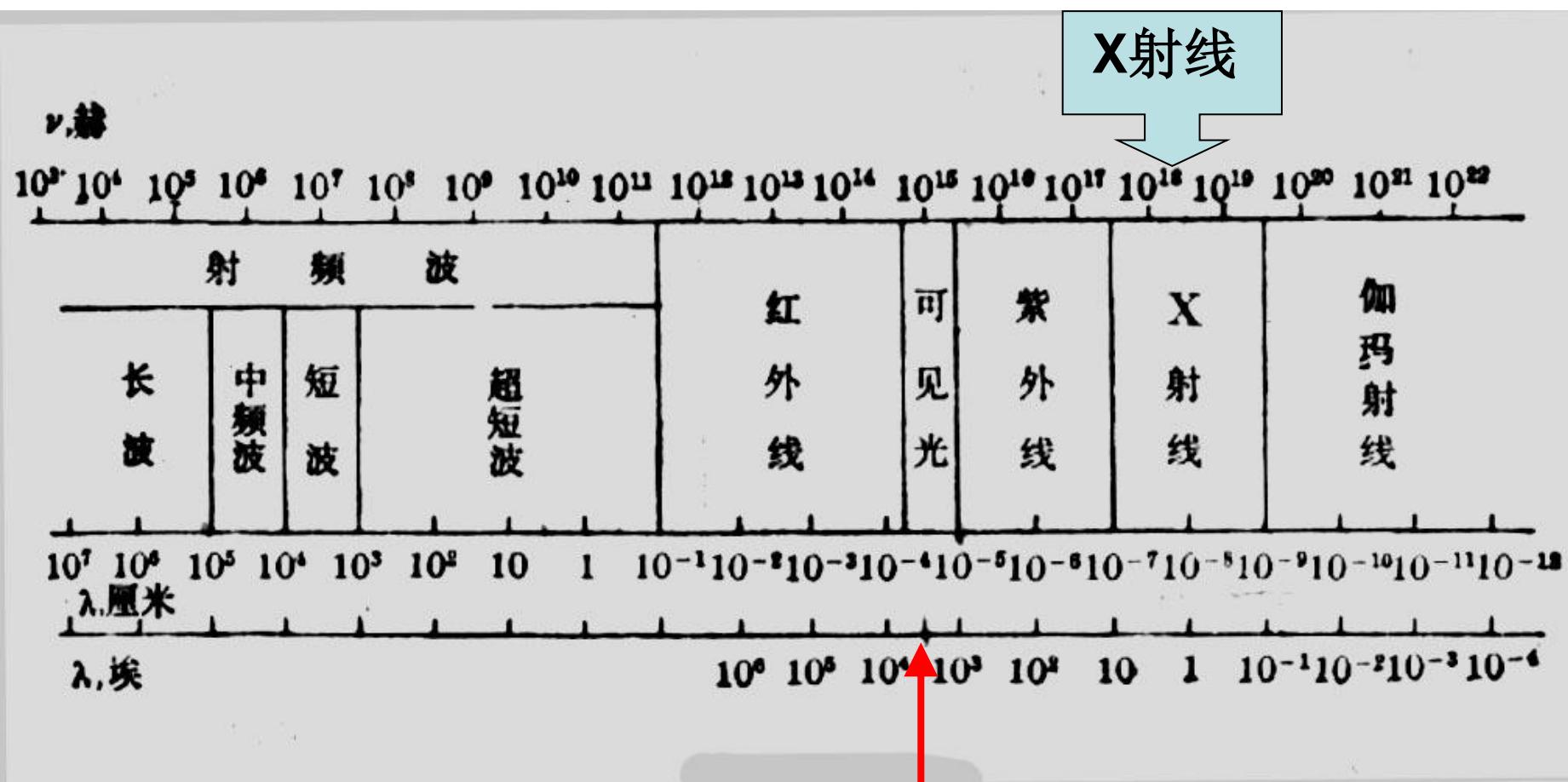


Fig. 5.10a,b. Phonon dispersion curves observed for aluminum by means of thermal diffuse scattering of X-rays. The measured data for the longitudinal and transverse waves are shown, respectively, by the solid and open circles. The smooth curves represent the fitted solutions of the eigenvalue problem [Ref. 5.23, Sect. 3.7]. (a) Direction of propagation along the $[100]$ axis; (b) Direction of propagation along the $[111]$ axis [5.30]

需要说明的几点：

1. 角度 θ 通常不满足Bragg条件，因此监测器中测不到入射频率 ω_0 ，只检测到漂移后的频率，如前面图所示。违背 Bragg 条件的 X 射线散射类型称为漫散射。
2. 用X射线测量晶格振动的主要困难在于频率漂移难以确定，因为 $\frac{\Omega_0}{\omega(q)} \approx 10^5$ 。不过 X 光源普遍，且入射光光源强度大，特别是同步辐射光源的建立为晶格振动的研究带来很多方便。
3. 我国在这方面开展的工作尚不多，应该引起重视。

电磁波波谱图



可见光: 400—700 nm

三. Raman 散射和 Brilouin 散射:

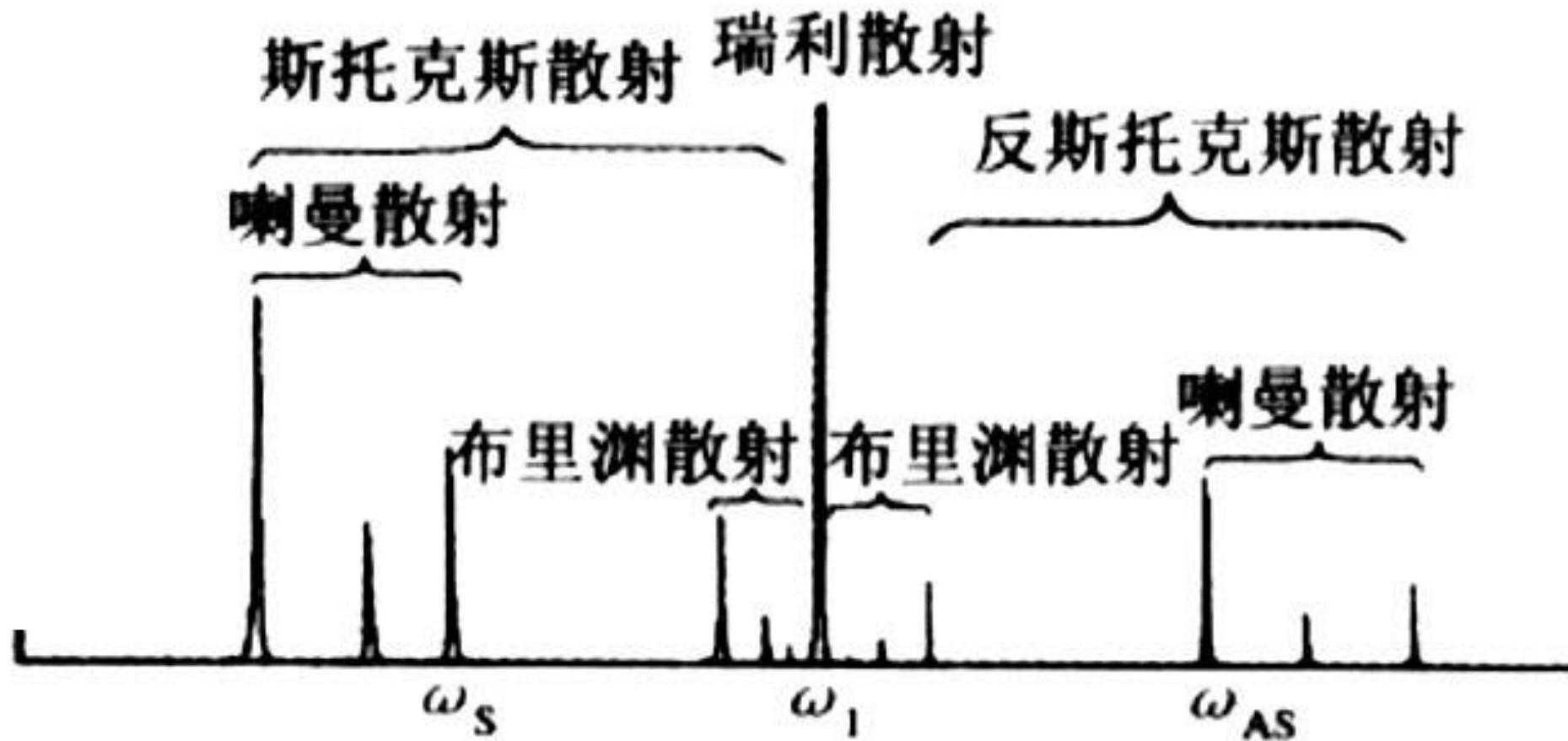
X 射线用于测量声子能量太高的缺点，可以通过改用能量低的多的可见光光源来实现。随着强度高、单色性好的激光可见光源的出现，大大提高了光散射的灵敏度。

例如使用蓝绿光: $\lambda = 500\text{nm}$ $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 10^5 \text{cm}^{-1}$
 $\epsilon = 2.5\text{eV}$

入射光能量虽然降低了很多，但波矢也降低了，和晶体第一布里渊区半宽度相比又太小了:

$$q \leq \frac{\pi}{a} \approx 10^8 \text{cm}^{-1}$$

因而，光散射只能和长波声子，即接近布里渊区心的声子发生相互作用，涉及光学声子的称 **Raman 散射**，涉及声学声子的称**Brilouin散射**。



非反射方向！！ 固体光散射示意图

上图中的没有发生频率变化的中心线不是被声子散射的，而是样品中静态杂质引起的瑞利散射。漂移小的显然是声学声子引起的布里渊散射，在长波阶段，声学声子的色散关系是：

$$\omega(q) = v_s q$$

代入②式后，有：

$$\omega = \Delta\Omega = \pm 2n\Omega_0 \frac{v_s}{c} \sin \theta$$

$$q = 2k_0 \sin \theta = 2n \frac{\Omega_0}{c} \sin \theta$$

为避免入射光的干扰，测量常常是在垂直入射束的角度下进行，即： $\theta = \pi/2$ 。注意到： $\frac{\omega}{\Omega_0} \propto \frac{v_s}{c} \approx 10^{-5}$

所以，**布里渊散射的频率漂移亦很小**，测量也比较困难。注意，**布里渊散射测出的声速与通常测量的不同，这里的声波不是由外部输入的，而是热激发的、固体中自然存在的。**

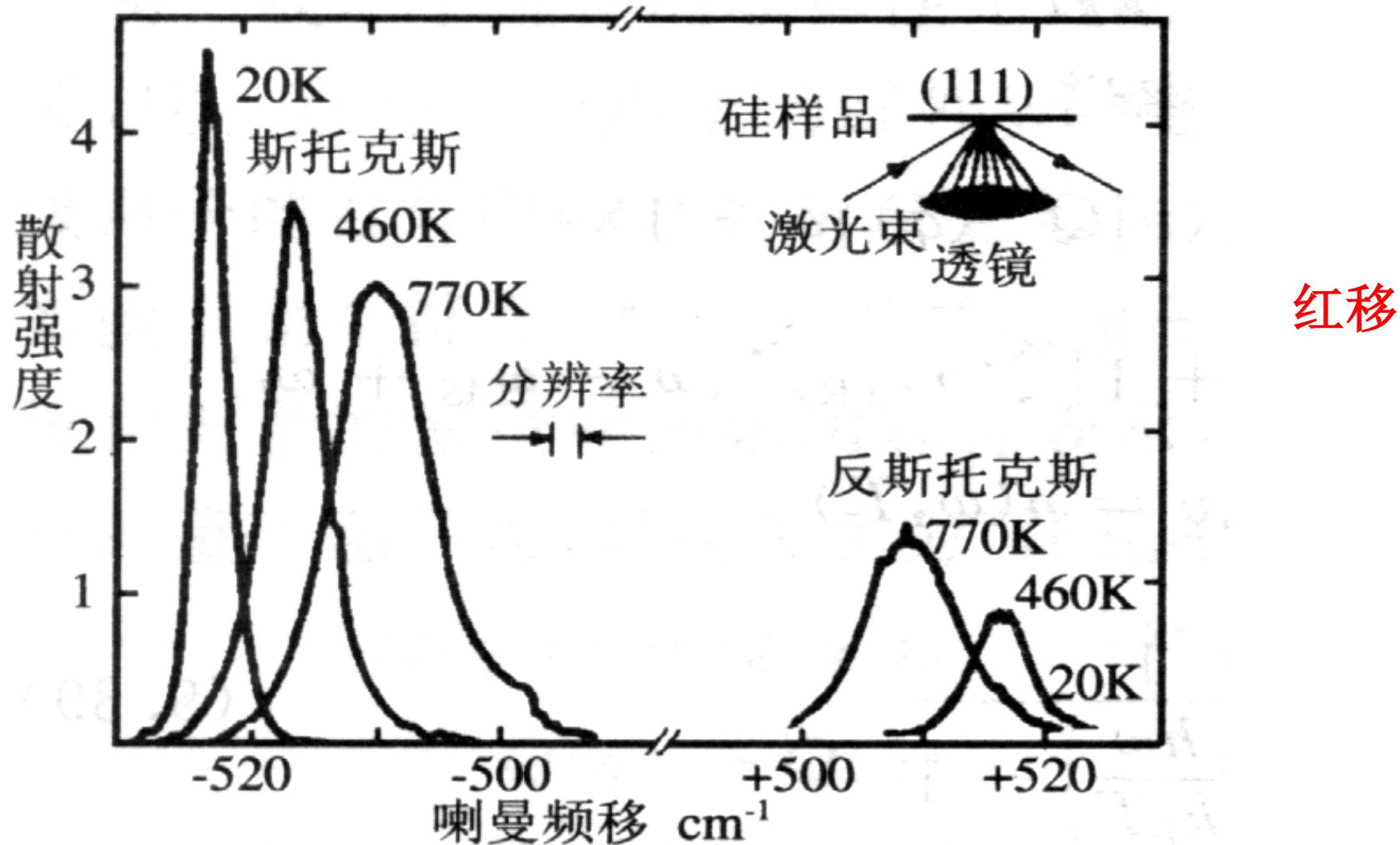
Raman 散射是和光学声子的相互作用，因而：

1. 产生较大的漂移， Raman 散射： $\omega \approx 10^{13}$

Brilouin 散射： $\omega \leq 10^{11}$

2. 因为长光学声子的频率基本上与 q 无关，所以Raman 漂移不明显的依赖于散射角。
3. 极化激元虽然是20世纪50年代从理论上预言的，但直到60年代激光喇曼技术出现后才从实验上证实并测定出它的色散关系。

光散射技术和入射光源的质量有很大关系，激光的发展推动了光散射的应用，反过来，**声波引起的光散射也对激光技术做了有益贡献**，例如布里渊散射应用于 Q 开关中的光束偏转等。



单晶硅 $q=0$ 的长光学模在不同温度下的一级喇曼光谱。
明显看出发射声子的反应截面要高于吸收声子的反应截面

四. 远红外和红外吸收光谱:

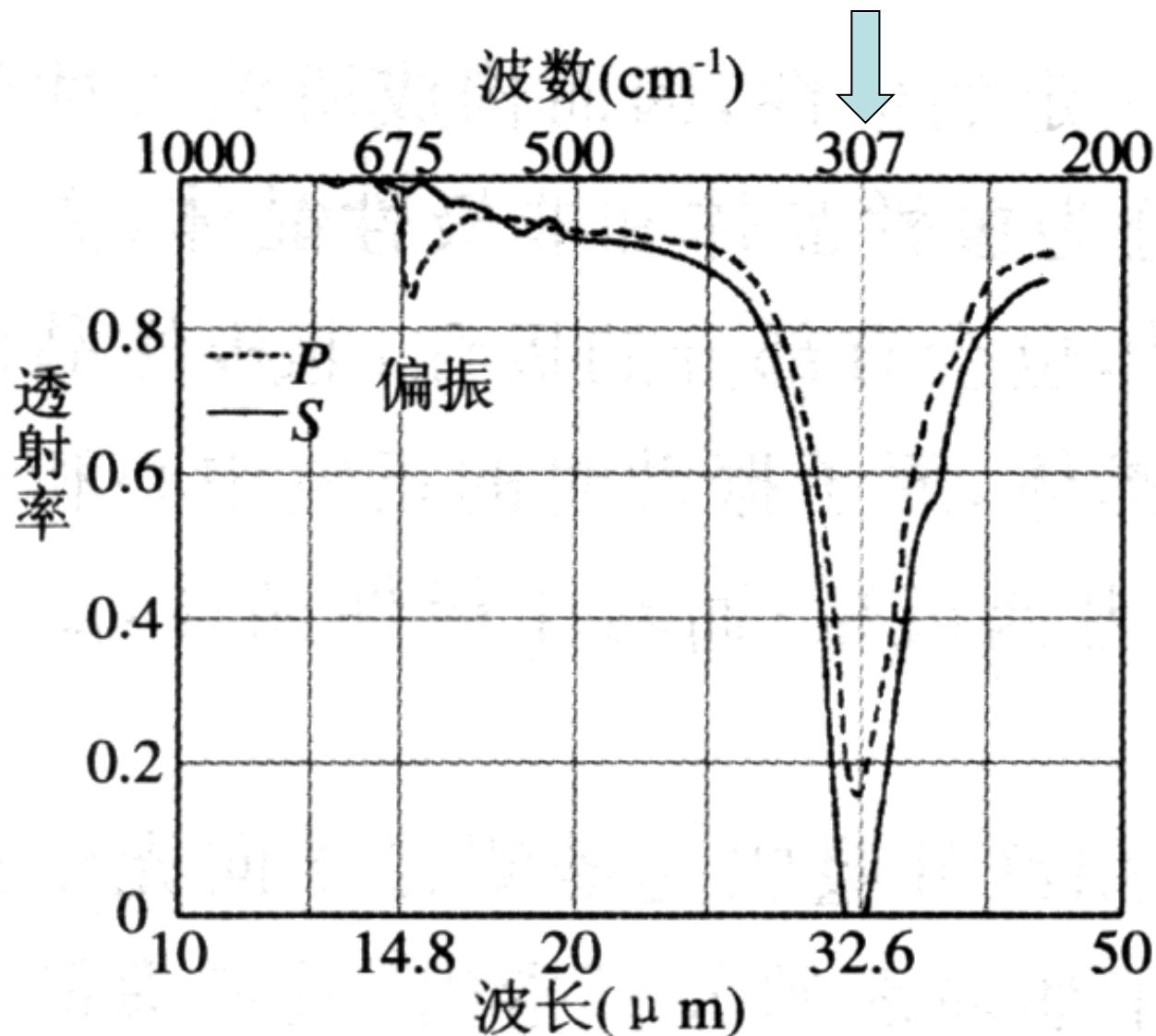
电磁波能量进一步降低是红外和远红外光，它们的能量和晶格振动光学支处于同一量级，因此它们和晶格振动的相互作用就可能变为对入射光的吸收。

红外吸收一般发生在极性晶体中，是横光学支（TO）声子的吸收，它测出的是 $\omega = \omega_{\text{TO}}$

红外吸收谱的宽度与阻尼系数有关，吸收谱的宽度可以用来衡量阻尼作用的大小。

纵向光学声子 ω_{LO} 一般不参加一级红外吸收过程，这是因为光的横波性，光只能和横光学声子发生耦合。

在研究晶体光学支振动上，红外吸收和喇曼散射光谱相互补充、相辅相成。



吸收发生在TO声子处, 307 cm^{-1}

NaCl 晶体的吸收峰: 162 cm^{-1}

上述结果和3.4节中的理论计算值很接近。

LiF 晶体的红外吸收谱^[8.6]

光散射和红外吸收技术的最大优点是设备相对普遍，灵敏度较高，在我国已经普及，通过对晶格振动的研究，可以了解固体的微结构、相变、以及与杂质和缺陷有关的问题。

但光与晶格振动的耦合主要发生在布里渊区中心附近，因此**红外吸收和喇曼散射光谱只能研究布里渊区中心附近的光学振动模**，而不能研究整个布里渊区内全部的振动模。后者要由非弹性中子散射来实现。

五. 非弹性中子散射

中子的能量波矢关系可以表示为：

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} = 0.286 \varepsilon^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon : \text{eV})$$

所以 $\lambda = 0.1 \text{nm}$ 的中子，能量约为 82 meV ，即波长和原子间距相当的中子，其能量也和原子振动的能量相当，因此，使用中子束探测声子时，可以方便的在整个布里渊区内进行，是目前实验研究晶格振动最全面、最重要的手段，两位开辟中子散射技术的带头人因此获得了1994年的Nobel物理学奖。

Brockhouse：非弹性中子散射在凝聚态物质中的应用

Shull：弹性中子散射在凝聚态物质中的应用

注： $\lambda = 0.1 \text{nm}$ 的光子，能量约为 12400 eV

虽然光子和中子辐射都可以发生非弹性散射，用来测定声子的频率，但效果是不同的，以 $\lambda = 2\text{\AA}$ 的波为例：

中子: $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_N} \approx \frac{10^{-68} \times 10^{21}}{3 \times 10^{-27}} \text{J} \approx 3 \times 10^{-21} \text{J} \approx 200 \text{K} \approx 0.02 \text{eV}$

光子: $\varepsilon = \hbar k c \approx 10^{-34} \times 10^{10} \pi \times 3 \times 10^8 \text{J} \approx 10^{-15} \text{J} \approx 10^4 \text{eV}$

为了分辨散射前后能量的变化，使用中子束要比X光好得多。然而能获得高强度中子束的中子源很少

$$\therefore k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{2 \times 10^{-10}} = 10^{10} \pi$$

$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$$

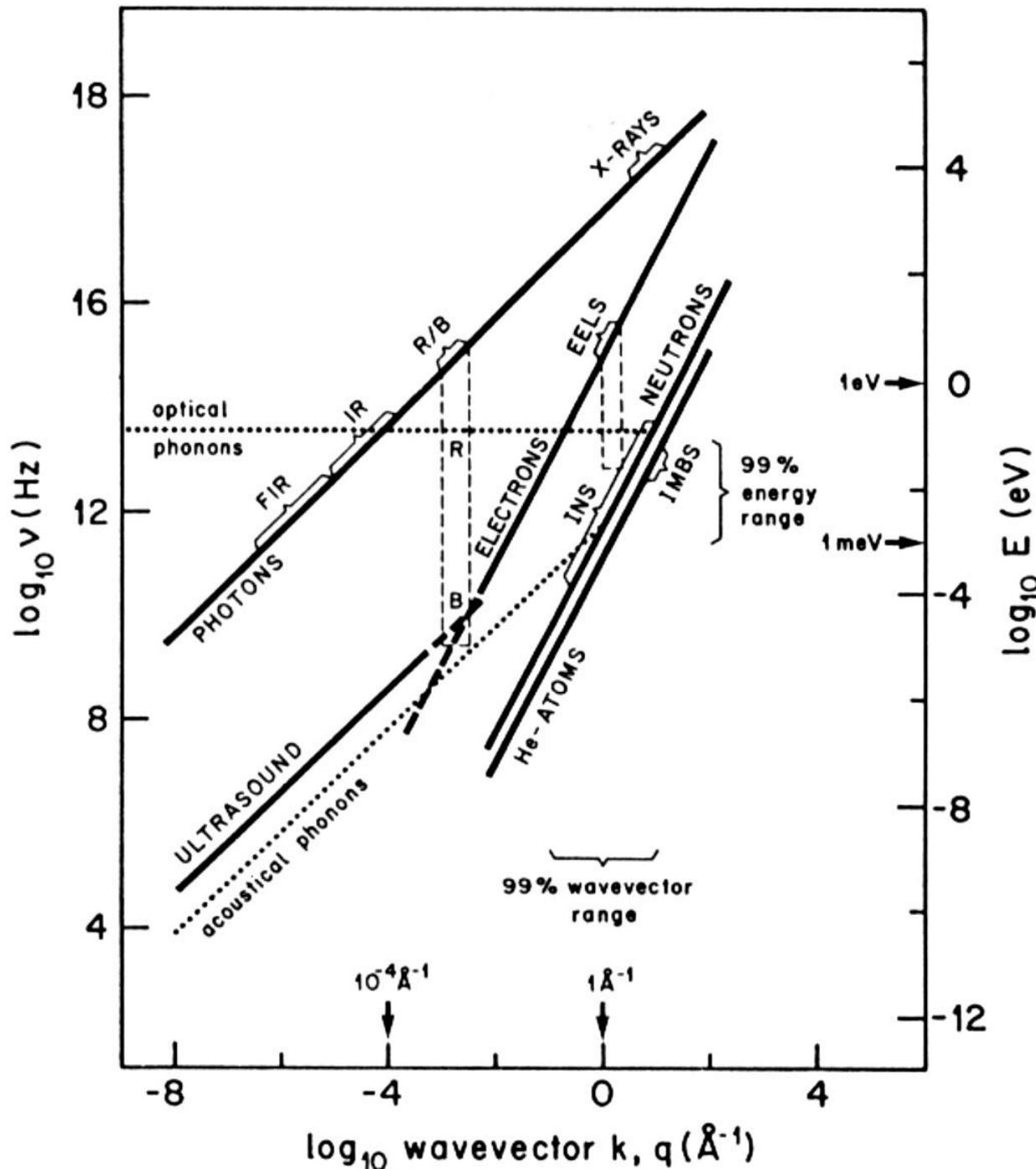
$$m_N = 1.67 \times 10^{-27} \text{kg}$$

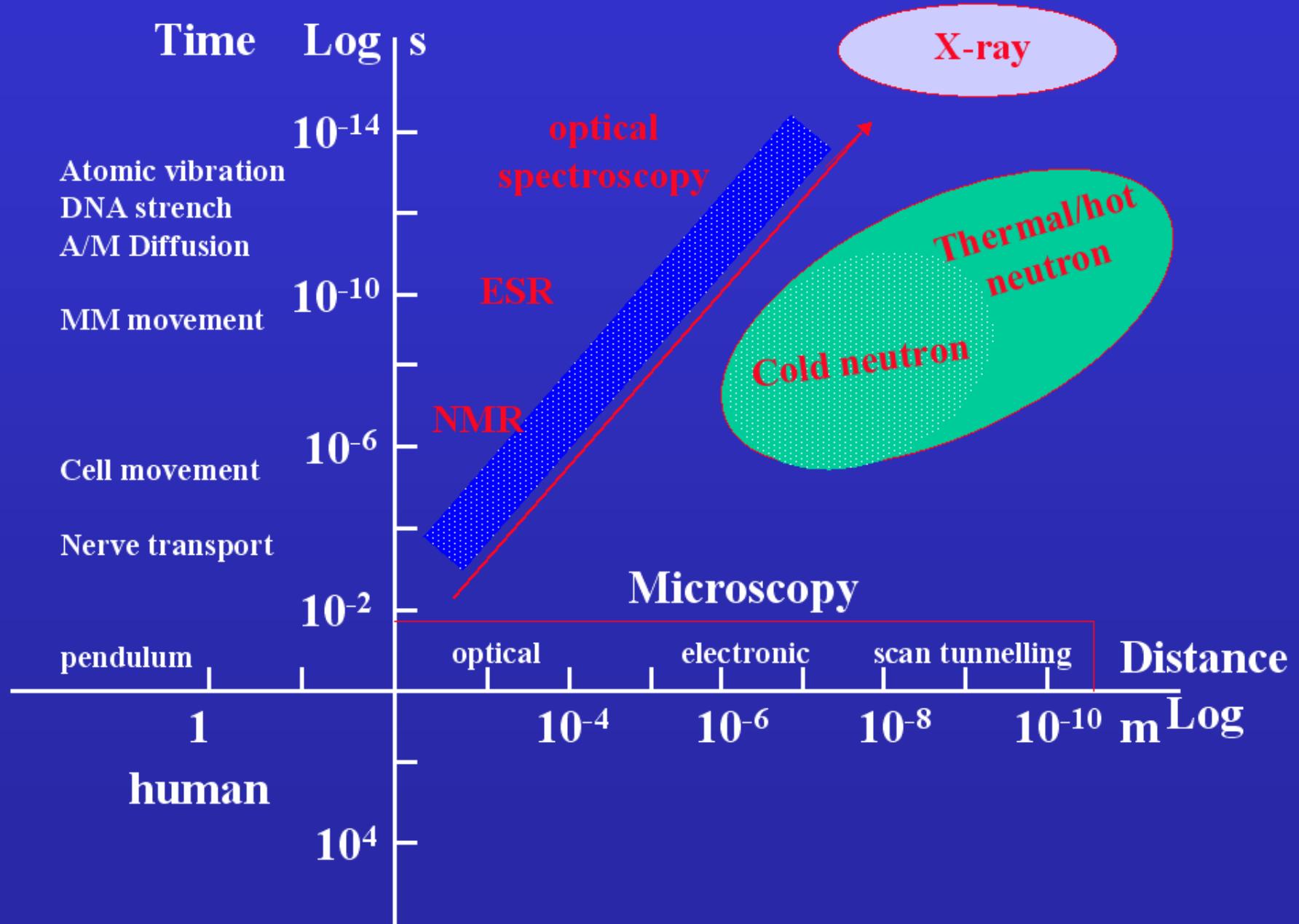
我国核反应堆中子源尚不能提供足够强度的中子束进行中子散射研究，因此一直处于落后状态，已经提出了建设散裂中子源的规划，在国内开展中子散射实验研究即将迎来高潮。

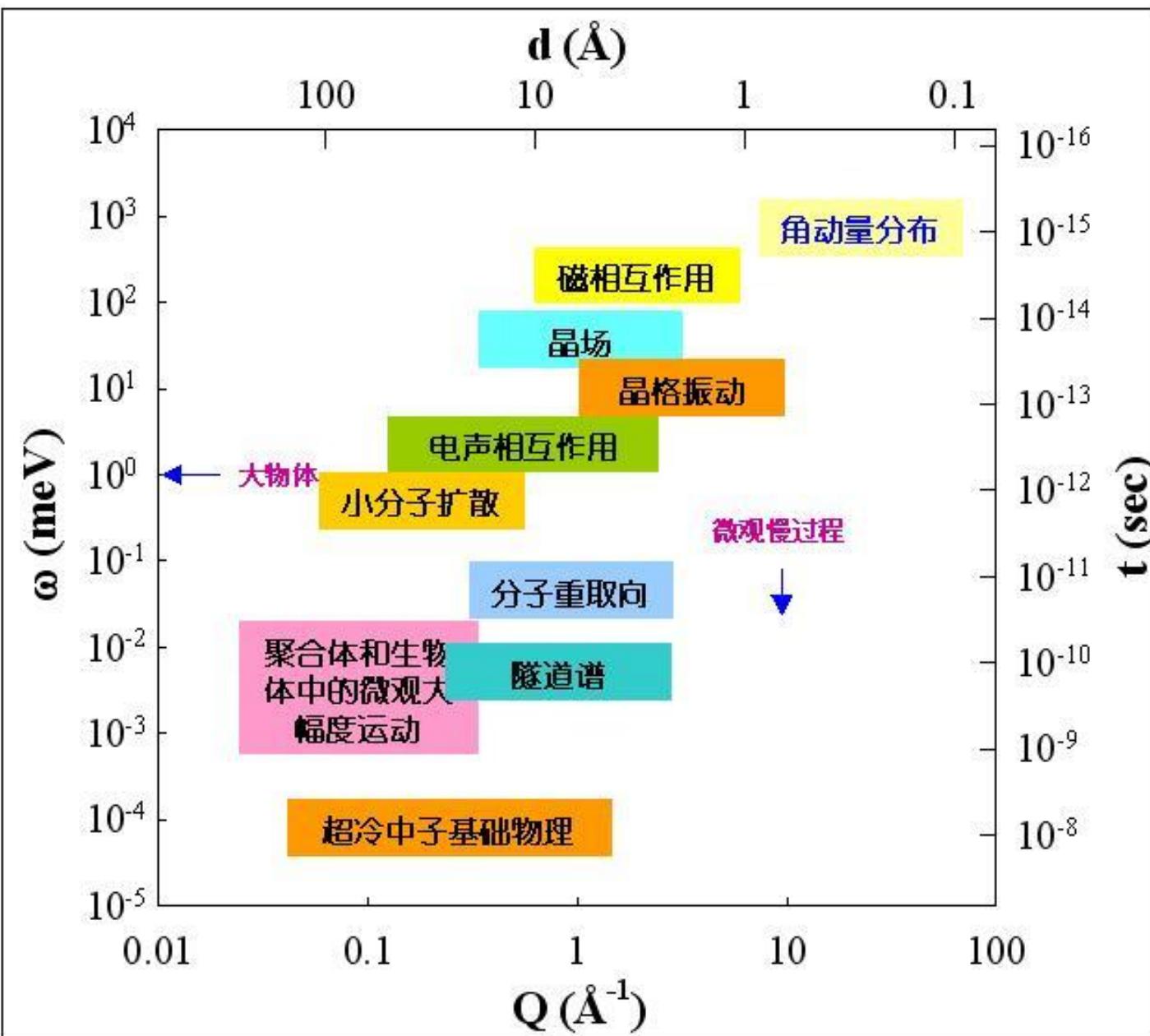
用于固体动力学研究的各种辐射探针**能量波矢比较图**: 光子; 中子; 氦原子和超声波
($V_s = 3000 \text{ m/s}$)

光学声子用金刚石数据, 声学声子用 β -AgCl数据,

见Phonons p3







中子和声子相互作用关系式：

$$\frac{\hbar^2}{2m_N}(k^2 - k_0^2) = \pm \hbar\omega_j(q)$$

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{q}$$

k, k_0 分别是中子散射束和入射束的波矢。

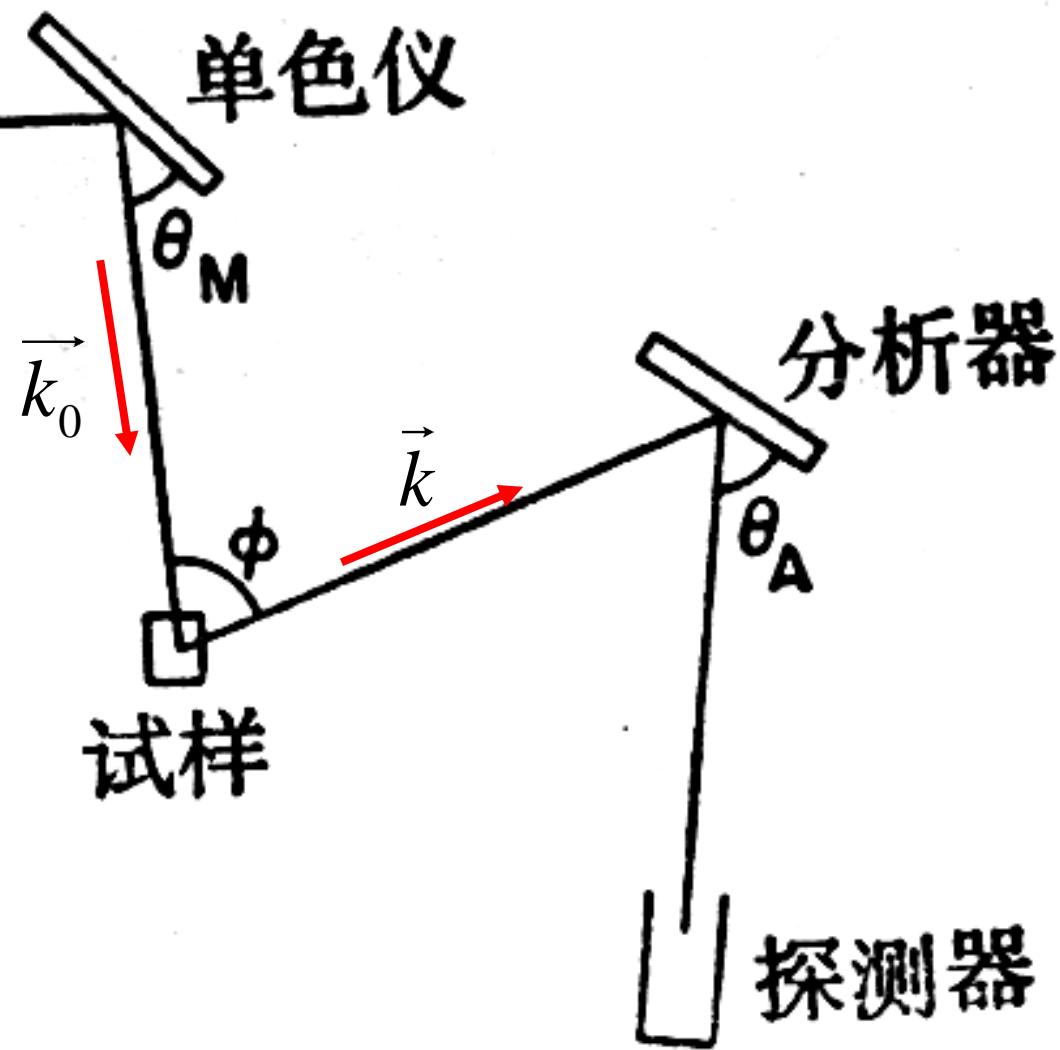
m_N 是中子的质量

这种非弹性过程的测量一般通过中子三轴谱仪进行，使用单晶样品，在选定的主轴方向上，逐一测定出色散关系。目前绝大多数材料的色散关系都是由非弹性中子散射来完成的。

利用中子非弹性散射研究晶格振动近来获得许多重大进展：例如高温超导机理的研究；软模相变的研究；

。

准直中子
来自反应堆



三轴中子谱仪的几何位形.

非弹性中子散射测量结果举例：

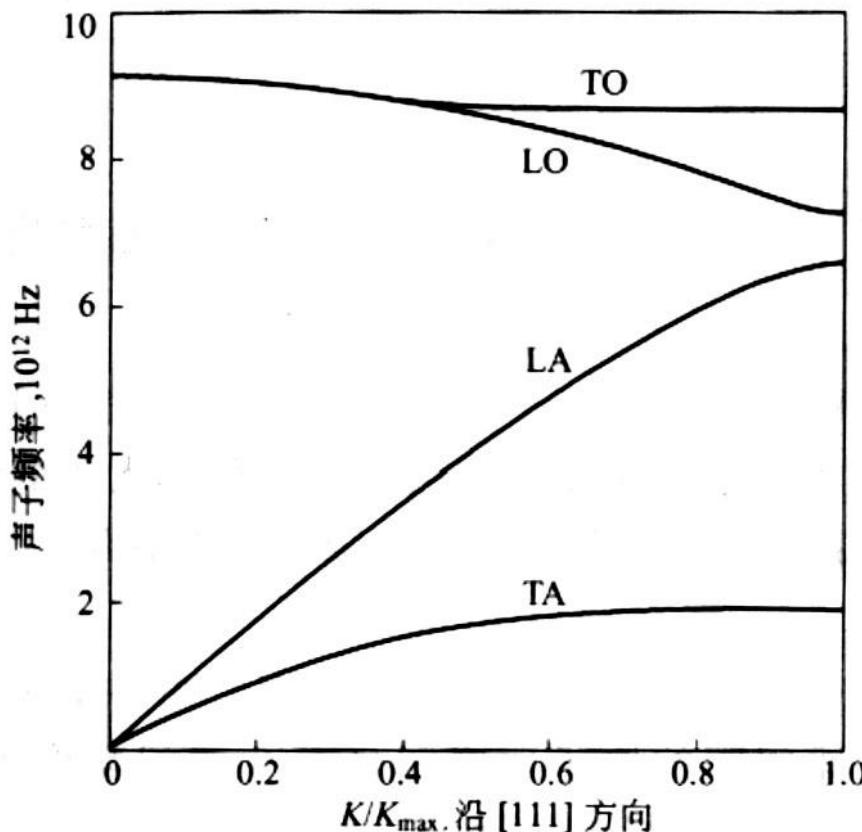
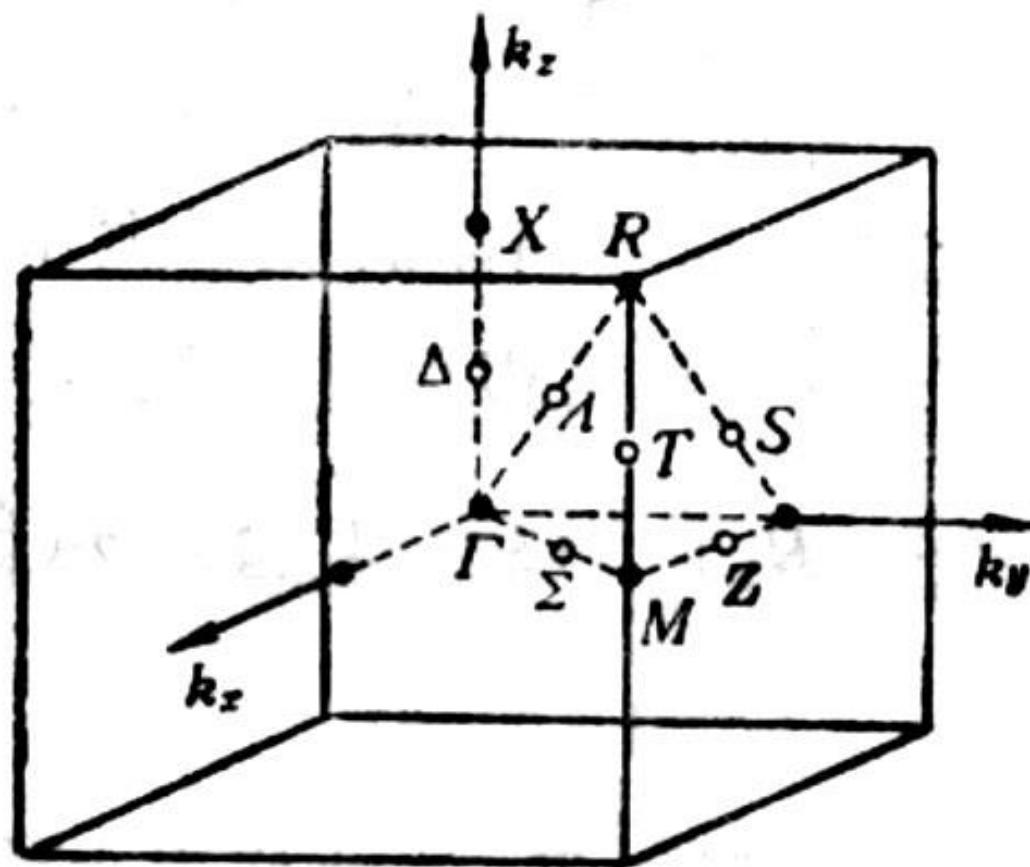


图 8 (a) 在 80K 下沿锗晶体 (111) 方向的声子色散关系。在布里渊区边界处, $K_{\max} = (2\pi/a) \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$, 两个 TA 声子支是水平的; 在 $K=0$ 处, LO 支和 TO 支重合; 这也是锗晶体对称性的一个因果反映。这些结果是由 G. Nilsson 和 G. Nelin 利用中子非弹性散射得到的。

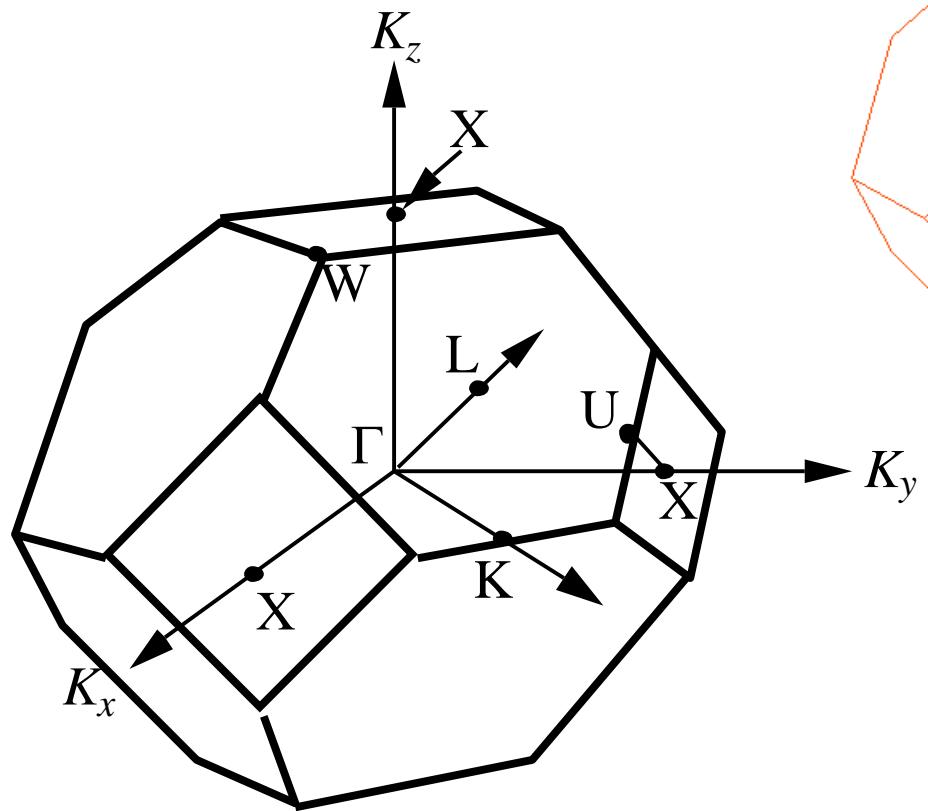
立方晶系只需要测量三个主轴方向色散曲线的说明



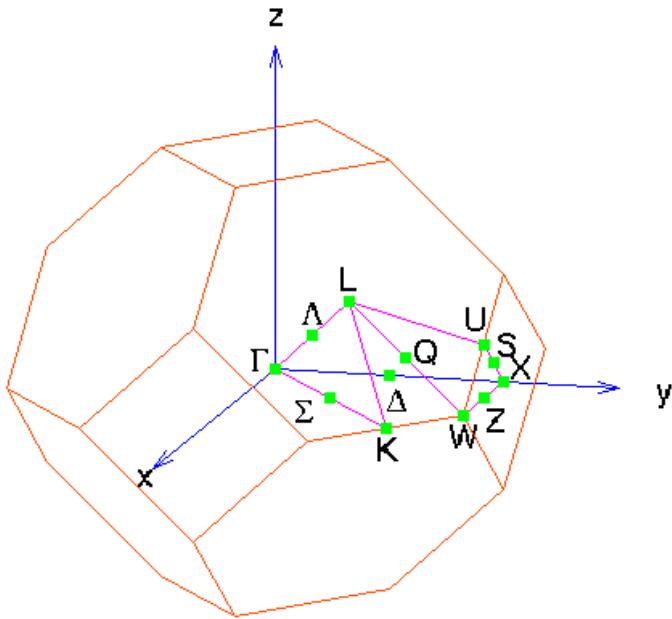
黄昆书 p194

图 4-24 简单立方布里渊区

fcc: 布里渊区的高对称点



1st Brillouin Zone



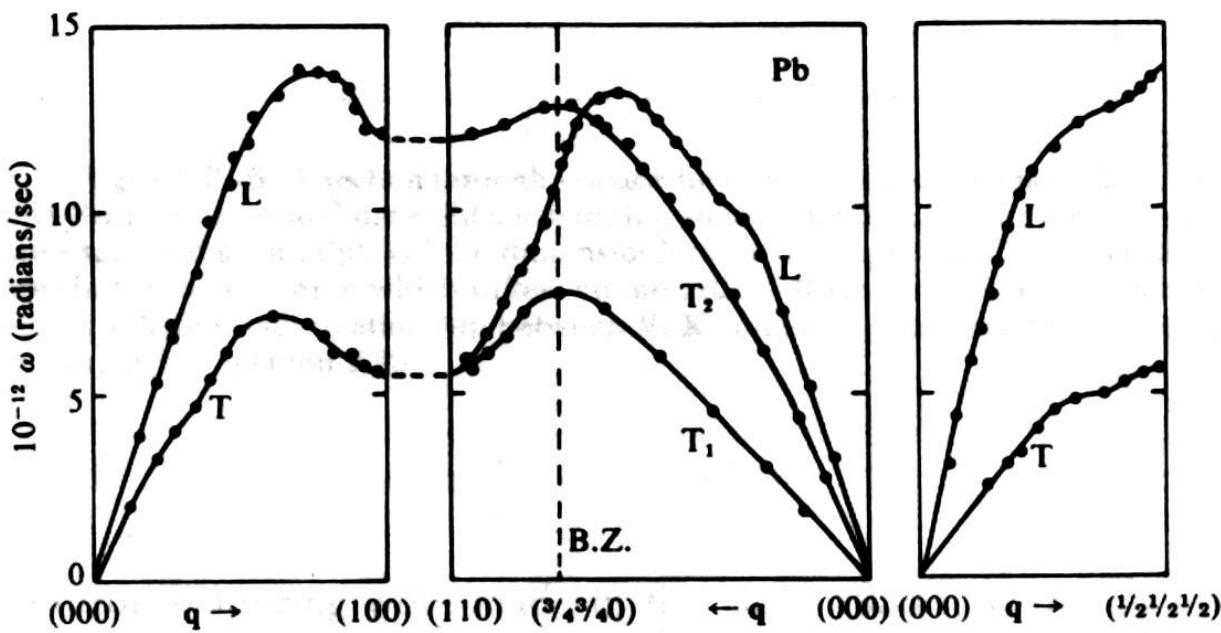
$$\Gamma : (0, 0, 0)$$

$$X : \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)$$

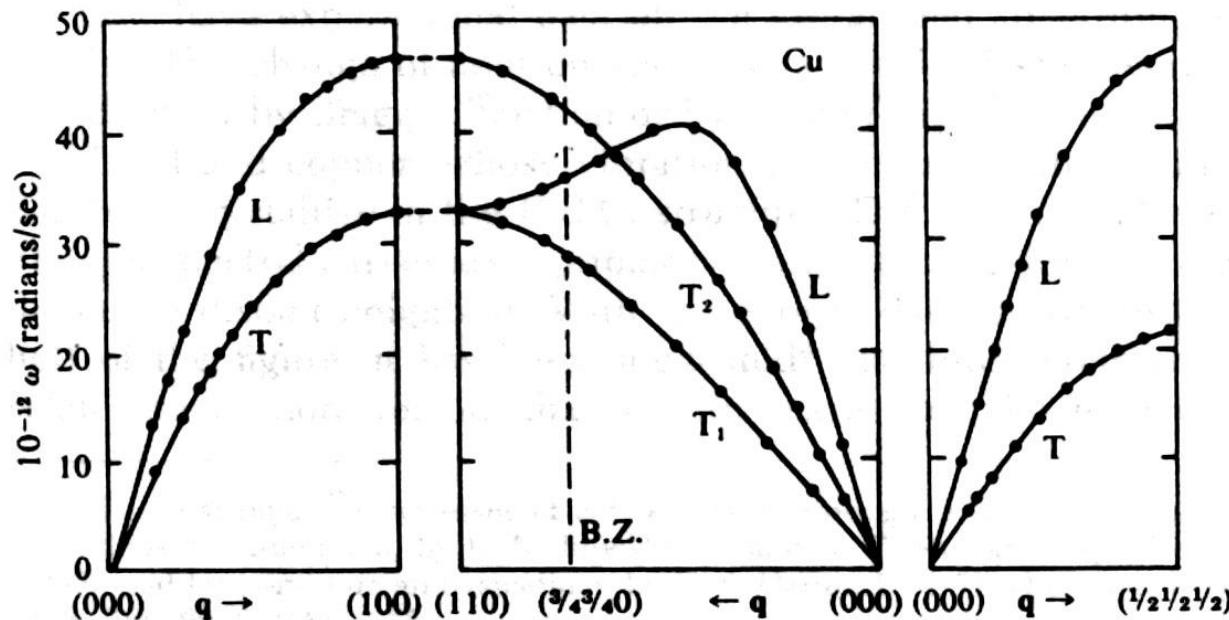
$$L : \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

$$K : \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0 \right)$$

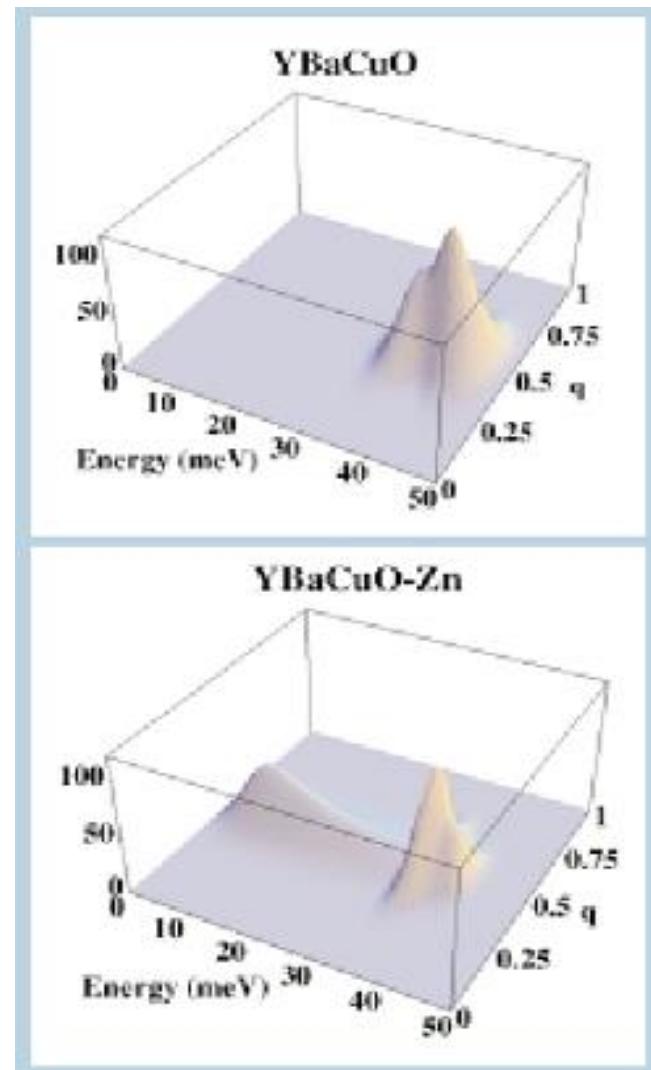
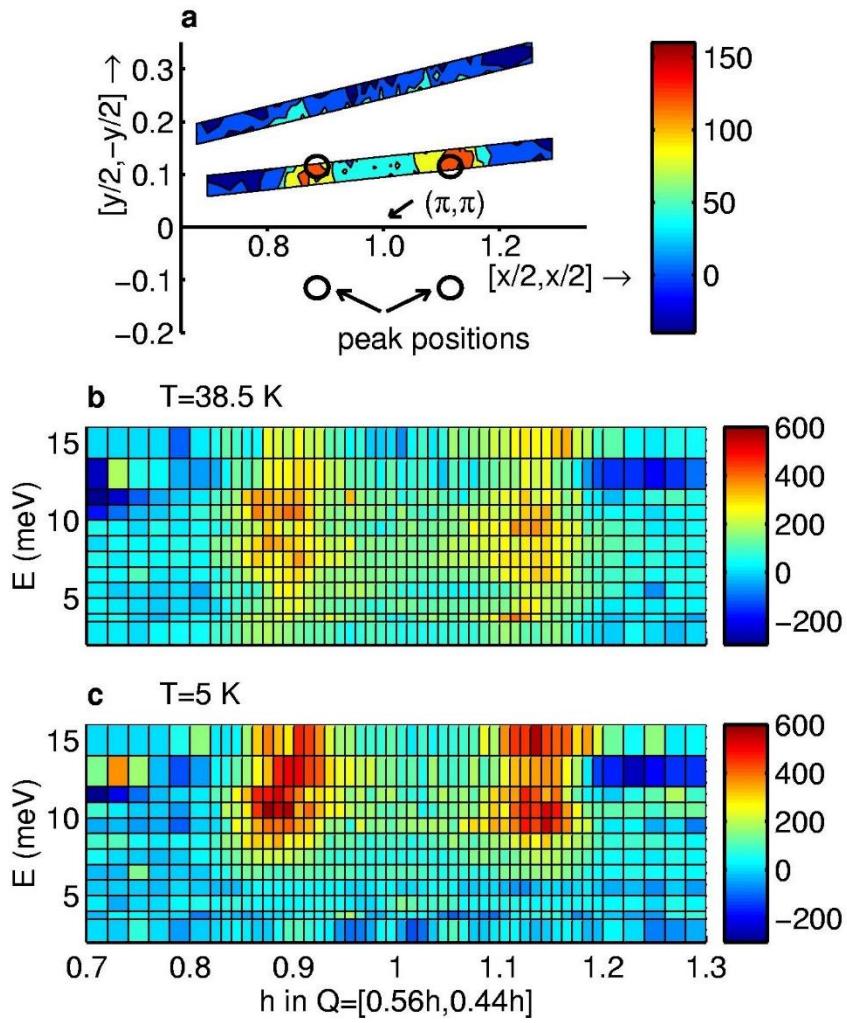
Pb



Cu



高温氧化物超导体中的自旋涨落与超导机理的研究



J. M. Tranquada et al., Nautre 429, 534 (2004), B. Lake et al., Science 291 1759 (2001); H A. Mook et al., Nature 395 580 (1998); P. Di et al., PRL 80 1738 (1998); S. M. Hayden et al., PRL 76, 1344 (1996); P. Bourges et al., Science 288 1238 (2000)

Spallation Neutron Source (SNS)

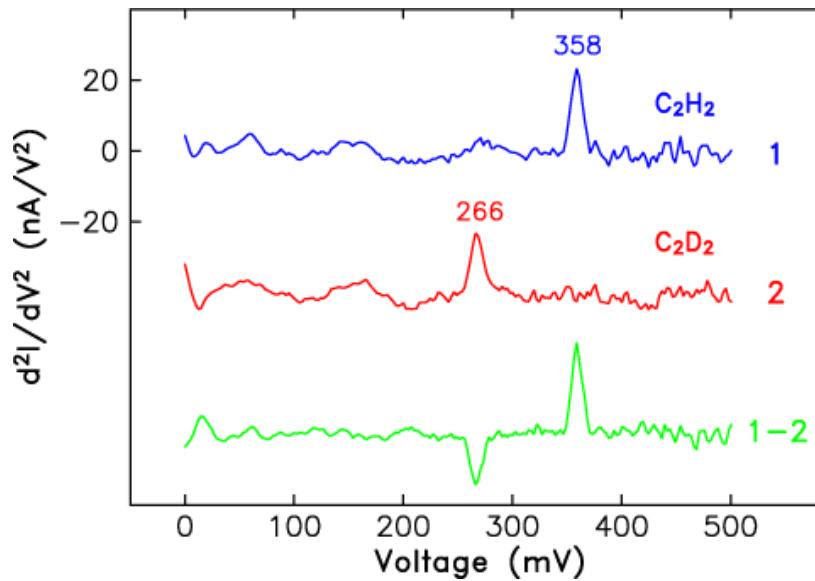
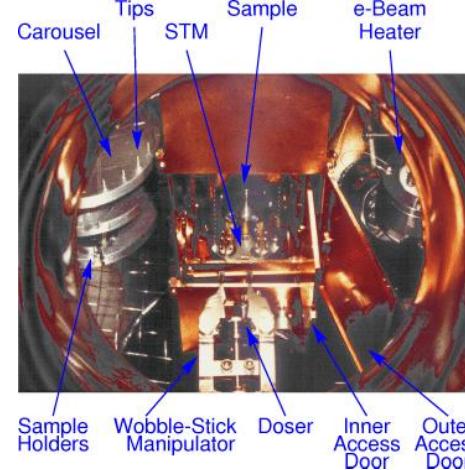
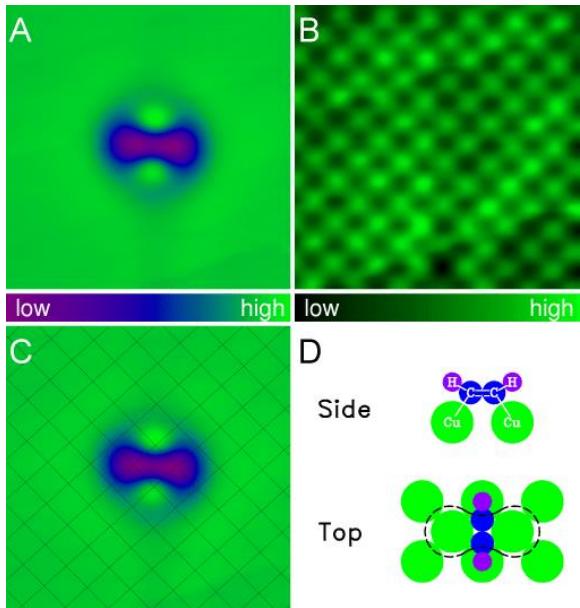


中国散裂中子源



六. 隧道谱

分子振动谱



Science 280, 1732 (1998)

声子谱

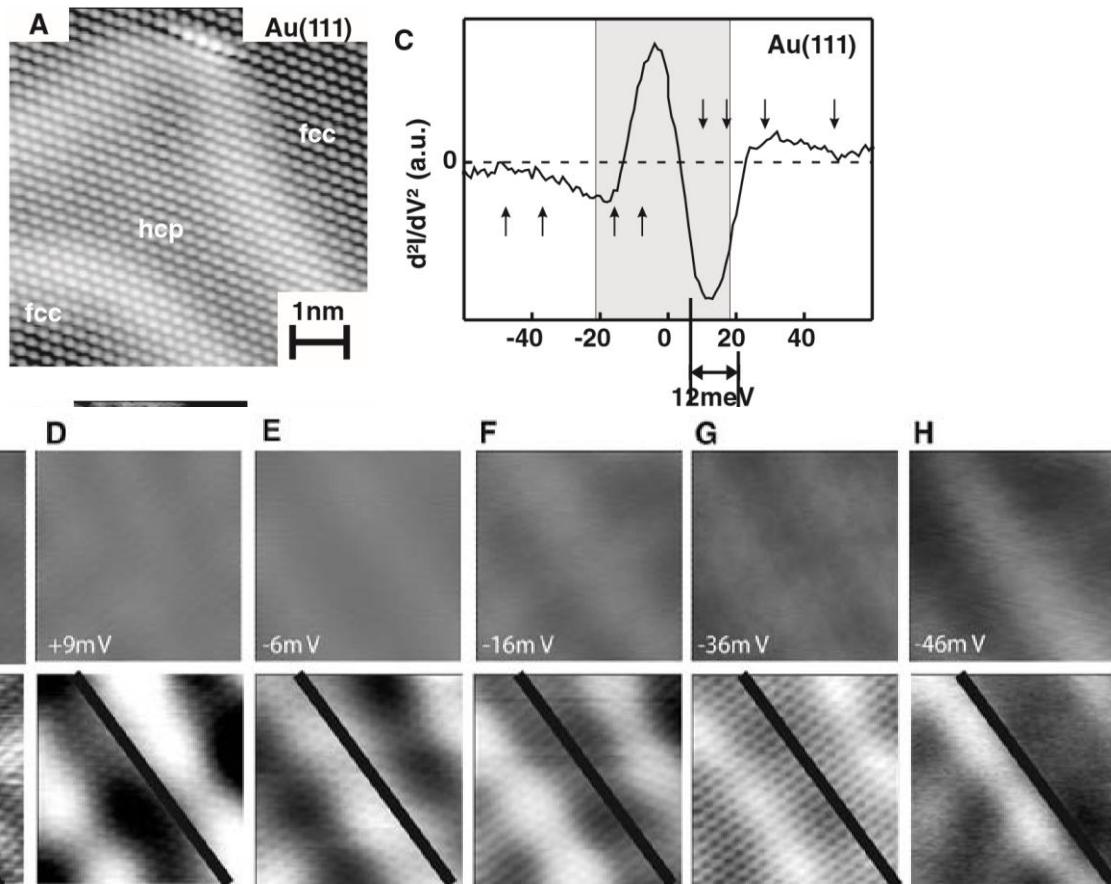


Fig. 2. (A to H) Phonon mapping on Au(111) (3.4 nm by 3.4 nm). The images are taken at different bias voltages as indicated, $I_T = 0.21$ nA. Top row shows I/V images, bottom row shows simultaneously recorded d^2I/dV^2

maps. Diagonal lines indicate the position of the reconstruction line separating a fcc from a hcp region. Because of higher signals at low energies, the gray scale is different at these energies.

文章把这种原子分辨的声子成像归结于声子激发概率的变化，跃迁矩阵元在原子顶部与原子间隙的不同导致了不同的声子激发效率

Gawronski et al., "Imaging phonon excitation with atomic resolution"
Science 319, 930 (2008)