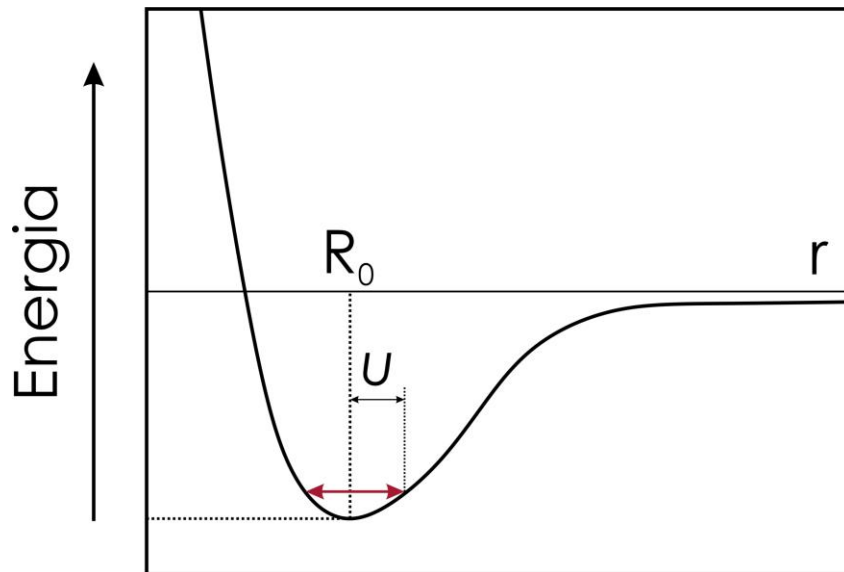


6. Dynamika kryształów

Na kolejnych zajęciach zajmiemy się drganiami sieci krystalicznej (rozchodzeniem się fal sprężystych). Energia drgań sieci, podobnie jak miało to miejsce w elektromagnetyzmie, jest skwantowana. Analogicznie zatem, pojawia się nam **kwant energii fali sprężystej - fonon**, będący odpowiednikiem kwantu energii fali EM - fotonu. Mówiąc inaczej, fale rozchodzące się w ośrodkach stałych, drgania cieplne kryształów itd. składają się z fononów.

Wróćmy na moment do wykresu z poprzednich zajęć, przedstawiającego schematycznie energię oddziaływania atomów:



Rys. 6.1. Wykres energii oddziaływania dwóch sąsiadujących atomów.

Jak pamiętamy, dla każdego układu tego typu jesteśmy w stanie wyznaczyć pewną odległość równowagową R_0 , dla której energia układu osiąga minimum. **Nie oznacza to jednak, że atom spoczywa w tej pozycji, wręcz przeciwnie, podlega ciągłym drganiom wokół położenia równowagowego, zarówno o naturze termicznej, jak również na skutek rozchodzenia się w ośrodku fal sprężystych.** Aby móc kontynuować opis tego zjawiska, musimy przyjąć pewne dodatkowe założenia:

1. Średnie położenie równowagowe każdego atomu leży w węźle sieci Bravais'go
2. Wychylenia atomów z położenia równowagowych są niewielkie w porównaniu do ich rozmiarów (tzw. *przybliżenie harmoniczne*)
3. Prędkości ruchu elektronów są znacznie większe niż prędkości jąder w atomach. Rozważając ruch całych atomów lub jonów możemy zatem przyjąć, że elektrony zawsze znajdują się w swym stanie podstawowym dla określonej pozycji atomów (*przybliżenie adiabacyjne Borna-Openheimera*).

Rozchodząc się w kryształach, fala sprężysta będzie się poruszała w określonym kierunku krystalograficznym. W naszym przypadku, możemy się skupić na sytuacji mającej miejsce w kryształach o symetrii regularnej przy założeniu, że fale rozchodzą się w kierunkach [100], [110] i [111]. W rezultacie, całe płaszczyzny sieciowe w kryształach będą się poruszać w fazie, w kierunku prostopadłym lub równoległym do kierunku rozchodzenia się fali. Pozwala nam to sprowadzić opis

całego zjawiska do przypadku jednowymiarowego. Wykorzystując teraz przybliżenie harmoniczne, możemy zapisać siłę działającą na każdy z atomów jako:

$$\vec{F} = -C\vec{u} \quad (6.1)$$

gdzie: C - moduł sprężystości dla oddziaływania między sąsiadującymi atomami

\vec{u} - odchylenie od punktu równowagi

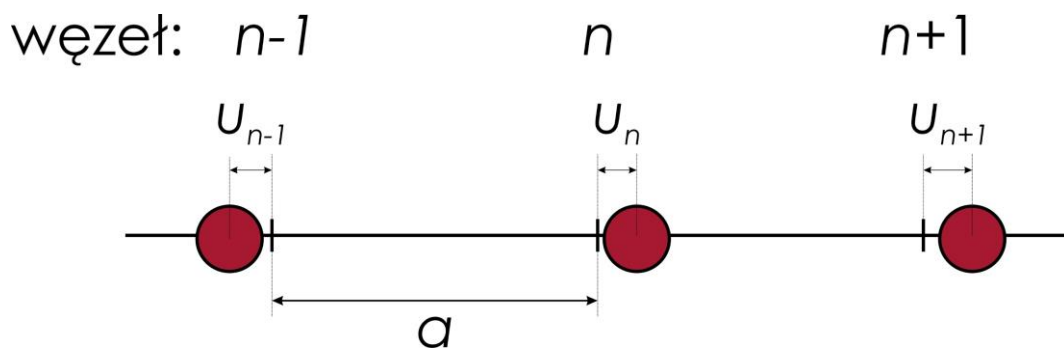
Zauważmy, że równanie (6.1) ma dokładnie taką samą postać jak równanie na siłę sprężystości znane z kursu fizyki:

$$\vec{F} = -k\vec{x} \quad (6.2)$$

Należy pamiętać, że równanie (6.1) opisuje konkretny przypadek. Gdybyśmy rozważali inne kierunki rozchodzenia się fali, opis wymagałby zastosowania innych modułów sztywności w celu opisu drgań poprzecznych i podłużnych.

6.1. Dynamika 1-wymiarowego łańcucha atomów

Rozważmy teraz łańcuch połączonych ze sobą atomów, wychylonych z położenia równowagowego:



Rys. 6.2. Atomy wychylone z położenia równowagi.

gdzie: u_n - wychylenie atomu n z położenia równowagi

a - odległość między położeniami równowagowymi

Bazując na wzorze (6.1), jesteśmy w stanie określić siłę działającą na n -ty atom (zaniedbujemy wpływ atomów nie będących najbliższymi sąsiadami):

$$F = C(u_{n+1} - u_n) - C(u_n - u_{n-1}) = -2Cu_n + C(u_{n+1} + u_{n-1}) \quad (6.3)$$

Wyrażenie to jest liniową funkcją wychylenia i przybiera postać prawa Hooke'a. Zgodnie z dynamiką Newtona, siłę możemy zdefiniować jako iloczyn masy i przyspieszenia, a zatem:

$$F = m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -2Cu_n + C(u_{n+1} + u_{n-1}) \quad (6.4)$$

Ponieważ rozważamy rozchodzenie się fal sprężystych, to wychylenia z położenia równowagowych możemy wyrazić za pomocą odpowiednich równań falowych. Ogólny zapis fali w ośrodku ciągłym, który poznaliśmy jeszcze na pierwszych zajęciach, ma postać:

$$u(x,t) = A \exp[i(kx - \omega t)] \quad (6.5)$$

gdzie: A - amplituda

k - wartość wektora falowego

ω - częstość kołowa

Musimy jednak pamiętać, że rozważamy rozchodzenie się fali nie w ośrodku ciągłym, ale w ośrodku zbudowanym z pojedynczych atomów oddalonych od siebie o odległość a , zatem musimy przepisać równanie (6.5) w postaci odpowiedniej dla ośrodka dyskretnego:

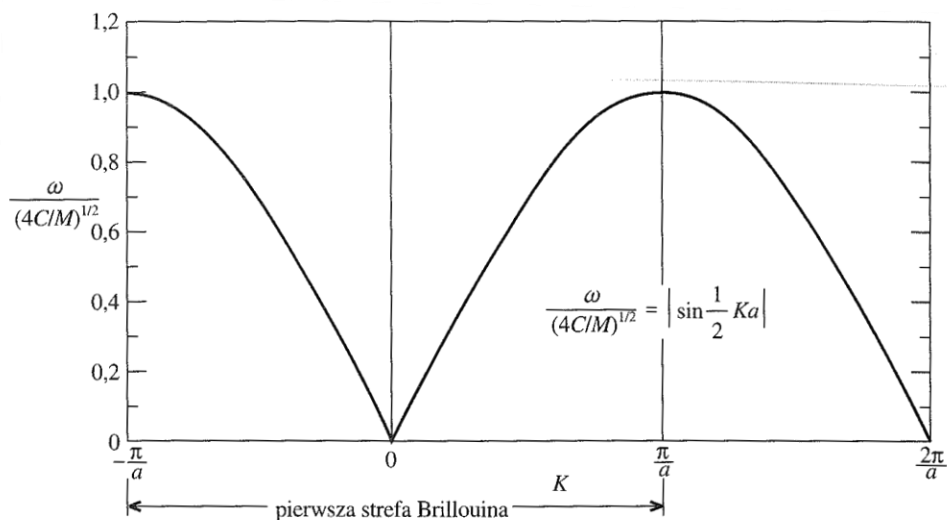
$$\begin{aligned} u_n &= A \exp[i(kna - \omega t)] \\ u_{n+1} &= A \exp[i(k(n+1)a - \omega t)] \\ u_{n-1} &= A \exp[i(k(n-1)a - \omega t)] \end{aligned} \quad (6.6)$$

Podstawiając (6.6) do równania (6.4), po obliczeniu odpowiednich pochodnych oraz przekształceniach dojdziemy do wzoru:

$$\omega = \sqrt{\frac{2C}{m}(1 - \cos ka)} = \sqrt{\frac{4C}{m} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \quad (6.7)$$

Równanie (6.7) jest zwane również **relacją dyspersji**. Pozwala nam ona na dalsze obliczenie prędkości rozchodzenia się fali w ośrodku, zarówno fazowej jak i grupowej.

Prześledźmy teraz zachowanie funkcji podanej wzorem (6.7) na wykresie:



Rys. 6.3. Relacja dyspersji $\omega(k)$ dla 1-wymiarowego łańcucha atomów.

Jak można zauważyć, funkcja ta jest periodyczna, przy czym periodem identyczności jest przedział $\pm \pi/a$. Jak możemy sobie przypomnieć z zajęć numer 3, gdzie liczyliśmy wektory podstawowe opisujące sieć odwrotną, **wartości te wyznaczają zakres pierwszej strefy Brillouina**. Oznacza to, iż wartości wektora falowego k przyjmują tylko wartości leżące w granicach pierwszej strefy Brillouina:

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a} \quad (6.8)$$

6.2. Periodyczne warunki brzegowe

Wyobraźmy sobie kryształ złożony z N komórek. Zastanówmy się teraz, ile możliwych wartości może przyjąć wektor k przy takim założeniu. Aby ułatwić zadanie, wprowadźmy tzw. **periodyczne warunki brzegowe Born-Karmana**:

$$u(n=0) = u(n=N) \quad (6.9)$$

Możemy sobie to wyobrazić jako sytuację, w której nasz łańcuch atomów się zamyka, tworząc pętlę. W rezultacie wychylenie pierwszego atomu w łańcuchu jest jednocześnie równe wychyleniu ostatniego atomu. Na podstawie (6.6) i (6.9) możemy zapisać:

$$A \exp[-i\omega t] = A \exp[i(kNa - \omega t)] \quad (6.10)$$

Po odpowiednim wyprowadzeniu, dostajemy, że liczba stanów (dozwolonych wartości k), wynosi N , czyli **liczba dozwolonych wartości k w danej strefie Brillouina jest równa liczbie komórek prymitywnych w rozpatrywanej objętości kryształu**.

6.3. Prędkość grupowa i prędkość fazowa

W kontekście rozchodzenia się fali, możemy wyróżnić dwa podstawowe typy prędkości. **Prędkość grupowa jest wielkością, która informuje nas o prędkości przenoszenia energii w ośrodku**. Z definicji:

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (6.11)$$

Na podstawie równania (6.7) możemy zapisać:

$$v_g = \sqrt{\frac{Ca^2}{m}} \cos \frac{1}{2} ka \quad (6.12)$$

Zwróćmy uwagę, że gdy jesteśmy przy końcach strefy Brillouina, czyli gdy $k = \pi/a$, prędkość grupowa równa się 0. Oznacza to, iż **fala jest falą stojącą**, której przekazywana średnia energia jest równa zeru.

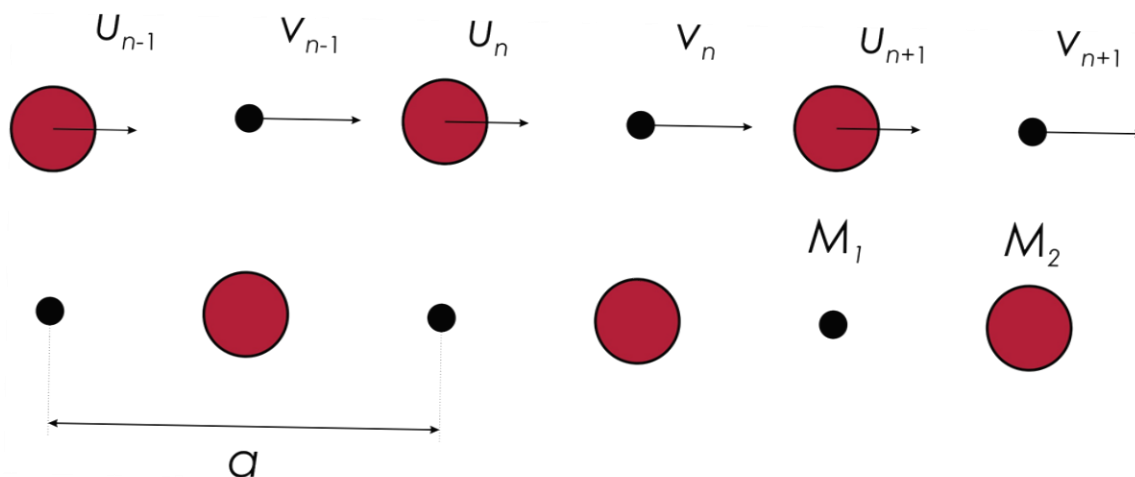
Drugi typ prędkości, prędkość fazowa, informuje nas z jaką prędkością rozchodzą się miejsca fali o tej samej fazie. Definiujemy ją jako:

$$v_f = \frac{\omega}{k} \quad (6.13)$$

Prędkość fazowa będzie miała dla nas szczególne znaczenie w przypadku rozchodzenia się fal o dużych długościach, co pokażemy w trakcie ćwiczeń na przykładach.

6.4. Sieć krystaliczna zawierająca 2 atomy na komórkę elementarną

W sytuacji gdy mamy dwa różne atomy w komórce elementarnej o różnych masach M_1 i M_2 , wyprowadzona przez nas poprzednio relacja dyspersyjna zmienia swój charakter. Rozważmy kryształ tego typu o symetrii regularnej (np. NaCl):



Rys. 6.4. Kryształ zbudowany z dwóch typów atomów.

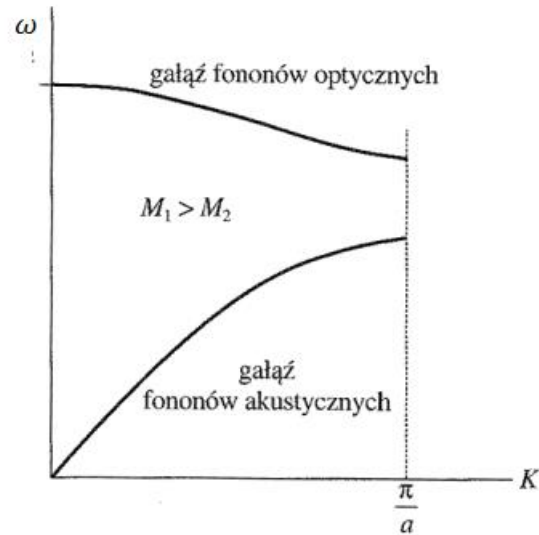
W kryształach jonowych możemy przyjąć, że współczynniki sprężystości pomiędzy sąsiadującymi parami są takie same. Niemniej jednak, że ze względu na różną masę atomów, ich wychylenia w danej komórce elementarnej są różne – ta sama siła prowadzi do innej wartości przyspieszenia. W skutek tego, konieczne jest zapisanie dwóch równań ruchu:

$$\begin{aligned} M_1 \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} &= C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ M_2 \frac{\partial^2 v_n}{\partial t^2} &= C(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \end{aligned} \quad (6.14)$$

Rozwiązanie tego układu równań prowadzi do zależności:

$$\omega^2 = C \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 \left(\frac{ak}{2} \right)}{M_1 M_2}} \right] \quad (6.15)$$

Jak można zauważyć, równanie posiada dwa pierwiastki, w zależności od znaku. Mówimy o występowaniu **dwóch gałęzi fononów: optycznej i akustycznej**.

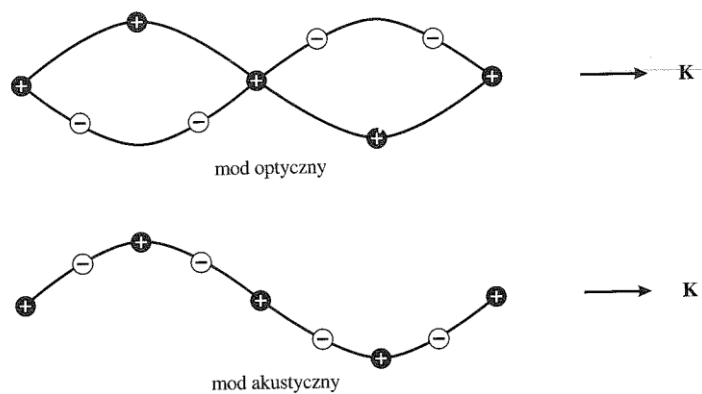


Rys. 6.5. Relacja dyspersji w kryształ o dwóch atomach na komórkę elementarną.

Drgania optyczne można wzbudzić poprzez absorpcję fal świetlnych w podczerwieni. Natomiast w przypadku gałęzi akustycznej, dla małych wartości k (fal długich), v_f jest praktycznie stała i wyraża prędkość dźwięku. Warto zwrócić uwagę, że pomiędzy zakresami drgań dla gałęzi optycznej i akustycznej występuje przerwa:

$$\Delta\omega = \sqrt{2C} \left(\sqrt{\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2}} \right) \quad (6.16)$$

Dla fal o częstotliwościach z tego przedziału kryształ jest przezroczysty. Na koniec warto wspomnieć, że im więcej mamy atomów w komórce, tym liczniejsze stają się gałęzi relacji dyspersji – dla n atomów, liczba gałęzi akustycznych wynosi 3, gałęzi optycznych – $3n-3$.



Rys. 6.6. Poprzeczne fale optyczna i akustyczna w modelu dwuatomowej sieci liniowej, odpowiadające dwóm modom o tej samej długości fali.