

Wykład 9

Defekty sieci krystalicznej i fonony zlokalizowane

Dotychczas drgania sieci krystalicznej rozważaliśmy zakładając, że kryształ jest idealną krystalograficzną strukturą. Drgania w takiej idealnej sieci rozchodzą się w postaci fal nietłumionych harmonicznym. W rzeczywistym kryształe zawsze istnieje naruszenie regularności rozkładu atomów. Takie naruszenia okresowości rozmieszczenia atomów w sieci krystalicznej nazywamy *defektami sieci krystalicznej*.

Obecność w kryształe defektów sieci krystalicznej, powodują pojawienie się fal, których amplituda maleje wykładniczo w miarę oddalania się od defektu. Takie zlokalizowane przestrzennie fale noszą nazwę *fononów zlokalizowanych*. Jeżeli defektami sieci są atomy domieszkowe to fonony zlokalizowane odpowiadające tym defektom nazywamy *fononami domieszkowymi*. Powierzchnie kryształu są również makroskopowymi defektami kryształu i powodują pojawienie się fal, amplituda których maleje jedynie w kierunku prostopadłym do powierzchni kryształu, ale w płaszczyznach równoległych do niej pozostaje stała. Takie zlokalizowane fale przesunięć atomów noszą nazwę *fononów powierzchniowych*.

Rozważmy powstawanie fononów zlokalizowanych na przykładzie łańcucha jednoatomowego, zawierającego, jako defekt, izotop pierwiastka podstawowego tworzącego kryształ. Atom izotopu różni się od pozostałych atomów tylko masą jądra, a zatem możemy uważać, że wiązania sprężyste atomu domieszkowego z sąsiednimi atomami są takie same, jak wiązania między atomami tworzących kryształ. Niech atom izotopu o masie M zajmuje węzeł, pokrywający się z początkiem układu współrzędnych. Przyjmując znów, że oddziaływanie zachodzi tylko pomiędzy najbliższymi sąsiadami, zapiszmy równania ruchu dla sieci krystalicznej w postaci

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_0 &= f \cdot (u_1 + u_{-1} - 2u_0) , \\ m\ddot{u}_1 &= f \cdot (u_2 + u_0 - 2u_1) , \\ m\ddot{u}_2 &= f \cdot (u_3 + u_1 - 2u_2) , \\ &\dots \end{aligned} \tag{9.1}$$

Tu m - masa atomów, tworzących kryształ; f - stała sprężenia atomów.

Jako szczególne rozwiązanie tego układu równań poszukujemy rozwiązanie w postaci fal tłumionych

$$u_n(t) = u(0) \cdot e^{-\gamma|n| - i\omega t} . \quad (9.2)$$

Po podstawieniu (9.2) do układu równań (9.1) otrzymujemy dwa niezależne równania na niewiadome γ i ω

$$-\omega^2 = \frac{2f}{M} \cdot (e^{-\gamma} - 1) , \quad (9.3a)$$

$$-\omega^2 = \frac{f}{m} \cdot (e^{-\gamma} + e^{\gamma} - 2) . \quad (9.3b)$$

Eliminując w równaniach (9.3) częstotliwość ω^2 , przez podzielenie obu równań stronami, otrzymujemy

$$\frac{2m}{M} \frac{e^{-\gamma} - 1}{e^{-\gamma} + e^{\gamma} - 2} = 1 . \quad (9.4)$$

Mnożąc mianownik i licznik (9.4) przez e^{γ} otrzymujemy

$$e^{\gamma} = 1 - \frac{2m}{M} . \quad (9.5)$$

Biorąc pod uwagę (9.5) ze wzoru (9.3) znajdujemy następujący wzór na częstość drgań tłumionych ω_d

$$\omega_d^2 = \frac{4fm}{M(2m - M)} = \frac{4fm}{m^2 - (m - M)^2} . \quad (9.6)$$

Wykres zależności ω_d od masy M atomu domieszkowego jest przedstawiony na rys.9.1. Z tego rysunku widać, że częstość drgań domieszkowych ω_d jest zawsze większa od częstości maksymalnej drgań łańcucha jednoatomowego ($M = m$)

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4f}{m}}$$

i może osiągać bardzo duże wartości jeżeli $M \ll m$ alb $2m > M \gg m$.

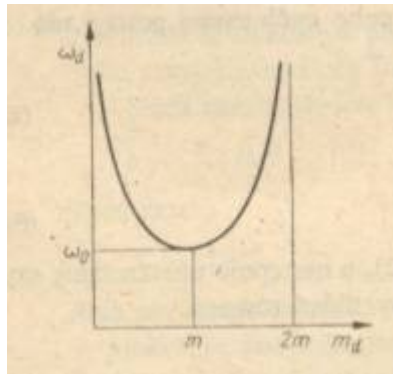
Jeżeli $M > 2m$, to ze wzoru (9.6) znajdujemy, że częstość ω_d musi być wielkością zespoloną, czyli

$$\omega_d = \text{Re}(\omega_d) - i|\text{Im}(\omega_d)|. \quad (9.7)$$

Po postawieniu (9.7) do (9.2) otrzymujemy

$$u_n(t) = u(0) \cdot e^{-\gamma|n| - |\text{Im}(\omega_d)|t} \cdot e^{-i\text{Re}(\omega_d)t}. \quad (9.8)$$

Ze wzoru (9.8) wynika, że atomy domieszkowy o masie $M > 2m$ powodują zanik drgań zlokalizowanych (czynnik $\exp[-|\text{Im}(\omega_d)|t]$ we wzorze (9.8)), a zatem atomy domieszkowe o zbyt dużej masie nie są źródłem fononów zlokalizowanych.



Rys.9.1. Zależność częstości drgań domieszkowych od masy atomu domieszkowego

Układ równań (9.1) dopuszcza również rozwiązania odpowiadające zwykłym niegasnącym falom – fononom.

Rozszerzalność cieplna ciał stałych

W przybliżeniu harmonicznym średnie położenie drgającego się atomu pokrywa się z położeniem równowagi atomu. Jednak przy znacznych wychyleniach atomów, kiedy musimy uwzględnić anharmoniczne efekty drgań, średnie położenia drgających się atomów już nie pokrywają się z położeniami równowagi w temperaturze zera absolutnego. Takie przesunięcia położenia średnich obserwujemy jako rozszerzalność cieplną ciała.

Rozważmy zjawisko rozszerzalności cieplną na przykładzie zespołu anharmonicznie drgających się atomów. Niech energia potencjalna atomu jest równa

$$U = \frac{1}{2}\beta \cdot x^2 - \frac{1}{3}\gamma \cdot x^3. \quad (9.9)$$

Siła odpowiadająca energii potencjalnej (9.9) wynosi

$$F = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\beta \cdot x + \gamma \cdot x^2. \quad (9.10)$$

Ze wzoru (9.10) widzimy, że jeżeli $x > 0$, to $(-\beta \cdot x) < 0$, a $(\gamma \cdot x^2) > 0$. Natomiast, jeżeli $x < 0$, to $(-\beta \cdot x) > 0$ i $(\gamma \cdot x^2) > 0$. Występuję więc wyraźna asymetria sił po obu stronach położenia węzłowego atomu.

Średnie wychylenie $\langle x \rangle$ atomu obliczymy korzystając z rozkładu kanonicznego

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \cdot e^{-U/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U/kT} dx} . \quad (9.11)$$

Zakładając, że energia anharmoniczna jest mała w porównaniu z energią harmoniczną, zapiszemy $\exp(-U/kT)$ w postaci

$$e^{-U/kT} \approx e^{-\beta \cdot x^2/2} \left(1 + \frac{\gamma}{3kT} x^3\right) . \quad (9.12)$$

Po podstawieniu (9.12) do (9.11) otrzymujemy

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \cdot e^{-U/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U/kT} dx} \approx \frac{I_1 + \frac{\gamma}{3kT} I_4}{I_0 + \frac{\gamma}{3kT} I_3} , \quad (9.13)$$

gdzie

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} x^n \cdot e^{-\xi x^2} dx \quad (9.14)$$

i $\xi = \beta / 2kT$.

Ze wzoru (9.14) łatwo otrzymać, że

$$I_4 = \frac{d^2 I_0}{d\xi^2} . \quad (9.15)$$

Biorąc pod uwagę, że $I_0 = \sqrt{\pi/\xi}$, $I_1 = I_3 = 0$ i korzystając ze wzoru (9.15) znajdujemy

$$\langle x \rangle \approx \frac{\frac{\gamma}{3kT} \frac{3}{4\xi^2} \sqrt{\pi/\xi}}{\sqrt{\pi/\xi}} = \frac{\gamma}{\beta^2} \cdot kT . \quad (9.16)$$

Ze wzoru (9.16) wynika, że przesunięcie położenia średniego atomu od położenia węzła sieci jest wprost proporcjonalne do temperatury T ciała, oraz do współczynnika anharmoniczności γ drgań. Wpływ sił harmoniczych (współczynnik β) na $\langle x \rangle$ jest odwrotny niż wpływ sił anharmonicznych.

Zakładając, że zmiana długości łańcucha jednoatomowego, zawierającego N atomów, wskutek rozszerzalności cieplnej wynosi

$$\Delta l = N \langle x \rangle, \quad (9.17)$$

wprowadźmy współczynnik rozszerzalności liniowej próbki

$$\lambda = \frac{\Delta l}{lT} = \frac{\gamma \cdot k}{a \cdot \beta^2}. \quad (9.18)$$

Tu a - stała sieci. Wzór (9.18) stosuje się do doświadczalnego oszacowania współczynnika anharmoniczności γ .

Solitony w kryształach anharmonicznych

W przypadku drgań anharmonicznych w kryształach mogą powstać nowe kolektywne wzbudzenia, które noszą nazwę solitonów. Rozważmy powstawanie solitonów w kryształach na przykładzie jednowymiarowego łańcucha.

W przybliżeniu harmonicznym, zakładając, że w łańcuchu oddziałują wyłącznie najbliżsi sąsiedzi, równania ruchu mają postać

$$m\ddot{u}_n = f \cdot (u_{n+1} - u_n) - f \cdot (u_n - u_{n-1}), \quad (9.19)$$

Chcąc uogólnić równania ruchu kryształu jednowymiarowego na przypadek anharmoniczny zapiszmy równanie (9.19) w postaci

$$m\ddot{u}_n = \varphi'(\xi_{n+1}) - \varphi'(\xi_n), \quad (9.20)$$

Tu

$$\varphi'(\xi) = \frac{\partial \varphi(\xi)}{\partial \xi}, \quad (9.21)$$

a $\varphi(\xi_n)$ są funkcje względnych wychyleń atomów

$$\xi_{n+1} \equiv u_{n+1} - u_n, \quad (9.22)$$

$$\xi_n \equiv u_n - u_{n-1}, \quad (9.23)$$

z których składa się energia potencjalna kryształu

$$U = \sum_n \varphi(\xi_n) . \quad (9.24)$$

W przypadku niezbyt dużych względnych przesunięć możemy przyjąć, że

$$\varphi'(\xi) \cong \varphi''(0)\xi + \frac{1}{2}\varphi'''(0)\xi^2 . \quad (9.25)$$

Tu $\varphi''(0)$ i $\varphi'''(0)$ są pochodnymi odpowiedniego rzędu względem zmiennej ξ .

O przybliżeniu (9.25) mówimy, że uwzględnia ono *wyrazy anharmoniczne trzeciego rzędu*. Po podstawieniu (9.25) do (9.20) otrzymujemy następujący układ równań, opisujący ruchy anharmoniczne łańcuchu jednoatomowego

$$m\ddot{u}_n = \varphi''(0) \cdot (\xi_{n+1} - \xi_n) + \frac{1}{2}\varphi'''(0) \cdot (\xi_{n+1}^2 - \xi_n^2) . \quad (9.26)$$

Rozważmy teraz rozwiązanie układu równań (9.26) w przybliżeniu długich fal, czyli fal dla których $\lambda \gg a$, gdzie a - odległość między najbliższymi sąsiadami. Ponieważ w tym przybliżeniu naturalna miara nieciągłości sieci jest mała, więc będziemy zakładali, że „współrzędna” atomu r_n jest ciągłą zmienną, natomiast dyskretne pole wychyleń u_n zamieniamy na pole ciągłe $u(r)$. Dzięki temu założeniu możemy zamienić wszystkie funkcji argumentu dyskretnego n na funkcji zmiennej ciągłej oraz użyć szeregów potęgowych. Rozwiniemy teraz ciągłą funkcję $u_{n+1} = u(x_{n+1}) \equiv u(x')$ w szereg w otoczeniu punktu $x_n \equiv x$

$$u_{n+1} \equiv u(x') \cong u(x) + u_x(x' - x) + \frac{1}{2}u_{xx}(x' - x)^2 + \frac{1}{3!}u_{xxx}(x' - x)^3 + \frac{1}{4!}u_{xxxx}(x' - x)^4 . \quad (9.27)$$

Tu u_x , u_{xx} , u_{xxx} i u_{xxxx} są pochodnymi odpowiedniego rzędu względem współrzędnej x .

Biorąc pod uwagę, że $x' - x = x_{n+1} - x_n = a$ i $u(x) = u(x_n) = u_n$, ze wzoru (9.27) otrzymujemy

$$\xi_{n+1} = u_{n+1} - u_n \cong a \cdot u_x + \frac{1}{2}a^2 u_{xx} + \frac{1}{3!}a^3 u_{xxx} + \frac{1}{4!}a^4 u_{xxxx} . \quad (9.28)$$

Skąd, pozostawiając pierwsze nie znikające wyrazy, mamy

$$\xi_{n+1}^2 \cong a^2 \cdot u_x^2 + a^3 u_x u_{xx} . \quad (9.29)$$

W podobny sposób znajdujemy

$$u_{n-1} \cong u_n + u_x(x_{n-1} - x_n) + \frac{1}{2}u_{xx}(x_{n-1} - x_n)^2 + \frac{1}{3!}u_{xxx}(x_{n-1} - x_n)^3 + \frac{1}{4!}u_{xxxx}(x_{n-1} - x_n)^4. \quad (9.30)$$

Uwzględniając, że $x_{n-1} - x_n = -a$, ze wzoru (9.30) otrzymujemy

$$\xi_n = u_n - u_{n-1} \cong a \cdot u_x - \frac{1}{2}a^2 u_{xx} + \frac{1}{3!}a^3 u_{xxx} - \frac{1}{4!}a^4 u_{xxxx}. \quad (9.31)$$

Skąd, pozostawiając pierwsze nie znikające wyrazy, mamy

$$\xi_n^2 \cong a^2 \cdot u_x^2 - a^3 u_x u_{xx}. \quad (9.32)$$

Po podstawieniu wzorów (9.28) - (9.30) do wzoru (9.26) otrzymujemy

$$m\ddot{u} = a^2 \varphi''(0) \cdot (u_{xx} + \frac{1}{12}a^2 u_{xxxx}) + a^3 \varphi'''(0) \cdot u_x u_{xx}. \quad (9.33)$$

Wprowadzając oznaczenia

$$s^2 = \frac{a^2}{m} \varphi''(0), \quad B^2 = \frac{a^4}{12} \varphi''(0) \equiv \frac{a^2}{12} s^2, \quad \Lambda^2 = -\frac{a^3}{m} \varphi'''(0), \quad (9.34)$$

otrzymujemy równanie znane w teorii fal nieliniowych jako *równanie Boussinesqa*

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = s^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + B^2 \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} - \Lambda^2 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (9.35)$$

Znajdziemy teraz stacjonarne rozwiązanie równania (9.35), szukając rozwiązania w postaci fali (rys. 9.2a)

$$u = u(x - Vt) \quad (9.36)$$

z następującymi warunkami brzegowymi

$$u(-\infty) = u_0, \quad u(+\infty) = 0. \quad (9.37)$$

Biorąc pod uwagę, że $\partial^2 u / \partial t^2 = V^2 u_{xx}$, z równania Boussinesqa (9.35) znajdujemy

$$u_{xxxx} - \alpha^2 u_x u_{xx} - \beta u_{xx} = 0, \quad (9.38)$$

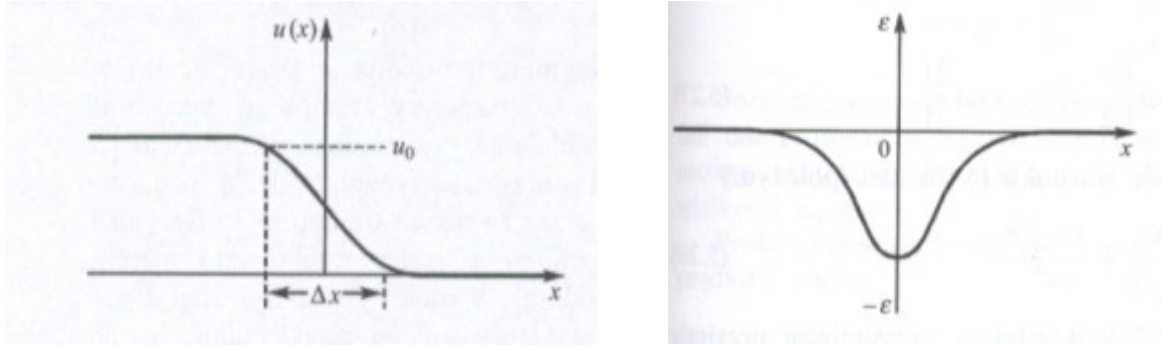
gdzie $\alpha = \Lambda/B$, $\beta = (V^2 - s^2)/B$.

Całkując teraz równanie (9.38) po x otrzymujemy

$$u_{xxx} - \frac{1}{2} \alpha^2 u_x^2 - \beta u_x = C_1 = const. \quad (9.39)$$

Wyberzemy stałą całkowania C_1 , tak aby wszystkie pochodne po x szukanej funkcji zniknęły w nieskończoności. Wówczas, ze wzoru (9.39) mamy $C_1 = 0$. Pomnóżmy (9.39) przez u_{xx}

$$u_{xx} \frac{du_{xx}}{dx} - \frac{1}{2} \alpha^2 u_x^2 \frac{du_x}{dx} - \beta u_x \frac{du_x}{dx} = 0. \quad (9.40)$$



(a)

(b)

Rys.9.2. (a) - Profil przemieszczeń w fali $u(x - Vt)$. (b) – Rozkład deformacji w solitonie

Całkując równanie (9.40) po x otrzymujemy

$$\frac{1}{2} u_{xx}^2 - \frac{1}{6} \alpha^2 u_x^3 - \frac{1}{2} \beta u_x^2 = C_2 = const. \quad (9.41)$$

Na mocy warunków granicznych znajdujemy, że $C_2 = 0$.

Wprowadźmy parametr deformacji kryształu jednowymiarowego

$$\epsilon = \frac{du}{dx}. \quad (9.42)$$

Wtedy $u_{xx} = d\epsilon/dx$ i z równania (9.41) otrzymujemy

$$\left(\frac{d\epsilon}{dx} \right)^2 - \frac{1}{3} \alpha^2 \epsilon^3 - \beta \epsilon^2 = 0. \quad (9.43)$$

Z równania (9.43) znajdujemy

$$\frac{d\epsilon}{dx} = \frac{\alpha}{\sqrt{3}} \epsilon \sqrt{\epsilon + \frac{3\beta}{\alpha^2}}. \quad (9.44)$$

Oznaczając $\epsilon_0 = 3\beta/\alpha^2$, po scałkowaniu równania (9.44) otrzymujemy

$$\int \frac{d\varepsilon}{\varepsilon \sqrt{\varepsilon + \varepsilon_0}} = \frac{\alpha}{\sqrt{3}} x + C_3 . \quad (9.45)$$

Korzystając z tablic całek

$$\int \frac{dx}{x\sqrt{ax+b}} = -\frac{2}{\sqrt{b}} \operatorname{arth} \sqrt{\frac{ax+b}{b}}, \quad b > 0$$

otrzymujemy

$$\varepsilon \equiv \frac{du}{dx} = \varepsilon_0 \cdot \left\{ \operatorname{th}^2 \left[\frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{3}} (x - x_0) \right] - 1 \right\} . \quad (9.46)$$

Tu $x_0 = -C_3 \sqrt{\varepsilon_0} / 3$ nowa stała całkowania.

Korzystając z tożsamości

$$\operatorname{sch}^2 y = 1 - \operatorname{th}^2 y ,$$

i biorąc pod uwagę, że $\varepsilon_0 = 3\beta / \alpha^2$, równanie (9.46) możemy zapisać w postaci

$$\varepsilon \equiv \frac{du}{dx} = -\varepsilon_0 \cdot \operatorname{sch}^2 \left[\frac{1}{2} \sqrt{\beta} (x - x_0) \right] . \quad (9.47)$$

Wykres zależności $\varepsilon(x)$ jest przedstawiony na rys. 9.2b.

Ze wzoru (9.47) wynika, że rozwiązanie istnieje tylko dla $\beta > 0$, czyli dla $V > s$. Więc otrzymaliśmy, że jeżeli $V > s$, to wzdłuż kryształu może przemieszczać się z prędkością V lokalna kompresja w postaci „schocka” (zwanego także *kinkiem*), nie ulegając przy tym modyfikacji. Takie lokalne zaburzenia przemieszczający się w kryształach bez tłumienia noszą nazwę *solitonów*.

Kryształy kwantowe

Anharmonizm drgań sieci krystalicznej może przejawiać się nie tylko przy wysokich temperaturach, ale również przy niskich temperaturach w tak zwanych *kryształach kwantowych*. Z mechaniki kwantowej wynika, że nawet w temperaturze bezwzględnej zera istnieją drgania atomów sieci krystalicznej, które nazywamy drganiami zerowymi. Dla większości kryształów amplituda drgań zerowych (u_0) jest znacznie mniejsza niż stała sieci (a), czyli ($\Lambda = u_0/a \ll 1$). Istnieją jednak kryształy dla których amplituda drgań zerowych jest rzędu stałej sieci. Są to przede wszystkim kryształy wodoru i helu. Kryształy dla których amplituda drgań zerowych jest wielkością rzędu stałej sieci, noszą nazwę *kryształów*

kwantowych. Ponieważ w przypadku kryształu kwantowego samo pojęcie sieci krystalicznej jest problematyczne, de Boer zaproponował przy rozważaniu zagadnień, związanych z kryształami kwantowymi, używać bezwymiarowego parametru, który teraz nazywają *parametrem de Boera*

$$\Lambda_B = \frac{\hbar}{\sigma \sqrt{m\varepsilon}} \quad (9.48)$$

Tu m - masa atomu, parametry σ i ε są parametry charakteryzujące oddziaływanie między atomami, potencjalna funkcja którego, jak wynika z doświadczeń, dobrze opisuje potencjał Lennarda – Jonesa

$$U(r) = 4\varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

W przypadku ciał krystalicznych parametr de Boera Λ_B jest wielkością tego samego rzędu co i parametr $\Lambda = u_0/a$. Ze wzoru (9.48) wynika, że wartość Λ_B rośnie, gdy maleje masa atomu i gdy maleją stałe oddziaływania. Dla kryształów zbudowanych z atomów gazów szlachetnych wartości parametru de Boera Λ_B wynoszą

${}^3\text{He}$	${}^4\text{He}$	H_2	D_2	Ne	Ar	Kr	Xe
0,48	0,43	0,28	0,20	0,09	0,03	0,02	0,01

Widzimy więc, że kryształom helu i wodoru odpowiadają duże wartości drgań zerowych, a zatem są to kryształy kwantowe. Natomiast kryształy neonu, argonu, kryptonu i ksenonu możemy rozważać jako zwykle kryształy.

Opisując stan podstawowy (przy $T = 0$) zwykłego kryształu zakładamy, że w każdy atom ma określone położenie równowagi w sieci krystalicznej. W przypadku kryształu kwantowego, duże drgania zerowe atomu powodują, że prawdopodobieństwo znalezienia atomu w określonym węźle (przy $T = 0$) jest mniejsze, niż 1. Skutkiem tego jest to, że w kryształach kwantowych nawet przy $T = 0$ liczba węzłów N_0 sieci krystalicznej jest większa od liczby atomów N w kryształach. Przy $T = 0$ wszystkie ciepłe ruchy klasyczne atomów są „zamrożone”, a zatem istniejące wakanse, a również same atomy w sieci kryształów kwantowych mogą przemieszczać się w kryształach wskutek tunelowania kwantowego. Spowodowaną przez tunelowanie nadwyżkę liczby węzłów sieci krystalicznej nad liczbą atomów, tworzących kryształ kwantowy, nazywają *dylatacją kwantową*. Istnienie dylatacji kwantowej w stanie podstawowym okazuje znaczny wpływ na dynamiczne właściwości

kryształów kwantowych. W przypadku zwykłego kryształu zawierającego jeden atom w komórce elementarnej istnieje trzy gałęzi akustyczne drgań. Dodatkowe stopni swobody atomów, związane z tunelowaniem powodują, że w kryształ kwantowym powstaje jeszcze jedna, czwarta gałąź. Wszystkie gałęzie drgań mają liniowe prawa dyspersji: $\omega(k) = s_i(\vec{k}) \cdot k$ ($i = 1,2,3,4$). Trzy z czterech gałęzi opisują zmodyfikowane drgania sieci kryształu kwantowego. Natomiast czwarta gałąź określa oscylacji dylatacji kwantowej, czyli oscylacji gęstości kryształu.