

## Temat 11. Widmo drgań sieci.

Jednym z ważnych zagadnień fizyki ciała stałego jest wyznaczenie energii drgań cieplnych kryształu. Energię tą możemy zapisać jako sumę energii po wszystkich rodzajach drgań w kryształach, które oznaczamy liczbą falową  $k$  i wskaźnikiem  $p$  określającym polaryzację

$$E = \sum_k \sum_p \langle n_{k,p} \rangle \hbar \omega_{k,p}, \quad (11.1)$$

gdzie:

$\langle n_{k,p} \rangle$  oznacza obsadzenie w stanie równowagi cieplnej dostępnych stanów fononami o liczbie falowej  $k$ ,

$\hbar \omega_k$  – energia fononu.

Ponieważ rozważana liczba stanów jest zwykle ogromna, wygodnie jest zastąpić sumowanie całką

$$E = \int D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar \omega d\omega, \quad (\text{dla polaryzacji jednego rodzaju}) \quad (11.2)$$

gdzie  $D(\omega)$  jest liczbą stanów (*modów*) drgań przypadających na jednostkowy przedział częstości wokół  $\omega$ . Średnia liczba fotonów o energii  $\hbar \omega$  jest opisana rozkładem Plancka (przypadek statystyki Bosego-Einsteina dla zerowego potencjału chemicznego)

$$\langle n(\omega) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}, \quad (11.3)$$

gdzie  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K jest stałą Boltzmann. Celem dalszych obliczeń będzie znalezienie funkcji  $D(\omega)$ .

### 11.1. Gęstość stanów w liniowym kryształach monoatomowym

Rozważmy drgania w łańcuchu o długości  $L$ , składającym się z  $N$  jednakowych atomów rozmieszczonych w równych odległościach  $a$ . Wcześniej, wykorzystując cykliczne warunki brzegowe Borna-Karmana wyprowadzono wzór (8.19), podający możliwe wartości wektora falowego

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N} = \frac{2\pi}{L} n. \quad (11.4)$$

Analogiczny wynik otrzymuje się także rozważając łańcuch  $N + 1$  atomów, w którym krańcowe atomy numer 0 i  $N$  są unieruchomione.

Kolejne dozwolone wartości  $k_{n+1}$  i  $k_n$  różnią się zawsze o stałą

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L}. \quad (11.5)$$

Stąd gęstość stanów przypadających na jednostkowy przedział wartości liczby falowej wokół wartości  $k$

$$W(k) = \frac{1}{\Delta k} = \begin{cases} \frac{L}{2\pi}, & \text{dla } |k| \leq \frac{1}{2a} \text{ (w I strefie Brillouina),} \\ 0, & \text{dla } |k| > \frac{1}{2a} \text{ (poza I strefę Brillouina).} \end{cases} \quad (11.6)$$

Liczba stanów w przedziale  $(k, k + dk)$  jest dana wzorem

$$2 W(k) dk = D(\omega) d\omega, \quad (11.7)$$

gdzie mnożnik 2 wynika z dwóch możliwych wartości  $k$  (dodatniej i ujemnej) odpowiadających jednej wartości  $\omega$  w związku dyspersyjnym  $\omega(k)$ . Ze wzorów (11.6) i (11.7) wynika, że

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\omega}. \quad (11.8)$$

Zależność dyspersyjna  $\omega(k)$  została wyprowadzona wcześniej (Temat 8, wzór 8.17)

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} ka \right|. \quad (11.9)$$

Stąd

$$k = \frac{2}{a} \arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}}, \quad (11.10)$$

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{2}{a} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}, \quad (11.11)$$

gdzie  $\omega_{\max}$  oznacza częstość maksymalną wynikającą ze wzoru (11.9)

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{K}{M}}. \quad (11.12)$$

Ostatecznie ze wzorów (11.8) i (11.11) otrzymujemy

$$D(\omega) = \frac{2L}{\pi a} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}. \quad (11.13)$$

**W modelu Einsteina** drgania sieci złożonej z  $N$  atomów rozpatruje się jako  $N$  niezależnych oscylatorów (dla jednego typu polaryzacji) o identycznych częstotliwościach  $\omega_E$

$$D(\omega) = N \cdot \delta(\omega - \omega_E), \quad (11.14)$$

gdzie  $\delta$  oznacza deltę Kroneckera. Model ten wykazuje słabą zgodność z danymi doświadczalnymi.

**W modelu Debye'a** zakłada się proporcjonalność częstości  $\omega$  i liczby falowej  $k$

$$\omega = v \cdot k, \quad (11.15)$$

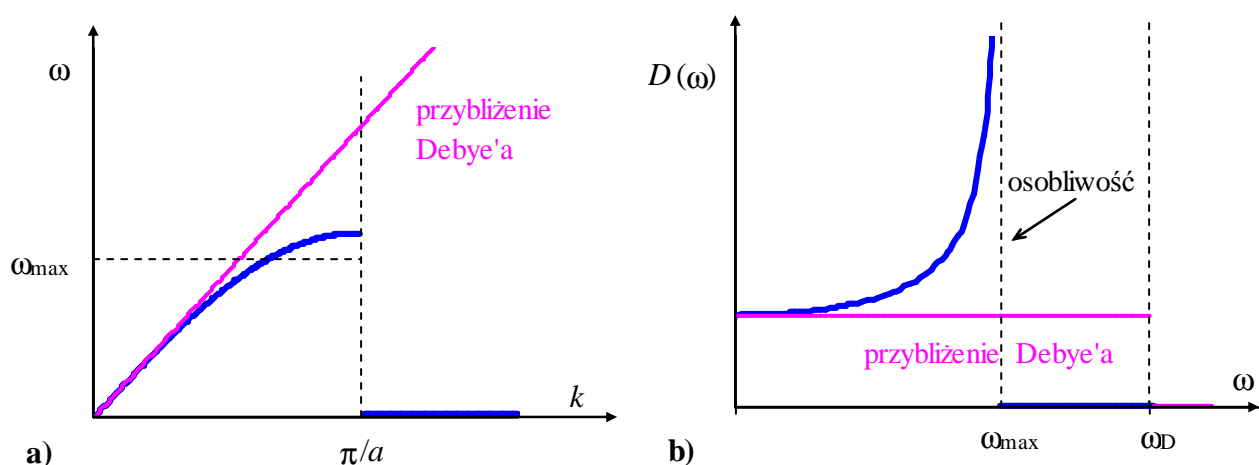
gdzie prędkość dźwięku  $v = \text{const.}$  w całym przedziale częstości. Stąd i ze wzoru (11.8)

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{L}{\pi v}, & \text{dla } \omega \leq \pi v / a, \\ 0, & \text{dla } \omega > \pi v / a. \end{cases} \quad (11.16)$$

Częstotliwość odcięcia  $\omega_D$  w modelu Debye'a wynika z istnienia  $N$  stanów o wszystkich dozwolonych częstościach. Częstość ta różni się od częstości odcięcia  $\omega_{\max}$  (11.12) dla rozwiązania dokładnego

$$\omega_D = \frac{N}{D(\omega \leq \omega_{\max})} = \frac{\pi v}{a} = \frac{\pi}{2} \omega_{\max} \quad (11.17)$$

Model ten sprawdza się najlepiej w niskich temperaturach. Porównanie rozwiązań dokładnych i otrzymanych dla przybliżenia Debye'a przedstawiono na wykresach na rys. 11.1.



**Rys. 11.1.** Porównanie rozwiązań dokładnych (11.9) i (11.13) z przybliżeniem Debye'a dla drgań liniowego łańcucha monoatomowego: **(a)** krzywa dyspersji, **(b)** gęstość stanów fononowych.

## 11.2. Gęstość stanów w liniowym kryształ diatomowym

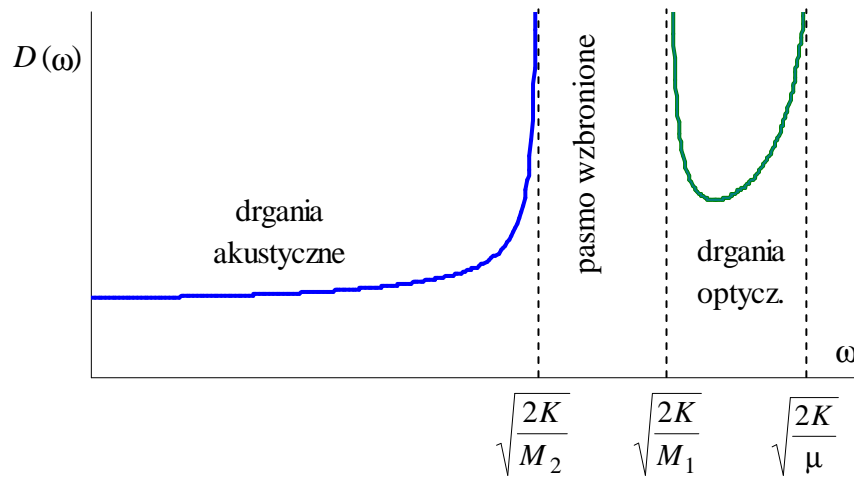
Rozpatrzmy jednowymiarową sieć Bravais'go z dwoma różnymi jonami o masach  $M_1$  i  $M_2$  w prymitywnej komórce elementarnej. Załóżmy, że każde dwa sąsiednie jony leżą w takiej samej odległości i połączone są wiązaniem o takiej samej sprężystości. Równanie krzywej dyspersji takiego układu zostało wyprowadzone wcześniej we wzorze (9.9)

$$\omega^2 = K \left[ \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4\sin^2 ka}{M_1 M_2}} \right], \quad (11.18)$$

a gęstość stanów fononowych można wyznaczyć ze wzoru

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\omega}. \quad (11.19)$$

Po wykonaniu odpowiednich przekształceń, które zostaną tutaj pominięte, otrzymuje się funkcję gęstości stanów  $D(\omega)$  przedstawioną na rys. 11.2.



Rys. 11.2. Gęstość stanów fononowych w liniowym łańcuchu diatomowym.

## 11.3. Gęstość stanów w kryształ trójwymiarowym

Zastosujmy cykliczne warunki brzegowe Borna-Karmana dla trójwymiarowego kryształu w kształcie sześcianu o boku  $L$  o sieci prostej regularnej złożonego z  $N^3$  komórek. Wektor falowy  $\mathbf{k}$  jest wówczas określony wzorem

$$\exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] = \exp\{i[k_x(x+L) + k_y(y+L) + k_z(z+L)]\}, \quad (11.20)$$

skąd otrzymujemy, że:

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{N\pi}{L}. \quad (11.21)$$

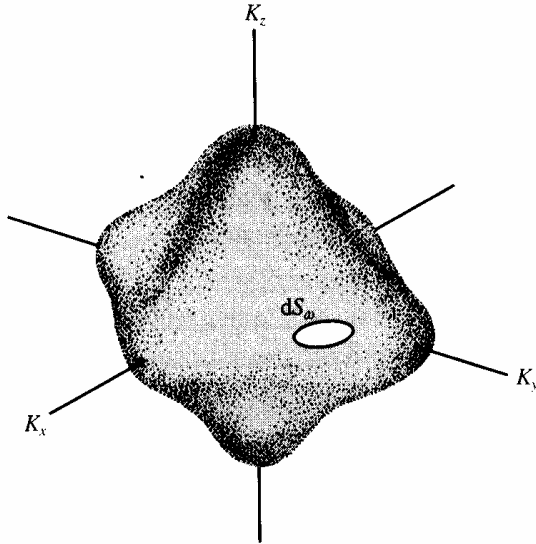
W przestrzeni  $\mathbf{k}$  przypada więc jedna dozwolona wartość  $\mathbf{k}$  na objętość  $(2\pi/L)^3$ . Stąd ilość stanów na jednostkę objętości

$$W(k) = \frac{1}{\Delta k^3} = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3. \quad (11.22)$$

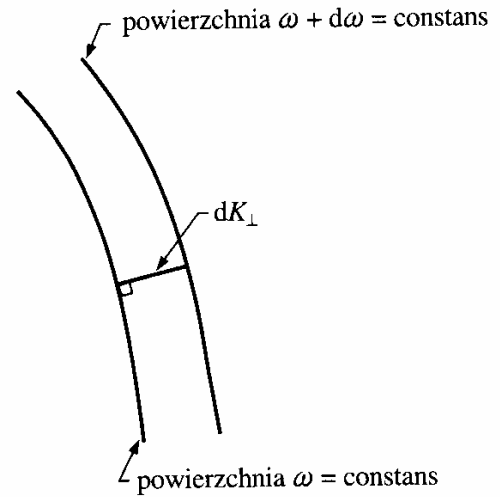
Liczba dozwolonych stanów w kryształ trójwymiarowym, dla których częstota fononów jest pomiędzy  $\omega$  i  $\omega + d\omega$

$$D(\omega)d\omega = \int_{\text{warstwa}} W(k)d^3k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\text{warstwa}} d^3k, \quad (11.23)$$

gdzie całkowanie następuje po objętości warstwy w przestrzeni  $\mathbf{k}$ , dla której częstość fononów zawiera się w przedziale  $\omega$  i  $\omega + d\omega$ . Oznaczmy przez  $dS_\omega$  element powierzchni o zadanej stałej częstości  $\omega$  (rys. 11.3).



**Rys. 11.3.** Element powierzchni  $dS_\omega$  w przestrzeni  $\mathbf{k}$  odpowiadającej stałej częstości  $\omega$  [2].



**Rys. 11.4.** Wielkość  $dk_\perp$  jako odległości w przestrzeni  $\mathbf{k}$  pomiędzy powierzchniami o stałych częstościach  $\omega$  oraz  $\omega + d\omega$  [2].

Element objętości warstwy  $d^3k$  możemy przedstawić jako walec o podstawie  $dS_\omega$  i wysokości  $dk_\perp$ , która jest odległością pomiędzy powierzchniami o stałych częstościach  $\omega$  oraz  $\omega + d\omega$  (rys. 11.4), tak więc

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int dS_\omega dk_\perp. \quad (11.24)$$

Zarówno odległość  $dk_\perp$  jak i gradient  $\omega$  w przestrzeni  $\mathbf{k}$  są prostopadłe do powierzchni  $\omega = \text{const.}$ , więc

$$d\omega = d\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \omega = |\nabla_{\mathbf{k}} \omega| dk_\perp, \quad (11.25)$$

gdzie gradient w przestrzeni  $\mathbf{k}$  jest zdefiniowany jako

$$\nabla_{\mathbf{k}} = \left[ \frac{\partial}{\partial k_x}, \frac{\partial}{\partial k_y}, \frac{\partial}{\partial k_z} \right]. \quad (11.26)$$

Element objętości w całce ze wzoru (11.24) jest więc równy

$$dS_\omega dk_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega|} = dS_\omega \frac{d\omega}{v_g}, \quad (11.27)$$

gdzie  $v_g$  jest wartością prędkości grupowej fononu  $v_g = |\nabla_{\mathbf{k}} \omega|$ . Wzór (11.24) można więc przepisać w postaci

$$D(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\text{pow.}} \frac{dS_\omega}{v_g}, \quad (11.28)$$

gdzie całka jest liczona po powierzchni o stałej częstości  $\omega$  w przestrzeni  $\mathbf{k}$ . Wynik ten odnosi się do jednej gałęzi zależności dyspersyjnej  $\omega(k)$  związanej z jednym rodzajem polaryzacji.

Gęstość stanów w kryształ trójwymiarowym w **modelu Einsteina** jest opisana identycznie jak w kryształ jednowymiarowym, tzn. wzorem (11.14).

W **modelu Debye'a** zakłada się proporcjonalność  $\omega(k) = v k$ , tak więc prędkość dźwięku jest stała dla każdego rodzaju polaryzacji

$$v = v_g = \text{const.} \quad (11.29)$$

Gęstość stanów opisana ogólnym wzorem (11.28) upraszcza się do postaci

$$D(\omega) = \frac{1}{v_g} \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{\text{pow.}} dS_\omega, \quad (11.30)$$

Powierzchnia stałej częstości  $\omega$  w przestrzeni  $\mathbf{k}$  przyjmuje w przybliżeniu Debye'a kształt sfery i całka w powyższym wzorze jest polem jej powierzchni

$$\int_{\text{pow.}} dS_\omega = 4\pi k^2 = \frac{4\pi\omega^2}{v^2}. \quad (11.31)$$

Ze wzorów (11.30) i (11.31) otrzymujemy

$$D(\omega) = \frac{\omega^2 L^3}{2\pi^2 v^3}, \quad (11.32)$$

przy czym wynik ten odnosi się do jednego rodzaju polaryzacji.

Jeżeli kryształ składa się z  $N$  komórek elementarnych, to całkowita liczba modów fononów akustycznych wynosi  $N$  dla jednego rodzaju polaryzacji. Liczbę modów możemy także obliczyć całkując gęstość stanów daną wzorem (11.32)

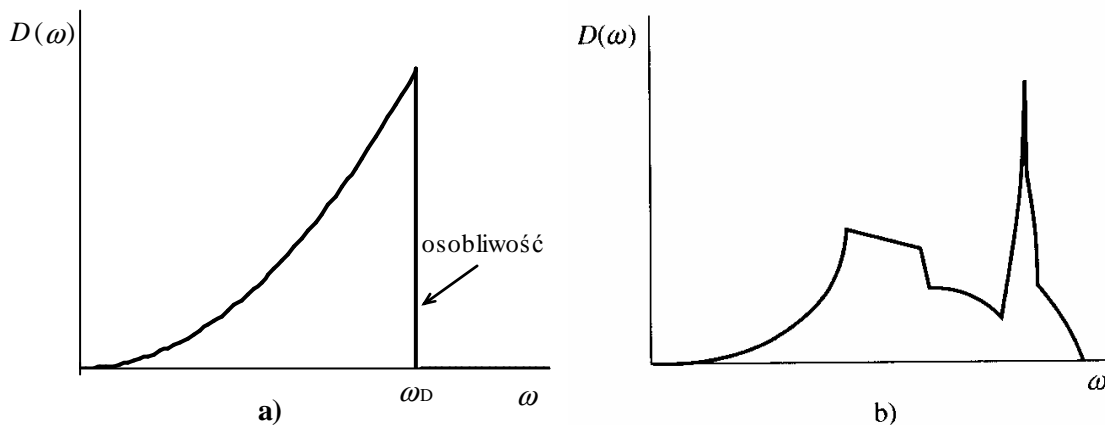
$$N = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \frac{\omega_D^3 L^3}{6\pi^2 v^3}. \quad (11.33)$$

Stąd wynika istnienie skończonej *częstotliwości odcięcia*  $\omega_D$  oraz odpowiadającego jej promienia  $k_D$  kuli Debye'a w przestrzeni  $\mathbf{k}$

$$\omega_D = \left( 6\pi^2 N \right)^{1/3} \frac{v}{L}, \quad (11.34)$$

$$k_D = \frac{\omega_D}{v} = \frac{\left( 6\pi^2 N \right)^{1/3}}{L}. \quad (11.35)$$

W modelu Debye'a nie dopuszcza się drgań o wartościach wektora falowego większych od  $k_D$ . Dla częstości odcięcia  $\omega = \omega_D$  rozkład stanów  $D(\omega)$  w przybliżeniu Debye'a jest nieciągły, co nazywane jest *osobliwością Van Hove'a* (rys. 11.5).



**Rys. 11.5.** Zależność gęstości stanów od częstości: (a) przybliżeniu Debye'a, (b) w rzeczywistym kryształe [2].