

## Лекція №12

### Фонони в іонних кристалах

Ми досі з вами розглядали фонони в кристалах на прикладі досить простих моделей тих кристалів. Але ясно, що на властивості фононів суттєво повинен впливати вид чи тип кристалів з їх особливими, притаманними для кожного типу, властивостями. У зв'язку з цим варто коротко нагадати класифікацію кристалічних структур, можливих для різних твердих тіл.

### Вікіпедія. Класифікація кристалів

У фізиці твердого тіла за переважним типом хімічного зв'язку прийнята така класифікація кристалів :

- металічні (Na, Al, Cu, Ag, Zn, Fe та ін.);
- йонні (NaCl, MgO, LiF та ін.);
- ковалентні (C, Si та ін.);
- молекулярні (кристали багатьох органічних речовин).

**Металічні кристали** характеризуються специфічною електронною структурою, високою електро- і теплопровідністю.

**Йонні кристали** в структурному відношенні являють собою позитивні й негативні йони, що правильно чергуються. Сили притягання і відштовхування між йонами визначають стан рівноваги і характерні для кожного кристалу міжйонні відстані. Йонні кристали у більшості випадків є діелектриками, незначна електропровідність яких обумовлена дифузним переміщенням йонів. Йонний зв'язок утворюється завдяки переходу електронів від однієї хімічної складової кристала до іншої. У хімічних сполуках деякі атоми прагнуть захопити електрони та утворити негативні йони, тоді як інші атоми втрачають електрони і стають позитивними йонами. У наведеному ряду елементи розташовані таким чином, що в хімічних

сполуках атоми, що стоять зліва, віддають електрони атомам, що стоять справа: Li, Rb, K, Ca, Na, Al, Zn, Cd, Sn, H, Cu, Hg, Br, Cl, F.

**Ковалентні кристали** представлені сполуками, хімічні зв'язки у яких обумовлюють спарені електрони. Такі кристали можна знайти серед органічних сполук, напівпровідників і діелектриків, у результаті чого електропровідність ковалентних кристалів змінюється в широкому діапазоні.

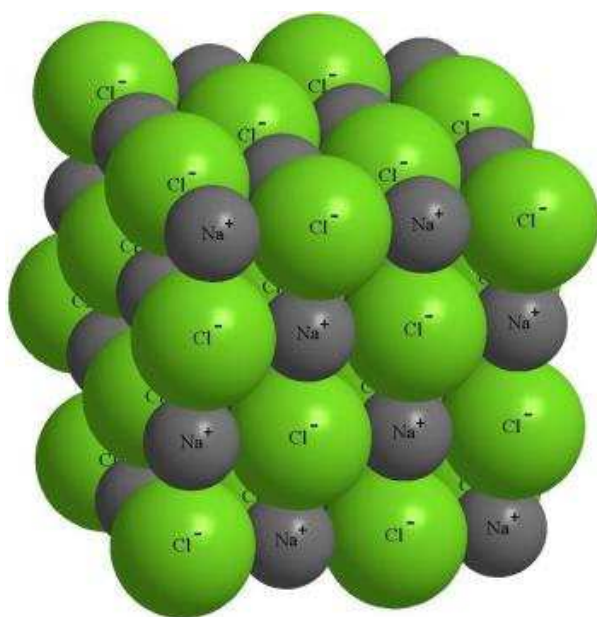
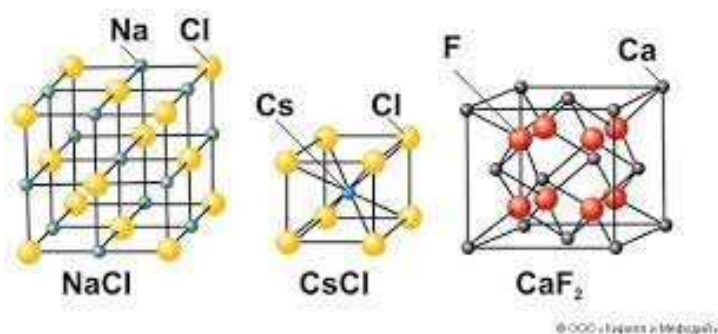
**Молекулярні кристали** утворюються у тих елементах або сполуках, для яких електронні переходи між атомами допустимі у малому ступені. Молекулярний зв'язок характерний для благородних газів, водню, кисню, метану та інших насичених молекул вуглеводнів у твердому стані. Молекулярним кристалам притаманні властивості ізоляторів.

Для повноти картини слід нагадати про окремий вид кристалів, що можуть формуватися не в твердому тілі, а в речовинах, які можна віднести до конденсованих середовищ, скоріше, до рідин - **рідкі кристали**.

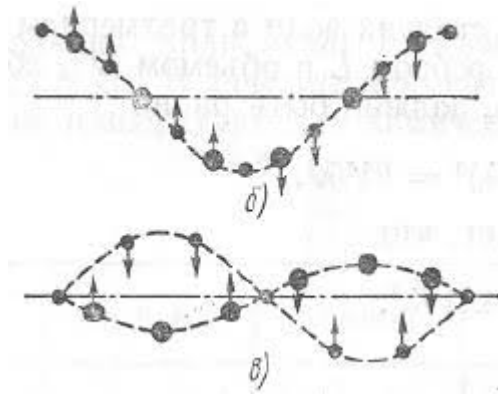
Відмінності типів кристалів обумовлені різними зв'язками між елементами кристалу. Електростатичний (йонний) тип зв'язку в йонних кристалах (хлористий натрій), ковалентний зв'язок у великої групи кристалів, який здійснюється спареними електронами вуглецевих атомів (алмаз), сили Ван-дер-Ваальса, характерні для кристалів благородних газів й органічних сполук (напр., кристалічний аргон), і металічний зв'язок, що здійснюється електронним газом (кристали металів).

Більшість діелектриків відносяться до йонних кристалів. У таких кристалах кулонівська енергія відіграє основну роль у взаємодії іонів на великих відстанях. На малих відстанях спостерігається експоненційно зростаюче відштовхування, зумовлене обмінною взаємодією замкнених електронних оболонок атома. Сумарний електричний заряд кожної комірки кристалу дорівнює нулю. Відхилення іонів від рівноважного положення, що

відповідає мінімуму потенціальної енергії, призводить до появи пружних та електричних коливань, що повертають іони до стану рівноваги.



За довгохвильових акустичних коливань іони, що входять до складу одної елементарної комірки, зміщуються однаково, електрична нейтральність комірки не порушується, і в коливаннях приймають участь тільки пружні сили. Отже, акустичні коливання в іонних кристалах суттєво не відрізняються від таких у ковалентних кристалах. Однак оптичні коливання, пов'язані з відносним переміщенням електрично заряджених іонів, мають низку особливостей.



Розглянемо для простоти кристали кубічної сингонії, що містять по два іони в елементарній комірці. До таких кристалів відносяться NaCl, CsCl, ZnS та ін. Будемо досліджувати тільки довгохвильові  $ka \ll 1$  елементарні збудження. Відносно таких коливань кристали кубічної сингонії є ізотропними. Отже, при дослідженнях довгохвильових збуджень кристал можна розглядати як ізотропне середовище і використовувати макроскопічний опис. Таку макроскопічну теорію довгохвильових оптичних коливань в іонних кристалах була розвинуто вперше Хуаном Кунем.

Оптичні довгохвильові коливання в іонних кристалах, що мають по два різнойменно заряджені іони в елементарній комірці, відповідають зміщенням  $\mathbf{R}_+ - \mathbf{R}_-$  решіток позитивних іонів відносно негативних. Такий відносний рух характеризується приведеною масою  $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ . Якщо  $v$  - об'єм елементарної комірки, то  $\rho = m/v$  - густина приведеної маси. Уведемо далі вектор зміщення

$$\vec{\xi} = \frac{\vec{R}_+ - \vec{R}_-}{\sqrt{\rho}}. \quad (1)$$

Тоді густина кінетичної енергії  $K$  відносного руху іонів дається формулою

$$K = \frac{1}{2} \dot{\xi}^2, \quad (2)$$

а густина потенціальної енергії пружних сил визначається виразом (дивись матеріали попередніх лекцій)

$$U_{el} = \frac{1}{2} \Omega^2 \xi^2, \quad (3)$$

В іонних кристалах поряд із пружними силами  $F = -\Omega^2 \xi$ , що пропорційні зміщенням, відіграють суттєву роль електричні далекосяжні взаємодії між іонами. Зміщення іонів із рівноважних станів створюють електричну поляризацію, остання викликає появу поля, яке, у свою чергу, взаємодіє з іонами. Питома поляризація  $\mathbf{P}$  зумовлена як зміщенням іонів, так і внутрішньою поляризацією іонів (зміщення електронів відносно ядер за рахунок породженого електричного поля). Завдяки цьому в загальному вигляді можна написати

$$\mathbf{P} = \gamma_1 \xi + \gamma_2 \mathbf{E}, \quad (4)$$

де  $\gamma_1$  і  $\gamma_2$  - параметри, які далі нами будуть виражені в термінах вимірюваних фізичних характеристик. Густина потенціальної енергії, пов'язана з поляризацією, буде визначатися виразом:

$$U_p = - \int_0^E \mathbf{P} d\mathbf{E} = - \left( \gamma_1 \xi \mathbf{E} + \frac{1}{2} \gamma_2 \mathbf{E}^2 \right) \quad (5)$$

оскільки, як ми знаємо з електродинаміки, повинне виконуватись співвідношення:

$$dU_p = -\mathbf{P} d\mathbf{E}.$$

Складаючи потенціальні енергії пружних коливань і поляризації, отримаємо:

$$U = \frac{1}{2} \left( \Omega^2 \xi^2 - \gamma_1 \xi \mathbf{E} - \gamma_2 \mathbf{E}^2 \right). \quad (6)$$

Із (2) і (6) з урахуванням тієї обставини, що густина лагранжіану є

$$L = K - U,$$

а також, що рівняння Лагранжа отримуються із лагранжіану у відповідності з виразом:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}} \right) - \frac{\partial L}{\partial \xi} = 0,$$

витікає рівняння для зміщення  $\xi$

$$\ddot{\xi} = -\Omega^2 \xi + \gamma_1 \mathbf{E}. \quad (7)$$

Частина питомої поляризації, зумовлена тільки внутрішньою поляризацією іонів, визначається формулою:

$$\mathbf{P}_\infty = \gamma_2 \mathbf{E}.$$

З іншої сторони, цю ж величину можна визначити формулою

$$\mathbf{P}_\infty = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{E}$$

через діелектричну проникність кристалу  $\epsilon_\infty$  за частот, менших за частоти власних коливань електронів в іоні, але більших за частоти коливань іонів. Порівнюючи два останніх вирази, здобудемо

$$\gamma_2 = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi}. \quad (8)$$

Для визначення параметра  $\gamma_1$  приймемо до уваги, що згідно (7) в статичному  $\dot{\xi}_0 = 0$  полі  $\mathbf{E}_0$  іони зміщуються на величину

$$\xi_0 = \gamma_1 \mathbf{E}_0 / \Omega^2.$$

При цьому, у відповідності з (4), виникає питома поляризація  $\mathbf{P}_0$

$$\mathbf{P}_0 = \left( \frac{\gamma_1^2}{\Omega^2} + \gamma_2 \right) \mathbf{E}_0.$$

Порівнюючи це значення з питомою поляризацією, виражену через діелектричну поляризованість у стаціонарному полі

$$\mathbf{P}_0 = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} \mathbf{E}_0,$$

З урахуванням знайденого виразу (8) для  $\gamma_2$  здобудемо

$$\gamma_1 = \Omega \sqrt{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / 4\pi}. \quad (9)$$

Дослідимо тепер власні довгохвильові оптичні коливання іонів (тобто, ті коливання без зовнішніх сил, які, власне, тільки й можуть розповсюджуватися в системі, якими би причинами вони викликані не були!) що відповідають певному значенню хвильового вектору  $\mathbf{k}$  за умови  $ka \ll 1$ . Це, власне, і є умова «довгохвильовості» коливань, оскільки, пригадаємо,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

де  $\lambda$  - довжина хвилі з хвильовим вектором  $k$ . Отже, співвідношення  $ka \ll 1$  можна записати й у наступному вигляді

$$2\pi \frac{a}{\lambda} \ll 1,$$

звідки й витікає, що довжина хвилі має бути набагато більшою за сталу прямої ґратки.

В ізотропному середовищі такі коливання діляться на поздовжні  $\vec{\xi} \parallel \mathbf{k}$  й поперечні  $\vec{\xi} \perp \mathbf{k}$ . Якщо не враховувати запізнення взаємодії, що

переноситься поперечним електричним полем  $\mathbf{E}_t$ , то при поперечних коливаннях можна нехтувати поперечним електричним полем,  $\mathbf{E}_t = 0$ , й рівняння руху набувають вигляду:

$$\ddot{\xi}_t + \Omega^2 \xi_t = 0, \quad \xi_t = \xi_t^{(0)} e^{-i\Omega_t t}, \quad \Omega_t \equiv \Omega. \quad (10)$$

Таким чином, частота  $\Omega_t$  власних поперечних коливань іонів (без урахування запізненої взаємодії) визначається тільки пружними силами.

Для поздовжніх коливань іонів  $\xi_l$ ,  $\mathbf{P}_l$  и  $\mathbf{E}_l$  паралельні, і рівняння (4) та (7) приймають вигляд:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_l &= \gamma_1 \xi_l + \gamma_2 \mathbf{E}_l, \\ \ddot{\xi}_l &= -\Omega^2 \xi_l + \gamma_1 \mathbf{E}_l. \end{aligned} \quad (11)$$

Середня густина електричних зарядів у кристалі дорівнює нулю, тому  $\operatorname{div}(\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = 0$ . Для поздовжніх складових із цієї рівності витікає

$$\mathbf{E}_l + 4\pi\mathbf{P}_l = 0. \quad (12)$$

За допомогою (11) і (12) можна виключити рівняння руху величини  $\mathbf{E}_l$  і  $\mathbf{P}_l$ , в результаті чого отримаємо

$$\ddot{\xi}_l + \Omega_l^2 \xi_l = 0, \quad \xi_l = \xi_l^{(0)} e^{-i\Omega_l t},$$

де

$$\Omega_l^2 = \Omega_t^2 + \frac{4\pi\gamma_1^2}{1 + 4\pi\gamma_1^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \Omega_t^2 \quad (13)$$

- квадрат частоти поздовжніх коливань.

Таким чином, частоти довгохвильових поздовжніх і поперечних коливань пов'язані простим співвідношенням

$$\Omega_l = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}} \Omega_t. \quad (14)$$

У таблиці наведено значення  $\Omega_t$ ,  $\varepsilon_0$  і  $\varepsilon_\infty$  для деяких іонних кристалів

Кристал	$\Omega_t, 10^{13}, \text{с}^{-1}$	$\varepsilon_0$	$\varepsilon_\infty$
NaCl	3,09	5,62	2,25
KCl	2,67	4,68	2,13
TlCl	1,61	31,9	5,10
ZnS	5,71	8,3	5,07

Розглянемо тепер вимушені коливання іонів кристалу під дією зовнішнього поперечного поля  $\mathbf{E}_\omega(t) = \mathbf{E}_\omega(0) \exp(-i\omega t)$  заданої частоти  $\omega$ . У цьому випадку рівняння руху (7) приймає вигляд:

$$\ddot{\xi} + \Omega^2 \xi = \gamma_1 \mathbf{E}_\omega(t). \quad (15)$$

Покладаючи  $\xi = \xi_0 \exp(-i\omega t)$ , здобуваємо розв'язок цього рівняння для вимушених коливань

$$\xi_\omega = \frac{\gamma_1}{\Omega^2 - \omega^2} \mathbf{E}_\omega(t). \quad (16)$$

Тепер за допомогою (4) можна визначити питому поляризацію, що виникає в кристалі під впливом зовнішнього поля  $\mathbf{E}_\omega(t)$ :

$$\mathbf{P}_\omega(t) = \left( \gamma_2 + \frac{\gamma_1}{\Omega^2 - \omega^2} \right) \mathbf{E}_\omega(t). \quad (17)$$

З іншого боку, питома теплоємність визначається діелектричною проникністю  $\varepsilon(\omega)$  у відповідності із співвідношенням:

$$\mathbf{P}_\omega(t) = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{4\pi} \mathbf{E}_\omega(t).$$

Порівнюючи два останніх вирази, визначимо  $\varepsilon(\omega)$ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\Omega_t^2 - \omega^2} \Omega_t^2 = \frac{\varepsilon_\infty (\Omega_l^2 - \omega^2)}{\Omega_t^2 - \omega^2}. \quad (18)$$

Із цього виразу витікає, що нуль діелектричної проникності відповідає власним частотам поздовжніх коливань, а полюс - частотам поперечних коливань.

Діелектрична проникність через рівняння Максвелла визначає закон проходження електромагнітних хвиль заданої частоти через кристал. У кристалі плоска хвиля частоти  $\omega$  повинна мати вигляд:

$$\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)],$$

де хвильовий вектор  $\mathbf{k}$  залежить від частоти у відповідності з рівністю

$$\mathbf{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega).$$

Покладаючи  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + i\mathbf{k}_2$  та вводячи показник заломлення  $n(\omega)$  й коефіцієнт  $\kappa(\omega)$  за допомогою співвідношення

$$(\mathbf{k}_1 + i\mathbf{k}_2)^2 = \frac{\omega^2}{c^2} (n + i\kappa)^2,$$

здобудемо

$$n^2 - \kappa^2 = \varepsilon(\omega), \quad n\kappa = 0.$$

Отже, при  $\varepsilon(\omega) > 0$  й  $\kappa = 0$   $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ , тому плоска хвиля розповсюджується з дійсним хвильовим вектором

$$k_1(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon(\omega)}, \quad k_2(\omega) = 0.$$

При  $\varepsilon(\omega) < 0$   $n = 0$ ,  $\kappa(\omega) = \sqrt{-\varepsilon(\omega)}$  плоска хвиля розповсюджується з уявним хвильовим вектором

$$k_2(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{-\varepsilon(\omega)}, \quad k_1(\omega) = 0,$$

тобто, в області частот  $\omega$ , при яких  $\varepsilon(\omega) < 0$ , при проходженні електромагнітної хвилі в кристалі її амплітуда експоненційно зменшується.