

# Тема 1. Элементы динамики кристаллической решетки

## Введение

Теорию физических свойств твердых тел было бы практически невозможно построить, если бы наиболее стабильные структуры для большинства твердых тел не представляли собой регулярных кристаллических решеток.

Для описания правильной внутренней (кристаллической) структуры твердых тел удобно пользоваться понятием пространственной или кристаллической решетки.

Кристаллическая решетка – пространственная сетка, в узлах которой располагаются частицы, образующие твердое тело.

Элементарная (основная) ячейка – наименьший параллелепипед, последовательным перемещением которого вдоль трех осей на период решетки в этом направлении (на вектора трансляции) может быть построен весь кристалл.

Понятие «идеального» кристалла – во всех узлах одинаковый базис (в простейшем случае – неподвижный атом).

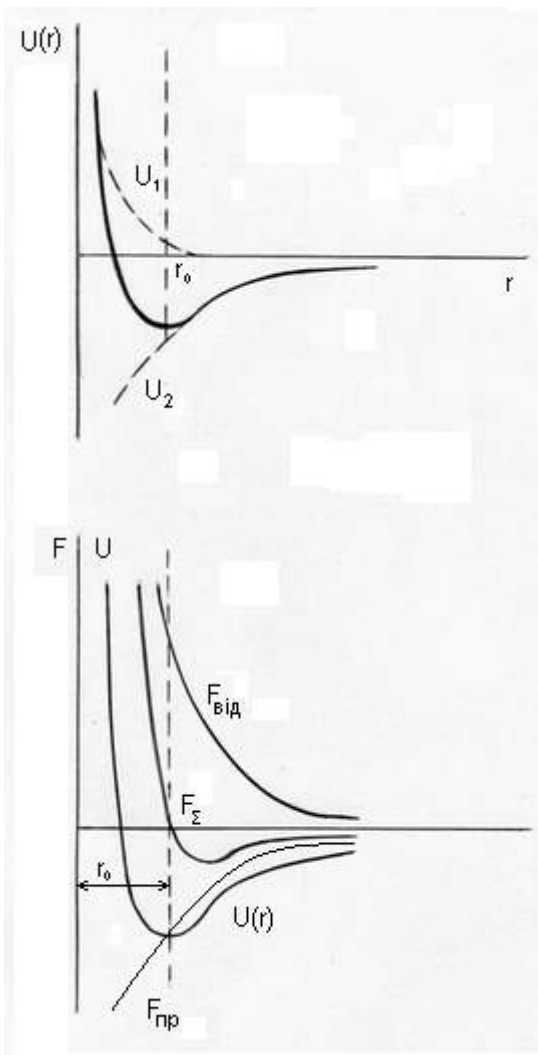
Задачу  $N$  тел можно привести к виду, допускающему разумное рассмотрение, благодаря существованию трансляционной симметрии: существуют три базисных вектора  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , таких, что рассматриваемая атомная структура остается неизменной при параллельных переносах (трансляционных) на любой вектор, представляющий собой линейную комбинацию этих 3-х векторов с целочисленными коэффициентами

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3.$$

## §1. Общая характеристика упругих волн в кристаллах.

Для понимания многих физических явлений в твердых телах необходимо иметь представление о методе описания колебаний решетки. Из общего курса физики известно, что при температурах отличных от абсолютного нуля, атомы в кристалле начинают колебаться около своих положений устойчивого равновесия. Эти колебания (их амплитуды, частоты и др) зависят от температуры, поэтому их называют *тепловыми*. Так как все атомы твердого тела связаны друг с другом упругими (точнее, квазиупругими) силами, то колебания любого из них передаются соседнему, и, таким образом, по всему кристаллу во всевозможных направлениях распространяются упругие волны. Эти волны отличаются друг от друга направлением распространения, длиной волны, фазой, поляризацией. Знание элементов динамики кристаллической решетки необходимо для описания механизма рассеяния носителей заряда (электроны и дырки, двигаясь в веществе, атомы которого совершают колебательные движения, могут обмениваться с ними энергией); благодаря колебаниям решетки устанавливается термодинамическое равновесие между решеткой и электронным газом, оно характеризуется некоторой температурой, одинаковой для атомов (ионов), так и для электронного газа. С участием фононов – квантов тепловых колебаний – происходят многие электронные переходы в полупроводниках.

Равновесное расстояние между атомами в кристалле определяется действием двух противоположно направленных сил: притяжения и отталкивания, которые сложным образом и по-разному зависят от расстояния между атомами  $r$ . Если энергию взаимодействия двух соседних атомов представить в виде суммы  $U_1$  энергии сил отталкивания и  $U_2$  - сил притяжения, то суммарная функция  $U(r)$  будет иметь вид, представленный на рис.1.



Аналитическое выражение зависимости  $U(r)$  оказывается слишком сложным для решения задачи о тепловых колебаниях атомов, поэтому обычно делается допущение о малости колебаний (смещения от равновесного положения) атомов по сравнению с межатомным расстоянием:

$$|y_n| \ll a,$$

где  $y_n$  - смещение  $n$ -го атома;  $a$  - период решетки. Такое допущение позволяет рассматривать силу взаимодействия  $F$  ( $F = -kx$ ) между атомами как упругую (т.е. пропорциональную  $y_n$ ), а сами колебания - как гармонические.

Такое коллективное движение частиц решетки в форме упругой гармонической

волны называют нормальным колебанием кристаллической решетки, а общий процесс теплового движения можно представить посредством суперпозиции нормальных колебаний (или нормальных мод). Нормальные моды не взаимодействуют. Это так называемое гармоническое приближение. (Ограничения гармонического приближения - к примеру, тепловое расширение - среднее расстояние между частицами не изменяется и - нет расширения).

Теория колебаний атомов трехмерного кристалла достаточно сложна. Поэтому с методической точки зрения удобнее сначала рассмотреть колебания одномерной решетки (то есть цепочки атомов), а затем распространить полученные закономерности на объемный кристалл.

## §2. Волны в линейной однородной цепочке.

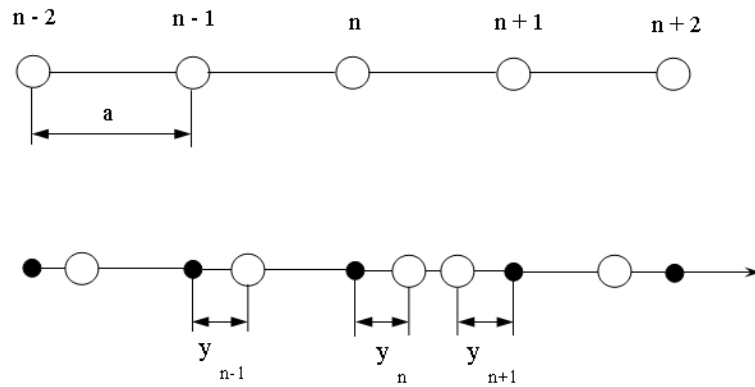


Рис.2.

Имеем цепочку одинаковых атомов массой  $m$ . Пусть  $n$ -й атом смещен из положения равновесия на расстояние  $y_n$ . Если  $|y_n| \ll a$ , то силы взаимодействия можно рассматривать как квазиупругие и применить закон Гука. Между атомами  $n$  и  $n+1$ :

$$F_{n,n+1} = -\beta(y_n - y_{n+1})$$

где  $\beta$  коэффициент квазиупругой силы.

Аналогично:  $F_{n,n-1} = -\beta(y_n - y_{n-1})$ .

Результирующая сила, действующая на  $n$ -й атом

$$F_n = F_{n,n+1} + F_{n,n-1} = -\beta(2y_n - y_{n+1} - y_{n-1}) = \beta(y_{n+1} + y_{n-1} - 2y_n), \quad (1)$$

а уравнение движения для этого атома:

$$m \frac{d^2 y_n}{dt^2} = \beta(y_{n+1} + y_{n-1} - 2y_n) \quad . \quad (2)$$

Рассматриваемую бесконечную цепочку с упруго взаимодействующими атомами можно уподобить одномерной однородной упругой струне с линейной плотностью  $\rho$ . Для такой струны уравнение движения:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{T_n}{\rho} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2},$$

где  $T_n$  - модуль Юнга, равный  $\frac{F}{e}$ , где  $e$  – относительное удлинение

$$e \approx \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx}.$$

Здесь 
$$\sqrt{\frac{T_n}{\rho}} = v_{зв.} \quad (3)$$

- скорость распространения упругой (звуковой) волны, которая не зависит от частоты колебаний.

Решение уравнения для струны имеет вид бегущей монохроматической волны:

$$y_{cmp.} = A \sin \left[ 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \right] = A \sin(qx - \omega t) = A e^{i(qx - \omega t)} \quad (4)$$

где  $A$  – амплитуда колебаний;  $\nu$  - частота,  $\omega$  - круговая (циклическая угловая) частота;

$\lambda$  - длина волны;

$q = 2\pi/\lambda$  - волновое число (волновой вектор для трехмерного кристалла).

Для упругой волны, распространяющейся в непрерывной струне, частота:

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{v_{зв.}}{\lambda} = v_{зв.} q$$

пропорциональна волновому числу  $q$ . При этом  $|q|$  изменяется от 0 до  $\infty$  и отсюда следует, что  $\omega$  меняется непрерывно от 0 до  $\infty$ . Каждому  $q$  соответствует волна, характеризующаяся определенной частотой колебаний.

Решение для (2) также можно представить в виде подобном (4), однако с одной существенной оговоркой: в цепочке атомов координаты каждого атома фиксированы, в отличие от непрерывной координаты  $x$  в случае струны. Поэтому для атомов кристаллической цепочки примем  $x = an$ , где  $n$  – целое число. Тогда решение (2):

$$y_n = A e^{i(qx - \omega t)} = A e^{i(qan - \omega t)} \quad (5)$$

Если учесть, что каждый атом дает нормальную волну или моду, то

$$y_{n_\Sigma} = \sum_q A_q e^{i(qan - \omega_q t)}.$$

Подставим (5) в (2) :

$$m \left[ A \exp^{i(qan - \omega t)} \right]'' = \beta \left[ A e^{i(qan - \omega t)} e^{iqa} + A e^{i(qan - \omega t)} e^{-iqa} - 2A e^{i(qan - \omega t)} \right];$$

$$-m\omega^2 = \beta(e^{iqa} + e^{-iqa} - 2) \quad (6)$$

Воспользовавшись соотношением:  $\cos \alpha = \frac{1}{2}(e^{-i\alpha} + e^{i\alpha})$ ,

и учитывая, что  $1 - \cos \alpha = 2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}$ , из (6) получим:

$$\omega^2 = 4 \frac{\beta}{m} \sin^2 \frac{aq}{2}$$

$$\omega = 2 \left( \frac{\beta}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left| \sin \frac{aq}{2} \right| = \omega_m \left| \sin \frac{aq}{2} \right|, \quad (7)$$

где

$$\omega_m = 2 \left( \frac{\beta}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Зависимость частоты  $\omega$  и скорости распространения волн от  $q$  носит название закона дисперсии для колебаний. Таким образом, решение (5) удовлетворяют уравнениям движения (2) для любого  $n$ , если  $\omega$  связана с  $q$  дисперсионным соотношением (7).

Скорость распространения упругой волны вдоль линейной цепочки атомов:

$$v = \lambda \nu = \frac{\omega}{2\pi} \lambda = \frac{\lambda}{\pi} \left( \frac{\beta}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{\pi a}{\lambda} \quad (9)$$

зависит от длины волны. Это является специфическим свойством упругих волн в среде с дискретной структурой.

Установим пределы изменения  $q$ , для этого сравним уравнения (5) при  $q$  и

$q' = q + \frac{2\pi}{a} g$ , где  $g$  - целое число

$$(y_n)_g = A e^{i(qan - \omega t)} e^{i(2\pi g)} = y_n$$

То есть, во все моменты времени волна  $(y_n)_g$  совпадает с  $y_n$ , отсюда следует, что  $q$  и  $q'$  физически неразличимы и достаточно рассматривать дисперсионное соотношение при изменении  $q$  в пределах

$$-\frac{\pi}{a} \leq q < \frac{\pi}{a} \quad (10)$$

или от 0 до  $\frac{2\pi}{a}$

Область  $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$  совпадает с первой зоной Бриллюэна для волнового числа (вектора) электронов.

Теперь рассмотрим вопрос о характере изменения  $q$  (имеется в виду дискретность или непрерывность).

Пусть число атомов в цепочке велико и равно  $N$ . Разместим их по окружности так, что  $N$ -й и 1-й атомы находятся в равновесии на расстоянии  $a$  друг от друга. Так как  $N$  велико, то радиус окружности велик. Поскольку в цепочке взаимодействуют лишь атомы на расстоянии нескольких  $a$ , то условия, в которых находятся граничные атомы, не влияют на движение атомов внутри цепочки. Для этого случая граничные условия можно заменить условиями цикличности Борна – Кармана:

$$y_{n\pm N} = y_n \quad (11)$$

Подставив (11) в (5) получим:

$$y_{n\pm N} = Ae^{i[qa(n\pm N)-\omega t]} = Ae^{i(qan-\omega t)} e^{\pm iqaN} = y_n \quad (12)$$

Из (12) следует, что

$$e^{\pm iqaN} = 1, \text{ а значит } qaN = 2\pi g; \text{ и } q = \frac{2\pi}{aN} g \quad (13)$$

С учетом (10)  $g$  должно меняться в пределах  $-\frac{N}{2} \leq g < \frac{N}{2}$  или  $(0, N)$  (14)

Таким образом, для атомной цепочки, имеющей  $N$  одинаковых атомов, то есть  $N$  степеней свободы, волновое число (вектор) меняется дискретно и в интервале  $-\frac{\pi}{a}$  до  $\frac{\pi}{a}$  имеет  $N$  значений (причем это все возможные различные

значения), т.е. столько, сколько элементарных ячеек в цепочке. Так как  $N$  велико, то изменения можно рассматривать как квазинепрерывные.

Вернемся теперь к дисперсионному соотношению (7). Для длинных волн,

т.е. для малых  $q$

$$\sin \frac{aq}{2} \approx \frac{aq}{2}$$

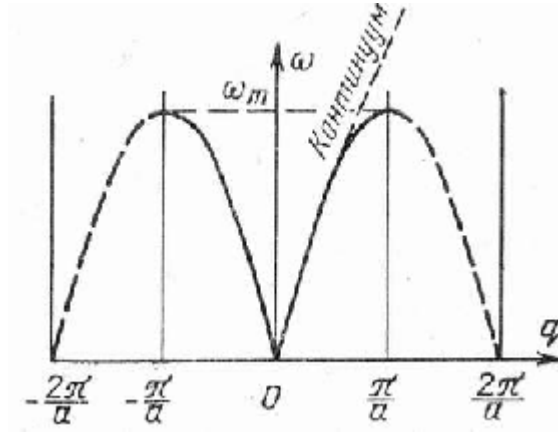


Рис.3.

Тогда из (7):

$$\omega = 2 \left( \frac{\beta}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{aq}{2} = \sqrt{\frac{\beta}{m}} aq \quad (15)$$

Для атомной цепочки плотность  $\rho = \frac{m}{a}$ , а модуль Юнга

$$T_n = \frac{F_n}{|y_n - y_{n+1}|/a} = \beta a$$

Поэтому  $v_{зв.} = \sqrt{\frac{T_n}{\rho}} = \sqrt{\frac{\beta}{m}} a$ , тогда (15) преобразуется в:

$$\omega = v_{зв.} q \quad (16)$$

а максимальная частота

$$\omega_m = 2 \left( \frac{\beta}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2v_{зв.}}{a} \quad (17)$$

Отсюда следует, что для длинных волн частота одноатомной цепочки пропорциональна  $q$  (как и в случае струны).

В случае, если имеет место дисперсия волны, надо различать *фазовую скорость*, с которой распространяется фаза монохроматической волны



$v_{\phi} = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{|q|}$  и групповую скорость  $v_{gp} = \left| \frac{d\omega}{dq} \right|$ , с которой распространяется

волновой пакет, а следовательно и переносится энергия волны.

Согласно (7) и (17) для цепочки атомов:

$$v_{\phi} = \omega_m \left| \frac{\sin \frac{aq}{2}}{q} \right| = v_{36.} \left| \frac{\sin \frac{aq}{2}}{\frac{aq}{2}} \right| \quad (18)$$

$$v_{gp} = \frac{a\omega_m}{2} \left| \cos \frac{aq}{2} \right| = v_{36.} \left| \cos \frac{aq}{2} \right| \quad (19)$$

Для больших  $\lambda$  (малых  $q$ ) ( $q \rightarrow 0, \lambda \rightarrow \infty$ )

$$v_{\phi} = v_{gp} = v_{36.}$$

Отсюда следует, что в пределах длинных волн одноатомная цепочка ведет себя как непрерывный объект.

Минимальная длина волны соответствует максимальному значению  $q_m = \frac{\pi}{a}$  и равна  $\lambda_{\min} = 2a$ . Физически это положение представляется ясным,

так как в дискретной цепочке не могут существовать волны с  $\frac{\lambda}{2} < a$ .

Волны с  $\lambda_{\min} = 2a$  соответствуют  $\omega_{\max}$ , откуда следует, что для колебаний дискретных атомных структур характерным является существование максимальной частоты. (Если учесть, что  $v_{36.} = 3 \cdot 10^5$  см/с,  $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см, то

$\omega_m = 2 \cdot 10^{13}$  Гц). Для  $\lambda = 2a \left( q = \frac{\pi}{a} \right)$  из (18)

$$v_{\phi} = \frac{2v_{36.}}{\pi} = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{\beta}{m}}, \quad (20)$$

а из (19)  $v_{gp} = 0$

С  $v_{gr}$  переносится энергия колебаний и отсюда следует, что моды колебаний с  $q = \frac{\pi}{a}$  характеризуют стоячие волны в решетке (рис.4.)

$$v_{\phi} = v_{gr} = v_{\text{фаз}} = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} = \frac{a \omega_m}{2}, \quad \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{\beta}{m}} = \frac{a \omega_m}{\pi}.$$

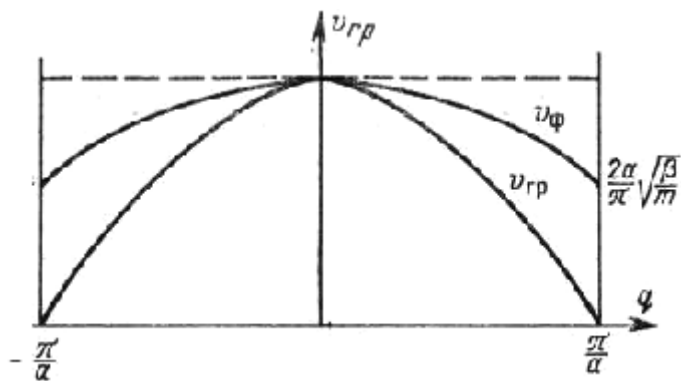


Рис.4.

**§3. Колебания и волны в линейной цепочке, состоящей из  
чередующихся атомов двух сортов. Акустические и оптические ветви  
колебаний.**

Рассмотрим теперь одномерный кристалл, состоящий из атомов двух сортов с массами  $m_1$  и  $m_2$ , при этом расстояние между атомами каждого сорта по прежнему равно  $a$ , т.е. имеем элементарные ячейки из двух атомов (рис.5).

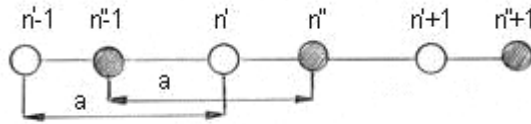


Рис.5.

Атомы  $m_1$  находятся в узлах  $n'$ , атомы  $m_2$  - в узлах  $n''$ .

Тогда смещения  $n'$  и  $n''$ -го атомов будут  $y_{n'}$  и  $y_{n''}$  и считаем, что  $\beta' = \beta'' = \beta$ .

Уравнения движения для атомов  $m_1$  и  $m_2$ :

$$\left. \begin{aligned} m_1 \ddot{y}_{n'} &= \beta(y_{n''} + y_{n'-1} - 2y_{n'}) \\ m_2 \ddot{y}_{n''} &= \beta(y_{n'} + y_{n'+1} - 2y_{n''}) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Решение уравнений (21) будем искать в виде:

$$\left. \begin{aligned} y_{n'} &= A_1 e^{i(qan - \omega t)} \\ y_{n''} &= A_2 e^{i(qan - \omega t)} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Подставляя (22) в (21) получим:

$$\left. \begin{aligned} (-m_1 \omega^2 + 2\beta)A_1 &= \beta(1 + e^{-iqa})A_2 \\ (-m_2 \omega^2 + 2\beta)A_2 &= \beta(1 + e^{iqa})A_1 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Система уравнений (23) относительно  $A_1$  и  $A_2$  имеет нетривиальное решение если:

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m_1 \omega^2 - \beta(1 + e^{-iqa}) \\ \beta(1 + e^{iqa}) - (2\beta - m_2 \omega^2) \end{vmatrix} = 0 \quad (24)$$

Учитывая  $e^{iqa} + e^{-iqa} = 2 \cos aq$  и  $1 - \cos aq = 2 \sin^2 \frac{aq}{2}$

$$\omega^4 - \underbrace{2\beta \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}}_b \omega^2 + \underbrace{4\beta^2 / m_1 m_2}_{c} \sin^2 \frac{aq}{2} = 0$$

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (25)$$

$$\omega_1^2 = \frac{\omega_0^2}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{aq}{2}} \right] \quad (26)$$

$$\omega_2^2 = \frac{\omega_0^2}{2} \left[ 1 - \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{aq}{2}} \right] \quad (27)$$

$$\omega_0^2 = 2\beta \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}; \gamma^2 = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (28)$$

Из (26) и (27) следует, что каждому  $q$  (или  $\lambda$ ) соответствует два значения  $\omega$  (так как отрицательные  $\omega$  не имеют физического смысла). Отсюда следует, что у одномерного кристалла, в элементарной ячейке которого находятся два атома, имеются две ветви колебаний

$$\omega_1 = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{aq}{2}}} \quad (29)$$

$$\omega_2 = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{aq}{2}}} \quad (30)$$

Физически это обусловлено тем, что атомы, имеющие различную  $m$ , под действием одной и той же возвращающей силы имеют различные частоты.

Рассмотрим два предельных случая:

$$\omega_1(0) = \omega_0; \omega_1\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sqrt{1 - \gamma^2}} \left( = \frac{2\beta}{m_2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\omega_2(0) = 0; \omega_2\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \sqrt{1 - \gamma^2}} \left( = \frac{2\beta}{m_1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\omega_1(0) > \omega_1\left(\frac{\pi}{a}\right) > \omega_2\left(\frac{\pi}{2}\right) > \omega_2(0)$$

Для  $\omega_2(0) = 0$  согласно (22) и (23)

$$\begin{pmatrix} y_{n'} \\ y_{n''} \end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}_2 = 1$$

Т.е. в бесконечно длинной волне второй ветви колебаний атомы ячейки движутся синхронно в одну сторону и в любой момент времени их отклонения от положения равновесия одинаковы, т.е. ячейки смещаются как одно целое, что аналогично обычной упругой акустической волне (рис.6.) (например, в струне). Поэтому эта ветвь колебаний и названа акустической.



Рис.6.

Для  $\omega$ , при  $q=0$  ( $\lambda=\infty$ )  $\omega_1 = \omega_0$  и из (22) и (23)

$$\begin{pmatrix} y_{n'} \\ y_{n''} \end{pmatrix}_1 = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}_1 = -\frac{m_2}{m_1}, \text{ если } m_1 = m_2, \text{ то } \frac{y_{n'}}{y_{n''}} = \frac{A_1}{A_2} = -1,$$

т.е. в бесконечно длинной волне первой ветви колебаний атомы ячейки смещаются в противоположных направлениях, колеблются в противофазе так, что центр тяжести каждой пары, составляющей ячейку, является неподвижным ( $m_1 y_{n'} + m_2 y_{n''} = 0$ ). Если элементарную ячейку составляют ионы разного знака, то их колебания в противофазе приводят к изменению соответствующего паре дипольного электрического момента. В этом случае может излучаться или поглощаться инфракрасное излучение. Кроме того, при прохождении света через кристалл наблюдается сильное взаимодействие его с колебаниями первой ветви. Поэтому эта ветвь колебаний названа *оптической*  $\omega_1 = \omega_{оп.}$ . Оптические – это внутриячеечные колебания.

У дисперсионной кривой – соответственно две ветви:

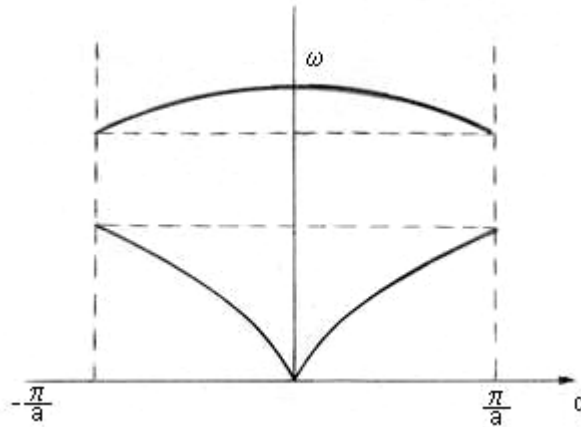


Рис.7.

Для  $q \rightarrow 0 (\lambda = \infty) \sin \frac{aq}{2} \approx \frac{aq}{2}$  и корни в (29) и (30) можно разложить в ряд.

В результате  $\omega_{on.} = \omega_0 \left( 1 - \frac{\gamma^2 a^2}{32} q^2 \right)$  - частота оптических колебаний с ростом

$q$  уменьшается по квадратичному закону.

При  $q \rightarrow 0; v_\phi = \frac{\omega_{on.}}{q} \rightarrow \infty; v_{zp.} = \frac{d\omega_{on.}}{dq} \rightarrow 0$ .

Для  $\omega_{ак.}$  при  $q \rightarrow 0$

$$\omega_{ак.} \approx \frac{1}{4} \omega_0 \gamma a q \approx a \sqrt{\frac{\beta}{2(m_1 + m_2)}} q = v_{зв.} q$$

$$v_\phi = v_{zp.} = v_{зв.}$$

Отсюда следует, что при малых  $q$  акустическая ветвь колебаний атомов решетки соответствует обычным звуковым волнам и скорость их распространения равна скорости звука в кристалле.

$$\text{Для } \lambda_{\min} = 2a \quad \left( q = \frac{\pi}{a} \right) \quad \omega_{on.} \left( \frac{\pi}{a} \right) = \left( \frac{2\beta}{m_2} \right)^{\frac{1}{2}} = \omega_{0\min}$$

$$\omega_{ак.} \left( \frac{\pi}{a} \right) = \left( \frac{2\beta}{m_1} \right)^{\frac{1}{2}} = \omega_{ак.\max}$$

#### §4. Волны в трехмерном кристалле. Понятие о фононах.

Результаты, полученные для одномерной цепочки, позволяют высказать общие соображения о тепловом движении атомов трехмерного кристалла. Смещение атомов трехмерной решетки в гармоническом приближении также можно описать посредством суперпозиции нормальных колебаний - мод. Каждое нормальное колебание представляет собой волну, направление которой определяется волновым вектором  $q$ .

Атомы твердого тела совершают непрерывные колебания. Из-за наличия сил взаимодействия эти колебания не являются независимыми: отклонение любого атома от положения равновесия сейчас же передается другим атомам и в колебание вовлекается весь кристалл. Поэтому каждый атом совершает весьма сложное движение. В теории колебаний трехмерного «гармонического» кристалла доказывается, что такое сложное движение можно представить как результат наложения  $3sN$  простых независимых, невзаимодействующих друг с другом волн (нормальных колебаний или нормальных мод).

Волна характеризуется длиной волны  $\lambda$  и частотой  $\omega_q$ . Волновой вектор  $q$  имеет столько значений, сколько элементарных ячеек в кристалле, т.е.  $N=N_x N_y N_z$  (при этом он изменится  $(-\pi \leq q_i a_i < \pi)$ ). Так как в каждой ячейке может быть  $s$  атомов, а каждый атом обладает 3-мя степенями свободы, то весь кристалл характеризуется  $3sN$  степенями свободы, и будет содержать  $3sN$  волн. В трехмерном кристалле есть два типа упругих волн: продольные – сжатый и разреженный и поперечные – деформаций сдвига. Поперечных в два раза больше, так как их можно разложить на две независимые взаимно перпендикулярные волны. Для объемного кристалла с  $s$  атомами в элементарной ячейке –  $3s$  ветвей (типов) колебаний для каждого  $q$ . Из них  $2s$  поперечных и  $s$  продольных. Из них три ветви акустические и  $3(s-1)=3s-3$  оптические. В общем случае дисперсионные кривые для волн различной поляризации отличаются, однако, в изотропном кристалле две поперечные волны вырождены (рис.8).

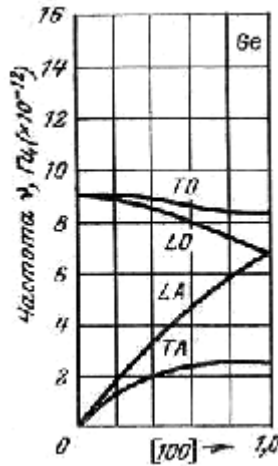


Рис.8.

Итак, колебания атомов кристалла может быть представлено как суперпозиция  $3sN$  нормальных колебаний или мод. Но мы знаем, что каждое нормальное колебание с механической точки зрения – гармонический осциллятор. С точки зрения квантовой механики,  $q_j$ -му осциллятору, с частотой  $\omega_j(q)$ , нужно приписать энергию

$$E_{qj} = \hbar\omega_j(q) \left[ n_{qj} + \frac{1}{2} \right] \quad (31)$$

Полная энергия

$$E = \sum_{qj} E_{qj} = \sum_{qj} \hbar\omega_j(q) \left[ n_{qj} + \frac{1}{2} \right]; (n_{qj} = 0, 1, 2, \dots) \quad (32)$$

Изменение энергии квантового осциллятора возможно только на величину  $\Delta E_{qj} = \hbar\omega_j(q)\Delta n_{qj}$ , при этом согласно так называемому правилу отбора  $\Delta n_{qj} = \pm 1$  (и только), т.е.  $\Delta E_{qj} = \hbar\omega_j(q)$ .

Квант энергии  $\hbar\omega_j(q)$  носит название кванта энергии колебаний решетки или фонона. Если  $\Delta n = +1$  - переход в более высокое энергетическое состояние (поглощение фонона), при  $\Delta n = -1$  - излучение фонона. То есть фонон – единичное квантовое возбуждение определенного нормального колебания. Колебания решетки в энергетическом отношении эквивалентны фононному газу, а фононы – квазичастицы, которые могут возникать и исчезать. Фонон обладает энергией и квазиимпульсом.



## §5. Статистика фононов.

Чтобы определить среднюю концентрацию фононов  $\langle n_{qj} \rangle$  с энергией  $\hbar\omega_j(q)$  в данном нормальном колебании (в элементарной ячейке фазового пространства объемом  $h^3$ ), т. е. функцию распределения, необходимо знать значение средней энергии осциллятора  $\langle E_{qj} \rangle$

$$\langle n_{qj} \rangle = \frac{\langle E_{qj} \rangle}{\hbar\omega_j(q)} \quad (33)$$

Пусть гармонический осциллятор находится в  $s$ -м квантовом состоянии с  $E_s$ . Вероятность этого согласно статистической физики:

$$W_s = C e^{-E_s/kT} \quad (34)$$

Тогда

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n W_n}{\sum_{n=0}^{\infty} W_n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT}} = - \frac{d}{d\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT} \quad (35)$$

Из (42):

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-[\hbar\omega(n+1/2)]/kT} = e^{-\hbar\omega/2kT} (1 + e^{-\hbar\omega/kT} + e^{-2\hbar\omega/kT} + \dots) = \\ &= \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \end{aligned} \quad (36)$$

Подставим (47) в (46)

$$\langle E \rangle = - \frac{d}{d\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (37)$$

Член  $\frac{\hbar\omega}{2}$ , не зависящий от температуры, называется нулевой энергией осциллятора. Так как во взаимодействии с электронами и при взаимодействии колебаний друг с другом принимают участие только нормальные колебания, которые возбуждены выше 0-го уровня, то  $\frac{\hbar\omega}{2}$  можно не учитывать. Тогда

$$\langle n \rangle = \frac{\langle E \rangle}{\hbar\omega} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = f \quad (38)$$

$\langle n \rangle$  - функция распределения Бозе-Эйнштейна - есть «среднее» значение колебательного квантового числа осциллятора.

Другими словами, нулевая энергия осциллятора не принимает участия в балансе энергии при взаимодействии осциллятора с окружающей средой.

При  $kT \gg \hbar\omega$   $e^{\hbar\omega/kT} \approx \hbar\omega/kT + 1$  и

$$\langle n \rangle = kT/\hbar\omega \quad (39)$$

$$\langle E \rangle = \langle n \rangle \hbar\omega = kT \quad (40)$$

При  $kT < \hbar\omega$

$$\langle n \rangle = e^{-\hbar\omega/kT} \quad (41)$$

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \cdot e^{-\hbar\omega/kT} \quad (42)$$

Итак, число фононов в одном квантовом состоянии зависит от температуры. Фононы (как и ветви колебаний) могут быть акустическими и оптическими. При низких  $T$ , когда  $kT \ll \hbar\omega_{0j}$  оптические фононы отсутствуют, возбуждаются только акустические. При высоких  $T$ , кроме акустических возбуждаются большое число оптических фононов. При

$$q \rightarrow 0; E_{ак.ф} = \hbar\omega_{jаа.} = \hbar \nu_{ак/q}$$

$$E_{опт.} = \hbar\omega_{0j}$$

$\langle n \rangle$  - среднее число фононов в данном нормальном колебании, т.е. среднее число фононов (их концентрация) с энергией  $\hbar\omega_q$  при тепловом равновесии в одном квантовом состоянии – в ячейке фазового пространства объемом  $h^3$  (с энергией  $\hbar\omega_q$ ). Или  $\langle n \rangle$  есть среднее значение колебательного квантового числа осциллятора.  $\langle n \rangle$  определяется  $T$  и  $\omega$ , и не зависит от размеров кристалла, т.к. весь кристалл совершает нормальные колебания.

Возможные значения  $\omega_q$  для фононов определяются выражениями для дисперсионных кривых (см. (29) и (30)). При этом, как уже отмечалось, максимальные частоты  $\omega_{Ак\max}$  и  $\omega_0$  определяются свойствами материала ( $\beta$  и

$m$ ), т.е. являются характеристическими. Величины, связанные с максимальной частотой соотношениями:

$$\theta = \frac{\hbar \omega_{Ak \max}}{kT} \quad (43)$$

$$\theta_0 = \frac{\hbar \omega_0}{k} \quad (44)$$

называются температурой Дебая.

$\theta$  - просто температура Дебая или характеристическая температура.

$\theta_0$  - температура Дебая для оптической ветви.

Физический смысл  $\theta$  -  $k\theta$  - энергия самых коротких акустических колебаний (фононов) в твердом теле. Кроме того, при низких  $T$  ниже  $\theta$  наблюдается спад теплоемкости  $C_V$ . В общем: выше  $\theta$  возбуждаются все моды, а ниже некоторые моды начинают «вымерзать».

$\langle n \rangle$  - число фононов в одном квантовом состоянии - в элементарной ячейке объемом  $h^3$ . Чтобы определить полное число фононов  $N_\phi$  в единице объема нужно просуммировать средние значения  $\langle n \rangle$  для всех нормальных колебаний (т.е. по всем частотам  $\omega_j(q)$ ). (Мы рассмотрим только кристалл с решеткой Бравэ, где возможны только акустические колебания).

Так как  $q$  меняется квазинепрерывно от 0 до  $\frac{\pi}{a}$ , то и  $\omega$  меняется квазинепрерывно от 0 до  $\omega_{A \max}$ . Т.к.  $N$  велико, то сумму по  $\omega_j(q)$  можно заменить интегралом:

$$N_\phi = \int_0^{\omega_{\max}} \langle n \rangle dz = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v_{зв.ср.}^3 [e^{\hbar\omega/kT} - 1]} \quad (45)$$

где

$$dz = 3 \frac{4\pi p^2}{h^3} dp = \left| p = \hbar q = \frac{\hbar \omega}{v_{зв.ср.}}; \omega = v_{зв.ср.} q \right| = \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v_{зв.ср.}^3} -$$

- число нормальных колебаний (число квантовых состояний) в интервале  $\omega$ ,  $\omega + d\omega$  в единице объема. Здесь множитель 3 учитывает три возможные

поляризации фононов (одну продольную и две поперечных).  $v_{зв.ср.}$  есть скорость звука, усредненная по направлениям и типам колебаний.

Введем замену переменных  $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$ , тогда с учетом (43):

$$N_{\phi} = \frac{3}{2\pi^2 v_{зв.ср.}^3} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (46)$$

При  $T \ll \theta$

$$\int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{3}$$

и

$$N_{\phi} = \frac{1}{2} \left( \frac{k}{v_{зв.ср.} \hbar} \right)^3 T^3 \quad (47)$$

При  $T \gg \theta; x \ll 1; e^x \approx x + 1$

$$\int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \int_0^{\theta/T} x dx = \frac{1}{2} \left( \frac{\theta}{T} \right)^2$$

$$N_{\phi} = \frac{3\theta^2}{4\pi^2} \left( \frac{k}{\hbar v_{зв.ср.}} \right)^3 T \quad (48)$$

Дебаевская  $T$  для некоторых полупроводников:

Ge=374K; Si=645K; GaAs=345K.

## §6. Полная энергия колебаний трехмерной решетки. Теплоемкость полупроводников.

С колебаниями решетки связана одна из основных характеристик твердого тела – теплоемкость. Это изменение внутренней энергии тела при изменении температуры на 1 К:

$$C_v = \left. \frac{dE}{dT} \right|_{V=const}$$

Определим  $E$ . Т.к. гармонические осцилляторы не взаимодействуют, то  $E$  равна сумме значений энергии всех осцилляторов. При этом суммирование нужно провести с учетом волнового вектора  $q$  ( $N$  значений) и типов колебаний ( $3s$ ) и учесть нулевую энергию:

$$E = \underbrace{\sum_{qj} \frac{1}{2} \hbar \omega_j(q)}_{E_0} + \underbrace{\sum_{j=1}^3 \sum_q \frac{\hbar \omega_j(q)}{e^{\hbar \omega_j(q)/kT} - 1}}_{\langle E_A \rangle} + \underbrace{\sum_{j=4}^{3s} \sum_q \frac{\hbar \omega_j(q)}{e^{\hbar \omega_j(q)/kT} - 1}}_{\langle E_{on.} \rangle} \quad (49)$$

Для  $\langle E_A \rangle$  сумму заменим интегралом по аналогии с  $N_\phi$

$$\langle E_A \rangle = \int_0^{\omega_{Amax}} dz \hbar \omega \langle n \rangle = \int_0^{\omega_{Amax}} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1} dz$$

- где  $dz$  - число нормальных колебаний во всем объеме ( $V$ ) в интервале от  $q$  до  $q+dq$ .

Аналогично, как при выводе (46)

$$\langle E_A \rangle = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_{зв.ср.}^3} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{9NkT}{(\theta/T)^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (50)$$

(выражение для  $\omega_{max}$  и  $\theta$  получим из  $\int_0^{\omega_{max}} dz = 3N$ )

$$\int_0^{\omega_{max}} \frac{3V}{2\pi^2 v_{зв.ср.}^3} \omega^2 d\omega = 3N$$

Для оптических колебаний можно считать, что все  $\omega_j(q) = \omega_{0j}$

$$\langle E_{on.} \rangle = \sum_{j=4}^{3s} \sum_q \frac{\hbar \omega_j(q)}{e^{\hbar \omega_j(q)/kT} - 1} = NkT \sum_{j=4}^{3s} \frac{\theta_0/T}{e^{\theta_0/T} - 1} \quad (51)$$

Суммирование по  $q$  равнозначно умножению на  $N$

$$E = E_0 + NkT \left\{ \frac{9}{(\theta/T)^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + \sum_{j=4}^{3s} \frac{\theta_0/T}{e^{\theta_0/T} - 1} \right\} \quad (52)$$

При  $T \gg \theta_0$  (тем более  $T \gg \theta$ )

$$e^x \approx 1 + x; \frac{9}{(\theta/T)^3} \int_0^{\theta/T} x^2 dx = 3$$

$$\sum_{j=4}^{3s} \frac{\theta_0/T}{e^{\theta_0/T} - 1} = \sum_{j=4}^{3s} 1 = 3s - 3$$

$$E = E_0 + NkT[3 + (3s - 3)] = E_0 + 3sNkT = E_0 + 3RT \quad (53)$$

$$R = skN = 1,98 \text{ кал}/(K \cdot \text{моль})$$

$$C = \frac{dE}{dt} = 3skN = 3R \approx 5,96 [\text{кал}/(\text{град} \cdot \text{моль})]. \quad (54)$$

(54) - закон Дюлонга и Пти.

При  $T < \theta_0$  - оптические колебания не возбуждаются и не дают вклада в  $E$ .

При очень низких  $T \ll \theta$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$E = E_0 + \frac{3\pi^4 NkT^4}{5\theta^3} \quad (55)$$

$$C = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left( \frac{T}{\theta} \right)^3, m.e.C \sim T^3 \quad (56)$$

Причины расхождения  $C$  при низких  $T$  с теорией Дебая в сложном виде функции распределения частот.

## §6. Тепловое расширение.

До сих пор мы рассматривали все тепловые колебания в гармоническом приближении, т.е.  $U = \beta(\Delta r)^2$ .

В этом случае согласно Больцману вероятность отклонения атома от положения равновесия на величину  $\Delta r$ :

$$f(\Delta r) = Ae^{-U/kT} \quad (57)$$

$$\Delta \bar{r} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Delta r f(\Delta r) dr}{\int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta r) dr} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Delta r e^{-\beta(\Delta r)^2/kT} dr}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\Delta r)^2/kT} dr} = 0$$

(Интеграл от четной функции по симметричному интервалу равен 0).

Т.е. среднее расстояние между атомами, совершающими гармонические колебания, не изменяется (расширения нет). Поэтому нужно учесть ангармонические члены в разложении  $U$ .

Пусть два атома взаимодействуют с силой:

$$F = -\frac{dU}{dx} = -2\beta\Delta r + 3g(\Delta r)^2$$

$$U = \beta(\Delta r)^2 - g(\Delta r)^3$$

Тогда в случае малых смещений

$$e^{g(\Delta r)^3/kT} \approx 1 + \frac{g(\Delta r)^3}{kT}$$

$$f(\Delta r) = Ae^{-\beta(\Delta r)^2/kT} \left( 1 + \frac{g(\Delta r)^3}{kT} \right)$$

$$\Delta \bar{r} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\Delta r)^2/kT} \left( \Delta r + \frac{g(\Delta r)^4}{kT} \right) d\Delta r}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\Delta r)^2/kT} \left( 1 + \frac{g(\Delta r)^3}{kT} \right) d\Delta r} = \frac{\frac{g}{kT} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left( \frac{kT}{\beta} \right)^{5/2}}{\left( \frac{\pi kT}{\beta} \right)^{1/2}} = \frac{3gkT}{4\beta^2}$$

$$\alpha = \frac{dL}{L} \frac{1}{dT} = \frac{d\Delta\bar{r}}{dT} \frac{1}{r_0} = \frac{3kg}{4r_0\beta^2} = const$$

При комнатной температуре

$$\alpha_{Ge} = 6,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$$
$$\alpha_{Si} = 2,4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$$
$$\alpha_{GaAs} = 5,39 \cdot 10^{-6} K^{-1}$$