Лекция №12

Фононы в ионных кристаллах

Большинство диэлектриков относятся к ионным кристаллам. В таких кристаллах кулоновская энергия играет главную роль во взаимодействии ионов на больших расстояниях. На малых расстояниях наблюдается экспоненциально возрастающее отталкивание, обусловленное обменным взаимодействием замкнутых электронных оболочек атома. Суммарный электрический заряд каждой ячейки кристалла равен нулю. Отклонение ионов от равновесия, соответствующего минимуму потенциальной энергии, приводит к появлению упругих и электрических колебаний, возвращающих их в положение равновесия.

При длинноволновых акустических колебаниях ионы, входящие в состав одной элементарной ячейки, смещаются одинаково, ее электрическая нейтральность не нарушается, и в колебаниях участвуют только упругие силы. Поэтому акустические колебания в ионных кристаллах существенно не отличаются от таковых в ковалентных кристаллах. Однако оптические колебания, связанные с относительным перемещением электрически заряженных ионов, обладают рядом особенностей.

Рассмотрим для простоты кристаллы кубической сингонии, содержащие по два иона в элементарной ячейке. К таким кристаллам относятся NaCl, CsCl, ZnS и др. Будем исследовать только длинноволновые $ka \ll 1$ элементарные возбуждения. Относительно таких возбуждений кристаллы кубической сингонии изотропны. При исследовании длинноволновых возбуждений кристалл можно рассматривать как изотропную среду и использовать макроскопическое описание. Такая макроскопическая теория длинноволновых оптических колебаний в ионных кристаллах была развита впервые Хуаном Кунем.

Оптические длинноволновые колебания в ионных кристаллах, содержащих по два иона в элементарной ячейке, соответствуют смещениям $\mathbf{R}_{+} - \mathbf{R}_{-}$ решеток положительных ионов относительно отрицательных. Такое относительное движение характеризуется приведенной массой $m = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Если v - объем элементарной ячейки, то $\rho = m / v$ - плотность приведенной массы. Введем далее вектор смещения

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

Тогда плотность кинетической энергии K относительного движения ионов дается формулой

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

а плотность потенциальной энергии упругих сил определяется выражением

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

В ионных кристаллах наряду с упругими силами $F = -\Omega^2\xi$, пропорциональными смещениям, играют существенную роль электрические дальнодействующие взаимодействия между ионами. Смещения ионов из равновесных положений создают электрическую поляризацию, последняя вызывает появление поля, которое, в свою очередь, взаимодействует с ионами. Удельная поляризация $\mathbf{P}$ обусловлена как смещением ионов, так и внутренней поляризацией ионов (смещение электронов относительно ядер за счет порожденного электрического поля). Поэтому в общем виде можно написать

$$\mathbf{P} = \gamma_{12}\xi + \gamma_{22}\mathbf{E}, \qquad (4)$$

где γ_{12} и γ_{22} - параметры, которые нами будут выражены в терминах непосредственно измеряемых величин. Плотность потенциальной энергии, связанная с поляризацией, будет определяться выражением:

$$U_p = -\int_0^E \mathbf{P}d\mathbf{E} = -\left(\gamma_{12}\xi\mathbf{E} + \frac{1}{2}\gamma_{22}\mathbf{E}^2\right). \qquad (5)$$

Складывая потенциальные энергии упругих колебаний и поляризации, получим

$$U = \frac{1}{2}\left(\Omega^2\xi^2 - \gamma_{12}\xi\mathbf{E} - \gamma_{22}\mathbf{E}^2\right). \qquad (6)$$

Из (2) и (6) с учетом $L = K - U$ и уравнений

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

следуют уравнение для ξ

$$\ddot{\xi} = -\Omega^2 \xi + \gamma_{12} \mathbf{E}. \tag{7}$$

Часть удельной поляризации, обусловленная только внутренней поляризацией ионов, равна:

$$\mathbf{P}_\infty = \gamma_{22} \mathbf{E}.$$

С другой стороны, эту же величину можно определить формулой

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

через диэлектрическую проницаемость кристалла ε_∞ при частотах, меньших частот собственных колебаний электронов в ионе, но больших частот колебаний ионов. Сравнивая два последних выражения, получим

$$\gamma_{22} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}. \tag{8}$$

Для определения параметра γ_{12} примем во внимание, что в статическом поле $\mathbf{E}_0$ ионы смещаются на величину

$$\xi_0 = \gamma_{12} \mathbf{E}_0 / \Omega^2.$$

При этом, согласно (4), возникает удельная поляризация $\mathbf{P}_0$

$$\mathbf{P}_0 = \left(\frac{\gamma_{12}^2}{\Omega^2} + \gamma_{22} \right) \mathbf{E}_0.$$

Сравнивая это значение с удельной поляризацией, выраженной через диэлектрическую поляризуемость в стационарном электрическом поле

$$\mathbf{P}_0 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} \mathbf{E}_0,$$

с учетом найденного выражения для γ_{22} получим

$$\gamma_{12} = \Omega \sqrt{\left(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty \right) / 4\pi}. \tag{9}$$

Исследуем собственные длинноволновые оптические колебания ионов (то есть, колебания без внешних сил), соответствующие определенному значению волнового вектора $\mathbf{k}$ при условии $ka \ll 1$. В изотропной среде такие колебания подразделяются на продольные $\xi \| \mathbf{k}$ и поперечные $\xi \perp \mathbf{k}$. Если не учитывать запаздывания взаимодействия, переносимого поперечным электрическим полем $\mathbf{E}_t$, то при поперечных колебаниях $\mathbf{E}_t = 0$ и уравнение движения

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

Таким образом, частота Ω_t собственных поперечных колебаний ионов (без учета запаздывающего взаимодействия) определяется только упругими силами.

Для продольных колебаний ионов векторы ξ_l, $\mathbf{P}_l$ и $\mathbf{E}_l$ параллельны и уравнения (4) и (7) принимают вид:

$$\mathbf{P}_l = \gamma_{12}\xi_l + \gamma_{22}\mathbf{E}_l, \tag{11}$$
$$\ddot{\xi}_l = -\Omega^2 \xi_l + \gamma_{12}\mathbf{E}_l.$$

Средняя плотность электрических зарядов в кристалле равна нулю, поэтому $div\left(\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}\right) = 0$. Для продольных составляющих из этого равенства следует

$$\mathbf{E}_l + 4\pi \mathbf{P}_l = 0. \tag{12}$$

С помощью (11) и (12) можно исключить из уравнения движения величины $\mathbf{E}_l$ и $\mathbf{P}_l$, в результате чего получим

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

где

$$\Omega_l^2 = \Omega_t^2 + \frac{4\pi\gamma_{12}^2}{1 + 4\pi\gamma_{12}^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\Omega_t^2 \tag{13}$$

- квадрат частоты продольных колебаний.

Таким образом, частоты длинноволновых продольных и поперечных колебаний ионов связаны простым соотношением

$$\Omega_l = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}}\Omega_t\,. \tag{14}$$

В таблице приведены значения Ω_t, ε_0 и ε_∞ для некоторых ионных кристаллов

Кристалл	Ω_t, 10^{13}, сек$^{-1}$	ε_0	ε_∞
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

Рассмотрим теперь вынужденные колебания ионов кристалла под действием внешнего поперечного поля $\mathbf{E}_\omega(t) = \mathbf{E}_\omega(0)\exp(-i\omega t)$ заданной частоты ω. В этом случае уравнение движения (7) принимает вид:

$$\ddot{\xi} + \Omega^2\xi = \gamma_{12}\mathbf{E}_\omega(t)\,. \tag{15}$$

Положив $\xi = \xi_0\exp(-i\omega t)$, получаем решение для вынужденных колебаний

$$\xi_\omega = \frac{\gamma_{12}}{\Omega^2 - \omega^2}\mathbf{E}_\omega(t)\,. \tag{16}$$

Теперь с помощью (4) можно определить удельную поляризацию, возникающую в кристалле под влиянием внешнего поля $\mathbf{E}_\omega(t)$:

$$\mathbf{P}_\omega(t) = \left(\gamma_{22} + \frac{\gamma_{12}}{\Omega^2 - \omega^2}\right)\mathbf{E}_\omega(t)\,. \tag{17}$$

Другой стороны, удельная поляризуемость определяется диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$ в соответствии с соотношением

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

Сравнивая два последних выражения, определим $\varepsilon(\omega)$

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

Из этого выражения следует, что нуль диэлектрической проницаемости соответствует собственным частотам продольных колебаний, а полюс - частотам поперечных колебаний.

Диэлектрическая проницаемость с помощью уравнений Максвелла определяет закон прохождения электромагнитных волн заданной частоты через кристалл. В кристалле плоская волна частоты ω должна иметь вид

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

где волновой вектор $\mathbf{k}$ зависит от частоты в соответствии с равенством

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

Полагая $\mathbf{k}=\mathbf{k}_1+i\mathbf{k}_2$ и вводя показатель преломления $n(\omega)$ и коэффициент поглощения $\kappa(\omega)$ с помощью соотношения

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

Получим

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

Следовательно, при $\varepsilon(\omega)>0$ и $\kappa=0$ $n(\omega)=\sqrt{\varepsilon(\omega)}$, поэтому плоская волна распространяется с вещественным волновым вектором

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

При $\varepsilon(\omega)<0$ $n=0$, $\kappa(\omega)=\sqrt{-\varepsilon(\omega)}$ плоская волна распространяется с мнимым волновым вектором

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

то есть, в области частот ω, при которых $\varepsilon(\omega)<0$, при прохождении электромагнитной волны в кристалле ее амплитуда экспоненциально уменьшается.