

3. Gitterdynamik und thermische Eigenschaften von FK

FK Eigenschaften sind zurückzuführen auf die Bewegung der Atome um ihre Gleichgewichtslage oder auf die Bewegung der Elektronen. Diese Unterscheidung / Aufteilung ist möglich, da die e^- mit ihrer geringen Masse sehr viel schneller sind als schwere Atome des Gitters. So stellt sich bei der Schwingung der Atome um die Gleichgewichtslage der neue Elektronenzustand quasi instantan ein (\rightarrow keine e^- Anregung). Dies erlaubt die separate Behandlung der beiden Unterelemente = adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer Näherung)

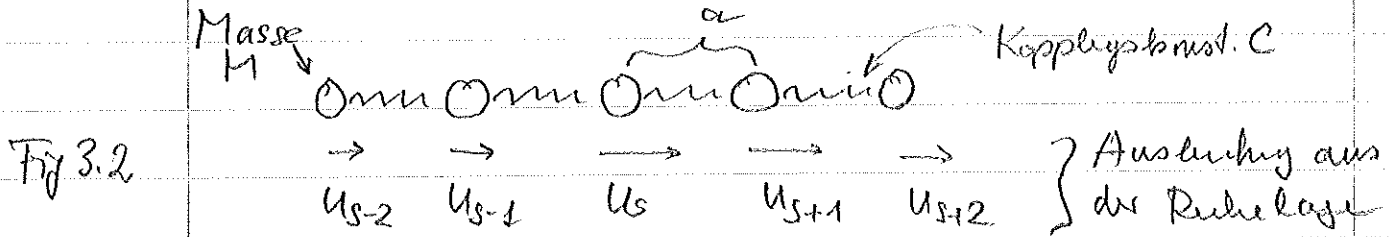
Im Folgenden:

- 1) Betrachte Schwingungen der Atome als harmonische Schwingen
 \rightarrow erklärt spezifische Wärmekapazität (= lineares Kraftgesetz)
- 2) Berücksichtige die Anharmonizität des Potentials
 \rightarrow thermische Ausdehnung und Wärmelieferfähigkeit

3.1 Gitterschwingungen

Betrachte Schwingungen von Kristallgittern mit 1- bzw 2-atomiger Basis \rightarrow qualitativ sehr unterschiedlich

Bei Ausbreitung einer ebenen Welle in einem 3-dim Kristall in einer Kristallrichtung mit hoher Symmetrie (z.B. (100) Richtung) konzentrieren sich aus Symmetriegründen alle Kräfte außer in Ausbreitungsrichtung. Die Ausbreitung kann deshalb sehr gut mit einer linearen Kette beschrieben werden (transversale od. longitudinale Ausbreitung) Fig 3.1
 Ergebnisse sind qualitativ auf 3-dim Gitter anwendbar.

(a) lineare Kette mit einatomiger BasisKraftbilanz:

- i) betrachte hier nur longitudinale Schwingung (harmonische)
- ii) berücksichtige nur nächste Nachbarn (Schwingen analog)
- iii) harmonische Näherung: \Rightarrow lineares Kraftgesetz mit C als „Federkonstante“

$$\Rightarrow M \cdot \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \underbrace{C(u_{s+1} - u_s)}_{\text{Ziehen}} + \underbrace{C(u_{s-1} - u_s)}_{\text{Strecken}}$$

Als Lösungsansatz wählt man eine fortlaufende Welle:

$$u_{s+n} = u_0 e^{-i(\omega t - qna)} \quad (\text{Wellenvektor } q)$$

durch Einsetzen erhält man:

$$\text{Zeitabhängigkeit: } -M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s)$$

$$u_{s+n} = e^{i\omega t} \dots \quad -M\omega^2 = C(e^{iqa} + e^{-iqa} - 2)$$

$$\text{bzw: } (*) \quad \boxed{\omega^2 = + \frac{2C}{M} (1 - \cos qa) = \frac{4C}{M} \sin^2 \frac{qa}{2}}$$

Dispersions-Relation:

$$\boxed{\omega = 2 \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|}$$

Dispersions-Relation

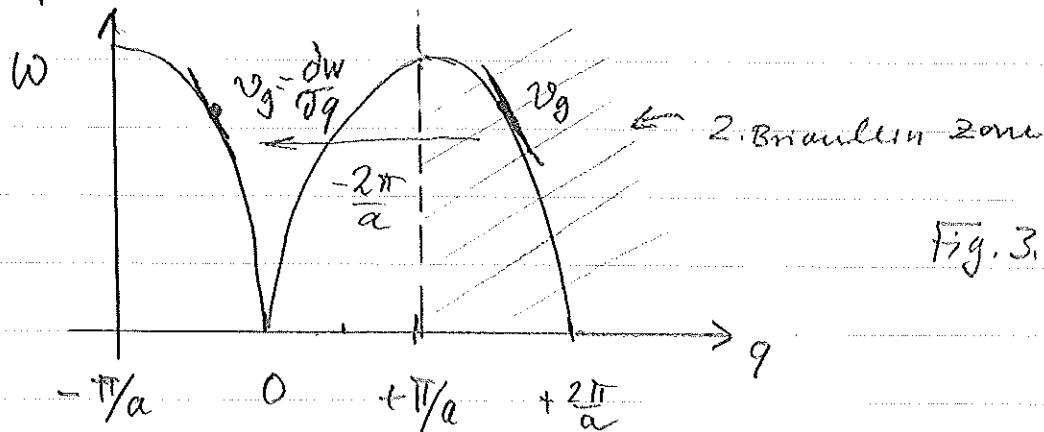


Fig. 3.2

Um Gitterschwingungen besser zu verstehen betrachtet man im folgenden die Phase benachbarter Atome sowie verschiedene Grenzfälle.

(i) Phase benachbarter Atome:

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{u_0 e^{-i\omega t} e^{iq(s+1)a}}{u_0 e^{-i\omega t} e^{iqsa}} = e^{iga}$$

(ii) Die erste Brillouin-Zone

Fig 3.2

Phasenunterschied zwischen benachbarten Atomen kann maximal $\pm \pi$ betragen, deshalb läßt sich der Wellenvektor q auf den Bereich

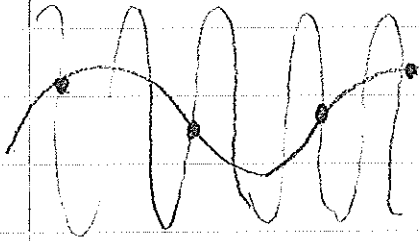
$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$$

einschränken. Das ist gerade der Bereich der Wigner Seite //
Zelle des reziproken Gitters: 1. Brillouin-Zone

Liegt der Wellenvektor q' außerhalb der 1. Brillouin-Zone, so läßt es sich durch Addition eines reziproken Gittervektors $\frac{2\pi}{a} \cdot p$ wieder in die 1. Brillouin-Zone zurück führen.

$$q = q' - \frac{2\pi}{a} \cdot p$$

Anschaulich: Fig 3.3



Es macht keinen Sinn vom Wellenverlauf zwischen den Massesphären zu sprechen. Kürzeste Wellenlänge λ :

$$\lambda \geq 2a$$

- Bem:
- Die Gruppengeschwindigkeit $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial q}$ bleibt gleich.
 - Die Phasengeschwindigkeit wechselt durch Reduktion auf 1 Brillouinzone das Vorzeichen.

Grenzfälle

- langwelliger Grenzfall: $q \rightarrow 0$ (bzw. $qa \ll 1$)

Mit $\omega(x)$: $\omega^2 \approx \frac{c}{M} q^2 a^2$

Fig 3.2

d.h. Frequenz $\omega \sim q$, d.h. sowohl Phasengeschwindigkeit ($v_{ph} = \omega/q$) als auch Gruppengeschwindigkeit ($v_g = \frac{\partial \omega}{\partial q}$) sind konstant (unabh. von Frequenz)

→ Entspricht der Dispersion akustischer Wellen

$$\omega = v_s \cdot q$$

mit der Schallgeschw. $v_s = \sqrt{\frac{c}{M}} \cdot a$

- kurzwelliger Grenzfall (Grenze der Brillouinzone): $q \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$

$$u_{s+1}/u_s = \exp(\pm i\pi) = -1$$

Fig 3.2

d.h. die benachbarten Atome schwingen gegenphasig

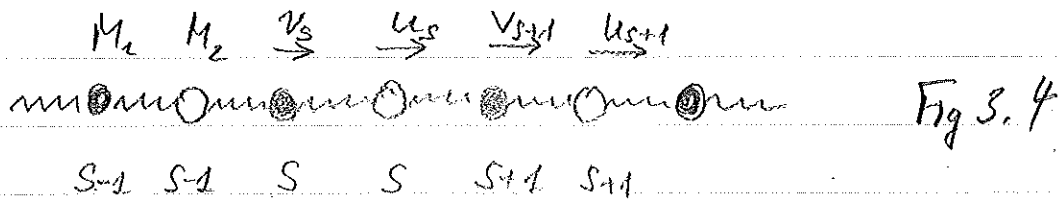
Dies entspricht einer stehenden Welle mit Wellenvektor

$$k = \frac{\pi}{a}$$

(b) lineare Kette mit 2-atomiger Basis

3-5

Atome A und B mit Massen M_1 und M_2



Analys ergeben sich die Bewegungsgl.

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C (v_s + v_{s-1} - 2u_s)$$

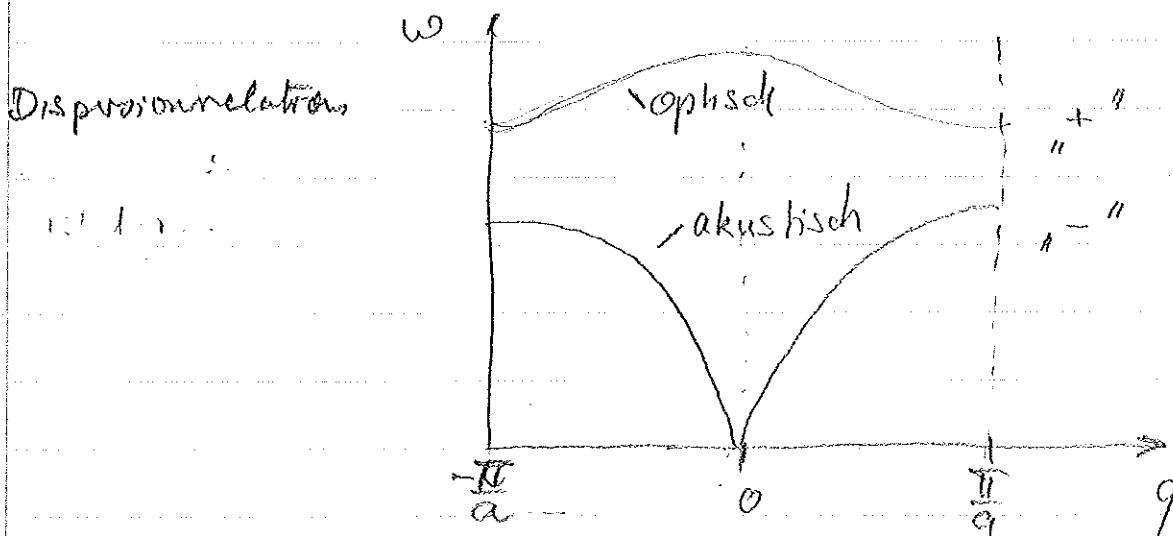
$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C (u_s + u_{s+1} - 2v_s)$$

Lsgs ansatz: $u_s = u_0 e^{-i(\omega t - qa)}$
 $v_s = v_0 e^{-i(\omega t - qa)}$

$$\begin{aligned} \rightarrow (2C - \omega^2 M_1) u_0 - C(1 + e^{-iqa}) v_0 &= 0 \\ -C(1 + e^{iqa}) u_0 - (2C - \omega^2 M_2) v_0 &= 0 \end{aligned}$$

Man erhält 2 Lsg für ω^2 :

$$\omega_{\alpha,0}^2 = C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \mp C \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right) \right]^{1/2}$$



(1) Langwelliger Grenzfall ($q \rightarrow 0$)

- akustische Zweig entspricht der 1-atomigen Kette:
Schallgeschwindigkeit (Gruppengeschw.) unabhängig von q .

- optischer Zweig:
Dispersionsrelation $\omega_0^2 = \frac{c}{2(M_1 + M_2)} q^2 a^2 \approx \frac{c}{\frac{(M_1 + M_2)}{2}} \cdot \frac{q^2 a^2}{4}$

(mit reduzierter Masse μ)
d.h. v_{ph} als auch $v_g = 0$

Unterschiedliche Frequenz von akustischer/optischer
Schwingung bei gleichem Wellenvektor ergibt sich
durch die unterschiedliche Phasenlage der beiden
Atomsorten:

$$\text{für } q \rightarrow 0: \quad \frac{u}{v} \approx \frac{2C}{2C - M_1 \omega^2} \quad (\text{aus Bewegungsgl.})$$

Für akustischen Zweig: $u \approx v$

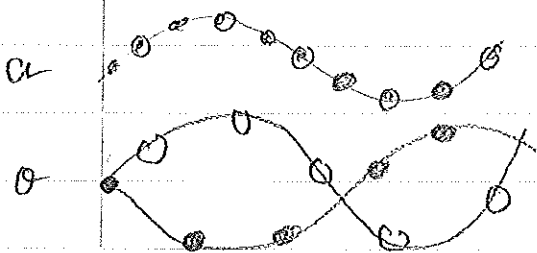
d.h. beide Atomsorten schwingen
nahezu phasengleich.

Für optischen Zweig:

$$\frac{u}{v} \approx -M_2/M_1 \quad \text{wg. } \omega_0^2 = \frac{2C}{\mu}$$

d.h. alle Atome mit Masse M_2
sind in Gegenphase zu Atomen mit
Masse M_1 .

Fig 3.4



Mit der gegenphasigen Auslenkung der beiden Atomsorten
(Umgekehrtes) ist, falls die Atome entgegengesetzt Ladung
haben, ein elektr. Dipolmoment verbunden:

→ Infrarot aktive Ionenkristalle