

V. Gitterdynamik

V.1 Wo spielen Gitterschwingungen eine Rolle? Grundlagen

Warum überhaupt Schwingungen? Massen nicht unendlich groß und Kräfte zwischen Atomen nur endlich → Atome schwingen

Bereits an zwei Stellen aufgetreten :

- a) T-Abhängigkeit der Bragg-Reflex-Intensitäten (Deye-Waller Faktoren)
 - b) Bindungsenergie der leichten Edelgase und deren Gleichgewichtsabstand
- Nullpunktsschwingungen aufgrund der Quantenmechanik : $\Delta x \Delta p > \hbar$

Gitterdynamik ist wichtig für :

1) Gleichgewichtseigenschaften

- spezifische Wärme $C_V \sim T^3$ bei tiefen T
(elektronische Beiträge sind $\sim T$ oder $\sim \exp(-E_g/k_B T)$)
- Bindungseigenschaften
- thermische Ausdehnung
- Schmelzen

2) Transporteigenschaften

- elektrischer Widerstand durch Phononen : $R \sim T^5$
- Gitterschwingungen transportieren Wärme
- Schallfortpflanzung

3) WW mit Strahlung

- Reflexionsvermögen von IR-Strahlung selbst in Isolatoren
- inelastische Streuung von Licht (Brillouin- oder Raman-Streuung)
- Streuung von Röntgenstrahlen oder Neutronen

(Intensitätsverlust entsprechend Debye-Waller-Faktor \Leftrightarrow inelastische Streuung)

Adiabatische Näherung :

Man zerlegt den Kristall in Kerne und Elektronen

Frage : Inwieweit sind die Bewegungen unabhängig?

Kern-Elektronen : eng am Kern gebunden \rightarrow keine eigene Freiheit

Valenzelektronen : spüren die Bewegungen der Ionen

Born-Oppenheimer Argument oder Adiabatische Näherung :

die Kerne sind $2 \cdot 10^3$ bis 10^5 mal schwerer als die Elektronen

\rightarrow sie sind viel langsamer

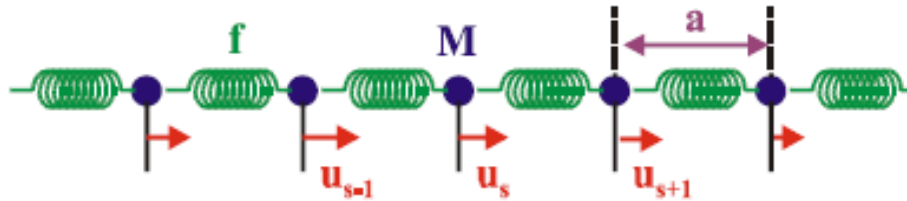
\rightarrow die Elektronen spüren eine instantane aber fixe Position der Kerne

Elektronen folgen den Kernen adiabatisch !

In der adiabatischen Näherung wird der Einfluss der Elektronen auf die Kerne durch ein effektives Potenzial beschrieben.

Verletzungen der adiabatischen Näherung \rightarrow aufwändige Theorie

V.2 Einfachstes Beispiel : Lineare einatomige Kette :



- einfaches Beispiel : unendlich lange Kette von Atomen, die entlang der Kette ausgelenkt sein können : u_s
- Atome haben die Masse M und eine Rückstellkraft entsprechend einer Federkonstante f

$$F_s = f(u_{s+1} - u_s) + f(u_{s-1} - u_s) \quad \text{Rückstellkraft auf Atom } s$$

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = f(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad \text{Bewegungsgleichung}$$

$$u_s = u_0 e^{i(kx - \omega t)} = u_0 e^{i(ksa - \omega t)} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \text{Ansatz : Ebene Welle} \\ x = s \cdot a \end{array} \right.$$

Einsetzen der ebenen Welle in die Bewegungsgleichung :

$$M \cdot u_0 (-\omega^2) \cdot e^{i(kx - \omega t)} = f \cdot u_0 \cdot e^{i(kx - \omega t)} \cdot (e^{ika} + e^{-ika} - 2)$$

$$\Leftrightarrow -\omega^2 \cdot M = f \cdot [2 \cos(ka) - 2]$$

$$\Leftrightarrow \omega = \sqrt{\frac{4f}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

$$\cos(2x) = 1 - 2\sin^2(x)$$

Dispersionsrelation der linearen monoatomaren Kette

reziprokes Gitter: $a^* = 2\pi/a$

➔ 1. Brillouin-Zone: $-\pi/a < k < \pi/a$

definiert alle sinnvollen Werte von $\omega(k)$!

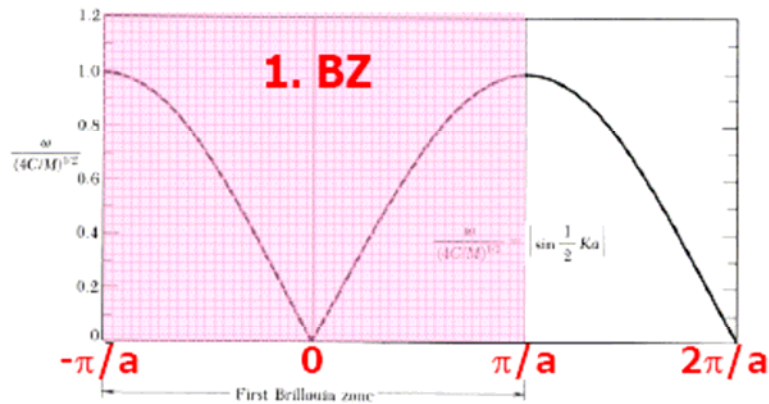
physikalische Relevanz der 1. B.Z.

Die 1. Brillouin-Zone enthält alle möglichen Werte von $\omega(k)$

An der Zonengrenze : $(k = k_{max} = \pm\pi/a)$:

$$u_s = u_0 e^{i(k_{max}sa - \omega t)} = u_0 e^{is\pi} e^{-i\omega t} = (-1)^s u_0 e^{-i\omega t} \quad \left| \text{stehende Welle !} \right.$$

Dispersionsrelation für lineare Kette mit identischen Atomen



(Quelle: Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York)

Relevanz der ersten Brillouin-Zone

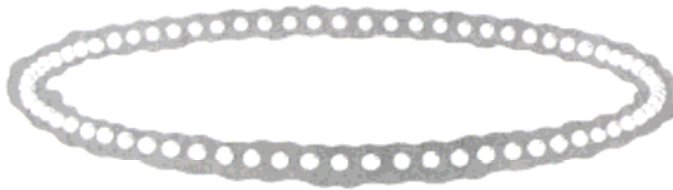


(Quelle: Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York)

Für $k > \pi/a$ oszilliert die Welle mit kürzerer Periode als a , aber keine Atome spüren das → zusätzliche Oszillation irrelevant !

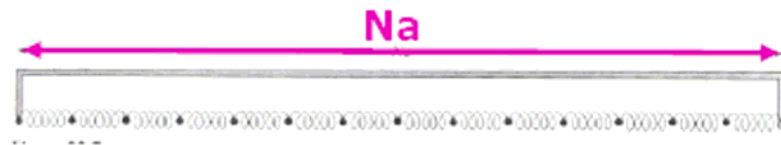
Periodische Randbedingungen $u_s = u_{s+N}$

Ring



(Quelle: Ashcroft, Mermin, Solid State Physics, Saunders, Philadelphia)

Kette, bei der das $(N+1)$. Atom über eine masselose starre Stange mit dem 1. Atom verbunden ist



(Quelle: Ashcroft, Mermin, Solid State Physics, Saunders, Philadelphia)

$$u_{s+N} = u_s$$

→ $e^{ikNa} = 1$ *periodische Randbedingung (N = Periode)*

→ $k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}$, $n \in \mathbb{Z}$ *N diskrete k-Werte in 1. B.Z.*

- dies entspricht reziprokem Gitter mit Translation $N \cdot a$

Periodische Randbedingung : nur diskrete k-Werte \Leftrightarrow Normierung.

- Die Steigung der Dispersion entspricht der Geschwindigkeit von Wellenpaketen (Schallgeschwindigkeit!) !

Gruppengeschwindigkeit

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}, \quad \vec{v}_g = \vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega(\vec{k})$$

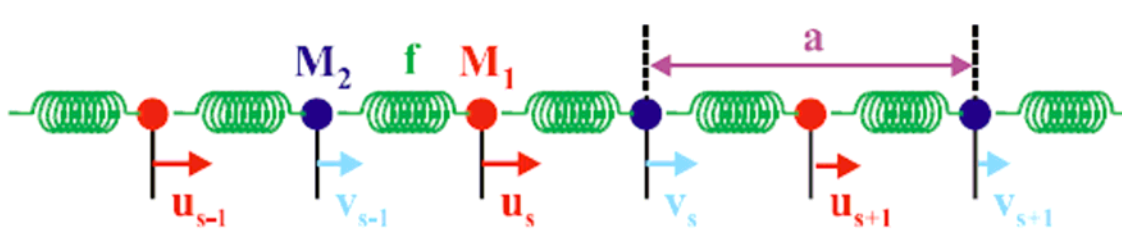
$$\rightarrow v_g = \sqrt{\frac{f}{M}} a \cos\left(\frac{ka}{2}\right)$$

langwelliger Grenzfall ($ka \ll 1$)

$$\omega \cong \sqrt{\frac{f}{M}} a k \quad \textit{elastischer Grenzfall (Kontinuumslimit)}$$

$$\rightarrow v_g = v = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{f}{M}} a = \text{const}$$

Zwei-atomige lineare Kette mit longitudinalen Schwingungen :



Bewegungsgleichungen :

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

$M_i = \text{Masse der Atome}$
 $f = \text{gleiche Federkonstante}$

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

Ansatz : Ebene Welle mit Polarisation als Vektor (u,v)

$$u_s = u_{s0} e^{i(ksa - \omega t)} \quad v_s = v_{s0} e^{i(ksa - \omega t)} \quad \text{ebene Welle} \quad x = sa, \quad s \in \mathbb{Z}$$

→ Matrixgleichung und Eigenwertproblem → Dispersionsrelation :

$$\omega_{1,2}^2 = f \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \pm \frac{f}{M_1 M_2} \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos(ka)}$$

$$\mathbf{ka} \ll \mathbf{1} \quad \omega_1^2 = \frac{f}{2(M_1 + M_2)} k^2 a^2 \quad \text{akustischer Ast} \quad \omega_2^2 = 2f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad \text{optischer Ast}$$

$$\mathbf{ka} = \pm \pi / \mathbf{a} \quad \omega_1^2 = \frac{2f}{M_1} \quad \text{akustischer Ast} \quad \omega_2^2 = \frac{2f}{M_2} \quad \text{optischer Ast}$$

$(M_1 > M_2)$

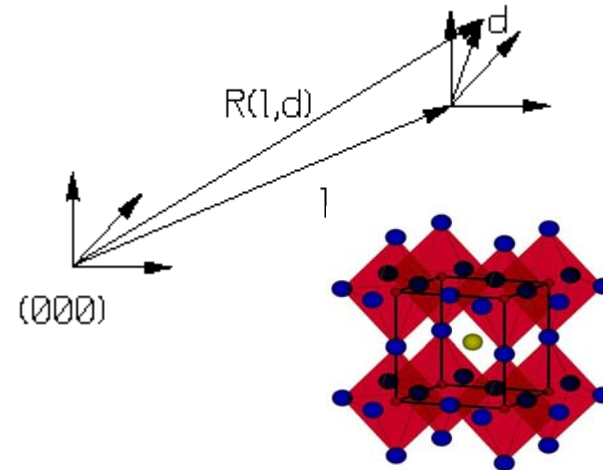
V.3 Gitterdynamik in harmonischer Näherung

ein Atom sitzt im Kristall bei :

$$\underline{R}_{l,d} = \underline{l} + \underline{d} + \underline{u}(l, d)$$

Gleichgewichtsposition

Verschiebung



-wir müssen zunächst alle Atom-Koordinaten parametrisieren :

$\underline{l} = \underline{r}_1$: Ursprung der Zelle 1 im Gesamtkristall

$\underline{d} = \underline{r}(k)$: Position des k 'ten Atoms in der Einheitszelle

$\underline{r}(l,k)$ Ruheposition von dem k 'ten Atom in der Einheitszelle 1

$\underline{u}(l,k)$: momentane (zeitabhängige Verschiebung) des Atoms l,d

Damit ist die kinetische Energie $T = \frac{1}{2} \sum_{l,k,\alpha} m_k \cdot \left(\dot{u}_\alpha \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \right)^2 \quad \alpha = x, y, z$

potentielle Energie : $\Phi = \Phi \left[\dots, r \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) + u \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right), \dots \right]$

- Harmonische Näherung : Entwicklung des Potentials bis zu zweiter Ordnung

$$\begin{aligned}\Phi &= \Phi \left[\dots, r \binom{l}{k} + u \binom{l}{k}, \dots \right] \\ &= \Phi_0 + \sum_{l,k,\alpha} \Phi_\alpha \binom{l}{k} \cdot u_\alpha \binom{l}{k} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,k,\alpha \\ l',k',\beta}} \Phi_{\alpha,\beta} \binom{l l'}{k k'} \cdot u_\alpha \binom{l}{k} \cdot u_\beta \binom{l'}{k'} + \dots\end{aligned}$$

$$\Phi_\alpha \binom{l}{k} = \left[\frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha \binom{l}{k}} \right]_{u_\alpha \binom{l}{k} = 0}$$

$$\Phi_{\alpha,\beta} \binom{l l'}{k k'} = \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha \binom{l}{k} \partial u_\beta \binom{l'}{k'}} \right]_{u_\alpha \binom{l}{k} = u_\beta \binom{l'}{k'} = 0}$$

- Da die u 's den Ausrückungen der Atome aus der Gleichgewichtslage entsprechen, müssen die **ersten Ableitungen verschwinden**.
- Die Gleichgewichtspositionen entsprechen einem Minimum der potentiellen Energie.
- Die Entwicklung der potenziellen Energie benötigt **nur quadratische Terme !**

die Hamilton-Funktion lautet dann ($L=T-U!$) :

$$H = \sum_{l,k,\alpha} \frac{1}{2} \cdot m_k \cdot \left(\dot{u}_\alpha \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \right)^2 + \sum_{\substack{l,k,\alpha \\ l',k',\beta}} \frac{1}{2} \cdot \Phi_{\alpha,\beta} \left(\begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right) \cdot u_\alpha \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \cdot u_\beta \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right)$$

Woraus man die Bewegungsgleichungen erhält : $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_{\alpha,l,k}} = \frac{\partial L}{\partial u_{\alpha,l,k}}$

$$m_k \cdot \left(\ddot{u}_\alpha \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \right) = - \sum_{l',k',\beta} \Phi_{\alpha,\beta} \left(\begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right) \cdot u_\beta \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right)$$

- Bedeutung der **Kraftkonstanten** : betrachte einen Kristall mit allen u 's gleich 0 außer : $u_{\beta l'k'}$ das heißt Atom ($l'k'$) ist in der β -Richtung verrückt
 → auf das Atom (lk) wirkt eine Kraft in der α -Richtung

$$- \Phi_{\alpha,\beta} \left(\begin{matrix} ll' \\ kk' \end{matrix} \right) \cdot u_\beta \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right)$$

- Die Kraftkonstanten sind symmetrisch in den Atomen, da über zweite Ableitungen definiert!
- falls alle Atome gleich verrückt werden, darf keine Kraft resultieren
- das Potential ist unabhängig vom Ursprung, es geht nur $l-l'$ ein !

V.3.1 Dynamische Matrix

Ansatz ebener Wellen :

$$u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (Nm_k)^{-1/2} \left[Q(\vec{q}) e_{\alpha k}(\vec{q}) \cdot \exp \left(i \left(\vec{q} \vec{r} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - \omega(\vec{q})t \right) \right) \right]$$

\vec{q}

Wellenvektor

$Q(\vec{q})$

Amplitude der Welle

$e_{\alpha k}(\vec{q})$

Polarisationskomponente

N Anzahl der Einheitszellen im Kristall

- Durch Zusammenfassen der Kraftkonstantenterme erhält man eine leichte Form der Gleichungen :

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}, k, k') = (m_k m_{k'})^{-1/2} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ kk' \end{matrix} \right) \exp \left(i\vec{q} \cdot \left(\vec{r} \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right) - \vec{r} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \right) \right)$$

$$\omega^2(\vec{q}) e_{\alpha k}(\vec{q}) = \sum_{k', \beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q}, k, k') \cdot e_{\beta k'}(\vec{q})$$

$$\vec{e}(\vec{q}) = (e_{x1}(\vec{q}), e_{y1}(\vec{q}), e_{z1}(\vec{q}), e_{x2}(\vec{q}), \dots, e_{yn}(\vec{q}), e_{zn}(\vec{q}),)$$

Polarisationsvektor der n Atome (Dimension 3n)

$$\omega^2(\vec{q}) \cdot \vec{e}(\vec{q}) = \vec{D}(\vec{q}) \cdot \vec{e}(\vec{q})$$

Eigenwertproblem in 3n Dimensionen

- Wir haben das ursprüngliche N-dimensionale Problem in eines mit nur 3n Dimensionen überführt, das leicht numerisch gelöst werden kann.

- Aber : Die Matrix-Gleichung ist für jedes \mathbf{q} zu lösen !
- Die Lösungen sollten aber stetig sein.

- D ist eine hermitesche Matrix :
- Es gibt $3n$ Lösungen (Eigenwerte) $\omega_j(\mathbf{q})$ mit Polarisationsvektor $\mathbf{e}_j(\mathbf{q})$
- die Dynamik ist stabil, wenn alle Eigenwerte $\omega_j^2(\mathbf{q}) > 0$ sind

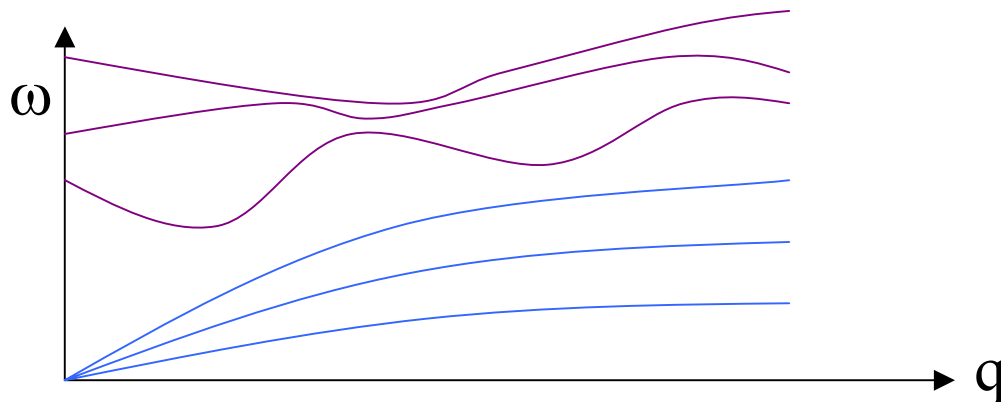
allgemeiner Fall : n Atome in der primitiven Zelle

$3r$ Moden zu jedem \mathbf{q}

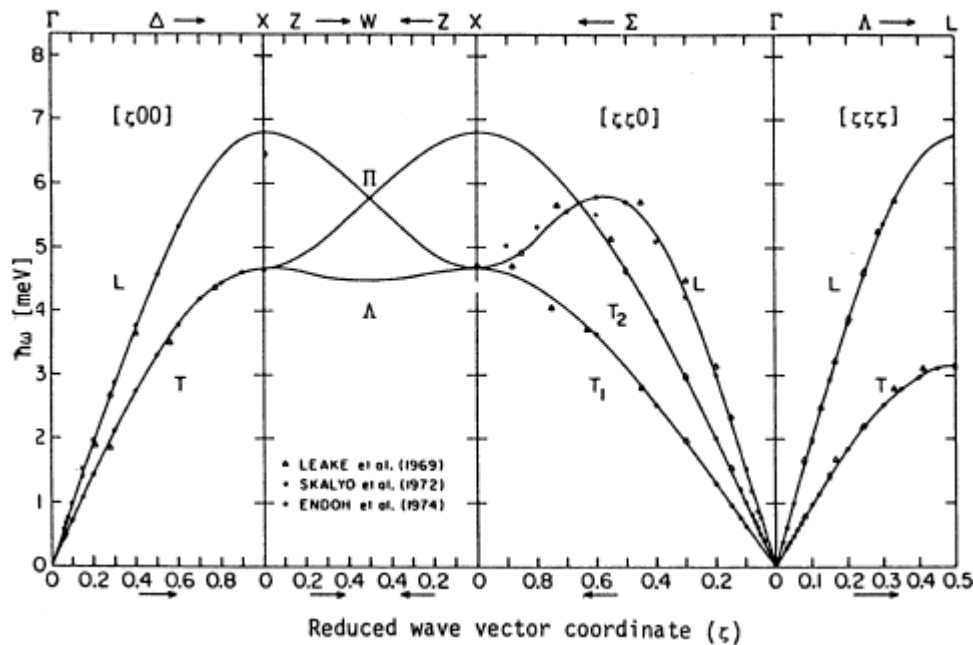
$\mathbf{e}(\mathbf{q})$ Polarisationsvektor $3n$ -dimensional

$\mathbf{D}(\mathbf{q})$ dynamische Matrix ist $3n \times 3n$ -dimensional

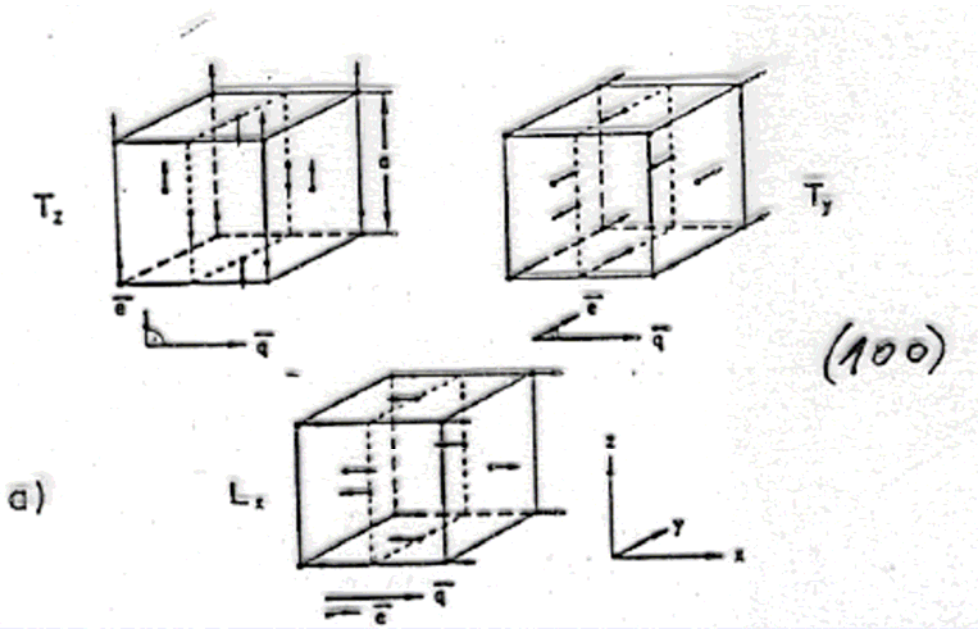
Phononendispersion : \mathbf{q} -Abhängigkeit von ω



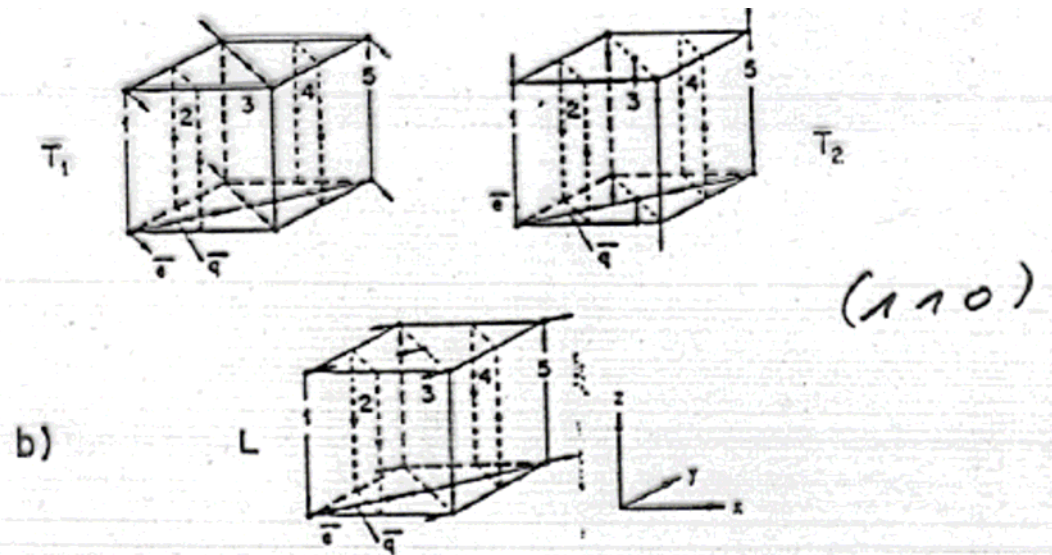
- Von den $3n$ Zweigen zeigen 3 eine verschwindende Energie für $q \rightarrow 0$!
- Dies sind die 3 akustischen Zweige.
- Die anderen $3n-3$ Zweige heißen optische Zweige.



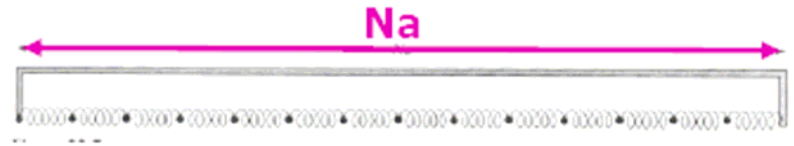
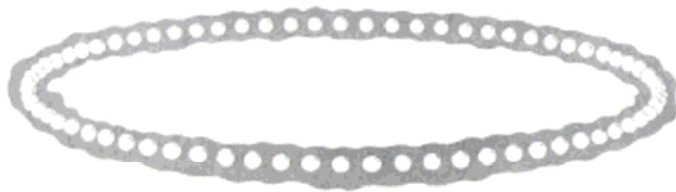
Neon fcc



Hohe Symmetrie
 → Entartungen der Phononen



Periodische Randbedingung :

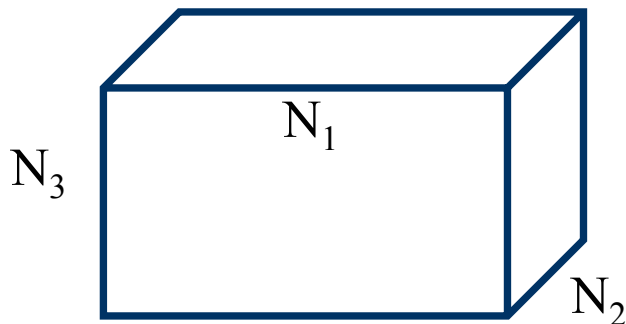


- man unterteilt den Kristall in Teile von $N_1 a$, $N_2 b$, $N_3 c$ mit der Forderung, dass alle diese Kästen identisch sind (vergleichbar dem Ring)

$$\mathbf{r}(l+N_i, k) = \mathbf{r}(l, k) + N_i \mathbf{a}_{ii}$$

Damit ergibt sich eine Einschränkung der möglichen q -Werte : $\exp(i\mathbf{q}N_i \mathbf{a}_i) = 1$

also $q_1 = m(2\pi/N_1 a_1)$ so ähnlich wie reziprokes Gitter mit Gitterkonstante $N_1 a_1$!



-Die periodische Randbedingung schränkt die möglichen \mathbf{q} -Werte so ein, dass die Dimension des dynamischen Problems erhalten bleibt.

Mögliche \mathbf{q} -Werte sind :

$$\mathbf{q} = n_1/N_1 \cdot \mathbf{a}^* + n_2/N_2 \cdot \mathbf{b}^* + n_3/N_3 \cdot \mathbf{c}^*$$

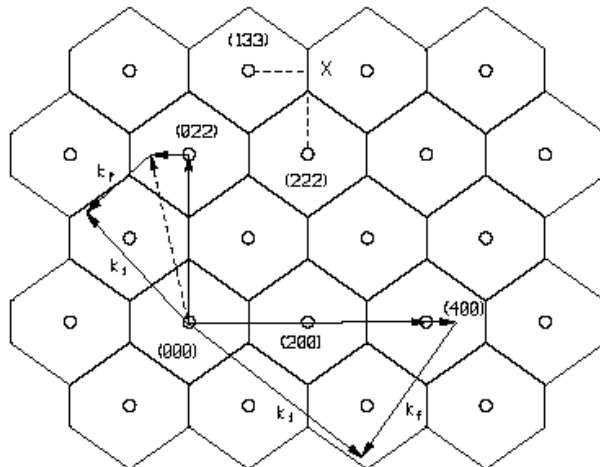
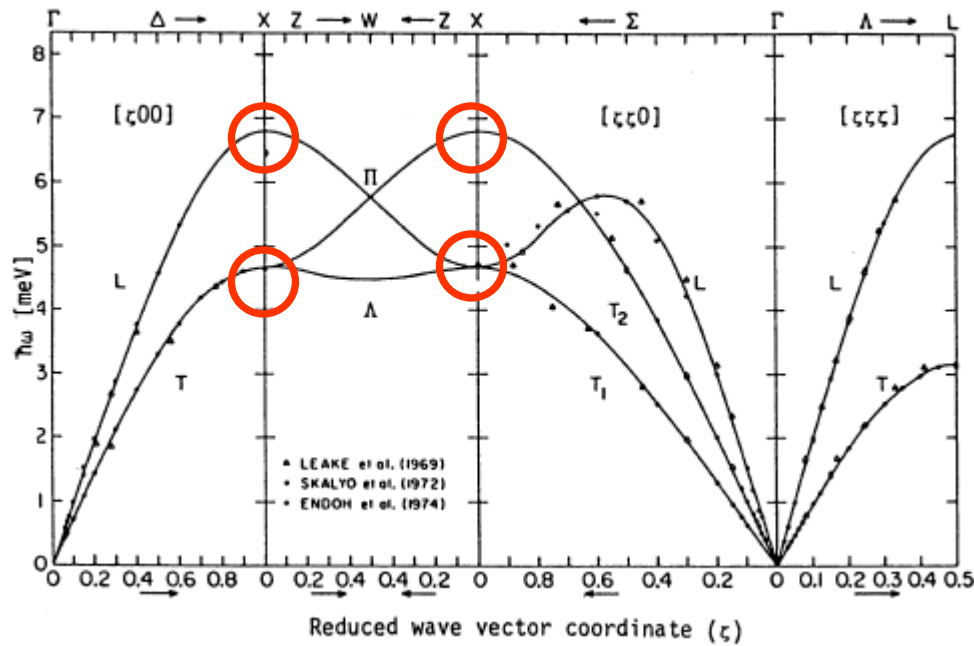
in Analogie zur Definition des reziproken Gitters.

Die Dichte der erlaubten Wellenvektoren ergibt sich zu

$$\Gamma(\mathbf{q}) = [1/N_1 \cdot \mathbf{a}^* \cdot 1/N_2 \cdot \mathbf{b}^* \cdot 1/N_3 \cdot \mathbf{c}^*]^{-1} = V/(2\pi)^3 \text{ konstant (V Volumen des Kristalls)!}$$

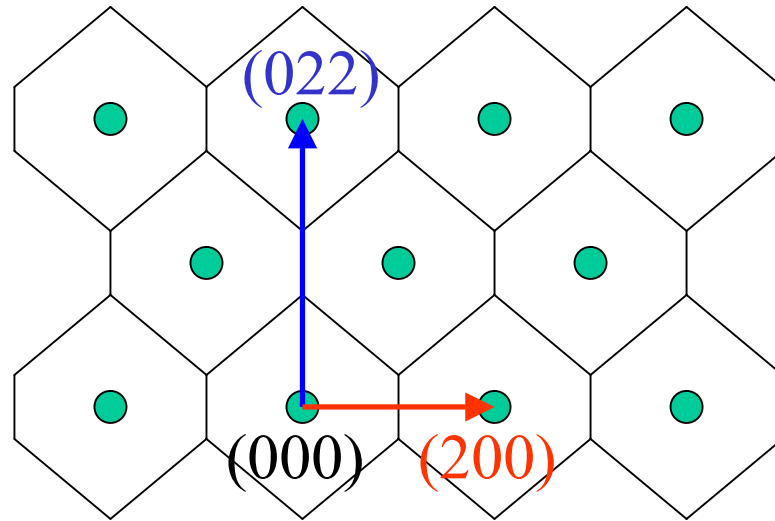
-für die Beschreibung der Phononen sind nur Wellenvektoren aus der ersten Brillouin-Zone zu berücksichtigen.

Neon



-ein Atom \rightarrow 3 Zweige
 entlang [x00] und [xxx] Entartung
 -Zweige stoßen bei bestimmten
 q-Werten zusammen

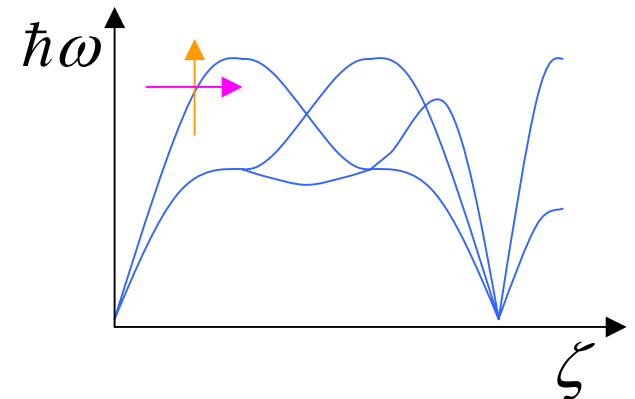
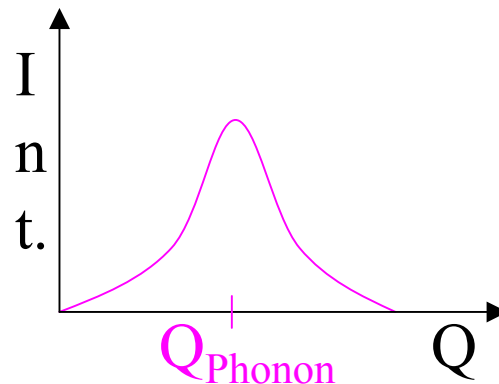
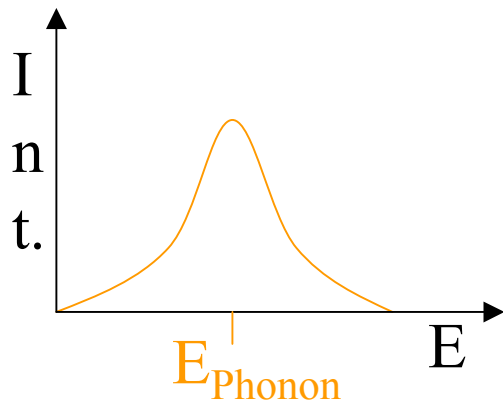
Reziproker Raum von Neon



Wie bestimmt man einen Punkt auf der Phononendispersion ?

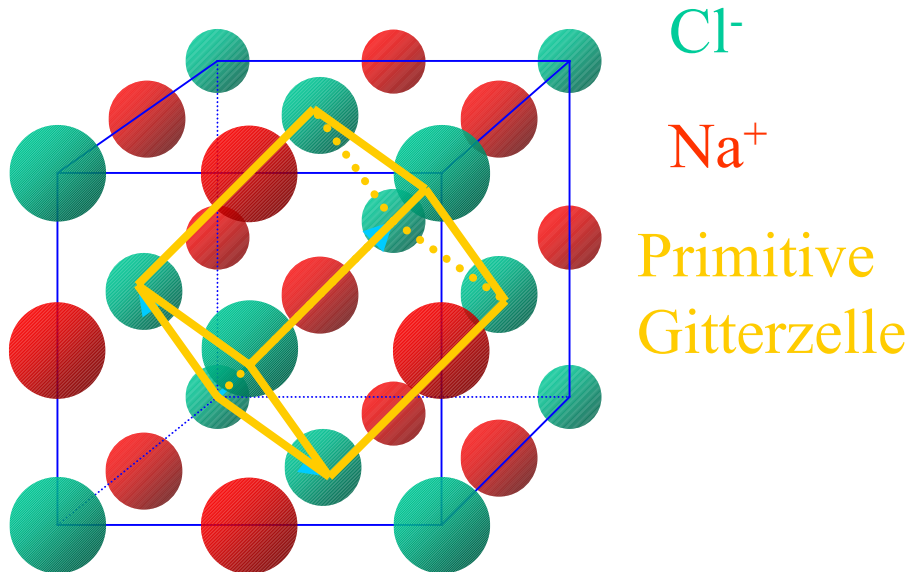
Q-konstant : E variabel

E-konstant : Q variabel

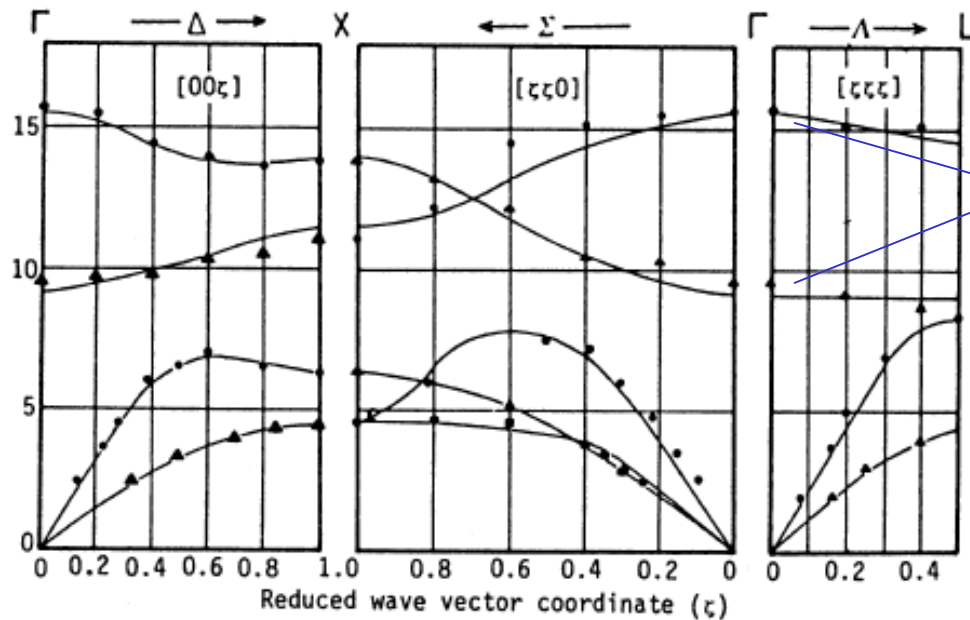


NaCl-Struktur

- fcc-Gitter
- primitive Zelle : ein Cl^- -Ion bei (000) und ein Na^+ -Ion bei $(\frac{1}{2}00)$
- zwei fcc-Gitter um $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ verschoben



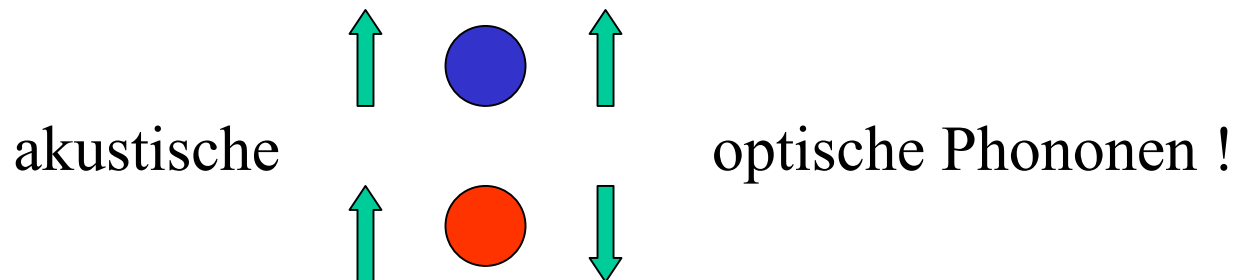
FeO



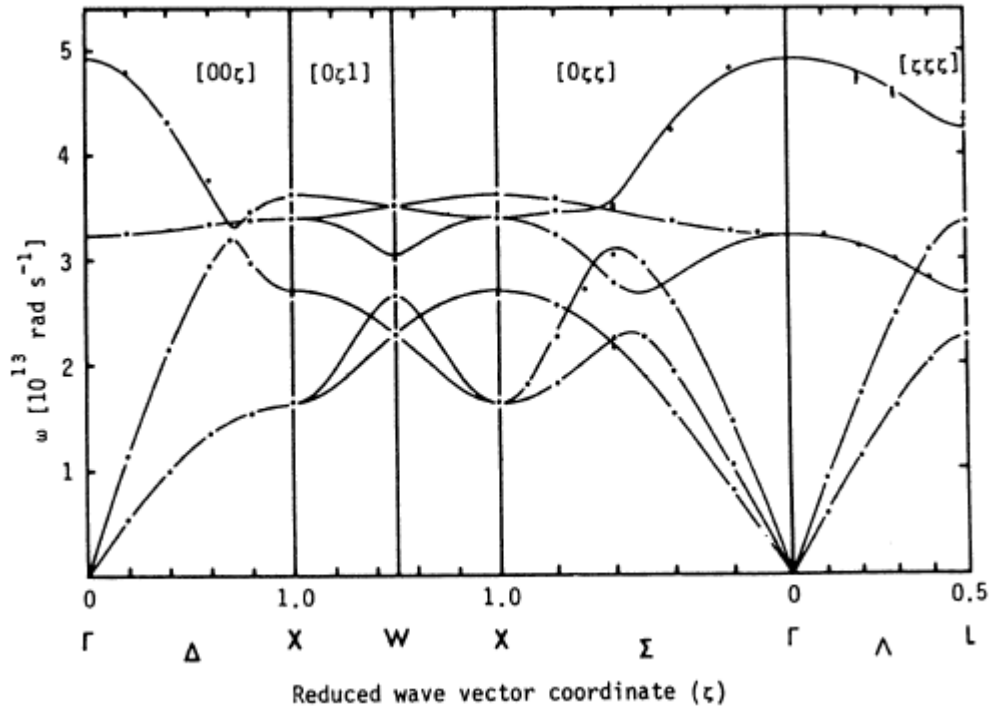
LO-TO-splitting

acoustic phonons

- zwei Atome \rightarrow 6 Zweige aber Entartung !!!



NaCl

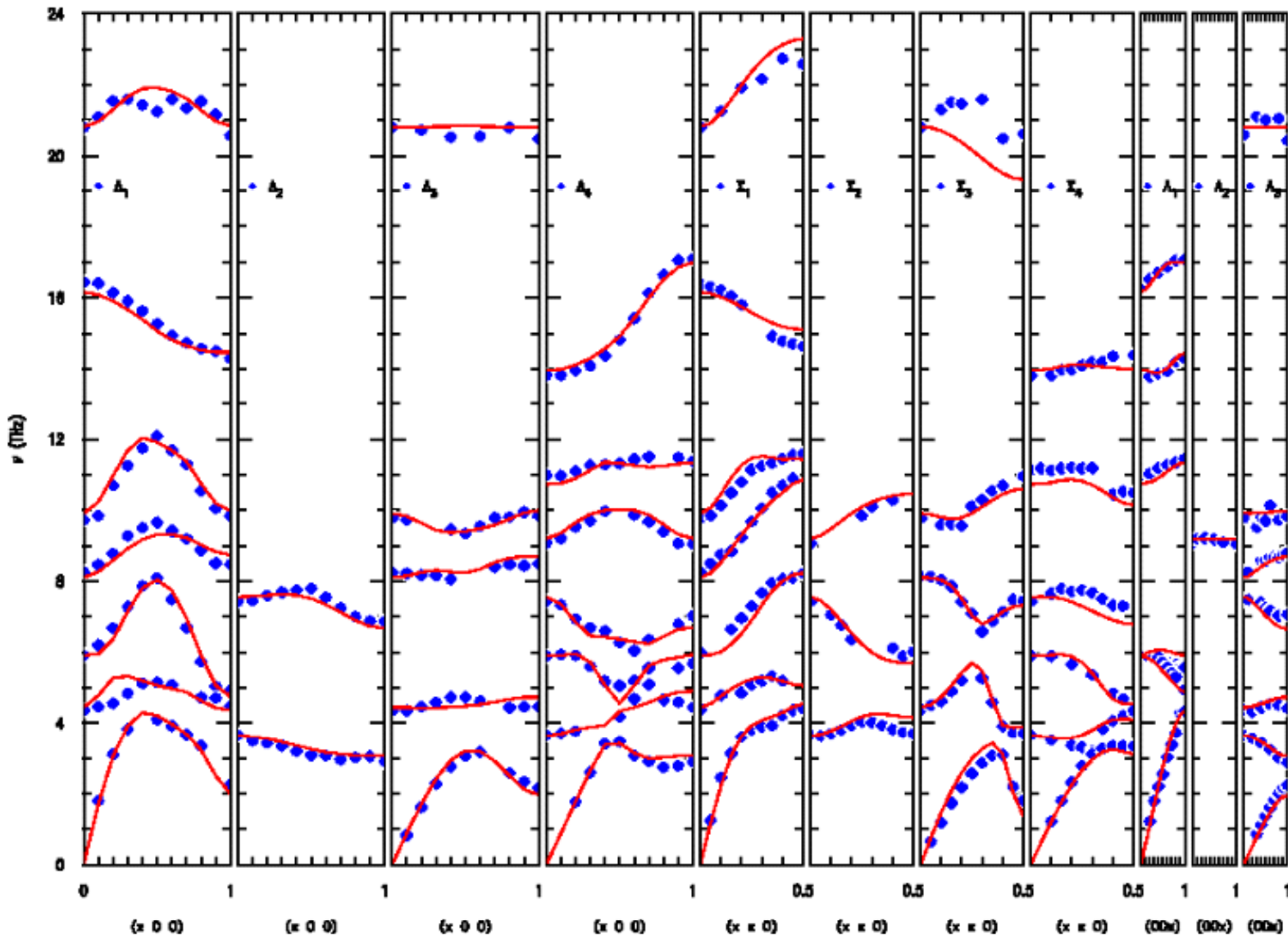


LO-TO-Aufspaltung gross

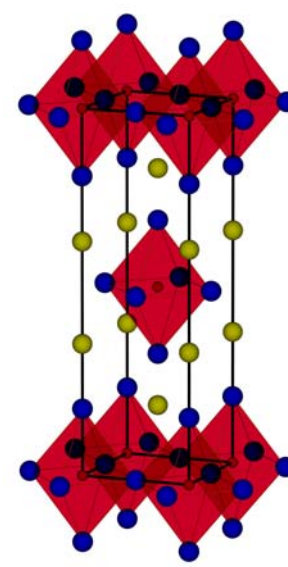
akustische und optische
Phononen mischen

- Wechselwirkung zwischen Zweigen gleicher Symmetrie
keine Kreuzung sondern Lücke !!!

Gitterdynamik in Sr_2RuO_4



I4/mmm
7atoms
 \Rightarrow
21 branches



Braden et al.,
 PRB2007