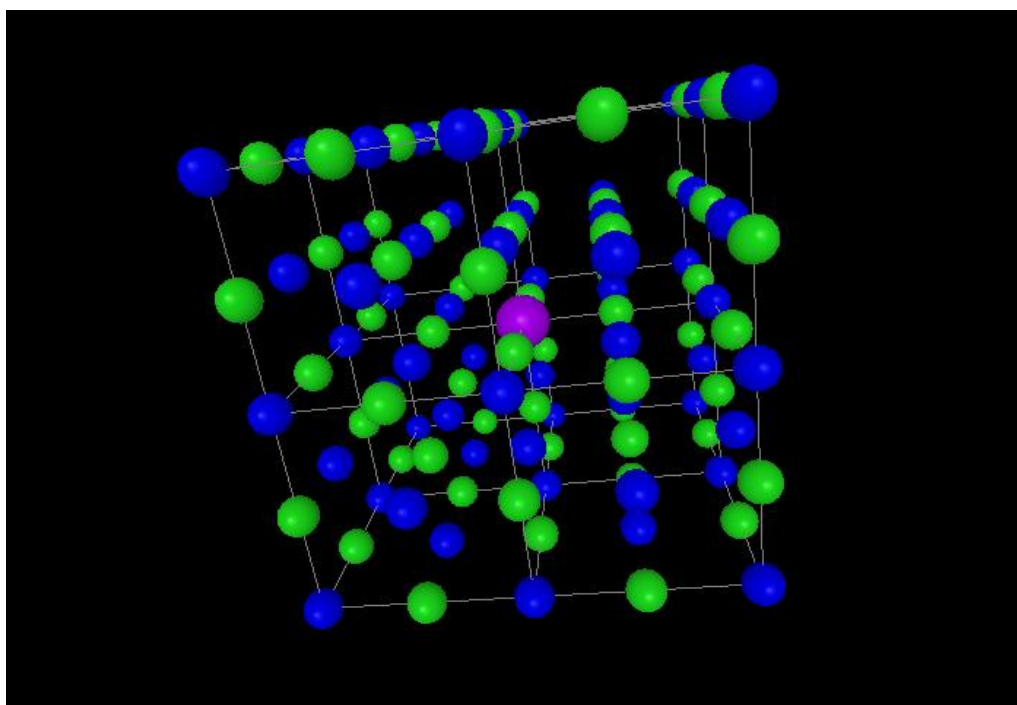


Fononspektrum meghatározása 1D-3D, homogén és adalékolt egykristályokban

Ábrók Levente, ELTE TTK, Fizikus Msc hallgató



Témavezető: Dr. Kis Zsolt, MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont

Belső konzulens: Prof. Geszti Tamás, ELTE TTK, Komplex Rendszerek Fizikája
Tanszék

ABSZTRAKT

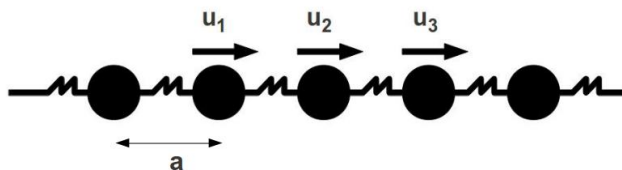
Kristályos anyagok rácsrezgéseinek vizsgálata ma is fontos tudományterület. Ezen anyagok optikai tulajdonságait az elektronszerkezet mellett a fononok, valamint a fononok és elektronok kölcsönhatása is meghatározza.; egyes esetekben épp e kölcsönhatás felhasználása a célunk. Éppen ezért a fonongerjesztések teljeskörűbb ismerete fontos a fizikai jelenségek mélyebb megértéséhez.

Kutatásom során megismerkedtem a fononrezgések elméleti leírásával és modellezésével egyszerűbb, 1-dimenziós periodikus rendszerekre. A rácsban elhelyezett szennyező atomok hatására új, lokális módusok jelennek meg, melyek analitikusan tárgyalhatók, de konkrét eredményeket csak számítógépes szimulációval kaphatunk. A megszerzett ismeretek felhasználásával 3-dimenziós periodikus szerkezetek rezgési spektrumának meghatározásával is foglalkoztam. Jelen munkámban a kőso-szerkezet rezgéseinek alaposabb vizsgálatát végeztem el, beleértve a szupercellás tárgyalásmód eredményeinek megértését.

1. fejezet

A lineáris lánc

A kristályos szilárd testek, bár látszólag statikus objektumok, valójában folyamatos dinamika zajlik bennük, melynek ismeretében értelmezhetővé válik több fizikai jelenség, például a hőtágulás vagy az olvadás. Az atomok egyensúly körüli kollektív rezgései, a fononok, fontos szerepet töltenek be a kristályokban zajló számos mikroszkópikus fizikai folyamatban, mint például transzport jelenségek, energiaátadás különböző részrendszerek között. Megértésükhöz először tekintsük a legegyszerűbb rendszert, mely a lineáris lánc. Rugókkal összekötött tömegpontok, egymástól azonos távolságra elhelyezve, csak elsőszomszéd kölcsönhatásokat feltételezve közöttük [1]. Továbbá használjunk periodikus határfeltételt, $u_{N+1} = u_1$.



1.1. ábra. Homogén lineáris lánc

A rendszer lehetséges longitudinális rezgéseinek meghatározásához írjuk fel a mozgásegyenletet:

$$m\ddot{u}_n = D(u_{n+1} - u_n) + D(u_{n-1} - u_n), \quad (1.1)$$

ahol u_n az n -edik tömegpont elmozdulása egyensúlyi helyétől, D pedig a rugóállandó. Mivel a rezgések eredményeként haladó hullámokat várunk, így $u_n = \bar{u}e^{iqna - i\omega t}$ alak-

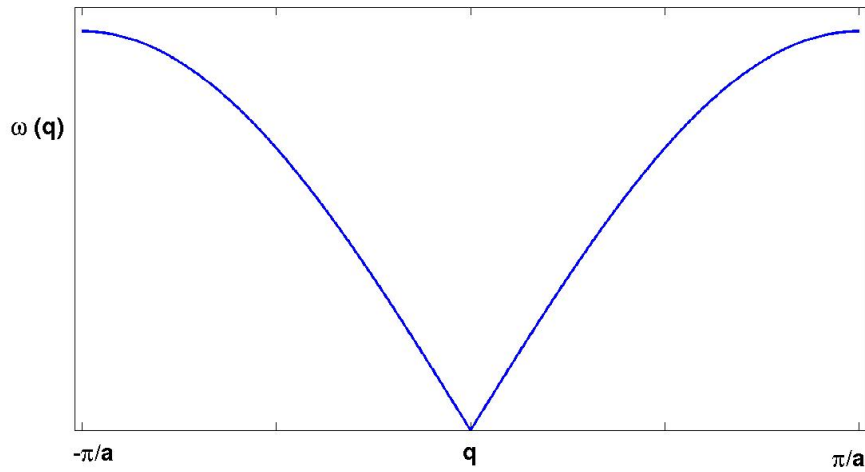
ban kereshetjük a megoldást, mely összefüggésben $n \cdot a$ jelöli a tömegpontok egyensúlyban elfoglalt pozícióját. Ekkor az egyenlet

$$-m\omega^2\bar{u} = -D(2 - e^{-iqa} - e^{iqa})\bar{u} = -2D(1 - \cos qa)\bar{u} \quad (1.2)$$

alakban írható fel. Megoldása némi egyszerűsítés után

$$\omega = 2\sqrt{\frac{D}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|. \quad (1.3)$$

Így kapjuk a diszperziós relációt, mely a lehetséges frekvenciák és a hullámszám között teremt kapcsolatot.



1.2. ábra. Lineáris lánc diszperziós relációja

A kialakuló rezgések a láncon végigfutó hullámként jelennek meg.

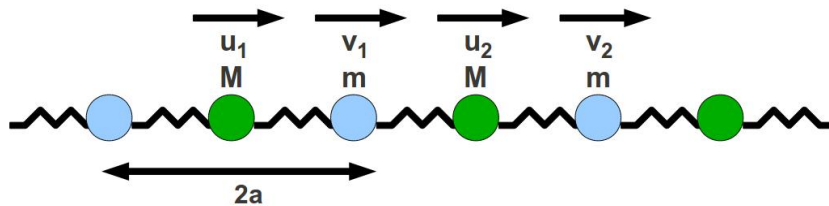
2. fejezet

Kétatomos rendszer jellemzői

A diszperziós relációra az előzőekben igen egyszerű összefüggést, analitikusan számolva egzakt megoldást kaptunk. Sok esetben viszont, bonyolultabb rendszerekre, a frekvenciaspektrum meghatározása már nehezebb feladatnak bizonyul, melyhez szükségünk van számítógépes szimulációkra. Ennek bemutatására használjuk a kétatomos láncot, mely csupán annyiban tér el előző esetünktől, hogy két különböző tömegű atom felváltva helyezkedik el a láncban [1]. Ekkor a mozgásegyenletek

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_1 &= D(v_1 - u_1) + D(v_N - u_1) \\ m\ddot{v}_1 &= D(u_2 - v_1) + D(u_1 - v_1) \\ M\ddot{u}_2 &= D(v_2 - u_2) + D(v_1 - u_2) \\ &\dots \end{aligned} \tag{2.1}$$

A két atom elmozdulásait ismét felírhatjuk $u_n = \bar{u}e^{iqn2a-i\omega t}$ és $v_n = \bar{v}e^{iqn2a-i\omega t}$ alakban, az előző jelöléseket követve. Láthatóan a rács periódusa megduplázódott, az elemi cella két különböző, szomszédos atomból áll.



2.1. ábra. Kétatomos lánc

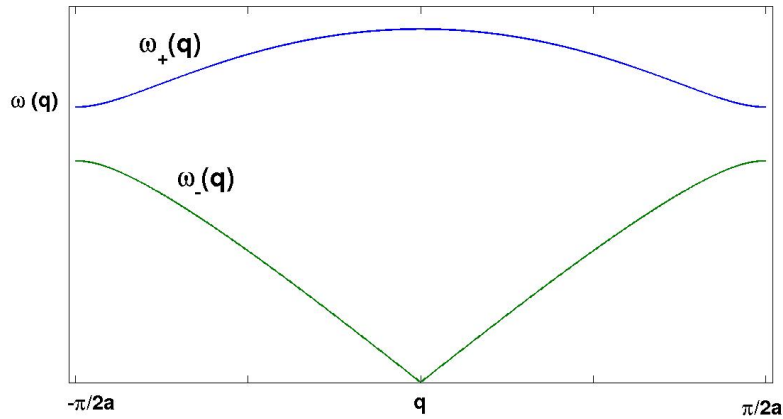
Most oldjuk meg az egyenleteket:

$$\begin{aligned} -\omega^2 M \bar{u} &= -2D \bar{u} + D \bar{v} (1 + e^{-i2qa}) \\ -\omega^2 m \bar{v} &= -2D \bar{v} + D \bar{u} (1 + e^{i2qa}) \end{aligned} \quad (2.2)$$

A nemtriviális megoldást az együttható mátrix determinánsának eltűnésekor kapjuk:

$$\begin{vmatrix} 2D - \omega^2 M & -2De^{-iqa} \cos qa \\ -2De^{iqa} \cos qa & 2D - \omega^2 m \end{vmatrix} = 0 \quad (2.3)$$

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{D}{Mm} \left[(M + m) \pm \sqrt{(M + m)^2 - 4 \sin^2 qa} \right] \quad (2.4)$$



2.2. ábra. Akusztikus és optikai ág kétatomos láncban

Láthatóan két ág keletkezett, melyből az alsót akusztikusnak nevezzük. Ekkor mindkét alrács atomjai azonos irányban rezegnek, de az amplitudójuk különbözik. A felső, az optikai ág, pedig egymással ellentétes irányba mozgó alrácsoknak felel meg. Ha a lánc felváltva pozitív és negatív ionokból áll, akkor a rácsrezgések elektromágneses hullámokat keltenek.

Most térjünk vissza az (2.1)-es egyenletekre. $\underline{\underline{M}}\ddot{\mathbf{u}} = \underline{\underline{D}}\mathbf{u}$ alakban írható, ahol

$$\underline{\underline{M}} = \begin{bmatrix} M & 0 & 0 & \dots \\ 0 & m & 0 & \dots \\ 0 & 0 & M & \dots \\ \vdots & & & \ddots \end{bmatrix}, \quad \underline{\underline{D}} = \begin{bmatrix} 2D & -D & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -D \\ -D & 2D & -D & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -D & 2D & -D & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & & & & & & & \\ -D & & & & & & & \end{bmatrix},$$

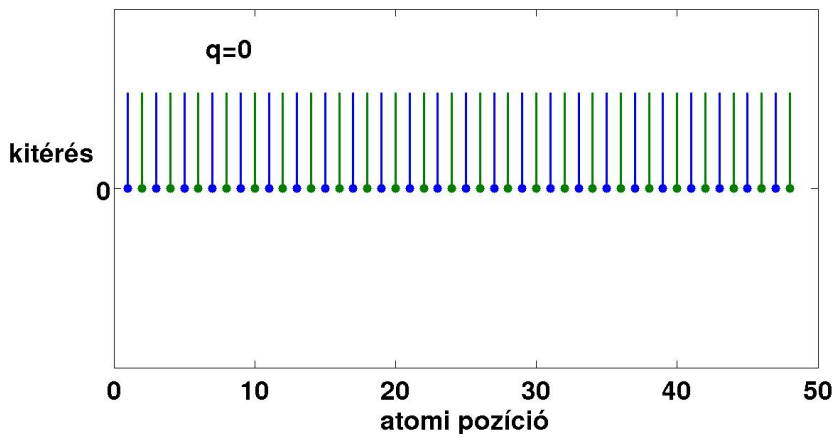
$$\mathbf{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ v_1 \\ u_2 \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (2.5)$$

Vezessük be az $u_i = \frac{1}{\sqrt{M}}\bar{u}_i(q)e^{i\omega t}$ és $v_i = \frac{1}{\sqrt{m}}\bar{v}_i(q)e^{i\omega t}$ jelöléseket. Ekkor

$$-\omega^2 \mathbf{x} = -\underline{\underline{M}}^{-1/2} \underline{\underline{D}} \underline{\underline{M}}^{-1/2} \mathbf{x} = \tilde{\underline{\underline{D}}} \mathbf{x}, \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} \bar{u}_1(q) \\ \bar{v}_1(q) \\ \bar{u}_2(q) \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

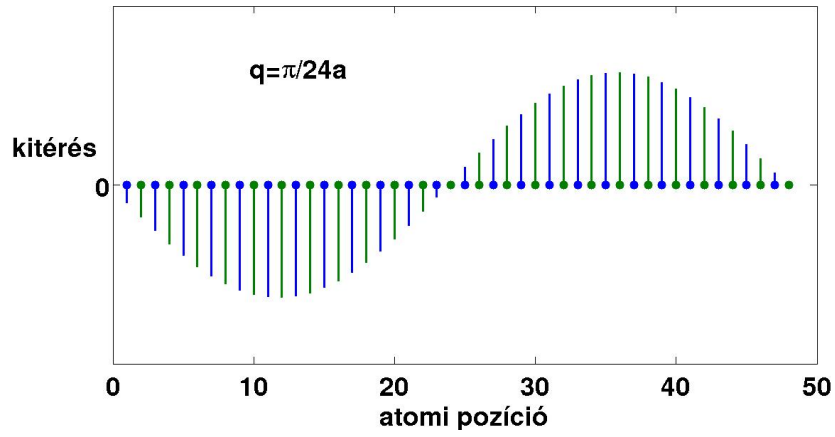
A $\tilde{\underline{\underline{D}}}$ skálázott dinamikai mátrix sajátérték-egyenletét kell megoldanunk, hogy megkapjuk az előforduló frekvenciákat és elmozdulásokat.

A 48 atomos, két alráccsal jellemezhető lánc néhány sajátrezgése, ahol a valójában longitudinális kitéréseket függőlegesen ábrázoltam:



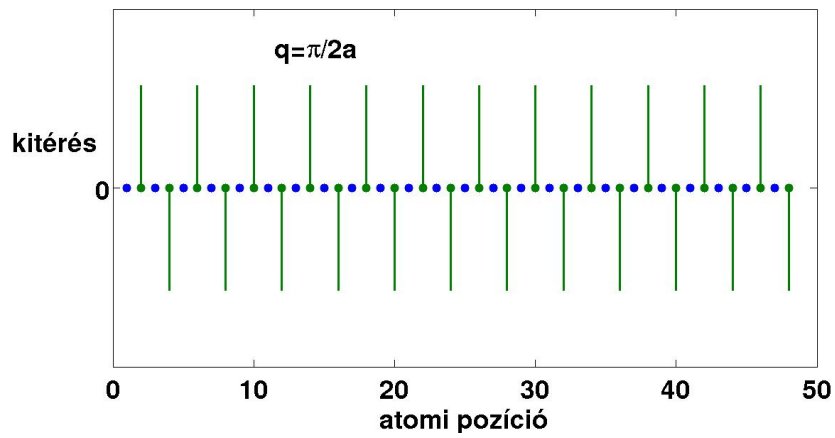
2.3. ábra. A legegyszerűbb akusztikus módus

Itt láthatóan minden atom, tömegtől függetlenül, azonos kitéréssel, egyszerre mozog, mely a 0 frekvenciájú rezgés, a lánc eltolásának megfelelője.

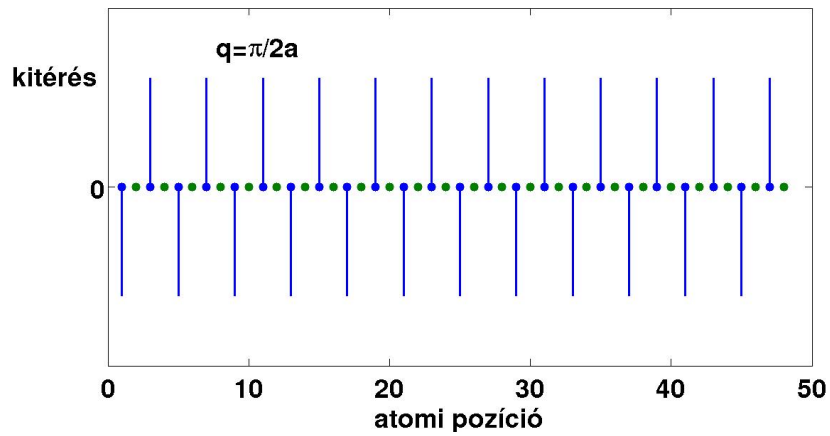


2.4. ábra. Egy "igazi" akusztikus módus

Egy valódi haladó hullámot figyelhetünk meg, amint végigfut a láncon.

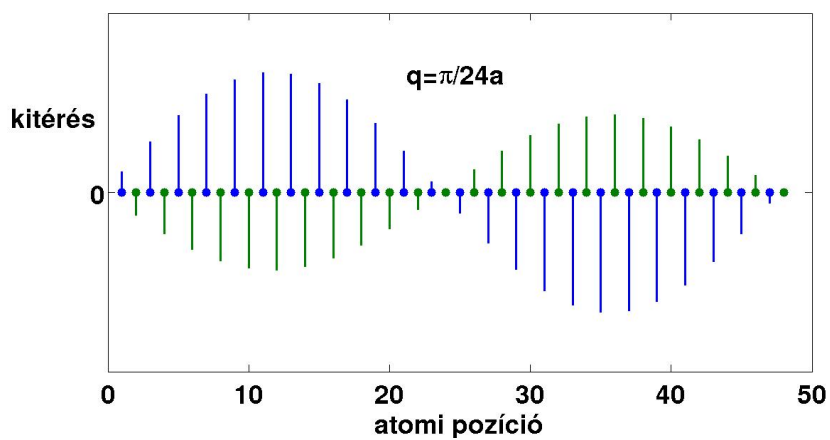


2.5. ábra.

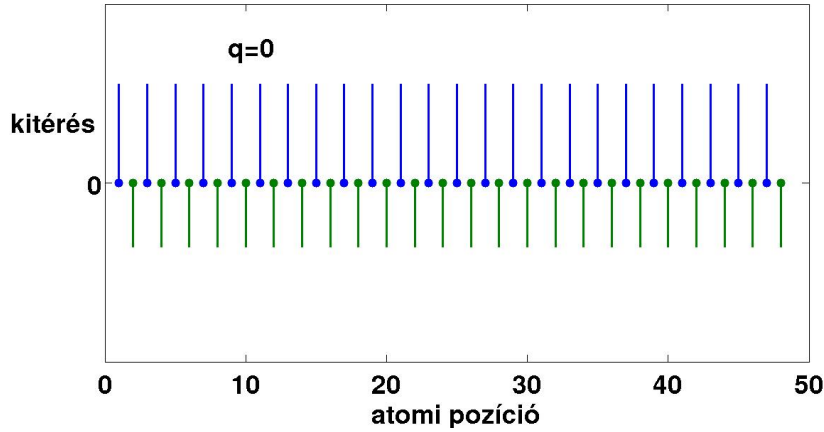


2.6. ábra.

Az előző két módus különlegessége, hogy csupán az egyik alrács végez rezgést, a másik teljes nyugalomban van.



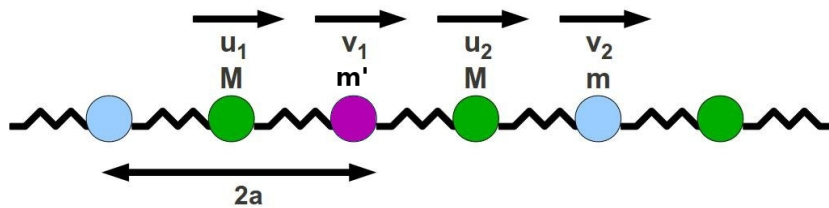
2.7. ábra. Egy optikai módus



2.8. ábra. Egy másik optikai módus

Az utóbbi két esetben megfigyelhető, hogy az alrácok egymással ellentétesen rezegnek, ebből is sejthető, hogy ezek az optikai ághoz tartoznak.

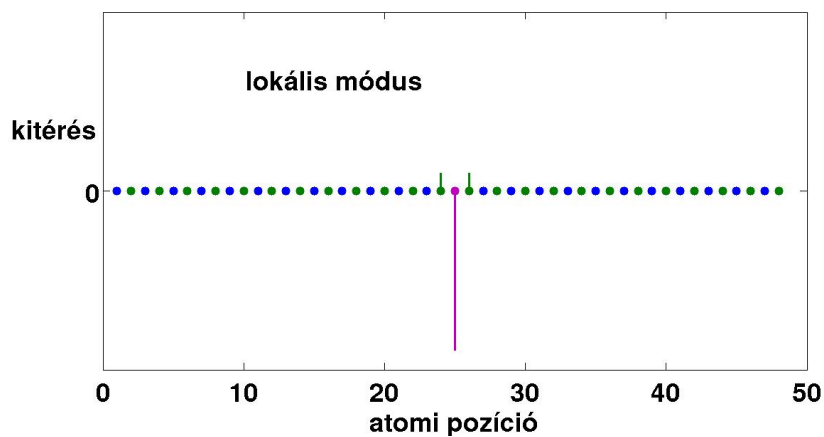
Láttuk, hogy szabályos, periodikus rezgések valósulnak meg, melyek valóban hullámként terjednek végig a rácson. De vajon mi történik, ha a rács szimmetriáját megbontjuk, ha idegen atomot, egy más tömegű szennyezőt helyezünk el?



2.9. ábra. Szennyezés a kétatomos láncban

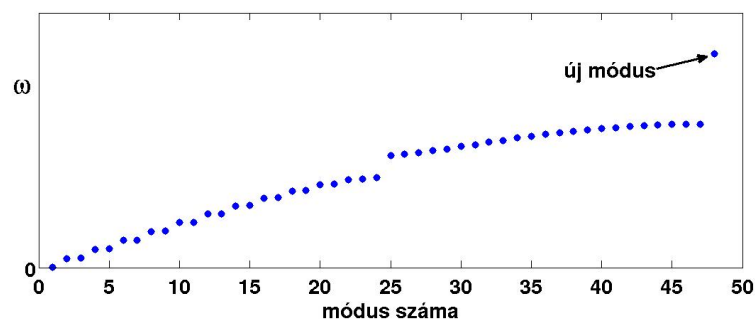
A szennyezés hatása a (2.5) egyenletben a tömegmátrix megváltozásában nyilvánul meg, a kiválasztott atomi pozícióban kicseréljük a mátrixelemet az új tömegre. Amennyiben a szennyező könnyebb a lánc többi atomjánál, a módusok frekvenciája kicsit fölfelé tolódik, míg a legmagasabb frekvenciájú rezgés egy különálló, a többi fölött álló módusként jelenik meg. Ezen módus a szennyező helyén nagy amplitúdójú,

de távolodva gyorsan lecsengő, lokális rezgésként jelentkezik [2]. Kéttatomos láncnál az akusztikus és az optikai ág között is megjelenhet, a tömegviszonyoktól függően. Nagy tömegű szennyező elhelyezése esetén a frekvenciák lefelé tolódnak, de a spektrum közepén összesűrűsödnek, itt rezonancia jelenik meg. Ez olyan rezgés, melyben sok atom részt vesz, a lokális módustól eltérően nem koncentrálódik kizárólag a szennyezőre és annak környezetére, attól távolabb is megfigyelhető. Utóbbival 3-dimenziós rendszereknél nem foglalkoztam.



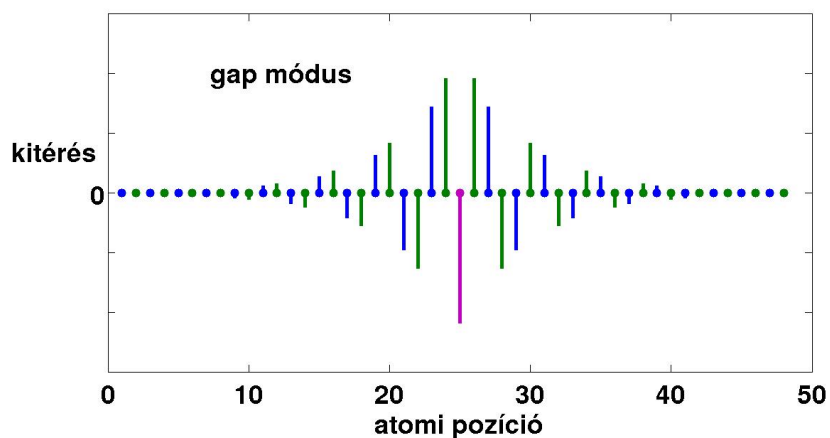
2.10. ábra. Szennyezés hatására megjelenő lokális módus

Az egyik könnyű atom még kisebb tömegűre cserélésével megjelent egy, a szennyező atomra erősen lokalizált módus, melyről alaposabb vizsgálat után kiderül, hogy a lánc korábbi rezgéseinél magasabb frekvenciájú.



2.11. ábra. Új, magas frekvenciájú módus jelenléte

Az 2.11 ábrán a következő Brillouin zónában jelenlevő optikai ág látható. Értelemszerűen ennek behajtogatásával kapjuk a már ismerős diszperziót.



2.12. ábra. Szennyezés hatására megjelenő "gap" módus

3. fejezet

3-dimenziós rendszerek

Az eddigi tárgyalás során nem foglalkoztunk azzal, hogy milyen mikroszkópikus kölcsönhatás eredményezi a stabil láncot. A valódi ionos kristályok esetén, a 3-dimenziós rácsok leírásához ismernünk kell az egyes ionokat körülvevő potenciált, mely egyaránt származik a többi iontól és az elektronoktól. A potenciál meghatározása éppen ezért nem könnyű, de tehetünk közelítéseket. Mivel az elektronok tömege sokkal kisebb az ionokénál, szinte rögtön követik azok mozgását, az ionok így csak az elektronpotenciál átlagát érzik (Born-Oppenheimer közelítés). Emiatt feltételezhetjük, hogy a potenciál csak az ionok koordinátáitól függ. Az ionok között Coulomb-kölcsönhatást feltételezve sorbafejthetjük a potenciált az egyensúlyi koordináták körüli kis kitérések szerint [1]. Jelölje $\mathbf{u}(m, \mu)$ az R_m rácsvektorral jelzett elemi cella μ -edik atomjának egyensúlyi helyétől való elmozdulását.

$$U(\mathbf{R}_{m\mu} + \mathbf{u}(m, \mu)) = U_0 + \sum_{m, \mu, \alpha} \Phi_{\alpha}^{\mu}(m) u_{\alpha}(m, \mu) + \frac{1}{2} \sum_{m, \mu, \alpha, n, \nu, \beta} \Phi_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(m, n) u_{\alpha}(m, \mu) u_{\beta}(n, \nu) + \dots, \quad (3.1)$$

$$\Phi_{\alpha}^{\mu}(m) = \frac{\partial U(\mathbf{R}_{m\mu} + \mathbf{u}(m, \mu))}{\partial u_{\alpha}(m, \mu)}, \quad \Phi_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(m, n) = \frac{\partial^2 U(\mathbf{R}_{m\mu} + \mathbf{u}(m, \mu))}{\partial u_{\alpha}(m, \mu) \partial u_{\beta}(n, \nu)} \quad (3.2)$$

Az elsőrendű tagok eltűnnek, mivel a potenciálnak az egyensúlyi helyen minimuma van. Ne felejtsük azt se, hogy párpotenciálokkal van dolgunk, így megfelelő helyettesítéssel kapjuk a számunkra lényeges alakot. A másodrendű tagból kapott mozgásegyenlet pedig a

$$M_{\mu} \ddot{u}_{\alpha}(m, \mu) = - \sum_{n, \nu, \beta} \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(m - n) (u_{\beta}(m, \mu) - u_{\beta}(n, \nu)) \quad (3.3)$$

formát ölti.

Általánosan a dinamikai mátrix írja le a rendszert, melyhez

$$\begin{aligned}
 u_\alpha(m, \mu) &= \frac{1}{\sqrt{M_\mu}} u_\alpha(\mu, \mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_m - i\omega t}, \\
 \omega^2 u_\alpha(\mu, \mathbf{q}) &= \sum_{\nu, \beta} D_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(\mathbf{q}) u_\beta(\nu, \mathbf{q}), \text{ ahol} \\
 D_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_n \Phi_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(m-n) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)}, \tag{3.4}
 \end{aligned}$$

egyenletekkel jutunk.

Mivel az eltolási szimmetria miatt tetszőlegesen megválaszthatom $\mathbf{R}_m$ -et, így $\mathbf{R}_m = \mathbf{0}$ mellett a végső alak

$$D_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_n \Phi_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(n) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n}. \tag{3.5}$$

A dinamikai mátrix sajátértékei adják a lehetséges fonon-frekvenciákat.

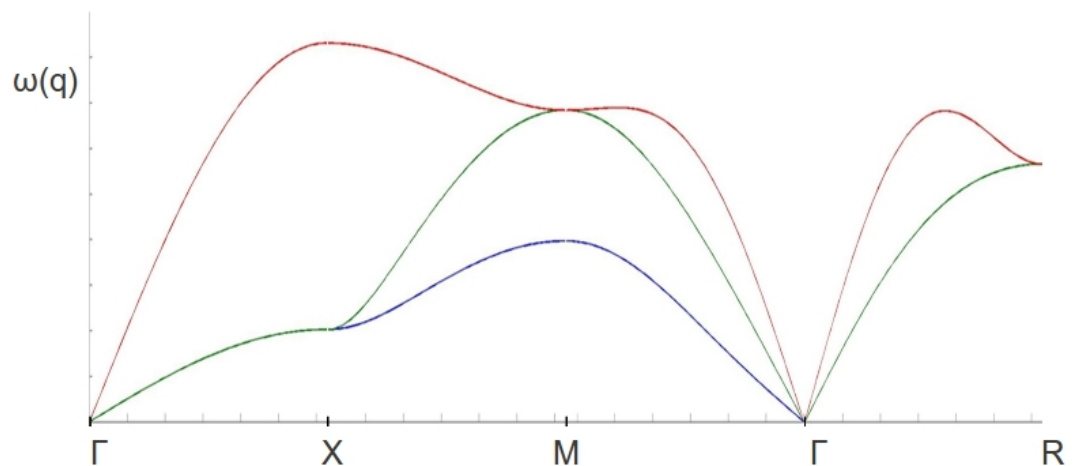
$$\det [D_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu}] = 0 \tag{3.6}$$

2 egységtöltés között, Coulomb kölcsönhatást feltételezve, valamint $e^2/(4\pi\epsilon_0) = 1$ egységekben számolva a (3.3) egyenlet a következő alakot ölti:

$$M\ddot{u}_\alpha(m) = \sum_\beta 3 \frac{(R_{mn})_\alpha (R_{mn})_\beta}{|\mathbf{R}_{mn}|^5} (u_\beta(m) - u_\beta(n)) - \sum_\beta \frac{1}{3} \frac{1}{|\mathbf{R}_{mn}|^3} (u_\alpha(m) - u_\alpha(n)). \tag{3.7}$$

Egy 3-dimenziós kristályban ilyen párkölcsönhatások felösszegzésével kapjuk a dinamikai mátrixot.

Egyszerű köbös, homogén kristály esetén, csupán első- és másodszomszéd kölcsönhatásokat feltételezve is meghatározhatjuk a diszperziós relációt. Ehhez az elmozdulásokat keressük ismét haladó hullám alakjában, $u_\alpha(\mathbf{R}, t) = u_\alpha e^{i(q_x R_x + q_y R_y + q_z R_z) - i\omega t}$, valamint használjuk fel a párkölcsönhatásból kapott egyenletet.



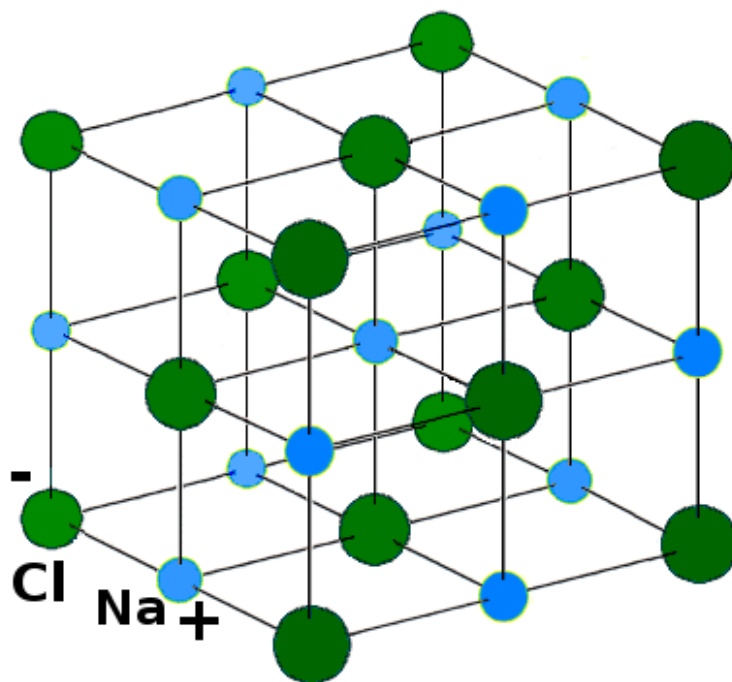
3.1. ábra. Köbös rács diszperziója a Brillouin-zóna néhány nevezetes irányában

Egyértelmű, hogy a rendszer szabadsági fokainak megfelelően 3 akusztikus ágat látunk, melyek egyes tartományokon degenerálttá válnak. A homogén rács távolabbi atomjait is figyelembe véve a tapasztalat azt mutatja, hogy a frekvenciák eltolódnak, illetve a görbéken enyhe hullámszás figyelhető meg, minden újabb szomszéd figyelembevételére érzékeny a spektrum. Mindebből valószínűsíthető, hogy különböző ionok alkotta rácsban, szomszédonként más előjelű kölcsönhatások esetén, távolabbi ionok is fontos szerepet játszanak a spektrum kialakításában.

4. fejezet

A NaCl szerkezet módusai

A kősó szerkezet két, egymáshoz képest eltolt FCC rácsból áll, az egyes alrácson azonos ionok helyezkednek el, míg a két alrácst egymáshoz viszonyítva ellentétes töltéssel rendelkezik.



4.1. ábra. A NaCl kristály szerkezete

A kristályszerkezet szimmetriáiból következően bármely iont kiválasztva találunk két másik iont, melyek $\mathbf{r}_{12}$ és $-\mathbf{r}_{12}$ távolságra vannak. Így a (3.5)-ben felírt dinamikai mátrix egyszerűsödik. Összegzéskor, az exponenciális faktort kifejtve, a képzetes részek kiejtik egymást, így végül:

$$D_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_n \Phi_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(n) \cos(-\mathbf{q}\mathbf{R}_n) \quad (4.1)$$

egyenletre jutunk.

Az ionok közötti Coulomb-kölcsönhatás hosszútávú volta miatt nem hagyhatjuk figyelmen kívül a távolabbi ionokat sem, szükség van arra, hogy felösszegezzük a vonzó és taszító kölcsönhatásokat. Potenciálok esetén így eljutunk a Madelung állandókhoz [3], de ez nem használható a dinamikai mátrix kiszámolásához. Ewald kidolgozott egy módszert [4], mellyel ezt a végtelen összeget két, gyorsan konvergáló összegre bontotta; az egyik a valós tér közeli, míg a másik a reciproktér közeli (a valós tér távoli) régiójában összegez. Ennek alkalmazása nagyságrendekkel lerövidíti a számolásokat.

A levezetést nem részletezve, a Coulomb kölcsönhatások járuléka:

$$\begin{aligned} \frac{1}{e_\kappa e_{\kappa'}} C_{xy}^{\kappa\kappa'} &= -\frac{4\pi}{2r_0^3} \sum_b \frac{(b_x + q_x)(b_y + q_y)}{(\mathbf{b} + \mathbf{q})^2} e^{-\frac{\pi^2}{4}(\mathbf{b} + \mathbf{q})^2 - \pi i(\mathbf{b}\mathbf{r}_{\kappa\kappa'})} \\ &+ \sum_l \left(-f(r_{\kappa\kappa'}^l) \delta_{xy} + g(r_{\kappa\kappa'}^l) \frac{r_{\kappa\kappa'}^l(x) r_{\kappa\kappa'}^l(y)}{|\mathbf{r}_{\kappa\kappa'}^l|^2} \right) e^{\pi i(\mathbf{q}\mathbf{r}_{\kappa\kappa'}^l)}, \\ f(l) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-l^2}}{l^2} + \frac{\Psi(l)}{l^3}, \quad g(l) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-l^2} + \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-l^2}}{l^2} + 3 \frac{\Psi(l)}{l^3}, \\ \Psi(l) &= 1 - \operatorname{erf}(l). \end{aligned} \quad (4.2)$$

A kősó szerkezet primitív celláját egy pozitív (jelölje 1) és egy negatív ion (jelölje 2) alkotja, melyek egy kocka testátlójának két végpontján helyezkednek el. Válasszuk úgy a rendszerünket, hogy a pozitív töltés az origóban legyen és a kocka éle legyen 1 egységnyi. Ekkor a negatív töltés koordinátái $[1 \ 1 \ 1]$. Ezt a kétionos rendszert a kocka lapátlói mentén eltolva felépíthetjük a teljes kristályt. A bázisvektorok ismeretében a cella térfogata és a reciprokvektorok is könnyen meghatározhatók.

$$\mathbf{a}_1 = [0 \ 1 \ 1], \quad \mathbf{a}_2 = r_0[1 \ 0 \ 1], \quad \mathbf{a}_3 = r_0[1 \ 1 \ 0], \quad r_{12} = r_0[1 \ 1 \ 1], \quad V = 2,$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{1}{2}[-1 \ 1 \ 1], \quad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{2}[1 \ -1 \ 1], \quad \mathbf{b}_3 = \frac{1}{2}[1 \ 1 \ -1]. \quad (4.3)$$

Két azonos típusú ion távolsága:

$$\mathbf{a}^l = [l_2 + l_3 \ l_1 + l_3 \ l_1 + l_2] = [l_x \ l_y \ l_z], \quad (4.4)$$

míg két különbözőé

$$\mathbf{r}_{21}^l = [l_2 + l_3 + 1 \ l_1 + l_3 + 1 \ l_1 + l_2 + 1] = [m_x \ m_y \ m_z]. \quad (4.5)$$

Belátható, hogy $\sum_x l_x = \text{páros}$, $\sum_x m_x = \text{páratlan}$ és $\mathbf{b}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 = [h_x \ h_y \ h_z]$ minden komponense vagy páros vagy páratlan. Az $\mathbf{l}$ komponensei jelölik a pozitív ionok pozícióját, $\mathbf{m}$ a negatív ionokét a rácsban, míg $\mathbf{b}$ a reciproktérbeli vektorok komponenseit.

Felhasználva a kőso-szerkezet ezen egyedi jellemzőit, az egyes kölcsönhatásokhoz tartozó mátrixelemek egyszerűsödnek:

$$\begin{aligned} C_{xy}^{11} &= (-G_{xy}^{11} + H_{xy}(l)) / 2 + \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \delta_{xy}, \quad C_{xy}^{12} = G_{xy}^{12} - H_{xy}(m) \\ G_{xy}^{11} &= 4\pi \sum_b \frac{(b_x + q_x)(b_y + q_y)}{(\mathbf{b} + \mathbf{q})^2} e^{-\frac{\pi^2}{4}(\mathbf{b} + \mathbf{q})^2} \\ G_{xy}^{12} &= 4\pi \sum_b \frac{(b_x + q_x)(b_y + q_y)}{(\mathbf{b} + \mathbf{q})^2} e^{-\frac{\pi^2}{4}(\mathbf{b} + \mathbf{q})^2} \cos \pi(b_x + b_y + b_z) \\ H_{xy}(l) &= 2 \sum_l \left[-f(l) \delta_{xy} + g(l) \frac{l_x l_y}{l^2} \right] \cos \pi(\mathbf{q} \mathbf{l}) \\ f(l) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-l^2}}{l^2} + \frac{\Psi(l)}{l^3}, \quad g(l) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-l^2} + \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-l^2}}{l^2} + 3 \frac{\Psi(l)}{l^3} \\ \Psi(l) &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^l e^{-x^2} dx, \quad l = |\mathbf{l}|. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Még egy fontos dolgot figyelembe kell vennünk. Minden iont 6 másik, vele ellentétes töltésű ion vesz körül a kristályban. Köztük a vonzóerőn kívül taszító erő is hat. Ez a taszítás stabilizálja a kristályt, megakadályozza, hogy az ionok túl közel kerüljenek egymáshoz [4]. Így a dinamikai mátrix két tagból áll össze, a Coulomb és a stabilizáló kölcsönhatások járulékából.

$$D_{xy}^{\mu\nu}(\mathbf{q}) = -\frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} (C_{xy}^{\mu\nu} + R_{xy}^{\mu\nu}) \quad (4.7)$$

A taszítás rövid hatótávolságú, így távolabbi szomszédokra elhanyagolható. Az egy cellára jutó energia

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \Phi &= -\alpha \frac{e^2}{r_0} + 6v(r_0), \\ \left[\frac{dv(r)}{dr} \right]_{r=r_0} &= \frac{e^2}{4r_0^2} B, \quad \left[\frac{d^2v(r)}{dr^2} \right]_{r=r_0} = \frac{e^2}{4r_0^3} A, \end{aligned} \quad (4.8)$$

ahol α a Madelung-állandó, r_0 pedig a legközelebbi szomszédok távolsága, vagy másképp a rácsállandó. Továbbá bevezettem két paramétert a taszító kölcsönhatás deriváltjaira. Az egyensúly feltételéből, valamint a kompresszibilitás definíciójából ezen paraméterek meghatározhatók.

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\frac{1}{2}\Phi\right)}{dr_0} &= 0 = \alpha \frac{e^2}{r_0^2} + \frac{3}{2}B \frac{e^2}{r_0^2}, \\ \frac{1}{\kappa} &= \frac{1}{9V} r_0^2 \frac{d^2\left(\frac{1}{2}\Phi\right)}{dr_0^2} = \frac{1}{18r_0} \left[-2\alpha \frac{e^2}{r_0^3} + \frac{3}{2}A \frac{e^2}{r_0^3} \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

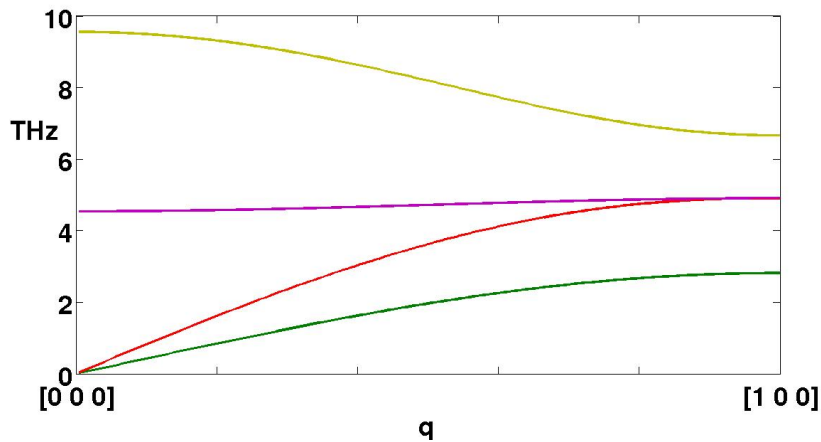
A taszító potenciál így tehát

$$R_{xy}^{12} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{V} \sum_l \left[A \frac{x_{12}^l y_{12}^l}{(r_{12}^l)^2} + B \left(\delta_{xy} - \frac{x_{12}^l y_{12}^l}{(r_{12}^l)^2} \right) \right] e^{i\pi(\mathbf{q}\mathbf{r}_{12})} \quad (4.10)$$

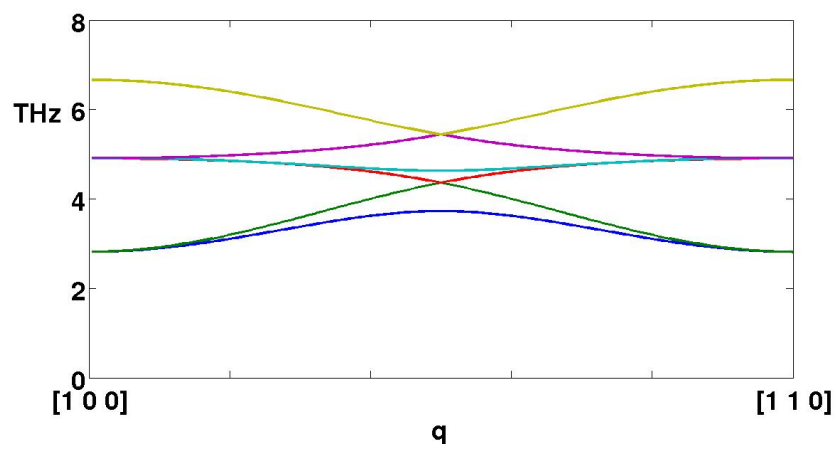
valamint

$$R_{xy}^{11} = 0, \quad x \neq y; \quad R_{xx}^{11} = -\frac{e^2}{V}(A + 2B). \quad (4.11)$$

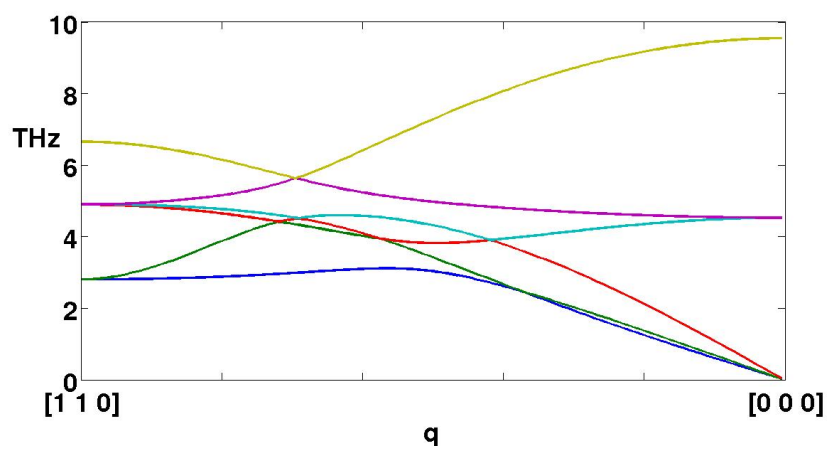
A programomban $A = 10.18$ és $B = -1.165$ értékeket használtam, melyek a (4.9) egyenletekből számolhatók. A reciproktér néhány nevezetes irányában a következő fononspektrumokat kaptam:



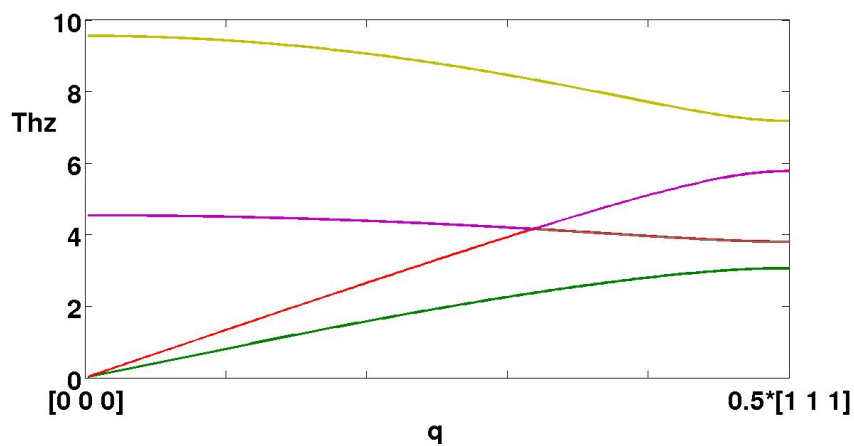
4.2. ábra.



4.3. ábra.



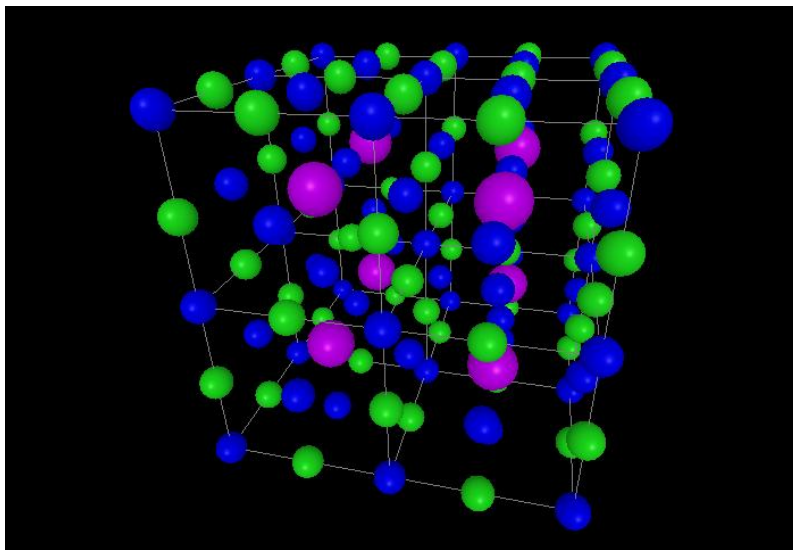
4.4. ábra.



4.5. ábra.

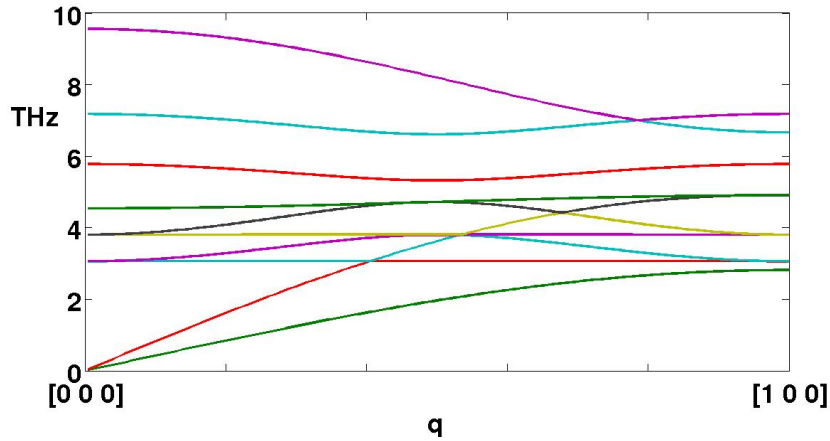
Az ábrákon jól láthatóan elkülönülnek az akusztikus és optikai ágak, melyek a modell egyszerűsége ellenére egészen jó egyezést adnak más kutatók elméleti és kísérleti eredményeivel [5]. De ahogyan az várható is, nem elég pontosak a kapott numerikus értékek.

Amennyiben szeretnénk elhelyezni egy szennyező iont a rácsban, megbomlik a kristály eddigi szimmetriája, a korábban kapott eredmények érvénytelenek lesznek, hiszen nem lesz olyan elemi cella, melynek eltolásával visszkapjuk a teljes kristályt. Korábban az egyik alapfeltevésünk volt, hogy az azonos ionok egymással ekvivalensek egy exponenciális szorzófaktor erejéig, vagyis csupán az egyik elmozdulásának meghatározása elegendő ahhoz, hogy az összes többi mozgását is ismerjük. Ebből az elvből kell engednünk, ha szennyezett rácsot is le szeretnénk tudni írni: egy szupercellát kell megalkotnunk. Ez egy olyan óriáscella, mely azonos ionokból többet is tartalmazhat; az egyetlen feltételünk, hogy a bele helyezett szennyező elég távol legyen a szupercella eltolásával felépíthető rács egy másik szennyező ionjától. Ez nem is olyan könnyű feladat, mert meg kell találnunk az optimumot a szupercella mérete és a szennyezők távolsága között.



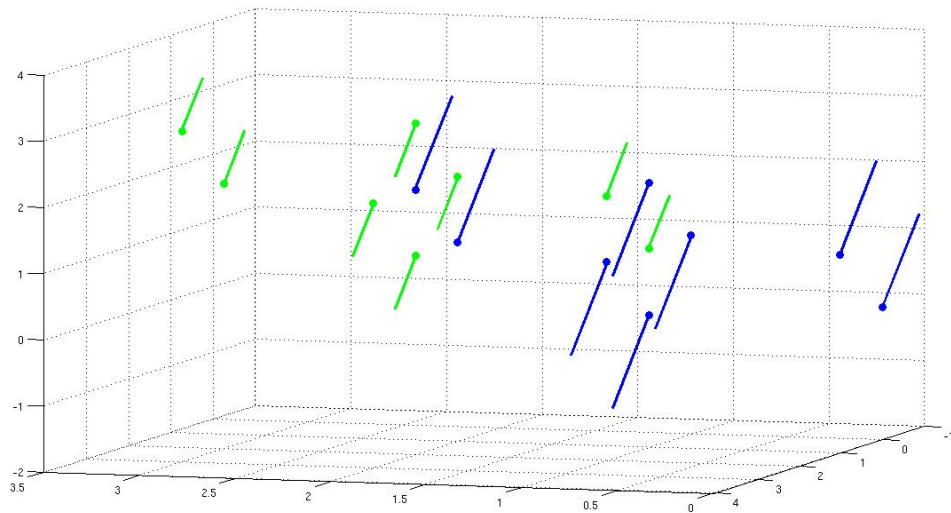
A szupercellában levő ionokat (még ha azonosak is), egymástól függetlennek tekintjük, és így is kezeljük, amikor meghatározzuk a dinamikai mátrix sajátértékeit, sajátvektorait. Vagyis minél nagyobb távolságot tartunk a szennyezők között, annál több ion mozgását kell függetlenként kezelnünk, annál bonyolultabb lesz a probléma megoldása és annak értelmezése.

Amennyiben egy szennyezetlen szupercellára oldjuk meg az egyenleteket, megsértjük a kristály szimmetriáit, a spektrumban a már meglévők mellett újabb ágak jelennek meg. Ennek szemléltetésére mutatok néhány ábrát:



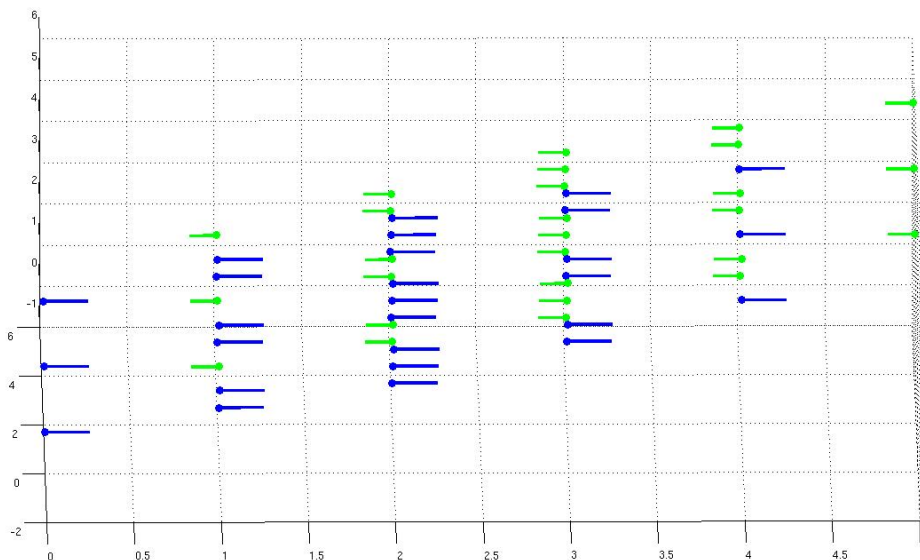
4.6. ábra. 2-2 iont tartalmazó szupercella spektruma

Érdekes összehasonlítani a 4.2 ábrával; a korábban látott görbék mellett újak is megjelentek. Nagyobb szupercella esetén még több ilyen ágot lehet látni, de mindez csupán a rendszer szabadsági fokainak bővítése miatt jön létre.



4.7. ábra. Egy "érdekes" rezgés

Az ábrán a pálcikák az elmozdulásokat, míg a különböző színű golyók a különböző típusú ionokat jelölik. A kitérések fel vannak nagyítva az áttekinthetőség érdekében. Tudjuk, hogy a (4.7)-es ábrán látható rezgés nem a kristály sajátrezgése, hiszen az azonos színnel jelölt ionok ekvivalensek ebben az esetben, vagyis azonos kitérések jellemzik őket. Csupán abból adódik az eltérés, hogy a valójában ekvivalens ionoknak megengedtük, hogy egymástól függetlenül mozogjanak, de ez nem a kristály egy lehetséges kollektív rezgése.



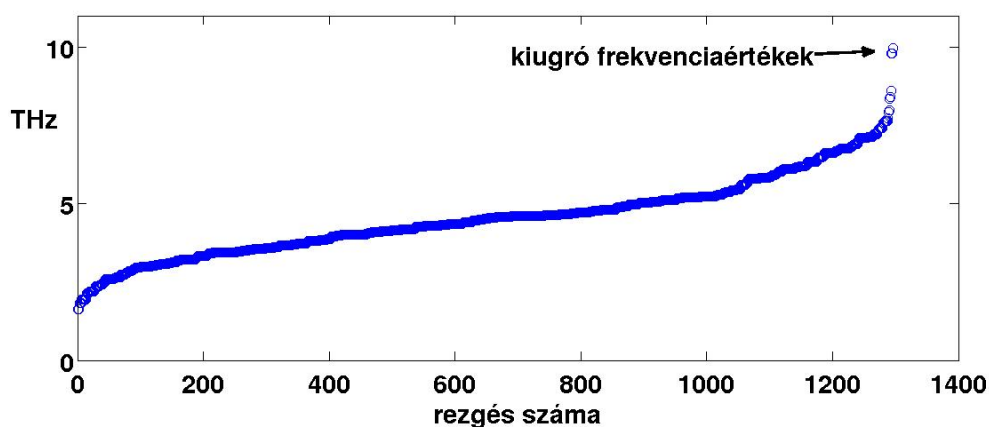
4.8. ábra. Egy valódi optikai módus

Mint láttuk, a szupercella használatával olyan rezgéseket is tapasztalunk, melyek nem egyeztethetők össze se a kristály szimmetriáival, se a feltételezéseinknek megfelelő haladó hullámok gondolatával. De hangsúlyozom, ezek csak azért jelentek meg, mert lazítottunk a modellel szemben támasztott elvárásainkon, több szabadságot adtunk a rendszernek. Éppen ezért egy nagyobb, szennyezőt is tartalmazó szupercellára a valóban új módusok megtalálása nem könnyű, hiszen ki kell szűrniünk az eltolódott és a nem létező módusok közül azokat, melyekre kíváncsiak vagyunk.

Az ilyen módon megváltozott rendszernek azonban maradnak még szimmetriái, melyek az értelmezést elősegítik, de ennek mélyebb megértése és felhasználása már egy újabb lépés a témában. Mégis, a kapott eredmények választ adnak sok kérdésre, és utat nyitnak újabbak számára.

Egy könnyű iont elhelyezve a rácsban lokális módusok megjelenését várjuk, melyek kiterjedése jól behatárolható.

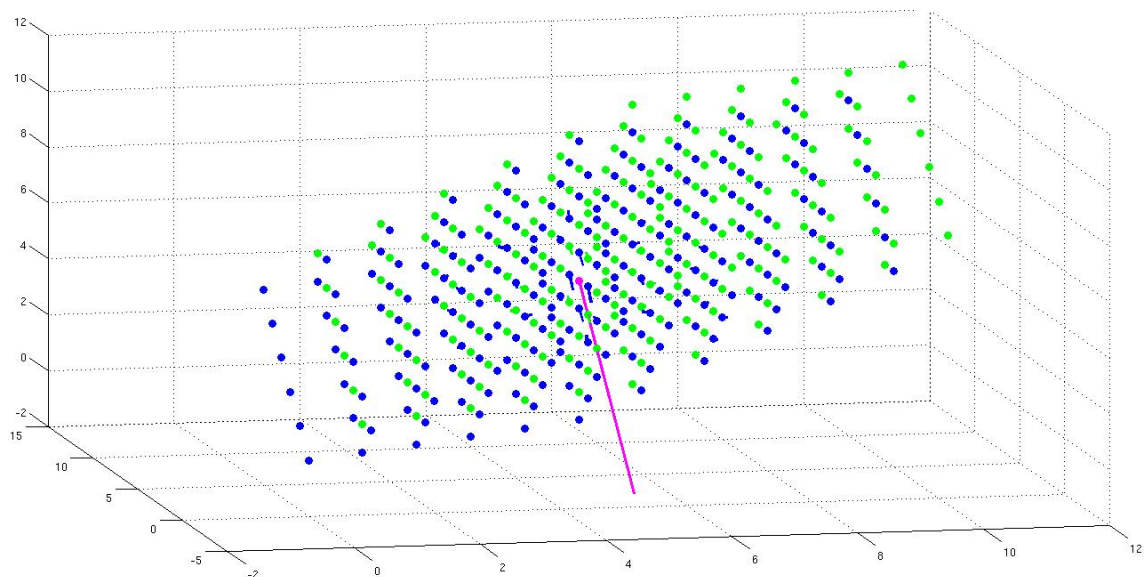
Egy adott hullámszámvektorra kapott spektrumban felfedezhetünk kiemelkedő frekvenciákat.



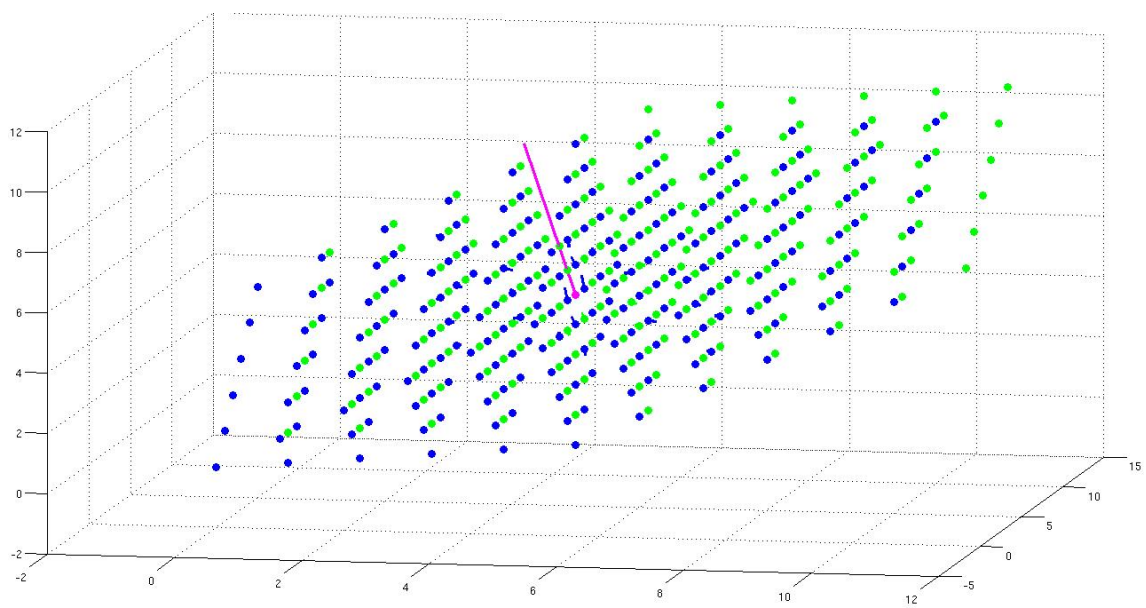
4.9. ábra.

Ehhez hasonlóan tapasztaltunk kétatomos rendszerben, könnyű szennyező elhelyezésénél. Az is kiderül, hogy 3 ilyen módus adódik; kettő akusztikusnak, egy pedig optikainak feleltethető meg.

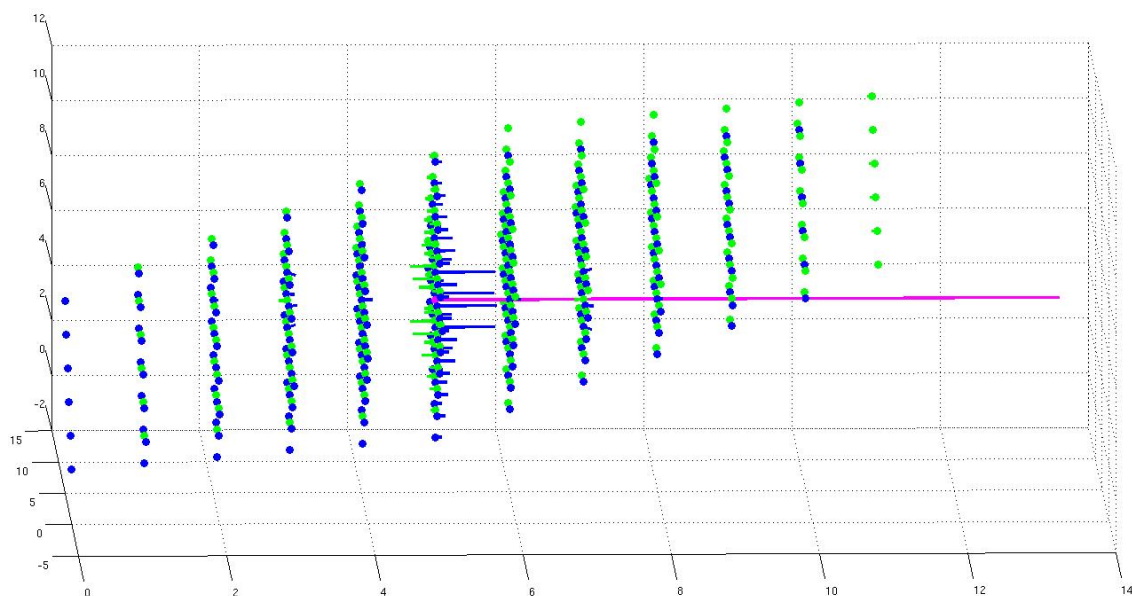
Ezeket közelebbről megvizsgálva különböző kiterjedésű lokális módusok megjelenését tapasztaljuk:



4.10. ábra. Az egyik akusztikus rezgés



4.11. ábra. Másik akusztikus rezgés



4.12. ábra. Az optikai rezgés

Az eredmények mindegyik esetben azt mutatják, hogy egyértelműen behatárolható a lokális módus kiterjedése, egyes esetekben szinte kizárólag egy síkra koncentrálódik. Továbbá bebizonyosodott az is, hogy a használt modell alkalmas az ionkristályokba helyezett szennyezők hatásainak leírására, a megváltozott fononspektrum részletesebb elemzésére. Az 1-dimenziós rendszereknél tapasztalt jelenségek itt is megfigyelhetők, beazonosíthatóak és tovább vizsgálhatóak.

5. fejezet

Összefoglalás

A dolgozatomban fononok elméleti és számítógépes szimulációval történő leírásával foglalkoztam. Ennek során először egyszerűbb rendszerek megoldási módszereit tárgyaltam, majd megvizsgáltam, hogyan reagál a rendszer perturbációra. Ezután komplexebb probléma, FCC egykristály egyenleteinek megoldásával foglalkoztam. Nem tűztem ki célul egy adott anyag fononspektrumának minél pontosabb meghatározását, mivel az általam használnál fejlettebb modellek is rendelkezésre állnak. Az eredmények egyértelműen azt mutatják, hogy a pontatlanság ellenére is jól használható; a modell keretein belül igen jól tárgyalható mind a szupercella, mind a szennyezés hatása, alkalmas ezen problémák mélyebb elemzésére egy viszonylag egyszerű és szemléletes fizikai képben. Az elkészített program kis módosításokkal már most képes nemcsak FCC, hanem más szerkezetű homogén vagy adalékolt egykristályok fononspektrumának meghatározására és az egyes módusok vizualizációjára. Bár jelenleg a kristály szimmetriáinak figyelembevétele még nem megoldott, de így is jól használható eredményeket kaptam. Ezek további vizsgálata lehetőséget ad a szupercellás tárgyalásmód egyszerűsítésére, így foglalkoztat az elméleti háttér mélyebb megismerése, valamint a program további bővítése. Célom, hogy később felhasználható legyen más, összetettebb problémák kezelésére pl. elektron-fonon kölcsönhatás jobb megértésére.

Irodalomjegyzék

- [1] Sólyom Jenő: *A Modern Szilárdtestfizika Alapjai I: A szilárd testek szerkezete és dinamikája* (ELTE Eötvös Kiadó, 2002).
- [2] R.L. Bjork: *Impurity-Induced Localized Modes of Lattice Vibrations in a Diatomic Chain*; Phys. Rev. **105**, 456 (1957).
- [3] M. Born and K. Huang: *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford and the Clarendon Press, 1968).
- [4] E.W. Kellermann: *Theory of the Vibrations of the Sodium Chloride Lattice*; Phil. Trans. of the Royal Society A **238**, 5123 (1940).
- [5] G. Raunio, L. Almqvist, R. Stedman: *Phonon dispersion relations in NaCl*; Phys. Rev. **178**, 1496 (1969).

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőm, Kis Zsolt segítségét, aki ellátott hasznos tanácsokkal, útmutatásokkal; és újabb célok kitűzésével folyamatosan motivált munkám során.