Локальные фононные колебания

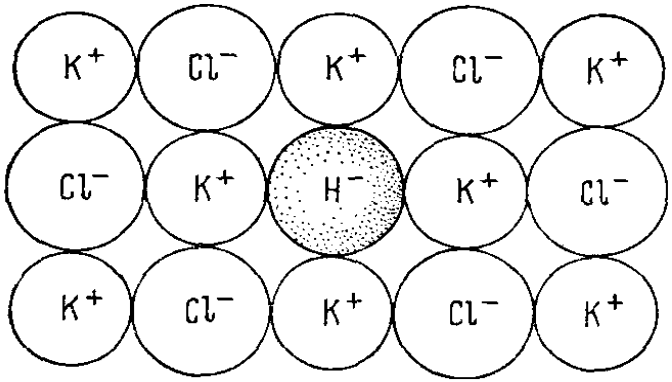
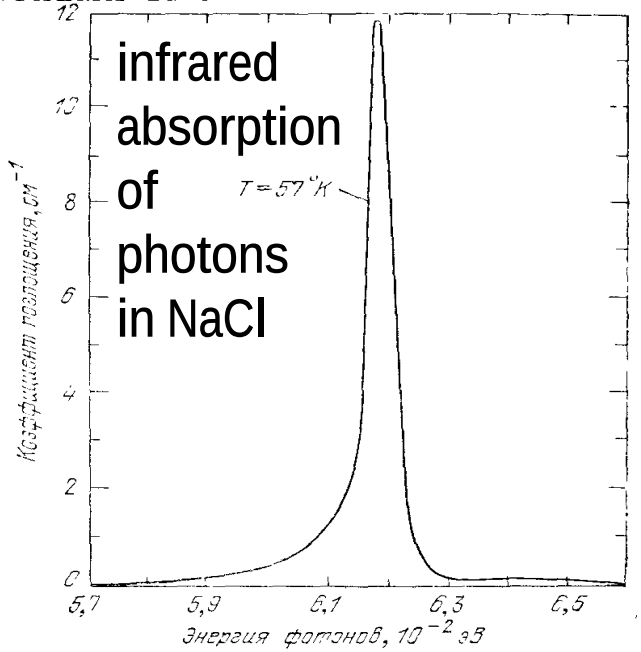


Рис. 5.26. Ион H^-, заместивший ион Cl^- в кристалле KCl; такой примесный центр называется U-центром. Высокочастотные локальные фононные колебания обусловлены ионами H^-.

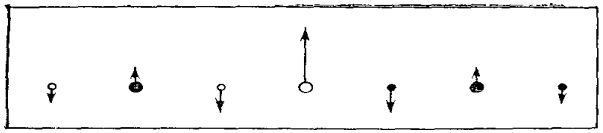


Простейшей задачей, в которой рассматривается локальный фонон, является линейная цепочка атомов, в которой все атомы, кроме одного, имеют массу M, а один атом имеет массу M' < M. Покажем, что одно из нормальных колебаний решетки локализуется в районе легкого атома и соответствующая частота больше ω_{max} ненарушенной (невозмущенной) решетки. Учитываем взаимодействие только ближайших соседей и предполагаем это взаимодействие одинаковым как для атомов M' и M, так и для атомов M и M. Расположим легкий атом в начале координат, s=0. Уравнения движения для решетки имеют вид

$$M' \frac{d^2u_0}{dt^2} = C(u_1 + u_{-1} - 2u_0),$$

$$M \frac{d^2u_1}{dt^2} = C(u_2 + u_0 - 2u_1), \quad \text{и т. д.}$$

Локальные фононные колебания (2)



Уравнения движения для 1D решетки имеют вид:

$$M' \frac{d^2u_0}{dt^2} = C(u_1 + u_{-1} - 2u_0), \quad (1)$$

$$M \frac{d^2u_1}{dt^2} = C(u_2 + u_0 - 2u_1), \text{ и т. д. } (2)$$

Ищем решение в форме экспоненциально затухающей (по мере удаления от s = 0) функции, которая в пределе M'--> M приближается к форме нормального колебания максимальной частоты для ненарушенной решетки:

$$u_s = u_0 (-1)^s e^{-i\omega t} e^{-|s|\alpha}$$

Substituting this solution to Eq. (2) we obtain $\omega^2 = (C/M)(2 + e^{-\alpha} + e^{\alpha})$,

while its substitution to Eq. (1) gives $\omega^2 = (C/M')(2 + 2e^{-\alpha})$.

These equations are compatible if $e^{\alpha} = (2M - M')/M'$, ➡

the frequency of local phonon mode $\omega^2 = \omega_{max}^2 \dfrac{M^2}{2MM' - M'^2}$

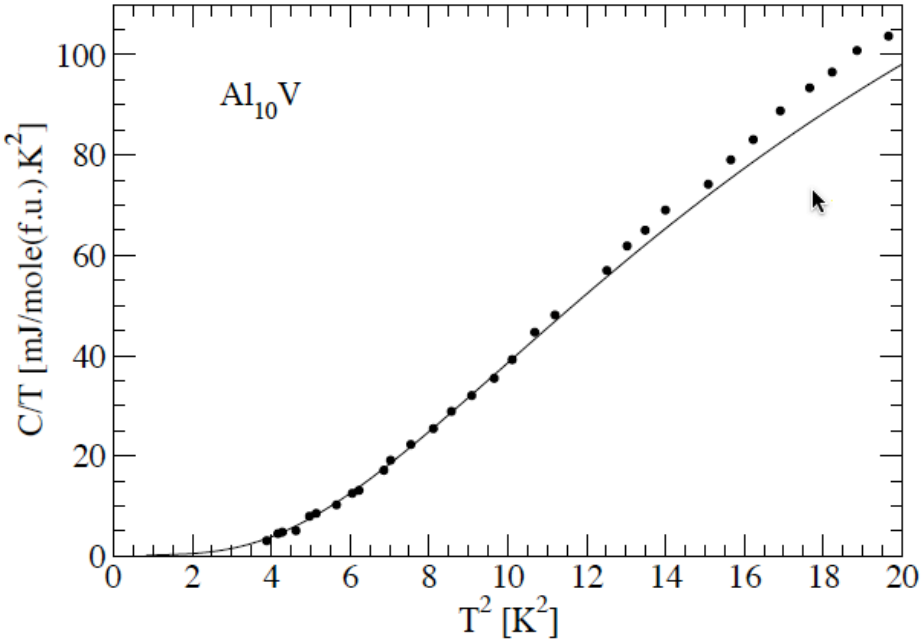
If M'<< M, $\omega^2 = \omega_{max}^2 (M/2M')$

Решение у границы зоны Бриллюэна для невозмущенной решетки имеет вид

$u_s = u(0) \cos s\pi \, e^{-i\omega t} \equiv u(0)(-1)^s e^{-i\omega t}$ **где** $\omega_{max} = (4C/M)^{1/2}$

Local phonon modes; the Einstein solids

The specific heat of $Al_{10}V$ above 2 K is well described by the Einstein model, i.e., it increases exponentially with increasing temperature [A. D. Caplin *et al.*, 1973].



[from L. Bodnárová, Diploma Thesis, Comenius University, Bratislava, 2004]

This phenomenon relates to a well-defined local phonon mode that has an Einstein temperature of 22 K.

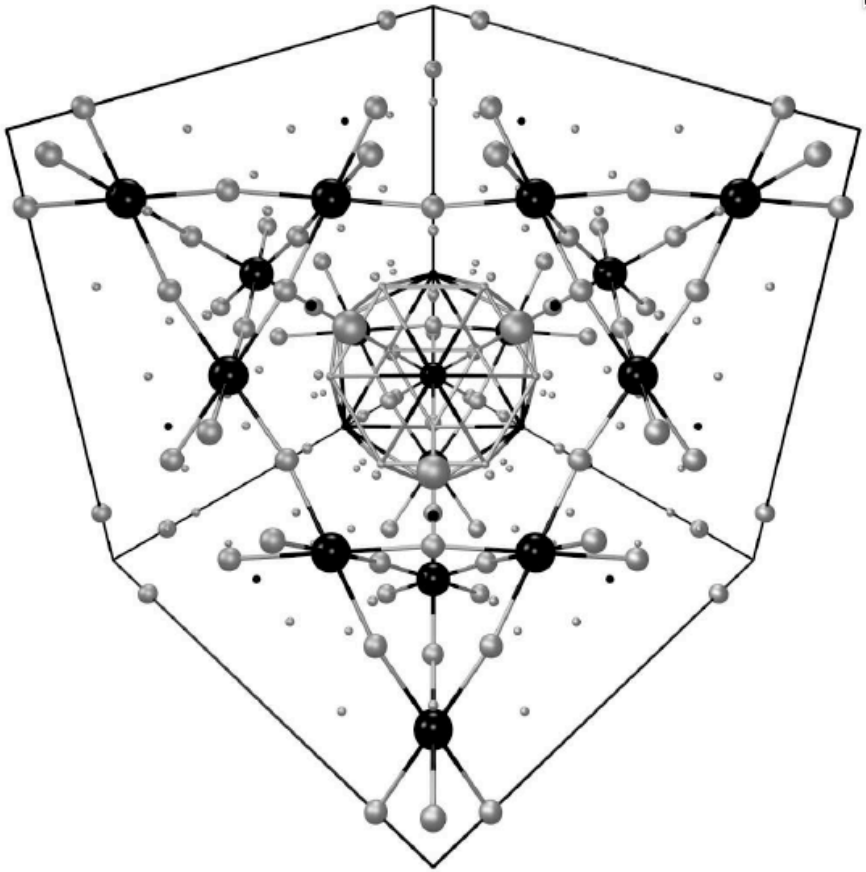
It is thought that vibrations of 'loose' Al atoms, occupying the centers of Friauf polyhedra in the $Al_{10}V$ structure, are responsible for the local modes.

The Friauf polyhedron is composed of 16 Al atoms. It can be viewed as a large 'shell' of about 3.2 Å in radius.

For comparison, the separation between nearest neighbours in the fcc structure of Al is only 2.8 Å.

Consequently, Al atoms inside the Friauf polyhedra move in a shallow potential resulting in vibrational modes with very low energies; such Al atoms are effectively uncoupled from the rest of the $Al_{10}V$ structure.

The space group of $Al_{10}V$ is $Fd\bar{3}m$. The primitive cell contains 44 atoms. The cubic unit cell consists of four primitive cells. The grey and black spheres are the Al and V atoms, respectively. There are eight 'holes' per unit cell.



[from L. Bodnárová, Diploma Thesis Comenius University, Bratislava, 2004]

Another example of an Einstein solid is quinol clathrate with an argon atom trapped inside a cage in its structure. In this case the Einstein temperature is 48 K [Parsonage and Stavely, 1960].