

Introdução à Física do Estado Sólido

Lucy V. C. Assali

Vibrações da Rede

- **Ligações cristalinas ($T=0K$)** $\Rightarrow$ Os átomos do cristal estão sujeitos a um poço de potencial e, desprezando as vibrações de ponto zero, os átomos permanecem fixos em suas posições de equilíbrio.
- **Ligações cristalinas ($T \neq 0K$)** $\Rightarrow$ Os átomos vibram em torno de suas posições de equilíbrio e, em primeira aproximação, podemos dizer que eles vibram em um poço harmônico (MHS), apresentando certas frequências permitidas de oscilação.
- **Poço de potencial dependente do tempo** $\Rightarrow$ O poço de potencial a que um átomo está sujeito é causado pela ligação dele com os átomos que estão ao seu redor, que por sua vez também estão vibrando em torno de suas posições de equilíbrio $\Rightarrow$ o potencial a que um átomo da rede está sujeito é dependente do tempo, em função da vibração dos átomos vizinhos.
- **Descrição simples das vibrações da rede** $\Rightarrow$ Supor que os átomos estão conectados entre si por molas $\Rightarrow$ vibração de um deles implica na vibração dos demais (conjunto de átomos vibrando em torno de suas posições de equilíbrio).

Vibrações da Rede

- **Vibração de um dado átomo** $\Rightarrow$ determinada se conhecermos as constantes de força (C) das molas que ligam os vários átomos da rede.
- **Vibrações da rede** $\Rightarrow$ são ondas elásticas e nosso objetivo é determinar as frequências de vibração das ondas da rede em termos dos vetores de onda que as caracterizam. Para isso vamos utilizar a aproximação de pequenas oscilações e, de modo geral, a força sobre certo átomo da rede, de massa M e colocado em $\ell=0$, de acordo com a lei de Hooke, será:

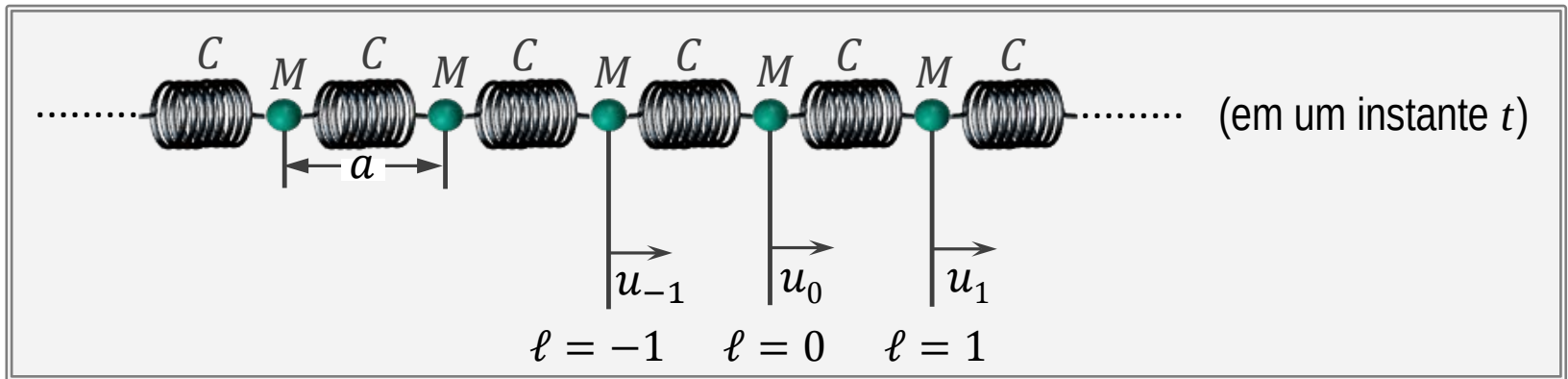
$$\vec{F}_0 = M \frac{d^2}{dt^2} [\vec{\zeta}_0 - \vec{\ell}_0] = \sum_{\ell \neq 0}^{\infty} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 A_{\vec{\ell}ij} (\vec{\zeta}_{\vec{\ell}_i} - \vec{\ell}_i) \hat{e}_j$$

onde $A_{\vec{\ell}ij}$ é o coeficiente que dá a relação entre a força criada na direção $\hat{j}$ quando o átomo situado no ponto $\vec{\ell}$ da rede sofre um deslocamento na direção $\hat{i}$; $\vec{\ell}$ é a posição de um átomo da rede e é definido por $\vec{\ell} = (\vec{\ell}_B, \vec{r}_j)$, com $\vec{\ell}_B$ = vetor de translação da rede de Bravais e $\vec{r}_j$ = vetor da base.

Vibrações da Rede

Uma maneira possível e a mais indicada para se resolver essa equação é através da transformada de Fourier de seus dois membros. Entretanto, vamos resolvê-la, do modo como está definida, para o caso mais simples possível: unidimensional e interação somente entre primeiros vizinhos

1º caso: Cadeia linear de parâmetro de rede a e um átomo na base



Para esse sistema, a equação de Hooke fica:

$$M \frac{d^2}{dt^2} [\zeta_0 - \ell_0] = C \underbrace{\left\{ (\zeta_{-1} - \ell_{-1}) - (\zeta_0 - \ell_0) \right\}}_{\text{deslocamento do átomo em } \ell=-1 \text{ com relação ao átomo em } \ell=0} + C \underbrace{\left\{ (\zeta_1 - \ell_1) - (\zeta_0 - \ell_0) \right\}}_{\text{deslocamento do átomo em } \ell=1 \text{ com relação ao átomo em } \ell=0}$$

deslocamento do átomo em $\ell=0$ em relação à sua posição de equilíbrio

Cadeia Monoatômica

Definindo $u_\ell \equiv \zeta_\ell - \ell$, a equação que devemos resolver para o deslocamento u_0 do átomo em $\ell = 0$ é

$$M \frac{d^2 u_0}{dt^2} = C \left\{ u_{-1} + u_1 - 2u_0 \right\} \longrightarrow \text{equações semelhantes para } u_1 \text{ em função de } u_0 \text{ e } u_2, u_{-1} \text{ em função de } u_0 \text{ e } u_{-2}, \dots$$

A solução não é simples, mas podemos usar o fato de que as vibrações da rede têm que ter propriedades de simetria translacional e têm caráter ondulatório, apresentando modos normais de vibração, e, para o caso da cadeia monoatômica unidimensional, escrever:

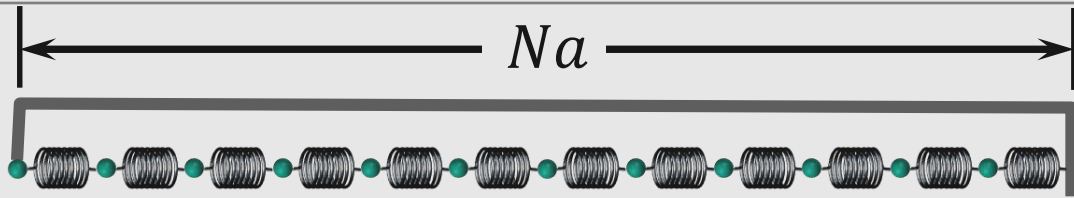
$$u(x, t) = \underbrace{e^{i(kx - \omega t)}}_{\substack{\omega \text{ é a frequência da} \\ \text{onda e } k \text{ seu número} \\ \text{de onda } (2\pi/\lambda)}}$$

OBS.: Se levássemos em conta todos os átomos da cadeia:

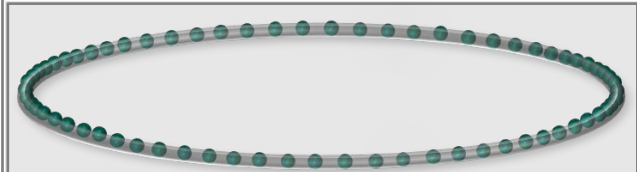
$$M \frac{d^2 u_0}{dt^2} = -C \sum_{\ell \neq 0} (u_0 - u_\ell) \quad (\ell \text{ equações acopladas})$$

Cadeia Monoatômica

Vamos, agora, imaginar que a cadeia tem um comprimento finito $L = Na$, onde N é o número de átomos. Devemos, portanto, aplicar condições periódicas de contorno ou condições de Born-von Karman, representadas esquematicamente, de dois modos diferentes, nas figuras abaixo.



O objeto conectando o átomo do extremo esquerdo com a mola do extremo direito da cadeia é uma haste rígida, sem massa, de comprimento $L = Na$



O átomo em $\ell = 0$ é conectado ao átomo em $\ell = Na$ por uma mola de constante C

$$u(x, t) = u(x + Na, t) \implies e^{i(kx - \omega t)} = e^{i[k(x + Na) - \omega t]} = e^{i(kx - \omega t)} \underbrace{e^{ikNa}}_{=1}$$
$$\therefore kNa = 2\pi n \quad (n = \text{inteiro}) \implies k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}$$

Os valores possíveis de k são discretos e existirão N deles, pois se k muda de um valor $2\pi/a$ o valor do deslocamento do átomo é o mesmo. O maior valor possível de k é $2\pi/a$ ($n = N$), que é a dimensão da 1ª zona de Brillouin.

Cadeia Monoatômica

Voltando à equação do deslocamento do átomo em $\ell = 0$ (1^{os} vizinhos):

$$M \frac{d^2 u_0}{dt^2} = C \left\{ u_{-1} + u_1 - 2u_0 \right\}, \quad \text{onde}$$

$$u_0 = e^{i(kx - \omega t)}, \quad u_1 = e^{i(kx - \omega t)} e^{ika}, \quad u_{-1} = e^{i(kx - \omega t)} e^{-ika}$$

Assim,

$$M \frac{d^2 u_0}{dt^2} = -\omega^2 M u_0 = C \left\{ u_0 e^{ika} + u_0 e^{-ika} - 2u_0 \right\}$$

$$\Rightarrow -\omega^2 M = C \left\{ \underbrace{e^{ika} + e^{-ika}}_{2 \cos(ka)} - 2 \right\} \Rightarrow \boxed{\omega^2 = \frac{2C}{M} \left\{ 1 - \cos(ka) \right\}}$$

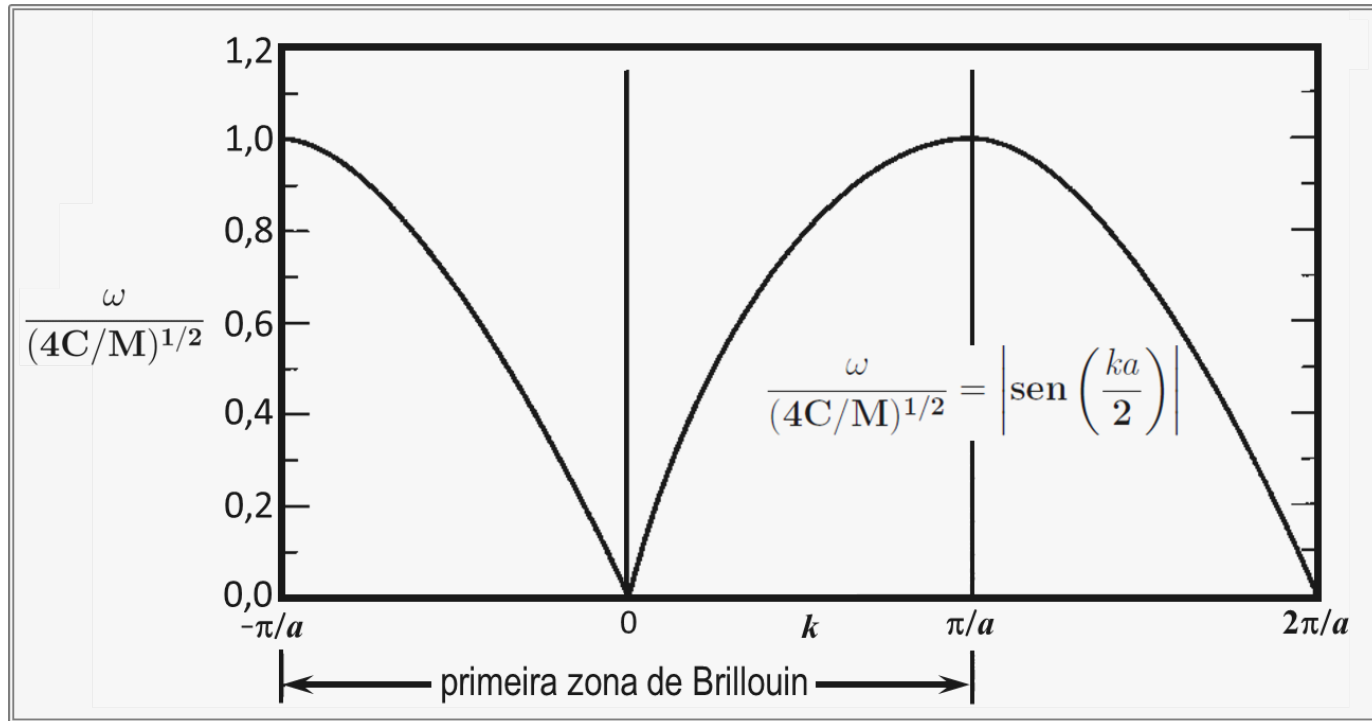
relação de dispersão $\omega(k)$

Como $\sin^2 \left[\frac{ka}{2} \right] = \frac{1 - \cos(ka)}{2}$, então $-\cos(ka) = 2 \sin^2 \left[\frac{ka}{2} \right] - 1$, então a relação de dispersão fica:

$$\boxed{\omega = 2 \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin \left[\frac{ka}{2} \right] \right|}$$

Cadeia Monoatômica

Como ω é uma função par de k , é suficiente tomar-se somente a raiz positiva. Um movimento arbitrário da cadeia é determinado especificando-se as N posições e velocidades iniciais dos átomos. A figura mostra o gráfico da relação de dispersão.



Cadeia Monoatômica

Análise da expressão da relação de dispersão

$$\Rightarrow \lambda \gg a \quad (ka \ll 1)$$

independente da frequência,
como nas ondas sonoras
 $\Rightarrow$ ramo acústico

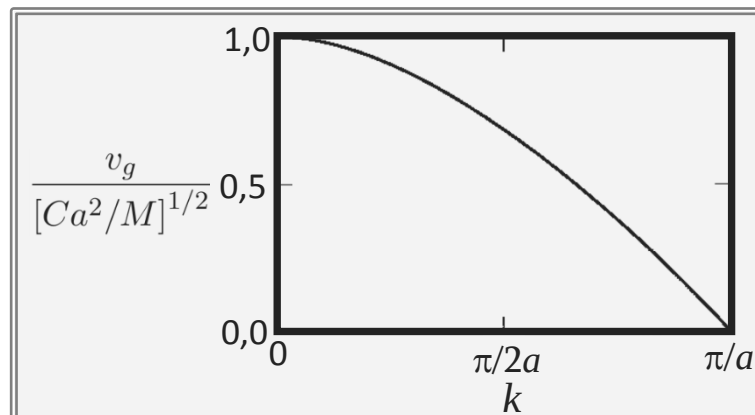
$$\omega = \sqrt{\frac{C}{M}} ka \quad \text{e} \quad v_f = v_g = \sqrt{\frac{C}{M}} a \Rightarrow \text{meio não dispersivo}$$

$$u_1 = e^{i(kx - \omega t)} e^{ika} = u_0 e^{ika} = u_0 \Rightarrow \text{átomos vibram em fase}$$

$$\Rightarrow k = \pm \pi/a \quad (\text{limites da 1ª ZB})$$

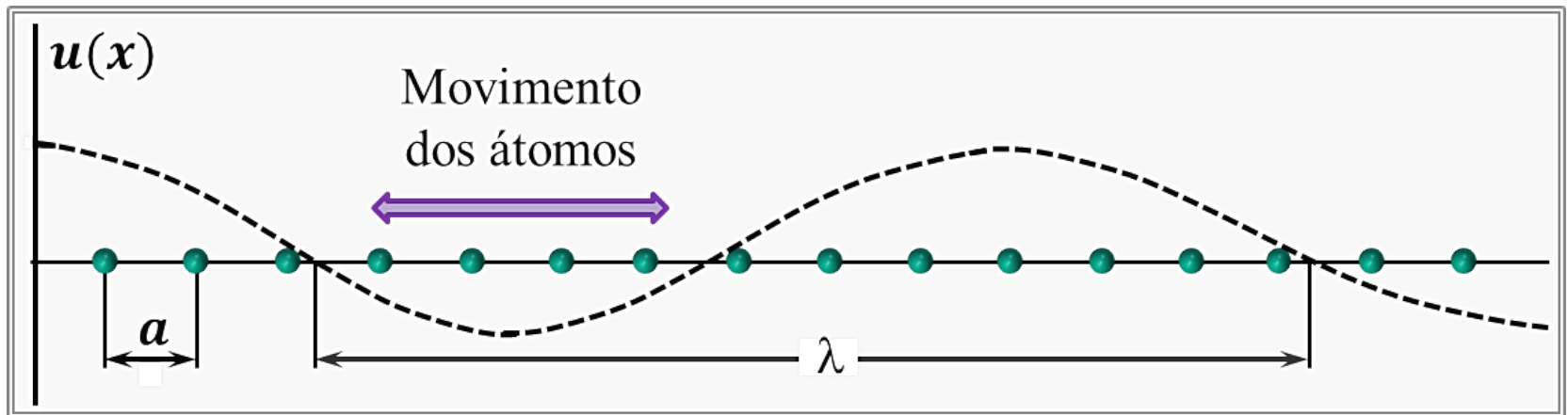
$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \quad \text{e} \quad v_g = 0 \Rightarrow \text{ondas estacionárias}$$

$$u_1 = e^{i(kx - \omega t)} e^{ika} = u_0 e^{\pm i\pi} = -u_0 \Rightarrow \text{átomos vibram em oposição de fase}$$



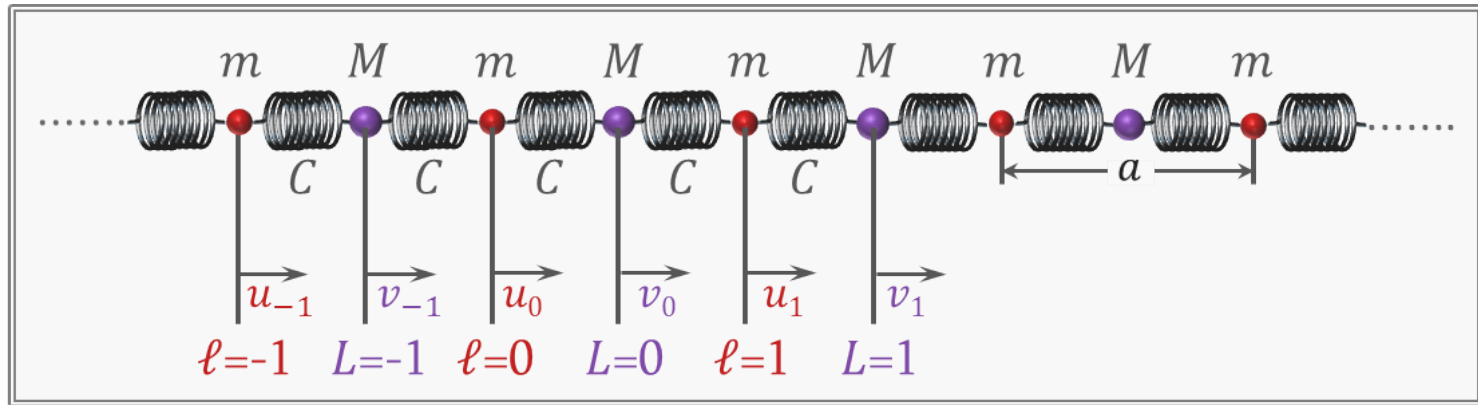
Cadeia Monoatômica

A primeira zona de Brillouin descreve as propriedades de vibração sem necessidade de irmos mais além. Ao somarmos ou subtrairmos $2\pi/a$, ou múltiplos desse valor, o gráfico da relação entre ω e k sofre somente uma translação, sem modificação do conceito físico. Os deslocamentos dos átomos descrevem ondas se propagando ao longo da cadeia de átomos, com velocidade de fase $v_f = \omega/k$ e velocidade de grupo $v_g = d\omega/dk$ (velocidade de transmissão de energia no meio).



Cadeia Diatômica:

Massas diferentes e mesma constante de mola



Para este sistema, teremos uma equação de movimento para cada massa:

$$m \frac{d^2 u_0}{dt^2} = C \left\{ v_0 + v_{-1} - 2u_0 \right\}$$

$$M \frac{d^2 v_0}{dt^2} = C \left\{ u_0 + u_1 - 2v_0 \right\}$$

$$u_\ell(x, t) = e^{i(kx - \omega t)} e^{ik\ell a}$$

↓

$m (\bullet)$

$$v_L(x, t) = e^{i(kx - \omega t)} e^{ikL a}$$

↓

$M (\bullet)$

Cadeia Diatômica (m, M, C)

$$\Rightarrow \begin{cases} m(-\omega^2)u_0 = C \{v_0 + v_0 e^{-ika} - 2u_0\} \\ M(-\omega^2)v_0 = C \{u_0 + u_0 e^{ika} - 2v_0\} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} -m\omega^2 u_0 - C \{v_0 [1 + e^{-ika}] - 2u_0\} = 0 \\ -M\omega^2 v_0 - C \{u_0 [1 + e^{ika}] - 2v_0\} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{bmatrix} (2C - m\omega^2) & -C(1 + e^{-ika}) \\ C(1 + e^{ika}) & -(2C - M\omega^2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

solução não trivial

$$\det \begin{vmatrix} (2C - m\omega^2) & -C(1 + e^{-ika}) \\ C(1 + e^{ika}) & -(2C - M\omega^2) \end{vmatrix} = 0$$

Cadeia Diatômica (m, M, C)

Resolvendo o determinante:

$$-(2C - m\omega^2)(2C - M\omega^2) + C^2(1 + e^{-ika})(1 + e^{ika}) = 0$$

$$\underbrace{(2C - m\omega^2)(2C - M\omega^2)}_{4C^2 - 2C(m+M)\omega^2 + mM\omega^4} = C^2 \left[2 + \underbrace{e^{ika} + e^{-ika}}_{2\cos(ka)} \right] = C^2 [4 - 4\sin^2(ka/2)] = 4C^2 \cos^2(ka/2)$$

$$\Rightarrow 4C^2 - 2C(m + M)\omega^2 + mM\omega^4 - 4C^2 \cos^2(ka/2) = 0$$

$$\Rightarrow mM\omega^4 - 2C(m + M)\omega^2 + 4C^2 [1 - \cos^2(ka/2)] = 0$$

Usando a definição da massa reduzida do sistema $\Rightarrow \mu = \frac{mM}{m+M}$, a equação a ser resolvida é:

$$\omega^4 - \frac{2C}{\mu} \omega^2 + \frac{4C^2}{mM} \sin^2(ka/2) = 0$$

$$\text{Cujas raízes são: } \omega^2 = \frac{C}{\mu} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4C^2}{\mu^2} - \frac{16C^2}{mM} \sin^2(ka/2)}$$

Cadeia Diatômica (m, M, C)

Definindo $s = 1$ ou $s = 2$, temos

$$\omega_s^2 = \frac{C}{\mu} + \frac{(-1)^s}{2} \sqrt{\frac{4C^2}{\mu^2} \left[1 - \frac{4\mu^2}{mM} \sin^2 (ka/2) \right]}$$

$$\omega_s^2 = \frac{C}{\mu} \left\{ 1 + (-1)^s \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{mM} \sin^2 (ka/2)} \right\}$$

possíveis soluções para a relação de dispersão $\omega(k)$ da onda

Para verificarmos a forma da função $\omega(k) \times k$, vamos examinar as soluções nos limites da 1ª ZB: $k \rightarrow 0$ e $k = \pm \frac{\pi}{a}$:

1. $ka \ll 1$ ou $k \rightarrow 0$ ou $\lambda \gg a$

$$\sin^2 (ka/2) \approx \frac{k^2 a^2}{4} \Rightarrow \omega_s^2 = \frac{C}{\mu} \left\{ 1 + (-1)^s \sqrt{1 - \frac{\mu^2 k^2 a^2}{mM}} \right\}$$

$ka \ll 1$

Cadeia Diatômica (m, M, C)

Como $ka \ll 1$, vamos expandir a raiz em série de Taylor, pois para $x \ll 1$ temos que

$$[1 - x]^{1/2} \approx 1 - \frac{1}{2} x \Rightarrow \sqrt{1 - \frac{\mu^2 k^2 a^2}{mM}} \approx 1 - \frac{\mu^2 k^2 a^2}{2mM}$$

$$\Rightarrow \omega_s^2 = \frac{C}{\mu} \left\{ 1 + (-1)^s \left[1 - \frac{\mu^2 k^2 a^2}{2mM} \right] \right\}$$

$$s = 1 \Rightarrow \omega_-^2 = \frac{C}{\mu} \left\{ 1 - 1 + \frac{\mu^2 k^2 a^2}{2mM} \right\} = \frac{C}{2(m + M)} k^2 a^2$$

Relação linear


$$\Rightarrow \omega_- = ka \sqrt{\frac{C}{2(m + M)}} \quad (\omega_- \propto k)$$

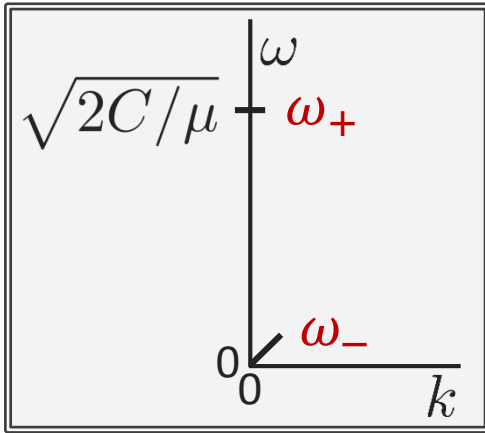
$ka \ll 1$


$$s = 2 \Rightarrow \omega_+^2 = \frac{C}{\mu} \left\{ 1 + 1 - \frac{\mu^2 k^2 a^2}{2mM} \right\} = \frac{C}{\mu} \left\{ 2 - \frac{\mu^2 k^2 a^2}{2mM} \right\}$$

constante


$$\Rightarrow \omega_+ = \sqrt{\frac{2C}{\mu}} \quad (\omega_+ \text{ independe de } k)$$

Cadeia Diatômica (m, M, C)



← relação de dispersão, no limite $ka \ll 1$

2. $k = \pm\pi/a$ ou $ka = \pm\pi$

Nesse caso: $\sin^2(ka/2) = 1$ e $\mu^2 = \frac{m^2 M^2}{(m+M)^2}$:

$$\omega_s^2 = \frac{C}{\mu} \left\{ 1 + (-1)^s \underbrace{\sqrt{1 - \frac{4mM}{(m+M)^2}}}_{\frac{1}{m+M} \sqrt{(m+M)^2 - 4mM} = \frac{m-M}{m+M}} \right\}$$

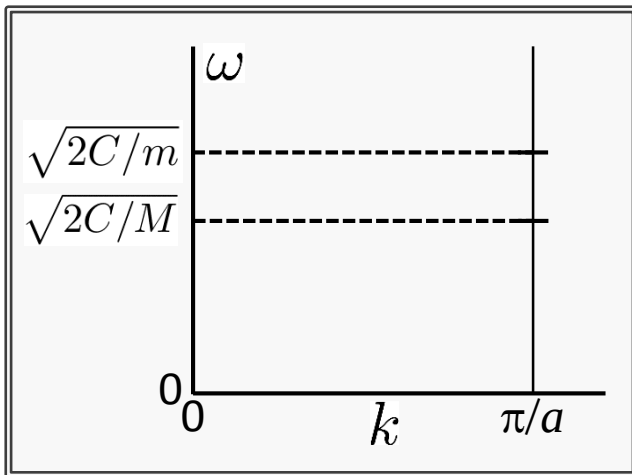
$\frac{mM}{m+M}$ $\swarrow$ (red circle around μ)

$$\Rightarrow \omega_s^2 = \frac{C}{(mM)} \left\{ (m+M) + (-1)^s (m-M) \right\}$$

Cadeia Diatômica (m, M, C)

$$s = 1 \Rightarrow \omega_-^2 = \frac{C}{mM} \{m + M - m + M\} \Rightarrow \omega_- = \sqrt{\frac{2C}{m}}$$

$$s = 2 \Rightarrow \omega_+^2 = \frac{C}{mM} \{m + M + m - M\} \Rightarrow \omega_+ = \sqrt{\frac{2C}{M}}$$

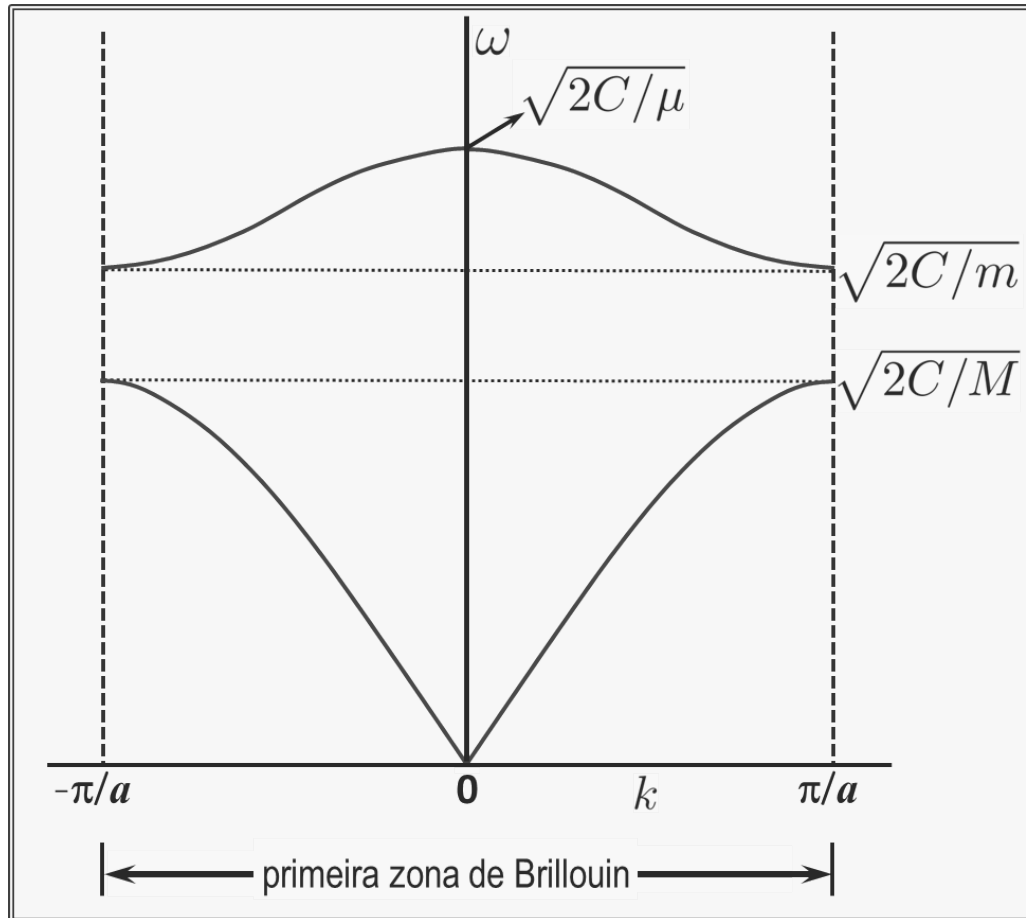


← relação de dispersão para $k = \pm\pi/a$
supondo $M > m$

Utilizando os resultados obtidos para $k \rightarrow 0$ e $k = \pm\pi/a$, podemos fazer o gráfico da relação de dispersão para a cadeia diatômica, supondo $M > m$

Cadeia Diatômica (m, M, C)

Relação de dispersão: $M > m$



Cadeia Diatômica (m, M, C)

Vamos encontrar, agora, os deslocamentos dos átomos:

1. $ka \longrightarrow 0$ e $\omega_- = 0$:

$$\begin{bmatrix} 2C & -2C \\ 2C & -2C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \boxed{u_0 = v_0}$$

 Os átomos movem-se em fase

2. $ka \longrightarrow 0$ e $\omega_+ = \sqrt{2C/\mu} = \sqrt{2C(m+M)/(mM)}$:

$$\begin{bmatrix} 2C \left\{ 1 - \left[\frac{m+M}{M} \right] \right\} & -2C \\ 2C & -2C \left\{ 1 - \left[\frac{m+M}{m} \right] \right\} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

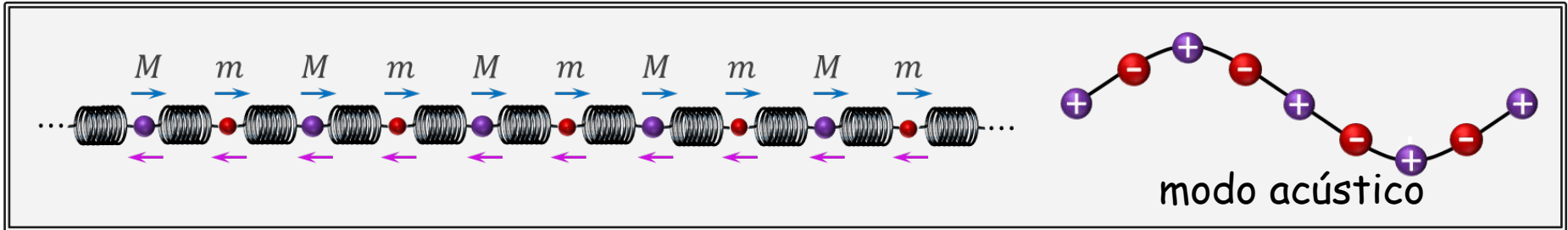
$$\begin{bmatrix} -m/M & -1 \\ 1 & M/m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \boxed{u_0 = -\frac{M}{m} v_0}$$

 Os átomos vibram em sentidos opostos, mas o centro de massa permanece fixo

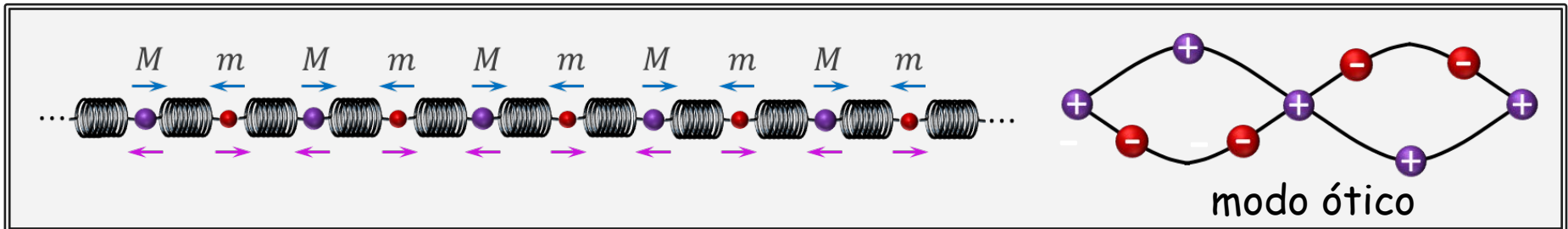
Cadeia Diatômica (m, M, C)

Interpretação:

$k \rightarrow 0$ ou $\lambda \gg a$ ($\omega_- = 0 \rightarrow u_0 = v_0$): Os átomos movem-se em fase e a relação de dispersão é linear ($\omega \propto k$), como nas ondas sonoras $\therefore$ modo de vibração chamado acústico.



$k \rightarrow 0$ ou $\lambda \gg a$ ($\omega_+ = \sqrt{2C/\mu} \rightarrow u_0 = -M/m v_0$): Os átomos vibram em sentidos opostos, mas o centro de massa permanece fixo. A relação de dispersão é independente de k ($\omega = \text{constante}$), como nas oscilações do tipo dipolo elétrico, e ondas eletromagnéticas na região do infravermelho podem excitar este tipo de vibração da rede $\therefore$ modo de vibração chamado ótico.



Cadeia Diatômica (m, M, C)

3. $ka = \pm\pi$ e $\omega_- = \sqrt{2C/m}$:

$$\begin{bmatrix} 2C - m\omega^2 & 0 \\ 0 & -2C + M\omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & (M - m)/m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} = 0$$

$$v_0 = 0$$

(átomo de massa m oscila com frequência ω_- e o de massa M fica parado)

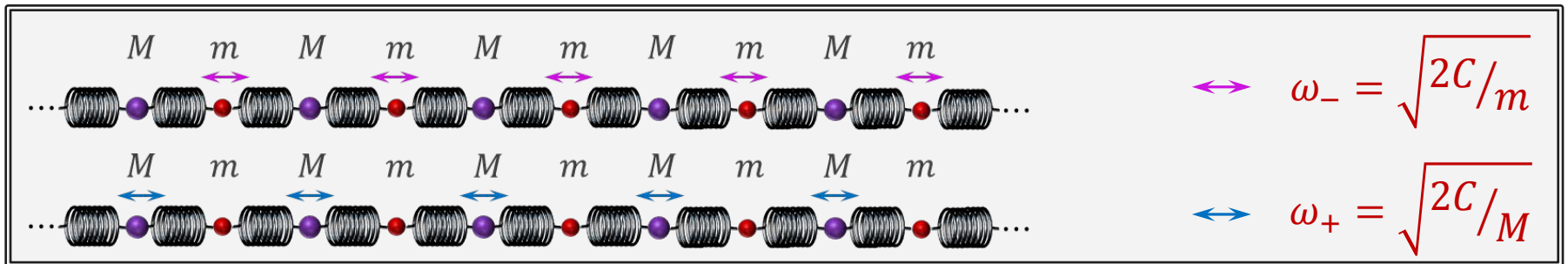
4. $ka = \pm\pi$ e $\omega_+ = \sqrt{2C/M}$:

$$\begin{bmatrix} 2C - m\omega^2 & 0 \\ 0 & -2C + M\omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (M - m)/M & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} = 0$$

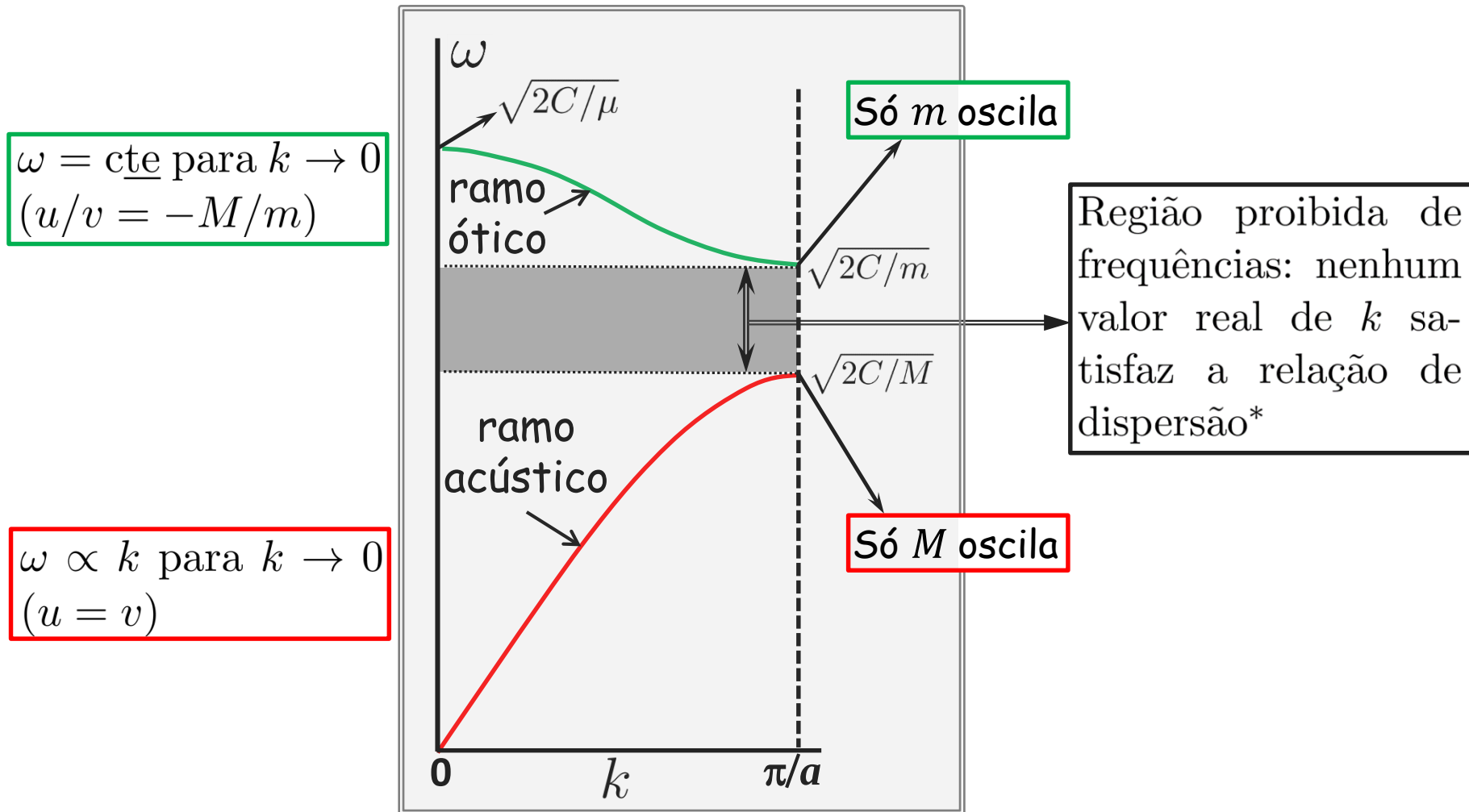
$$u_0 = 0$$

(átomo de massa M oscila com frequência ω_+ e o de massa m fica parado)

A massa do átomo que oscila determina a frequência do modo de vibração (para $M > m \Rightarrow m$ apresenta as maiores frequências)



Cadeia Diatômica (m, M, C)

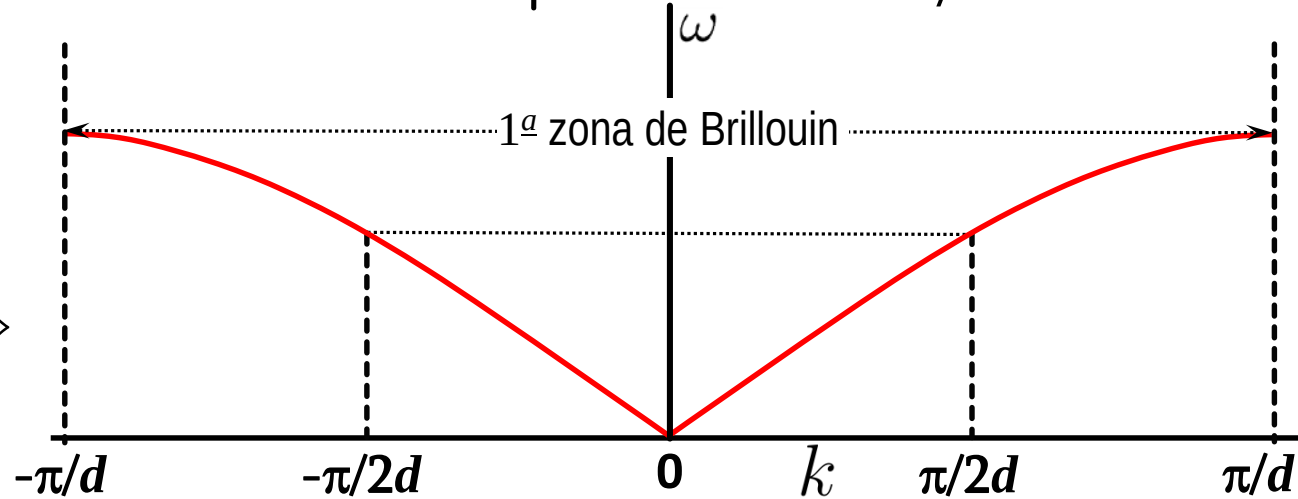
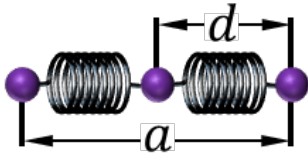


* Para que ω tenha valores reais, nesse intervalo, k deve ser complexo ($e^{\pm kx}$) e a onda será amortecida no espaço, não representando vibrações.

Cadeia Diatômica (m, M, C)

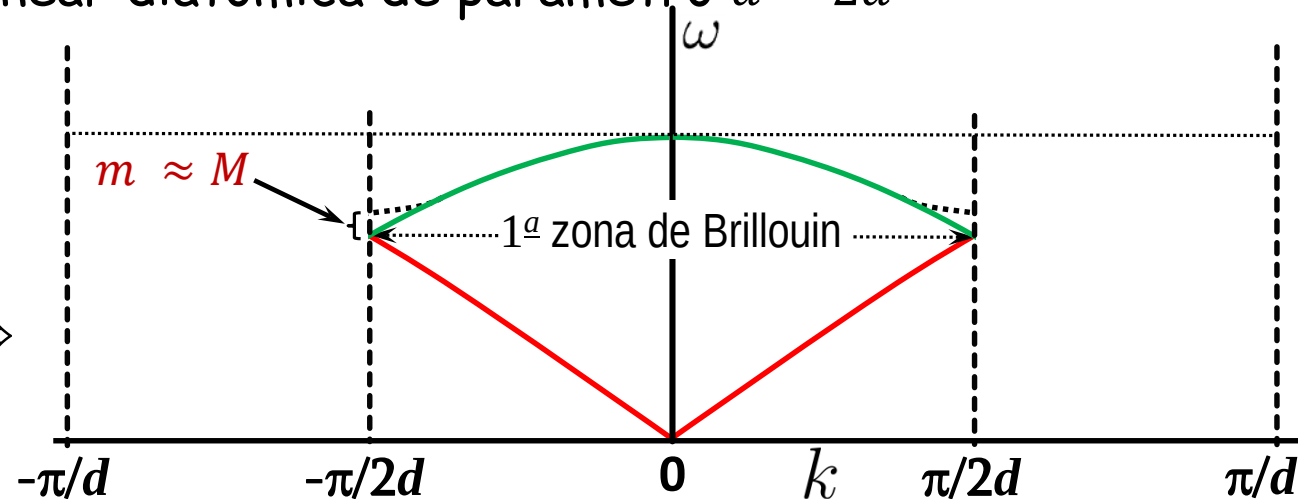
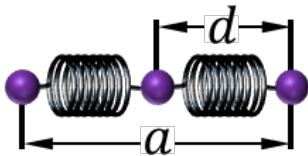
$m \rightarrow M$, distância entre as massas d e $a = 2d$

1. $m = M \Rightarrow$ cadeia linear monoatômica de parâmetro $d = a/2$



relação de dispersão $\Rightarrow$

2. $m \approx M \Rightarrow$ cadeia linear diatômica de parâmetro $a = 2d$



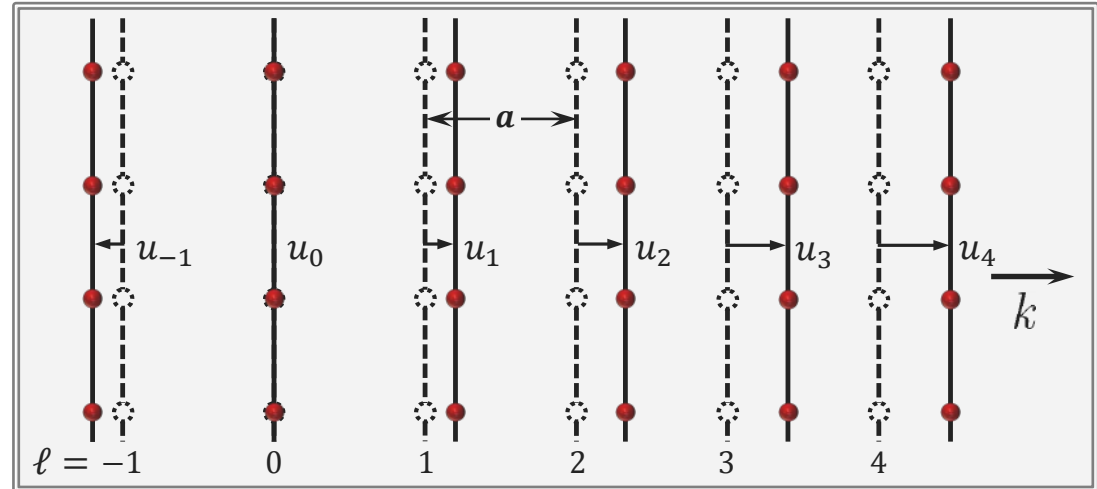
relação de dispersão $\Rightarrow$

$$\pi/2d = \pi/a$$

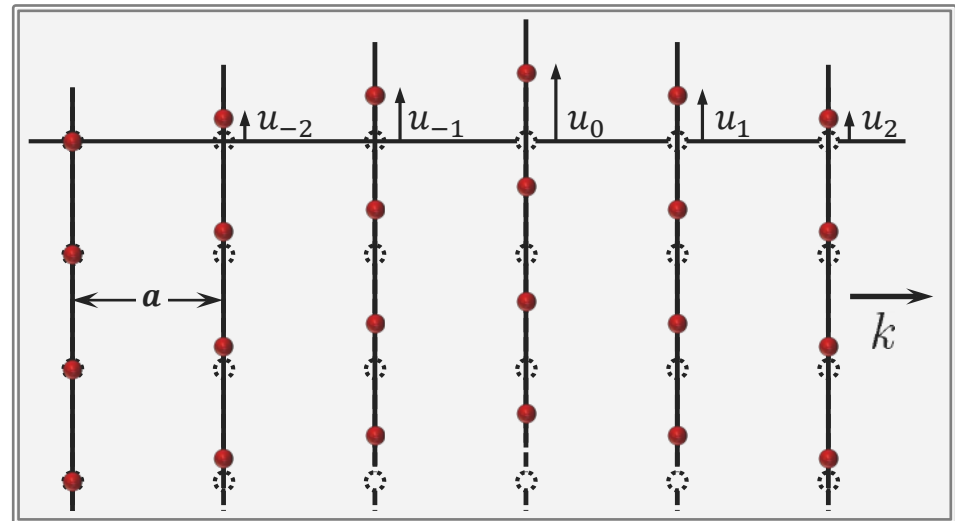
Vibrações da Rede

As figuras mostram planos de átomos nas posições de equilíbrio (linhas pontilhadas) e os planos de átomos quando deslocados (linhas sólidas). u 's representam deslocamentos dos planos.

onda longitudinal →

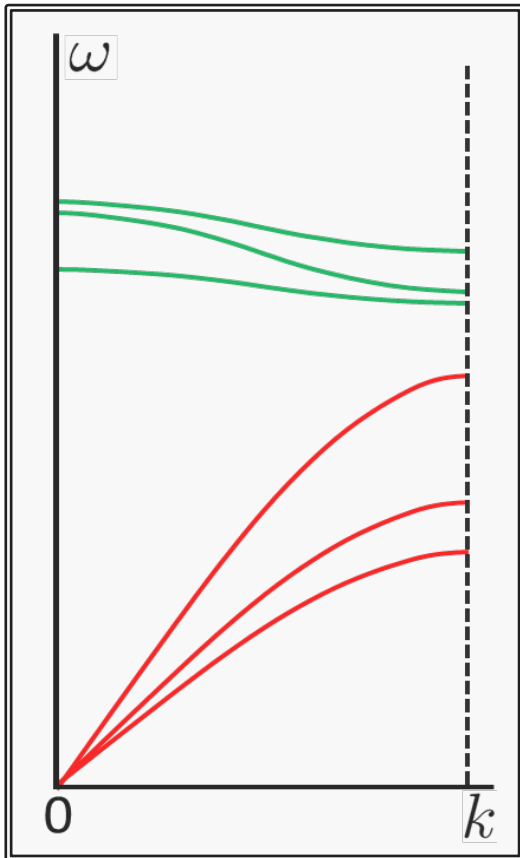


onda transversal →



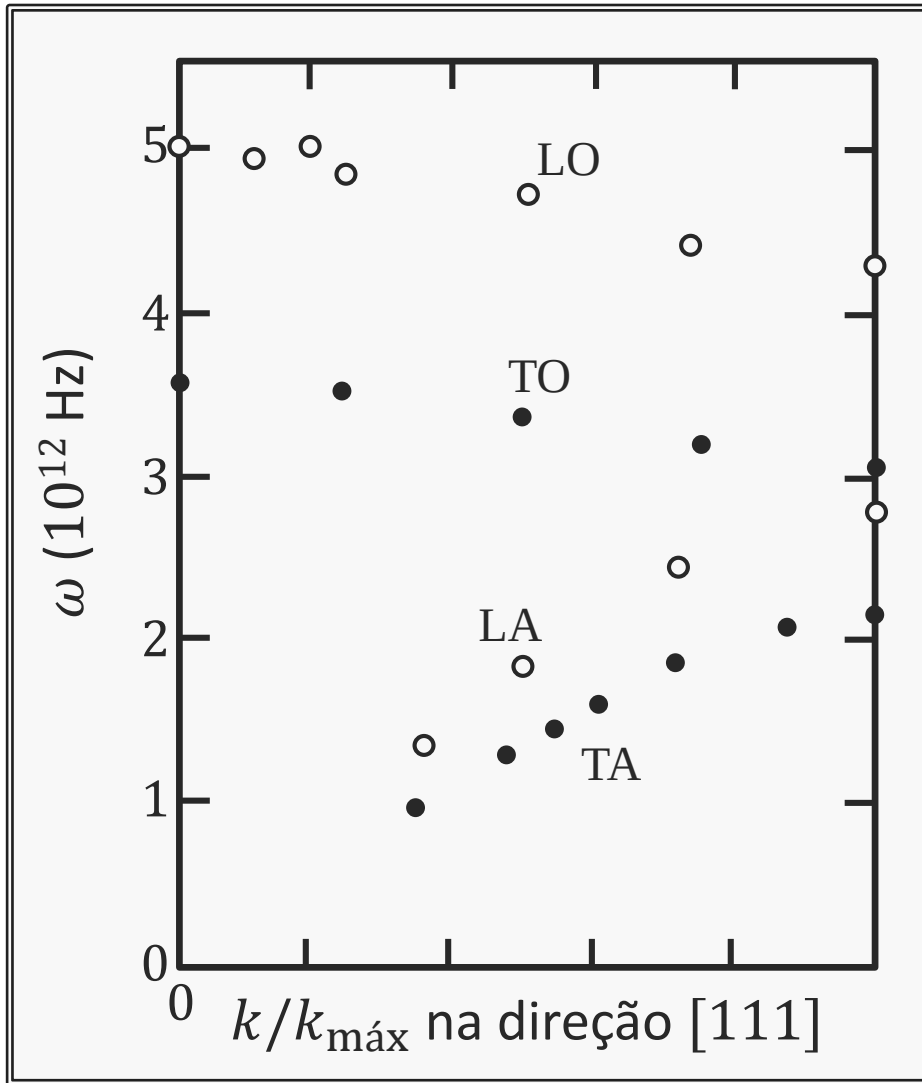
Vibrações da Rede

Cristais Tridimensionais: Se existirem p átomos por célula primitiva, ocorrerão $3p$ ramos na relação de dispersão: **3 ramos acústicos** e **$3p-3$ ramos óticos**. Se a dimensão do cristal for d , o número total de ramos é dp , o número de ramos acústicos é d e o número de ramos óticos é $pd - d$.



Curvas de dispersão ao longo de uma direção qualquer do espaço k para uma rede tridimensional com uma base de dois átomos por célula primitiva. As três curvas vermelhas (ramos acústicos) são lineares para valores de k muito pequenos. As três curvas verdes (ramos óticos) são quase horizontais, indicando que a interação intra-celular é muito mais forte que a entre as células.

Vibrações da Rede



Curvas de dispersão do KBr a 90K. A extrapolação para $k \rightarrow 0$ dos ramos LA (longitudinal acústico) e TA (transversal acústico) apresenta relação de dispersão linear e a extrapolação para $k = 0$ dos ramos TO (transversal ótico) e LO (longitudinal ótico) são chamados ω_T e ω_L