

„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych”
Wykład 11 (13.05.2020)

Tomasz Kazimierczuk

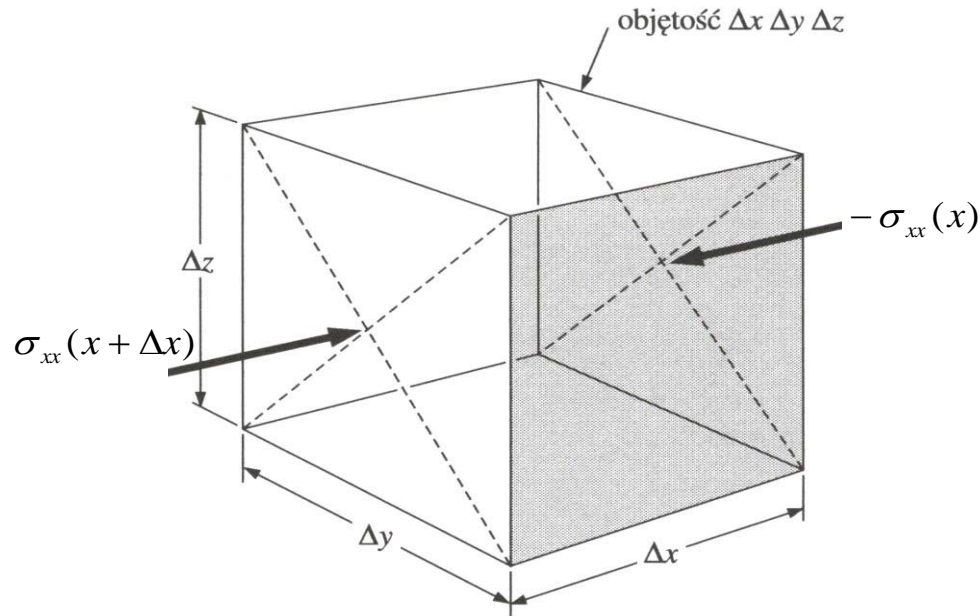
Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Na podstawie materiałów prof. M. Baja

FALE SPRĘŻYSTE W OŚRODKACH CIĄGŁYCH

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

Spróbujmy napisać *równanie ruchu* dla kostki o wymiarach $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$



- x -owa składowa siły działającej na powierzchnie prostopadłe do osi x :

$$F_{xx} = [\sigma_{xx}(x + \Delta x) - \sigma_{xx}(x)] \cdot \Delta y \Delta z \approx \frac{\partial \sigma_{xx}(x)}{\partial x} \cdot \Delta x \Delta y \Delta z$$

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

- analogicznie można napisać dla x-owych składowych sił działających na **pozostałe powierzchnie**, co prowadzi do wyrażenia na x-ową składową siły wypadkowej:

$$F_x = \left(\frac{\partial \sigma_{xx}(x)}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}(x)}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}(x)}{\partial z} \right) \cdot \Delta x \Delta y \Delta z$$

- Równanie ruchu na x-ową składową wektora wychylenia $\vec{u}(\vec{r}, t)$

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z} \quad \rho - \text{gęstość}$$

- Składowe tensora naprężeń σ_{ij} , w ramach liniowej teorii sprężystości dają się wyrazić przez składowe tensora odkształceń ε_{ij} (które z kolei są odpowiednimi pochodnymi wychyleń u_i):

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

oraz macierz współczynników sztywności C_{ij}

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

- Dla różnych kryształów otrzymane wzory będą się różniły; **dla kryształu kubicznego** otrzymuje się:

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z} \right)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y \partial z} \right)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y \partial z} \right)$$

są to klasyczne równania falowe

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

- **Fale rozchodzące się w kierunku [100]:** $\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 e^{i(kx - \omega t)}$



$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = C_{44} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2}$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = C_{44} \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2}$$

– fala podłużna poruszająca się z prędkością $v_{\parallel} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$

– 2 zdegenerowane fale poprzeczne poruszające się z prędkością

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} < v_{\parallel}$$

prędkość fal poprzecznych jest mniejsza

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

- **Fale rozchodzące się w kierunku [110]:** $\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 e^{i\left(\frac{kx}{\sqrt{2}} + \frac{ky}{\sqrt{2}} - \omega t\right)}$



$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{44} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + (C_{12} + C_{44}) \frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y}$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + C_{44} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + (C_{12} + C_{44}) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y}$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} \right)$$

– fala podłużna poruszająca się z

$$\text{prędkością } v_{\parallel} = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}$$

oraz fala poprzeczna $\vec{u}_0 \parallel [1 \bar{1} 0]$ poruszająca się z prędkością

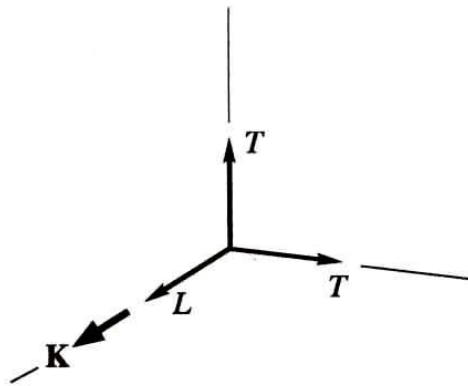
$$v_{1\perp} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}$$

fala poprzeczna $\vec{u}_0 \parallel [001]$ poruszająca się z prędkością

$$v_{2\perp} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$$

Wyznaczenie 3 prędkości fal rozchodzących się w kierunku [110] umożliwia wyznaczenie wszystkich współczynników C_{ij}

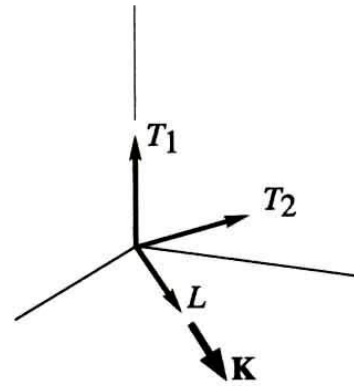
Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych



fala w kierunku [100]

$$L : C_{11}$$

$$T : C_{44}$$

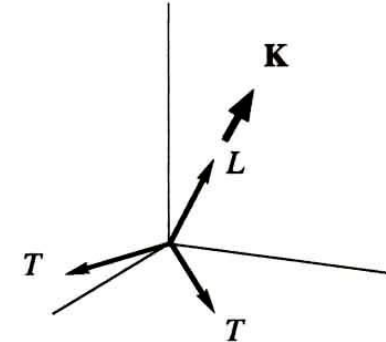


fala w kierunku [110]

$$L : \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$$

$$T_1 : C_{44}$$

$$T_2 : \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$$



fala w kierunku [111]

$$L : \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$$

$$T : \frac{1}{3} (C_{11} - C_{12} + C_{44})$$

Rys. 20. Efektywne moduły sprężystości dla trzech rodzajów fal sprężystych, rozchodzących się wzdłuż trzech głównych kierunków w kryształach o strukturze regularnej. Dwie fale poprzeczne, które rozchodzą się w kierunkach [100] i [111], są zdegenerowane

Ch. Kittel, „Wstęp do fizyki ciała stałego”

Fale sprężyste w ośrodkach ciągłych

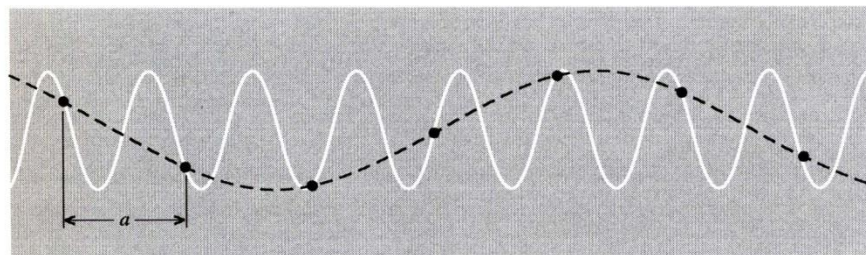
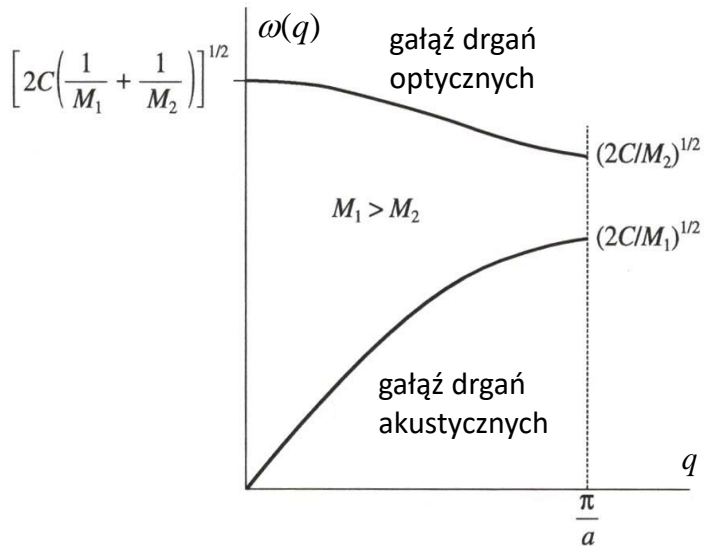
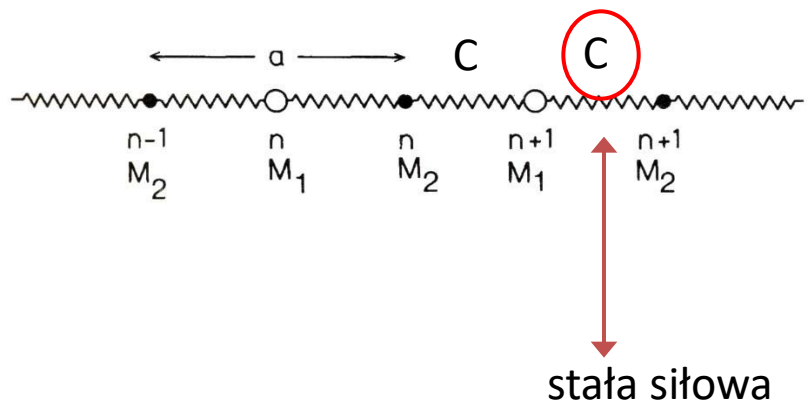
Podsumowanie:

- Dla każdego kierunku rozchodzenia się fali (wektora propagacji) istnieją 3 rodzaje fal – 1 „podłużna” i 2 „poprzeczne” z klasycznymi (liniowymi) relacjami dyspersyjnymi
- W ogólności wszystkie te fale mają różne prędkości
- Czasami fale poprzeczne są zdegenerowane (tzn. mają te same prędkości, a więc i takie same relacje dyspersyjne)
- Dla dowolnego kierunku propagacji fale *nie są ani ściśle podłużne, ani ściśle poprzeczne*

FONONY

Drgania sieci krystalicznej, fonony

Przypomnienie – ruch jednowymiarowego, nieskończonego łańcucha złożonego na przemian z różnych mas:



Rys. 5. Fala przedstawiona za pomocą linii ciągłej nie zawiera żadnych dodatkowych informacji w stosunku do fali przedstawionej za pomocą linii przerywanej. Do opisu ruchu cząstek potrzebne są tylko fale o długości większej niż $2a$

Ch. Kittel, „Wstęp do fizyki ciała stałego”

Drgania sieci krystalicznej, fonony

1. Przy omawianiu przybliżenia Borna-Oppenheimera doszliśmy do wniosku, że ruch jonów/jąder atomowych odbywa się w efektywnym potencjale:

$$U^k_{eff}(\vec{R}) = E^k_{el}(\vec{R}) + G(\vec{R})$$

gdzie $E^k_{el}(\vec{R})$ jest adiabatycznym wkładem elektronów w energię ruchu jonów/jąder, a $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots)$ jest zbiorem wektorów położeń wszystkich jonów/jąder

2. Drgania sieci krystalicznej – drgania układu dyskretnego o $3rN$ stopniach swobody, gdzie r – liczba atomów bazy (liczba atomów w najmniejszej komórce elementarnej), N – liczba komórek elementarnych kryształu
3. Nowe oznaczenia, wprowadzające explicite:

- numerowanie komórek elementarnych $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$ $n_i = 1, 2, 3, \dots, N_i$
 $N_1 N_2 N_3 = N$, gdzie położenie komórki dane jest wektorem:
$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$
- numerowanie atomów w bazie $\alpha = 1, 2, \dots, r$

Drgania sieci krystalicznej, fonony

- wychylenia atomów z położeń równowagi: $\vec{u}_{\vec{n}\alpha}$ oznacza wychylenie z położenia równowagi atomu α znajdującego się w komórce elementarnej numerowanej wektorem \vec{n}

4. Zmieniając oznaczenie energii $U^k_{eff}(\vec{R})$ (kolizja z $\vec{u}_{\vec{n}\alpha}$) i rozwijając na szereg z dokładnością do członów kwadratowych w wychyleniach (**przybliżenie harmoniczne**) otrzymujemy:

$$U^k_{eff}(\vec{R}) \equiv \Theta(\vec{R}) = \Theta(\vec{R}_0 + \delta\vec{R}) = \Theta(\vec{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{n}\alpha i \\ \vec{m}\beta j}} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x_{\vec{n}\alpha i} \partial x_{\vec{m}\beta j}} u_{\vec{n}\alpha i} u_{\vec{m}\beta j} + \dots$$

gdzie i oraz j oznaczają składowe kartezjańskie odpowiednich wektorów

5. „Stałe siłowe”: $\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x_{\vec{n}\alpha i} \partial x_{\vec{m}\beta j}} \equiv \Theta_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j}$ muszą być niezmiennicze względem operacji translacji sieciowych i operacji grupy punktowej kryształu

$$\Rightarrow \Theta_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} = \Theta_{0\alpha i}^{(\vec{m}-\vec{n})\beta j}$$

zależą tylko od względnego położenia komórek

Drgania sieci krystalicznej, fonony

6. Równanie ruchu atomu a z komórki elementarnej \vec{n} :

$$M_{\alpha} \ddot{u}_{\vec{n}\alpha i} + \sum_{\vec{m}\beta j} \Theta_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} \cdot u_{\vec{m}\beta j} = 0$$

gdzie *siły pochodzą od oddziaływań ze wszystkimi pozostałymi atomami.*

Należy zwrócić uwagę, że przeważnie w tym równaniu wystarczy się ograniczyć do stałych siłowych związanych z oddziaływaniem z bliskimi sąsiadami

7. Rozwiązania, zależnego wyłącznie od położenia danej komórki elementarnej, poszukujemy w postaci fal płaskich:

$$u_{\vec{n}\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} u_{\alpha i}(\vec{q}) \cdot e^{i(\vec{q}\vec{R}_n - \omega t)}$$

gdzie $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$

Drgania sieci krystalicznej, fonony

8. Podstawienie powyższej postaci do równania ruchu daje:

$$-\omega^2 \cdot u_{\alpha i}(\vec{q}) + \sum_{\beta j} \left(\sum_{\vec{m}} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \Theta_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} \cdot e^{i\vec{q}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \right) u_{\beta j}(\vec{q}) = 0$$

gdzie:

$$\sum_{\vec{m}} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \Theta_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} \cdot e^{i\vec{q}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} = D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q})$$

jest tzw. **macierzą dynamiczną**. Nie zależy ona od \vec{n} , ponieważ $\Theta_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} = \Theta_{0\alpha i}^{(\vec{m}-\vec{n})\beta j}$

9. Dla danego \vec{q} (wektora falowego) otrzymujemy $3r$ jednorodnych równań:

$$-\omega^2 \cdot u_{\alpha i}(\vec{q}) + \sum_{\beta j} D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q}) u_{\beta j}(\vec{q}) = 0$$

które mają niezerowe rozwiązanie, jeśli:

$$\text{Det} \left\{ D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q}) - \omega^2 \hat{I} \right\} = 0 \quad \Rightarrow \quad \omega(\vec{q}) \quad \text{3r różnych rozwiązań}$$

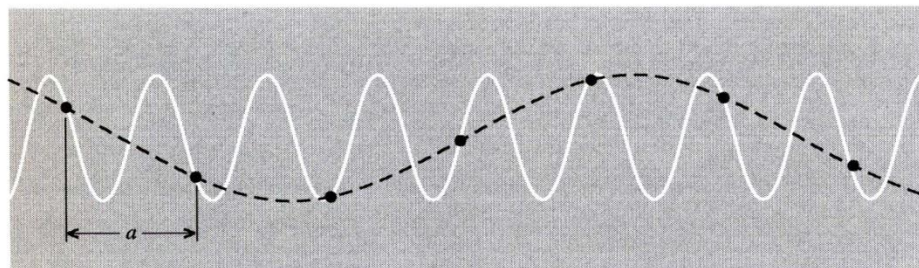
Drgania sieci krystalicznej, fonony

10. Powyższa procedura oznacza przejście do *współrzędnych normalnych*, dzięki czemu wyjściowy układ $3rN$ jednowymiarowych, sprzężonych oscylatorów harmonicznycch opisujących ruch poszczególnych atomów *staje się układem $3rN$ niezależnych jednowymiarowych oscylatorów harmonicznycch opisujących ruchy kolektywne*



Dla każdego \vec{q} otrzymujemy $3r$ niezależnych drgań normalnych (modów własnych) w postaci fal. Mamy więc $3r$ relacji dyspersyjnych dla różnych rodzajów fal.

11. Wektor falowy \vec{q} należy do 1 SB:

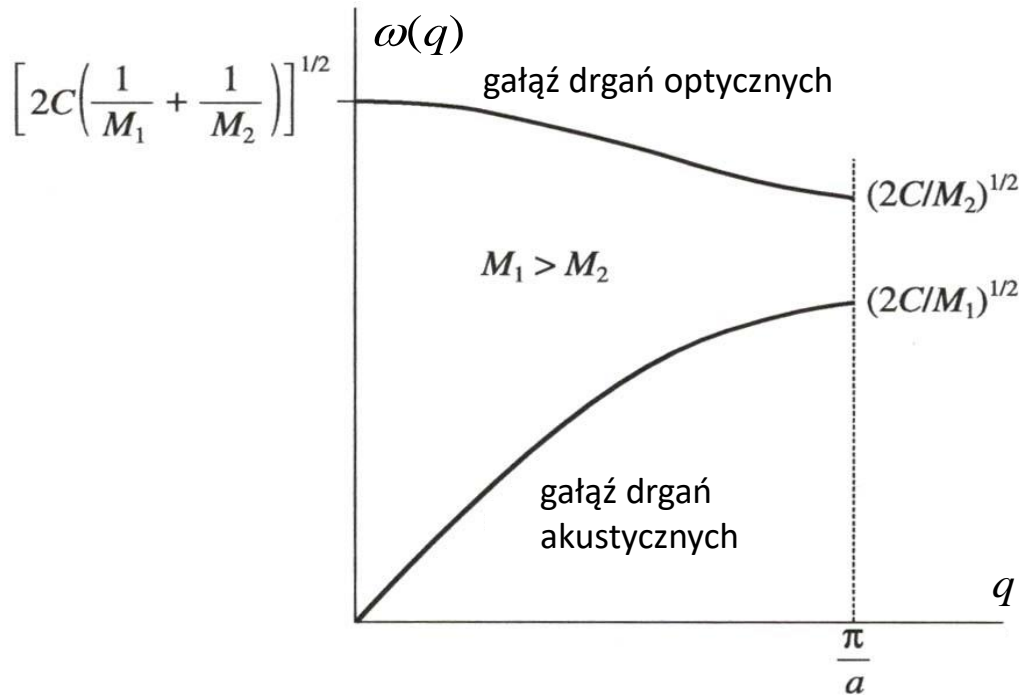
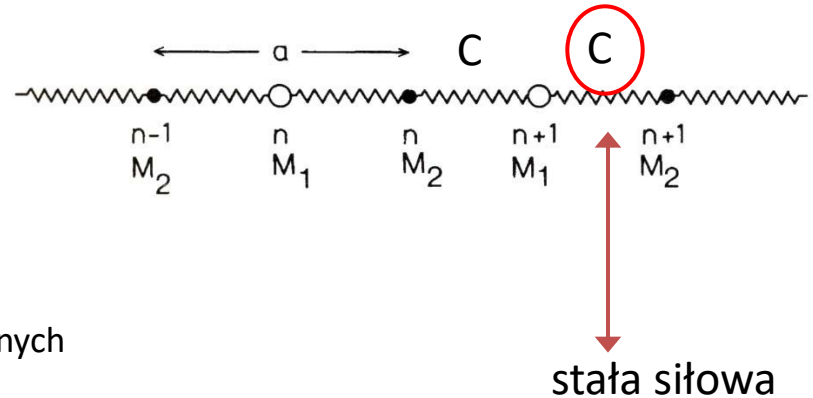


Rys. 5. Fala przedstawiona za pomocą linii ciągłej nie zawiera żadnych dodatkowych informacji w stosunku do fali przedstawionej za pomocą linii przerywanej. Do opisanie ruchu cząstek potrzebne są tylko fale o długości większej niż $2a$

Ch. Kittel, „Wstęp do fizyki ciała stałego”

Drgania sieci krystalicznej, fonony

12. **Jeszcze raz** – ruch jednowymiarowego łańcucha złożonego na przemian z różnych mas:



Drgania sieci krystalicznej, fonony

Fonony

1. $3rN$ drgań normalnych $\Rightarrow 3rN$ jednowymiarowych oscylatorów harmoniczných
2. kwantowanie oscylatorów \Rightarrow oscylatory „numerowane” numerem gałęzi s (jest ich $3r$) oraz wektorem falowym \vec{q} :

$$E_{osc} = \left(n_{s\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar \omega_s(\vec{q})$$

3. kwant wzbudzenia danego oscylatora nazywamy **fononem** (kwazicząstka). Stan kwantowy fononu opisują liczby kwantowe s i \vec{q} . Dowolnie dużo fononów może obsadzać ten sam stan kwantowy (bo dany oscylator może być w dowolnie wysokim stanie kwantowym) \Rightarrow **fonon jest bozonem**:

$$E_{s\vec{q}} = \hbar \omega_s(\vec{q})$$

– energia fononu

$$\hbar \vec{q}$$

– kwazipęd fononu

Drgania sieci krystalicznej, fonony

4. w równowadze z termostatem o temperaturze T obsadzenie stanu fononowego (średnia liczba fononów w danym stanie fononowym):

$$\langle n_{s\vec{q}}(T) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_s(\vec{q})}{kT}} - 1} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \left(\frac{kT}{\hbar\omega_s(\vec{q})} \right) \propto T$$

w wysokich temperaturach liczba fononów jest proporcjonalna do temperatury

5. gęstość stanów fononowych w przestrzeni wektora \vec{q} (patrz gęstość stanów elektronowych!) jest stała i wynosi (3D):

$$\rho(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3}$$

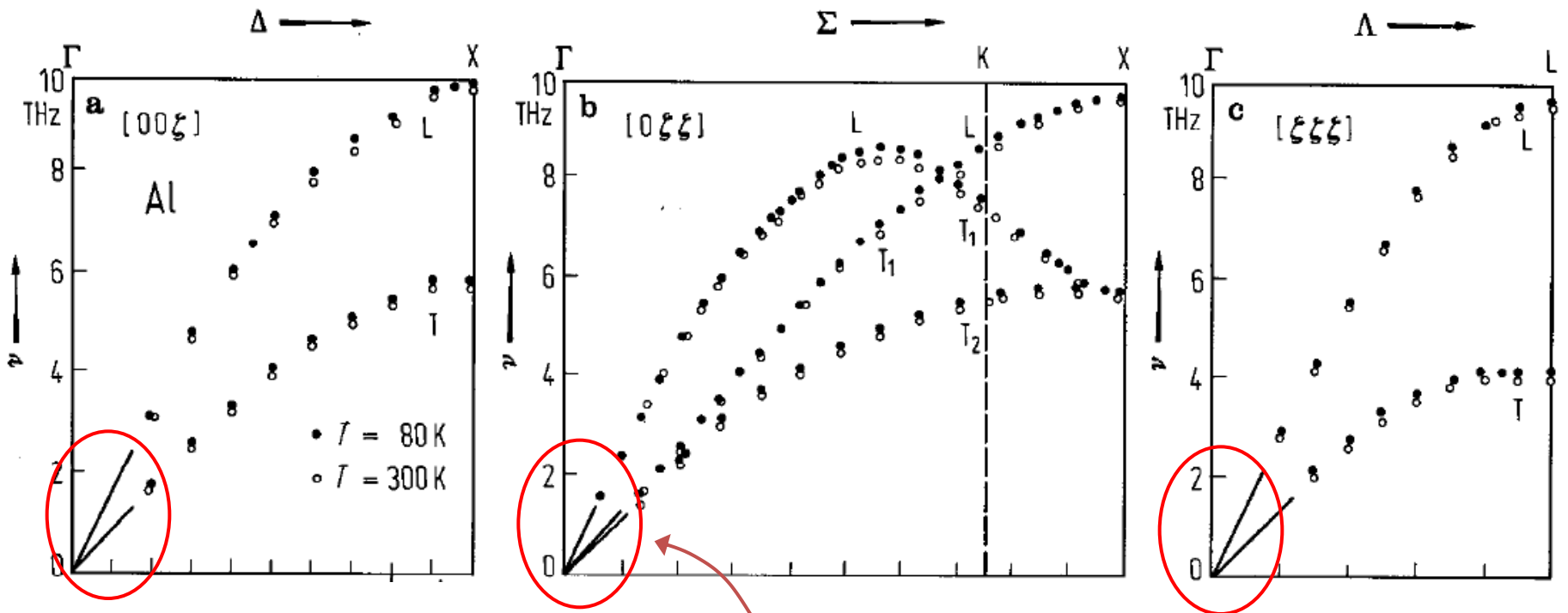
6. w kryształach z bazą składającą się z r atomów mamy **3** gałęzie fononów akustycznych, dla których $\omega(q=0) = 0$ (**1 „podłużnych” LA i 2 „poprzecznych” TA**) oraz **$3r-3$** gałęzi fononów optycznych, dla których $\omega(q=0) \neq 0$ (**$r-1$ „podłużnych” LO i $2r-2$ „poprzecznych” TO**)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

7. fonony akustyczne w $\vec{q} = 0$ odpowiadają drganiom wszystkich r atomów bazy w zgodnych fazach (brak momentu dipolowego związanego z drganiami); w przypadku fononów optycznych, jeśli atomy bazy nie są jednakowe, takie momenty dipolowe się pojawiają – możliwe sprzężenie z falą elektromagnetyczną: dla kryształów jonowych silna absorpcja dla częstości odpowiadających fononom optycznym (Reststrahlen)
8. w ogólności (dla dowolnego \vec{q}) ani gałęzie „poprzeczne” ani „podłużne” nie odpowiadają ściśle drganiom poprzecznym i podłużnym (patrz **fale sprężyste w ośrodkach ciągłych!**)
9. **w przybliżeniu harmonicznym fonony są kwazicząstkami całkowicie ze sobą nieoddziałującymi**
10. **wyście poza przybliżenie harmoniczne** pozwala np. zrozumieć :
 - skąd się bierze rozszerzalność termiczna
 - dlaczego (fononowe) przewodnictwo cieplne jest skończone...

Drgania sieci krystalicznej, fonony

Aluminium, $r = 1$ (tylko fonony akustyczne)



1 THz \approx 4 meV

tak jak to było przewidziane przez model ośrodka ciągłego

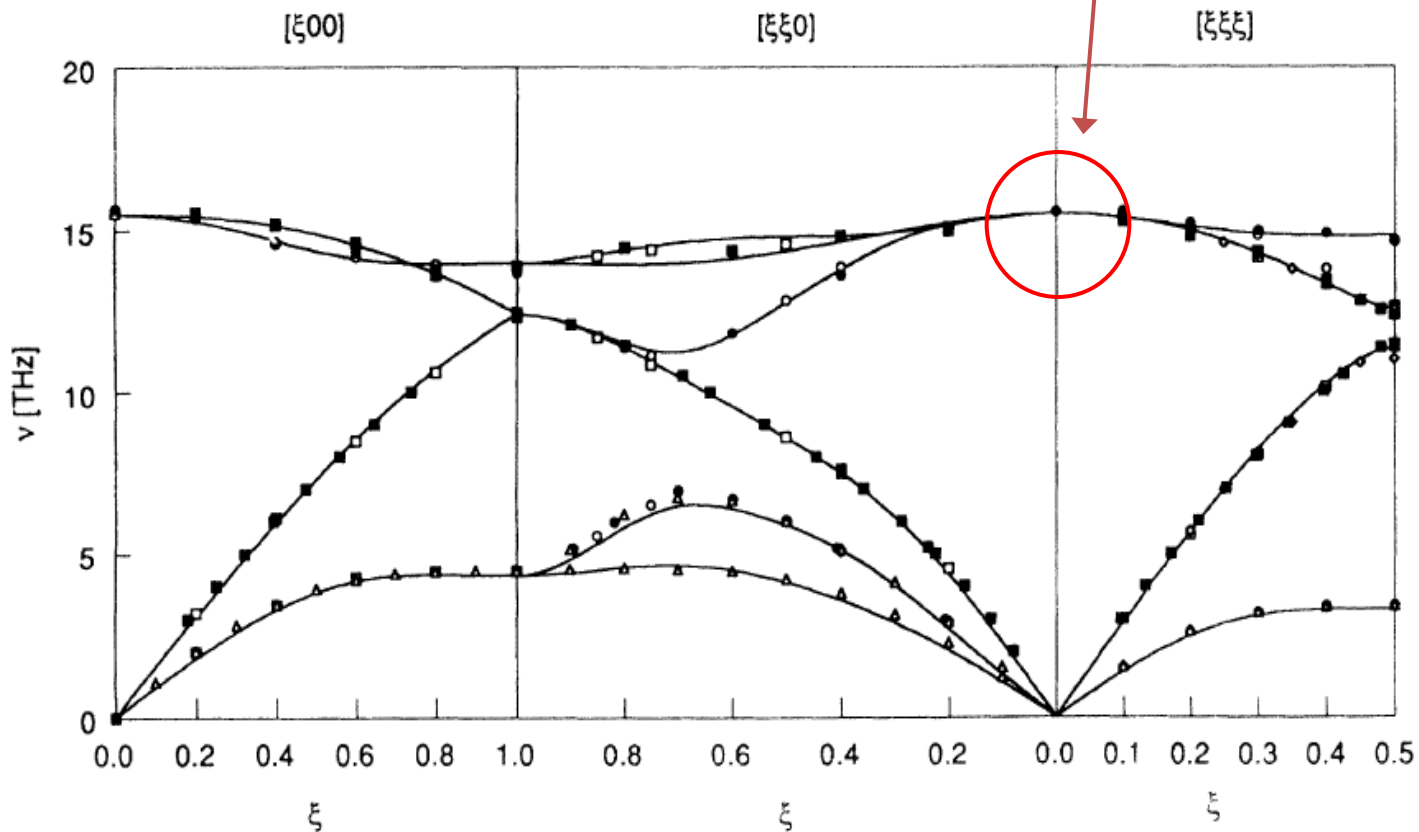
R. Stedman, G. Nilsson, *Physical Review* **145**, 492 (1966)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

Krzem Si, $r = 2$

$$\omega_{LO} = \omega_{TO}$$

1 THz \approx 4 meV

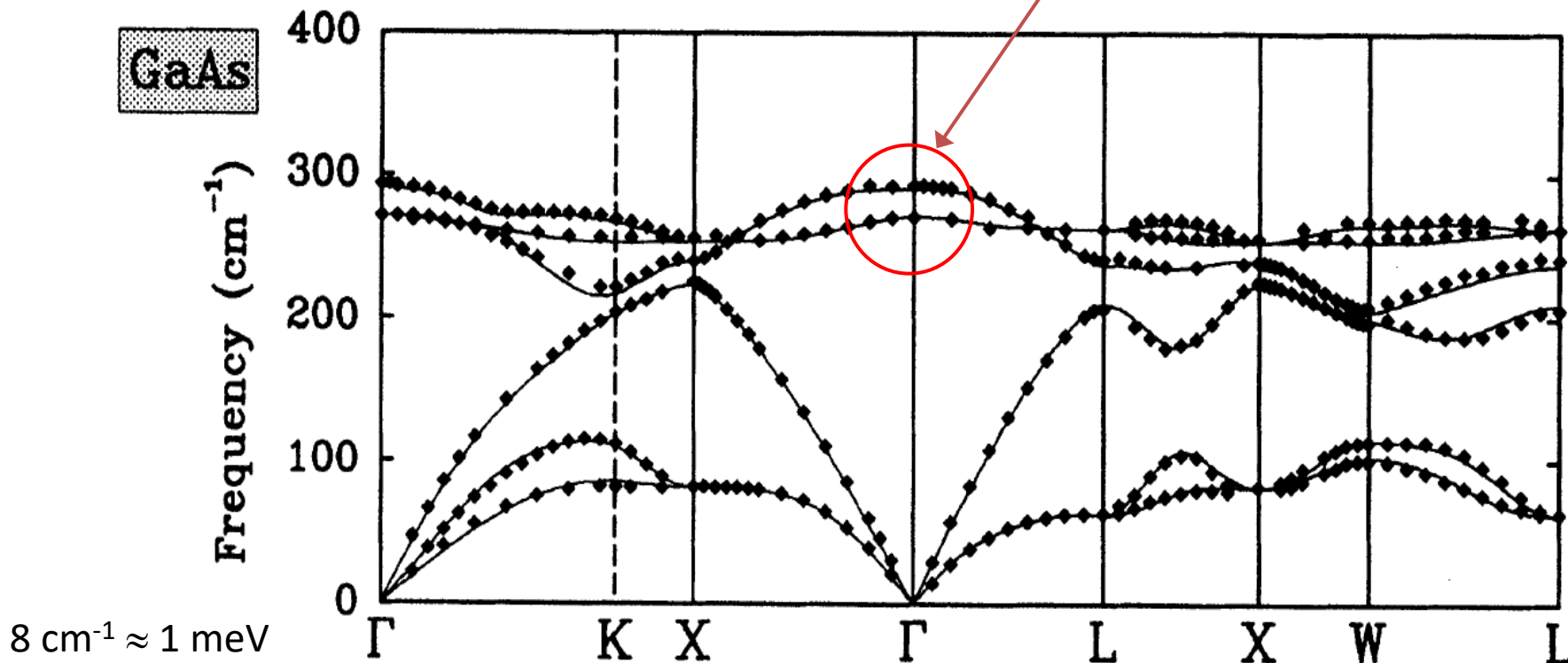


J. Kulda et al., *Physical Review B* **50**, 13347 (1994)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

GaAs, $r = 2$

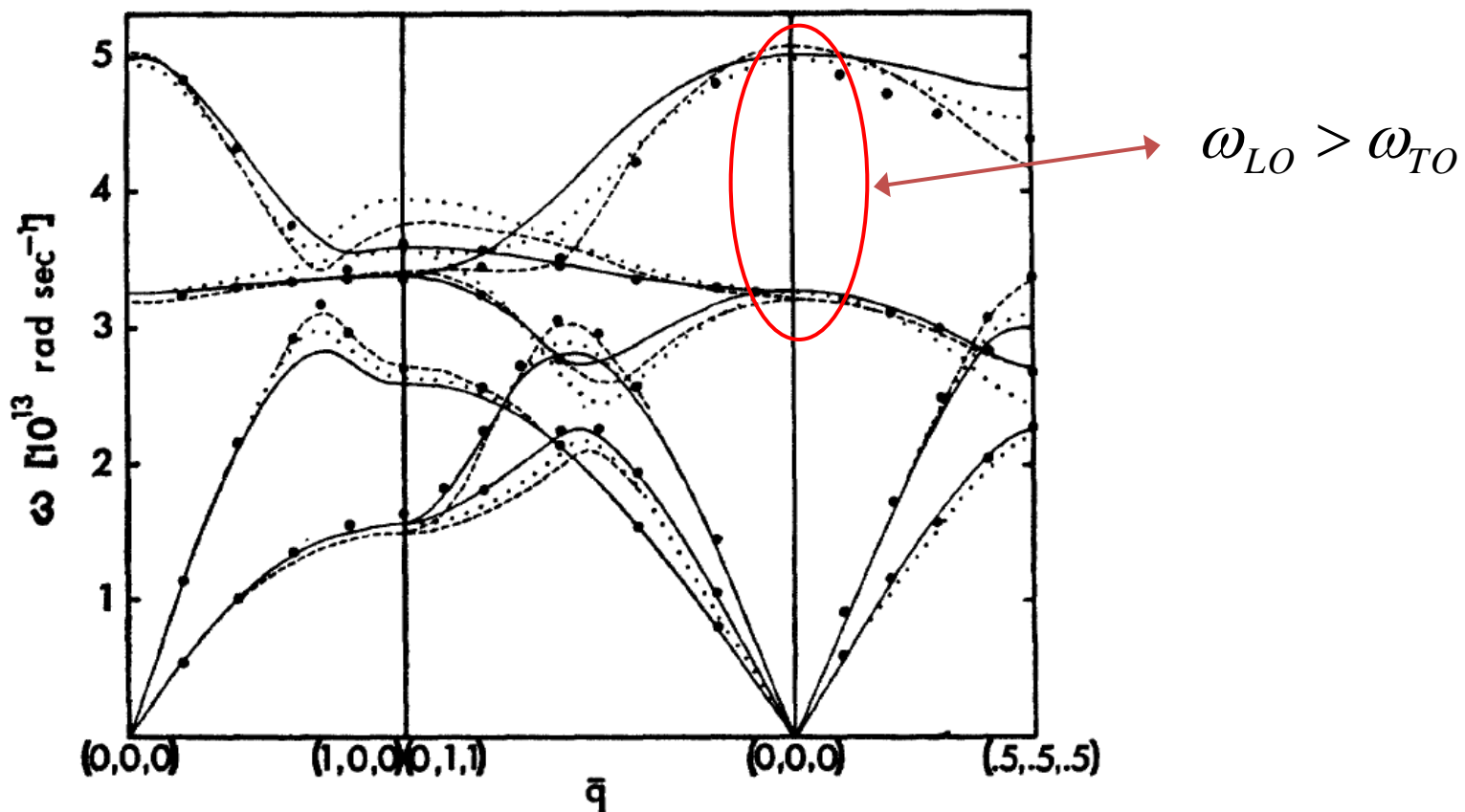
$$\omega_{LO} > \omega_{TO}$$



P. Giannozzi et al., *Physical Review B* **43**, 7231 (1991)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

NaCl, $r = 2$

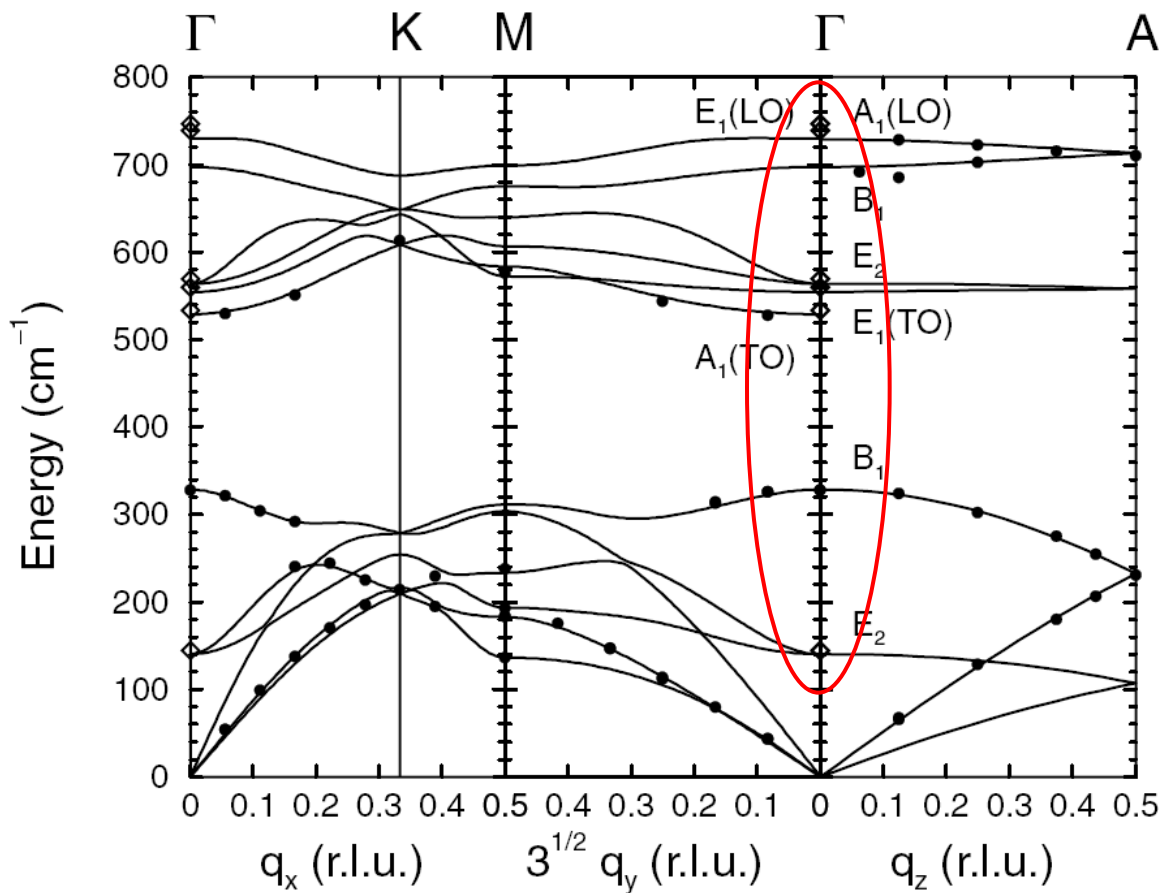


G. Raunio et al., *Physical Review* **178**, 1496 (1969)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

GaN (wurcyt), $r = 4$

$8 \text{ cm}^{-1} \approx 1 \text{ meV}$



T. Ruf et al., *Physical Review Letters* **86**, 906 (2001)

Drgania sieci krystalicznej, fonony

Relacja Lyddane'a–Sachsa–Teller

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}$$

gdzie $\varepsilon(0)$ i $\varepsilon(\infty)$ są niskoczęstościową i wysokoczęstościową stałą dielektryczną

Jedna z „dynamicznych” definicji ładunku efektywnego – efektywny, poprzeczny ładunek Borna:

$$e^* = \omega_{TO} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \mu}{N} [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]}$$

gdzie μ jest masą zredukowaną, a N – koncentracją drgających par atomów

Czym bardziej spolaryzowane wiązanie pomiędzy atomami, tym większa różnica pomiędzy ω_{LO} i ω_{TO}

POJEMNOŚĆ CIEPLNA SIECI KRYSTALICZNEJ

Pojemność cieplna sieci krystalicznej

- Doświadczalna obserwacja – w wysokich temperaturach molowe ciepło przy stałej objętości $C_V=3R$. Jest to zgodne z modelem klasycznym i zasadą ekwipartycji energii – prawo Dulonga-Petita ($\sim 3N_A$ jednowymiarowych oscylatorów na mol, na każdy wypada średnio kT energii \Rightarrow molowa pojemność cieplna $3RT$). Jednak w niskich temperaturach $T \rightarrow 0$ w niemetalech $C_V \sim T^3$ (a prawo Dulonga-Petita przewiduje $C_V = \text{const}$)

- Wkład fononów do energii wewnętrznej (na jednostkę objętości, bo $\rho(\vec{q})$ jest liczone na jednostkę objętości):

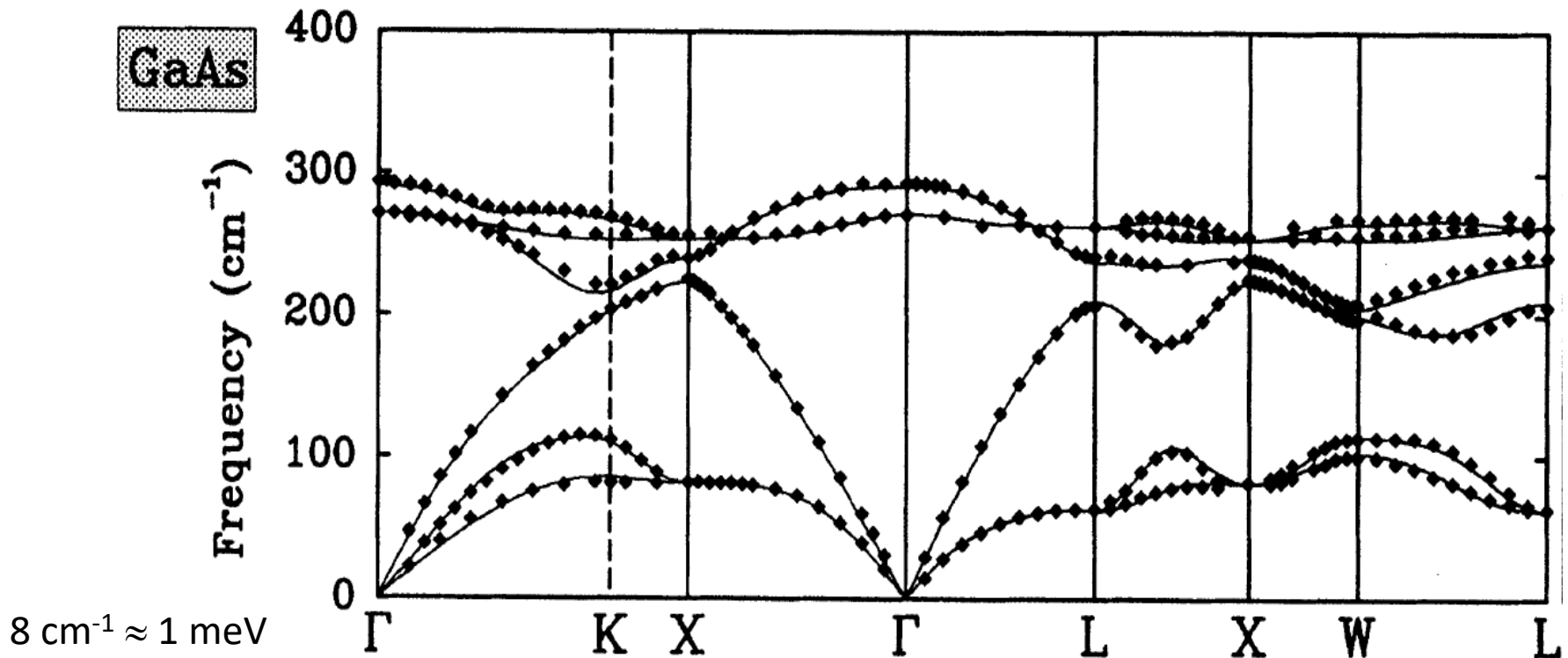
$$U(T) = \sum_s \int_{1SB} \hbar \omega_s(\vec{q}) \langle n_{s\vec{q}}(T) \rangle \rho(\vec{q}) d_3q \quad \text{gdzie } s \text{ numeruje gałęzie fononów}$$

- Znajomość relacji dyspersyjnych dla wszystkich gałęzi fononowych pozwala znaleźć fononowy wkład do $U(T)$ i ciepło przy stałej objętości liczone na jednostkę objętości:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Pojemność cieplna sieci krystalicznej

GaAs, $r = 2$



P. Giannozzi et al., *Physical Review B* **43**, 7231 (1991)

Pojemność cieplna sieci krystalicznej

- Dwa proste analityczne modele fononowego wkładu do pojemności cieplnej sieci krystalicznej:

1. **Model Einsteina:** zbiór $3N$ oscylatorów kwantowych, wszystkie o jednakowej energii $\hbar\omega_0$ (model w przybliżeniu słuszny dla fononów optycznych dla których $\omega(\vec{q}) \approx const$)

$$U(T) = 3N \cdot \hbar\omega_0 \cdot \langle n(T) \rangle = 3N \cdot \hbar\omega_0 \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1}$$

jeśli wziąć $N=N_A$, to molowe ciepło:

$$C_V = 3R \cdot \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \xrightarrow[\substack{x \rightarrow 0 \\ (T \rightarrow \infty)}]{} 3R \quad \text{gdzie} \quad x = \frac{\hbar\omega_0}{kT}$$

w ten sposób odtwarzamy prawo Dulonga-Petita, ale w niskich temperaturach otrzymuje się zależność szybszą niż doświadczalna !

Pojemność cieplna sieci krystalicznej

2. **Model Debye'a**: fonony akustyczne z uproszczoną (liniową) dyspersją:

$$\omega_{TA} = u_T q \quad (2 \text{ gałęzie})$$

$$\omega_{LA} = u_L q \quad (1 \text{ gałąź})$$

- **gęstość stanów** na jednostkę częstości, na jednostkę objętości, na jedną (i-tą) gałąź:

$$\rho(\omega_i) d\omega_i = \rho_q(\vec{q}_i) d_3 q_i = \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi q_i^2 dq_i = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega_i^2}{u_i^3} d\omega_i$$

- wszystkie 3 gałęzie (zakładając degenerację obu gałęzi poprzecznych):

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2}{u_T^3} + \frac{1}{u_L^3} \right) \equiv \frac{3\omega^2}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{u^3}$$

u jest pewną średnią prędkością

Pojemność cieplna sieci krystalicznej

- Założenie sferycznej symetrii relacji dyspersyjnych zmusza do ograniczenia się do obszaru $\omega \leq \omega_{\max}$, tak aby całkowita liczba (koncentracja) stanów fononowych wyniosła $3N$:

$$3N = \int_0^{\omega_{\max}} \rho(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega_{\max}^3}{u^3}$$

stąd: $\omega_{\max} = \sqrt[3]{6\pi^2 N} \cdot u$

oraz *definicja temperatury Debye'a*: $\Theta = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k} = \sqrt[3]{6\pi^2 N} \cdot \frac{\hbar u}{k}$

- *Wkład fononów do energii wewnętrznej* (na jednostkę objętości):

$$U(T) = \int_0^{\omega_{\max}} \hbar\omega \cdot \rho(\omega) \cdot \langle n(\omega, T) \rangle d\omega = \frac{3}{2\pi^2} \cdot \frac{\hbar}{u^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega$$

Pojemność cieplna sieci krystalicznej

- Zamiana zmiennych: $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$

$$U(T) = \frac{3}{2\pi^2} \cdot \frac{\hbar}{u^3} \cdot \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{3}{2\pi^2} \cdot T^4 \cdot \left(\frac{k}{\hbar u}\right)^3 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

i wreszcie, wykorzystując związek: $\Theta = \sqrt[3]{6\pi^2 N} \cdot \frac{\hbar u}{k}$

otrzymujemy:

$$U\left(\frac{T}{\Theta}\right) = 9Nk\Theta \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

*wkład fononów
(akustycznych) do
energii wewnętrznej
wg. modelu Debye'a*

Pojemność cieplna sieci krystalicznej

a) *niskie temperatury* $T \ll \Theta$:

$$U\left(\frac{T}{\Theta}\right) \approx 9Nk\Theta \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \cdot \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 9Nk\Theta \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \cdot \frac{\pi^4}{15} \propto T^4$$



$$C_V \propto T^3$$

zgodnie z doświadczeniem

b) *wysokie temperatury* $T \gg \Theta$:

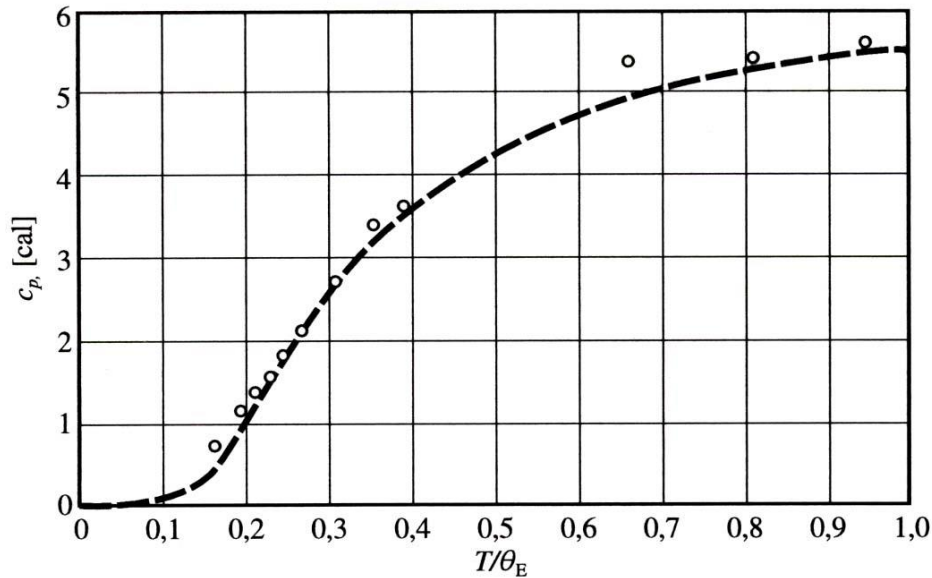
wtedy w całym obszarze całkowania $x \ll 1$ i:

$$U\left(\frac{T}{\Theta}\right) \approx 9Nk\Theta \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{1+x-1} dx = 9Nk\Theta \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 = 3NkT$$

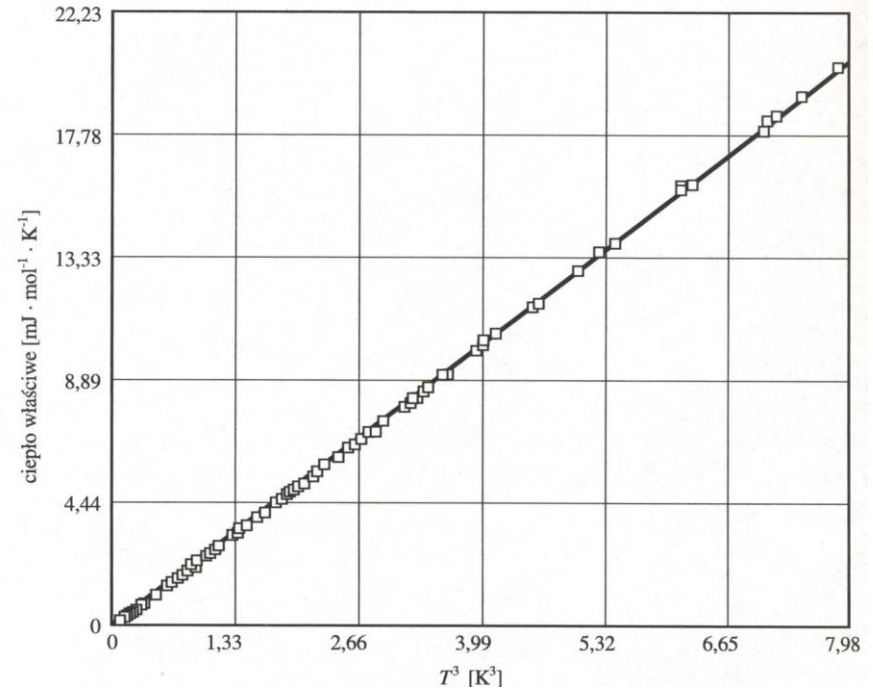
$$C_V = 3R$$

prawo Dulonga-Petita, jeśli obliczymy U dla N_A oscylatorów

Pojemność cieplna sieci krystalicznej



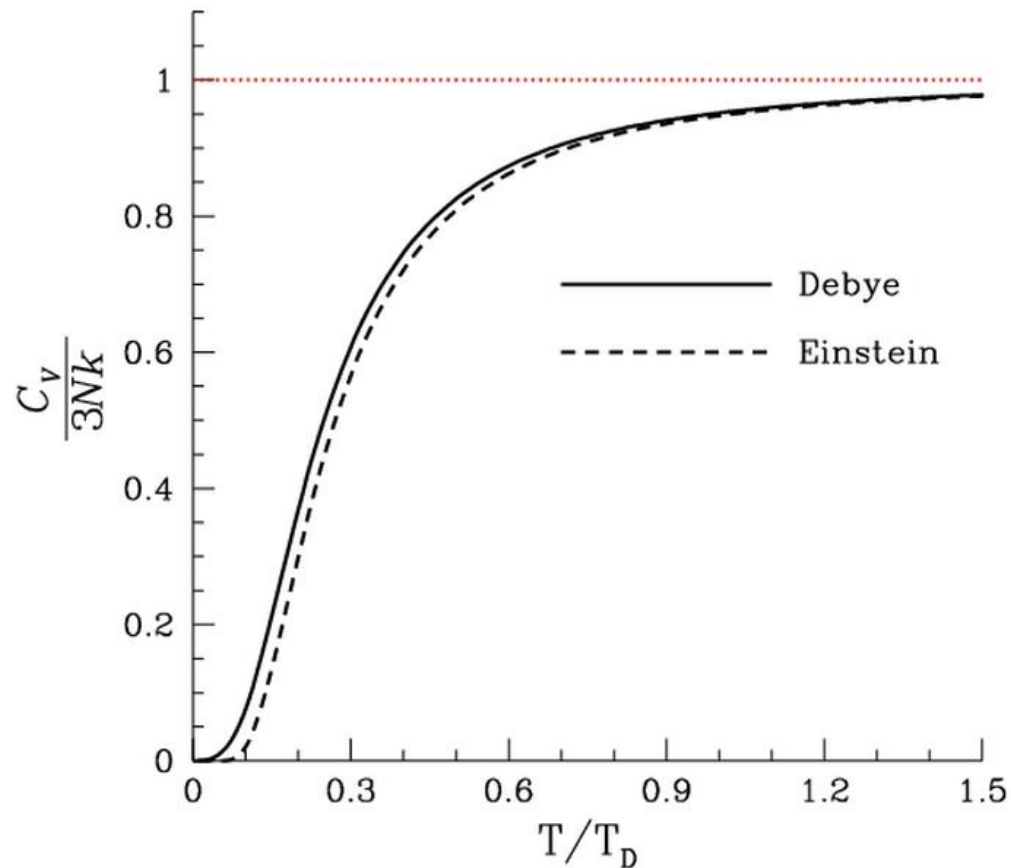
diament, linia – model Einsteina



stały argon, linia – model Debye'a

Ch. Kittel, „Wstęp do fizyki ciała stałego”

Pojemność cieplna sieci krystalicznej



Wikipedia

Uwaga na skale! Model Debye'a działa też w wysokich temperaturach

TRANSPORT - WSTĘP

Transport – siły zewnętrzne

Przypomnienie

- Jednoelektronowe równanie Schrödingera:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{r}) = E \cdot \varphi(\vec{r})$$

- Jeśli potencjał jest periodyczny, to dobrymi rozwiązaniami są funkcje Blocha:

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

- Wektor falowy \vec{k} (a więc i kwazipęd $\hbar\vec{k}$) jest dobrą „liczbą” kwantową

- Prędkość grupowa elektronu: $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \Rightarrow$

- Ze względu na symetrię pasm: $E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$ (ogólniej $E_n^\uparrow(\vec{k}) = E_n^\downarrow(-\vec{k})$), jeśli funkcja rozkładu zależy tylko od energii (w równowadze termodynamicznej), to nie ma żadnych przepływów (transportu)

Transport – siły zewnętrzne

Siły zewnętrzne (a więc dodatkowy potencjał)

- Jeśli mamy dodatkowy potencjał (np. pole elektryczne), to **NIE MA** symetrii translacyjnej $\Rightarrow \vec{k}$ przestaje być dobrą liczbą kwantową, stany blochowskie nie są już funkcjami własnymi hamiltonianu (choć zawsze rozwiązania możemy poszukiwać w postaci ich kombinacji liniowej – w ogólności zależnej od czasu)

$$\vec{F} = \hbar \dot{\vec{k}}$$

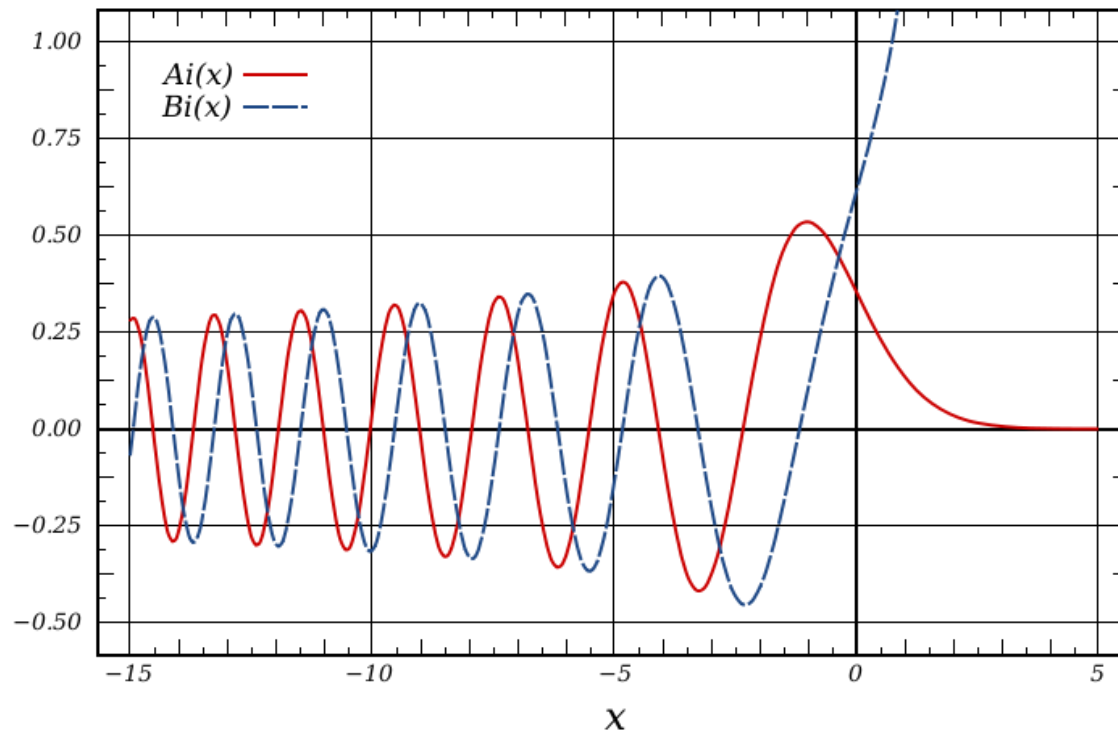
- zmiana \vec{k} – przejścia pomiędzy stanami blochowskimi, stany o określonym \vec{k} nie są już stanami własnymi hamiltonianu
- **Przykład** – elektron w stałym polu elektrycznym (w płaszczyźnie yz ruch jest swobodny):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - eFx \right) \varphi(x) = E \cdot \varphi(x)$$

Transport – siły zewnętrzne



- równanie Airy: $\frac{d^2 y}{dx^2} - xy = 0$, rozwiązania kombinacją liniową $Ai(x)$ i $Bi(x)$:



Transport – siły zewnętrzne

- postać asymptotyczna funkcji Airy dla $x \rightarrow -\infty$:

$$Ai(-x) \sim \frac{\sin\left(\frac{2}{3}x^{3/2} + \frac{1}{4}\pi\right)}{\sqrt{\pi}x^{1/4}}$$

$$Bi(-x) \sim \frac{\cos\left(\frac{2}{3}x^{3/2} + \frac{1}{4}\pi\right)}{\sqrt{\pi}x^{1/4}}$$

- funkcje te dla $|x| \gg 1$ mogą być lokalnie przybliżane przez $\sin(kx)$ lub $\cos(kx)$ z $k \sim x^{1/2}$



podczas ruchu paczki falowej zrobionej z funkcji Airy takie „ k ” będzie ulegało zmianie, co odpowiada przejściom pomiędzy funkcjami Blocha numerowanymi różnymi k , jeśli rozwiązania problemu poszukiwaliśmy w bazie funkcji Blocha

Transport – siły zewnętrzne

- Oprócz sił zewnętrznych, które powodują „uporządkowane” przejścia pomiędzy stanami blochowskimi $\hbar\vec{k} = \vec{F}$ istnieją też przyczyny „nieuporządkowanych” przejść pomiędzy tymi stanami – *rozproszenia*

Co może rozpraszać elektrony?

– wszelkie niedoskonałości sieci (potencjał rozpraszający V)

- domieszki, defekty (punktowe, liniowe – dyslokacje, ...) – „sztywne” rozpraszacze, potencjały niezależne od czasu
- nieporządek stopowy w kryształach mieszanych (rozpraszanie stopowe)
- międzypowierzchnie (interface roughness)
- fonony – „fluktuujące” rozpraszacze
- inne elektrony (rozpraszanie elektron-elektron) – „fluktuujące” rozpraszacze
- etc.

Transport – siły zewnętrzne

- Prawdopodobieństwo rozproszenia elektronu ze stanu $|n, \vec{k}\rangle$ do stanu $|n', \vec{k}'\rangle$:
$$W(n\vec{k}, n'\vec{k}') \sim \left| \langle n', \vec{k}' | V | n, \vec{k} \rangle \right|^2$$
 gdzie V – potencjał rozpraszający

Rozproszenia elastyczne i nieelastyczne

$$\vec{k} = \vec{k}' \pm \vec{q} + \vec{G} \quad \text{zachowanie kwazipędu}$$

$$E_{n, \vec{k}} = E_{n', \vec{k}'} \pm E_{\vec{q}} \quad \text{zachowanie energii}$$

gdzie \vec{q} i $E_{\vec{q}}$ – kwazipęd i energia emitowanej/pochłoniętej kwazicząstki

- Jeśli w rozproszeniu nie uczestniczy żadna kwazicząstka (np. fonon) lub jej energia jest w bilansie do zaniedbania (w porównaniu z kT i średnią energią układu elektronów), to ***rozproszenie jest elastyczne (lub w przybliżeniu elastyczne)***. ***Przy rozproszeniach wewnątrzpasmowych $n=n'$, jeśli pasmo jest sferyczne, to:***
$$|\vec{k}| = |\vec{k}'|$$

Transport – siły zewnętrzne

- **Rozproszenia elastyczne** – np. na potencjałach domieszek i defektów
- **Rozproszenia nieelastyczne** – np. na fononach (lub innych kwazicząstkach).
W przybliżeniu często traktuje się rozpraszanie na fononach akustycznych jako elastyczne (bo energie fononów akustycznych są niewielkie). Nawet rozpraszanie na fononach optycznych często opisuje się przy założeniu, że rozproszenia są w przybliżeniu elastyczne (w odpowiednio wysokich temperaturach, w których $kT \gg \hbar\omega_0$).

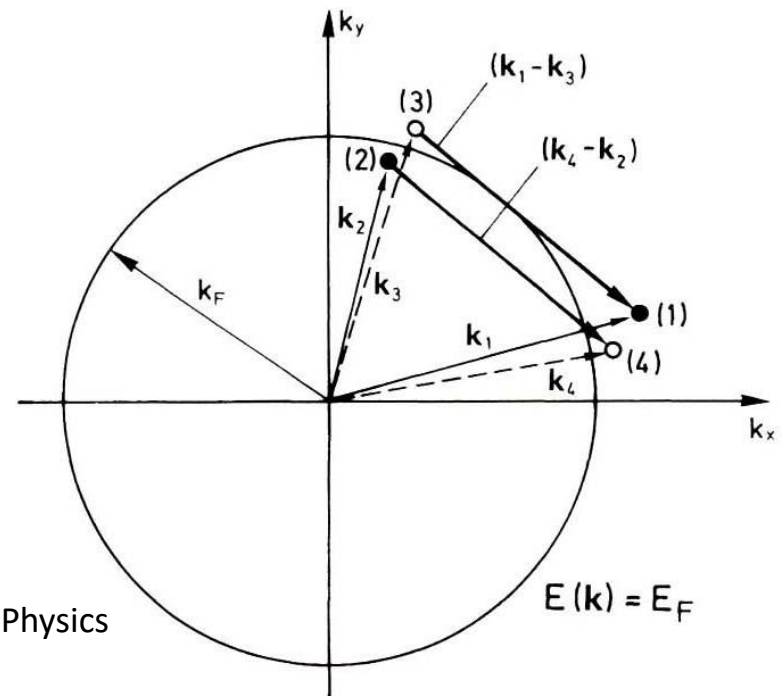
Rozpraszanie elektron-elektron

– też nieelastyczne, możliwe tylko dla elektronów z okolicy poziomu Fermiego, istotne z punktu widzenia procesów relaksacji fazy funkcji falowej

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4 + \vec{G}$$

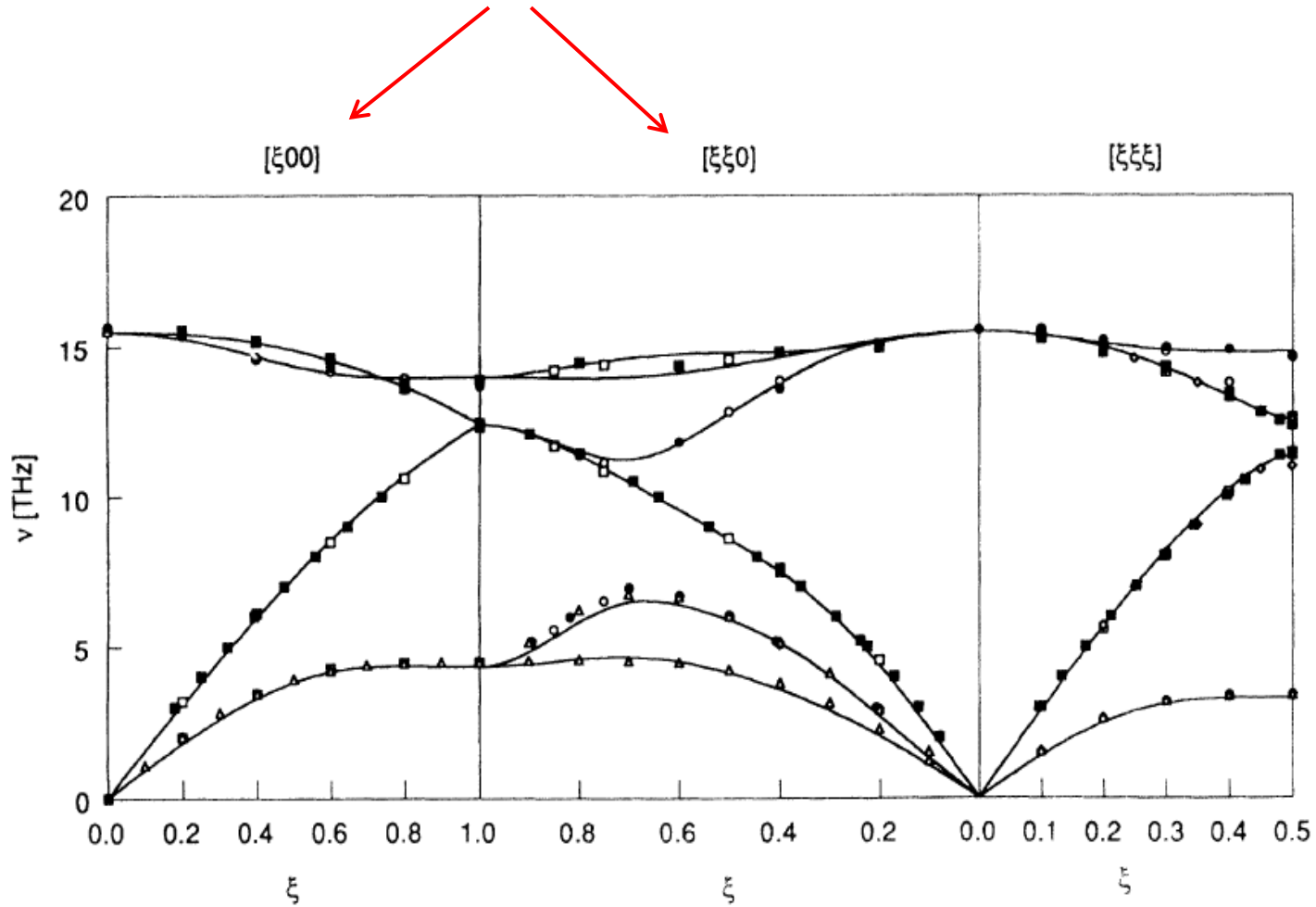
$$E_1 + E_2 = E_3 + E_4$$

H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

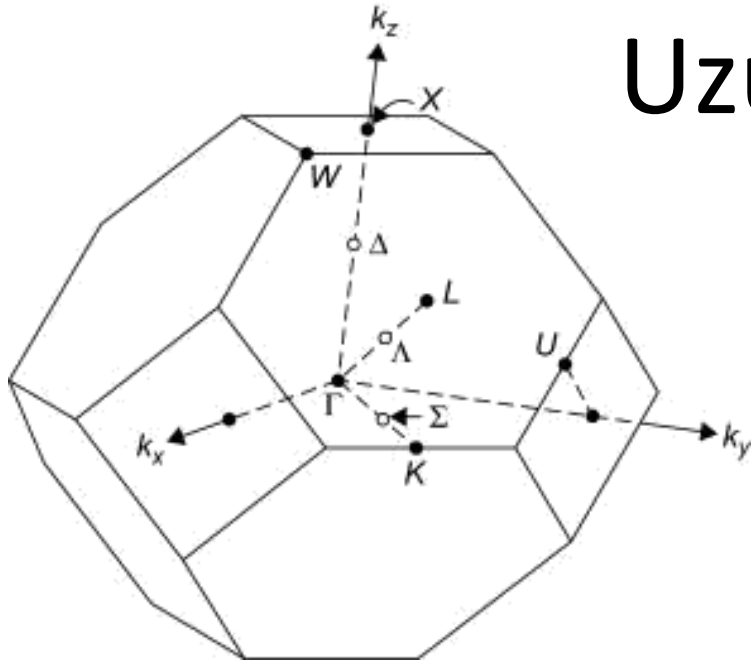


Uzupełnienie

Dlaczego te 2 panele się sklejają?



Uzupełnienie



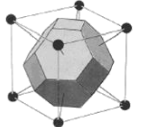
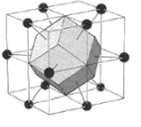
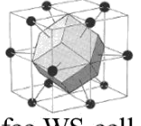

Punkt K ma współrzędne: $\frac{2\pi}{a} [3/4, 3/4, 0]$

Idąc dalej dochodzimy do punktu R: $\frac{2\pi}{a} [1, 1, 0]$

dodajemy do niego wektor sieci odwrotnej:

$$\frac{2\pi}{a} [1, 1, 0] + \frac{2\pi}{a} [-1, -1, 1] = \frac{2\pi}{a} [0, 0, 1] = X$$

WS zone and BZ

Lattice Real Space	Lattice K-space
 <p>bcc WS cell</p>	 <p>Bcc BZ (fcc lattice in K-space)</p>
 <p>fcc WS cell</p>	 <p>fcc BZ (bcc lattice in K-space)</p>

The BZ of fcc is the WS cell of bcc.
The BZ of bcc is the WS cell of fcc.