

Zwei Arten der spez. Wärme des Gitters mit mehreren Atomen pro Elementarzelle zu beschreiben

- a) Debye für alle Zweige (kann diskutiert)
- b) Debye für akustische, Einstein für optische Zweige

Einstein Modell

Jedes optische Zweig trägt $\frac{h\nu_E}{kT}$ zur Energiedichte bei, d.h. feste Frequenz $\omega_E \Rightarrow$ spez Wärme

$$C_V^{opt} = 3(p-1) \frac{Nk}{V} \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu_E}{kT}}}{\left(e^{-\frac{h\nu_E}{kT}} - 1 \right)^2}$$

Diskussion ① $kT \gg h\nu_E$: $C_V^{opt} = \frac{3(p-1)}{V} Nk$, d.h.

$$C_V = \underbrace{C_V^{Deb}}_{\text{aus akustische Zweige}} + C_V^{opt} = 3R \text{ für 1 Mol Atome}$$

② $kT \ll h\nu_E$: $C_V^{opt} \sim \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 e^{-\frac{h\nu_E}{kT}}$, d.h. $C_V^{opt} \rightarrow 0$ exponentiell ($T \rightarrow 0$)

5.3 anharmonische Effekte

Thema höherer Ordnung in U^{Gitter} (Gitterpotential)

- Phononen als Eigenzustände des harmonischen Kristalls sind nicht mehr Eigenzustände des anh. Kr.

- Phononen verlieren 1. Näherung des anham. Kristalls mit endl. Lebensdauer

\Rightarrow Zerfall eines Phonons in zwei andere: durch $O(u^3)$ in U^{Gitter}

5.4 Thermische Ausdehnung

Thermischer Ausdehnungskoeffizient: $\alpha = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{3V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{3B} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V$

Kompressionsmodul $B = -V \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T$ ("Bulk Modulus")

Rechnung (Näherung) für Gitterschwingungen

$$\alpha = \frac{1}{3B} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial}{\partial V} h\nu_{ks} \right) \frac{\partial}{\partial T} \langle n_{ks} \rangle$$

• in harm. Näherung hängt was nicht von V ab, d.h. $\frac{\partial}{\partial V} h\nu_{ks} = 0$

$\alpha = 0$ und $C_p = C_V$

Zusammenhang zw. α and c_v ?

Dazu $c_v = \sum_{\vec{k}, s} \frac{\hbar \omega_{\vec{k}, s}}{V} \frac{\partial}{\partial T} \langle n_{\vec{k}, s} \rangle$

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{\vec{k}, s} \underbrace{-\frac{V}{\omega_{\vec{k}, s}} \frac{\partial}{\partial V} \omega_{\vec{k}, s}}_{= \frac{-\partial \ln(\omega_{\vec{k}, s})}{\partial \ln(V)} = \gamma_{\vec{k}, s}} \cdot \underbrace{\frac{1}{V} \hbar \omega_{\vec{k}, s} \frac{\partial}{\partial T} \langle n_{\vec{k}, s} \rangle}_{= c_{v,s}(\vec{k})} = c_{v,s}(\vec{k}) \text{ spez. Wärme der Mode } \omega_{\vec{k}, s}$$

Grüneisen-Parameter $\gamma = \frac{\sum_{\vec{k}, s} \gamma_{\vec{k}, s} c_{v,s}(\vec{k})}{c_v}$

$\Rightarrow \alpha = \frac{\gamma c_v}{3B}$

Debye-Modell: Alle Frequenzen mit ω_D : $\gamma_{\vec{k}, s} = -\frac{\partial \ln(\omega_{\vec{k}, s})}{\partial \ln(V)} \Rightarrow \alpha \sim c_v$
 damit $\alpha \sim T^3$ für $T \ll \Theta_D$, $\alpha \sim \text{const}$ für $T \gg \Theta_D$, jeweils $\gamma(T) = \text{const}$
 bei mittleren Temperaturen starke Abweichungen $\gamma = \gamma(T)$

• In Metallen tragen die Leitungselektronen ebenfalls zur therm. Ausdehnung bei.

5.5 Wärmefähigkeit des Gitters

Im Festkörper: Wärme transport durch Phononen und freie Elektronen; Wärmeleitfähigkeit $\kappa = \kappa^{ph} + \kappa^e$

Im Metallen meist $\kappa^e \gg \kappa^{ph}$ aber gute Einkristalle z.B. Al_2O_3 , Si oder vor allem Diamant hohe WL bei 300 K

Man kann zeigen: idealer hohler Kristall hat unendl. hohen κ^{ph}

Im Folgenden WL eines Isolators $\kappa^{ph} = \kappa$

Wicht. gleichzeit. Zustand $\langle n_{\vec{k}, s} \rangle$ Funktion des Orts, Annahme:

• Besetzung mit lokalem Gleichgewicht, d.h. Ortsabh. unschwach

• Unschärflich in \vec{k} zulassen, dass Phonon in gewissen Raumbereich lokalisiert ist („Wellenpaket“) im Folgenden Wellenpakete mit Schwerpunkt \vec{k}^0 am Ort \vec{x}

WL def. durch: $\vec{q} = -\kappa \nabla T$ (***) \vec{q} Wärmestromdichte

$T_1 \sim T_2$ $T_1 > T_2$
 Im Zeitintervall ΔT treffen Phononen auf

Fläche F , die sich im Zylinder der Höhe $v_x \Delta t$ befindet.

$$\dot{q} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_{\vec{k}, s} \langle n_{\vec{k}, s} \rangle v_x \hat{e}_s$$

$v_x = \frac{\partial \omega}{\partial k_x}$ mittlere Gruppengeschw des Wellenpakets

(1. dim Wärmefluss)

Im thermischen Gg: $q_x = 0$ Wärmefluss nur wenn $\langle n \rangle$ vor \vec{k} -Wert $\langle n \rangle$ abweicht

$$(*) \dot{q}_x = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega (\langle n \rangle - \langle n \rangle^0) v_x \quad (\text{Indizes } \vec{k}, s \text{ weggelassen})$$

Zeitliche Änderung von $\langle n \rangle$ in einem lokalen Bereich durch

- Diffusion von Phononen aus Nachbargebieten
- Phononenzerfall

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = \left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{Diff}} + \left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{zerfall}} \quad \text{spezielle Form der "Boltzmann-Gleichung"}$$

Stationärer Zustand (nicht Gg Zustand) $\frac{d\langle n \rangle}{dt} = 0$

Phononenzerfall: $\left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{zerfall}} = -\frac{\langle n \rangle - \langle n \rangle^0}{\tau}$ Relaxationszeitansatz

τ mittlere Zerfallszeit

Diffusionsterm: $\left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{Diff}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} (\langle n(x - v_x \Delta t) \rangle - \langle n(x) \rangle)$

$$= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{v_x}{\Delta x} (\langle n(x - \Delta x) \rangle - \langle n(x) \rangle)$$

$$= -v_x \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial x} = -v_x \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

mit lokalem therm. Gg $\langle n \rangle \rightarrow \langle n \rangle^0$

$$\left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{Diff}} = v_x \frac{\partial \langle n \rangle^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

Einsetzen in (*): $\dot{q}_x = -\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega v_x^2 \frac{\partial \langle n \rangle^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$

Vgl mit (***) phänomenolog. WL-Gl

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_{\vec{k}, s} v_{\vec{k}, s}^2 \tau_{\vec{k}, s} c_s(\vec{k}) \quad \text{mit } \tau_{\vec{k}, s} = v_{\vec{k}, s} \tau_{\vec{k}, s} \text{ mittlere freie Weglänge}$$

$$= \frac{1}{3} \sum_{\vec{k}, s} v_{\vec{k}, s}^2 \cdot \tau_{\vec{k}, s} \cdot c_s(\vec{k}) \quad v_{\vec{k}, s} : \text{Gruppengeschw}$$

• Wärmetransport eines Gases: $\kappa = \frac{1}{3} v l c$

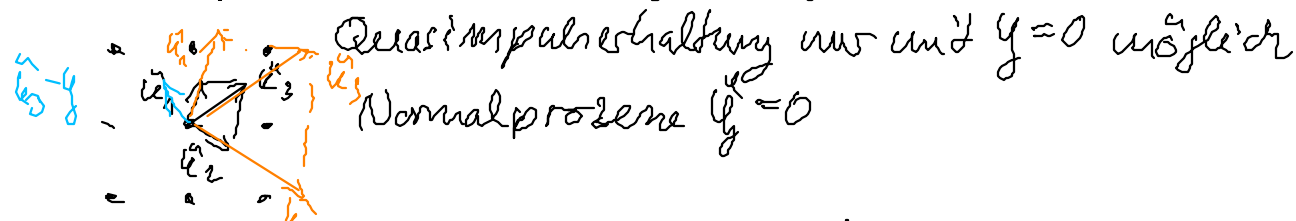
• Phononen in der Nähe der B.-Zonengrenze und opt.-Phononen ($v_{\vec{k}, s}$ klein) tragen nur wenig aus WL bei

- im allg. Temperaturabhängigkeit von α kompliziert zu berechnen
- α im allg. Tensor

hier: einfache $\alpha = \frac{1}{3} v^2 \tau c$

Ereignis eines Phonons aus zwei anderen (durch kub. Term in $U^{(n)}(r)$) $\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{q}$

Niedrige Temp: ($T \ll \Theta_D$) nur langwellige Phononen auftreten: $k_1, k_2, k_3 \ll q$



Höhere Temp: ($T \gtrsim \Theta_D$) Prozesse mit $q \neq 0$ möglich, „Umklappprozesse“

Bedingung Phonon muss $k_1 \approx \frac{1}{2} q$ und damit Energie $\approx \frac{1}{2} k \Theta_D$

Wahrscheinlichkeit $\sim e^{-\frac{T_0}{T}}$ mit $T_0 \approx \frac{1}{2} \Theta_D$, damit Stützzeit $\tau \sim e^{-\frac{T_0}{T}}$

noch höhere Temp: ($T \gg \Theta_D$) exponentiell $\tau \sim T^{-x}$ mit $x \approx 1$

Extensivste Störprozesse für Phononen

- Punktdefekte (auch verschiedene Isotope)
- Versetzungen, Korngrenzen
- Resonanzen bei Einkristallen äußere Oberflächen