

# Vorlesung

## Thermische Eigenschaften

WS 2009 Metallphysik II

Prof. Dr. G. Dehm

Department Materialphysik

MU Leoben

Literatur:

Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, 14 Auflage, Oldenburg Verlag, 2005

Rolf E. Hummel, Electronic Properties of Materials, Springer, 2001

Mary A. White, Properties of Materials, Oxford Press, 1999

K. Kopitzki: Einführung in die Festkörperphysik, Teubner Verlag 1989

Internet: Wikipedia

# 1. Grundlagen: Wärmekapazität, Wärmeinhalt

1.1 Gase

1.2 Festkörper

1.3 Flüssigkeiten

1.4 Gläser

(1.5 Zusammenhang  $C_p$ - $C_v$ )

# 2. Phononen und Wärmekapazität

2.1 Gitterschwingung und Phononen

    eiatomige Basis

    zweiatomige Basis

2.2 Einstein-Modell

2.3 Debye-Modell

2.4 Beitrag der Elektronen zur Wärmekapazität

# 3. Wärmeleitung

3.1 Gase

3.2 Dielektrika

3.3 Metalle

# 4. Thermische Ausdehnung

# 5. Phononenspektroskopie

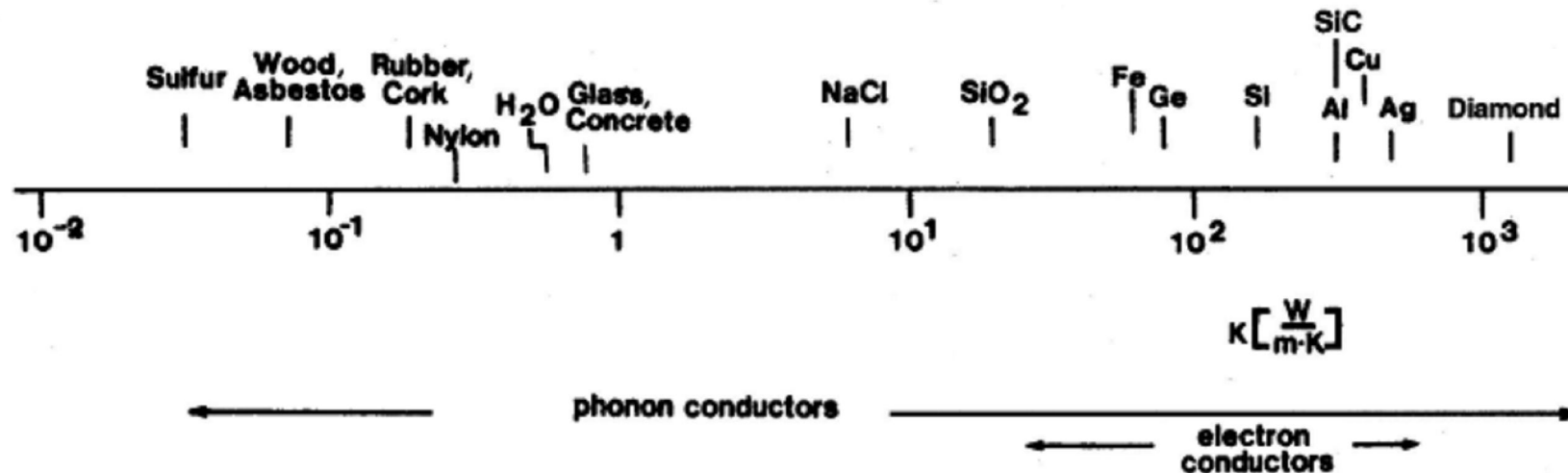
5.1 inelastische Neutronenstreuung

5.2 Raman-Spektroskopie

# 1. Grundlagen

Thermische Eigenschaften:

Thermische Leitfähigkeit von Materialien



(innere) Energie  $U$ , Wärme  $Q$  und Arbeit  $W$  sind im 1. HS der Thermodynamik verknüpft:

$$U = W + Q \quad [1J = 0.239 \text{ cal bzw. } 1 \text{ cal} = 4.184J]$$

Enthalpie  $H = U + PV$ ;

Gibbssches thermodynamisches Potential (freie Enthalpie)  $G = U + PV - TS$

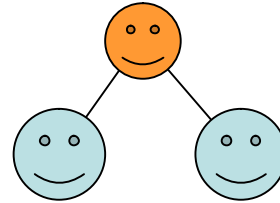
mit  $T$ : Temperatur,  $S$ : Entropie

Irreversibler Prozess läuft in Richtung  $dG < 0$ ; Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn freie Enthalpie einen Minimalwert angenommen hat.

## 1.1 Gase



einatomig



dreiatomig

Atomposition eines einatomigen Gas lässt sich durch die 3 kartesischen Koordinaten  $x, y, z$  beschreiben. Das Atom besitzt 3 Freiheitsgrade für seine Bewegung ( $x, y, z$ ).

Molekül mit  $N$  Atomen benötigt  $3N$  Koordinaten zur Beschreibung (3 für jedes Atom) –  $3N$  Freiheitsgrade

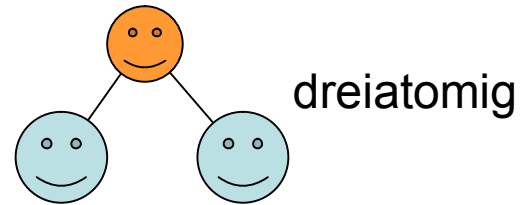
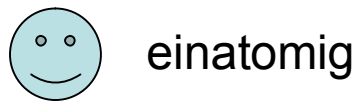
Molekülbewegung:            Translation (Bewegung des ganzen Moleküls)  
   Rotation (Drehung des ganzen Moleküls)  
   Schwingung (Vibration innerhalb des Moleküls)

Anzahl der Freiheitsgrade für Gasmoleküle die aus folgender Anzahl von Atomen bestehen

Einatomig:

Zweiatomig:

Dreiatomig:



Jeder Freiheitsgrad in Translation und Rotation trägt mit  $\frac{1}{2} kT$  zur inneren Energie  $U$  bei! Jeder Freiheitsgrad von Schwingungen (Vibration) mit  $2 \times \frac{1}{2} kT$ !

Ursache: Translation und Rotation besitzen nur kinetischen Energiebeitrag zu  $U$ , während Schwingung kinetische und potentielle Energie zu  $U$  beiträgt.

Die Wärmekapazität  $C_V$  (bei konstantem Volumen  $V$ ) ist definiert als:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V [\text{J/K}]$$

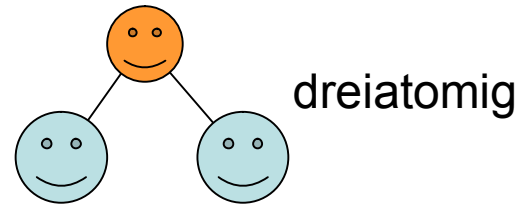
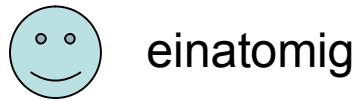
Die molare Wärmekapazität  $C_{V,m}$ :

$$C_{V,m} = N_A \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V N_A \quad [\text{J/mol K}]$$

Und die spezifische Wärmekapazität  $C = C_V / m$ ; mit  $m$ : Masse und Dimension  $[\text{J/g K}]$ .

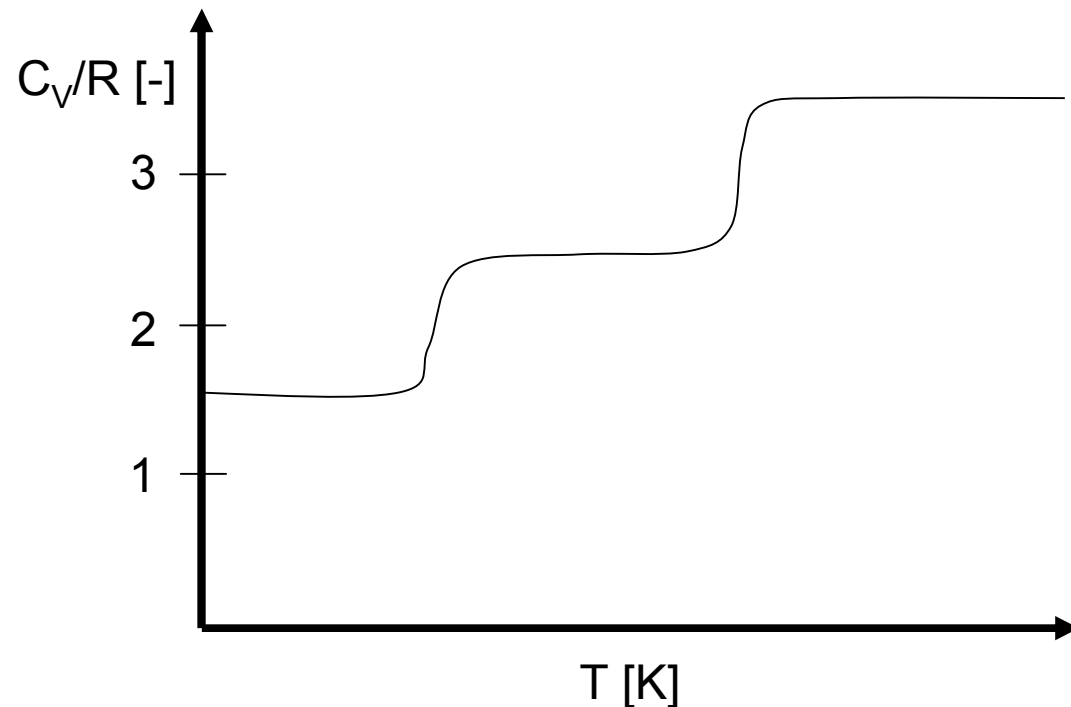
Für ein einatomiges Gas ist  $C_{V,m} = \frac{3}{2} k N_A = 1.5 R$

( $R=8.314\text{J/mol K}$ : Gaskonstante,  $N_A$  Avogadrokonstante,  $k$  Boltzmannkonstante)



Wie groß ist  $C_{V,m}$  für ein dreiatomiges Gas (nichtlineares Molekül) theoretisch?

In der Praxis zeigt sich z.B. für Wasserdampf bei 300K ein Wert von ca.  $3.038R$ , da fast nur Translations- und Rotationsbewegungen angeregt werden



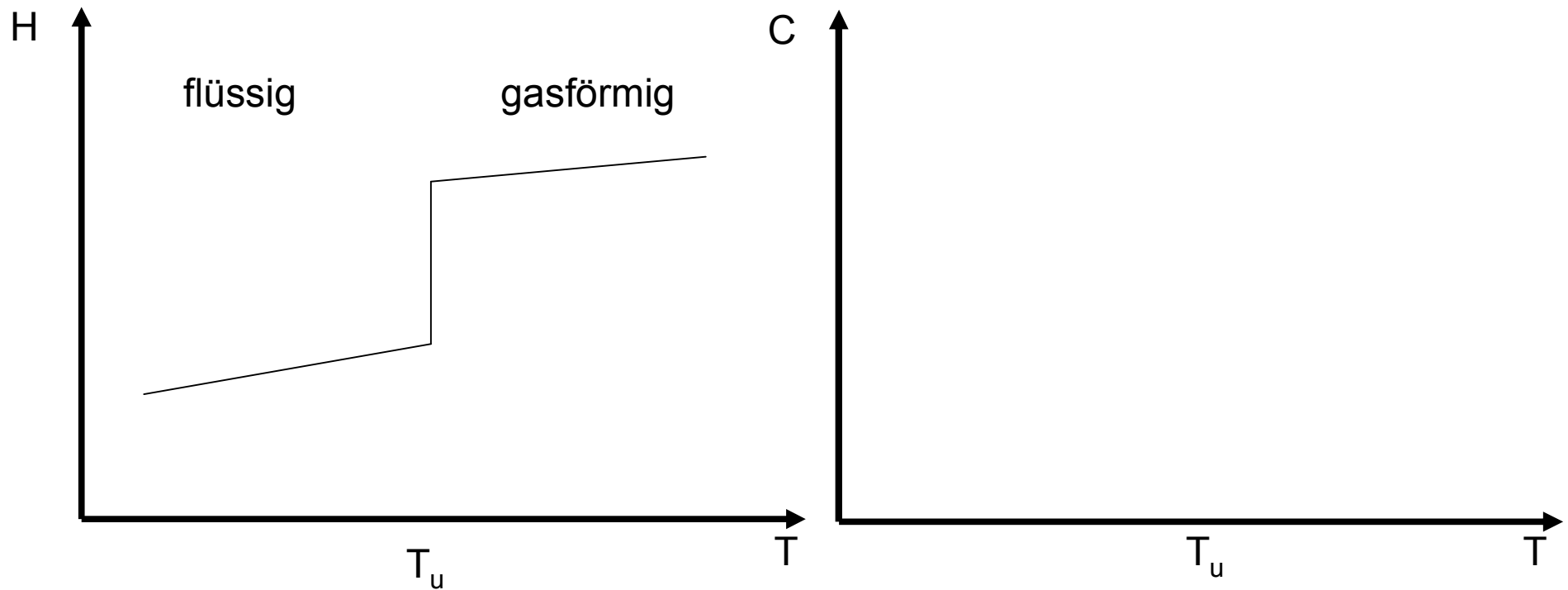
Schematischer Verlauf der molaren Wärmekapazität eines idealen zweiatomigen Gases bei konstantem Volumen.

Wie ändert sich  $C_{V,m}$  am Phasenübergang Dampf – Flüssig?

Gibbssches thermodynamisches Potential (freie Enthalpie) für beide Phasen im thermodyn. Gleichgewicht. Somit

$$\Delta G = \Delta(U + PV) - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S = 0$$

d.h.  $\Delta H = T\Delta S$



## 1.2 Festkörper

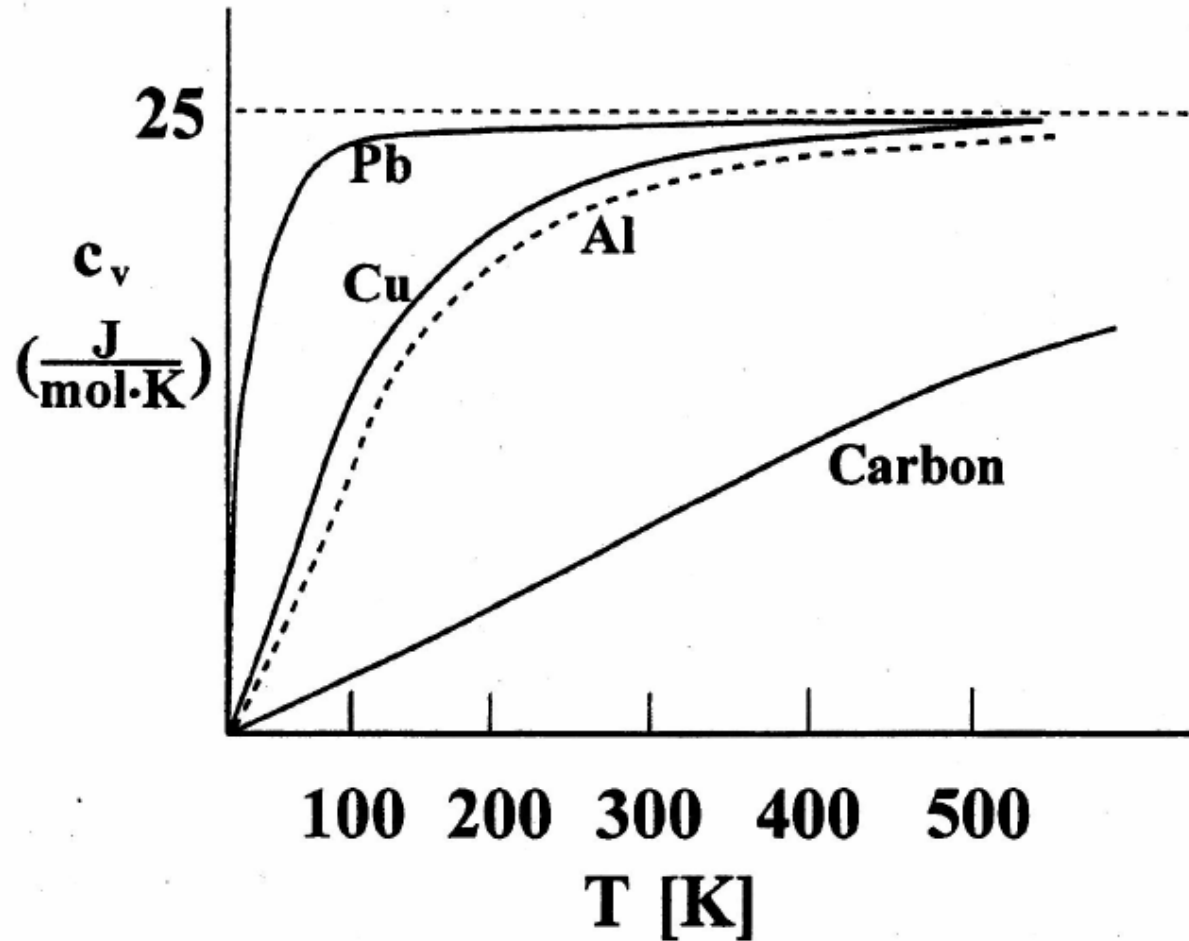
Dulong und Petit fanden experimentell, dass für viele Festkörper bei RT die molare Wärmekapazität  $C_{V,m} \approx 3R = 25 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  beträgt

Substance	Specific heat capacity ( $c_p$ ) $\left(\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}\right)$	Molar (atomic) mass $\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$	Molar heat capacity ( $C_p$ ) $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)$	Molar heat capacity ( $C_v$ ) $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)$
Al	0.897	27.0	24.25	23.01
Fe	0.449	55.8	25.15	24.68
Ni	0.456	58.7	26.8	24.68
Cu	0.385	63.5	24.48	23.43
Pb	0.129	207.2	26.85	24.68
Ag	0.235	107.9	25.36	24.27
C (graphite)	0.904	12.0	10.9	9.20

Festkörper mit einatomarer Basis:  $U =$   
Und somit  $C_{V,m}$



Temperaturabhängigkeit der mol. Wärmekapazität einiger Festkörper



Klassische Theorie erklärt den Sättigungswert von ca. 25 J/mol K , aber nicht die starke Temperaturabhängigkeit beim Abkühlen zu  $T \rightarrow 0\text{K}$

Dulong-Petit erklärt  $C_{V,m} \approx 3R = 25 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  aber nicht wieso für  $T \rightarrow 0$  auch  $C_{V,m} \rightarrow 0$

Hier versagt klassische Theorie  $\rightarrow$  Quantenmechanik der Gitterschwingungen wird benötigt (kommt in Kap. 2 Gitterschwingung und Phononen)

## 1.3 Flüssigkeiten

Bei Festkörpern gibt es nur Schwingungsenergie (Vibration)  
Bei Gasen Translation, Rotation und Vibration

Flüssigkeiten liegen i.A. in ihrem Verhalten dazwischen!

### **Ausnahme: Wasser**

Experimentell gefunden  $C_{V,m} \approx 9R$

Berechnet  $6R$

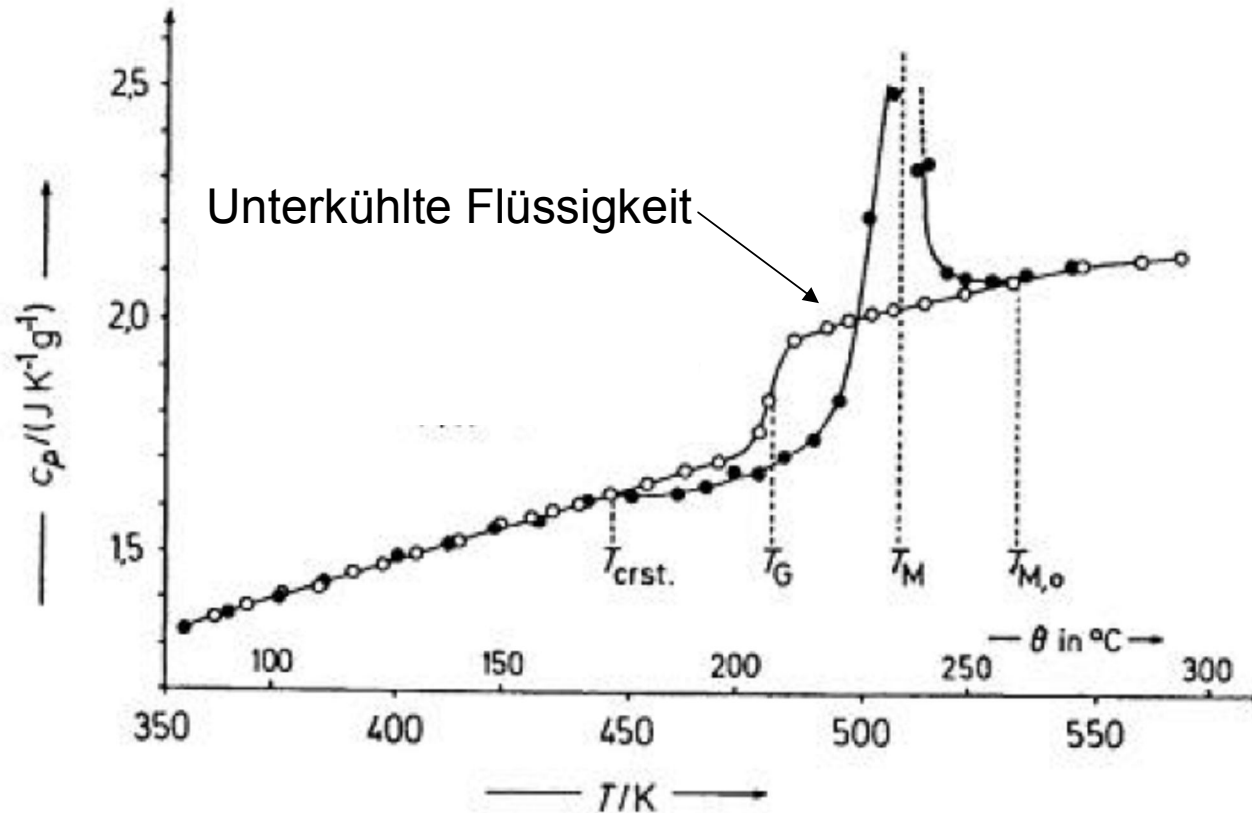
Vereinfachte Erklärung: flüssiges Wasser wird wie Festkörper behandelt in dem keine Translation, Rotation auftritt sondern nur Schwingungen (Vibration)

$3N = 9$  Freiheitsgrade; mit  $U = 9 \times 2 \times 1/2 kT$  ergibt  $9R$  für  $C_{V,m}$

Ursache: starke Wasserstoffbrückenbindung verhindert freie Translation und Rotation und führen so zu Verhalten ähnlich wie bei einem Festkörper

## 1.4 Glas und amorphe Materialien

Unterschied zwischen amorphen (o) und semikristallinen Polymeren (●)

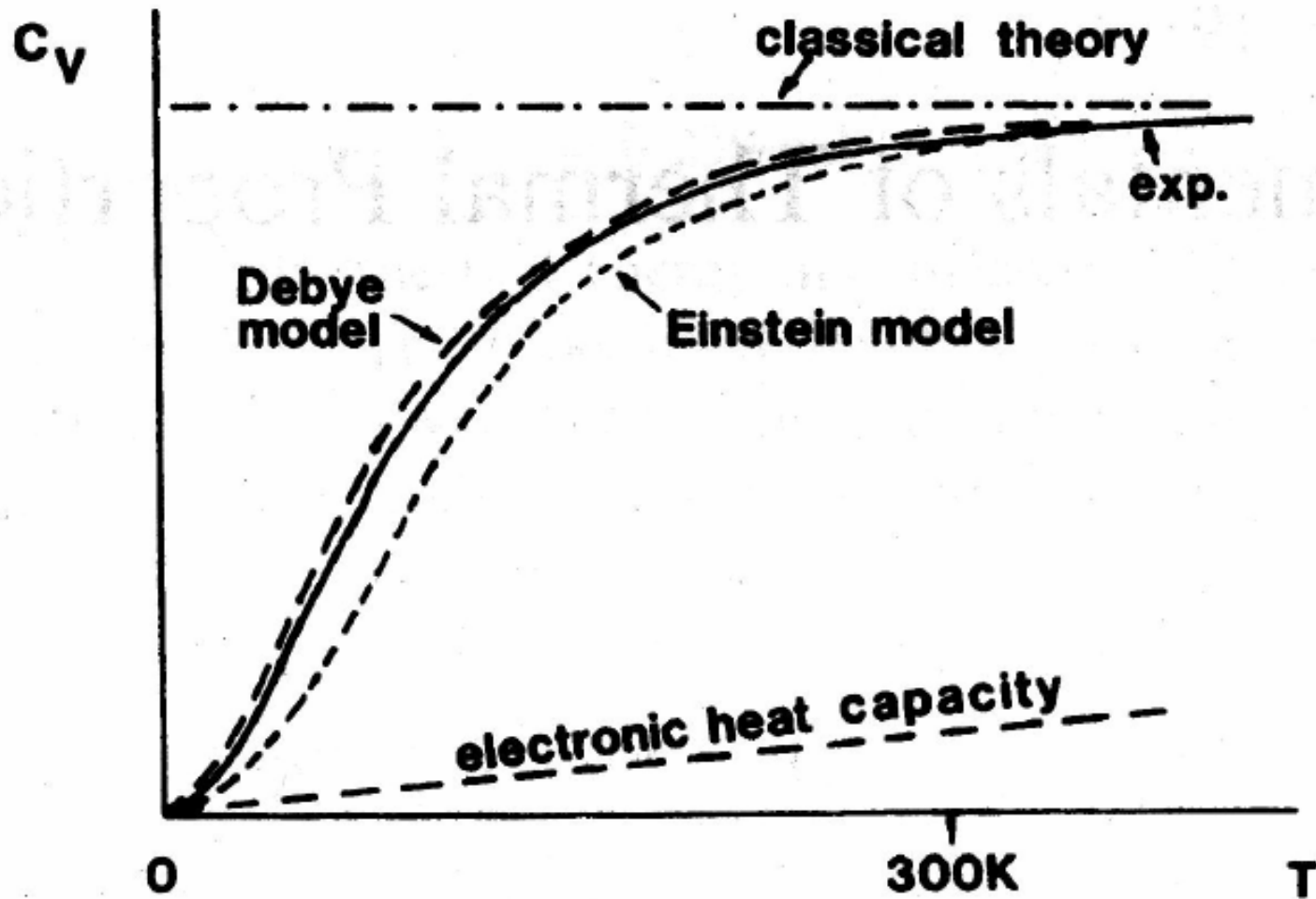


Unterschiedliche Kristallitgrößen: größten schmelzen erst bei  $T_{M,o}$ .

$T_G$  Glastemperatur: unterhalb dieser frieren die Translationen und Rotationen ein und damit nähert sich  $C$  dem Wert des kristallinen Materials an.

## Zu Festkörper:

Offene Frage: Wie lässt sich T-Abhängigkeit der Wärmekapazität im Festkörper erklären



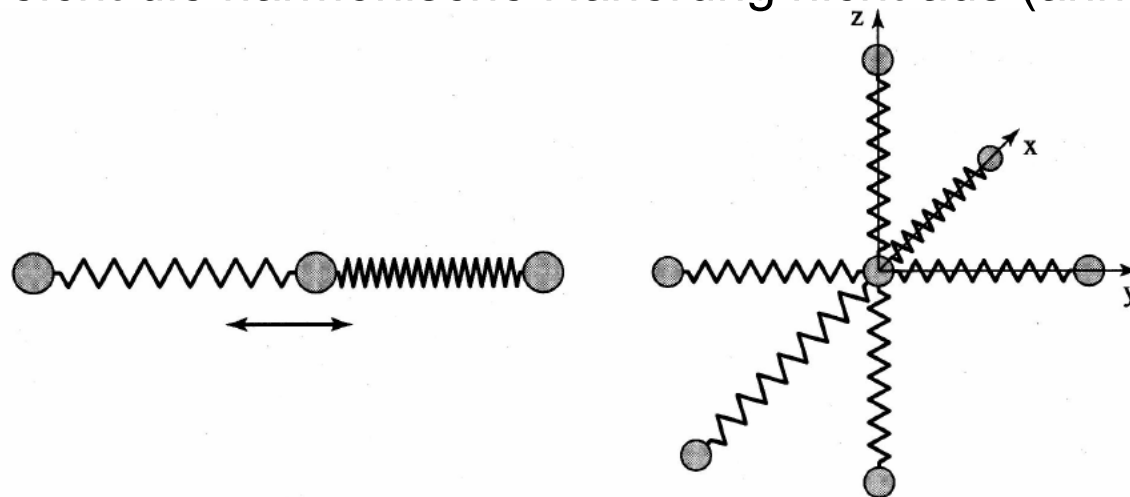
## 2. Phononen und Wärmekapazität

### **Vorbemerkung:**

In diesem Kapitel befassen wir uns nur mit der Bewegung der Atomrümpfe, wobei die Kräfte, die auf die Atomrümpfe bei einer Auslenkung aus ihrer Gleichgewichtslage einwirken durch einen allgemeinen Ansatz vorgegeben werden. In der harmonischen Näherung wählt man die Kräfte so, dass sie den Auslenkungen der Gitteratome aus der Gleichgewichtslage proportional sind. Dies führt auf eine Bewegung der Gitteratome in Form von Gitterschwingungen.

Phononen bezeichnen die Energiequanten der Gitterschwingungen und sind Quasiteilchen.

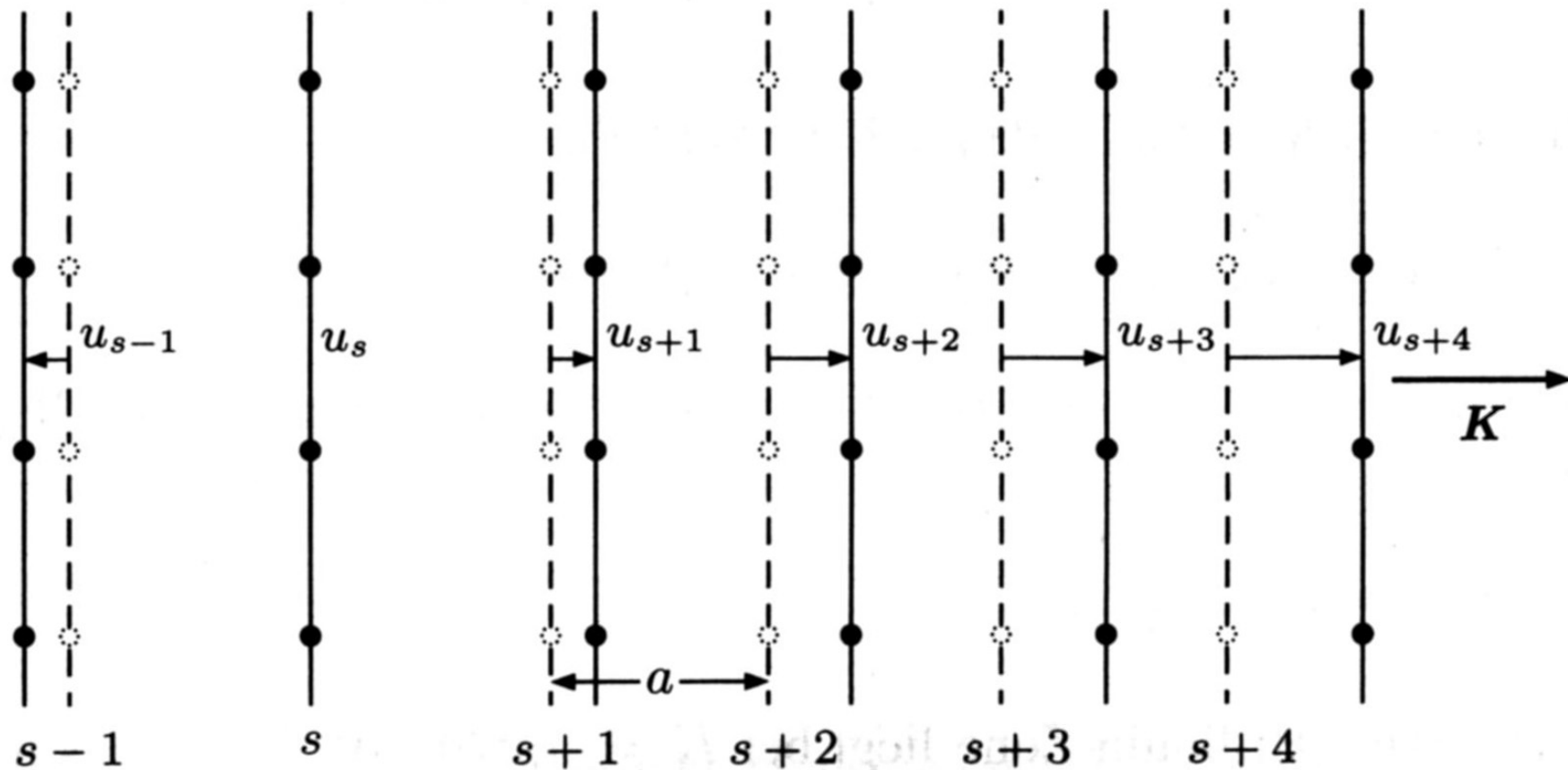
Für die in Kapitel 3 und 4 besprochene Wärmeleitung und thermische Ausdehnung reicht die harmonische Näherung nicht aus (anharmonische Effekte).



Eindimensionaler und dreidimensionaler harmonischer Oszillator

## 2.1 Gitterschwingungen und Phononen

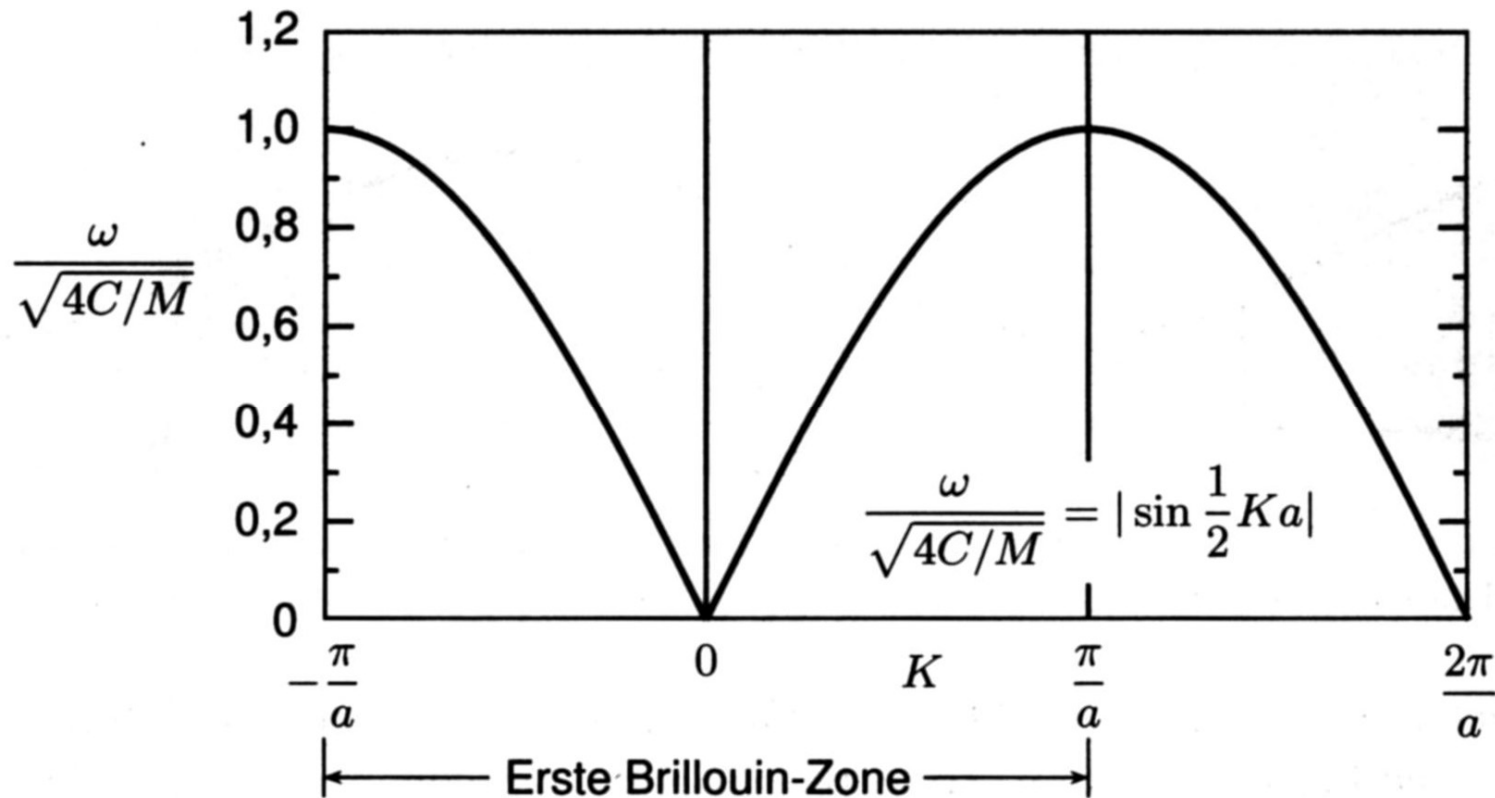
### Mit einatomiger Basis



Schematische Darstellung einer longitudinalen Gitterschwingung. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Gleichgewichtslagen.



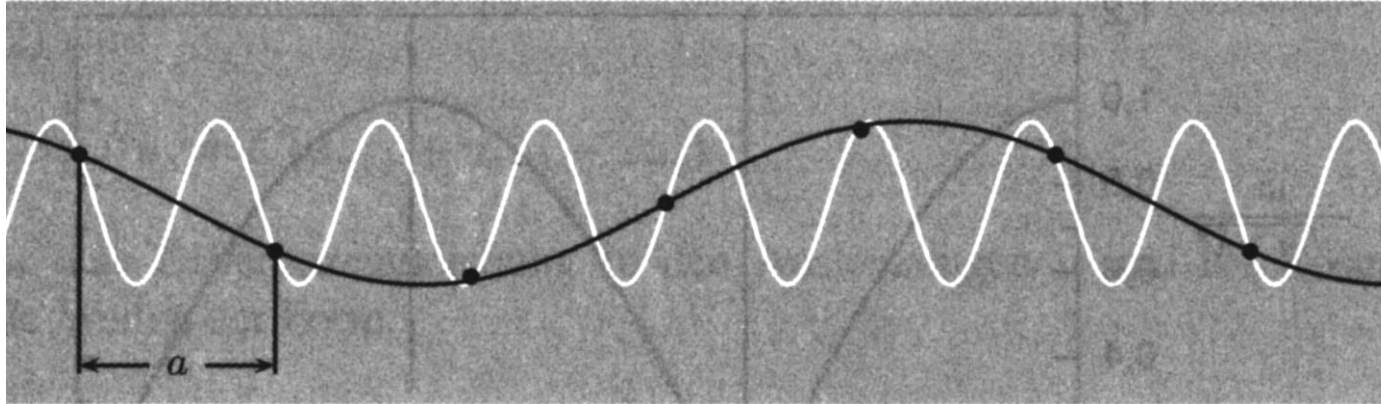
## Dispersionskurve für Kristallgitter mit 1 atomarer Basis



An den Rändern der 1 BZ erhält man eine stehende Welle: Atome benachbarter Ebenen schwingen gegenphasig. Die Welle bewegt sich weder nach links noch nach rechts. (Entspricht Braggscher Reflexion  $n\lambda=2d \sin\theta$  mit minimaler Wellenlänge  $\lambda=2d$ )! Werte ausserhalb der ersten Brillouin-Zone (BZ) ergeben physikalisch keinen Sinn. Der sinnvolle Bereich der unabhängigen  $k$ -Werte liegt innerhalb der 1 BZ (eindeutige Zuordnung).  $k$ -Werte ausserhalb der Grenzen können durch Subtrahieren eines ganzzahligen Vielfaches von  $2\pi/a$  innerhalb der 1. BZ gebracht werden.



Anschaulicher Grund:



**Bild 4.5:** Die Welle der weißen Kurve übermittelt keine Information, die nicht auch durch die schwarze Kurve gegeben wird. Man braucht nur Wellenlängen größer als  $2a$ , um die Bewegung wiederzugeben. Denn die Amplitude der Auslenkung besitzt nur am Ort des Atoms selbst eine Bedeutung!

Lineare Kette:

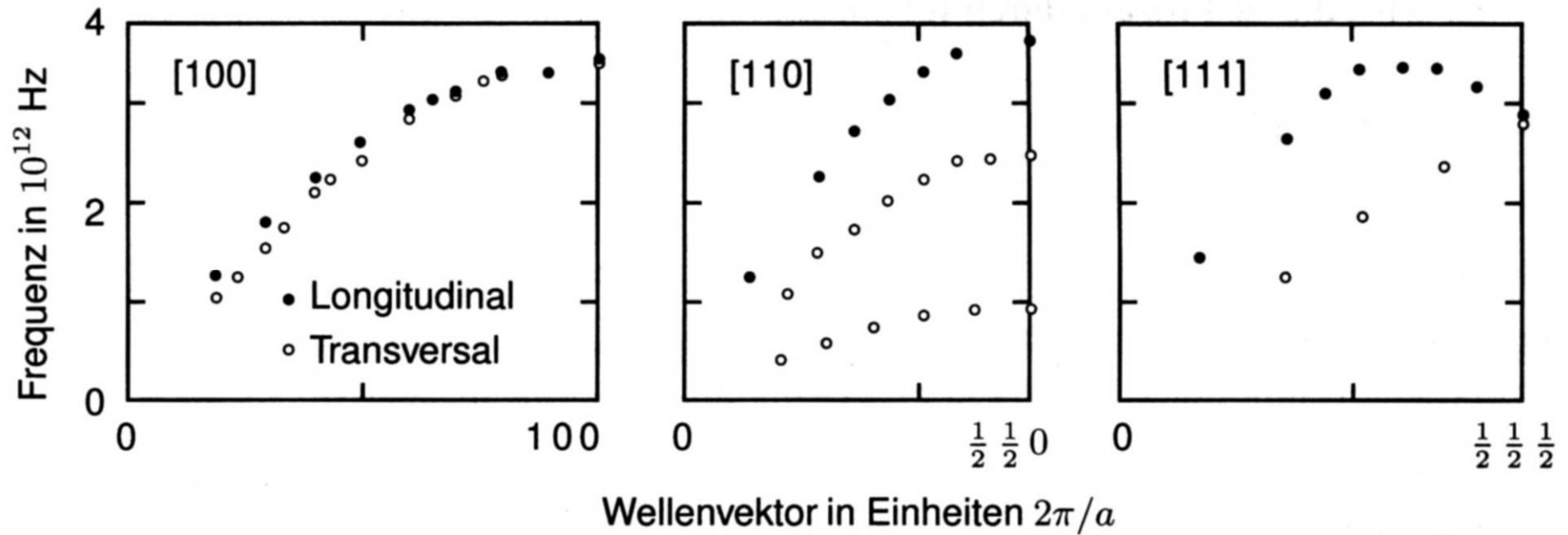
$$k_{\max} = 2\pi/\lambda_{\min} = \pi/a$$

Wenn benachbarte Atome gegengleich schwingen  
(dann ist  $\lambda_{\min} = 2a$ )

$$k_{\min} = 2\pi/\lambda_{\max} = \pi/Na$$

Wenn Wellenlänge doppelter Kristalllänge entspricht  
(dann ist  $\lambda_{\max} = 2L = 2Na$  mit  $N$ : Anzahl der Atome mit Abstand  $a$  in der linearen Kette)

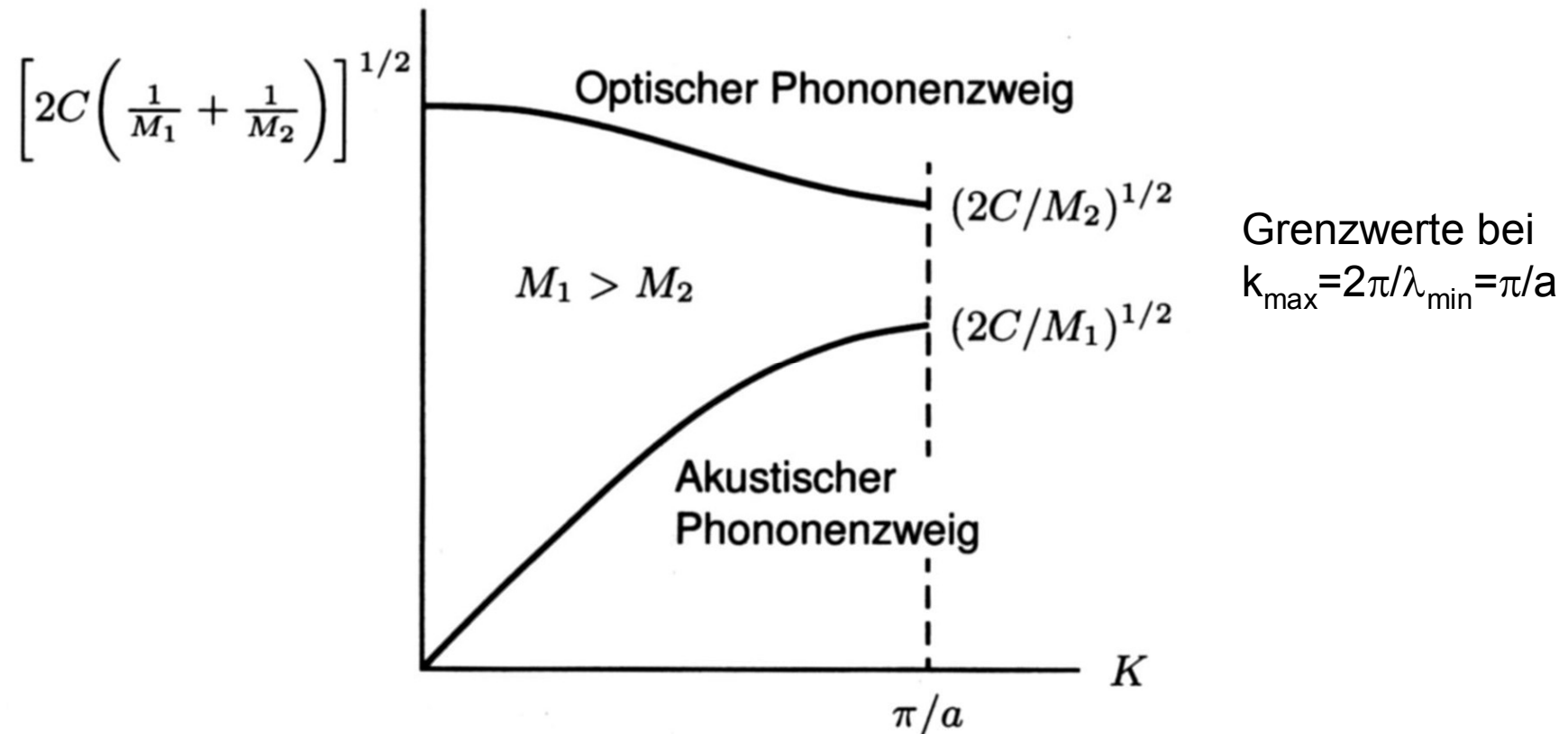
Gemessene (inelastische Neutronenstreuung) Dispersionskurven von Na  
In verschiedene Ausbreitungsrichtungen



## 2.1b Gitterschwingungen und Phononen

### Mit zweiatomiger Basis

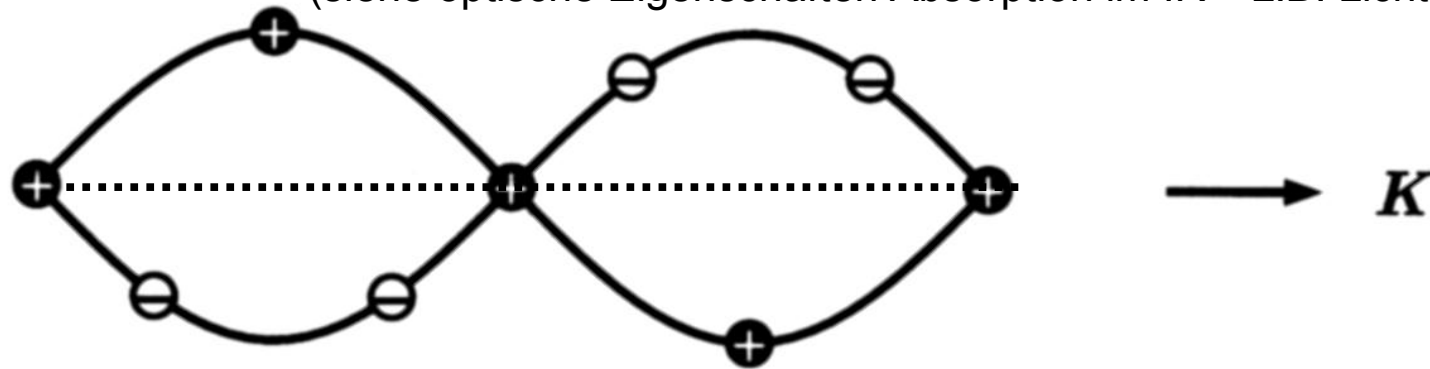
Wir untersuchen nun Gitterschwingungen eines Kristalls mit einer Basis aus 2 verschiedenen Atomen (z.B. NaCl), wobei wir wieder annehmen, dass sich die einzelnen Netzebenen des Kristalls in Richtung ihrer Normalen gegeneinander bewegen. Dies liefert in jeder der drei Fortpflanzungsrichtungen 2 Zweige in der Dispersionsrelation, die als akustischer und optischer Zweig bezeichnet werden.



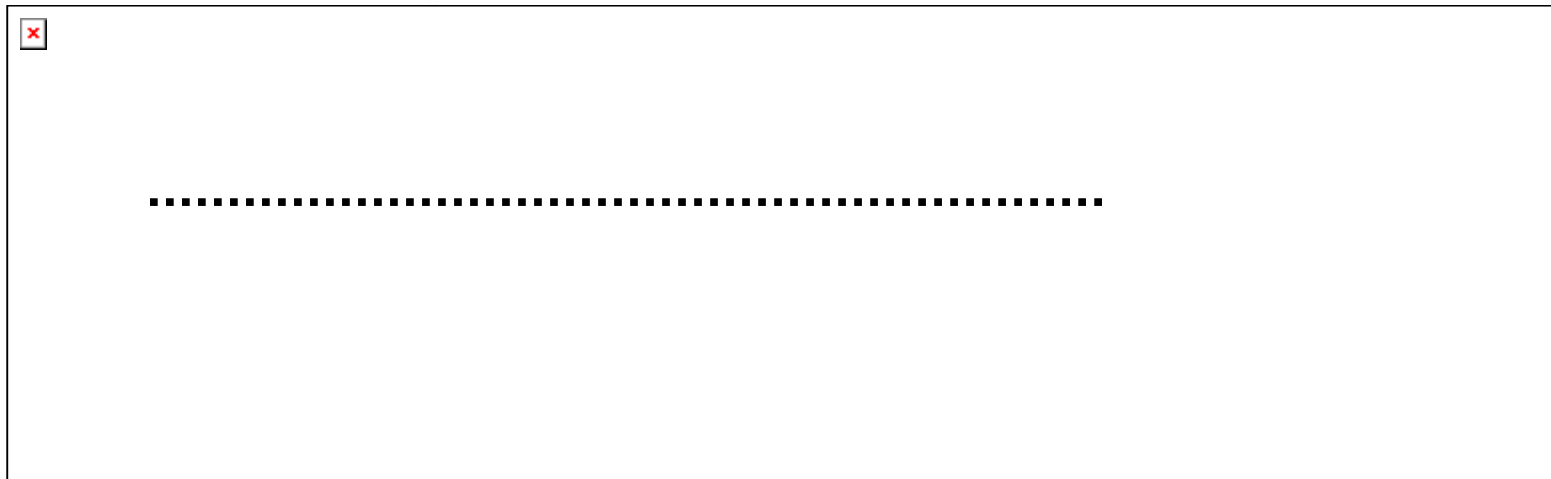
Anschaulich für transversale Welle eines linearen Gitters:

**Optische Mode: Benachbarte Massen schwingen in entgegengesetzte Richtung**

Dies läßt sich für ungleichnamige Ladungen durch das elektrische Feld einer Lichtwelle anregen; deshalb heißt dieser Zweig optischer Zweig (siehe optische Eigenschaften Absorption im IR – z.B. Lichtwellenleiter)



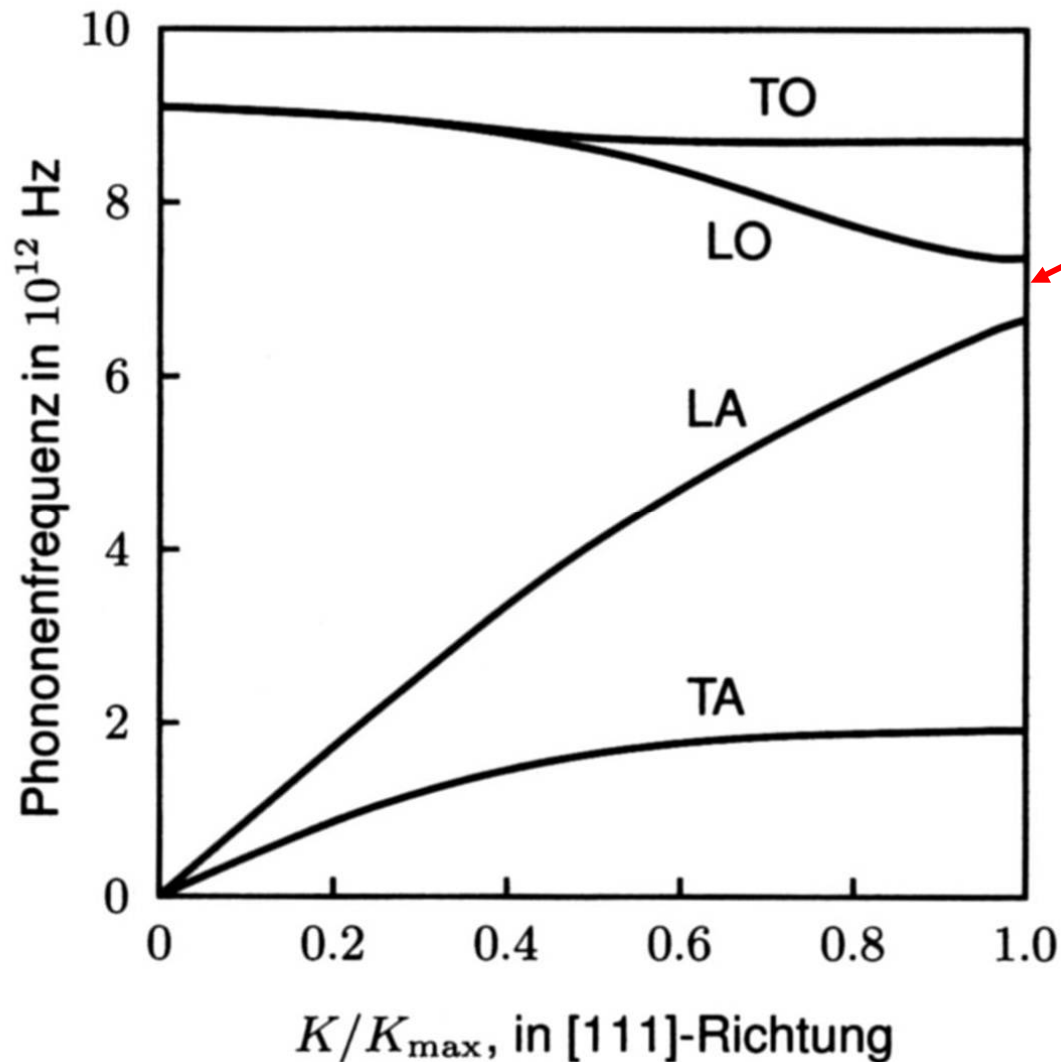
Optische Mode



Benachbarte Massen schwingen gemeinsam in gleiche Richtung wie bei akustischen Schwingungen langer Wellenlänge.

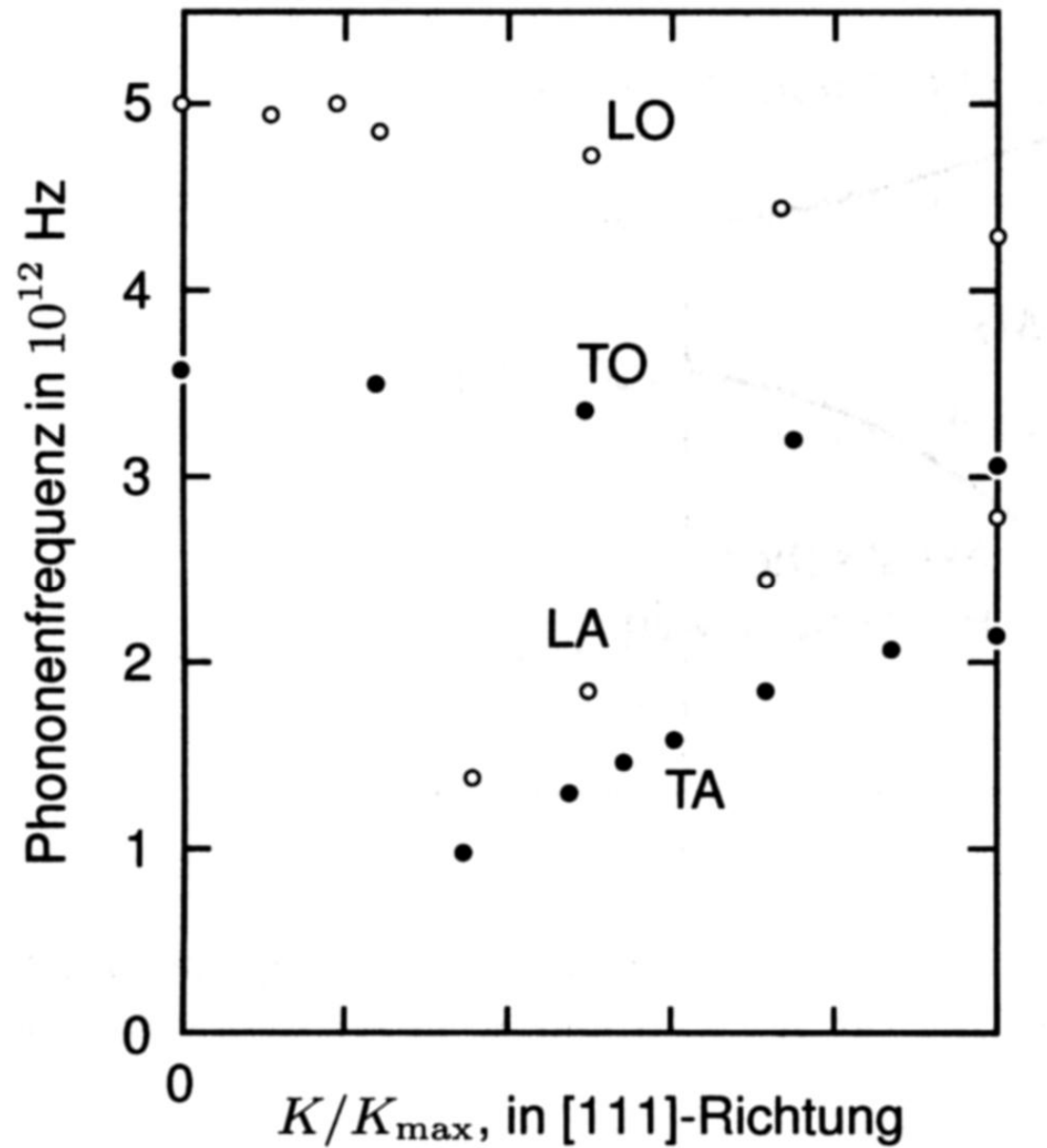
**Befinden sich  $p$  Atome in der primitiven Basis gibt es  $3p$  Zweige:  
**3 akustische und  $3(p-1)$  optische.****

Für einen Kristall, der aus  $N$  primitiven Elementarzellen mit  $p$  Basisatomen besteht, hat der akustische Zweig  $3N$  Moden; die restlichen  $3(p-1)N$  Freiheitsgrade entfallen auf die optischen Zweige.



**Frequenzlücke  
zwischen optischen  
und akustischem  
Phononzweig**

# Gemessene Dispersionsrelation für KBr



# Phononen

## Quantisierung elastischer Wellen

Die Energie einer Gitterschwingung ist quantisiert. Das entsprechende Energiequant nennt man **Phonon**, in Analogie zum Photon einer elektromagnetischen Welle. Die Energie eines elastischen Schwingungszustands der Kreisfrequenz  $\omega$  ist

$$\epsilon = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega,$$

wenn der Zustand zur Quantenzahl  $n$  angeregt, der Schwingungszustand also von  $n$  Phononen besetzt ist. Der Term  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  ist die Nullpunktsenergie des Schwingungszustandes. Er tritt sowohl bei Phononen als auch bei Photonen auf und ist eine Folge der Äquivalenz zum quantenmechanischen harmonischen Oszillator der Frequenz  $\omega$ , dessen Energieeigenwerte ebenfalls  $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$  sind.

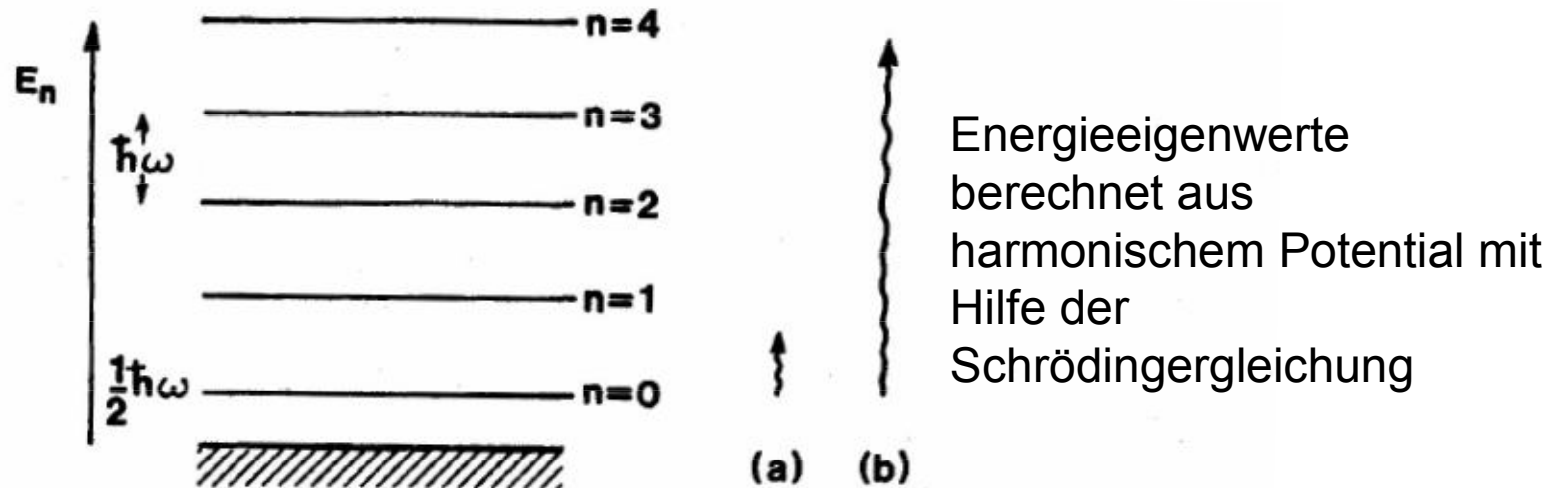


Figure 20.2. Allowed energy levels of a phonon: (a) average thermal energy at low temperatures and (b) average thermal energy at high temperatures.

Der Zusammenhang zwischen Frequenz und Wellenvektor ist durch die (Phononen)Dispersionsrelation gegeben. Die Energiezustände  $\varepsilon_n = (n+1/2)\hbar\omega$  berechnen sich aus denen des harmonischen Oszillators nach:

$$\varepsilon_n(k) = \hbar\omega(k) (n+1/2)$$

Da Phononen zu den Bosonen zählen, berechnet sich die mittlere Besetzungszahl  $\langle n \rangle$  im thermischen Gleichgewicht (d.h. die Häufigkeitsverteilung der Quantenzustände) gemäß der Bose-Einstein Verteilung

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

Somit berechnen sich die Energiezustände zu:  $\varepsilon_n(k) = \hbar\omega(k) (\langle n \rangle + 1/2)$

Anmerkungen:

Bosonen sind (Quasi)Teilchen mit ganzzahligem Spin (Phononen, Photonen), die jeden Quantenzustand beliebig stark bevölkern können. Analog zur Fermistatistik (z.B. Elektronen) lassen sich gleichartige Teilchen nicht unterscheiden.

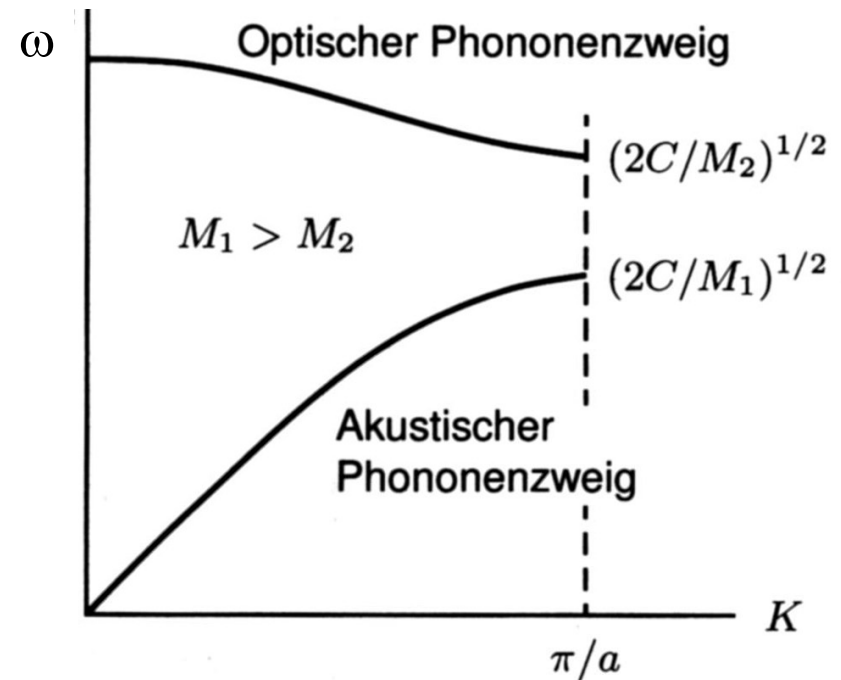
Beachte: Fermiteilchen haben halbzahligen Spin und nach dem Pauliprinzip dürfen Fermiteilchen jeden Quantenzustand nur einfach besetzen.

Experimentell lassen sich die optischen Phononen mittels Raman-Spektroskopie oder Infrarot-Spektroskopie bestimmen (Kap. 5). Zur Ermittlung des Gesamtspektrums der Phononen wird sowohl die Information über die Energie als auch über den Impuls der Gitterschwingungen benötigt. Diese Forderung wird z.B. durch die Neutronenstreuung erfüllt (Kap. 5).

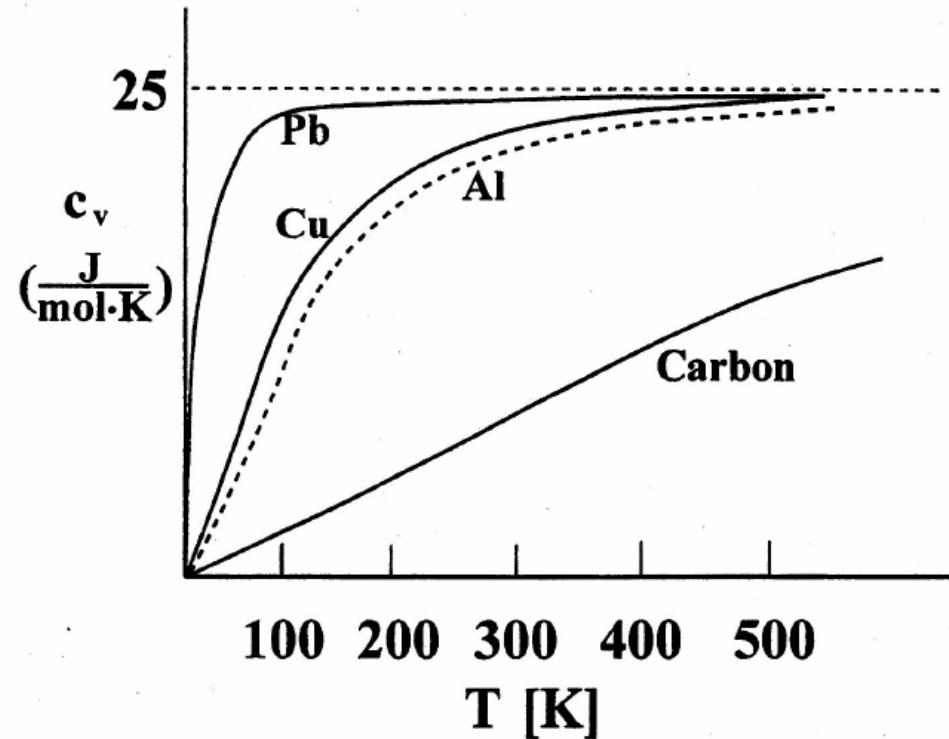


Die Dispersionsrelation entspricht im Prinzip einer Bandstrukturauftragung, bei der statt  $E(k)$  lediglich  $\omega(k)$  aufgetragen ist.

Anmerkung: bei Phononen Sinusverlauf im  $\omega(k)$  Diagramm, bei freien Elektronen Parabel für  $E(k)$



Zurück zu unserem Problem aus Kapitel 1:  
 Können wir nun mit Hilfe der Phononen die Temperaturabhängigkeit von  $C_{V,m}$  berechnen?  
 Zur Erinnerung:  
 einatomige Basis eines Festkörpers im Federmodell lieferte  $3N$  Schwingungen mit Energie  $U=3NkT=3RT$  und  $C_{V,m} = dU/dT = 3R$



## 2.2 Einstein-Modell

Einstein postulierte 1907, dass die Energien des harmonischen Oszillators quantisiert und nur bestimmte Schwingungsmoden erlaubt sind. Diese Schwingungsquanten sind die in Kap. 2.1 erläuterten Phononen.

Die Phononen beschreiben somit die Teilchennatur eines Oszillators. In Analogie zur der Broglie Beziehung haben sie den Impuls  $p=h/\lambda$ .

Weitere Annahmen des Einstein Modells:

- Phononen besitzen auch Wellencharakter (Welle-Teilchen Dualismus).  
Phononenwellen, d.h. elastische Wellen, breiten sich durch den Kristall aus.

-Phononen werden erzeugt, wenn die Temperatur erhöht wird und vernichtet, wenn die Temperatur erniedrigt wird. D.h. die Anzahl der Phononen bleibt nicht konstant.  
(siehe lineare Zunahme des elektr. Widerstandes von Metallen mit T in Vorlesung elek. Eigenschaften)

-Alle Phononen eines Festkörpers weisen im Einstein-Modell die gleiche Energie auf, d.h. schwingen bei der gleichen Frequenz  $\omega$ .

Somit ergibt sich bei einer bestimmten Temperatur nach der Bose-Einstein-Statistik eine mittlere Anzahl von Phononen  $\langle n \rangle$  zu

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

Die durchschnittliche Energie eines Oszillators berechnet sich aus der mittleren Anzahl der Phononen und der Phononenenergie (die nach Einstein konstant ist):

$$E_{\text{osc}} = \langle n \rangle \hbar\omega$$

Für Festkörper lässt sich die thermische Energie (innere Energie U) berechnen, wenn wir annehmen, dass ein Mol  $3N_A$  Oszillatoren enthält:

$$U = 3N_A \hbar\omega \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

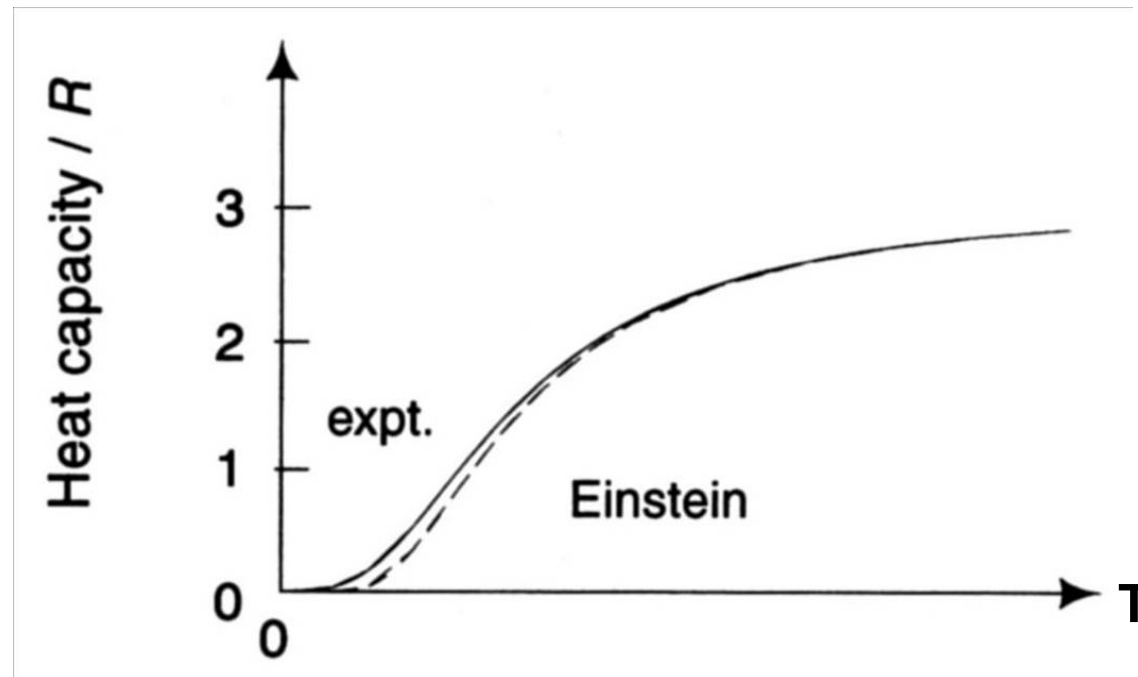
Und somit die molare Wärmekapazität:

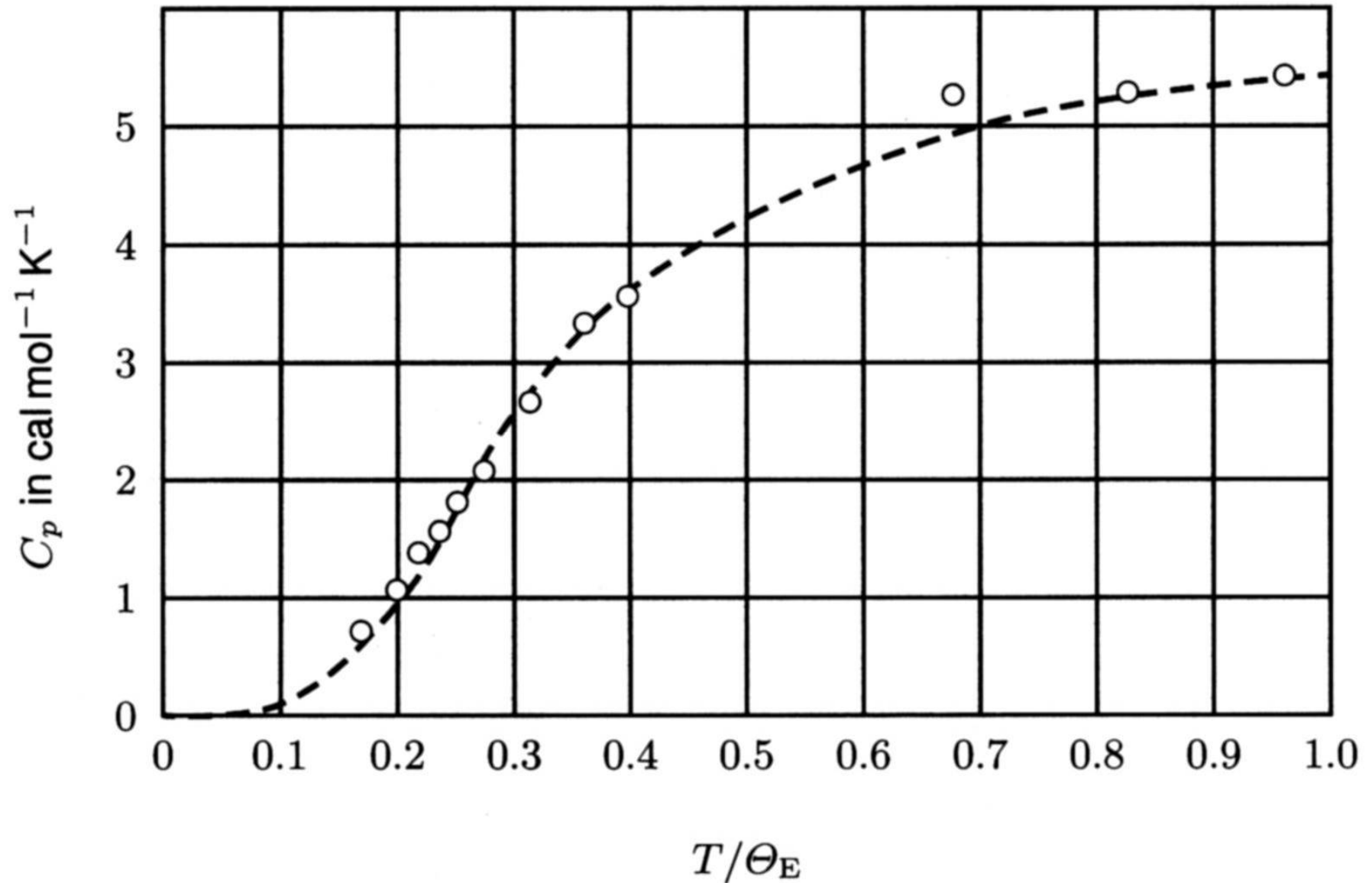
$$C_{V,m} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A k \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left( \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right)^2}$$

Grenzwerte:

- Für  $T \rightarrow 0K$  geht  $C_{V,m}$  wie experimentell beobachtet gegen 0
- Für hohe Temperaturen geht  $C_{V,m}$  gegen  $3R$  in Übereinstimmung mit den Experimenten
- Dazwischen exponentielle T-Abhängigkeit

Vergleich der  
Wärmekapazität nach  
Einstein mit einer  
gemessenen  
Wärmekapazität eines  
Festkörpers





Vergleich zwischen der experimentell bestimmten Molwärme von Diamant und dem Einstein-Modell berechnet mit der charakteristischen Temperatur  $\Theta_E = \hbar\omega/k_B = 1320$  K. Die Umrechnung in  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  erfolgt durch Multiplikation mit 4,186.

molare Wärmekapazität nach Einstein:

$$C_{V,m} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A k \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left( \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right)^2}$$

Grenzwerte:

Für  $T \rightarrow 0K$  geht  $C_{V,m}$  wie experimentell beobachtet gegen 0

Für hohe Temperaturen geht  $C_{V,m}$  gegen  $3R$  in Übereinstimmung mit den Experimenten

Dazwischen exponentielle T-Abhängigkeit

(Beachte: in Realität passt zumeist eine  $T^3$  Abhängigkeit wie sie das Debye-Modell liefert besser)

Oft wird die Einstein-Temperatur  $\Theta_E = \hbar\omega_E / k$  eingeführt, da es in diesem Modell nur eine Frequenz  $\omega_E$  der Phononen gibt.

Damit wird obige Gleichung zu:

$$C_{V,m} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left( \exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1 \right)^2}$$

Diese Gleichung wird an gemessene T-Abhängigkeit der molaren Wärmekapazität eines Festkörpers angefitet und somit  $\omega_E$  bestimmt. Z.B. für Cu ist  $\omega_E = 2.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

## 2.3 Debye-Modell

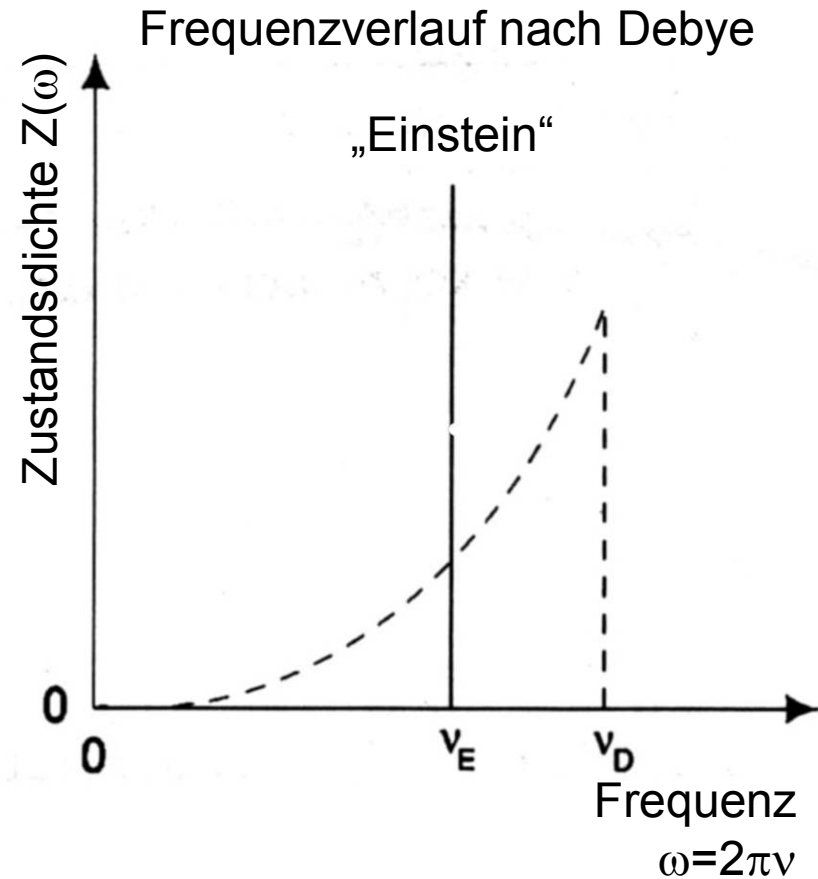
Debye nimmt in seinem Modell an, dass die Atome aufgrund gegenseitiger Wechselwirkungen innerhalb eines Frequenzbereiches schwingen können. Die kürzeste Wellenlänge der Schwingungen ist der doppelte Atomabstand (maximale Frequenz, Debye-Frequenz); Die längste Wellenlänge ist die doppelte Probenlänge (minimale Frequenz)

Weitere Annahme:

- Schwingungsmoden sind quantisiert.
- Statt  $3N$  Oszillatoren (Einstein-Modell) werden nun alle Schwingungsmoden in einem Frequenzbereich aufsummiert (integriert).

$$U = \int E_{\text{osc}} D(\omega) d\omega$$

Mit der Zustandsdichte  $D(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \propto \omega^2$



Dies liefert für die innere Energie

$$U = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} d\omega$$

Ableiten von U nach der Temperatur ergibt wie stets die molare Wärmekapazität::

$$C_{V,m} = 9kN_A \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{T/\Theta_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} dx$$

Mit  $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$  und

Debye-Temperatur  $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k}$

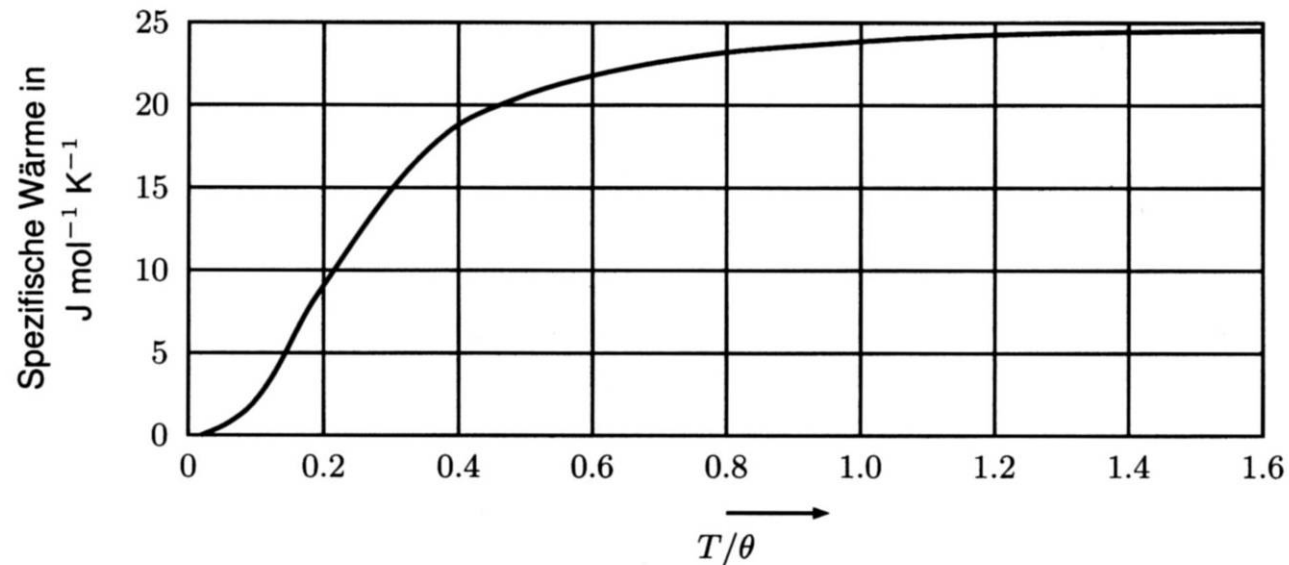
	$\Theta_D$ in K
Blei	95
Natrium	160
Gold	165
Silber	225
Kupfer	345
Aluminium	428
$\alpha$ -Eisen	464
Chrom	610
Silizium	650
Diamant	1850

Für niedrige Temperaturen ( $T \ll \Theta_D$ ) lässt sich das Integral „einfach“ lösen. Damit lässt sich die Gleichung berechnen und liefert für niedrige Temperaturen:

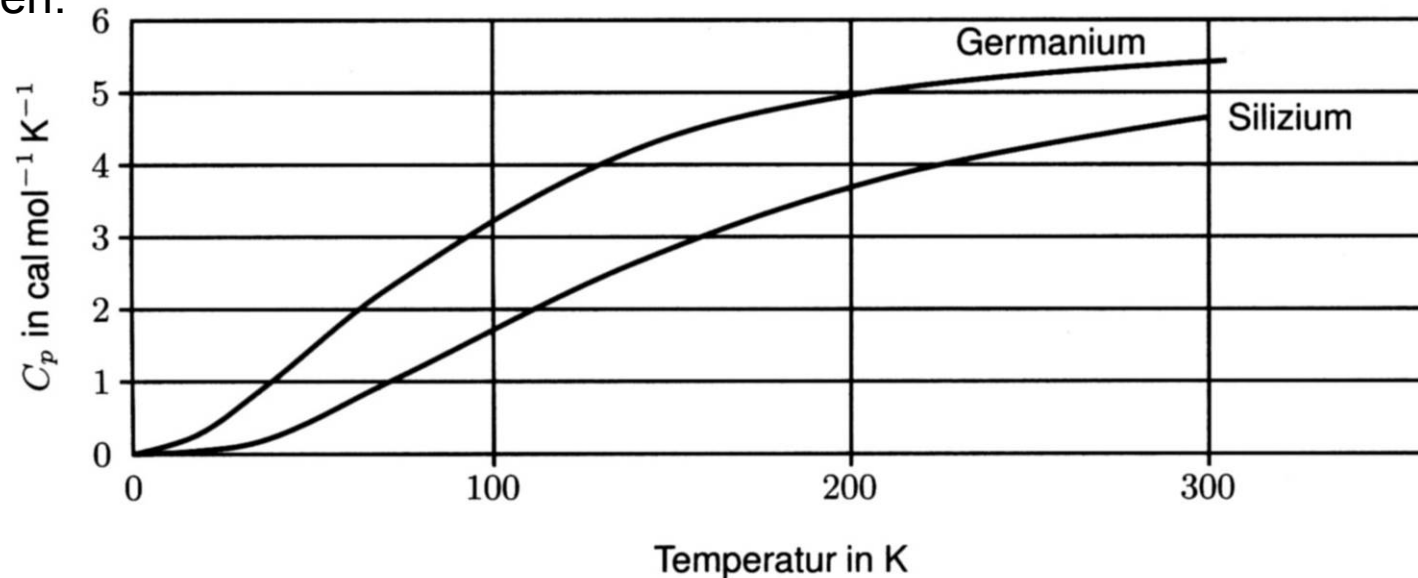
$$C_{V,m} = \frac{12\pi^4}{5} kN_A \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$



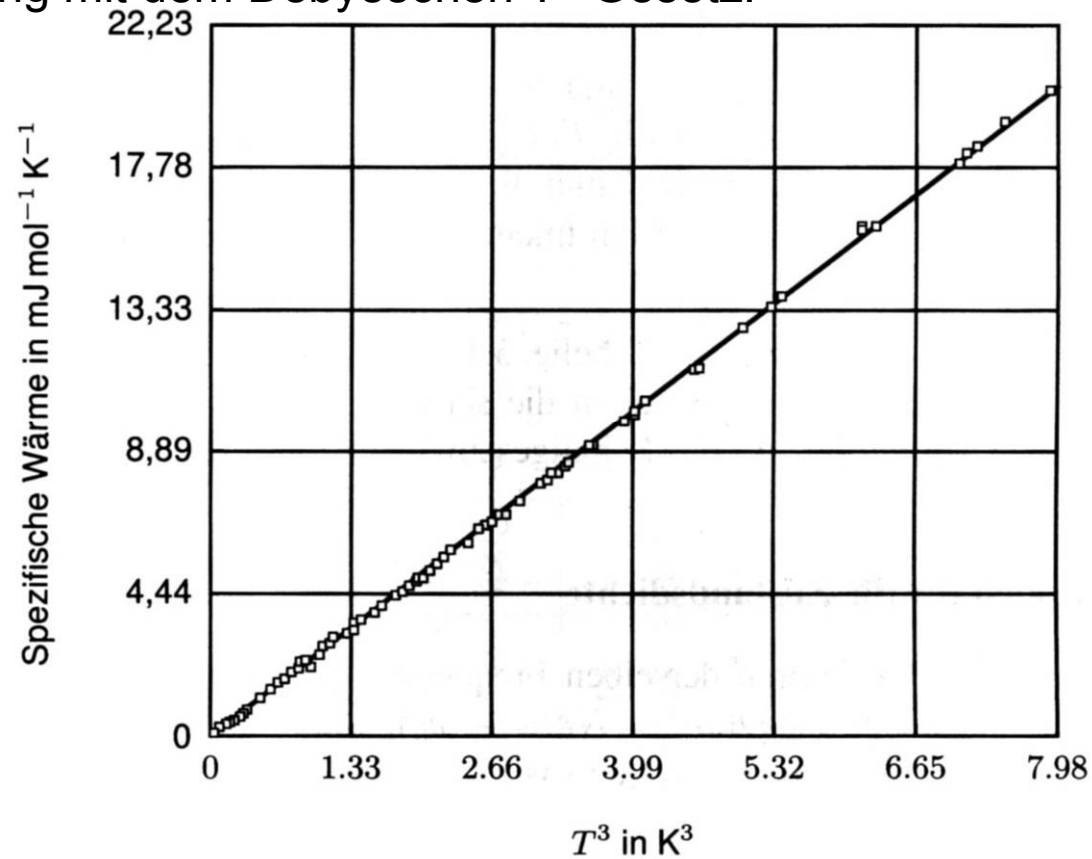
Berechnete molare Wärmekapazität nach dem Debye-Modell. Der Gültigkeitsbereich des  $T^3$ -Gesetzes liegt unterhalb  $0,1\Theta_D$ .



Molare Wärmekapazität von Silizium und Germanium. Beachte den Abfall bei tiefen Temperaturen.



Molare Wärmekapazität von festem Argon bei tiefen Temperaturen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Debyeschen  $T^3$ -Gesetz.



Anwendung Debye-Modell

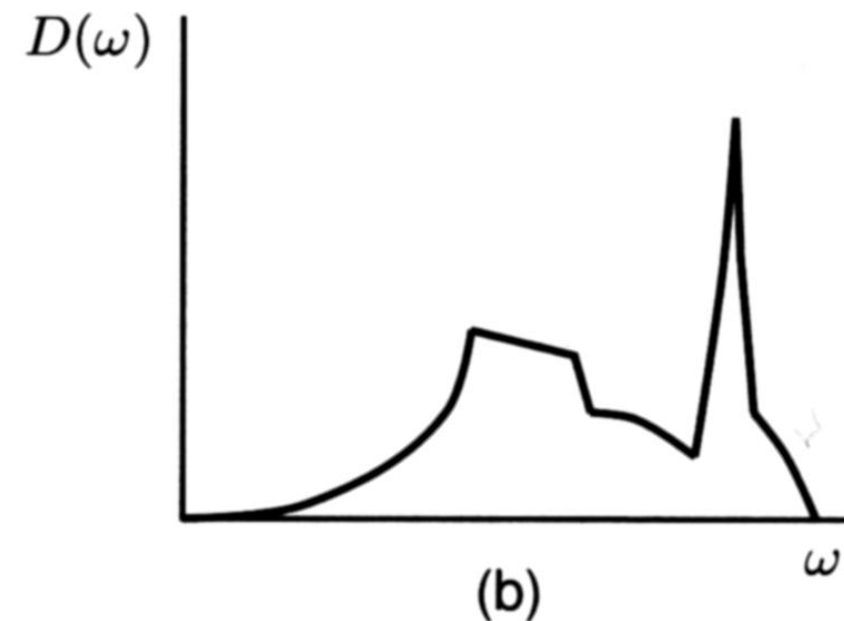
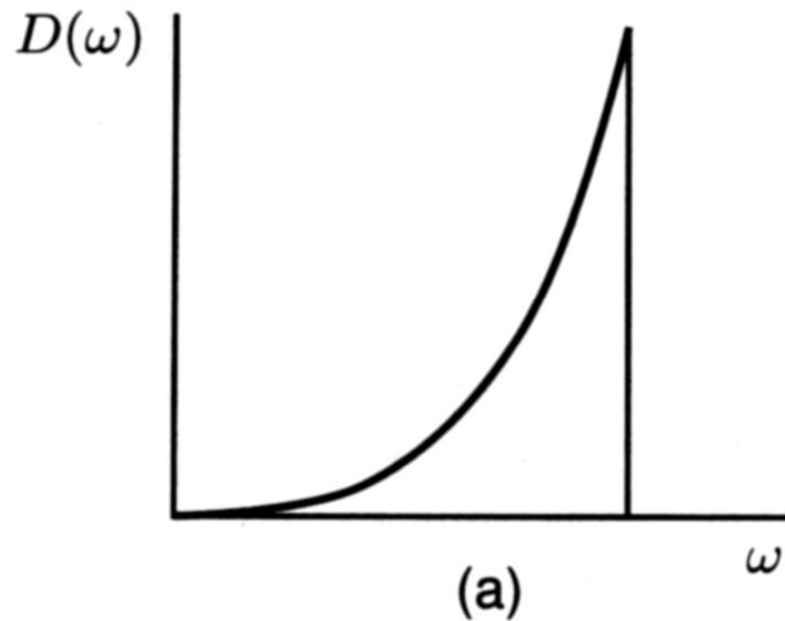
Für akustische Phononenbeiträge  
Bei tiefen Temperaturen

Anwendung Einstein-Modell

Für optische Phononenbeiträge  
Für etwas höhere Temperaturen

# Vergleich Debye-Modell und Berücksichtigung der Periodizität des Kristallgitters

Zustandsdichte der Phononen als Funktion der Frequenz



Das Spektrum des Kristalls beginnt mit  $\omega^2$   
Zeigt dann aber Singularitäten

## 2.4 Beitrag der Elektronen zur Wärmekapazität

Klassisch: Jedes freie Elektron trägt durch Translation zur inneren Energie bei.  
Analog zu einatomaren Gasmolekül:

Jeder Freiheitsgrad in Translation trägt mit  $\frac{1}{2} kT$  zur inneren Energie  $U$  bei.

Für freies Elektron wird klassisch der Beitrag

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} k N_A = 1.5 R$$

Erwartet. D.h. ein Metall mit einatomarer Basis sollte

$$C_{V,m} = C(\text{Atom})_{V,m} + C(\text{Elektron})_{V,m} = 3R + 1.5R = 4.5R \text{ aufweisen!}$$

Experimentell wird aber nur ein Wert der geringfügig höher als  $3R$  ist beobachtet.  
(Wärmeparadoxon)

Quantenmechanik benötigt um zu klären: Was sind freie Elektronen?

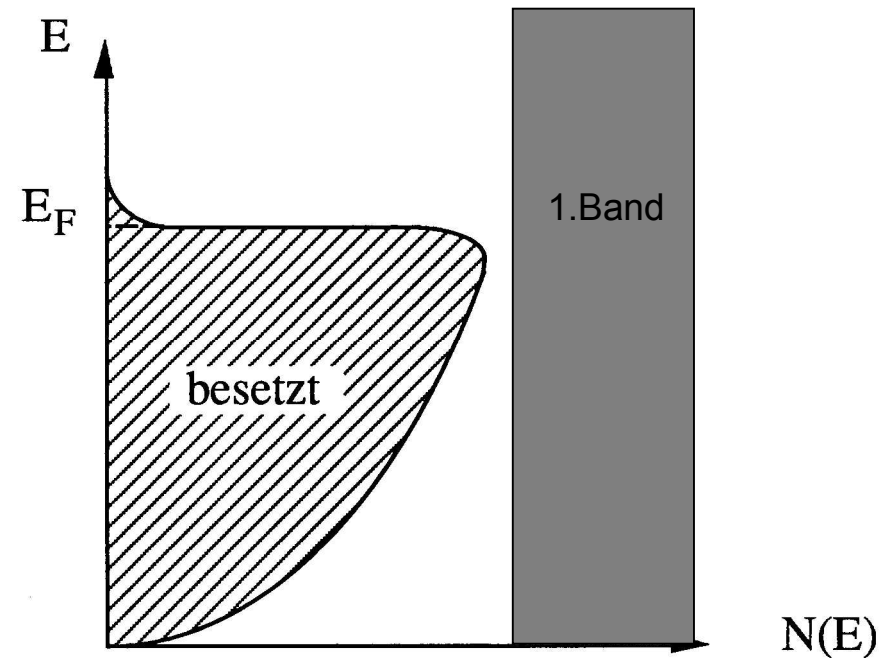
Erinnerung aus Vorlesung Elektronische Eigenschaften

## Besetzungsdichte (Elektronen)

Wie sind die Elektronen in den Zuständen verteilt. D.h. gesucht ist die Anzahl der Elektronen in Abhängigkeit von der Energie.

$$N(E) = 2 \cdot f(E) \cdot Z(E)$$

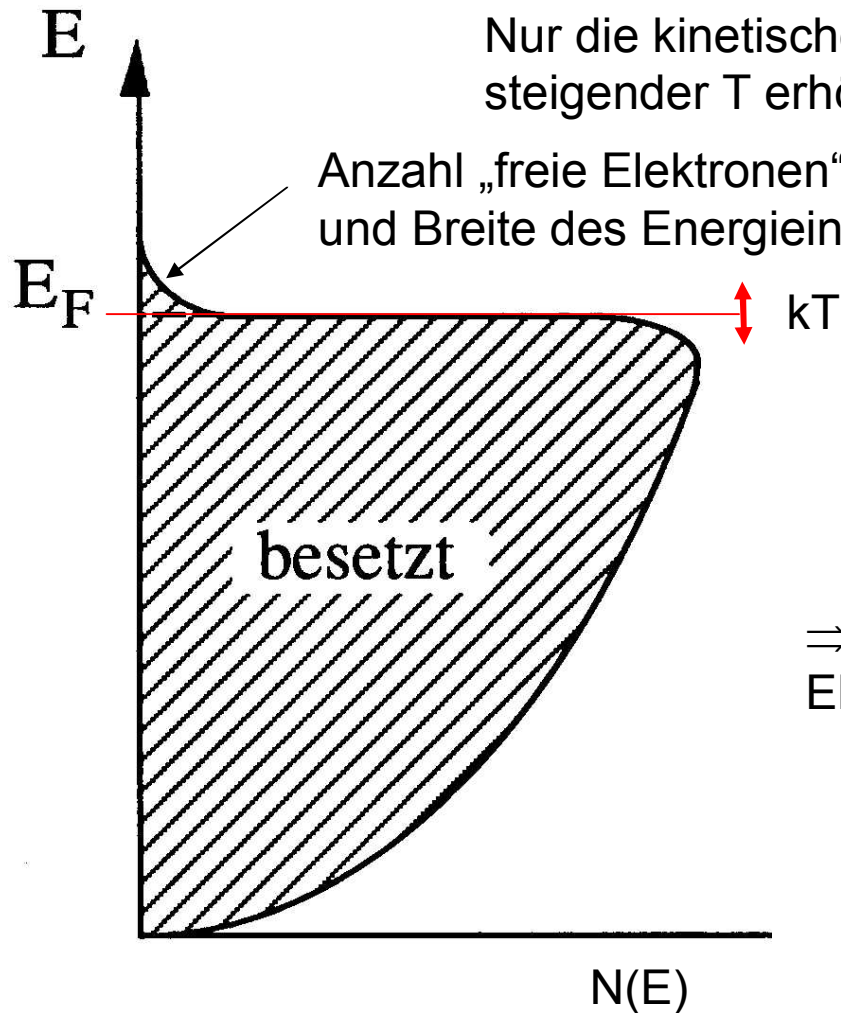
↑↓



$$N(E) = \frac{a^3}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{E^{1/2}}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}$$

Bei  $T > 0$  ändert sich die Besetzungsdichte nur in unmittelbarer Nähe (etwa im Bereich  $kT$ ) der Fermi-Energie.

Für  $T=0K$  und  $E < E_F$  ist  $N(E) = 2Z(E)$



$$U_{,el} = 3/2 kT N dE = 3/2 kT N(E_F)kT$$

⇒ die molare Wärmekapazität aufgrund der freien Elektronen

$$C_{V,m}^{el} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3k^2 T N(E_F)$$

Steigt linear mit der Temperatur!

Elektronischer Beitrag wichtig bei:

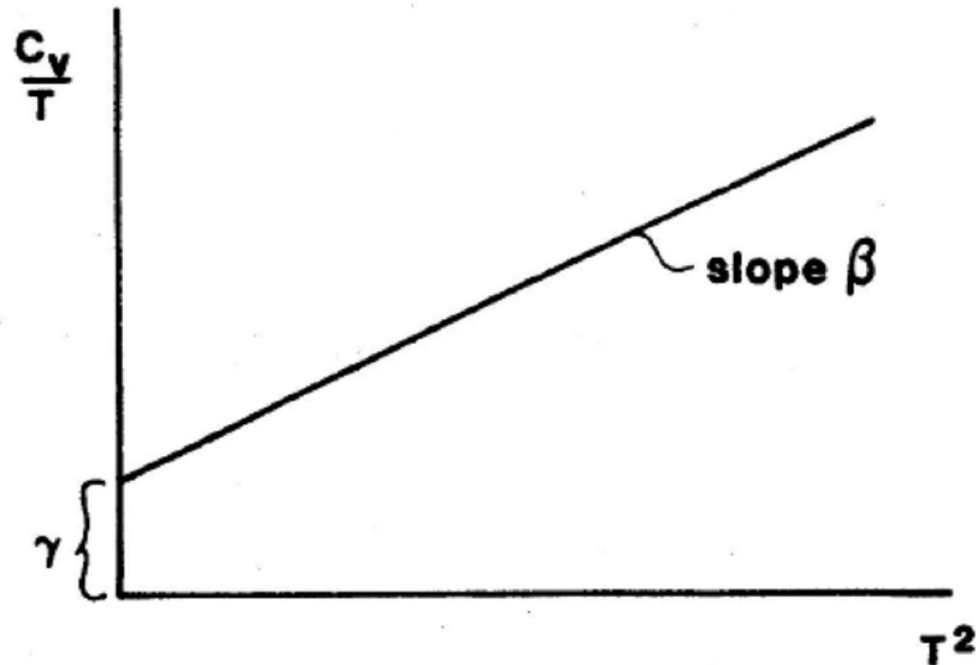
- sehr niedrigen T (ca.  $T < 5K$ )
- hohen Temperaturen ( $T > \Theta_D$ )

Der Beitrag der freien Elektronen zur gesamten molaren Wärmekapazität eines Metalls ist bei **RT** ungefähr 1%

Unterhalb der Debye Temperatur ist die Wärmekapazität eines Metalls die Summe aus Elektronen- und Phononen-Beiträgen mit folgendem Zusammenhang:

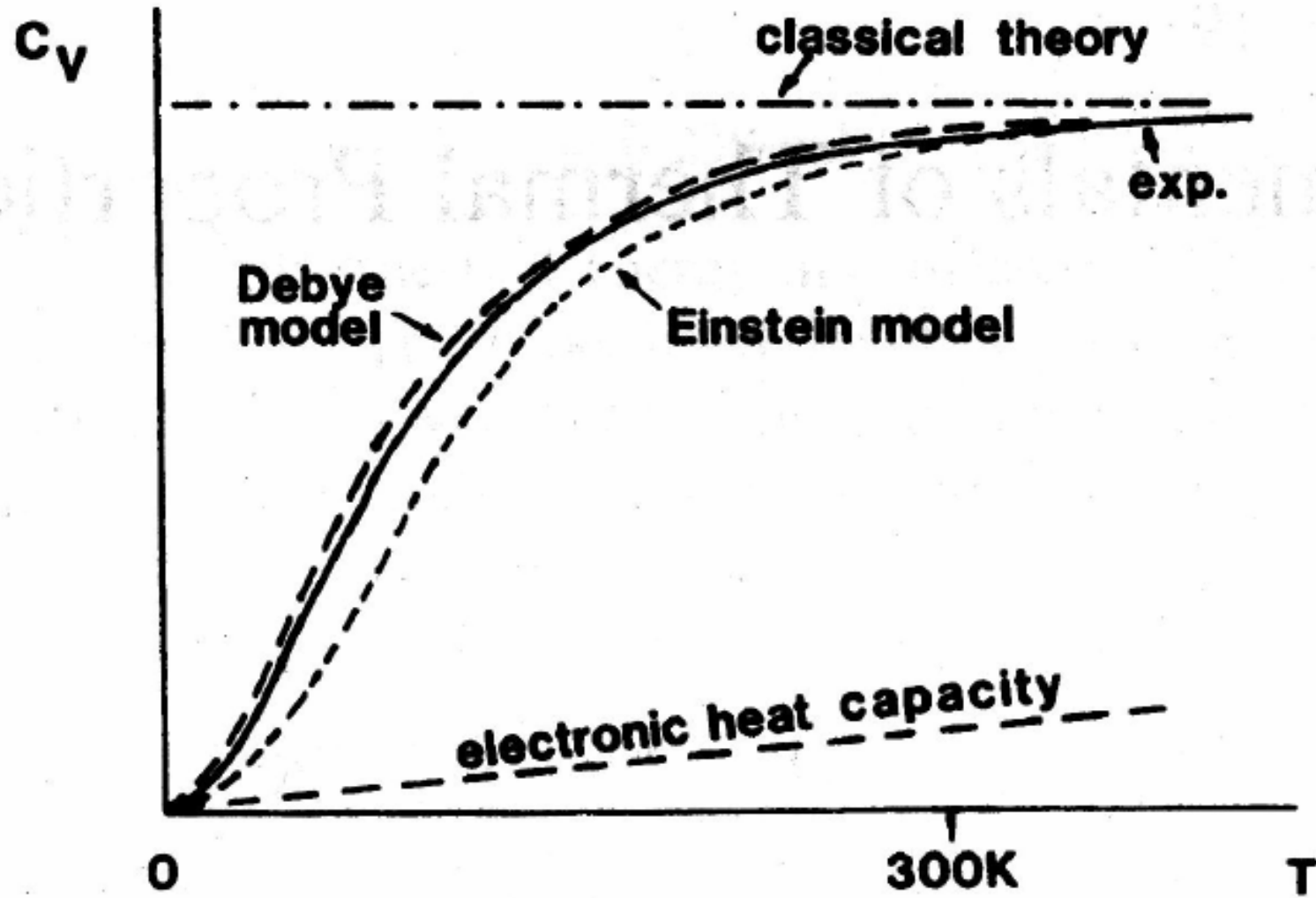
$$C_{V,m}^{\text{total}} = C_{V,m}^{\text{el}} + C_{V,m}^{\text{ph}} = \gamma T + \beta T^3$$

Bzw. 
$$\frac{C_{V,m}^{\text{total}}}{T} = \gamma + \beta T^2$$



Aus Wärmekapazitätsmessungen kann die Besetzungsdichte der Elektronen an der Fermi-Oberfläche bestimmt werden:  $\gamma = 3k^2 N(E_F)$

Zusammenfassung:





### 3. Wärmeleitung

Wärmeleitung ist Transfer von thermischer Energie. D.h. thermische Energie wird von „warmen“ zu „kaltem“ Ende eines Körpers transportiert.

Wärmefluß  $J$  [ $\text{J}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ] ist proportional zu Temperaturgradient  $dT/dx$ .

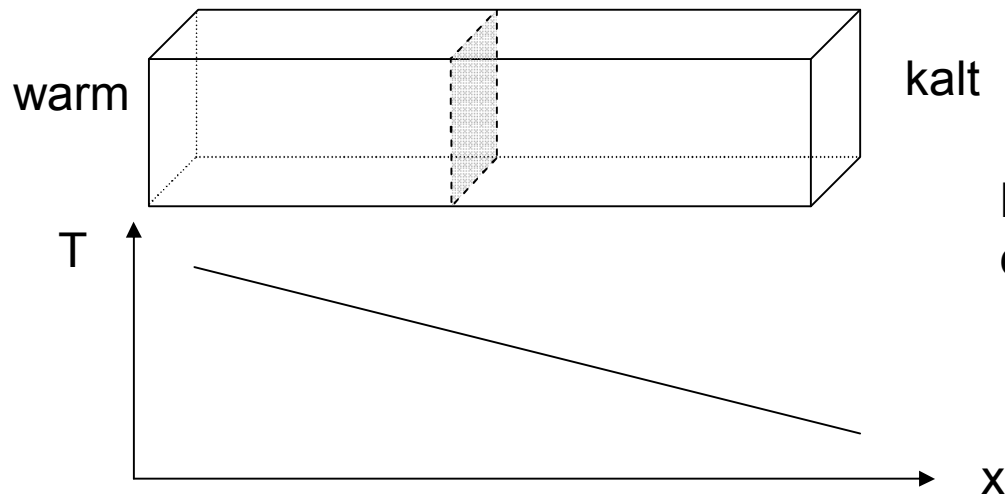
Die Proportionalitätskonstante ist die thermische Leitfähigkeit  $\kappa$  [ $\text{J}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K} = \text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ]:

$$J = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

#### 3.1 Gase

$$\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} kT$$

(eiatomige Basis, 3 Freiheitsgrade je  $\frac{1}{2} kT$ ,  
 $\langle v \rangle$  ist mittlere Geschwindigkeit der Gasatome)



Berechnung führt zu Debye-Gleichung der Wärmeleitfähigkeit:

$$\kappa = \frac{1}{3} C \langle v \rangle \lambda$$

## 3.2. Wärmeleitung in Dielektrika

Durch Phononen, die sich mit Schallgeschwindigkeit im Festkörper ausbreiten

Anzahl der Phononen am warmen Ende höher als am kalten Ende;  
Thermisches Gleichgewicht erfordert Phononentransfer!

Konzentrationsgradient an Phononen.

Berechnung analog zu vorher liefert für den Wärmeleitungskoeffizienten:

$$\kappa = \frac{1}{3} C^{\text{ph}} \langle v \rangle \lambda$$

$C^{\text{ph}}$  ist die Wärmekapazität des Gitters pro Volumen

Phononengeschwindigkeit  $v \approx 5 \times 10^5$  cm/s

(Schallgeschwindigkeit; Vernachlässigung der Dispersion)

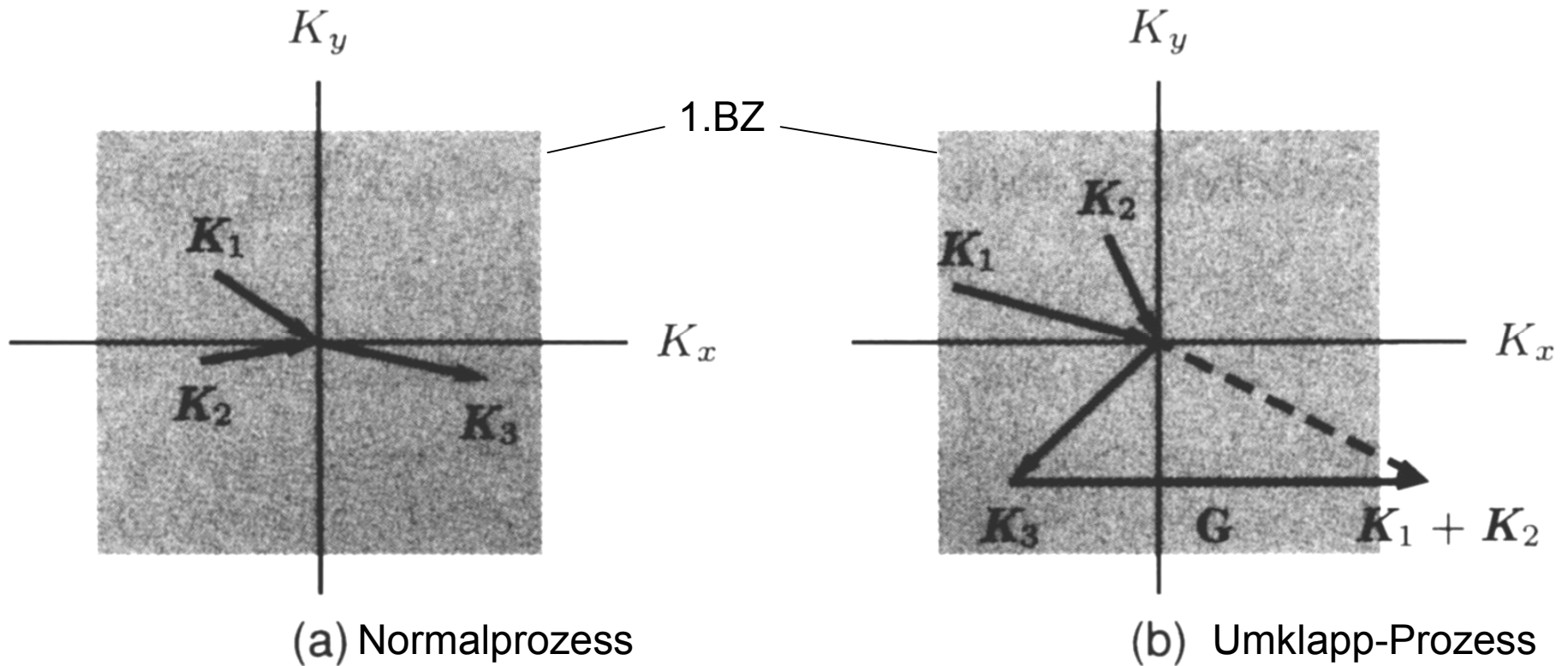
Mittlere freie Weglänge  $\lambda$  von 10nm (RT) bis  $10^4$ nm (bei ca. 20K)

Harmonisches Potential: Phononen würden Wärme ideal transportieren ohne Widerstand und Wärmeleitfähigkeit wäre unendlich. Dies wird nicht beobachtet!

Lösung des Problems: Anharmonische Gitterbeiträge können zu Umklapp-Prozessen führen. Ursache sind Phonon-Phonon-Wechselwirkung (Peierls). Erst wenn man die Abweichungen von einem linearen Kraftgesetz (d.h. harmon. Potential) berücksichtigt, erhält man Wechselwirkungen zwischen den Phononen.

Ohne Wechselwirkung würde eine angeregte Gitterschwingung für alle Zeiten fortbestehen, d.h. die mittlere freie Weglänge wäre unendlich groß.

Wichtig: Drei-Phononen-Prozesse



Energieerhaltungssatz  
Und Impulserhaltungssatz gelten

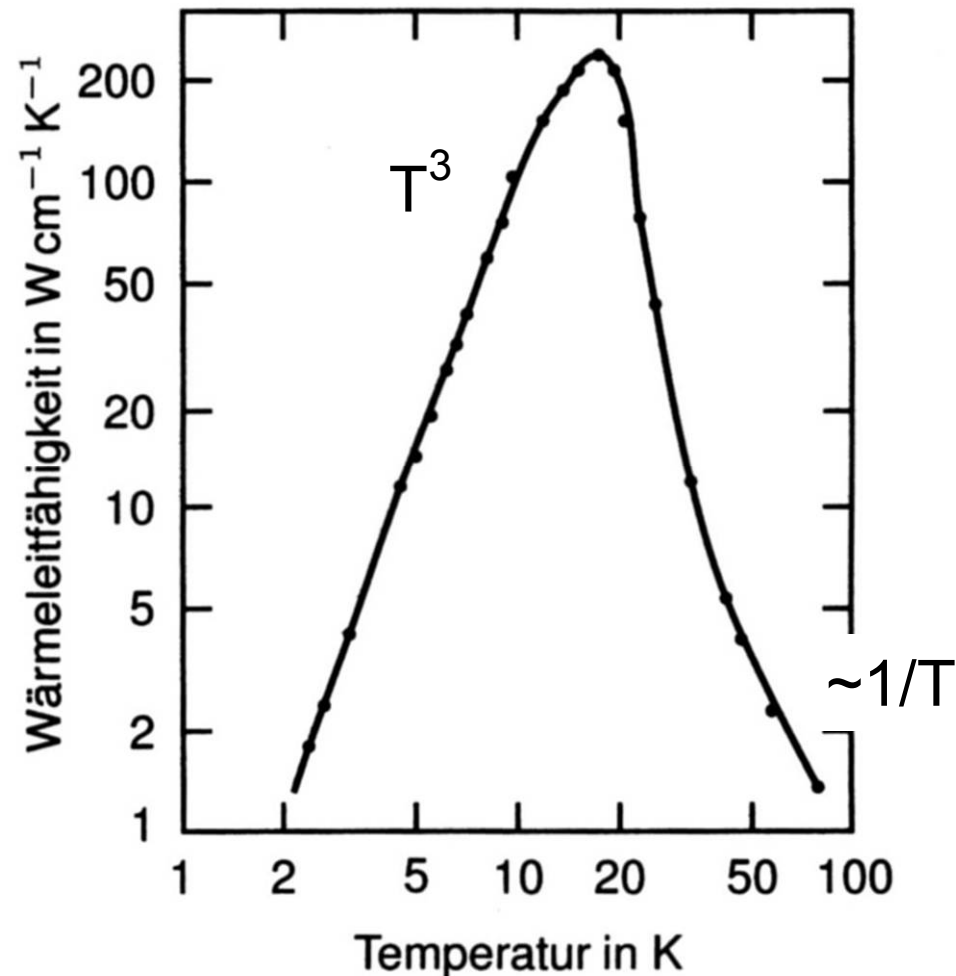
Größe des Wärmewiderstandes wird v.a. durch die Häufigkeit der Umklapp-Prozesse bestimmt.

Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit:  $\kappa = \frac{1}{3} C^{\text{ph}} \langle v \rangle \lambda$

Für sehr tiefe Temperaturen gibt es kaum Phononen (somit kaum Umklapp-Prozesse). Streuung v.a. an Gitterdefekten (Fremdatome, Korngrenze, ...) und freier Oberfläche.  $T^3$ -Abhängigkeit von der Wärmekapazität dominiert.

Da Geschwindigkeit und mittlere freie Weglänge annähernd  $T$ -unabhängig sind ist  $\kappa \sim T^3$

Für höhere Temperaturen  
Ist  $C \approx \text{konst.}$   
 $\langle v \rangle \approx \text{konst.}$   
und  $\lambda \sim 1/T$  da die Phononen-Konzentration mit steigender Temperatur zunimmt.

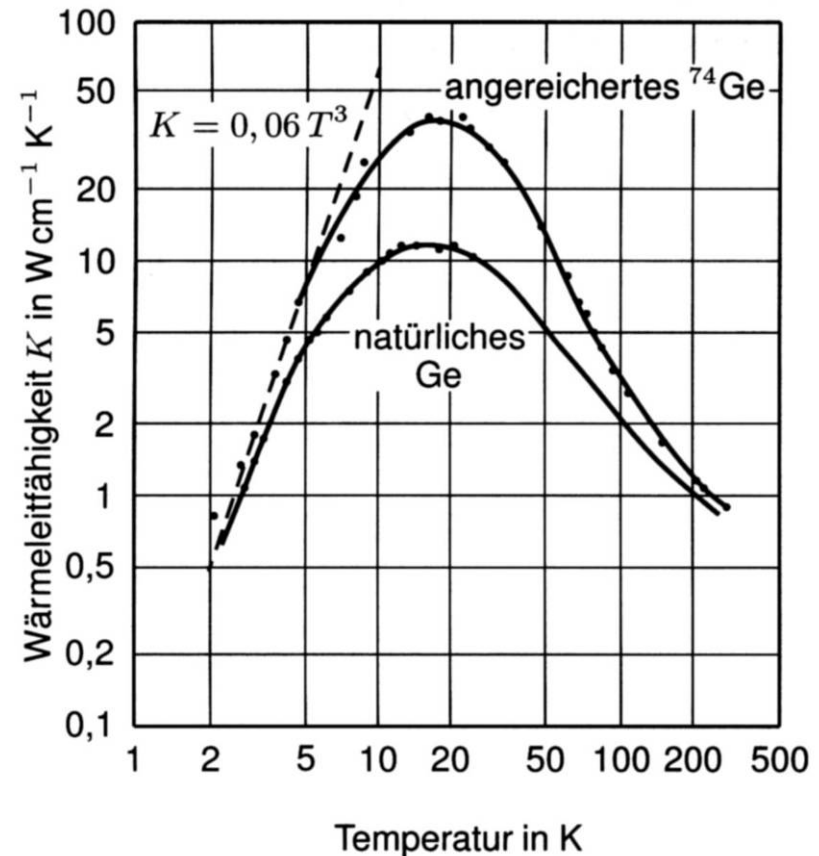


Beispiel:

Kristall	$T, ^\circ\text{C}$	$C, \text{J cm}^{-3} \text{K}^{-1}$	$K, \text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\lambda$ in $\text{\AA}$
Quarz <sup>a</sup>	0	2,00	0,13	40
	-190	0,55	0,50	540
NaCl	0	1,88	0,07	23
	-190	1,00	0,27	100

<sup>a</sup> Parallel zur optischen Achse.

Einfluß von Gitterstörungen auf die Wärmeleitfähigkeit:  
 Statistische Verteilung der Isotope im Kristall stört bereits die Periodizität und führt zu Phononenstreuung. Fremdatome, Korngrenzen, Stapelfehler, ... verschlechtern die Wärmeleitfähigkeit in bestimmten Temperaturbereich.



### 3.3 Wärmeleitfähigkeit der Metalle

$$\kappa = \kappa^{\text{ph}} + \kappa^{\text{el}} = \frac{1}{3} C^{\text{ph}} \langle v_{\text{ph}} \rangle \lambda_{\text{ph}} + \frac{1}{3} C^{\text{el}} \langle v_{\text{el}} \rangle \lambda_{\text{el}}$$

Bei reinen Metallen dominiert die Wärmeleitung durch die freien Elektronen („Elektronengas“)

$$\kappa \approx \kappa^{\text{el}} = \frac{1}{3} C^{\text{el}} \langle v_{\text{el}} \rangle \lambda_{\text{el}}$$

Mit  $v_{\text{el}} = v_{\text{F}}$ , der Fermigeschwindigkeit und damit  $\lambda_{\text{el}}$  der mittleren freien Weglänge bei der Fermigeschwindigkeit sowie

$$C_{\text{V,m}}^{\text{el}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\text{V}} = 3k^2 T N(E_{\text{F}})$$

Folgt:

$$\kappa^{\text{el}} = A \cdot N(E_{\text{F}}) T$$

## Verhältnis von thermischer zu elektrischer Leitfähigkeit

### Elektrische Leitfähigkeit

- Klassische Theorie: 
$$\sigma = \frac{N_v \cdot e^2 \cdot \tau}{m}$$
- Quantenmechanische Theorie: 
$$\sigma = \frac{1}{3} N(E_F) \cdot e^2 \cdot v_F^2 \cdot \tau$$

### Thermische Leitfähigkeit

$$\kappa^{el} = A \cdot N(E_F) T$$

### Wiedemann-Franz-Gesetz:

$$\frac{\kappa^{el}}{\sigma T} = \text{const.} = L = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2}$$

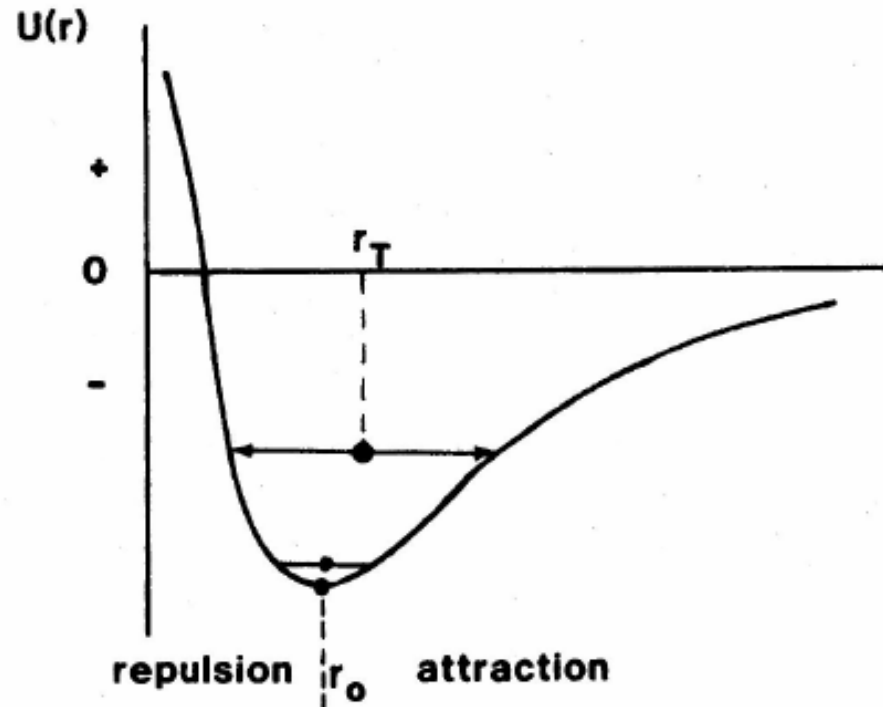
Gute elektrische Leiter sind gute Wärmeleiter. Verhältnis von thermischer zu elektrischer Leitfähigkeit ist direkt proportional zur Temperatur. Die Lorenz-Zahl  $L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$  ist unabhängig vom Metall und (näherungsweise) der T konstant.





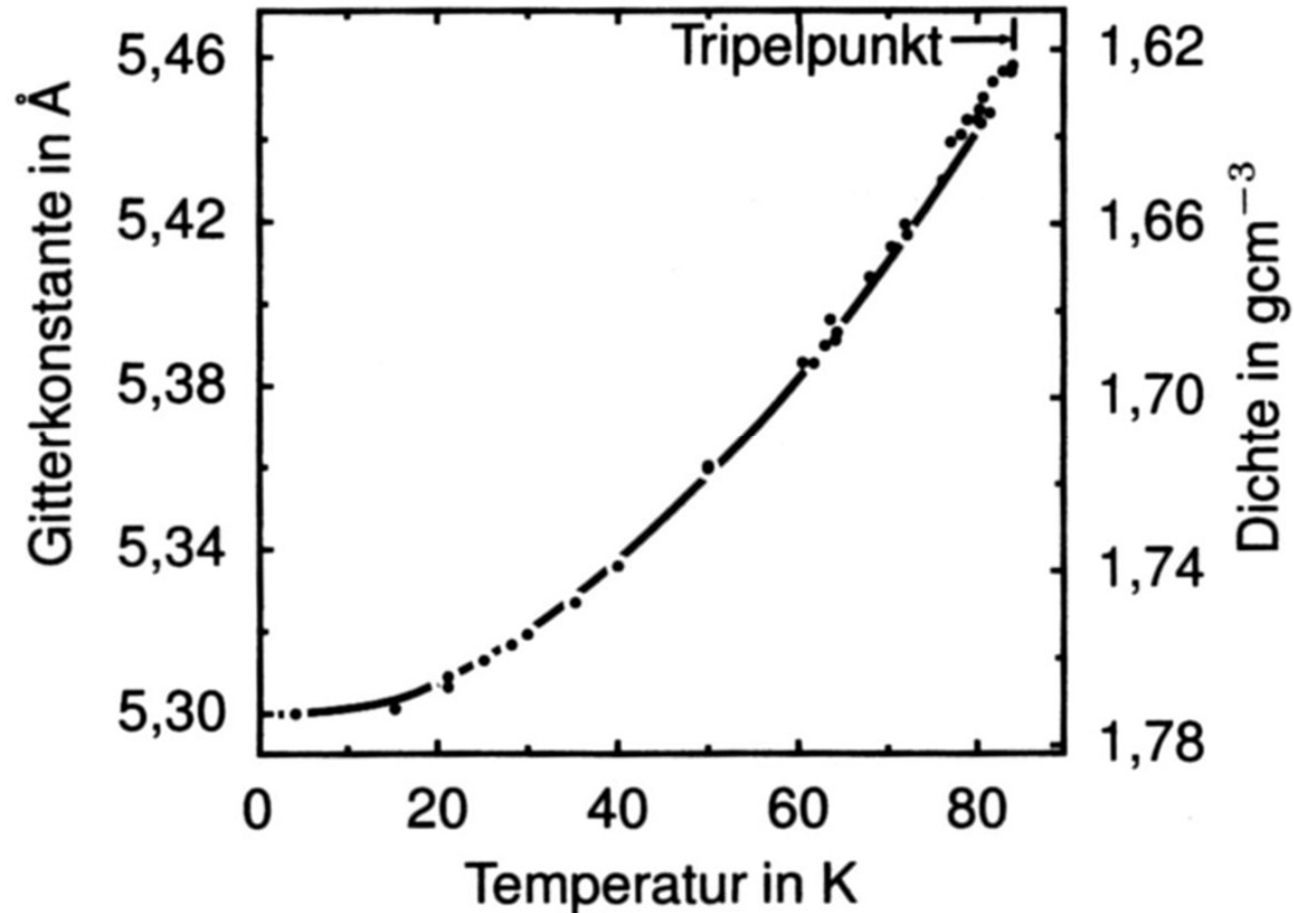
## 4. Thermische Ausdehnung

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha_L \Delta T$$



The expansion coefficient has been found to be proportional to the molar heat capacity,  $C_v$ , i.e., the temperature dependence of  $\alpha_L$  is similar to the temperature dependence of  $C_v$ . As a consequence, the temperature dependence of  $\alpha_L$  for dielectric materials follows closely the  $C_v = f(T)$  relationship predicted by Debye and shown in Fig. 18.2. Specifically,  $\alpha_L$  approaches a constant value for  $T > \theta_D$  and vanishes as  $T^3$  for  $T \rightarrow 0$ . The thermal expansion coefficient for metals, on the other hand, decreases at very small temperatures in proportion to  $T$ , and depends on the sum of the heat capacities of phonons and electrons in other temperature regions.

## Gitterkonstante von festem Argon als Funktion der Temperatur



Bei sehr niedrigen Temperaturen geht der Ausdehnungskoeffizient gegen Null  
Bei sehr hohen Temperaturen ( $T > \theta$ ) wird der Ausdehnungskoeffizient T-unabhängig

# 5. Phononenspektroskopie

Messen von  $\omega(k)$  und  $D(\omega)$

Anregung (oder Absorption) von Phononen durch inelastische Streuung

- Photon
- Röntgenlicht
- Neutronen
- Elektronen
- He-Atomen

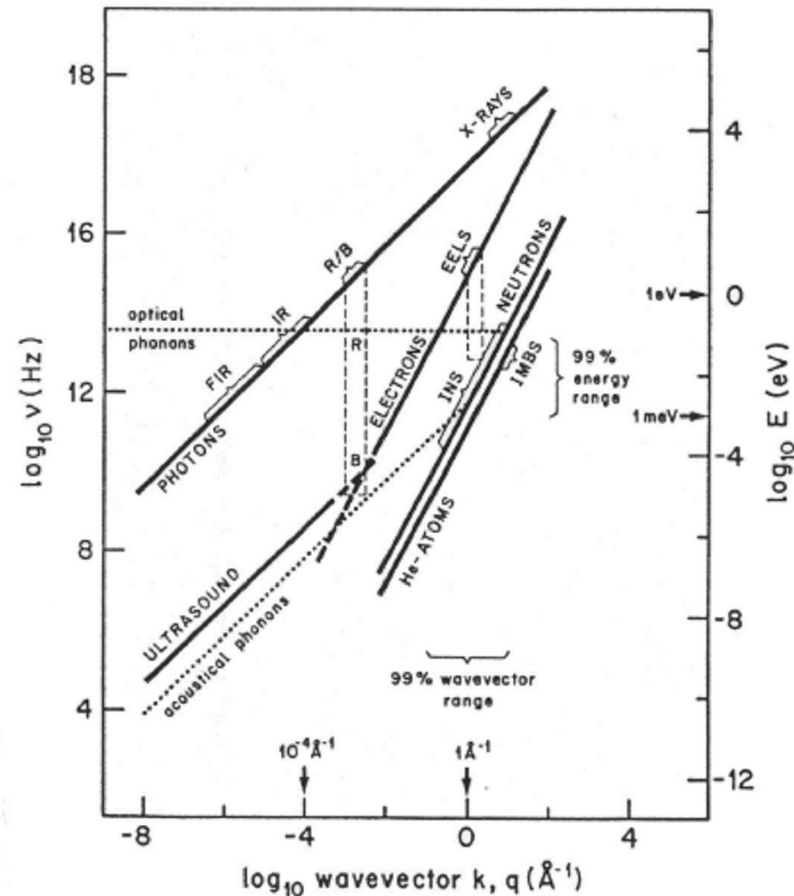
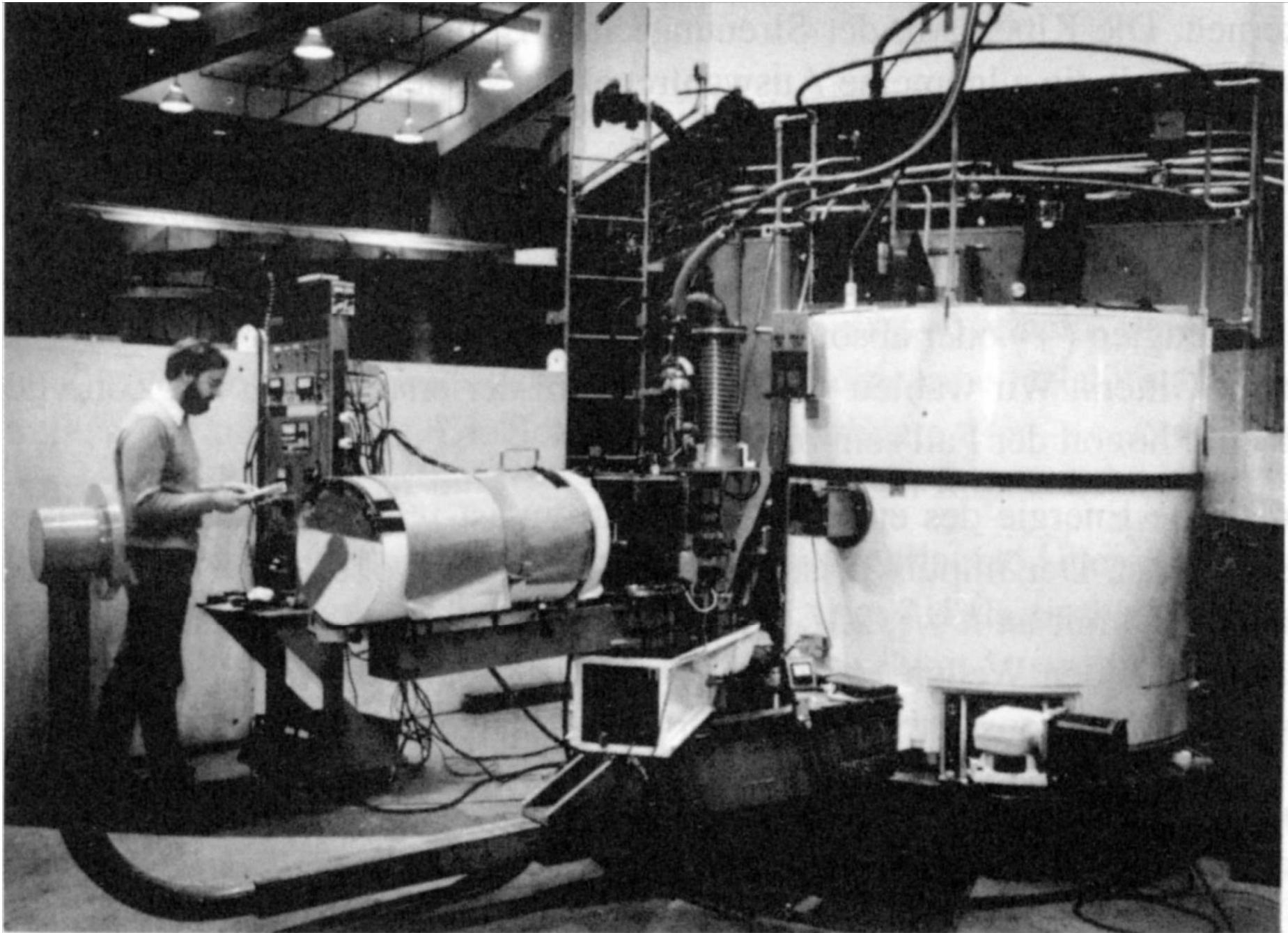


Fig. 1.1. Comparison of various radiation probes used in studies of the dynamical properties of solids. The figure shows the dispersion curves of photons, electrons, neutrons, He atoms and externally produced ultrasound with a sound velocity of  $3 \cdot 10^3$  m/s. (...) illustrate the dispersion of optical phonons (of diamond) and acoustical phonons (of  $\beta$ -AgI). The boundary of the first Brillouin zone is usually close to  $q \cong 1 \text{ \AA}^{-1}$ . Also shown are regions on the  $E - k$  map occupied by the different experimental methods (see text)

## 5.1 inelastische Neutronenstreuung



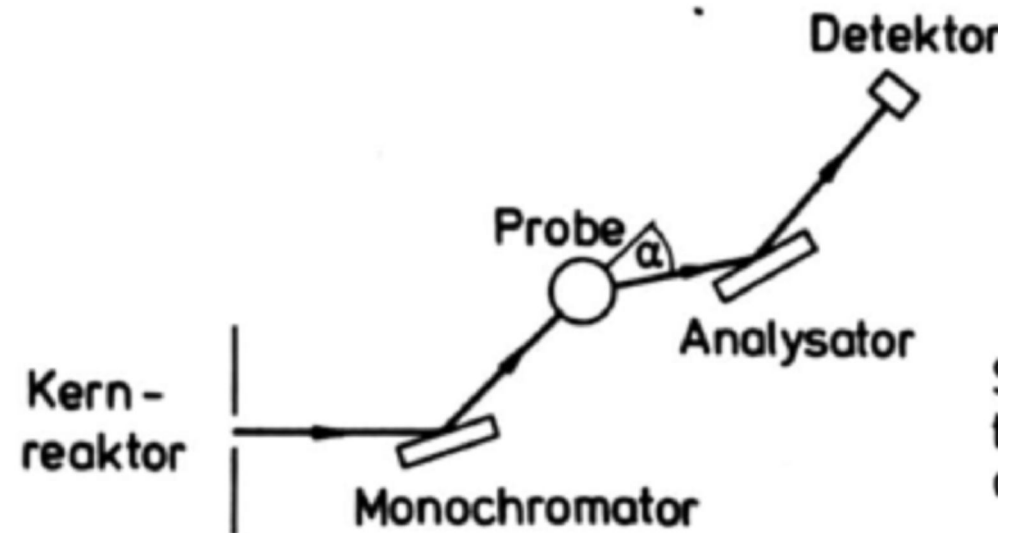
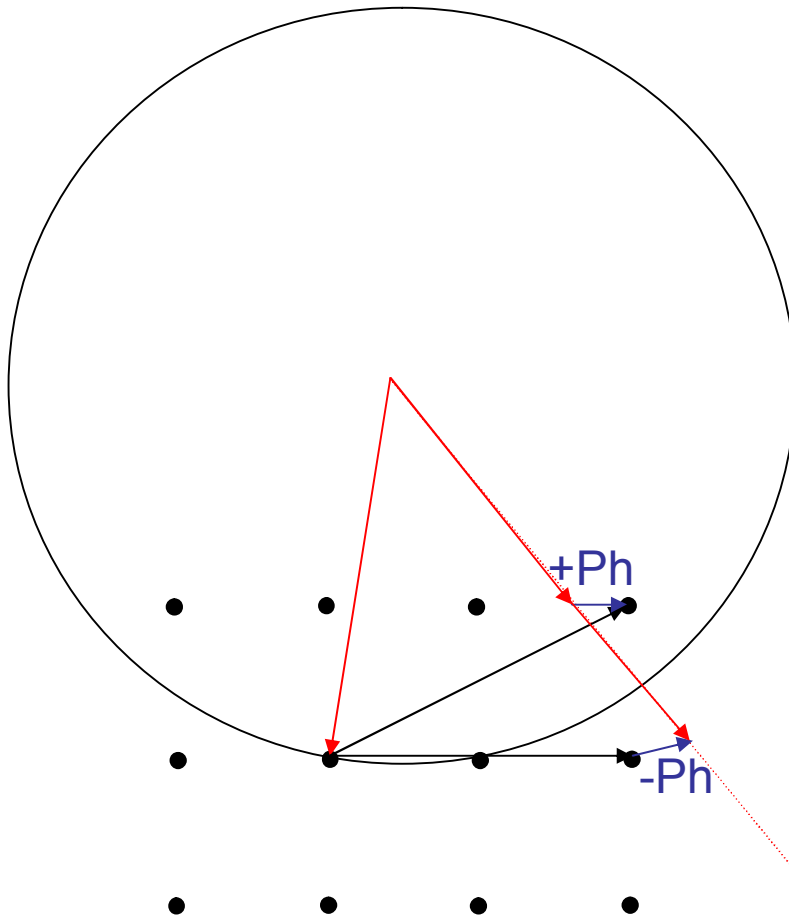
## Bestimmung der Dispersionsrelation von Phononen durch inelastische Streuung thermischer Neutronen am Kristallgitter

- Einfallendes Neutron mit Wellenzahlvektor  $k_{o,N}$  und Energie  $\frac{1}{2} mv^2 = \frac{\hbar^2 k_{o,N}^2}{2m_N}$
- Inel. gestreutes Neutron mit Wellenzahlvektor  $k_N$  und Energie  $\frac{1}{2} mv^2 = \frac{\hbar^2 k_N^2}{2m_N}$
- Erzeugtes oder vernichtetes Phonon mit Wellenzahlvektor  $K$  und Energie  $\hbar\omega$

Energieerhaltungssatz:

Erhaltung der Wellenzahlvektoren („Impulserhaltung“):

Kernreaktor liefert u.a. thermische Neutronen. Erzeugung eines monochromatischen Neutronenstrahls durch Beugung. An der Probe unter Winkel  $\alpha$  gestreuten Neutronen werden mit Hilfe der Braggschen Reflexion an zweitem Kristall (Analysator) analysiert.



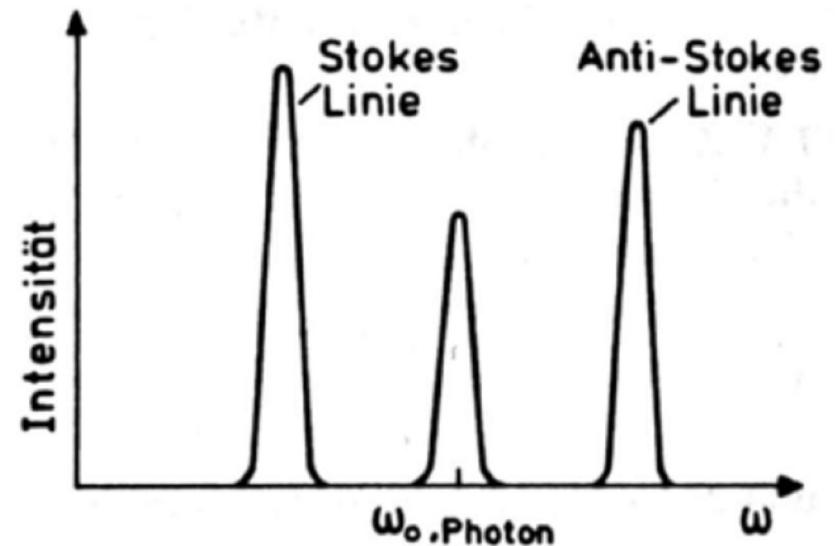
## 5.2 Raman-Streuung

Ineleastischer Stoß zwischen Lichtquant und Molekül oder Festkörper (nicht Metall!)

Laserstrahl trifft auf Probe. Durch Anregung von Phononenprozessen kommt es zu einer Frequenzänderung. Die Änderung entspricht den charakteristischen Anregungsenergien.

- Wird Energie vom Licht auf die Materie übertragen (Phononenanregung) entsteht die „Stokes-Linie“, die eine geringere Energie als das eingestrahlte Laserlicht aufweist.
- Wird ein Phonon vernichtet und die Energie auf das Lichtquant übertragen, erhöht sich dessen Energie („Anti-Stokes-Linie“).

Der Energieübertrag führt zu einer Wellenlängenverschiebung (Frequenzänderung) des gestreuten Lichtes gegenüber dem eingestrahltten Licht („Ramanshift“).



Besonderheit inelastische Streuung von Licht

Sichtbares Licht hat Frequenz  $10^{15} \dots 10^{16}$  Hz

Somit Wellenlänge von 300...700nm

Damit ist Wellenzahlvektor  $k=2\pi/\lambda \ll 1$  B.Z.

Anregung optischer Phononen mit Frequenz  $10^{14}$  Hz führt zu geringer

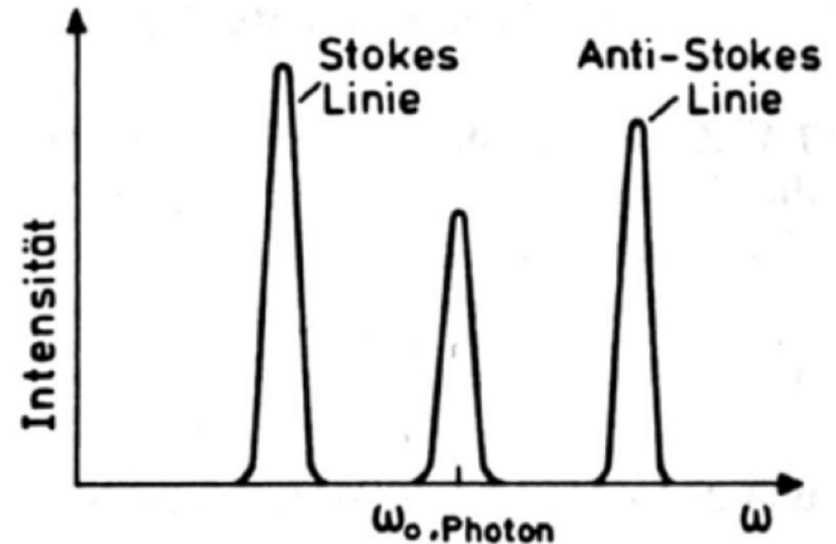
Frequenzverschiebung des Licht (d.h. nur sehr geringe Änderung von Wellenzahlvektor des Licht). Deswegen Laser! Akustische Phononen haben noch niedrigere Frequenz ( $10^{12}$  Hz), somit noch monochromatischeres Licht zur Detektion notwendig.

Es spielt sich alles im Zentrum der 1B.Z. ab und im Impuls-Erhaltungssatz kommt ein rez. Gittervektor nicht vor:

$$k_{o,Phot} = k_{Phot} \pm K_{phonon}$$

Energie-Erhaltung:

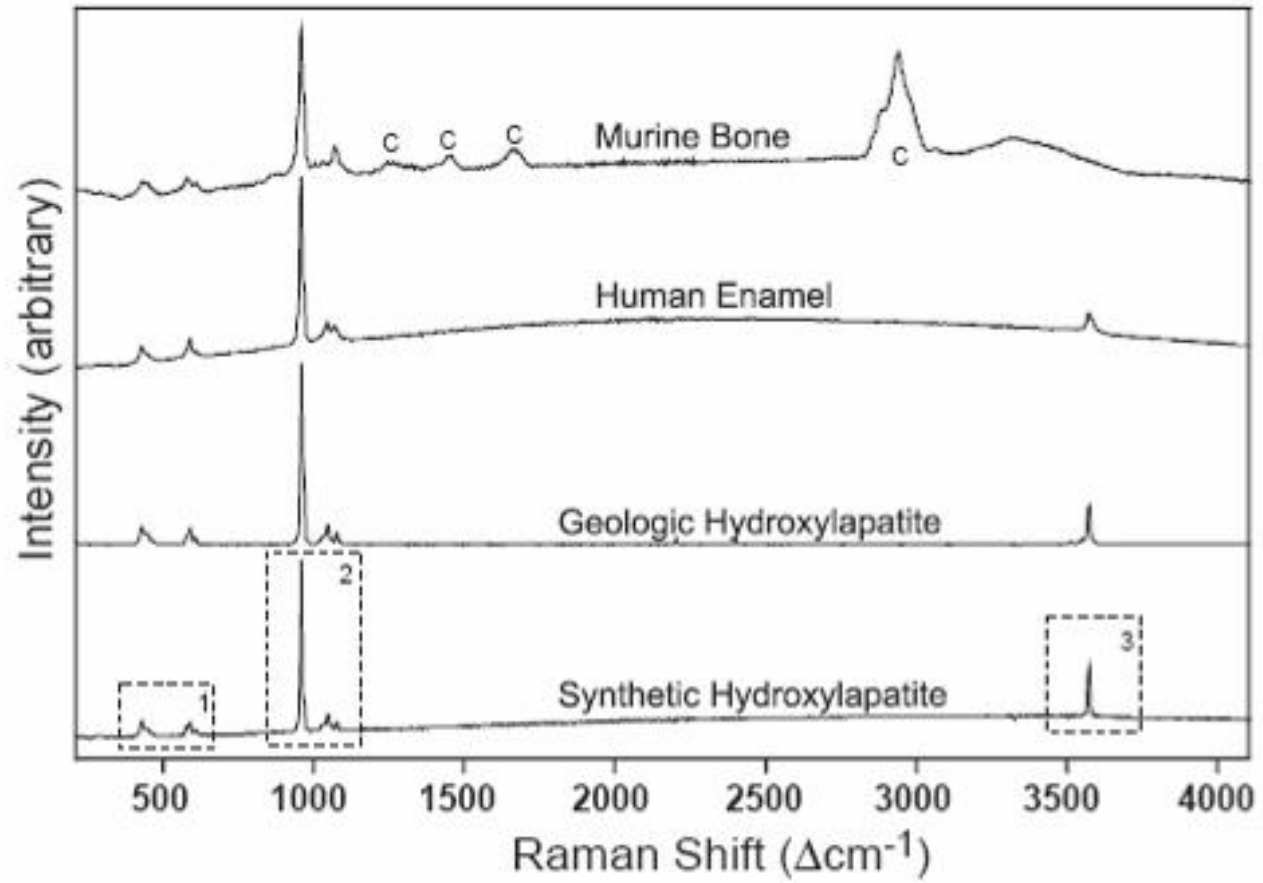
$$\omega_{o,Phot} = \omega_{Phot} \pm \omega_{phonon}$$



Antistoke-Linien lassen sich nur beobachten, wenn schon Phononen angeregt sind (d.h. bei höherer T). D.h. bei niedriger T nimmt Intensität der Anti-Stokes-Linie ab.



# Beispiel von Raman-Spektren



# Anhang: 1.5 Zusammenhang $C_p - C_v$

Berechnung des Zusammenhangs der molaren Größen  $C_p - C_v = R$  für ein ideales Gas

The aim here is to derive a useful thermodynamic relationship between  $C_p$  and  $C_v$  and to look at one special case of its use.

From the definitions of  $C_p$  (Equation 6.3) and  $C_v$  (Equation 6.1):

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (6.79)$$

and  $(C_p - C_v)$  is a measure of the difference in energy required to increase temperature at constant pressure (which allows for  $P$ - $V$  work of expansion on heating) relative to increasing the temperature at constant volume (where there is no expansion work).

The definition of  $H$  (Equation 6.18) leads to an expression for  $dH$  in terms of  $dU$  (Equation 6.56), which can be differentiated with respect to temperature at constant pressure to give

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (6.80)$$

and substitution of Equation 6.80 into Equation 6.79 leads to

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (6.81)$$

This expression can be simplified by finding another expression for  $(\partial U / \partial T)_p$ . Since  $U$  is a function of  $V$  and  $T$ ,

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (6.82)$$

which leads, on differentiation with respect to temperature at constant pressure, to

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (6.83)$$

Substitution of Equation 6.83 into Equation 6.81 leads to

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \quad (6.84)$$

Although both  $(\partial V / \partial T)_p$  and  $P$  are directly experimentally accessible,  $(\partial U / \partial V)_T$  is not, so it is useful to try to relate it to some other variables. From the fundamental equation for  $U$  (Equation 6.59), differentiation with respect to volume at constant temperature leads to

$$dU = T dS - P dV \quad (6.59) \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \quad (6.85)$$

Substitution of Equation 6.85 into Equation 6.84 gives

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (6.86)$$

Although  $(\partial S/\partial V)_T$  is still awkward on its own, a Maxwell Relation (Equation 6.75) allows

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (6.87)$$

for all systems, with no approximations. However, Equation 6.87 is usually written in terms of the **coefficient of thermal expansion** ( $\alpha$ ) and the **isothermal compressibility** ( $\beta_T$ ), defined as follows:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6.88)$$

and

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (6.89)$$

From these definitions units of  $\alpha$  are  $K^{-1}$  and units of  $\beta_T$  are reciprocal pressure units (e.g.,  $Pa^{-1}$ ). The advantage of using  $\alpha$  and  $\beta_T$  rather than  $(\partial V/\partial T)_P$  and  $(\partial V/\partial P)_T$  is that  $\alpha$  and  $\beta_T$  are **intensive properties** (i.e., independent of the size of the system), whereas  $(\partial V/\partial T)_P$  and  $(\partial V/\partial P)_T$  require knowledge of the size of the system (i.e., they are **extensive properties**, dependent upon the size of the system.)

From the definition of  $\alpha$  (Equation 6.88) it follows that

$$C_P - C_V = TV\alpha \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (6.90)$$

To obtain  $(\partial P/\partial T)_V$ , consider that  $V$  is a function of  $P$  and  $T$  so that

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (6.91)$$

which leads to  $dV=0$  to:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} \quad (6.92)$$

and

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{-V\alpha}{-V\beta_T} = \frac{\alpha}{\beta_T} \quad (6.93)$$

Substitution of Equation 6.93 into 6.90 leads to the following general expression for  $(C_P - C_V)$ :

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\beta_T} \quad (6.94)$$

for isotropic materials. If the material is anisotropic,  $\alpha$  and  $\beta_T$  will depend on the direction, and a form of Equation 6.94 specific to the system's symmetry must be employed.

In general,  $(C_p - C_v)$  is small compared with  $C_p$  for most solids; it is particularly small at low temperatures (since  $\alpha \rightarrow 0$  as  $T \rightarrow 0$ ; see Chapter 7) and may be <1% of  $C_p$  at  $T < \theta_D$ .  $(C_p - C_v)$  typically is a few percent of  $C_p$  for a solid at room temperature.

For the special case of ideal gases,  $(C_p - C_v)$  has a simple form. An ideal gas is described by the equation of state given by Equation 6.12, so  $\alpha$  for an ideal gas can be written

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{P}{nRT} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{P} \right) \right] = \frac{P}{nRT} \left( \frac{nR}{P} \right) = \frac{1}{T} \quad (6.95)$$

and  $\beta_T$  for an ideal gas can be written

$$\beta_T = \frac{-1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{P}{nRT} \left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{nRT}{P} \right) \right] = \frac{P}{nRT} nRT P^{-2} = \frac{1}{P} \quad (6.96)$$

and substitution of these into Equation 6.94 leads to

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \frac{TV(T^{-2})}{P^{-1}} = \frac{VP}{T} = R \quad (6.97)$$

for an ideal gas, where the result is written in terms of the molar heat capacities,  $C_{p,m}$  and  $C_{v,m}$ .

# 1. Grundlagen: Wärmekapazität, Wärmeinhalt

1.1 Gase

1.2 Festkörper

1.3 Flüssigkeiten

1.4 Gläser

(1.5 Zusammenhang  $C_p$ - $C_v$ )

# 2. Phononen und Wärmekapazität

2.1 Gitterschwingung und Phononen

    eiatomige Basis

    zweiatomige Basis

2.2 Einstein-Modell

2.3 Debye-Modell

2.4 Beitrag der Elektronen zur Wärmekapazität

# 3. Wärmeleitung

3.1 Gase

3.2 Dielektrika

3.3 Metalle

# 4. Thermische Ausdehnung

# 5. Phononenspektroskopie

5.1 inelastische Neutronenstreuung

5.2 Raman-Spektroskopie