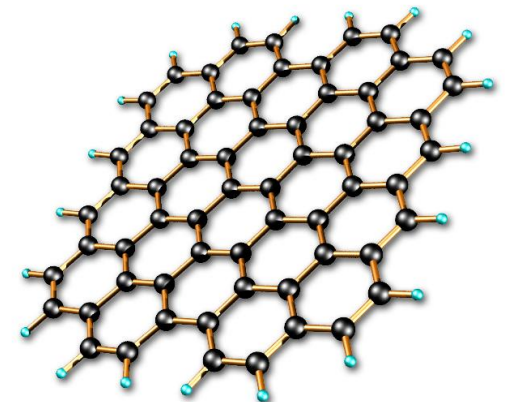


Термодинамика и статистическая физика

Твердые тела



План

- **Основы физики твердого тела**
 - кристаллы, векторы обратной решетки, брэгговская дифракция
 - динамика решетки, фононы, дисперсионные соотношения
 - зонная теория, модель Кронига-Пенни
- **Модель Дебая для теплоемкости**
- **Теплопроводность**

Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц, Статистическая физика. Часть 1. (Том 5). – М.: Наука, 1976.
Дж. Блейкмор, Физика твердого тела. – М.: Мир, 1988.

Твердое тело в тепловом равновесии

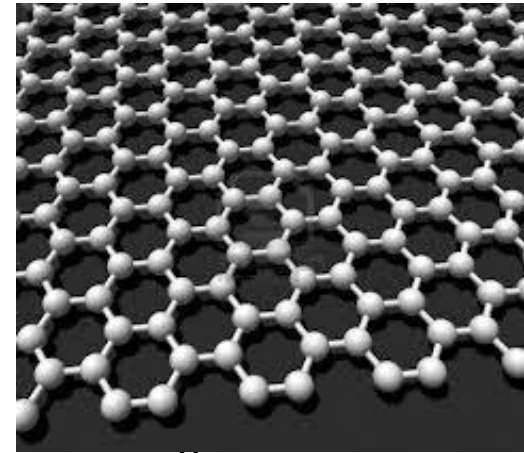
- **Твердое тело** – объект, атомы в котором совершают малые колебания относительно
 - узлов решетки для кристаллов
 - хаотически расположенных точек для аморфных тел
- Потенциальная энергия взаимодействия минимальна при абсолютном нуле, поэтому колебания будут малыми и большинство тел становятся **твердыми** (кристаллизуются) при **низких температурах**. Исключением является жидкий гелий, для которого квантовые эффекты обеспечивают жидкое состояние при абсолютном нуле



Ближний и дальний порядок

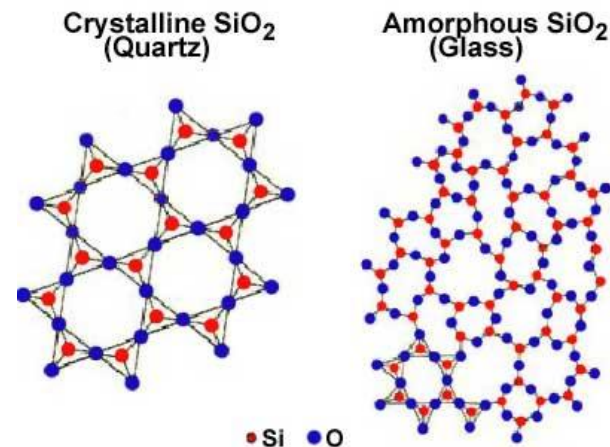
- **Кристаллы** обладают **дальним порядком** связей между соседями, то есть зная расположение атомов в одной области пространства, мы можем восстановить расположение атомов на большом расстоянии. В качестве меры корреляции положений атомов в различных точках твердого тела выбирают двухточечную функцию Паттерсона (ρ – отклонение плотности от среднего значения)

$$P(\mathbf{R}) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$



Ближний и дальний порядок

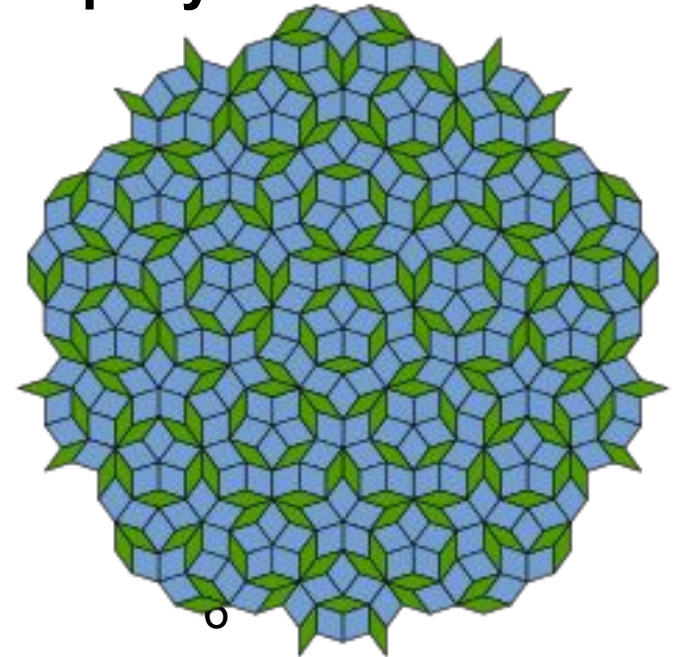
- **Кристаллы** обладают **дальним порядком** связей между соседями, то есть зная расположение атомов в одной области пространства, мы можем восстановить расположение атомов на большом расстоянии
- **Аморфные** тела проявляют **ближний порядок** в связях между ближайшими соседями, хотя степень их упорядоченности зависит от условий приготовления. Примерами аморфных тел являются статистические полимеры, угольная сажа, селен и сурьма, стекла и аморфный кремний



Ближний и дальний порядок

- Кристаллы обладают **дальним порядком** связей между соседями
- **Аморфные** тела проявляют **ближний порядок** в связях между ближайшими соседями
- **Непериодические квазикристаллы** обладают определенной симметрией и характеризуются **дальним порядком**

Примером на плоскости является *мозаика Пенроуза*, имеющая осевую симметрию 5-го порядка, что запрещено классической кристаллографией



Остаточная энтропия при абсолютном нуле

- **Аморфные** тела **метастабильны**, но с очень большим временем релаксации, так что они *ведут себя как устойчивые твердые тела*. Однако в силу того, что эта система **неравновесная**, теорема Нернста неприменима и при абсолютном нуле *энтропия не равна нулю*, что не сказывается на теплоемкости
- **Остаточная энтропия** наблюдается также в не вполне упорядоченных кристаллах, когда при низкой температуре атомы могут «вмораживаться» на чужие места, тогда число узлов превышает число атомов и вероятность находиться там будет отлична от 1. *Например*, для молекулы CO возможны C-O и O-C, т.е. получается число возможных состояний вдвое больше, и остаточная энтропия будет $\ln 2$

Степени свободы твердого тела

- **Степени свободы $3Nn$** (N – число ячеек, n – число атомов в ячейке)
 - 3 поступательные
 - 3 вращательные
 - $3Nn-6$ колебательных (приблизительно $3Nn$)
- В термодинамике нас будут интересовать **колебания атомов в решетке**, считая внутренние (электронные) степени свободы атомов несущественными (в металлах они играют важную роль!)
- **Колебательные степени свободы** есть совокупность $3Nn$ осцилляторов, причем квантованные колебания решетки называются **фононами**

Упругие волны в кристаллах

- **Волна колебаний** периодической решетки – систематическая последовательность смещений атомов из положения равновесия (продольных и поперечных)
- **Скорость продольных волн** можно выразить через модуль объемной упругости B (коэффициент жесткости) и плотность ρ

$$u_l = \sqrt{\frac{B}{\rho}}$$

- В общем случае применяется **тензор** жесткости, т.е. скорость звука зависит от направления распространения звуковой волны, как и скорость волны в оптике анизотропных сред $B_{ijkl} \Rightarrow u_l(\mathbf{n})$
- **Скорости поперечных волн** $u_t < u_l$

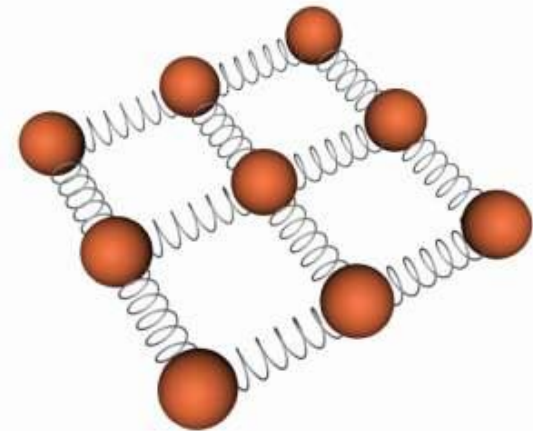
Примеры скоростей звука в твердых телах

Таблица 2.1. Модули объемной упругости и скорость звука для некоторых твердых тел*

Кристалл	Тип структуры	Расстояние между ближайшими соседями r_0 , Å	Плотность ρ , кг/м ³	Модуль упругости B_s , 10^{10} Н/м ²	Расчетная скорость звука $v_0 = (B_s/\rho)^{1/2}$, м/с	Измеренная скорость звука, м/с
Натрий	О. ц. к.	3,71	970	0,52	2320	2250
Медь	Г. ц. к.	2,55	8 960	13,4	3880	3830
Цинк	Г. п. у.	2,66	7 130	8,3	3400	3700
Алюминий	Г. ц. к.	2,86	2 700	7,35	5200	5110
Свинец	Г. ц. к.	3,49	11 340	4,34	1960	1320
Никель	Г. ц. к.	2,49	8 900	19,0	4650	4970
Германий	Структура алмаза	2,44	5 360	7,9	3830	5400
Кремний	То же	2,35	2 330	10,1	6600	9150
SiO ₂	Гексагональная	1,84	2 650	5,7	4650	5720
NaCl	Структура каменной соли	2,82	2 170	2,5	3400	4730
LiF	То же	2,01	2 600	6,7	5100	4950
CaF ₂	Флюорит	2,36	3 180	8,9	5300	5870

Динамика атомной решетки

- Формулой $u_l = \sqrt{\frac{B}{\rho}}$ можно пользоваться только в том случае, если **твердое тело** считать **сплошной средой**, игнорируя атомную структуру (макроскопический подход, применимый при длине упругой волны, намного превышающей межатомное расстояние)
- В общем случае нужно рассматривать движение **упругой волны**, приводящее к **смещениям атомов** из положений равновесия. При этом важным для вычислений оказывается **периодичность** расположения атомов



Линейная атомная цепочка

- Пусть плоская волна смещения распространяется вдоль оси x

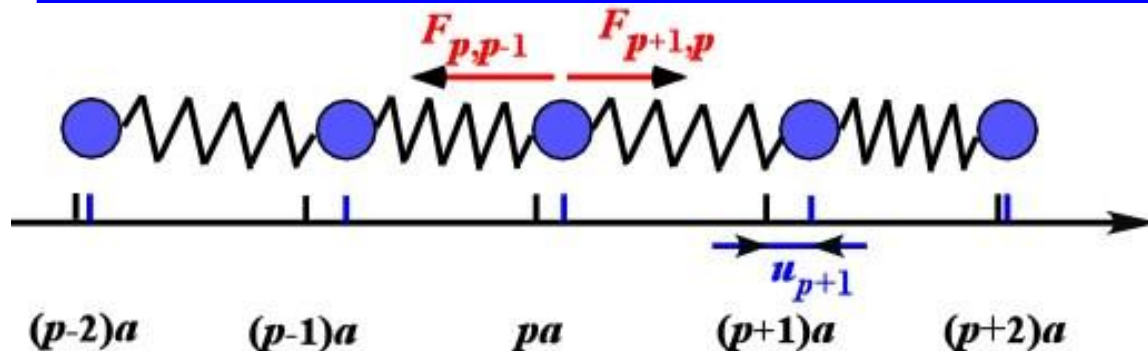
$$u = A \exp[ikx - \omega t]$$

- Тогда положение атома, смещенного из положения равновесия

$$x_p = pa + u_p = pa + A \exp[ik(pa) - \omega t]$$

а сила, действующая на атом

$$F_p = \kappa(u_{p+1} - u_p) - \kappa(u_p - u_{p-1})$$



Дисперсия цепочки

- Исходя из 2-го закона динамики Ньютона $m \frac{d^2 x_p}{dt^2} = F_p$ приходим к уравнению для смещения

$$-m\omega^2 u_p = \kappa(u_{p+1} + u_{p-1} - 2u_p)$$

- Подстановка решения $u = A \exp[ikx - \omega t]$ приводит к дисперсионному соотношению

$$\omega^2 = \frac{4\kappa}{m} \sin^2(ka/2)$$

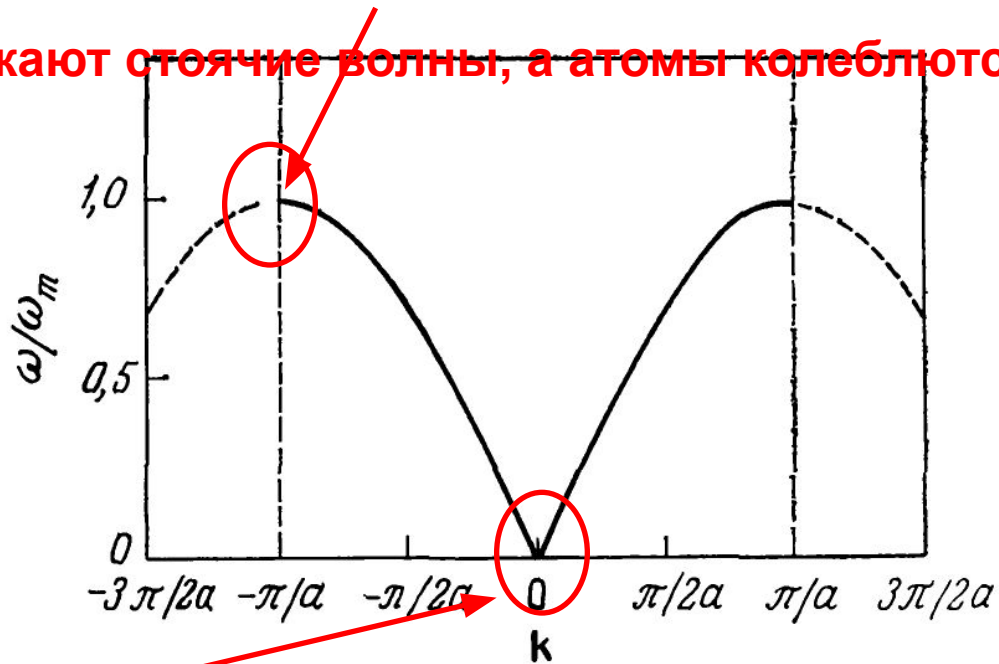
$$\omega = +\omega_m \sin(ka/2)$$

$$\omega = -\omega_m \sin(ka/2)$$

Дисперсионные кривые

Групповая скорость $v_g = \frac{d\omega}{dk} = u \cos(ka/2)$ обращается в нуль,

т.е. возникают стоячие волны, а атомы колеблются в противофазе



Блейкмор

Область длинных волн (применим макроскопический подход)

$$ka \ll 1$$

$$\omega \approx uk$$

$$u = a\sqrt{\kappa/m}$$

длинные волны

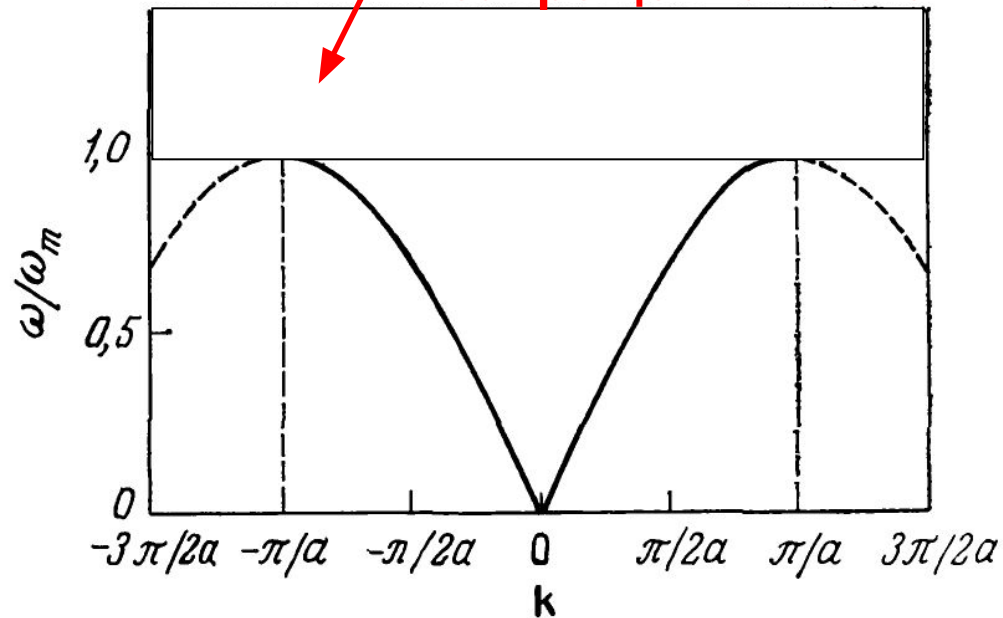
линейная дисперсия

скорость звука

Дисперсионные кривые

нет решений для распространяющихся волн:

запрещенная зона



Блейкмор

первая зона Бриллюэна

Векторы обратной решетки

- **Волновые векторы** принадлежат не реальному пространству векторов, а **обратному пространству**
- **Трансляции** в обратном пространстве описываются векторами обратной решетки

$$\mathbf{G}_{hkl} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$$

также, как трансляции в реальной решетке

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$$

- **Базисные векторы** обратной решетки равны

$$\mathbf{a}^* \equiv \frac{2\pi \mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}$$

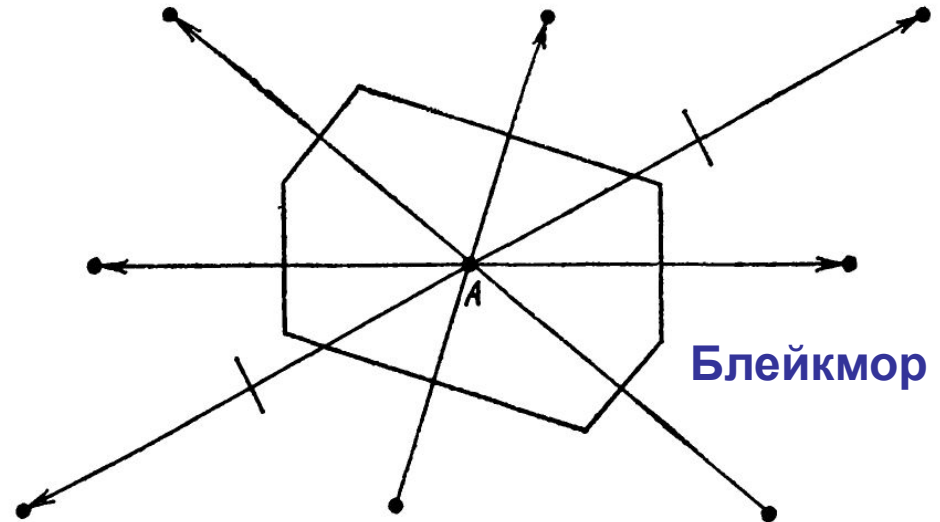
$$\mathbf{b}^* \equiv \frac{2\pi \mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}$$

$$\mathbf{c}^* \equiv \frac{2\pi \mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}$$

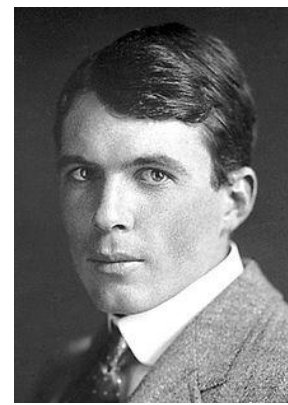
Зона Бриллюэна



- Несмотря на то, что обратная решетка периодична и бесконечна, бывает удобным рассматривать лишь конечный объем обратного пространства. **Зона Бриллюэна** – область, ограниченная набором плоскостей, проходящих через середины векторов, соединяющих данную точку в обратном пространстве с соседними точками



Дифракция Брэгга (1912)

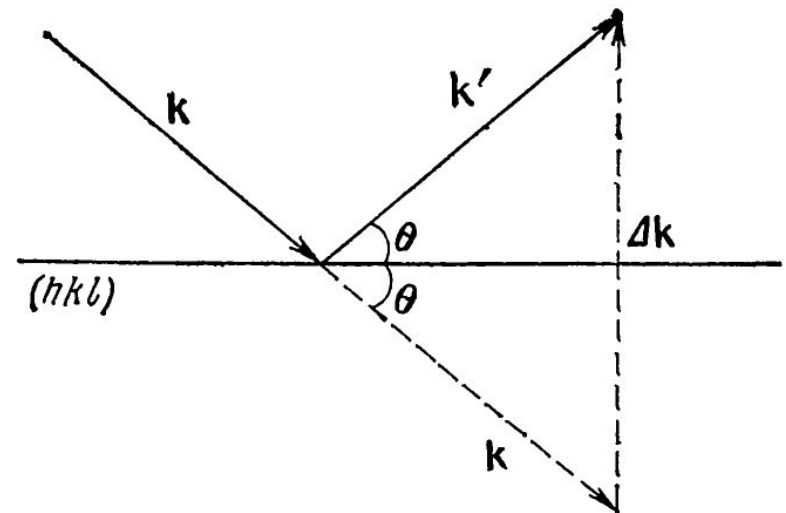


- (h, k, l) задают плоскости в реальном пространстве. Падающая волна отражается от одной из таких плоскостей, причем в обратном пространстве выполняется закон сохранения «импульса», который при условии Брэгга (интерференции с усилением) сводится к

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}$$

и из которого следует

$$2\mathbf{k}\mathbf{G}_{hkl} + |\mathbf{G}_{hkl}|^2 = 0$$



Дифракция Брэгга

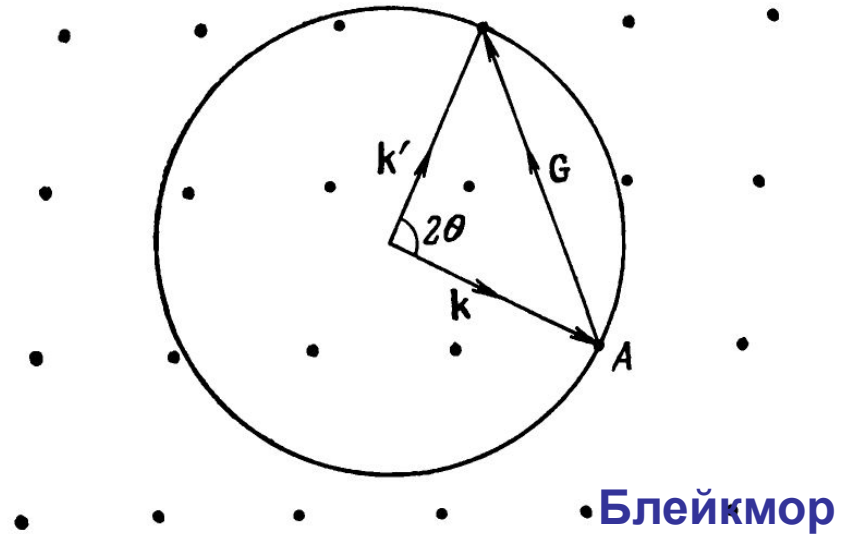
- Условие брэгговской дифракции можно переписать для компонент изменения волнового вектора в реальном пространстве

$$a\Delta k = aG_{hkl} = 2\pi h$$

$$b\Delta k = 2\pi k$$

$$c\Delta k = 2\pi l$$

Уравнения Лауэ (1912)

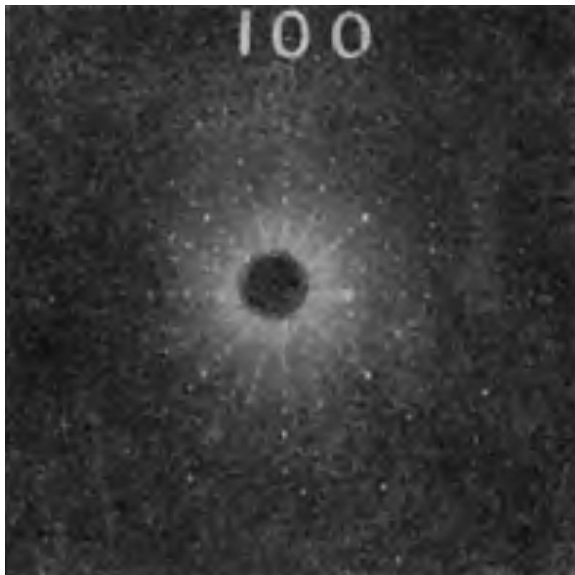


Построение Эвальда (1921): условие Брэгга удовлетворяется всякий раз, когда сфера проходит через узел

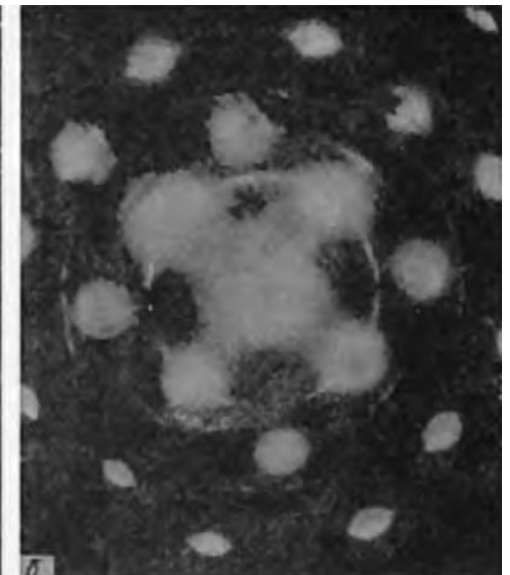
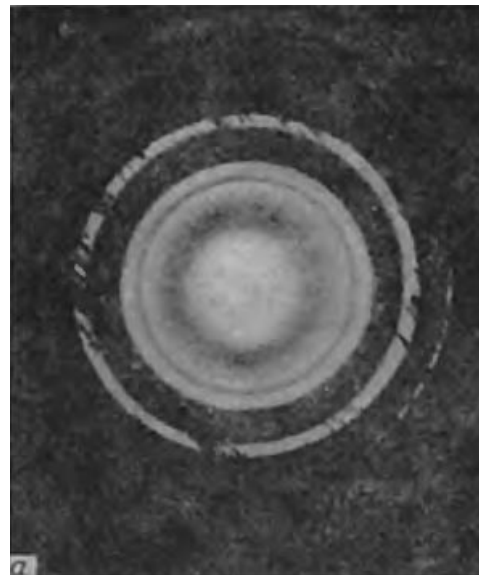
Дифракционные картины

- Дифракция на кристалле возможна не только для **рентгеновских электромагнитных волн**, но и для **электронов и нейтронов**

Блейкмор



рассеяние рентгена



рассеяние электронов на
20
поликристалле и монокристалле

Дифракция на дисперсионной диаграмме

Присутствие стоячих волн означает, что волна не распространяется в кристалле, т.е. край зоны Бриллюэна соответствует дифракции Брэгга



Блейкмор

Двухатомная линейная цепочка атомов

- Пусть теперь есть атомы разных сортов, с массами m и $M > m$ и возбуждается продольное возмущение. Мы полагаем, что волна имеет одни и те же волновое число и частоту, но амплитуды колебаний различные

В

$$u_{2p} = A \exp[ik(2pa) - \omega t]$$
$$u_{2p+1} = A \exp[ik(2p+1)a - \omega t]$$

- Уравнения движения

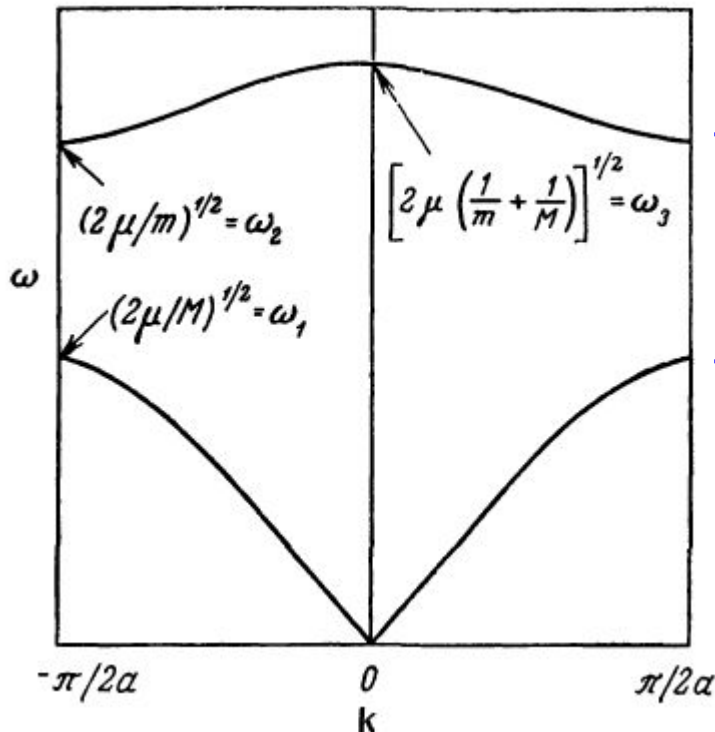
$$-m\omega^2 u_{2p} = \kappa(u_{2p+1} + u_{2p-1} - 2u_{2p})$$
$$-M\omega^2 u_{2p+1} = \kappa(u_{2p+2} + u_{2p} - 2u_{2p+1})$$



Дисперсия двухатомной цепочки

- Решение уравнений движения приводит к дисперсионному соотношению вида

$$(2\kappa - m\omega^2)(2\kappa - M\omega^2) = 4\kappa^2 \cos^2(ka)$$

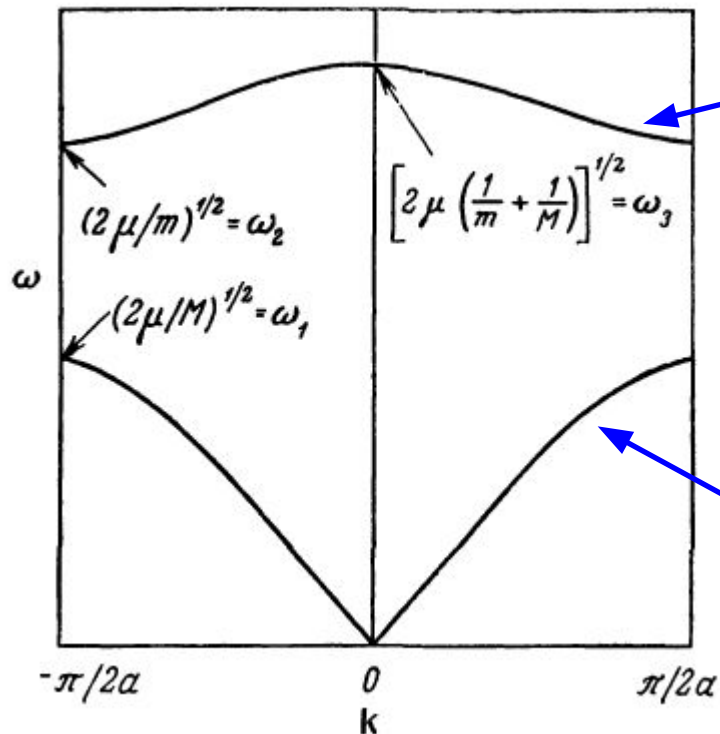


запрещенная зона:

волны сильно затухают

Блейкмор

Акустическая и оптическая ветви спектра



оптическая ветвь:

колебания можно возбудить светом (в кристаллах с ионной связью), атомы разных масс движутся в противофазе

акустическая ветвь

Блейкмор

Колебания 3D кристаллической решетки

- Пусть **положение элементарной ячейки** задается **радиусом-вектором** $\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ или **вектором** $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$
- Тогда **функция Лагранжа** для атомов со смещениями u_s ($s=1, \dots, n$ – номер атома в ячейке)

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}=(1,1,1)}^{(N,N,N)} \sum_{s=1}^n m_s \dot{u}_s^2(\mathbf{n}) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}', s, s'} \Lambda_{ik}^{ss'} (\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{s,i}(\mathbf{n}) u_{s',k}(\mathbf{n}')$$

- **Уравнение движения решетки**

$$m_s \ddot{u}_{s,i} + \sum_{\mathbf{n}', s'} \Lambda_{ik}^{ss'} (\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{s',k}(\mathbf{n}') = 0$$

Дисперсионное уравнение

- Записывая решение в виде плоской волны

$$u_s(\mathbf{n}) = e_s(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r}_n - \omega t)]$$

амплитуда и поляризация волны

приходим к системе $3n$ линейных уравнений

$$\sum_{s'=1}^n \sum_{k=1}^3 [m_s \omega^2 \delta_{s,s'} \delta_{i,k} e_{s,k} - \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) e_{s',k}] = 0$$

где

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}') \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}'_{\mathbf{n}'})$$

- Тогда дисперсионное уравнение

$$\det[m_s \omega^2 \delta_{s,s'} \delta_{i,k} - \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k})] = 0$$

имеет следующие решения $\omega = \omega_\alpha(\mathbf{k})$ $\alpha = 1, \dots, 3n$

Свойства дисперсионных кривых

- $3n$ дисперсионных кривых

- четные функции $\omega(-\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k})$

- в силу зависимости $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}'_n)$ волновые векторы определены с точностью до вектора обратной решетки

$$\omega(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \omega(\mathbf{k})$$

Поэтому можно ограничиться конечной полосой волновых векторов, лежащих в первой зоне Бриллюэна

$$-\frac{1}{2}G_i < k_i \leq \frac{1}{2}G_i$$

- некоторые частоты могут совпадать при определенной симметрии – вырождение

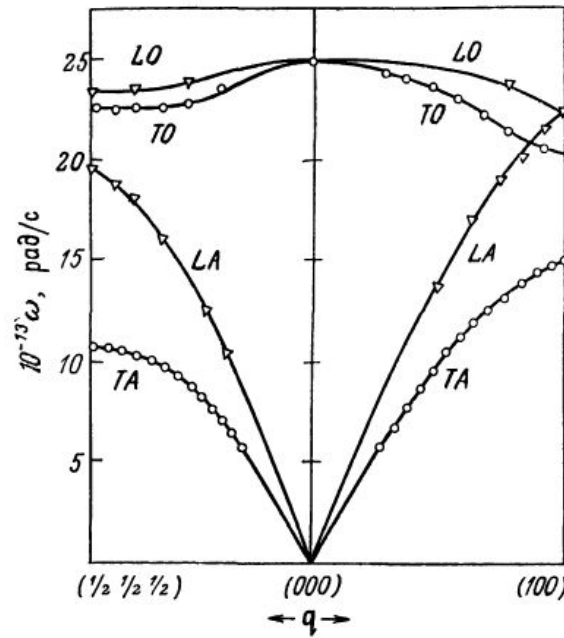
Оптические и акустические ветви

- Среди $3n$ ветвей
 - **3 акустические ветви** (при малых k решетка колеблется, как сплошная среда, и частота обращается в нуль при $k=0$). Закон дисперсии может быть выражен однородной функцией первого порядка
- $$\omega = k f(k/k)$$
- **$3n-3$ оптические ветви** (при $k=0$ частота отлична от нуля и называется *предельной*). В силу четности зависимости частоты от волнового вектора вблизи нуля можно сделать разложение в ряд

$$\omega = \omega_0 + \frac{1}{2} \gamma_{il} k_i k_l$$

Трехмерный кристалл

- Для n атомов в ячейке и N ячеек возникает
 - N продольных акустических колебаний
 - $2N$ поперечных акустических колебаний
 - $(n-1)N$ продольных оптических колебаний
 - $2(n-1)N$ поперечных оптических колебаний
- Дисперсионные кривые:
 - 3 акустические кривые
 - $3n-3$ оптические кривые



Блейкмор

Дисперсионные кривые кристалла алмаза

Смещение атома с учетом всех волн спектра

- Решение $u_s(\mathbf{n}) = e_s(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r}_n - \omega t)]$ ялет собой лишь одну волну. На самом деле, необходимо писать суперпозицию всех волн

$$u_s(t, \mathbf{n}) = \sum_{\alpha=1}^{3n} \int e_{s\alpha}(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r}_n - \omega_{\alpha}(\mathbf{k}))] d^3\mathbf{k} + \text{c.c.}$$

Это выражение можно переписать как

$$u_s(t, \mathbf{n}) = \sum_{\alpha=1}^{3n} \int \left(a_{\mathbf{k}\alpha}(t) e_s^{(\alpha)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} + a_{\mathbf{k}\alpha}^*(t) e_s^{(\alpha)*}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \right) d^3\mathbf{k}$$

Здесь амплитуда $a_{\mathbf{k}\alpha} \sim \exp[-i\omega_{\alpha}(\mathbf{k})t]$

а поляризация $e_s^{(\alpha)} \sim e_{s\alpha}$ нормирована согласно

$$\sum_{s=1}^n \frac{m_s}{m} e_s^{(\alpha)}(\mathbf{k}) e_s^{(\alpha)*}(\mathbf{k}) = \delta_{\alpha\alpha'}$$

$$e_s^{(\alpha)}(-\mathbf{k}) = e_s^{(\alpha)*}(\mathbf{k})$$

$$m = \sum_s m_s$$

Энергия колебаний решетки

- Смещение

$$u_s(t, \mathbf{n}) = \sum_{\alpha=1}^{3n} \int \left(a_{k\alpha}(t) e_s^{(\alpha)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} + a_{k\alpha}^*(t) e_s^{(\alpha)*}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \right) d^3\mathbf{k}$$

записано для **бесконечного** кристалла. Для кристалла, состоящего из **N** ячеек, интегрирование по обратному пространству нужно заменить на суммирование по конечному числу колебаний

$$u_s(t, \mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha=1}^{3n} \sum_{\mathbf{k}} \left(a_{k\alpha}(t) e_s^{(\alpha)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} + a_{k\alpha}^*(t) e_s^{(\alpha)*}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \right) d^3\mathbf{k}$$

- При этом энергия колебательных степеней свободы

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, s} m_s \dot{u}_s^2(\mathbf{n}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}', s, s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{s,i}(\mathbf{n}) u_{s',k}(\mathbf{n}')$$

или

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} 2m\omega_{\alpha}^2(\mathbf{k}) |a_{k\alpha}|^2$$

Квантование колебаний

- После введения канонических переменных

$$Q_{k\alpha} = \sqrt{m}(a_{k\alpha} + a_{k\alpha}^*)$$

$$P_{k\alpha} = -i\omega_{\alpha}(k)\sqrt{m}(a_{k\alpha} - a_{k\alpha}^*) = \dot{Q}_{k\alpha}$$

гамильтониан классической системы осцилляторов (решетки) примет вид суммы *независимых нормальных колебаний*

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k,\alpha} [P_{k\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2(k)Q_{k\alpha}^2]$$

- **Квантование** заключается в замене *канонических переменных на операторы координат и импульсов*

$$Q_{k\alpha} \rightarrow \hat{Q}_{k\alpha}$$

$$P_{k\alpha} \rightarrow \hat{P}_{k\alpha}$$

удовлетворяющих коммутационному правилу

$$[\hat{P}_{k\alpha}, \hat{Q}_{k\alpha}] = -i\hbar$$

Операторы рождения и уничтожения фононов

- Энергия системы квантовых осцилляторов – квазичастиц фононов, элементарных возбуждений – равна

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \omega_{\alpha}(\mathbf{k}) \left(n_{\mathbf{k}, \alpha} + \frac{1}{2} \right)$$

- По обычной схеме можно ввести операторы рождения и уничтожения

$$\hat{c}_{\mathbf{k}, \alpha} = \frac{1}{\sqrt{\omega_{\alpha}(\mathbf{k})}} [\omega_{\alpha}(\mathbf{k}) \hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} + i \hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}]$$

$$\hat{c}_{\mathbf{k}, \alpha}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{\omega_{\alpha}(\mathbf{k})}} [\omega_{\alpha}(\mathbf{k}) \hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} - i \hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}]$$

$$\hat{c}_{\mathbf{k}, \alpha} |n_{\mathbf{k}, \alpha}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}, \alpha}} |n_{\mathbf{k}, \alpha} - 1\rangle$$

$$\hat{c}_{\mathbf{k}, \alpha}^{\dagger} |n_{\mathbf{k}, \alpha}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}, \alpha} + 1} |n_{\mathbf{k}, \alpha} + 1\rangle$$

$$[\hat{c}_{\mathbf{k}, \alpha}^{\dagger}, \hat{c}_{\mathbf{k}, \alpha}] = 1$$

Оператор смещений атомов примет вид

$$\hat{u}_s(\mathbf{n}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{\alpha=1}^{3n} \left(\sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\alpha}(\mathbf{k})}} \left(\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha} e_s^{(\alpha)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} + \hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} e_s^{(\alpha)*}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \right) \right) d^3\mathbf{k}$$

ФОНОНЫ

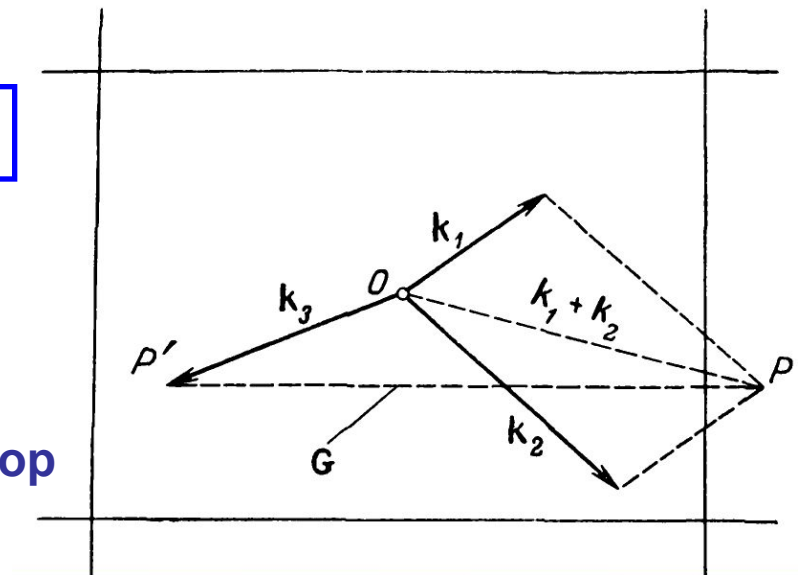
- Вместо **смещений** атомов в квантовой теории говорят о распространяющихся по решетке **квазичастицах** – **фононах**. Для них выполняются те же соотношения, что и для фотонов $p = \hbar k$ $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck$ однако **p** в данном случае – **квазиимпульс**, определенный с *точностью до постоянного вектора обратной решетки*
- Свойства **спектра классических колебаний** переносятся на **спектр фононов** $\varepsilon(p)$
- Для гармонических колебаний в *бесконечном идеальном* кристалле **взаимодействие фононов** и установление теплового равновесия **невозможно!** **Ангармоническое возмущение** (рассеяние фононов) описывается теперь оператором смещения $\hat{u}_s(n)$ (т.е. операторами рождения и уничтожения фононов)

Законы сохранения энергии и квазиимпульса для фононов

- Закон сохранения энергии $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$
- Закон сохранения квазиимпульса
 - нормальный процесс (N-процесс): направление потока энергии не меняется $\hbar k_1 + \hbar k_2 = \hbar k_3$
 - процесс переброса (U-процесс): направление квазиимпульса и потока энергии меняется (Пайерлс, 1929)

$$\hbar k_1 + \hbar k_2 = \hbar k_3 + \hbar G$$

Блейкмор



Зонная теория твердых тел

- Кроме колебаний решетки в твердом теле возможно также **движение электронов**. Ранее мы уже рассматривали *свободные электроны*. Такая модель хорошо работает, если не нужно рассматривать процессы рассеяния электронов на дефектах, на фононах, на электронах
- **Зонная теория твердых тел** нужна для объяснения
 - длины свободного пробега,
 - электро- и теплопроводности,
 - существования металлов и изоляторов

Положения зонной теории

- Согласно зонной теории
 - периодическая потенциальная энергия для электрона в кристалле
 - волновая функция состояния вводится для **идеальной периодической решетки**, а *рассеяние* трактуется, как *возмущение*
 - теория строится для **одного электрона**, причем действие всего остального кристалла описывается с помощью *эффективной потенциальной энергии $V(r)$*
 - решается **одноэлектронное уравнение Шредингера**

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(r)\psi = \varepsilon\psi$$

причем *заполнение состояний* происходит в согласии со *статистикой Ферми-Дирака*

Функции Блоха



- Ф. Блох (1928) предположил, что потенциал $V(r)$ состоит из
 - периодического потенциала атомов без колебаний (фононов)
 - потенциала всех внешних электронов. Предполагается, что он тоже периодический и таким образом грубо учитывает электрон-электронное взаимодействие
- Для одномерной решетки с периодом a (потенциал $V(x) = V(x + a)$) циклическое граничное условие типа Борна-Кармана, состоящее в том, что волновая функция повторяется через N атомов

$$\psi(x) = \psi(x + Na)$$

Функции Блоха

- Пусть при трансляции на одну ячейку волновая функция изменяется согласно $\psi(x + a) = J\psi(x)$

После N трансляций

$$\psi(x + Na) = J^N \psi(x) = \psi(x)$$

Данное уравнение решается:

$$J = \exp[2\pi i M/N] \rightarrow J(x) = \exp[2\pi i Mx/Na] = \exp[-2\pi i M/N]J(x+a)$$

- Задав волновое число согласно $k = 2\pi M/Na$ приходим к функции Блоха

$$\psi(x) = F(x) \exp[ikx]$$

$$F(x + a) = F(x)$$

$$\psi(r) = F(r) \exp[ikr]$$

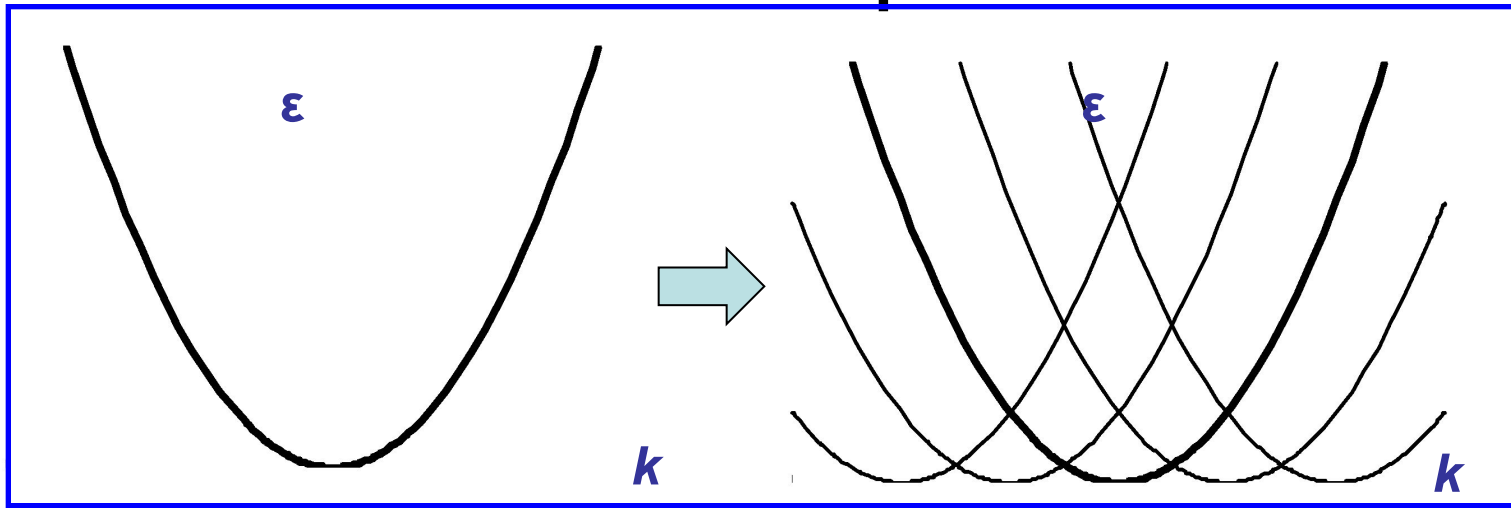
$$F(r + G) = F(r)$$

$$-N/2 \leq M \leq N/2 \quad \longrightarrow \quad -\pi/2 \leq k \leq \pi/2$$

39

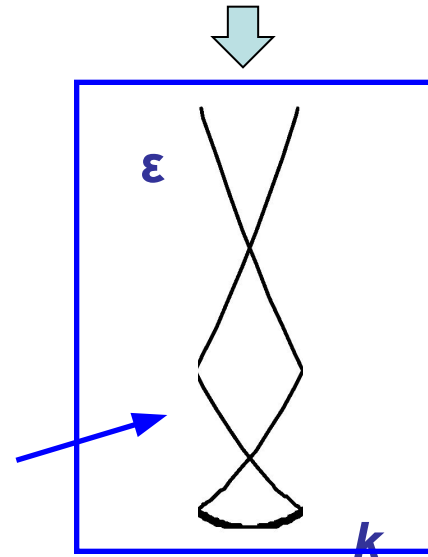
первая зона Бриллюэна

Энергетические зоны свободного электрона



расширенная зона –
однозначная кривая на интервале,
превышающем протяженность
первой зоны Бриллюэна

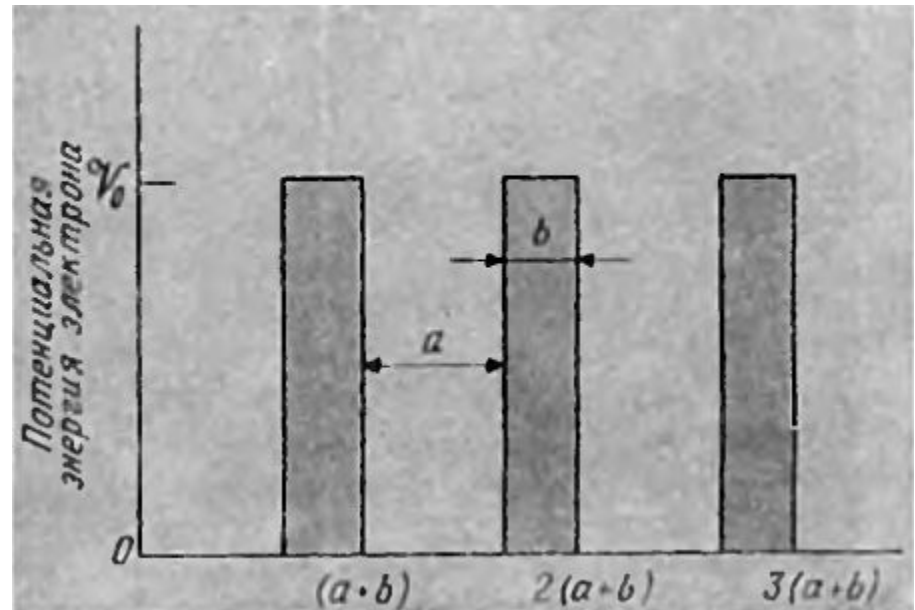
приведенная зона –
многозначная кривая в
первой зоне Бриллюэна



Модель Кронига-Пенни

- В одномерной модели Кронига и Пенни используются прямоугольные потенциальные барьеры
- Для $bV_0 \rightarrow 0$ электроны свободные

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$



Блейкмор

- Если же барьеры очень широкие, так что туннелирование маловероятно, то энергия квантуется, как в потенциальной яме

$$\epsilon_j = \frac{\pi^2 \hbar^2 j^2}{2ma^2}$$

Модель Кронига-Пенни

- Рассмотрим очень **высокие**, но очень **узкие барьеры**, когда bV_0 остается **конечным**, т.е. **потенциалы можно представить дельта-функциями**

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\varepsilon - bV_0 \sum_j \delta(x - ja) \right) \psi = 0$$

- Решение уравнения в области $0 < x < a$

$$\psi(x) = A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$$

должно быть дополнено граничными условиями

$$\psi(a+) = \psi(a)$$

$$\psi'(a+) - \psi'(a) = \frac{2mbV_0}{\hbar^2} \psi(a)$$

Дисперсионное уравнение

- Благодаря **теореме Блоха**

$$\psi(x+a) = e^{ika} \psi(x)$$

$$\psi'(x+a) = e^{ika} \psi'(x)$$

функции в области $a < x < 2a$ могут быть переписаны через функции в $0 < x < a$ как

$$\psi(a+) = e^{ika} \psi(0)$$

$$\psi'(a+) = e^{ika} \psi'(0)$$

- **Граничные условия**

$$e^{ika} B = A \sin(\alpha a) + B \cos(\alpha a)$$

$$e^{ika} \alpha A - \alpha A \cos(\alpha a) + \alpha B \sin(\alpha a) = \frac{2mbV_0}{\hbar^2} e^{ika} B$$

приводят к дисперсионному уравнению

$$\cos(ka) = \cos(\alpha a) + P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a}$$

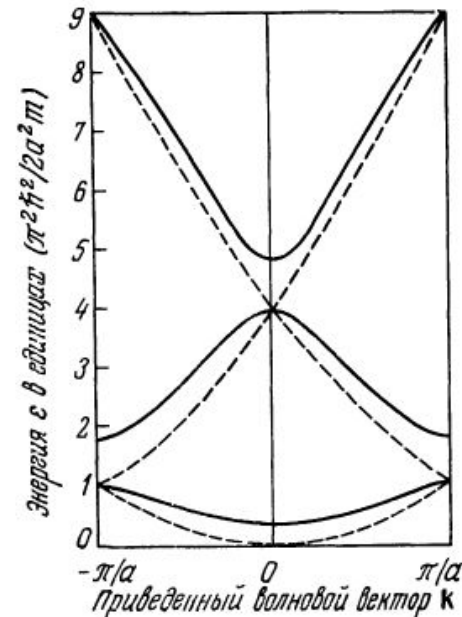
$$P = \frac{ma(bV_0)}{\hbar^2}$$

Дисперсия электронов в периодическом потенциале

- В частных случаях дисперсионное уравнение дает следующие результаты:

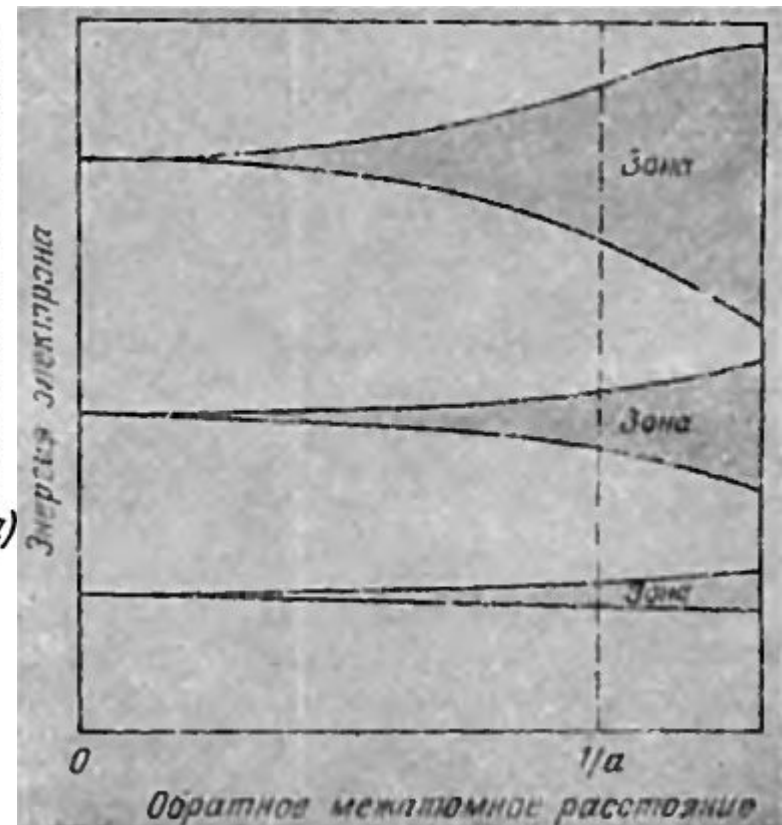
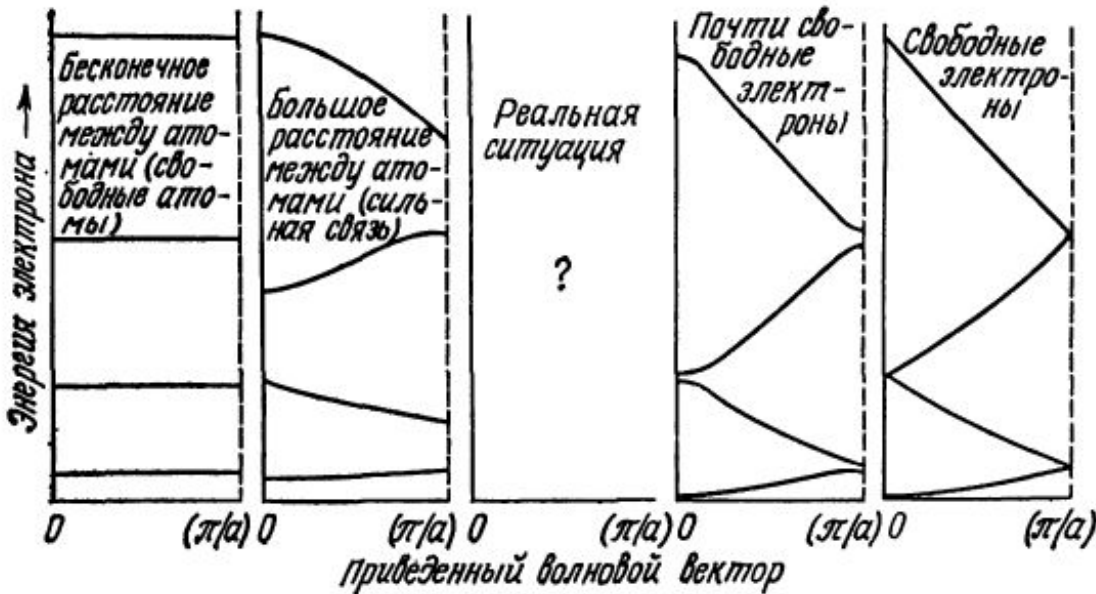
$$\begin{array}{l}
 P \rightarrow 0 \quad \longrightarrow \quad \alpha = k \quad \longrightarrow \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\
 P \rightarrow \infty \quad \longrightarrow \quad \sin(\alpha a) = 0 \quad \longrightarrow \quad \varepsilon_j = \frac{\pi^2 \hbar^2 j^2}{2ma^2}
 \end{array}$$

- В остальных случаях получаем разрешенные и запрещенные зоны
- На рисунке сплошные линии соответствуют $P=2$, а штриховые $P=0$



Блейкмор

От изолированных атомов к свободным электронам



Электрон у края зоны испытывает дифракцию Брэгга, так что функция Блоха является стоячей волной

Блейкмор

Электроны и дырки

- Дисперсионные зависимости вблизи точки k_1 (k_2) могут описывать **электрон**

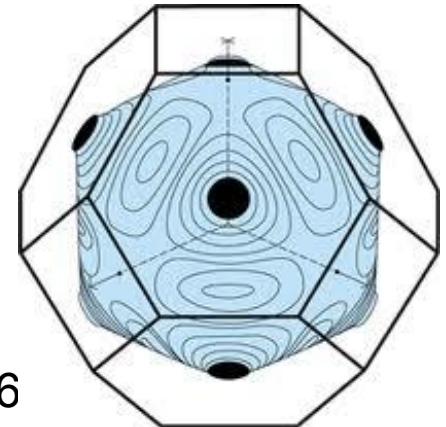
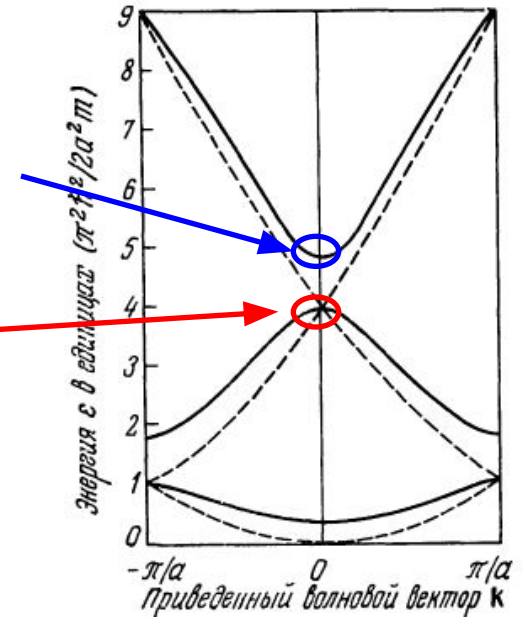
$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{\hbar^2}{2m_1} (k - k_1)^2$$

(дырку)

- $$\varepsilon = \varepsilon_2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} (k - k_2)^2$$

- В общем случае получается **тензор эффективной массы**

$$m_{ij} = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \right)^{-1}$$



Сложная зависимость энергии Ферми от волнового вектора описывается поверхностью

Ферми. Масса также будет функцией k

Число колебаний решетки

- Число состояний $\Gamma(\varepsilon) = \int_{\varepsilon(\mathbf{p})=\text{const}} \frac{d^3 p d^3 r}{(2\pi\hbar)^3}$

колебаний решетки приводится к виду

$$\Gamma(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega(\mathbf{k})=\text{const}} d^3 k = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega(\mathbf{k})} d^2 k_{\parallel} dk_{\perp}$$

Мы ввели **локальную** систему координат в \mathbf{k} -пространстве, две оси лежат на изочастотной поверхности, а третья ось – перпендикулярно ей. Зависимости от волновых векторов на изочастотной поверхности, очевидно, не будет. Частота может меняться при выходе за пределы поверхности, т.е.

$$\omega = \omega(\mathbf{k}) = \omega(k_{\parallel}, k_{\perp}) = \omega(k_{\perp})$$

Следовательно,

$$d\omega = \frac{\partial\omega}{\partial k} dk = \left| \frac{\partial\omega}{\partial k} \right| dk_{\perp}$$

Плотность числа колебаний решетки

- **Число колебаний решетки**

$$\Gamma(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \left[\int_{\omega(\mathbf{k})} \frac{d^2 k_{\parallel}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})|} \right] d\omega$$

- **Плотность числа колебаний**

$$g(\omega) = \frac{d\Gamma}{d\omega} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega(\mathbf{k})} \frac{d^2 k_{\parallel}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})|}$$

- **Например, при законе дисперсии $\omega(\mathbf{k}) = \omega_0 + \frac{\gamma}{2} k^2$ плотность числа колебаний похожа на плотность состояний свободной частицы в трехмерном пространстве**

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega(\mathbf{k})} \frac{k^2 d\omega}{\gamma |\mathbf{k}|} = \frac{4\pi |\mathbf{k}| V}{\gamma (2\pi)^3} = \frac{V}{\sqrt{2}\gamma\pi^2} \sqrt{|\omega - \omega_0|}$$

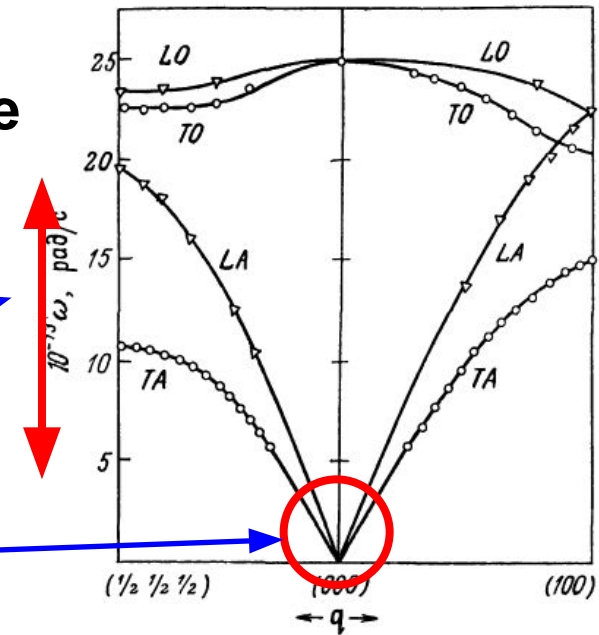
Теплоемкость

- Кроме теплоемкости электронов, которую мы оценили ранее для вырожденного электронного газа, нужно рассчитать также **теплоемкость колебаний решетки** (газа фононов)
- Исторически было несколько моделей теплоемкости твердого тела
 - **классическая модель** (закон Дюлонга-Пти): при больших температурах теплоемкость равна $(3Nn)k_B T$
 - **модель Эйнштейна**: все атомы в кристалле колеблются с одинаковой частотой, т.е. $g(\omega) = 3Nn\delta(\omega - \omega_0)$
 - **модель Дебая**: колебания распределены по частотам с помощью плотности состояний $g(\omega)$

Модель Дебая

- Модель Дебая учитывает правильное поведение твердого тела при высоких и низких температурах:

- **высокие T** : возбуждены все $3Nn$ колебаний
- **низкие T** : возбуждены лишь низко-частотные колебания $\hbar\omega \sim kBT$, т.е. **звуковые волны**



- Скорость упругих волн различна для **продольной** и **двух поперечных** волн (различающихся поляризацией). В дальнейшем мы будем пользоваться **средней скоростью**, определенной как

$$\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3} = \frac{3}{\bar{u}^3}$$

Плотность состояний в модели Дебая



- Полагая линейный закон дисперсии $\omega = uk$ для продольных и поперечных звуковых волн, из общей формулы

$$g(\omega) = \frac{d\Gamma}{d\omega} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega(\mathbf{k})} \frac{d^2k_{\parallel}}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k})|}$$

выводим

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3} \right) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2\bar{u}^3}$$

- *Предположение о линейности закона дисперсии выполняется лишь при низких температурах. В общем случае мы получаем лишь интерполяционную, приближенную формулу, для которой требуем, чтобы полное число колебаний было равно $3Nn$*

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = 3Nn \quad \longrightarrow \quad \omega_m = \bar{u} \left(\frac{6\pi^2 Nn}{V} \right)^{1/3}$$

предельная частота

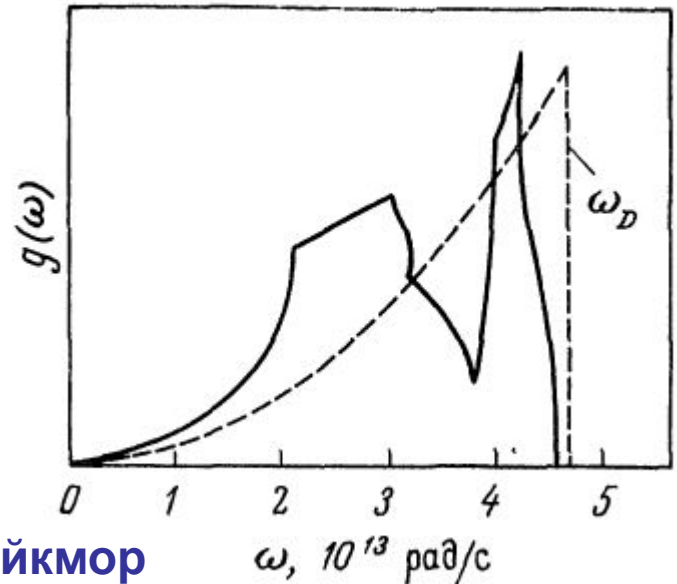
Плотность состояний в модели Дебая

- **Плотность состояний** можно выразить через число атомов в решетке

$$g(\omega) = 9Nn \frac{\omega^2}{\omega_m^3}$$

- Грубое приближение в высокочастотной части спектра не сильно сказывается на результатах. Например,

точную зависимость плотности состояний от частоты (сплошная линия) для фононов в меди можно заменить на модельную (штриховая линия)



Температура Дебая

- В свободной энергии системы квантовых осцилляторов

$$F = N\varepsilon_0 + k_B T \sum_{j=1}^{3Nn} \ln \left[1 - e^{-\hbar\omega_j/k_B T} \right]$$

энергия атомов в положениях равновесия

заменяем сумму на интеграл по всем частотам от нуля до предельной частоты

$$F = N\varepsilon_0 + k_B T \int_0^{\omega_m} \ln \left[1 - e^{-\hbar\omega/k_B T} \right] g(\omega) d\omega$$

- Сделаем замену переменной интегрирования $z = \hbar\omega/k_B T$ и введем дебаевскую характеристическую температуру твердого тела

$$\Theta = \hbar\omega_m/k_B$$

Теплоемкость твердого тела

- Интегрируя $F = N\varepsilon_0 + 9Nnk_B T \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} z^2 \ln [1 - e^{-z}] dz$

по частям, мы приходим к

$$F = N\varepsilon_0 + Nnk_B T \left[3 \ln \left(1 - e^{-\Theta/T} \right) - D \left(\frac{\Theta}{T} \right) \right]$$

где введена функция Дебая

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}$$

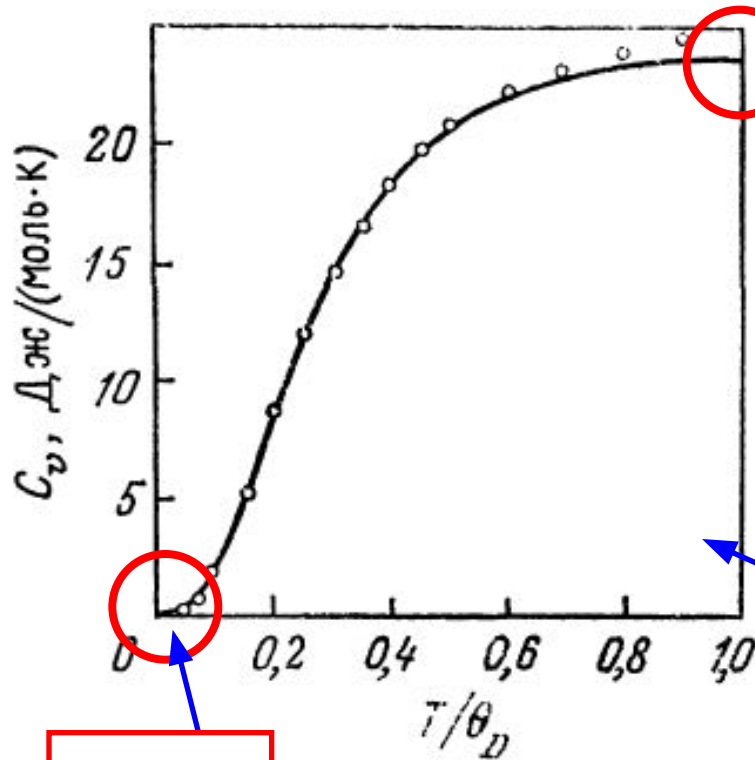
- Тогда внутренняя энергия тела

$$E = N\varepsilon_0 + 3Nnk_B T D \left(\frac{\Theta}{T} \right)$$

а его теплоемкость

$$C = 3Nnk_B \left[D \left(\frac{\Theta}{T} \right) - \frac{\Theta}{T} D' \left(\frac{\Theta}{T} \right) \right]$$

Предельные зависимости теплоемкости



$T \ll \Theta$

$$D(x) \approx \frac{3}{x^3} \int_0^{\infty} \frac{z^3 dz}{e^z - 1} = \frac{\pi^4}{5x^3}$$

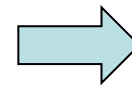
$T \gg \Theta$

$$D(x) \approx \frac{3}{x^3} \int_0^x z^2 dz = 1$$



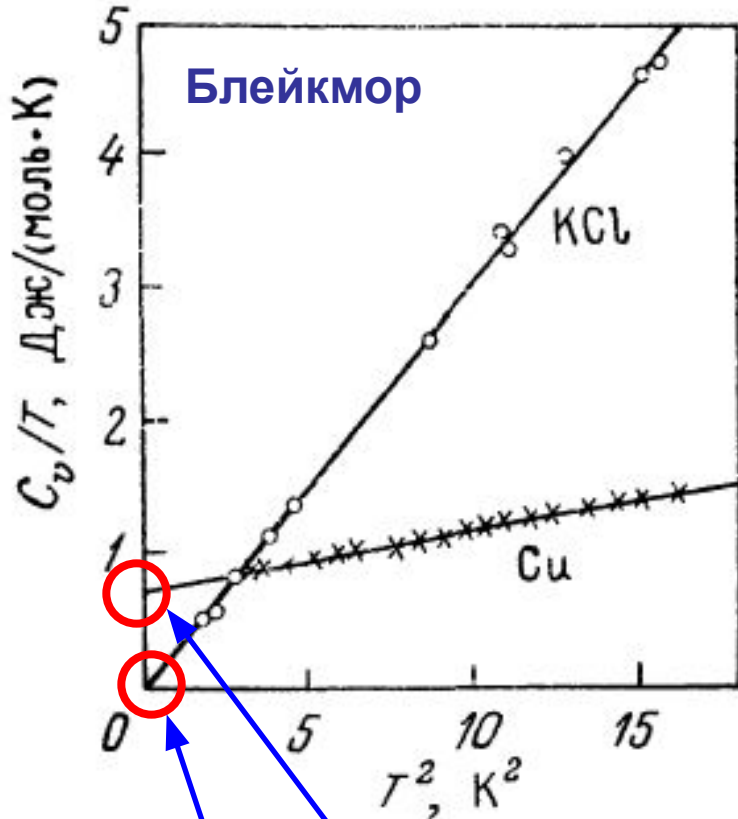
$$C = 3Nnk_B$$

сравнение экспериментальных значений с теоретической кривой Блейкмор для иттрия



$$C = \frac{12Nnk_B\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

Электронная и решеточная теплоемкости при низких T



есть электронный вклад

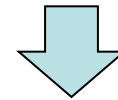
нет электронного вклада

вырожденный электронный газ

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \beta N T \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3}$$

фононный газ решетки

$$C = \frac{12 N n k_B \pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3$$



$$C_V = \gamma T + AT^3$$

Тепловое расширение ТВЕРДЫХ ТЕЛ

- Очевидно, свободную энергию

$$F = N\varepsilon_0 + Nnk_B T \left[3 \ln \left(1 - e^{-\Theta/T} \right) - D \left(\frac{\Theta}{T} \right) \right]$$

и потенциал Гиббса (согласно теореме о малых добавках) можно представить в виде

$$G = G_0(P) + \Theta f \left(\frac{T}{\Theta} \right)$$

- Тогда

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V_0(P) + \frac{d\Theta}{dP} \left(f - \frac{T}{\Theta} f' \right)$$

$$f'(x) = \frac{df}{dx}$$

- Коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{T}{V_0 \Theta^2} \frac{d\Theta}{dP} f''$$

Тепловое расширение ТВЕРДЫХ ТЕЛ

- Записывая теплоемкость

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(G - T \frac{\partial G}{\partial T} \right) = -\frac{T}{\Theta} f''$$

и вычисляя отношение

$$\frac{\alpha}{C_P} = \frac{1}{\Theta V_0(P)} \frac{\partial \Theta}{\partial P} > 0$$

замечаем, что это отношение **положительно**, потому что $C_P > 0$ при сжатии тела будет уменьшаться амплитуда колебаний атомов, т.е. увеличиваться частота колебаний, значит $\frac{\partial \Theta}{\partial P} \sim \frac{\partial \omega_m}{\partial P} > 0$

Отметим также, что *независимость от температуры*

отношения $\frac{\alpha}{C_P}$ составляет суть **закона Грюнейзена**

Теплоемкости при постоянном давлении и объеме

- До этого мы не различали теплоемкостей при постоянном объеме и давлении, считая их примерно одинаковыми. При *малых температурах их разность много меньше теплоемкости согласно теореме Нернста*. При **больших температурах**

$$C = 3Nnk_B + TA_1 + T^2 A_2 + \dots$$

а разность теплоемкостей, вычисленная согласно

$$C_P - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

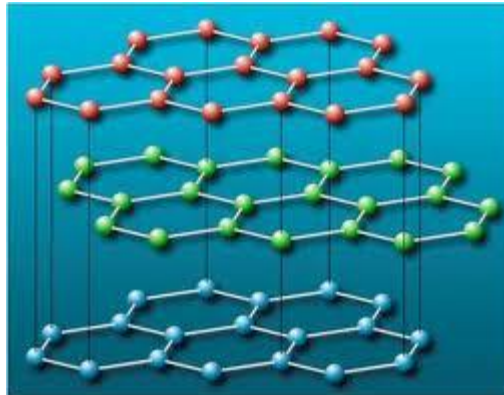
будет пропорциональна температуре, т.е.

представляет **первый порядок малости** по отношению ко всей теплоемкости

$$C_P - C_V = -T \frac{\alpha^2 V_0^2}{dV_0/dP} \sim T \ll C_V, C_P$$

Применимость модели Дебая

- В модели Дебая мы подразумевали, что твердое тело **изотропно**, поэтому закон дисперсии был $\omega = uk$. В общем случае кристаллы анизотропны. Например, в **«слоистых» кристаллах** энергия взаимодействия атомов в слое много сильнее энергии взаимодействия между слоями (графит). В этом случае будет несколько температур Дебая, и закон T^3 выполняется лишь *при температурах, меньших по сравнению с наименьшей дебаевской температурой*.



Слоистый кристалл

- Закон дисперсии **звуковых** волн

$$\omega_1^2 = U_1^2 \kappa^2 + u_3^2 k_z^2$$

$$\omega_2^2 = U_2^2 \kappa^2 + u_3^2 k_z^2 \quad \omega_3^2 = u_3^2 \kappa^2 + u_4^2 k_z^2 + \gamma^2 \kappa^4$$

- Свободная энергия при низких T равна

$$F = N\varepsilon_0 + k_B T \sum_{\alpha=1}^3 \int \ln \left[1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/k_B T} \right] \frac{V d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$

где суммирование производится по трем акустическим ветвям спектра. Подставляя законы дисперсии, можно показать, что теплоемкость при увеличении температуры будет меняться от кубической до линейной зависимости от температуры

Теплопроводность

- **Тепловая энергия может передаваться**
 - **свободными электронами, дырками** (этот вклад доминирует в металлах)
 - **фононами** (в не-металлах)
 - **фотонами** (при очень высоких температурах)
 - **электронно-дырочными парами**
 - **связанными электронно-дырочными парами (экситонами)**
- **Рассмотрим **фононный** механизм для описания теплопроводности. В *тепловом равновесии* скорости потоков фононов в противоположных направлениях равны и *общий поток отсутствует.***

Теплопроводность

- Для неравновесного фононного газа скорость потока энергии через единичную площадку, перпендикулярную градиенту температуры

$$Q = -\kappa \nabla T$$

где теплопроводность при температурах много ниже температуры Дебая

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V u \Lambda$$

- Средняя длина свободного пробега фононов Λ
 - бесконечная при отсутствии фонон-фононного взаимодействия (ангармонизма) в идеальном кристалле
 - большая при малых энергиях фононов
 - малая для больших энергий фононов, когда становятся важны процессы переброса

Теплопроводность

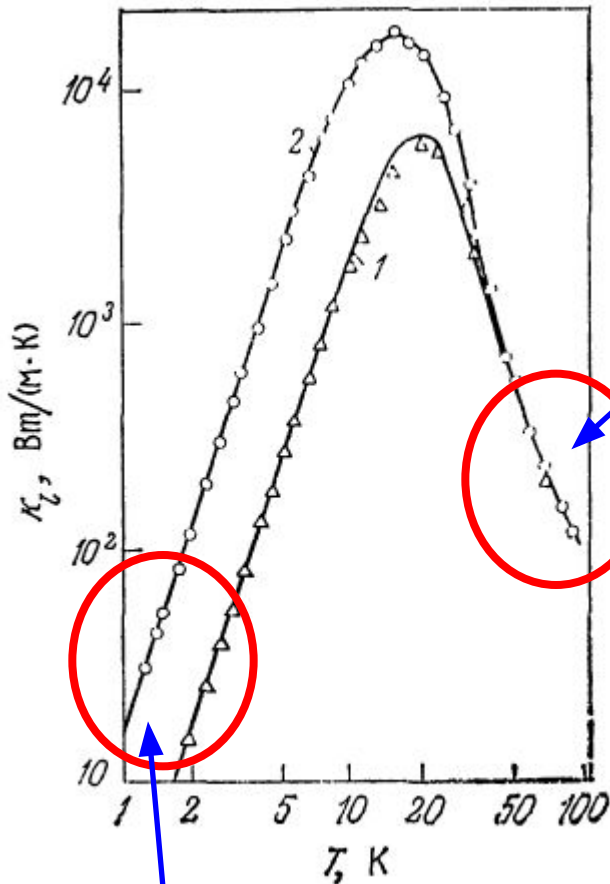
Таблица 2.3. Теплопроводность решетки и средняя длина свободного пробега фонона в неметаллических кристаллах*

Кристалл	$T = 273 \text{ К}$		$T = 77 \text{ К}$		$T = 20 \text{ К}$	
	Теплопроводность κ_l , Вт/(м·К)	Средняя длина свободного пробега фонона $\Lambda = (3\kappa_l/v_0 C_v)$, м	Теплопроводность κ_l , Вт/(м·К)	Средняя длина свободного пробега фонона $\Lambda = (3\kappa_l/v_0 C_v)$, м	Теплопроводность κ_l , Вт/(м·К)	Средняя длина свободного пробега фонона $\Lambda = (3\kappa_l/v_0 C_v)$, м
Кремний	150	$4,3 \cdot 10^{-8}$	1500	$2,7 \cdot 10^{-6}$	4200	$4,1 \cdot 10^{-4}$
Германий	70	$3,3 \cdot 10^{-8}$	300	$3,3 \cdot 10^{-7}$	1300	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Кристаллический кварц (SiO_2)	14	$9,7 \cdot 10^{-9}$	66	$1,5 \cdot 10^{-7}$	760	$7,5 \cdot 10^{-5}$
CaF_2	11	$7,2 \cdot 10^{-9}$	39	$1,0 \cdot 10^{-7}$	85	$1,0 \cdot 10^{-5}$
NaCl	6,4	$6,7 \cdot 10^{-9}$	27	$5,0 \cdot 10^{-6}$	45	$2,3 \cdot 10^{-6}$
^7LiF (изотопически чистый)	10	$3,3 \cdot 10^{-9}$	150	$4,0 \cdot 10^{-7}$	8000	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Рассеяние фононов

- **Рассеяние**
 - **фононов на фононах (ангармонизм + процессы переброса)**
 - **фононов на точечных дефектах (примесях и вакансиях)**
 - **фононов на линейных дефектах (дислокациях)**
 - **фононов на внешних поверхностях монокристаллов**
 - **фононов на случайном распределении различных изотопов химических элементов**
- ***Поэтому в кристаллах плохого качества Λ остается малой при всех температурах***

Теплопроводность



теплопроводность меняется по закону длины свободного пробега фонона T^{-1}

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V u \Lambda$$

В металлах электроны будут переносить как энергию, так и заряд, приводя не только к тепло-, но и к электропроводности

теплопроводность меняется по закону теплоемкости T

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V u \Lambda$$