Física d’estat sòlid i superfícies

PROPIETATS TÈRMIQUES DE SÒLIDS CRISTAL·LINS

Grau d’Enginyeria Matemàtica i Física

Prof.: Francesc Díaz

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR
D’ENGINYERIA
Universitat Rovira i Virgili

Propietats tèrmiques. Retícula discreta

❑ Capacitat calorífica. Model de física estadistica clàssica

$$C = \frac{\partial E}{\partial T}$$

En sòlids: $C_P = C_V$

Aproximació de la mecànica estadística clàssica per explorar les propietats tèrmiques dels cristalls (dels sòlids).

Un oscil·lador aïllat 1D

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = \mathcal{H}(q,p)$$

$$\frac{1}{2}k_BT \qquad \frac{1}{2}k_BT \Rightarrow \text{per tant } k_BT \text{ per}$$

cada harmònic unidimensional. (Per cada grau de llibertat)

$k_B =$

$k_B = 1.38\times10^{-23}\ \frac{J}{K}$

$R = 8,314\ \frac{J}{mol\cdot K}$

$k_B = \frac{R}{N_A}$; $N_A = 6,02\times10^{23}\ \frac{\text{molècules}}{mol}$

Si l'oscil·lador es 3D $\Rightarrow 3k_BT$

$T = 300K$

$k_BT = 4.1\times10^{-21}\ J$

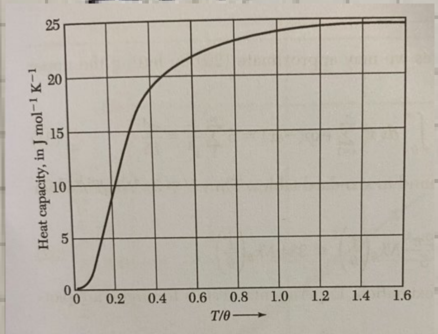
Donat que $k_B = \dfrac{R}{N_A}$; $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23} \dfrac{\text{molècules}}{\text{mol}}$

en el cas d'un mol

l'energia per mol $\Longrightarrow$ $3RT$

$$N_A = 6{,}0 \cdot 10^{23} \frac{\text{nº molècules}}{\text{mol}} \quad ; \quad R = 8{,}314 \frac{J}{\text{mol}\ K}$$

Aquest model pels SÒLIDS NO FUNCIONA La energia no es lineal amb la temperatura! I la seva derivada tampoc es constant!!¡



$$S = k_B \cdot \ln \Omega$$

$$\Omega = N! \Big/ \prod_i N_i! \quad ; \quad i \text{ famílies de partícules indistingibles.}$$

Capacitat calorífica. Model d'Einstein

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \cdot \omega$$

per N oscil·ladors 3 polaritzacions

$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$

$R = 8{,}314 \frac{J}{mol \cdot K}$

$k_B = \frac{R}{N_A}$; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23} \frac{\text{molècules}}{\text{mol}}$

$$\langle E \rangle = 3N \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \bar{\omega}$$

$\bar{\omega}$: valor promig representatiu dels fonons materials

$\bar{\omega} \doteq 10^{13} s^{-1}$

Donat que els fonons són bosons

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar \bar{\omega} / k_B \cdot T} - 1}$$

Per un mol Einstein proposa avaluar l'energia del mol com col·lectiu bosònic:

$$\langle E \rangle = 3N \left(\frac{1}{e^{\hbar\bar{\omega}/k_B \cdot T} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \bar{\omega}_E$$

Per tant la capacitat calorífica molar serà:

$$C_{molar} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3R \left(\frac{\hbar\bar{\omega}}{k_B \cdot T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\hbar\bar{\omega}/k_B T}}{\left(e^{\hbar\bar{\omega}/k_B T} - 1\right)^2}$$

$\bar{\omega}$: valor promig representatiu dels fonons materials

$\bar{\omega} \doteq 10^{13}\ s^{-1}$

Bon model per T ambient i altes temperatures, però
Model **No satisfactori per baixes temperatures**

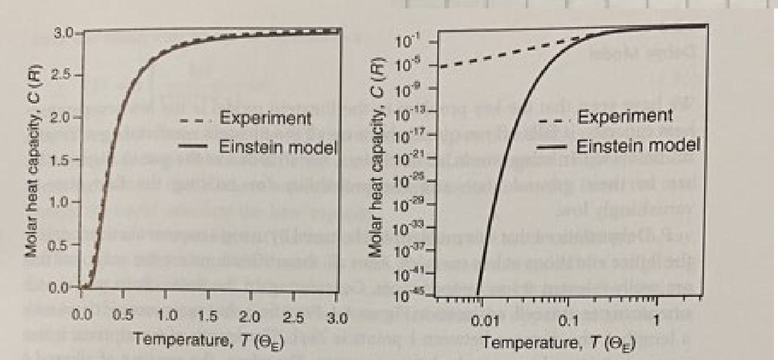


Figure 4.9 Temperature-dependent heat capacity in the Einstein model compared to a typical experimental result for an insulator: (a) linear scale; (b) log–log scale.

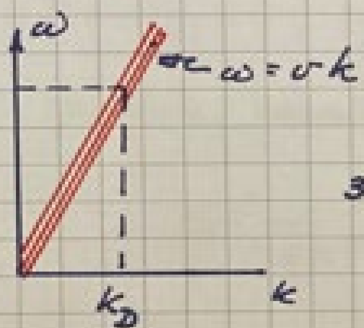
❑ Capacitat calorífica. Model de Debye

Finalment Debye en 1912 desenvolupa un nou model més conclusiu, a partir unes premisses amb cert grau de simplificació. Coneixedor dels principis quàntics també els té presents:

Principi teoria de Debye:

- Modes de configuració quàntica bosònica
- Realitat simplificada: solament banda acústica
- Medis no dispersius ≡ $\omega = v k$
- Modes activats amb les <u>3</u> possibles polaritzacions
- Modes limitats per un valor k_D

$0 \le k \le k_D$, que compleix



$$3\,2N = \frac{\frac{4}{3}\pi k_D^3}{8\pi^3/V} \times \overset{\text{polaritzacions}}{3} \Rightarrow$$

$$3\,\frac{2N}{V} = \frac{\pi k_D^3}{2\pi^3} \Rightarrow \boxed{k_D^3 = 6\pi^2 N'}$$

k_D = nº d'ones de Debye.

Amb aquestes premisses hem d'avaluar la E de la mostra cristal·li i posteriorment derivar respecte a la T

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right)\hbar\omega \leftarrow \text{nivells d'ocupació}$$

$$\Downarrow$$

$$E = \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle\right)\hbar\omega \leftarrow \text{energia de cada mode} \equiv \text{estat vibracional}$$

Sumant per tots els k

$$E = \sum_k \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle\right)\hbar\omega = \int_0^{k_D} \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle\right)\hbar\omega\, g'(k)\, dk$$

transformació en termes $k \to \omega$

$$g(\omega)\,d\omega = \frac{4\pi k^2 \cdot dk}{8\pi^3/V} \Rightarrow g(\omega) = \frac{V 4\pi k^2}{8\pi^3}\frac{dk}{d\omega}$$

recordem $k = \frac{\omega}{v} \to dk/d\omega = \frac{1}{v}$

Per tant

3 polaritzacions

$$g(\omega) = 3 \cdot \frac{V \cdot 4\pi\, \omega^2}{8\pi^3\, v^3} = \frac{3V}{2\pi^2 v^3}\, \omega^2$$

vàlida per $0 \leq \omega \leq \omega_D$ / $\omega_D = v k_D = v\sqrt[3]{6\pi^2 N'}$

Llavors

$$E = \int_0^{k_D} \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle\right) \hbar\omega\, g'(k)\, dk = \int_0^{\omega_D} \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle\right) \hbar\omega\, g(\omega)\, d\omega$$

Aproximem $\frac{1}{2} + \langle n \rangle \simeq \langle n \rangle$

i fent servir la condició de Bose

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega / k_B T} - 1}$$

podem escriure

$$E = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_{\omega=0}^{\omega_D} \frac{\omega^2 \cdot \hbar\omega}{\left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1\right)} d\omega$$

amb $\omega_D = v \sqrt[3]{6\pi^2 N'}$

I conseqüentment la capacitat calorífica serà:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 \hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega$$

Estudiem per separat tres àmbits tèrmic diferents.

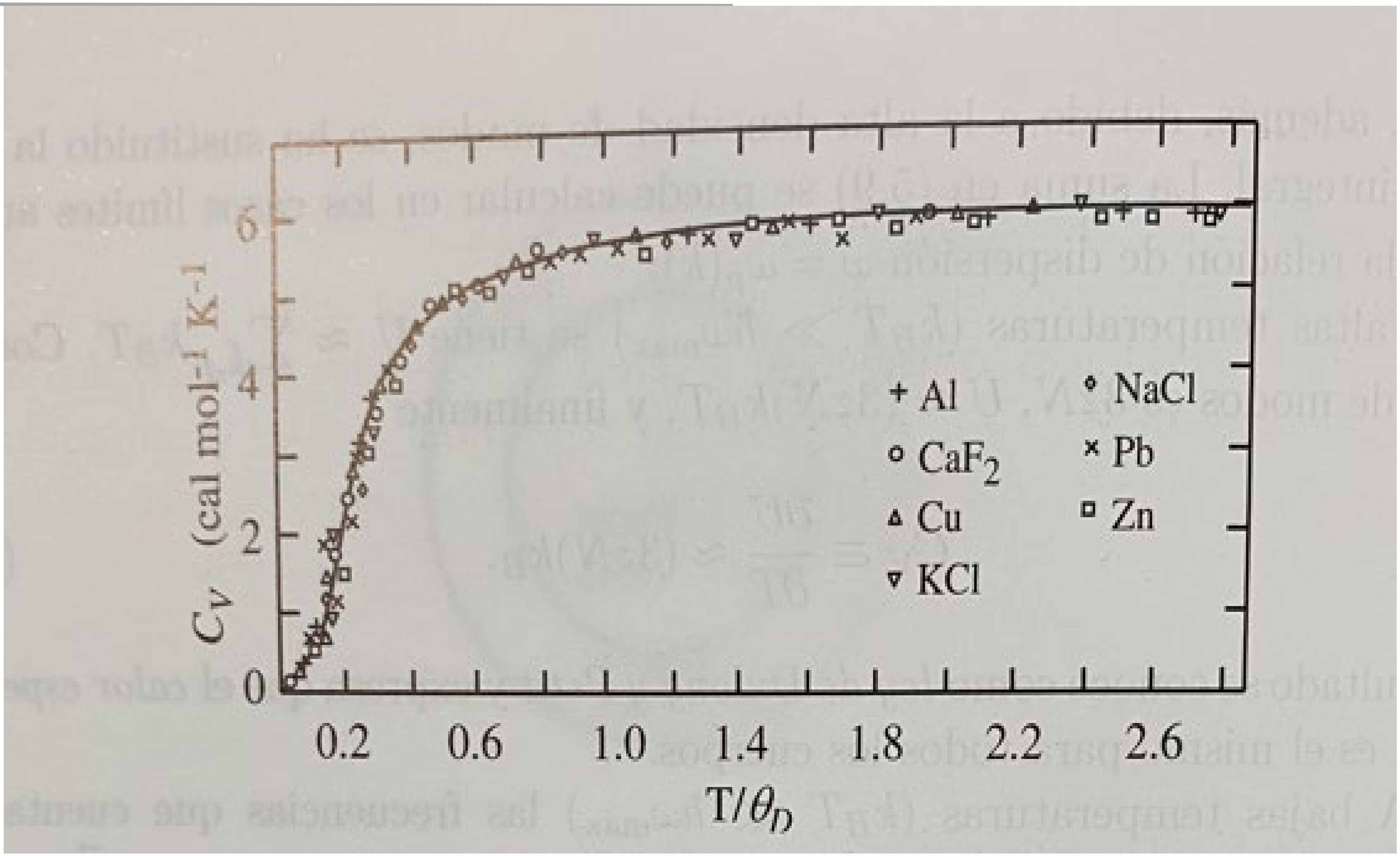
a) altes temperatures $k_B \cdot T >> \hbar\omega$

b) baixes temperatures $k_B T << \hbar\omega$

Per $T = 300K$

$k_B T = 4.1 \times 10^{-21} J$

c) temperatures intermitjes



Modelització de Debye

Analitzant diferents situacions tèrmiques:

a) altes temperatures : $k_B T >> \hbar \omega_D \equiv \omega_{max}$

llavors podem dir que $\frac{\hbar\omega}{k_B T} << 1$

$$e^{\hbar\omega/k_B T} \simeq 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} ,$$

per tant:

$$\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \simeq \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

Llavors $E = \int_0^{\omega_D} g(\omega)\, \hbar\omega \, d\omega \simeq 3zN\cdot k_B T = N'\cdot V\cdot k_B T$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} \simeq 3zN\cdot k_B$$

Debye confirma la expresió de Dulong i Petit
"Per altes temperatures la capacitat calorífica es la mateixa per a tots els cristalls (materials) i no depen de la temperatura"

b) Per baixes temperatures: $k_B T << \hbar \omega_D$

$$e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \simeq e^{\hbar\omega/k_B T}$$

$$E = \int_0^{\omega_D} \frac{g(\omega)\cdot \hbar\omega \, d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T}} = \int_0^{\omega_D} \frac{\frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3}\cdot \hbar\omega \cdot d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T}} = (*)$$

canvi de variable: $x = \dfrac{\hbar\omega}{k_B T} \rightarrow \omega = \dfrac{k_B T}{\hbar} x$

$$\Downarrow$$

$$d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx$$

$$(*) = \int_0^{x_D} \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \cdot \frac{\frac{k_B^3 T^3}{\hbar^3} x^3 \hbar}{e^x} \frac{k_B T}{\hbar} dx =$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3} \underbrace{\int_0^{x_D \to \infty} x^3 e^{-x} dx}_{\to 3\cdot 2} = \frac{9 V k_B^4 T^4}{\pi^2 \hbar^3 v^3}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-1x} dx = n!$$

Per tant:

$$C = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,V} = \frac{36\, V\, k_B^4}{\pi^2 \hbar^3 v^3} T^3$$

si definim temperatura de Debye $\Theta = \dfrac{\hbar \omega_D}{k_B}$

$$C \propto \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

c) Per temperatures intermitjes

$$C = 9 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x=\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}=\theta/T} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x-1)^2}\,dx$$

$$x = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}$$

El model de Debye prediu "molt be" la capacitat tèrmica de tots els materials concluint que C és una funció universal expresada en termes de T/θ_D

PROPIETAT ESCALAR

(tensor d'ordre zero)

Conductivitat tèrmica

Quan entre dos punts d'un cristall existeix un gradient de temperatura la conseqüència que es produeix és una "densitat de flux de calor": $\vec{\phi} = (\phi_x, \phi_y, \phi_z)$

↓ un flux de calor

$$\phi_x = \frac{1}{dS_x}\frac{\partial q}{\partial t}$$

$$\vec{\phi} = -k\,\vec{\nabla} T$$

Inicialment suposem un model lineal (i serà suficient)

Donada l'anisotropia genèrica dels cristalls no necessàriament la direcció del vector $\vec{\phi}$ coincideix amb la direcció del gradient tèrmic:

$$\vec{\phi}_i = -k_{ij}\,\vec{\nabla}_j T \quad \text{(equació de Fourier)}$$

k_{ij} : tensor de conductivitat tèrmica (segon ordre)

El teorema de Onsager (1931), no reconeguda la seva validesa fins més de 20 anys després.

Per aquest teorema, basat en teoria de perturbacions, l'Academia Sueca li dona el premi Nobel 1968

També es diu teorema de reciprocitat

força i efecte $\Rightarrow i \Rightarrow j \Rightarrow L_{ij}$

en el límit de la reversibilitat

$j \Rightarrow i \Rightarrow L_{ji}$

$$L_{ij} = L_{ji}$$

La seva demostració formal en teoria de perturbacions

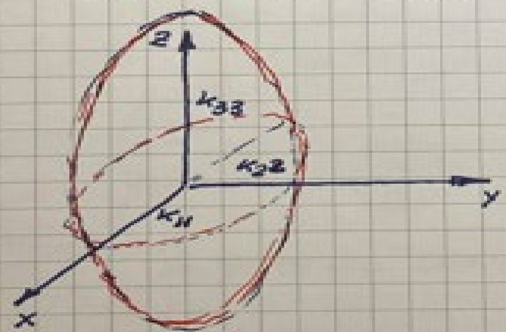
Si un tensor es simètric es pot trobar un sistema de representació que el diagonalitzi $\equiv$ sistema de coordenades cristal·logràfiques.

$$\begin{pmatrix} k_{11} & & \\ & k_{22} & \\ & & k_{33} \end{pmatrix}$$

Operativament aquest tensor associat a la propietat conductora de la calor admet una representació geomètrica que ajuda a visibilitzar el valor de la k en totes les direccions en les que actua el gradient tèrmic

Elipsoide de conductivitat tèrmica

$$\frac{x^2}{k_{11}^2} + \frac{y^2}{k_{22}^2} + \frac{z^2}{k_{33}^2} = 1$$



- visibilitza la conductivitat $\forall$ direcció
- destaca els valors de les tres conductivitats tèrmiques principals que corresponen amb els valors dels semi-eixos de les elipses en cada pla.

Quina física del cristall condiciona aquesta propietat?

el gradient tèrmic intenta disminuir aportant calor de $T^{+} \rightarrow T^{-}$.

- transportant "amplitud vibracional" (visió clàssica)
- suposant "gas de fonons" es pot "assimilar" al model de la "teoria cinètica de gasos"

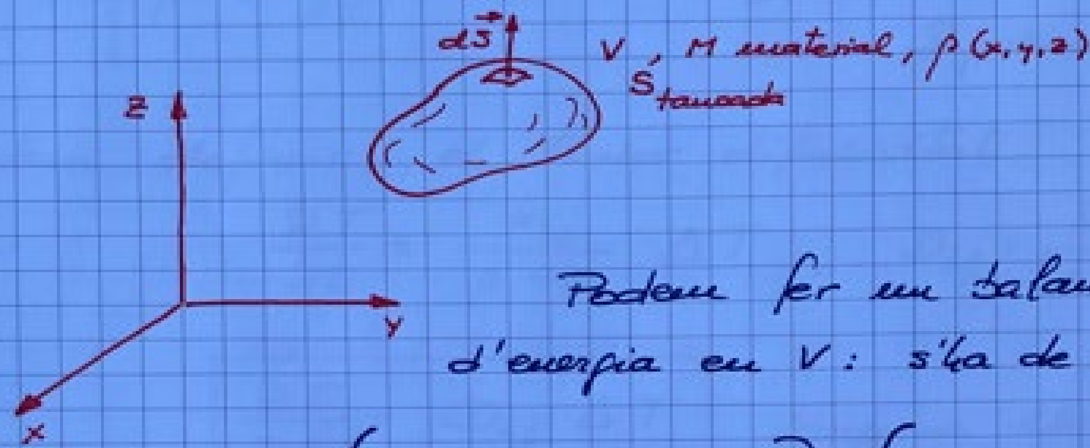
$l = v \cdot \tau$; l: camí lliure mitjà, τ: temps entre col·lisions

$k = \frac{1}{3} C_v \cdot v \cdot l$; C_v: capacitat calorífica

Però ! ⇒ difícil modelització
difícil experimentació !

Llavors optarem per un plantejament diferent.

Farem un balanç energètic que ens portarà a un altre camí per avaluar la propietat k_{ij}



Podem fer un balanç d'energia en V: s'ha de complir

$$-\int_S \vec{\phi}\cdot d\vec{S} + G_c = \frac{\partial}{\partial t}\int_V e\cdot\rho\cdot dV$$

G_c: possibles fonts de generació de calor.

e: energia per unitat de massa

$$e = \frac{C}{M}\Delta T = c_v\cdot\Delta T$$

c_v → específic

Si portem al límit $V \longrightarrow dV$, podem escriure

Aplicant el teorema de Ostrogradsky (Gauss)

$$\int_S \vec{\Phi}\, ds = \int_V \mathrm{div}\,\vec{\Phi}\cdot dV = \int_V \vec{\nabla}\cdot\vec{\Phi}\, dV$$

Per tant

$$-\int_V \vec{\nabla}\cdot\left(-k_{ij}\,\vec{\nabla}T\right)dV + \int_V g_e\cdot dV = \frac{\partial}{\partial t}\int_V e\,\rho\,T\cdot dV$$

$$\int_V \left(g_e + k_{ij}\,\nabla^2 T\right)dV = \int_V \frac{\rho\cdot c_v\,\partial T}{\partial t}\,dV$$

Per tant

$$\int_V \left(\frac{\rho\, c_v\, \partial T}{\partial t} - k_{ij} \nabla^2 T - g_c \right) dV = 0, \quad \forall V$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\rho\, c_v \frac{\partial T}{\partial t} = k_{ij} \nabla^2 T + g_c}$$

Suposem $g_c = 0$

Podem definir el tensor difusivitat

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_{ij}}{\rho\, c_v} \Delta T \quad ; \quad D_{ij} = \frac{k_{ij}}{\rho\, c_v}$$

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = D_{ij} \Delta T}$$

Segona llei de Fick

La tercera pràctica d'aquest curs ens conduirà a la determinació de D_{ij} en un material cristal·lí del sistema ròmbic: el KTP ($KTiPO_4$) molt interessant en "photonics".

Una vegada determinat $D_{ij} \Rightarrow k_{ij}$

Dilatació tèrmica dels cristalls

Existeix la dilatació tèrmica dels cristalls per l'efecte dels termes anarmònics dels potencials.

Si el potencial interatòmic es harmònic

$$E_p(r) = E_p(r_0) + C(r-r_0)^2$$

$$E_p(r) - E_p(r_0) = C(r-r_0)^2$$

r: separació interatòmica

$$\langle r\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P(r)\cdot r\, dr}{\int_0^{\infty} P(r)\, dr}$$

$P(r) = e^{-\frac{E_p(r)}{k_B T}}$, funció de distribució de probabilitat de Boltzmann

$$\langle r\rangle = \frac{\int_0^{\infty} r\, e^{-\frac{C}{k_B T}(r-r_0)^2} dr}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{C}{k_B T}(r-r_0)^2} dr}$$

; canvi $x = r - r_0$, $dx = dr$

$$\langle r\rangle = \frac{(*)}{(**)}$$

$$\langle r \rangle = \frac{(*)}{(**)}$$

$$(*) = \int_0^\infty (x + r_0)\, e^{-\frac{C}{k_B T} x^2} dx = r_0 \int_0^\infty e^{-\frac{C}{k_B T} x^2} dx + \underbrace{\int_0^\infty x\, e^{-\frac{C}{k_B T} x^2} dx}_{0}$$

$$(**) = \int_0^\infty e^{-\frac{C}{k_B T} x^2} dx$$

Per tant $\langle r \rangle = r_0$.

Si les interaccions son harmòniques el cristall no es dilata encara que incrementi la T

Imaginem ara la presencia de termes anharmonic

$$E_p(r-r_0) = C(r-r_0)^2 \underbrace{- G(r-r_0)^3 - \ldots}_{}$$

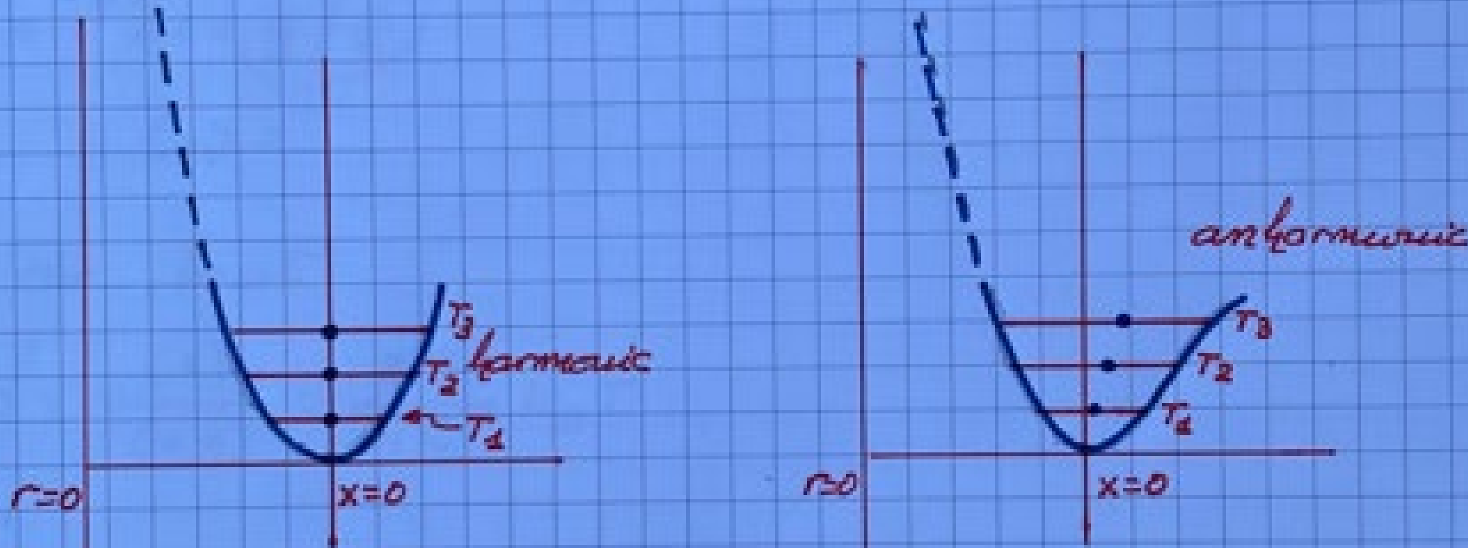
baixa la E_p quan les distancies interatòmiques augmenten.

$C > 0$; $G > 0$

Si $x = r - r_0$, canvi variable

$$E_p(x) = C x^2 - G x^3 - \ldots$$

amb el terme $-Gx^3$ el potencial perd simetria respecte l'eix d'ordenades, $x=0$



$$\langle x \rangle = \frac{\displaystyle\int_0^{\infty} x\, e^{-\left(\frac{C x^2 - G x^3}{k_B T}\right)} dx}{\displaystyle\int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{C x^2 - G x^3}{k_B T}\right)} dx} = \frac{(*)}{(**)}$$

Podem admetre $x^3 \ll 1 \Rightarrow e^{-\frac{G}{k_BT}x^3} \simeq 1 + \left(-\frac{G}{k_BT}x^3\right) + \dots$

$$(*) = \int_0^\infty x\, e^{-\frac{C}{k_BT}x^2} \cdot \underbrace{e^{\frac{G}{k_BT}\cdot x^3}}_{\simeq 1+\frac{G}{k_BT}x^3} dx = \underbrace{\int_0^\infty x\, e^{-\frac{C}{k_BT}x^2} dx}_{0} + \frac{G}{k_BT}\int_0^\infty x^4 e^{-\frac{C}{k_BT}x^2} dx$$

$$\int_0^\infty x^m e^{-ax^2} dx \Downarrow \frac{\Gamma((m+1)/2)}{2\, a^{(m+1)/2}} \qquad = \frac{G\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}}{2\left(\frac{C}{k_BT}\right)^{5/2}} = \frac{3/4 \cdot G}{2\, C^{5/2}}\,(k_BT)^{-5/2}$$

$$(**) = \int_0^\infty e^{-\frac{C}{k_BT}x^2} \cdot \underbrace{e^{\frac{G}{k_BT}x^3}}_{\simeq 1} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k_BT}{C}}$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx \Downarrow = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{a}}$$

$\langle x \rangle =$

Per tant

Per tant

$$\langle x \rangle = \frac{(*)}{(**)} = \frac{3G}{4C^2} k_B T$$

També podem escriure

$$\langle r \rangle = \langle x \rangle + r_0 = r_0 + \frac{3G}{4C^2} k_B \cdot T$$