

6 Thermische Eigenschaften des Kristallgitters

A6.1 Mittlere thermische Ausdehnung einer Kristallzelle



Wir diskutieren die thermische Ausdehnung eines Natriumkristalls.

- (a) Schätzen Sie für eine primitive Elementarzelle eines Natriumkristalls bei 300 K die mittlere thermische Volumenausdehnung $\Delta V/V$ ab. Nehmen Sie dazu den Kompressionsmodul zu $7 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ an. Beachten Sie, dass die Debye-Temperatur mit 158 K geringer als 300 K ist, so dass Sie eine klassische Betrachtung machen können.
- (b) Benutzen Sie dieses Ergebnis, um die mittlere thermische Schwankung $\Delta a/a$ der Gitterkonstanten abzuschätzen.

Lösung

- (a) Wir gehen von der Taylor-Entwicklung der Energie U um V_0 mit der Volumenänderung $\Delta V = V - V_0$ aus

$$U = U(V_0) + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{V=V_0} (\Delta V)^2 + \dots \quad (\text{A6.1.1})$$

Hierbei verschwindet der Term erster Ordnung (Gleichgewichtslage). Mit der Definition des isothermen Kompressionsmoduls

$$B = -V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T=\text{const}} \quad (\text{A6.1.2})$$

erkennen wir mit $dU = C_V dT - p dV$ bzw. $p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T=\text{const}}$, dass

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{V=V_0} = \frac{B}{V_0} \quad (\text{A6.1.3})$$

ist und wir somit die Änderung der Energie $\delta U(\Delta V)$ aufgrund der Volumenänderung ΔV zu

$$\delta U(\Delta V) = U - U(V_0) \simeq \frac{1}{2} B \frac{(\Delta V)^2}{V_0} \quad (\text{A6.1.4})$$

erhalten. Dies entspricht der potentiellen Energie $\frac{1}{2} C x^2$ einer gespannten Feder mit der Federkonstante C . Wir setzen nun $\delta U(\Delta V) = \frac{1}{2} k_B T$ und nicht gleich $\frac{3}{2} k_B T$, da wir bei der reinen Volumenausdehnung nicht alle Freiheitsgrade angeregt haben. Die Freiheits-

grade, die zu Verscherungen (Scherm modul) und Verdrehungen (Torsionsmodul) gehören, sind eingefroren. Der Ausdruck $\delta U(\Delta V) = \frac{1}{2} k_B T$ lässt sich nun nach der relativen und der absoluten Volumenänderung auflösen:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 = \frac{k_B T}{BV} \Rightarrow \frac{\Delta V}{V} = \sqrt{\frac{k_B T}{BV}}; \quad \Delta V = \sqrt{\frac{k_B T V}{B}}. \quad (\text{A6.1.5})$$

Wir benutzen $k_B T = 4.14 \times 10^{-21} \text{ J} = 25.8 \text{ meV}$ bei 300 K , $B = 7 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ und $a = 4.225 \text{ \AA} = 4.225 \times 10^{-10} \text{ m}$ für einen Natriumkristall. Mit $V = a^3$ erhalten wir aus (A6.1.5) $(\Delta V)^2 = 4.46 \times 10^{-59} \text{ m}^6$ und daraus $\Delta V = 6.68 \times 10^{-30} \text{ m}^3$. Für die relative Änderung des Einheitszellenvolumens erhalten wir $\frac{\Delta V}{V} \approx 0.088$.

(b) Für isotrope und kubische Systeme gilt

$$\begin{aligned} \Delta V &= (a + \Delta a)^3 - a^3 = a^3 + 3a^2 \Delta a + \dots - a^3 \stackrel{\Delta a \ll a}{\approx} 3a^2 \Delta a \\ \frac{\Delta V}{V} &= \frac{3a^2 \Delta a}{a^3} = 3 \frac{\Delta a}{a}. \end{aligned} \quad (\text{A6.1.6})$$

Somit erhalten wir für die relative Längenänderung $\frac{\Delta a}{a} \approx 0.029$.



A6.2 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_V eines (dreidimensionalen) Kristalls ist gegeben durch

$$c_V = \frac{C_V}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}, r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T}} - 1}.$$

Hierbei ist r die Zahl der Phononenzweige und $k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ die Boltzmann-Konstante.

- Berechnen Sie den Hochtemperaturlimes ($\hbar \omega_{\mathbf{q}r} \ll k_B T$) von c_V für ein Gitter mit einer einatomigen Basis.
- Wie hängt $c_V(T)$ in einem Isolator bei tiefen Temperaturen von T ab? Was bedeutet "tiefe Temperatur" in diesem Zusammenhang? Was ist in einem Metall anders?
- Was besagt die Debyesche Näherung?
- Wie hängt die phononische Zustandsdichte $D(\omega)$ im Debye-Modell bei kleinen Energien (im dreidimensionalen Fall) von ω ab? Begründen Sie Ihre Antwort.
- Schätzen Sie die Debye-Wellenzahl q_D , die Debye-Frequenz ω_D und die Debye-Temperatur Θ_D für Silber ab. Hinweis: Silber hat eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur mit Gitterkonstante $a = 4.09 \text{ \AA}$ und eine mittlere Schallgeschwindigkeit von 2600 m/s ($\hbar = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$).

Lösung

(a) Wir starten mit dem allgemeinen Ausdruck für die mittlere Energie

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + \sum_{\mathbf{q}, r} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q}r} + \sum_{\mathbf{q}, r} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T}} - 1}. \quad (\text{A6.2.1})$$

Hieraus ergibt sich der allgemeine Ausdruck für die spezifische Wärme für ein dreidimensionales Gitter zu

$$c_V = \frac{C_V}{V} = \frac{1}{V} \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \bigg|_V = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T}} - 1}. \quad (\text{A6.2.2})$$

Im Grenzfall hoher Temperaturen ist $x = \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T} \ll 1$, so dass wir den Exponentialterm entwickeln können:¹

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^x - 1} &\simeq \frac{1}{1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots - 1} \\ &= \frac{1}{x(1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2 + \dots)} \\ &= \frac{1}{x} \left[1 - \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2 - \dots \right]. \end{aligned} \quad (\text{A6.2.3})$$

Nach Einsetzen erhalten wir

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{k_B T}{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}} \hbar \omega_{\mathbf{q}r} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T} + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T} \right)^2 - \dots \right] \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} \frac{\partial}{\partial T} \left[k_B T - \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q}r} + \frac{1}{12} \frac{(\hbar \omega_{\mathbf{q}r})^2}{k_B T} - \dots \right] \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} k_B \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T} \right)^2 + \dots \right] \\ &= \frac{3r'N}{V} k_B - \left[\frac{1}{12V} \sum_{\mathbf{q},r} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T} \right)^2 - \dots \right] \\ &\simeq 3r' n k_B. \end{aligned} \quad (\text{A6.2.4})$$

Hierbei ist $3Nr'$ die Anzahl der Schwingungsmoden und r' die Anzahl der Atome pro Einheitszelle. Das Ergebnis ist gerade das klassische Dulong-Petit-Gesetz. Die erste Quantenkorrektur ist quadratisch in $\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T}$ und ist im Hochtemperaturgrenzfall praktisch bedeutungslos. Der Term $\frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q}r}$ in (A6.2.1) ist die Nullpunktsenergie und liefert natürlich keinen Beitrag zur spezifischen Wärme.

¹ Wir benutzen die Reihenentwicklungen

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots$$

und

$$\frac{1}{a + bx + cx^2 + \dots} = \frac{1}{a} \left[1 - \frac{b}{a}x + \left(\frac{b^2}{a^2} - \frac{c}{a} \right) x^2 + \dots \right].$$

- (b) Die Diskussion des Tieftemperaturverhaltens ist etwas schwieriger. Um einen einfachen Ausdruck abzuleiten, müssen wir Näherungen machen. Zunächst nehmen wir an, dass N groß ist (großer Kristall), so dass die Zustände im q -Raum dicht liegen. Wir können dann unter Benutzung der Zustandsdichte $Z_3(\mathbf{q})$ im \mathbf{q} -Raum die Summation über \mathbf{q} in eine Integration überführen:

$$\sum_{\mathbf{q}, r} \rightarrow \sum_r \int_{1.BZ} d^3 q Z_3(q) = \sum_r \int_{1.BZ} d^3 q \frac{V}{(2\pi)^3} . \quad (\text{A6.2.5})$$

Wir können zusätzlich für tiefe Temperaturen (i) nur die akustischen Moden betrachten, da die optischen Moden hohe Energien besitzen und deshalb ihre Besetzung vernachlässigbar klein ist. Die Summe \sum_r über alle Phononenzweige können wir dann durch die Summe $\sum_{i=1}^3$ über die drei akustischen Zweige ersetzen. Für genügend tiefe Temperaturen können wir ferner (ii) die Dispersionskurven der akustischen Zweige durch Geraden $\omega_i(\mathbf{q}) = v_i q$ annähern. Hierbei sind v_i die Schallgeschwindigkeiten der drei akustischen Moden. Schließlich können wir (iii) das Integral über die 1. Brillouin-Zone durch ein Integral über alle q ersetzen. Da die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion für große q wegen $k_B T \ll \hbar \omega$ sehr klein ist, ist der hierdurch gemachte Fehler vernachlässigbar klein. Mit diesen Näherungen erhalten wir

$$c_V = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^3 \int_{-\infty}^{\infty} d^3 q \frac{\hbar v_i q}{e^{\hbar v_i q / k_B T} - 1} . \quad (\text{A6.2.6})$$

Um das Integral auszuwerten, verwenden wir Kugelkoordinaten. Es gilt $d^3 q = q^2 dq \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = q^2 dq d\Omega$ und das Integral über $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ ergibt 4π . Mit den Abkürzungen $x \equiv \hbar v_i q / k_B T$ bzw. $dx \equiv dq \hbar v_i / k_B T$ erhalten wir

$$c_V = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_s)^3} \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} , \quad (\text{A6.2.7})$$

wobei wir für die mittlere Schallgeschwindigkeit der drei akustischen Moden

$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{v_i^3} \quad (\text{A6.2.8})$$

verwendet haben. Das Integral $\int_0^{\infty} dx [x^3 / (e^x - 1)]$ ergibt $\pi^4/15$, so dass wir

$$c_V = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar v_s} \right)^3 \quad (\text{A6.2.9})$$

erhalten. Dieses T^3 -Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit dem für Isolatoren erhaltenen experimentellen Ergebnis.

In einem Metall kommt zur spezifischen Wärme des Gitters noch der Beitrag $c_V^{\text{el}} = \gamma T$ der Elektronen dazu, der aber für $T \geq 10^{-1} \Theta_D$ so gut wie keine Rolle spielt. Im Metall gilt demnach $c_V = \gamma T + BT^3 + \dots$. Hierbei ist γ der Sommerfeld-Koeffizient.

- (c) In der Debyeschen Näherung wird die Dispersion der akustischen Phononen durch einen linearen Zusammenhang, $\omega_i(\mathbf{q}) = v_i q$, mit $q \leq q_D$ und $i = T_1, T_2, L$ als Index für den jeweiligen Zweig (longitudinal: L , transversal: T_1, T_2) angenähert. Die maximale Wellenzahl q_D ist durch die Debye-Wellenzahl gegeben, welche den Radius einer Hyperkugel im reziproken Raum beschreibt, die alle N möglichen q -Punkte enthält.
- (d) Wir starten mit dem allgemeinen Ausdruck für die Zustandsdichte im Frequenzraum (vergleiche hierzu (A5.8.7), Aufgabe A5.8)

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega=\text{const}} \frac{dS_q}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q})|}, \quad (\text{A6.2.10})$$

die für jeden Phononenzweig gilt. In der Debyeschen Näherung gilt $\omega_i(\mathbf{q}) = v_i q$ bzw. $\omega(\mathbf{q}) = v_s q$, wenn wir die mittlere Schallgeschwindigkeit v_s der drei akustischen Moden verwenden. Mit $|\nabla_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q})| = v_s$ erhalten wir

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{v_s} \int_{\omega=\text{const}} dS_q = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{v_s} 4\pi q^2 = \frac{V}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2. \quad (\text{A6.2.11})$$

Die Zustandsdichte ist also proportional zu ω^2 . Um die gesamte Zustandsdichte der drei akustischen Zweige zu erhalten, müssen wir (A6.2.11) mit dem Faktor 3 multiplizieren. Das gleiche Ergebnis erhalten wir mit einer einfachen qualitativen Argumentation, wenn wir formal annehmen, dass die Zahl der Zustände pro Frequenzintervall ebenso wie die pro q -Intervall nicht von q abhängt. Wenn nun q von 0 anwächst, verändert sich die Oberfläche der Hyperkugel entweder nicht (1D), linear (2D) oder wie q^2 (3D). Das übersetzt sich wegen $\omega(\mathbf{q}) = v_s q$ gerade 1:1 in den Frequenzraum.

- (e) Zur Bestimmung der Debye-Wellenzahl q_D zählen wir wie bei der Bestimmung der Fermi-Wellenzahl k_F die Zahl der Zustände im q -Raum ab und benutzen, dass sie gleich der Atomzahl (nicht der Elektronenzahl!) ist. Für die Atomzahl gilt

$$N = \frac{4}{3} \pi q_D^3 Z_3(q) = \frac{4}{3} \pi q_D^3 \frac{V}{(2\pi)^3}, \quad (\text{A6.2.12})$$

wobei V das Probenvolumen ist. Für die Dichte n ergibt sich

$$n = \frac{N_{\text{ion}}}{V} = \frac{q_D^3}{6\pi^2} = \frac{N_{\text{EZ}}}{a^3}, \quad (\text{A6.2.13})$$

wobei N_{EZ} die Zahl der Ionen pro Einheitszelle ist. Für die Debye-Wellenzahl ergibt sich damit

$$q_D = \sqrt[3]{6\pi^2 \left(\frac{N_{\text{EZ}}}{a^3} \right)} = 1.24 \sqrt[3]{N_{\text{EZ}}} \left(\frac{\pi}{a} \right), \quad (\text{A6.2.14})$$

Silber hat eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur mit $N_{\text{EZ}} = 4$ und Gitterkonstante $a = 4.09 \text{ \AA}$, sodass $q_D = 1.51 \text{ \AA}^{-1}$. Mit $k_B \Theta_D = \hbar v_s q_D$ ergibt sich

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} v_s q_D = \frac{1.054 \times 10^{-34}}{1.3807 \times 10^{-23}} 2600 \cdot 1.51 \times 10^{10} \text{ K} \simeq 300 \text{ K}. \quad (\text{A6.2.15})$$

Diese Debye-Temperatur ist etwas höher als der experimentell bestimmte Wert von 215 K, weil die mittlere Schallgeschwindigkeit v_s doch eine etwas einfache Abschätzung der gemittelten Gruppengeschwindigkeiten aller Zweige ist. Die Debye-Energie ist $k_B \Theta_D \simeq 26 \text{ meV}$, die Debye-Frequenz $\omega_D = k_B \Theta_D / \hbar \simeq 4.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.



A6.3 Nullpunkts-Gitterauslenkung und Dehnung

Nullpunktsschwingungen spielen für viele Eigenschaften von Festkörpern eine nicht zu vernachlässigende Rolle.

- (a) Zeigen Sie, dass in der Debye-Näherung am absoluten Nullpunkt das mittlere Auslenkungsquadrat eines Atoms aus seiner Ruhelage durch

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar\omega_D^2}{8\pi^2\rho v_s^3}$$

gegeben ist, wobei v_s die Schallgeschwindigkeit ist. Zeigen Sie zunächst, dass die mittlere quadratische Schwingungsamplitude $\langle u_{\text{max}}^2 \rangle = \frac{\hbar}{\rho V} \langle \omega^{-1} \rangle_D$, wobei V das Probenvolumen, $\rho = mN/V = M/V$ die Massendichte und $\langle g(\omega) \rangle_D = \sum_{\mathbf{q},r} g(\omega_{\mathbf{q},r})$ ist. Der Index D deutet dabei an, dass wir die Summen über Wellenzahlen \mathbf{q} im Rahmen des Debye-Modells auswerten wollen. Leiten Sie daraus die mittlere quadratische Auslenkung $\langle u^2 \rangle = \langle u_{\text{max}}^2 \rangle / 2$ ab.

- (b) Zeigen Sie, dass $\langle \omega^{-1} \rangle_D$ und damit $\langle u^2 \rangle$ für ein eindimensionales Gitter (eiatomige Basis, Auslenkung u) divergieren, dass jedoch das mittlere Dehnungsquadrat endlich ist. Gehen Sie dazu von der Form $\langle (\partial u / \partial x)^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_q q^2 u_{\text{max}}^2$ für das mittlere Dehnungsquadrat aus und zeigen Sie, dass im Fall einer Kette aus N Atomen, von denen jedes die Masse m hat,

$$\left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right\rangle = \frac{\hbar\omega_D^2 L}{4\pi^2 m N v_s^3}$$

gilt, wenn nur longitudinale Zustände berücksichtigt werden. Die Divergenz von $\langle u^2 \rangle$ ist aber für keine einzige physikalische Messung signifikant.

Lösung

Um diese Aufgabe zu lösen, argumentieren wir wie in Aufgabe A3.3 und beginnen mit der Gesamtenergie E_{tot} eines klassischen dreidimensionalen harmonischen Oszillators:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}, \quad E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \dot{u}^2, \quad E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} C u^2. \quad (\text{A6.3.1})$$

Hierbei ist C die Kraftkonstante, die über $C = m\omega^2$ mit der Atommasse m und der Schwingungsfrequenz ω zusammenhängt. Für die maximale Auslenkung ist $E_{\text{kin}} = 0$ und $E_{\text{pot}}(u_{\text{max}}) = \frac{1}{2} C u_{\text{max}}^2$. Setzen wir $\frac{1}{2} C u_{\text{max}}^2$ gleich der Grundzustandsenergie $\hbar\omega/2$ des harmonischen Oszillators, so erhalten wir (vgl. Aufgabe A3.3)

$$u_{\text{max}}^2 = \frac{\hbar}{m\omega}. \quad (\text{A6.3.2})$$

Das über alle $3N$ Schwingungsmoden gemittelte maximale Amplitudenquadrat erhalten wir dann in der Form

$$\langle u_{\max}^2 \rangle = \sum_{\mathbf{q},i} \frac{\hbar}{m} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}i}} = \frac{\hbar}{M} \left\langle \frac{1}{\omega} \right\rangle_{\text{D}} = \frac{\hbar}{\rho V} \left\langle \frac{1}{\omega} \right\rangle_{\text{D}}. \quad (\text{A6.3.3})$$

Hierbei haben wir die totale Masse $M = Nm$ sowie die Massendichte $\rho = M/V$ eingeführt. Der Index D bedeutet, dass wir die Summen über Wellenzahlen \mathbf{q} im Rahmen des Debye-Modells auswerten. Allgemein gilt für eine Funktion $g(\omega)$ (vergleiche Aufgabe A5.7):

$$\langle g(\omega) \rangle_{\text{D}} = \sum_{\mathbf{q},i} g(\omega_{\mathbf{q}i}) = \sum_i \int_{q_{\text{D}}} d^3 q Z_3(\mathbf{q}) g(\omega_{\mathbf{q}i}) = \sum_i \int_0^{\omega_{\text{D}}} d\omega D(\omega) g(\omega). \quad (\text{A6.3.4})$$

Mit

$$Z_3(\mathbf{q}) d^3 q = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 dq = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_i^3} d\omega = D(\omega) d\omega \quad (\text{A6.3.5})$$

folgt in der Debye-Näherung mit $\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{3} \sum_i \frac{1}{v_i^3}$

$$\langle g \rangle_{\text{D}} = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_{\text{D}}} d\omega \omega^2 g(\omega). \quad (\text{A6.3.6})$$

Hierbei ist $\omega_{\text{D}} = v_s q_{\text{D}}$ die Debye-Frequenz, q_{D} die Debye-Wellenzahl und v_s die mittlere Schallgeschwindigkeit der longitudinalen und transversalen Moden.

(a) Auf unser Problem angewendet, haben wir nun auszuwerten

$$\left\langle \frac{1}{\omega} \right\rangle_{\text{D}} = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_{\text{D}}} d\omega \omega = \frac{3V}{4\pi^2 v_s^3} \omega_{\text{D}}^2. \quad (\text{A6.3.7})$$

Daraus erhalten wir sofort

$$\begin{aligned} \langle u_{\max}^2 \rangle &= \frac{3\hbar}{4\pi^2} \frac{\omega_{\text{D}}^2}{\rho v_s^3} \\ \langle u^2 \rangle &= \frac{1}{2} \langle u_{\max}^2 \rangle = \frac{3\hbar}{8\pi^2} \frac{\omega_{\text{D}}^2}{\rho v_s^3}. \end{aligned} \quad (\text{A6.3.8})$$

(b) In einem eindimensionalen Gitter können wir für das mittlere Auslenungsquadrat entsprechend (A6.3.3) schreiben als

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle u_{\max}^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{mN} \left\langle \frac{1}{\omega} \right\rangle_{\text{D}}. \quad (\text{A6.3.9})$$

Hierbei bezeichnet u die Auslenkung in einer Dimension. Für $D = 1$ gilt allgemein (vgl. Aufgabe A5.7):

$$\begin{aligned}\langle g \rangle_D &= \sum_q g(\omega_q) = \int_0^{\omega_D} d\omega D_1(\omega) g(\omega) \\ D_1(\omega) d\omega_q &= Z_1(q) 2dq = \frac{L}{2\pi} 2dq \\ \Rightarrow D_1(\omega) &= \frac{L}{\pi} \frac{dq}{d\omega_q} = \frac{L}{\pi v_s}\end{aligned}\quad (\text{A6.3.10})$$

und wir erkennen sofort, dass

$$\left\langle \frac{1}{\omega} \right\rangle_D = \frac{L}{\pi v_s} \int_0^{\omega_D} \frac{d\omega}{\omega} \quad (\text{A6.3.11})$$

und damit $\langle u^2 \rangle$ an der unteren Grenze divergiert.

Anstelle des *mittleren Auslenkungsquadrats* $\langle u^2 \rangle$ können wir auch das *mittlere Dehnungsquadrat*

$$\left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{1}{N} \sum_q q^2 u_{\max}^2 \quad (\text{A6.3.12})$$

analysieren. Wir starten wieder von dem einfachen Ansatz

$$u_{\max}^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \Rightarrow q^2 u_{\max}^2 = \frac{\hbar q^2}{m\omega}. \quad (\text{A6.3.13})$$

Mitteln wir diesen Ausdruck über alle N Schwingungsmoden, so erhalten wir

$$q^2 u_{\max}^2 \rightarrow \frac{1}{N} \sum_q q^2 u_{\max}^2 = \frac{1}{N} \frac{\hbar}{m} \sum_q \frac{q^2}{\omega_q} = \frac{\hbar}{mNv_s} \langle q \rangle_D. \quad (\text{A6.3.14})$$

Damit können wir schreiben

$$\begin{aligned}\left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right\rangle &= \frac{1}{2} \frac{\hbar}{mNv_s} \langle q \rangle_D = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{mNv_s} \frac{L}{\pi v_s} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega}{v_s} \\ &= \frac{\hbar \omega_D^2}{4\pi(mN/L)v_s^3}.\end{aligned}\quad (\text{A6.3.15})$$



A6.4 Spezifische Wärme eines eindimensionalen Gitters und eines Stapels aus zweidimensionalen Schichten

Wir analysieren die spezifische Wärme eines eindimensionalen Gitters aus identischen Atomen.

- (a) Zeigen Sie, dass in der Debye-Näherung die spezifische Wärme eines eindimensionalen Gitters aus identischen Atomen für tiefe Temperaturen ($T \ll \Theta_D$) proportional zu T/Θ_D ist. Hierbei ist $\Theta_D = \hbar \omega_D / k_B = \hbar \pi v_s / k_B a$ die für eine Dimension gültige Debye-Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante und a der Abstand der Gitteratome.

- (b) Betrachten Sie einen dielektrischen Kristall, der aus einem Stapel von zweidimensionalen Atomschichten aufgebaut ist, wobei aneinandergrenzende Schichten nur schwach aneinander gebunden sein sollen. Wie sieht Ihrer Meinung nach der Ausdruck für die spezifische Wärme im Grenzfall sehr tiefer Temperaturen aus?

Lösung

- (a) Wir starten von dem Ausdruck für die innere Energie U für ein eindimensionales System

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} d\omega D_1(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad \omega_D = v_s \frac{\pi}{a}. \quad (\text{A6.4.1})$$

In einem eindimensionalen System ist die Zustandsdichte [vergleiche (A6.3.10)] in Debyescher Näherung ($d\omega/dq = v_s$) gegeben durch

$$D_1(\omega) = \frac{L}{\pi v_s} \quad (\text{A6.4.2})$$

und wir können schreiben:

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \frac{L}{\pi \hbar v_s} \int_0^{\omega_D} d(\hbar\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \\ &\stackrel{x=\hbar\omega/k_B T}{=} U_0 + L \frac{(k_B T)^2}{\pi \hbar v_s} \underbrace{\int_0^{\omega_D/k_B T} \frac{dx x}{e^x - 1}}_{\substack{T \ll \Theta_D \\ \approx \pi^2/6}} \\ &\stackrel{T \ll \Theta_D}{=} U_0 + L \frac{\pi (k_B T)^2}{6 \hbar v_s} = U_0 + \frac{\pi^2}{6} \frac{L}{a} \frac{(k_B T)^2}{\hbar \omega_D} \\ &= U_0 + \frac{\pi^2}{6} \frac{L}{a} \frac{(k_B T)^2}{k_B \Theta_D} = U_0 + \frac{\pi^2}{6} N \frac{(k_B T)^2}{k_B \Theta_D}. \end{aligned} \quad (\text{A6.4.3})$$

Hierbei ist $\Theta_D = \hbar \omega_D / k_B$ die Debye-Temperatur. Die Wärmekapazität erhalten wir durch Differenzieren nach der Temperatur zu

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \stackrel{T \ll \Theta_D}{=} \frac{\pi^2}{3} \frac{L}{a} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) = \frac{\pi^2}{3} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right). \quad (\text{A6.4.4})$$

Die spezifische Wärmekapazität ist dann

$$c_V = \frac{C_V}{L} = \frac{\pi^2}{3} \frac{1}{a} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) = \frac{\pi^2}{3} n k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right), \quad (\text{A6.4.5})$$

wobei $n = N/L = 1/a$ die eindimensionale Teilchendichte ist.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die tatsächliche Zustandsdichte von derjenigen in Debyescher Näherung abweicht. Die Abweichungen sind umso größer, je größer der Unterschied zwischen der tatsächlichen Dispersionrelation der Phononen und der im Debye-Modell zugrundegelegten linearen Dispersion ist (siehe hierzu Aufgabe A5.7).

- (b) Ein solcher Kristall ist im Wesentlichen ein lineares Gitter aus entkoppelten zweidimensionalen Lagen. Wir können deshalb das Ergebnis aus dem 1. Aufgabenteil auch hier verwenden. Wir erhalten also in gleicher Weise $c_V \propto T$ bei tiefen Temperaturen.



A6.5 Erzeugung akustischer Phononen mit einem Ultraschallgeber

Mit einem Ultraschallgeber erzeugen wir Phononen mit einer Frequenz von $f = 200$ MHz und einer Flächenleistung von 1 mW/cm^2 . Wir koppeln mit dem Ultraschallgeber mit der Fläche $A = 1 \text{ cm}^2$ einen Phononenpuls der Dauer $10 \mu\text{s}$ in einen würfelförmigen Siliziumkristall mit einem Volumen von 1 cm^3 ein ($a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$, $\Theta_D = 640 \text{ K}$). Die Temperatur des Siliziumkristalls sei 4.2 K .

- (a) Wie viele Phononen der Frequenz $f = 200$ MHz erzeugt ein einzelner Ultraschallpuls.
 (b) Schätzen Sie die Temperaturerhöhung ab, die ein einzelner Ultraschallpuls nach Thermalisierung der angeregten Phononen erzeugt hat.
 (c) Schätzen Sie die Zunahme $\Delta N_{\text{ph}}/\Delta\omega$ der bei der Frequenz $f = 200$ MHz pro Frequenzintervall erzeugten Phononen nach Thermalisierung der angeregten Phononen ab.

Lösung

- (a) Die pro Ultraschallpuls der Länge $\tau = 10 \mu\text{s}$ im Silizium-Kristall deponierte Energie erhalten wir mit der Fläche des Ultraschallgebers $A = 1 \text{ cm}^2$ zu

$$E_{\text{puls}} = P \cdot A \cdot \tau = 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-5} \text{ J} = 10^{-8} \text{ J}. \quad (\text{A6.5.1})$$

Ein Phonon der Frequenz $f = 200$ MHz besitzt die Energie

$$hf = 6.628 \times 10^{-34} \cdot 2 \times 10^8 \text{ J} = 1.3252 \times 10^{-25} \text{ J}. \quad (\text{A6.5.2})$$

Damit erhalten wir die Zahl der erzeugten Phononen der Frequenz 200 MHz zu

$$N_{200 \text{ MHz}} = \frac{10^{-8}}{1.3252 \times 10^{-25}} = 7.546 \times 10^{16}. \quad (\text{A6.5.3})$$

- (b) Nach Thermalisierung der Phononen können wir die erzeugte Temperaturerhöhung unter Benutzung der Wärmekapazität von Silizium abschätzen. Mit der Definition der Wärmekapazität, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, erhalten wir für die Temperaturerhöhung

$$\Delta T = \frac{E_{\text{puls}}}{C_V}. \quad (\text{A6.5.4})$$

Für die Probentemperatur von 4.2 K gilt $T \ll \Theta_D$ und wir können die Tieftemperaturnäherung für die Wärmekapazität benutzen (in Debyescher Näherung)

$$C_V^D = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3. \quad (\text{A6.5.5})$$

Wir müssen jetzt noch die Zahl N der primitiven Gitterzellen im Probenvolumen bestimmen. Die Gitterkonstante der konventionellen kubischen fcc-Zelle beträgt

$a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$. In jeder konventionellen Zelle befinden sich 4 Gitterpunkte, auf denen sich jeweils eine Basis mit je 2 Kohlenstoffatomen befinden. Damit erhalten wir

$$N = 4 \cdot \frac{V}{V_{\text{Zelle}}} = 4 \cdot \frac{10^{-6}}{1.6010 \times 10^{-28}} = 2.498 \times 10^{22}. \quad (\text{A6.5.6})$$

Mit diesem Wert für N , $k_{\text{B}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $T = 4.2 \text{ K}$ und $\Theta_{\text{D}} = 640 \text{ K}$ erhalten wir

$$C_V(4.2 \text{ K}) = 80.6 \cdot \left(\frac{4.2}{640}\right)^3 \frac{\text{J}}{\text{K}} \simeq 2.229 \times 10^{-5} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (\text{A6.5.7})$$

und damit für die Temperaturerhöhung den sehr kleinen Wert

$$\Delta T = \frac{10^{-8} \text{ J}}{2.229 \times 10^{-5} \text{ J/K}} \simeq 4.5 \times 10^{-4} \text{ K}. \quad (\text{A6.5.8})$$

- (c) Die durch den kurzen Ultraschallpuls erzeugte Temperaturerhöhung beträgt $\Delta T \simeq 4.5 \times 10^{-4} \text{ K}$ bei $T = 4.2 \text{ K}$. Mit diesem Wert können wir die Änderung der mittleren Besetzungswahrscheinlichkeit für Phononen der Frequenz $f_0 = \omega_0/2\pi = 200 \text{ MHz}$ bestimmen zu

$$\Delta n(\omega_0) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/k_{\text{B}}(T+\Delta T)} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/k_{\text{B}}T} - 1} \simeq 0.046. \quad (\text{A6.5.9})$$

Zur Bestimmung der Zunahme $\Delta N_{\text{ph}}/\Delta\omega = D(\omega_0)\Delta n(\omega_0)$ bei der Frequenz $\omega_0/2\pi = 200 \text{ MHz}$ pro Kreisfrequenzintervall benötigen wir noch die Zustandsdichte bei dieser Frequenz. In Debyescher Näherung beträgt diese pro akustischem Zweig [vergleiche (A6.2.11) in Aufgabe A6.2]

$$D(\omega_0) = \frac{V}{2\pi^2 v_s^3} \omega_0^2 = \frac{2V}{v_s^3} f_0^2. \quad (\text{A6.5.10})$$

Die unbekannte Schallgeschwindigkeit v_s können wir in der Debyeschen Näherung aus der angegebenen Debye-Temperatur ableiten. Mit

$$\Theta_{\text{D}} = \frac{\hbar\omega_{\text{D}}}{k_{\text{B}}} = \frac{\hbar v_s q_{\text{D}}}{k_{\text{B}}} = \frac{\hbar v_s}{k_{\text{B}}} \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \quad (\text{A6.5.11})$$

erhalten wir

$$v_s^3 = \frac{\Theta_{\text{D}}^3 k_{\text{B}}^3}{6\pi^2 \hbar^3} \frac{V}{N} \quad (\text{A6.5.12})$$

und damit

$$D(\omega_0) = \frac{12\pi^2 \hbar^3 N}{\Theta_{\text{D}}^3 k_{\text{B}}^3} \left(\frac{\omega_0}{2\pi}\right)^2. \quad (\text{A6.5.13})$$

Mit $N = 2.498 \times 10^{22}$ und $\Theta_{\text{D}} = 640 \text{ K}$ erhalten wir für die drei akustischen Zweige

$$D(\omega_0) = 3 \cdot \frac{12\pi^2 \hbar^3 N}{\Theta_{\text{D}}^3 k_{\text{B}}^3} \left(\frac{\omega_0}{2\pi}\right)^2 \simeq 0.6 \frac{1}{\text{s}^{-1}}. \quad (\text{A6.5.14})$$

Wir haben in Silizium bei der für Phononen relativ niedrigen Frequenz von 200 MHz also nur eine Zustandsdichte von etwa 0.6 Zuständen pro Kreisfrequenzintervall von 1 s^{-1} . Mit diesem Wert erhalten wir $\Delta N_{\text{ph}}/\Delta\omega = D(\omega_0)\Delta n \simeq 0.028 \frac{1}{\text{s}^{-1}}$. Von den ursprünglich mit dem kurzen Ultraschallpuls bei $f_0 = 200 \text{ MHz}$ erzeugten 7.5×10^{16} Phononen verbleiben nach deren Thermalisierung also nur noch etwa 0.02 Phononen in einem Kreisfrequenzintervall der Breite 1 s^{-1} um diese Frequenz übrig.