

# Contents

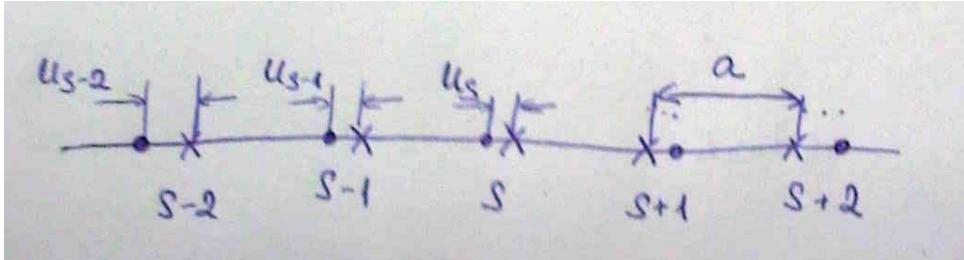
<b>6 Gitterdynamik und Phononen</b>	<b>2</b>
6.1 Gitterschwingungen . . . . .	2
6.2 Gitter mit 2-Atomiger Basis . . . . .	4
6.3 Quanntisierung elastischer Wellen . . . . .	5
6.4 Zustandsdichte der Phononen . . . . .	7
6.5 Spezifische Wärme . . . . .	8
6.6 Debye-Näherung . . . . .	9
6.7 Anharmonische Effekte . . . . .	10
6.7.1 Thermische Ausdehnung . . . . .	11
6.7.2 Wärmeleitfähigkeit . . . . .	12

# Chapter 6

## Gitterdynamik und Phononen

### 6.1 Gitterschwingungen

1D Kette mit einatomiger Basis.



Bewegungsgleichungen:

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n (u_{s+n} - u_s)$$

mit  $c_n$  als Kraftkonstante

Lösung:  $u_{s+n} = v e^{-i\omega t + i g n a}$

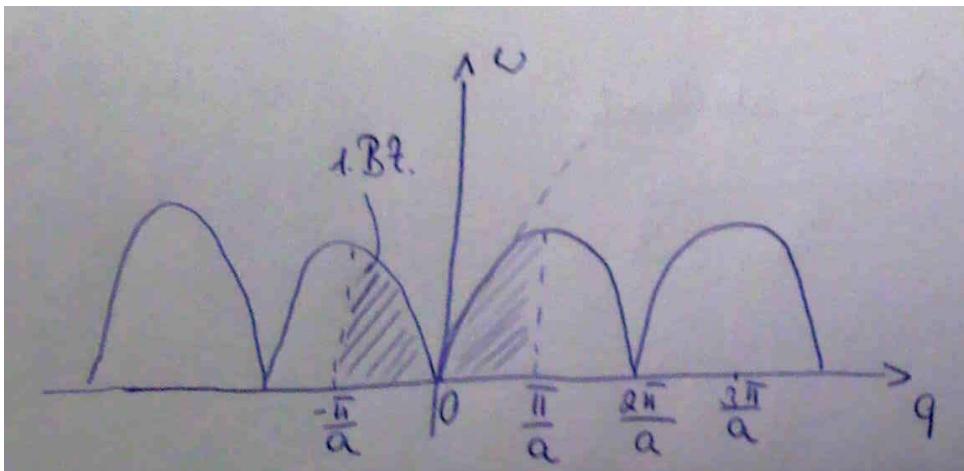
$$\omega^2 M = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n (1 - e^{iqna})$$

nach Symmetrie  $c_{-n} = c_n$

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n (2 - e^{iqna} - e^{-iqna}) = \frac{2}{M} \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n (2 - \cos(qna))$$

$c_1 \gg c_n$ , für  $n \geq 2$ , nur nächst. Nachbarn  $\rightarrow \omega^2 = \frac{2c_1}{M} (1 - \cos(qa)) = \frac{4c_1}{M} (\sin^2(\frac{qa}{2}))$

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{c_1}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$



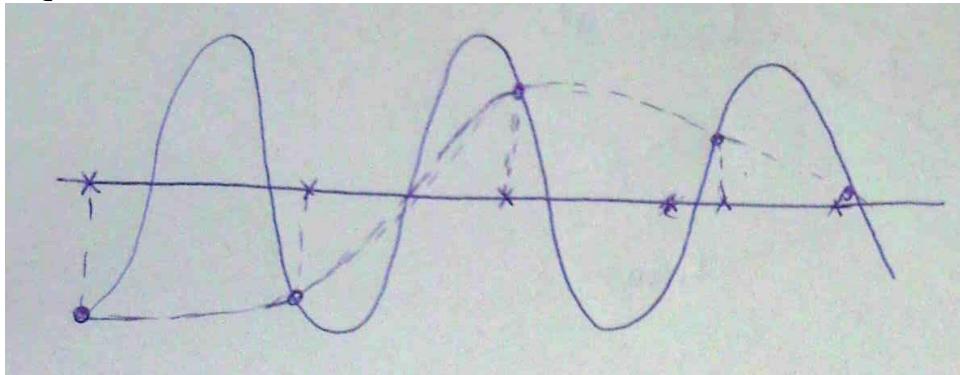
$$\text{bei } c_2 \neq 0; \omega^2 = \frac{4c_1}{M} \left[ \sin^2 \frac{qa}{2} + \frac{c_2}{c_1} \sin^2(qa) \right]$$

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = e^{iqa} \rightarrow \text{Phasenunterschied}$$

Wir betrachten den Bereich  $-\pi < qa < \pi$ . Reduktion auf die 1. Brillouin-Zone;

$$\underbrace{q'}_{\text{außerhalb 1 BZ}} = \underbrace{q}_{\text{1 BZ}} + \underbrace{\frac{2\pi N}{a}}_{\text{mit}}$$

$N \in \mathbb{Z}$



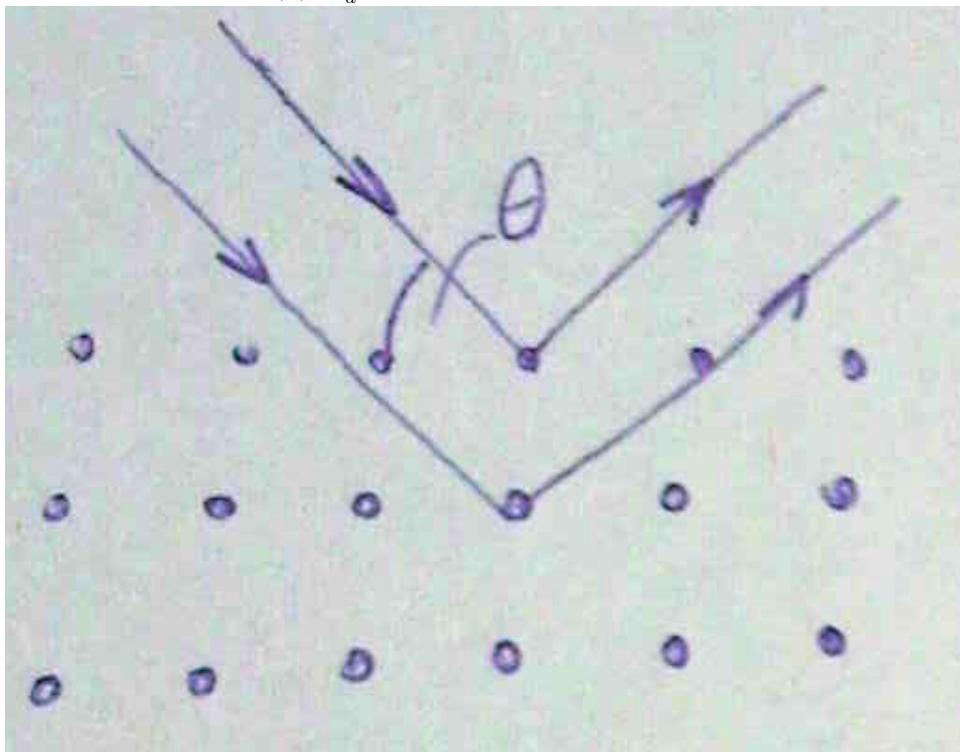
$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = e^{iqa} \cdot e^{2\pi N}$$

- Gruppengeschwindigkeit:  $v_g = \frac{d\omega}{dq}$  (entspricht den Energietransport) ( $v_g = 0$  eine Stehende Welle, Schwingung in Gegenphase, kein Energietransport)
- Phasengeschwindigkeit:  $v_{Ph} = \frac{\omega}{q}$
- Langwelliger Grenzfall:  $q \rightarrow 0; \lambda \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{2}{M} \sum_{n=1}^{\infty} c_n (1 - \underbrace{\cos(qna)}_{\approx 1 - \frac{x^2}{2} + \dots}) \approx \frac{q^2 a^2}{M} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 s_n \end{aligned}$$

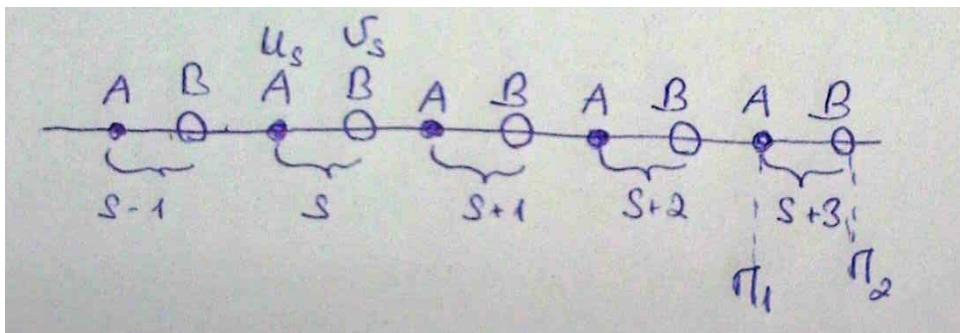
$$c_{11} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2}{a} c_n^2$$

kurzwelliger Grenzfall:  $|q| \approx \frac{\pi}{a}; \lambda = 2a$



$$2ds \sin \theta = \lambda; d = a; \theta = \frac{\pi}{2}$$

## 6.2 Gitter mit 2-Atomiger Basis



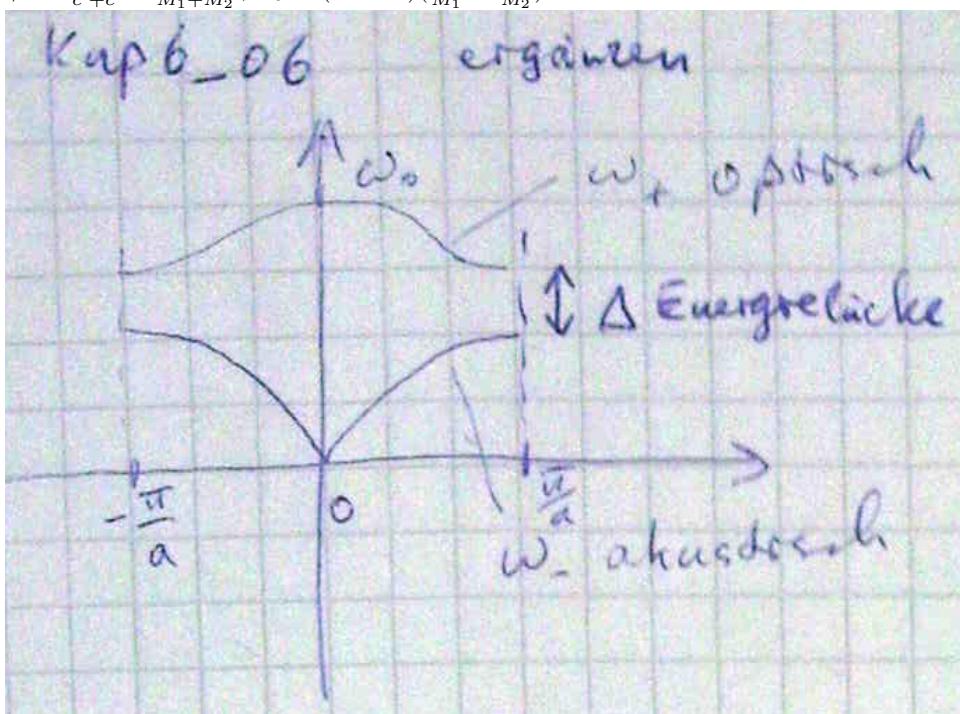
$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c'(v_s - u_s) - c''(u_s - v_{s-1})$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = c''(v_{s+1} - v_s) - c'(v_s - u_s)$$

Lösung  $u_s = ue^{-i\omega t + iqsa}$ ;  $v_s = ve^{-i\omega t + iqsa}$

$\det|...| = 0$ ; Eigenfrequenzen:  $\omega_{\pm}^2 = \frac{\omega_0^2}{2} [1 \pm \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{qa}{2}}]$

$$\gamma = e^{\frac{\sqrt{c'c''}}{c'+c''}} \cdot \frac{\sqrt{M_1 M_2}}{M_1 + M_2}; \omega_0 = (c' + c'') \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$



a) Für  $q \rightarrow 0$ ;  $\omega_0 = \frac{2C}{\mu}$ ;  $c = c' = c''$ ;  $\mu^{-1} = \mu_1^{-1} + \mu_2^{-1}$

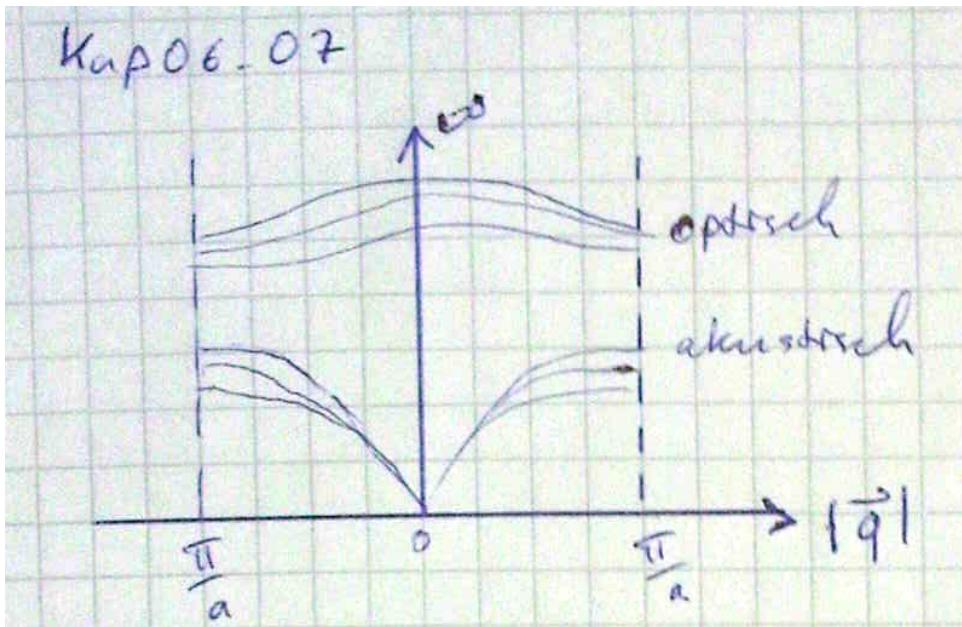
$\frac{u}{v} = -\frac{\mu_2}{\mu_1}$ : Schwingung in Gegenphase; Ionenkristalle: oszillierendes elektrisches Dipolmoment

b) Für  $|q| \rightarrow \frac{\pi}{a}$ ;  $M_1 < M_2$ ;  $\omega^2 = \frac{2c}{M_1}$ ;  $\omega^2 = \frac{2c}{M_2} \Rightarrow \frac{v}{u} = 0$  bzw  $\frac{u}{v} = 0$

Frequenzlücke → 'verbotene' Zone

3D Kristalle (mit P Atomen pro E.Z.)

- Es gibt 3 akustische Zweige mit 1 longitudinale und 2 transversale
- (3P-3) optische Zweige



### 6.3 Quantisierung elastischer Wellen

List (EM-Feld) → Photonen → Teilchen Schall (elastisches Feld) → Phononen → Quasiteilchen

Quasiimpuls:  $\hbar\vec{q}$  Energie:  $E_{\vec{q}} = \hbar\omega_{\vec{q}}$

Quasiimpuls und seine Energie ist definiert nur in der 1.B.Z.

$$E_{\vec{q}} = \hbar(n_{\vec{q}} + \frac{1}{2})\omega_{\vec{q}}$$

Die Eigenwerte sind quantisiert

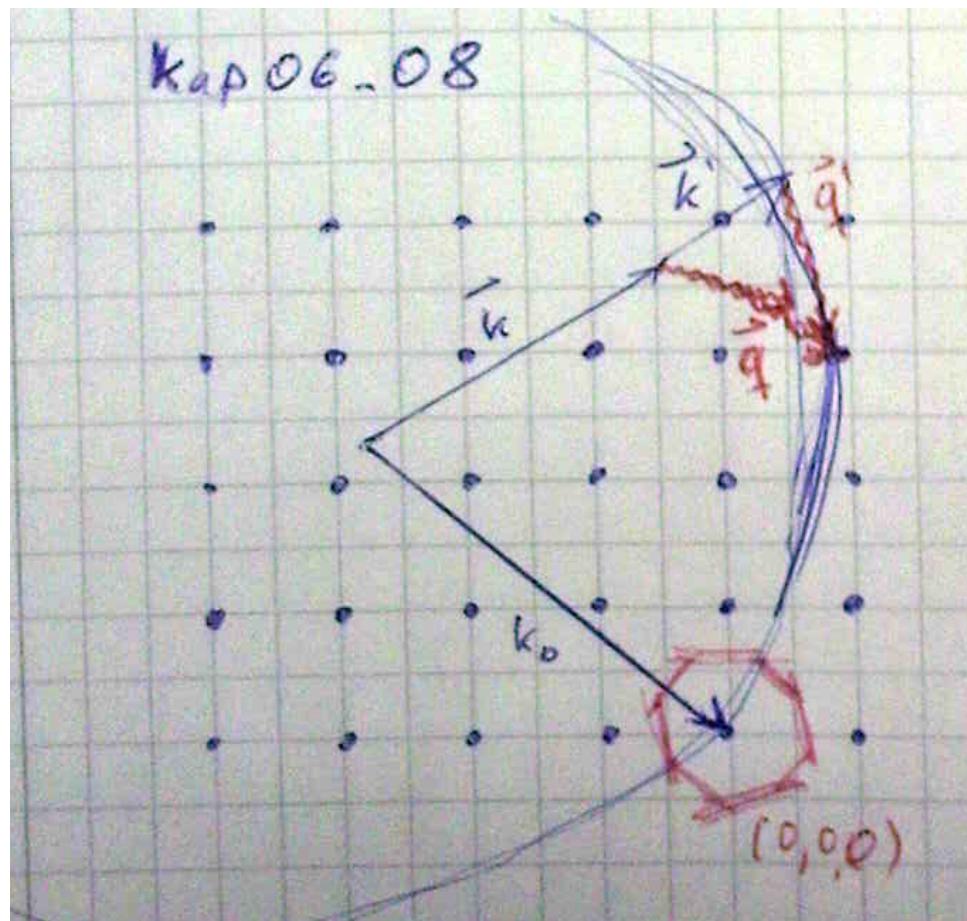
$\frac{1}{2}\hbar\omega_{\vec{q}}$  ist die Nulpunktenergie des Schwingungszustandes

Energieverluste (inelast. Streuung)

Die Energieverluste könnten wir entweder klassisch (komplexe  $\omega, k$ . Damit entspricht der Imaginäre-Teil den Verlusten.

Oder die Energieverluste werden quantenmechanisch beschrieben (die Zahl der Teilchen ist reduziert). Inelastische Streuung durch Phononen representiert.

Impuls  $\underbrace{\vec{k}_0}_{\text{Photon}} + \underbrace{\vec{B}}_{\text{ein Vektor des reziproken Gitters}} = \vec{k} \pm \underbrace{\vec{q}}_{\text{Phonon mit Wellenvektor } \vec{q}}$ ; Energie  $\hbar\omega_0 = \hbar\omega \pm \hbar\omega_q$



Ewald Konstruktion

$\oplus$  ein Phonon erzeugt  $\ominus$  ein Phonon absorbiert  
Wiederholung mögliche Streuteilchen (Messsonden)

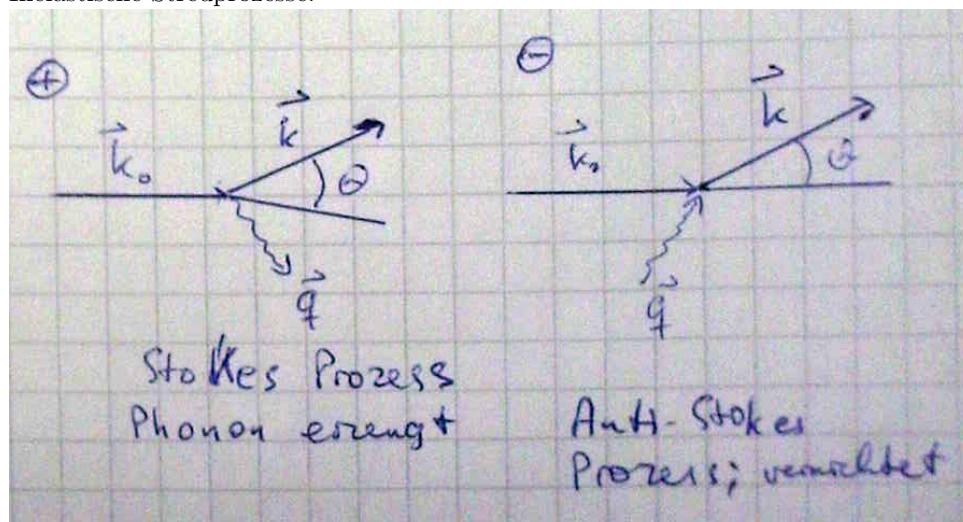
- Röntgen-Photonen:  $E \approx 10 \text{ keV}$ ; ! Phononen:  $E_g \approx 10^{-2} \text{ eV}$
- Elektronen:  $E \approx 100 \text{ eV}$ ; Nachteil die Eindringtiefe ist gering
- Neutronen:  $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \approx 0,1 \text{ eV}$ ; können durch den ganzen Körper praktisch ungehindert durchfliegen; können mit Phononen interagieren (inelastische Streuung).

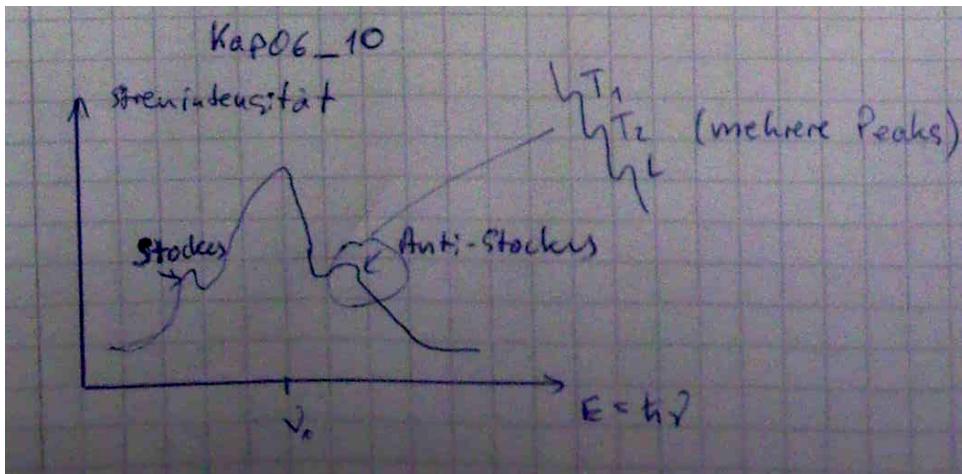
Lichtstreuung: sichtbares Licht mit  $\lambda_\nu \gg a$ ;  $|\vec{k}_0| \ll |\vec{B}| \approx \frac{2\pi}{a}$ , nur 1.B.Z.

Impulserhaltung:  $\vec{k}_0 = \vec{k} \pm \vec{q}$

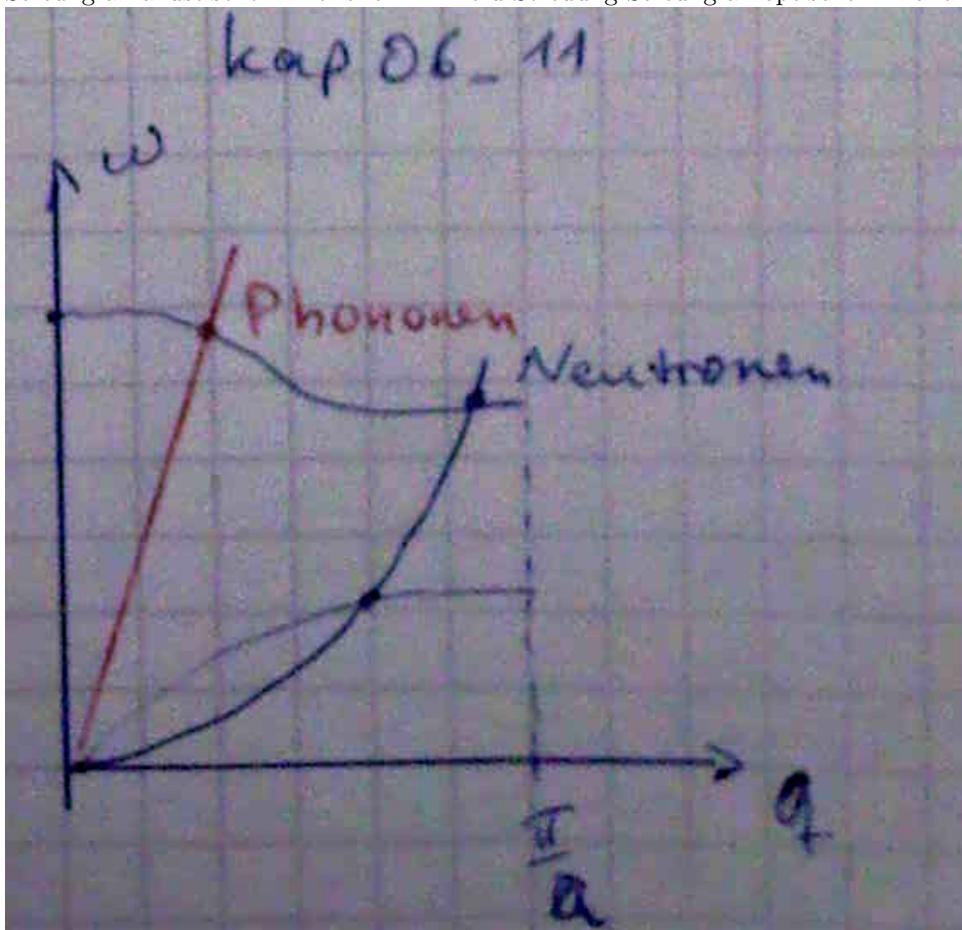
Elastische Streuung: Rayleigh-Streuung  $\vec{k} = \vec{k}_0$ ;  $\vec{q} = 0$

Inelastische Streuprozesse:





Streuung an akustischen Phononen: Brilloiu-Streuung Streuung an optischen Phononen: Raman Streuung



## 6.4 Zustandsdichte der Phononen

Theorie eines 3D-Kristalls vorgeschlagen von Born-Karman, 1912 (klassische Theorie)

$$\vec{u}(x, y, z) = \vec{u}(x + L_x, y + L_y, z + L_z); \text{ periodische Randbedingung}$$

$$\text{Wellen (Moden): } \vec{u} = \vec{u}_0 \exp[-i(\omega t - q_x x - q_y y - q_z z)]$$

Periodizität der Atomaren Auslenkung bei  $q_\alpha = m_\alpha \frac{2\pi}{L_\alpha}$ ;  $\alpha = x, y, z$  und  $m_\alpha$  ganzzahlige Quantenzahl.

$$e^{iq_\alpha L_\alpha} = 1$$

bei einem Kristall mit  $N_\alpha$  Elementarzellen (E.Z.) in  $\alpha$ -Richtung haben wir insgesamt  $N_x, N_y, N_z = N$  E.Z. 3N Lösungen der Bewegungsgleichung; mit  $p$  Atome pro E.Z. gibt es  $3pN$  Lösungen der Bewegungsgleichung.

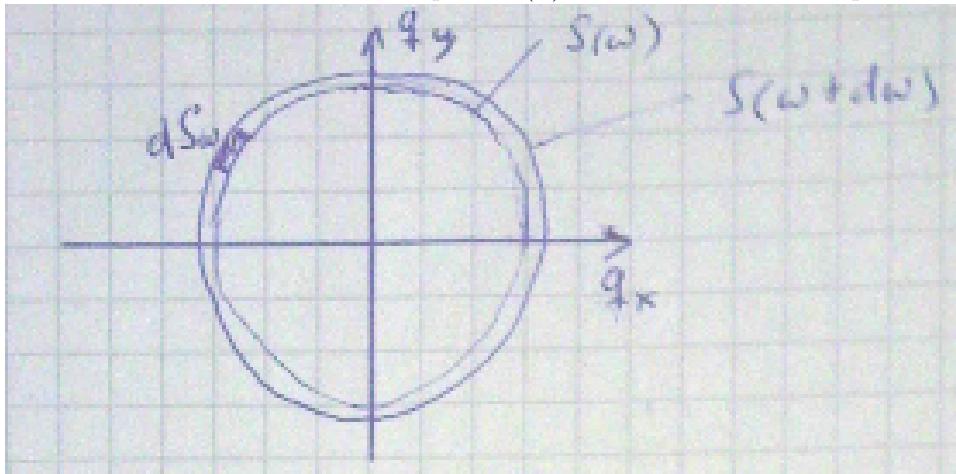
Alle erlaubten wellenvektoren liegen in 1.Brillouin-Zone (1.B.Z.)

'Dichte'  $D(q) \equiv \rho_q$  im reziproken Raum:

$$\rho_q = \frac{N}{(2\pi)^3/V_z} = \frac{NV_z}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

$V_z$ -Das Volumen der E.Z. des realen Gitters.

Zustandsdichte als Funktion der Frequenz  $D(\omega)$ : Anzahl von Zuständen pro Einheitsintervall der Frequenz  $\omega$



$$D(\omega) \cdot d\omega = \rho_q \int_{\omega}^{\omega+d\omega} d^3q = \rho_q \int_{\omega}^{\omega+d\omega} dS_{\omega} \cdot dq_{\perp}$$

$$\text{Gruppengeschwindigkeit: } v_g = \left| \frac{d\omega}{d\vec{q}} \right| = \left| \underbrace{\text{grad}_{\vec{q}}\omega}_{\equiv \nabla_{\vec{q}}\omega} \right| = \frac{d\omega}{dq_{\perp}}$$

$$D(\omega) \cdot d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{Schalde } \omega = \text{const}} \frac{dS_{\omega}}{v_g} \cdot d\omega$$

Für isotrope Kristalle:

$$D(\omega) \cdot d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} d\omega \frac{4\pi q^2}{v_g} = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{q^2}{v_g} d\omega$$

Die Zustandsdichte ist um so größer, je flacher die  $\omega(\vec{q})$  verläuft. Kritische Punkte → van-Hove-Singularitäten ( $v_g \rightarrow 0$ ). Häufigstes vorkommen von Zuständen.

$$3D: D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{q^2}{v_g}; 2D: D(\omega) = \frac{A}{(2\pi)^2} \frac{2\pi q^2}{v_g} = \frac{Ag}{2\pi v_g} \quad 1D: D_1(\omega) = \frac{L}{2\pi} \frac{2}{v_g} = \frac{L}{\pi v_g}$$

## 6.5 Spezifische Wärme

$$c = c_{Ges} \frac{N_A}{N}; N_A = 6,022 \cdot 10^{23}; N \text{ Elementarzellen E.Z.}$$

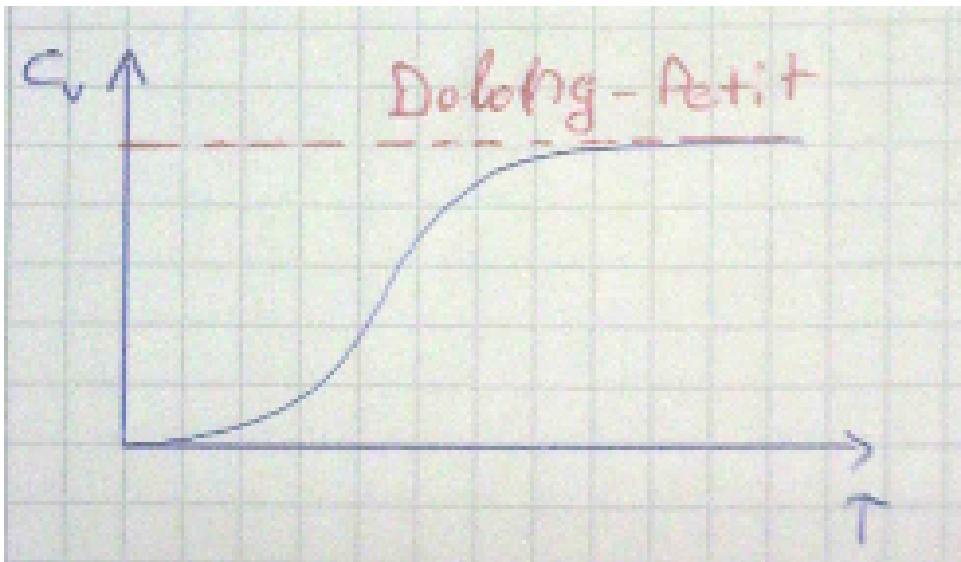
$$c|_{P=const.} c_p > c|_{V=const.} = c_V; \text{ Unterschied zwischen } c_p \text{ und } c_V \text{ ist in der Realität minimal.}$$

Klassische Theorie:  $c_V = \frac{\partial}{\partial T} U(T); U$ -innere Energie. Therm. Mittelwert der Energiewerte:  $U \equiv \langle E \rangle = \sum_i p_i \cdot E_i$ ;  $p_i$ -Wahrscheinlichkeit. Klassisch:

$$\langle E \rangle = \frac{\int E e^{-\frac{E}{k_B T}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E}{k_B T}} d\Gamma}$$

$$d\Gamma = dx \cdot dy \cdot dz \text{-Phasenraum}$$

harmonischer Oszillator:  $\langle E_{Osz} \rangle = k_B T$  3pN Gitterschwingungen:  $c_V = 3pNk_B$  Dulong-Petit-Gesetz (1819)



$$c_V = 3R = 3 \cdot 8,3 \frac{J}{mol \cdot K} = 24,9 \frac{J}{mol \cdot K} = const.; R\text{-univers. Gaskonstante}$$

Quantentheorie: Erste Erklärungsversuch von Einstein (1906) und zweiter und besserer Versuch von Debye (1912).

Zustand n mit  $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ ; Boltzmann-Verteilung:

$$p_k = \frac{e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}} = e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}} \left[ 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right]$$

$$\text{Nenner} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \right]^n = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right]^{-1}; \text{mit } \sum_0^{\infty} x^n = \frac{1-x^{n+1}}{1-x} \approx \frac{1}{1-x}; n \rightarrow \infty, x \rightarrow 0$$

$$U \equiv \langle E_n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} p_n \cdot E_n = \left[ 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right] \hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} \left( n + \frac{1}{2} \right) \underbrace{\left[ 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right]}_x^n$$

$$\sum_n x^n n = x \frac{d}{dx} \sum_n x^n = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\langle E_n \rangle = \hbar\omega \left[ \frac{1}{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

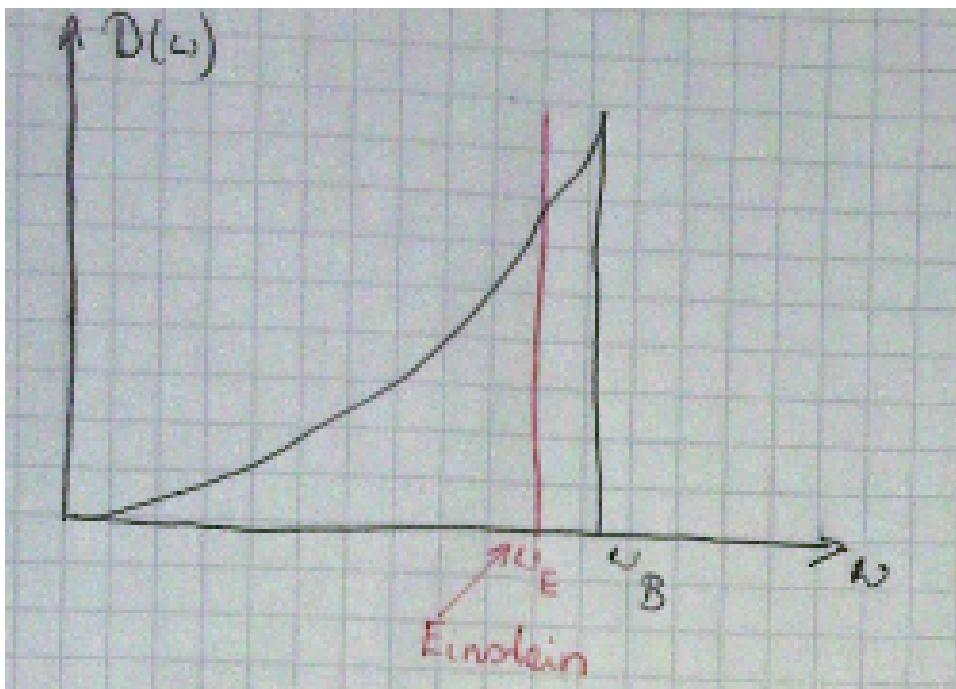
$$\text{mit } E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \\ \langle n \rangle \frac{1}{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}; \text{ Bose-Einstein Faktor; } E(\omega, T) = \hbar\omega[\langle n \rangle + \frac{1}{2}]$$

## 6.6 Debye-Näherung

Debye-Näherung kann man für isotrope Festkörper anwenden mit  $p = 1 \Rightarrow \omega = v_g; v = v_g$ . Betrachte nur akustische Phononen.

$$D(\omega) \cdot d\omega = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega$$

Zustandsdichte pro Phononenzweig (Ast)



$$N = \int_0^{\omega_D} \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega = \frac{V \omega_D^3}{6\pi^2 v^3}; \omega_D = \frac{v}{a} \sqrt[3]{6\pi^2}; \frac{V}{N} \approx a^3 - \text{Gitterkonstante}$$

$\omega \propto vg$

Abscheidefrequenz  $\omega_D \Rightarrow$  Debye-Frequenz.

$$\boxed{\omega_D = \frac{v}{a} \sqrt[3]{6\pi^2}}$$

$$D(\omega) = \frac{v\omega^2}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2 v}{v_D^3}; \frac{3}{v_D^3} \equiv \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3}; \text{ typisch } v_L \approx \frac{3}{2} v_T$$

Schwingungsenergie des Kristalls:  $v(T) = \int_0^\infty D(\omega) E(\omega, T) d\omega$

Spezifische Wärme:  $c_V = \frac{\partial v(T)}{\partial T}$ ;

$$v = \frac{v}{2\pi^2} \underbrace{\frac{1}{v^3}}_{\frac{3N}{v} \frac{6\pi^2}{\omega_D^3}} \int_0^\infty \omega^2 E(\omega, T) d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

Debye-Temperatur:  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$  mit  $y = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ , Debye-Formel:

$$c_V = 9Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{y^4 e^y dy}{(e^y - 1)^2}$$

Debye-Temperaturen:

$\theta_D, K$	Diamant	Be	Si	Al	Cu	Ar	He
2230	1000	640	430	340	92	25	

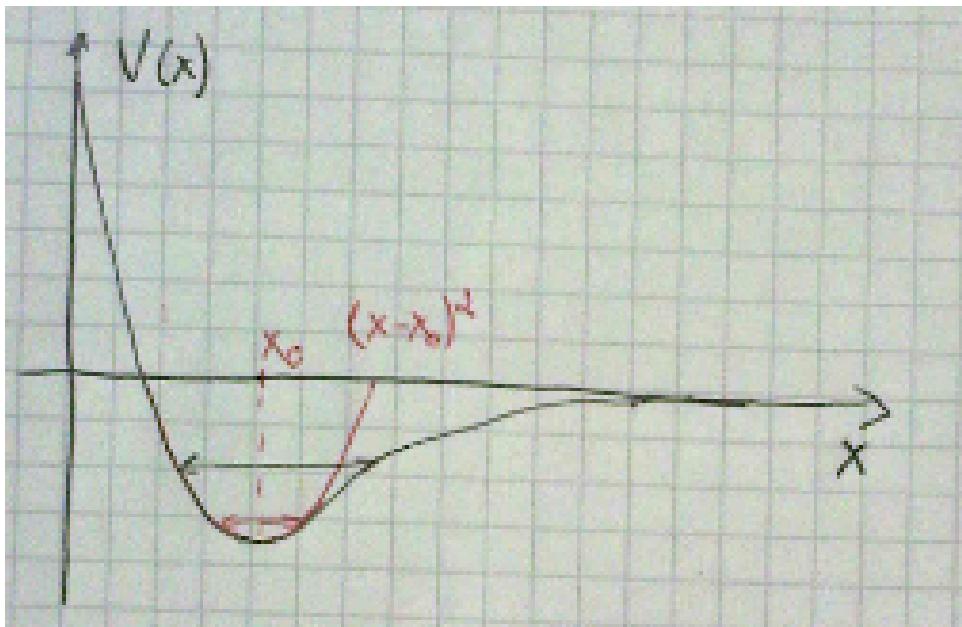
a)  $T \ll \theta_D$  tiefen Temperaturen  $\rightarrow$  Einstein-Theorie b)  $T \gg \theta_D$  hohen Temperaturen  $\rightarrow$  klassische Thermodynamik

$$\text{a): } y \rightarrow \infty, \int_0^\infty \frac{y^4 e^y dy}{(e^y - 1)^2} = \frac{4\pi^4}{15}; c_v = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \approx T^3; T^3\text{-Gesetz}$$

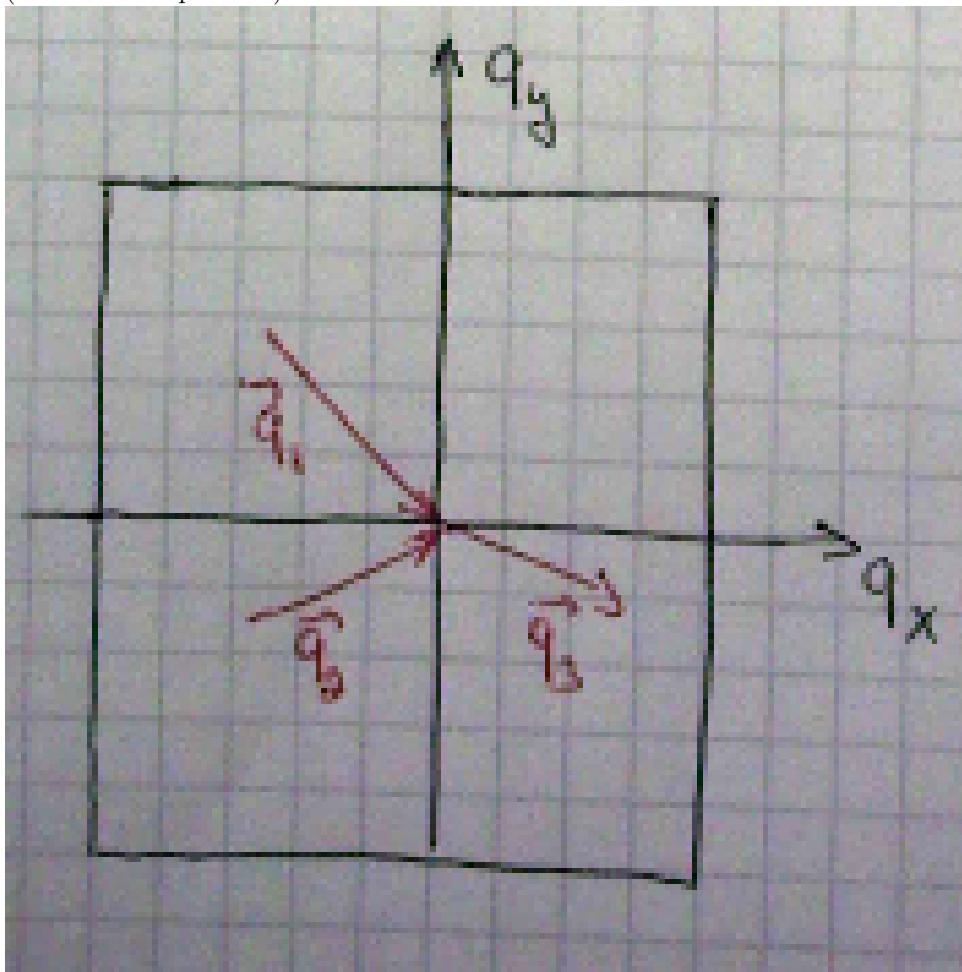
$$\text{b): } y \rightarrow 0, \int_0^{\theta_D/T} \dots dy \approx \int_0^{\theta_D/T} \frac{y^4 \cdot 1}{(1+y-1)} dy = \int_0^{\theta_D/T} y^2 dy = \frac{1}{3} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3, c_V = 3Nk_B, \text{ Dulong-Petit Gesetz.}$$

## 6.7 Anharmonische Effekte

Klassisch gesehen ein Anharmonischer Effekt ist eine Abweichung von harmonischen Potential.



Auslenkungen sind nicht mehr klein! dann bekommt man die anharmonische Effekte.  
 Quantenmechanisch die Anharmonischen Effekte kann man als Wechselwirkung zwischen Phononen beschreiben  
 (Phononenstoßprozesse)



Normale Prozesse:  $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3$

Umklapp-Prozesse:  $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{B}$

## 6.7 Thermische Ausdehnung

anharmonische Terme

klassisch:  $U(x) \approx cx^2 - \underbrace{gx^3 - fx^4}_{\text{anharmonische Terme}} + \dots$ ; Auslenkung:  $\langle x \rangle = \frac{\int_0^\infty dx x e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}}{\int_0^\infty dx e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}}$  aus der Thermodynamik ergibt sich:

$$\rightarrow \langle x \rangle \approx \frac{3g}{4c^2} k_B T$$

Wärmeausdehnungskoeffizient:  $\alpha \equiv \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{3} \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ ;  $l \propto \langle x \rangle$ ;  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ ;  $\frac{1}{B} = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$   
 $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V}{B} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ ;

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{3B} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}$$

$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_T$ ;  $F$ -freie Energie;

$$p = - \frac{\partial}{\partial V} (E_0 + E_z) - \sum_q \frac{\partial(\hbar\omega_g)}{\partial V} \langle n_g(T) \rangle$$

$E_0$ -Energie des Grundzustands;  $E_z$ -Nullpunkt-Schwingungn  $\langle n_g(T) \rangle$ -Mittlere Zahl von Phononen für harmonischen Kristall:  $c_P = c_V$

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{3B} \sum_q \left[ -\frac{V}{\omega_g} \frac{\partial \omega_g}{\partial V} \right] \underbrace{\frac{1}{V} \hbar \omega_g \frac{\partial}{\partial T} \langle n_g(T) \rangle}_{c_v(q)} \\ &= \frac{\partial(\ln \omega_g)}{\partial V} \equiv \gamma_q \end{aligned}$$

$\gamma_q$ -Grüneisenzahl Grüneisenparameter  $\gamma_q \equiv \frac{1}{c_V} \sum_q \gamma_q c_V(q) \approx \text{const.} \approx 1 \div 3$

$$\boxed{\alpha = \frac{\gamma c_V}{3B} \approx 10^{-5} K^{-1}}$$

$\alpha \approx T^3$  für  $T \ll \theta_D$ ;  $\alpha \approx \text{const}$  für  $T \gg \theta_D$

## 6.7 Wärmeleitfähigkeit

$$\kappa = \kappa^{ph} + \kappa^{el}$$

Wärmestromdichte  $\vec{J}_T = -\kappa \nabla T$ , nach den kinetischer Gastheorie  $\kappa = \frac{1}{3} v l c_v = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v$ ;  $l$ -Länge;  $\tau$ -mittlere Zeit zur Phononenstöße