Physik der Kondensierten Materie 1

Rudolf Gross

WS 2020/2021

Teil 14

Vorlesungsstunde: 17.12.2020

- ***Wärmekapazität des Kristallgitters*** (Basis mit r' Atomen → $3r' \cdot N = r \cdot N$ Schwingungsmoden)

  - ***quantenmechanische Betrachtung*** $\quad r = 1, \dots, 3r'$ *(Zweige)*

$$\langle U \rangle = U^{\mathrm{eq}} + \sum_{\mathbf{q},r} \hbar\omega_{\mathbf{q}r} \left(\langle n_{\mathbf{q},r} \rangle + \frac{1}{2} \right)$$

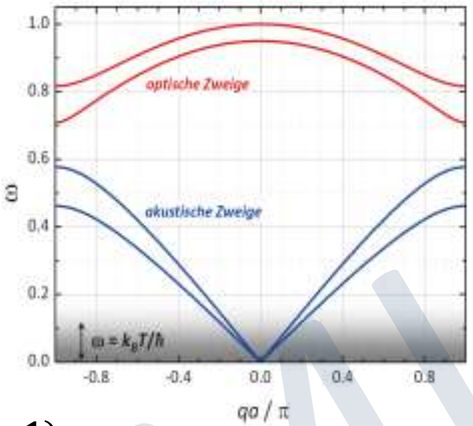
$$\langle n_{q,r} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},r}}{k_B T}} - 1}$$

Besetzungszahl: Bose-Einstein-Verteilung

thermisch angeregte Gitterschwingungen $\qquad$ *Nullpunktsschwingungen*

$$\Rightarrow \quad C_V = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T}\bigg|_V = \sum_{\mathbf{q},r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}r}}{e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}r}/k_B T} - 1}$$

$$\sum_{\mathbf{q},r} \to \sum_r \int_{1.\mathrm{BZ}} d^3q \; Z(\mathbf{q}) = \sum_r \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{1.\mathrm{BZ}} d^3q$$



(i) $k_B T \gg \hbar\omega_{\mathbf{q}r}$: $\qquad C_V = 3r'Nk_B$

(ii) $k_B T \ll \hbar\omega_{\mathbf{q}r}$
und für lineare Dispersionsrelation $\omega = v_s q$
v_s = mittlere Schallgeschwindigkeit

$$C_V = V \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar v_s} \right)^3$$

- ***Einstein-Modell:*** $\boldsymbol{\omega = \omega_E = const. \to D(\omega) = 3N\,\delta(\omega - \omega_E), \; U = 3N\,\hbar\omega_E\,\langle n \rangle, \; \Theta_E = \hbar\omega_E / k_B \qquad (r' = 1)}$

$$C_V^E = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T) - 1]^2}$$

$$C_V^E = \begin{cases} 3Nk_B (\Theta_E/T)^2 \exp(-\Theta_E/T) & \text{für } T \ll \Theta_E \\ 3Nk_B & \text{für } T \gg \Theta_E \end{cases}$$

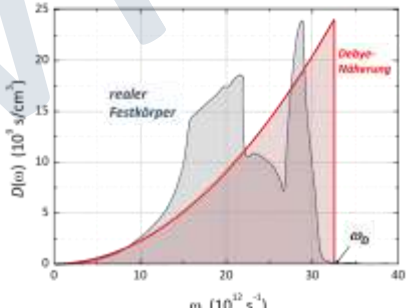
- ***Debye-Modell:*** $\boldsymbol{\omega = v_s q \quad \to \quad D(\omega) \propto \omega^2 \quad (r' = 1, v_s}$ = mittlere Schallgeschwindigkeit$\boldsymbol{)}$

$$N \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 = \frac{4}{3} \pi q_D^3$$

→ $q_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$ *Debye-Wellenzahl*

→ $\omega_D = v_s q_D$ *Debye-Frequenz*

→ $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_s}{k_B} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$ *Debye-Temperatur*



Zusammenfassung: Teil 13, 15.12.2020/2

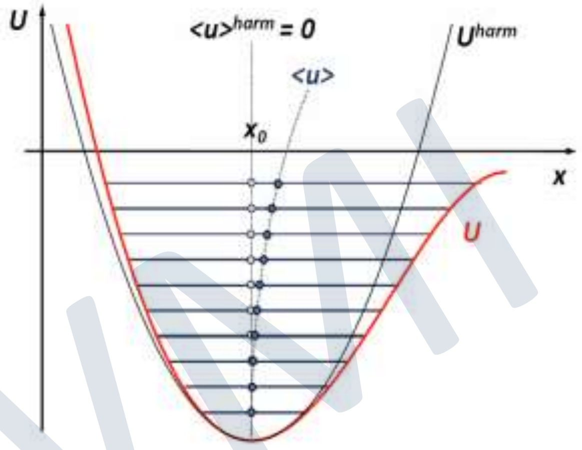
- ***Debye-Modell:*** $\boldsymbol{\omega = v_s q}$ $\rightarrow$ $\boldsymbol{D(\omega) \propto \omega^2}$ $(\boldsymbol{r' = 1})$

$$C_V^{\mathrm{D}} = 9Nk_{\mathrm{B}} \left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3 \int_0^{\Theta_{\mathrm{D}}/T} \frac{x^4\,\mathrm{e}^x}{[\mathrm{e}^x - 1]^2} dx \qquad x \equiv \frac{\hbar v_s}{k_{\mathrm{B}} T} q \qquad C_V^{\mathrm{D}} = \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} N k_{\mathrm{B}} \left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3 & \text{für } T \ll \Theta_{\mathrm{D}} \\ 3Nk_{\mathrm{B}} & \text{für } T \gg \Theta_{\mathrm{D}} \end{cases}$$

- ***anschauliche Erklärung für T³-Gesetz:***
  - **bei tiefen T**: alle Zustände bis $\hbar\omega \simeq k_{\mathrm{B}}T$ besetzt → T-Erhöhung liefert neue Zustände: $D(\omega)d\omega \simeq D(\omega)k_{\mathrm{B}}dT/\hbar$
    → Änderung der inneren Energie: $dU = \hbar\omega\, D(\omega)\, k_{\mathrm{B}}dT/\hbar$
  - mit $D(\omega) \propto \omega^2$ folgt: $dU \propto \omega^3 dT$ → $\boldsymbol{C_V = dU/dT \propto \omega^3 \propto T^3}$
  - **bei hohen T** sind alle Zustände besetzt → T-Erhöhung liefert keine neuen Zustände, sondern nur Änderung der Besetzungszahl: $\langle n \rangle \simeq k_B T/\hbar\omega \propto T$ → $\boldsymbol{C_V = dU/dT = \mathrm{const.}}$

- ***Anharmonische Effekte:*** $\boldsymbol{U = U_0 + au^2 - bu^3 - cu^4}$ mit $a, b, c \geq 0$

resultieren in:
- thermischer Ausdehnung
- p- und T-Abhängigkeit der elastischen Konstanten
- $c_p \neq c_V$
- WW zwischen Gitterschwingungen



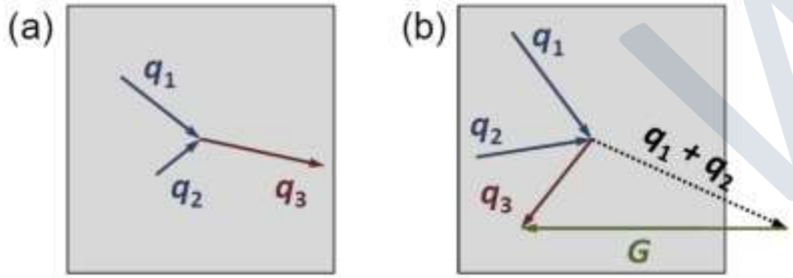
Rückstellkraft $F = -\frac{\partial U}{\partial x}$ ist nicht mehr linear in Auslenkung u

- ***Superpositionsprinzip gilt nicht mehr***
- ***3- (und mehr) Phononen-Prozesse werden möglich***

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \qquad \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G}$$

nach Rudolf Peierls:

$\mathbf{G} = 0$ → **Normalprozess (a)**
$\mathbf{G} \neq 0$ → **Umklappprozess (b)**



- ***Phonon-Phonon-Wechselwirkung (z.B. Streuung)***

- **thermische Ausdehnung ist aus Alltag wohlbekannt**

  ➔ **nicht erklärbar in harmonischer Näherung**

- **Definition:**

$$\alpha_L \equiv \frac{1}{L}\frac{\partial L}{\partial T}\bigg|_p \qquad \text{(Längenausdehnung)}$$

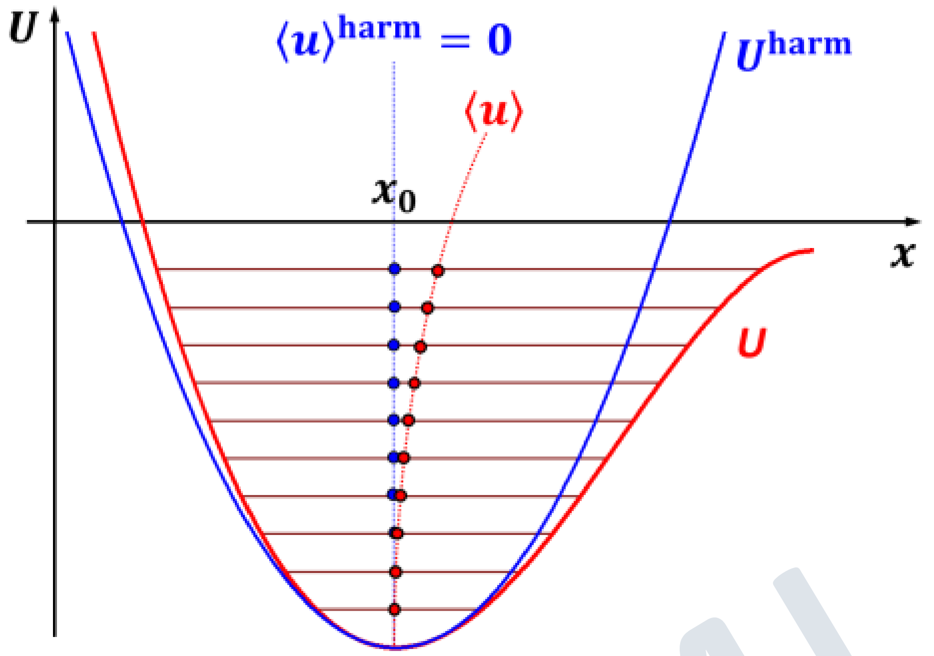
$$\alpha_V \equiv \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_p = 3\alpha_L \qquad \text{(Volumenausdehnung)}$$

typische Werte: $\alpha_L \simeq 10^{-5}$

da $\Delta a \ll a$ gilt für isotrope und kubische Systeme:

$$\Delta V = (a+\Delta a)^3 - a^3 = a^3 - 3a^2\Delta a + \cdots - a^3 \simeq 3a^2\Delta a$$

$$\alpha_V = \frac{\Delta V}{V} = \frac{3a^2\Delta a}{a^3} = 3\frac{\Delta a}{a} = 3\alpha_L$$



6.3 Thermische Ausdehnung

Bezeichnung	Längenausdehnung von 1m langen, festen Stoffen bei Erwärmung um 1 ° C.
Aluminium, gewalzt	0,023 mm
Diamant	0,0013 mm
Eisen	0,012 mm
Glas (Fensterglas)	0,008 mm
Gold	0,014 mm
Granit	0,003 mm
Holz, Eiche	0,0081 mm
Kupfer	0,017 mm
Platin	0,009 mm
Porzellan	0,003 mm
Silber	0,019 mm
Stahl	0,013 mm
Ceran	< 0,00002 mm

$$\kappa = 1,46\ \mathrm{W/(m \cdot K)}$$

6.3.1 Mittlere Auslenkung

- **wir betrachten zunächst die mittlere Auslenkung $\langle u \rangle$ für einen 1D anharmonischen Oszillator**

  – Definition des thermodynamischen Mittelwerts:

$$\langle u \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} du \;\; u \; \mathrm{e}^{-U(u)/k_\mathrm{B}T}}{\int_{-\infty}^{\infty} du \;\; \mathrm{e}^{-U(u)/k_\mathrm{B}T}} \qquad \boldsymbol{U(u) = U_0 + au^2 - bu^3 - cu^4 + \cdots} \quad \text{mit } a, b, c \geq 0$$

  – wir nutzen aus, dass anharmonische Terme $-bu^3$ und $-cu^4$ klein sind gegenüber au^2
  → entwickeln der e-Funktion

$$\mathrm{e}^{-\beta(au^2 - bu^3 - cu^4 + \cdots)} = \mathrm{e}^{-\beta au^2} \cdot \mathrm{e}^{\beta(bu^3 + cu^4 - \cdots)} \simeq \mathrm{e}^{-\beta au^2} \cdot [1 + \beta bu^3 + \beta cu^4 - \cdots] \qquad \beta = 1/k_\mathrm{B}T$$

  – für Zähler in Ausdruck für $\langle u \rangle$ erhalten wir:

$$\int_{-\infty}^{\infty} du \;\; u \, \mathrm{e}^{-\beta U(u)} = \int_{-\infty}^{\infty} du \;\; \mathrm{e}^{-\beta au^2} \cdot [u + \beta bu^4 + \beta cu^5 - \cdots] = \int_{-\infty}^{\infty} du \, u \, \mathrm{e}^{-\beta au^2} + \int_{-\infty}^{\infty} du \, \beta bu^4 \, \mathrm{e}^{-\beta au^2} + \int_{-\infty}^{\infty} du \, \beta cu^5 \, \mathrm{e}^{-\beta au^2} - \cdots$$

  – für Nenner in Ausdruck für $\langle u \rangle$ erhalten wir:

$$\int_{-\infty}^{\infty} du \;\; \mathrm{e}^{-\beta U(u)} = \int_{-\infty}^{\infty} du \;\; \mathrm{e}^{-\beta au^2} \cdot [1 + \beta bu^3 + \beta cu^4 - \cdots] = \int_{-\infty}^{\infty} du \, \mathrm{e}^{-\beta au^2} + \int_{-\infty}^{\infty} du \, \beta bu^3 \, \mathrm{e}^{-\beta au^2} + \int_{-\infty}^{\infty} du \, \beta cu^4 \, \mathrm{e}^{-\beta au^2} - \cdots$$

- **Auswertung der Integrale**
  - Integrale mit ungeraden Potenzen verschwinden aus Symmetriegründen, die anderen ergeben:

$$\left.\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} du\, \beta b u^4\, \mathrm{e}^{-\beta a u^2} &= \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\; b\, \frac{\beta}{(\beta a)^{5/2}} \\ \int_{-\infty}^{\infty} du\, \mathrm{e}^{-\beta a u^2} &= \frac{\sqrt{\pi}}{(\beta a)^{1/2}} \end{aligned}\right\} \qquad \boxed{\langle u \rangle = \frac{3b}{4a^2}\, k_\mathrm{B} T}$$

  - relative Längenänderung $\langle u \rangle / R_0$ $\quad (R_0 =$ Gleichgewichtsabstand)

$$\boxed{\alpha_L \equiv \frac{1}{R_0} \frac{\partial \langle u \rangle}{\partial T}\bigg|_p = \frac{3b}{4a^2} \frac{k_\mathrm{B}}{R_0}}$$

➔ thermische Ausdehnung wird Null, wenn $b = 0$, d.h. wenn Potenzial symmetrisch bezüglich R_0 ist

➔ thermische Ausdehnung wird klein wenn „Federkonstante" a, die harmonisches Potenzial beschreibt, groß ist

- **Messung der thermischen Ausdehnung für $p = const.$**

$$F = U - TS \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Rightarrow \boxed{p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T}$$

$$dQ = dU + pdV = TdS \Rightarrow T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p$$

– Ausdrücken der freien Energie F als Funktion der inneren Energie U

$$TdS = dQ = dU + pdV \Rightarrow T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\Rightarrow p = -\frac{\partial}{\partial V}\left[U - T\int_0^T \frac{\partial T'}{T}\frac{\partial}{\partial T'}U(T',V)\right]$$

Mit $\langle U \rangle = U^{\mathrm{eq}} + \sum_{\mathbf{q}r}\frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{q}r} + \sum_{\mathbf{q}r}\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},r}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}r}}{k_BT}} - 1}$ erhalten wir (nach einigen Rechenschritten)

$$\Rightarrow \boxed{p = -B\frac{\delta V}{V} - \frac{\partial}{\partial V}\sum_{\mathbf{q}r}\frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{q}r} - \hbar\sum_{\mathbf{q}r}\frac{\partial\omega_{\mathbf{q},r}}{\partial V}\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}r}}{k_BT}} - 1}}$$

- **Thermische Ausdehnung**

$$\alpha_L = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{3V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{3V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3B}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

mit $p = -B\frac{\delta V}{V} - \frac{\partial}{\partial V}\sum_{\mathbf{q}r}\frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{q}r} - \hbar\sum_{\mathbf{q}r}\frac{\partial\omega_{\mathbf{q},r}}{\partial V}\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}r}}{k_BT}}-1}$

$$\Rightarrow \quad \alpha_L = -\frac{1}{3B}\sum_{\mathbf{q}r}\left(-\frac{\partial}{\partial V}\hbar\omega_{\mathbf{q},r}\right)\frac{\partial}{\partial T}n_r(\mathbf{q})$$

$$\alpha_L = \frac{\gamma c_V}{3B} \qquad \alpha_V = \frac{\gamma c_V}{B}$$

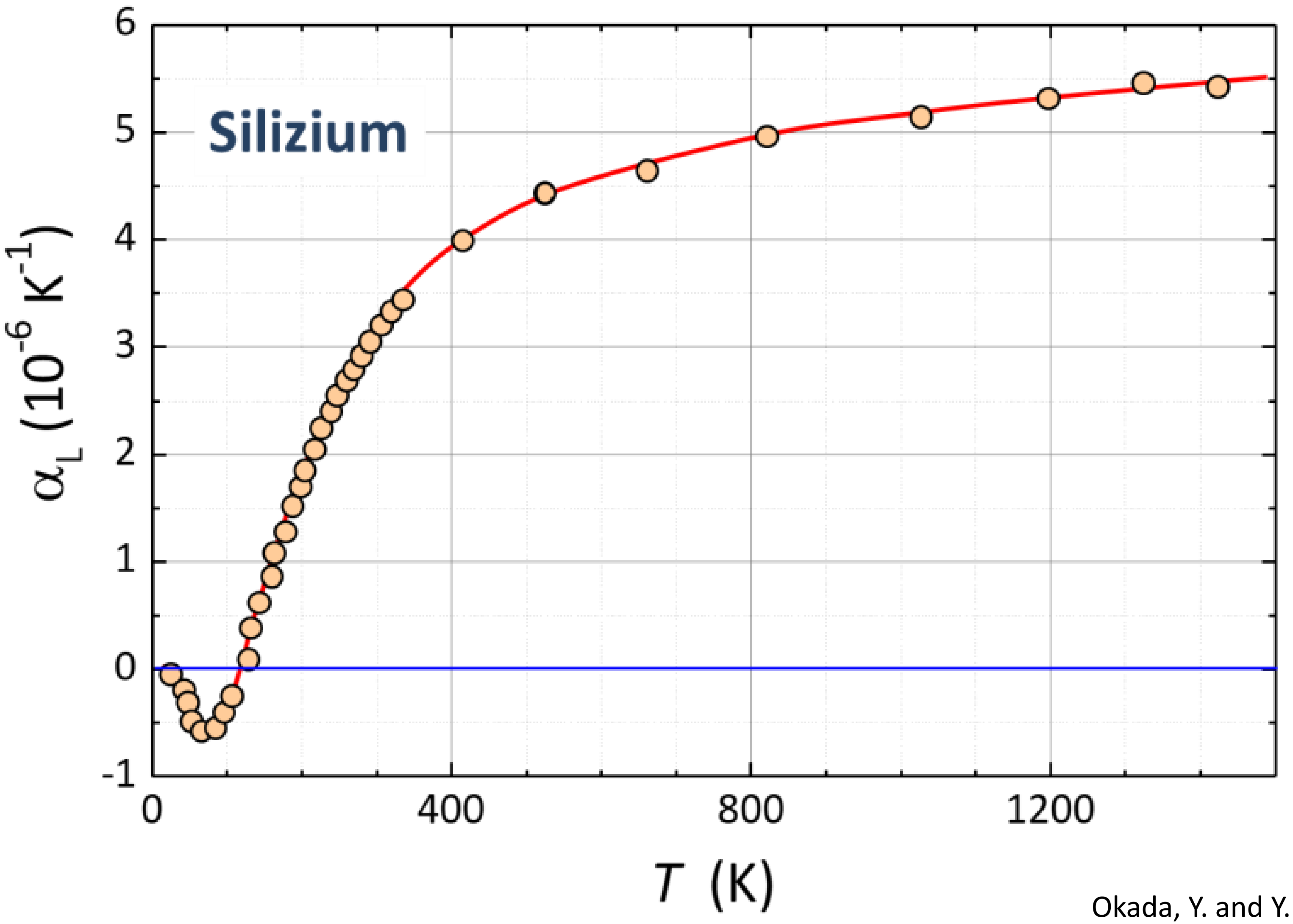
mit $\gamma \equiv \frac{\sum_{\mathbf{q},r}\gamma_{\mathbf{q},r}c_{V,r}(\mathbf{q})}{\sum_{\mathbf{q},r}c_{V,r}(\mathbf{q})}$

B = Bulkmodul, c_V = spezifische Wärmekapazität
da B schwach von T abhängt, folgt $\alpha_L(T)$ in etwa $c_V(T)$

$$\gamma_{\mathbf{q},r} \equiv -\frac{V}{\omega_r(\mathbf{q})}\frac{\partial\omega_r(\mathbf{q})}{\partial V} = -\frac{\partial(\ln\omega_r(\mathbf{q}))}{\partial(\ln V)}$$

Grüneisen-Parameter

- **Thermische Ausdehnung von Silizium**



Okada, Y. and Y. Tokumaru, *J. Appl. Phys.* **56,** 2 (1984) 314-320.

6.4 Wärmeleitfähigkeit

- **Allgemeine Bemerkungen**:

  - Wärmeleitfähigkeit ist ***kein Gleichgewichtsphänomen***
    (genauere Diskussion von Transportphänomenen folgt später → Boltzmann-Transportgleichung)

  - Wärmeleitfähigkeit ist ***lineare Antwortgröße***:
    Störung = Temperaturgradient, Antwort = Wärmestromdichte, Proportionalitätskonstante = Wärmeleitfähigkeit

  - zu Wärmeleitfähigkeit von Festkörper tragen sowohl Phononen als auch Elektronen bei
    → bei Metallen überwiegt meist der Beitrag der Elektronen

6.4.1 Definition der Wärmeleitfähigkeit

- **Wärmeleitfähigkeit = Proportionalitätskonstante zwischen Wärmestromdichte $\mathbf{J}_h$ und Temperaturgradient ∇T**

$$\mathbf{J}_h = -\kappa\, \nabla T$$

Temperaturgradient $\left[\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{m}}\right]$

Wärmestromdichte $\left[\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^2}\right]$

Wärme fließt von heiß nach kalt

Wärmeleitfähigkeit $\left[\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m \cdot K}}\right]$

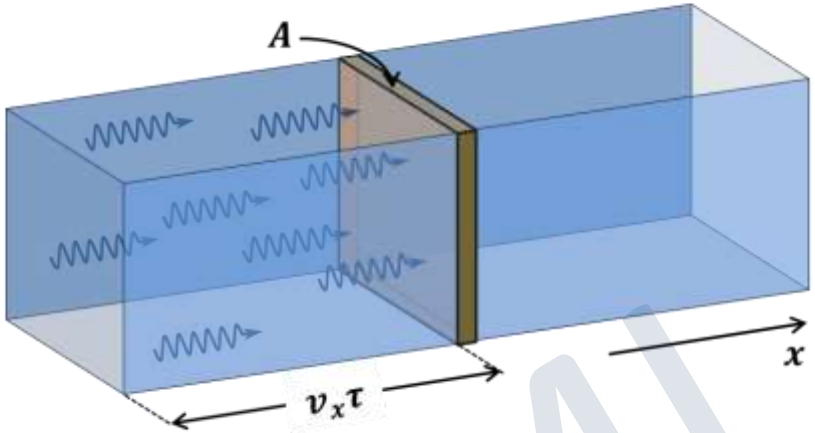
$\kappa \left[\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m \cdot K}}\right]$ = **Wärmeleitfähigkeit** (ist im Allgemeinen ein Tensor 2. Stufe)

– **Übliche Nebenbedingung**:
  - es findet kein Teilchenfluss statt
  - es fließen genauso viele Teilchen in beide Richtungen, ihre mittlere Energie ist aber unterschiedlich

- **Beschreibung des Wärmetransports durch Phononen durch einfaches 1D Modell**
  (genaue Diskussion folgt später → Boltzmann-Transportgleichung)

  – **wir betrachten 1D-Modell**:

    ➢ Wärmemenge Q [J], die in Zeit τ in x-Richtung durch Fläche A fließt:
    Q = Energiedichte · Volumen des Zylinders
    (mit Querschnittsfläche A und der Länge $v_x\tau$)



➢ **Wärmemenge**: $Q = \left(\frac{U}{V}\right) A v_x \tau$

➢ **Wärmestromdichte**: $J_{h,x} = \frac{Q}{A\tau} = \left[\left(\frac{U}{V}\right) A v_x \tau\right]\frac{1}{A\tau} = \left(\frac{U}{V}\right) v_x$

$$J_{h,x} = \left(\frac{U}{V}\right) v_x = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},r} \hbar\omega_{\mathbf{q},r}\left(\frac{1}{2} + \langle n_{\mathbf{q},r}\rangle\right) v_x(\mathbf{q},r) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},r} \hbar\omega_{\mathbf{q},r}\left(\frac{1}{2} + \langle n_{\mathbf{q},r}\rangle\right)\left(\frac{\partial\omega_{\mathbf{q},r}}{\partial q}\right)_x$$

$J_{h,x}$ verschwindet im thermischen Gleichgewicht,
da Besetzungszahlen für q und $-q$ gleich sind und $v_x(\mathbf{q}) = -v_x(-\mathbf{q})$
➔ endlicher Wärmestrom nur in Nichtgleichgewichtssituation

- **Nichtgleichgewicht durch Temperaturgradient**

endlicher Wärmestrom für $\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}} \rangle + \frac{1}{2} = \underbrace{\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}} \rangle^0 + \frac{1}{2}}_{\text{liefert keinen Beitrag zu } J_{h,x}} + \underbrace{\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}} \rangle - \langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}} \rangle^0}_{\text{liefert Beitrag zu } J_{h,x}}$

$\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}} \rangle^0 =$ Besetzungszahl im thermischen Gleichgewicht

- **Wärmestromdichte**:

$$J_{h,x} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} \hbar\omega_{\mathbf{q},r} \left(\langle n_{\mathbf{q},r} \rangle - \langle n_{\mathbf{q},r} \rangle^0 \right) v_{r,x}(\mathbf{q})$$

- **Frage**:
  - Wie kann sich Besetzungszahl $\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}} \rangle$ in bestimmtem Raumgebiet ändern?
    1. durch Diffusion von Phononen
    2. durch Streuprozesse und Zerfall von Phononen durch Mehr-Phononen-Prozesse

$$\frac{d\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}} \rangle}{dt} = \frac{\partial \langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}} \rangle}{\partial t}\Big|_{\text{Diffusion}} + \frac{\partial \langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}} \rangle}{\partial t}\Big|_{\text{Zerfall}}$$

Spezialfall der **Boltzmann-Transportgleichung**

wir werden im Folgenden nur ***stationäre Prozesse*** betrachten, für die $d\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}} \rangle / dt = 0$ gilt

- **Beschreibung des Zerfalls von Phononen durch Relaxationszeitansatz**

$$\left.\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle}{\partial t}\right|_{\text{Zerfall}} = -\frac{\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle - \langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\tau}$$

- ➢ Beschreibungs des Zerfalls der Phononen durch eine einzige (energieunabhängige) ***Relaxationszeit*** τ
- ➢ Zerfallsrate ist proportional zur Abweichung vom Gleichgewicht

- **Beschreibung des Diffusionsterms mit Temperaturgradienten**

nach Zeitintervall Δt kommen alle Phononen, die sich am Ort $x - v_{r,x}\Delta t$ befinden, am Ort x an

$$\left.\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle}{\partial t}\right|_{\text{Diffusion}} = \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\left[\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}(x - v_{r,x}\Delta t)\rangle - \langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}(x)\rangle\right] = -v_{r,x}\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle}{\partial x} \simeq -v_{r,x}\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}$$

$$\left.\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle}{\partial t}\right|_{\text{Diffusion}} \simeq -v_{r,x}\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}$$

- **stationärer Fall:** $\frac{d\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle}{dt} = 0 \;\Rightarrow\; \left.\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle}{\partial t}\right|_{\text{Diffusion}} = -\left.\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle}{\partial t}\right|_{\text{Zerfall}} \;\Rightarrow\; -v_{r,x}\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle - \langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\tau}$

$$\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle - \langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0 = -v_{r,x}\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}\,\tau$$

– Einsetzen von $\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle - \langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0 = -v_{r,x}\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}\tau$ in $J_{h,x} = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},r}\hbar\omega_{\mathbf{q},r}\left(\langle n_{\mathbf{q},r}\rangle - \langle n_{\mathbf{q},r}\rangle^0\right)v_{r,x}$

$$J_{h,x} = -\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},r}\hbar\omega_{\mathbf{q},r}\ \tau\, v_{r.x}^2\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}$$

– für kubische oder isotrope Festkörper können wir $v_{r,x}^2 = \frac{1}{3}v_r^2$ verwenden und erhalten

$$J_{h,x} = -\frac{1}{3V}\sum_{\mathbf{q},r}\hbar\omega_{\mathbf{q},r}\ \tau\, v_r^2\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}$$

in vielen Fällen können in guter Näherung nur die 3 akustischen Zweige und ihre mittlere Geschwindigkeit $v_s^2 = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^3 v_i^2$ verwendet werden

– mit der **spezifischen Wärmekapazität** $c_V = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},r}\hbar\omega_{\mathbf{q},r}\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\partial T}$ und der **mittleren freien Weglänge** $\ell = v_s\tau$ ergibt sich

$$J_{h,x} = -\frac{1}{3}c_V v_s\ell\ \frac{\partial T}{\partial x} = -\kappa\frac{\partial T}{\partial x} \quad\Rightarrow\quad \boxed{\kappa = \frac{1}{3}c_V v_s\ell}$$

– Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeiten und der unterschiedlichen v_r-Werte der Dispersionszweige

$$\kappa = \frac{1}{3}\sum_r\int d\omega\ \frac{dc_{V,r}}{d\omega}\ v_r(\omega)\ell_r(\omega)$$

6.4.2 Transporttheorie

- **Interpretation von $\kappa = \frac{1}{3} c_V v_s \ell$**

Wichtig: i. **spezifische Wärme** und **Gruppengeschwindigkeit** der Phononen ist entscheidend
→ akustische Phononen nahe am Zonenrand mit $v_s \simeq 0$ tragen wenig bei
→ optische Phononen tragen ebenfalls wenig bei

ii. **mittlere freie Weglänge** ist entscheidend → ***Streuprozesse*** (Diskussion folgt später)

- **andere Formulierung der Wärmestromdichte**

$$J_{h,x} = -\frac{1}{3} c_V v_s \ell \ \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{1}{3} c_V v_s \ell \ \frac{-\Delta T}{L} = \frac{1}{3} (c_V \Delta T) \cdot \left(v_s \frac{\ell}{L} \right)$$

Überschusswärmedichte
$\Delta Q = c_V \Delta T$
wird durch c_V und Temperaturdifferenz
zwischen heißem und kaltem
Probenende bestimmt

effektive Geschwindigkeit
$$v_{\text{eff}} = v_s \frac{\ell}{L}$$
für diffusiven Prozess gilt:
$v_{\text{eff}} \ll v_s$ falls $\ell \ll L$

6.4.2 Transporttheorie

- **Vergleich der phononischen Wärmeleitfähigkeit mit dem Ergebnis der kinetischen Gastheorie**

  ➔ *wir erwarten analoges Ergebnis: Teilchengas entspricht Phononengas*

  – wir betrachten **Phononen als ein klassisches Gas von Teilchen** (1D-Modell):

    i. mittlere Teilchenflussdichte in x-Richtung: $\frac{1}{2} n\langle v_x\rangle$ mit $n = N/V$

    ii. jedes Teilchen transportiert Wärmemenge: $\tilde{Q} = \tilde{C}_V\, \Delta T = \frac{c_V}{n}\, \Delta T$

    iii. Temperaturdifferenz zwischen Punkten mit Abstand ℓ: $\Delta T = -\frac{\partial T}{\partial x}\, \ell = -\frac{\partial T}{\partial x}\, \langle v_x\rangle\tau$

    iv. resultierende Wärmestromdichte: $J_{h,x} = \frac{1}{2} n\langle v_x\rangle\, \tilde{Q} = n\langle v_x\rangle\, \tilde{C}_V\, \Delta T$

  wichtig: Faktor ½ entfällt, da Teilchen, die sich in beide Richtungen bewegen, eine Wärmemenge transportieren – in eine Richtung Wärme ($+\tilde{C}_V\, \Delta T$) und in die andere Kälte ($-\tilde{C}_V\, \Delta T$)

  – mit obigen Beziehungen können wir $J_{h,x} = n\langle v_x\rangle\, \tilde{C}_V\, \Delta T$ umschreiben in

$$J_{h,x} = n\langle v_x\rangle\, \tilde{C}_V\, \Delta T = -\, n\langle v_x\rangle\, \frac{c_V}{n}\, \frac{\partial T}{\partial x}\, \langle v_x\rangle\tau = -\frac{1}{3}\, v^2\tau\, c_V \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{1}{3}\, c_V v\, \ell\, \frac{\partial T}{\partial x} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}$$

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

6.4.3 T-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

$$\kappa = \frac{1}{3}\, c_V\, v\, \ell$$

- **Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit wird bestimmt durch**
  - **T-Abhängigkeit von c_V** (bereits bekannt)
  - **T-Abhängigkeit von ℓ**, d.h. von Streuprozessen mit Rate τ^{-1}

- **Streuprozesse:**

  i. Phonon-Phonon-Streuung

  ➢ anharmonsiche Effekte → 3-Phononen-Prozesse mit Streurate $\tau^{-1} \propto n_{\mathrm{ph}}$ ➔ $\ell \propto 1/n_{\mathrm{ph}}$

  ➢ *Normalprozesse* ($\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3$) spielen keine Rolle, da Gesamtimpuls der Phononen konstant bleibt: $\sum_{\mathbf{q},r} n_{\mathbf{q},r}\ \hbar\mathbf{q}_r = const.$

  ➢ für Wärmewiderstand sind nur *Umklapp-Prozesse* ($\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G}$) wichtig:
  (Impuls $\mathbf{G}$ wird an das Gitter abgegeben, so dass sich der Gesamtimpuls der Phononen ändern kann)

  ii. Phonon-Defekt-Streuung (auch an Oberfläche)

  ➢ Streuwahrscheinlichkeit ist durch Defektdichte n_{D} gegeben

  Streurate für Rayleigh-Streuung: $\tau^{-1} \propto \ell \propto \frac{1}{n_{\mathrm{D}}\omega^4}$ $(\lambda = 2\pi/q \gg$ Defektgröße)

  iii. Elektron-Phonon-Streuung (in Metallen, Halbleitern)

  ➢ wird erst später behandelt bei Diskussion der Wärmeleitung in Metallen

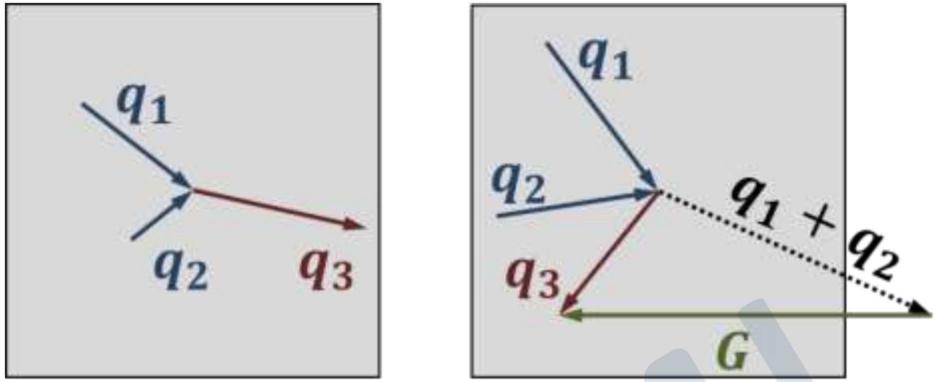
6.4.3 T-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

- **Matthiessen-Regel**

  die einzelnen Streuraten addieren sich für voneinander unabhängige Streuprozesse

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3} + \cdots \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{1}{\ell} = \frac{1}{\ell_1} + \frac{1}{\ell_2} + \frac{1}{\ell_3} + \cdots$$

- **Temperaturabhängigkeit der Streurate für Umklappprozesse**
  - für Umklappprozesse muss gelten: $|\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2| \geq \frac{1}{2}|\mathbf{G}|$
  - im Rahmen des Debye-Modells (lineare Dispersion) muss Energie der Phononen für Umklappprozesse $\gtrsim k_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{D}/2$ sein
  - Besetzungswahrscheinlichkeit der Phononen mit $\hbar\omega \simeq k_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{D}/2$:



Normalprozess **Umklappprozess**

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_\mathrm{B}T} - 1} = \frac{1}{e^{\Theta_\mathrm{D}/2T} - 1} \Rightarrow \langle n \rangle \propto \begin{cases} e^{-\Theta_\mathrm{D}/2T} & \text{für} \quad T \ll \Theta_\mathrm{D} \\ T/\Theta_\mathrm{D} & \text{für} \quad T \gg \Theta_\mathrm{D} \end{cases} \xrightarrow{\ell \propto 1/\langle n \rangle} \ell \propto \begin{cases} e^{\Theta_\mathrm{D}/2T} & \text{für} \quad T \ll \Theta_\mathrm{D} \\ \Theta_\mathrm{D}/T & \text{für} \quad T \gg \Theta_\mathrm{D} \end{cases}$$

- ➢ bei tiefen T wächst ℓ wächst mit abnehmendem T exponentiell an bis $\ell \sim d$ (Probenabmessung) erreicht wird (**Casimir-Bereich ➔ Streuung an Probenoberfläche:** $\ell \propto 1/\tau \simeq const.$)
- ➢ bei hohen T nimmt $\ell \propto 1/T$ mit zunehmendem T ab, da Dichte $\langle n \rangle \propto T$ der Streupartner zunimmt

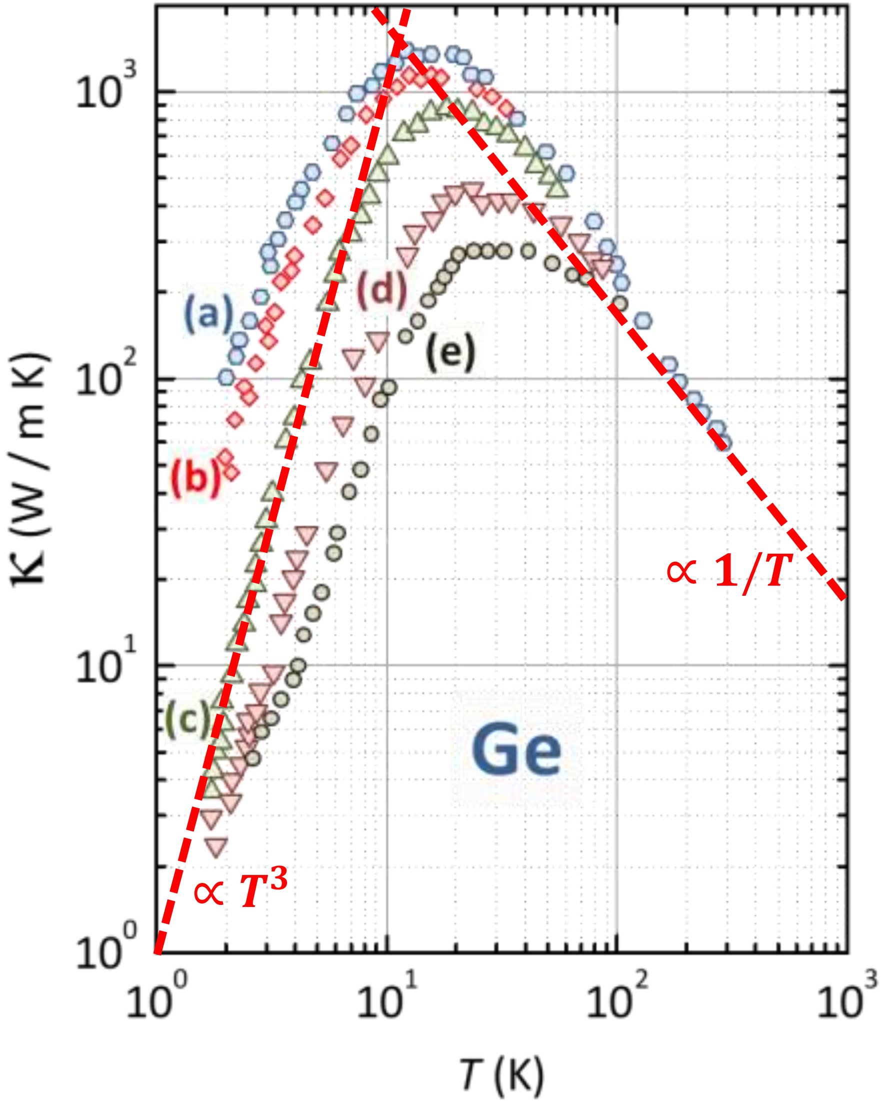
6.4.3 T-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

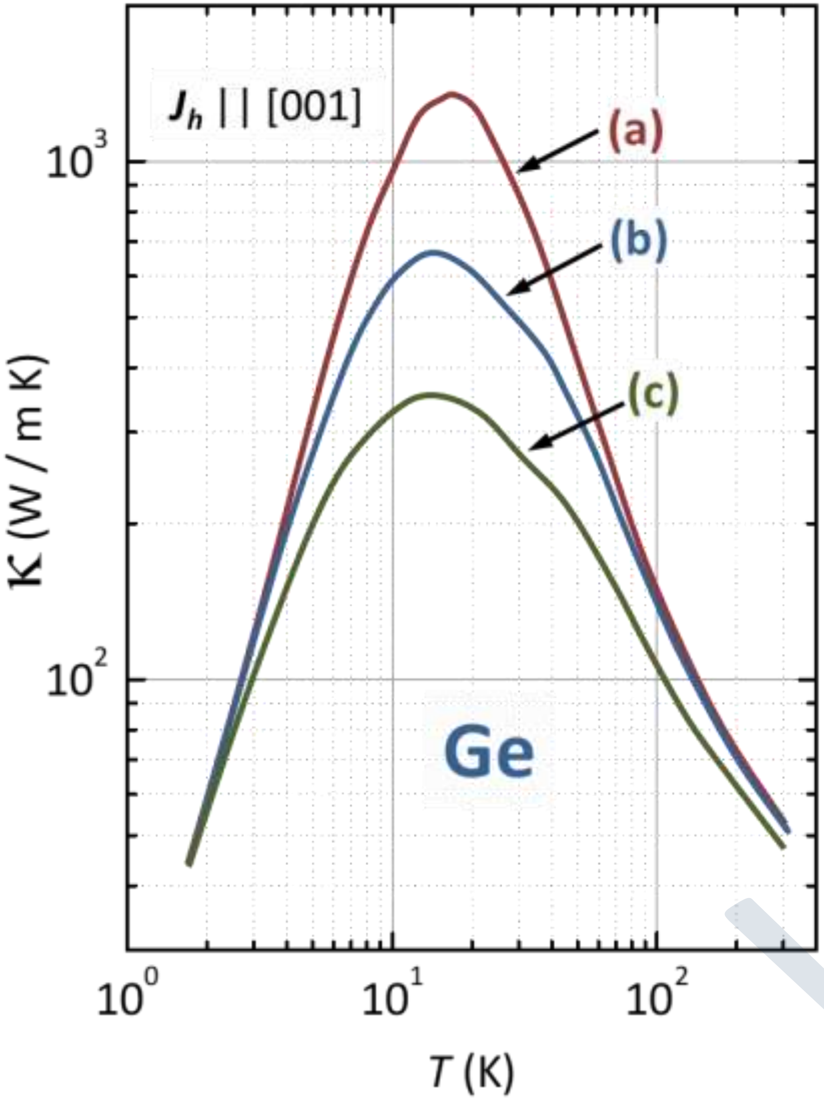
- **Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität (Debye-Modell)**

$$c_V^{\mathrm{D}} = \frac{C_V^{\mathrm{D}}}{V} = \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} n k_{\mathrm{B}} \left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3 \propto T^3 & \text{für } T \ll \Theta_{\mathrm{D}} \\ 3nk_{\mathrm{B}} = const. & \text{für } T \gg \Theta_{\mathrm{D}} \end{cases}$$

$$\ell \propto \begin{cases} const. & \text{für } T \lll \Theta_{\mathrm{D}} \\ \mathrm{e}^{\Theta_{\mathrm{D}}/2T} & \text{für } T \ll \Theta_{\mathrm{D}} \\ \Theta_{\mathrm{D}}/T & \text{für } T \gg \Theta_{\mathrm{D}} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad \kappa = \frac{1}{3} c_V \, v_s \, \ell \propto \begin{cases} \frac{1}{T} & \text{für } T \gg \Theta_{\mathrm{D}} \quad (\mathrm{Ph-Ph-Streuung}) \\ T^n \mathrm{e}^{\Theta_{\mathrm{D}}/2T}, n \sim 3-5 & \text{für } T \ll \Theta_{\mathrm{D}} \quad (\mathrm{Ph-Ph-Streuung}) \\ T^3 & \text{für } T \lll \Theta_{\mathrm{D}} \quad (\mathrm{Ph-Defekt-Streuung}) \end{cases}$$

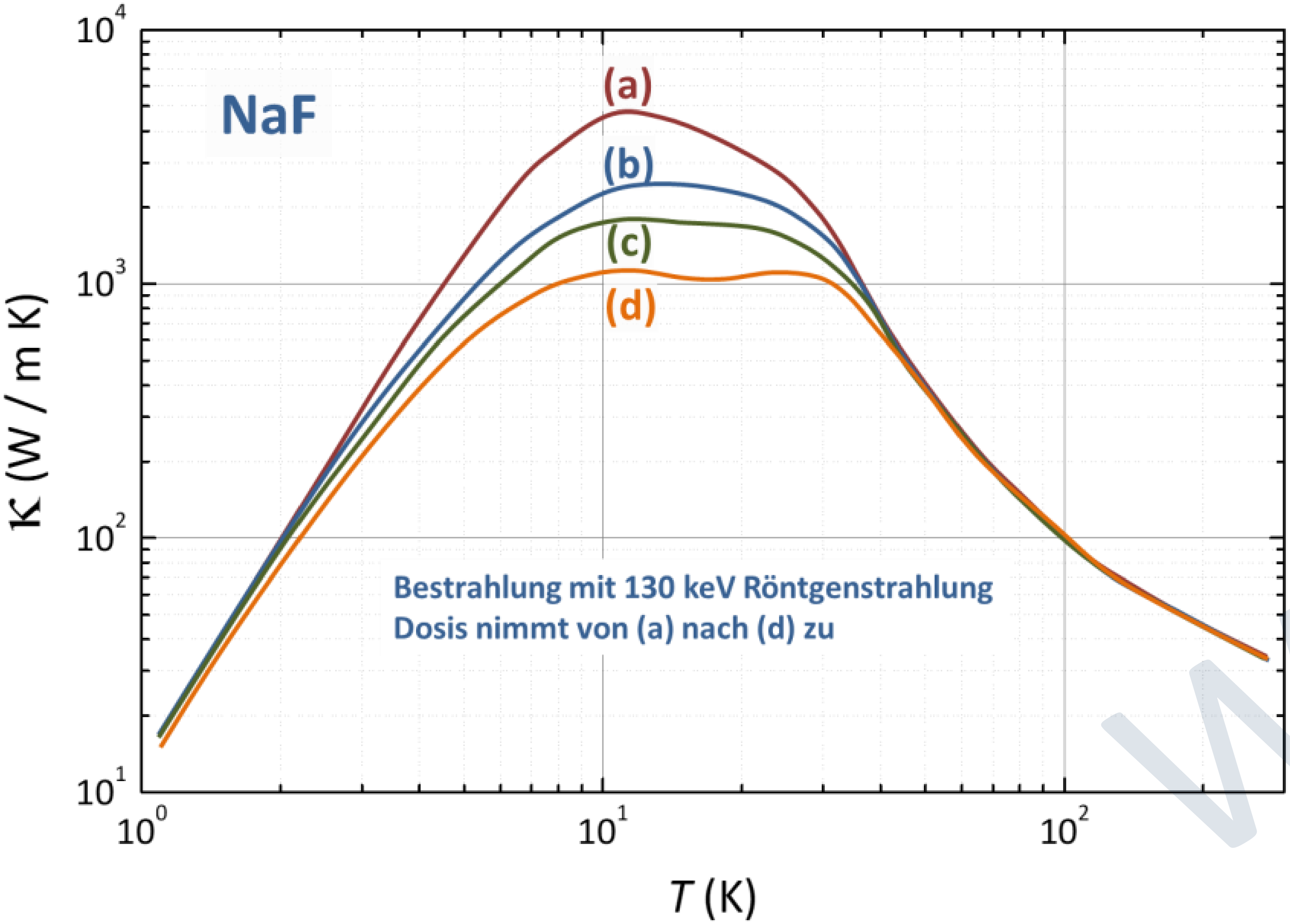




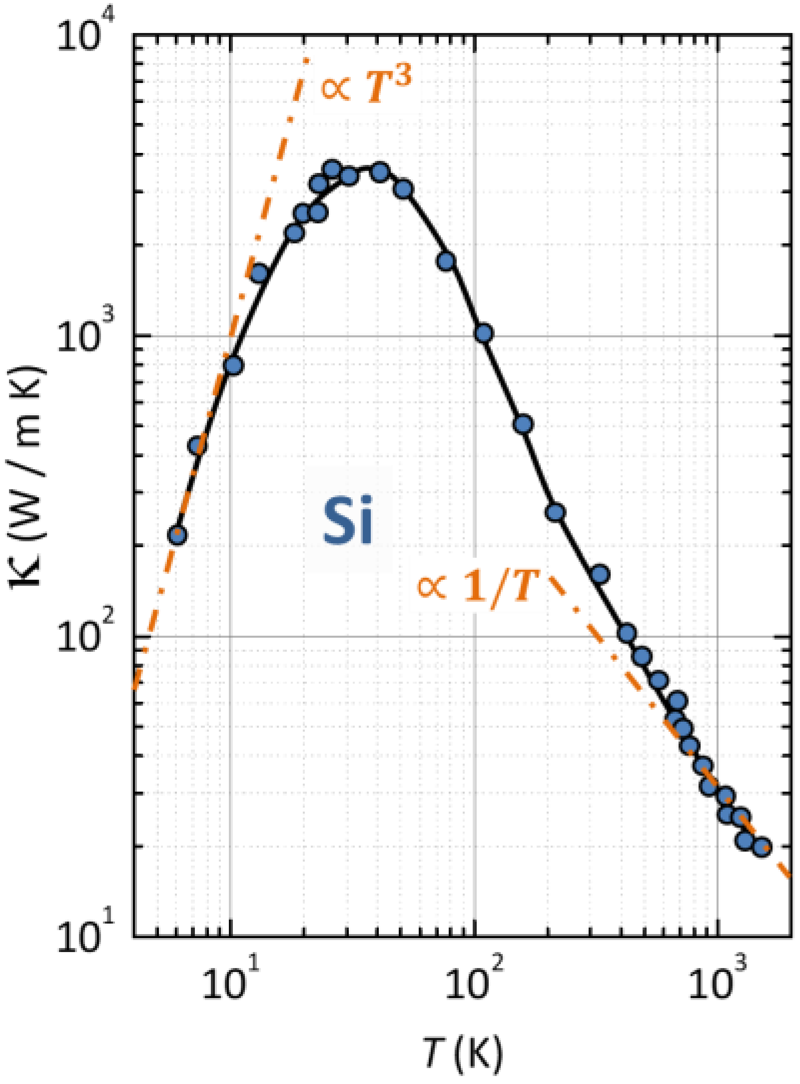
Dotierung:

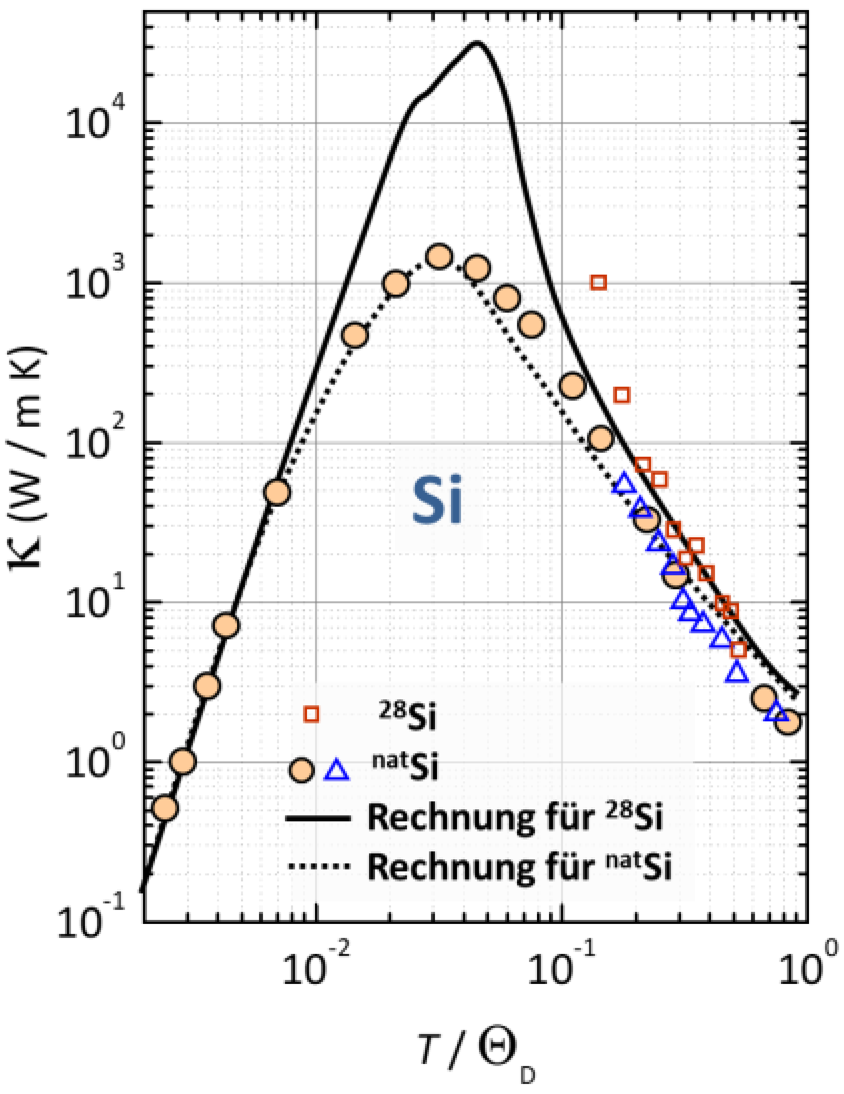
(a) $\simeq 10^3\ \mathrm{cm}^{-3}$
(b) $1.0 \cdot 10^{15}\ \mathrm{cm}^{-3}$
(c) $2.3 \cdot 10^{16}\ \mathrm{cm}^{-3}$
(d) $4.2 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm}^{-3}$
(e) $5.0 \cdot 10^{19}\ \mathrm{cm}^{-3}$

6.4.3 T-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit



6.4.3 T-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit





für sehr reine Kristalle wird **Streuung an Isotopen** wichtig:

Streuquerschnitt $\sigma \propto \omega^3$
Zustandsdichte $D(\omega) \propto \omega^2$

$$\ell \propto \tau \propto \frac{1}{n\sigma} \propto \frac{1}{\omega^5}$$

Zahlenbeispiele:

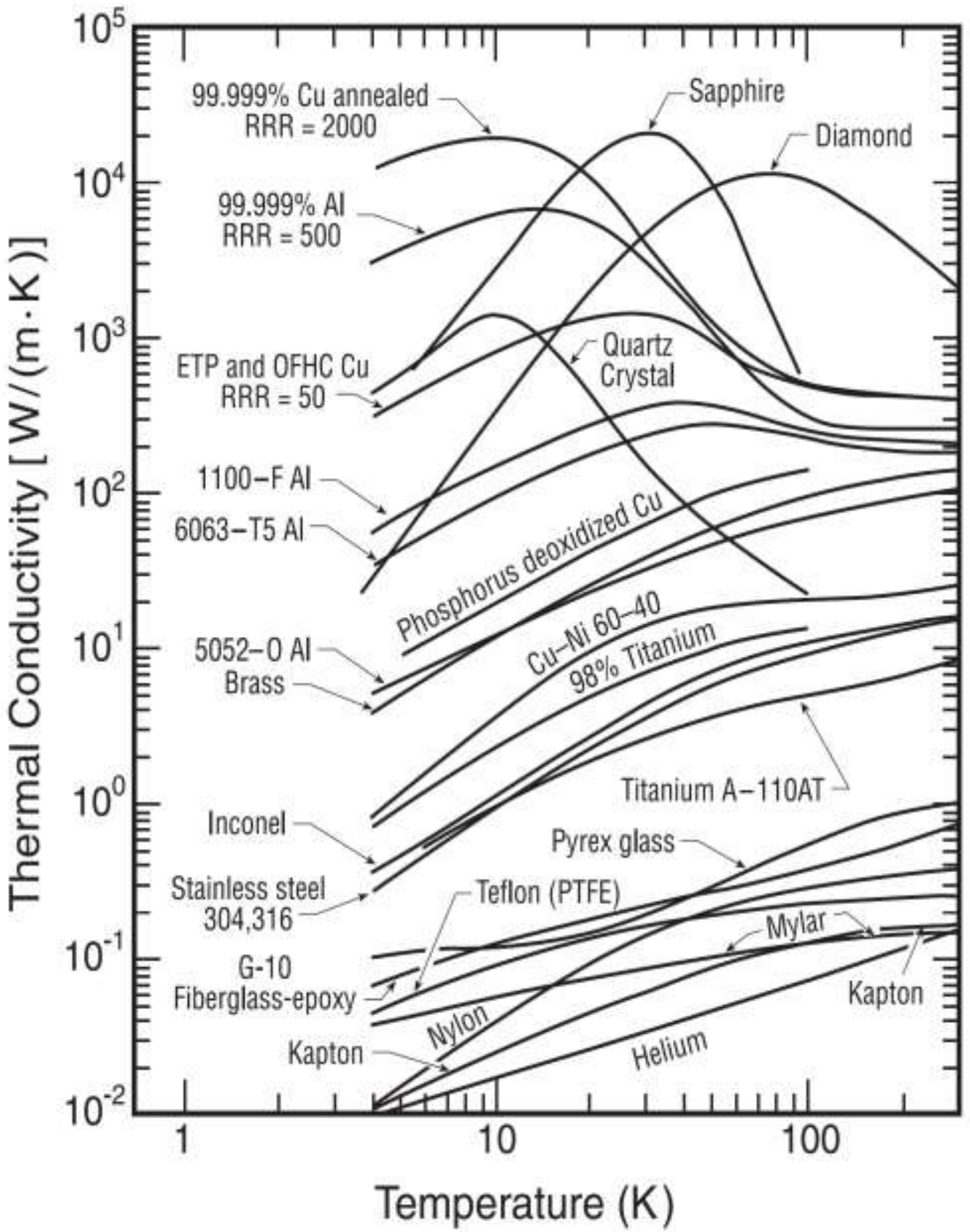
i. **isotopenreines Si, Ge**:
bis zu etwa 6 000 W/m K

ii. **synthetischer Saphir**:
bis zu etwa 20 000 W/m K

iii. **Kupfer**:
bis zu etwa 10 000 W/m K

iv. **metallisches Natrium**
etwa 85 000 W/m K @ 1.8 K

6.4.3 T-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

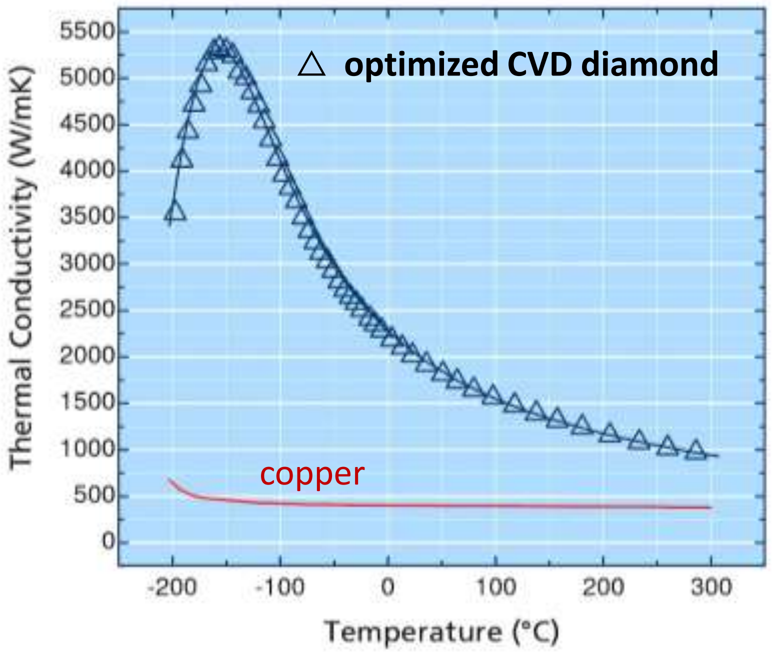


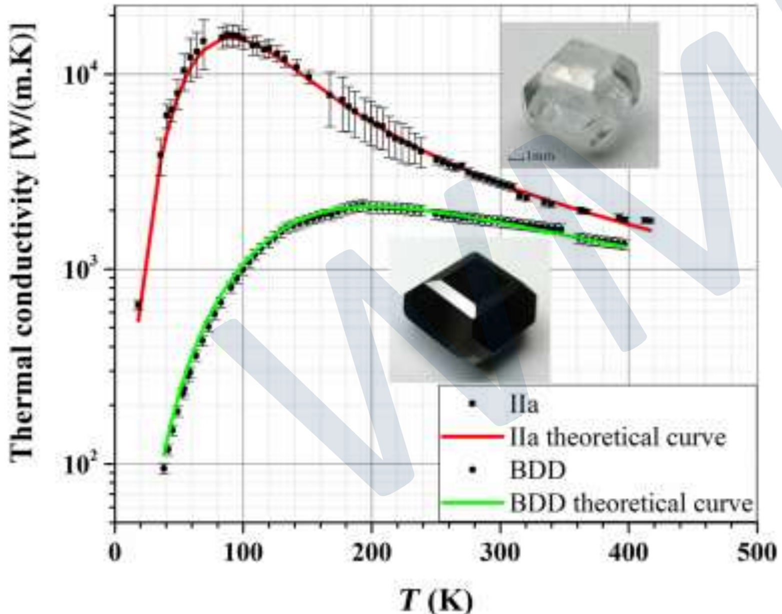
Thermische Leitfähigkeit von Festkörpern als Funktion der Temperatur (Daten aus Radebaugh 2002, Johnson 1960, White und Meeson 2002, Cryogenic Materials Properties Program Compact Disk 2001).

6.4.3 T-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

Material	Thermal conductivity W/(m·K)
Cement, Portland	0.29
Concrete, stone	1.7
Air	0.025
Wood	0.04 - 0.4
Alcohols and oils	0.1 - 0.21
Hollow Fill Fibre Insulation Polartherm	0.042
Silica Aerogel	0.004 - 0.04
Soil	1.5
Rubber	0.16
Epoxy (unfilled)	0.59
LPG	0.23 - 0.26
Epoxy (silica-filled)	0.30
Water (liquid)	0.6
Thermal grease	0.7 - 3
Thermal epoxy	1 - 7
Glass	1.1
Ice	2
Sandstone	2.4
Stainless steel	12.11 ~ 45.0
Lead	35.3
Aluminium	200
Gold	318
Copper	380
Mineral oil	0.138
Silver	429
Diamond	900 - 2320

@ 300 K





Zusammenfassung: Teil 14, 17.12.2020/1

- ***Thermische Ausdehnung:***

Ursache: **Anharmonizität des Gitterpotenzials** $U = U_0 + au^2 - bu^3 - cu^4$

mittlere Auslenkung der Gitteratome

$$\langle u \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} du \;\; u\, \mathrm{e}^{-U(u)/k_\mathrm{B}T}}{\int_{-\infty}^{\infty} du \;\; \mathrm{e}^{-U(u)/k_\mathrm{B}T}}$$

$$e^{-\beta U(u)} = e^{-\beta a u^2} e^{\beta(bu^3 + cu^4)}$$
$$\simeq e^{-\beta a u^2}(1 + \beta b u^3 + \beta c u^4)$$

$$\alpha_L \equiv \frac{1}{L}\frac{\partial L}{\partial T}\bigg|_p$$ (Längenausdehnung)

$$\alpha_V \equiv \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_p = 3\alpha_L$$ (Volumenausdehnung)

$$\langle u \rangle = \frac{3b}{4a^2} k_\mathrm{B} T \quad \begin{cases} \alpha_L = \dfrac{1}{R_0}\dfrac{\partial \langle u \rangle}{\partial T}\bigg|_p = \dfrac{3b}{4a^2}\dfrac{k_\mathrm{B}}{R_0} \\ \alpha_V = 3\alpha_L \end{cases}$$

R_0: Atomabstand für $T \to 0$

- ***Wärmeleitfähigkeit:***

$$\mathbf{J}_h = -\kappa \, \nabla T$$

Wärmestrom [W/m²]

Wärme fließt von heiß nach kalt

Wärmeleitfähigkeit [W/m·K]

***T*-Gradient [K/m]**

- ***Transporttheorie:*** Wärmestromdichte = Energiedichte U/V x Geschwindigkeit

$$J_{h,x} = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},r} \hbar\omega_{\mathbf{q},r}\underbrace{\left(\frac{1}{2} + \langle n_{\mathbf{q},r}\rangle\right)}_{\frac{1}{2} + \langle n_{q,r}\rangle^0 \, + \, \langle n_{q,r}\rangle - \langle n_{q,r}\rangle^0} v_x(\mathbf{q},r) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},r} \hbar\omega_{\mathbf{q},r}\left(\frac{1}{2} + \langle n_{\mathbf{q},r}\rangle\right)\left(\frac{\partial \omega_{\mathbf{q},r}}{\partial q}\right)_x$$

$$\underbrace{\frac{1}{2} + \langle n_{q,r}\rangle^0}_{\text{kein Beitrag: } J^0_{h,x} = 0} + \underbrace{\langle n_{q,r}\rangle - \langle n_{q,r}\rangle^0}_{J_{h,x} \neq 0}$$

kein Beitrag: $J^0_{h,x} = 0$ $J_{h,x} \neq 0$ → ***Abweichung vom thermischen Gleichgewicht ist entscheidend***

Zusammenfassung: Teil 14, 17.12.2020/2

Berechnung von $\langle n_{q,r}\rangle - \langle n_{q,r}\rangle^0$ für stationären Fall mit Relaxationszeitnäherung → ***Boltzmann-Transportgleichung***

$$\frac{d\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle}{dt} = \frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle}{\partial t}\bigg|_{\text{Diffusion}} + \frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle}{\partial t}\bigg|_{\text{Zerfall}}$$

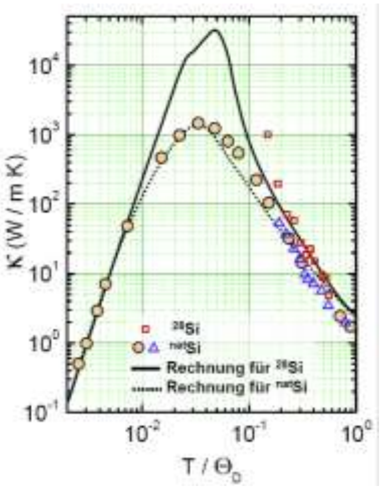
$= 0$ (stationärer Fall) $\qquad \simeq -v_{r,x}\dfrac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\partial T}\dfrac{\partial T}{\partial x} \qquad = -\dfrac{\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle - \langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\tau}$ (Relaxationszeitnäherung

$$J_{h,x} = -\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},r}\hbar\omega_{\mathbf{q},r}\;\tau\, v_{r,x}^2\,\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}$$

$$\xrightarrow[v_{r,x}^2 = \frac{1}{3}v_r^2]{c_V = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},r}\hbar\omega_{\mathbf{q},r}\frac{\partial\langle n_{\mathbf{q},\mathbf{r}}\rangle^0}{\partial T}} \qquad \kappa = \frac{1}{3}\,c_V\,v_s\,\ell$$

andere Schreibweise: $\quad J_{h,x} = \dfrac{1}{3}\underbrace{(c_V\Delta T)}_{\text{Überschusswärmedichte } \Delta Q = c_V\Delta T} \cdot \underbrace{\left(v_s\dfrac{\ell}{L}\right)}_{\text{effektive Geschwindigkeit}}$

- ***Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit:*** $\quad \kappa = \dfrac{1}{3}\,c_V\,v_s\,\ell$



T-Abhängigkeit von c_V

$c_V \propto T^3 \qquad$ für $T \ll \Theta_D$
$c_V = const. \qquad$ für $T \gg \Theta_D$

T-Abhängigkeit von ℓ (Streuprozesse)
→ dominiert von ***Umklapp-Prozessen***

$$\langle n\rangle \propto \begin{cases} e^{-\Theta_D/2T} & \text{für } T \ll \Theta_D \\ T/\Theta_D & \text{für } T \gg \Theta_D \end{cases}$$

mit $\ell \propto 1/n_{\text{ph}}$

$$\ell \propto \begin{cases} \Theta_D/T & \text{für } T \gg \Theta_D \\ \exp(\Theta_D/2T) & \text{für } T \ll \Theta_D \\ \text{const.} & \text{für } T \lll \Theta_D \end{cases}$$

$$\kappa = \frac{1}{3}c_V\,v_s\,\ell \propto \begin{cases} \dfrac{1}{T} & \text{für } T \gg \Theta_D \quad (\text{Ph}-\text{Ph}-\text{Streuung}) \\ T^n e^{\Theta_D/2T},\, n \sim 3-5 & \text{für } T \ll \Theta_D \quad (\text{Ph}-\text{Ph}-\text{Streuung}) \\ T^3 & \text{für } T \lll \Theta_D \quad (\text{Ph}-\text{Defekt}-\text{Streuung}) \end{cases}$$