

V.3.3 Normalkoordinaten und Phononen

$$u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (Nm_k)^{-1/2} \sum_{\vec{q}_j} \left[Q(\vec{q}_j) e_{\alpha k}(\vec{q}_j) \cdot \exp \left(i \left(\vec{q}_j \vec{r} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \right) \right) \right]$$

\vec{q} - jede beliebige Verzerrung lässt sich über die Normalmoden darstellen

$$Q(\vec{q}_j) = Q^*(\vec{q}_j)$$

- Koordinate und konjugierte Impulskoordinate

$$P(\vec{q}_j) = \dot{Q}(\vec{q}_j)$$

- der Hamiltonian entspricht der Summe der Oszillatoren

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}_j} \left[P^*(\vec{q}_j) \cdot P(\vec{q}_j) + \omega(\vec{q})^2 \cdot Q^*(\vec{q}_j) \cdot Q(\vec{q}_j) \right]$$

- harmonischer Oszillator

$$\ddot{Q}(\vec{q}_j) + \omega(\vec{q})^2 \cdot Q(\vec{q}_j) = 0$$

- jede Eigenmode entspricht einem Oszillator !

$$E = \hbar \omega \left(n_s + \frac{1}{2} \right)$$

$$n_s = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1}$$

**Bose-Einstein
Statistik**

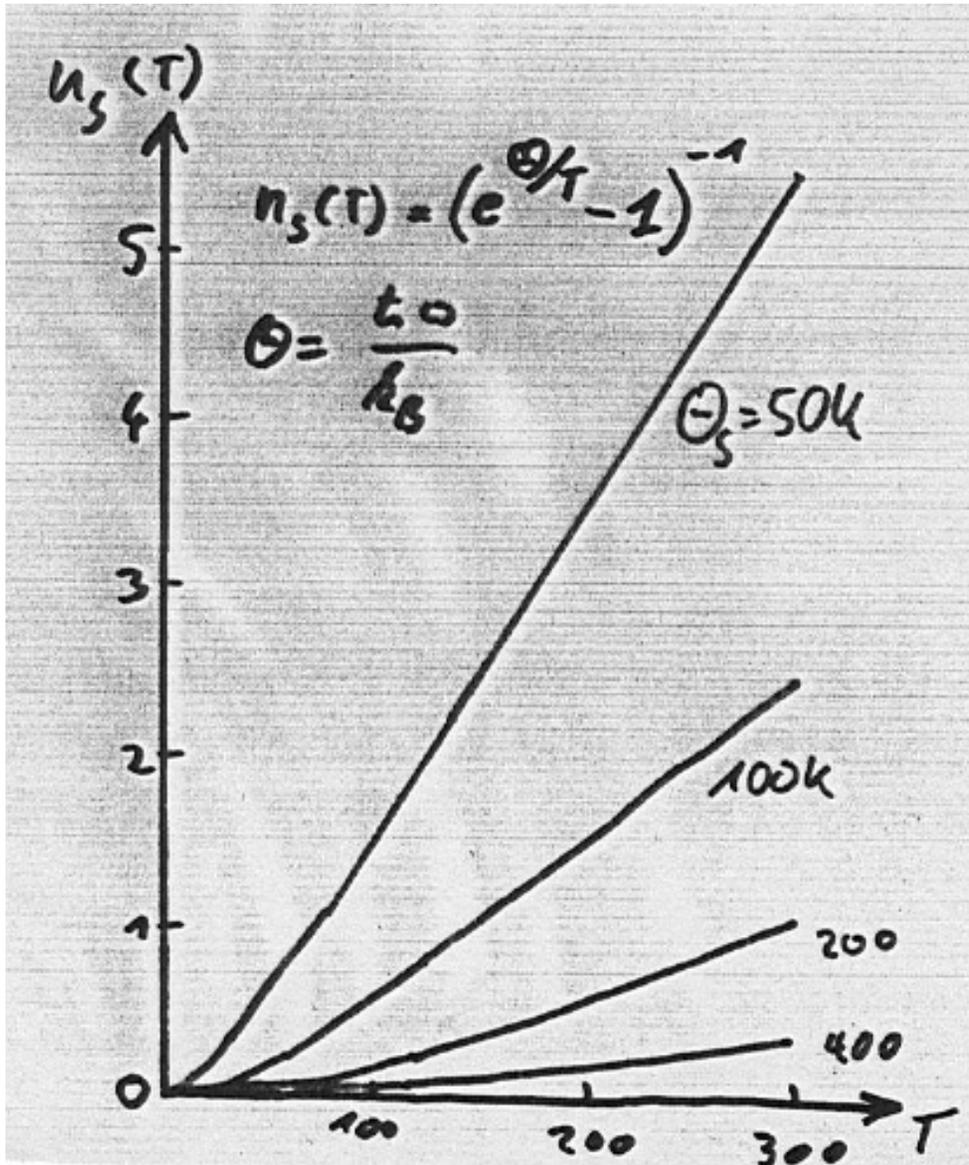
Satyendranath
N. Bose
(1894 - 1974)



-der Beitrag einer Mode zur Energie und spezifischen Wärme lässt sich leicht bestimmen :

$$C_V = \frac{dE(T)}{dT}$$

Bose-Einstein-Statistik



- Hohe Temperaturen
→ proportional T/θ wie klassisch
- tiefe Temperaturen : Ausfrieren
- aber E bleibt endlich !

V.4 Beziehung zwischen Gitterdynamik und Elastizitätstheorie

Grenzfall der akustischen Zweige für $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$

- alle Atome bewegen sich parallel mit kleiner Frequenz
- dies entspricht den Schallwellen, die durch die elastischen Konstanten und die Dichte beschrieben werden.
- andererseits werden alle Phononen durch die Kraftkonstanten beschrieben
- ➔ es muss eine Beziehung zwischen elastischen Konstanten und Kraftkonstanten geben.

Hier nur ein Atom in der Zelle $n=1$:

$$m \cdot \ddot{u}_\alpha(0) = \sum_{l\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0l) u_\beta(l)$$

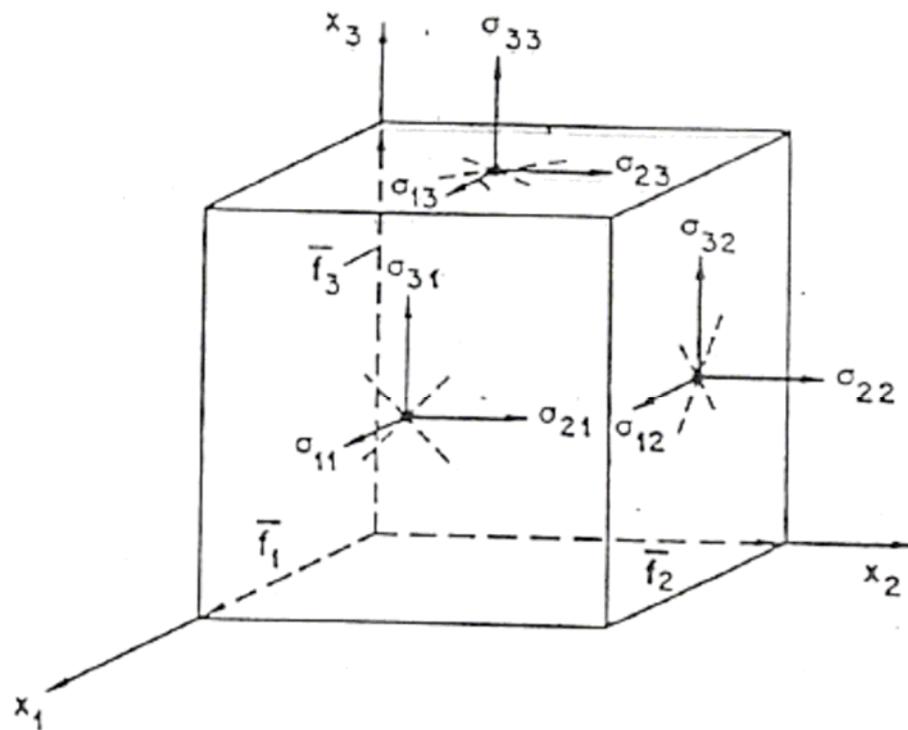
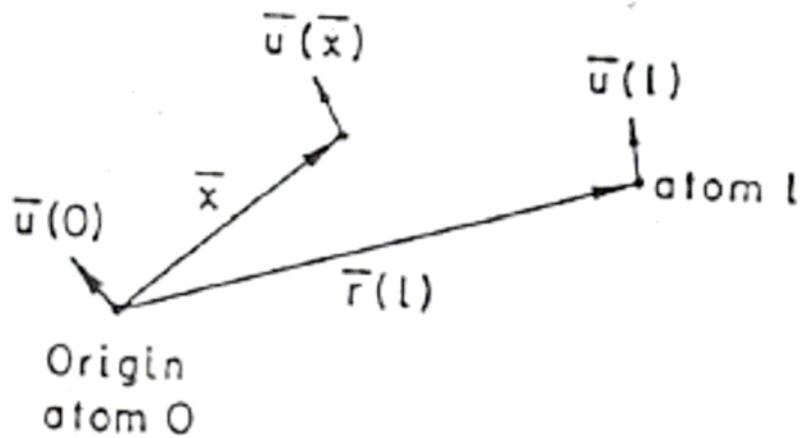
$$\vec{u}(\vec{x} = \vec{r}(l)) = \vec{u}(l)$$

$$\vec{u} \quad \text{bei} \quad \vec{r}(l) \quad \text{um} \quad 0$$

$$u_{\beta|\gamma} = \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial x_\gamma} \Big|_0 \right) \quad u_{\beta|\gamma\lambda} = \left(\frac{\partial^2 u_\beta}{\partial x_\gamma \partial x_\lambda} \Big|_0 \right)$$

Man definiert ein Verzerrungsfeld $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ mit

und entwickelt das Feld \mathbf{u} bei \mathbf{r} um $\mathbf{0}$



$$m \cdot \ddot{u}_\alpha(0) = \sum_{l\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0l) u_\beta(l)$$

$\vec{u}(\vec{x} = \vec{r}(l)) = \vec{u}(l)$ Entwicklung von

$$\vec{u} \text{ bei } \vec{r}(l) \text{ um } 0 \Rightarrow u_\beta(l) = u_\beta(0) + \sum_\gamma u_{\beta|\gamma} \cdot r_{l\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma\lambda} u_{\beta|\gamma\lambda} \cdot r_{l\gamma} \cdot r_{l\lambda}$$

$$u_{\beta|\gamma} = \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial x_\gamma} \Big|_0 \right) \quad u_{\beta|\gamma\lambda} = \left(\frac{\partial^2 u_\beta}{\partial x_\gamma \partial x_\lambda} \Big|_0 \right)$$

$$\sum_{l',k'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} ll' \\ kk' \end{pmatrix} = 0 \text{ hier } \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} ll' \\ 11 \end{pmatrix} = 0 \quad (*)$$

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} ll' \\ 11 \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} (l-l')0 \\ 11 \end{pmatrix} \quad (**)$$

$$\rho \ddot{u}_\alpha(l) = \rho \ddot{u}_\alpha = \sum_{\beta\gamma\lambda} \tilde{C}_{\alpha\beta,\gamma\lambda} \cdot u_{\beta|\gamma\lambda} \quad \frac{m}{V_a} = \rho$$

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l'0 \\ 11 \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0,-l' \\ 11 \end{pmatrix} \quad \vec{r}_l = -\vec{r}_{-l}$$

$$\tilde{C}_{\alpha\beta,\gamma\lambda} = -\sum_l \frac{1}{2V_a} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0,l \\ 11 \end{pmatrix} r_{l\gamma} \cdot r_{l\lambda}$$

$$\tilde{C}_{\alpha\beta,\gamma\lambda} = \tilde{C}_{\beta\alpha,\gamma\lambda} = \tilde{C}_{\alpha\beta,\lambda\gamma} = \tilde{C}_{\gamma\lambda,\alpha\beta}$$

-Das Verzerrungsfeld wird an die diskreten Atomverschiebungen angeschmiegt und um $\mathbf{r}(l)$ bei $\mathbf{0}$ entwickelt!

-das Feld in die Bewegungsglch. einsetzen:

(*) \rightarrow erster Term verschwindet

(**) \rightarrow zweiter Term verschwindet

-die Entwicklung von \mathbf{u} fordert, dass \mathbf{x} nicht zu groß ist

- für $q \rightarrow 0$ variiert \mathbf{u} aber beliebig wenig

- Nun setzt man den Ansatz einer Ebenen Welle in die Bewegungsgleichung ein

$$\rho \ddot{u}_\alpha(l) = \rho \ddot{u}_\alpha = \sum_{\beta\gamma\lambda} \tilde{C}_{\alpha\beta, \gamma\lambda} \cdot u_{\beta|\gamma\lambda} \quad \frac{m}{V_a} = \rho$$

$$u_\alpha = \exp [i(q_\alpha x_\alpha - \omega t)] \quad \alpha = 1$$

$$\Rightarrow \rho \ddot{u}_\alpha = \tilde{C}_{\alpha\alpha, \alpha\alpha} u_{\alpha|\alpha\alpha}$$

$$\Rightarrow \omega^2 = \frac{\tilde{C}_{\alpha\alpha, \alpha\alpha}}{\rho} \cdot q_\alpha^2$$

$$\tilde{C}_{\alpha\beta, \gamma\lambda} \quad \text{mit} \quad \alpha \neq \beta, \dots$$

-also longitudinal entlang [100]

- nur eine Komponente ist relevant

- für transversalen Wellen

-Man betrachtet den Kristall nun als elastisches Kontinuum:

-**Spannungstensor** : $\sigma_{\alpha\beta}$

- $\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2, \mathbf{f}_3$ Einheitsvektoren senkrecht zu den Oberflächen

- $\sigma_{\alpha\beta}$ Kraft in Richtung \mathbf{f}_α auf der Fläche senkrecht zu \mathbf{f}_β

-Der Spannungstensor ist symmetrisch : $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha}$

- **Verformungstensor** : $\varepsilon_{\alpha\beta}$

$\varepsilon_{\gamma\lambda} = 1/2 \{u_{\gamma|\lambda} + u_{\lambda|\gamma}\}$ ist symmetrisch

Hook'sches Gesetz :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\lambda} S_{\alpha\beta\gamma\lambda} \cdot \sigma_{\alpha\beta}$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\lambda} C_{\alpha\beta\gamma\lambda} \cdot \varepsilon_{\alpha\beta}$$

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\lambda} C_{\alpha\beta\gamma\lambda} \cdot \varepsilon_{\alpha\beta} \cdot \varepsilon_{\gamma\lambda}$$

$$\int_V \rho \cdot \ddot{u}_\alpha dV = \int_F \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta} dF_\beta = \int_V \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta} \Big|_\beta dV$$

$$\rho \cdot \ddot{u}_\alpha = \sum_\beta \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = \sum_\beta \sum_{\gamma\lambda} C_{\alpha\beta\gamma\lambda} \cdot \frac{\partial \varepsilon_{\gamma\lambda}}{\partial x_\beta}$$

$$\rho \cdot \ddot{u}_\alpha = \sum_{\beta\gamma\lambda} C_{\alpha\beta\gamma\lambda} \cdot u_\beta \Big|_{\gamma\lambda}$$

Elastische Steifheit

Elastische Konstanten

Elastische Energiedichte

Bewegungsgleichungen

Achtung die Koeffizienten sind nicht gleich !

-Dies ist wieder mit einer Ebenen Welle zu lösen :

-Die elastischen Konstanten :

$$C_{\alpha\beta, \gamma\lambda} = C_{\beta\alpha, \gamma\lambda} = C_{\alpha\beta, \lambda\gamma} = C_{\gamma\lambda, \alpha\beta}$$

→ es gibt im allgemeinen Fall 21 unabhängige Konstanten

Weitere Reduktion bei höherer Kristallsymmetrie (kubisch nur drei)

Die elastischen Konstanten und die Konstanten aus dem Kontinuumsansatz Entsprechen sich nicht direkt, sondern es gilt :

$$C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = \tilde{C}_{\alpha\beta, \gamma\lambda} + \tilde{C}_{\gamma\beta, \alpha\lambda} - \tilde{C}_{\gamma\alpha, \lambda\beta}$$

$$2\tilde{C}_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = C_{\beta\gamma, \lambda\alpha} + C_{\gamma\lambda, \alpha\beta}$$

-Beziehung zwischen den elastischen Konstanten und den Kraftkonstanten:
 es gehen vor allem die entfernteren ein !
 Wichtung mit dem Abstandsquadrat !

$$\tilde{C}_{\alpha\beta, \gamma\lambda} = - \sum_l \frac{1}{2V_a} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0, l \\ 11 \end{pmatrix} r_{l\gamma} \cdot r_{l\lambda}$$

$$\tilde{C}_{\alpha\beta, \gamma\lambda} = \tilde{C}_{\beta\alpha, \gamma\lambda} = \tilde{C}_{\alpha\beta, \lambda\gamma} = \tilde{C}_{\gamma\lambda, \alpha\beta}$$

Table 3.2. Elastic constants for some cubic crystals at 300 K [3.22].
Elastic constants in 10^{12} dynes/cm²

Crystal	C_{11}	C_{12}	C_{44}	
Na	0.0739	0.0622	0.0419	
*Pb	0.481	0.408	0.146	Metalle
*Al	1.09	0.63	0.28	
*Ag	1.23	0.92	0.453	
*W	5.17	2.03	1.57	
*Ge	1.29	0.49	0.668	Kovalent
*Si	1.65	0.64	0.793	
*Diamond	10.76	1.25	5.76	
CsI	0.245	0.066	0.063	
CsBr	0.307	0.084	0.075	
RbCl	0.365	0.065	0.048	
KCl	0.406	0.067	0.063	Ionenkristalle
*NaCl	0.487	0.126	0.127	
BaF ₂	0.904	0.406	0.253	
*MgAl ₂ O ₄	2.79	1.53	1.53	Mineralien

Voigt-Notation
 $11 \rightarrow 1$
 $22 \rightarrow 2$
 $33 \rightarrow 3$
 $23 \rightarrow 4$
 $13 \rightarrow 5$
 $12 \rightarrow 6$
 $\epsilon_{ij} \rightarrow \epsilon_i$
 $\sigma_{ij} \rightarrow \sigma_i$
 $C_{ijkl} \rightarrow C_{ik}$

- Merke : Schallgeschwindigkeiten \Leftrightarrow Wurzel der elastischen Konstanten

Beispiel : Kubischer Kristall : Dispersionsbeziehungen

	$k=[\xi 00]$	$k=[\xi \xi 0]$	$k=[\xi \xi \xi]$
LA	$\rho\omega^2_{[100]} = C_{11} \xi^2$	$\rho\omega^2_{[110]} = (C_{11}+C_{12}+C_{44})\xi^2$	$\rho\omega^2_{[111]} = (C_{11}+C_{12}+C_{44})\xi^2$
TA	$\rho\omega^2_{[010]} = C_{44} \xi^2$	$\rho\omega^2_{[1-10]} = (C_{11}-C_{12})\xi^2$	$\rho\omega^2_{[1-10]} = (C_{11}-C_{12}+C_{44})\xi^2$
TA	$\rho\omega^2_{[001]} = C_{44} \xi^2$	$\rho\omega^2_{[001]} = C_{44} \xi^2$	==

- die Steigungen der Phononen bestimmen die C's
- das Problem ist überbestimmt → es gibt Beziehungen zwischen den akustischen Phon.
- Stabilität des Kristalls erfordert Relationen zwischen den C's

V.4 Experimentelle Techniken zur Analyse der Gitterdynamik

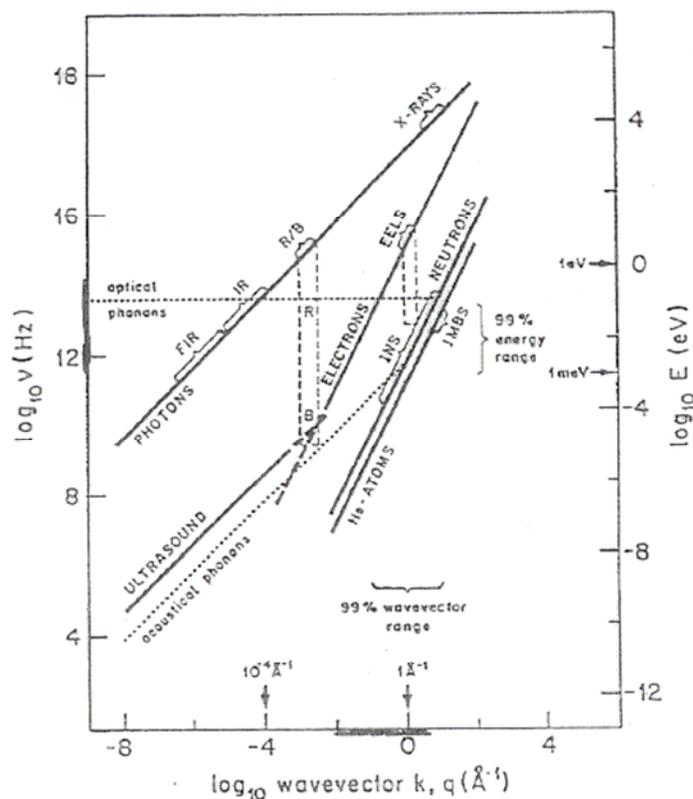


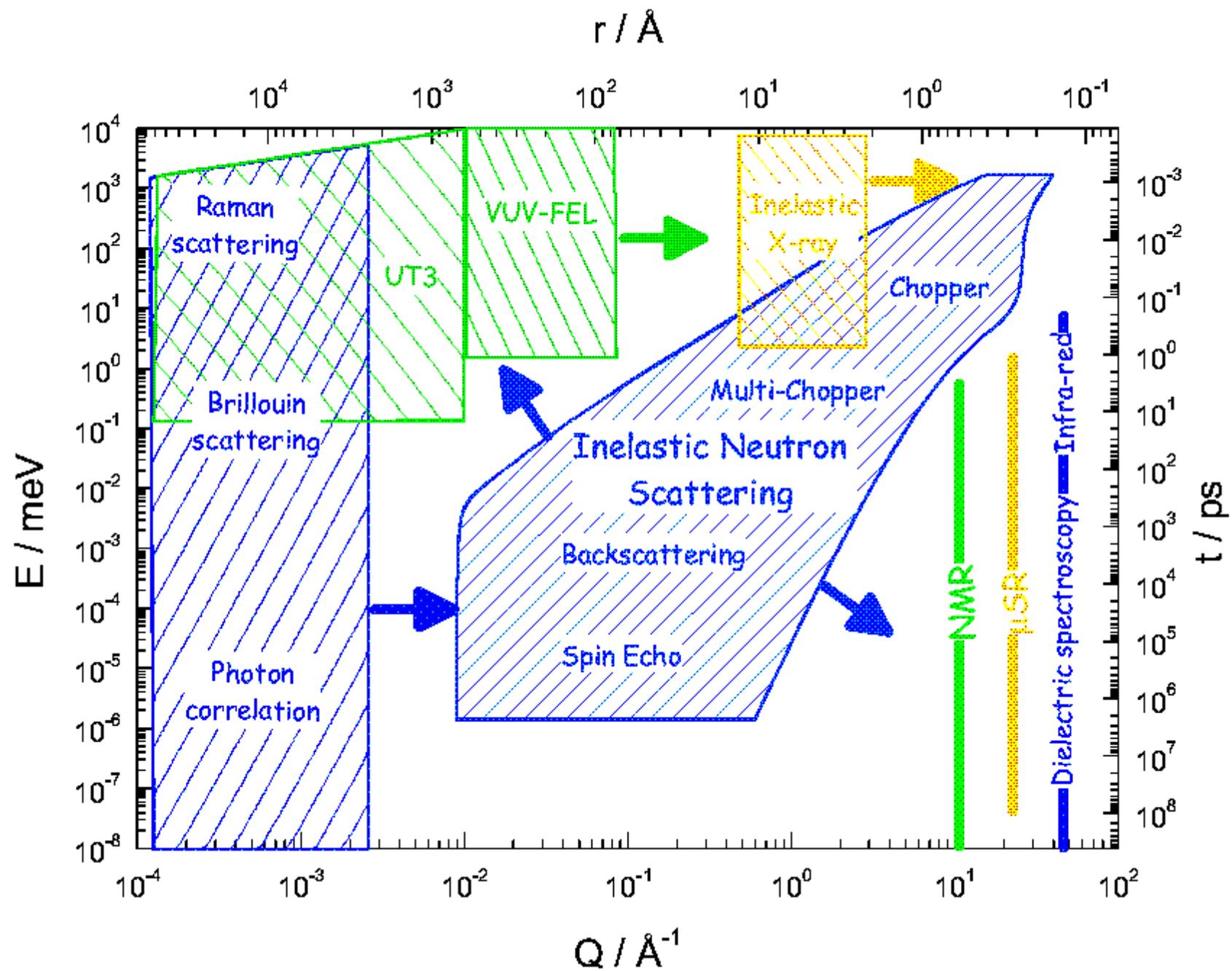
Fig. 1.1. Comparison of various radiation probes used in studies of the dynamical properties of solids. The figure shows the dispersion curves of photons, electrons, neutrons, He atoms and externally produced ultrasound with a sound velocity of $3 \cdot 10^3$ m/s. (...) illustrate the dispersion of optical phonons (of diamond) and acoustical phonons (of β -AgI). The boundary of the first Brillouin zone is usually close to $q \cong 1 \text{ \AA}^{-1}$. Also shown are regions on the $E - k$ map occupied by the different experimental methods (see text)

- Phononen haben typisch :
 $E \sim 0.1 \dots 100 \text{ meV}$
 $Q \sim 0 \dots 10 \text{ \AA}^{-1}$

Verschiedene Techniken :

- Optisch : Infrarot E ok
 $Q \sim 0$
Licht E zu groß
 $Q \sim 0$
- Röntgenstrahlung E viel zu groß
 Q ok
- Neutronen : E und Q perfekt
- Schallwellen \rightarrow nur die akustischen Steigungen

- alle Techniken : Auswahlregeln \rightarrow welche Phononen werden beobachtet !



V.4.1 Infrarotstreuung

- unter den Lichtstreuetechniken ist dies die direkteste

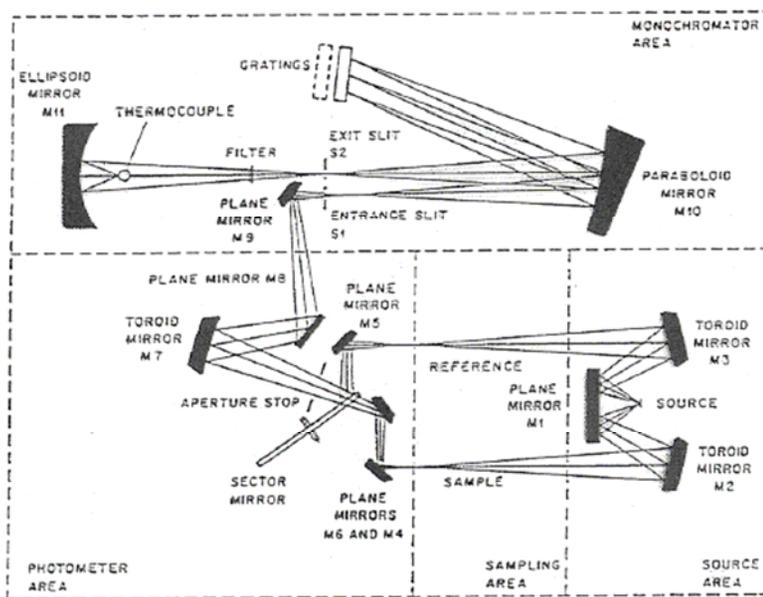


Fig. 2.1. Optical layout of the Perkin-Elmer 680 Series double beam spectrophotometer. The 683-Model covers the range $200\text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 4000\text{ cm}^{-1}$

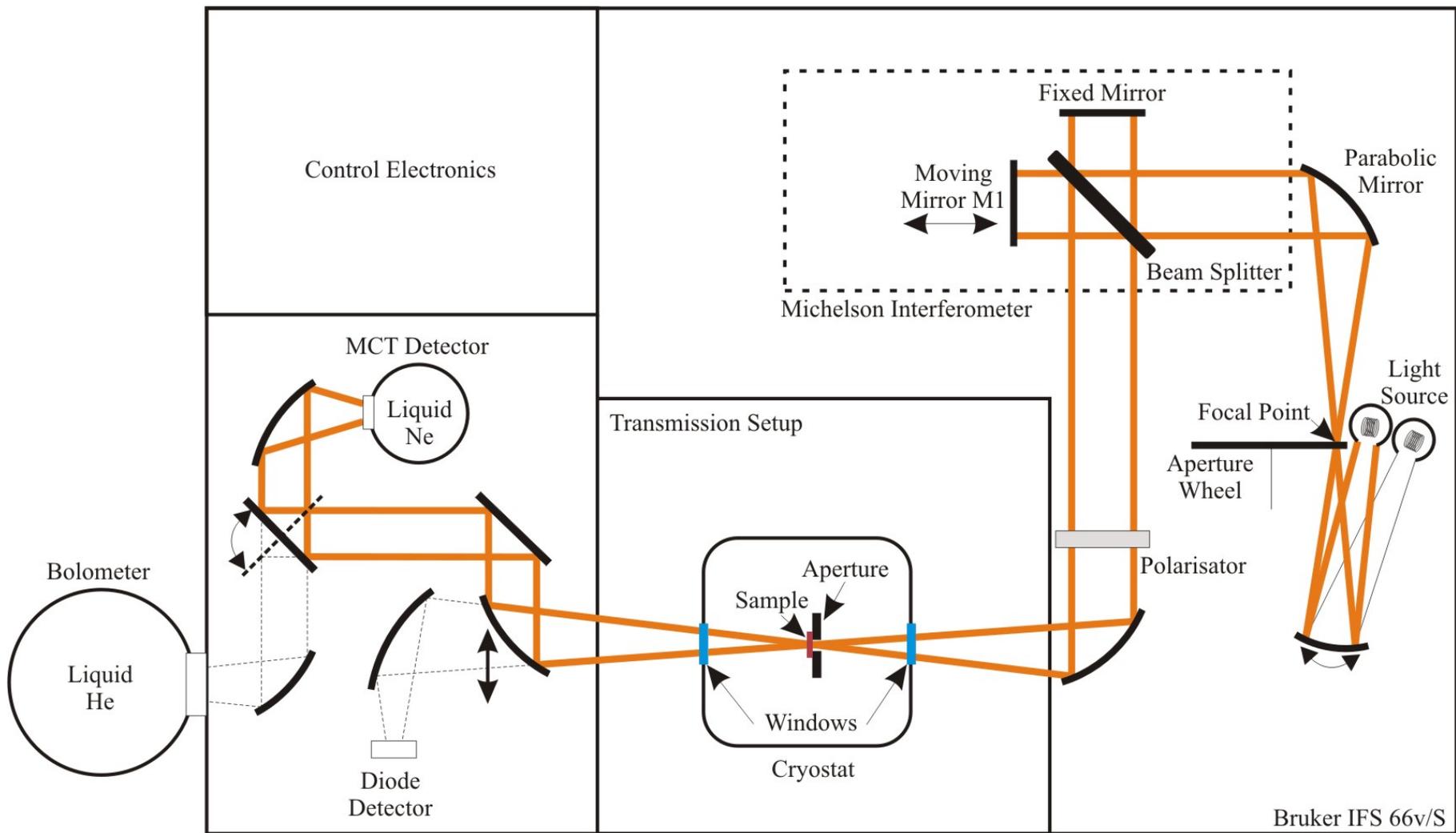
-in der Regel wird die Einheit Wellenzahl benutzt

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu / c = \omega / (2\pi c)$$

Einheit

$$1\text{ cm}^{-1} = 0.03\text{ THz} = 0.13\text{ meV}$$

- heiße Quelle emittiert IR-Strahlung, die aufgespalten wird, so dass ein Teil durch die Probe geht
- periodisch wird Proben- und Referenzstrahl auf den Gittermonochromator gelenkt
- eine Energie wird von dem Gitter zu dem Thermoelement als Detektor geschickt → Messung typischer Bereich 100 cm^{-1} bis $4000\text{ cm}^{-1} = 6\text{ eV}$



-Strahlung wird reflektiert, transmittiert oder absorbiert

$$\rightarrow I_0 = I_R + I_A + I_T$$

Prinzipiell also zwei Messgrößen, die aber nicht voneinander unabhängig sind!

-die transversale IR Strahlung kann direkt eine TO-Mode anregen und wird dabei absorbiert

→ Die TO Moden sind im Transmissionspektrum direkt als Peak sichtbar !

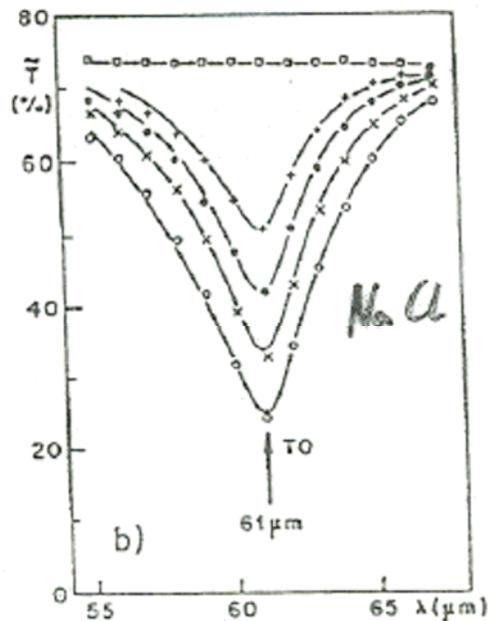
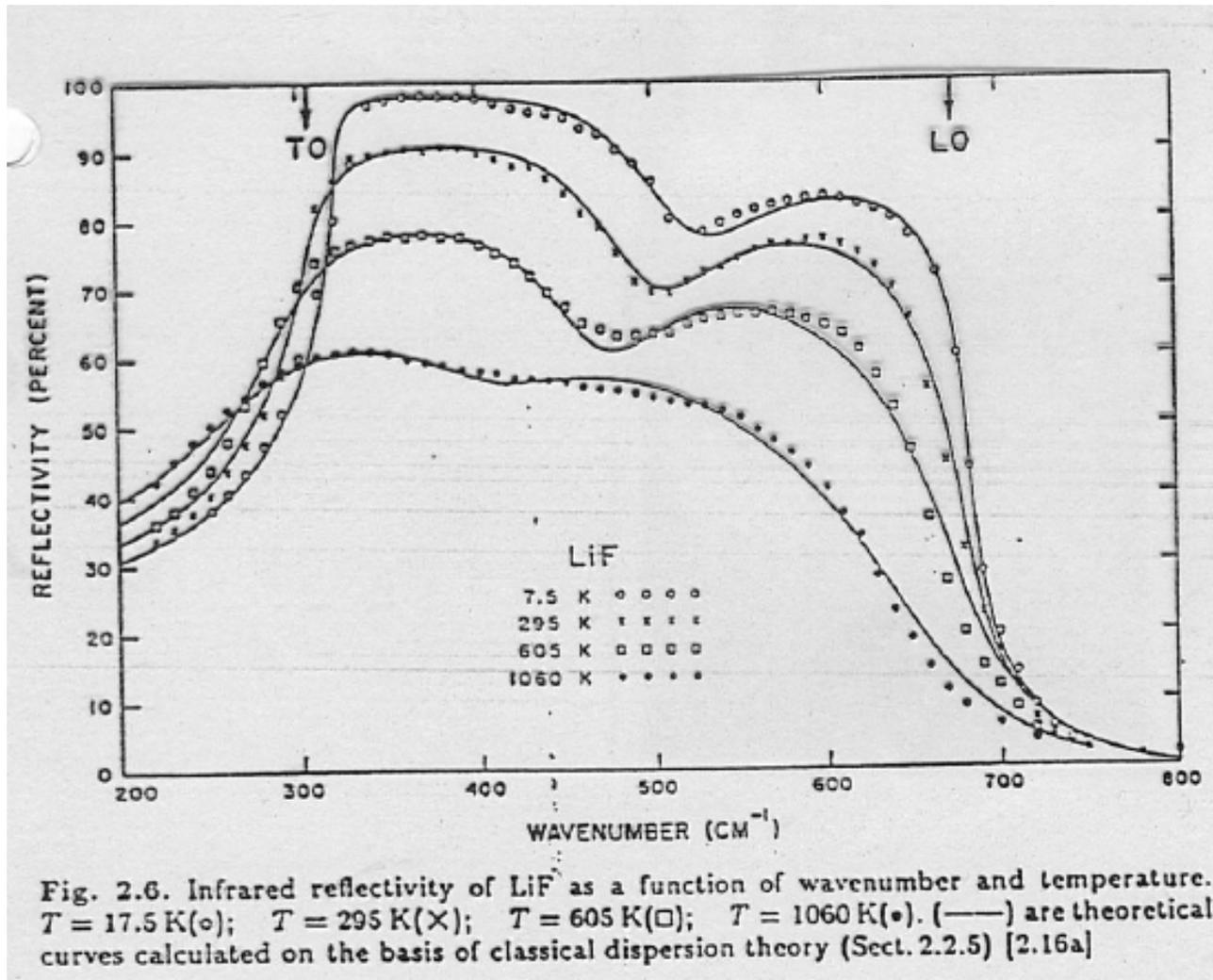


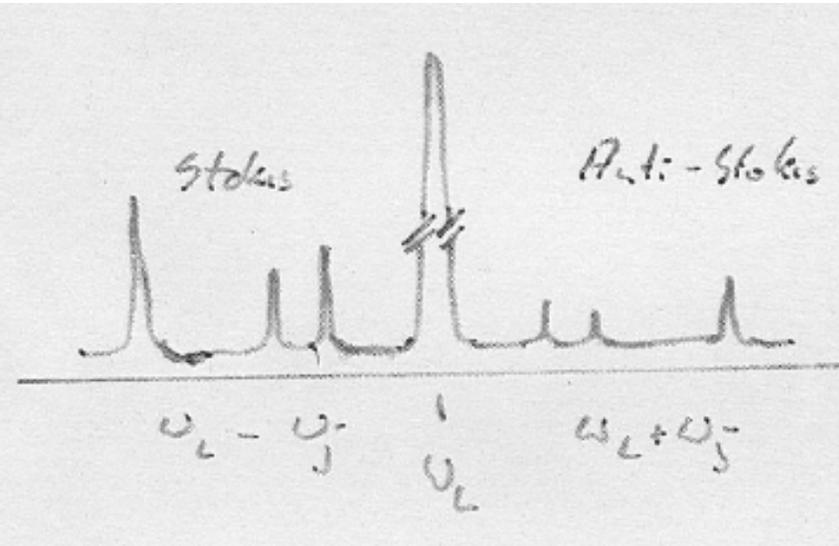
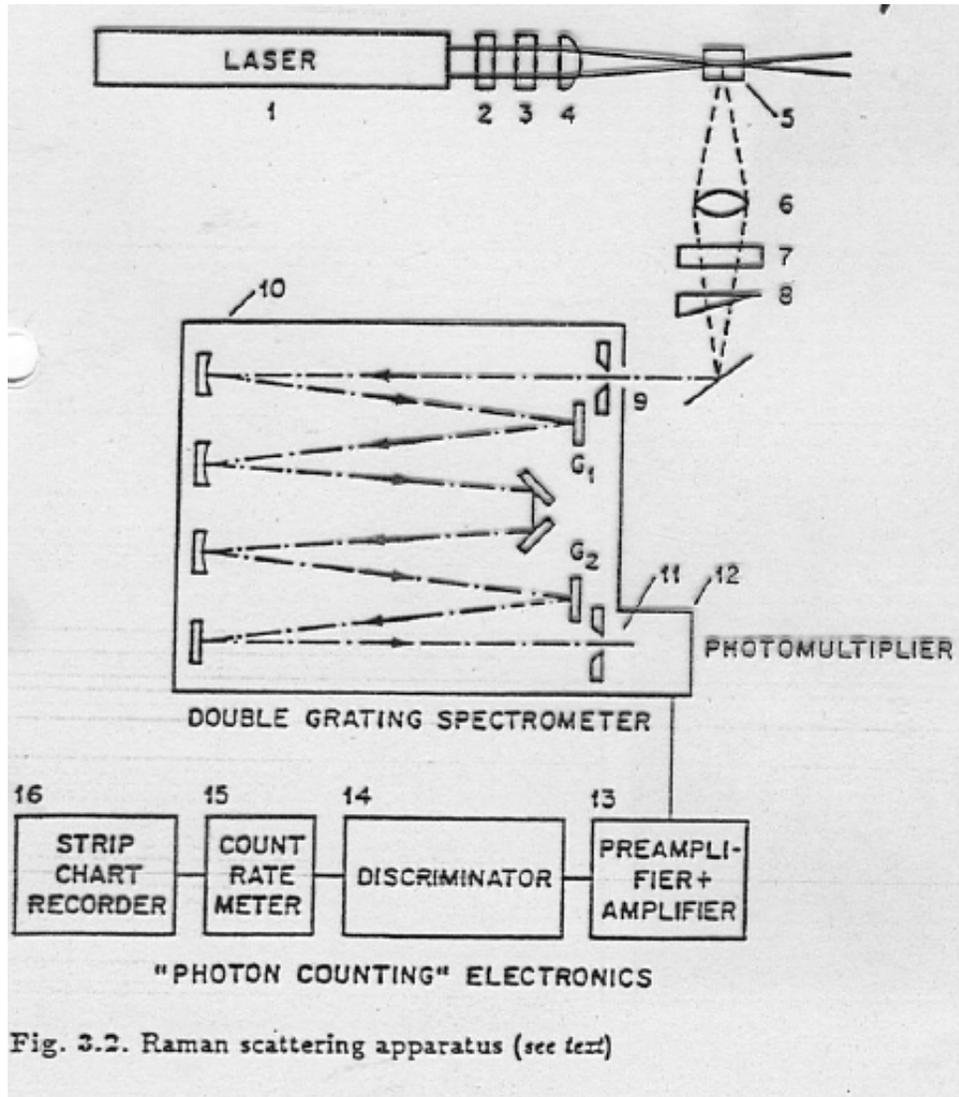
Fig. 2.5. (a) Reflectivity of a thick crystal of NaCl at several temperatures, versus wavelength [2.14]. The arrows indicate the positions of the TO and LO wavelengths. (b) Near-normal incidence transmission of NaCl layers of various thicknesses evaporated on Hostafan, versus wavelength. Thicknesses of the layers: $d = 0$ (\square), $10 \mu\text{m}$ thick Hostafan; $d = 0.07 \mu\text{m}$ ($+$); $d = 0.11 \mu\text{m}$ ($*$); $d = 0.17 \mu\text{m}$ (\times); $d = 0.26 \mu\text{m}$ (\circ) [2.15]

-In der Reflektion, kann der Kristall zwischen TO und LO Mode reflektieren
→ die Frequenzen werden in der Regel durch Anfiten bestimmt !



V.4.1 Raman-Streuung

-inelastisches Streuexperiment : Energie des Photons ändert sich, entsprechend einer Absorption oder Erzeugung eines Phonons (Bosonen!)



- Strahlungsquelle : Laser
monochromatisch und polarisiert
HeNe 6300Å Argon 5145Å

V.4.1 Ultraschall-Experimente :

Messung der Schallgeschwindigkeit für bestimmte Schallmuster

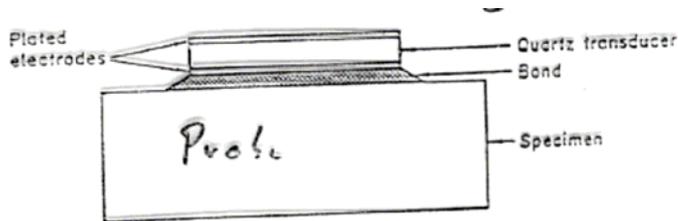


Fig. 7.1. Schematic representation of specimen, bond, and transducer with plated electrodes

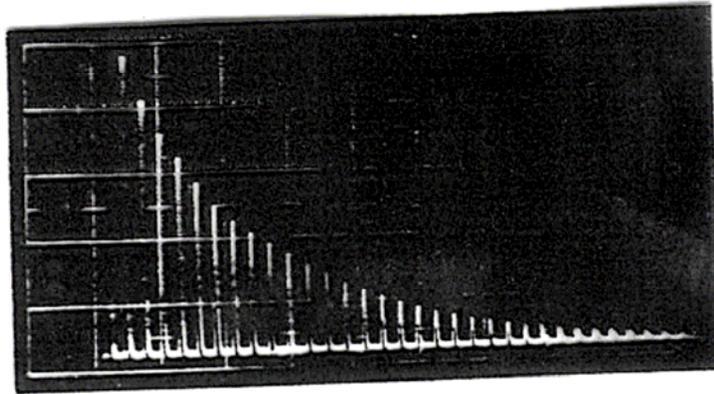
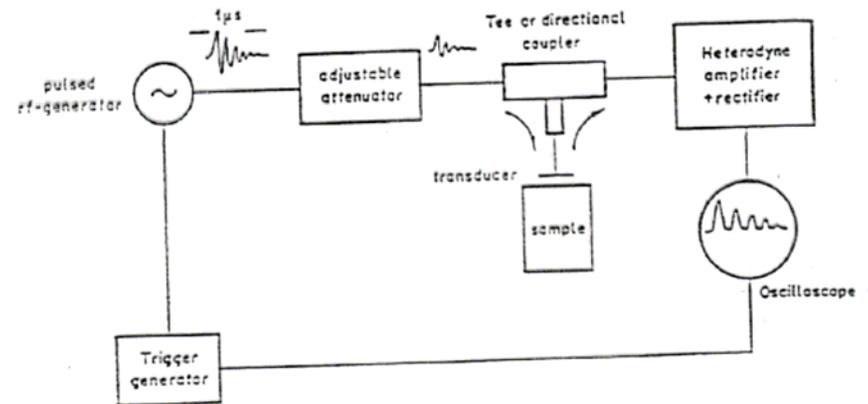


Fig. 7.2. Pulse echo pattern [7.2a](see text)

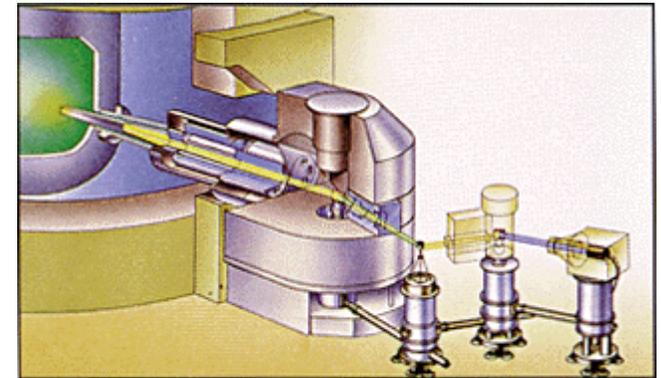
-Idee : bestimme viele Zyklen des Laufens der Schallwelle !



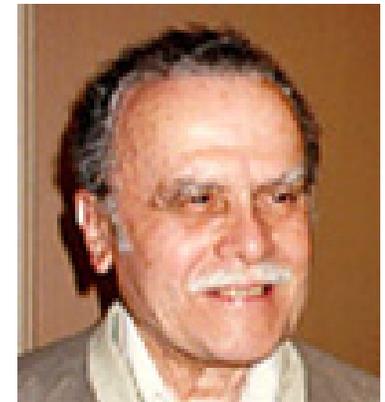
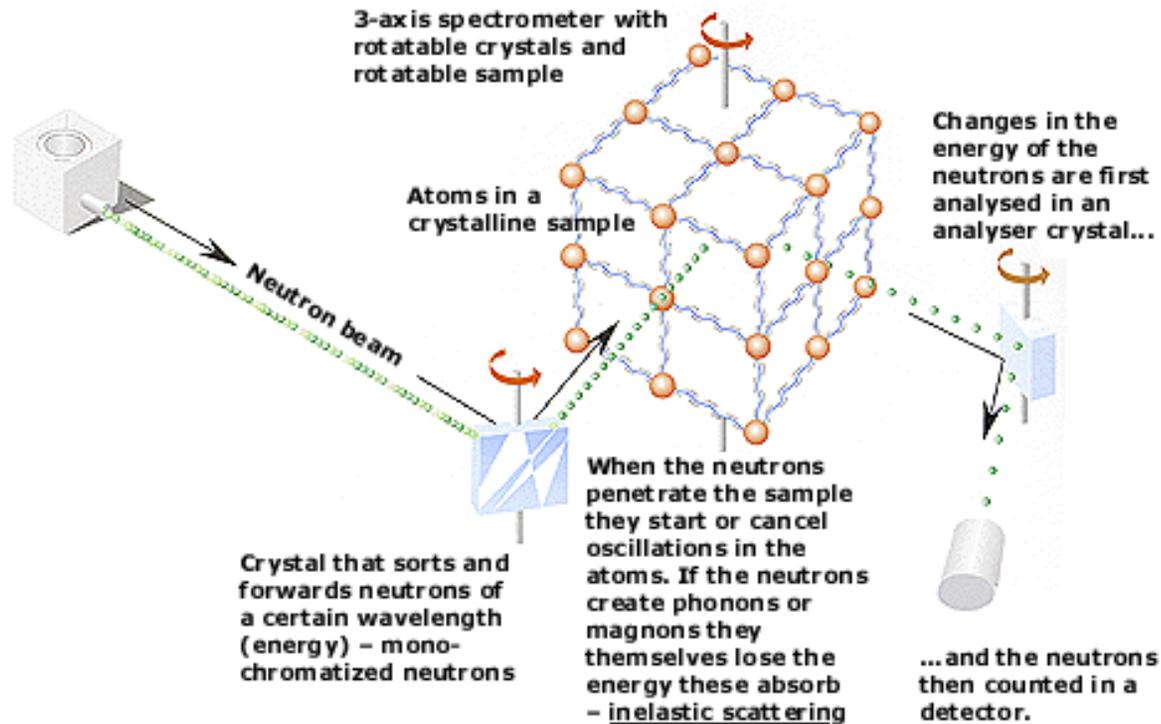
- Methode ist sehr empfindlich $\Delta C/C = 10^{-7}$ möglich !
- neuere Methoden : Kristall als Resonator und Analyse der Eigenschwingungen

V.4.4 Inelastische Neutronenstreuung :

Neutrons show
what atoms do



3-axis spectrometer



Was sind die Charakteristika von Neutronen ?

- 1) Masse vergleichbar zu Kern-Massen → elastische und inelastische Streuung
- 2) Wellenlänge 1-5Å im Bereich der Gitterabstände
- 3) nukleare und lokale Wechselwirkung : keine Z-Abhängigkeit
→ $V(r) = b \cdot \delta(r)$
- 4) Energie im Bereich 1-100meV vergleichbar zu der von Phononen
(x-ray : Cu-K hat $8 \cdot 10^6 \text{meV}$ → Energieauflösung besser als 10^{-7})
- 5) das Neutron hat einen Spin $\frac{1}{2}$

- Kontrast : leichte schwere Atome
- Magnetismus
- Experimente bei grossem Streuvektor möglich
- Messungen in der ganzen Brillouin-Zone (inelastisch)

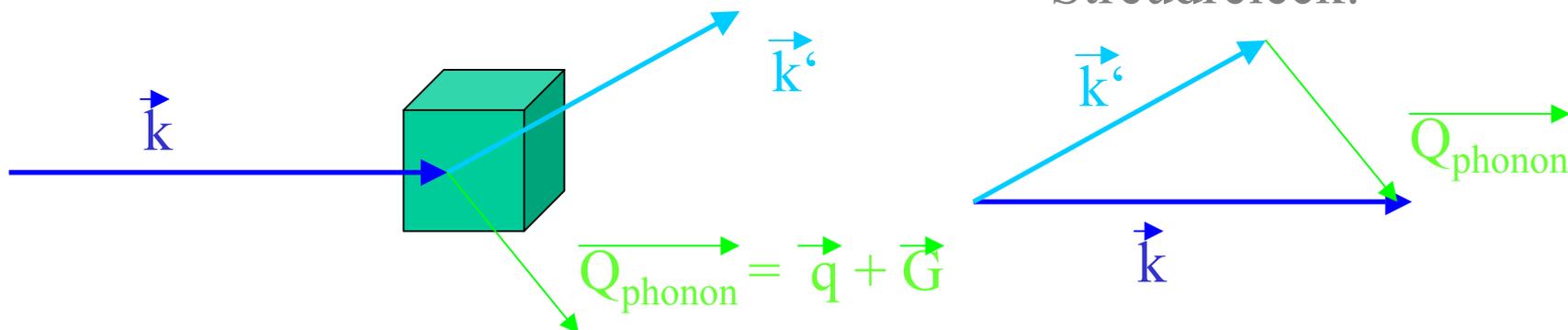
Beispiel : Thermische Neutronen

Energie : 5THz = 20.68meV = 240K = 167cm⁻¹
Wellenlänge : 2.0Å Wellenvektor : 3.14 Å⁻¹
Geschwindigkeit : 1988 m sec⁻¹

ABER : Quellen sind teuer und schlecht !!!

Inelastische Streuung

Neutrons show
what atoms do



Stredreieck:

Impuls : $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}'$

$$E = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2 \cdot m}$$

Energie : $E = E' + E_{\text{Phonon}}$

$$E_{\text{Phonon}} = \hbar \cdot \omega = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot (k^2 - k'^2)$$

Spin : Gesamt - Spin vorher = nachher

Beispiel : Thermische Neutronen

Energie : 5THz = 20.68meV = 240K = 167cm⁻¹

Wellenlänge : 2.0Å Wellenvektor : 3.14 Å⁻¹

Geschwindigkeit : 1988 m sec⁻¹

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}$$

$$= (k'/k)(m/2\pi)^2 \sum_{\lambda_i, \sigma_i} P_{\lambda_i} P_{\sigma_i} \sum_{\lambda', \sigma'}$$

$$| \langle \sigma' \lambda' | \int d^3r \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) \hat{V}(r) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | \sigma_i \lambda_i \rangle |^2$$

$$* \delta(\omega + E' - E)$$

Endzustände

Anfangszustände

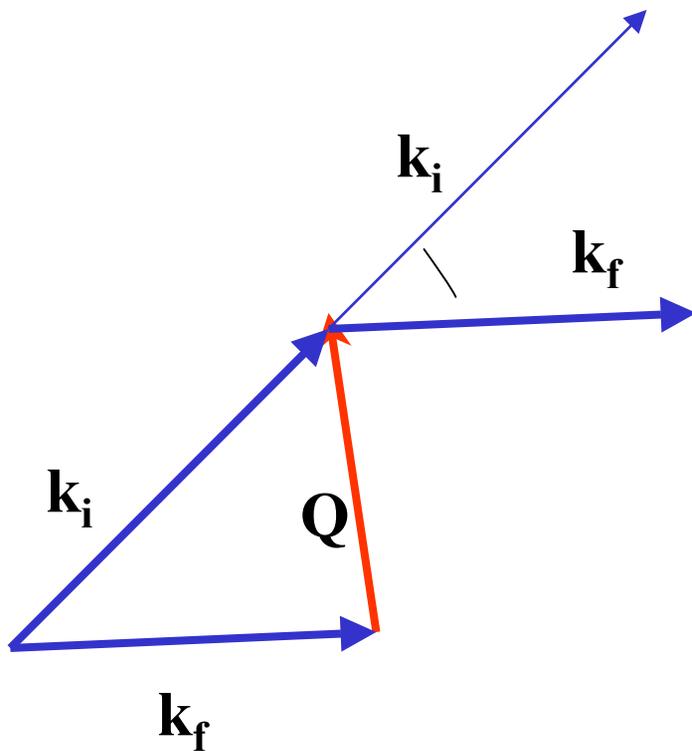
Energieerhaltung

Wechselwirkung

Born Näherung :

- zur Berechnung der der Streuintensität, benötigt :
Wechselwirkung plus Zustände
- andere Richtung : gemessenes $I(Q, \omega)$ und $V(r)$ bekannt
 → Bestimmung der Zustände λ (hier Phononen)
dies ist das Ziel der meisten Streuexperimente

Streuung an einem Phonon

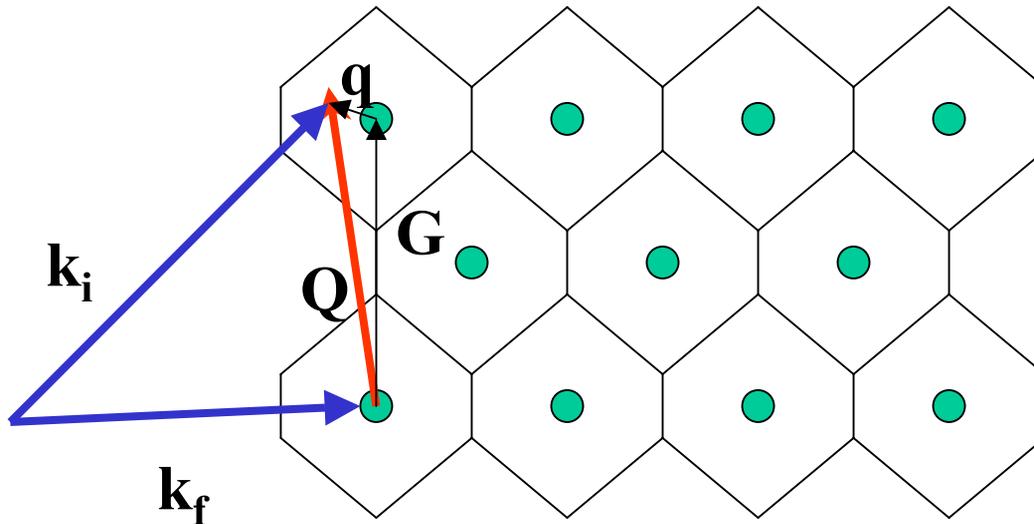


Streuung an einem Phonon

Anregung eines Phonons bei Streuvektor Q

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f + \mathbf{Q} \quad E_i = E_f + E_{\text{phonon}}$$

$$\text{Zerlegung} \quad \mathbf{Q} = \mathbf{G} + \mathbf{q}$$



Ein-Phononen-Streuquerschnitt

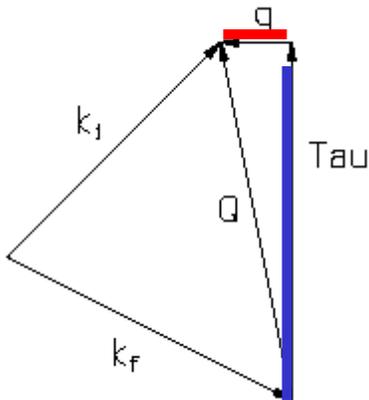
$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)^\pm = (k'/k) \frac{(2\pi)^3}{2v_0} \sum_{\underline{\tau}} \sum_{j, \underline{q}} |G_j(\underline{q}, \underline{Q})|^2 \quad \text{dynam. Strukturfaktor}$$

$$\cdot \frac{1}{\omega_j(\underline{q})} \quad \text{1/Energie-Term}$$

$$\cdot (n(\omega_j(\underline{q})) + 1/2 \pm 1/2) \quad \text{Bose-Faktor}$$

$$\cdot \delta(\omega \mp \omega_j(\underline{q})) \cdot \delta(\underline{Q} \mp \underline{q} - \underline{\tau})$$

Energie und Impuls Erhaltung



Streudreieck

Bose-Faktor

$$n(\omega_j(\underline{q})) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_j(\underline{q})}{kT}\right) - 1}$$

verschwindet für $T \rightarrow 0$

nähert sich $(kT/\hbar\omega)$ bei hohen T

Dynamischer Struktur-Faktor

$$G_j(\underline{q}, \underline{Q}) = \sum_d \frac{b_d}{\sqrt{m_d}} \cdot \exp(-W_d(\underline{Q}) + i\underline{Q} \cdot \underline{d}_d) \cdot (\underline{Q} \cdot \underline{e}_d^j(\underline{q}))$$

Summer über die Atome

Interferenzterm mit Debye-Waller *

Polarisationsterm **
nur **Q** parallel **e** !!!

- * und ** nicht trennbar: volle Rechnung notwendig
- Beispiel: longitudinale Mode in [100]-Richtung :
 - ** (h00) sind optimale Q-Werte
 - * für kleine q : (h00) sollte starker Bragg-Punkt sein

A) 3-Achsen-Spektrometer

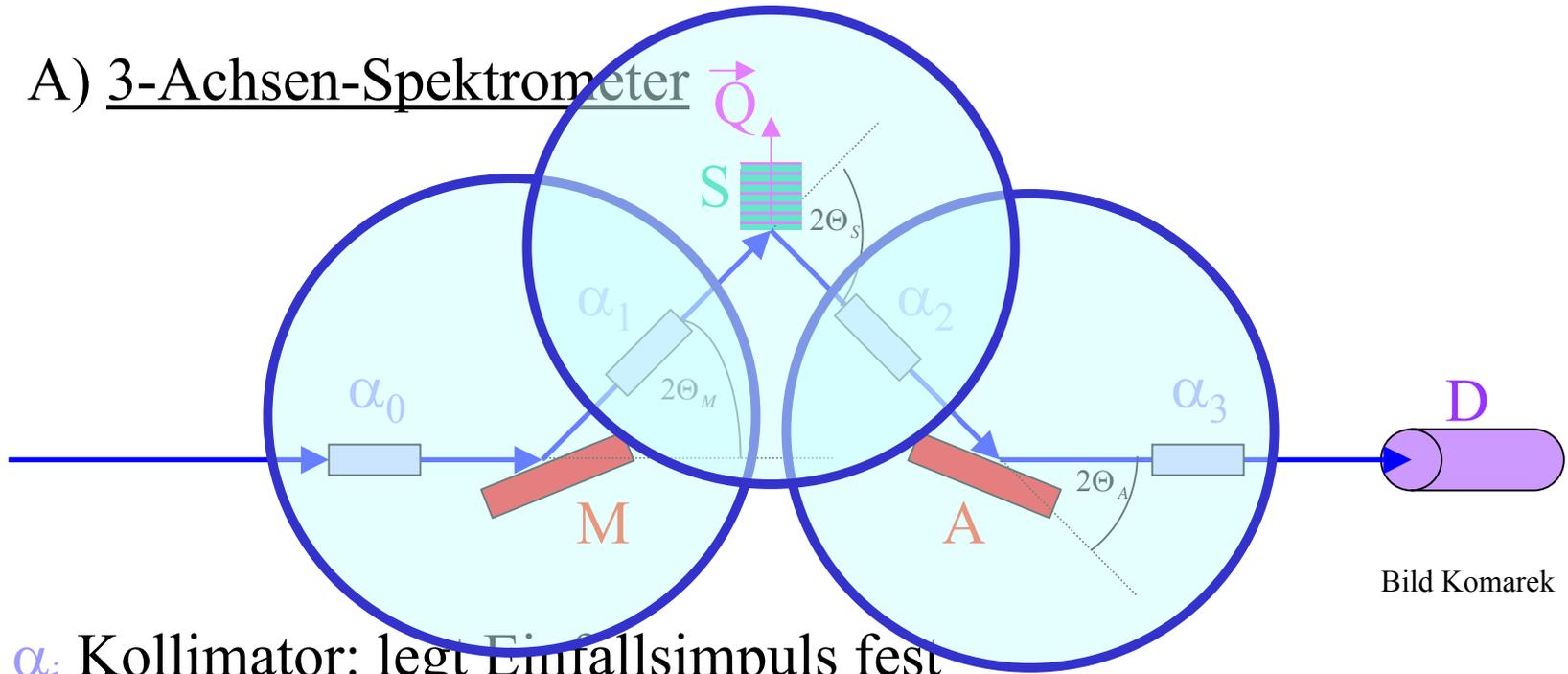


Bild Komarek

α_i Kollimator: legt Einfallsimpuls fest

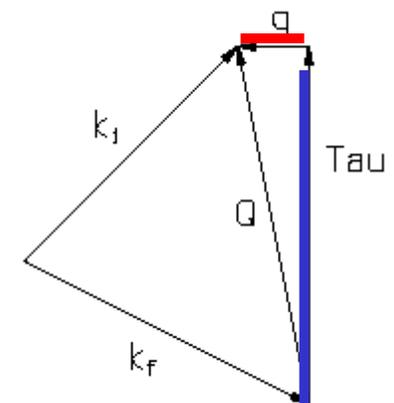
M Monochromator: Energie

S Probe $\rightarrow Q$

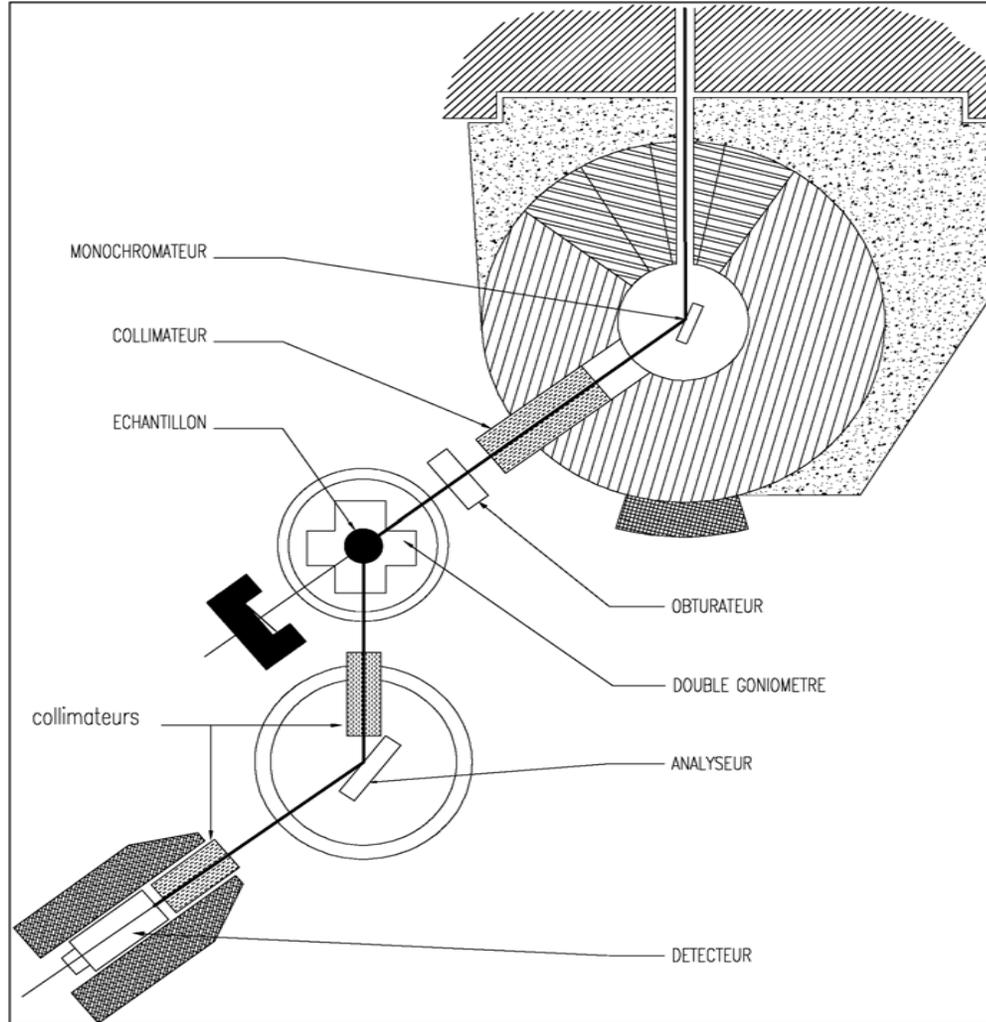
A Analysator: Endimpuls

\vec{k}

\vec{k}'



Streudreieck



IN14 kaltes Dreiachsenspektrometer ILL

monochromator PG (002) ($d = 3.355 \text{ \AA}$) (vertically focussing)

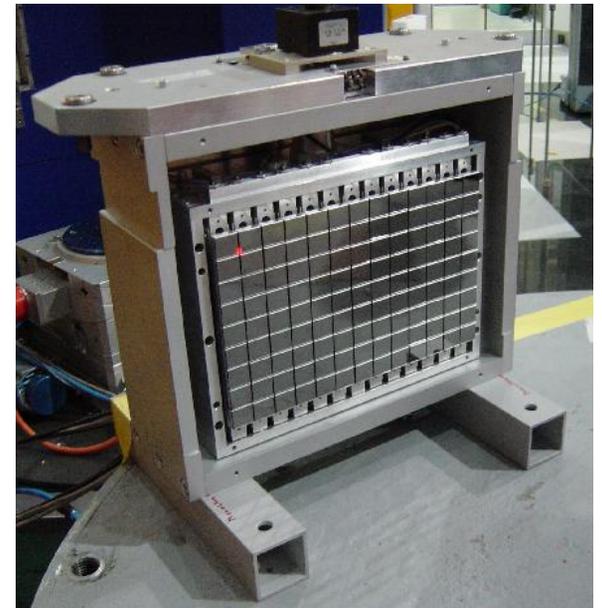
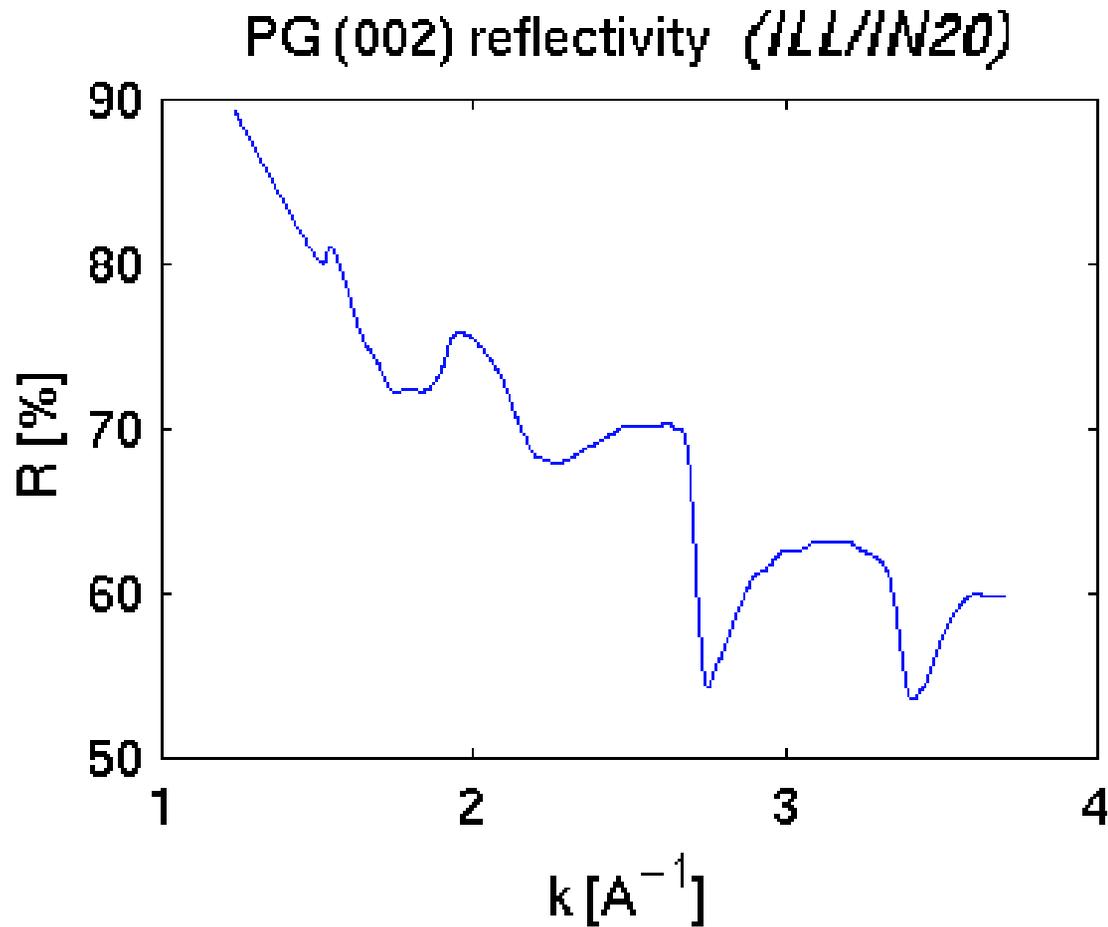
flux at sample $k_i=2.66 \text{ \AA}^{-1}$; PG-filter $3.4 \times 10^7 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

$k_i=1.55 \text{ \AA}^{-1}$; Be-filter $1.6 \times 10^7 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

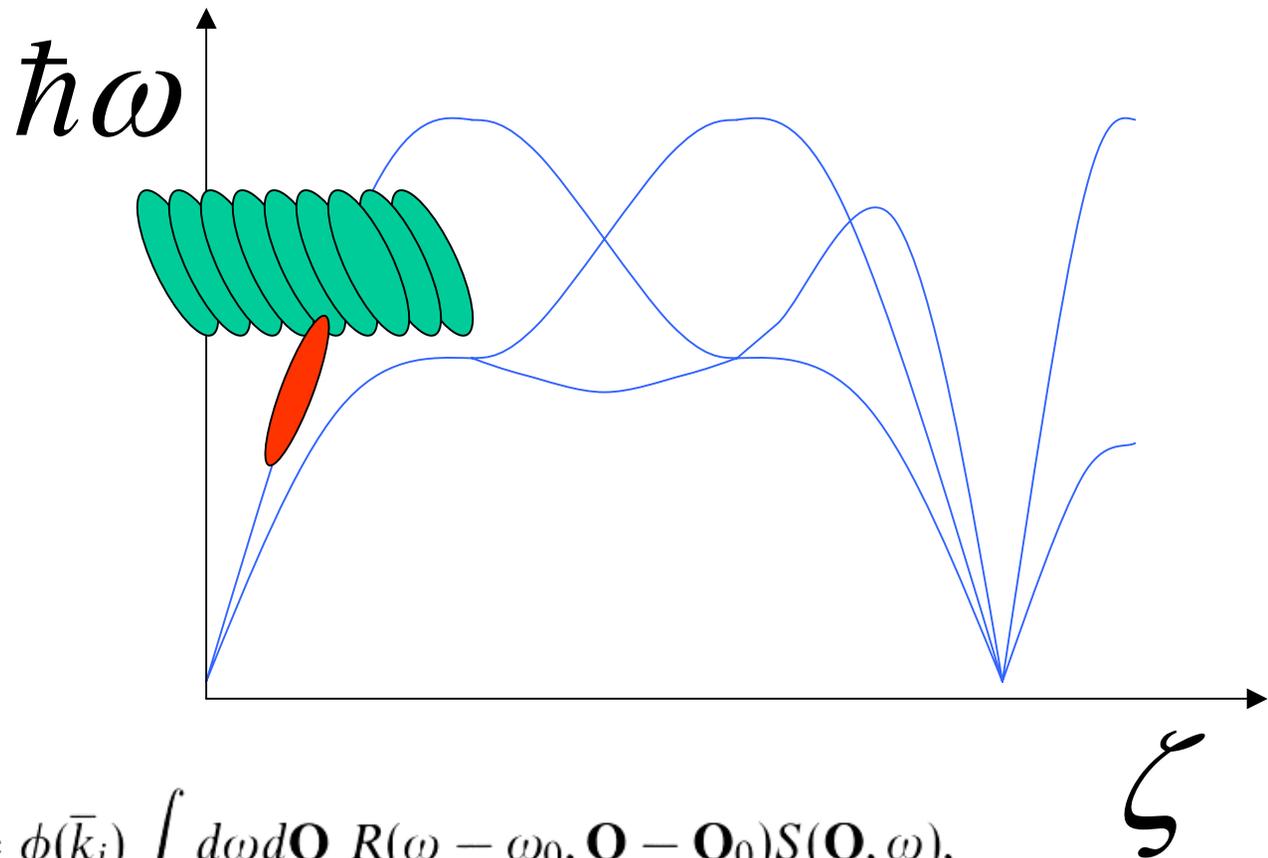
$k_i=1.05 \text{ \AA}^{-1}$; Be-filter $4.8 \times 10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$



PG-Monochromator

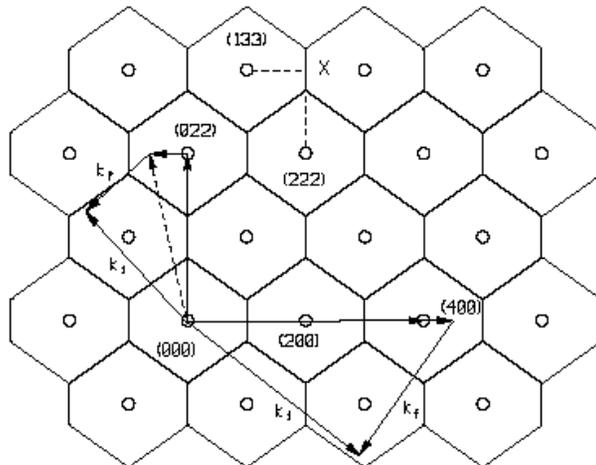
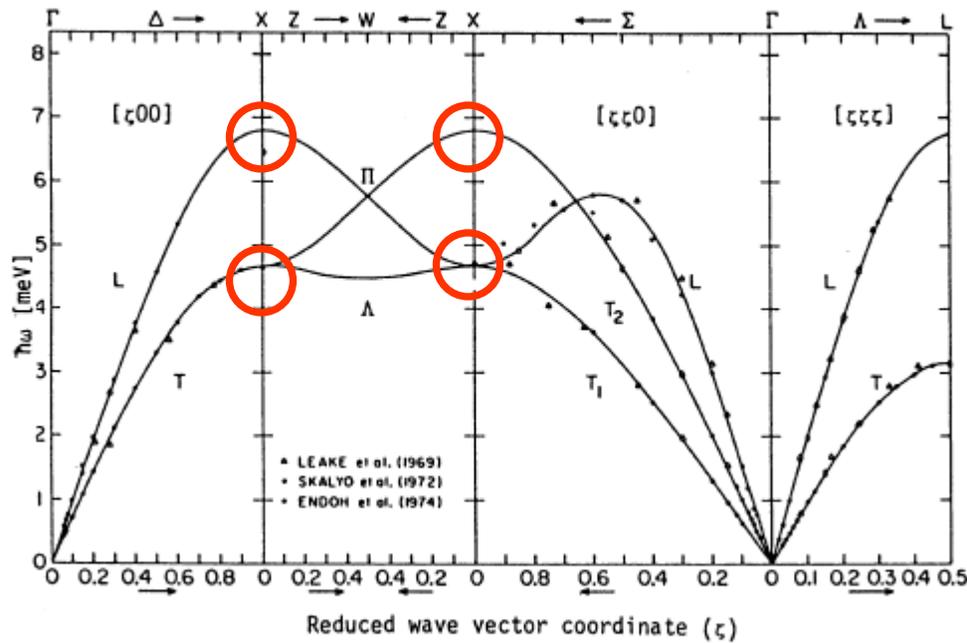


Prinzipielle Arbeitsweise : 3-Achsenspektrometer



$$F_d(\omega_0, \mathbf{Q}_0) = \phi(\bar{k}_i) \int d\omega d\mathbf{Q} R(\omega - \omega_0, \mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0) S(\mathbf{Q}, \omega),$$

Neon



-ein Atom \rightarrow 3 Zweige
 entlang $[x00]$ und $[xxx]$ Entartung
 -Zweige stoßen bei bestimmten
 q -Werten zusammen

Klausur Festkörperphysik

Freitag, den 11.7.2008 von 10:00Uhr bis 11:30 Uhr
Hörsaal II

V.5 Thermodynamik von Gitterschwingungen

V.5.1 Spezifische Wärme

Nach der klassischen Thermodynamik kann man die spezifische Wärme c_v direkt aus dem Ausdruck für die mittlere Energie im thermodynamischen Gleichgewicht berechnen:

[s. auch Ashcroft, Mermin *Solid State Physics*]:

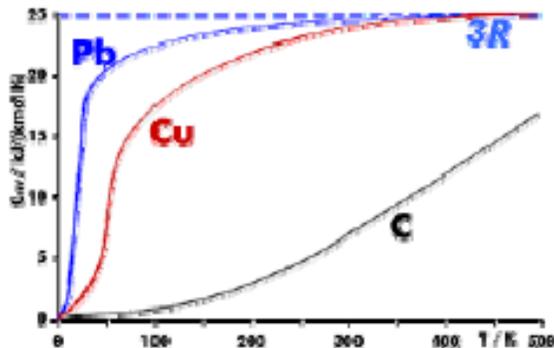
$$\langle U \rangle = N \frac{s}{2} k_b T = \overset{\text{Festkörper}}{N} \overset{\text{Freiheitsgrade}}{\frac{s}{2}} \overset{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}}{k_b} T$$

Somit:

$$C_V = \frac{1}{V} \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} = 3k_b \frac{N}{V}$$

Gesetz von Dulong-Petit

Bei tiefen Temperaturen wird eine Abweichung von dem Gesetz von Dulong-Petit beobachtet.



„Einfrieren“ der Freiheitsgrade

$$C_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

- Die Energie lässt sich aus der Summe der einzelnen Oszillatoren berechnen :

$$E = \hbar\omega(n_s + 1/2)$$

$$n_s = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1}$$

Satyendranath
N. Bose
(1894 - 1974)



$$C_V = \frac{dE(T)}{dT}$$

Somit folgt für c_v :

$$c_V = \frac{1}{V} \sum_{s,k} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_s(k)}{\exp(\hbar\omega_s(k)/k_b T) - 1}$$

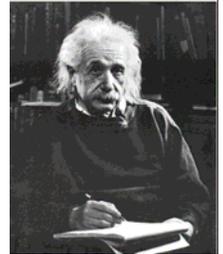
s = Anzahl der Schwingungen (d.h. Freiheitsgrade)

k = Wellenvektor

- mit einem gitterdynamischen Modell kann die Summe (Integral) leicht berechnet werden !

Einstein-Modell : alle Gitterschwingungen haben die gleiche Energie !

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2}$$



Einstein-Temperatur $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$

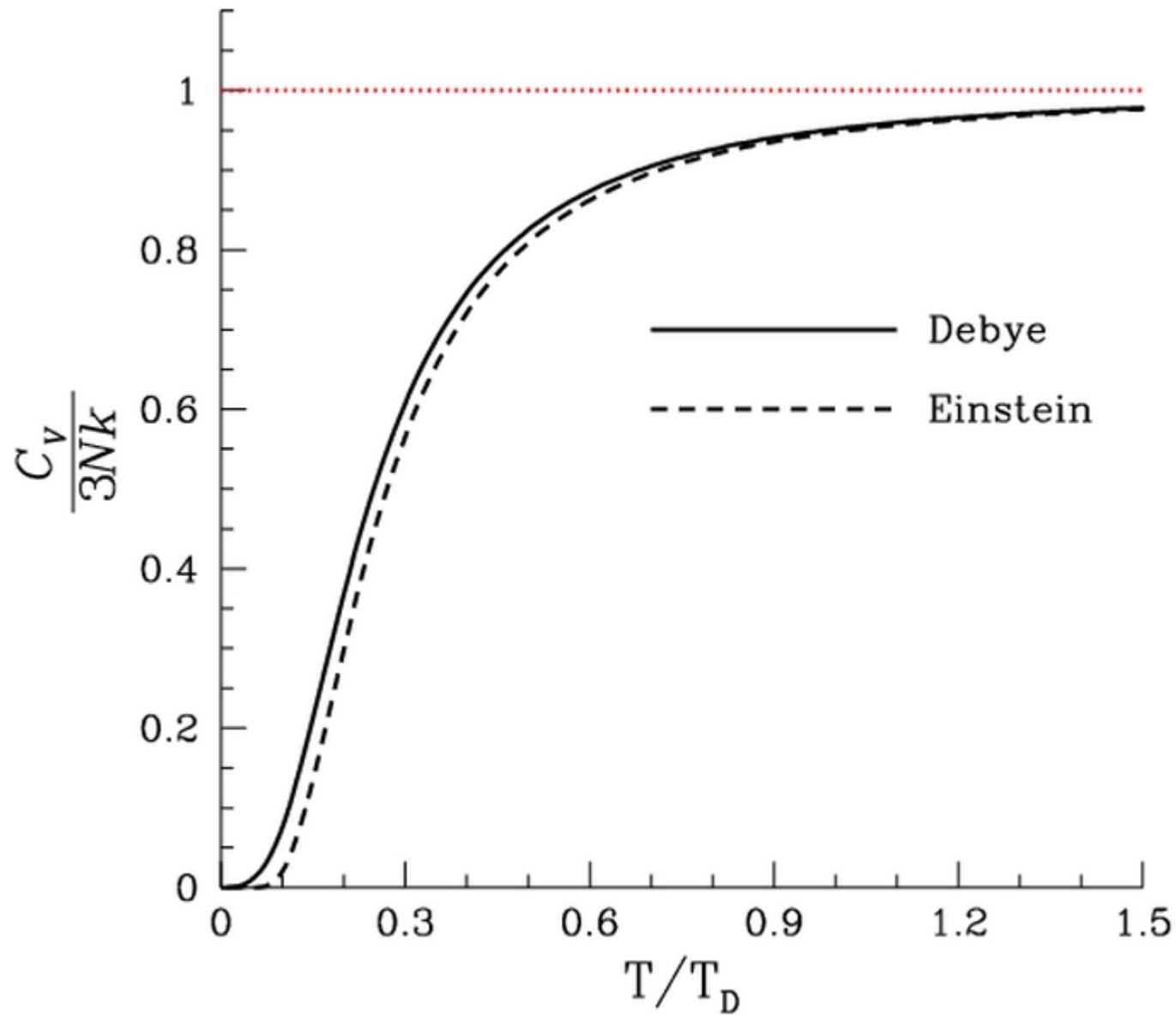
• hohe Temperatur $T \gg \theta_E$

$$\Rightarrow c_V = 3Nk_B$$

• tiefe Temperatur $T < \theta_E$

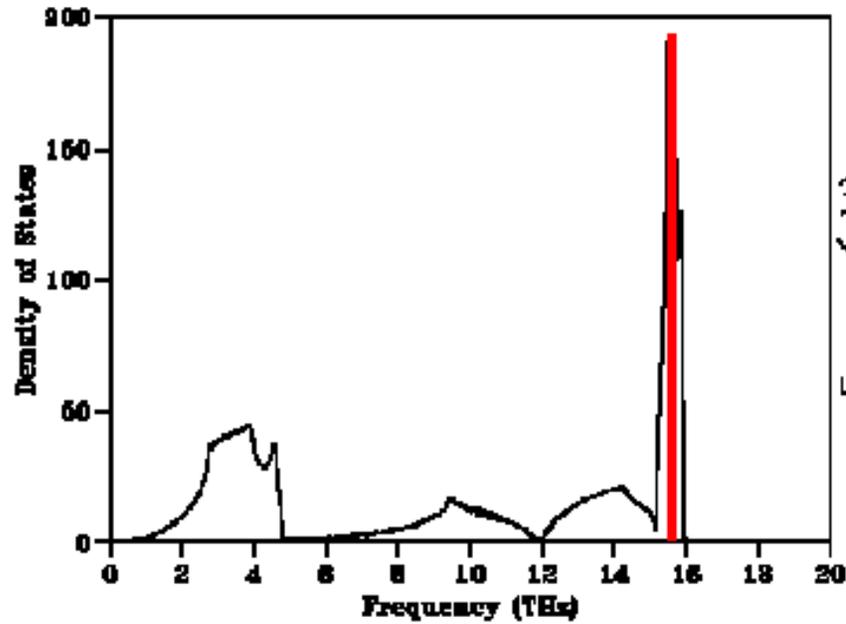
$$\Rightarrow c_V \propto \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right); \text{ aber Exp. } c_V \propto T^3$$

A. Einstein, *Ann. Phys.* **22**, 180 (1907)

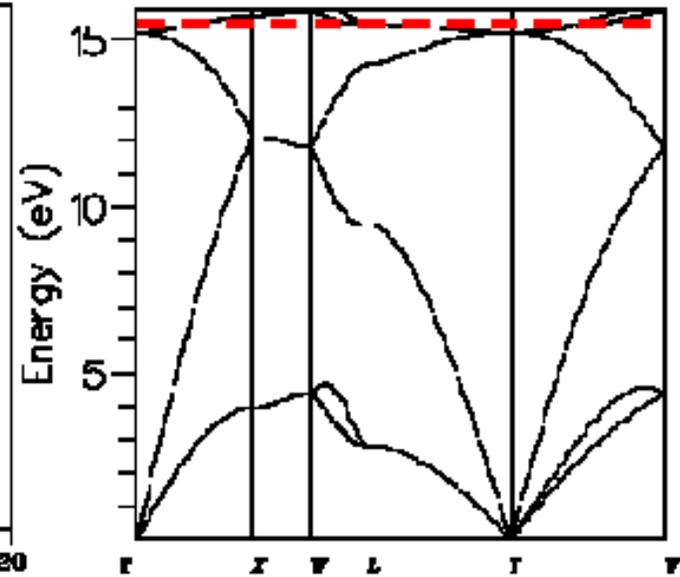


Zustandsdichte von Diamant

Einstein-Modell

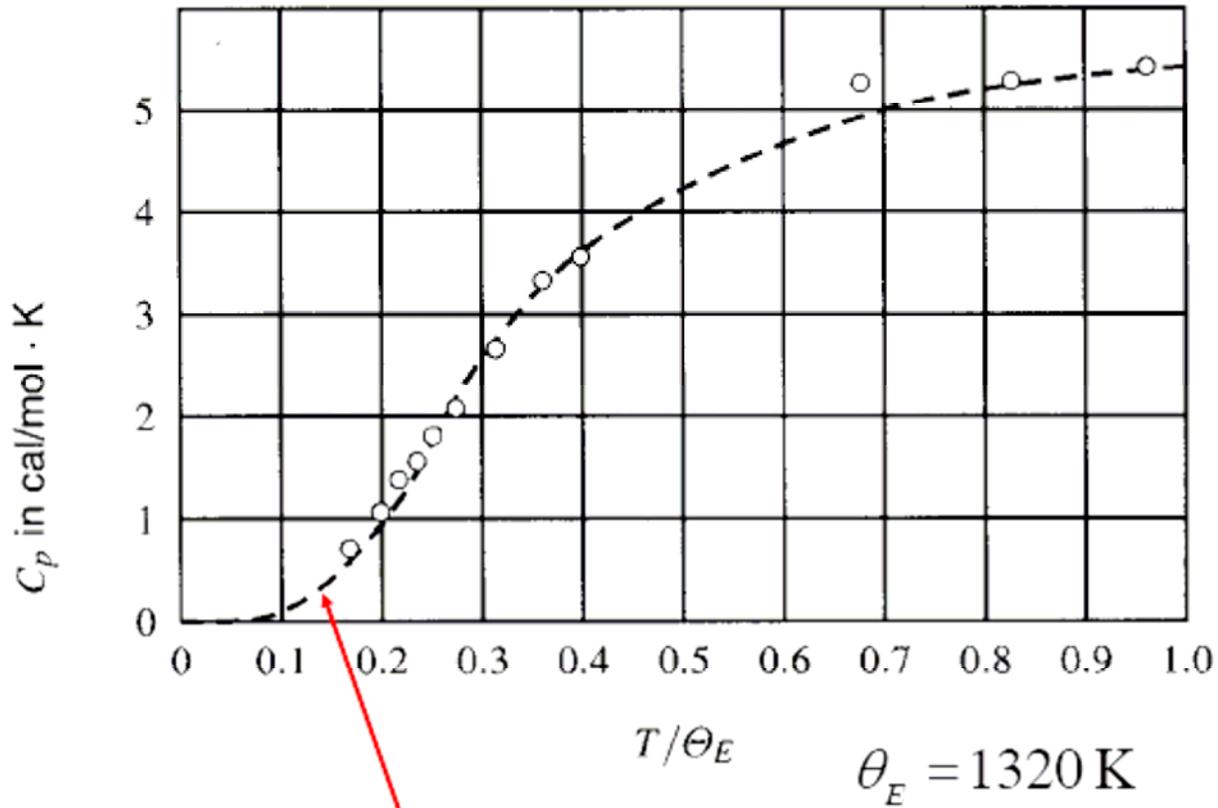


Zustandsdichte



Dispersionsrelation

Spezifische Wärme von Diamant



Einstein

Kittel, 14. Aufl., S. 139

Debye-Modell : bessere Beschreibung der 3 akustischen Phononenzweige

Die Debye-Näherung macht nun folgende Annahmen:

- Die Dispersionsrelation ist linear. $\omega(k) = c \cdot k$
- Die erste Brillouin-Zone kann durch eine Kugel mit dem Radius k_D im k -Raum ersetzt werden, die exakt N Moden (erlaubte k -Vektoren) enthält. N ist die Gesamtzahl der Atome im Kristall.

Somit:

$$\frac{(2\pi)^3}{V} N = \frac{4\pi}{3} k_D^3$$

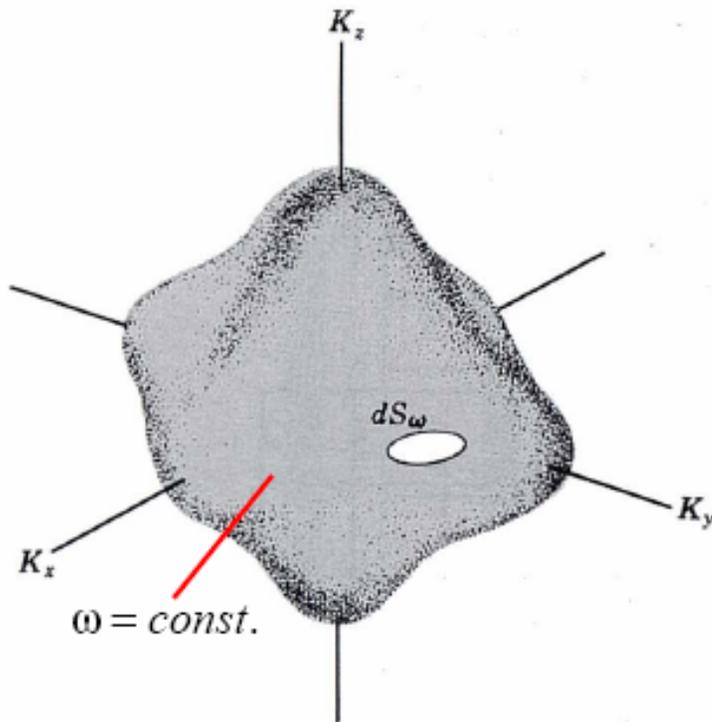
Volumen pro k -Vektor

Mit $\omega(k) = c \cdot k$ definiert dies die Debye-Temperatur Θ_D

$$k_b \Theta_D = \hbar \omega_D = \hbar c k_D \quad \text{Debye-Temperatur}$$

Θ_D definiert die Temperatur, unterhalb der Moden „einfrieren“!

Zustandsdichte $D(\omega)d\omega = \text{Anzahl der Zustände in } [\omega, \omega + d\omega]$



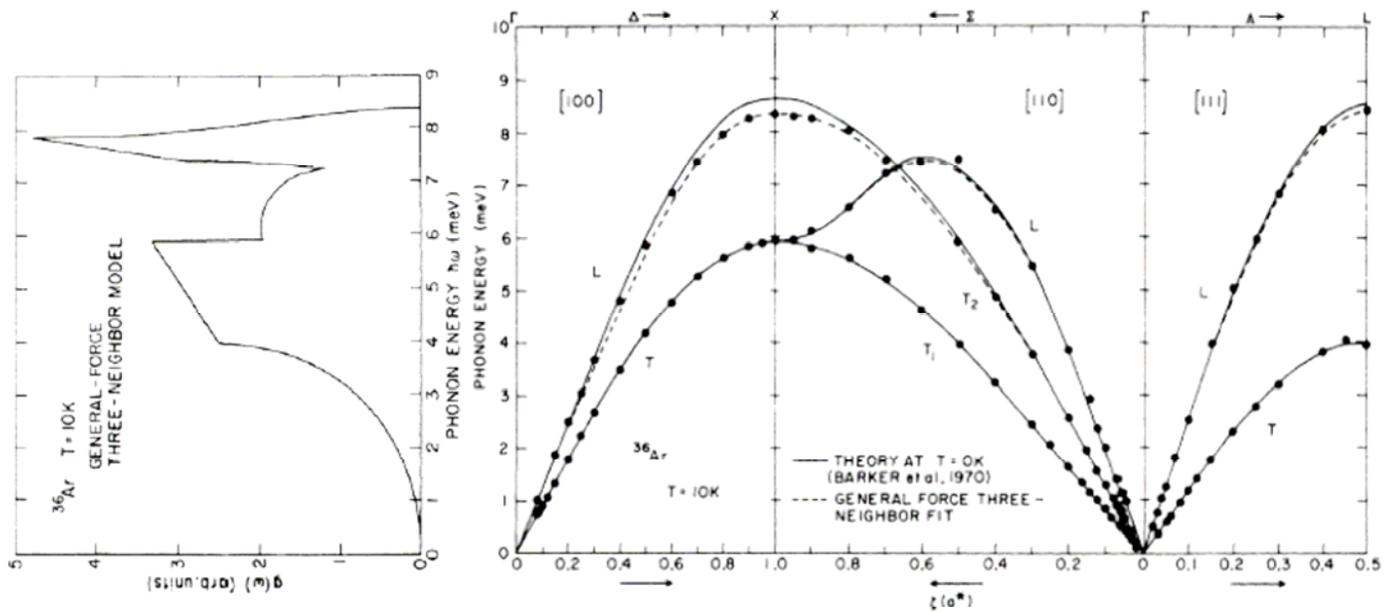
$\omega(\vec{K})$ sei gegeben

$$\Rightarrow D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\text{Schale}} d^3K$$

Das Integral erstreckt sich über zwei Oberflächen im \vec{K} -Raum, auf denen die Phononenfrequenz konstant ω und $\omega + d\omega$ ist.

$$\int_{\text{Schale}} d^3K = \int dS_\omega dK_\perp$$

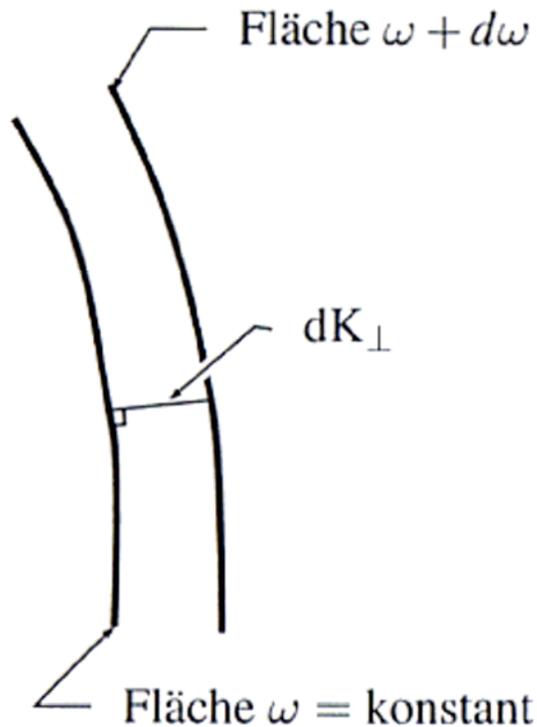
festes ^{36}Ar , fcc, Neutronenstreuung



Zustandsdichte

Dispersionsrelation

Y. Fujii *et al.*,
Phys. Rev. B **10**, 3647 (1974)



$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int dS_{\omega} dK_{\perp}$$

$$|\bar{\nabla}_{\vec{K}} \omega(\vec{K})| dK_{\perp} = d\omega$$

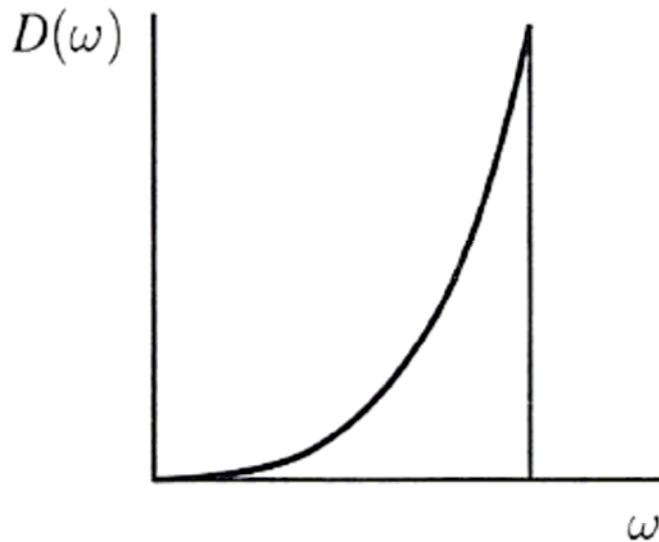
$$\Rightarrow dS_{\omega} dK_{\perp} = dS_{\omega} \frac{d\omega}{|\bar{\nabla}_{\vec{K}} \omega(\vec{K})|} = dS_{\omega} \frac{d\omega}{v_{\text{Gruppe}}}$$

$$\Rightarrow D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\omega=\text{const.}} \frac{dS_{\omega}}{v_{\text{Gruppe}}} d\omega$$

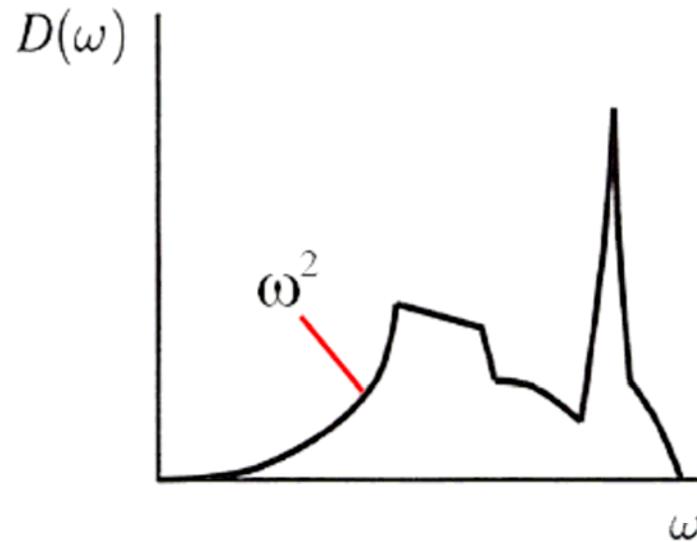
$$\Rightarrow D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega=\text{const.}} \frac{dS_{\omega}}{v_{\text{Gruppe}}}$$

Das Integral erstreckt sich über die Oberfläche konstanter Frequenz ω im \vec{K} -Raum.

Debye-Modell : $D(\omega) = 3V/(2\pi)^3 (\omega/c)^2 (4\pi)/c = 3V/(2\pi^2 c^3) \omega^2 \sim \omega^2 !!!$



Zustandsdichte nach dem Debye-Modell:
 $D(\omega) \sim \omega^2$

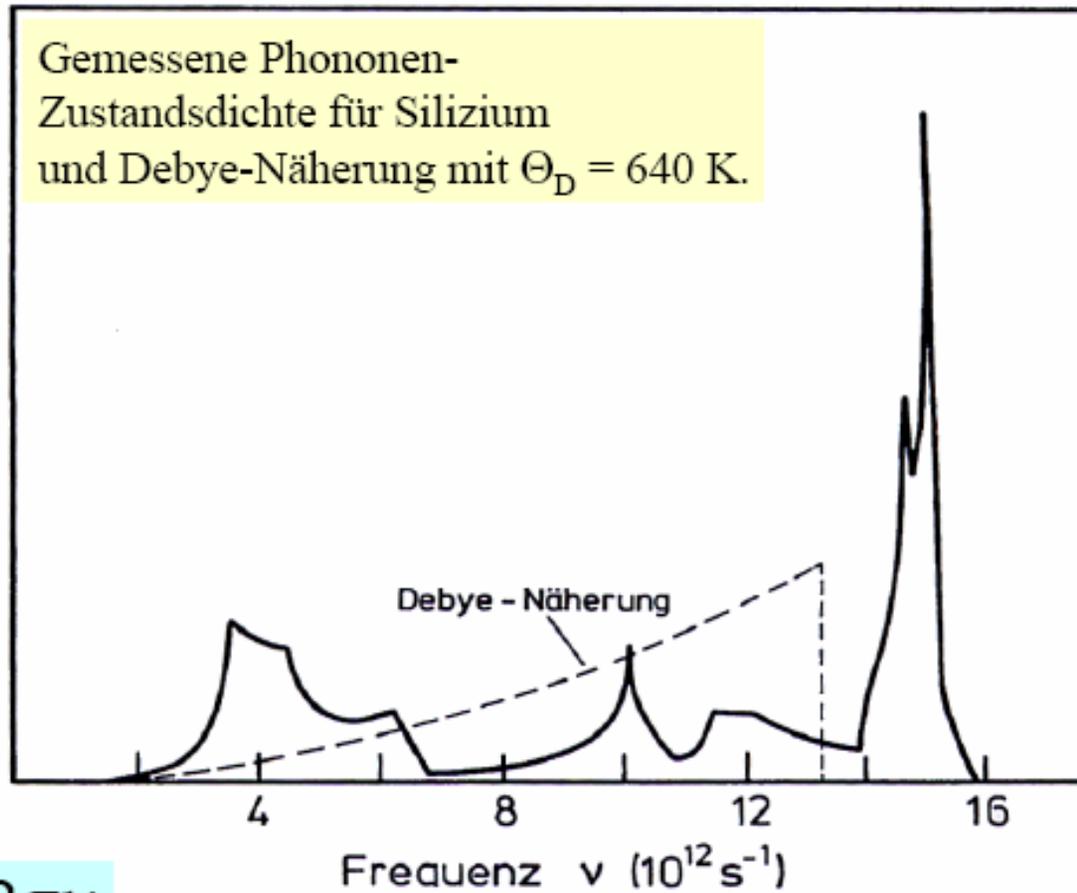


Reale Zustandsdichte für einen Kristall

- ω_D ist so gewählt, dass die Normierung (Abzählen der Moden) stimmt !

Gemessene Phononen-
Zustandsdichte für Silizium
und Debye-Näherung mit $\Theta_D = 640$ K.

Zustandsdichte $D(\omega)$

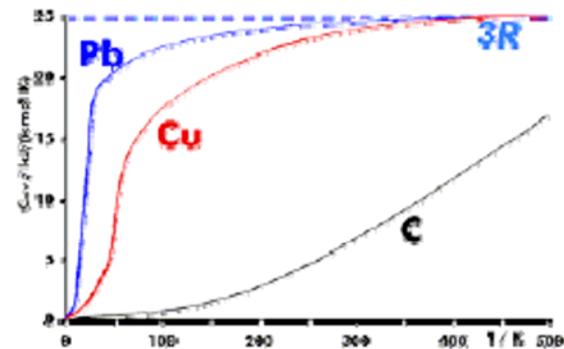


$$\omega = 2\pi\nu$$

Die Debye-Temperatur für verschiedene Elemente:

DEBYE TEMPERATURES FOR SELECTED ELEMENTS*

ELEMENT	Θ_D (K)	ELEMENT	Θ_D (K)
Li	400	A	85
Na	150	Ne	63
K	100		
		→ Cu	315
Be	1000	Ag	215
Mg	318	Au	170
Ca	230		
		Zn	234
B	1250	Cd	120
Al	394	Hg	100
Ga	240		
In	129	Cr	460
Tl	96	Mo	380
		W	310
→ C (diamond)	1860	Mn	400
Si	625	Fe	420
Ge	360	Co	385
Sn (grey)	260	Ni	375
Sn (white)	170	Pd	275
→ Pb	88	Pt	230
As	285	La	132
Sb	200	Gd	152
Bi	120	Pr	74



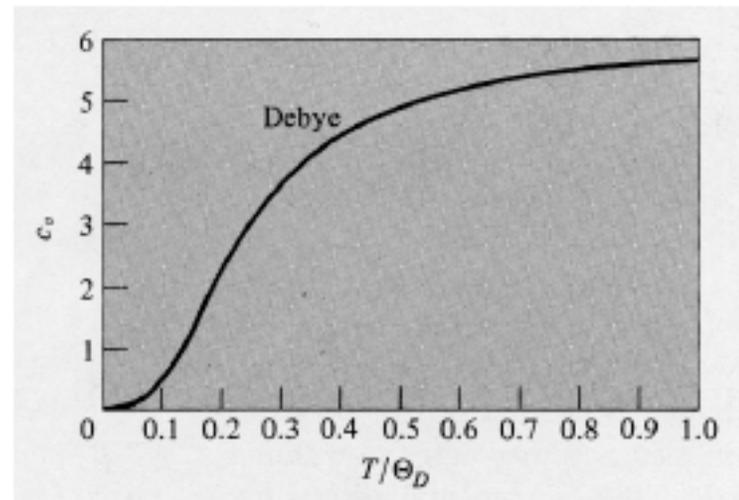
Das „Einfrieren“ erfolgt später für Elemente mit höherer Debye-Temperatur!

Mit diesen Näherungen folgt für die spezifische Wärme c_V : $\rightarrow 12\pi^4/45$ für $T \rightarrow 0$

$$c_V^D = \frac{3}{2} \frac{k_D^3}{\pi^2} k_b \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Spezifische Wärme nach Debye

mit $x = \frac{\hbar ck}{k_b T}$



Im Grenzfall sehr niedriger Temperaturen folgt:

$$c_V^D \approx \frac{2\pi^2 k_D^3}{5} k_b \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

Und für: $k_b T \gg \hbar ck$ folgt das klassische Resultat: $c_V^D = 3k_b T \frac{N}{V}$

V.5.2 Anharmonizität

Harmonische Näherung : Potenzialentwicklung bis zur zweiten Ordnung

- ➔ a) keine thermische Ausdehnung
- b) Kraftkonstanten oder elastische Konstanten hängen nicht von T oder P ab
- c) spezifische Wärme wird konstant bei hoher T
- d) $C_p = C_v$
- e) keine Kopplung zwischen Phononen ➔ scharf in Energie, unendlich Lebenszeit
- f) thermische Leitfähigkeit aufgrund der Phononen ist unendlich

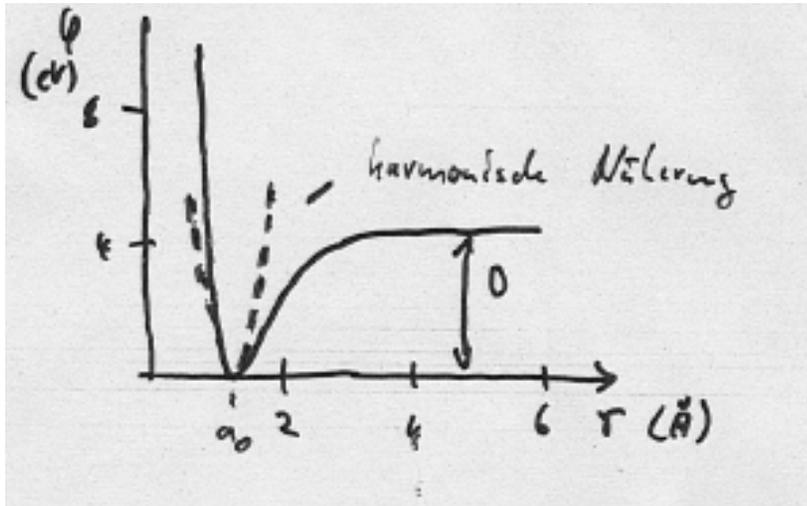
ABER : in realen Kristallen sind a)-f) nicht erfüllt

⇔ anharmonische Effekte

Beispiel anharmonisches 2-atomiges Molekül :

$$\text{Morse-Potential } \varphi(r) = D [1 - \exp(-\lambda(r - a_0))]^2 \quad \lambda > 0$$

Morse-Potential $\varphi(r) = D [1 - \exp(-\lambda(r - a_0))]^2$ $\lambda > 0$



HCl – Molekül

$D = 4.4 \text{ eV}$, $\lambda = 1.9 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$

$a_0 = 1.27 \text{ \AA}$.

- allgemein : abstoßende klein-r-Seite ist steiler als anziehende groß-r-Seite
- $T \sim 0$: parabolische Beschreibung um $r \sim a_0$
- endliche T : Verschmierung zu größeren r
- alle normalen Potenziale haben diese Eigenschaft !!!

Morse-Potential $\varphi(r) = D [1 - \exp(-\lambda(r-a_0))]^2 \quad \lambda > 0$

$$u_0 = r - a_0 \quad \rightarrow \quad \varphi(r) = 0.5 f_0 u_0^2 + 1/6 g_0 f_0 u_0^3 + 1/24 h_0 f_0 u_0^4 + \dots$$

$$\rightarrow \text{Bewegungsgleichungen} \quad \ddot{u}_0 + \omega_0^2 u_0 + s \omega_0^2 u_0^2 = 0$$

$$\omega_0^2 = f_0 / \mu \quad \mu \text{ reduzierte Masse} \quad s = g_0 / 2f_0$$

$$\text{Lösung : } u_0 = v_0 + A [\cos(\omega t) + \eta \cos(2\omega t)]$$

Mit $sA \ll 1$ und η sowie v_0 klein !

$$v_0 = 0.5 s A^2 \quad \omega^2 = \omega_0^2 (1 - s^2 A^2) \quad \text{und } \eta = s A / 6$$

$$\langle r \rangle = a = a_0 + v_0 = a_0 - \frac{1}{4} \frac{g_0}{f_0} A^2 > a_0 \quad \text{und}$$

d.h. : die anharmonischen Terme führen zu einer Verschiebung von ω und r !

Thermodynamische Eigenschaften :

- Gleichgewichtswärmebad T : $\langle E \rangle = \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 = k T$ mit $\omega \sim \omega_0$
damit $A^2 = 2kT/f_0$

$\langle r \rangle = a = a_0 - \frac{1}{4} g_0/f_0 A^2 = a_0 - \frac{1}{2} g_0^2/f_0 kT$ thermische Ausdehnung

$\omega^2(T) = \omega_0^2(1 - g_0^2/f_0^3 kT)$ Frequenzverschiebung (Weichwerden)

Phononenfrequenzen werden mit zunehmender Temperatur weicher !

- bei mehreren Atomen wird die Rechnung sehr viel komplizierter,
da nicht nur $\omega_1, 2\omega_1, \dots$ und $\omega_2, 2\omega_2, \dots$ mischen, sondern auch die Frequenzen untereinander.

Merke : Anharmonizitäten : Keine einfache theoretische Beschreibung
schwache Anharmonizitäten : **harmonische Lösung und Störung**

V.5.3 Thermische Leitfähigkeit

$$\mathbf{J} = - \mathbf{K} \, d\mathbf{T}/d\mathbf{x}$$

\mathbf{J} Wärmestrom \mathbf{K} thermische Leitfähigkeit $d\mathbf{T}/d\mathbf{x}$ Temperaturgradient

- wir betrachten nun die Phononenstreuung
- λ ist die mittlere freie Weglänge der Phononen λ_x parallel zu x

$$\Delta T = \lambda_x \, d\mathbf{T}/d\mathbf{x} = v_x \, \tau \, d\mathbf{T}/d\mathbf{x} \quad \tau \text{ mittlere Phononenlebenszeit}$$

Differenz der Besetzungen :

$$n(T+dT) - n(T) = \Delta T \, dn/dT = v_x \, \tau \, d\mathbf{T}/d\mathbf{x} \, dn/dT$$

Energiefluss entspricht der

Driftgeschwindigkeit * Phononenenergien * Differenz der Bestzungszahlen :

$$\mathbf{J} = - v_x \sum_j \hbar \omega_j [n_j(T + \Delta T) - n_j(T)] = - v_x^2 \tau \, d\mathbf{T}/d\mathbf{x} \sum_j \hbar \omega_j \, dn_j/dT = - v_x^2 \tau \, d\mathbf{T}/d\mathbf{x} C_V$$

Mit $v_x^2 = 1/3 v^2$ folgt :

$$\mathbf{K} = 1/3 v^2 \tau C_V = 1/3 v \lambda C_V$$

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau C_V = \frac{1}{3} v \lambda C_V$$

- tiefe Temperaturen : λ von der Kristallgröße gegeben und damit konstant
 - κ ist proportional zu C_V
- hohe Temperaturen : Umklapp-Prozesse
 - τ und λ nehmen schnell ab
 - damit nimmt auch die Wärmeleitfähigkeit ab

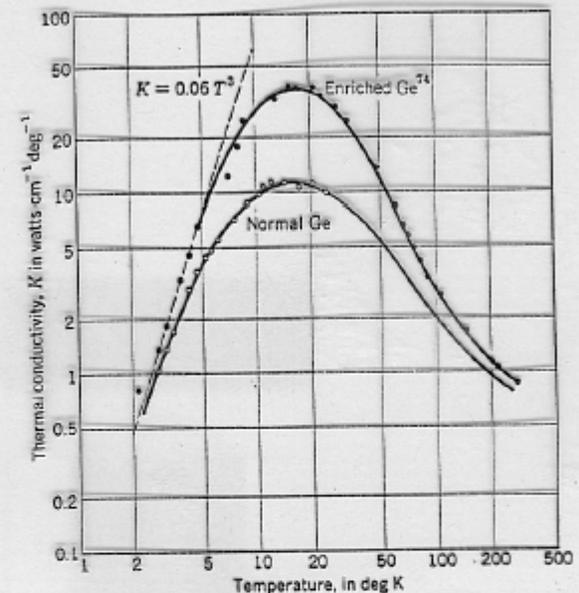


Figure 23 Isotope effect on thermal conduction in germanium, amounting to a factor of three at the conductivity maximum. The enriched specimen is 96 percent Ge^{74} ; natural germanium is 20 percent Ge^{70} , 27 percent Ge^{72} , 8 percent Ge^{73} , 37 percent Ge^{74} , and 8 percent Ge^{76} . Below 5°K the enriched specimen has $K = 0.060 T^3$, which agrees well with Casimir's theory for thermal resistance caused by boundary scattering. The conductivity data lead to a boundary-scattering mean free path of 1.80 mm, as compared with 1.57 mm calculated from the area of the cross-section. [After T. H. Geballe and G. W. Hull, Phys. Rev. 110, 773 (1958).]

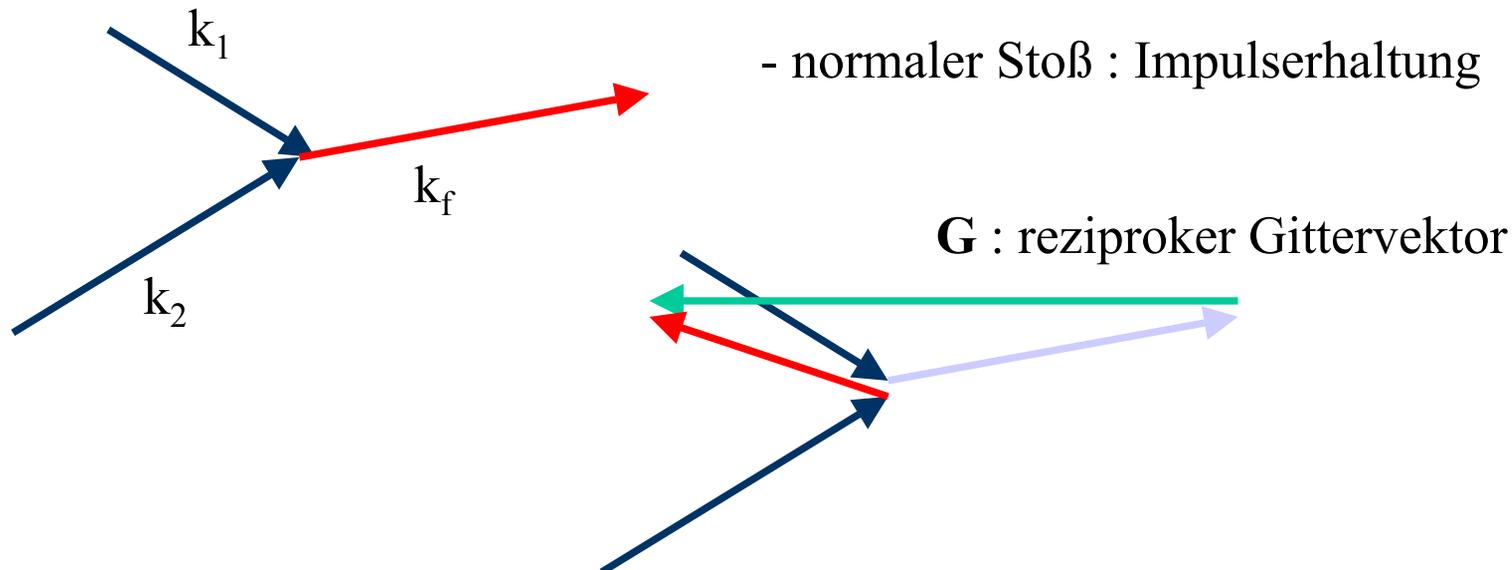
-Phonon-Phonon-Streuung :

harmonischer Kristall → keine Phonon-Phonon-Streuung

anharmonischer Kristall → Streuprozesse

In einem Gas bleiben bei Stößen Gesamtimpuls und Gesamtenergie erhalten;
warum bei den Phononen nicht?

Antwort : Im Kristall bleibt nur der Kristallimpuls erhalten !



-Umklapp-Prozesse : k_1+k_2 streut aus der 1. Brillouin-Zone heraus

➔ Verlust des Impulses

-Phononen 1 und 2 haben in etwa $k \sim G/2$ und damit Energie $\hbar\omega_D/2$

➔

$$n \sim \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_D}{2k_B T}\right) - 1} \approx \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Theta_D}{2T}\right) & T \ll \Theta_D \\ \frac{2T}{\Theta_D} & T \gg \Theta_D \end{cases}$$

$$\Rightarrow \kappa \sim 1/n \approx \begin{cases} \exp\left(\frac{\Theta_D}{2T}\right) & T \ll \Theta_D \\ \frac{\Theta_D}{2T} & T \gg \Theta_D \end{cases}$$

- auch die thermische Leitfähigkeit wird von der Debye-Temperatur bestimmt !