

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОНИКИ

Тепловые Свойства Твердого Тела

<http://webcenter.ru/~litnevsk>

Содержание

Введение

1. Классическая теория теплоемкости
2. Распределение Бозе-Энштейна
3. Теория Дебая

Введение

Внутренняя энергия идеального газа:

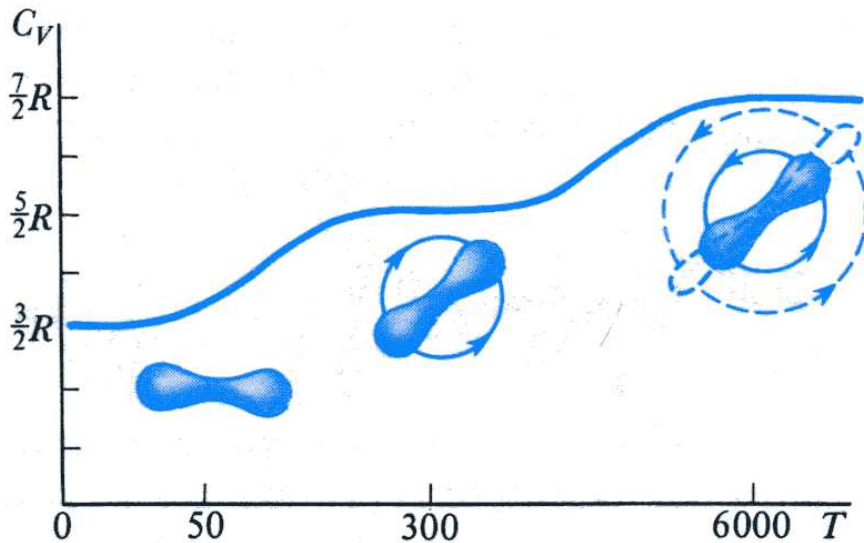
$$W_{\text{вн}} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT$$

$$C_{vV} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dW_{\text{вн}} + \delta A}{dT} \right)_V = \frac{i}{2} R$$

- молярная теплоемкость при постоянном объеме.

Теплоемкость не зависит от температуры!

$$C_{vV} = \frac{i}{2} R$$



37

Экспериментальная зависимость C_V молекулярного водорода от T

$T = 50\text{K}$:



$T = 300\text{K}$:



$T = 6000\text{K}$:



1. Классическая теория теплоемкости

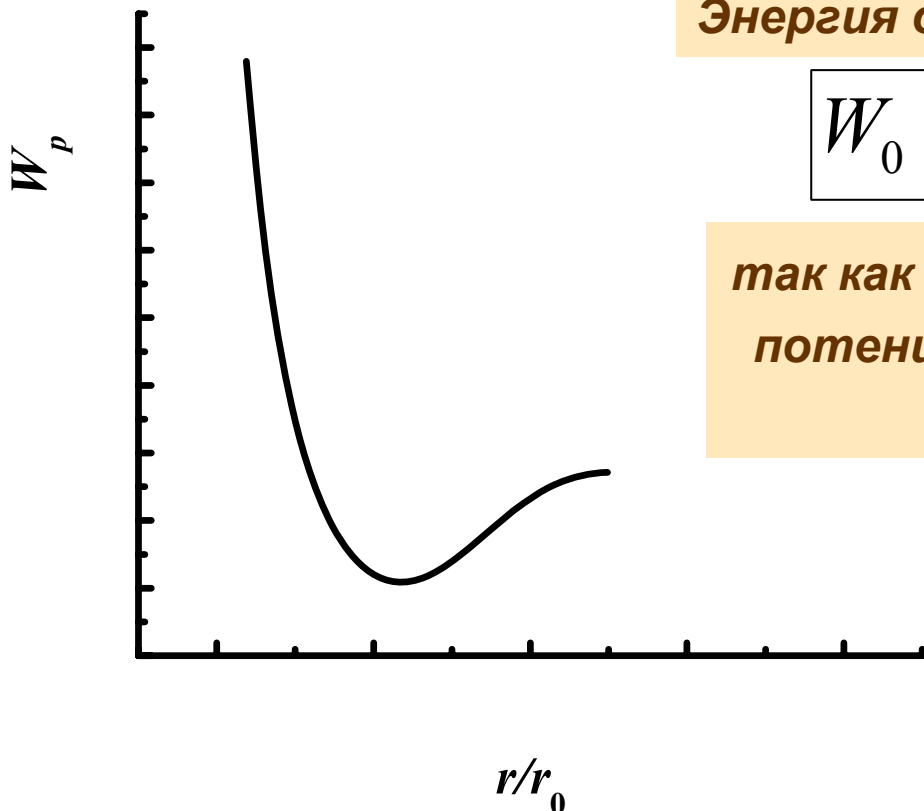
- Закон Дюлонга-Пти
- Теплоемкость электронного газа
- Проблемы классической теории теплоемкости кристаллов

Закон Дюлонга - Пти

Энергия одной молекулы твердого тела:

$$W_0 = W_{0p} + W_{0k} = 2 \langle W_{0k} \rangle$$

так как средние значения кинетической и потенциальной энергии гармонического осциллятора равны (доказать!)



$$W_{\text{BH}} = 2 \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT$$

получить!

$$C_v = 2 \frac{3}{2} R = 3R$$

получить!

$$C_v = 3R$$

- закон Дюлонга и Пти

Теплоемкость электронного газа

По классическим представлениям свободные электроны в металле – аналог одноатомного идеального газа.

Его молярная теплоемкость:

$$C_v = \frac{3}{2}R$$

По закона Дюлонга и Пти молярная теплоемкость простых неметаллических твердых тел:

$$C_v = 3R$$

С учетом закона Дюлонга и Пти молярная теплоемкость простых металлических твердых тел:

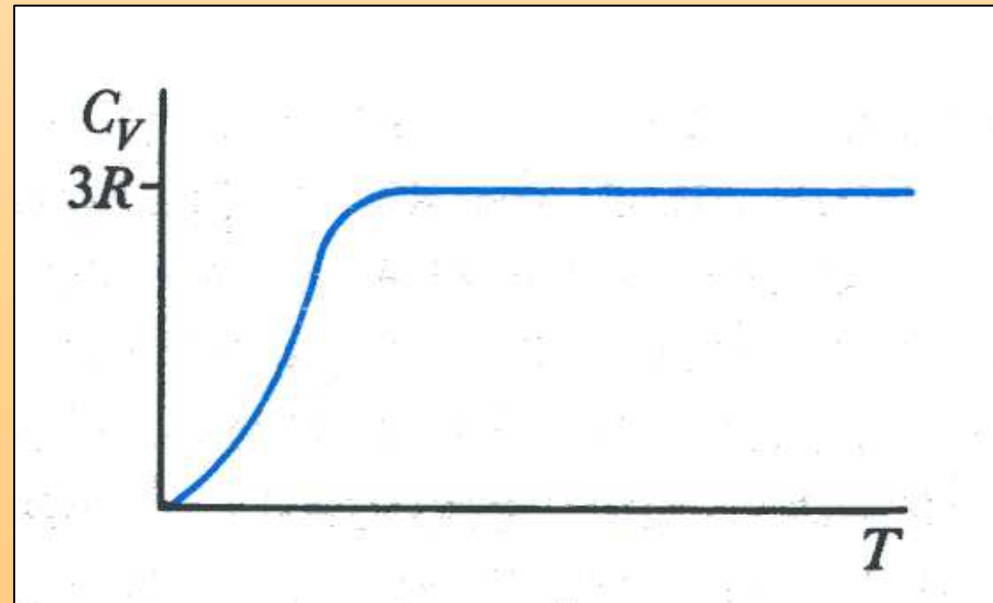
$$C_v = 3R + \frac{3}{2}R = 4,5R$$

Проблемы классической теории теплоемкости кристаллов

1. При комнатной температуре некоторые твердые тела (алмаз, бериллий, кремний, бор) имеют молярную теплоемкость меньше $3R$.

2. Молярная теплоемкость этих тел зависит от температуры.

3. Экспериментальный график зависимости молярной теплоемкости твердых тел от температуры



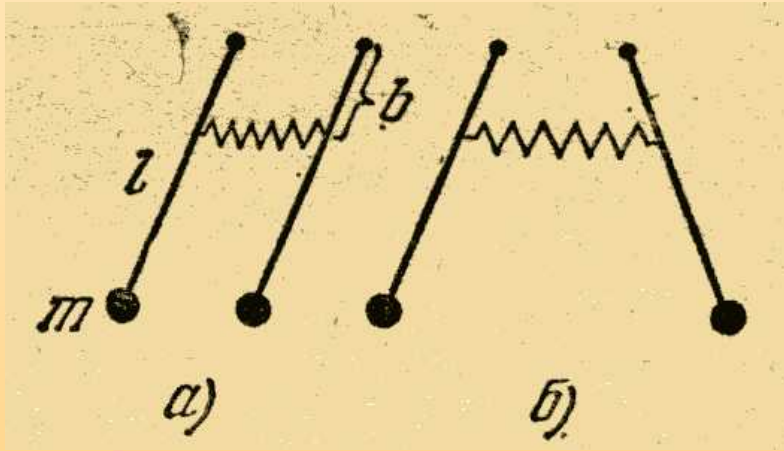
4. Молярная теплоемкость металлов и неметаллов одинакова: нет вклада электронного газа.

2. Распределение Бозе-Энштейна

- Нормальные колебания
- Понятие о фононах
- Вывод распределения Бозе-Энштейна
- График распределения Бозе-Энштейна
- Плотность состояний

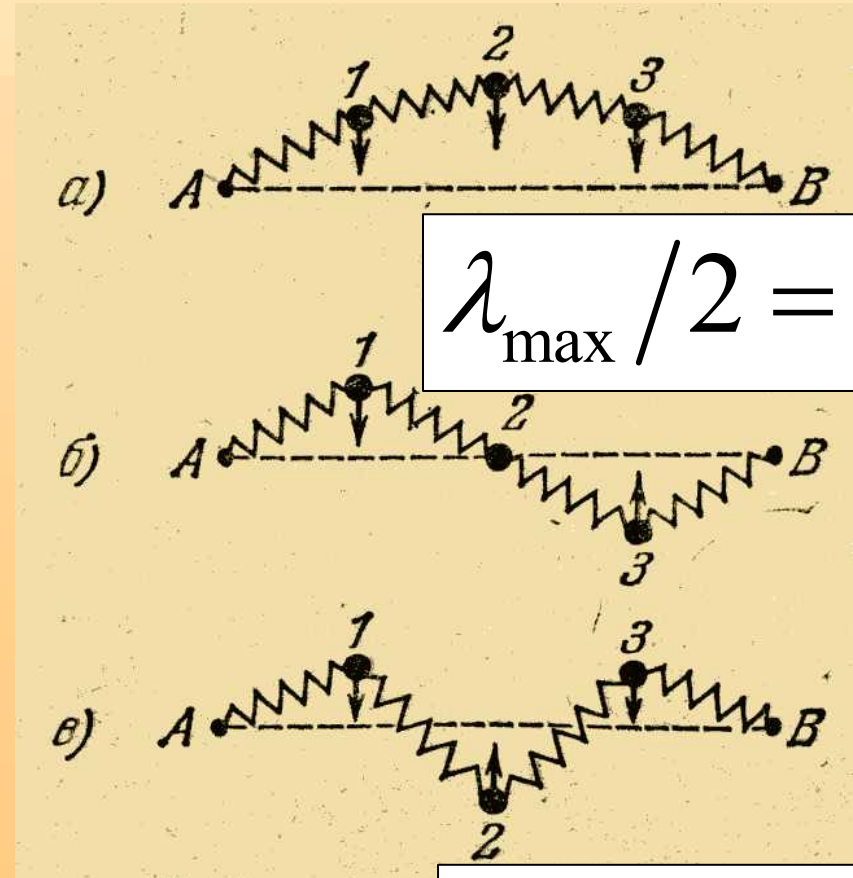
Нормальные колебания

Колебания атомов в узлах кристаллической решетки не являются независимыми.



Число нормальных колебаний равно числу степеней свободы системы осцилляторов.

Произвольные движения осцилляторов можно представить в виде суперпозиции нормальных колебаний.



$$\lambda_{\max} / 2 = l$$

$$\lambda_{\min} / 2 = a$$

Понятие о фононах

Каждое из нормальных колебаний характеризуется своей частотой, значит, и энергией:

$$W_i = \hbar \omega_i$$

Учитывая, что эта формула точно так же выглядит для фотонов, справедливо говорить об особых квазичастицах – **фононах**, имеющих энергию, импульс и другие характеристики, аналогичные характеристикам фотонов.

В отличие от фотонов, фононы не могут существовать вне кристалла (поэтому и квазичастицы).

Понятие о фононах позволяет говорить о узлах кристаллической решетки и «фононной газе», энергия которого – это энергия тепловых колебаний кристаллической решетки.

Фонон - это квазичастица, квант энергии упругих хаотических (тепловых) колебаний кристаллической решетки, связанный с нормальным колебанием.

Обмен энергией между узлами решетки можно рассматривать как обмен фононами, которые распространяются со скоростью звука.

Вывод распределения Бозе-Энштейна

Под термодинамической системой будем понимать частицы (фононы), находящиеся на одном уровне. Энергия такой системы:

$$W = W_i \cdot N_i$$

Система может обмениваться с окружением не только энергией, но и частицами, значит, распределение Гиббса имеет вид:

$$f(q, p) = C \exp\left(-\frac{W(q, p) - \mu N}{kT}\right)$$

Бозоны не подчиняются принципу Паули, могут оказаться на уровне с любой, сколь угодно малой энергией, даже если эти уровни заняты.

Химический потенциал « μ » по сути – это минимальная энергия, которая вносится в систему при изменении количества частиц в этой системе на единицу.

Следовательно, для бозонов химический потенциал принимается равным нулю!

$$f(q, p) = C \exp\left(-\frac{W(q, p)}{kT}\right)$$

Вывод распределения Бозе-Энштейна (2)

Вычислим среднее число частиц (бозонов) в одном энергетическом состоянии:

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N_i=0}^{\infty} N_i \exp\left(-\frac{W_i N_i}{kT}\right)}{\sum_{N_i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{W_i N_i}{kT}\right)} = \frac{\sum_{N_i=0}^{\infty} N_i \exp(-N_i x)}{\sum_{N_i=0}^{\infty} \exp(-N_i x)} =$$

$$x = \frac{W_i}{kT}$$

-обозначение

$$= -\frac{d}{dx} \ln \sum_{N_i=0}^{\infty} \exp(-N_i x) = -\frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1}$$

Сумма бесконечно убывающей последовательности:

Получим распределение Бозе-Энштейна:

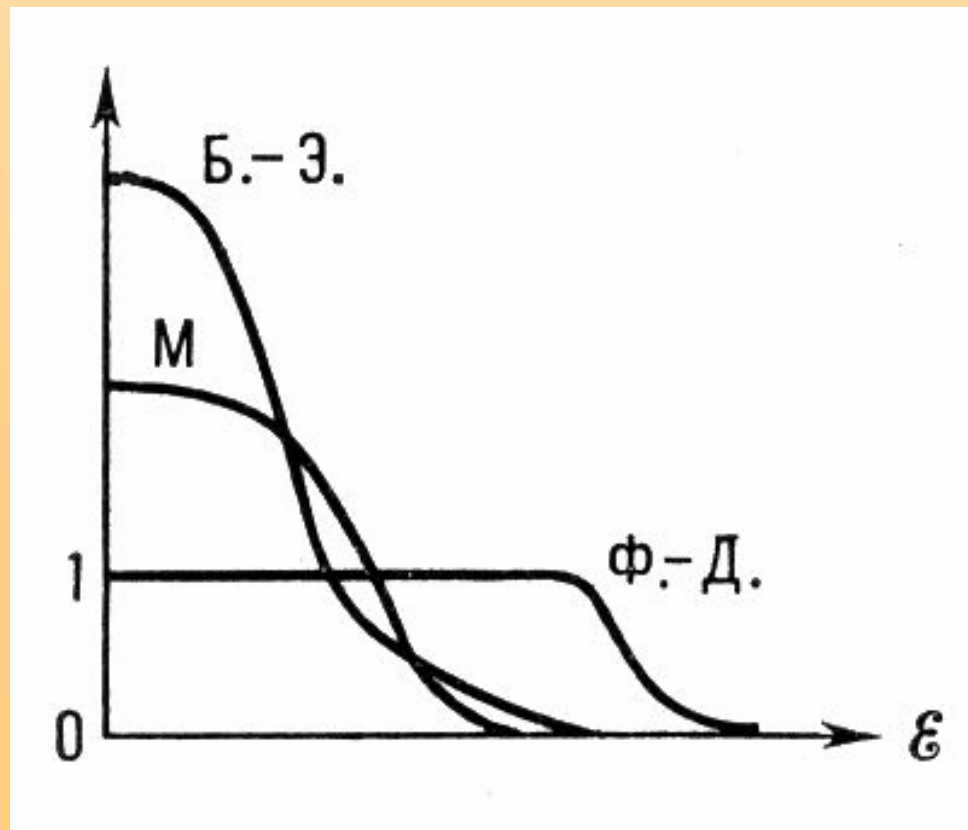
$$S = \sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1 - q}, \quad q = e^{-x}$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{W}{kT}\right) - 1}$$

Оно позволяет вычислить среднее число частиц на одном энергетическом уровне, справедлива для энергии $W > 0$.

График распределения Бозе-Энштейна

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{W}{kT}\right) - 1}$$



Плотность состояний

Число нормальных колебаний (число состояний), принадлежащих интервалу частот от ω до $(\omega + d\omega)$, приходящееся на единицу объема кристалла определяется выражением:

$$dN_{\omega} = \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}$$

- плотность состояний быстро возрастает с увеличением частоты.

С учетом двух поперечных и одной продольной поляризаций стоячих волн, полагая фазовые скорости этих волн одинаковыми:

$$dN_{\omega} = \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}$$

Полное число нормальных колебаний равно числу степеней свободы:

$$3n = \int dN_{\omega} = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3} = \frac{\omega_{\max}^3}{2\pi^2 v^3}$$

Отсюда:

$$\omega_{\max} = v \sqrt[3]{6\pi^2 n}$$

Исключая скорость, получим:

$$dN_{\omega} = 9n \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_{\max}^3}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{2\pi v}{\omega_{\max}} \cong \frac{2}{\sqrt[3]{n}} \cong 2a$$

3. Теория Дебая

- Внутренняя энергия кристалла
- Характеристическая температура Дебая
- Теплоемкость
- Теплоемкость при высоких температурах
- Закон кубов Дебая
- Теплоемкость электронного газа

Внутренняя энергия кристалла

Внутренняя энергия
единицы объема кристалла:

$$W_{\text{BH}} = \int \langle W_0(\omega) \rangle dN_\omega$$

Энергия гармонического осциллятора:

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

Полагая энергию нормального колебания частоты ω кратной числу фононов такой энергии, средняя энергия одного квантового состояния есть:

$$\langle W \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \langle N \rangle \hbar \omega = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1}$$

Тогда внутренняя энергия единицы объема кристалла:

$$W_{\text{BH}} = \frac{9n}{\omega_{\text{max}}^3} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1} \right) \omega^2 d\omega = W_0 + \frac{9n\hbar}{\omega_{\text{max}}^3} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1}$$

Характеристическая температура Дебая

Процедура вычисления интеграла для внутренней энергии выбирается, исходя из значения показателя экспоненты, который определяется температурой кристалла.

Характеристическая температура T_D , определяемая условием

$$kT_D = \hbar\omega_{\max},$$

называется характеристической температурой Дебая.

*Она указывает для каждого вещества **верхнюю границу** области температур, в которой существенны квантовые эффекты.*

Теплоемкость кристалла

По определению теплоемкости (при постоянном объеме твердого тела)

$$C = \frac{dW_{\text{вн}}}{dT} = \frac{9n\hbar}{\omega_{\text{max}}^3} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \hbar\omega^4 d\omega}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right]^2 kT^2}$$

Проверить!

Перейдем
к новой переменной:

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

Следовательно:

$$x_{\text{max}} = \frac{\hbar\omega_{\text{max}}}{kT} = \frac{T_D}{T}$$

Переходя к новой переменной, получим:

$$C = 9nk \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{x_{\text{max}}} \frac{e^x x^4 dx}{[e^x - 1]^2}$$

Проверить!

Теперь проанализируем эту формулу для частных случаев.

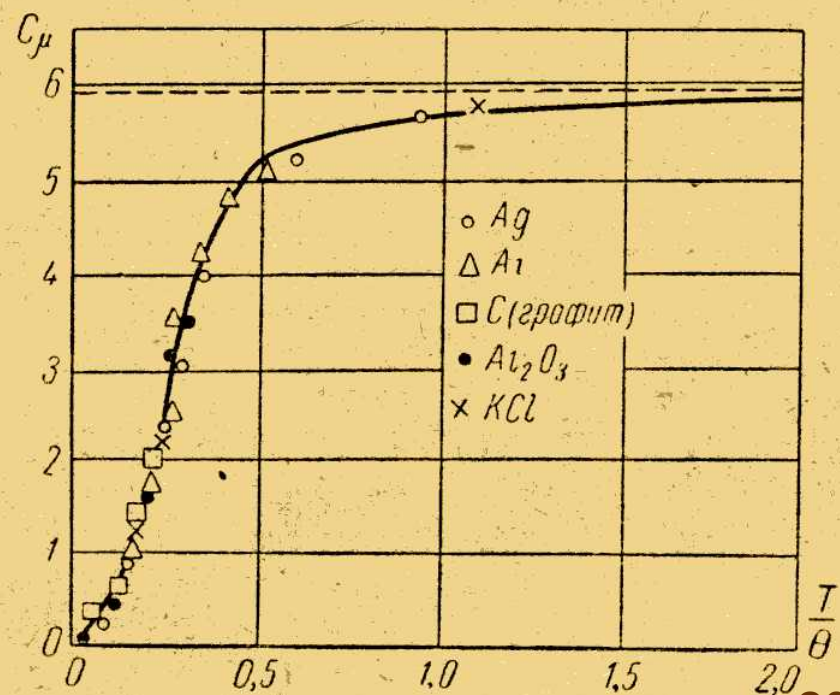
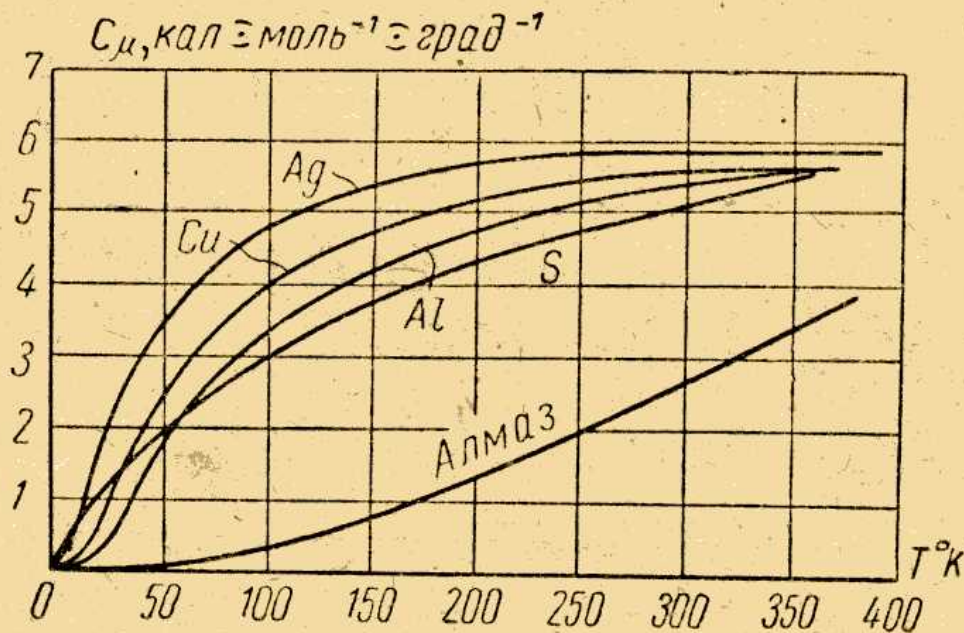
Теплоемкость кристалла (2)

Молярная теплоемкость:

$$C = 9nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{e^x x^4 dx}{[e^x - 1]^2}$$

$$C_v = 9R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{e^x x^4 dx}{[e^x - 1]^2}$$

$$C_v = CV \frac{1}{v} = 9nV \frac{N_A}{N} k \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{e^x x^4 dx}{[e^x - 1]^2} = 9R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{e^x x^4 dx}{[e^x - 1]^2}$$



Теплоемкость кристалла при высоких температурах

При $T \gg T_D$:

$$x_{\max} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} = \frac{T_D}{T} \ll 1$$

Тем более:

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$$

Тогда, разлагая экспоненту в ряд:

$$e^x \cong 1 + x + \frac{x^2}{2}$$

и пренебрегая x^2 по сравнению с единицей, получим для теплоемкости единицы объема:

$$C = 9nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{e^x x^4 dx}{[e^x - 1]^2} = 9nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{(1+x)x^4 dx}{\left[1 + x + \frac{x^2}{2} - 1 \right]^2} =$$

$$= 9nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{(1+x)x^4 dx}{x^2 \left[1 + \frac{x}{2} \right]^2} = 9nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} x^2 dx = 9nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \left(\frac{x_{\max}^3}{3} \right) = 3nk$$

Отсюда молярная теплоемкость:

$$C_v = CV \frac{1}{v} = 3nV \frac{N_A}{N} k = 3R$$

Закон «кубов» Дебая

При $T \ll T_D$:

$$x_{\max} = \frac{\hbar \omega_{\max}}{kT} = \frac{T_D}{T} \gg 1$$

Теплоемкость единицы объема:

$$C = 9nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{e^x x^4 dx}{[e^x - 1]^2} = 9nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{e^x x^4 dx}{[e^x - 1]^2} = 9nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 4 \frac{\pi^4}{15}$$

где для быстро убывающей подынтегральной функции большой верхний предел распространен до бесконечности, а интеграл интегрированием по частям сводится к табличному:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 d(e^x - 1)}{[e^x - 1]^2} = - \int_0^{\infty} x^4 d \left(\frac{1}{e^x - 1} \right) = - \underbrace{\frac{x^4}{e^x - 1}}_{=0-0} \Big|_0^{\infty} + 4 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 4 \frac{\pi^4}{15}$$

Тогда молярная теплоемкость:

$$C_v = CV \frac{1}{v} = 9nV \frac{N_A}{N} k = 9R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 4 \frac{\pi^4}{15} = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

Теплоемкость электронного газа

Согласно распределению Ферми-Дирака, большинство электронов не будут вносить вклад в теплоемкость, поскольку их энергия при нагревании кристалла не меняется.

Оценим приближенно величину электронной теплоемкости:

при повышении температуры увеличат свою энергию электроны с энергиями, принадлежащими интервалу:

$$(W_F - kT; W_F + kT)$$

Доля таких электронов от числа электронов проводимости:

$$\frac{2kT}{W_F}$$

Если бы вклад в теплоемкость (молярную) вносили все электроны проводимости, то она была бы равна:

$$z \frac{3}{2} R$$

Здесь z – количество электронов проводимости на каждый атом.

$$C_{v \text{ эл}} = \frac{3}{2} zR \frac{2kT}{W_F} = 3zR \frac{T}{T_F}$$

Здесь введено обозначение температуры Ферми:

$$T_F = \frac{W_F}{k}$$

Более точный расчет дает:

$$C_{v \text{ эл}} = \frac{\pi^2}{2} zR \frac{T}{T_F}$$

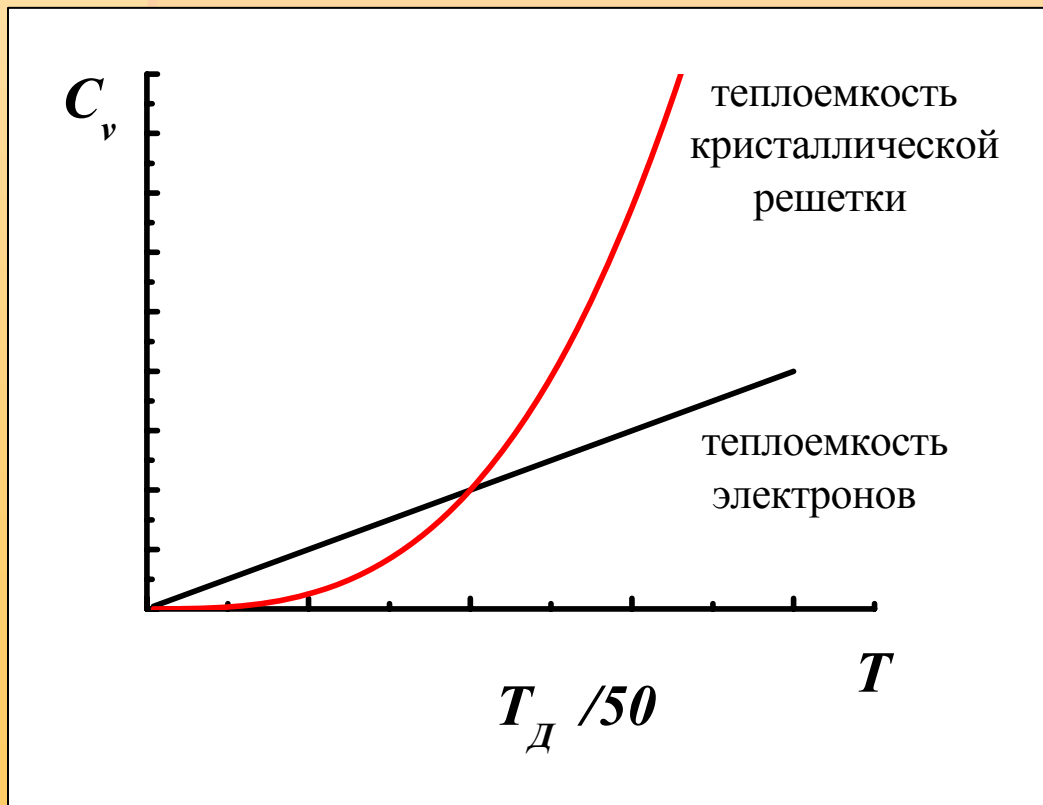
Теплоемкость электронного газа (2)

При $T \gg T_D$:

$$\frac{C_{v \text{ эл}}}{C_v} = \frac{C_{v \text{ эл}}}{3R} = \frac{\pi^2}{6} Z \frac{T}{T_F}$$

При температурах выше температуры Дебая электронная теплоемкость составляет небольшую часть теплоемкости кристалла!

При $T \ll T_D$:



При низких температурах электронная теплоемкость даже больше теплоемкости кристалла!