

Wykład 14

Elektrony i dziury - obsadzenie stanów

Rozkład Fermiego-Diraca

$$f_0 = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_0 T}}}$$

Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu kwantowego o energii E

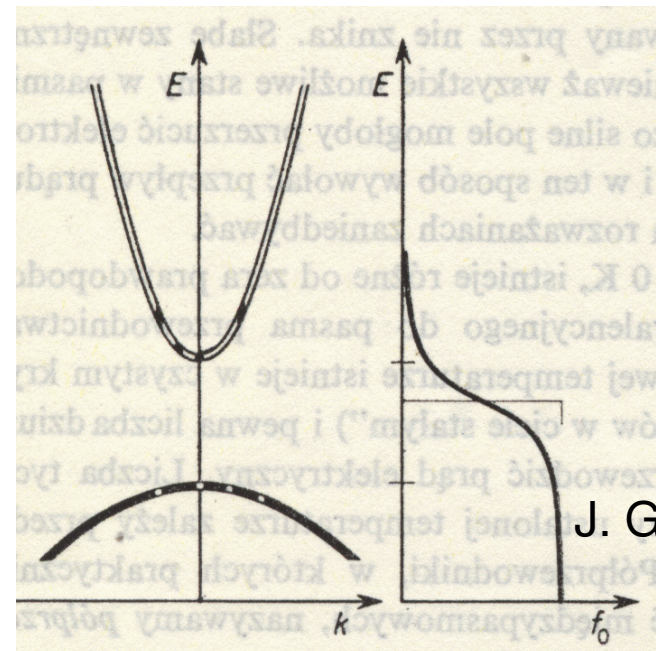
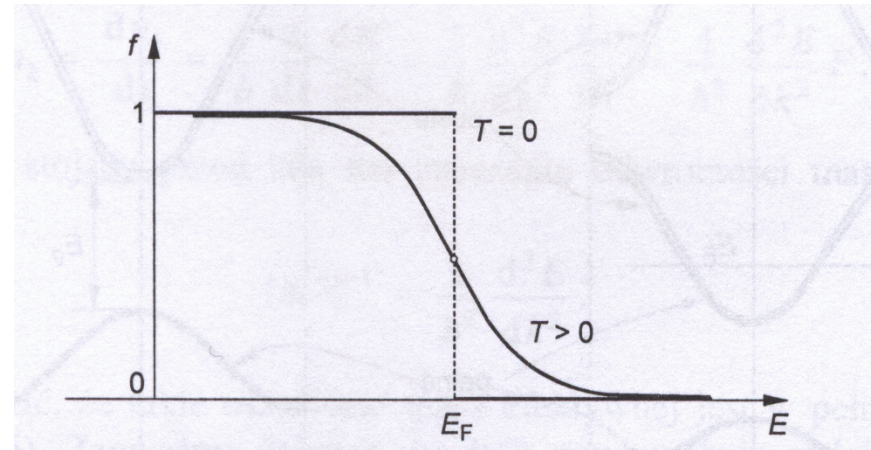
E_F – potencjał chemiczny

$$E_F = \frac{\partial F}{\partial n_i}$$

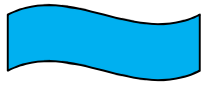
$$F = U - TS$$

$$\delta F = \sum_i \frac{\partial F}{\partial n_i} \delta n_i = 0$$

F - energia swobodna Helmholtza. W warunkach równowagi energia swobodna całego układu musi być niezmiennicza ze względu na wariację względnych obsadzeń poziomów.



J. Ginter



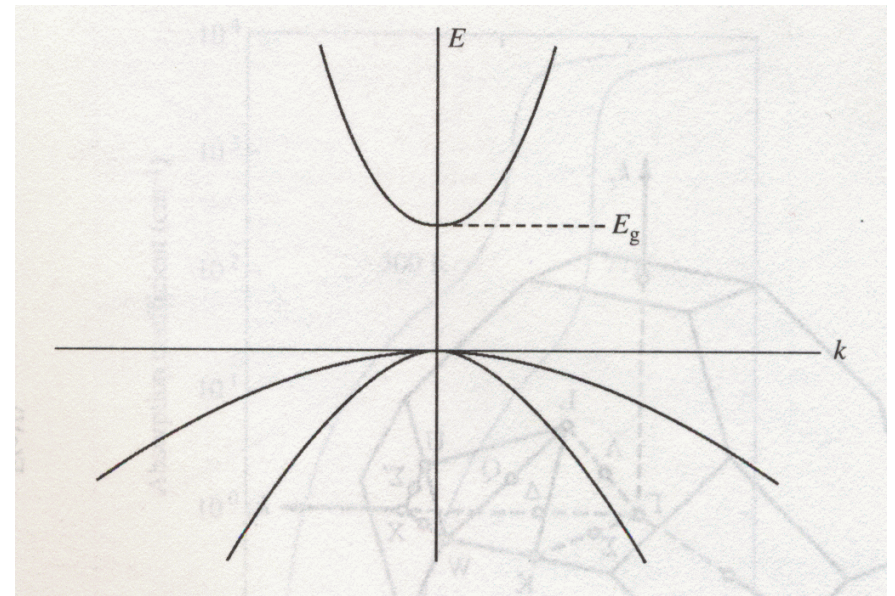
Półprzewodnik samoistny

Koncentracja (gęstość) elektronów o energii z przedziału $(E, E+dE)$

$$\rho(E) \equiv g(E) \quad (\text{inne oznaczenie})$$

$$dn = f_0(E, T) g_e(E) dE$$

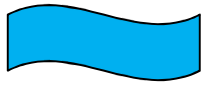
$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c}$$



Zakładamy, że E_F jest w przerwie energetycznej, $(E - E_F) \gg k_0 T$

$$f_0 \approx e^{-\frac{(E - E_F)}{k_0 T}}$$

Material	E_g	m_c^*	m_{lh}^*	m_{hh}^*
GaAs	1.52	0.067	0.082	0.45
InAs	0.42	0.023	0.025	0.41
InSb	0.24	0.014	0.016	0.40

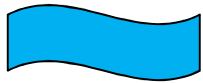


Półprzewodnik samoistny

Prawdopodobieństwo znalezienia dziury w paśmie walencyjnym

$$\begin{aligned} |E - E_F| &\gg k_0 T & f_h &= 1 - f_0 = 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{(E - E_F)}{k_0 T}}} \\ E - E_F &< 0 & f_h &\approx 1 - \left[1 - e^{\frac{(E - E_F)}{k_0 T}} \right] = e^{\frac{(E - E_F)}{k_0 T}} \\ e^{\frac{E - E_F}{k_0 T}} &\ll 1 \end{aligned}$$

$$g_h(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_v - E}$$



Wykład 14

Koncentracja elektronów i dziur (przypadek niezdegenerowany $E_F \ll k_0T$)

Elektrony w paśmie przewodnictwa

$$n = \int_{E_c}^{\infty} f_0 g_e(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_c}^{\infty} e^{-\frac{(E-E_F)}{k_0T}} \sqrt{E-E_c} dE$$

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_F - E_c}{k_0 T}} = N_c e^{\frac{E_F - E_c}{k_0 T}}$$

Podstawiamy

$$x = \frac{(E - E_c)}{k_0 T}$$

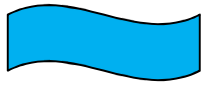
$$(k_0 T) dx = dE$$

$$\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Analogicznie dla dziur w paśmie walencyjnym:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} f_h g_h(E) dE$$

$$p = 2 \left(\frac{m_h^* k_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(E_F - E_v)}{k_0 T}} = N_v e^{-\frac{(E_F - E_v)}{k_0 T}}$$



Wykład 14

Półprzewodnik samoistny

$$n = p = n_i$$

Generujemy tyle samo elektronów co dziur
(warunek neutralności)

$$E_g = E_c - E_v$$

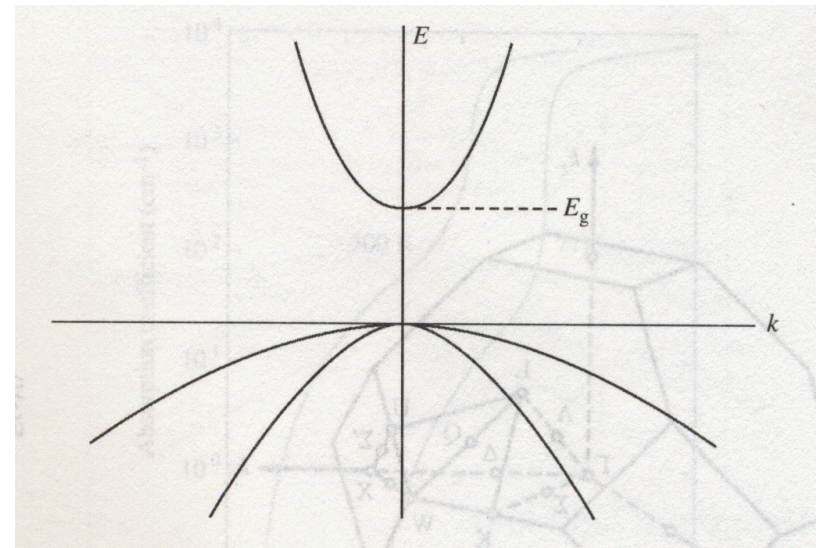


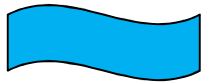
$$n \cdot p = n_i^2 = 4 \left(\frac{k_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{k_0 T}}$$

$$n = p = 2 \left(\frac{k_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2k_0 T}}$$



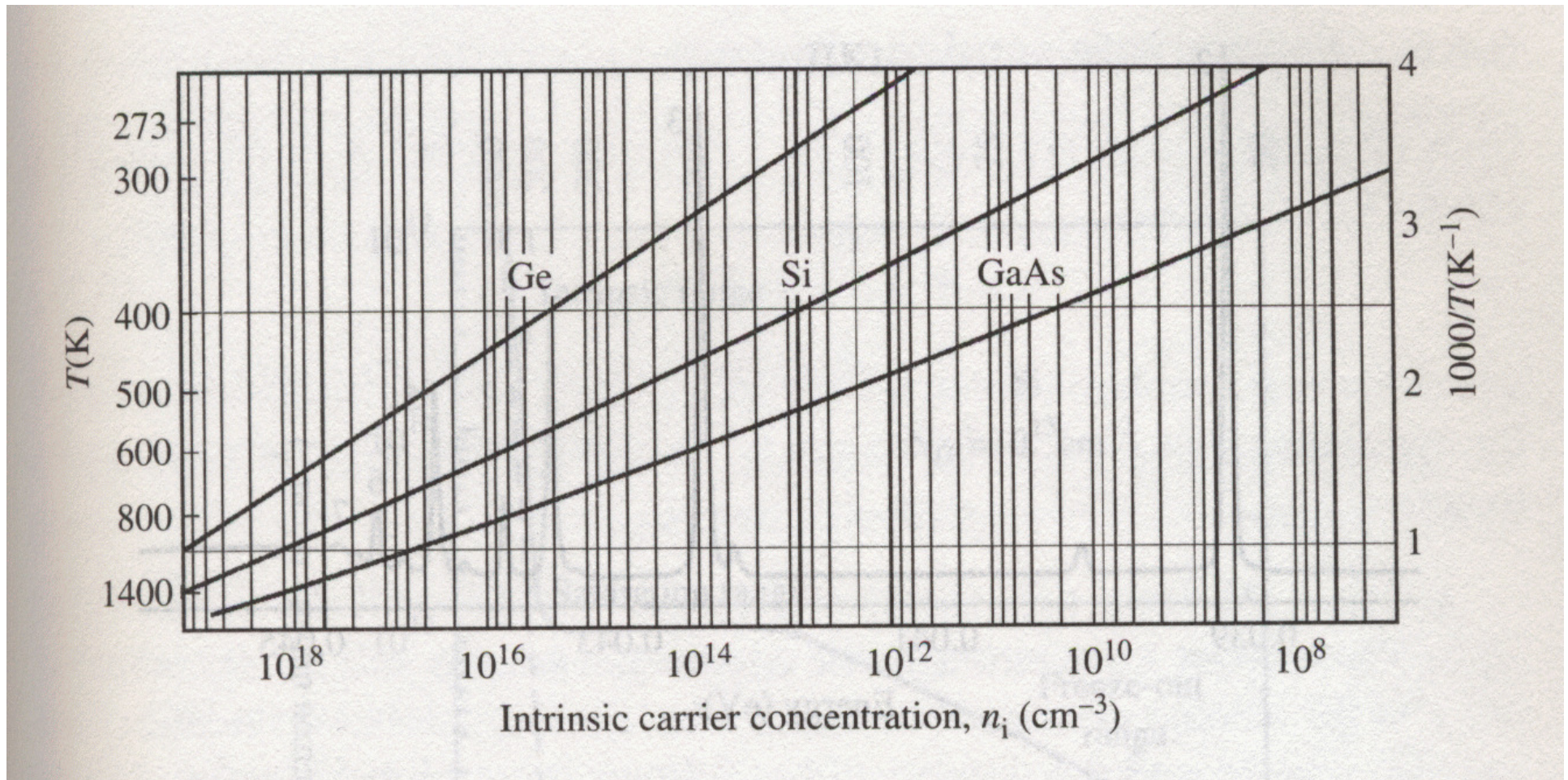
$$\frac{N_c}{N_v} = e^{\frac{-(2E_F)}{k_0 T}} e^{\frac{E_c + E_v}{k_0 T}} \Rightarrow E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} k_0 T \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)$$



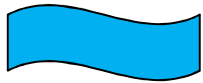


Wykład 14

Półprzewodnik samoistny



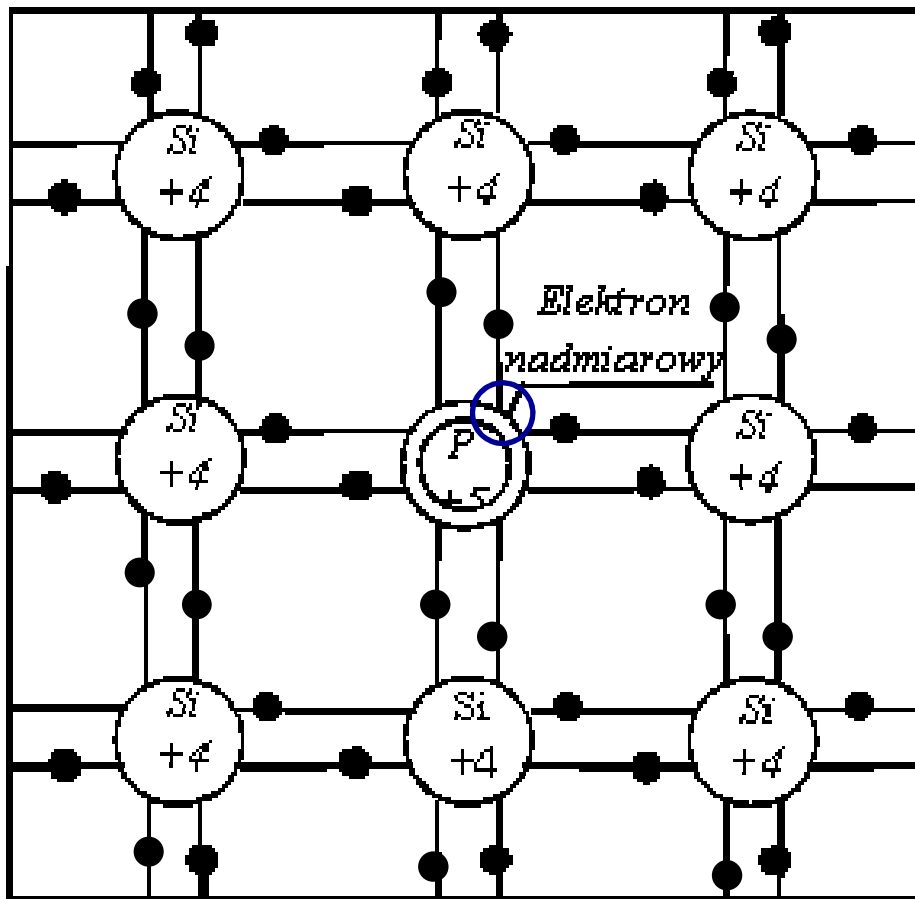
Im większa przerwa tym mniejsza koncentracja samoistna! J. Singleton



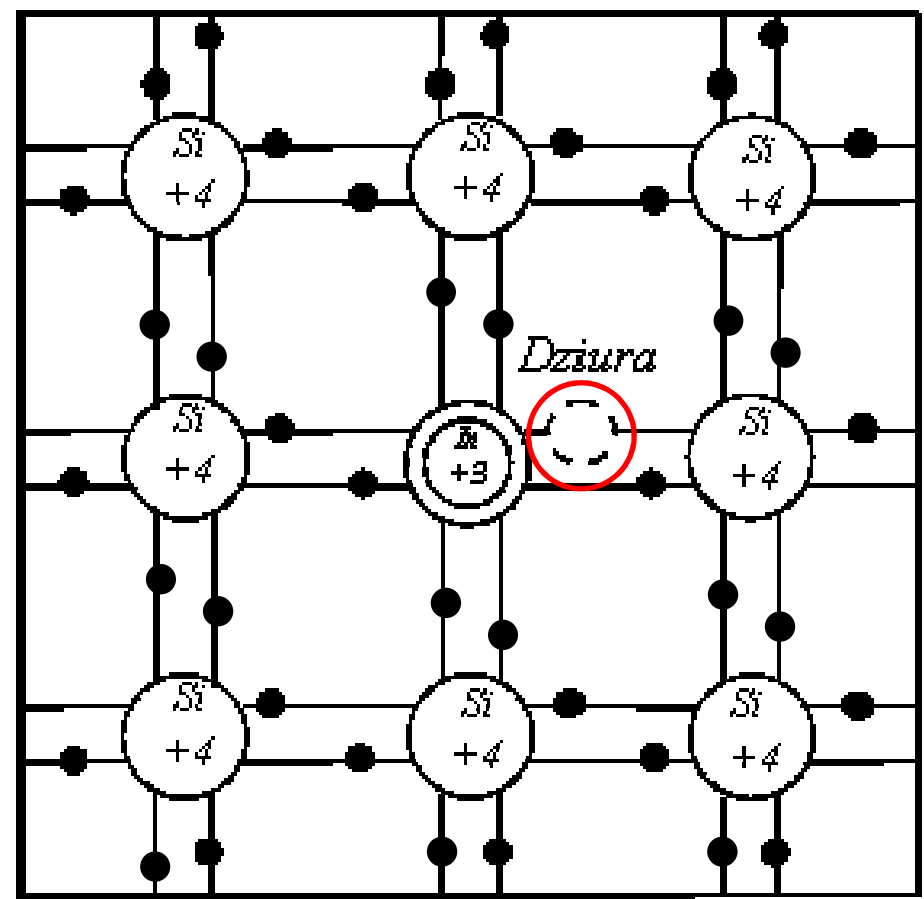
Półprzewodniki domieszkowe

Domieszki dostarczają nośników prądu.

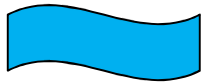
Umiejętność domieszkowania półprzewodników to klucz do zastosowań!



Donory (dostarczają elektronów)



Akceptory (dostarczają dziur)



Model wodoropodobny

Domieszka fosforu w Si

Piąty elektron porusza się w polu wytworzonym przez centrum fosforu oraz pozostałe atomy. Centrum **P** (fosfor) ma ładunek **+1e**, wytwarza dodatkowy potencjał kulombowski (słabo wiąże piąty elektron)

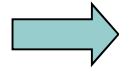
ϵ - stała dielektryczna.



$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{\epsilon r}$$

Energia potencjalna

Efekty pola lokalnego
(rdzeń donora...)



$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\epsilon r} + V_{cc}$$

Potencjał V_{cc} powoduje przesunięcia energii stanów o niezerowej gęstości funkcji falowej na centrum, a więc stanów o symetrii s - takie przesunięcie z ang. „chemical shift” wyróżnia różne centra wodoropodobne.

Energia kinetyczna



$$T = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta$$

Do rozwiązania problem wodoropodobny!

Atom wodoru

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -R \frac{1}{n^2}$$

$$R = 13,6 \text{ eV}$$

Donor wodoropodobny

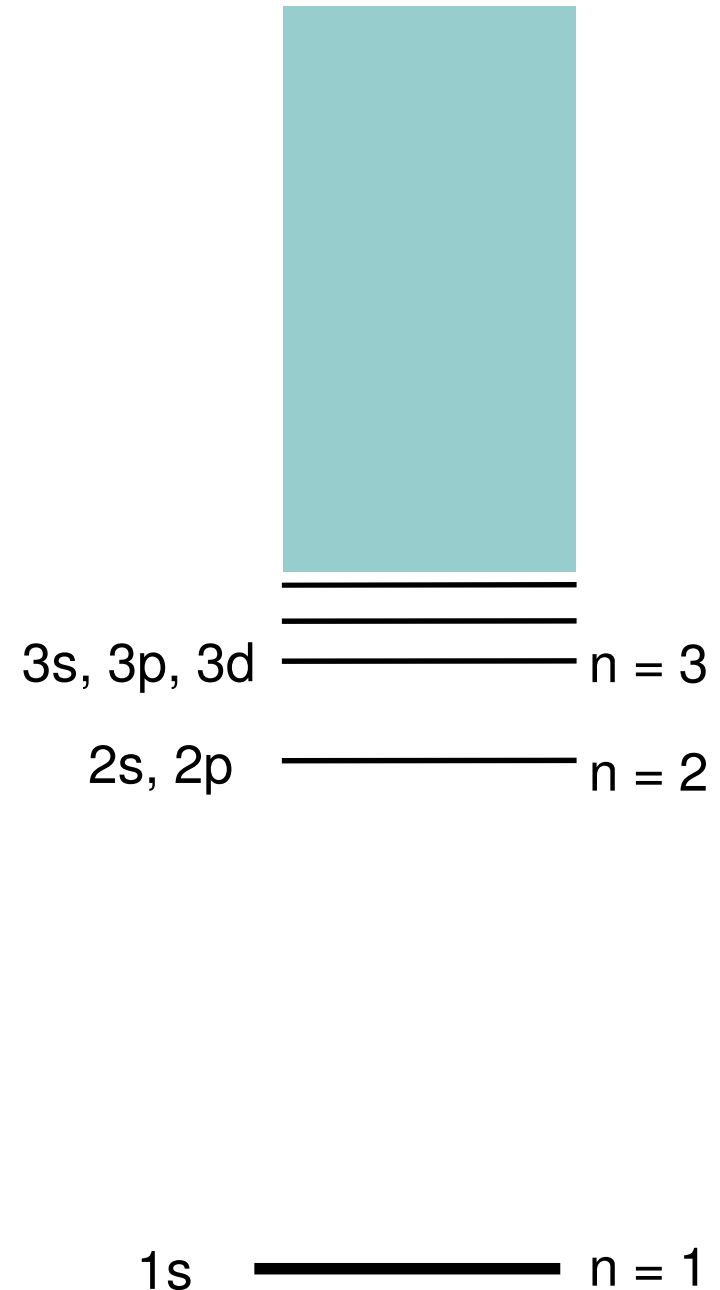
$$m_0 \rightarrow m = m^* m_0 \text{ (dla GaN } m^* = 0.22)$$

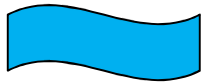
$$\epsilon_0 \rightarrow \epsilon = \epsilon^* \epsilon_0 \text{ (dla GaN } \epsilon^* = 9,6)$$

$$R^* = R \frac{m^*}{(\epsilon^*)^2}$$

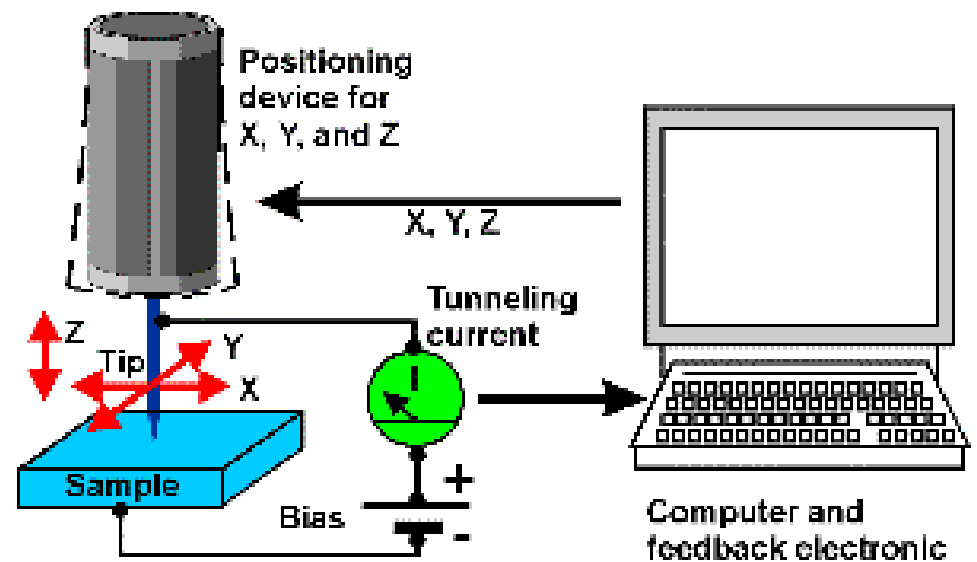
$$E_j = R^* = 30 \text{ meV}$$

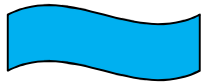
Energia jonizacji $\ll R$





Skaningowy Mikroskop Tunelowy (STM)





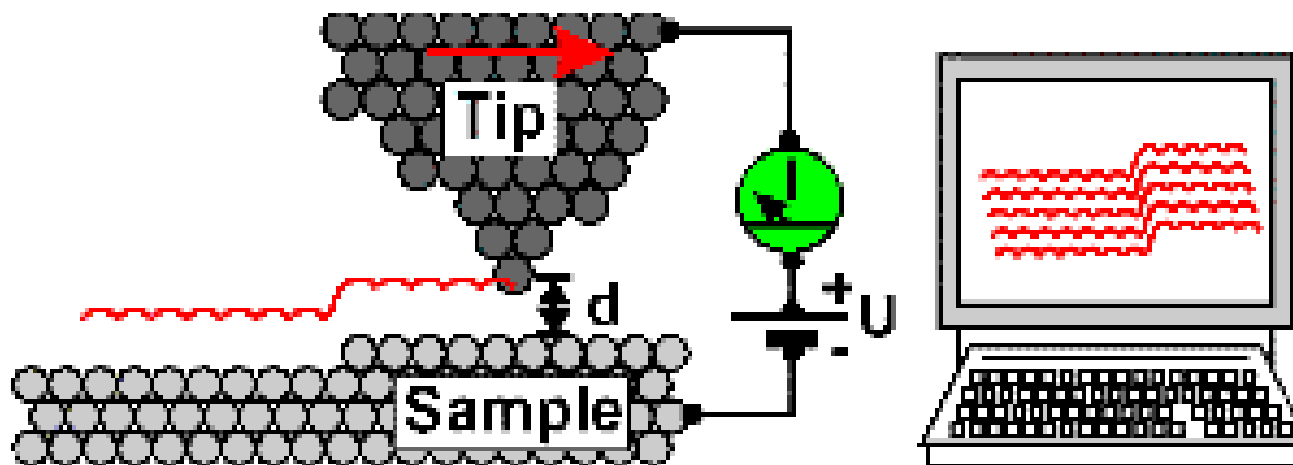
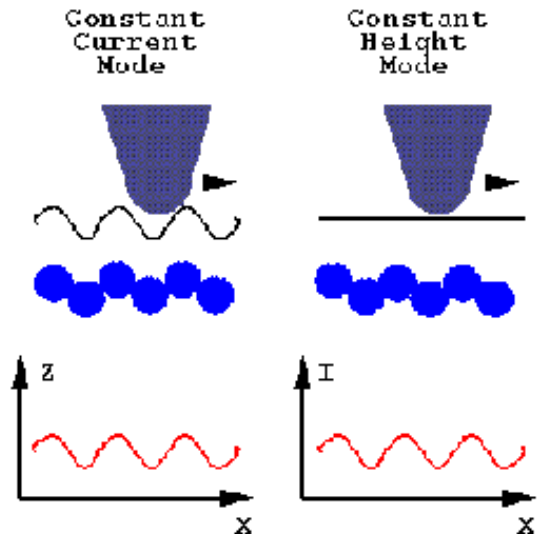
Wykład 14

Skaningowy Mikroskop Tunelowy (STM)

$$J_T \propto \left(\frac{V_T}{d} \right) \exp(-A\sqrt{\Phi}d)$$

$$A = 1.025 \text{ (eV)}^{-0.5} \text{ \AA}^{-1}$$

Φ – praca wyjścia



Scanning Tunneling Microscopy Studies of Si Donors (Si_{Ga}) in GaAs

J. F. Zheng,^{1,2} X. Liu,¹ N. Newman,¹ E. R. Weber,^{1,2} D. F. Ogletree,² and M. Salmeron²

¹Department of Materials Science, University of California at Berkeley, Berkeley, California 94720

²Materials Science Division, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California 94720

(Received 26 July 1993)

We report scanning tunneling microscopy (STM) studies of Si substitutional donors (Si_{Ga}) in GaAs that reveal delocalized and localized electronic features corresponding to Si_{Ga} in the top few layers of the (110) cleavage surface. The delocalized features appear as protrusions a few nm in size, superimposed on the background lattice. These features are attributed to enhanced tunneling due to the local perturbation of the band bending by the Coulomb potential of subsurface Si_{Ga} . In contrast, STM images of surface Si_{Ga} show very localized electronic structures, in good agreement with a recent theoretical prediction [J. Wang *et al.*, Phys. Rev. B **47**, 10329 (1993)].

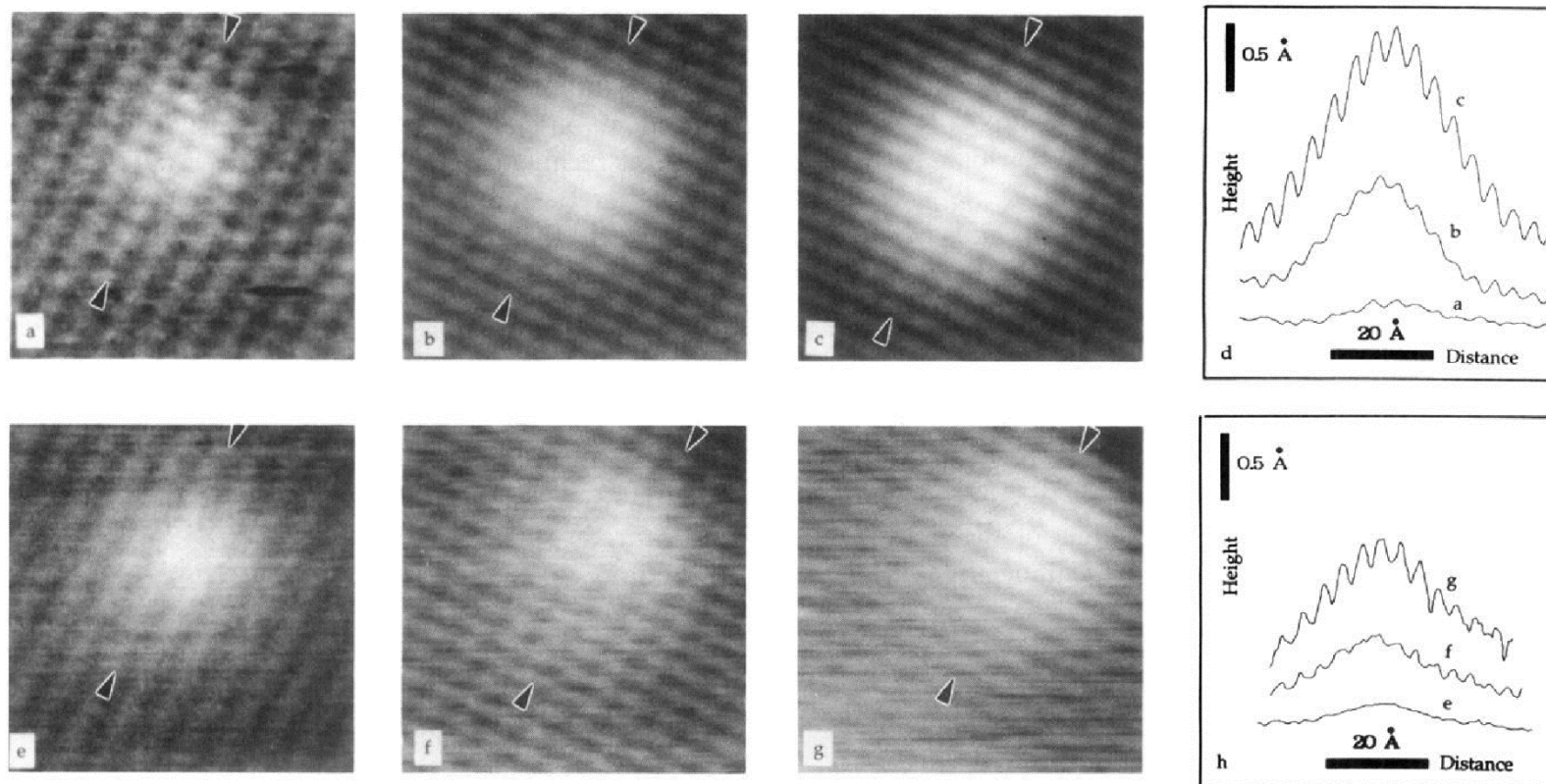
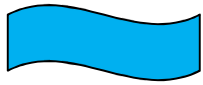


FIG. 3. STM images of the protrusion region *D* in Fig. 1 taken with tunneling current of 0.5 nA at various sample voltages. The sample voltages are (a) -3 V; (b) -2.0 V; (c) -1.5 V; (e) $+3.0$ V; (f) $+2.0$ V; and (g) $+1.5$ V. The topographic profiles along the $[1\bar{1}0]$ direction (indicated by the arrows) across the features are shown in (d) and (h). All images are $60 \text{ \AA} \times 60 \text{ \AA}$ in size.



Model wodoropodobny

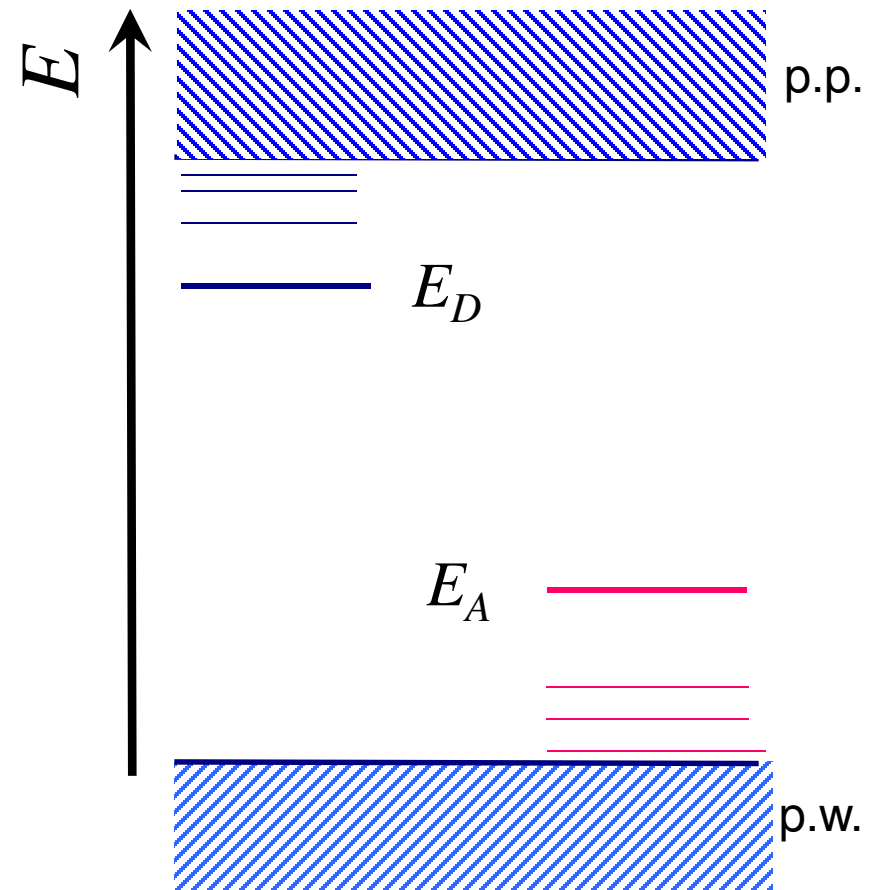
Ostatecznie zagadnienie sprowadza się do problemu atomu wodoru z nośnikiem swobodnym o masie m^* , w ośrodku dielektrycznym ze stałą ϵ i małą „poprawką” do potencjału.

$$E_n = E_g - \frac{13.6eV}{(\epsilon^*)^2} \left(\frac{m^*}{m_0} \right) \frac{1}{n^2}$$

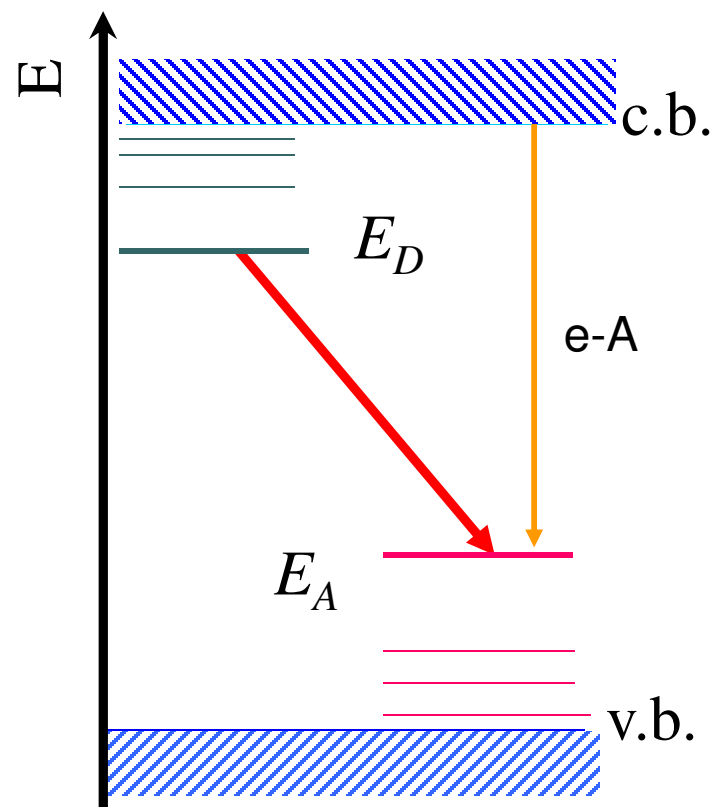
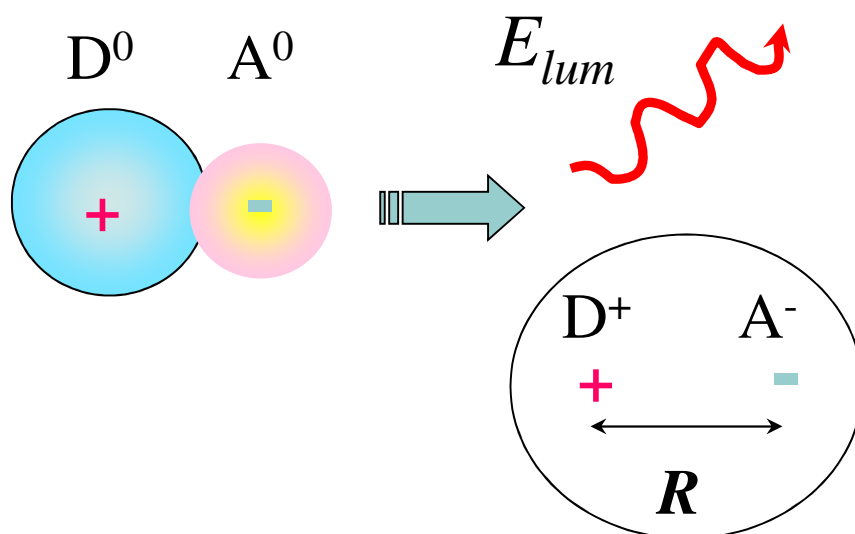
$$R^* = E_j < E_g \quad \rightarrow$$

Elektrony z donorów (dziury z akceptorów) łatwo jest przenieść do pasma przewodnictwa (walencyjnego)

Stany domieszkowe

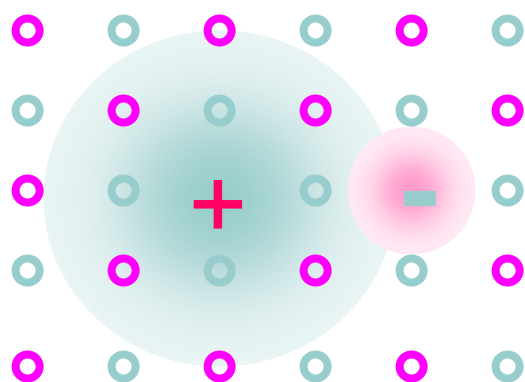


Luminescencja par donor-akceptor



$$E_{lum} = E_g - E_A - E_D + e^2/(4\pi \epsilon_0 \epsilon_s R_n)$$

Emisja par donor-akceptor

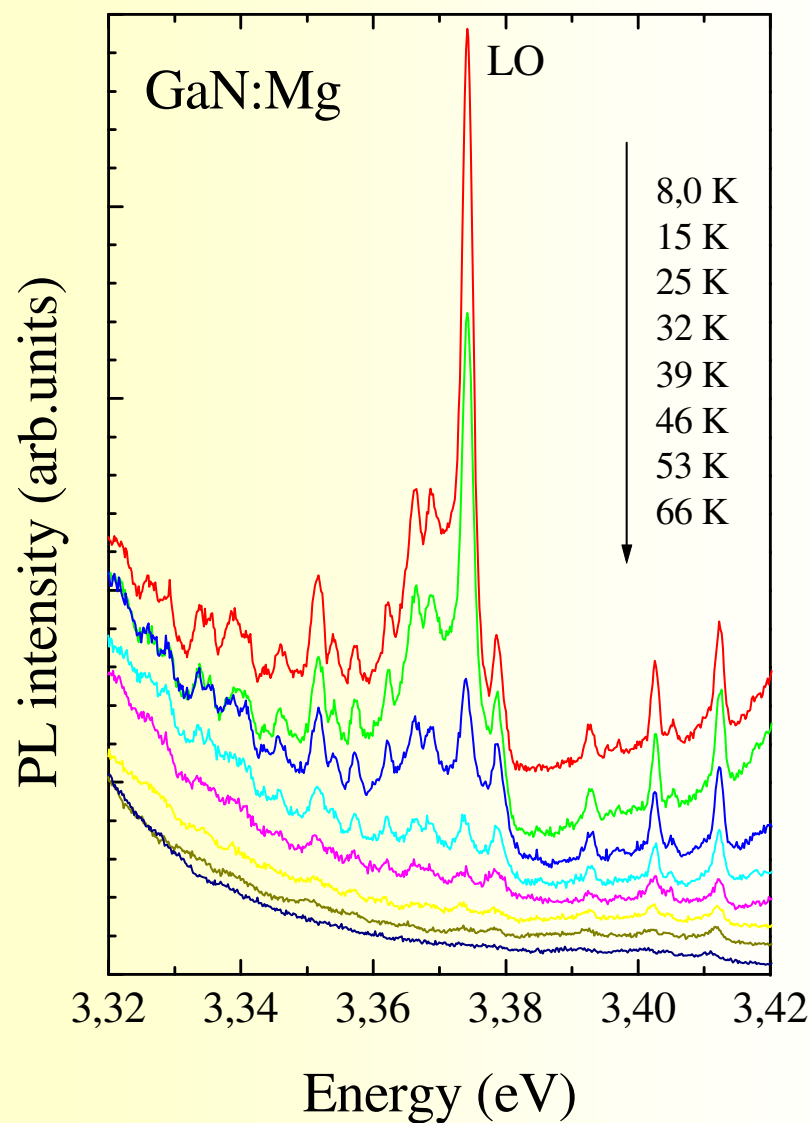


R_n

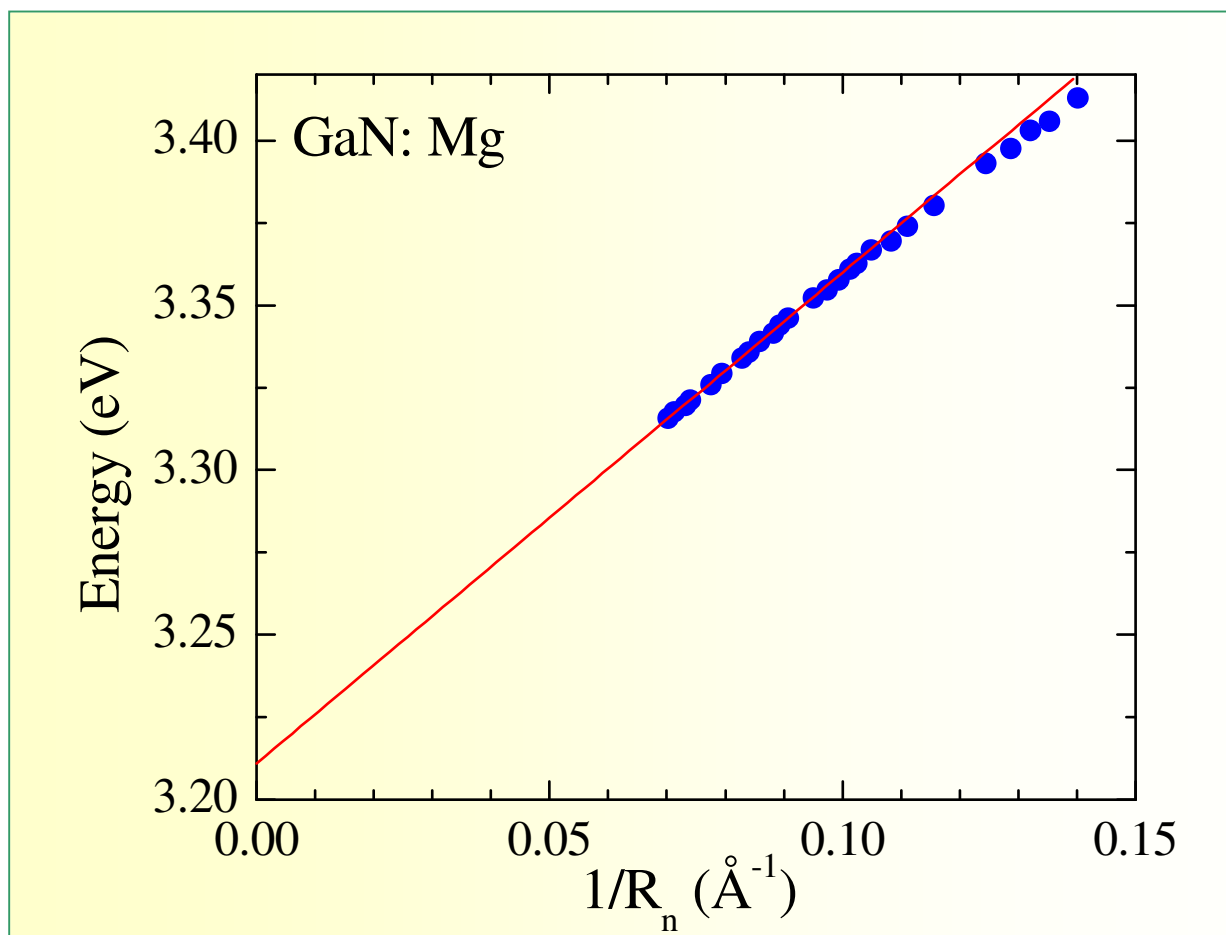
dyskretne odległości D-A



dyskretne linie emisyjne



Emisja par donor-akceptor w GaN



$$E_{lum} = E_g - E_A - E_D + e^2/(4\pi \epsilon_0 \epsilon_s R_n) \quad \longrightarrow \quad E_D, E_A, \epsilon_s$$

„Historyczne” widma par w GaP

A272

THOMAS, GERSHENZON, AND TRUMBORE

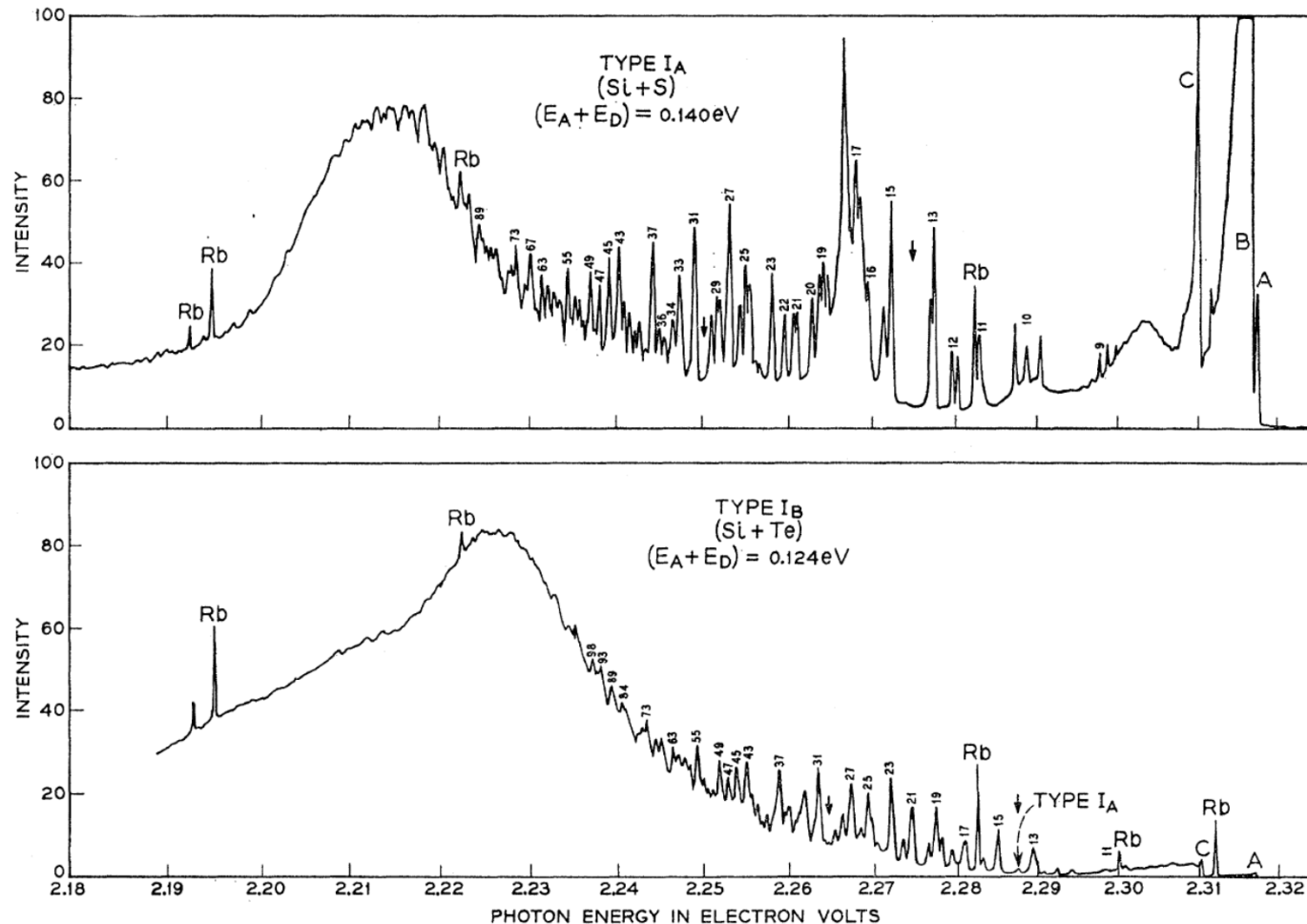
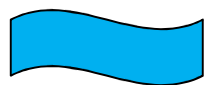
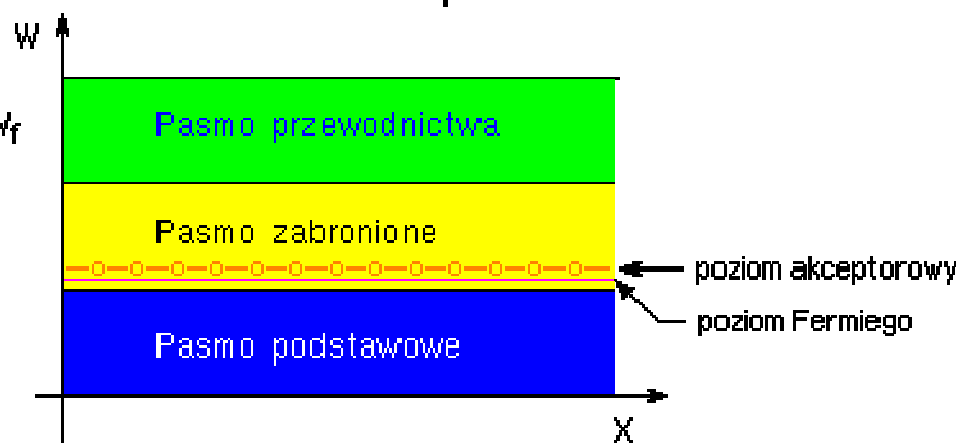
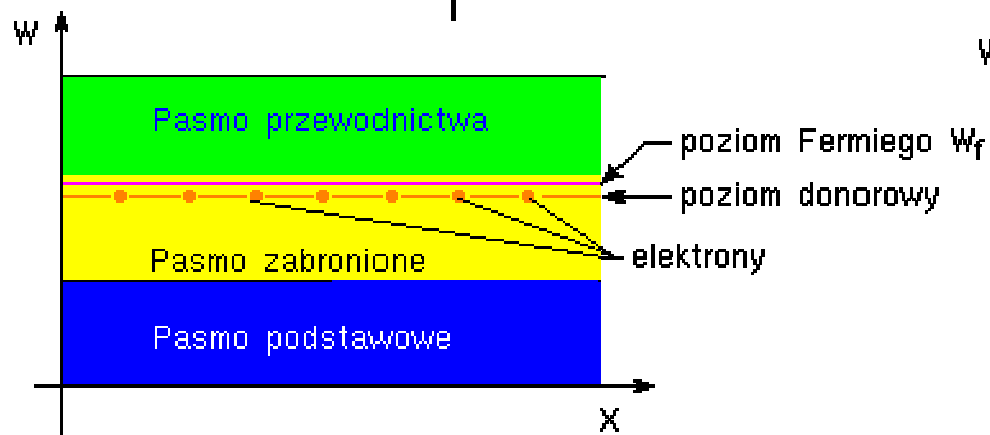
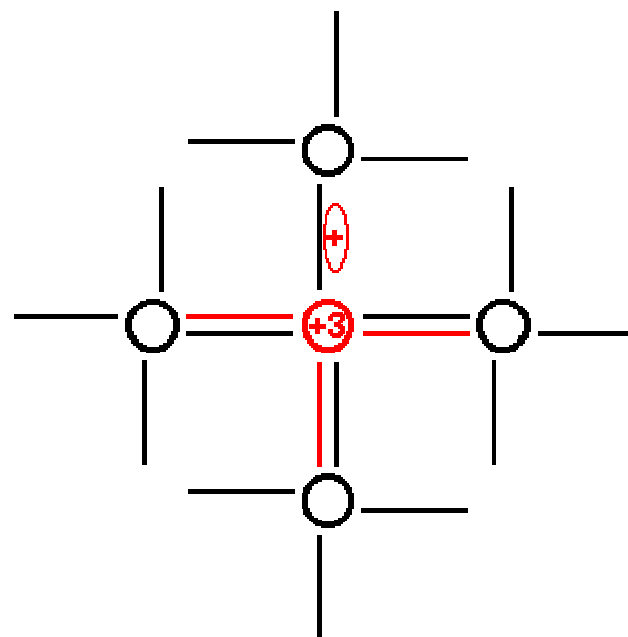
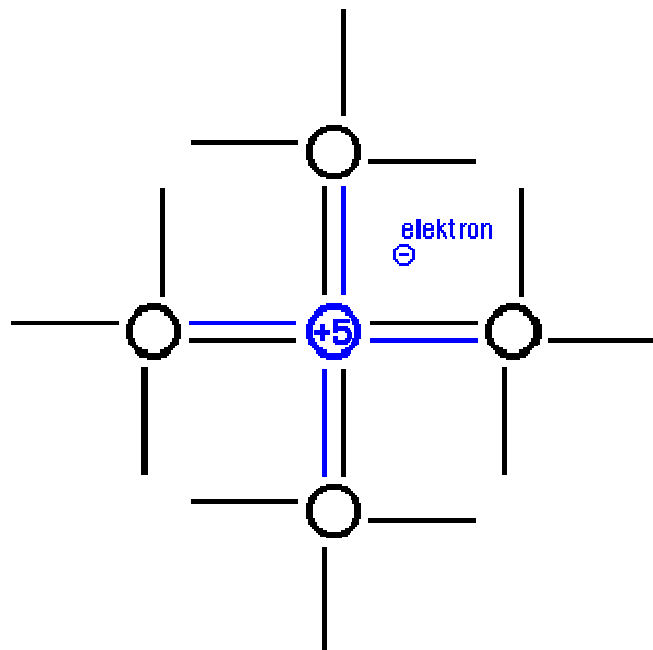


FIG. 2. The photoluminescent spectra (on arbitrary scales) of type I_A and I_B crystals taken at 1.6°K. The lines marked Rb are rubidium calibration lines. The small numbers indicate the shell numbers of the pair spectra. A, B, and C are bound exciton lines. The arrows indicate some positions for which $N(r)=0$, and mark a gap in the spectra. The type I_A crystals are grown without the addition of impurities; the I_B crystals are produced by adding Te.

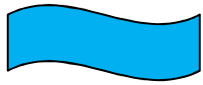
D. G. Thomas et al. Phys. Rev. **133**, A269 (1964)



Donory i akceptory



Donory i akceptory dostarczają swobodnych nośników!



Własności elektryczne

Warunek neutralności:

$$n + N_A^- = N_D^+ + p$$

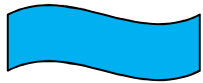
$$N_D = N_D^0 + N_D^+ \quad N_A = N_A^0 + N_A^-$$

Wysoka temperatura: $n = N_D - N_A$ (donory i akceptory są zjonizowane)

W przypadku półprzewodnika typu n , w niskich temperaturach:

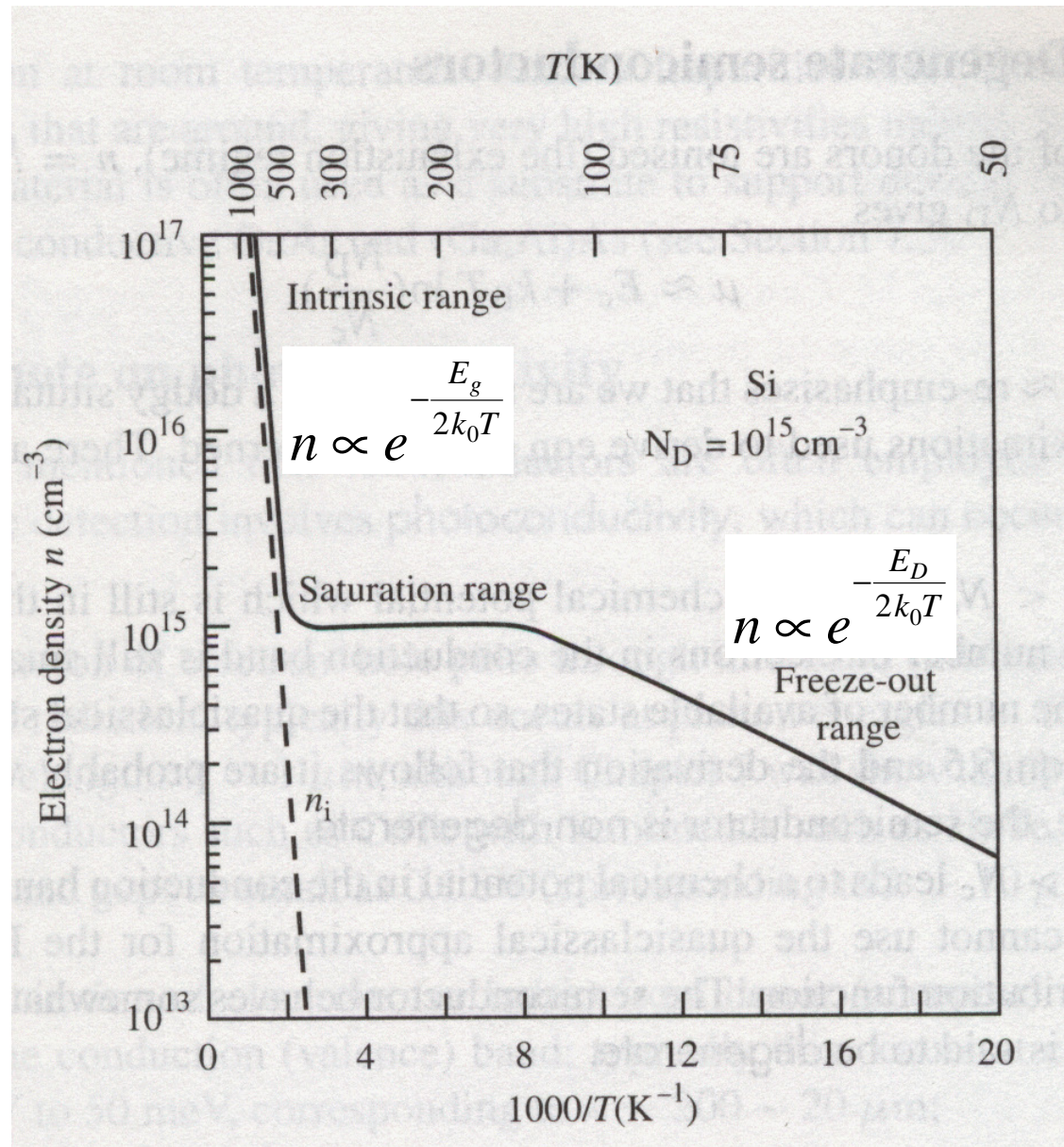
$$n \propto e^{-\frac{E_D}{2k_0T}}$$

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_D) + \frac{1}{2}k_0T \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right)$$

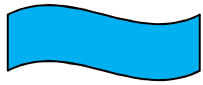


Wykład 14

Własności elektryczne



J. Singleton



Półprzewodniki zdegenerowane

Pasmo domieszkowe.

Przejście Motta (funkcje falowe
donorów zaczynają się przykrywać –
tworzy się pasmo!)

$$N_D \geq \left(\frac{1}{a_B^*} \right)^3$$

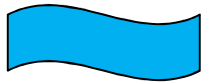
Elektrony „wpychają się”
do pasma przewodnictwa

$$E_F - E_g = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (3\pi^2 n)^{2/3}$$



Nevill Francis Mott

Patrz ćwiczenia...



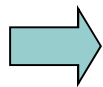
Przewodnictwo

- Model Drudego – 1900 r

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{m}{\tau} v_D = -eE$$

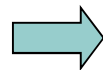
$$\frac{dv}{dt} = 0 \Rightarrow v_D = -\frac{e\tau}{m} E$$

Ruchliwość



$$\mu = \frac{e\tau}{m}$$

Dwa rodzaje nośników



Przewodnictwo

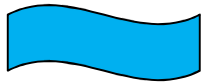
$$\vec{j} = -env_D = ne\mu E = \sigma E$$

$$\sigma = ne\mu$$

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_p$$

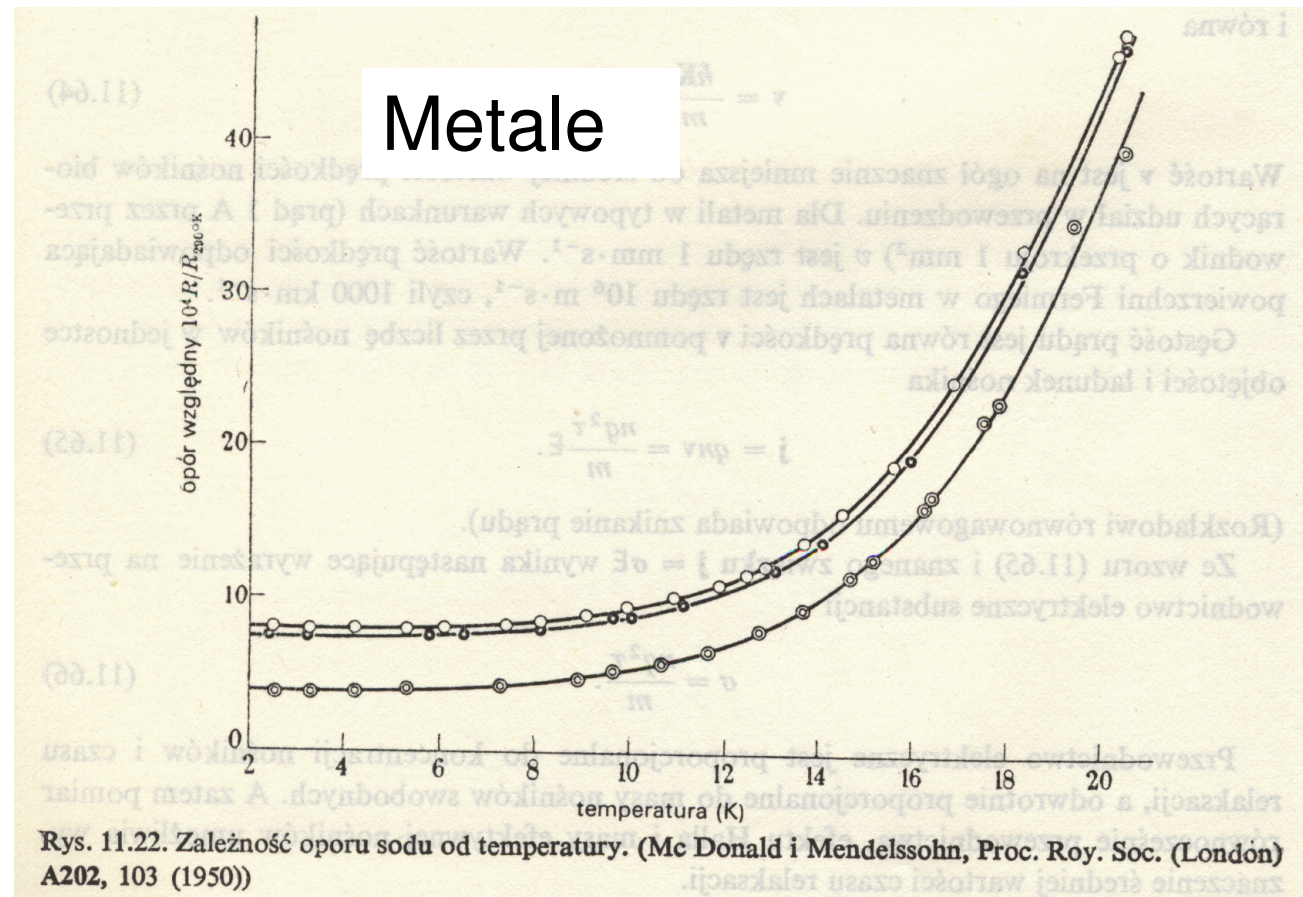


Paul Karl Ludwig Drude
1863-1906



Wykład 14

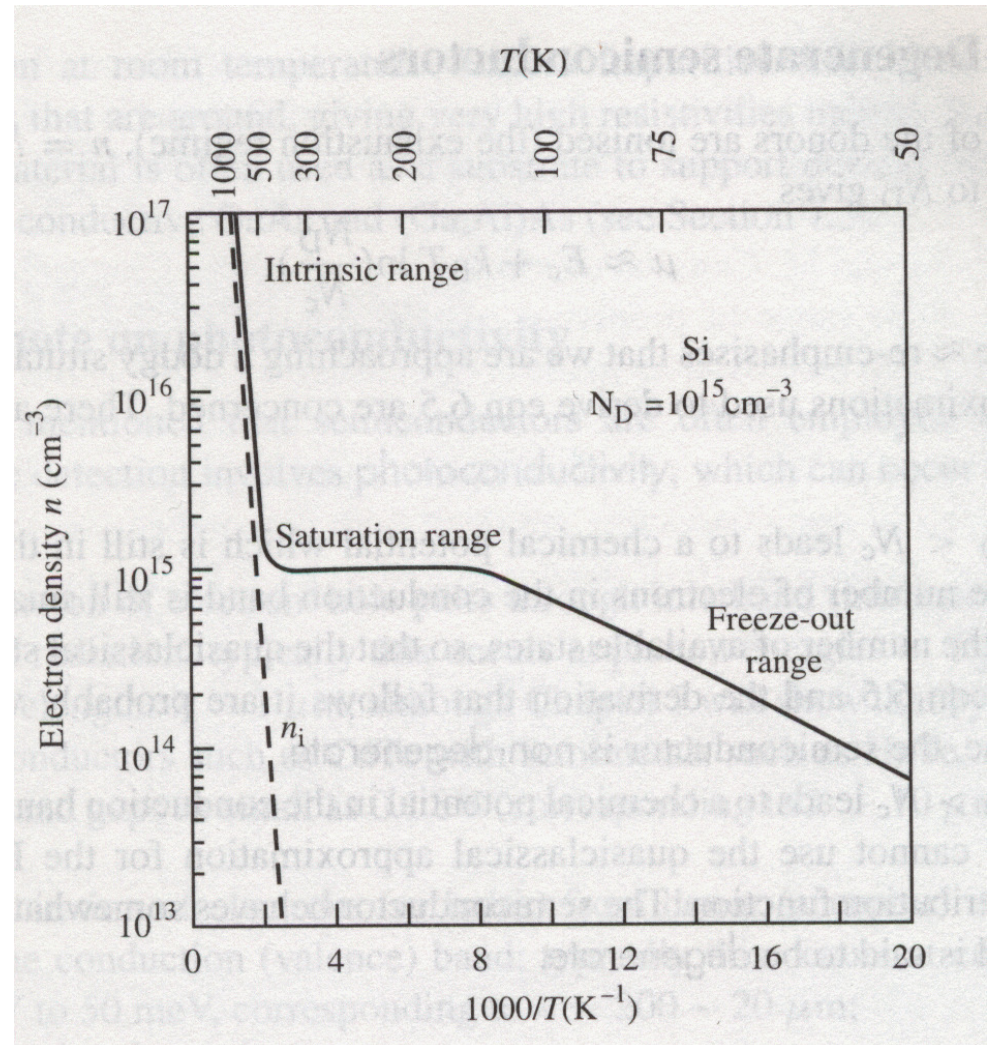
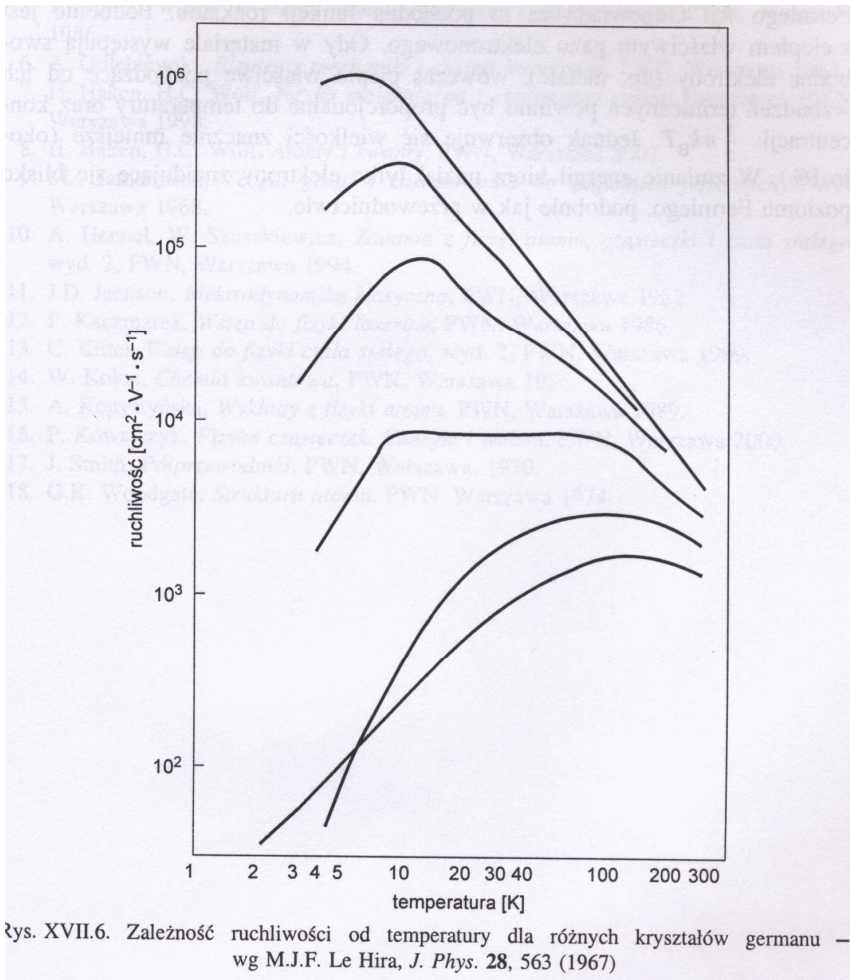
Zależność oporu od temperatury



Koncentracja nośników nie zmienia się, wzrasta efektywność rozpraszania na drganiach sieci (fononach).

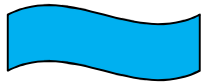
Wykład 14

Zależność oporu od temperatury - półprzewodniki

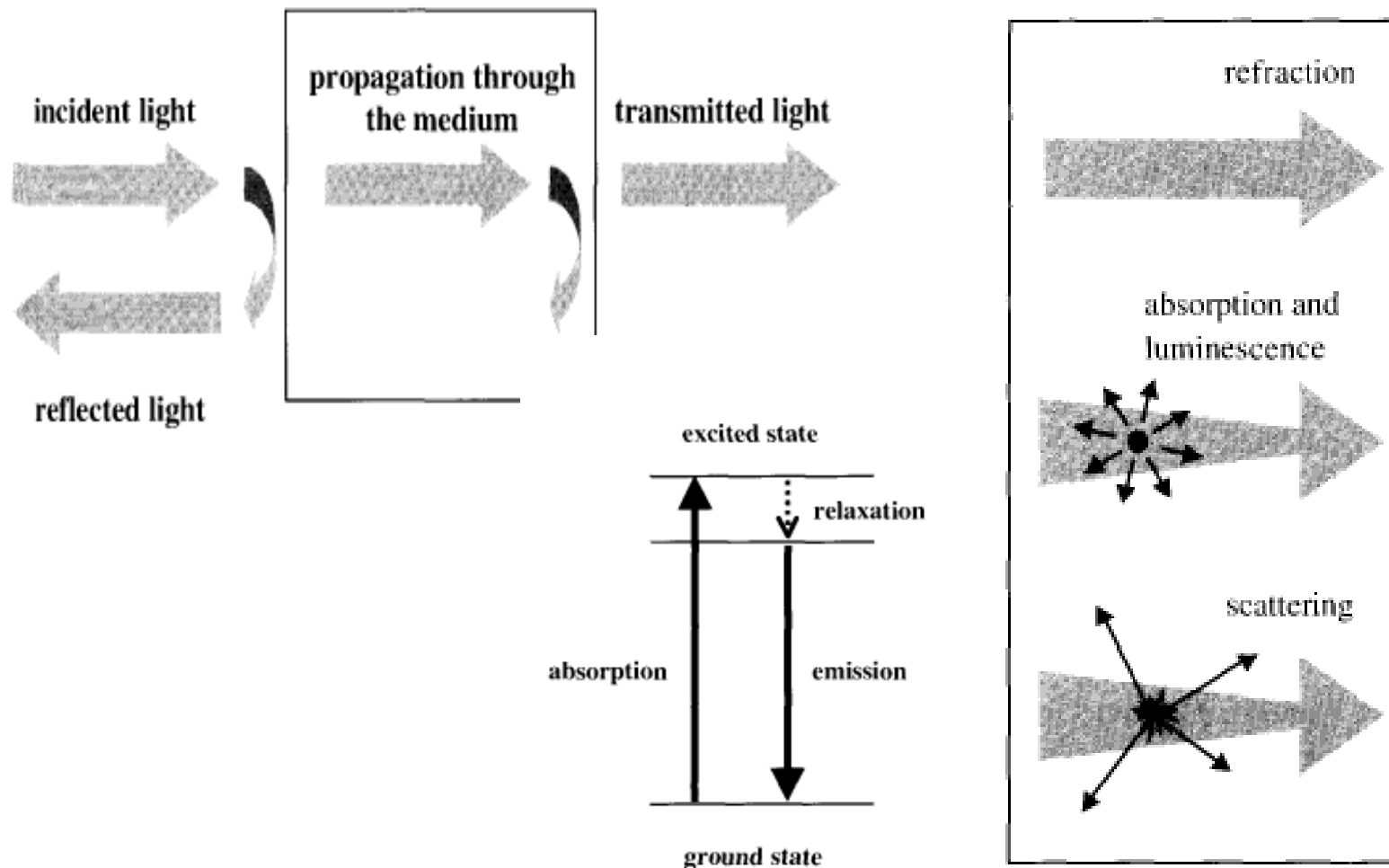


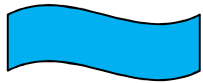
$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m} = qn\mu \quad \text{Zmienia się koncentracja nośników i ruchliwość!}$$

Własności optyczne ciał stałych



Własności optyczne ciał stałych

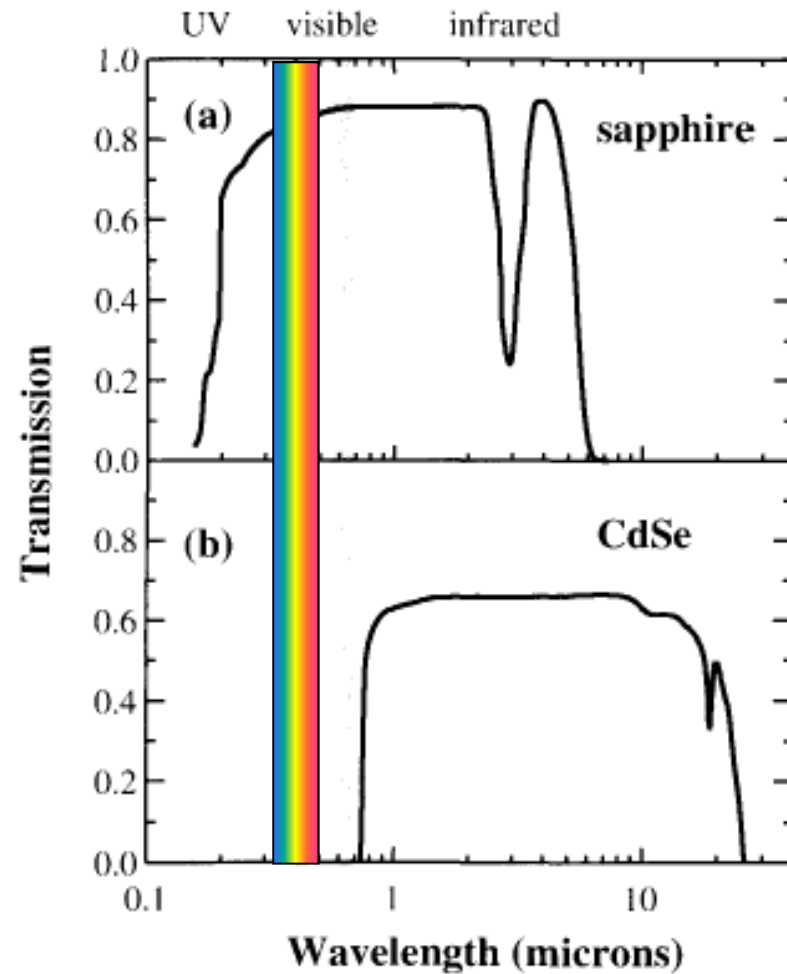


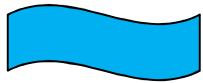


Izolatory i półprzewodniki

Szafir (korund Al_2O_3)

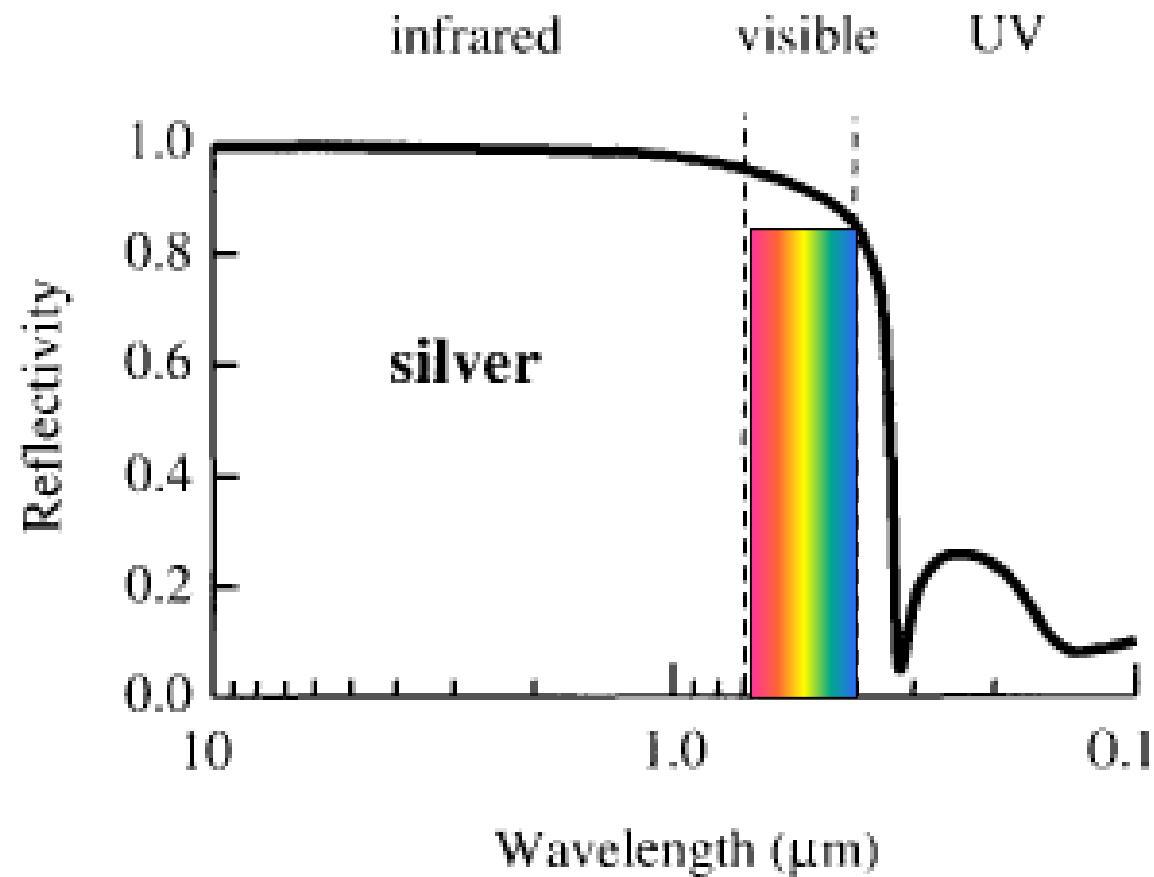
- przezroczysty w obszarze
widzialnym

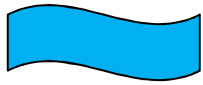




Wykład 14

Metale





Przejścia międzypasmowe

$$E_f = E_i + \hbar\omega$$

Przejścia proste

Dla fotonu $k \sim 10^7 \text{ m}^{-1}$

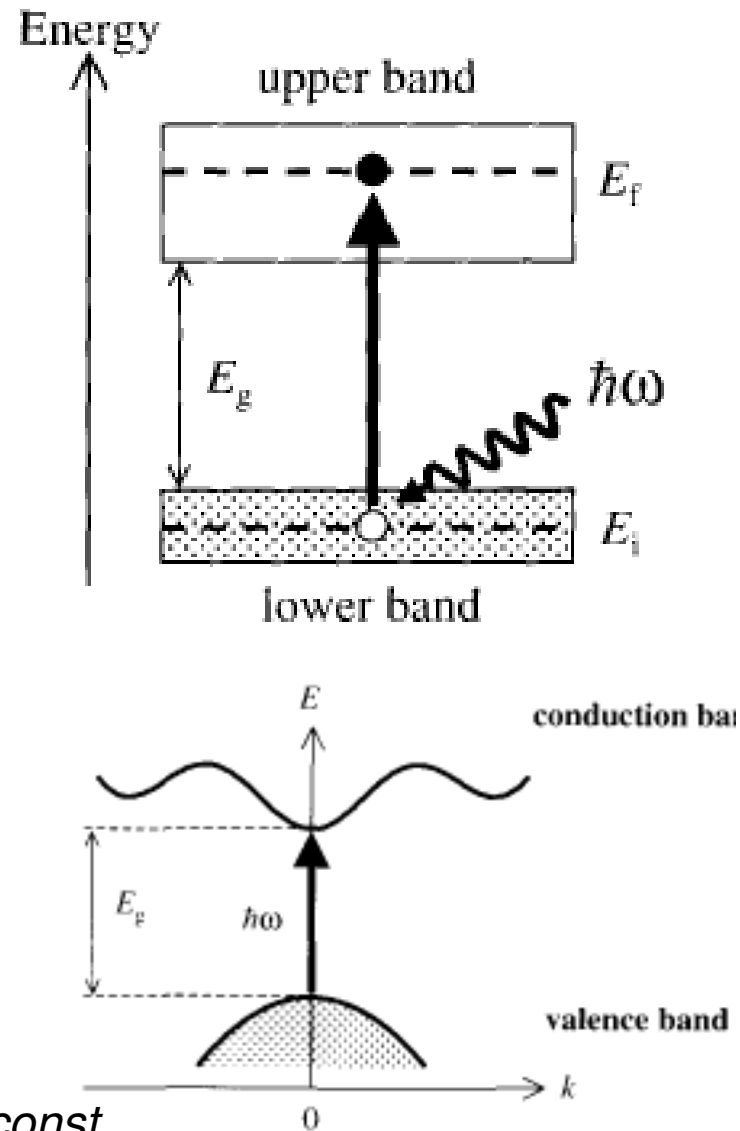
dla elektronu $k \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$

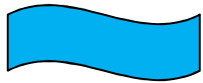
$$I_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 g(\hbar\omega)$$

$$M = \langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle$$

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i$$

Zakładamy, że w pobliżu ekstremum $M = \text{const}$





Wykład 14

Przejścia międzypasmowe proste

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

$$E_{hh}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}^*}$$

$$E_{lh}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}^*}$$

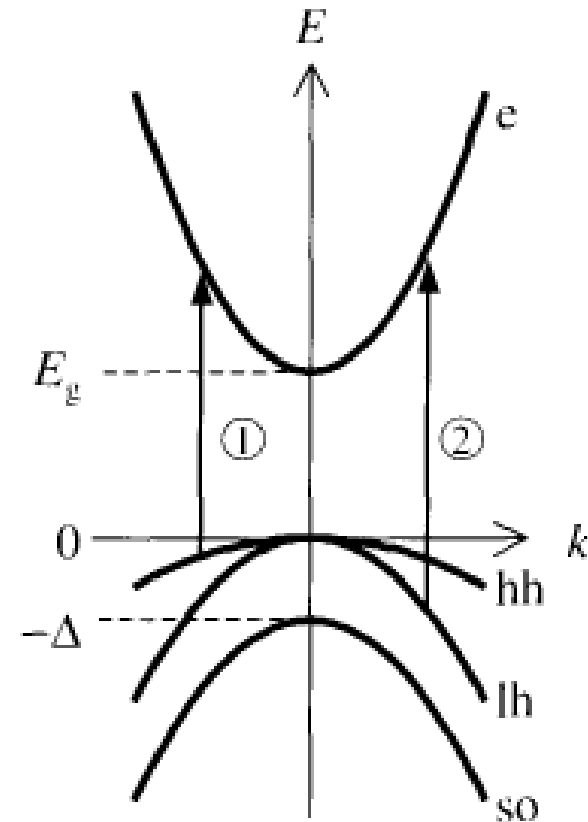
$$E_{so}(k) = -\Delta - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{so}^*}$$

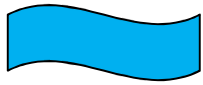
$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

μ – masa zredukowana



$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$





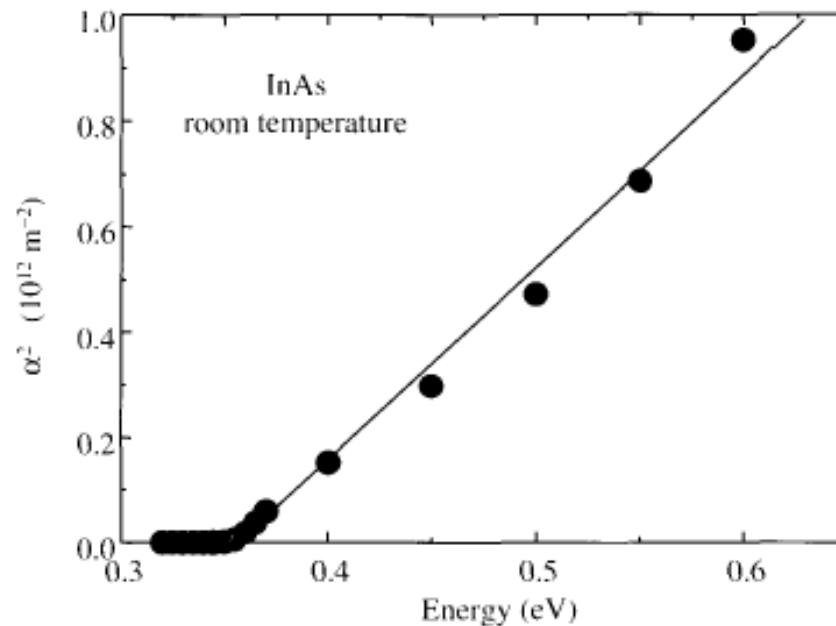
Przejścia międzypasmowe proste

$$\hbar\omega < E_g \Rightarrow g(\hbar\omega) = 0 \rightarrow \alpha(\hbar\omega) = 0$$

$$\hbar\omega \geq E_g$$

$$g(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\hbar\omega - E_g} \rightarrow \alpha(\hbar\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g}$$

M. Fox



Drastyczne odstępstwo od zależności pierwiastkowej!

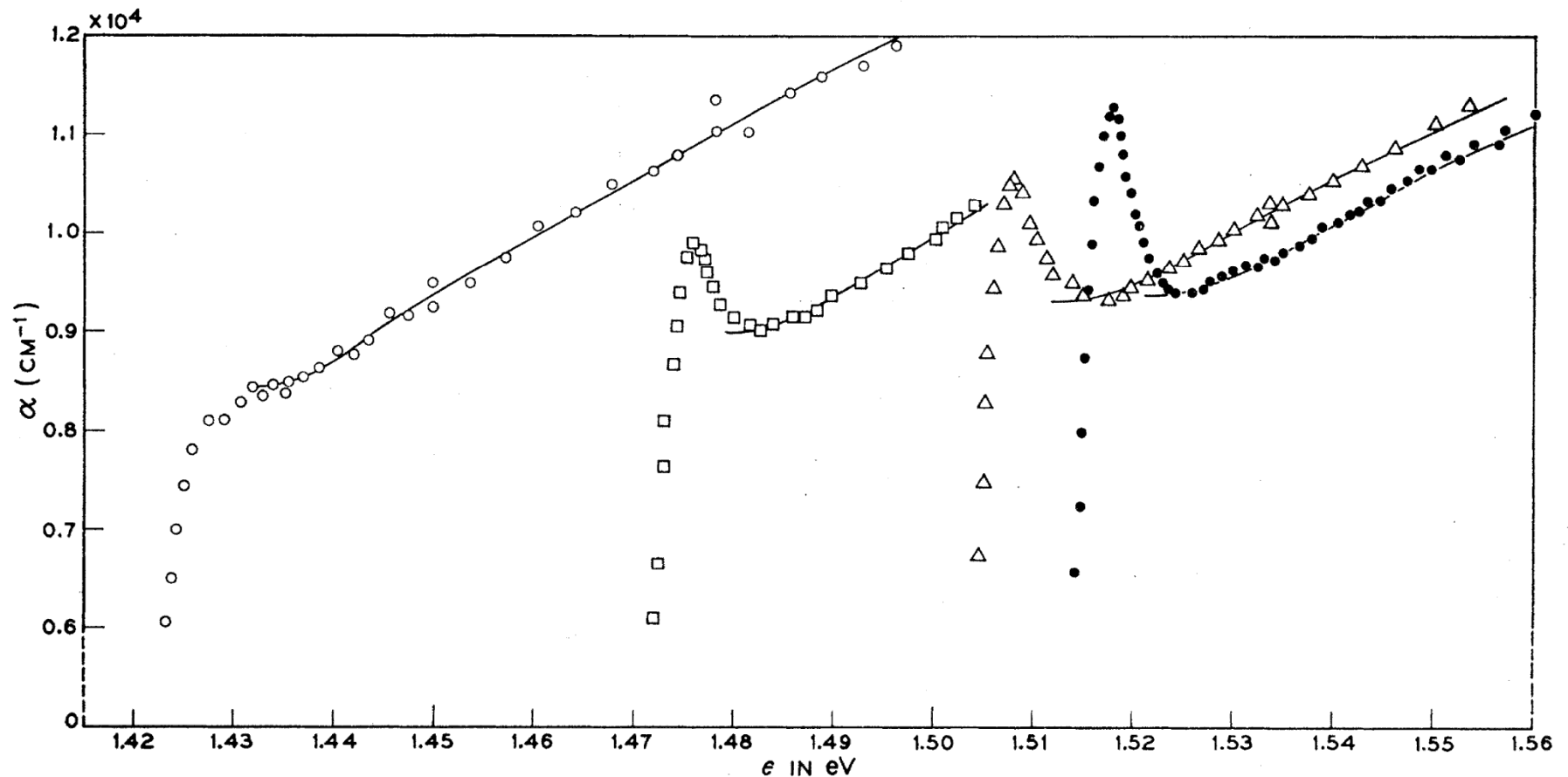


FIG 3 Exciton absorption in GaAs; ○ 294°K, □ 186°K, △ 90°K, ● 21°K.

Absorpcja ekscytonowa w GaAs

M. D. Sturge Phys. Rev. **127**, 768 (1962)

Efekty ekscytonowe

Ekscyton – kwazicząstka powstająca w wyniku oddziaływania kulombowskiego pomiędzy elektronem i dziurą (analog atomu wodoru)

Wykraczamy poza przybliżenie jednoelektronowe!

Frenkiel (1931 r.) – nie każdej absorpcji światła odpowiada pobudzenie elektronowemu odpowiada fotoprzewodnictwo (pojawienie się swobodnych elektronów)

Rozważmy elektron o masie efektywnej m_e^* i wektorze położenia $\vec{r}_e$

oraz dziurę o masie efektywnej m_h^* i wektorze położenia $\vec{r}_h$

w półprzewodniku o stałej dielektrycznej ϵ

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

μ - masa zredukowana
odpowiada za ruch
względny elektronu i dziury

$$M = m_e^* + m_h^*$$

M - masa całego ekscytonu
- ruch postępowy środka masy

Promień bohrowski ekscytynu:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2 m_0} \left(\frac{m_0}{\mu} \right) \epsilon = 0.53 \cdot \left(\frac{m_0}{\mu} \right) \epsilon \quad (\text{\AA})$$

Energie własne (dla ruchu względnego):

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \left(\frac{\mu}{m_0 \epsilon^2} \right) \frac{1}{n^2} = Ry \left(\frac{\mu}{m_0 \epsilon^2} \right) \frac{1}{n^2} = R^* \frac{1}{n^2}$$

Energia kinetyczna środka masy (ruch całego ekscytynu):

$$W = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$$

Funkcja falowa ekscytynu:

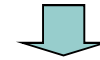
$$\Psi(\vec{R}, \vec{\rho}) = \chi(\vec{R})\varphi(\vec{\rho}) = A \exp(i\vec{K}\vec{R}) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

R_{nl} – stowarzyszone wielomiany Laguerre'a

Y_{lm} – harmoniki sferyczne

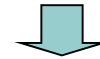
l, m – orbitalna i magnetyczna liczba kwantowa

Ekscytyny o dużych promieniach



Ekscytyny Waniera-Motta

Ekscytyny małych promieniach

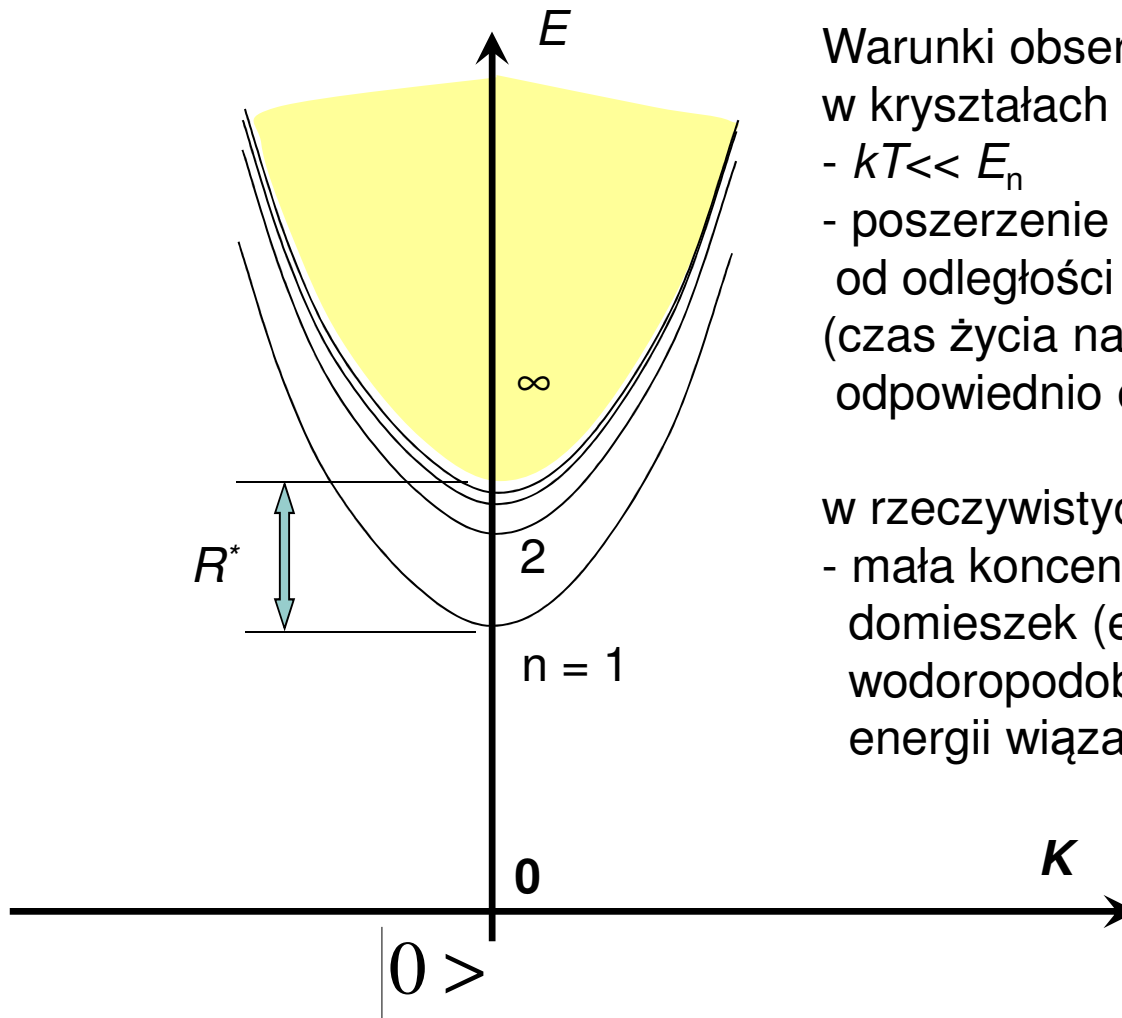


Ekscytyny Frenkla

Znamy funkcje falowe, energie stanów – możemy wyznaczyć prawdopodobieństwa dla różnych przejść ekscytonowych, a zatem i współczynniki absorpcji...

Energia całkowita ekscytynu:

$$E_{nml} = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{R^*}{n^2}$$



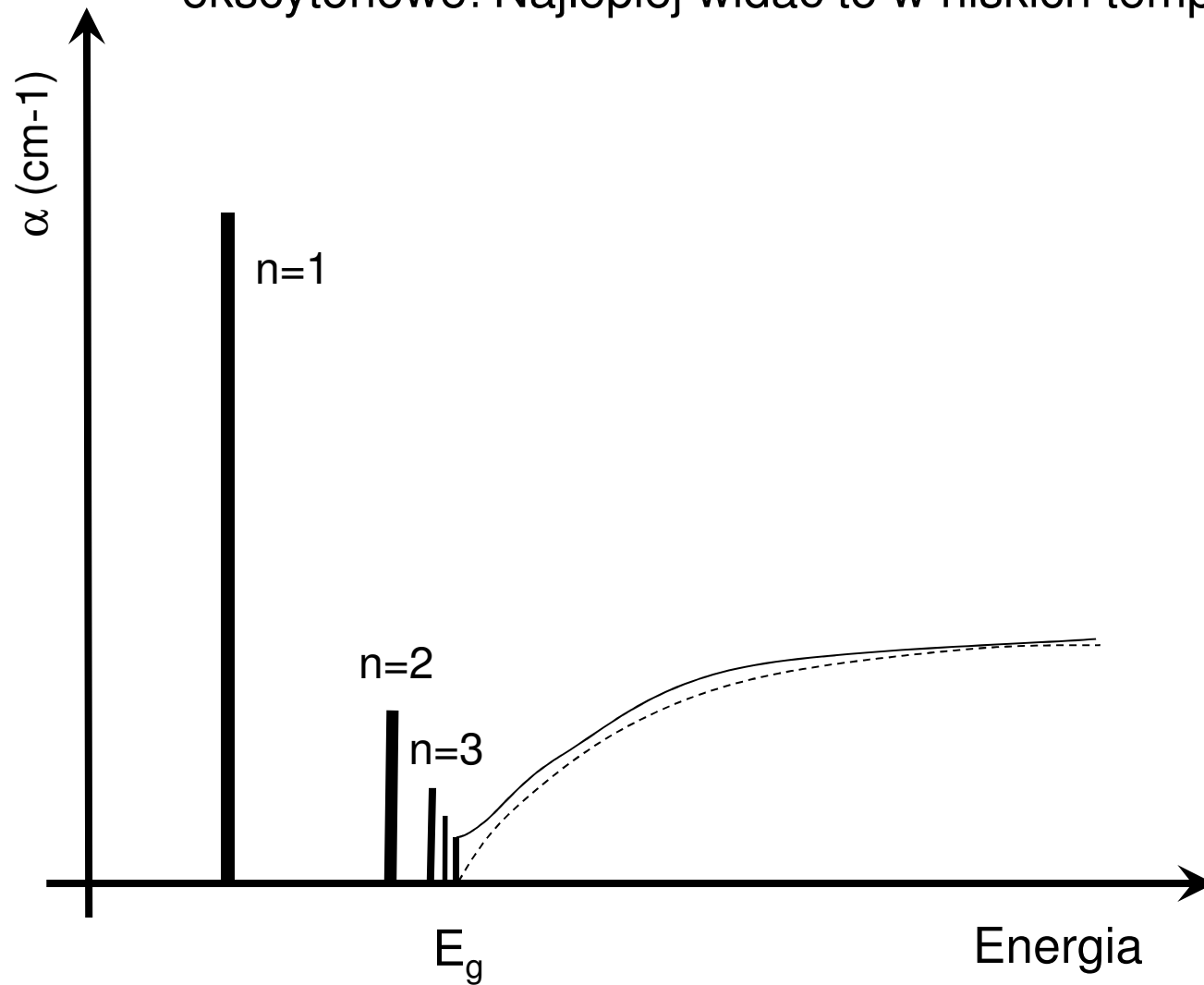
Warunki obserwacji ekscytonów
w kryształach idealnych

- $kT \ll E_n$
- poszerzenie poziomu mniejsze
od odległości pomiędzy stanami
(czas życia na stanie ekscytonowym
odpowiednio długi)

w rzeczywistych kryształach:

- mała koncentracja płytkich
domieszek (energia domieszek
wodoropodobnych jest bliska
energii wiązania ekscytynu)

Kraweć absorpcji jest silnie modyfikowana przez przejścia ekscytonowe! Najlepiej widać to w niskich temperaturach.



Transmisja ekscytonowa w GaN

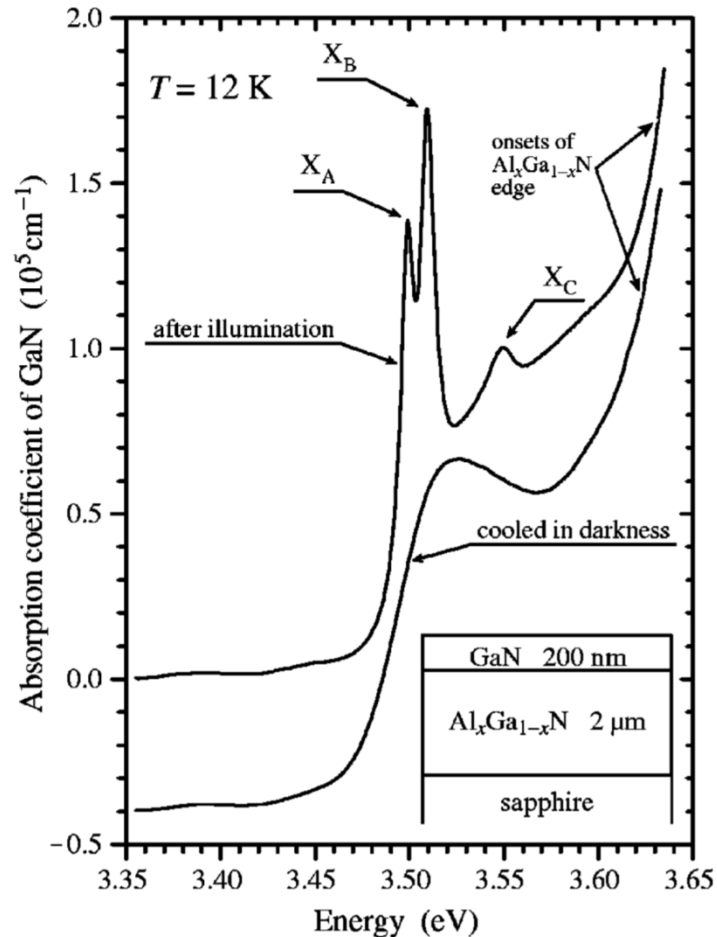


FIG. 1. Two spectra of the fundamental absorption edge of GaN measured in the same GaN/AlGaIn heterostructure at the same temperature of 12 K. The broad one was measured after the sample had been cooled in darkness from 300 to 12 K. The sharp one was measured after the sample had been illuminated at the low temperature. The broad spectrum was shifted by $-0.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ for clarity of presentation.

Problemy:

- pola elektryczne (np. wokół dyslokacji),
- niejednorodne naprężenia

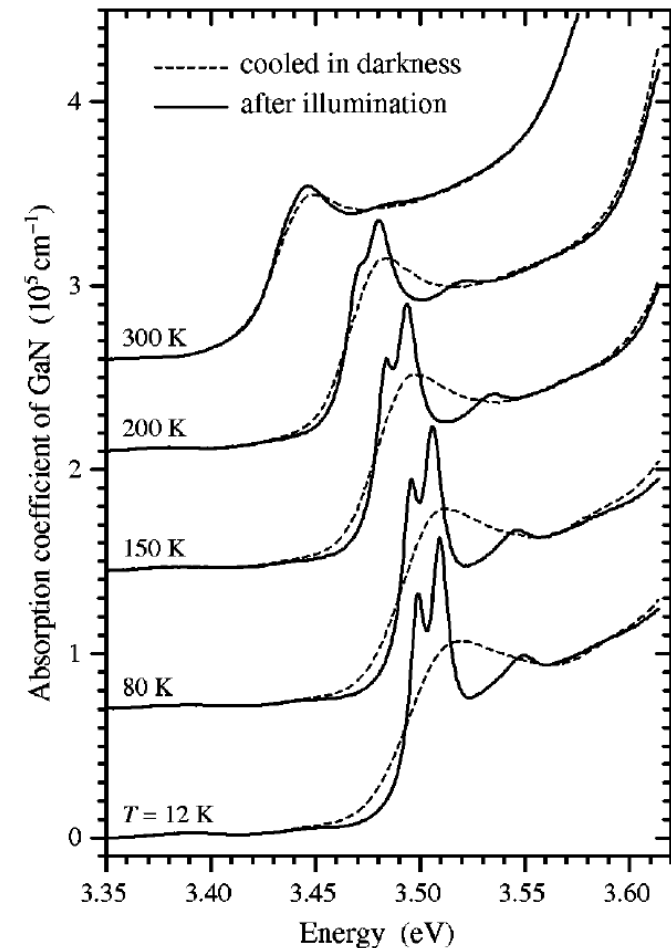


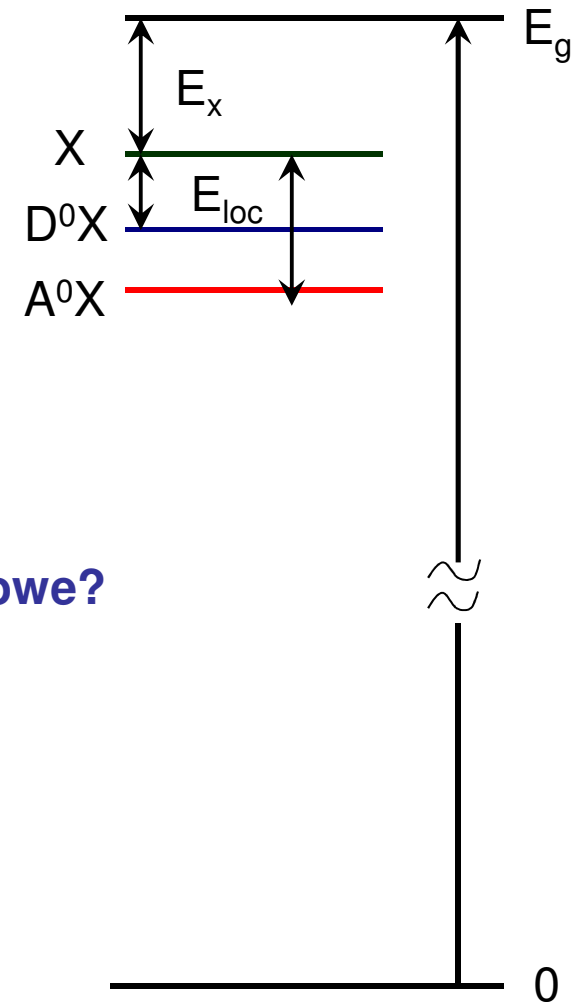
FIG. 2. Light-induced metastable narrowing of the fundamental absorption edge of GaN measured in a GaN/AlGaIn heterostructure at five different temperatures between 12 and 300 K. The spectra were shifted vertically for clarity of presentation.

P. Trautman et al. APL **83**, 3510 (2003)

Przegląd kompleksów ekscytonowych

Ekscyton zwiazany

- na neutralnym donorze D^0X
- na neutralnym akceptorze A^0X
- na zjonizowanym donorze D^+X
- na zjonizowanym akceptorze A^-X

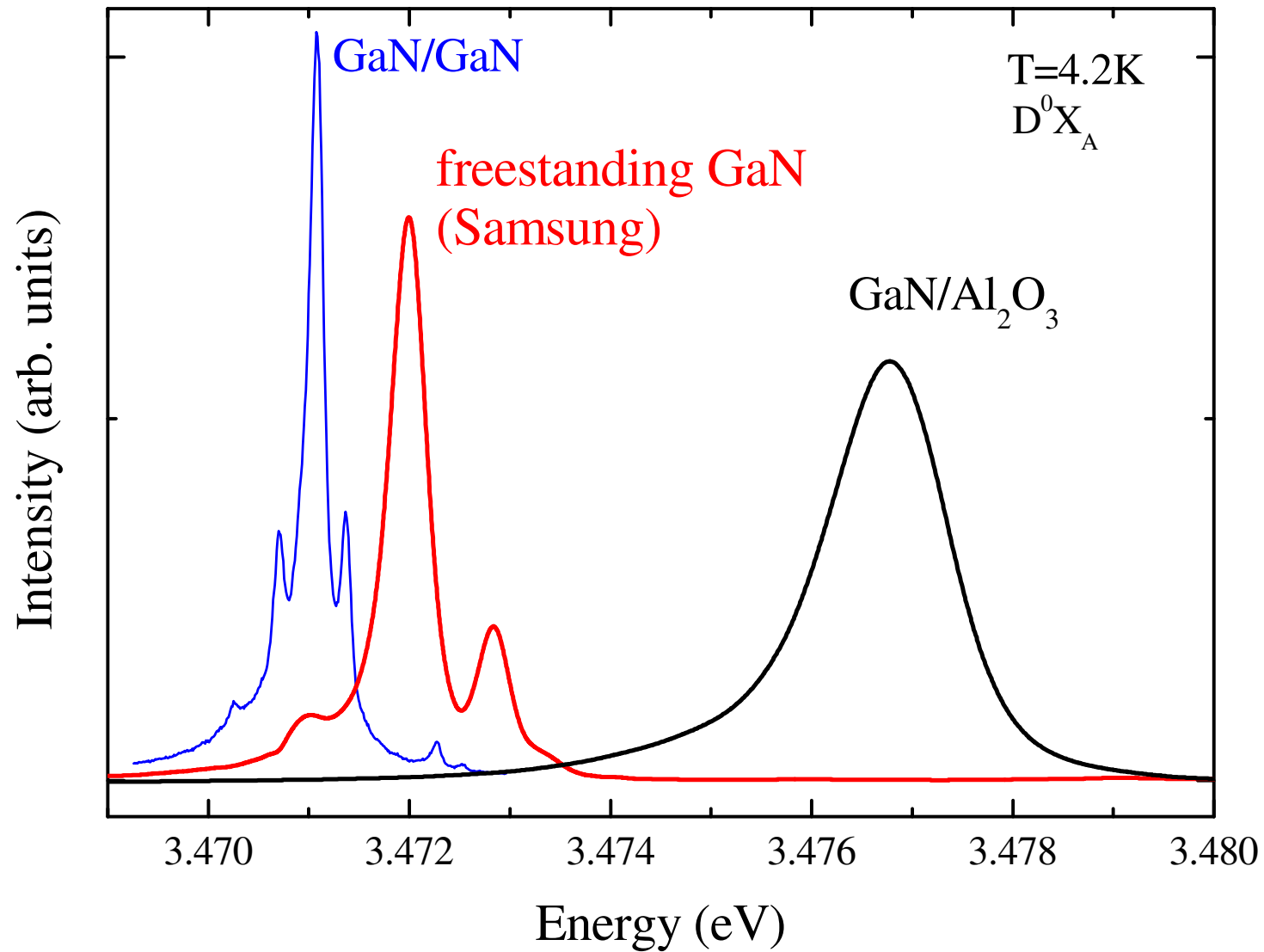


Jak zidentyfikować poszczególne linie ekscytonowe?

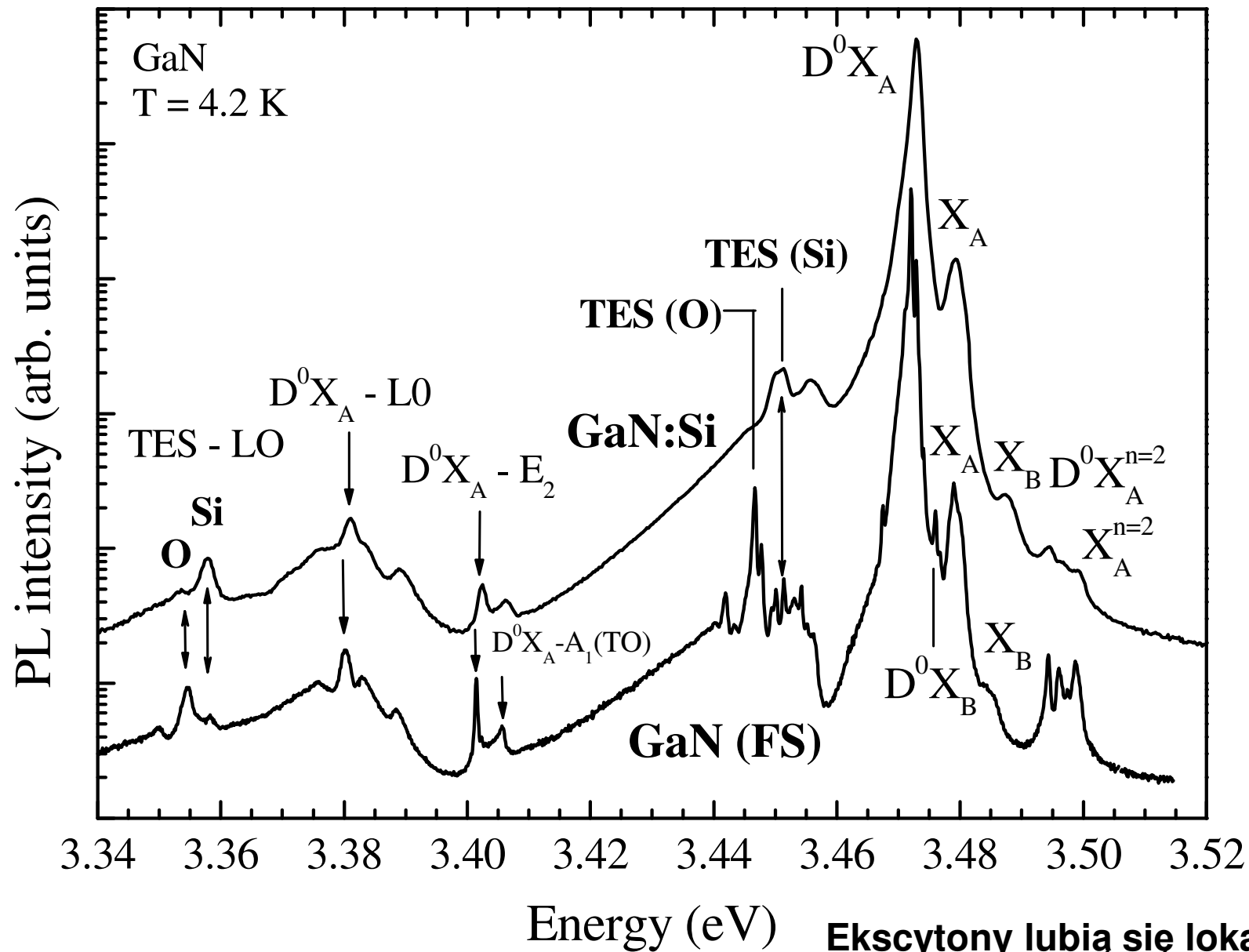
Nie jest to łatwe!

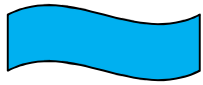
Pomaga pole magnetyczne...

Luminescencja ekscytonowa w GaN



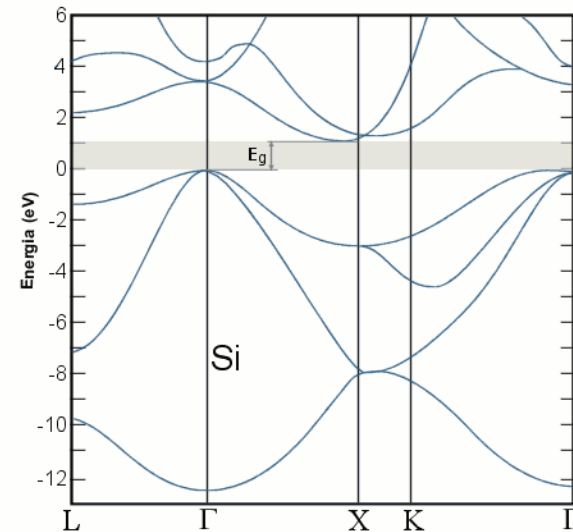
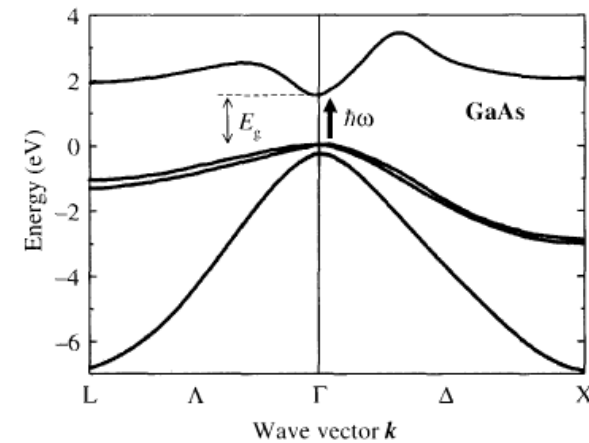
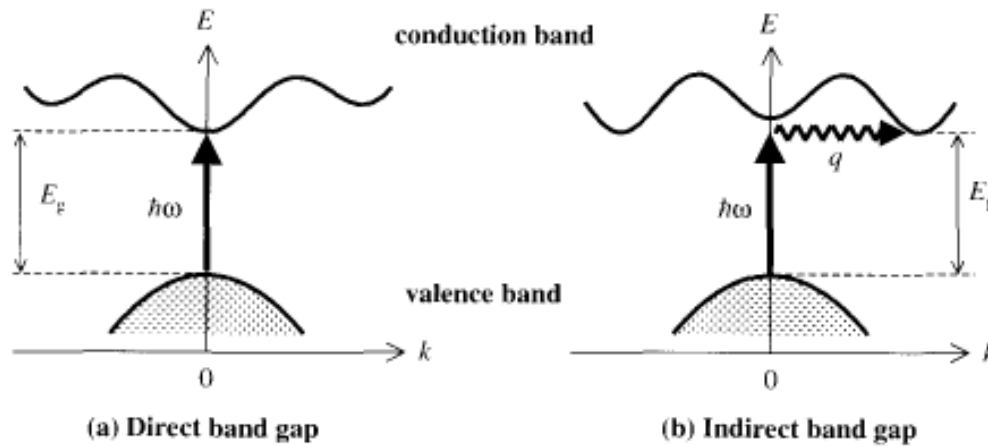
Widmo luminescencji GaN





Wykład 14

Przejścia międzypasmowe skośne np. w Si, Ge..

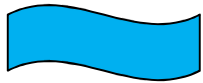


$$E_f = E_i + \hbar\omega \pm \hbar\Omega \quad \text{Energia}$$

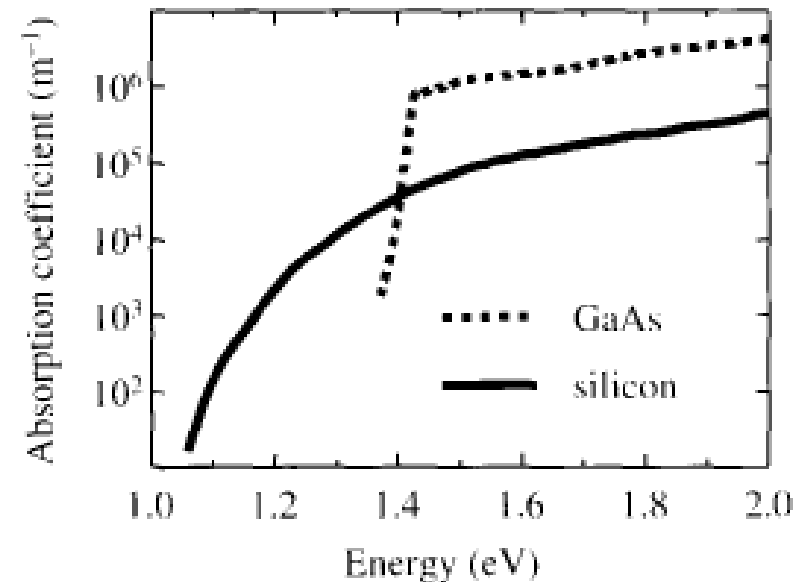
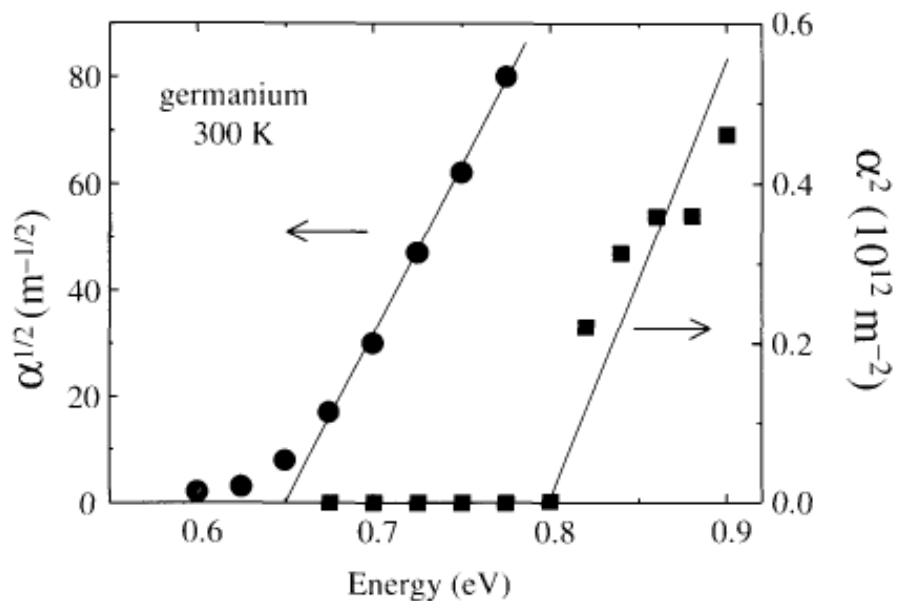
$$\hbar\vec{k}_f = \hbar\vec{k}_i \pm \hbar\vec{q} \quad \text{Kwazipęd}$$

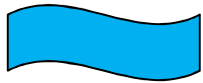
$$\alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g \mp \hbar\Omega)^2$$

Potrzebny jest fonon...



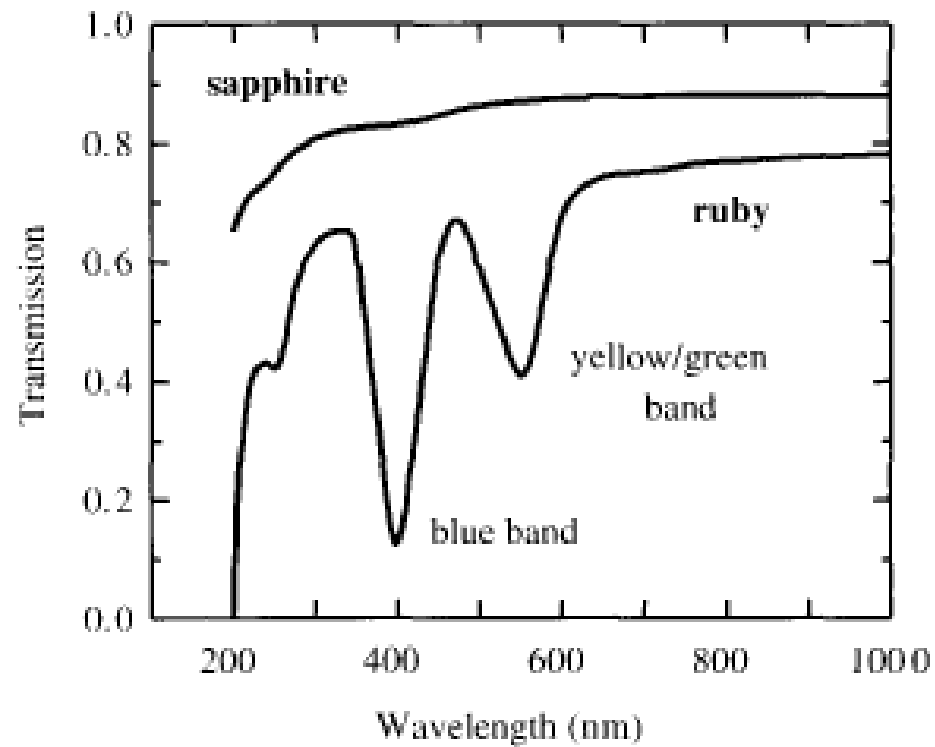
Przejścia międzypasmowe skośne



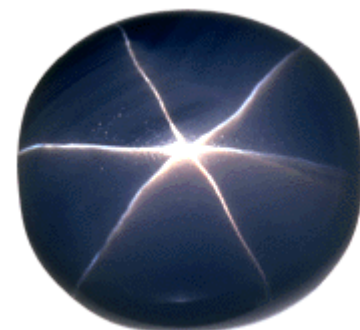


Półprzewodniki domieszkowe

Głębokie domieszki

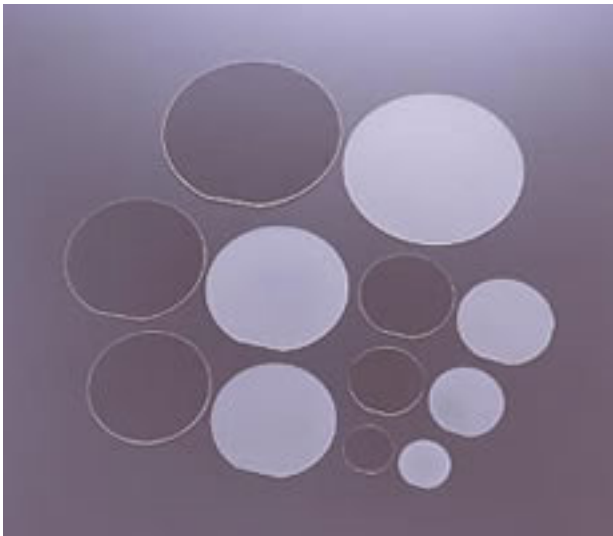


Sławne rubiny i szafiry





(korund)



Skąd te kolory?

Cr – [Ar]

4s¹

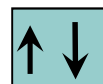


3d⁵

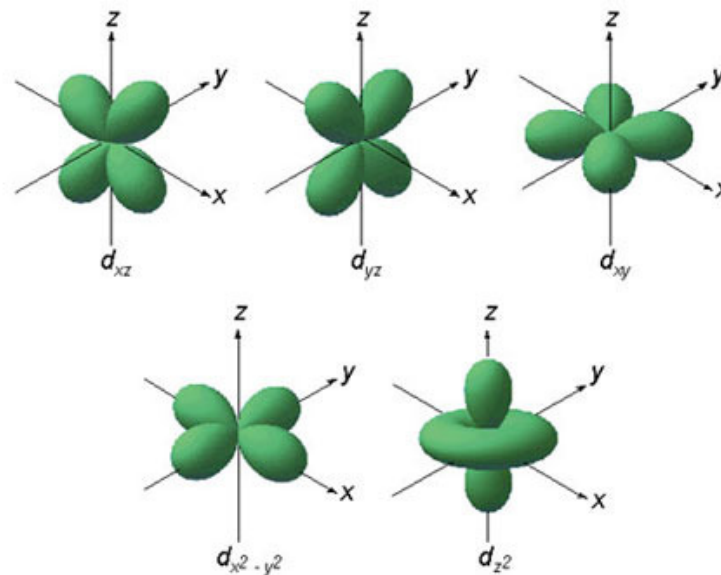


Ti - [Ar]

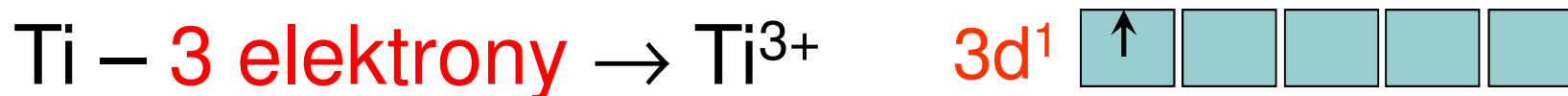
4s²



3d²



Po wbudowaniu do Al_2O_3

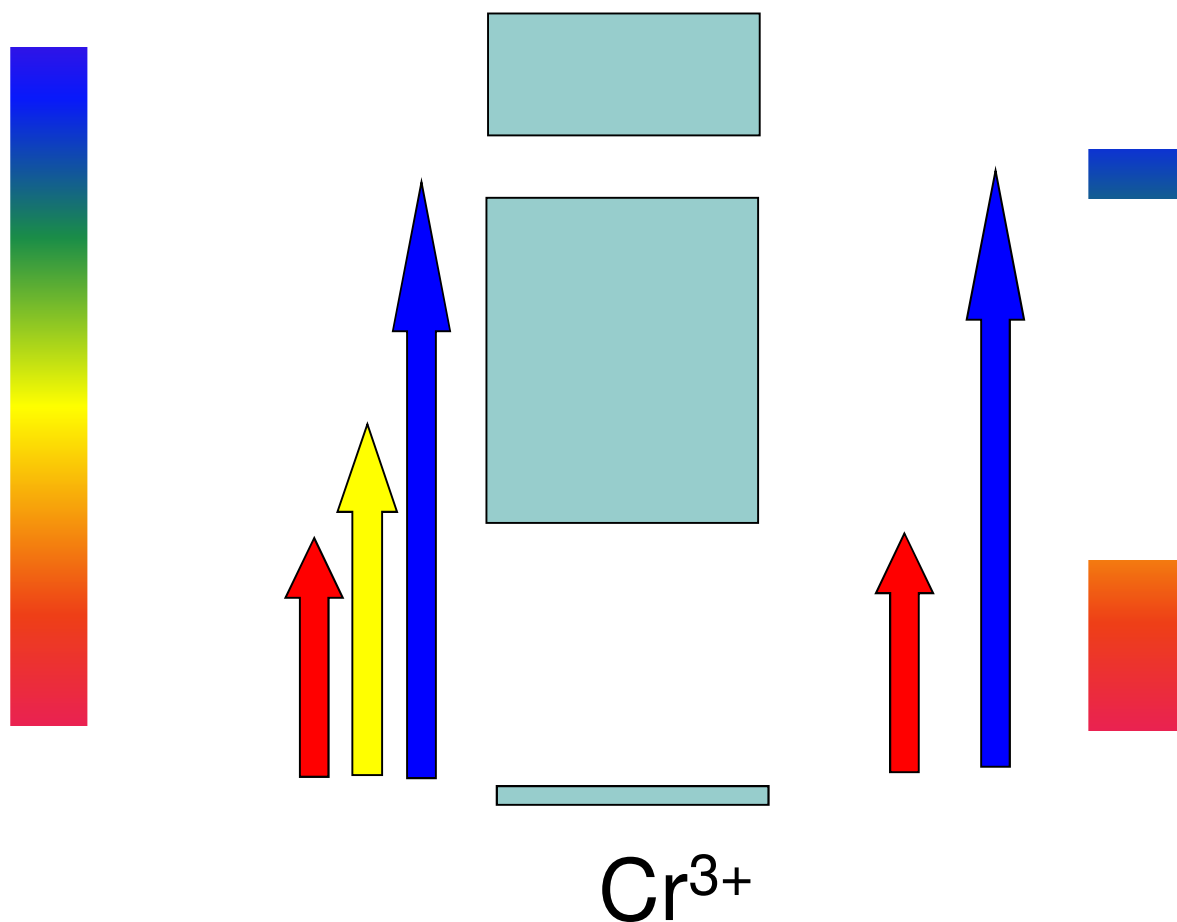


Metale przejściowe:

Chrom, tytan, żelazo, mangan, kobalt, nikiel....

Orbitale d zachowują swój atomowy charakter!

Charakterystyczne widmo absorpcji rubinu



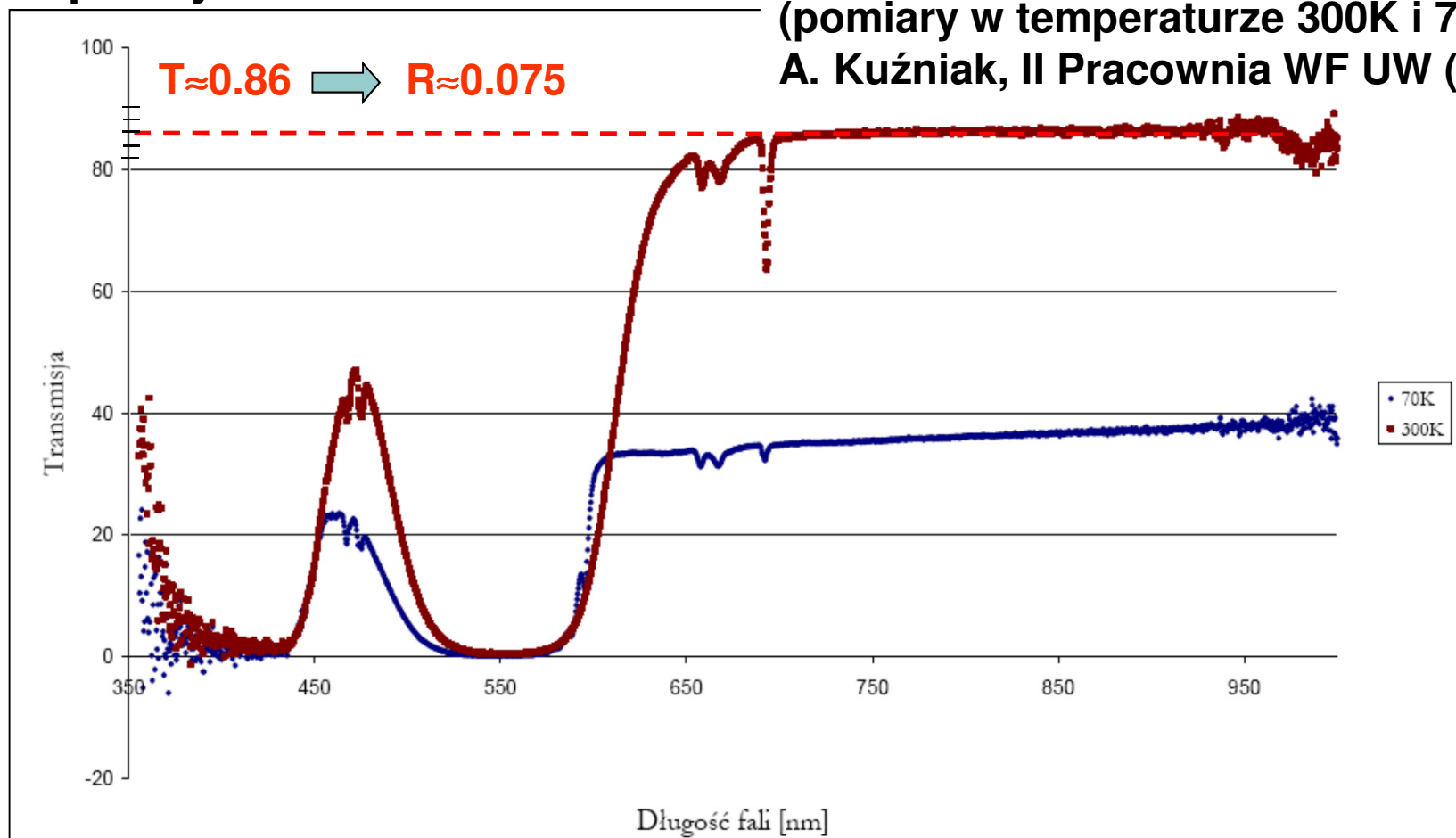
Widmo transmisji dostarcza też informacji

o współczynniku odbicia...

Przykład - widma rubinu

(pomiary w temperaturze 300K i 77K)

A. Kuźniak, II Pracownia WF UW (2006)



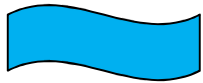
Odbicie wynika z różnicy współczynników załamania na granicy ośrodków!
Z powyższych pomiarów można uzyskać informacje o
współczynniku załamania Al_2O_3

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \cong 1,76$$

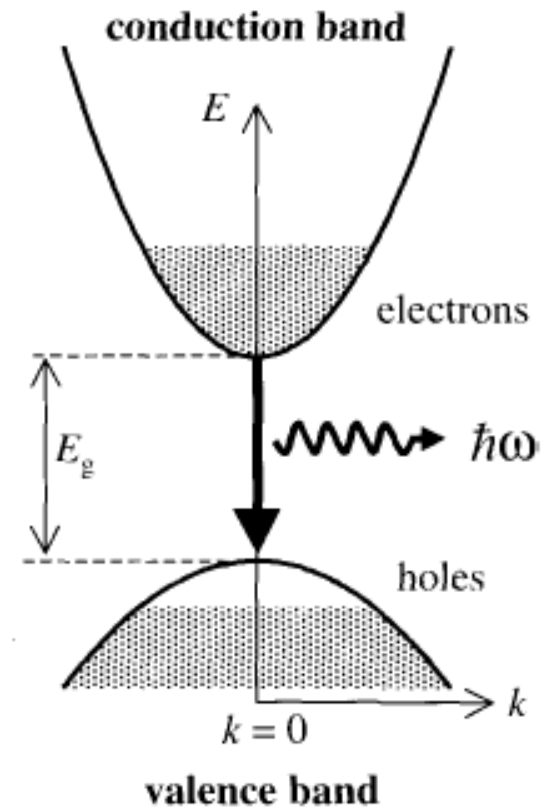
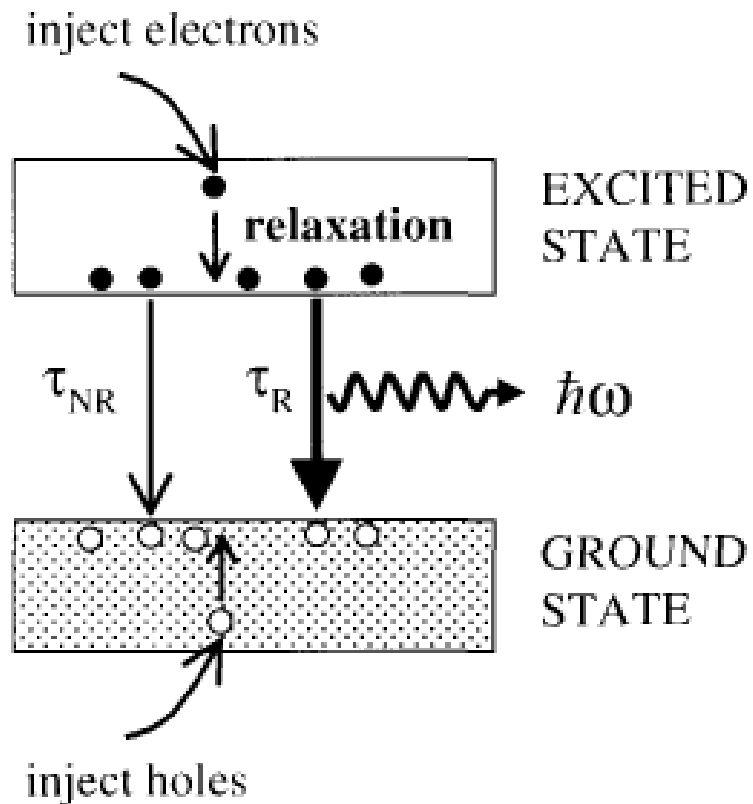
Domieszki - centra barwne

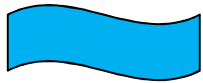
Niewielka liczba atomów chromu zmienia bezbarwny korund w rubin...

Badanie absorpcji, luminescencji jest więc dobrą metodą wykrywania domieszek!

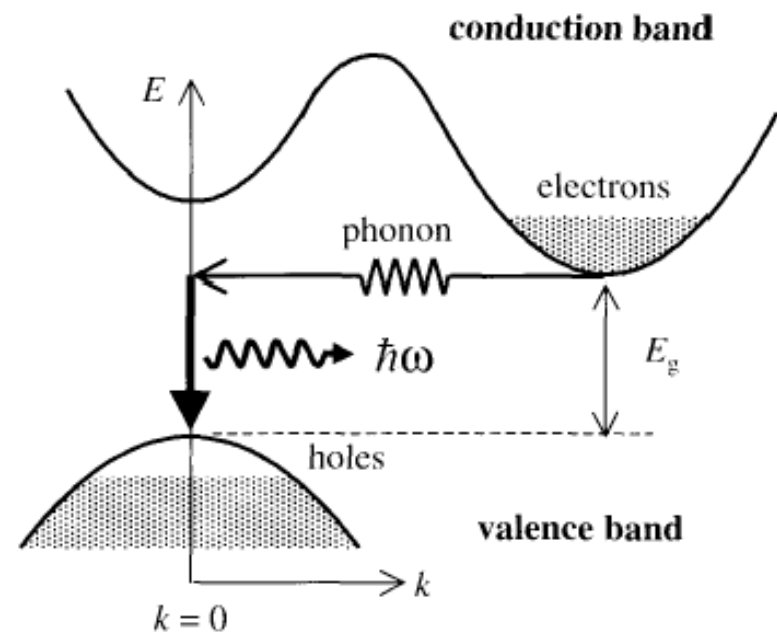
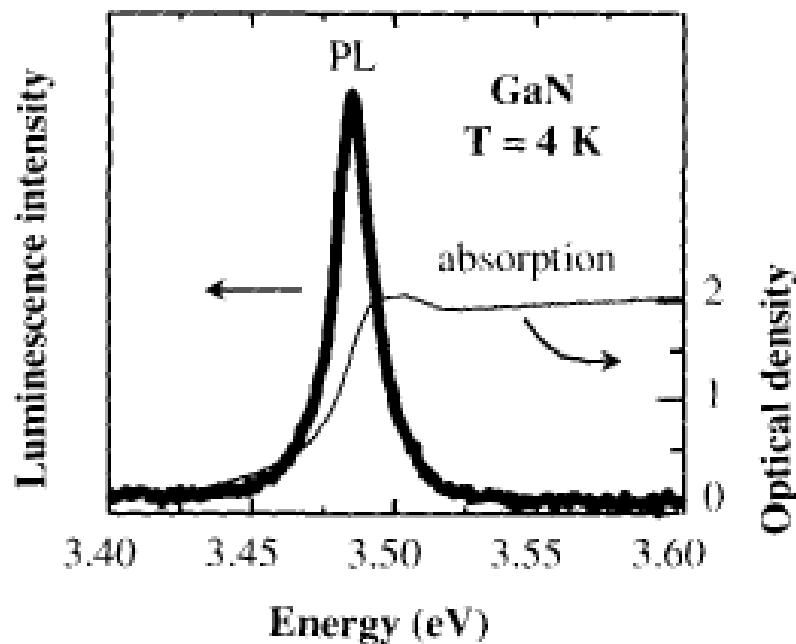


Luminescencja



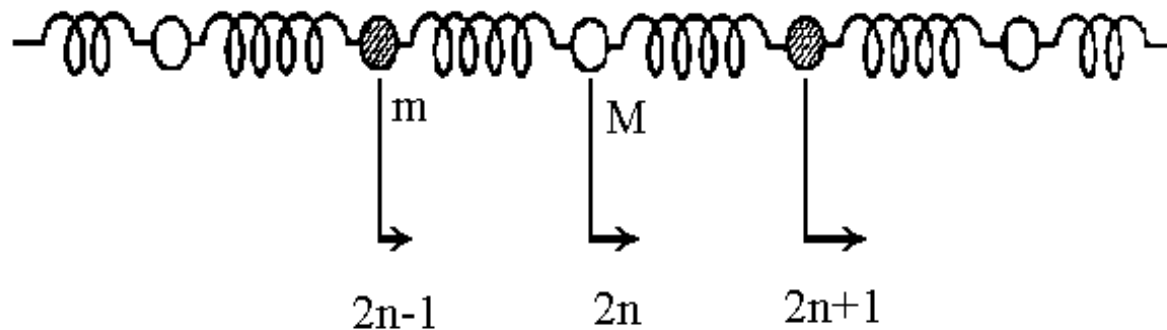
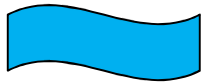


Luminescencja



Półprzewodniki z prostą przerwą
- Proces dwucząstkowy - silna emisja

Półprzewodniki ze skośną przerwą do emisji potrzebna jest dodatkowa kwazicząstka - **fonon**



$$M \frac{d^2 x_{2n}}{dt^2} = C(x_{2n+1} - x_{2n} + x_{2n-1} - x_{2n}) ,$$

$$m \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} = C(x_{2n+2} - x_{2n+1} + x_{2n} - x_{2n+1}) .$$

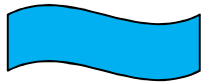
Wychylenia można opisać bieżącą falą płaską o wektorze falowym q :

$$x_{2n} = A e^{i(\omega t + 2nqa)} \quad \text{i} \quad x_{2n+1} = B e^{i(\omega t + (2n+1)qa)} .$$

Po podstawieniu do równań otrzymujemy równania na parametry A i B.

Z warunku istnienia rozwiązań, wyznaczamy zależność dyspersyjną,

czyli $\omega(k)$:

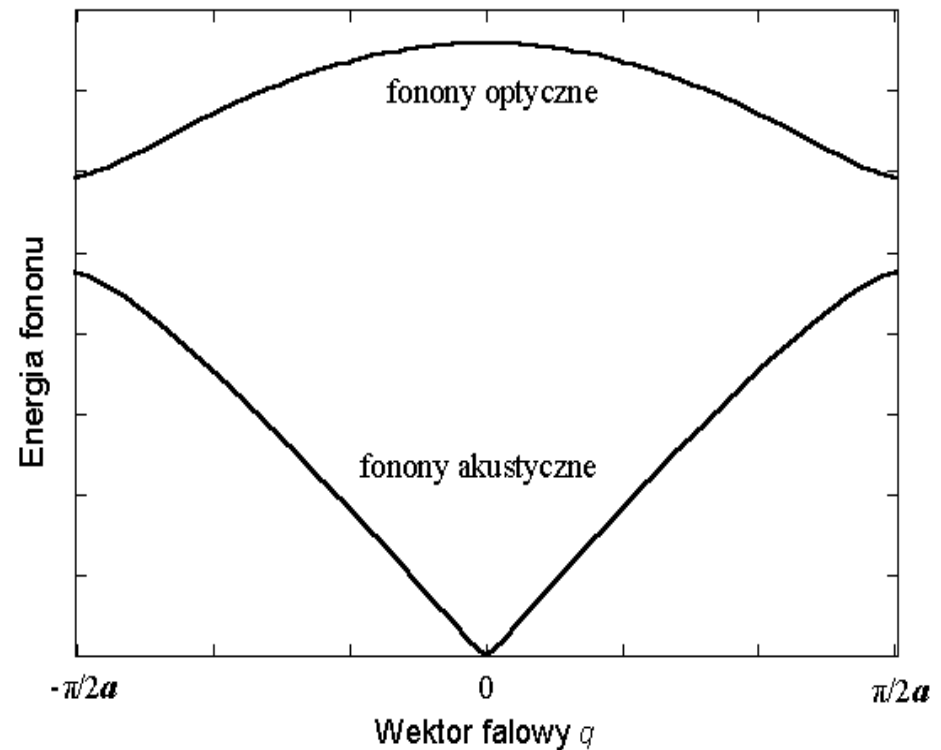


Wykład 14

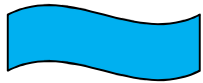
$$-\omega^2 MA = 2CB \cos qa - 2CA ,$$

$$-\omega^2 mB = 2CA \cos qa - 2CB .$$

Dyspersja
(zależność energii
fononu
od wektora falowego)

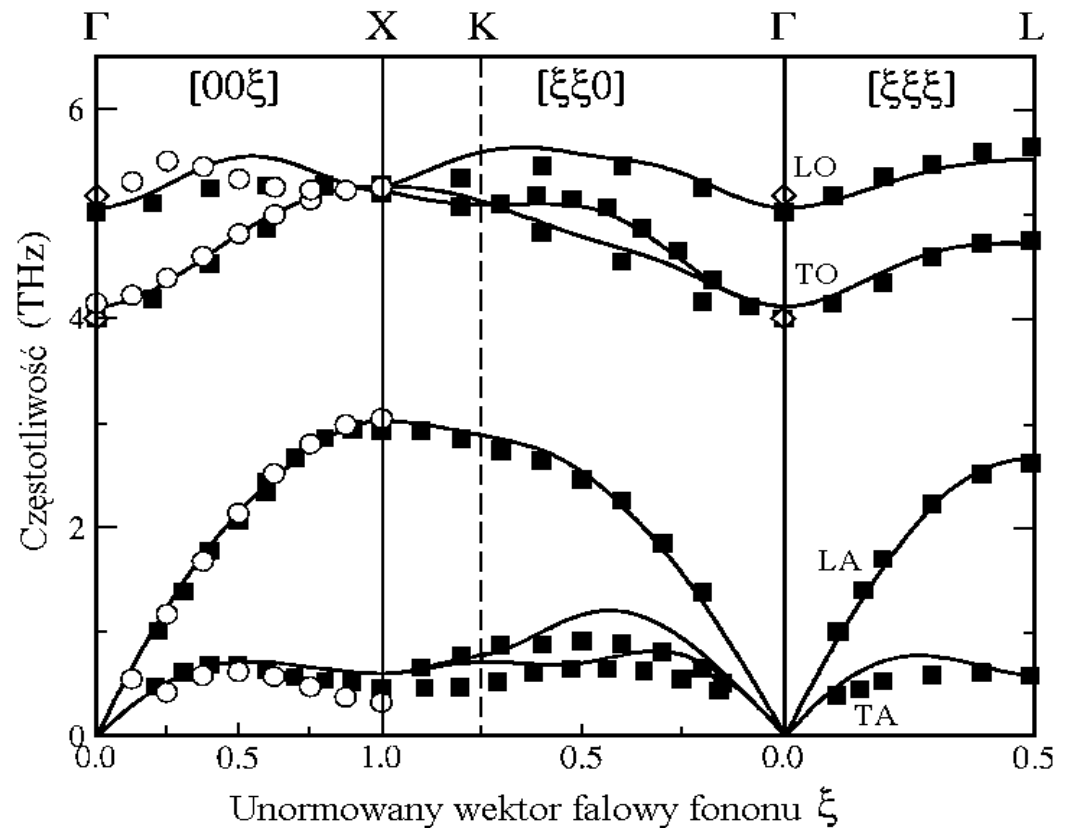
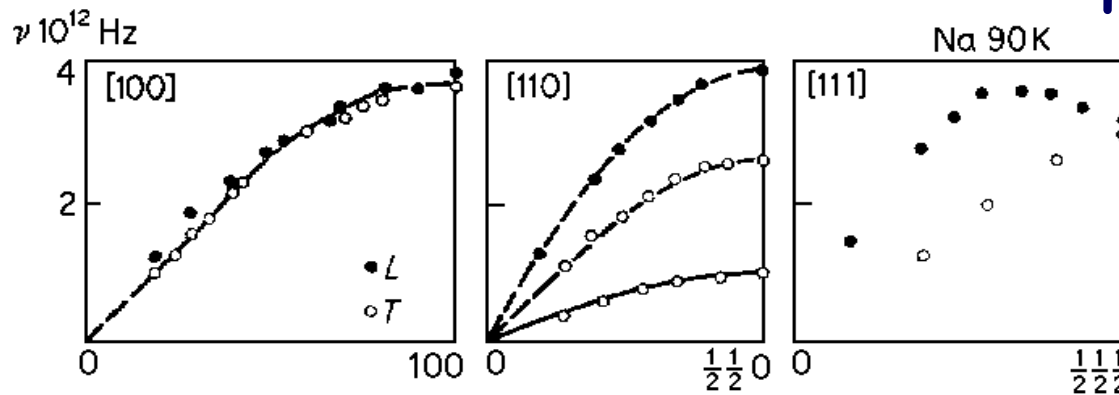


$$\omega^2 = C \frac{M+m}{M \cdot m} \pm C \left[\left(\frac{M+m}{M \cdot m} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{M \cdot m} \right]^{1/2}$$

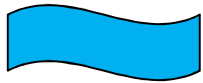


Wykład 14

Fonony realne



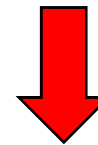
Rys. XVI.3 Krzywe dyspersji dla:
Na w 90K (A.D.B. Woods et al., Proc. Soc.
London **79**, 440 (1962)), linie przerywane
przedstawiają zależność sinusoidalną;
HgSe w 12K (dzięki uprzejmości W.
Szuszkiewicza); otrzymane z rozpraszania
neutronów.



Wykład 14

Ciepło właściwe

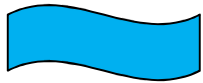
	Ciepło właściwe [J/gK]	Molowe ciepło właściwe [J/molK]
Ołów	0,0305	26,5
Wolfram	0,0321	24,8
Srebro	0,0564	25,5
Miedź	0,0923	24,5
Glin	0,215	24,4



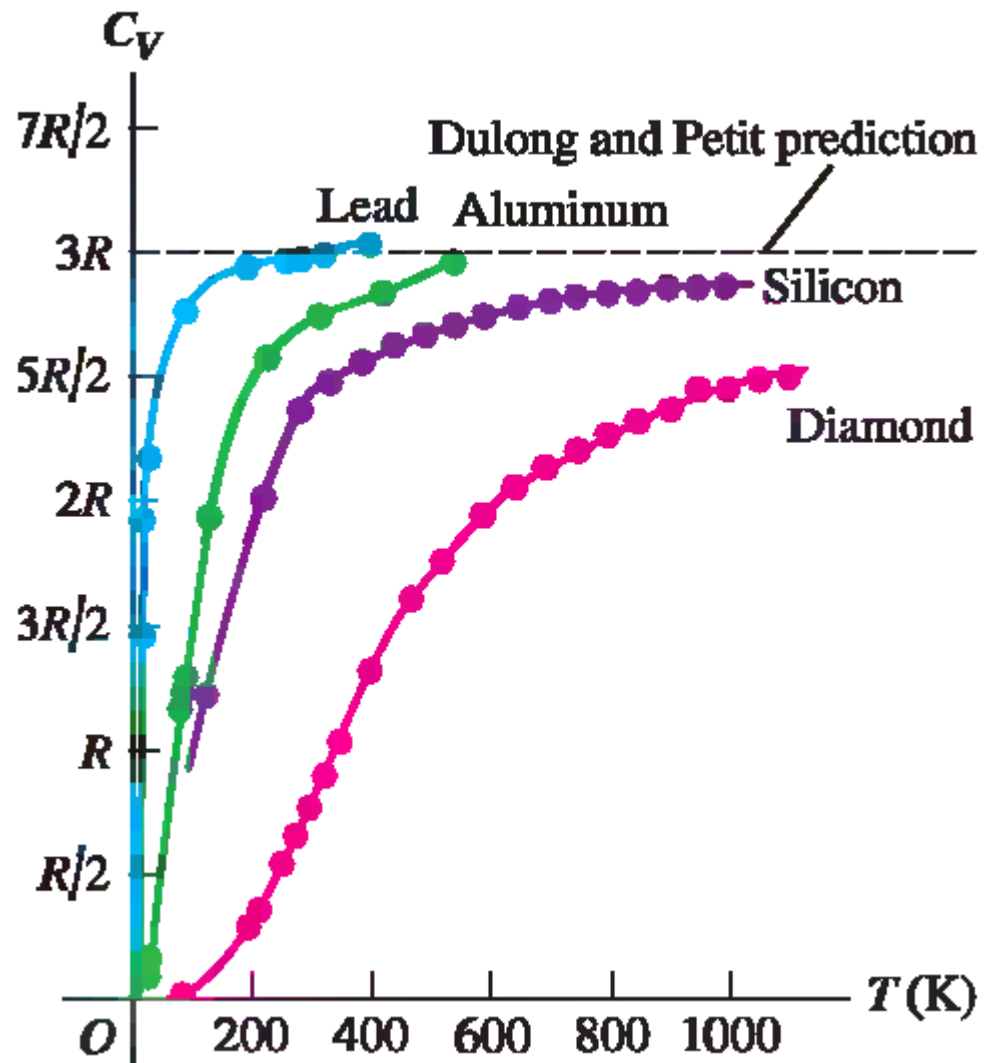
Prawo Dulonga-Petita (1819r):

$$1\text{mol} = 6,02 \cdot 10^{23}$$

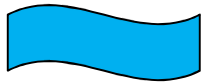
Molowe ciepło właściwe = const = $3R$
(w temperaturze pokojowej)



Wykład 14



W niskich temperaturach
prawo Doulonga-Petita
nie działa...



Ciepło właściwe

Drgania sieci można utożsamiać ze zbiorem oscylatorów harmoniczných. Stosunek obsadzeń kolejnych poziomów (liczba wzbudzonych oscylatorów) zadany jest czynnikiem Boltzmanna:

$$N_{n+1}/N_n = e^{-\beta\hbar\omega}, \quad \text{gdzie } \beta = 1/k_B T.$$

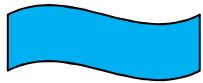
$$N_n / \sum_i N_i = e^{-n\beta\hbar\omega} / \sum_i e^{-i\beta\hbar\omega}.$$

Średnia liczba wzbudzeń opisana jest wyrażeniem:

$$\langle n \rangle = \sum_n n e^{-n\beta\hbar\omega} / \sum_i e^{-i\beta\hbar\omega}.$$

$$\langle n \rangle = e^{-\beta\hbar\omega} / (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) = 1 / (e^{\beta\hbar\omega} - 1).$$

Jeśli $\hbar\omega < k_B T$ to $\langle n \rangle \sim k_B T / \hbar\omega$.



Wykład 14

Model Einsteina

Model Einsteina zakładał istnienie drgań sieci o jednej tylko częstotliwości. Model Debye'a zakładał istnienie całego spektrum dozwolonych częstotliwości do pewnej częstotliwości granicznej.

W modelu Einsteina jest N oscylatorów o tej samej energii $\hbar\omega$, co daje energię całkowitą układu w postaci:

$$E = N \langle n \rangle \hbar\omega = N\hbar\omega / (e^{\beta\hbar\omega} - 1) .$$

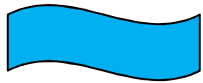
Oznacza to, że ciepło właściwe wynosi (trzy stopnie swobody):

$$C_V = (dE/dT)_V = 3Nk_B(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega} / (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2 .$$

Dla wysokich temperatur $C_V = 3Nk_B$ – prawo Dulonga-Petita.

Jednak doświadczalnie stwierdzono, że w niskich temperaturach

$$C_V \sim T^3$$



Wykład 14

Model Debye' a

zależność dyspersyjna $\omega = vq$ (gdzie v jest prędkością dźwięku). Gęstość w przestrzeni odwrotnej q jest zgodna z warunkami Borna-Karmana, czyli wynosi $1/(2\pi)^3$. Gęstość stanów w przestrzeni częstości dana jest zależnością:

$$\rho_k 4\pi q^2 dq/d\omega d\omega = 1/(2\pi^2) \omega^2/v^3 d\omega.$$

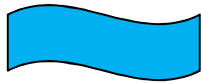
Całkowitą energię układu można zapisać jako:

$$E = \int D(\omega) n(\omega) \hbar\omega d\omega = \int \omega^2/2\pi^2 v^3 \hbar\omega/(e^{\beta\hbar\omega}-1) d\omega.$$

Zakładamy istnienie najwyższej częstości ω_D i jest to górna granica całkowania.

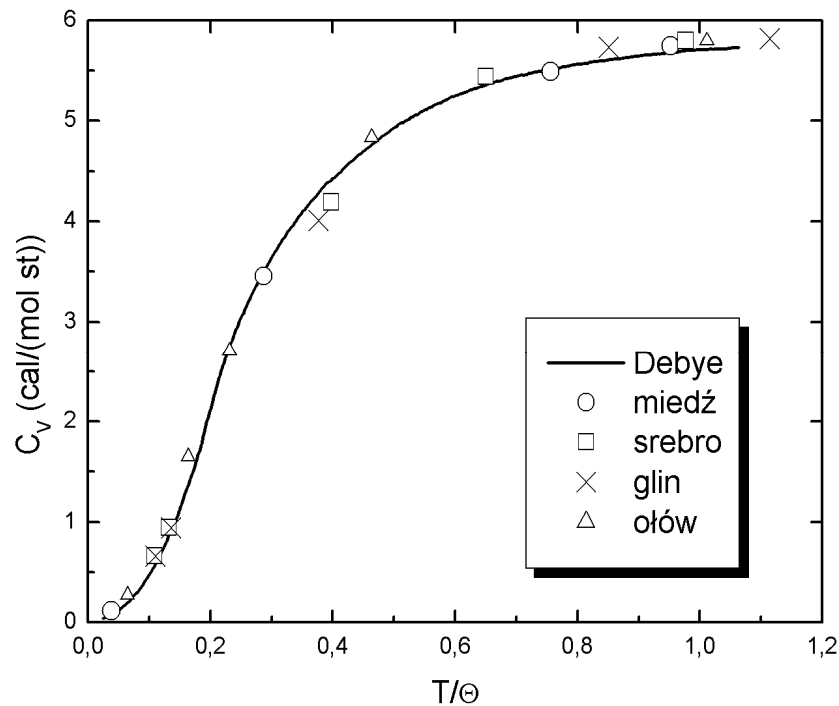
$$C_V = Nk_B(T/\Theta)^3 \int_0^{\omega_D} x^4 e^x/(e^x - 1)^2 dx.$$

Θ to temperatura Debye'a zdefiniowana równością $k_B\Theta = \hbar\omega_D$

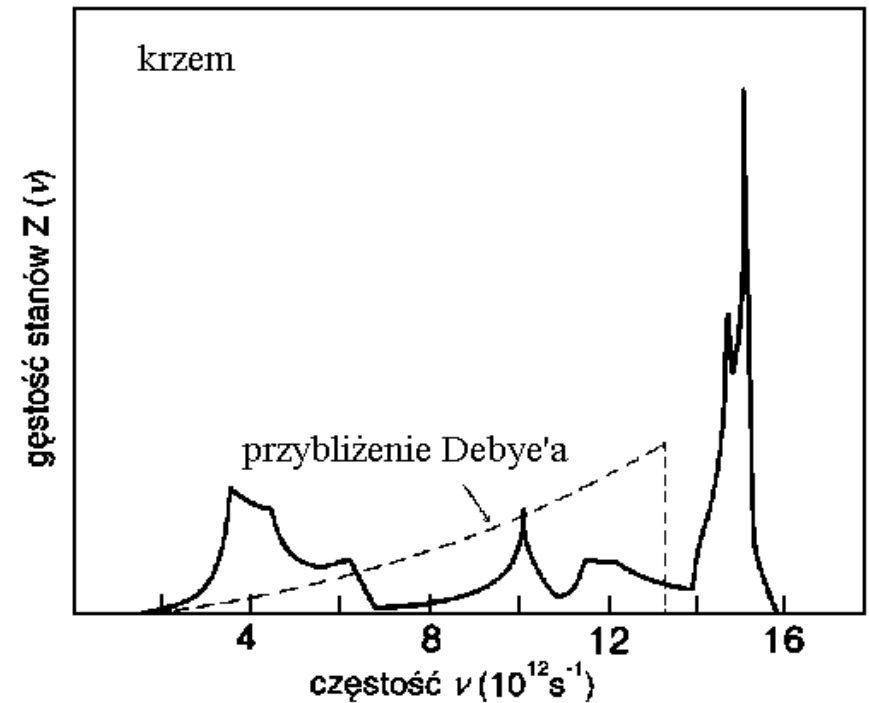


Wykład 14

Porównania



Rys. XVI.4 Zależność ciepła właściwego od temperatury dla różnych kryształów porównana z zależnością wynikającą z modelu Debye'a.



Rys. XVI.5 Fononowa gęstość stanów dla krzemu. Linia przerywaną zaznaczono gęstość daną modelem Debye'a, linią ciągłą obliczoną z krzywych dyspersji.

Model Debay'a działa świetnie!