

## Rozkład Fermiego-Diraca

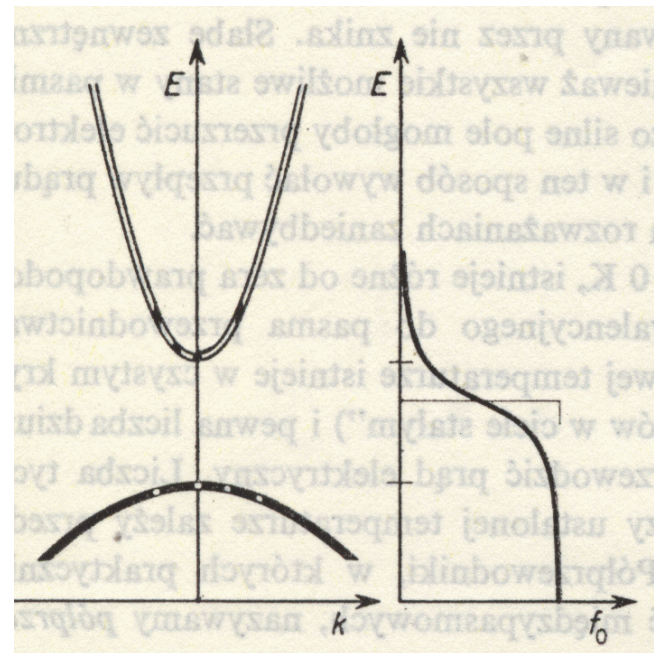
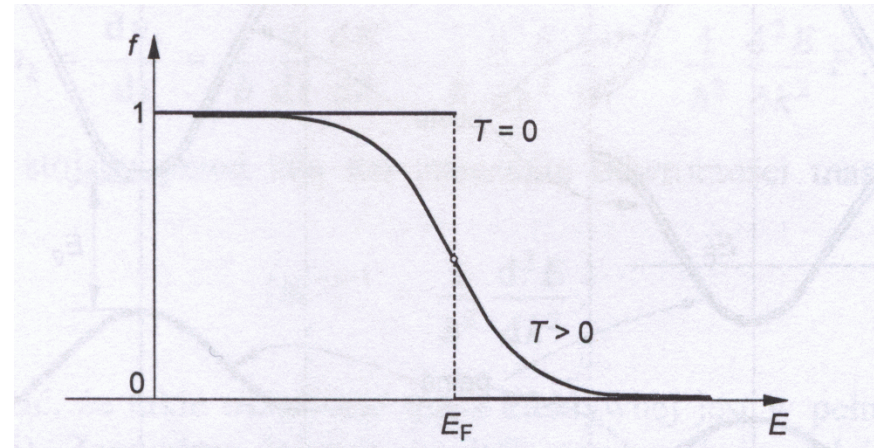
$$f_0 = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_0 T}}}$$

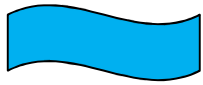
Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu kwantowego o energii  $E$   
 $E_F$  – potencjał chemiczny

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

$$F = U - TS$$

$F$  - energia swobodna Helmholtza





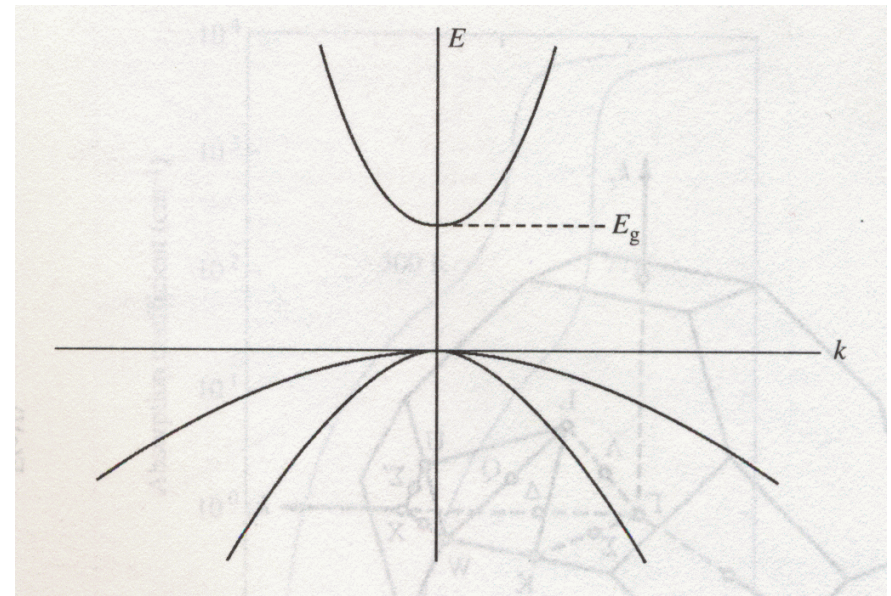
# Półprzewodnik samoistny

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

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

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

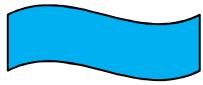
$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c}$$



Zakładamy, że  $E_F$  jest w przerwie energetycznej,  $(E - E_F) \gg k_0T$

$$f_0 \approx e^{-\frac{(E - E_F)}{k_0T}}$$

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

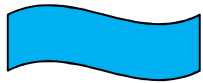


# Półprzewodnik samoistny

Prawdopodobieństwo znalezienia dziury w paśmie walencyjnym

$$\begin{aligned} |E - E_F| &\gg k_0T & f_h &= 1 - f_0 = 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{k_0T}}} \\ E - E_F &< 0 & & \\ e^{\frac{E-E_F}{k_0T}} &\ll 1 & f_h &\approx 1 - \left[ 1 - e^{\frac{(E-E_F)}{k_0T}} \right] = e^{\frac{(E-E_F)}{k_0T}} \end{aligned}$$

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



## 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

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

$$(k_0 T) dx = dE$$

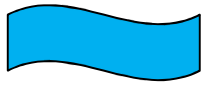
$$\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

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)

$$E_g = E_c - E_v$$

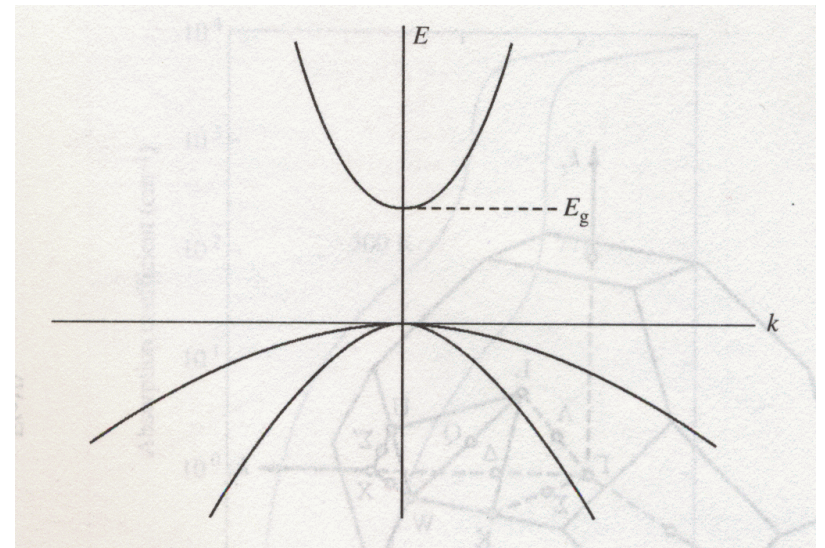


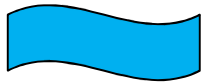
$$n \cdot p = n_i^2 = 4 \left( \frac{k_0 T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{k_0 T}}$$

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

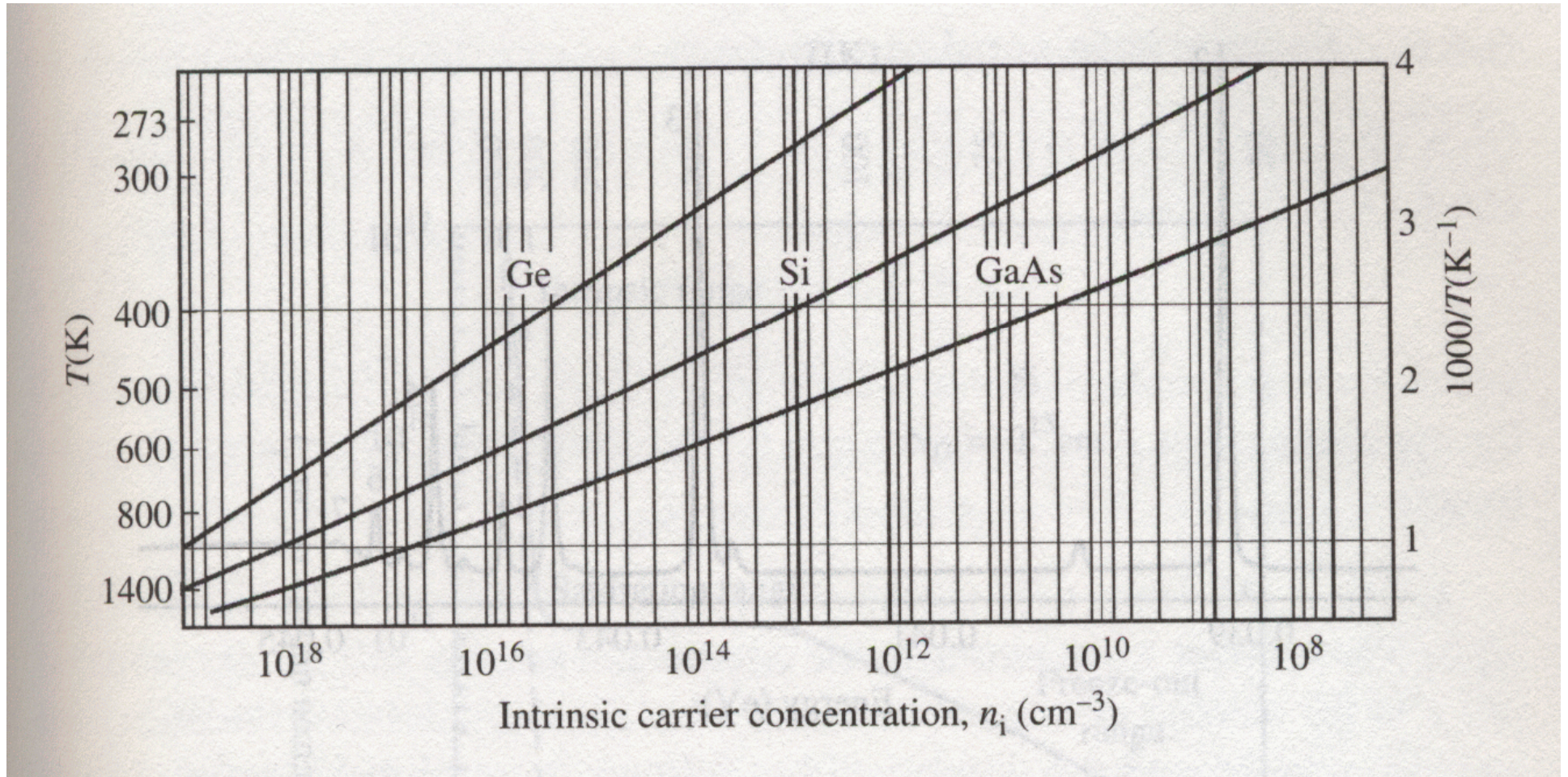


$$\frac{N_c}{N_v} = e^{\frac{(2E_F - E_g)}{k_0 T}} \Rightarrow E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_0 T \ln \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right)$$

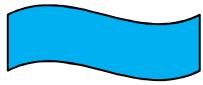




# Półprzewodnik samoistny



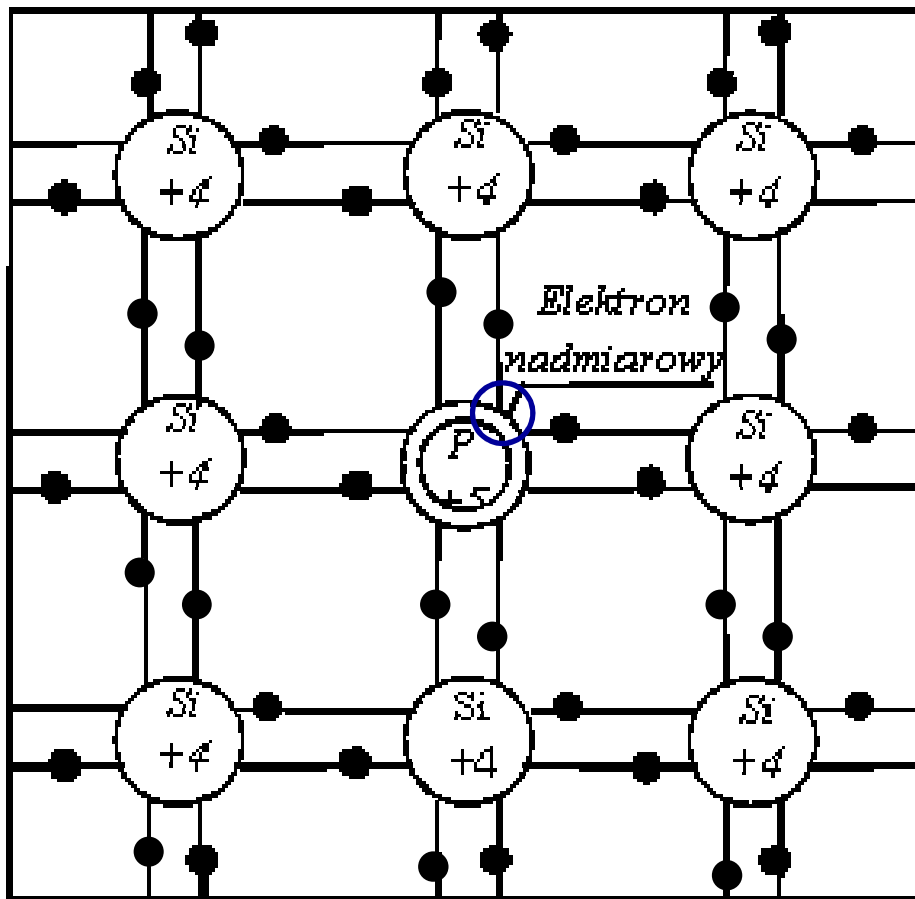
Im większa przerwa tym mniejsza koncentracja samoistna! J. Singleton



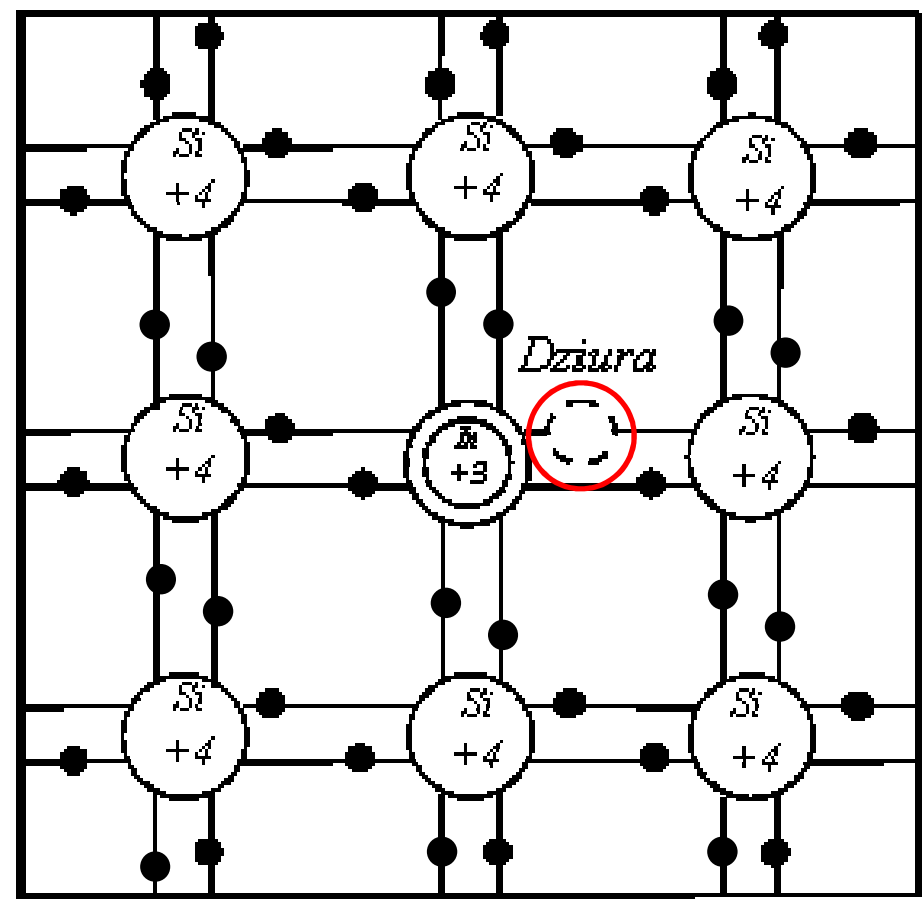
# Półprzewodniki domieszkowe

Domieszki dostarczają nośników prądu.

Umiejętność domieszkowania półprzewodników to klucz do zastosowań!

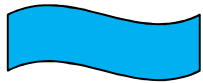


Donory (dostarczają elektronów)



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)

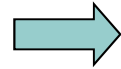
$\epsilon$  - stała dielektryczna.



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

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

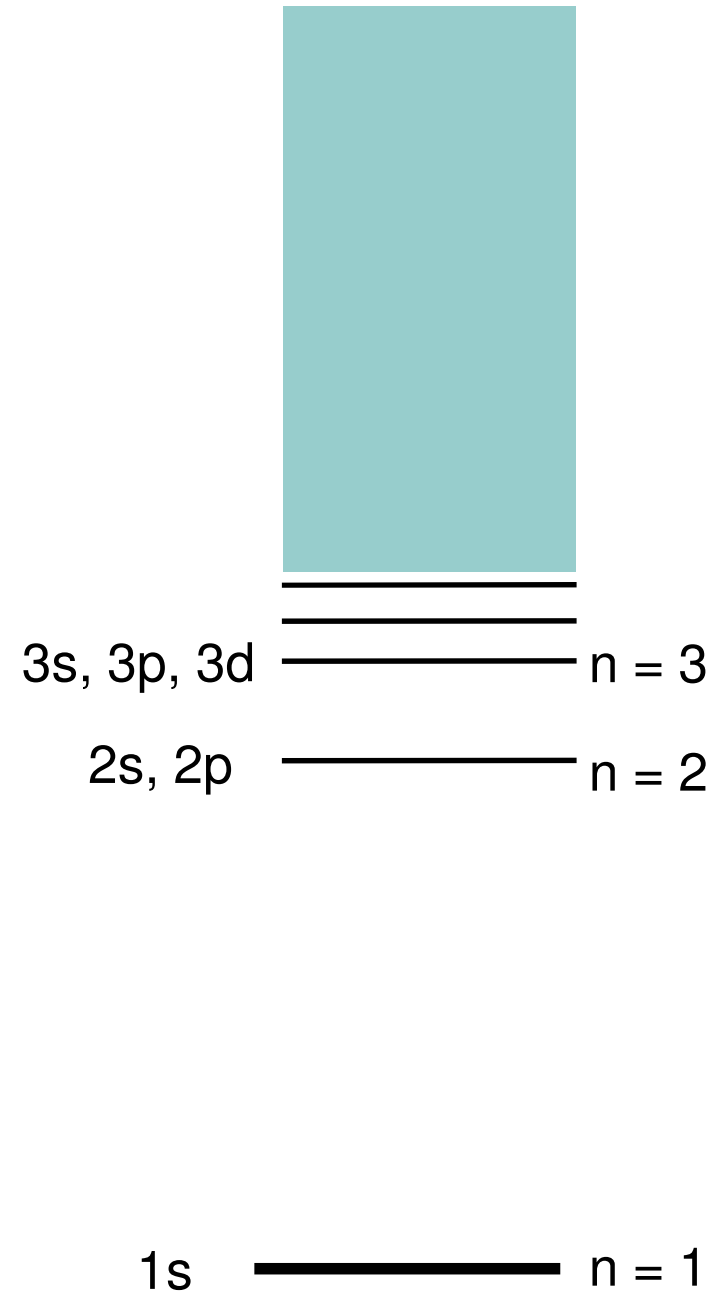
$$m_0 \rightarrow m = m^* m_0 \quad (\text{dla GaN } m^* = 0.22)$$

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

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

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

Energia jonizacji  $\ll R$



### Scanning Tunneling Microscopy Studies of Si Donors ( $\text{Si}_{\text{Ga}}$ ) in GaAs

J. F. Zheng,<sup>1,2</sup> X. Liu,<sup>1</sup> N. Newman,<sup>1</sup> E. R. Weber,<sup>1,2</sup> D. F. Ogletree,<sup>2</sup> and M. Salmeron<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Materials Science, University of California at Berkeley, Berkeley, California 94720*

<sup>2</sup>*Materials Science Division, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California 94720*

(Received 26 July 1993)

We report scanning tunneling microscopy (STM) studies of Si substitutional donors ( $\text{Si}_{\text{Ga}}$ ) in GaAs that reveal delocalized and localized electronic features corresponding to  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  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  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ . In contrast, STM images of surface  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  show very localized electronic structures, in good agreement with a recent theoretical prediction [J. Wang *et al.*, Phys. Rev. B **47**, 10329 (1993)].

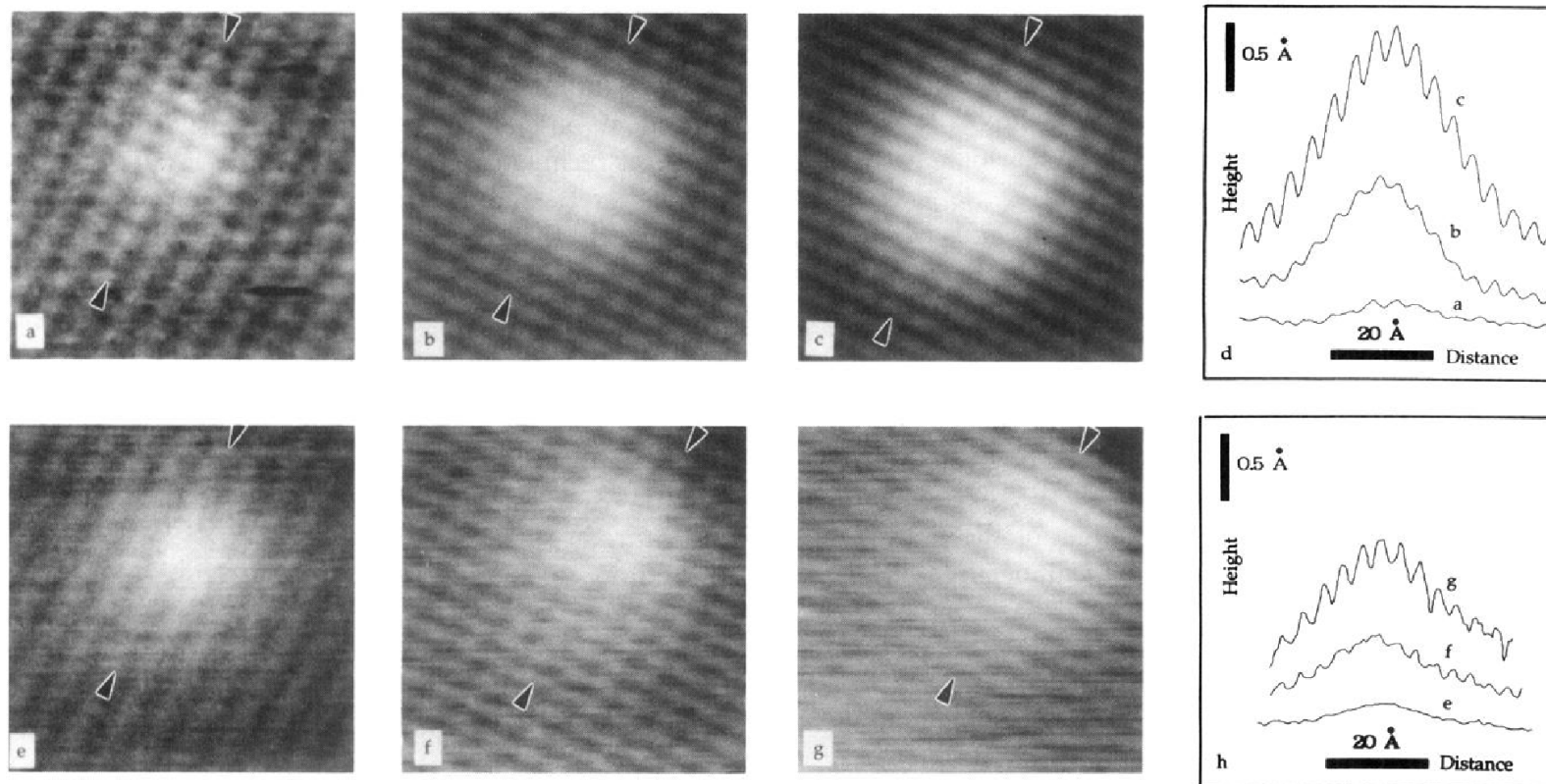
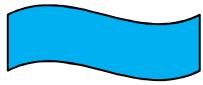


FIG. 3. STM images of the protrusion region *D* in Fig. 1 taken with tunneling current of 0.5 nA at various sample voltages. The sample voltages are (a)  $-3$  V; (b)  $-2.0$  V; (c)  $-1.5$  V; (e)  $+3.0$  V; (f)  $+2.0$  V; and (g)  $+1.5$  V. The topographic profiles along the  $[1\bar{1}0]$  direction (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

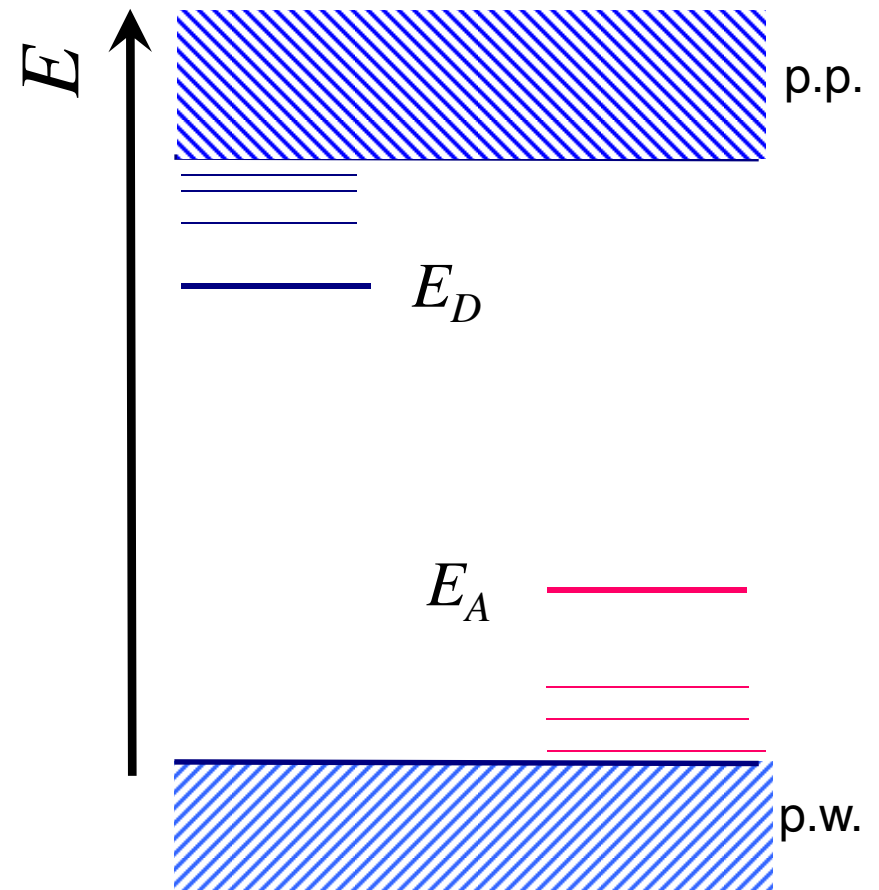
Ostatecznie zagadnienie sprowadza się do problemu atomu wodoru z nośnikiem swobodnym o masie  $m^*$ , w ośrodku dielektrycznym ze stałą  $\epsilon$  i małą „poprawką” do potencjału.

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

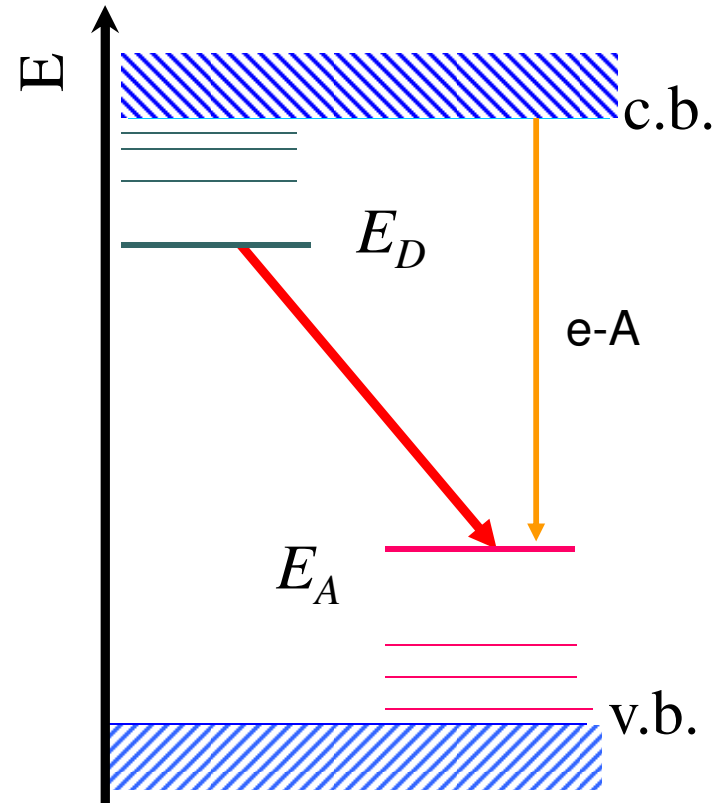
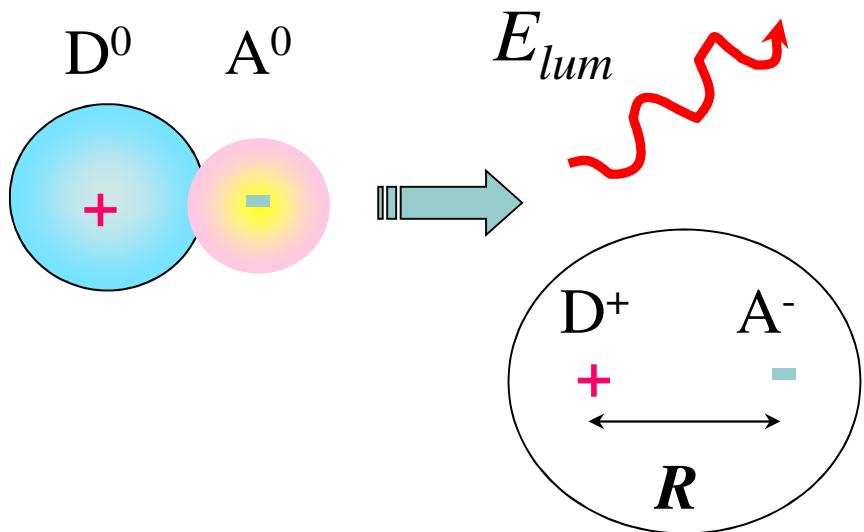
$$R^* = E_j \ll E_g \quad \rightarrow$$

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

## Stany domieszkowe



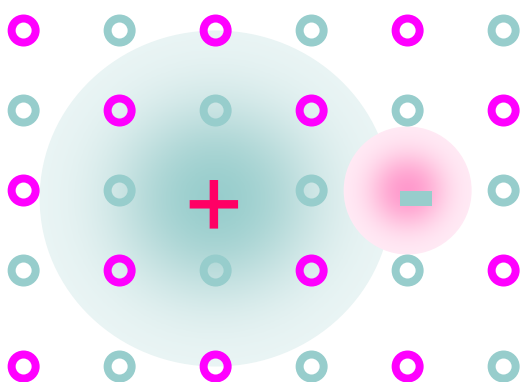
# Luminescencja par donor-akceptor



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



# Emisja par donor-akceptor

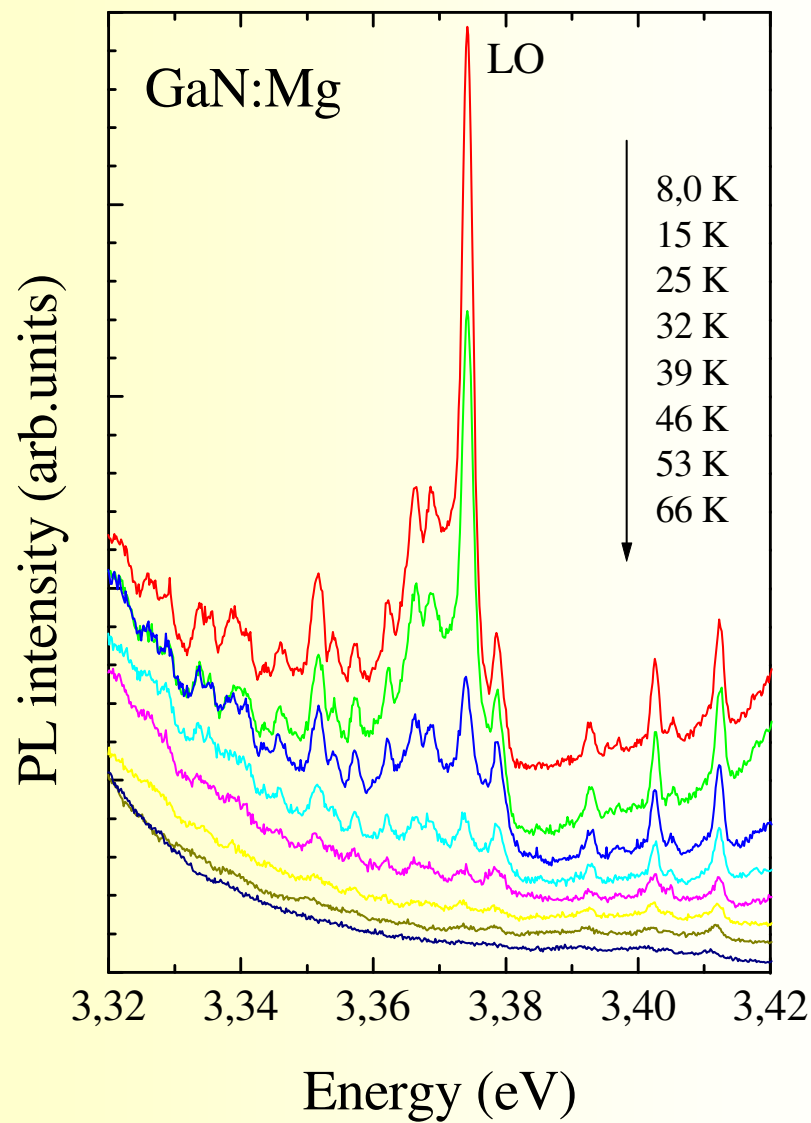


$R_n$

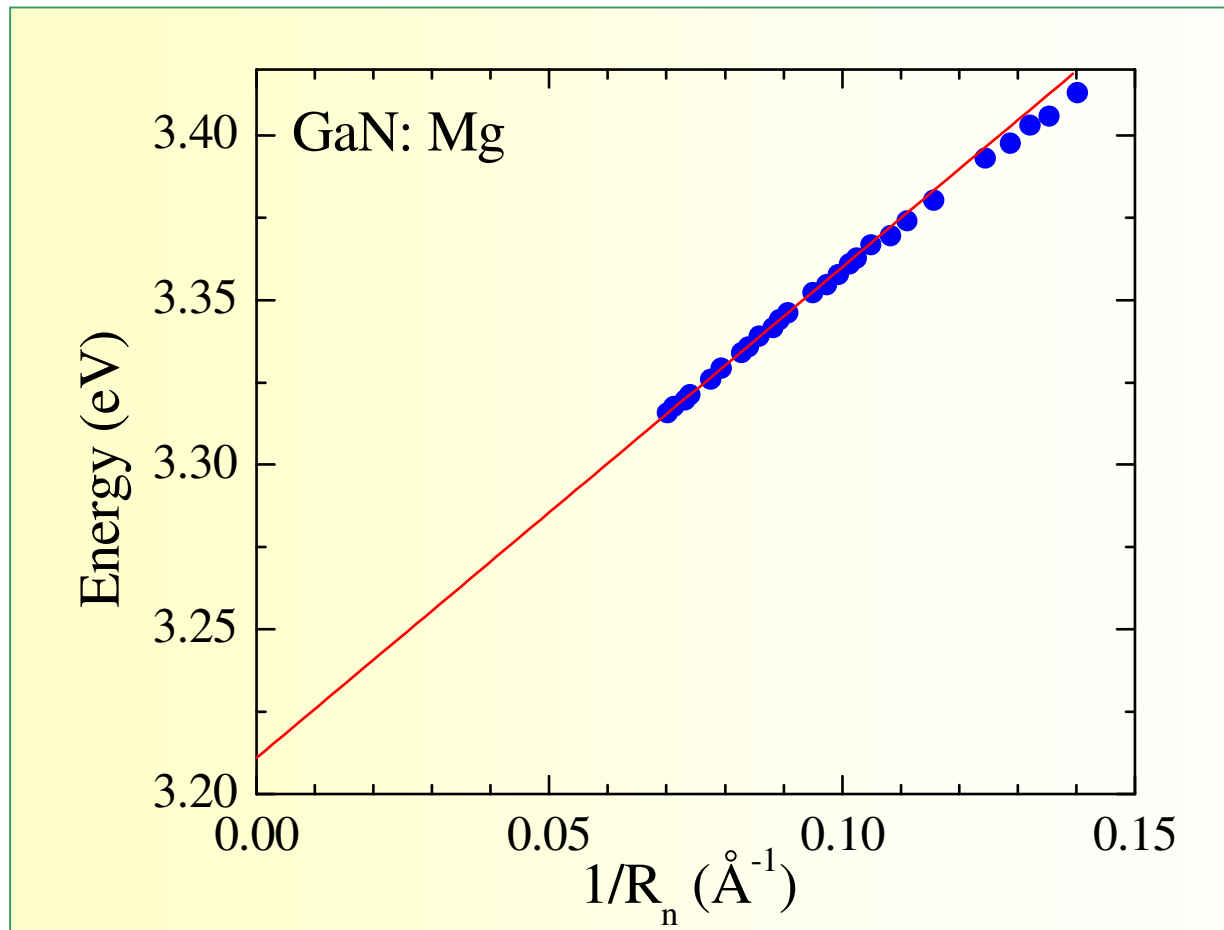
dyskretne odległości D-A



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

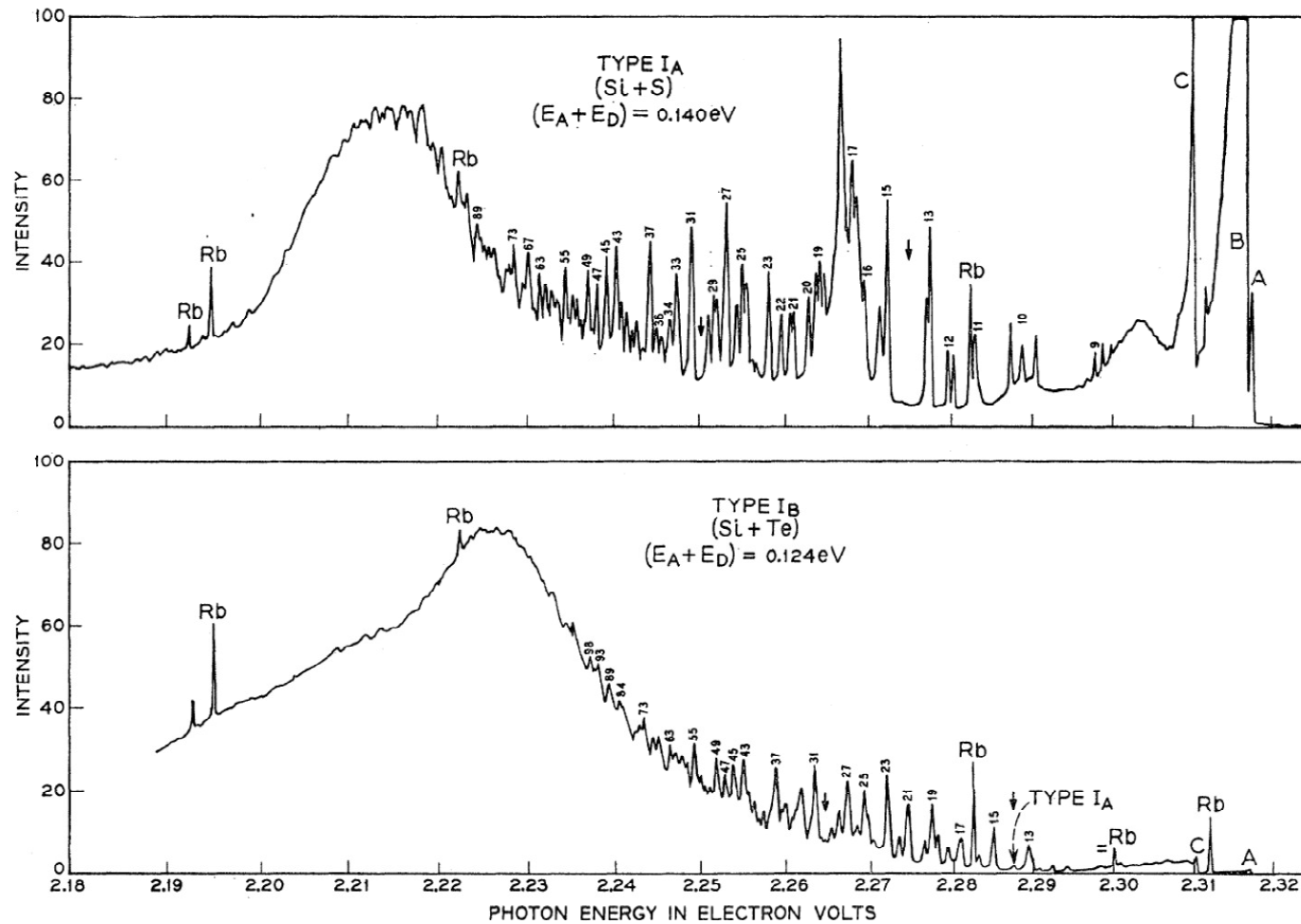
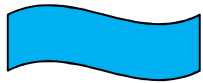
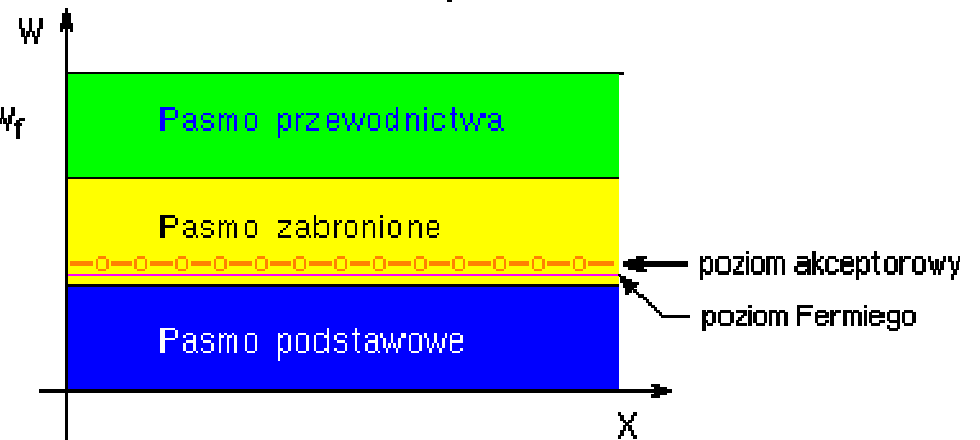
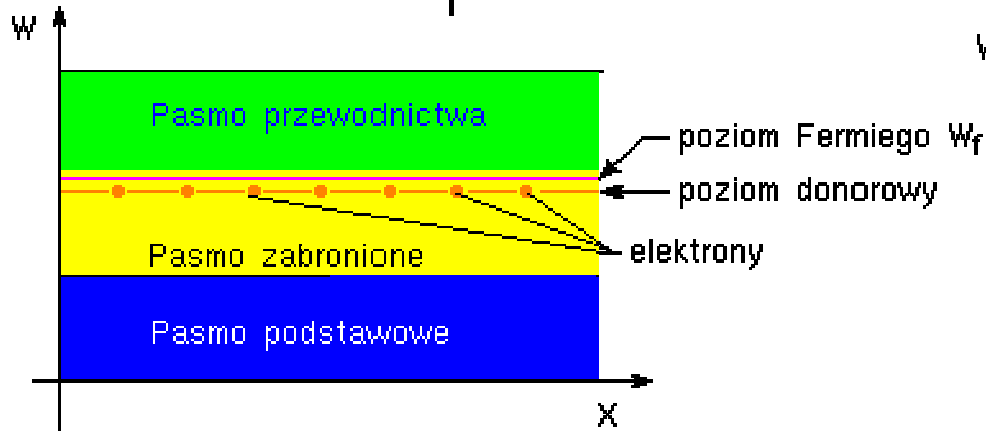
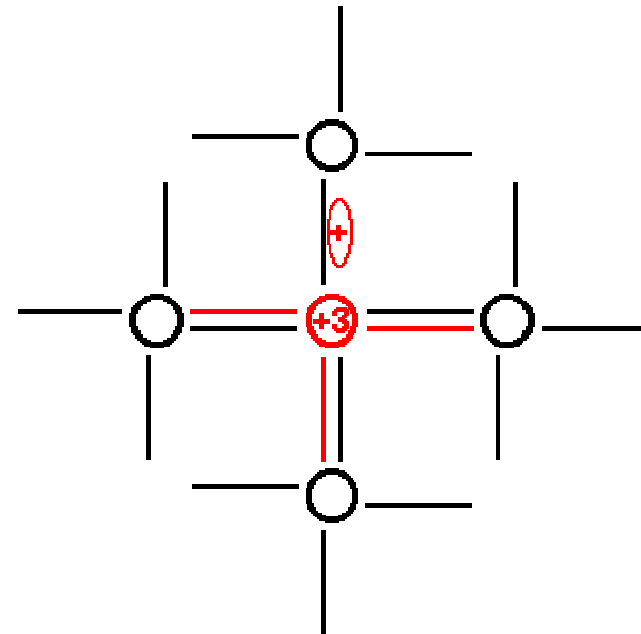
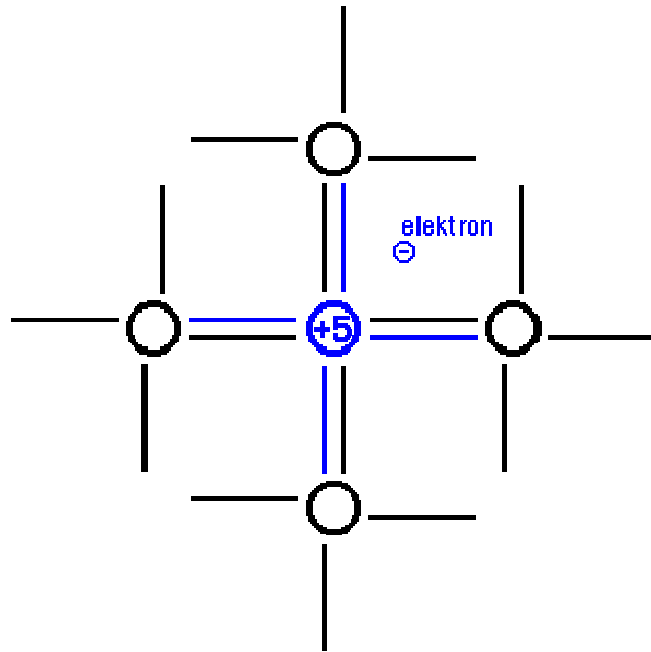


FIG. 2. The photoluminescent spectra (on arbitrary scales) of type  $I_A$  and  $I_B$  crystals taken at 1.6°K. The lines marked Rb are rubidium calibration lines. The small numbers indicate the shell numbers of the pair spectra. A, B, and C are bound exciton lines. The arrows indicate some positions 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.



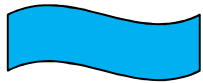
# Wykład 14

## Donory i akceptory



Donory i akceptory dostarczają swobodnych nośników!





## Własności elektryczne

Warunek neutralności:

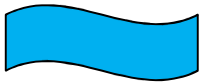
$$n + N_A^- = N_D^+ + p$$

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

W przypadku półprzewodnika typu  $n$ , w niskich temperaturach:

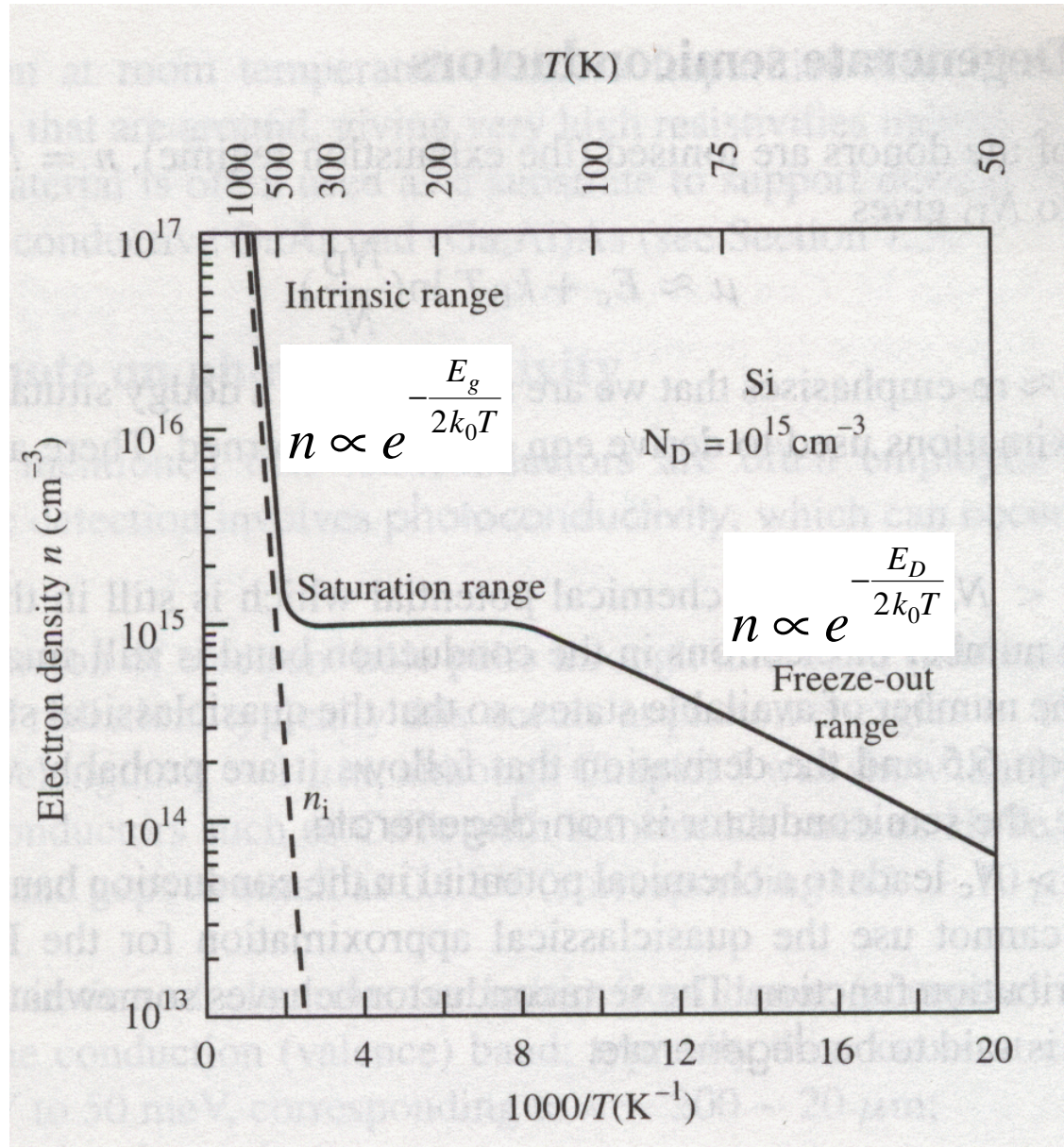
$$n \propto e^{-\frac{E_D}{2k_0T}}$$

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

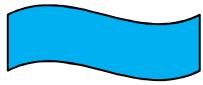


# Wykład 14

# Własności elektryczne



J. Singleton



# Półprzewodniki zdegenerowane

Pasma domieszkowe.

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

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

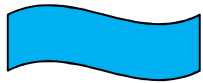
Elektrony „wpychają się” do pasma przewodnictwa

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



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  $\Rightarrow$

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

Dwa rodzaje nośników  $\Rightarrow$

Przewodnictwo

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

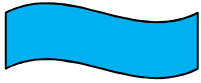
$$\sigma = ne\mu$$

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

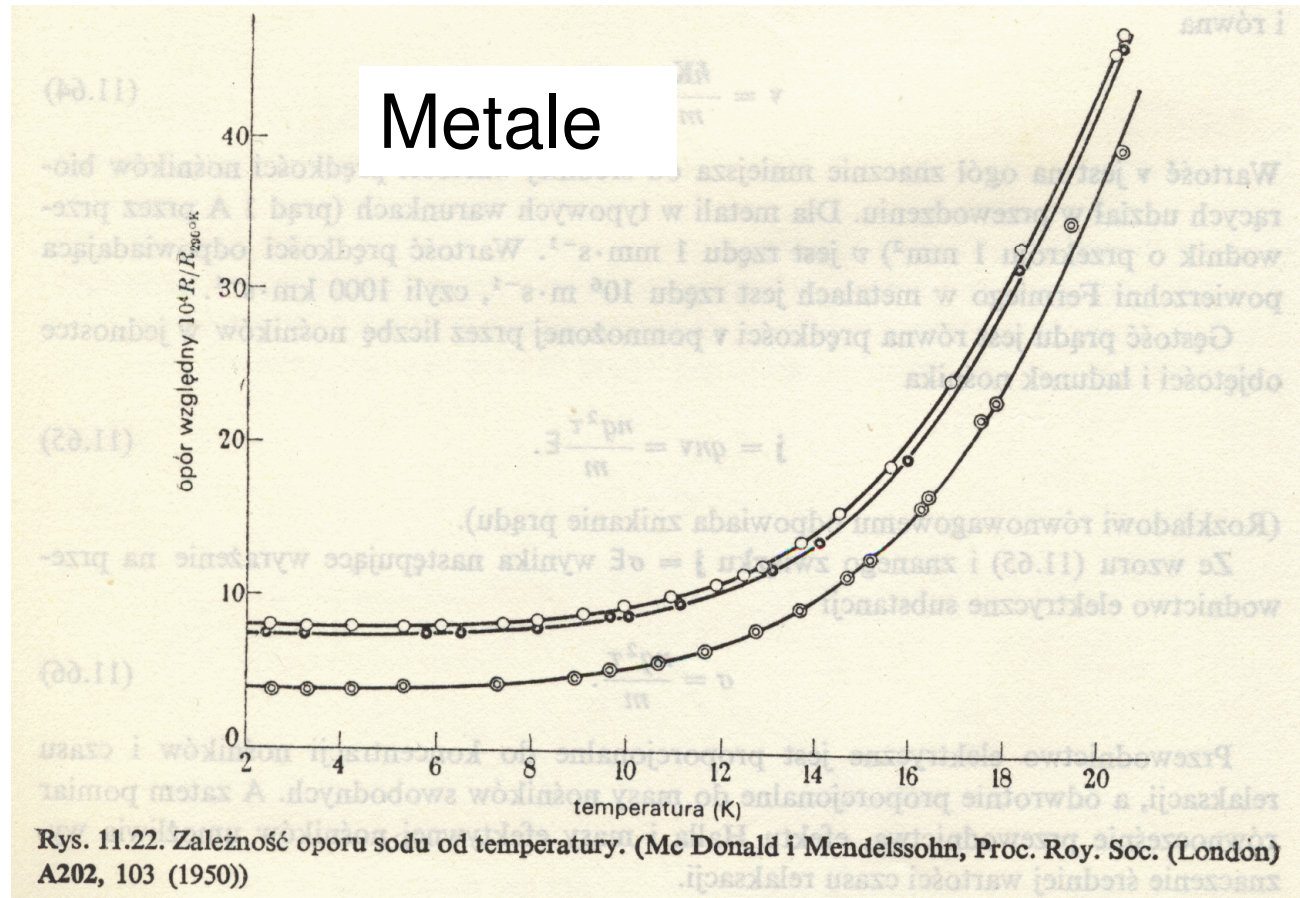


Paul Karl Ludwig Drude  
1863-1906



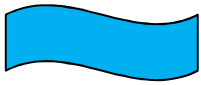


# Zależność oporu od temperatury



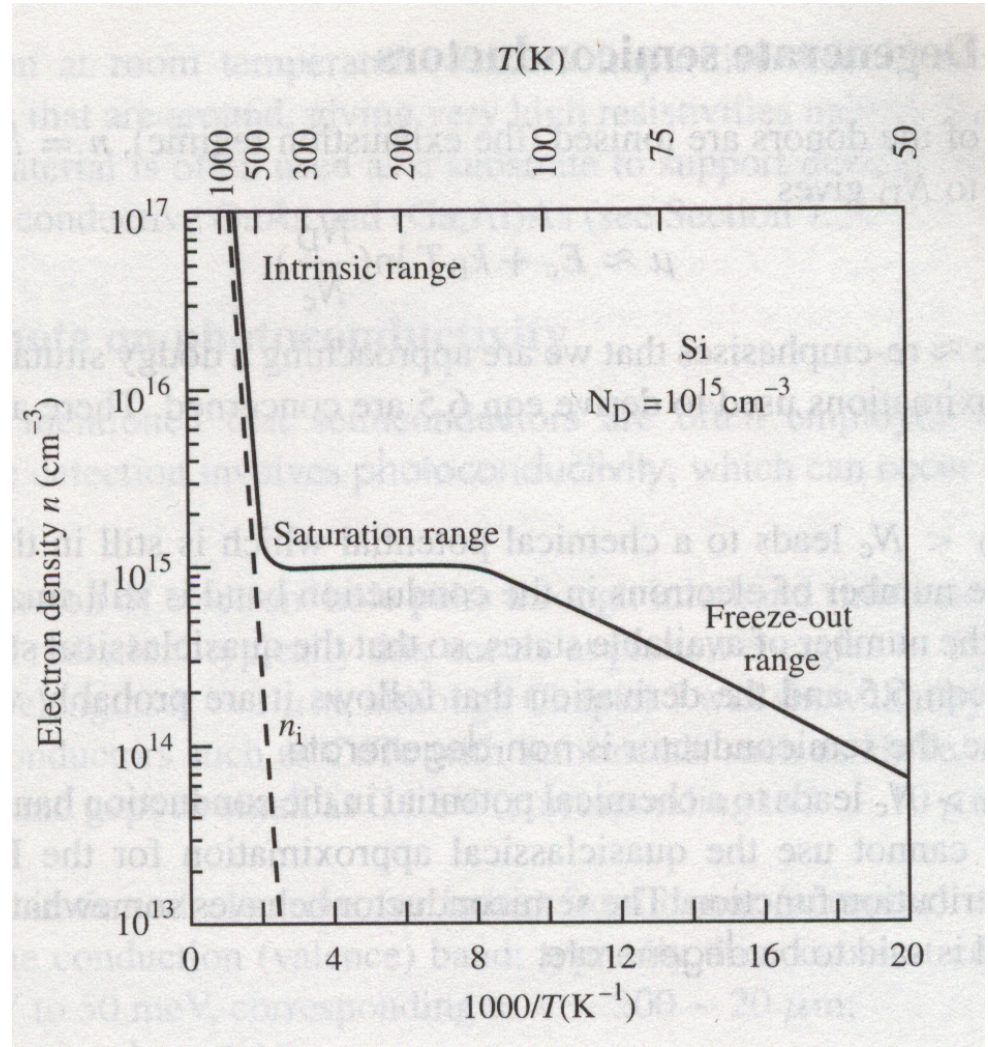
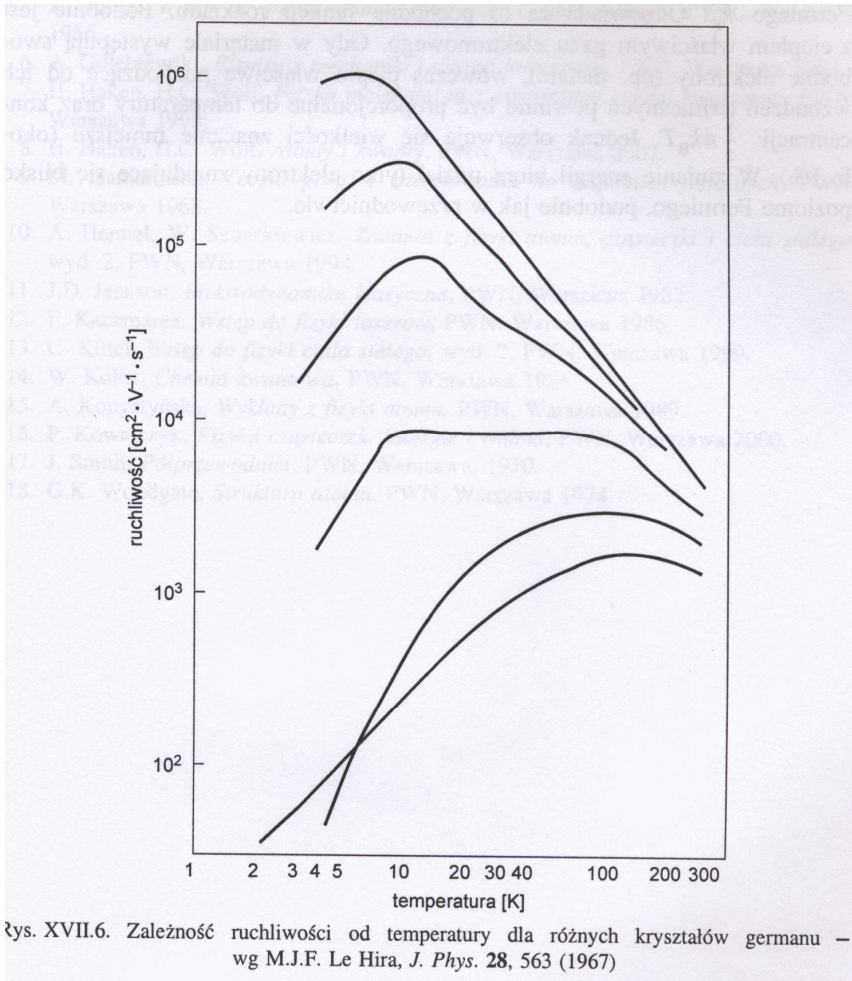
Koncentracja nośników nie zmienia się, wzrasta efektywność rozpraszania na drganiach sieci (fononach).





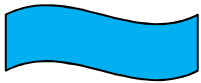
# Wykład 14

## Zależność oporu od temperatury - półprzewodniki

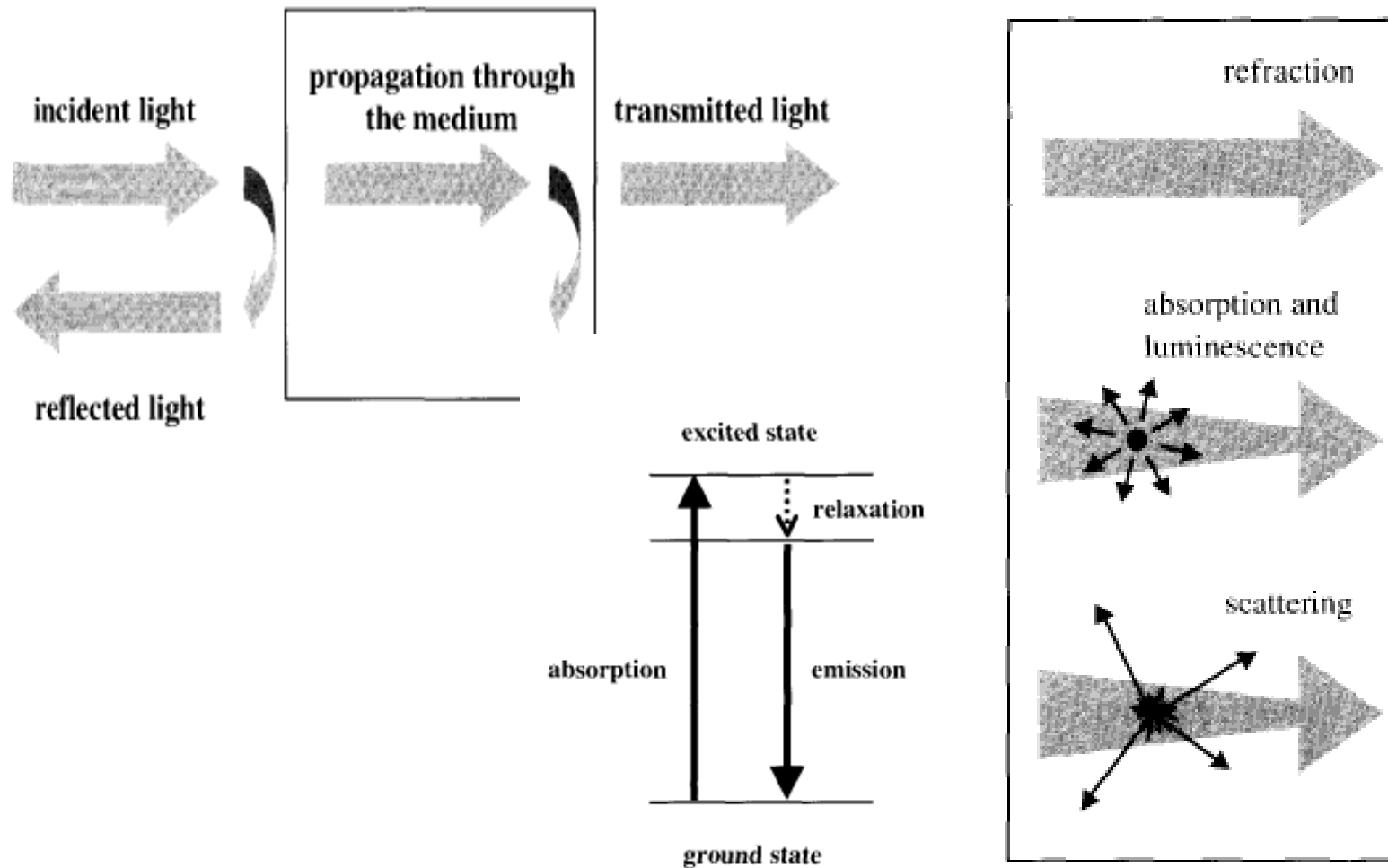


$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m} = qn\mu$$
 Zmienia się koncentracja nośników i ruchliwość!

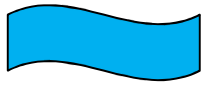
# Własności optyczne ciał stałych



# Własności optyczne ciał stałych



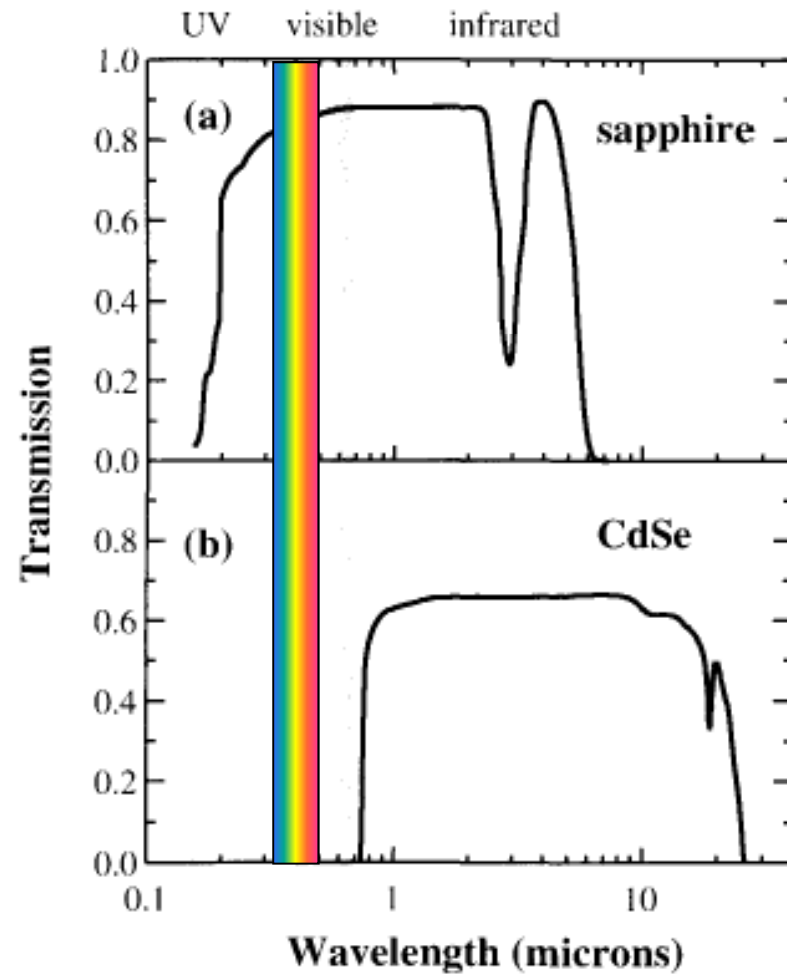


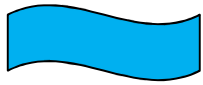


# Izolatory i półprzewodniki

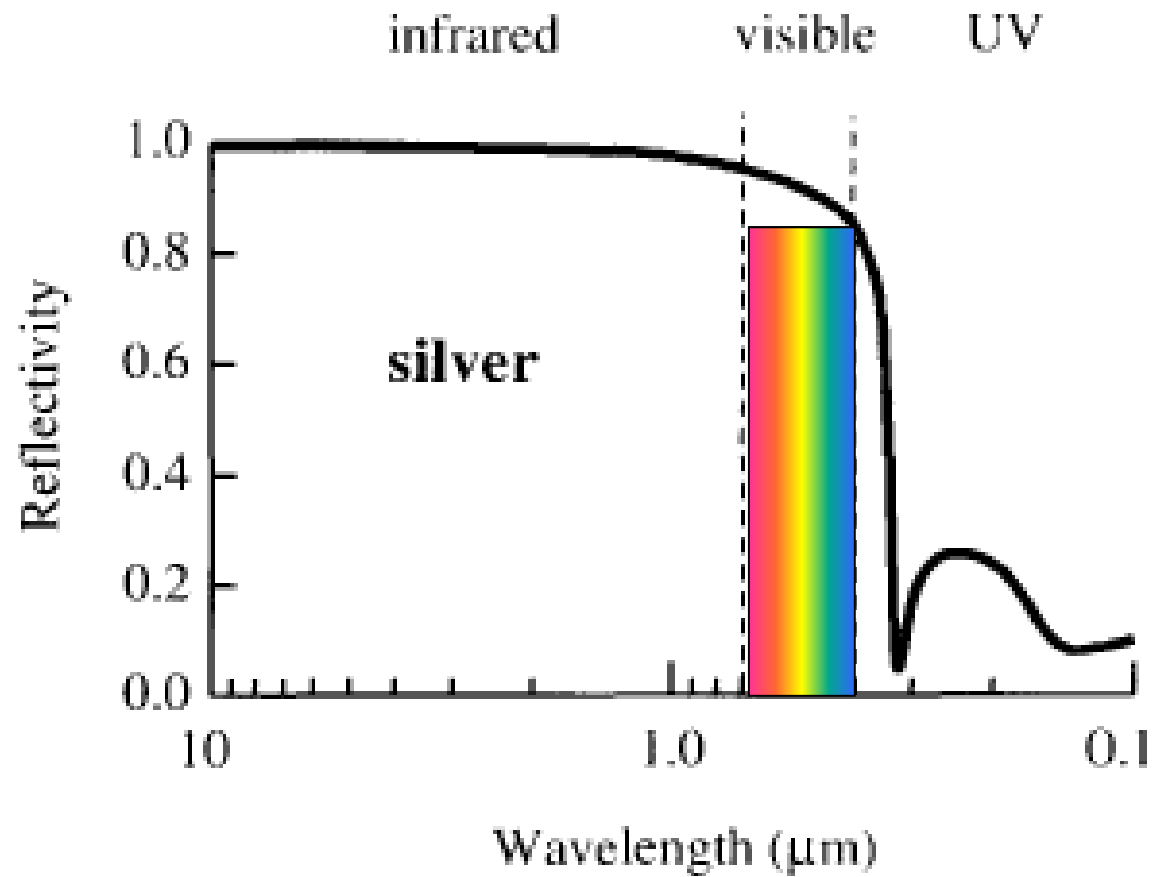
Szafir (korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

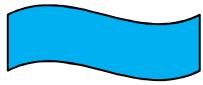
- przezroczysty w obszarze  
widzialnym





# Metale





# Przejścia międzypasmowe

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

Przejścia proste

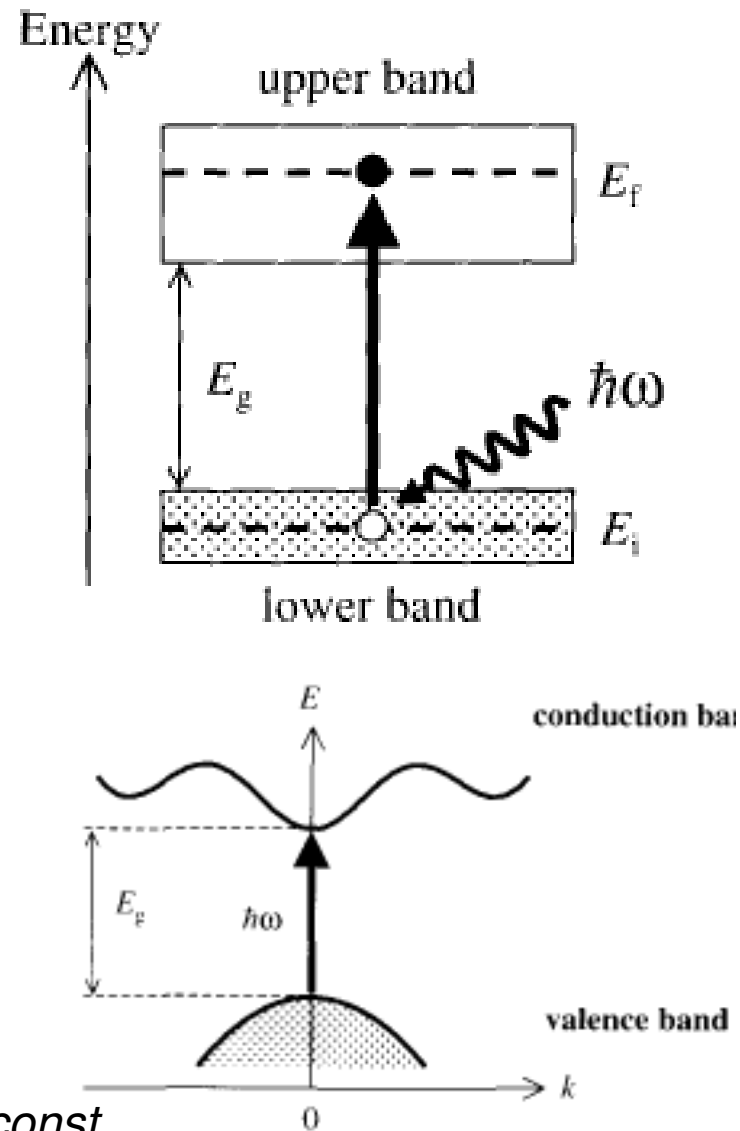
Dla fotonu  $k \sim 10^7 \text{ m}^{-1}$   
dla elektronu  $k \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$

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

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

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

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



## Wykład 14

# Przejścia międzypasmowe proste

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

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

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

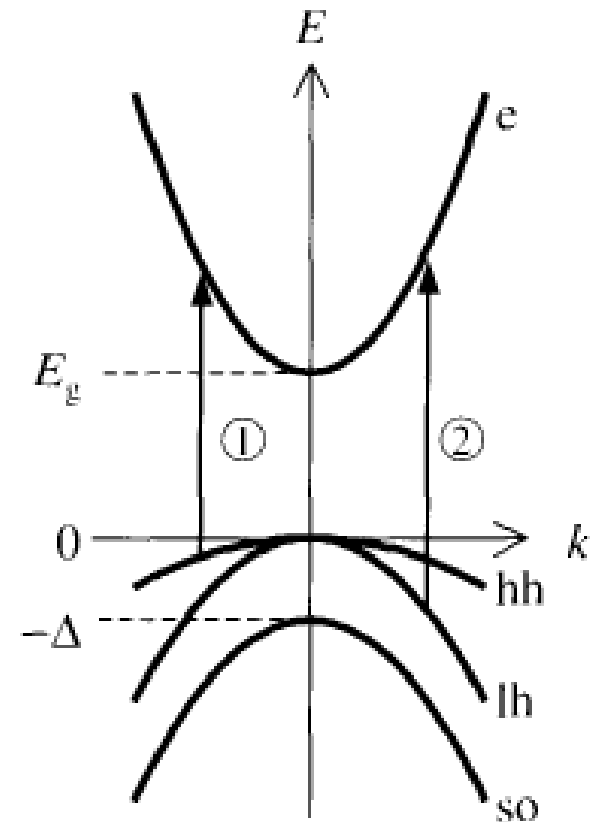
$$E_{so}(k) = -\Delta - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{so}^*}$$

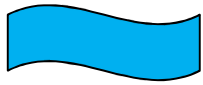
$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

$\mu$  – masa zredukowana



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





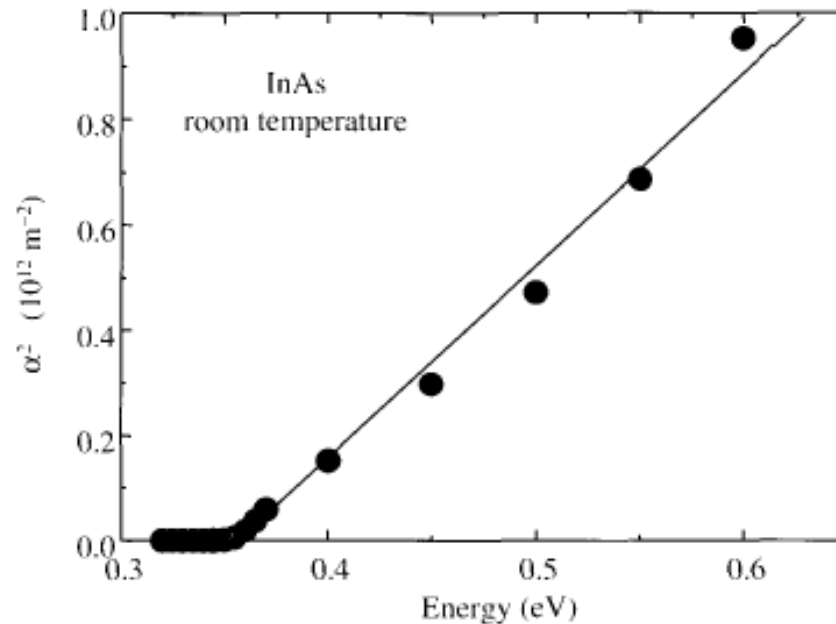
## Wykład 14

# 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



# 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  $\epsilon$

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

$\mu$  - masa zredukowana  
odpowiada za ruch  
względny elektronu i dziury

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

$M$  - masa całego ekscytonu  
- ruch postępowy środka masy

Promień bohrowski ekscytonu:

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

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 ekscytonu):

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

Funkcja falowa ekscytonu:

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

$R_{nl}$  – stowarzyszone wielomiany Laguera

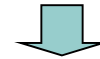
$Y_{lm}$  – harmoniki sferyczne

$l, m$  – orbitalna i magnetyczna liczba kwantowa

Ekscytony o dużych promieniach



Ekscytony Waniera-Motta  
Ekscytony małych promieniach

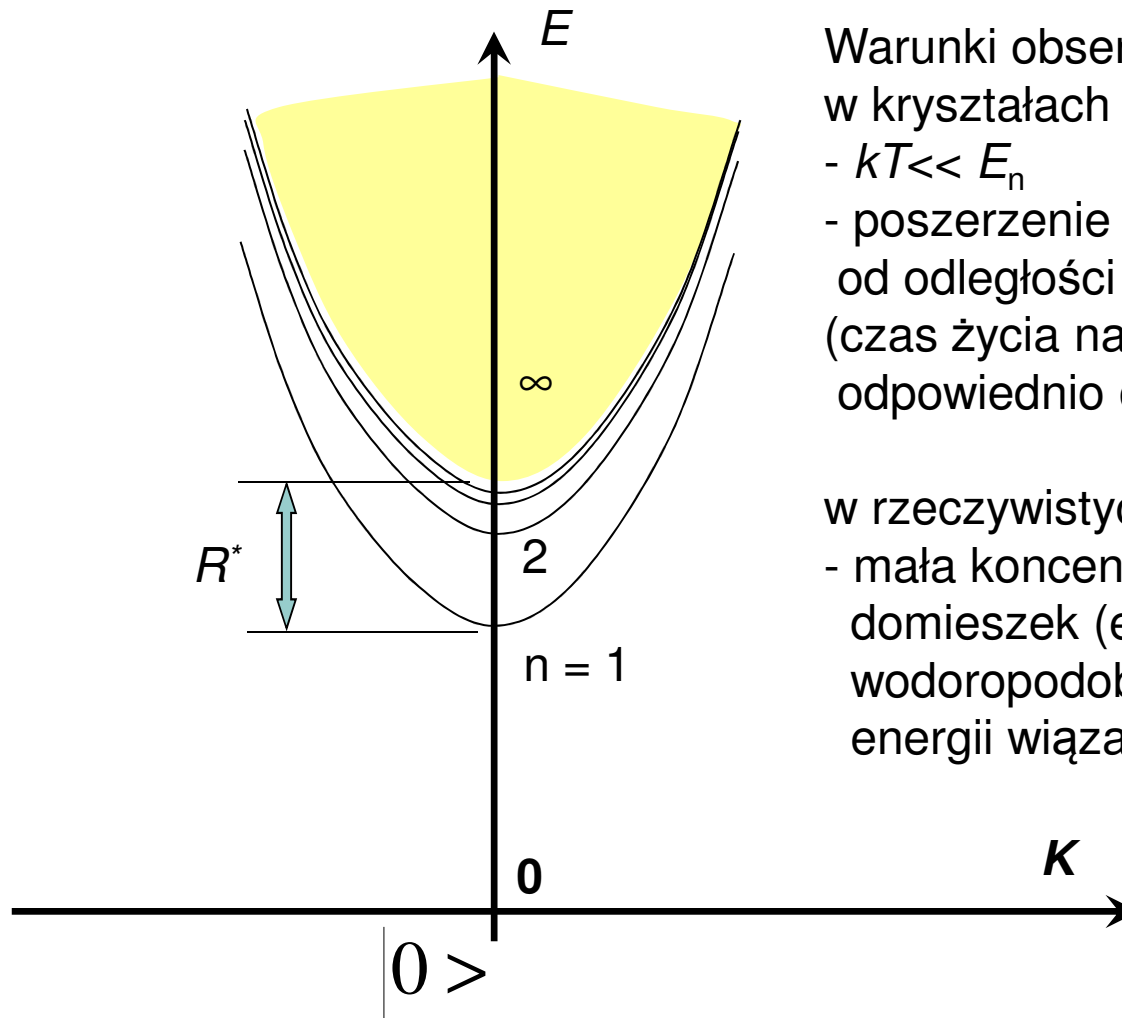


Ekscytony Frenkla

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

Energia całkowita ekscytynu:

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



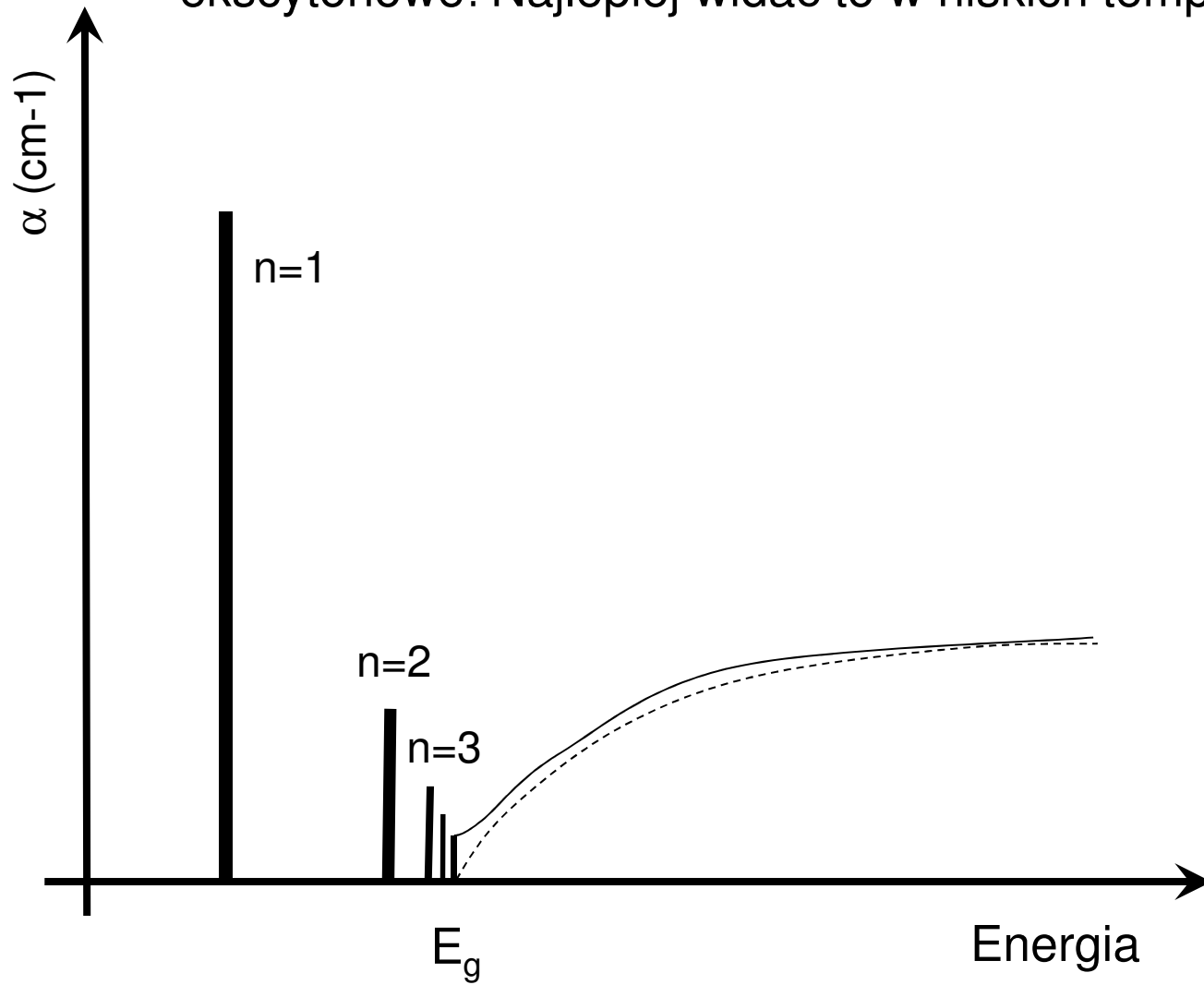
Warunki obserwacji ekscytonów  
w kryształach idealnych

- $kT \ll E_n$
- poszerzenie poziome 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)

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



# Absorpcja ekscytonowa w GaAs

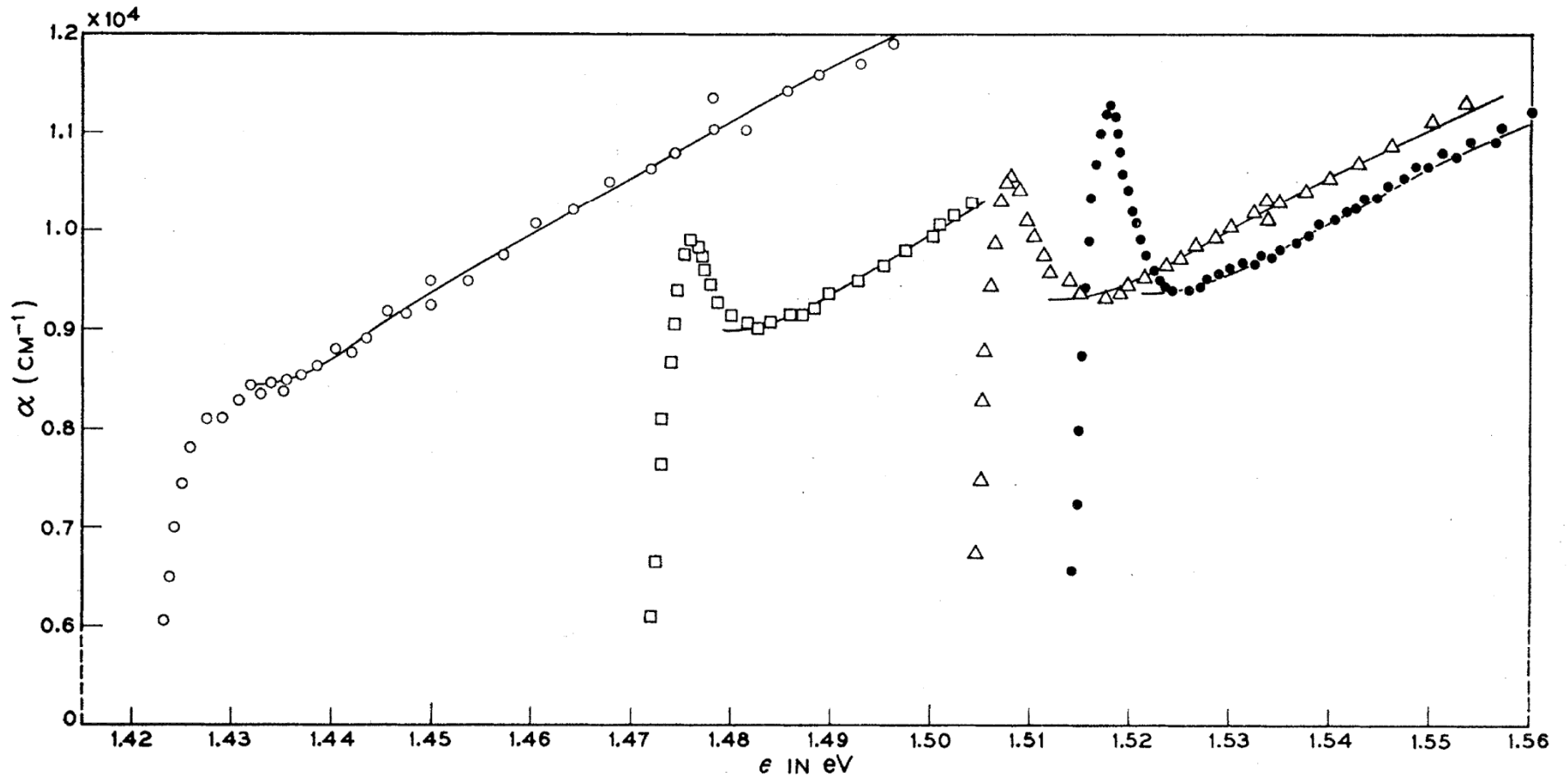


FIG 3 Exciton absorption in GaAs;  $\circ$  294°K,  $\square$  186°K,  $\Delta$  90°K,  $\bullet$  21°K.

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

# Transmisja ekscytonowa w GaN

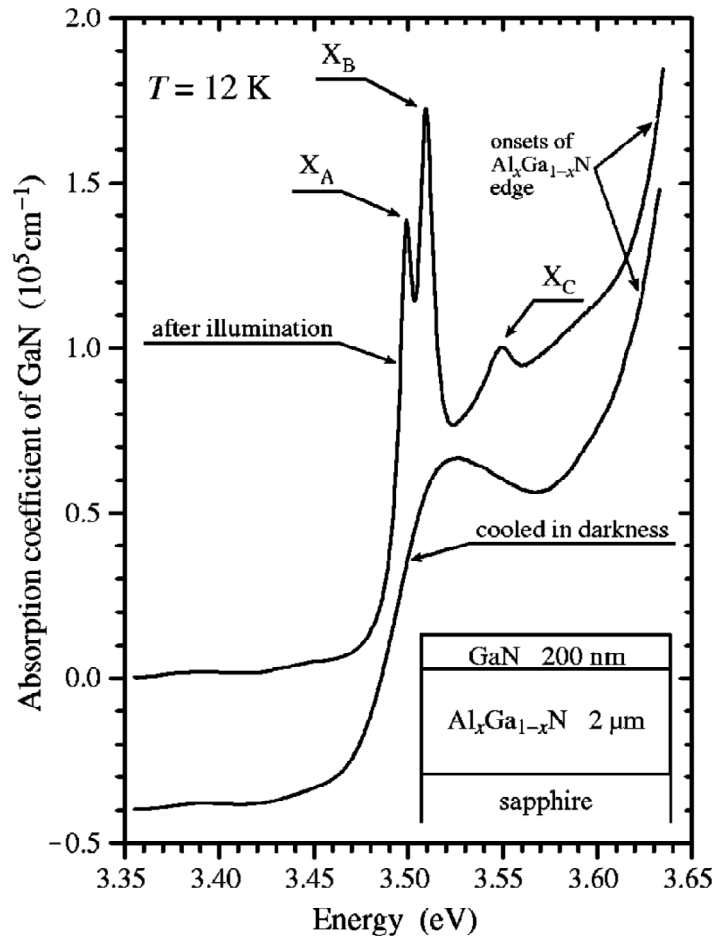


FIG. 1. Two spectra of the fundamental absorption edge of GaN measured in the same GaN/AlGaN heterostructure at the same temperature of 12 K. The broad one was measured after the sample had been cooled in darkness from 300 to 12 K. The sharp one was measured after the sample had been illuminated at the 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

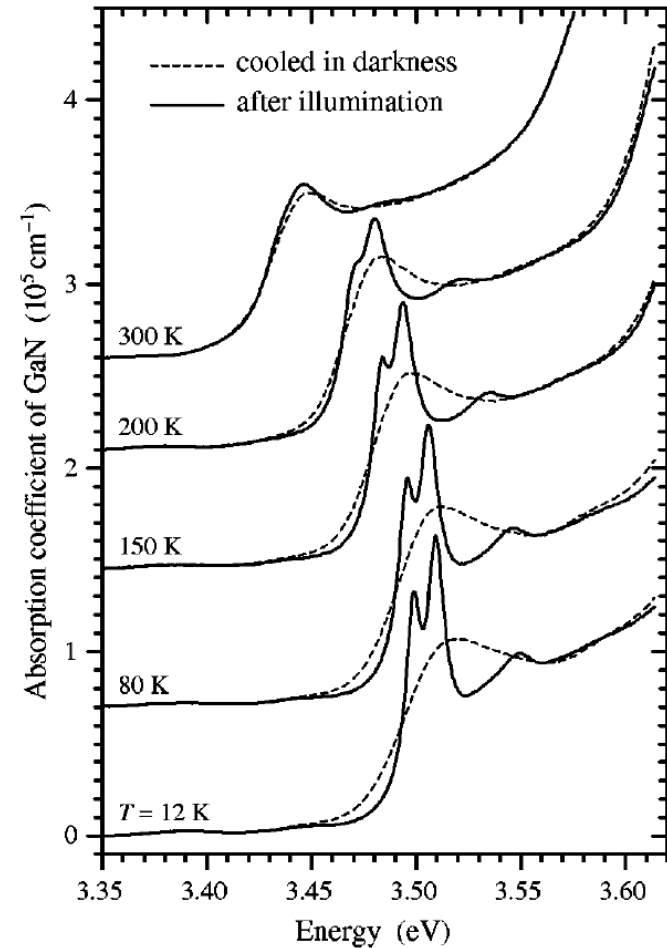
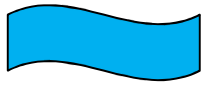


FIG. 2. Light-induced metastable narrowing of the fundamental absorption edge of GaN measured in a GaN/AlGaN heterostructure at five different temperatures between 12 and 300 K. The spectra were shifted vertically for clarity of presentation.

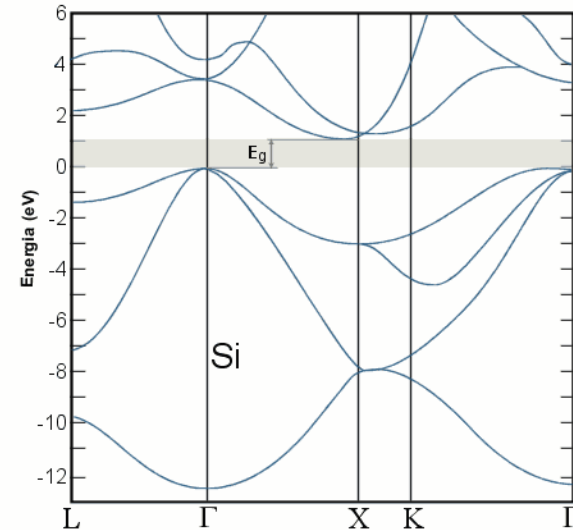
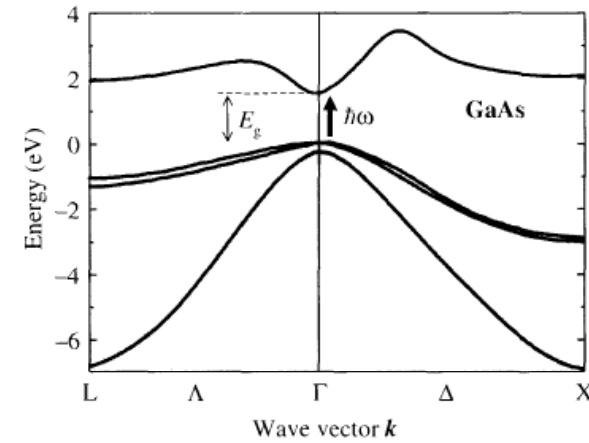
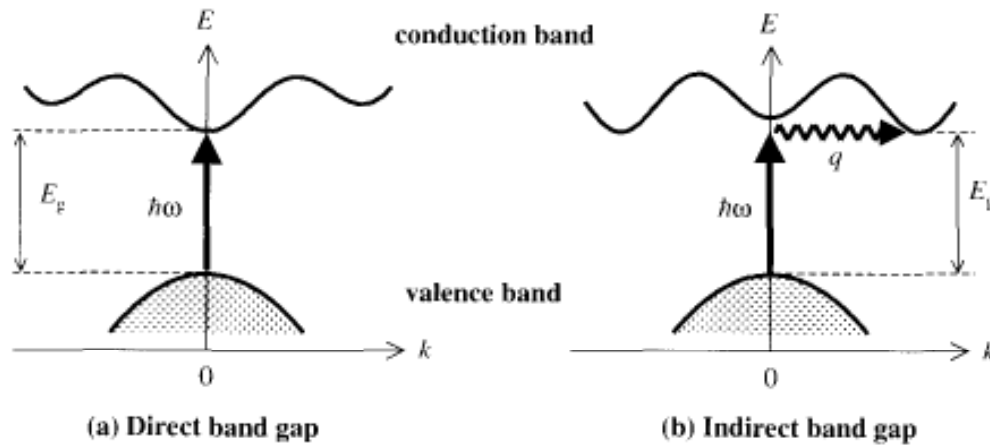
P. Trautman et al. APL **83**, 3510 (2003)





# Wykład 14

## Przejścia międzypasmowe skośne np. w Si, Ge..

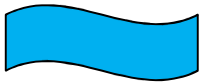


$$E_f = E_i + \hbar\omega \pm \hbar\Omega \quad \text{Energia}$$

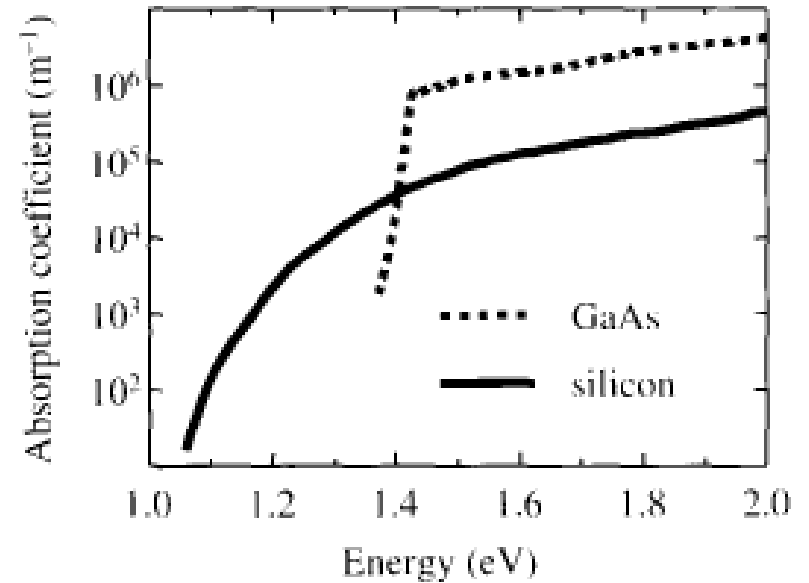
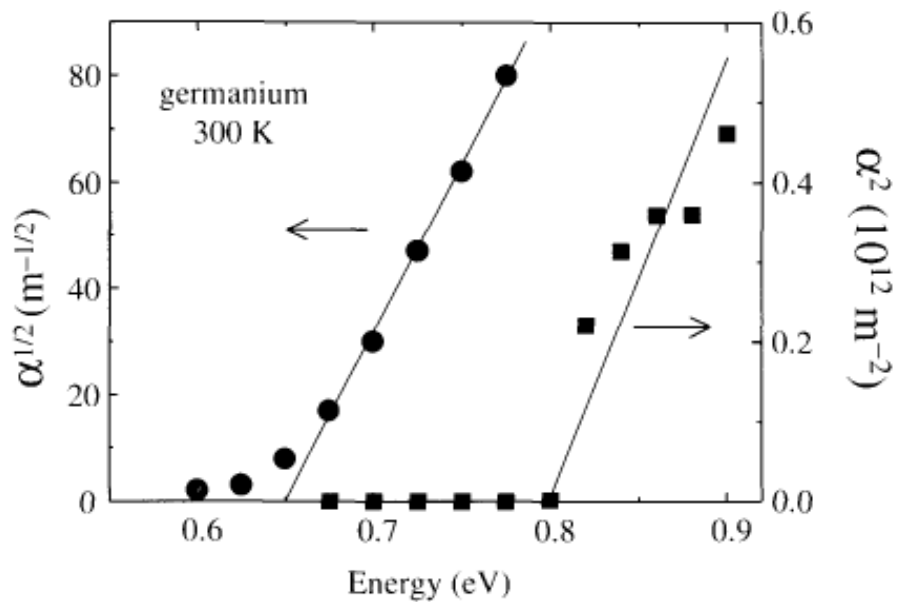
$$\hbar\vec{k}_f = \hbar\vec{k}_i \pm \hbar\vec{q} \quad \text{Kwazipęd}$$

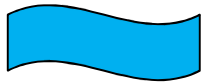
$$\alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g \mp \hbar\Omega)^2$$

Potrzebny jest fonon...



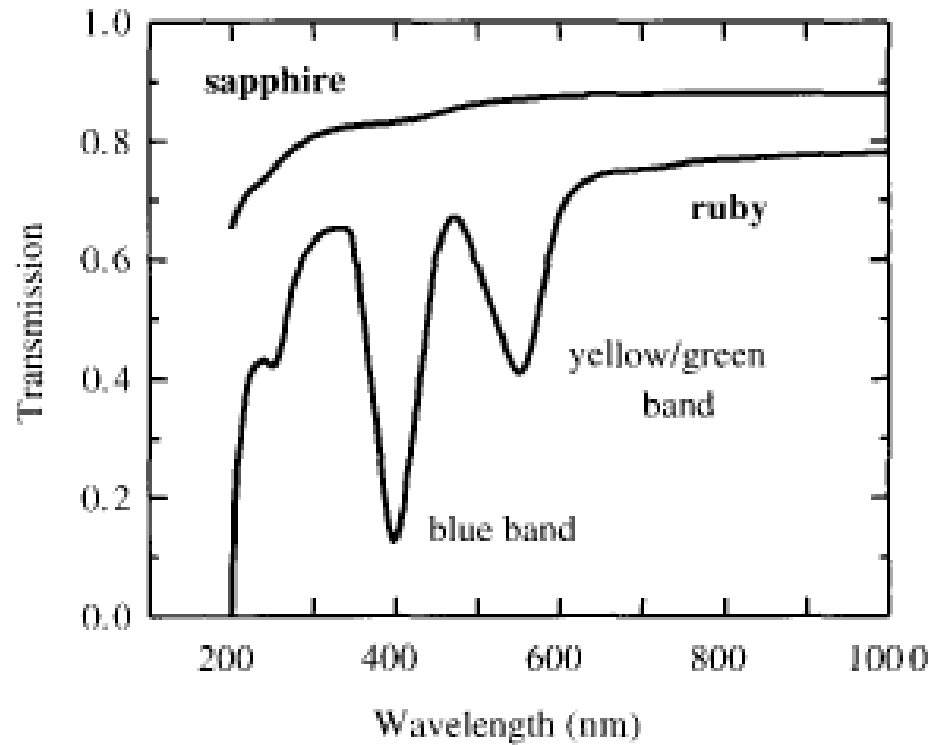
# Przejścia międzypasmowe skośne



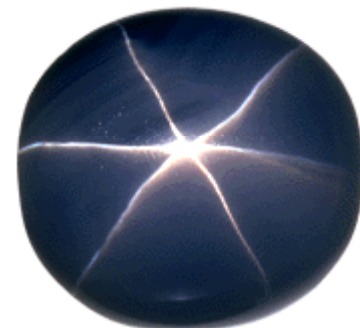
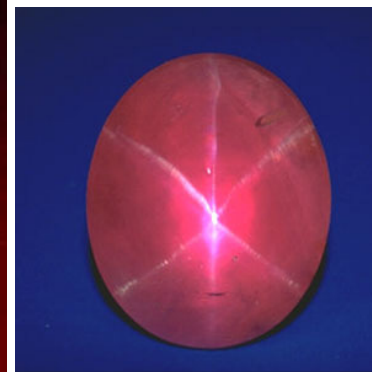


# Półprzewodniki domieszkowe

## Głębokie domieszki

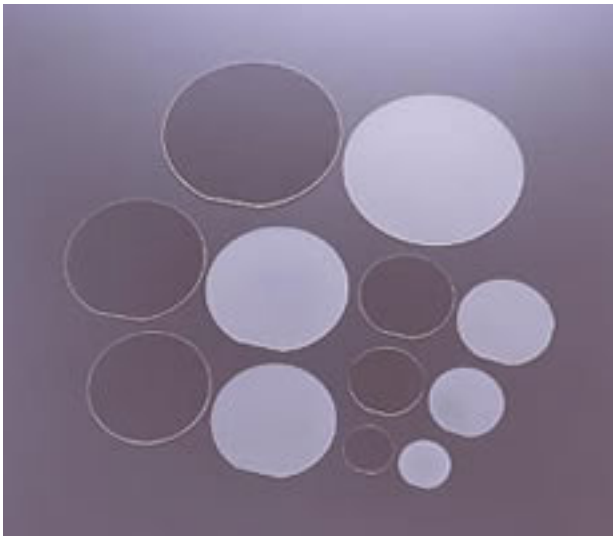


# Śławne rubiny i szafiry





(korund)



# Skąd te kolory?

Cr – [Ar]

4s<sup>1</sup>

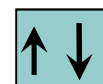


3d<sup>5</sup>

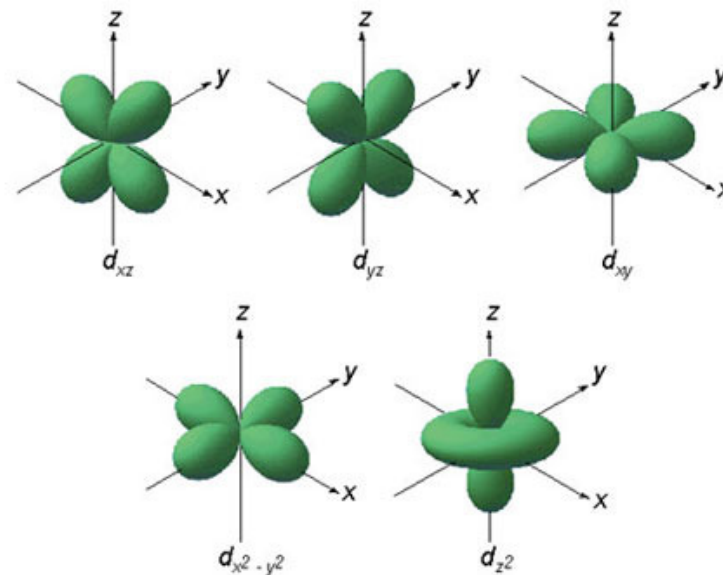
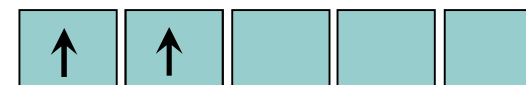


Ti - [Ar]

4s<sup>2</sup>

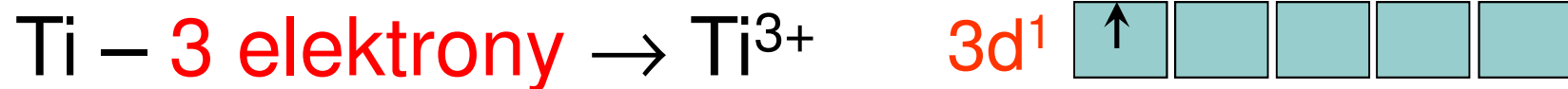


3d<sup>2</sup>





Po wbudowaniu do  $Al_2O_3$

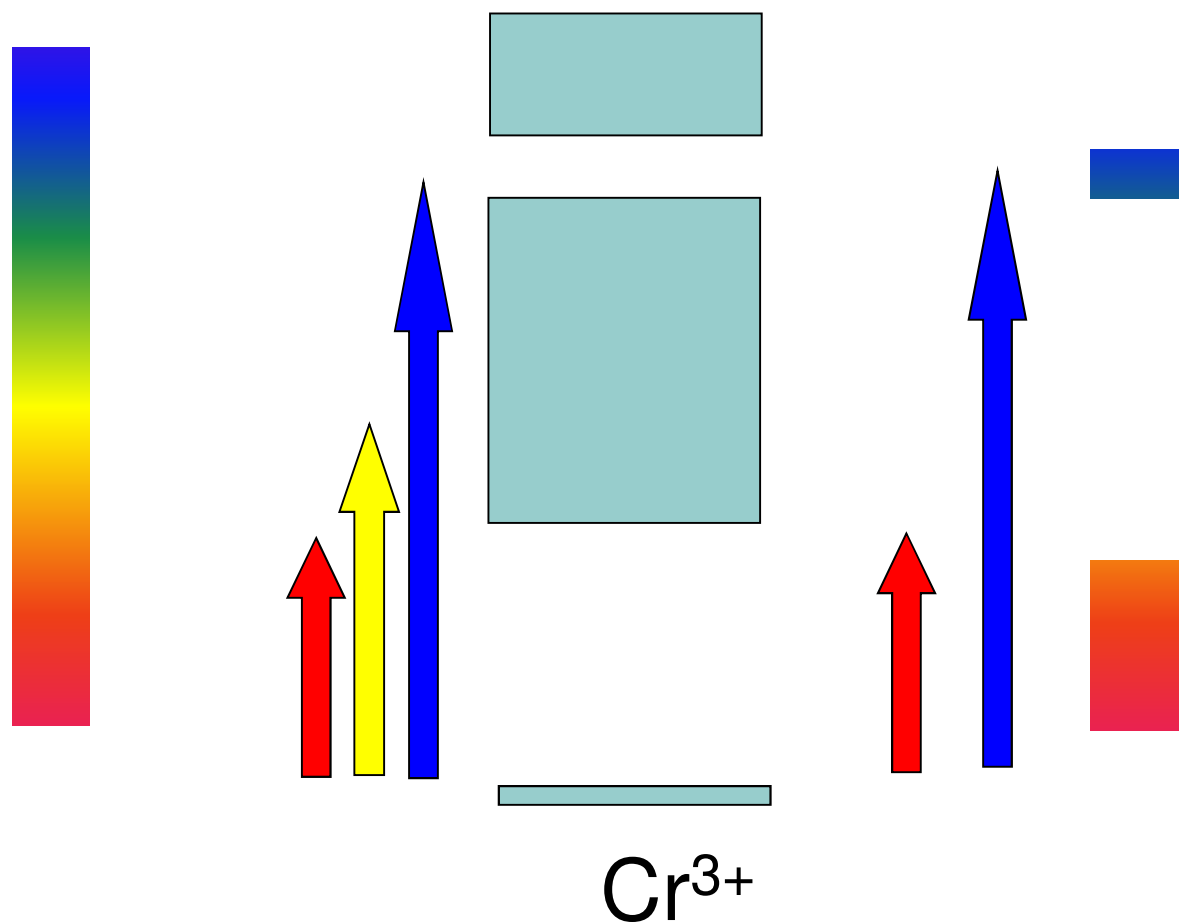


Metale przejściowe:

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

**Orbitale d zachowują swój atomowy charakter!**

# Charakterystyczne widmo absorpcji rubinu



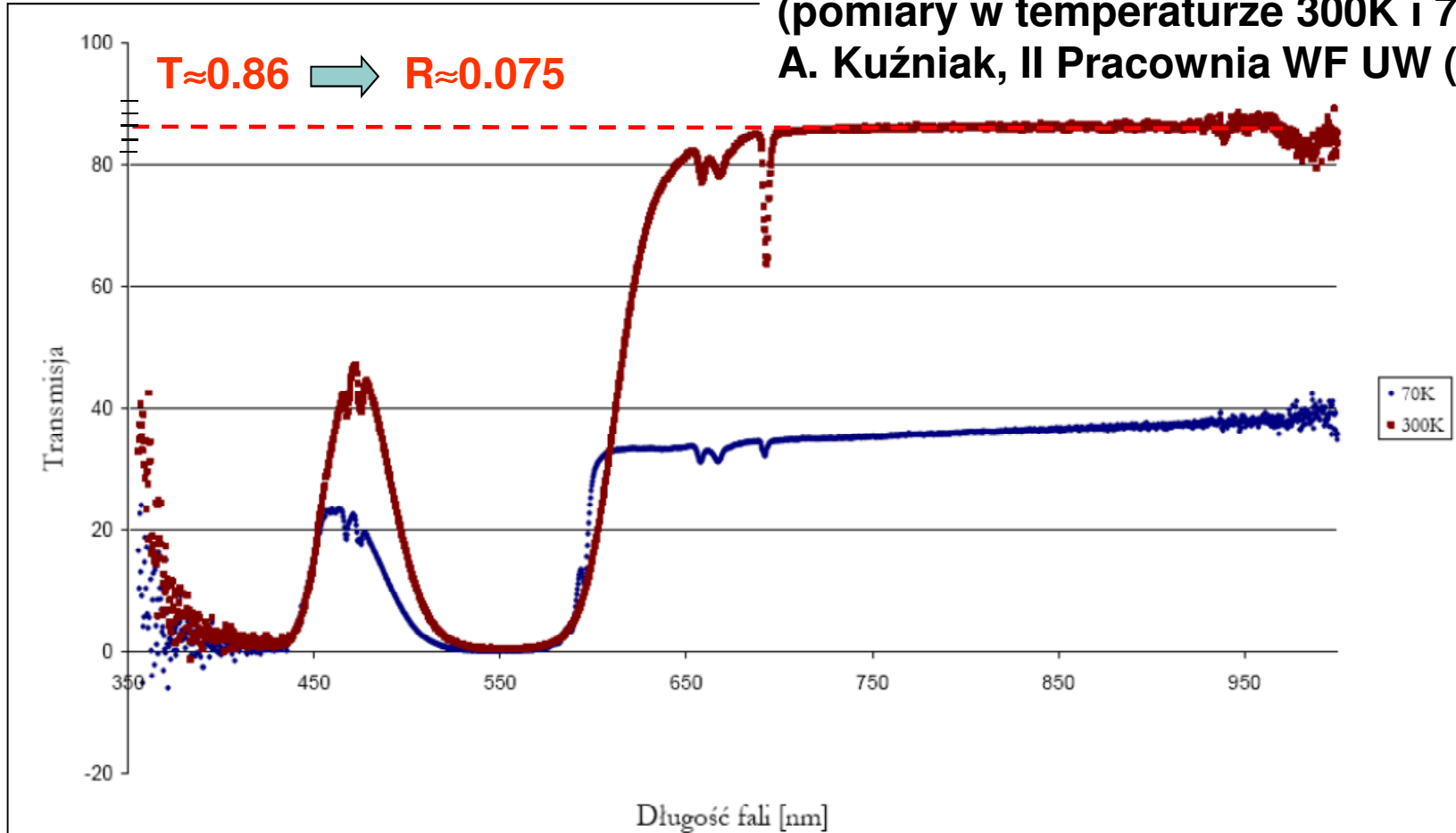
# Widmo transmisji dostarcza też informacji

o współczynniku odbicia...

Przykład - widma rubinu

(pomiary w temperaturze 300K i 77K)

A. Kuźniak, II Pracownia WF UW (2006)



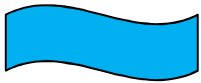
Odbicie wynika z różnicy współczynników załamania na granicy ośrodków!  
Z powyższych pomiarów można uzyskać informacje o współczynniku załamania  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ....

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

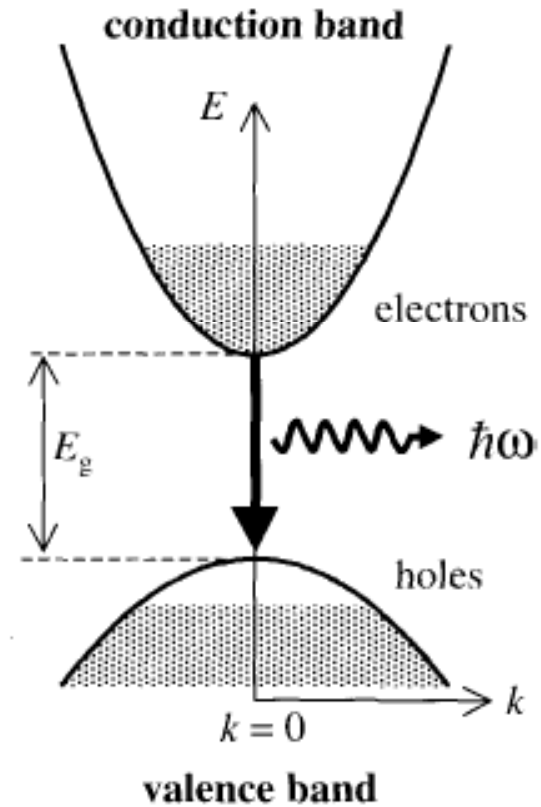
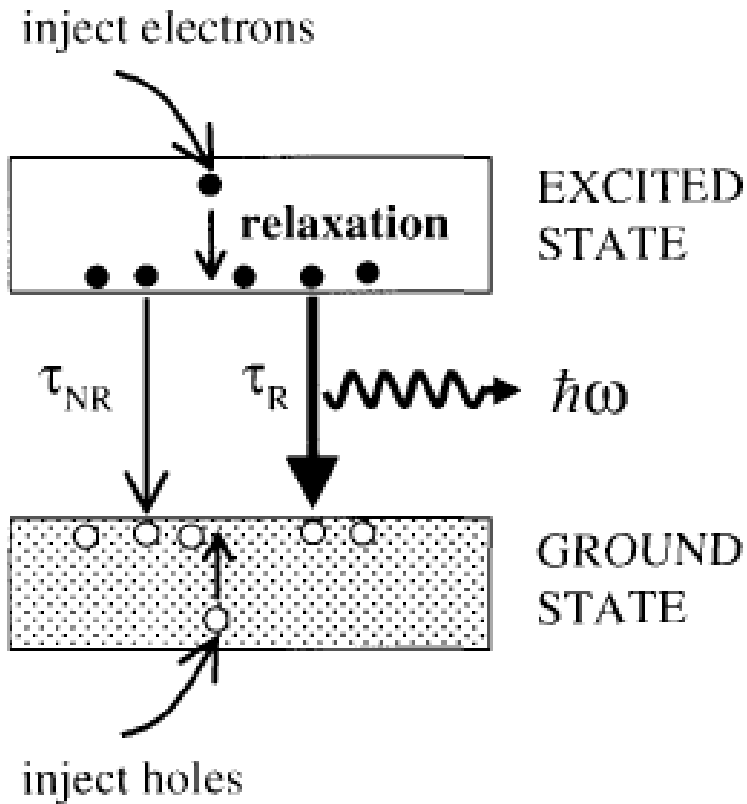
# Domieszki - centra barwne

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

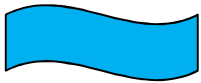
Badanie absorpcji, luminescencji jest więc dobrą metodą wykrywania domieszek!



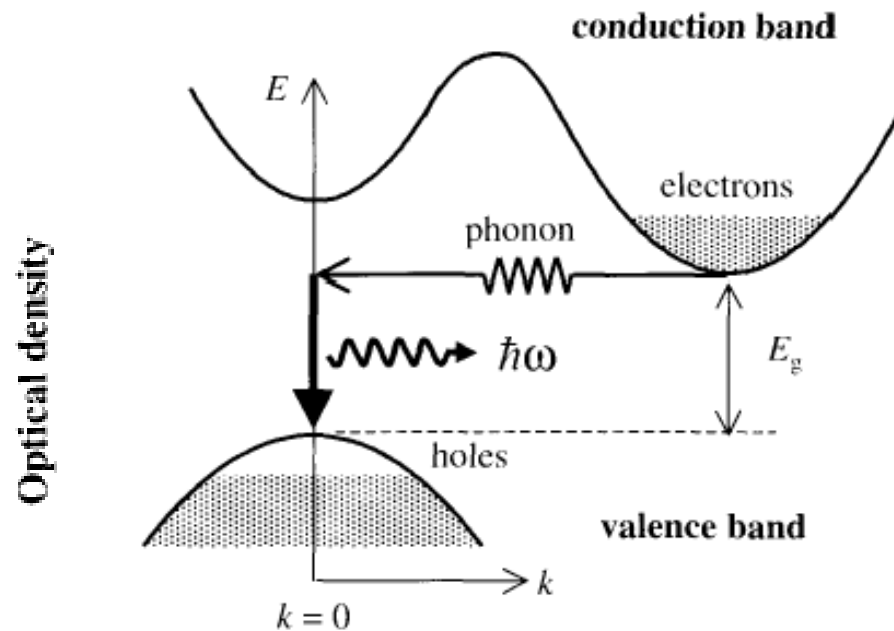
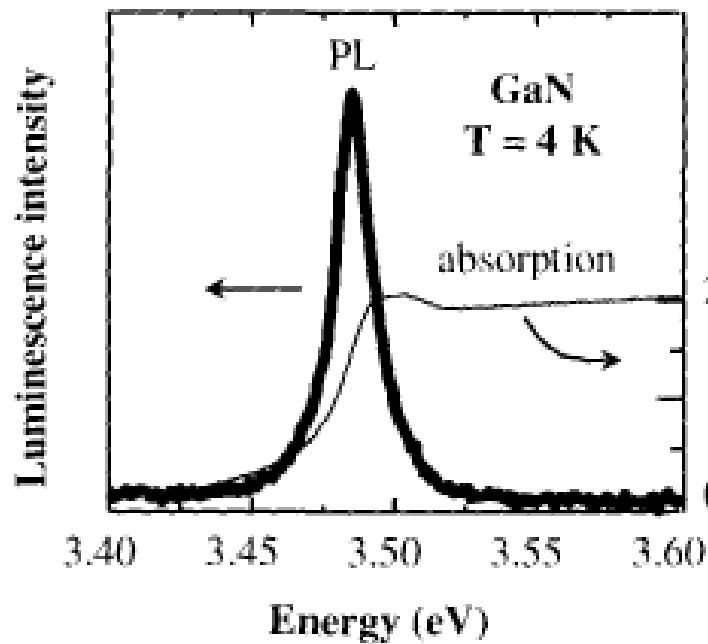
# Luminescencja





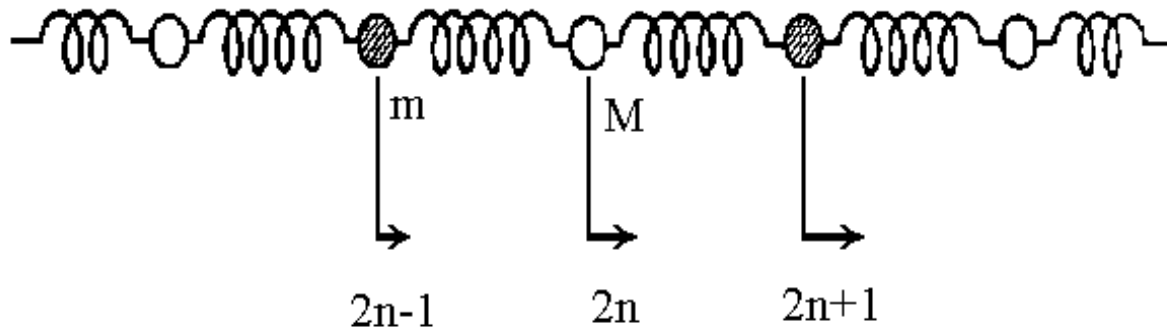


# Luminescencja



Półprzewodniki z prostą przerwą  
- Proces dwucząstkowy - silna emisja

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



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

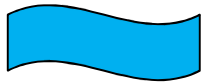
$$m \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} = C(x_{2n+2} - x_{2n+1} + x_{2n} - x_{2n+1}) .$$

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  $\omega(k)$ :



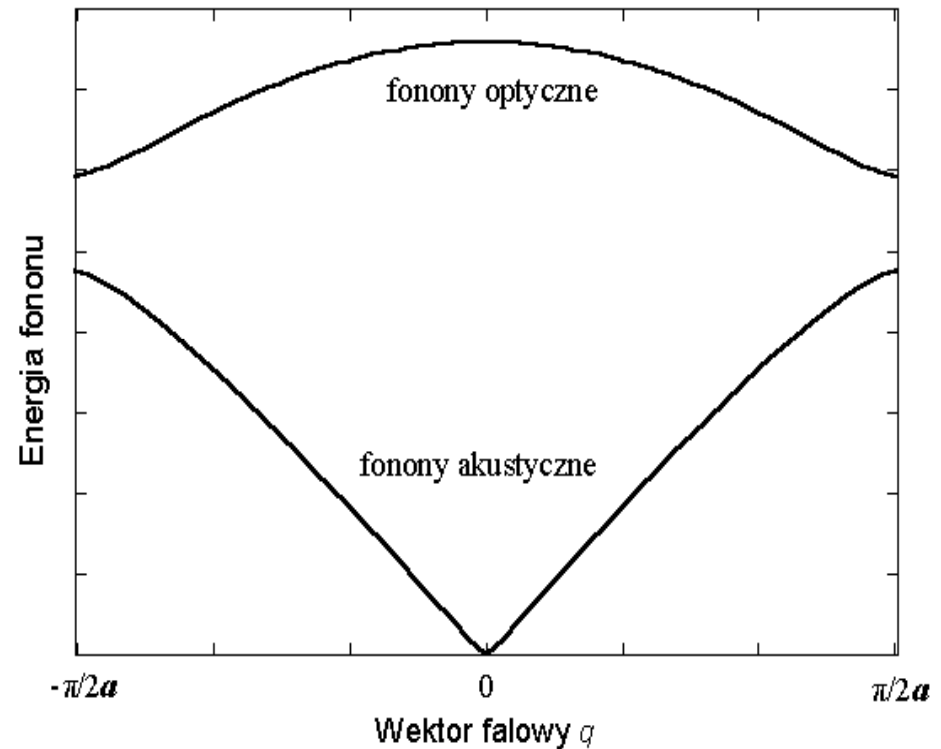
## Wykład 14

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

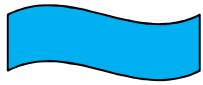
$$-\omega^2 mB = 2CA \cos qa - 2CB .$$

## Dyspersja

(zależność energii fononu od wektora falowego)

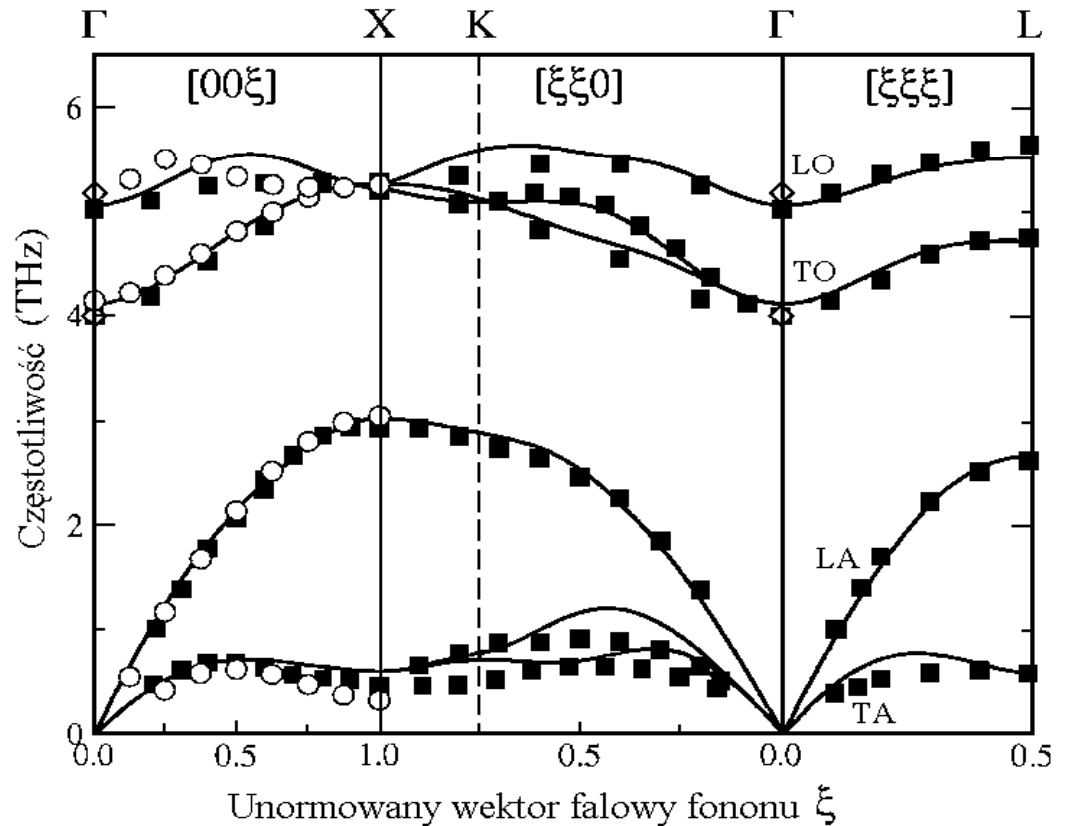
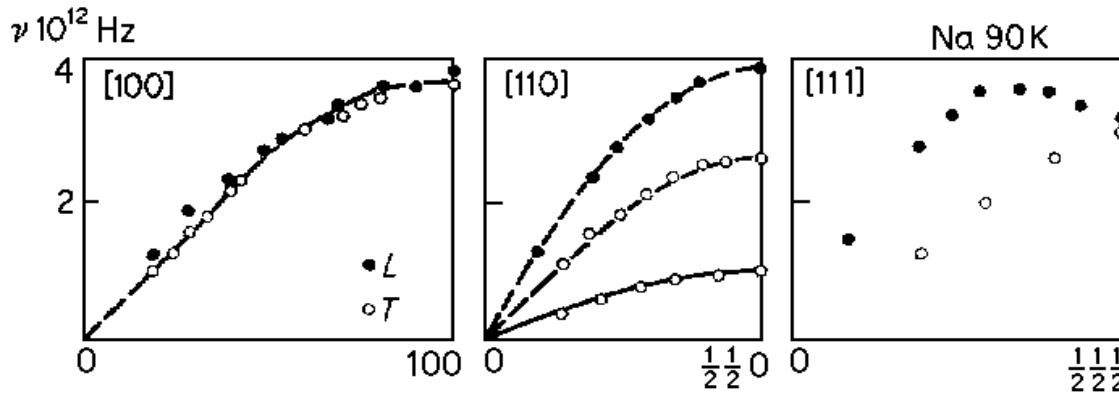


$$\omega^2 = C \frac{M+m}{M \cdot m} \pm C \left[ \left( \frac{M+m}{M \cdot m} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{M \cdot m} \right]^{1/2}$$

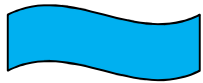


# Wykład 14

## Fonony realne



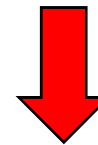
Rys. XVI.3 Krzywe dyspersji dla: Na w 90K (A.D.B. Woods et al., Proc. Soc. London **79**, 440 (1962)), linie przerywane przedstawiają zależność sinusoidalną; HgSe w 12K (dzięki uprzejmości W. Szuskiewiczza); otrzymane z rozpraszania neutronów.



## Wykład 14

# Ciepło właściwe

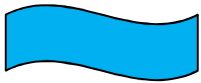
	Ciepło właściwe [J/gK]	Molowe ciepło właściwe [J/molK]
Ołów	0,0305	26,5
Wolfram	0,0321	24,8
Srebro	0,0564	25,5
Miedź	0,0923	24,5
Glin	0,215	24,4



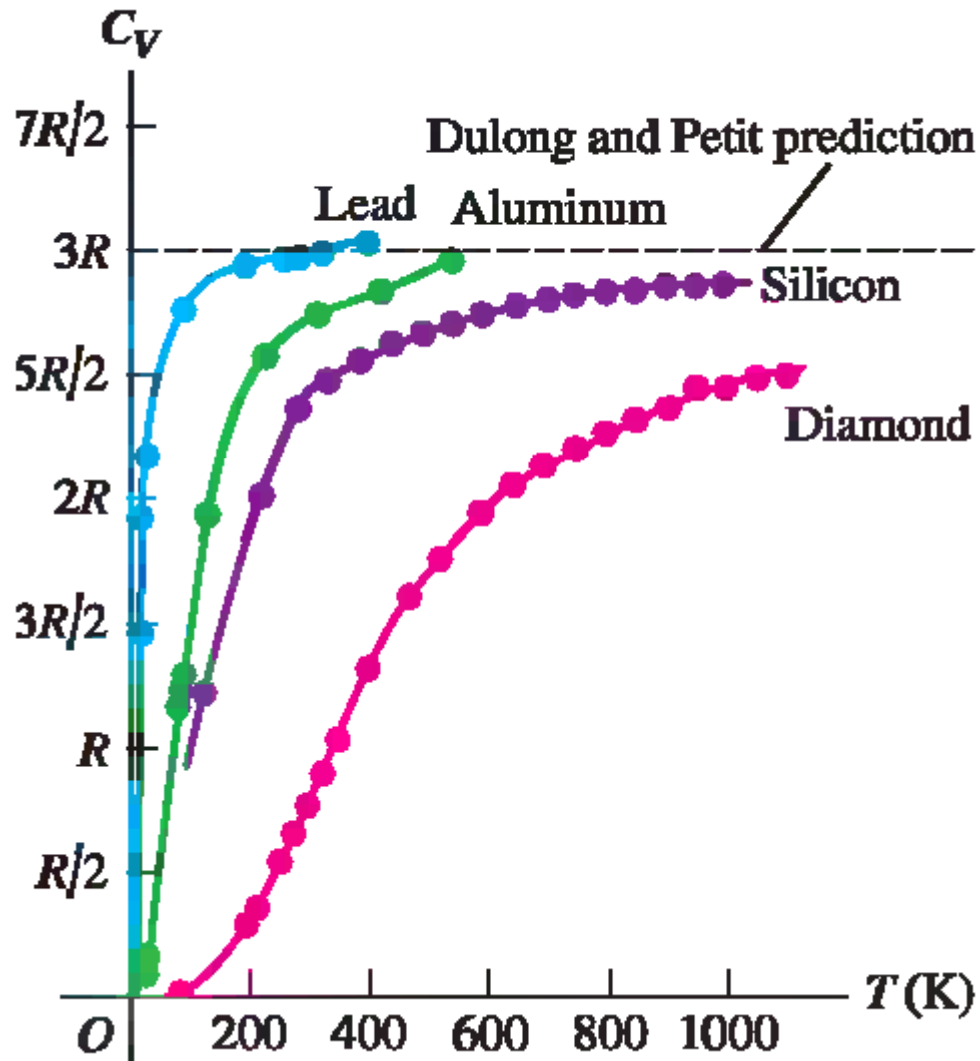
**Prawo Dulonga-Petita (1819r):**

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

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

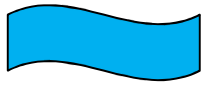


# Wykład 14



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 Boltzmana:

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

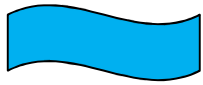
$$N_n/\sum_i N_i = e^{-n\beta\hbar\omega}/\sum_i e^{-i\beta\hbar\omega}.$$

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:

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

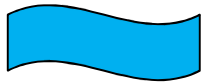
Oznacza to, że ciepło właściwe wynosi (trzy stopnie swobody):

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

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:

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

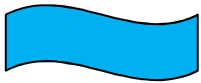
Całkowitą energię układu można zapisać jako:

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

Zakładamy istnienie najwyższej częstości  $\omega_D$  i jest to górna granica całkowania.

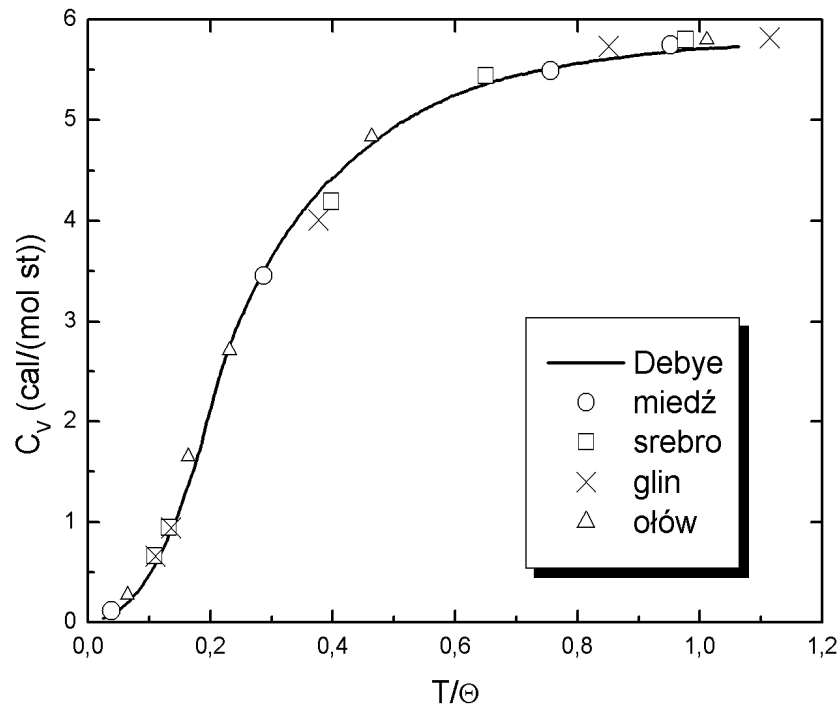
$$C_V = Nk_B(T/\Theta)^3 \int_0^{\omega_D} x^4 e^x/(e^x - 1)^2 dx.$$

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

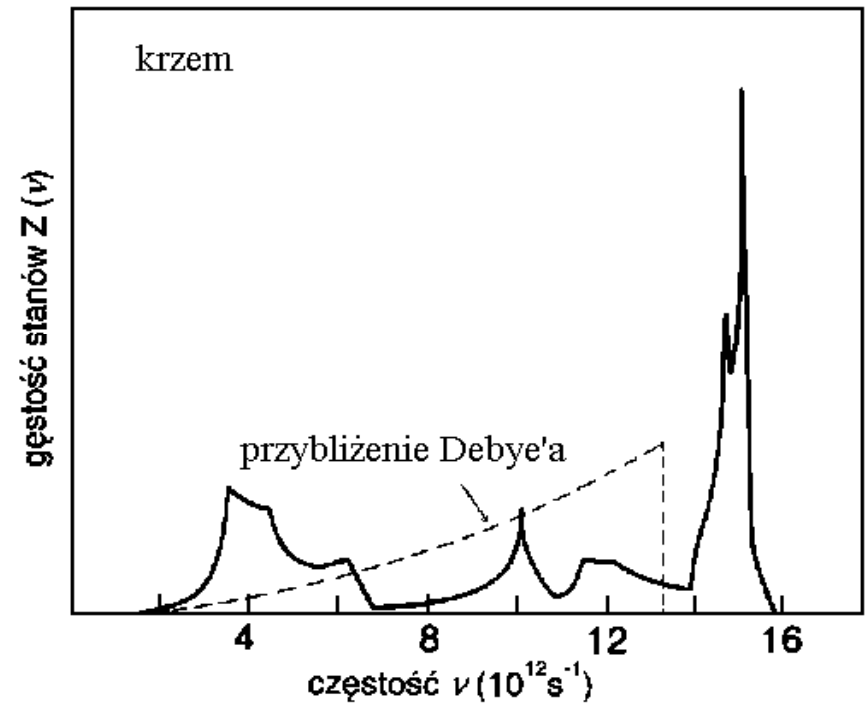


## Wykład 14

## 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 Debye'a działa świetnie!