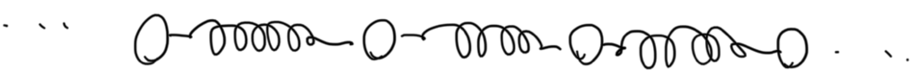
Lecture 5

Phonons และ thermal properties

พลังงานของ phonons

phonons : quasi-particle , quantum-mechanical partcle.

↳ พลังงานของ phonons ต้อง quantized.



ระบบเหมือนกับ simple harmonic oscillators

SHO : พลังงาน เชิง quantum

$$E_n = \hbar\omega_{\vec{k},\sigma}\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

โดยที่ σ เป็น phonon modes

Total energy ของ phonons

$$U = E_{tot} = \sum_{\vec{k},\sigma} \hbar\omega_{\vec{k},\sigma}\langle n_{\vec{k},\sigma}\rangle$$

Planck distribution function. ขึ้นอยู่ T

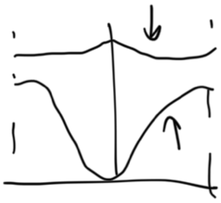
phonons เป็น Bosons : Boson statistics

Heat capacity ของ phonons.

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V$$

พิจารณา single branch (acoustics or optical)

$$U = \sum_{\vec{K}} \sum_{P} \langle n_{\vec{k},P} \rangle \hbar\omega_{\vec{k},P}$$



polarization

Note: 6 รวม polarization กับ branc

Planck distribution function

$$\boxed{\langle n_{\vec{k},P} \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}$$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$; k_B Boltzmann constant.

$T \to 0$: $\underbrace{e^{\hbar\omega / k_B T}}_{\to 1} \to \infty$, $\hbar\omega \to 0$

1. $\hbar\omega \neq 0$ (ไม่ใช่ ground state)

$$e^{\hbar\omega / k_B T} \to \infty$$

$$\Rightarrow \langle n_{boson} \rangle = 0$$

2. $\hbar\omega = 0$ เป็น ground state

$$e^{\hbar\omega / k_B T} \to 1.$$

$$\Rightarrow \langle n_{boson,\, ground\ state} \rangle \to \infty$$

$$U = \sum_{\vec{K}} \underbrace{\sum_{P}}_{=3} \frac{\hbar\omega_{\vec{k},P}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}.$$

ถ้าระบบใหญ่มาก ๆ K เป็น continuous variable ได้

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \int d^3\vec{k}\, \rho(\vec{k})$$

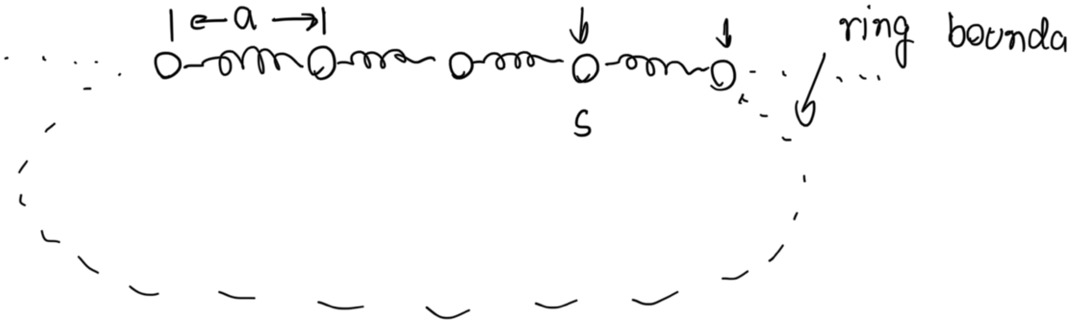
sum over states.

จำนวนของ states.

density of state

Density of states ใน 3D.

พิจารณาระบบใน 1D.



N+1 atom ขนาดของระบบ $L = Na$

Periodic boundary condition

$$\boxed{U_s(sa) = U_s(sa+L)}$$ (ระบบต่อกันเป็นวงกลม

$\Rightarrow$ $U_s(sa) \propto \sin Ksa$

ค่า K ที่เป็นไปได้ทั้งหมด มีอะไรบ้าง

N eve

$$\boxed{K = 0, \pm\frac{2\pi}{L}, \pm\frac{4\pi}{L}, \pm\frac{6\pi}{L}, \ldots, \pm\frac{N\pi}{L}}$$

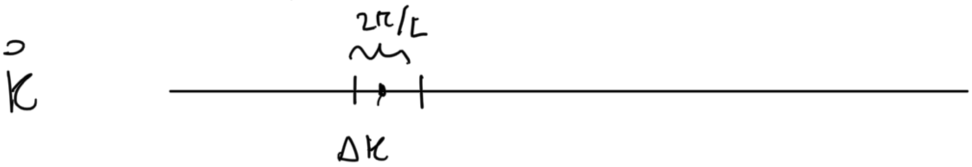
$$\sin Ksa = \sin(Kas + KL)$$

K มีได้ N+1 ค่า ซึ่งจะเท่ากับจำนวนของ atoms ในระบบ.

ระหว่างค่า k ที่ติดกัน ระยะห่าง $\boxed{\Delta k = \frac{2\pi}{L}}$

ถ้า $L \to \infty$ $\quad \Delta k \to 0$

$\to$ k continuous.



1 ค่า k ในระยะ $\frac{2\pi}{L}$

$1/(2\pi/L) = \frac{L}{2\pi}$ density of stati

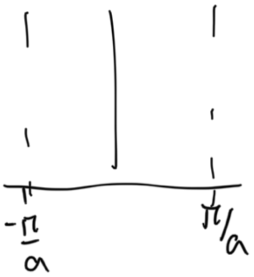
ระยะที่ใกล้ที่สุดใน reciprocal space.

$\simeq$ ส่วนกลับของระยะที่ใกล้ที่สุดใน direct space.

$$\boxed{\Delta k = \frac{2\pi}{L}}$$

ระยะที่ใกล้ใน reciprocal space

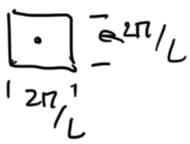
$\simeq$ ส่วนกลับของระยะที่ใกล้ที่สุด ใน direct space.



$$k_{max} = \frac{\pm\pi}{a} = \frac{\pm\pi}{\cancel{a}}\cdot\frac{N\cancel{a}}{L} = \frac{\pm N\pi}{L}$$

2D : density of states:

$$1/(2\pi/L)^2 = \frac{L^2}{4\pi^2}$$



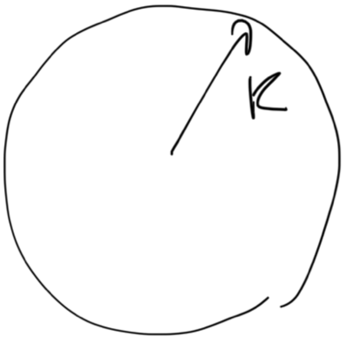
3D : density of states $= \frac{L^3}{8\pi^3} = \frac{V}{8\pi^3}$

ระบบมี N atoms → N $\vec{k}$-points

⇒ N states ใน 3 D.

$$N = \frac{V}{8\pi^3} \cdot \text{ปริมาตรทั้งหมดใน reciprocal space}$$

↑ solid sphere ที่มีรัศมี



$$N = \frac{V}{8\pi^3} \cdot \frac{4}{3}\pi k^3$$

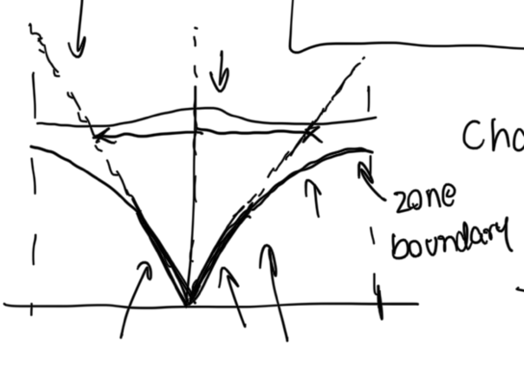
$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V}{8\pi^3} \cdot \frac{4}{\cancel{3}}\pi \cdot \cancel{3} k^2 \cdot \frac{dk}{d\omega}$$

$$D(\omega) = \frac{V}{8\pi^3} \cdot 4\pi k^2 \frac{dk}{d\omega}$$

$\vec{k} \rightarrow \omega$ ได้ และหา $D(\omega)$ จาก dispersion relation.

sum ของ 3 polarization

$$\boxed{D(\omega) = 3\frac{V}{2\pi^3} k^2 \cdot \frac{dk}{d\omega}}$$



Characteristic ของ acoustic mode

k น้อยๆ → $\omega(k)$ เป็น linea

$\Rightarrow \omega = vk \Rightarrow \frac{d\omega}{dk} = v$

ขนาด T ต่ำ ๆ.

$$\boxed{\mathcal{D}(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2}\cdot\frac{\omega^2}{v^3}}$$ (acoustic mode k น้อย ๆ)

Debye Model ของ density of state.

$$\int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega)\, d\omega = 3N$$

$$\frac{3V}{2\pi^2 v^3}\int_0^{\omega_D} \omega^2\, d\omega = \frac{V}{2\pi^2 v^3}\,\omega_D^3 = 3N$$

ความหน่
N/

$$\Rightarrow \boxed{\omega_D = v\left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} = v\left(6\pi^2 n\right)^{1/3}}$$

$$\boxed{U = \int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega)\, \hbar\omega\, \langle n(\omega)\rangle\, d\omega}$$

จำนวนเฉลี่ยของ phonons.

$$= \int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2}\,\frac{\omega^2}{v^3}\,\hbar\omega \cdot \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\, d\omega$$

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3}\int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\, d\omega$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_V = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3}\int_0^{\omega_D} d\omega\, \omega^3 \cdot \frac{-1}{(e^{\hbar\omega/kT}-1)^2}\cdot e^{\hbar\omega} \cdot -\frac{\hbar}{k}$$

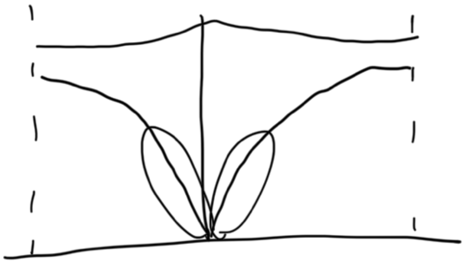
$$= \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3}\int_0^{\omega_D} d\omega\, \frac{\hbar\omega^4}{kT^2}\cdot\frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT}-1)^2}$$

ให้ $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$; $x_D = \hbar\omega_D/kT$

$$= \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3}\,\frac{\hbar}{kT^2}\cdot\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{\cancel{3}\,5}\int_0^{x_D}\frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\, d$$

$$= \underbrace{\frac{3V}{2\pi^2 v^3}\cdot k\cdot\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3}_{\text{มีหน่วย}}\underbrace{\int_0^{x_D}\frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\, dx}_{\text{เป็นตัวเลข}}$$

เนื่องจาก x unit-less



$T \to 0$

$x_D \to \infty$

$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{kT}$

$$\int_0^{\infty}\frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\,dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

$$C_V = \frac{\cancel{3}Vk}{\cancel{2}\pi^2 v^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3\cdot\frac{\cancel{4}^{\,2}\pi^4}{\cancel{15}_{\,5}}$$

$$= \frac{2}{5}\,\frac{\pi^2 V k}{v^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3$$

Debye temper

รู้ว่า $\underbrace{\hbar\omega_D}_{\text{Debye energy}} = \hbar v (6\pi^2 n)^{1/3} \equiv k\theta$

$$\Rightarrow \quad \theta^3 = \left(\frac{\hbar}{k}\right)^3 \cdot 6\pi^2 v^3 \frac{N}{V}$$

$$= \frac{2}{5}\pi^4 \underbrace{\left[\frac{V}{\pi^2 v^3} \left(\frac{k}{\hbar}\right)^3 \cdot \frac{1}{6}\right]}_{1/\theta^3} 6kN \cdot T^3$$

$$\boxed{C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^3}$$

$$\Rightarrow \quad C_V \propto T^3$$

heat capacity เนื่องจาก phonons ที่อุณหภูมิต่ำ จะ

$$T < \theta/50$$

แปรผันกับ T^3 ← สอดคล้องกับการทดลอง

ที่อุณหภูมิ T จะมี phonons ถูก excited (ถูกสร้างขึ้นกี่ตัว

$\hbar\omega < kT$ มีโอกาสถูก excited

ที่ ω_D phonons ทุกตัว (3N) โดน excited.

แล้วที่ พลังงาน ω มีกี่ตัวที่โดน excited. ?

fraction → $\left(\frac{\omega}{\omega_D}\right)^3 = \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$ ใน 3 มิติ

จำนวนของ phonons ที่โดน excited.

$$\rightarrow 3N \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \qquad \hbar\omega \sim kT$$

$$U \sim 3N \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \cdot kT$$

$$\sim 3N \cdot k\frac{T^4}{\theta^3}$$

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V = 12Nk\left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

$$C_V \propto T^3$$

ถ้า $T \rightarrow 0 \qquad x_D \ll 1 \qquad x_D = \frac{\hbar\omega_D}{kT}$

$x \ll 1.$

$$\int_0^{x_D} \frac{e^x x^4}{(e^x-1)^2}dx = \int_0^{x_D} \frac{1 \cdot x^{\cancel{4}\,2}}{\cancel{x^2}}dx = \int_0^{x_D} x^2 dx = \frac{x_D^3}{3}$$

$$e^x \approx 1 \qquad e^x - 1 \approx x \qquad e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \cdots$$

$$C_V = \frac{3Vk}{2\pi^2 v^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \cdot \frac{x_D^3}{3}$$

$$= \frac{\cancel{3}Vk}{2\pi^2 v^3}\left(\frac{\cancel{kT}}{\cancel{\hbar}}\right)^3 \cdot \frac{1}{\cancel{3}}\left(\frac{\cancel{\hbar}\omega_D}{\cancel{kT}}\right)^3$$

จำนวน phonons

ทั้งหมด

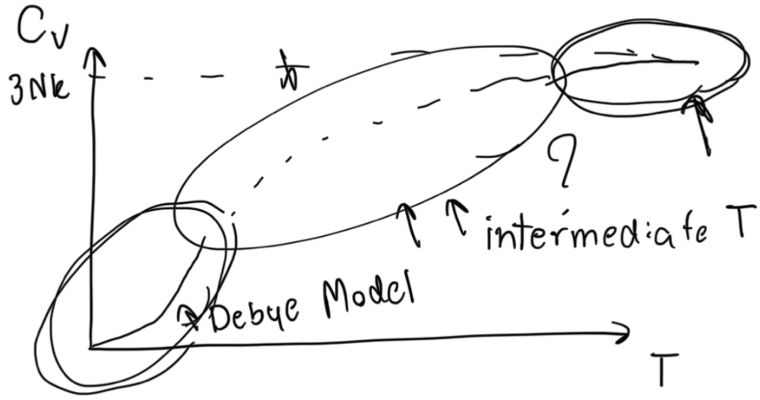
$$= \cancel{V}k \quad \frac{3}{4\pi^2 \ldots} \cdot \frac{N}{\ldots} \qquad 3Nk$$

$\frac{\cdots}{\cancel{2\pi^2 v^3}} \cdots \frac{\cdots}{\cancel{V}} = 3Nk.$

ที่ $T \to \infty$ $\quad C_V \to$ ค่าคงที่

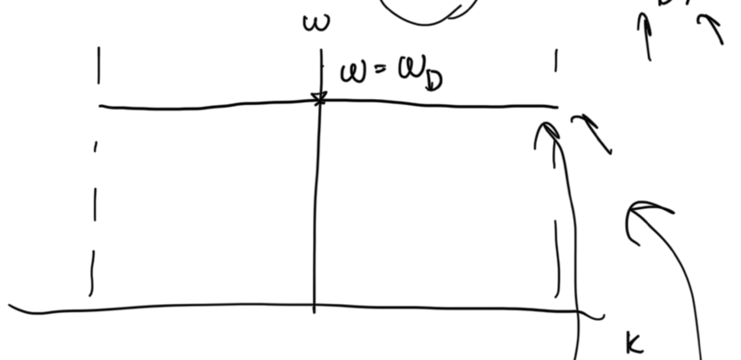
$$C_V \xrightarrow[T\to\infty]{} 3Nk \leftarrow \text{Dulong Petit value}$$

$$U = 3N \cdot kT \rightarrow C_V = 3Nk.$$

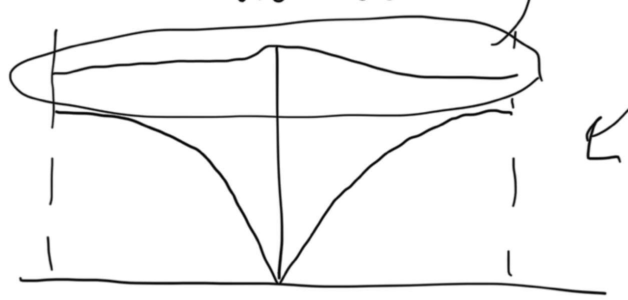


<u>Einstein Model</u> สำหรับ Density of states.

$$\mathcal{D}(\omega) = 3N\,\delta(\omega - \omega_D)$$



เปรียบเทียบ



$$U = \int \mathcal{D}(\omega)\, \hbar\omega \,\langle n(\omega)\rangle \, d\omega$$

สำหรับ Einstein model

$$U = \int_0^\infty 3N\,\delta(\omega-\omega_0)\, \hbar\omega \cdot \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\, d\omega$$

$$= 3N \cdot \frac{\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/kT}-1}$$

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V = 3Nk\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/kT}}{\left(e^{\hbar\omega_0/kT}-1\right)^2}$$

ถ้า $T \to 0 \Rightarrow e^{\hbar\omega/kT} \gg 1$

$$C_V = 3Nk\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)^2 e^{-\hbar\omega_0/kT}$$

$\Rightarrow$ เป็น exponentially decay เร็วกว่า T^3

ถ้า $T \to \infty$ $\quad e^{\hbar\omega/kT} \approx 1$ และ $e^{\hbar\omega_0/kT}-1 \approx \frac{\hbar\omega_0}{kT}$

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

$$\Rightarrow C_V = 3Nk \cdot \left(\cancel{\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\right)^2 \cdot \frac{1}{\cancel{(\hbar\omega_0/kT)^2}} = 3Nk.$$

กลับไปพิจารณา potential ของ bond ระหว่างอะตอม.

Effect ของ anharmonic terms.

Harmonic term : $\frac{1}{2}Cu^2$ $= c$

anharmonic terms : $-gx^3$ หรือ $-fx^4$

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$$

ผลของ anharmonic term.

- phonon- phonon interaction
- * thermal expansion จะ linear T.
- ค่า Dulong and Petit value ของ 3Nk จะต่ำ
- * finite thermal conductivity

(ถ้าเป็น harmonic oscillator thermal conduc เข้าใกล้ ∞ สำหรับ perfect crystal)

Thermal expansion

พิจารณาค่าเฉลี่ยของ x (หรือ u).

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx\, x\, e^{-\beta U}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\beta U}}$$

normalization factor.

ถ้า $U(x) = cx^2$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, x\, \underbrace{e^{-\beta c x^2}}_{\text{odd function}} = 0$$

$$\langle x \rangle = 0$$

$$e^{-\beta U(x)} = e^{-\beta c x^2} \underbrace{e^{-\beta(\overbrace{-g x^3}^{\text{มีค่าน้อย}} - f x^4)}}_{\simeq (1+\beta(g x^3 + f x^4))}$$

$$\simeq e^{-\beta c x^2} (1 + \beta(g x^3 + f x^4))$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, x e^{-\beta U} \simeq \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\beta c x^2} [\cancel{x}^{\,0} + \underbrace{\beta g x^4}_{\neq 0} + \cancel{\beta f x^5}^{\,0}]$$

$$= \frac{3\pi^{1/2}}{4} \cdot \frac{g}{c^{5/2}} \beta^{-3/2}$$

normalization factor

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\beta U} = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\beta c x^2} = \left(\frac{\pi}{\beta c}\right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \langle x \rangle = \frac{3\cancel{\pi^{1/2}}}{4} \cdot \frac{g}{c^{\cancel{5/2}\,2}} (kT)^{\cancel{3/2}\,1} \cdot \left[\frac{\cancel{\pi^{1/2}} \cdot \cancel{(kT)^{1/2}}}{\cancel{c^{1/2}}}\right]^{-1}$$

$$\boxed{\langle x \rangle = \frac{3}{4} \cdot \frac{g}{c^2} \cdot kT.} \qquad \boxed{\langle x \rangle \propto T}$$

Thermal conductivity.

↳ ขึ้นกับ ΔT $\left(\frac{dT}{dx}\right)$ และ mean free path

↗ ของ phonons.

ระยะที่ phonons เคลื่อนที่ได้โดย
ไม่ชนอะไรเลย.

ถ้าเป็นระบบที่มีเฉพาะ harmonic term และเป็น perfect crystal $\rightarrow$ mean free path $\rightarrow \infty$

$\Rightarrow$ Thermal conductivity $\rightarrow \infty$

เนื่องจากมี phonon - phonon interaction (ผลจาก anharmonic term) ทำให้ mean free path finit

ถ้า $T \uparrow$ จำนวนของ phonons $\uparrow$

$\Rightarrow$ โอกาสการชนกัน $\uparrow$

$\Rightarrow$ l (mean free path) $\downarrow$

$\Rightarrow$ $$l \propto \frac{1}{T}.$$

พิจารณา heat flux.

heat capacity ต่อ 1 atom

$$j_U = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle c \, \Delta T$$

ความเร็วเฉลี่ยของ phonons

mean free path,

$$\Delta T = l \frac{dT}{dx}$$

$$\Rightarrow \quad j_U = -\frac{1}{3} \underbrace{nc}_{=C} v \, l \frac{dT}{dx}.$$

total heat capacity.

$$= -\frac{1}{3} C v \ell \frac{dT}{dx}$$

$\equiv K$ conductivity.

$$K = \frac{1}{2} C v \ell.$$

เนื่องจาก $\ell = v\tau$; τ mean free time.

$$\boxed{K = \frac{1}{3} C v^2 \tau.}$$

phonon collision เกิดขึ้นได้ 2 processes.

1. Normal process.
2. Umklapp process. เกิดการเสียพลังงาน

   $\Rightarrow$ thermal resistivity