

Kapitel 6

Thermische Eigenschaften des Kristallgitters

Wir wollen uns in diesem Kapitel mit den thermischen Eigenschaften des Kristallgitters beschäftigen. Dabei werden wir nur die mit den Phononen verbundenen Eigenschaften diskutieren. Die erhaltenen Ergebnisse sind deshalb hauptsächlich für Isolatoren relevant. Auf die thermischen Eigenschaften von Festkörpern, die mit dem elektronischen System oder mit magnetischen Anregungen zusammenhängen, werden wir später bei der Diskussion von Metallen, Supraleitern oder magnetischen Materialien eingehen. Die mit dem Kristallgitter verbundenen thermischen Eigenschaften spielen allerdings auch für diese Systeme eine Rolle, da der Beitrag der Gitterschwingungen immer demjenigen der elektronischen oder magnetischen Anregungen überlagert ist

Im Einzelnen werden wir folgende Eigenschaften von Isolatoren diskutieren:

- spezifische Wärme
- thermische Ausdehnung
- Wärmeleitfähigkeit

Zur Diskussion der thermischen Eigenschaften des Kristallgitters werden wir einige grundlegende Beziehungen der Thermodynamik und der statistischen Physik verwenden. Diese werden wir nur plausibel machen ohne sie explizit abzuleiten.

6.1 Spezifische Wärme

6.1.1 Definition der spezifischen Wärme

Die Wärmekapazität eines Festkörpers ist wie folgt definiert:

Die Wärmekapazität eines Stoffes ist diejenige Wärmemenge ΔQ , die benötigt wird, um seine Temperatur um 1 K zu erhöhen:

$$C \equiv \frac{\text{zugeführte Wärmemenge}}{\text{Temperaturerhöhung}} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} . \quad (6.1.1)$$

Die auf diese Weise definierte Wärmekapazität hängt natürlich von der Stoffmenge ab. Um verschiedene Materialien vergleichen zu können, wird C meistens auf die Stoffmenge 1 mol bezogen. Wir bezeichnen diese *molare Wärmekapazität* mit C^m :

$$C^m \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot \text{mol}} \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] . \quad (6.1.2)$$

Das Verhältnis der Wärmekapazität zur Masse eines Stoffes bezeichnen wir als *spezifische Wärmekapazität*

$$c_V \equiv \frac{C_V}{m} \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{kg}} \right] . \quad (6.1.3)$$

Der Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme und der inneren Energie U folgt aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$dQ = dU + dW = dU + pdV . \quad (6.1.4)$$

Hierbei ist dQ die zugeführte Wärmemenge, dU die Änderung der inneren Energie und $dW = pdV$ die geleistete Arbeit. Wir sehen, dass die durch die zugeführte Wärmemenge dQ erzielte Änderung der inneren Energie davon abhängt, ob wir den Druck p oder das Volumen V festhalten.

Halten wir das Volumen V des Festkörpers konstant, d.h. $dV = 0$, so erhalten wir die spezifische Wärme bei konstantem Volumen:

$$C_V \equiv \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V . \quad (6.1.5)$$

Wir sehen, dass C_V direkt mit der inneren Energie des Festkörpers zusammenhängt.

In Experimenten ist es meist sehr schwierig, das Volumen eines Festkörpers konstant zu halten, da der Festkörper sich aufgrund anharmonischer Effekte ausdehnt (siehe Abschnitt 6.3). Experimente werden fast immer bei konstantem Druck durchgeführt, weshalb die Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$C_p \equiv \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p \quad (6.1.6)$$

gemessen wird. Die Thermodynamik liefert folgenden allgemeinen Zusammenhang zwischen C_V und C_p :

$$C_p - C_V = TV\delta^2 B . \quad (6.1.7)$$

Hierbei ist δ der Volumenausdehnungskoeffizient (vergleiche Abschnitt 4.3.1) und B der Bulk-Modul (vergleiche Abschnitt 3.2.4). Die Differenz zwischen C_p und C_V ist aber üblicherweise sehr klein und wir wollen sie im Folgenden vernachlässigen.¹ Für Blei beträgt z.B. $C_p = 24 \text{ J/mol K}$, $V_{\text{mol}} = 18.4 \text{ cm}^3$, $B = 4 \times 10^6 \text{ J/cm}^3$, $\delta = 3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und damit $C_p - C_V \simeq 2 \text{ J/mol}$, also $C_p - C_V \ll C_p$.

6.1.2 Klassische Betrachtung

Wir wollen das Kristallgitter zunächst als System von wechselwirkungsfreien Teilchen betrachten. Mit Hilfe des Gleichverteilungssatzes der klassischen Thermodynamik können wir diesen Teilchen eine mittlere kinetische Energie von $\frac{1}{2}k_B T$ pro Freiheitsgrad zuordnen. Verallgemeinern wir dies auf Teilchen mit einer harmonischen Wechselwirkung, so erhalten wir $\frac{1}{2}k_B T$ für die mittlere kinetische und $\frac{1}{2}k_B T$ für die mittlere potentielle Energie pro Freiheitsgrad.

Haben wir in einem Kristall N Atome mit je 6 Freiheitsgraden (3 kinetische + 3 potentielle für ein dreidimensionales System), so erwarten wir für die mittlere innere Energie

$$U = U^{\text{eq}} + 6N \cdot \frac{1}{2}k_B T = U^{\text{eq}} + 3Nk_B T . \quad (6.1.8)$$

Hierbei ist U^{eq} die Energie des statischen Gitters. Für die Wärmekapazität erhalten wir daraus das Gesetz von *Dulong–Petit*:²

$$C_V = 3Nk_B . \quad (6.1.9)$$

Die Teilchenzahl N können wir als $N = \nu N_A$ schreiben, wobei $N_A = 6.022\,141\,99(47) \times 10^{23} \text{ 1/mol}$ die *die Avogadro-Konstante* oder *Loschmidtsche Zahl* und ν die Molzahl ist. Für die molare spezifische Wärme erhalten wir dann

$$C_V^m = 3N_A k_B = 3R \simeq 24.9 \text{ J/mol K} . \quad (6.1.10)$$

¹Anmerkung: In harmonischer Näherung ist $C_p = C_V$, da $\delta = 0$, siehe Abschnitt 6.3.

²**Pierre Louis Dulong**, geboren 1785 in Rouen, gestorben 1838 in Paris. **Alexis Thérèse Petit**, geboren 1791 in Vesoul, gestorben 1820 in Paris.

Hierbei ist $R = 8.314\,472(15)$ J/molK die *allgemeine Gaskonstante*.

Eine wichtige Voraussetzung bei der Ableitung dieses Ergebnisses ist das Vorliegen von voneinander unabhängigen Gitterschwingungen (Normalschwingungen). Deshalb ist die Ableitung nur für den Hookeschen Bereich gültig, in dem anharmonische Effekte vernachlässigt werden können. Wir wollen im Folgenden die obigen Ergebnisse genauer ableiten und dabei einige der verwendeten Konzepte näher erörtern.

Thermodynamischer Mittelwert

In der Thermodynamik betrachten wir im Allgemeinen große Systeme mit vielen Teilchen. Ist $A(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ eine Messgröße, die von der Konfiguration der Koordinaten \mathbf{p} und \mathbf{r} abhängt (eine solche Konfiguration nennen wir einen Mikrozustand), so können wir den Mittelwert dieser Größe im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T wie folgt angeben:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^3p d^3r A(\mathbf{p}, \mathbf{r}) e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}}{\int d^3p d^3r e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}} . \quad (6.1.11)$$

Dabei ist $H(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ die klassische Hamilton-Funktion und $\beta = 1/k_B T$. Gleichung (6.1.11) ist ein zentrales Ergebnis der klassischen Thermodynamik. Wir sehen, dass wir, um den Mittelwert zu erhalten, über alle Konfigurationen \mathbf{p}, \mathbf{r} summieren (Integration) und dabei die Konfiguration mit einem Boltzmann-Faktor wichten. Dadurch werden Konfigurationen mit hoher Energie weniger wahrscheinlich als solche mit niedriger Energie. Der Nenner in (6.1.11) dient nur der Normierung.

Vertiefungsthema: Mittlere innere Energie

Einen Kristall können wir in harmonischer Näherung durch folgende Hamilton-Funktion beschreiben (vergleiche Abschnitt 5.1):

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M} + U^{\text{eq}} + U_{\text{el}}^{\text{harm}} . \quad (6.1.12)$$

Hierbei läuft die Summation über i über alle Punkte des Bravais-Gitters. Für die mittlere Energie erhalten wir dann:

$$\langle U \rangle = \frac{\int d\Gamma H e^{-\beta H}}{\int d\Gamma e^{-\beta H}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int d\Gamma e^{-\beta H} . \quad (6.1.13)$$

Hierbei bezeichnet

$$d\Gamma = \prod_i d^3u_i d^3p_i \quad (6.1.14)$$

das Integral über alle $d^3p_i d^3u_i$, wobei \mathbf{u}_i die Auslenkung des i -ten Atoms ist. Die Berechnung von $\langle U \rangle$ gelingt mit folgenden Substitutionen

$$\mathbf{u}_i = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \tilde{\mathbf{u}}_i \quad d^3u_i = \frac{1}{\beta^{3/2}} d^3\tilde{u}_i \quad (6.1.15)$$

$$\mathbf{p}_i = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \tilde{\mathbf{p}}_i \quad d^3p_i = \frac{1}{\beta^{3/2}} d^3\tilde{p}_i . \quad (6.1.16)$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned}
\int d\Gamma e^{-\beta H} &= \int \prod_i d^3 u d^3 p \exp \left(-\beta \left[\sum_i \frac{\mathbf{p}^2}{2M} + U^{\text{eq}} + U_{\text{el}}^{\text{harm}} \right] \right) \\
&= \int \prod_i \frac{1}{\beta^{3/2}} d^3 \tilde{u} \frac{1}{\beta^{3/2}} d^3 \tilde{p} \exp \left(-\beta \left[\sum_i \frac{\beta^{-1} \tilde{\mathbf{p}}^2}{2M} + U^{\text{eq}} + \frac{1}{\sqrt{\beta}} U_{\text{el}}^{\text{harm}} \right] \right) \\
&= \beta^{-3N} e^{-\beta U^{\text{eq}}} \left\{ \int \prod_i d^3 \tilde{u} d^3 \tilde{p} \exp \left(-\sum_i \frac{\tilde{\mathbf{p}}^2}{2M} - U_{\text{el}}^{\text{harm}} \right) \right\} \\
&= \beta^{-3N} e^{-\beta U^{\text{eq}}} F, \tag{6.1.17}
\end{aligned}$$

wobei die Größe F in den geschweiften Klammern nicht von β abhängt. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned}
\langle U \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\beta^{-3N} e^{-\beta U^{\text{eq}}} F \right] \\
&= -\frac{F (-3N \beta^{-3N-1} e^{-\beta U^{\text{eq}}} - \beta^{-3N} U^{\text{eq}} e^{-\beta U^{\text{eq}}})}{\beta^{-3N} e^{-\beta U^{\text{eq}}} F} \\
&= U^{\text{eq}} + \frac{3N}{\beta} = U^{\text{eq}} + 3Nk_B T. \tag{6.1.18}
\end{aligned}$$

Wir finden also in der Tat das Ergebnis (6.1.8) und damit $C_V = 3Nk_B$.

Wir wollen hier noch zwei Anmerkungen machen. Erstens erhalten wir für $T = 0$ das Ergebnis $\langle U \rangle = U^{\text{eq}}$. Dies zeigt, dass wir klassisch gerechnet haben und daher Nullpunktsschwingungen nicht berücksichtigt haben. Zweitens ist $U^{\text{eq}}/\text{Atom} \sim 1 \text{ eV}$ und daher groß gegen $k_B T \sim \text{meV}$. Um einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu machen, bieten sich deshalb Messgrößen an, die nicht von U^{eq} abhängen. Eine solche Messgröße ist gerade C_V .

Experimentelle Befunde

Bevor wir zu einer quantenmechanischen Berechnung von $\langle U \rangle$ übergehen, wollen wir kurz das klassische Ergebnis mit experimentellen Befunden vergleichen. Abb. 6.1 zeigt die spezifische Wärme c_p von verschiedenen Isolatoren. Es ist deutlich Folgendes zu erkennen:

1. bei hohen Temperaturen nähert sich die gemessene spezifische Wärme dem Dulong-Petit Wert an. Teilweise liegt c_p oberhalb dieses Wertes, was allerdings darauf zurückzuführen ist, dass der experimentelle Wert c_p und der Dulong-Petit-Wert c_V darstellt und immer $c_p \geq c_V$ gilt.
2. bei tiefen Temperaturen ist das klassische Ergebnis völlig falsch. Man beobachtet eine drastische Abnahme der spezifischen Wärme mit abnehmender Temperatur. Das Experiment liefert $c_p \propto T^3$.

Während wir die Abweichungen der experimentellen Daten vom Dulong-Petit Wert bei hohen Temperaturen auf anharmonische Effekte zurückführen können, zeigen die starken Abweichungen bei tiefen Temperaturen deutlich das Versagen der klassischen Beschreibung. Wir müssen unsere Überlegungen deshalb auf eine quantenmechanische Beschreibung erweitern. Der Übergang von der klassischen Beschreibung nach Dulong-Petit zur quantenmechanischen Beschreibung entspricht dem Übergang vom Rayleigh-Jeansschen zum Planckschen Strahlungsgesetz bei der Beschreibung des Spektrums eines schwarzen Strahlers. Wir werden auf diese Analogie zwischen Phononen und Photonen später in Abschnitt 6.1.6 nochmals zurückkommen.

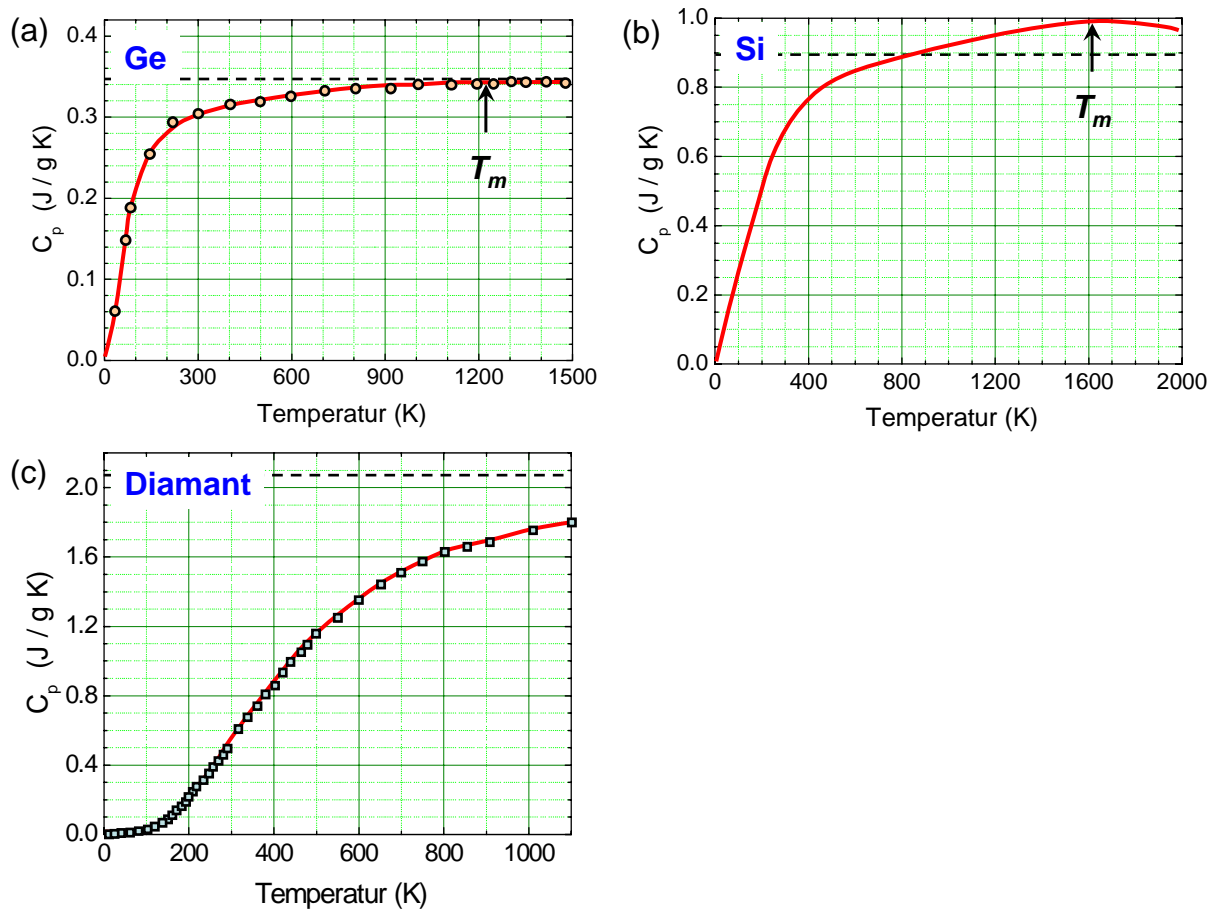


Abbildung 6.1: Spezifische Wärme c_p von Silizium (a), Germanium (b) und Diamant (c); T_m markiert die Schmelztemperaturen. Um den Wert in J/mol K zu erhalten, muss mit der Molmasse von Si (28.08 g/mol), Ge (72.61 g/mol) und Diamant (12 g/mol) multipliziert werden. Der Dulong-Petit Wert für c_V (gestrichelte Linie) beträgt 0.882 J/g K für Si, 0.343 J/g mol für Ge und 2.075 J/g mol für Diamant .

6.1.3 Quantenmechanische Betrachtung

Unsere bisherige Diskussion legt nahe, dass die Quantisierung der Gitterschwingungen entscheidend für die innere Energie und damit die spezifische Wärme des Kristallgitters ist. Diesen Sachverhalt können wir uns durch folgende anschauliche Überlegung klarmachen. Bei genügend kleinen Temperaturen wird immer $\hbar\omega \gg k_B T$ gelten. Für einen klassischen harmonischen Oszillator ist das kein Problem, da für diesen beliebige Energien möglich sind und er folglich nach wie vor die Energie $k_B T$ aus dem Wärmebad aufnehmen kann. Für einen quantenmechanischen Oszillator sind dagegen nur die diskreten Energiewerte

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (6.1.19)$$

möglich. Für $\hbar\omega \gg k_B T$ kann ein solcher Oszillator keine Energie aus dem Bad aufnehmen und er verbleibt im Grundzustand. Bei genügend hohen Temperaturen, d.h. $\hbar\omega \ll k_B T$, ist das natürlich möglich. Dies ist in Abb. 6.2 anschaulich dargestellt.

In einem Kristall liegt nun eine Vielzahl von Eigenfrequenzen ω_{gr} vor. Mit abnehmender Temperatur verbleibt eine immer größere Zahl dieser Oszillatoren im Grundzustand. Wir sprechen

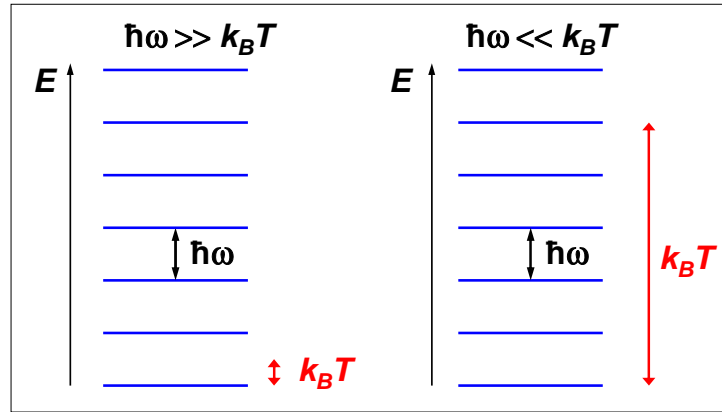


Abbildung 6.2: Veranschaulichung zur Besetzung von Oszillatorzuständen bei tiefen (links) und hohen Temperaturen (rechts). Bei tiefen Temperaturen kann der Oszillator keine Energie aus dem Wärmebad aufnehmen und verbleibt im Grundzustand.

von einem "Ausfrieren" der Schwingungsfreiheitsgrade. Dieses führt dazu, dass die spezifische Wärme für $T \rightarrow 0$ auch gegen Null geht. Wir wollen nun diese Situation quantitativ erfassen.

Quantenmechanischer Mittelwert der inneren Energie

Wir betrachten ein System aus $3N$ harmonischen Oszillatoren (z.B. Normalschwingungen eines dreidimensionalen Kristalls aus N Gitterzellen mit einatomiger Basis) in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T . Wir müssen jetzt bei der Berechnung des Mittelwerts der inneren Energie dieses Systems die Quantisierung der Energie berücksichtigen. Da wir gemäß (6.1.19) ein diskretes Energiespektrum vorliegen haben, müssen wir von einer Integration zu einer Summation übergehen. Wir erhalten

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + 3N \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}. \quad (6.1.20)$$

Wie bei der klassischen Betrachtung wird jeder Zustand mit einem Boltzmann-Faktor gewichtet. Setzen wir (6.1.19) in (6.1.20) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= U^{\text{eq}} + 3N \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}} \\ &= U^{\text{eq}} + 3N \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega e^{-\beta\hbar\omega n}}{e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n}} \right\}. \end{aligned} \quad (6.1.21)$$

Mit $x \equiv e^{-\beta\hbar\omega}$ finden wir

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + 3N \hbar \omega \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} \right\}. \quad (6.1.22)$$

Mit den Identitäten

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (6.1.23)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot x^n = x \cdot \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n = x \cdot \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x} = \frac{x}{(1-x)^2} . \quad (6.1.24)$$

erhalten wir dann

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{x}{1-x} \right) = U^{\text{eq}} + 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right) . \quad (6.1.25)$$

Wir definieren das Scharmittel $\langle n \rangle = \sum n x^n / \sum x^n = 1/(1-x)$ und erhalten unter Benutzung von $x \equiv e^{-\hbar\omega/k_B T}$

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \\ \langle U \rangle &= U^{\text{eq}} + 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right) . \end{aligned} \quad (6.1.26)$$

Das Scharmittel $\langle n \rangle$ gibt die *mittlere Anregungszahl* des Oszillators bzw. die *mittlere Besetzungszahl* der entsprechenden Phononen im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T an.

Gleichung (6.1.26) stellt einen Spezialfall der allgemeinen *Planck-* oder *Bose-Einstein-Verteilungsfunktion* dar. Eine detaillierte Ableitung der allgemeinen Bose-Einstein-Verteilungsfunktion ist in Anhang E gegeben. Da bei den Phononen die Teilchenzahl nicht erhalten bleibt, taucht in der Verteilungsfunktion kein chemisches Potenzial μ auf. Dies ist völlig analog zu einem Photonengas (siehe hierzu Abschnitt 6.1.6). Der Temperaturverlauf der Bose-Einstein-Verteilung ist in Abb. 6.3 grafisch dargestellt. Wir sehen, dass $\langle n \rangle \propto k_B T$ für $k_B T \gg \hbar\omega$, was der klassischen Erwartung entspricht.

Während wir also für die Phononen die für Bosonen geltende Bose-Einstein-Verteilungsfunktion verwenden müssen, könnten wir für klassische (unterscheidbare) Teilchen mit der Energie E_n die *Maxwell-Boltzmann-Verteilung*

$$\langle n \rangle = N \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} \quad (6.1.27)$$

verwenden.

Dreidimensionales Gitter mit mehratomiger Basis: Wir hatten bei unserer obigen Diskussion eine einatomige Basis angenommen. Liegt eine mehratomige Basis mit r Atomen vor, so haben wir statt $3N$ jetzt $3rN$ Schwingungsmoden vorliegen. Wir müssen dann die Schwingungsfrequenzen $\omega_{\mathbf{q}r}$ sowohl mit den erlaubten \mathbf{q} -Vektoren als auch den möglichen Polarisationen r durchnummerieren. In Analogie zu (6.1.26) können wir die mittlere Besetzungszahl von Phononen des Typs \mathbf{q}, r bei der Temperatur T zu

$$\langle n_{\mathbf{q}r} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T}} - 1} \quad (6.1.28)$$

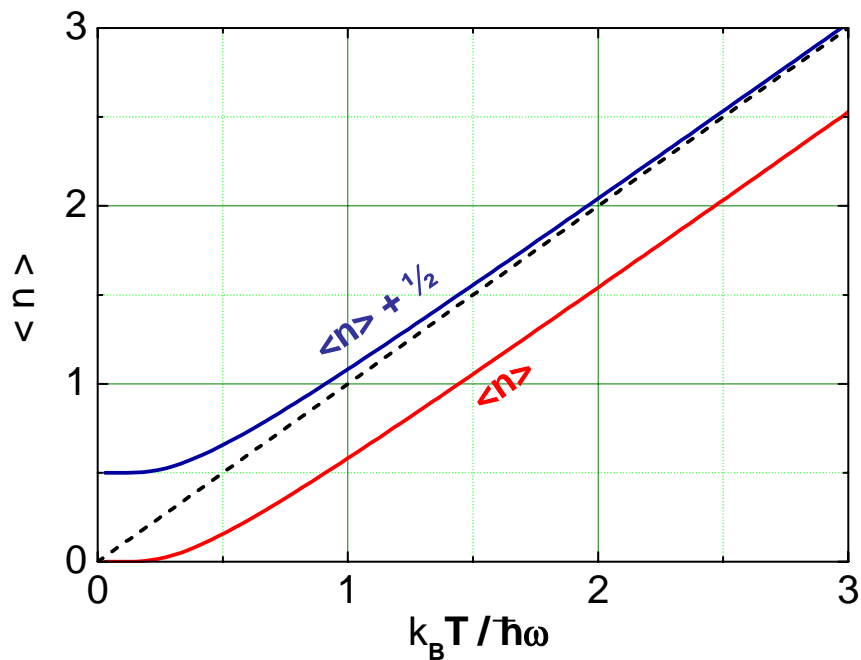


Abbildung 6.3: Die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion. Bei hohen Temperaturen nimmt die Besetzungszahl in etwa proportional zur Temperatur zu. Die Funktion $(\langle n \rangle + \frac{1}{2})$ nähert sich für hohe Temperaturen dem klassischen Grenzfall (gestrichelt) an.

angeben. Für die mittlere Energie finden wir damit

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + \sum_{\mathbf{q}r} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q}r} + \sum_{\mathbf{q}r} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T}} - 1}. \quad (6.1.29)$$

Wir sehen, dass sich dieser Ausdruck deutlich vom klassischen Dulong-Petit Resultat unterscheidet. Er enthält erstens die Nullpunktschwingungen und nimmt zu tiefen Temperaturen hin stark ab, da die mittlere Besetzungszahl der Phononen stark abnimmt.

6.1.4 Temperaturverlauf der spezifischen Wärme

Mit der inneren Energie (6.1.29) können wir sofort die Wärmekapazität bei konstantem Volumen angeben:

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right|_V = \sum_{\mathbf{q}r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T}} - 1}. \quad (6.1.30)$$

Wir wollen diesen Ausdruck für den Grenzfall hoher und niedriger Temperaturen analysieren.

1. Hohe Temperaturen: $k_B T \gg \hbar \omega_{\mathbf{q}r}$

In diesem Grenzfall können wir die Exponentialfunktion entwickeln und erhalten

$$\langle n_{\mathbf{q}r} \rangle \simeq \frac{k_B T}{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}. \quad (6.1.31)$$

Damit ergibt sich

$$C_V = \sum_{\mathbf{q},r} \frac{\partial}{\partial T} \hbar\omega_{\mathbf{q}r} \frac{k_B T}{\hbar\omega_{\mathbf{q}r}} = \sum_{\mathbf{q},r} k_B = 3rNk_B . \quad (6.1.32)$$

Wir finden also das klassische Dulong-Petit Gesetz. Dies war nach der obigen Diskussion (vergleiche hierzu auch Abb. 6.2) zu erwarten. Für $k_B T \gg \hbar\omega_{\mathbf{q}r}$ nehmen alle Schwingungsmoden Energie aus dem Wärmebad auf. Es sind keine Freiheitsgrade eingefroren und das System verhält sich klassisch.

2. Tiefe Temperaturen: $k_B T \ll \hbar\omega_{\mathbf{q}r}$

Die Diskussion des Tieftemperaturverhaltens ist etwas schwieriger. Um einen einfachen Ausdruck abzuleiten, werden wir einige Näherungen machen. Zunächst nehmen wir an, dass N groß ist (großer Kristall), so dass die Zustände im q -Raum dicht liegen. Wir können dann die Summation über \mathbf{q} in eine Integration überführen:

$$\sum_{\mathbf{q},r} \rightarrow \sum_r \int_{1.BZ} d^3q Z(\mathbf{q}) = \sum_r \int_{1.BZ} d^3q \frac{V}{(2\pi)^3} . \quad (6.1.33)$$

Wir können zusätzlich für tiefe Temperaturen folgende Näherungen machen:

- Wir betrachten nur die akustischen Moden, da die optischen Moden hohe Energien besitzen und deshalb ihre Besetzung vernachlässigbar klein ist. Die Summe \sum_r über alle Moden können wir dann durch die Summe $\sum_{i=1}^3$ über die drei akustischen Moden ersetzen.
- Für genügend tiefe Temperaturen können wir die Dispersionskurven der akustischen Zweige durch Geraden $\omega_i(\mathbf{q}) = v_i q$ annähern (siehe hierzu Abb. 6.4). Hierbei sind v_i die Schallgeschwindigkeiten der drei akustischen Moden.
- Das Integral über die 1. Brillouin-Zone wird durch ein Integral über alle q ersetzt. Da die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion für große q wegen $k_B T \ll \hbar\omega$ sehr klein ist, ist der hierdurch gemachte Fehler vernachlässigbar klein.

Mit diesen Näherungen erhalten wir

$$C_V = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^3 \int_0^\infty d^3q \frac{\hbar v_i q}{e^{\hbar v_i q/k_B T} - 1} . \quad (6.1.34)$$

Wir werten das Integral in Kugelkoordinaten aus. Es gilt dann $d^3q = q^2 dq \sin\theta d\theta d\varphi = q^2 dq d\Omega$ und das Integral über $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ ergibt 4π . Mit den Abkürzungen $x \equiv \hbar v_i q/k_B T$ bzw. $dx \equiv dq \hbar v_i/k_B T$ erhalten wir

$$C_V = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_s)^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} , \quad (6.1.35)$$

wobei wir für die mittlere Schallgeschwindigkeit der drei akustischen Moden

$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{v_i^3} \quad (6.1.36)$$

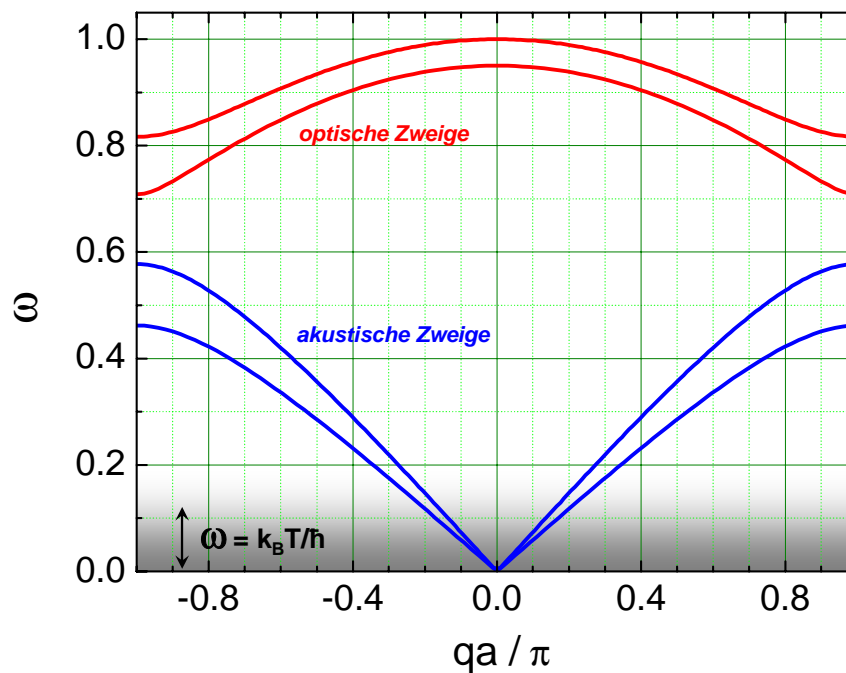


Abbildung 6.4: Zur Veranschaulichung der Näherungen bei der Ableitung des Tieftemperaturgrenzfalles der Wärmekapazität. Da $k_B T$ klein ist, können die optischen Moden völlig vernachlässigt und die akustischen Zweige durch lineare Dispersionsrelationen angenähert werden.

verwendet haben. Das Integral $\int_0^\infty dx [x^3 / (e^x - 1)]$ ergibt $\pi^4/15$, so dass wir

$$C_V = V \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar v_s} \right)^3 \quad (6.1.37)$$

erhalten. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell beobachteten T^3 -Verhalten der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen.

6.1.5 Debye- und Einstein-Näherung

Die so genannte *Debye-* und *Einstein-Näherung* waren die ersten quantenmechanischen Theorien zur Beschreibung der spezifischen Wärme des Kristallgitters. Sie geben eine näherungsweise Beschreibung der spezifischen Wärme über den gesamten Temperaturbereich an. Sie sollen deshalb hier kurz vorgestellt werden. Sie unterscheiden sich nur hinsichtlich der Annahmen, die für die Zustandsdichte $D(\omega)$ der Gitterschwingungen gemacht werden.

Die Einstein-Näherung

In der Einstein-Näherung wird angenommen, dass die $3N$ -Eigenschwingungen eines Gitter (einatomige Basis) alle die gleiche Frequenz ω_E haben sollen, das heißt

$$D(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E) . \quad (6.1.38)$$

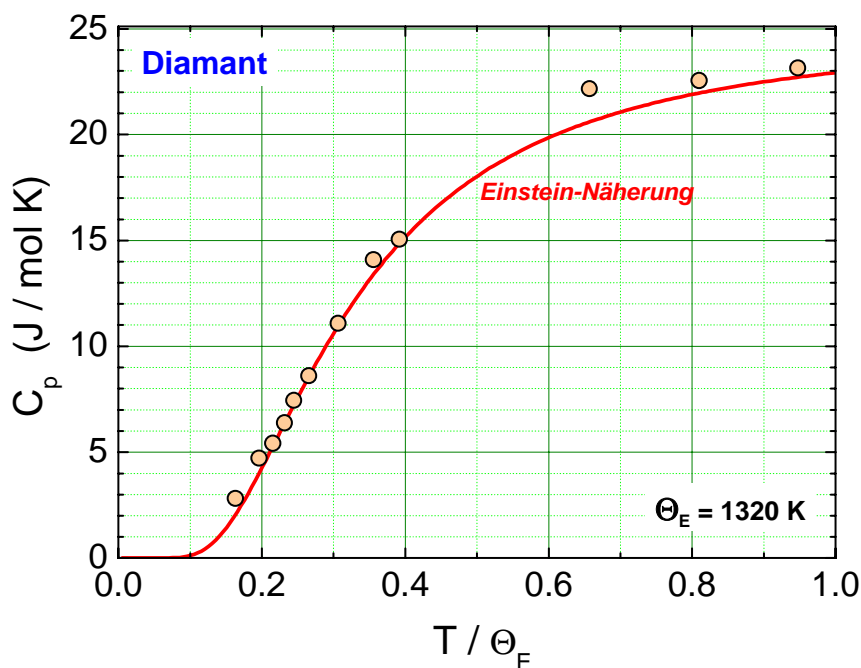


Abbildung 6.5: Molare Wärmekapazität von Diamant verglichen mit der Einstein-Näherung unter Benutzung von $\Theta_E = 1320$ K.

Für die mittlere innere Energie erhalten wir gemäß (6.1.25)

$$\langle U \rangle = 3N\hbar\omega_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1} \right). \quad (6.1.39)$$

Hierbei haben wir $U^{\text{eq}} = 0$ gesetzt. Wir führen noch die charakteristische *Einstein-Temperatur*

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B} \quad (6.1.40)$$

ein und erhalten damit die Wärmekapazität $C_V^E = \partial\langle U \rangle / \partial T$ zu

$$C_V^E = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{[e^{\Theta_E/T} - 1]^2}. \quad (6.1.41)$$

Als Näherungen für hohe und tiefe Temperaturen erhalten wir

$$C_V^E = \begin{cases} e^{-\Theta_E/T} & \text{für } T \ll \Theta_E \\ 3Nk_B & \text{für } T \gg \Theta_E \end{cases} \quad (6.1.42)$$

Wir erhalten also wiederum das Dulong-Petitsche Gesetz als Hochtemperaturgrenzfall. Ferner erhalten wir eine starke Abnahme der Wärmekapazität zu tiefen Temperaturen hin. Dies stimmt zwar mit dem Experiment qualitativ überein, das experimentell häufig beobachtete T^3 -Verhalten wird allerdings nicht beschrieben.

Peter Joseph Wilhelm Debye (1884 – 1966), Nobelpreis für Chemie 1936:

Peter Joseph Wilhelm Debye wurde am 24. März 1884 in Maastricht geboren.

Nach der Ausbildung zum Elektroingenieur an der Technischen Hochschule Aachen studierte er in München Physik. Dort wurde er 1908 promoviert und habilitierte sich im Jahr 1910. 1911 folgte er einem Ruf an die Universität Zürich als Vertretung Albert Einsteins an den Lehrstuhl für Theoretische Physik. Bereits 1912 kehrte er in sein Heimatland zurück. Er wechselte an die Universität Utrecht und wurde dort 1913 Professor. Im Jahr 1914 erhielt er einen Ruf an die Universität Göttingen an das dortige Institut für Theoretische Physik und das Physikalische Institut. Später wurde er Direktor des gesamten Instituts und lehrte dort bis 1920. Ab 1915 gab er die "Physikalische Zeitschrift" heraus, eine Tätigkeit, die er bis 1940 weiterführte.

Im Jahr 1916 entwickelte er zusammen mit Paul Scherrer eine Methode zur Bestimmung der Atomstruktur von Kristallen mittels Röntgenstrahlen, welche unter dem Namen Debye-Scherrer-Verfahren bekannt wurde. 1920 kehrte er nach Zürich zurück und wurde dort Professor an der ETH Zürich und Leiter des dortigen Physikalischen Instituts. Im Jahr 1922 entwickelte er mit seinem Assistenten Erich Hückel

eine Theorie der starken Elektrolyte in wässriger Lösung, welche später von I. Onsager verfeinert und als Debye-Hückel-Onsager-Theorie bekannt wurde. 1923 führte er Wellenlängenmessungen mittels Interferenzversuchen an Kristallen durch und gab eine quantentheoretische Deutung des Compton-Effekts. Im Jahr 1927 folgte er dann einem Ruf an die Universität Leipzig als Professor für Experimentalphysik. Schließlich übernahm er 1934 den Lehrstuhl für Physik an der Universität Berlin und wurde 1935 Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik. Im Jahr 1936 erhielt er den Nobelpreis für Chemie in Anerkennung seines Beitrags zur Kenntnis der Molekularstruktur, die auf seinen Forschungsarbeiten über die Dipolmomente, die Röntgendiffraktion und die Spektroskopie von Gasen basieren. Aufgrund der Machtübernahme der Nationalsozialisten musste Debye Deutschland verlassen und ging 1940 als Professor für Chemie an die Cornell University in Ithaca. Dort lehrte er bis 1957.

Peter Debye wurde für seine herausragenden Forschungsleistungen mit zahlreichen Auszeichnungen bedacht. Er erhielt die Ehrendoktorwürde zahlreicher Universitäten (u.a. Oxford, Sofia, Mainz, RWTH Aachen, ETH Zürich, Harvard). Er erhielt die Rumford Medal der Royal Society, London, die Franklin und Faraday Medals, die Lorentz Medaille der Königlich Niederländischen Akademie, die Max-Planck-Medaille der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (1950), die Willard Gibbs Medal (1949), die Nichols Medal (1961), den Kendall Preis (1957) und die Priestley Medal der American Chemical Society (1963).

Peter Debye verstarb am 2. November 1966 in Ithaca



Abb. 6.5 zeigt die molare Wärmekapazität von Diamant zwischen etwa 200 und 1300 K. Wir sehen, dass das Einstein-Modell in diesem Temperaturbereich die experimentellen Daten recht gut beschreibt. Bei tieferen Temperaturen treten allerdings starke Abweichungen auf. Dies ist anschaulich klar, da in diesem Temperaturbereich die akustischen Phononen die dominierende Rolle spielen und deren Zustandsdichte sicherlich nicht mit $D(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$ beschrieben werden kann. Die Einstein-Näherung ist immer dann gut, wenn die optischen Phononen dominieren, die wegen ihrer häufig sehr flachen Dispersion gut mit dieser Zustandsdichte beschrieben werden können.

Die Debye-Näherung

Bei der Debye-Näherung werden folgende Annahmen gemacht:

1. Alle Phononenzweige werden durch 3 Zweige mit linearer Dispersion $\omega_i = v_i q$ angenähert. Diese Näherung ist bei tiefen Temperaturen meist sehr gut, da hier die Besetzung der optischen Phononen vernachlässigbar klein ist und wir die verbleibenden

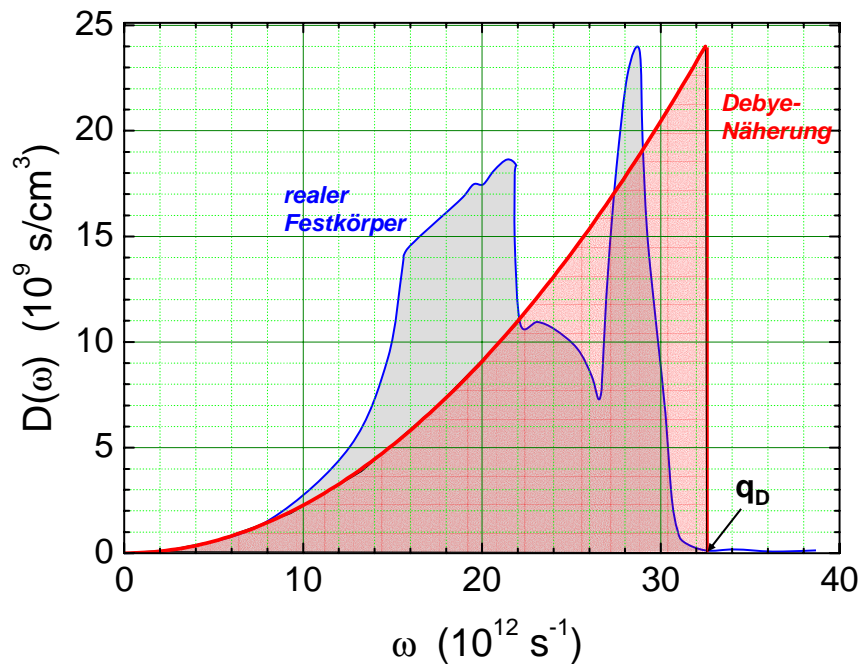


Abbildung 6.6: Phononen-Zustandsdichte eines realen Festkörpers und die Debye-Näherung. Der Wellenvektor q_D ist so gewählt, dass die Flächen unter den Kurven gleich sind.

3 akustischen Zweige gut mit einer linearen Dispersionsrelation annähern können. Die Summation \sum_r in (6.1.30) geht dann in $\sum_{i=1}^3$ über.

- Die Summation über alle Wellenvektoren \mathbf{q} ersetzen wir durch eine Integration über die 1. Brillouin-Zone. Da für die linearen Dispersionsrelationen die Flächen konstanter Frequenz Kugeloberflächen sind, vereinfachen wir diese Integration weiter, indem wir das Integral über die 1. Brillouin-Zone durch ein Integral über eine Kugel mit Radius q_D ersetzen. Dabei muss der Debye-Wellenvektor q_D gerade so gewählt werden, dass das Integral genau N Wellenvektoren enthält. Dies stellt bei 3 Dispersionszweigen sicher, dass $3N$ -Schwingungsmoden auftreten.

Wir müssen zunächst die Länge des Debye-Wellenvektor q_D bestimmen. Wir wissen, dass im \mathbf{q} -Raum ein Zustand das Volumen $(2\pi/L)^3$ einnimmt. Da wir pro Dispersionszweig N Zustände vorliegen haben und diese in einer Kugel mit Radius q_D enthalten sein müssen, erhalten wir

$$N \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 = \frac{4}{3} \pi q_D^3 \quad (6.1.43)$$

und damit

$$q_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (6.1.44)$$

Wir sehen, dass q_D durch die Atomdichte N/V bestimmt wird. Die durch das Debye-Model gemachte Vereinfachung der Phononen-Zustandsdichte ist in Abb. 6.6 veranschaulicht. Während die Zustandsdichte in der Debye-Näherung einer Parabel folgt, kann die wirkliche Zustandsdichte eine reichhaltige Struktur zeigen. Insbesondere können scharfe Spitzen durch van Hove Singularitäten auftreten (siehe Abschnitt 5.3.3). Die Größe der Debye-Frequenz ω_D ist dadurch

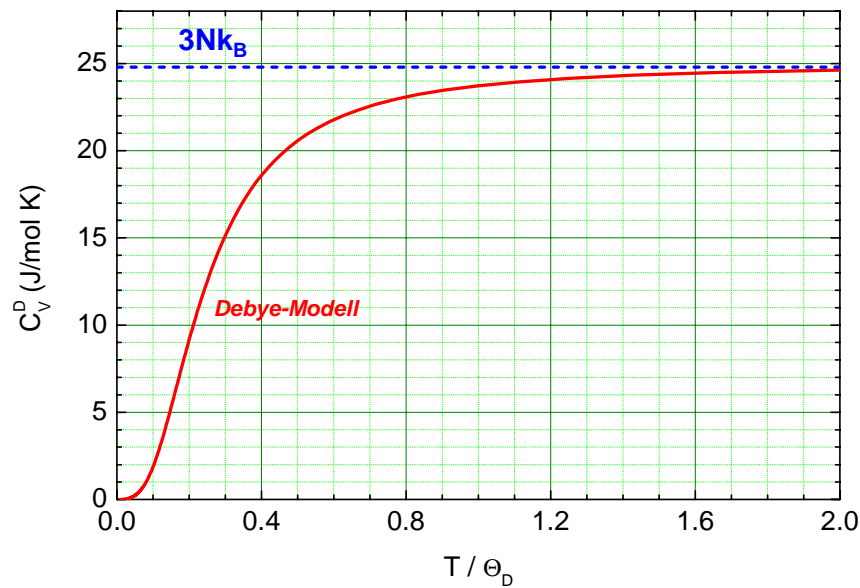


Abbildung 6.7: Spezifische Wärme berechnet mit der Debye-Näherung (6.1.47).

bestimmt, dass das Integral $\int D(\omega)d\omega$ gerade die Anzahl der Schwingungsmoden ergeben muss. Die Fläche unter den beiden $D(\omega)$ -Kurven in Abb. 6.6 muss deshalb genau gleich sein.

Mit den gemachten Näherungen können wir jetzt die Wärmekapazität schreiben als

$$C_V^D = V \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^3 \int_0^{q_D} \frac{4\pi q^2 dq}{(2\pi)^3} \frac{\hbar v_i q}{e^{\hbar v_i q/k_B T} - 1} . \quad (6.1.45)$$

Verwenden wir wiederum die durch (6.1.36) definierte mittlere Schallgeschwindigkeit v_s der drei Dispersionszweige, so erhalten wir

$$C_V^D = V \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar v_s}{2\pi^2} \int_0^{q_D} \frac{q^3 dq}{e^{\hbar v_s q/k_B T} - 1} . \quad (6.1.46)$$

Führen wir ferner die *Debye-Temperatur* und die *Debye-Frequenz* über

$$\begin{aligned} \omega_D &\equiv v_s q_D \\ \Theta_D &\equiv \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_s q_D}{k_B} = \frac{\hbar v_s}{k_B} \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \end{aligned} \quad (6.1.46)$$

ein, so erhalten wir mit der Substitution $x \equiv \hbar v_s q/k_B T$ bzw. $dx \equiv dq \frac{\hbar v_s}{k_B T}$

$$C_V^D = V 9 \left(\frac{N}{V}\right) k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} . \quad (6.1.47)$$

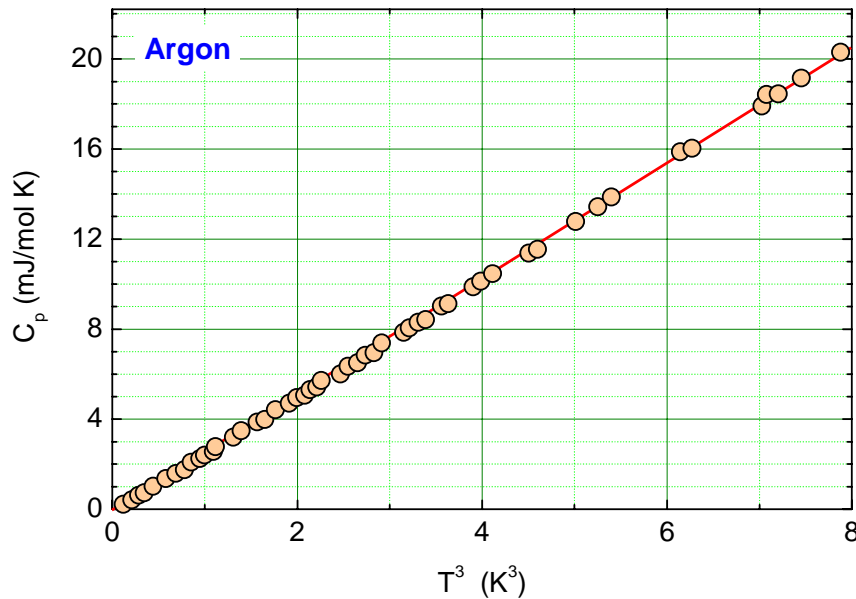


Abbildung 6.8: Molare Wärmekapazität von festem Argon geplotet gegen T^3 . Das experimentelle Ergebnis stimmt sehr gut mit dem Debyeschen T^3 -Gesetz überein (nach L. Finegold und N.E. Philips).

Dies ist das berühmte Debye-Resultat für die Wärmekapazität, das in Abb. 6.7 grafisch dargestellt ist. Wir sehen, dass die molare Wärmekapazität durch einen materialspezifischen Parameter, die Debye-Temperatur Θ_D , ausgedrückt werden kann.

Als Näherungen für hohe und tiefe Temperaturen erhalten wir³

$$C_V^D = \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 & \text{für } T \ll \Theta_D \\ 3Nk_B & \text{für } T \gg \Theta_D \end{cases} \quad (6.1.48)$$

Das Tieftemperaturergebnis erhalten dabei wir wiederum, indem wir die obere Integrationsgrenze gegen Unendlich gehen lassen. Das erhaltene Ergebnis ist identisch zu (6.1.37). Wir sehen also, dass die Debye-Näherung das Dulong-Petitsche Gesetz als Hochtemperaturgrenzfall liefert. Ferner erhalten wir aber auch für tiefe Temperaturen das experimentell häufig beobachtete T^3 -Verhalten.⁴

Ein typisches experimentelles Ergebnis zum Tieftemperaturverhalten der Wärmekapazität des Kristallgitters ist in Abb. 6.8 gezeigt, wo die molare Wärmekapazität von festem Argon gegen die 3. Potenz der Temperatur geplotet ist. Es ergibt sich in sehr guter Näherung eine Gerade.

Die Debye-Temperatur spielt eine wichtige Rolle in der Festkörperphysik. Die Debye-Temperaturen der chemischen Elemente sind in Abb. 6.9 zusammengestellt. Die Größe der Debye-Temperatur ist ein Maß für die Größe der in einem Material vorkommenden Phononfrequenzen. Die Debye-Temperatur gibt auch den Grenzbereich zwischen einer klassischen und einer quantenmechanischen Beschreibung der thermischen Eigenschaften des Kristallgitters an:

³Dabei benutzen wir für $T \gg \Theta_D$, d.h. $x \ll 1$, die Näherungen $e^x \simeq 1$ und $(e^x - 1)^2 \simeq x^2$.

⁴Das T^3 -Verhalten kann anschaulich auch durch folgende Argumentation erhalten werden: Bei tiefen Temperaturen sind alle Zustände bis $\hbar\omega \simeq k_B T$ besetzt. Eine Temperaturerhöhung liefert neue Zustände $D(\omega) \hbar d\omega \simeq D(\omega) k_B dT$. Die entsprechende Änderung der inneren Energie ist $dU = D(\omega) \hbar \omega d\omega$. Mit einer Zustandsdichte $D(\omega) \propto \omega^2$ (vergleiche hierzu Abschnitt 5.3.3) erhalten wir $dU \simeq \omega^3 dT$ und damit $C_V = dU/dT \propto \omega^3 \propto T^3$. Bei hohen Temperaturen sind dagegen alle Zustände bis ω_D besetzt, weshalb eine T -Erhöhung keine neuen Zustände mehr liefert. Es gilt $\langle n \rangle \simeq k_B T / \hbar \omega \propto T$ und damit $C_V = dU/dT = \text{const.}$

Thermische Leitfähigkeit und Debye Temperatur																	
	Be 1440 2.00	<i>Debye Temperatur (K)</i> <i>Thermische Leitfähigkeit bei 300K (W/cmK)</i>										B ...	C 2230 1.29	N ...	O ...	F ...	Ne 75 ...
Na 158 1.41	Mg 400 1.56	...										Al 428 2.37	Si 645 1.48	P ...	S ...	Cl ...	Ar 92 ...
K 91 1.02	Ca 230 ...	Sc 360 0.16	Ti 420 0.22	V 380 0.31	Cr 630 0.94	Mn 410 0.08	Fe 470 0.80	Co 445 1.00	Ni 450 0.91	Cu 343 4.01	Zn 327 1.16	Ga 320 0.41	Ge 374 0.6	As 282 0.50	Se 90 0.02	Br ...	Kr 72 ...
Rb 56 0.58	Sr 147 ...	Y 280 0.17	Zr 291 0.23	Nb 275 0.54	Mo 450 1.38	Tc ...	Ru 600 1.17	Rh 480 1.50	Pd 274 0.72	Ag 225 4.29	Cd 209 0.97	In 108 0.82	Sn 200 0.67	Sb 211 0.24	Te 153 0.02	I ...	Xe 64 ...
Cs 38 0.36	Ba 110 ...	La 142 0.14	Hf 252 0.23	Ta 240 0.58	W 400 1.74	Re 430 0.48	Os 500 0.88	Ir 420 1.47	Pt 240 0.72	Au 165 3.17	Hg 71.9 ...	Tl 78.5 0.46	Pb 105 0.35	Bi 119 0.08	Po ...	At ...	Rn 64 ...
Fr ...	Ra ...	Ac														
...	...	Ce ...	Pr ...	Nd ...	Pm ...	Sm ...	Eu ...	Gd 200 0.11	Tb ...	Dy 210 0.11	Ho ...	Er ...	Tm ...	Yb 120 0.35	Lu 210 0.16
...	...	Th 163 0.54	Pa ...	U 207 0.28	Np ...	Pu ...	Am ...	Cm ...	Bk ...	Cf ...	Es ...	Fm ...	Md ...	No ...	Lr

Abbildung 6.9: Debye-Temperatur und thermische Leitfähigkeit der chemischen Elemente.

$$\begin{aligned}
 T < \Theta_D & \quad \text{quantenmechanisch: Moden frieren aus} \\
 T > \Theta_D & \quad \text{klassisch: alle Moden angeregt}
 \end{aligned}
 \tag{6.1.49}$$

6.1.6 Vertiefungsthema: Analogie zwischen Phononen- und Photonengas

Wir wollen in diesem Abschnitt kurz auf die Analogie zwischen der Theorie der elektromagnetischen Strahlung im thermischen Gleichgewicht (Schwarzkörperstrahlung) und der Theorie der Gitterschwingungen eines Festkörpers eingehen. Im ersten Fall betrachten wir ein Gas von nicht wechselwirkenden Photonen, die in einem Behälter mit Volumen V eingeschlossen sind. Die Photonen können als Teilchen mit der Energie $\epsilon = \hbar\omega$ und dem Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ mit $|\mathbf{p}| = \hbar\omega/c$ betrachtet werden. Wir können somit die Photonen wie ein ideales Gas von freien Bosonen (Photonen haben den Spin 1) behandeln, wir sprechen vom **Photonengas**. In Analogie dazu können wir bei dem System aus nicht wechselwirkenden Gitterschwingungen von einem **Phononengas** sprechen. Die Phononen können ebenfalls als Teilchen mit Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$ ($= \hbar\omega_q/v_s$ bei linearer Dispersion $\omega_q = v_s q$) und Energie $E = \hbar\omega_q$

Die Beschreibung von Photonen- und Phononengasen war zu Beginn des 20. Jahrhunderts ungeklärt. Die Versuchen einer klassischen Beschreibung (Rayleigh-Jeans-Modell für Photonengas und Dulong-Petit-Modell für Phononengas) führte zu völlig falschen Ergebnissen. Erst die Einführung der Quantenhypothese durch Max Planck führte zu einer richtigen Beschreibung. Wir wollen hier kurz aufzeigen, dass die Beschreibung von Photonen- und Phononengasen

völlig analog ist, wenn wir für beide eine lineare Dispersion annehmen. Für Photonen ($\omega = ck$) liegt diese Dispersion natürlich uneingeschränkt vor, für Phononen ($\omega = v_s q$) stellt sie nur im Tieftemperaturgrenzfall eine gute Näherung dar. Wir sehen, dass die äquivalenten Geschwindigkeiten die Lichtgeschwindigkeit und die Schallgeschwindigkeit sind.

Da wir in den vorangegangenen Abschnitten das Phononengas diskutiert haben, wollen wir die erhaltenen Ergebnisse hier benutzen, um die äquivalenten Ausdrücke für ein Photonengas abzuleiten. Historisch war dies allerdings genau andersherum. Nach (5.3.23) ist die Dichte der Zustände im Impulsraum $V/(2\pi)^3$. Betrachten wir die mittlere Anzahl $\eta(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}$ von Photonen pro Volumeneinheit, deren Wellenvektor zwischen \mathbf{k} und $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ liegt, so erhalten wir

$$\eta(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} . \quad (6.1.50)$$

Wir können nun diesen Ausdruck benutzen (vergleiche hierzu auch Abschnitt 5.3.3), um die mittlere Photonenzahl zu bestimmen, deren Frequenz $\omega = c|\mathbf{k}|$ im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$ liegt. Diese erhalten wir, indem wir die erlaubten Impulszustände über das gesamte Volumen des k -Raumes aufsummieren, das in einer Kugelschale mit dem inneren Radius $k = \omega/c$ und dem äußeren Radius $k + dk = (\omega + d\omega)/c$ enthalten ist. Wir müssen ferner noch berücksichtigen, dass es für Photonen zwei Polarisationsrichtungen gibt (es gibt nur transversale elektromagnetische Wellen), was wir durch einen zusätzlichen Faktor 2 berücksichtigen. Wir erhalten somit

$$2\eta(k)(4\pi k^2 dk) = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} . \quad (6.1.51)$$

Wir wollen nun die mittlere Energie $u(\omega, T)d\omega$ pro Volumeneinheit der Photonen beider Polarisationsrichtungen im Frequenzbereich zwischen ω und $\omega + d\omega$ berechnen. Da jedes Photon in diesem Intervall die Energie $\hbar\omega$ hat, erhalten wir

$$u(\omega, T)d\omega = 2\eta(k)(4\pi k^2 dk) \hbar\omega \quad (6.1.52)$$

und mit $k = \omega/c$

$$u(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} . \quad (6.1.53)$$

Dieser Ausdruck stellt das in Abschnitt 5.4.1 erwähnte *Plancksche Strahlungsgesetz* dar, das wir mit den für die Beschreibung des Phononengases eingeführten Konzepten sehr einfach ableiten können.

Integrieren wir (6.1.53) über alle Frequenzen auf, so erhalten wir ⁵

$$U(T) = \int_0^\infty u(\omega, T)d\omega = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{(c\hbar)^3} T^4 . \quad (6.1.54)$$

⁵Wir schreiben

$$\int_0^\infty u(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

mit $x = \hbar\omega/k_B T$. Das Integral ergibt

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15},$$

womit wir das Ergebnis (6.1.54) erhalten.

Dieses Ergebnis, dass die Dichte U der über alle Frequenzen integrierten Strahlungsenergie eines Photonengases proportional zu T^4 ist, kennt man als das *Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz*. Differenzieren wir dieses Ergebnis nach der Temperatur und multiplizieren mit dem Volumen, so erhalten wir die Wärmekapazität des Photonengases zu

$$C_V^{\text{photon}} = V \frac{4\pi^2}{15} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 . \quad (6.1.55)$$

Um den entsprechenden Ausdruck für das Phononengas zu erhalten, müssen wir nur die Lichtgeschwindigkeit c durch die Schallgeschwindigkeit v_s ersetzen und berücksichtigen, dass wir beim Licht nur 2 transversale Moden haben, bei den Phononen dagegen 2 transversale und eine longitudinale Mode.⁶ Wir müssen deshalb noch mit dem Faktor $\frac{3}{2}$ multiplizieren. Wir sehen sofort, dass wir dann die Tieftemperaturnäherung (6.1.37) der Wärmekapazität des Phononengases erhalten. Umgekehrt hätten wir auch Gleichung (6.1.37) aufintegrieren können und hätten dadurch das Stefan-Boltzmann-Gesetz erhalten.

⁶Im Tieftemperaturgrenzfall können wir die optischen Moden vernachlässigen.

6.2 Anharmonische Effekte

Die bisherige Behandlung der Gitterschwingungen erfolgte in harmonischer Näherung. In dieser Näherung hängt die rücktreibende Kraft auf ein Gitteratom linear mit seiner Auslenkung aus der Ruhelage zusammen, d.h. $F = -kx$ (Hookescher Bereich), und die potentielle Energie $U = \int F dx = \frac{1}{2}kx^2$ ist quadratisch in der Auslenkung. Die Vernachlässigung anharmonischer Effekte hat folgende Konsequenzen:

1. Es gibt keine thermische Ausdehnung. Dies erkennen wir sofort aus Abb. 6.10. Erhöhen wir die Temperatur, so werden zwar höhere Schwingungszustände angeregt, der Schwerpunkt der Schwingungszustände bleibt allerdings bei einem parabelförmigen, harmonischen Potenzial unverändert.
2. Die elastischen Konstanten sind druck- und der temperaturunabhängig.
3. Es gilt $C_p = C_V$, d.h. die üblicherweise im Experiment gemessene Wärmekapazität C_p ist bei hohen Temperaturen $T > \Theta_D$ konstant.
4. Es gibt keine Wechselwirkung zwischen den Gitterschwingungen.⁷

In realen Kristallen ist keine dieser Konsequenzen gegeben. Dies zeigt uns, dass die Vernachlässigung anharmonischer Effekte zwar eine bequeme aber in vielen Fällen zu grobe Vereinfachung war. Wir werden deshalb jetzt anharmonische Effekte in unsere Überlegungen mit einbeziehen. Dabei werden wir die anharmonischen Effekte in zwei Gruppen aufteilen:

- Gleichgewichtseigenschaften:
 - thermische Ausdehnung
 - Druck- und Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten
- Transporteigenschaften:
 - Wärmeleitfähigkeit

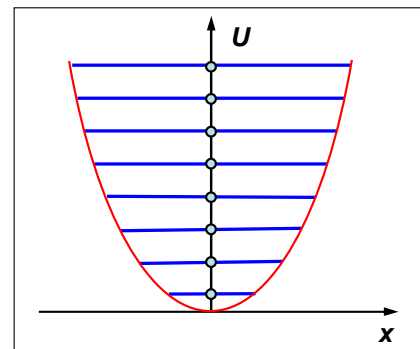


Abbildung 6.10: Gleichgewichtsposition für verschiedene Anregungen eines harmonischen Oszillators.

6.2.1 Anharmonisches Potenzial

Die harmonische Näherung haben wir dadurch erhalten (siehe Abschnitt 5.1.2), dass wir das Wechselwirkungspotenzial um die Gleichgewichtsposition der Atome in eine Taylor-Reihe entwickelt haben und nur Terme bis zur quadratischen Ordnung in der Auslenkung u berücksichtigt haben. Wir können unsere bisherige Diskussion jetzt sehr einfach erweitern,

⁷Dies ist völlig analog zu elektromagnetischen Wellen, bei denen Wechselwirkungen erst dann auftreten, wenn die Polarisation P in nichtlinearer Weise mit dem elektrischen Feld zusammenhängt.

indem wir auch Terme höherer Ordnung berücksichtigen. Dies wollen wir jetzt anhand eines eindimensionalen Potenzials tun:

$$\begin{aligned} U &= U(x_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right|_{x_0} u^2 + \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 U}{\partial x^3} \right|_{x_0} u^3 + \frac{1}{24} \left. \frac{\partial^4 U}{\partial x^4} \right|_{x_0} u^4 + \dots \\ &= U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}} + U^{\text{anh}} . \end{aligned} \quad (6.2.1)$$

Hierbei haben wir bereits berücksichtigt, dass der Term $\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x_0} u$ verschwindet (vergleiche Abschnitt 5.1.2).

Mit dem u^3 -Term in (6.2.1) berücksichtigen wir die Tatsache, dass das Wechselwirkungspotenzial zwischen benachbarten Atomen nicht symmetrisch um die Ruhelage ist, sondern aufgrund des starken abstoßenden Potenzials für kleine Abstände eine beträchtliche Asymmetrie zeigt (vergleiche hierzu Kapitel 3). Mit dem u^4 -Term können wir der Tatsache Rechnung tragen, dass wir eine Abschwächung der Schwingung bei großen Amplituden erhalten. Höhere Terme wollen wir der Einfachheit halber vernachlässigen. Insgesamt können wir das Potenzial dann schreiben als

$$U = U_0 + au^2 - bu^3 - cu^4 \quad \text{mit } a, b, c \geq 0 . \quad (6.2.2)$$

Das Minuszeichen vor dem u^3 - und u^4 -Term rührt daher, dass wir für negative Auslenkungen (kleiner Atomabstände) eine Erhöhung des Potenzials und wir für große Auslenkungen eine Abschwächung der Schwingung erreichen wollen.

Harmonisches Potenzial – Superpositionsprinzip

Bei einem harmonischen Potenzial erhalten wir die lineare Bewegungsgleichung

$$m\ddot{u} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right|_{x_0} u = -ku \quad (6.2.3)$$

mit der harmonischen Lösung

$$u = u_0 e^{i(qx - \omega t)} . \quad (6.2.4)$$

Alle ω und q sind hierbei unabhängig voneinander und es gilt das *Superpositionsprinzip*. Das heißt, falls $u_1(x, t)$ und $u_2(x, t)$ Lösungen der linearen Differentialgleichung sind, so ist es auch jede Linearkombination dieser beiden Lösungen.

Anharmonisches Potenzial – drei-Phononen-Prozesse

Berücksichtigen wir in (6.2.1) den u^3 -Term, so erhalten wir ein anharmonisches Potenzial und damit eine nichtlineare Bewegungsgleichung

$$m\ddot{u} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right|_{x_0} u + \left. \frac{3}{6} \frac{\partial^3 U}{\partial x^3} \right|_{x_0} u^2 . \quad (6.2.5)$$

Der letzte Term liefert für eine lineare Kette

$$\frac{3}{6} \frac{\partial^3 U}{\partial x^3} \Big|_{x_0} \left[(u_{p+1} - u_p)^2 - (u_p - u_{p-1})^2 \right] . \quad (6.2.6)$$

Es tauchen also die Terme u_{p+1}^2 , $u_{p+1}u_p$, $u_p u_{p-1}$ und u_{p-1}^2 auf, die quadratisch in der Auslenkung sind. Aufgrund dieser quadratischen Terme gilt das lineare Superpositionsprinzip nicht mehr. Dies lässt sich sofort anhand der Linearkombination

$$u(x, t) = u_{01} e^{i(q_1 x - \omega_1 t)} + u_{02} e^{i(q_2 x - \omega_2 t)} \quad (6.2.7)$$

aus zwei ebenen Wellen zeigen. Aufgrund der quadratischen Terme erhalten wir jetzt Terme der Form

$$u_{01} u_{02} e^{i[(q_1 + q_2)x - (\omega_1 + \omega_2)t]} . \quad (6.2.8)$$

Wir sehen, dass wir aufgrund des anharmonischen Potentials jetzt eine Kopplung der beiden Wellen zu einer neuen Welle mit

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad q_3 = q_1 + q_2 \quad (6.2.9)$$

erhalten. Solche Prozesse nennen wir *Drei-Phononen-Prozesse*. Es lässt sich leicht zeigen, dass bei Hinzunahme des u^4 -Terms dann auch Vier-Phononen-Prozesse möglich sind. Dieser Prozess und solche noch höherer Ordnung sind allerdings wesentlich unwahrscheinlicher als der Drei-Phononen-Prozess, da der Betrag der anharmonischen Terme mit zunehmender Ordnung üblicherweise stark abnimmt.

Die Drei-Phononen-Prozesse sind sehr wichtig. Würde es solche Prozesse nicht geben, so wären die Phononen völlig entkoppelt und eine einmal im Kristall angeregte Gitterschwingung würde für eine unendliche Zeit fortbestehen. Es könnte sich dann in einem Kristall auch kein thermisches Gleichgewicht einstellen. Durch die Drei-Phononen-Prozesse sind nun Wechselwirkungen zwischen den Phononen möglich, bei denen entweder zwei Phononen in ein neues umgewandelt werden können oder andersherum ein Phonon in zwei neue Phononen zerfällt.

Für Drei-Phononen-Prozesse gilt der Energieerhaltungssatz

$$\hbar \omega_3 = \hbar \omega_1 + \hbar \omega_2 \quad (6.2.10)$$

und der Erhaltungssatz

$$\mathbf{q}_3 + \mathbf{G} = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 \quad (6.2.11)$$

für die Wellenvektoren. Diese Gleichung lässt sich auch als Impulserhaltungssatz auffassen, da $\hbar \mathbf{q}$ als der Quasi-Impuls eines Phonons aufgefasst werden kann. Der reziproke Gittervektor \mathbf{G} ist stets so zu wählen, dass sämtliche Wellenvektoren innerhalb der 1. Brillouin-Zone liegen. Nach **Rudolf Ernst Peierls**⁸ bezeichnen wir Drei-Phononen-Prozesse, bei denen $\mathbf{G} = 0$ gilt, als *Normalprozesse* und solche, bei denen $\mathbf{G} \neq 0$, als *Umklappprozesse*.

⁸Sir Rudolf Ernst Peierls, geboren am 5. Juni 1907 in Berlin, gestorben am 19. September 1995 in Oxford.

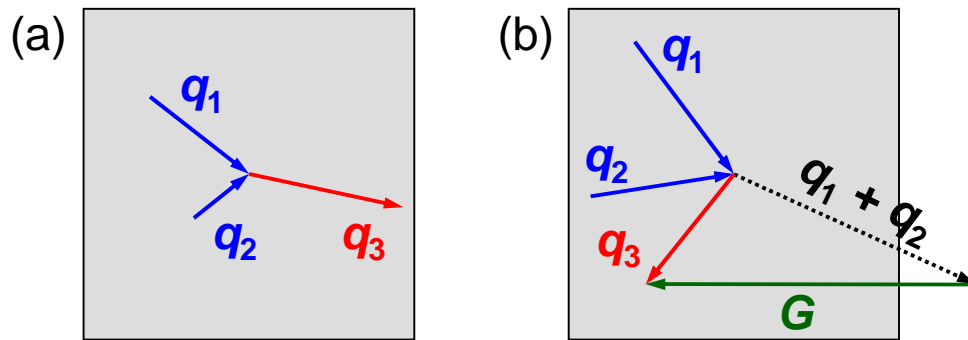


Abbildung 6.11: Drei-Phononen-Prozesse in einem zweidimensionalen quadratischen Gitter: (a) Normalprozess und (b) Umklappprozess.

In Abb. 6.11 sind ein Normalprozess und ein Umklappprozess für ein zweidimensionales quadratisches Gitter dargestellt. Die 1. Brillouin-Zone ist ein Quadrat mit der Seitenlänge $2\pi/a$. Bei einem Normalprozess liegt der Summenwellenvektor \mathbf{q}_3 innerhalb der 1. Brillouin-Zone. Bei einem Umklappprozess reicht hingegen der Vektor $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$ über den Rand der 1. Brillouin-Zone hinaus. Erst durch die Wahl eines geeigneten reziproken Gittervektors \mathbf{G} wird erreicht, dass \mathbf{q}_3 wieder innerhalb der 1. Brillouin-Zone liegt. Allerdings ist jetzt \mathbf{q}_3 den Wellenvektoren \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 mehr oder weniger entgegengesetzt. Daher rührt der Name Umklappprozess. Wir werden bei der Diskussion der Wärmeleitfähigkeit in Abschnitt 6.4 sehen, dass die Häufigkeit von Umklappprozessen wesentlich für die Größe des Wärmewiderstands ist.

6.3 Thermische Ausdehnung

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, dass Festkörper ihre Länge bzw. ihr Volumen ändern, wenn wir die Temperatur ändern. Das heißt, die Länge L eines Festkörpers ist eine Funktion der Temperatur T . Die normierte Steigung der $L(T)$ -Abhängigkeit nennen wir *thermische Ausdehnung*:

$$\alpha_L \equiv \left. \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \right|_p . \quad (6.3.1)$$

Der Volumenausdehnungskoeffizient gegeben durch

$$\alpha_V \equiv \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = 3\alpha_L , \quad (6.3.2)$$

wobei das letzte Gleichheitszeichen nur für isotrope Festkörper gilt. Typische experimentelle Werte für α_L liegen bei 10^{-5}K^{-1} für Raumtemperatur.

6.3.1 Mittlere Auslenkung

Wir betrachten die mittlere Auslenkung $\langle u \rangle$ für einen eindimensionalen Oszillator. Wir wissen bereits, dass für ein harmonisches Potenzial $\langle u \rangle = 0$. Mit dem in Abschnitt 6.1.2 eingeführten thermodynamischen Mittelwert können wir die mittlere Auslenkung schreiben als⁹

$$\langle u \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} du u e^{-U(u)/k_B T}}{\int_{-\infty}^{\infty} du e^{-U(u)/k_B T}} . \quad (6.3.3)$$

Zur Berechnung von $\langle u \rangle$ benutzen wir (6.2.2) und die Tatsache, dass die anharmonischen Terme $-bu^3$ und $-cu^4$ klein sind gegenüber au^2 . Wir entwickeln daher und erhalten mit $\beta = 1/k_B T$

$$\begin{aligned} e^{-\beta(au^2 - bu^3 - cu^4)} &= e^{-\beta au^2} e^{\beta(bu^3 + cu^4)} \\ &= e^{-\beta au^2} \left[1 + \beta bu^3 + \beta cu^4 + \dots \right] . \end{aligned} \quad (6.3.4)$$

Für den Zähler von (6.3.3) erhalten wir damit

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} du u e^{-\beta U(u)} &= \int_{-\infty}^{\infty} du e^{-\beta au^2} \left[u + \beta bu^4 + \beta cu^5 + \dots \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} du u e^{-\beta au^2} + \int_{-\infty}^{\infty} du \beta bu^4 e^{-\beta au^2} + \int_{-\infty}^{\infty} du \beta cu^5 e^{-\beta au^2} + \dots \end{aligned} \quad (6.3.5)$$

⁹Eigentlich taucht in den Integralen $e^{-H(u)/k_B T} = e^{-[p^2/2m + U(u)]/k_B T}$ auf. Der Term $e^{-p^2/2m/k_B T}$ kürzt sich jedoch heraus.

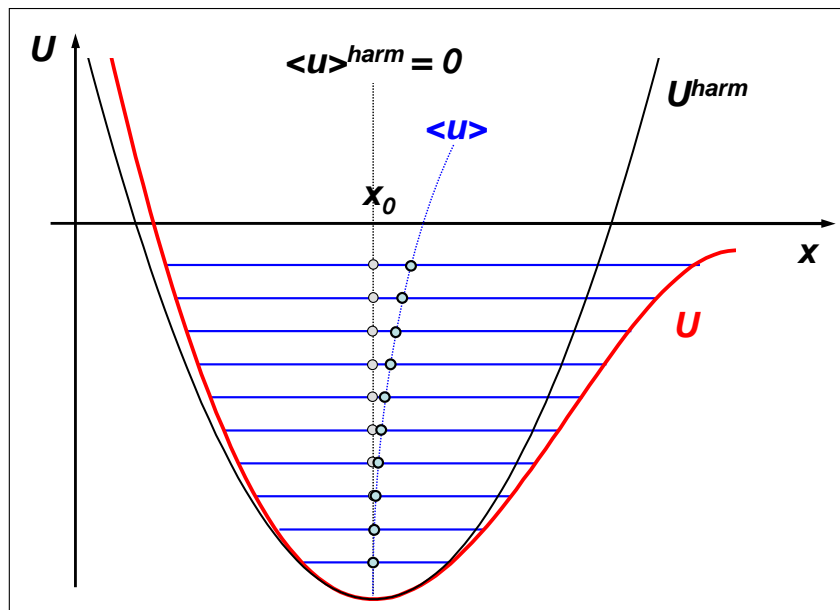


Abbildung 6.12: Zur Veranschaulichung der thermischen Ausdehnung durch anharmonische Effekte. Bei höherer Temperatur werden höhere Schwingungszustände besetzt, deren Schwerpunkte für ein anharmonisches Potenzial bei größeren Gleichgewichtsabständen liegen. Dies führt im thermischen Mittel zu einem größeren Atomabstand.

Die Integrale mit den ungeraden Potenzen in u verschwinden aus Symmetriegründen, woraus natürlich sofort folgt, dass in harmonischer Näherung $\langle u \rangle = 0$, d.h. die Gleichgewichtsposition der Atome bleibt gleich und wir haben keine thermische Ausdehnung. Mit den beiden Integralen

$$\int_{-\infty}^{\infty} du \beta b u^4 e^{-\beta a u^2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} b \frac{\beta}{(\beta a)^{5/2}} \quad (6.3.6)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} du e^{-\beta a u^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{(\beta a)^{1/2}} \quad (6.3.7)$$

erhalten wir für die mittlere Auslenkung

$$\langle u \rangle = \frac{3b}{4a^2} k_B T . \quad (6.3.8)$$

Die relative Längenänderung eines Kristalls ist durch $\langle u \rangle / R_0$ gegeben, wobei R_0 der Gleichgewichtsabstand der Atome ist. Damit ergibt sich für den linearen thermische Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_L = \frac{1}{R_0} \left. \frac{\partial \langle u \rangle}{\partial T} \right|_p = \frac{3b}{4a^2} \frac{k_B}{R_0} . \quad (6.3.9)$$

Wir sehen, dass die thermische Ausdehnung Null wird, wenn der Parameter $b = 0$. In diesem Fall haben wir ein völlig symmetrisches Potenzial vorliegen. Dies ist in Abb. 6.12 veranschaulicht. Mit zunehmender Temperatur werden höhere Schwingungszustände besetzt. Bei einem

asymmetrischen Potenzial wächst dann der Gleichgewichtsabstand der Atome an, während er bei einem völlig symmetrischen Potenzial gleich bleibt.

6.3.2 Vertiefungsthema: Zustandsgleichung und thermische Ausdehnung

Der thermische Ausdehnungskoeffizient kann nur dann gemessen werden, wenn sich die Probe in einem spannungsfreien Zustand befindet. Thermodynamisch bedeutet dies, dass die Ableitung der freien Energie F nach dem Volumen, d.h. der Druck p , für alle Temperaturen verschwinden muss. Wir können die Beziehung¹⁰

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (6.3.10)$$

benutzen, um den thermischen Ausdehnungskoeffizienten abzuleiten. Dazu drücken wir zunächst die freie Energie als Funktion der inneren Energie aus. Mit $F = U - TS$ und $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ folgt¹¹

$$p = - \frac{\partial}{\partial V} \left[U - T \int_0^T \frac{\partial T'}{T} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V) \right]. \quad (6.3.11)$$

Mit (vergleiche (6.1.29))

$$\langle U \rangle = U^{\text{eq}} + \sum_{\mathbf{q}r} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q}r} + \sum_{\mathbf{q}r} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T}} - 1} \quad (6.3.12)$$

erhalten wir dann

$$p = - \frac{\partial}{\partial V} \left[U^{\text{eq}} + \sum_{\mathbf{q}r} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q}r} \right] + \sum_{\mathbf{q}r} - \frac{\partial}{\partial V} [\hbar \omega_{\mathbf{q}r}] \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}r}}{k_B T}} - 1}. \quad (6.3.13)$$

Wir sehen, dass der Gleichgewichtsdruck von T abhängt, da die Frequenzen der Normalmoden vom Gleichgewichtsvolumen abhängen.

Harmonisches Potenzial

Falls wir ein harmonisches Potenzial vorliegen haben, hängen die Frequenzen der Normalmoden nicht von V ab. Der Druck p hängt dann nur vom Volumen, nicht aber von der Temperatur ab. Das heißt, der Druck zum Aufrechterhalten eines bestimmten Volumens hängt nicht von T ab. Da¹²

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}, \quad (6.3.14)$$

¹⁰Mit $F = U - TS$ erhalten wir $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$. Da ferner $dQ = dU + pdV = TdS$ gilt, folgt $T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p$ und damit schließlich $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$.

¹¹Es gilt $TdS = dQ = dU + pdV$ und damit $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$.

¹²Es gilt $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$. Betrachten wir eine Änderung, die bei konstantem Volumen stattfindet, so ist $dV = 0$ und wir erhalten $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$.

folgt mit $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$, dass V unabhängig von T ist und deshalb der thermische Ausdehnungskoeffizient verschwindet.

Allgemeine Beziehung zwischen C_p und C_V

Es ist üblich, die Differenz $C_p - C_V$ in Termen von $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ und $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ auszudrücken, da diese Ableitungen experimentell leicht gemessen werden können. Um diesen Zusammenhang herzustellen, betrachten wir die Entropie als Funktion von T und p und bilden das Differential

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp . \quad (6.3.15)$$

Wir bilden nun $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V . \quad (6.3.16)$$

Da $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ und $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ erhalten wir durch Multiplikation von (6.3.16) mit T :

$$C_V = C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V . \quad (6.3.17)$$

Mit der Maxwell-Relation $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ erhalten wir dann

$$C_V = C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V . \quad (6.3.18)$$

Wir können ferner

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (6.3.19)$$

bilden und berücksichtigen, dass für einen Prozess bei konstantem Volumen $dV = 0$. Wir erhalten dann

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (6.3.20)$$

Formen wir diesen Ausdruck um, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (6.3.21)$$

Verknüpfen wir schließlich (6.3.21) mit (6.3.18), so erhalten wir

$$C_V = C_p + T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (6.3.22)$$

Diese wichtige Beziehung lässt sich mit Hilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizient $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ und der isothermen Kompressibilität bzw. des inversen Bulk-Moduls $\frac{1}{B} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ ausdrücken. Wir erhalten für die Differenz der Wärmekapazitäten

$$C_p - C_V = T V B \alpha_V^2 \quad (6.3.23)$$

Für ein harmonisches Potenzial hängt der Druck zum Aufrechterhalten eines bestimmten Volumens nicht von T ab. Aus (6.3.22) folgt dann $C_p = C_V$ und damit $\alpha_V = 0$.

Anharmonisches Potenzial: Grüneisen-Parameter

Für ein anharmonisches Potenzial hängen die Phononenfrequenzen vom Volumen ab. Setzen wir den obigen Ausdruck (6.3.13) für p in den Ausdruck für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (6.3.24)$$

ein, so erhalten wir:

$$\alpha_L = -\frac{1}{3B} \sum_{\mathbf{q}r} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega_{\mathbf{q},r} \right) \frac{\partial}{\partial T} n_r(\mathbf{q}) \quad (6.3.25)$$

Hierbei haben wir $B = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$ benutzt und $n_r(\mathbf{q})$ ist die Planck-Verteilung. Für die spezifische Wärme erhielten wir (vergleiche (6.1.30))

$$c_V = \frac{1}{V} \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \Big|_V = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q},r}}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q},r}}{k_B T}} - 1} \quad (6.3.26)$$

oder für den Beitrag der Mode (\mathbf{q}, r)

$$c_{V,r}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \hbar \omega_{\mathbf{q},r} \frac{\partial}{\partial T} n_r(\mathbf{q}) \quad (6.3.27)$$

Man definiert nun den *Grüneisen-Parameter*

$$\gamma_{\mathbf{q},r} \equiv -\frac{V}{\omega_r(\mathbf{q})} \frac{\partial \omega_r(\mathbf{q})}{\partial V} = -\frac{\partial(\ln \omega_r(\mathbf{q}))}{\partial(\ln V)} \quad (6.3.28)$$

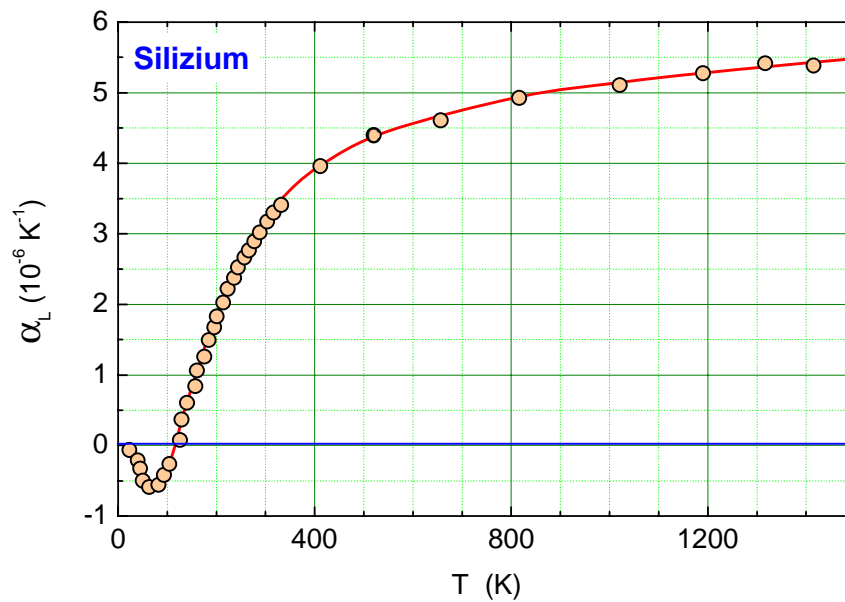


Abbildung 6.13: Temperaturabhängigkeit des Längenausdehnungskoeffizient von Silizium (nach Y. Okada, Y. Tokumaru, J. Appl. Phys. 56, 314 (1984)).

und

$$\gamma \equiv \frac{\sum_{\mathbf{q},r} \gamma_{\mathbf{q},r} c_{V,r}(\mathbf{q})}{\sum_{\mathbf{q},r} c_{V,r}(\mathbf{q})} . \quad (6.3.29)$$

Mit diesen Definitionen können wir den thermischen Ausdehnungskoeffizienten schreiben als

$$\alpha_L = \frac{\gamma c_V}{3B} \quad \alpha_V = \frac{\gamma c_V}{B} . \quad (6.3.30)$$

Die typischen Werte des Grüneisen-Parameters γ liegen bei etwa 2 und sind relativ unabhängig vom Material. Im Ausdruck für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten taucht der Bulk-Modul im Nenner auf. Wir erwarten deshalb als Faustregel, dass weiche Materialien einen großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen.

Im Debye-Modell skalieren die Frequenzen der Normalschwingungen linear mit ω_D und wir erhalten

$$\gamma_{\mathbf{q},r} = -\frac{\partial(\ln \omega_D)}{\partial(\ln V)} . \quad (6.3.31)$$

Wir möchten schließlich noch darauf hinweisen, dass der Längenausdehnungskoeffizient für bestimmte Kristalle ein kompliziertes Verhalten zeigen kann. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in unterschiedliche Kristallrichtungen können unterschiedlich groß sein und sogar unterschiedliches Vorzeichen besitzen. Als Beispiel ist in Abb. 6.13 die Temperaturabhängigkeit des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium gezeigt. Ferner kann der Längenausdehnungskoeffizient als Funktion der Temperatur sein Vorzeichen wechseln. Er skaliert in diesem Fall natürlich nicht mehr mit der spezifischen Wärme. Zuletzt sei noch betont, dass das oben abgeleitete Ergebnis streng genommen nur für kubische Systeme gilt.

6.4 Wärmeleitfähigkeit

In Festkörpern wird Wärme sowohl durch Phononen als auch durch Elektronen transportiert. In Metallen überwiegt üblicherweise der Beitrag der Elektronen. Dies bedeutet aber nicht, dass Isolatoren schlechte Wärmeleiter sind. So ist bei tiefen Temperaturen die thermische Leitfähigkeit von einigen kristallinen Isolatoren (z.B. Al_2O_3 , SiO_2) größer als diejenige von Kupfer.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten thermischen Eigenschaften des Kristallgitters ist die Wärmeleitfähigkeit keine Gleichgewichtsgröße. Ein thermischer Strom wird von einem Temperaturgradienten getrieben und der Wärmetransport ist klar ein Nichtgleichgewichtsphänomen.

6.4.1 Definition der Wärmeleitfähigkeit

Wir definieren die Wärmeleitfähigkeit κ eines Festkörpers als Proportionalitätskonstante zwischen treibendem Temperaturgradient ∇T und resultierender Wärmestromdichte \mathbf{J}_h :

$$\mathbf{J}_h = -\kappa \nabla T . \quad (6.4.1)$$

Dabei sorgt das Minuszeichen dafür, dass die Wärme vom heißen zum kalten Ende der Probe fließt. Die Einheit der Wärmeleitfähigkeit ist $\text{W}/\text{m K}$.

Eine Nebenbedingung zu (6.4.1) ist üblicherweise die Forderung, dass kein Netto-Teilchenfluss stattfindet. Das heißt, es fließen genauso viele Teilchen von links nach rechts wie von rechts nach links: $\mathbf{J}_T^l = \mathbf{J}_T^r$. Allerdings haben die vom wärmeren Ende kommenden Teilchen eine höhere mittlere Energie, so dass $\mathbf{J}_h^l \neq \mathbf{J}_h^r$. Im Allgemeinen ist ferner κ wie jeder andere Transportkoeffizient eines Festkörpers eine tensorielle Größe. Nur in isotropen Festkörpern ist κ ein Skalar.

6.4.2 Transporttheorie

Bei der Diskussion der spezifischen Wärme waren die Größen $\langle U \rangle$ und $\langle n \rangle$ thermische Gleichgewichtsgrößen für eine bestimmte Temperatur. Bei der Diskussion der Wärmeleitfähigkeit haben wir es jetzt mit einer räumlich variierenden Temperatur zu tun. Um eine Beschreibung dieser Situation zu ermöglichen, nehmen wir an, dass die räumliche Variation der Temperatur klein ist, so dass wir in einem genügend großen Raumgebiet (mit einer genügend großen Zahl von Atomen) eine in erster Näherung homogene Situation annehmen können und wir deshalb die mittlere Phononenzahl $\langle n \rangle$ für dieses Gebiet angeben können. Für benachbarte Gebiet nehmen wir dann leicht unterschiedliche Temperaturen an, wodurch $\langle n \rangle$ eine Funktion der Ortskoordinate wird.

Um die Wärmeleitfähigkeit eines Festkörpers zu berechnen, müssen wir den Wärmestrom J_h als Funktion von $\langle n \rangle$ angeben. Wie in Abb. 6.14 skizziert ist, wird der Wärmestrom, der in der Zeit τ in x -Richtung über die Fläche A transportiert wird, durch die Energiedichte mal das Volumen eines Zylinders der Länge $v_x \tau$ bestimmt. Hierbei ist v_x die mittlere Geschwindigkeit der Phononen, die die Energie transportieren. Diese Geschwindigkeit ist durch die Gruppengeschwindigkeit $\partial\omega/\partial q_x$ der Gitterschwingungen gegeben. Wir können deshalb den Wärmestrom

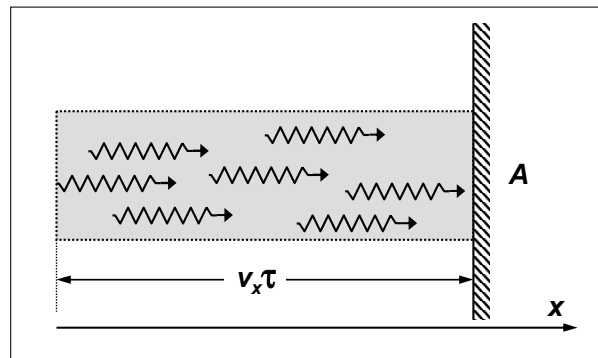


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung zum Wärmestrom durch eine Querschnittsfläche A . Im Zeitintervall τ passieren alle Phononen die Querschnittsfläche A , die sich in x -Richtung bewegen und sich innerhalb eines Zylinders der Länge $v_x \tau$ befinden.

schreiben als

$$J_{h,x} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} \hbar \omega_{\mathbf{q},r} \langle n_{\mathbf{q},r} \rangle v_x(\mathbf{q},r) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} \hbar \omega \langle n \rangle \frac{\partial \omega}{\partial q_x} . \quad (6.4.2)$$

Wir werden im Folgenden, wie in (6.4.2) nach dem zweiten Gleichheitszeichen bereits gemacht, aus Gründen der Übersichtlichkeit die Indizes \mathbf{q}, r weglassen. Gleichung (6.4.2) zeigt, dass im thermischen Gleichgewicht $J_h = 0$, da hier die Besetzungszahlen für positive und negative q -Werte gleich sind und aus der Symmetrie der Dispersionskurven $v_x(\mathbf{q}) = -v_x(-\mathbf{q})$ folgt. Hierdurch verschwindet die Summe in (6.4.2).

Ein endlicher Wärmestrom existiert nur dann, wenn die mittlere Phononenzahl $\langle n \rangle$ vom Gleichgewichtswert $\langle n \rangle^0$ abweicht. Wir wollen nun den Wärmestrom als Funktion der Abweichung $\langle n \rangle - \langle n \rangle^0$ vom thermischen Gleichgewicht ausdrücken:

$$J_{h,x} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} \hbar \omega (\langle n \rangle - \langle n \rangle^0) v_x . \quad (6.4.3)$$

Wir müssen uns zunächst die Frage stellen, wie $\langle n \rangle$ sich in einem bestimmten Raumgebiet ändern kann. Hierzu tragen zwei Prozesse bei: Erstens können mehr oder weniger Phononen in dieses Gebiet hinein- statt hinausdiffundieren. Zweitens können Phononen durch Drei-Phononen-Prozesse in andere Phononen zerfallen. Wir können also schreiben:

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = \left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{Diffusion}} + \left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{Zerfall}} . \quad (6.4.4)$$

Diese Gleichung stellt einen Spezialfall der **Boltzmann Transportgleichung** dar, die wir später auch zur Beschreibung des Ladungstransports in Festkörpern verwenden werden.

Wir werden im Folgenden nur so genannte stationäre Zustände behandeln, bei denen sich $\langle n \rangle$ zeitlich nicht ändert, d.h. $\frac{d\langle n \rangle}{dt} = 0$. Wir werden ferner für die zeitliche Änderung der Phononenbesetzungszahl durch Zerfallsprozess einen einfachen **Relaxationsansatz**

$$\left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{Zerfall}} = - \frac{\langle n \rangle - \langle n \rangle^0}{\tau} \quad (6.4.5)$$

machen. Das heißt, wir beschreiben den Zerfall der Phononen durch eine einzige mittlere Zerfallszeit τ , die unabhängig von der Energie ist. Wir sehen, dass die Zerfallsrate proportional zur Abweichung von thermischen Gleichgewicht ansteigt.

Der Diffusionsterm hängt mit dem Temperaturgradienten zusammen. In einem Zeitintervall Δt werden alle Phononen, die sich ursprünglich an der Stelle $x - v_x \Delta t$ befunden haben, am Ort x ankommen. Wir können deshalb schreiben:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{Diffusion}} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} [\langle n(x - v_x \Delta t) \rangle - \langle n(x) \rangle] \\ &= -v_x \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial x} = -v_x \frac{\partial \langle n \rangle^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \end{aligned} \quad (6.4.6)$$

Hierbei haben wir $\langle n \rangle$ durch $\langle n \rangle^0$ ersetzt, nachdem wir den Temperaturgradienten $\frac{\partial T}{\partial x}$ eingeführt haben. Dies ist möglich, da wir einen stationären Zustand und lokales thermisches Gleichgewicht vorausgesetzt haben. Setzen wir die Ausdrücke (6.4.4) bis (6.4.6) in (6.4.3) ein, so erhalten wir

$$J_{h,x} = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} \hbar \omega \tau v_x^2 \frac{\partial \langle n \rangle^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (6.4.7)$$

Für kubische oder isotrope Festkörper können wir $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2$ setzen¹³ und erhalten dadurch folgenden Ausdruck für die Wärmestrom

$$J_{h,x} = -\frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{q},r} \hbar \omega \tau v^2 \frac{\partial \langle n \rangle^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (6.4.8)$$

Benutzen wir ferner den Ausdruck $c_V = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q},r} \hbar \omega \frac{\partial \langle n \rangle^0}{\partial T}$ (vergleiche (6.1.30)) für die spezifische Wärme und führen die *mittlere freie Weglänge* $\ell = v\tau$ ein, so erhalten wir aus unserer Definitionsgleichung (6.4.1) folgenden Ausdruck für die Wärmeleitfähigkeit

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V v \ell. \quad (6.4.9)$$

Wir sehen, dass die spezifische Wärme der Phononen und deren Gruppengeschwindigkeit eine entscheidende Rolle für die Wärmeleitfähigkeit spielt. Phononen nahe am Zonenrand oder optische Phononen tragen deshalb wenig zum Wärmetransport bei. Eine wichtige Rolle spielt aber auch die mittlere freie Weglänge der Phononen. Diese wird durch die Streuprozesse der Phononen bestimmt, die wir weiter unten noch im Detail diskutieren wollen.

Kinetische Gastheorie

Wir können das Ergebnis (6.4.9) auch sehr einfach aus der kinetischen Gastheorie ableiten, indem wir die Phononen als ein Gas von Teilchen betrachten. Der mittlere Teilchenfluss in x -Richtung ist $\frac{1}{2} n \langle |v_x| \rangle$ und jedes Teilchen transportiert die Wärmemenge $\tilde{C}_V \Delta T$. Hierbei ist

¹³Es gilt $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$ und außerdem $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$. Deshalb können wir v_x^2 durch $\frac{1}{3} v^2$ ersetzen.

$n = N/V$ die Teilchendichte. Im thermischen Gleichgewicht gibt es natürlich einen identischen Wärmefluss in entgegengesetzte Richtung. Nehmen wir an, dass die mittlere freie Weglänge der Teilchen ℓ ist, so können wir die Temperaturdifferenz zwischen den Endpunkten der Strecke der Länge ℓ schreiben als $\Delta T = \frac{dT}{dx} \ell = \frac{dT}{dx} v_x \tau$. Der resultierende Wärmefluss ergibt sich dann aus dem Produkt des Teilchenflusses und der pro Teilchen transportierten Wärmemenge zu

$$J_{h,x} = -n \langle v_x^2 \rangle \tilde{C}_V \tau \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} n \tilde{C}_V v^2 \tau \frac{dT}{dx} . \quad (6.4.10)$$

Mit $c_V = n \tilde{C}_V$ und $\ell = v \tau$ erhalten wir dann wiederum das Ergebnis (6.4.9)

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V v \ell . \quad (6.4.11)$$

Schreiben wir in (6.4.10) den Temperaturgradienten entlang einer Probe der Länge L als $dT/dx = -(T_2 - T_1)/L = -\Delta T/L$, so können wir (6.4.10) schreiben als

$$J_{h,x} = \frac{1}{3} (c_V \cdot \Delta T) \left(v \cdot \frac{\ell}{L} \right) . \quad (6.4.12)$$

Wir sehen, dass der Wärmestrom durch die Überschusswärmedichte $\Delta Q = c_V \cdot \Delta T$ gegeben ist, die mit einer effektiven Geschwindigkeit $v \cdot \frac{\ell}{L}$ durch die Probe transportiert wird. Für einen diffusiven Prozess gilt dabei $v \cdot \frac{\ell}{L} \ll v$ oder $\ell \ll L$. Anschaulich bedeutet dies, dass ein Phonon L/ℓ Streuprozesse macht, bevor es die Probe durchquert hat. Seine Geschwindigkeit ist deshalb um den Faktor ℓ/L gegenüber einem Phonon, das die Probe ohne Streuprozess durchqueren kann, heruntersetzt.

6.4.3 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

Nachdem wir den Wärmetransport durch Phononen diskutiert haben, wollen wir uns jetzt überlegen, welche Temperaturabhängigkeit wir für die Wärmeleitfähigkeit erwarten. Betrachten wir (6.4.9), so wird sofort klar, dass im Wesentlichen zwei Effekte die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bestimmen werden:

1. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme c_V .
2. Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge ℓ .

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme haben wir bereits ausführlich in Abschnitt 6.1.4 und 6.1.5 diskutiert. Wir müssen uns hier deshalb noch mit den Streuprozessen der Phononen beschäftigen.

Streuprozesse

In Nichtmetallen sind die wichtigsten Streuprozesse für Phononen:

- Phonon-Phonon-Streuung
- Streuung an Defekten, Oberflächen etc.

In Metallen kommt dann als wichtiger Streuprozess noch die Elektron-Phonon-Streuung dazu, die wir erst später diskutieren wollen.

Phonon-Phonon-Streuung: In Abschnitt 6.2 haben wir bereits diskutiert, dass durch anharmonische Effekte Wechselwirkungseffekte zwischen Phononen möglich sind. So kann durch einen Drei-Phonon-Prozess ein Phonon in zwei neue Phononen zerfallen bzw. umgekehrt zwei Phononen in ein neues umgewandelt werden. Bezüglich des letzteren Prozesses könnten wir vermuten, dass dieser umso häufiger vorkommt, je höher die Dichte der Phononen ist. Das heißt, die Streuwahrscheinlichkeit sollte proportional zu n_{ph} sein und deshalb die mittlere freie Weglänge $\ell \propto 1/n_{\text{ph}}$. Wir haben aber in Abschnitt 6.2 gelernt, dass wir Drei-Phononen-Prozesse in *Normalprozesse* und *Umklappprozesse* unterscheiden können. Wir müssen deshalb analysieren, wie diese beiden Streuprozesse zum Wärmewiderstand beitragen.

Betrachten wir zunächst die Normalprozesse. Für diese gilt $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3$. Das heißt, in einem Gas von Phononen bleibt bei internen Streuprozessen der Gesamtimpuls \mathbf{Q} (und natürlich auch die Gesamtenergie) erhalten, so dass

$$\mathbf{Q} = \sum_{\mathbf{q},r} n_{\mathbf{q},r} \hbar \mathbf{q}_r = \text{const} \quad (6.4.13)$$

gilt. Da die Normalprozesse den Gesamtimpuls der Phononen also nicht ändern, kann sich eine Gleichgewichtsverteilung der Phononen bei der Temperatur T mit einer bestimmten Driftgeschwindigkeit entlang des Festkörpers bewegen.

Wir sehen, dass Normalprozesse den Wärmetransport überhaupt nicht behindern. Um einen endlichen Wärmewiderstand zu erhalten, sind also nicht nur Prozesse notwendig, die zu einer endlichen mittleren freien Weglänge, sondern auch zu einer Thermalisierung der Phononen führen. Solche Prozesse sind die Umklappprozesse. Da bei Streuprozessen mit Phononen nur der so genannte Kristallimpuls erhalten bleibt, gilt $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G}$, wobei \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor ist. Der Impuls \mathbf{G} wird an das Gitter abgegeben, so dass sich der Gesamtimpuls des Phononengases ändern kann. Der Impulsverlust des Phononengases führt dann zum Wärmewiderstand des Gitters.

Streuung an Defekten: Defekte in Kristallen und deren Oberfläche führen zu Streuprozessen von Phononen. Die Wahrscheinlichkeit für solche Streuprozesse hängt nur von der Dichte der Defekte und deren Streuquerschnitt ab. Wir erwarten deshalb in erster Näherung einen von der Temperatur völlig unabhängigen Beitrag zum Wärmewiderstand.¹⁴

Temperaturabhängigkeit von κ

Wir haben bisher gesehen, dass die Wärmeleitfähigkeit des Gitters nur durch Umklappprozesse und Phonon-Defektstreuung bestimmt wird. Da für Umklappprozesse der Summenwellenvektor bei der Wechselwirkung zwischen zwei Phononen außerhalb der 1. Brillouin-Zone liegen muss, müssen wir

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 \geq \frac{1}{2} \mathbf{G} \quad (6.4.14)$$

¹⁴Dies gilt natürlich nur dann, wenn die Dichte der Defekte und deren Streuquerschnitt temperaturabhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte der Defekte ist für nicht allzu hohe Temperaturen meist eine gute Näherung ist (vergleiche hierzu auch Abschnitt 1.3). Der Streuquerschnitt kann in manchen Fällen eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit besitzen (vergleiche hierzu Abschnitt 10.1.5 zur Streuung an geladenen Störstellen in Halbleitern).

fordern. Im Rahmen des Debye-Modells ist die mittlere Energie dieser Phononen, für die Umklappprozesse möglich sind, etwa $k_B \Theta_D/2$. Damit können wir ihre Besetzungswahrscheinlichkeit zu

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\Theta_D/2T} - 1} \quad (6.4.15)$$

bzw. für hohe und tiefe Temperaturen zu

$$\langle n \rangle \propto \begin{cases} e^{-\Theta_D/2T} & \text{für } T \ll \Theta_D \\ \frac{T}{\Theta_D} & \text{für } T \gg \Theta_D \end{cases} \quad (6.4.16)$$

angeben. Mit $\ell \propto 1/\langle n \rangle$ ergibt sich dann

$$\ell \propto \begin{cases} e^{\Theta_D/2T} & \text{für } T \ll \Theta_D \\ \frac{\Theta_D}{T} & \text{für } T \gg \Theta_D \end{cases} \quad (6.4.17)$$

Wir sehen, dass für tiefe Temperaturen die mittlere freie Weglänge der Phononen bezüglich der Phonon-Phonon-Streuung exponentiell anwächst. Deshalb wird bei genügend tiefen Temperaturen die mittlere freie Weglänge durch die von der Temperatur unabhängige Defektstreuung bestimmt. Wir erwarten also, dass ℓ von hohen Temperaturen her kommend zunächst $\propto 1/T$ und dann $\propto e^{\Theta_D/T}$ ansteigt und dann unterhalb einer von der Probengröße und Probenreinheit abhängigen Temperatur sättigt.

Um die Temperaturabhängigkeit von κ zu erhalten, müssen wir noch die Temperaturabhängigkeit von c_V berücksichtigen. Wir haben in Abschnitt 6.1 gesehen, dass c_V für $T \gg \Theta_D$ in etwa konstant ist und für $T \ll \Theta_D$ proportional zu T^3 verläuft. Für den mittleren Temperaturbereich erhalten wir, anhängig vom verwendeten Modell, unterschiedliche T -Abhängigkeiten für c_V . Die Details sind hier allerdings nicht so wichtig, da die exponentielle T -Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge das Verhalten dominiert. Insgesamt erwarten wir folgende Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit:

$$\kappa \propto \begin{cases} \frac{1}{T} & \text{für } T \gg \Theta_D & \text{(Ph-Ph-Streuung)} \\ T^n e^{\Theta_D/T} \text{ mit } n \simeq 0 - 3 & \text{für } T \ll \Theta_D & \text{(Ph-Ph-Streuung)} \\ T^3 & \text{für } T \ll \ll \Theta_D & \text{(Ph-Defekt-Streuung)} \end{cases} \quad (6.4.18)$$

In Abb. 6.15 und Abb. 6.16 ist die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von hochreinem Si und Ge sowie isotoopenreinem (99.7%) ^{28}Si und isotoopenreinem (99.99%) ^{70}Ge gezeigt. Wir erkennen gut den theoretisch erwarteten Verlauf. Für tiefe Temperaturen steigt die Wärmeleitfähigkeit zunächst proportional zu etwa T^3 an, hat dann ein Maximum und fällt zu höheren Temperaturen schnell zunächst etwa proportional zu $e^{\Theta_D/T}$ und dann proportional zu $1/T$ ab. Wir sehen, dass dielektrische Kristalle eine sehr hohe thermische Leitfähigkeit haben können, die so hoch wie diejenige von Metallen ist. Für isotoopenreines Silizium und Ge erreicht κ Werte bis zu 6 000 W/m K bzw. bis zu mehr als 10 000 W/m K. Synthetischer Saphir besitzt mit $\kappa_{\max} \simeq 20\,000$ W/m K bei 30 K eine der höchsten Wärmeleitfähigkeiten. Dieser Wert ist höher als die maximale Wärmeleitfähigkeit von Kupfer, die etwa 10 000 W/m K beträgt, liegt aber unterhalb des Wertes für metallisches Ga, dessen Wärmeleitfähigkeit 84 500 W/m K bei 1.8 K beträgt.

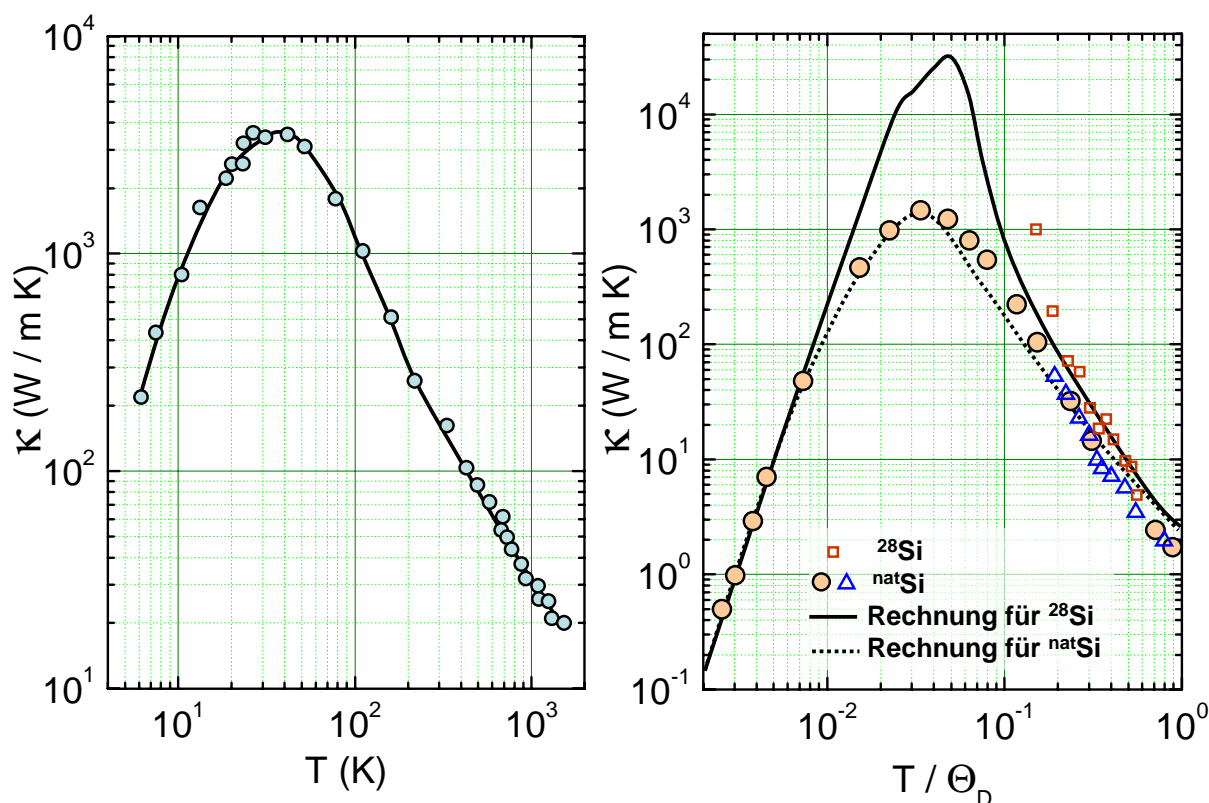


Abbildung 6.15: Wärmeleitfähigkeit von Silizium. Links: hochreines Si (nach C.J. Glassbrenner, G. A. Slack, Phys. Rev. 134, 1058 (1964)). Rechts: Hochreines natürliches Silizium (nach M. G. Holland, Phys. Rev. 132, 2461 (1963); W.S. Capinski, Appl. Phys. Lett. 71, 2109 (1997)) sowie isotonenreines (99.7%) ^{28}Si (nach W.S. Capinski, Appl. Phys. Lett. 71, 2109 (1997)).

In ansonsten perfekten Kristallen spielt die Verteilung von Isotopen eine wichtige Rolle bezüglich der Phononenstreuung. Die statistische Anordnung von unterschiedlichen Isotopenmassen stört die perfekte Periodizität des Kristalls und führt somit zu Streuprozessen. In manchen Kristallen ist die Streuung an Isotopen genauso wichtig wie die Phonon-Phonon-Streuung. Der Effekt der Streuung an Isotopen ist in Abb. 6.15 und Abb. 6.16 für Si und Ge gezeigt. Wir erkennen, dass das Maximum der Wärmeleitfähigkeit für isotonenreine Materialien zu erheblich höheren Werten verschoben werden kann. Bei Ge beträgt der Unterschied zwischen natürlichem Ge und isotonenreinem ^{70}Ge etwa eine Größenordnung.

In Abb. 6.17 ist die Wärmeleitfähigkeit von NaF-Kristallen mit unterschiedlicher Defektdichte gezeigt. Die Defekte wurden durch Bestrahlung mit hochenergetischer Röntgenstrahlung erzeugt. Wir erkennen wiederum die typische Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und außerdem die Reduktion der maximalen Wärmeleitfähigkeit durch die vergrößerte Defektdichte.

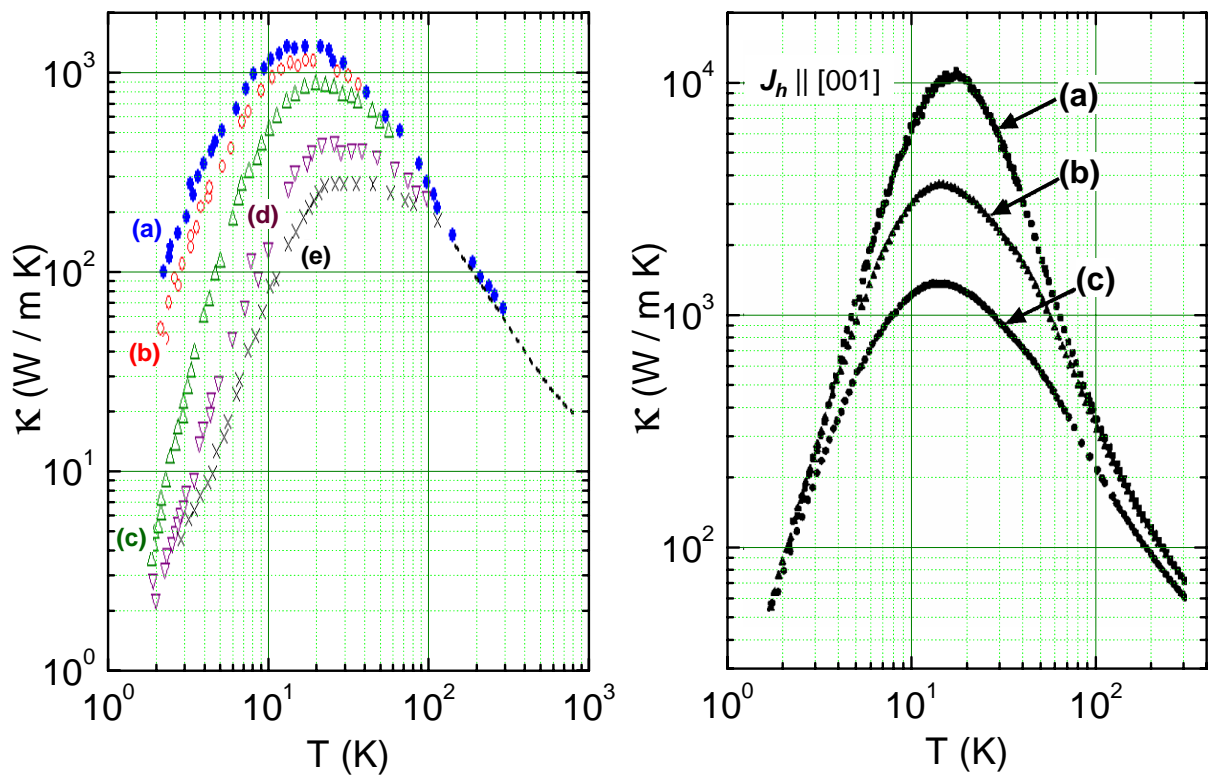


Abbildung 6.16: Wärmeleitfähigkeit von Germanium. Links: hochreines Ge mit unterschiedlicher Akzeptor-Dotierung; (a) 10^3 , (b) 10^{15} , (c) $2.3 \cdot 10^{16}$, (d) $4.2 \cdot 10^{18}$ und (e) $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (nach J.A. Caruthers *et al.*, Proc. Royal Soc. 238 502 (1957)). Rechts: Hochreines natürliches Germanium und isotopeinreines ^{70}Ge ; (a) 99.99%, (b) 96.3%, (c) natürliches Ge (nach V.I. Ozhogin *et al.*, Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 63,463-467 (1996)).

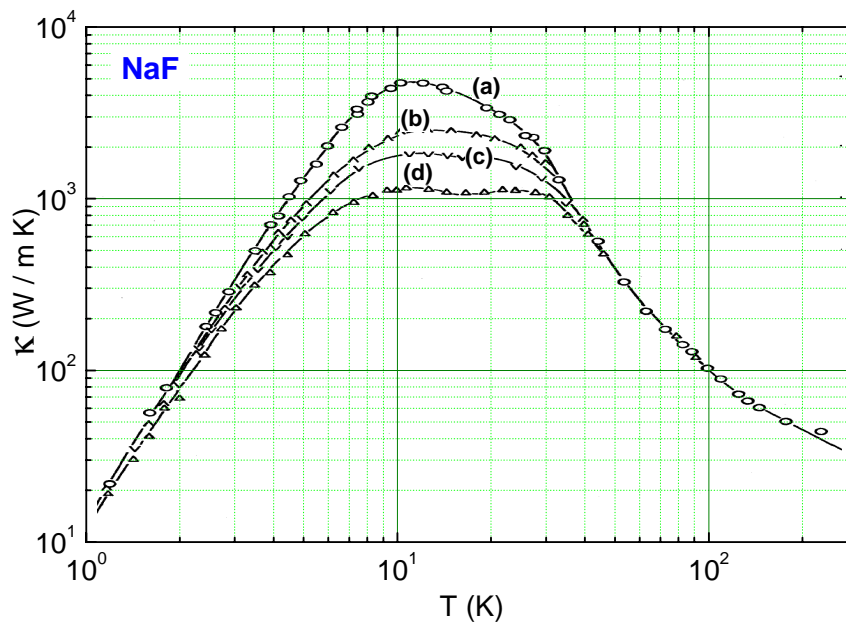


Abbildung 6.17: Wärmeleitfähigkeit von reinem NaF (a) und nach Erzeugung unterschiedlicher Defektdichten durch Bestrahlung mit 130 keV Röntgenstrahlung: 1.2 (a), 2.0 (b) und $5.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (c) (Daten aus Charles T. Walker, Phys. Rev 132, 1963 (1963)).