

Temat 13. Rozszerzalność cieplna i przewodnictwo cieplne ciał stałych.

W temacie 8 wykazaliśmy przy wykorzystaniu warunków brzegowych Borna-Karmana, że wyraz liniowy w rozwinięciu energii potencjalnej w szereg potęgowy w funkcji odległości między atomami zeruje się i wyraz kwadratowy jest pierwszym niezerowym składnikiem szeregu. Przybliżenie polegające na obcięciu szeregu za wyrazem kwadratowym, zwane przybliżeniem harmonicznym, okazało się wystarczające np. do znalezienia związku dyspersyjnego $\omega(k)$, jednakże istnieje szereg zjawisk, których wyjaśnienie wymaga rozpatrzenia wpływu członów anharmonicznych – jest to między innymi rozszerzalność cieplna i rozpraszanie fononów na innych fononach będące przyczyną oporu cieplnego gazu fononowego.

13.1. Fononowe przewodnictwo cieplne ciał stałych

W ciałach stałych ciepło jest przenoszone przez fonony i swobodne elektrony. W metalach przewodnictwo elektronowe może być dominujące. Rozważmy zatem izolatory, w których za przewodnictwo cieplne odpowiedzialne są fonony.

Fonon o wektorze falowym \mathbf{k} i częstości ω oddziałuje z innymi cząstkami (fotony, neutrony, elektrony, inne fonony) jak cząstka o pędzie:

$$\mathbf{p} = \hbar \cdot \mathbf{k} \quad (13.1)$$

oraz energii

$$E = \hbar \cdot \omega. \quad (13.2)$$

Współrzędne fononu opisane są przez względne współrzędne położenia atomów. W konsekwencji, fonony nie są nośnikami pędu kryształu, tzn. wzbudzenie fononu w sieci krystalicznej nie wpływa na pęd całego kryształu liczony jako suma pędów wszystkich atomów. Z tego powodu pęd fononu nazywany jest **kwazipędem**. Wyjątkowa sytuacja występuje tylko w przypadku $k=0$, który odpowiada jednorodnej translacji całego kryształu i z ruchem tym związany jest pewien niezerowy pęd.

Definicja 13.1

Współczynnik przewodnictwa cieplnego K [$\text{J}/(\text{m}\cdot\text{K})$] ciała stałego w warunkach ustalonego przepływu ciepła przez długi pręt zdefiniowany jest równaniem

$$J_U = -K \frac{dT}{dx}, \quad (13.3)$$

gdzie J_U jest strumieniem energii cieplnej [$\text{J}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$] = [W/m^2], czyli energią przechodzącą przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu, dT/dx jest gradientem temperatury wzdłuż osi pręta x .

Gdyby nośniki energii rozchodziły się przez próbkę bez odchyień, to strumień ciepła byłby zależny nie od gradientu temperatury, lecz od różnicy temperatur na końcach próbki. Obserwowana w doświadczeniach zależność od gradientu wskazuje na to, że fonony dyfundują przez próbkę ulegając licznym zderzeniom.

Traktując fonony jak gaz zachowujący się zgodnie z założeniami modelu gazu doskonałego znajdziemy wyrażenie opisujące współczynnik przewodnictwa cieplnego. Rozważmy przemieszczenie pojedynczego fononu wzdłuż osi x , z miejsca o temperaturze $T + \Delta T$ do miejsca o temperaturze T . Cząstka ta odda energię $c\Delta T$, gdzie c oznacza ciepło właściwe liczone na jedną cząstkę. Analogicznie cząstka poruszająca się w przeciwną stronę pobierze energię $c\Delta T$, jednak kierunek transportu energii będzie w obu przypadkach taki sam. Wypadkowy strumień energii przenoszony przez wszystkie fonony wynosi więc

$$J_U = -nc\langle v_x \Delta T \rangle, \quad (13.4)$$

gdzie:

n jest koncentracją cząstek (liczbą cząstek na jednostkę objętości),

$v_x = \frac{\partial \omega}{\partial k_x}$ - składowa x prędkości paczki falowej (może różnić się od prędkości fazowej ω/k_x),

$\langle \dots \rangle$ oznacza wartość średnią,

znak „-” symbolizuje transport energii w kierunku spadku temperatury T .

Różnica temperatur ΔT dla odległości równej średniej drodze swobodnej fononu l_x wzdłuż osi x wynosi

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l_x = \frac{dT}{dx} v_x \tau, \quad (13.5)$$

gdzie τ jest średnim czasem między zderzeniami. Ze wzorów (13.4) i (13.5) otrzymujemy

$$J_U = -n \langle v_x^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx}. \quad (13.6)$$

Dla ośrodka izotropowego oraz kryształu o symetrii regularnej

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle, \quad (13.7)$$

i wzór (13.6) przyjmuje postać

$$J_U = -\frac{1}{3} n \langle v^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx}. \quad (13.8)$$

Jeżeli prędkość fononów v jest stała (jak w przybliżeniu Debye'a), wzór (13.8) możemy zapisać

$$J_U = -\frac{1}{3} C v l \frac{dT}{dx}, \quad (13.9)$$

gdzie:

$l = v \tau$ jest średnią drogą fononów między zderzeniami,

$C = nc$ jest pojemnością cieplną na jednostkę objętości.

Stąd współczynnik przewodnictwa cieplnego

$$K = \frac{1}{3} C v l. \quad (13.10)$$

Tabela 13.1. Przykładowe wartości liczbowe pojemności cieplnej na jednostkę objętości C , przewodnictwa cieplnego K i średniej drogi swobodnej l [2].

kryształ	T [°C]	C [J/(cm ³ ·K)]	K [J/(cm·K)]	l [Å]
kwarc	0	2,00	0,13	40
	-190	0,55	0,50	540
NaCl	0	1,88	0,07	23
	-190	1,00	0,27	100

Długość średniej drogi swobodnej l jest określona przez dwa procesy:

- 1) rozpraszanie na innych fononach (zderzenia trójfononowe),
- 2) rozpraszanie na obiektach statycznych, w tym
 - rozpraszanie na ściankach kryształu,
 - rozpraszanie na defektach sieci.

1). Zderzenia trójfononowe.

We wszystkich procesach trójfononowych musi być zachowana energia

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3. \quad (13.11)$$

W sieciach periodycznych wszystkie niezależne wartości wektora falowego \mathbf{k} leżą w pierwszej strefie Brillouina. Jeśli w wyniku zderzenia powstanie fonon o wektorze falowym leżącym poza I

strefą Brillouina, to musi być sprowadzony do I strefy przez dodanie wektora sieci odwrotnej \mathbf{G} . Stąd wynika, że można wyróżnić procesy trójfononowe dwóch rodzajów:

- 1.1). **Procesy normalne (N)** – w których zachowany jest pęd układu fononów, co można zapisać przy wykorzystaniu wektorów falowych fononów

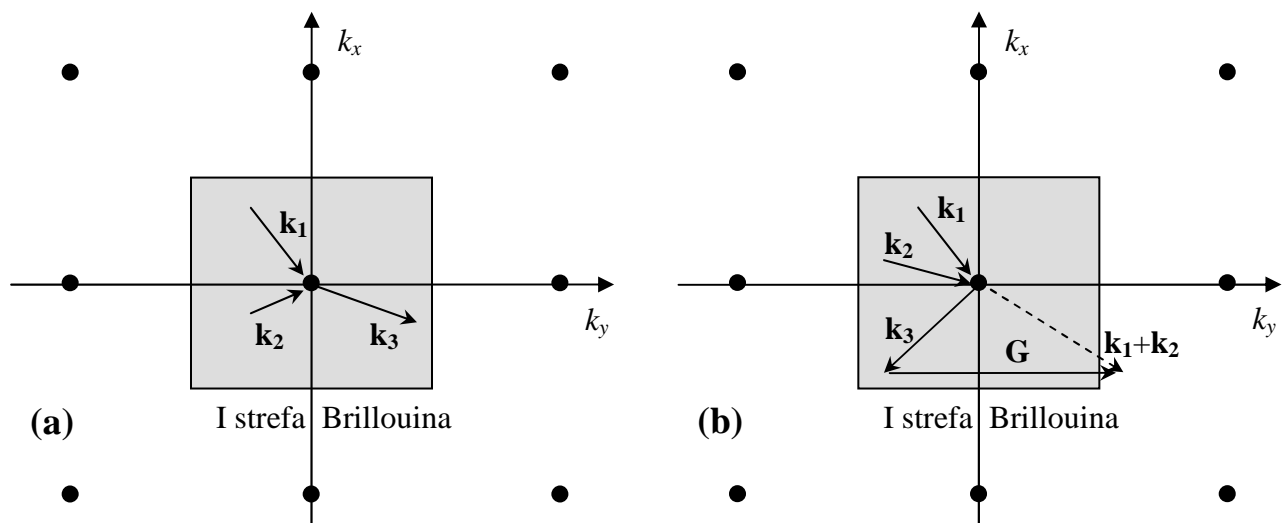
$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 . \quad (13.12)$$

Całkowity pęd gazu fononowego nie zmienia się w wyniku takich zderzeń. Średnia prędkość unoszenia fononów nie jest więc zaburzana przez procesy normalne i w konsekwencji nie mają one wpływu na przewodnictwo cieplne.

- 1.2). **Procesy przerzutu (U – ang. umklapp)** – Peierls odkrył procesy, w których wektor falowy nie jest zachowany, natomiast spełnione jest równanie

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}, \quad (13.13)$$

gdzie \mathbf{G} jest wektorem sieci odwrotnej.



Rys. 13.1. Zderzenia fononów na przykładzie dwuwymiarowej sieci kwadratowej. Czarne punkty oznaczają węzły sieci odwrotnej. Kwadrat symbolizuje I strefę Brillouina w przestrzeni \mathbf{k} . (a) Proces normalny, (b) proces umklapp. Wektor sieci odwrotnej \mathbf{G} ma długość $2\pi/a$, gdzie a jest stałą sieci kryształu.

W wysokich temperaturach $T \gg \theta$, gdzie θ jest temperaturą Debye'a daną wzorem (12.5), rozpraszanie fononów na obiektach statycznych jest mało istotne i znaczną część wszystkich procesów stanowią procesy U. Średnia droga swobodna fononów występująca we wzorze (13.10) jest więc średnią drogą swobodną dla procesów U (bez procesów N). Koncentracja fononów wzrasta ze wzrostem T i z teorii sprzężeń anharmonicznych wynika, że średnia droga swobodna

$$l \sim 1/T, \quad (13.14)$$

Ponieważ w wysokich temperaturach pojemność cieplna dąży do wartości stałej (prawo Dulonga i Petita)

$$C_V \approx 3nk_B, \quad (13.15)$$

można oczekiwać, że przewodność cieplna

$$K \sim 1/T, \quad (13.16)$$

co jest zgodne z wieloma wynikami doświadczalnymi.

2) rozpraszanie na obiektach statycznych.

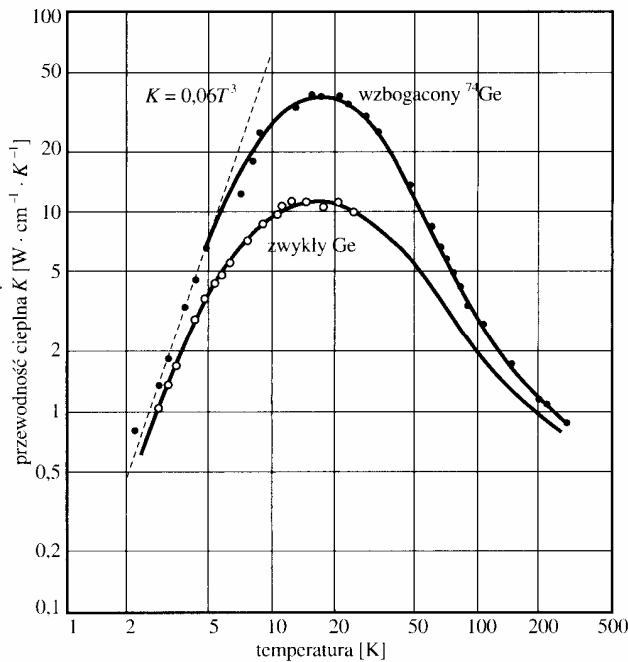
W niskich temperaturach $T \ll \theta$, średnia droga swobodna jest ograniczona głównie przez niedoskonałości sieci krystalicznej. Jeśli sieć nie jest silnie zdefektowana, to średnia droga

swobodna fononów l staje się porównywalna z szerokością próbki D . Wzór (13.10) przyjmuje więc następującą postać (z dokładnością do rzędu wartości)

$$K \approx C \nu D, \quad (13.17)$$

gdzie jedyną wielkością zależną od temperatury jest pojemność cieplna C . Wcześniej wykazaliśmy (temat 12), że pojemność cieplna w przybliżeniu Debye'a zmienia się jak T^3 i możemy oczekiwać analogicznej zależności dla współczynnika K , co zostało potwierdzone doświadczalnie.

Nawet w kryształach o idealnej strukturze mogą występować różne izotopy pierwiastków. Przypadkowy rozkład mas izotopów w sieci jest istotną przyczyną dodatkowego rozpraszania fononów, co powoduje obniżenie przewodnictwa cieplnego w porównaniu do kryształu czystego izotopowo. Przykładowe wyniki dla Ge o różnym składzie izotopowym pokazano na rys. 13.2.



Rys. 13.2. Przewodnictwo cieplne K germanu w funkcji temperatury T . Próbkę wzbogaconą zawiera 96% izotopu ^{74}Ge , naturalny german zawiera 20% ^{70}Ge , 27% ^{72}Ge , 8% ^{73}Ge , 37% ^{74}Ge i 8% ^{76}Ge . W niskich temperaturach dla próbki wzbogaconej otrzymujemy zależność $K = 0,06 T^3$ [2].

13.2. Rozszerzalność cieplna ciał stałych

Zapiszmy energię potencjalną atomów przesuniętych o x z położenia równowagi w postaci anharmonicznej

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4, \quad (13.18)$$

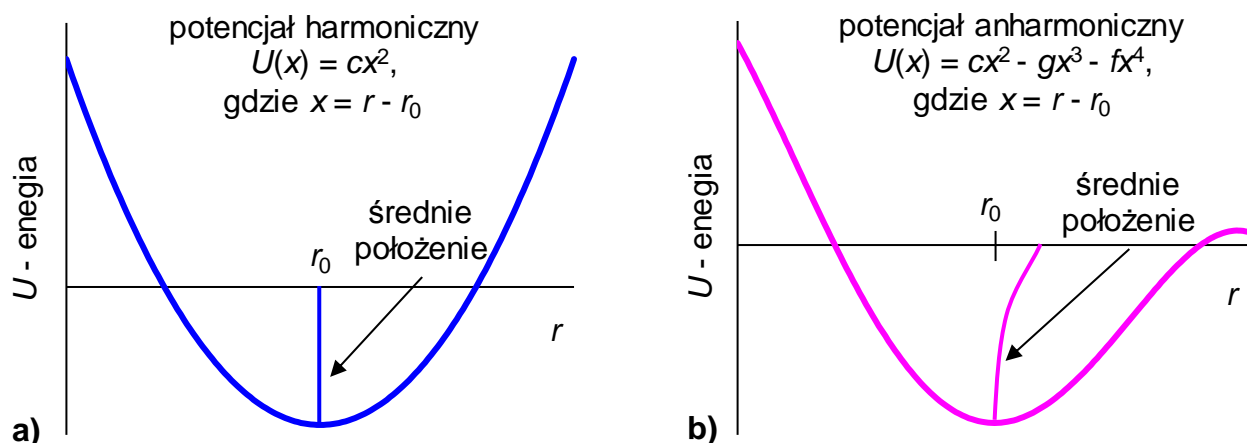
przy czym c , g i f mają wartości dodatnie. Wyraz gx^3 opisuje asymetrię wzajemnego odpychania atomów.

Według rozkładu Maxwella-Boltzmann'a ułamek cząstek zajmujących stany o energii E_i wynosi

$$\frac{N_i}{N} = \frac{d_i \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i d_i \exp(-E_i/k_B T)}, \quad (13.19)$$

gdzie d_i jest współczynnikiem degeneracji stanów, czyli liczbą stanów o jednakowej energii E_i . Obliczmy średnią ważoną wychylenia x dla $d_i = \text{const.}$ stosując jako wagę statystyczną rozkład (13.19) przy braku degeneracji

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-U(x)/k_B T] dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-U(x)/k_B T] dx}. \quad (13.20)$$



Rys. 13.1. Energia potencjalna atomów w przybliżeniu (a) harmonicznym i (b) anharmonicznym.

Dla niezbyt dużych wychyleń wyrazy anharmoniczne są małe w porównaniu do wyrazu kwadratowego cx^2 i możemy rozwinąć wyrazy podcałkowe w (13.20) w szeregi

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-U(x)/k_B T] dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-cx^2}{k_B T}\right) x \exp\left(\frac{gx^3 + fx^4}{k_B T}\right) dx \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-cx^2}{k_B T}\right) \left(x + \frac{gx^4 + fx^5}{k_B T}\right) dx, \quad (13.21)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-U(x)/k_B T] dx \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-cx^2}{k_B T}\right) dx \quad (13.22)$$

i następnie wykorzystać znane wartości całek

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = \begin{cases} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, & \text{dla } n = 0, \\ \frac{3\sqrt{\pi}}{4a^{5/2}}, & \text{dla } n = 4, \\ 0, & \text{dla } n \text{ nieparzystego.} \end{cases} \quad (13.23)$$

Ostatecznie otrzymujemy

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T, \quad (13.24)$$

gdzie wyraz symetryczny fx^4 w szeregu potęgowym (13.18) okazuje się nieistotny.

Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej próbki jest zdefiniowany wzorem

$$\lambda = \frac{\Delta L}{L \Delta T} = \frac{N \Delta \langle x \rangle}{Na \Delta T} = \frac{\Delta \langle x \rangle}{a \Delta T}, \quad (13.25)$$

gdzie przez a oznaczono stałą sieci. Po podstawieniu wzoru (13.24) do (13.25) otrzymujemy

$$\lambda = \frac{3g}{4ac^2} k_B. \quad (13.26)$$

Związek ten można wykorzystać do wyznaczenia współczynnika anharmoniczności g na podstawie pomiarów rozszerzalności cieplnej.