

# PHYS-C0240 Materiaalifysiikka kevät 2019

Prof. Martti Puska  
Emppu Salonen  
Kristoffer Simula

Viikko 1: Kiinteiden materiaalien ominaislämpö + Druden teoria

Tiistai 16.4.2019

# Kurssin yleiset osaamistavoitteet

- Kurssin suorittuasi osaat selittää, miten kvanttimekaanisilla malleilla kuvataan kiinteiden aineiden ominaisuuksia ja niissä tapahtuvia prosesseja.
- Pystyt myös syventämään tietojasi erilaisten materiaalien (puolijohteet, magneettiset materiaalit, optiikan materiaalit, suprajohteet) ja (nano)rakenteiden (pinnat, rajapinnat, kerrosrakenteet, kaksidimensioiset materiaalit, nanopartikkelit) ominaisuuksista.
- Tämän jälkeen pystyt omaksumaan tietoa kyseisten materiaalien ja rakenteiden kokeellisesta ja laskennallisesta tutkimuksesta sekä osallistumaan aiheisiin liittyvään tutkimukseen.

# Liitännät muihin kursseihin

PHYS-C0220 Termo & Stafy

*Statistisen fysiikan perusteet*

PHYS-C0210 Kvanttimekaniikka

*Kvanttimekaniikan johdantokurssi*

PHYS-C0240 Materiaalfysiikka

*Tiiviin aineen (erityisesti kiinteän olomuodon) fysiikan perusteet*

PHYS-E0421 Solid State Physics

PHYS-E0422 Soft Matter Physics

PHYS-E0423 Surface Physics

PHYS-E0424 Nanophysics

# Kurssin aiheet

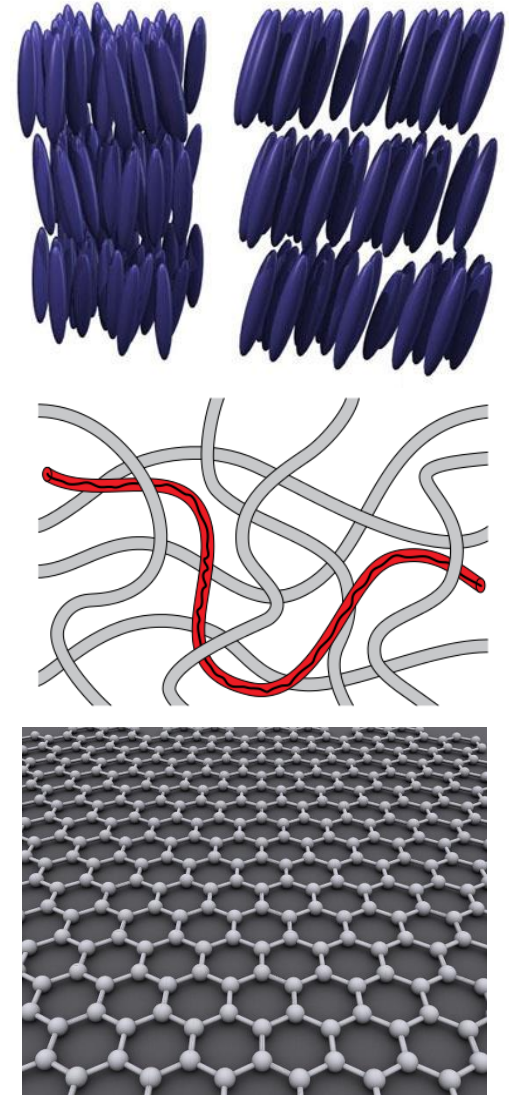
- Kiinteiden materiaalien ominaislämpö, Druden teoria klassiselle elektronikaasulle (~ jatkuvan aineen teoriaa) [**Simon 2-3 (+1)**]
- Sommerfeldin vapaiden elektronien teoria [**Simon 4**]
- Atomien ja molekyylien väliset sidokset [**Simon 6 (+5,7)**]
- Hilavärähtelyt 1D:ssä [**Simon 8-10**]
- Tiukan sidoksen approksimaatio elektroneille kiteissä, *tight-binding* [**Simon 11**]
- Kiinteiden materiaalien kiderakenne ja käännteishila [**Simon 12-13**]
- Sironta kiteisistä materiaaleista [**Simon 14**]
- Melkein vapaiden elektronien teoria, vyörakenteet [**Simon 15-16**]

# Materiaalifysiikasta

By Spirit469 - Own work, CC BY-SA 3.0  
<https://commons.wikimedia.org/wiki/index.php?curid=23549036>



*Tiiviin aineen teoriaa; tämä kurssi keskittyy erityisesti kiinteän olomuodon fysiikkaan*



- Perusta: ytimet, elektronit, sähkömagneettiset vuorovaikutukset
- Kvanttimekaniikka & statistinen fysiikka

# Aiheet tällä viikolla

- Klassinen teoria kiinteiden materiaalien ominaislämmölle (Boltzmann)
- Einsteinin kvanttimekaaninen malli
- Hilavärähtelyn ominaisvärähtelymoodit ja tilatiheys
- Debyen malli
- Druden klassisen elektronikaasun malli

# Osaamistavoitteet

- Osaat johtaa kvanttimekaaniselle harmoniselle värähtelijälle keskimääräisen energian ja lämpökapasiteetin  $C$  lausekkeet (lämpötilan funktiona) sekä erityisesti osaat selittää  $C$ :n käyttäytymisen hyvin matalilla ja hyvin korkeilla lämpötiloilla.
- Osaat johtaa tilatiheyden käsitteen avulla yleisen lausekkeen kiinteän materiaalin hilavärähtelyn energialle.
- Osaat selittää Einsteinin ja Debyen mallien perusajatukset sekä kuvailla kuinka hyvin mallien antamat tulokset ovat sopusoinnussa mitattujen arvojen kanssa (ja miksi!).
- Osaat selittää Druden klassisen elektronikaasun mallin perusajatuksen sekä johtaa mallin antaman lausekkeen elektronien keskimääräiselle nopeudelle (ajautumisnopeudelle) ulkoisessa homogeenisessä sähkökentässä  $E$ .
- Edellisen kohdan pohjalta osaat johtaa Druden ennusteet metallien sähkön- ja lämmönjohtavuuksille.

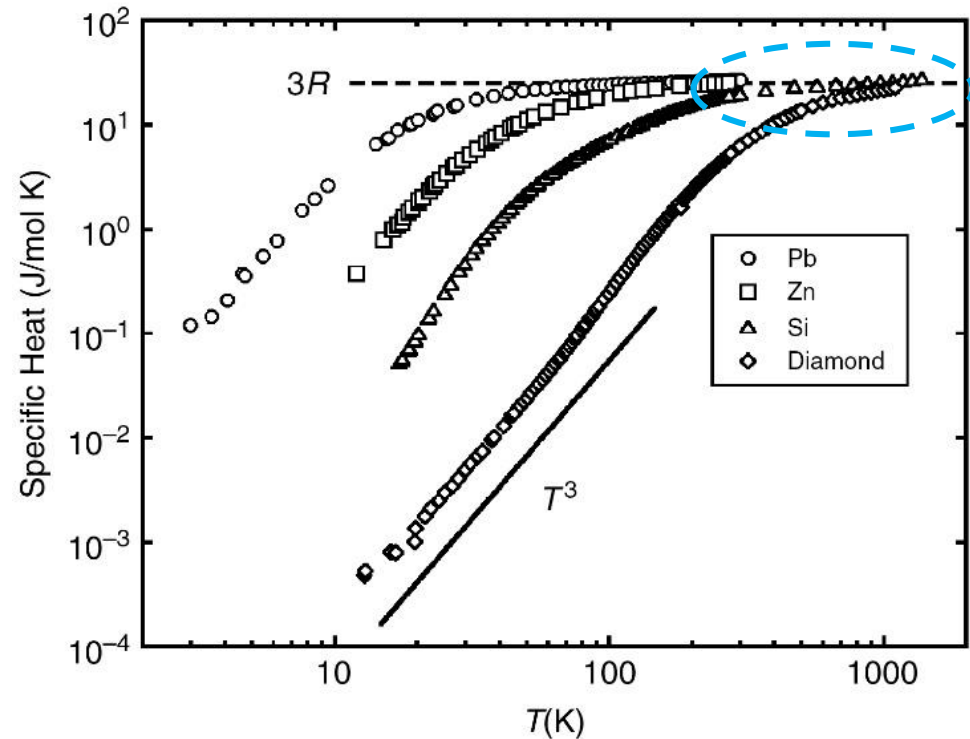
# Ominaislämpö

$$C = \frac{dQ}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)$$

Kiinteille materiaaleille  $C_V \approx C_P$

Alkuaine	$C$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Au	25,4
Cu	24,5
Si	19,9
C(dia)	6,1

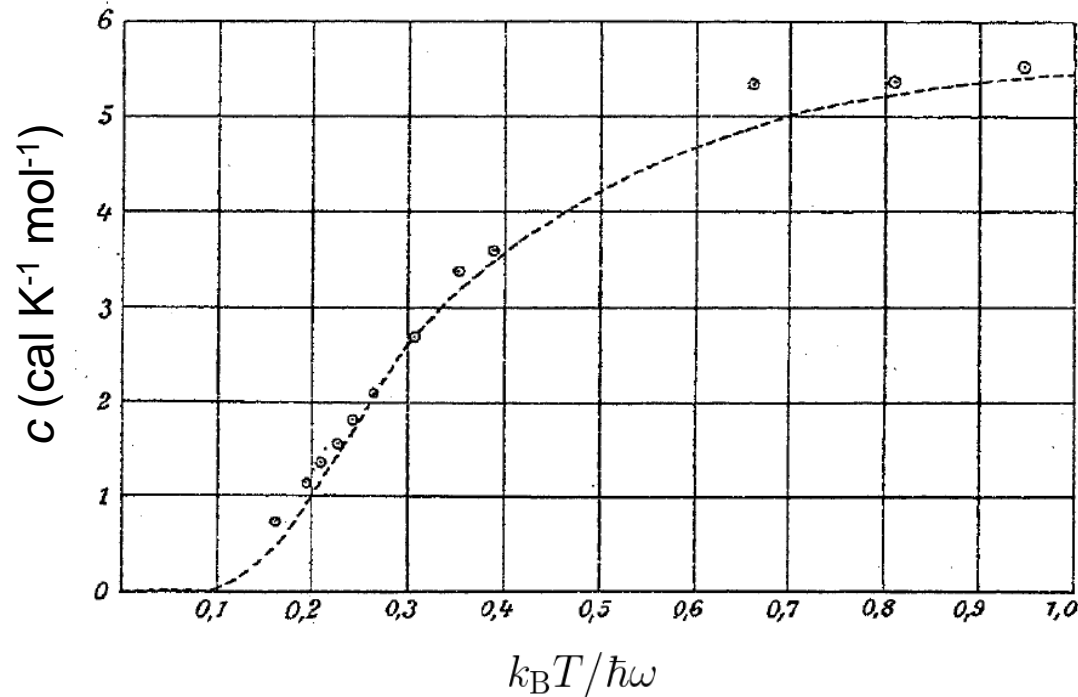
*Kokeellisia arvoja, T = 298 K*



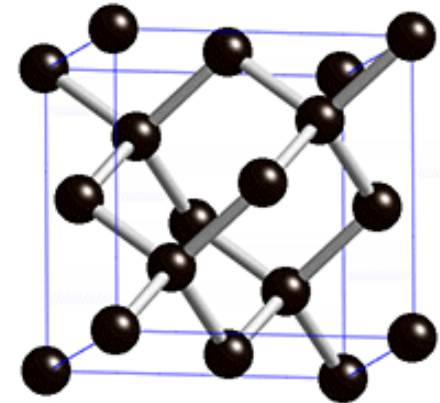
Dulongin ja Petit'n laki (1819):  
 $C = 3R = 24,94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



# Einsteinin mallin tulos timantille



A. Einstein, Ann. D. Physik 22, 180 (1907)

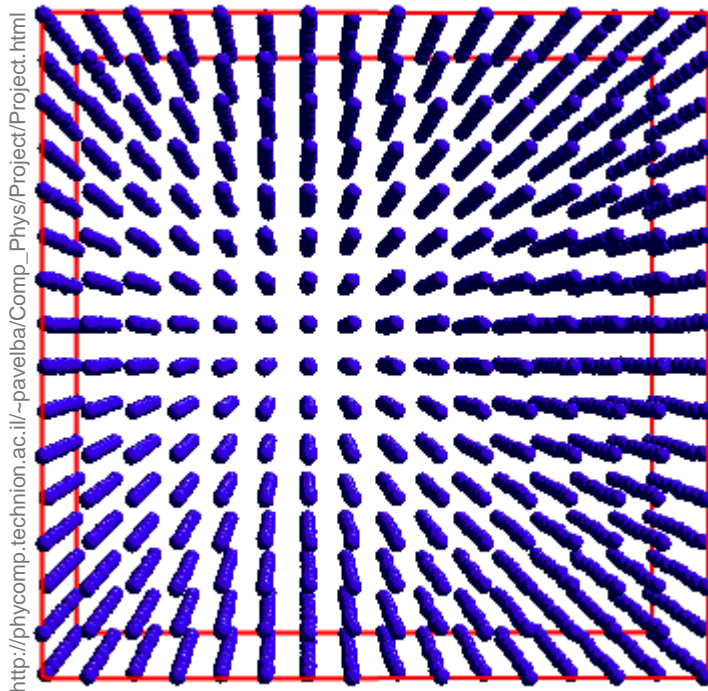


$$3R = 5,96 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Muistiinpanot 3: Einsteinin malli

Timanttirakenteen kuva: Brian0918 - <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/MP1.crystals/MP1.crystals.html>  
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=349927>

# Hilavärähtelyt



Ionien liike kiderakenteessa värähtelyn ominaisvärähtelyjen (normaalimoodien) superpositio (vrt. Fourier-analyysi).

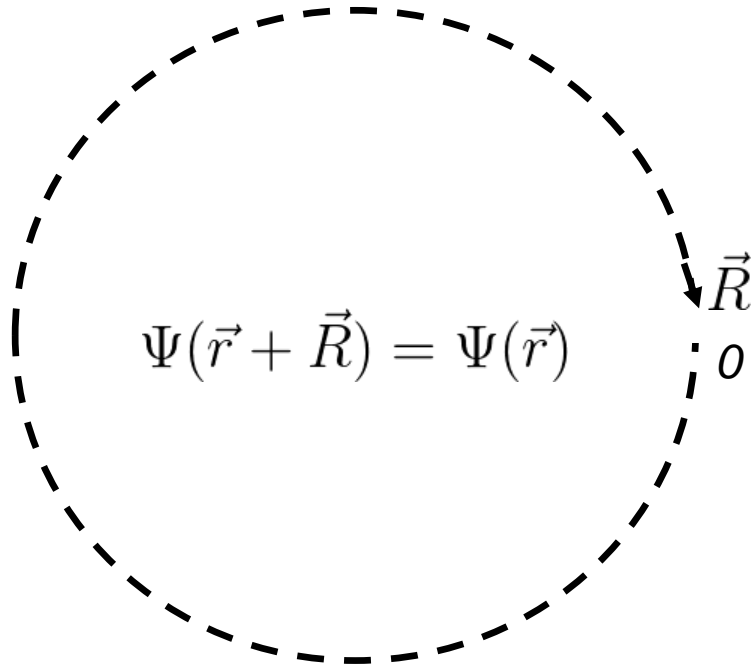
Ionit ”kiinnitettyjä” hilapaikoilleen (vrt. sulaminen).

Poikkeamat hilapaikoilta hyvin pieniä, suuruusluokkaa  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ .

[Wikipedia: normal mode](#)

*Tähän palataan myöhemmin (Simon 9-10)*

# Periodinen reunaehto (Born-von Kármán)


$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = \Psi(\vec{r})$$

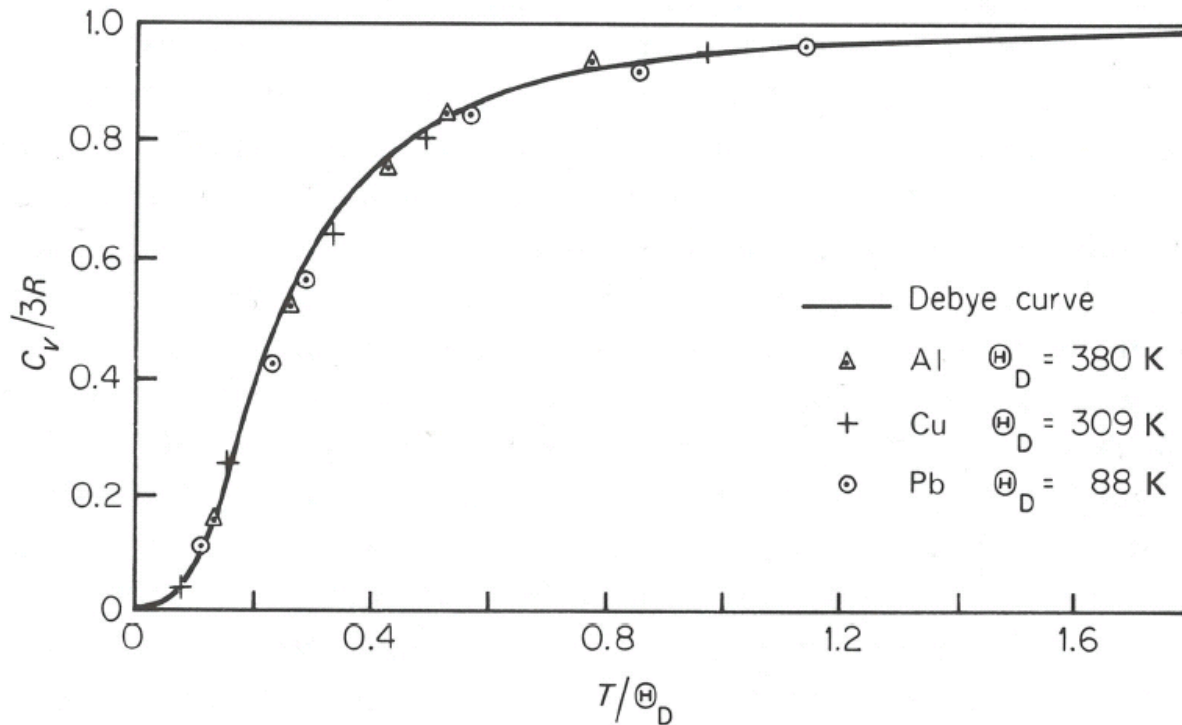
Meidän tapauksessamme tasoaalolle (1D):

$$e^{ik(x+L)} = e^{ikx}$$

Ja kolmessa ulottuvuudessa:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}$$

# Debyen malli



Materiaali	$\theta_D$ (K)
Au	165-170
Cu	310-343
Pb	86-105
Si	625-640
C(dia)	1860-2230

*Käytännössä Debyen lämpötila  $\theta_D$  (tai  $T_D$  kuten Simonin kirjassa ja luentomuistiinpanoissa) on mallin sovitettava parametri.*

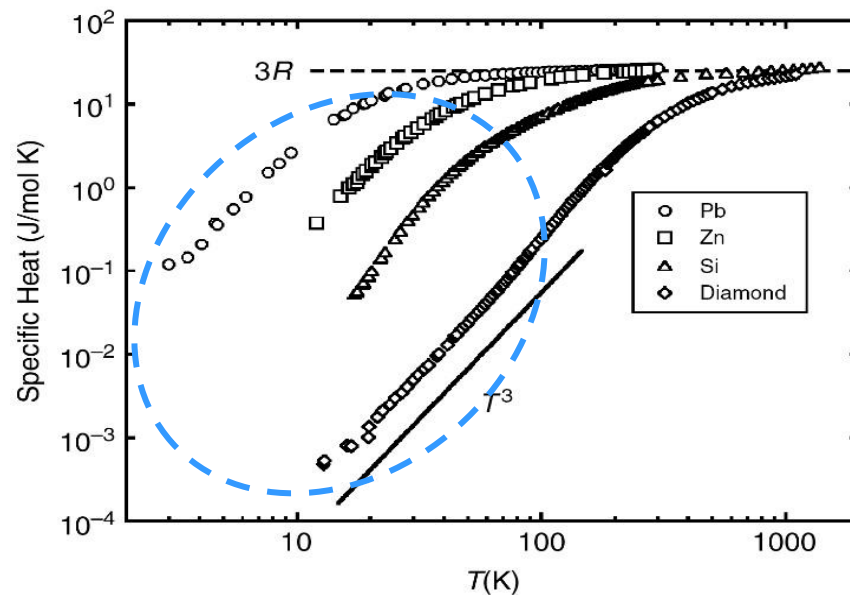
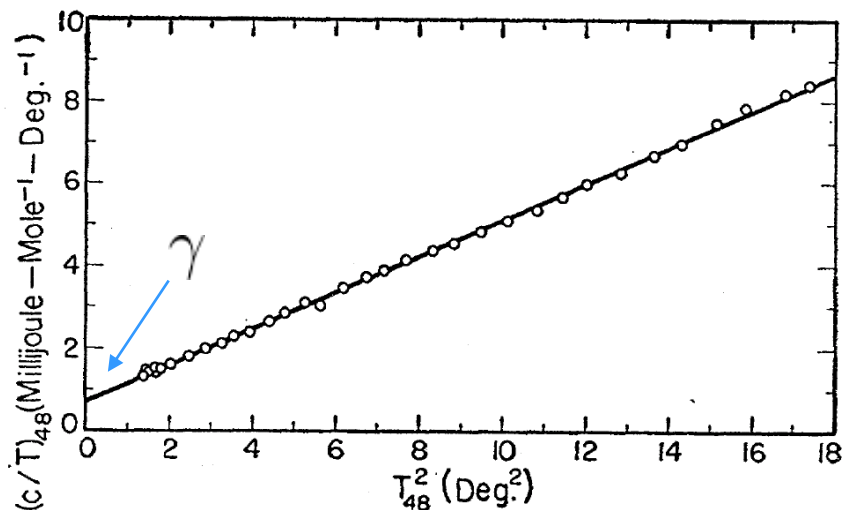
*Taulukkoarvot vaihtelevat hieman sovitusmenetelmän ja käytetyn datan mukaan.*

Muistiinpanot 4: Debyen malli

# Matalat lämpötilat

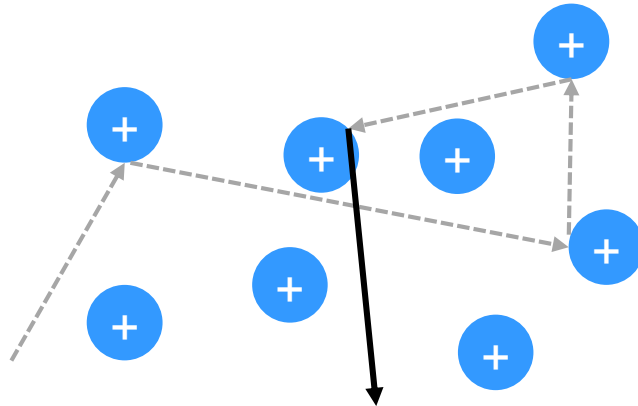
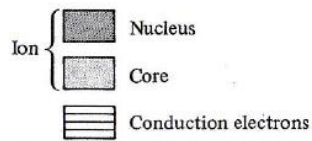
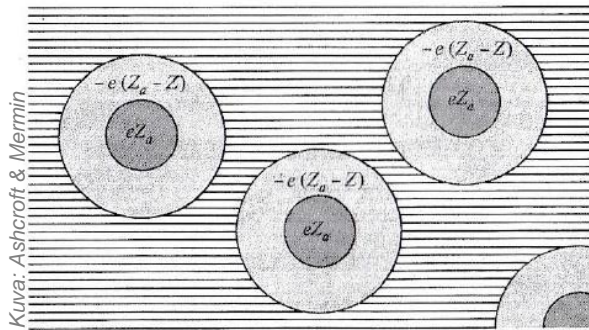
Matalilla  $T$  empirinen muoto:

$$C_V \sim \gamma T + \alpha T^3$$



Yleisesti C:n elektroninen osuus merkittävämpi kun  $T \sim 1 - 10$  K.

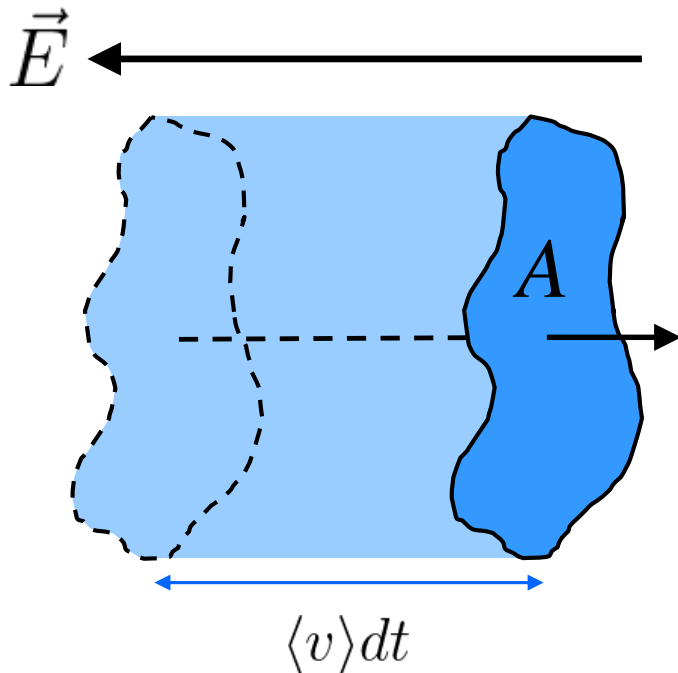
# Druden malli (1900)



- Valenssielektronit ~ kaasu
- Elektronit pistemäisiä, sidottuja materiaaliin
- Vain *sirontaa* ioneista
- Kiderakennetta ei huomioida
- Keskimääräinen sironta-aika  $\tau$
- Sironnassa elektronin liikemäärä satunnaistuu

# Sähkönjohtavuus (DC)

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$



Ajassa  $dt$  poikki-pinta-alan  $A$  läpi kulkevien varauksenkuljettajien lukumäärä:

$$n \langle v \rangle A dt$$

Elektronien ollessa varauksenkuljettajia sähkövirran tiheys on:

$$\vec{j} = \frac{-en \langle \vec{v} \rangle A dt}{A dt} = -en \langle \vec{v} \rangle$$

# Druden mallin sironta-aika $\tau$

El.	Z	N/V ( $10^{22}/\text{cm}^3$ )	$r_s$ (Å)	Electrical Resistivity		$\tau$ ( $10^{-14}\text{sec}$ )	
				77°K	273°K	77°K	273°K
Li	1	4.70	1.72	1.04	8.55	7.3	0.88
Na	1	2.65	2.08	0.8	4.2	17.	3.2
K	1	1.40	2.57	1.38	6.1	18.	6.1
Rb	1	1.15	2.75	2.2	11.0	14.	2.8
Cs	1	0.91	2.98	4.5	18.8	8.6	2.1
Cu	1	8.47	1.41	0.2	1.56	21.	2.7
Ag	1	5.86	1.60	0.3	1.51	20.	4.0
Au	1	5.90	1.59	0.5	2.04	12.	3.0
Be	2	24.7	0.99		2.8		0.51
Mg	2	8.61	1.41	0.62	3.9	6.7	1.1
Ca	2	4.61	1.73		3.43		2.2
Sr	2	3.55	1.80	7.	23.	1.4	0.44
Ba	2	3.15	1.96	17.	60.	0.66	0.19
Fe	2	17.0	1.12	0.66	8.9	3.2	0.24
Zn	2	13.2	1.22	1.1	5.5	2.4	0.49
Cd	2	9.27	1.37	1.6	6.8	2.4	0.56
Hg	2	8.65	1.40	5.8	Melted	0.71	
Al	3	18.1	1.10	0.3	2.45	6.5	0.80
Ga	3	15.4	1.16	2.75	13.6	0.84	0.17
In	3	11.5	1.27	1.8	8.0	1.7	0.38
Tl	3	10.5	1.31	3.7	15.	0.91	0.22
Sn	4	14.8	1.17	2.1	10.6	1.1	0.23
Pb	4	13.2	1.22	4.7	19.0	0.57	0.14
Bi	5	14.1	1.19	35.	107.	0.072	0.02
Sb	5	16.5	1.13	8.	39.	0.27	0.05

Druden resistiivisyys

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{m}{e^2 \tau} \left( \frac{V}{N} \right)$$

$$\tau \sim 10^{-15} - 10^{-13} \text{ s}$$

Taulukko: Burns, Solid State Physics



# Lorenzin luku

EXPERIMENTAL THERMAL CONDUCTIVITIES AND LORENZ NUMBERS OF SELECTED METALS

ELEMENT	273 K		373 K	
	$\kappa$ (watt/cm-K)	$\kappa/\sigma T$ (watt-ohm/K <sup>2</sup> )	$\kappa$ (watt/cm-K)	$\kappa/\sigma T$ (watt-ohm/K <sup>2</sup> )
Li	0.71	$2.22 \times 10^{-8}$	0.73	$2.43 \times 10^{-8}$
Na	1.38	2.12		
K	1.0	2.23		
Rb	0.6	2.42		
Cu	3.85	2.20	3.82	2.29
Ag	4.18	2.31	4.17	2.38
Au	3.1	2.32	3.1	2.36
Be	2.3	2.36	1.7	2.42
Mg	1.5	2.14	1.5	2.25
Nb	0.52	2.90	0.54	2.78
Fe	0.80	2.61	0.73	2.88
Zn	1.13	2.28	1.1	2.30
Cd	1.0	2.49	1.0	
Al	2.38	2.14	2.30	2.19
In	0.88	2.58	0.80	2.60
Tl	0.5	2.75	0.45	2.75
Sn	0.64	2.48	0.60	2.54
Pb	0.38	2.64	0.35	2.53
Bi	0.09	3.53	0.08	3.35
Sb	0.18	2.57	0.17	2.69

Taulukko: Ashcroft & Mermin, Solid State Physics

Wiedemannin ja  
Franzin laki (1853)  $\frac{\sigma}{\kappa} = LT$

Drude:  $\kappa = \left( \frac{4nk_B^2\tau}{\pi m} \right) T$

$$L = \frac{4k_B^2}{\pi e^2}$$

$$\approx 0,94 \cdot 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$$