



Aalto-yliopisto
Perustieteiden
korkeakoulu

PHYS-C0240

Materiaalifysiikka

Ville Havu

Vanhempi yliopistonlehtori

ville.havu@aalto.fi

Osaamistavoitteet

Kurssin käytyään opiskelija

1. osaa kuvata erilaiset kemialliset sidokset
2. osaa analysoida atomiketjun värähtelyjä
3. osaa muodostaa ja analysoida yksiulotteisen tiukan sidoksen mallin
4. tunnistaa yleisimmät kiderakenteet
5. osaa selittää käännteishilan
6. osaa analysoida yksinkertaisia sirontatehtäviä
7. osaa selittää kiinteän aineen vyörakenteen lähes vapaiden elektronien teorian avulla

Suhde muihin

PHYS-C0220 Termodynamiikka
ja statistinen fysiikka

PHYS-C0210
Kvanttimekaniikka

PHYS-C0240
Materiaalifysiikka

PHYS-E0421 Solid State Physics

PHYS-E0422 Soft Matter Physics

PHYS-E0423 Surface Physics

PHYS-E0424 Nanophysics

...

...

Suorittaminen

1. Luentojen esitehtävät: 1 tehtävä / viikko, yhteensä 6 tehtävää → 24 pistettä
2. Laskuharjoitukset: 4 tehtävää / viikko, yhteensä 24 tehtävää → 48 pistettä
3. Tentti: 4 tehtävää → 28 pistettä



Yhteensä 100 pistettä

- Oppimisen kannalta tärkeintä on jatkuva suorittaminen
- Kaikkea ei tarvitse tehdä, mutta joka viikko on syytä tehdä jotakin

Mitä materiaalfysiikka käsittelee

1) Maailmaa ympärillämme

- miksi jotkin aineet johtavat sähköä ja toiset eivät
- miten ääni etenee aineessa ja miten lämpö vaikuttaa aineeseen
- millaisista rakenteita aine muodostaa
- miksi jotkin aineet ovat läpinäkyviä ja toiset eivät
- mistä magnetismi johtuu
- ...

2) Käytännön systeemejä

- vaatii approksimaatioita ...
- ... mutta liian yksinkertaisten systeemien tutkiminen ei anna vastauksia

Luku I: Materiaalifysiikka ilman aineen mikrorakennetta

Kiinteiden aineiden lämpökapasiteetti: Dulong-Petit / Boltzmann, Einstein ja Debye

Elektronit metallissa:

- johtavuus: Drude
- lämpökapasiteetti: Sommerfeld ja vapaat elektronit

Kiinteiden aineiden lämpökapasiteetti

- ★ Kun aineeseen tuodaan lämpöä, sen lämpötila tavallisesti nousee
- ★ Nousu on seurausta sisäenergian kasvamisesta
- ★ Nousun määrä riippuu aineesta ja prosessista

$$\text{Vakiopaineessa: } C_P = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)$$

$$\text{Vakiotilavuudessa: } C_V = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)$$

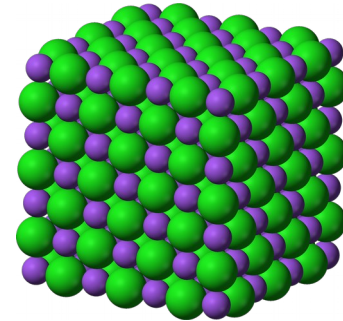
Kiinteälle aineelle nämä ovat yleensä aika tavalla samat: $C_P \approx C_V$

Kiinteiden aineiden lämpökapasiteetti

Lämpökapasiteetin voi määrittää

- kappaleelle [J/K]
- per massayksikkö [J/(K kg)]
- per ainemäärä [J/(K mol)]

vain tästä on teoria



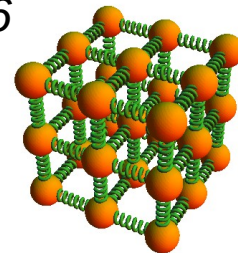
$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad \text{Aineen sisäenergia ilmenee sen osien värähtelynä}$$

Ideaalikaasun teorian mukaan $E = f \frac{1}{2} nRT \rightarrow C_V = f \frac{1}{2} R$ per mooli

Kuinka suuri on vapausasteiden lukumäärä f ?

Värähtelyt kolmeen suuntaan, kussakin liike- ja potentiaalienergiaa $\rightarrow f = 6$

$\rightarrow C_V = 3R$ eli Dulongin ja Petitin laki ($C_V = 3k_B$ per atomi)



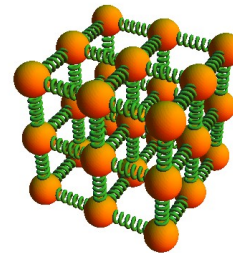
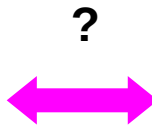
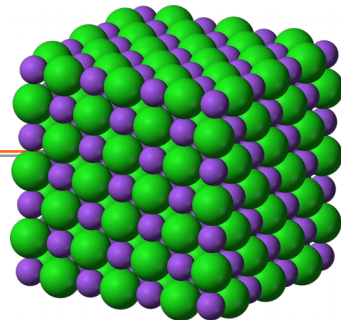
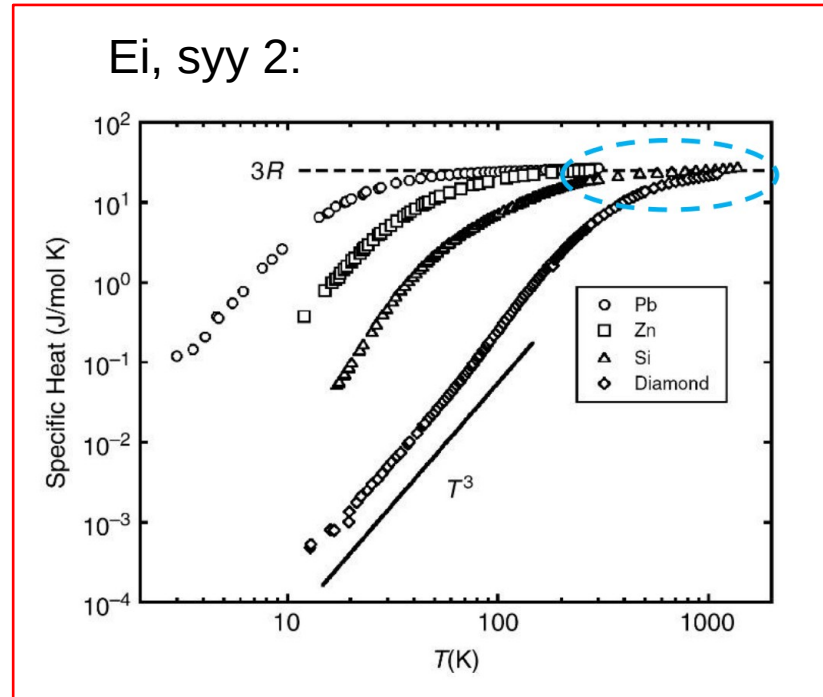
Kiinteiden aineiden lämpökapasiteetti

Onko homma siis hoidettu?

Ei, sy 1:

Table 2.1 Heat capacities of some solids at room temperature and pressure.

Material	C/R
Aluminum (Al)	2.91
Antimony (Sb)	3.03
Copper (Cu)	2.94
Gold (Au)	3.05
Silver (Ag)	2.99
<u>Diamond (C)</u>	<u>0.735</u>



Kiinteiden aineiden lämpökapasiteetti: Einsteinin ajatus

Idea: kukin atomi on kvanttimekaaninen harmoninen värähtelijä omassa kuopassaan

Energiatasot: $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ \rightarrow partitiofunktio: $Z_{1D} = \sum_{n \geq 0} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$

Energian odotusarvo: $\langle E \rangle = -\frac{1}{Z_{1D}} \frac{\partial Z_{1D}}{\partial \beta} = \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + 1/2 \right) = \hbar\omega (n_B(\beta\hbar\omega) + 1/2)$

$\rightarrow C_{1D} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k_B (\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$

Koska $\langle E_{3D} \rangle = 3\langle E_{1D} \rangle$



$$C = 3k_B (\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

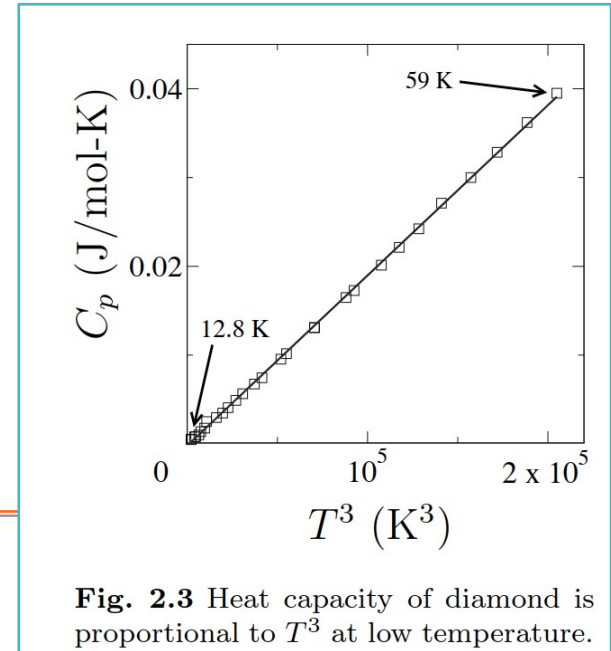
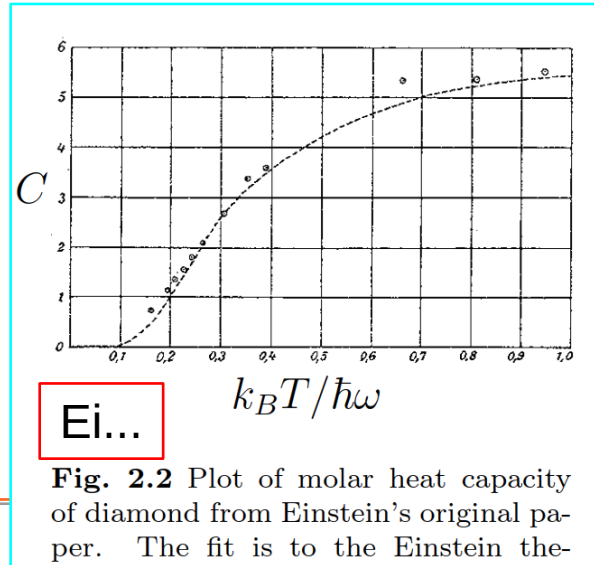
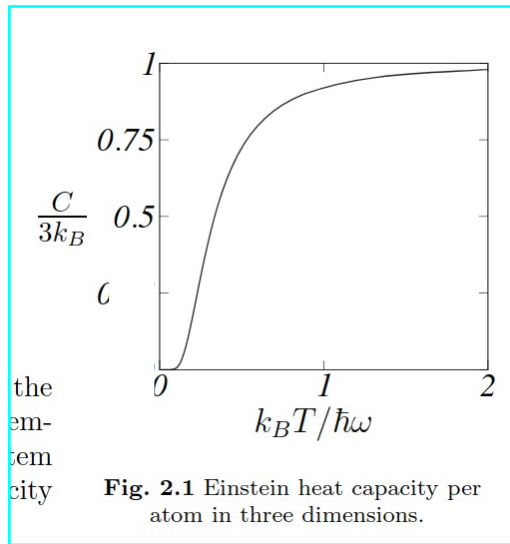
Kiinteiden aineiden lämpökapasiteetti: Einsteinin ajatus

$$C = 3k_B(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

plus sovitetaan ω dataan

Onko homma siis hoidettu?


$$\left\{ \begin{array}{l} T \rightarrow \infty \Rightarrow C \rightarrow 3k_B \quad \text{😊} \\ T \rightarrow 0 \Rightarrow C \rightarrow k_B(\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega} \quad \text{☹️} \end{array} \right.$$



Kiinteiden aineiden lämpökapasiteetti: Debyen ratkaisu

Riippumattomat värähtelijät eivät toimineet. Olisiko kysymyksessä aalto?

Ensin täytyy selvittää reunaehdot. Valitaan periodiset (Born – von Karman).

Aallon komponentit 1D:ssä: $e^{ikr} = e^{ik(r+L)}$  $k = \frac{2\pi n}{L}$

Kun L on suuri, niin integrointi on summaamista kivempaa: $\sum_k \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk$

3D on vain tulo 1D-komponenteista: $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3)$ $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}$

On selvää, ettei periodinen reunaehto ole "totta" mutta kun kide on riittävän suuri, reunaehdolla ei ole merkitystä ja periodinen on helpoin käsitellä. Muiden kannattajat saavat samat tulokset muilla reunaehdoilla.

Kiinteiden aineiden lämpökapasiteetti: Debyen ratkaisu

Riippumattomat värähtelijät eivät toimineet. Olisiko kysymyksessä aalto?

Einsteinin lauseketta mukailleen (3 värähtelymoodia):

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= 3 \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega(\mathbf{k}) (n_B(\beta\hbar\omega(\mathbf{k})) + 1/2) \\ &= 3 \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \hbar\omega(\mathbf{k}) (n_B(\beta\hbar\omega(\mathbf{k})) + 1/2)\end{aligned}$$

Oletetaan, että myös näille aalloille: $\omega(\mathbf{k}) = v|\mathbf{k}|$

$$k = \omega/v, \quad dk = d\omega/v$$

$$\langle E \rangle = 3 \frac{L^3}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty k^2 dk \hbar\omega(k) (n_B(\beta\hbar\omega(k)) + 1/2) = 3 \frac{L^3}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty \omega^2 d\omega (1/v^3) \hbar\omega (n_B(\beta\hbar\omega) + 1/2)$$

Planck-muistio: fotoni

$$E = hf \quad f = \frac{c}{\lambda} = c \frac{k}{2\pi}$$

$$\omega = 2\pi f = ck$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

Kiinteiden aineiden lämpökapasiteetti: Debyen ratkaisu


Olisiko kysymyksessä aalto?

$$\langle E \rangle = 3 \frac{L^3}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty \omega^2 d\omega (1/v^3) \hbar\omega (n_B(\beta\hbar\omega) + 1/2) = \int_0^\infty \underbrace{d\omega g(\omega)}_{\text{tilatiheys}} \underbrace{(\hbar\omega)}_{\text{energia}} \underbrace{(n_B(\beta\hbar\omega) + 1/2)}_{\text{jakauma}}$$

missä $g(\omega) = N \left[\frac{12\pi\omega^2}{(2\pi)^3 n v^3} \right] = N \frac{9\omega^2}{\omega_d^3}$ ja $n = N/L^3$

Sisäenergia integroiden valmis, sitten derivoidaan lämpötilan suhteen

$$\langle E \rangle = \frac{9N\hbar}{\omega_d^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \text{vakio} = \frac{9N\hbar}{\omega_d^3 (\beta\hbar)^4} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} + \text{vakio} = 9N \frac{(k_B T)^4 \pi^4}{(\hbar\omega_d)^3 15} + \text{vakio}$$

 $C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = N k_B \frac{(k_B T)^3}{(\hbar\omega_d)^3} \frac{12\pi^4}{5} = N k_B \frac{T^3}{(T_{Debye})^3} \frac{12\pi^4}{5} \sim T^3$

Kiinteiden aineiden lämpökapasiteetti: Debyen ratkaisu

Onko homma hoidettu?

$$C = Nk_B \frac{(k_B T)^3}{(\hbar \omega_d)^3} \frac{12\pi^4}{5} = Nk_B \frac{T^3}{(T_{Debye})^3} \frac{12\pi^4}{5} \sim T^3$$

Ei ole... tämän kasvaa rajatta, kun T kasvaa.

Mutta, mutta. N :n atomin systeemiin mahtuu vain $3N$ aaltoa

$$3N = \int_0^{\omega_0} d\omega g(\omega)$$

$$\langle E \rangle = \int_0^{\omega_0} d\omega g(\omega) \hbar \omega n_B(\beta \hbar \omega)$$

T suuri: $n_B(\beta \hbar \omega) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \rightarrow \frac{k_B T}{\hbar \omega} \rightarrow \langle E \rangle = k_B T \int_0^{\omega_0} d\omega g(\omega) = 3k_B T N \rightarrow C = 3k_B / \text{atomi}$

Lisäksi: $3N = \int_0^{\omega_0} d\omega g(\omega) = 9N \int_0^{\omega_0} d\omega \frac{\omega^2}{\omega_d^3} = 3N \frac{\omega_0^3}{\omega_d^3} \rightarrow \omega_0 = \omega_d \text{ ja } k_B T_{Debye} = \hbar \omega_d$

Kiinteiden aineiden lämpökapasiteetti: Debyen ratkaisu

Onko homma hoidettu?

Melkein, puolijohteet ja eristeet lähes ok. Metallitkin kohtuullisissa lämpötiloissa.

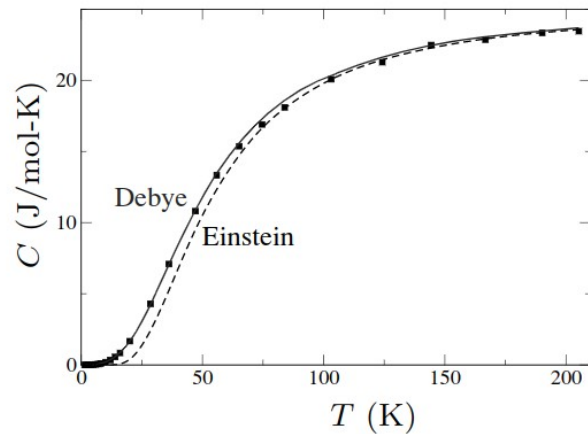


Fig. 2.4 Heat capacity of silver compared to the Debye and Einstein models. The high-temperature asymptote is given by $C = 3R = 24.945 \text{ J/(mol-K)}$. Over the entire experimental range,

Hyvin kylmässä jotakin unohtui: metallien elektronit.

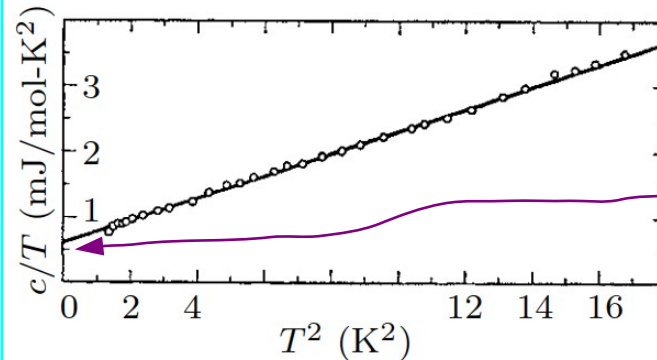


Fig. 2.5 Heat capacity divided by temperature of silver at very low temperature plotted against temperature squared. At low enough temperature

$$C = \gamma T + \alpha T^3$$

Kiinteiden aineiden lämpökapasiteetti

Ratkaisut tähän asti

- Dulong-Petit: ekvipartitioteoreema, joka vapausasteella sama energia
- Einstein: kukin atomi harmoninen värähtelijä (sis. jakauman)
- Debye: energia aaltoliikettä (sis. tilatiheyden)

Kaikki jättävät huomiotta materian rakenteen


Metallien elektronit: Druden teoria

Miksi metallit johtavat sähköä eli miten elektronit liikkuvat metallissa?

Kineettinen kaasuteoria johtaisi seuraaviin ajatuksiin

1. Elektronit siroavat, kun keskimäärin on kulunut aika τ eli aikavälillä dt siroamisen todennäköisyys on dt/τ
2. Kun elektroni siroaa, sen liikemäärä häviää
3. Siroamisten välillä elektronia kiihdyttävät sähkö- ja magneettikenttä

Elektronin liikeyhtälö: $\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{\mathbf{p}}{\tau}$ missä $\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$

Kun $\mathbf{F} = 0$  $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 e^{-t/\tau}$

Metallien elektronit: Druden teoria

Kun voima aiheutuu vain sähkökentästä

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{\mathbf{p}}{\tau} \quad \text{missä} \quad \mathbf{F} = -e\mathbf{E}$$

Tasapainossa: $\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{0} \Rightarrow \mathbf{p} = m\mathbf{v} = -e\tau\mathbf{E}$

joten virrantiheys $\mathbf{j} = -en\mathbf{v} = \frac{e^2\tau n}{m}\mathbf{E} = \sigma\mathbf{E}$

Johtavuuteen siis vaikuttavat sirontaväli ja elektronitiheys

Metallien elektronit: Druden teoria

Kun voima aiheutuu sekä sähkö- että magneettikentästä

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{\mathbf{p}}{\tau} \quad \text{Tasapainossa: } \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{0}, \mathbf{p} = m\mathbf{v}, \mathbf{j} = -nev$$

$$\text{joten } \mathbf{E} = \left(\frac{1}{ne} \mathbf{j} \times \mathbf{B} + \frac{m}{ne^2\tau} \mathbf{j} \right) \quad \text{eli } \mathbf{E} = \underset{\sim}{\rho} \mathbf{j} \quad \text{missä } \rho_{xx} = \rho_{yy} = \rho_{zz} = \frac{1}{\sigma}$$

$$\text{ja kun } \mathbf{B} = B\hat{z} \quad \text{niin } \rho_{xy} = -\rho_{yx} = \frac{B}{ne} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\text{Hallin ilmiö}}$$

American Journal of
Mathematics Vol. 2, No. 3
(Sep., 1879), pp. 287-292
(6 pages)

On a New Action of the Magnet on Electric Currents.

BY E. H. HALL, *Fellow of the Johns Hopkins University.*

SOMETIME during the last University year, while I was reading Maxwell's Electricity and Magnetism in connection with Professor Rowland's lectures, my attention was particularly attracted by the following passage in Vol. II, p. 144:

Metallien elektronit: Druden teoria ja Hallin ilmiö

Kun voima aiheutuu sekä sähkö- että magneettikentästä

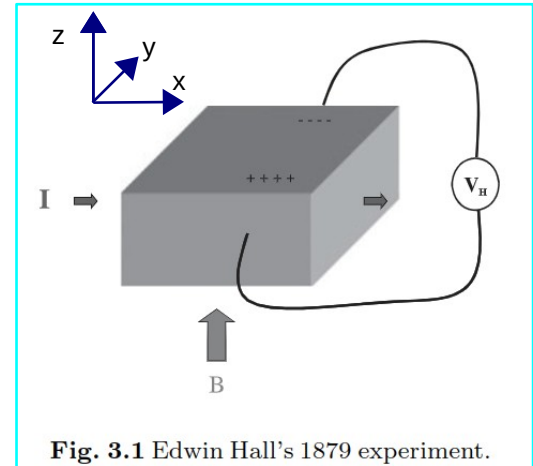
$$\mathbf{E} = \left(\frac{1}{ne} \mathbf{j} \times \mathbf{B} + \frac{1}{\sigma} \mathbf{j} \right) \quad \mathbf{E} = \underset{\sim}{\rho} \mathbf{j} \quad \rho_{xx} = \rho_{yy} = \rho_{zz} = \frac{1}{\sigma} \quad \rho_{xy} = -\rho_{yx} = \frac{B}{ne}$$

Hallin kerroin $R_H = \frac{\rho_{yx}}{|B|}$ Druden teoriassa: $R_H = \frac{-1}{ne}$

Mitataan $R_H \rightarrow$ elektronitiheys \downarrow

Table 3.1 Comparison of the valence of various atoms to the valence predicted from the measured Hall coefficient.

Material	$\frac{1}{-e R_H n_{atomic}}$	Valence
Li	.8	1
Na	1.2	1
K	1.1	1
Cu	1.5	1
Be	-0.2*	2
Mg	-0.4	2
Ca	1.5	2



Metallien elektronit: Lämmönjohtavuus

Sähkön ohella elektronit johtavat metalleissa lämpöä

$$\text{Lämmönjohtavuus: } \kappa = \frac{1}{3} n C_V \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} n C_V \langle v \rangle^2 \tau$$

Jos elektronit ovat kuin yksiatominen kaasu: $\left\{ \begin{array}{l} \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \\ C_V = \frac{3}{2} k_B \end{array} \right. \rightarrow \kappa = \frac{4}{\pi} \frac{n \tau k_B^2 T}{m}$

Jos elektroneja kuvaava teoria on oikea, niin sähkön- ja lämmönjohtavuus liittyvät toisiinsa

→ Lorenzin luku:

$$L = \frac{\kappa}{T\sigma} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 0,94 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}\Omega}{\text{K}^2} \quad \text{selittää Wiedemann-Franz lain:}$$

Table 3.2 Lorenz numbers $\kappa/(T\sigma)$ for various metals in units of 10^{-8} WattOhm/K²

Material	L
Lithium (Li)	2.22
Sodium (Na)	2.12
Copper (Cu)	2.20
Iron (Fe)	2.61
Bismuth (Bi)	3.53
Magnesium (Mg)	2.14

The prediction of Drude theory is that the Lorentz number should be on the order of 1×10^{-8} WattOhm/K².

Metallien elektronit

$$\kappa = \frac{4}{\pi} \frac{n\tau k_B^2 T}{m}$$

$$\sigma = \frac{e^2 \tau n}{m}$$

$$L = \frac{\kappa}{T\sigma} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 0,94 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}\Omega}{\text{K}^2}$$

Seuraako tästä, että Druden teoria on oikea?

Ei tosiaankaan. C_V on aivan liian suuri. $\langle v \rangle$ on aivan liian pieni.

Table 3.2 Lorenz numbers $\kappa/(T\sigma)$ for various metals in units of $10^{-8} \text{ WattOhm/K}^2$

Material	L
Lithium (Li)	2.22
Sodium (Na)	2.12
Copper (Cu)	2.20
Iron (Fe)	2.61
Bismuth (Bi)	3.53
Magnesium (Mg)	2.14

The prediction of Drude theory is that the Lorenz number should be on the order of $1 \times 10^{-8} \text{ WattOhm/K}^2$.

Tämä käy ilmi mm. Peltierin kertoimesta: $j^q = \Pi j$

Drude: $j^q = \frac{1}{3} (C_V T) n v$

$$j = -env$$

$$\Rightarrow \Pi = \frac{-k_B T}{2e}$$



Seebeckin kerroin

$$S = \frac{\Pi}{T} = \frac{-k_B}{2e} \approx -4,3 \cdot 10^{-4} \text{ V/K}$$

Table 3.3 Seebeck coefficients of various metals at room temperature, in units of 10^{-6} V/K

Material	S
Sodium (Na)	-5
Potassium (K)	-12.5
Copper (Cu)	1.8
Beryllium (Be)	1.5
Aluminum (Al)	-1.8

Note that the magnitude of the Seebeck coefficient is roughly one hundredth of the value predicted by Drude theory