



Fisica dello Stato Solido

Lezione n. 8

Vibrazioni reticolari

Corso di Laurea Magistrale

Ingegneria Elettronica

a.a.17-18

Vibrazioni reticolari

Sommario

Assunzioni – Energia potenziale del reticolo – reticolo monoatomico monodimensionale – condizioni al contorno – reticolo monodimensionale con base 2 – curve di dispersione — modi di vibrazione del reticolo : acustico e ottico.

Curve di dispersione fononiche per semiconduttori e metalli – fononi e vibrazioni reticolari - calore specifico di un solido: relazioni di Dulong - Petit, Debye , Einstein. Conduzione del calore

Vibrazioni reticolari

Fino ad ora abbiamo considerato fisso il reticolo ionico (approssimazione statica). In realtà, a $T \neq 0$ per agitazione termica gli ioni oscillano intorno alle posizioni di equilibrio : si instaurano così dei modi di vibrazione collettivi che coinvolgono tutti gli atomi del reticolo.

ASSUNZIONI

1. La posizione di equilibrio di ciascuno ione è data da un sito del reticolo cristallino : $\underline{r}(\underline{R}) = \underline{R} + \underline{u}(\underline{r})$
2. L'ampiezza di oscillazione è molto minore della costante reticolare (APPROSSIMAZIONE ARMONICA) : $\underline{u}(\underline{r}) \ll \underline{R}$

Energia potenziale del reticolo

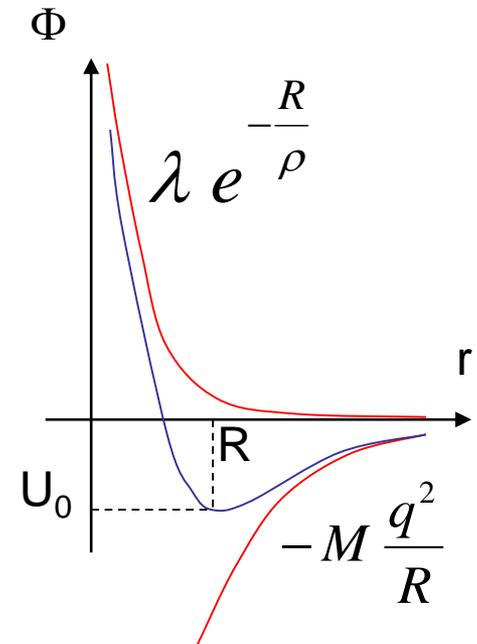
Sia Φ l'energia coesiva tra due atomi del cristallo (e.g. energia potenziale di Lennard – Jones). Allora l'energia potenziale totale del cristallo può essere vista come somma dei termini Φ corrispondenti a tutte le coppie di atomi del cristallo:

In approssimazione statica:
$$U = \frac{1}{2} \sum_{\underline{R}, \underline{R}'} \Phi(\underline{R} - \underline{R}')$$

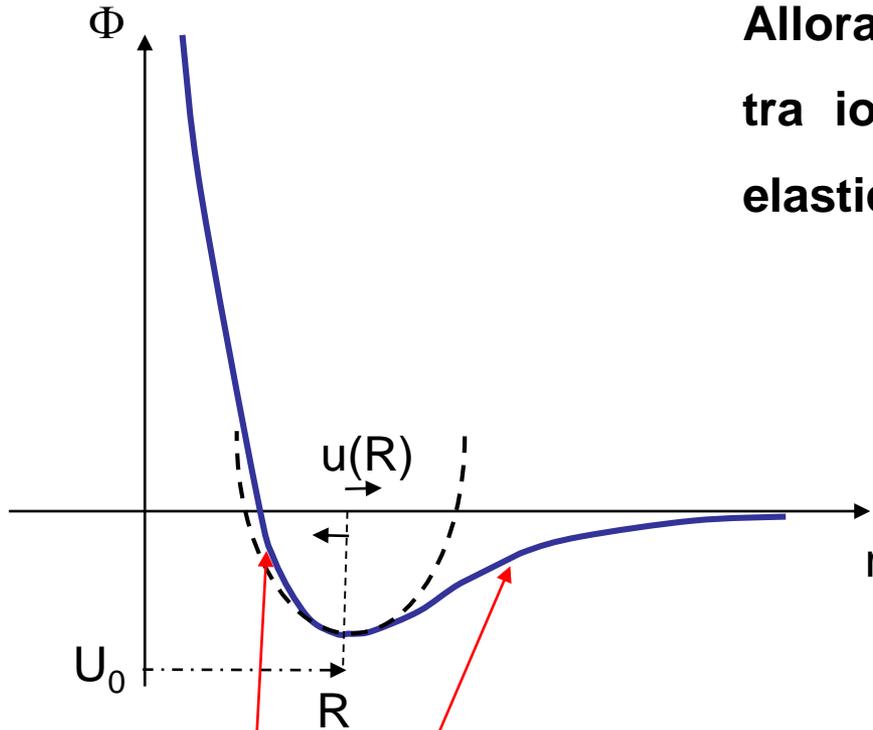
Dove $\Phi(\underline{R} - \underline{R}')$ è il contributo al potenziale della coppia di ioni in \underline{R} ed \underline{R}' .

Nel caso di vibrazione: $\underline{r}(\underline{R}) = \underline{R} + \underline{u}(\underline{r})$ e quindi:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\underline{R}, \underline{R}'} \Phi(\underline{R} - \underline{R}' + \underline{u}(\underline{R}) - \underline{u}(\underline{R}'))$$

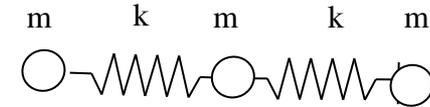


Approssimazione armonica $u(R) \ll R$. Allora l'energia potenziale U ha **andamento parabolico**, tipico di un moto armonico.



Allora possiamo immaginare che la forza tra ioni adiacenti del reticolo sia di tipo elastico con costante K :

$$F = -Kx \quad \longleftrightarrow \quad U = \frac{1}{2} Kx^2$$



Se $u(R)$ non è piccolo rispetto a R l'energia potenziale U si discosta dall'andamento parabolico e non siamo più in approssimazione armonica.

Poiché $u \ll R$ possiamo espandere U nel suo valore di equilibrio usando la formula tridimensionale del Teorema di Taylor:

$$f(\underline{r} + \underline{b}) = f(\underline{r}) + (\underline{b} \cdot \underline{\nabla})f(\underline{r}) + \frac{1}{2}(\underline{b} \cdot \underline{\nabla})^2 f(\underline{r}) + \frac{1}{3!}(\underline{b} \cdot \underline{\nabla})^3 f(\underline{r})$$

Dove: $\underline{r} = \underline{R} - \underline{R}'$ e $\underline{b} = \underline{u}(\underline{R}) - \underline{u}(\underline{R}')$. Otteniamo:

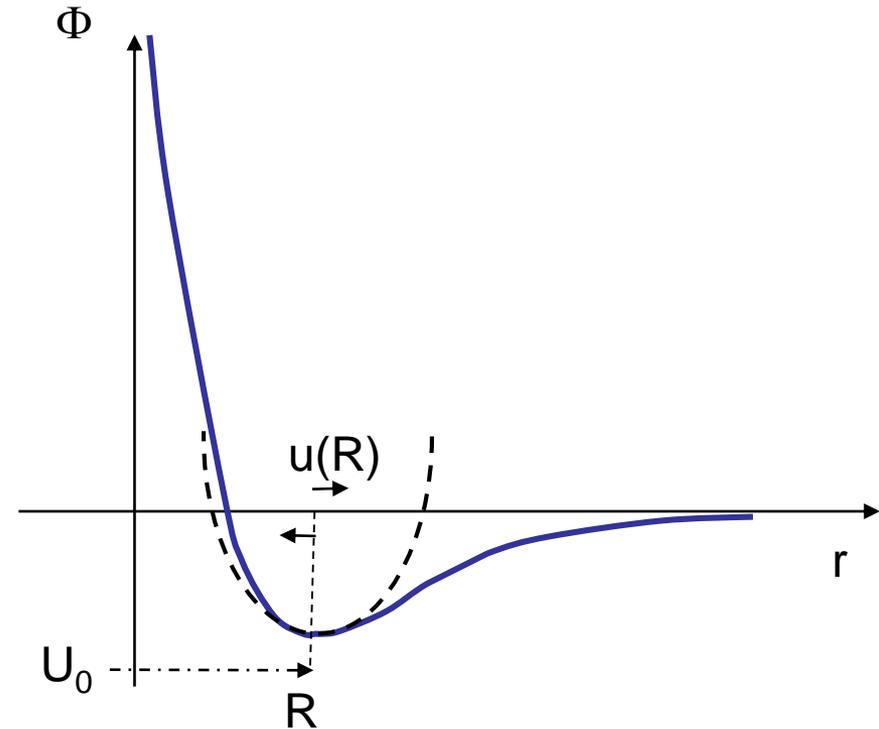
$$U = \frac{1}{2} \sum_{\underline{R}, \underline{R}'} \left[\Phi(\underline{R} - \underline{R}') + ([\underline{u}(\underline{R}) - \underline{u}(\underline{R}')] \cdot \underline{\nabla}) \cdot \Phi(\underline{R} - \underline{R}') + \frac{1}{2} ([\underline{u}(\underline{R}) - \underline{u}(\underline{R}')] \cdot \underline{\nabla})^2 \cdot \Phi(\underline{R} - \underline{R}') \right] + O^3(u)$$

Analizzo i vari termini:

$$\frac{1}{2} \sum_{\underline{R}, \underline{R}'} [\Phi(\underline{R} - \underline{R}')] = \mathbf{U}^{\text{eq}} \text{ nel caso statico}$$

$$\sum_{\underline{R}'} \underline{\nabla} \Phi(\underline{R} - \underline{R}')$$

forza esercitata sull'atomo in R da tutti gli atomi quando ciascuno è posto nella posizione di equilibrio. Riferendoci al punto di minimo della Φ questo termine è nullo.

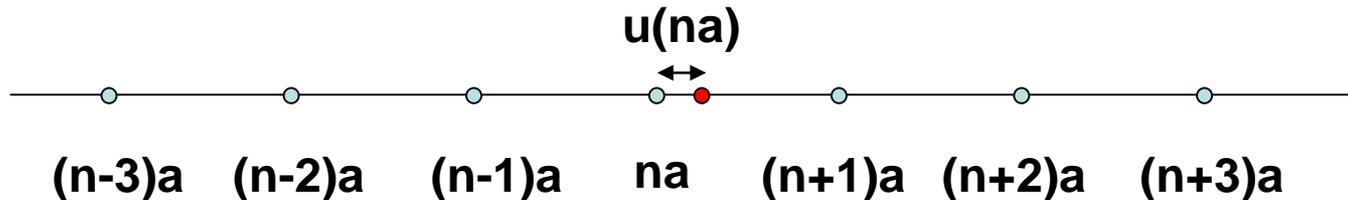


$$\frac{1}{4} \sum_{\underline{R}, \underline{R}'} \left[\left([u(\underline{R}) - u(\underline{R}')] \cdot \underline{\nabla} \right)^2 \cdot \Phi(\underline{R} - \underline{R}') \right] \text{ termine quadratico, dà il contributo armonico all'energia potenziale: } \mathbf{U}^{\text{arm}}.$$

Reticolo monoatomico monodimensionale

Per semplicità consideriamo ora **un reticolo monodimensionale con base di un solo atomo**. Un insieme di ioni di massa M è distribuito lungo una linea di punti discreti separati dalla costante reticolare a .

$R = na ; \quad n \in \mathbb{N}; \quad u(na) = \text{spostamento dello ione in } R.$



L'energia potenziale armonica:

$$U^{arm} = \frac{1}{4} \sum_{\underline{R}, \underline{R}'} \left[\left([u(\underline{R}) - u(\underline{R}')] \cdot \underline{\nabla} \right)^2 \cdot \Phi(\underline{R} - \underline{R}') \right]$$

diviene:

$$U^{arm} = \frac{1}{2} \sum_{R, R'} \left[\frac{1}{2} [u(R) - u(R')]^2 \frac{d^2 \Phi}{dx^2} \right]$$

Consideriamo tutte le coppie descritte da $R = na$, $R' = (n+1)a$ con n intero

inoltre sia:

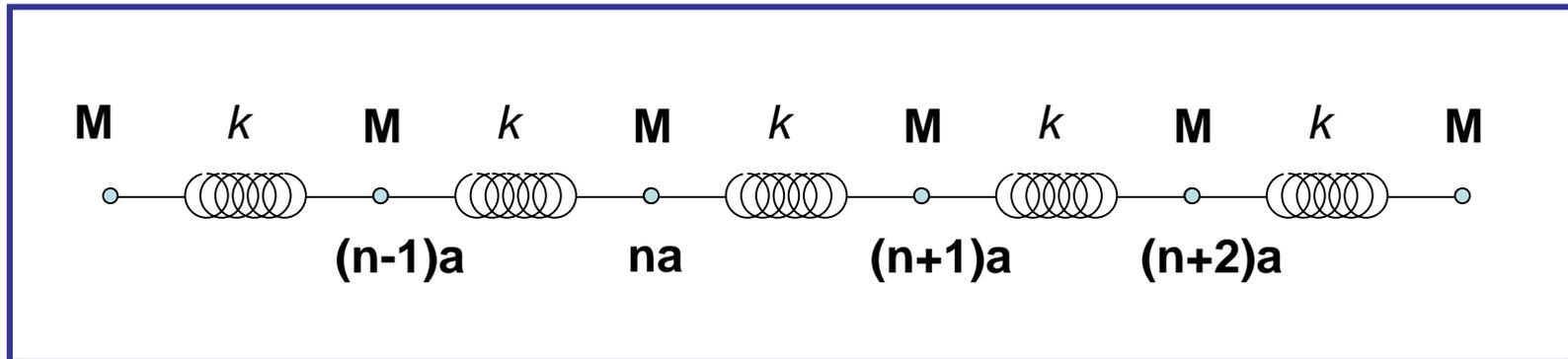
$$k = \frac{d^2 \Phi}{dx^2}$$

Otteniamo:

$$U^{arm} = \frac{1}{2} k \sum_n \left[u(na) - u((n+1)a) \right]^2$$

Osserviamo che k può essere interpretata come costante elastica di una molla di lunghezza a riposo a :

$$\underline{F} = -k\underline{x} \quad \Rightarrow \quad d\Phi = -\underline{F} \cdot \underline{dx} \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{dF}{dx} = k$$



Allora per lo ione in posizione $R = na$ abbiamo:

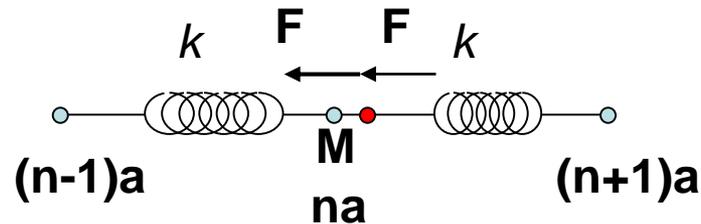
$$\mathbf{F} = \mathbf{M}\mathbf{a} \quad \Rightarrow \quad F = M \frac{d^2u(na)}{dt^2}; F = -\frac{dU^{arm}}{du} \quad \Rightarrow \quad M \frac{d^2u}{dt^2} = -\frac{dU^{arm}}{du}$$

F = forza di richiamo della molla

$$F = M \frac{d^2 u(na)}{dt^2} = - \frac{dU^{arm}}{du}$$

dalla derivazione a secondo membro la somma si riduce al solo contributo dei primi vicini:

$$M \frac{d^2 u(na)}{dt^2} = -k[u(na) - u((n+1)a) + u(na) - u((n-1)a)]$$



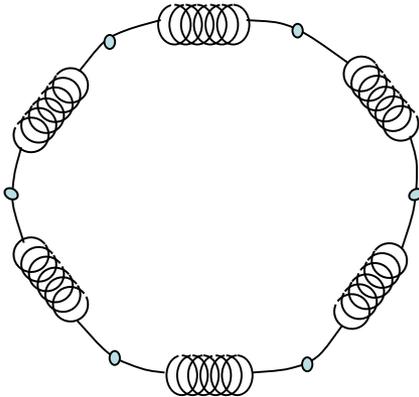
Che diviene:
$$M \frac{d^2 u(na)}{dt^2} = -k[2u(na) - u((n+1)a) - u((n-1)a)] \quad (*)$$

Condizioni al contorno per la catena lineare

La soluzione dell'equazione (*) è un'onda piana:

$$u(na, t) \propto e^{i(qna - \omega t)}$$

Poiché la catena di ioni è finita (N numero totale di ioni), bisogna applicare le condizioni di Born Von Karman. Per far ciò conviene considerare di unire le due estremità della catena. Allora: $u(0) = u(Na)$.



Otteniamo: $e^{iqNa} = 1 \implies qNa = 2\pi n$

**Quantizzazione del vettore d'onda della
vibrazione reticolare:**

$$q = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N} \quad n \text{ intero da } 0 \text{ a } N - 1$$

Poiché se q varia di $2\pi/a$ lo spostamento $u(na)$ risulta invariato, abbiamo esattamente N soluzioni distinte con $0 < n < N - 1$. Possiamo sceglierle in modo che esse si trovino tra $-\pi/a$ e $+\pi/a$ (l zona di Brilluoin). Risolviamo l'equazione (*) utilizzando la forma della soluzione come onda piana.

$$M \frac{d^2 u(na)}{dt^2} = -K [2u(na) - u((n+1)a) - u((n-1)a)]$$



$$-M\omega^2 e^{i(qna - \omega t)} = -K [2e^{i(qna - \omega t)} - e^{i(q(n+1)a - \omega t)} - e^{i(q(n-1)a - \omega t)}]$$

$$-M\omega^2 e^{i(qna-\omega t)} = -Ke^{i(qna-\omega t)} [2 - e^{iqa} - e^{-iqa}]$$

Dato che: $e^{iqa} - e^{-iqa} = 2 \cos(qa)$

otteniamo: $M\omega^2 = 2K[1 - \cos(qa)]$

**Questa equazione fornisce l'espressione di ω per ogni q permesso
(**curva di dispersione**):**

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos(qa))}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \operatorname{sen}\left(\frac{qa}{2}\right)$$

Dove abbiamo utilizzato: $\operatorname{sen}\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \sqrt{\frac{1 - \cos \alpha}{2}}$

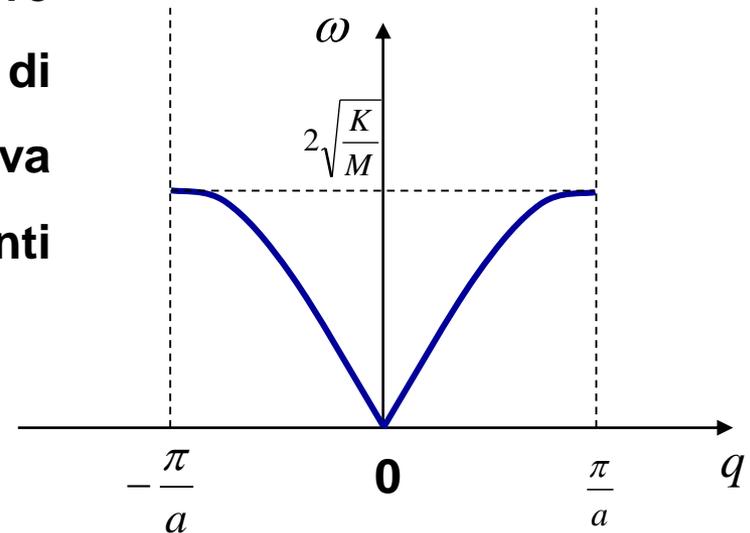
Onde vibrazionali acustiche

Osserviamo che per q piccolo: $\text{sen}\left(\frac{qa}{2}\right) \approx \frac{qa}{2}$

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \text{sen}\left(\frac{qa}{2}\right) \quad \Rightarrow \quad \omega(q) = a\sqrt{\frac{K}{M}} |q|$$

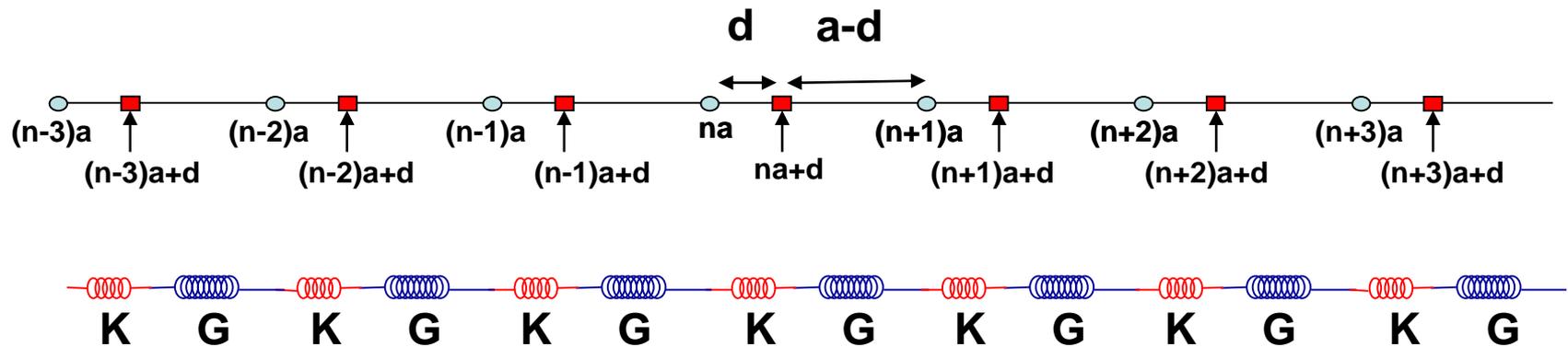
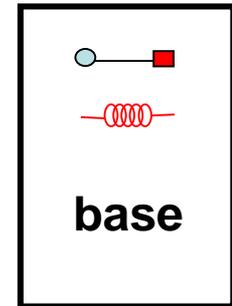
È funzione lineare, come per le onde sonore nel cristallo. Questo significa che velocità di fase e di gruppo dell'onda collettiva vibrazionale coincidono e sono indipendenti dalla frequenza (**MODO ACUSTICO**):

$$\frac{d\omega}{dq} = \frac{\omega}{q} = a\sqrt{\frac{K}{M}}$$



Reticolo monodimensionale con base 2

Abbiamo due ioni per cella di stessa massa M con posizioni na e $na + d$. Sia $d \leq a/2$. La forza di coesione tra ioni primi vicini è diversa se essi sono separati del tratto d o $(a-d)$. Esprimiamo questo concetto utilizzando due costanti della molla di intensità diverse: K e G .



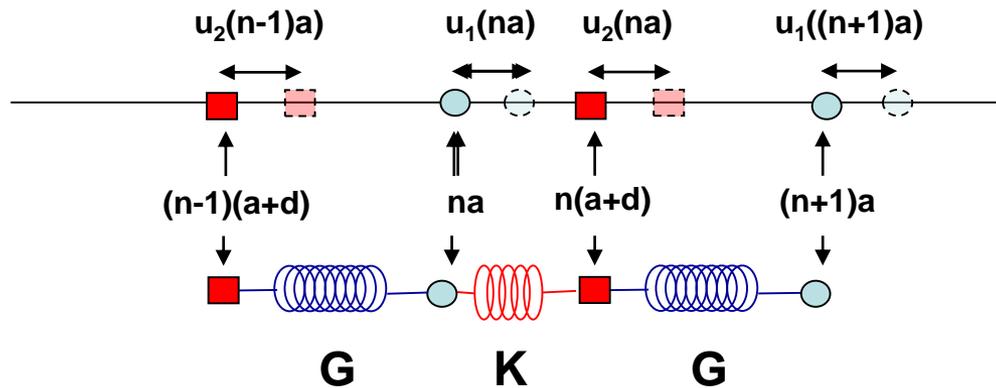
Assumiamo $K > G$. Siano:

$u_1(na)$ = spostamento dello ione 1 in na ;

$u_2(na)$ = spostamento dello ione 2 in $na + d$.

Il potenziale armonico diventa:

$$U^{arm} = \frac{K}{2} \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 + \frac{G}{2} \sum_n [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2$$



$$M \frac{d^2 u_1(na)}{dt^2} = -K[u_1(na) - u_2(na)] - G[u_1(na) - u_2((n-1)a)]$$

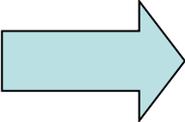
$$M \frac{d^2 u_2(na)}{dt^2} = -K[u_2(na) - u_1(na)] - G[u_2(na) - u_1((n+1)a)]$$

Cerchiamo soluzioni del tipo: $u_{1,2}(na, t) = \varepsilon_{1,2} e^{i(qna - \omega t)}$

Con $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ costanti da determinare. Sostituendo otteniamo:

$$-M\omega^2 \varepsilon_1 e^{i(qna - \omega t)} = -K[\varepsilon_1 e^{i(qna - \omega t)} - \varepsilon_2 e^{i(qna - \omega t)}] - G[\varepsilon_1 e^{i(qna - \omega t)} - \varepsilon_2 e^{i(q(n-1)a - \omega t)}]$$

$$-M\omega^2 \varepsilon_2 e^{i(qna - \omega t)} = -K[\varepsilon_2 e^{i(qna - \omega t)} - \varepsilon_1 e^{i(qna - \omega t)}] - G[\varepsilon_2 e^{i(qna - \omega t)} - \varepsilon_1 e^{i(q(n+1)a - \omega t)}]$$


$$\left\{ \begin{array}{l} -M\omega^2 \varepsilon_1 = -K[\varepsilon_1 - \varepsilon_2] - G[\varepsilon_1 - \varepsilon_2 e^{-iqa}] \\ -M\omega^2 \varepsilon_2 = -K[\varepsilon_2 - \varepsilon_1] - G[\varepsilon_2 - \varepsilon_1 e^{iqa}] \end{array} \right.$$

$$\begin{cases} \varepsilon_1[-M\omega^2 + K + G] + \varepsilon_2[-K - Ge^{-iqa}] = 0 \\ \varepsilon_1[-K - Ge^{+iqa}] + \varepsilon_2[-M\omega^2 + K + G] = 0 \end{cases}$$

A. Relazione $\omega(\mathbf{q})$

Si ha soluzione se il determinante dei coefficienti è nullo:

$$\begin{vmatrix} M\omega^2 - [K + G] & K + Ge^{-iqa} \\ +K + Ge^{+iqa} & M\omega^2 - [K + G] \end{vmatrix} = 0$$

$$(M\omega^2 - [K + G])^2 - (K + Ge^{-iqa})(K + Ge^{iqa}) = 0$$

Dato che:

$$(K + Ge^{-iqa})(K + Ge^{iqa}) = K^2 + G^2 + KG(e^{-iqa} + e^{iqa}) = K^2 + G^2 + 2KG \cos(qa)$$

Abbiamo:

$$(M\omega^2 - [K + G])^2 = K^2 + G^2 + 2KG \cos(qa)$$



$$M\omega^2 - [K + G] = \pm \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos(qa)}$$



$$\omega^2 = \frac{K + G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos(qa)}$$

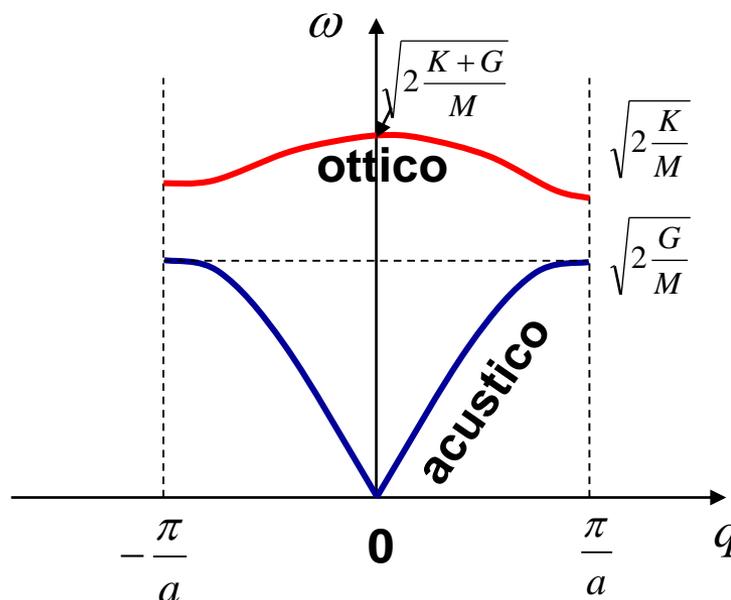
Abbiamo due soluzioni per ogni q permesso, abbiamo perciò un numero totale di soluzioni $2N$ di modi di vibrazione. Le due soluzioni $\omega(q)$ portano a due diverse curve di dispersione.

$$\omega_{acustico}^2 = \frac{K+G}{M} - \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos(qa)}$$

Modo acustico

$$\omega_{ottico}^2 = \frac{K+G}{M} + \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos(qa)}$$

Modo ottico



B. Espressioni di ε_1 , ε_2

$$\varepsilon_1 \left[-M\omega^2 + K + G \right] = \varepsilon_2 \left[K + Ge^{-iqa} \right]$$

$$\varepsilon_2 \left[-M\omega^2 + K + G \right] = \varepsilon_1 \left[K + Ge^{+iqa} \right]$$

Dividendo membro a membro:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_2 \left[K + Ge^{-iqa} \right]}{\varepsilon_1 \left[K + Ge^{+iqa} \right]} \quad \Rightarrow \quad \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2} = \frac{K + Ge^{-iqa}}{K + Ge^{+iqa}}$$

Moltiplicando numeratore e denominatore per $K + Ge^{+iqa}$ e rovesciando

la frazione:

$$\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2} = \frac{(K + Ge^{iqa})^2}{|K + Ge^{+iqa}|^2} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \pm \frac{K + Ge^{iqa}}{|K + Ge^{+iqa}|}}$$

Il rapporto $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ esplicita le relative ampiezze e fasi di vibrazione dei due ioni all'interno della cella (\pm segni invertiti rispetto a stesso simbolo in

ω^2)

Analizziamo il caso $q = 0$

i. All'interno della cella

$$\omega^2 = \frac{K + G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{(K + G)^2}$$

acustico

$$\omega = 0$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1$$

$$u_1(na, t) = \varepsilon_1 e^{-i\omega t} = u_2(na, t)$$

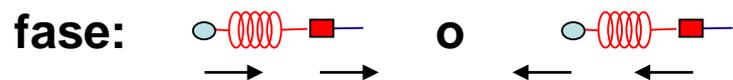
ottico

$$\omega^2 = 2 \frac{K + G}{M}$$

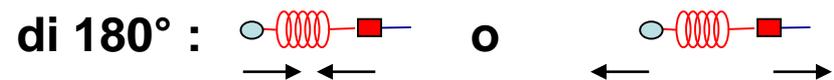
$$\varepsilon_2 = -\varepsilon_1$$

$$u_1(na, t) = \varepsilon_1 e^{-i\omega t} = -u_2(na, t)$$

I due ioni della base si muovono in



I due ioni della cella si muovono sfasati



ii. Per celle contigue

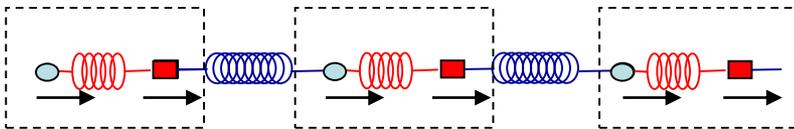
In entrambi i casi:

$$u_1 (na, t) = \varepsilon_1 e^{-i\omega t} = u_1 ((n \pm 1)a, t)$$

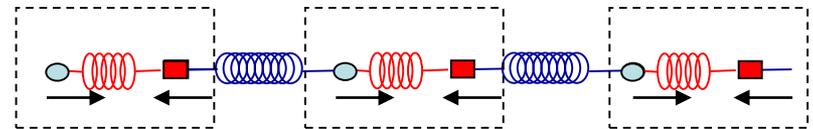
$$u_2 (na, t) = \varepsilon_2 e^{-i\omega t} = u_2 ((n \pm 1)a, t)$$

Quindi il moto di celle successive è in fase.

ACUSTICO



OTTICO



Caso $q = \pi/a$

i. All'interno della cella

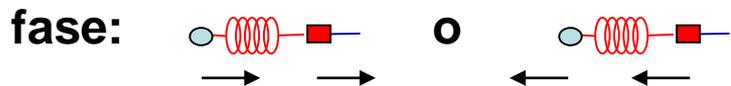
$$\omega^2 = \frac{K + G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{(K - G)^2}$$

acustico

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}}; \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_1.$$

$$u_1(na, t) = \varepsilon_1 e^{-i(\pi n - \omega t)} = u_2(na, t) = \varepsilon_2 e^{-i(\pi n - \omega t)}$$

I due ioni della base si muovono in

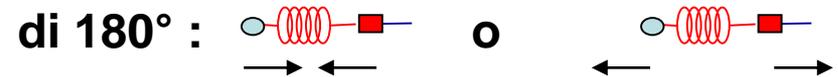


ottico

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}}; \quad \varepsilon_2 = -\varepsilon_1.$$

$$u_1(na, t) = \varepsilon_1 e^{-i(\pi n - \omega t)} = -u_2(na, t) = -\varepsilon_2 e^{-i(\pi n - \omega t)}$$

I due ioni della cella si muovono sfasati



ii. Per celle contigue

In entrambi i casi:

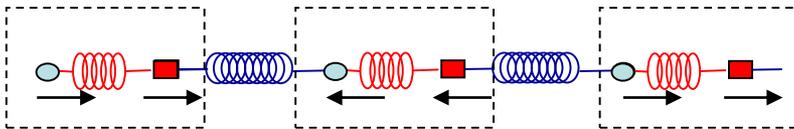
$$u_1 (na, t) = \varepsilon_1 e^{-i(n\pi - \omega t)}$$

$$u_1 ((n+1)a, t) = \varepsilon_1 e^{-i((n+1)\pi - \omega t)} = u_1 (na, t) e^{-i\pi}$$

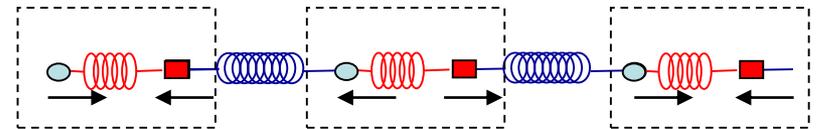
➔ $u_1 ((n+1)a, t) = -u_1 (na, t)$

Il moto di celle successive è sfasato di 180°

ACUSTICO



OTTICO



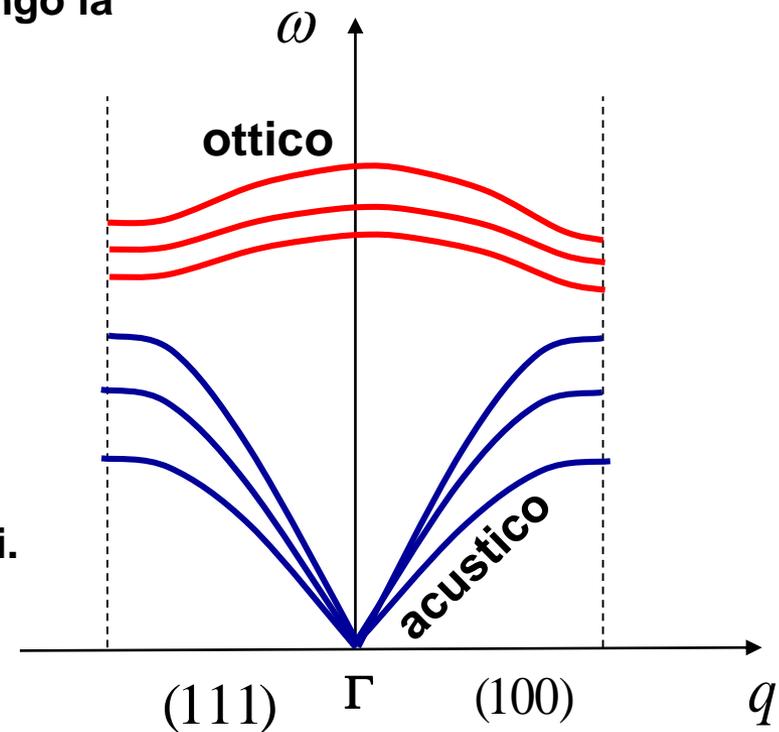
Vibrazioni reticolari in reticolo tridimensionale

A. Cristallo con base di un atomo

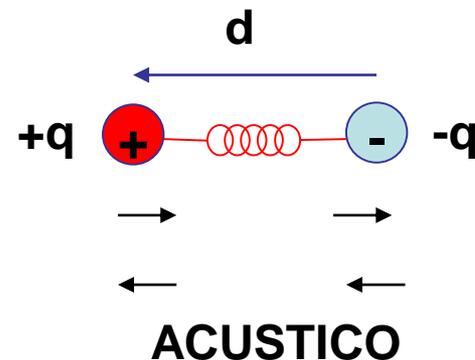
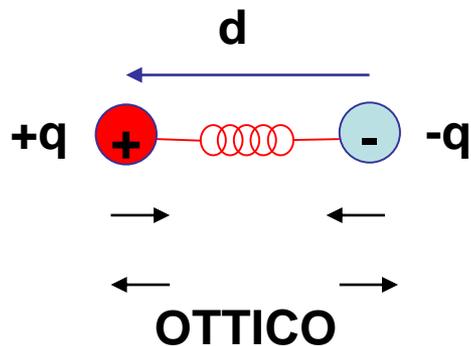
Tre modi normali caratterizzati da valori permessi di $\omega_i(\mathbf{q})$ ed $\varepsilon_i(\mathbf{q})$ con $i = 1,2,3$. Le tre curve di dispersione sono di tipo acustico, cioè con $\omega_i \rightarrow 0$ per $q \rightarrow 0$. Una di esse corrisponde alla vibrazione longitudinale, lungo la direzione di q studiata, mentre le altre due sono trasversali a tale direzione.

B. Cristallo con base di due atomi

Oltre ai tre modi acustici si hanno tre modi ottici, caratterizzati da $\omega_i \neq 0$ per $q = 0$, anch'essi si suddividono in uno longitudinale e due trasversali.



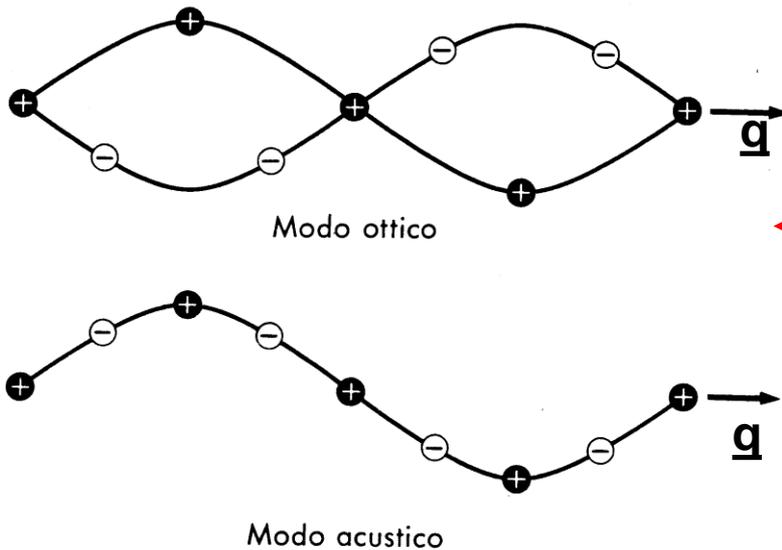
Se la base è costituita dai due ioni del cristallo ionico, e.g. NaCl, possiamo considerare il momento di dipolo elettrico $\underline{p} = q\underline{d}$. Dato che nel modo ottico i due atomi della base vibrano sempre in opposizione di fase, durante l'oscillazione il dipolo elettrico varia poiché varia la mutua distanza degli ioni (**dipolo elettrico oscillante**). Poiché un dipolo elettrico oscillante ha la caratteristica di interagire con le onde elettromagnetiche, **questo modo di oscillazione si dice OTTICO**.



Nel modo acustico invece, caratterizzato da oscillazione in fase degli ioni, il momento di dipolo rimane costante.

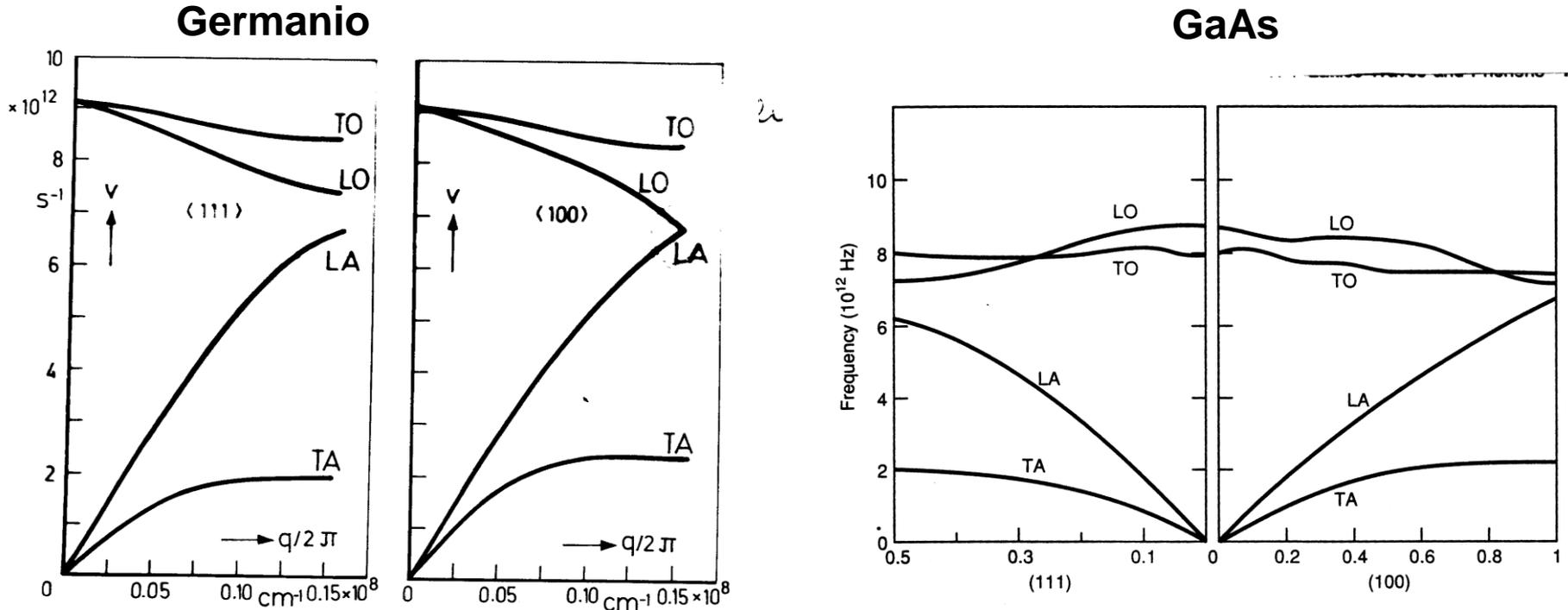
Onde trasversali ottiche e acustiche in reticolo biatomico

Se il cristallo è ionico il modo ottico corrisponde ad avere dipolo elettrico oscillante, da qui deriva la denominazione 'modo ottico'. Per estensione il termine 'ottico' si usa anche nel caso dei cristalli non ionici quando $\omega_i \neq 0$ per $q \rightarrow 0$.



Onde trasversali acustica e ottica in un reticolo ionico lineare biatomico corrispondenti a stessa lunghezza d'onda (stesso valore di q) illustrante il moto in fase (acustico ed opposizione di fase (ottico) di cationi e anioni (da Kittel, Boringhieri, 1982).

Esempi di curve di dispersione per un materiale semiconduttore



Confronto tra curve di dispersione di Ge e GaAs

- (a) Entrambi sono reticoli FCC con base 2 per cui si ha sia branca ottica che acustica.
- (b) Per l'equivalenza dei due modi trasversali si hanno solo due modi ottici e due acustici.
- (c) La differenza di ω a π/a per modo ottico ed acustico si annulla in Ge mentre in GaAs esse sono dovute alla differenza di massa di As e Ga
- (d) La differenza di ω a $q = 0$ per modo ottico longitudinale e trasversale si annulla in Ge, mentre nel GaAs è dovuta alla ionicità di legame.

Curve di dispersione e velocità del suono : Le linee solide nel grafico indicano le pendenze delle corrispondenti velocità del suono calcolate dalle costanti elastiche del materiale

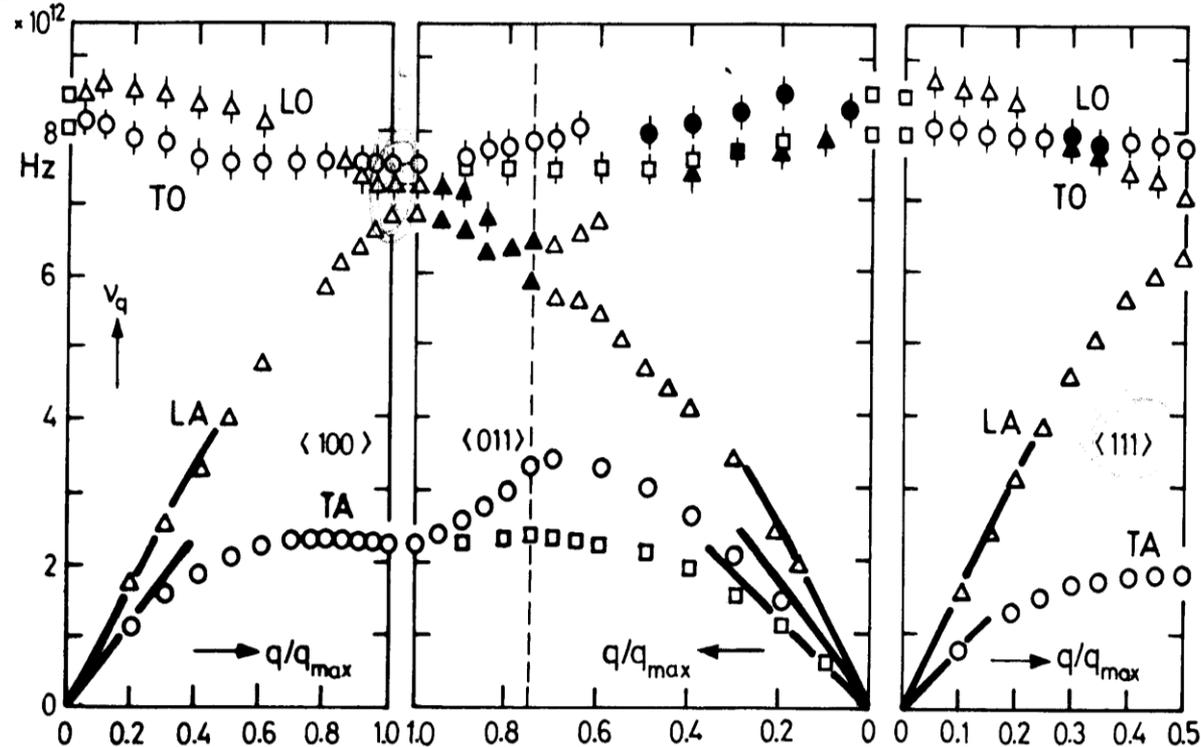
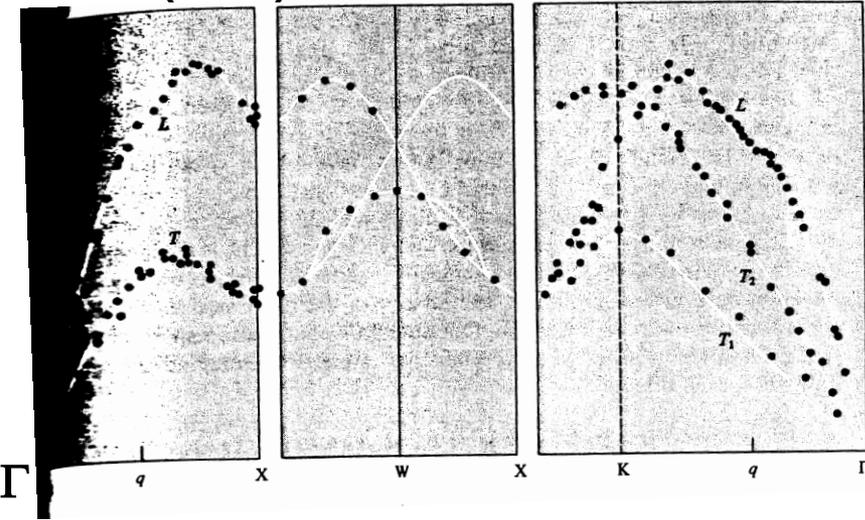


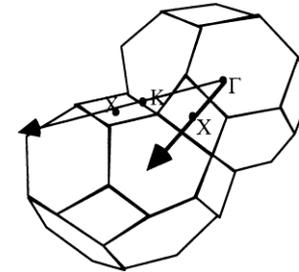
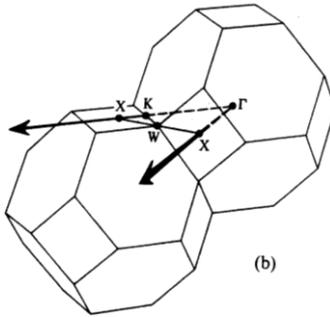
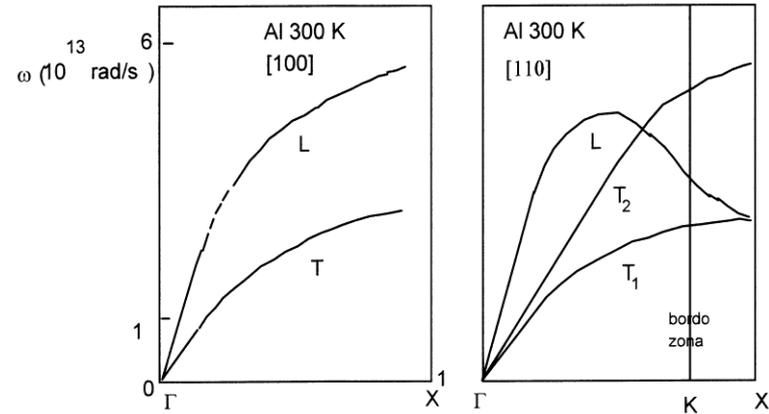
Fig. 6.11. Lattice vibrational spectrum of gallium arsenide at 296 K. The solid points denote frequencies of undetermined polarization. The dashed line indicates the zone boundary in the $\langle 011 \rangle$ direction. The solid lines represent the slopes of the corresponding velocities of sound, calculated from the elastic constants (after [6.52])

Esempi di curve di dispersione per un materiale metallico

Pb (FCC)



Al (FCC)



Zona di Brillouin

Abbiamo reticolo monoatomico FCC **quindi solo branca acustica**. Notiamo che i due modi trasversi sono degeneri in direzione $[100]$ $\Gamma \rightarrow X$ ma non nella direzione $[110]$ ($k \rightarrow \Gamma \rightarrow k$).

Fononi come quanti dell'oscillatore armonico

Per analogia con i fotoni , quanti dello spettro elettromagnetico, è possibile introdurre i **fononi** come **quanti dell'energia di vibrazione reticolare**.

Nell'approssimazione armonica da noi adottata il reticolo è visto come oscillatore armonico con energia quantizzata. Il quanto di energia dell'oscillatore armonico è il fonone, particella di momento $\underline{p} = \hbar \underline{q}$ ed energia $E = \hbar \omega$

dove $\omega = \omega(\underline{q})$ è dato dalle curve di dispersione con \underline{q} valore permesso secondo le condizioni di Born Von Karman.

Livelli energetici per un oscillatore armonico monodimensionale :

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

Si noti che $E_0 \neq 0$ (energia di punto zero)

Energia $E_n \rightarrow n$ fononi di energia $\hbar \omega$

Questa nomenclatura evidenzia il punto di vista corpuscolare e tiene conto della natura discreta dell'eccitazione.

NB: nel caso classico, l'energia del sistema era determinata dall'ampiezza di vibrazione e poteva avere valori arbitrari nel continuo. Questo non e' piu' possibile per l'oscillatore quantomeccanico.

In tre dimensioni:

$$E^{\text{vib}} = \sum_{i=1}^3 \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_i(\mathbf{k}) \left(n_i(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right)$$

- 3N oscillatori armonici di frequenza $\omega_i(\mathbf{k})$ che contribuiscono all'energia mediante termini $\hbar \omega_i(\underline{k})$.
- I fononi sono bosoni perchè **ogni modo di vibrazione può corrispondere ad un numero arbitrario di fononi indistinguibili.** → utilizzo la statistica di Bose Einstein.
- Il numero di fononi non è costante, **all'aumentare della temperatura sempre più fononi vengono creati e l'energia del reticolo aumenta**
→ $\alpha = 0$.

Energia vibrazionale
del reticolo:

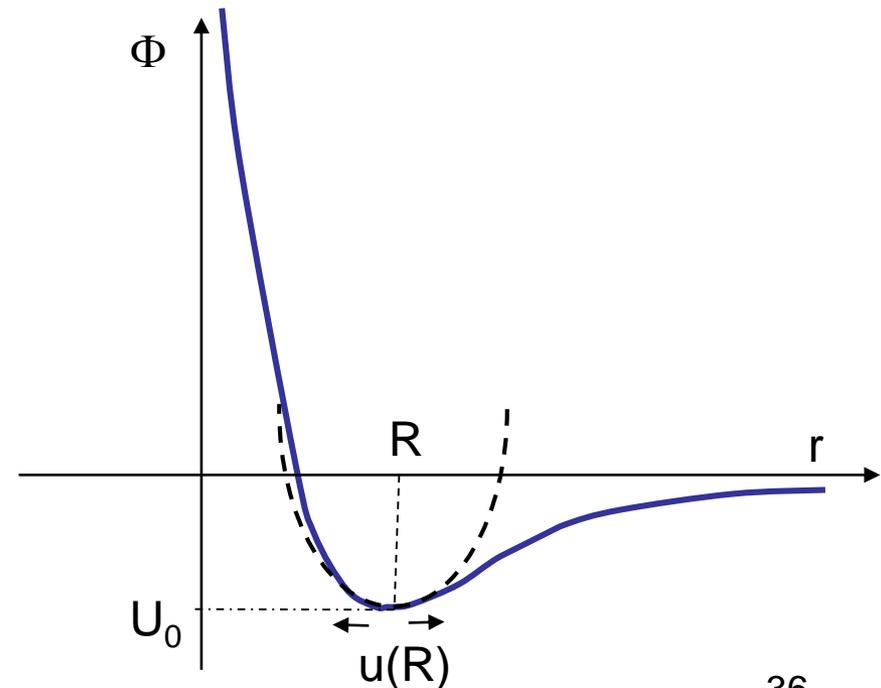
$$E^{\text{vib}}(T) = \sum_{i=1}^3 \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_i(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_i(\mathbf{k})}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

Fenomeni anarmonici

Ci sono un certo numero di effetti che non possono essere descritti dall'approssimazione armonica delle vibrazioni reticolari. Le due più importanti sono l'**espansione termica** e il **trasporto di calore**.

In un cristallo rigorosamente armonico la dimensione del solido all'equilibrio non dipende dalla temperatura. E' intuitivo, considerando che se siamo alla posizione di equilibrio, ed espandiamo la serie di Taylor solo al secondo ordine, il potenziale armonico risulta simmetrico rispetto ad entrambi i lati.

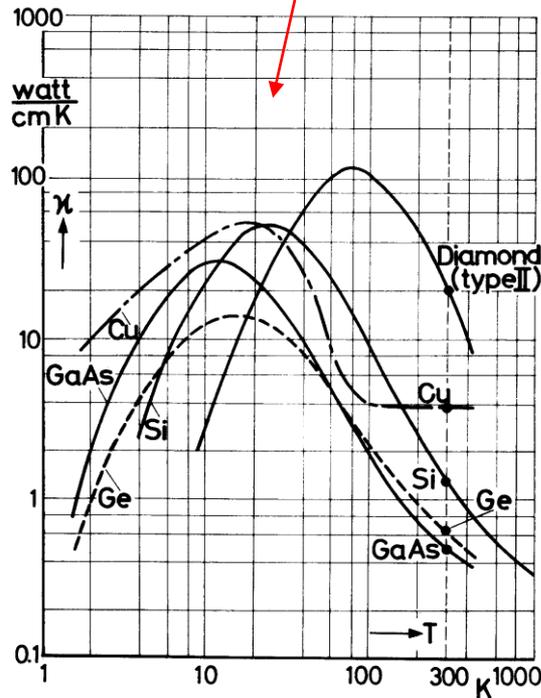
Già da **considerazioni di simmetria** risulta perciò chiaro che la **posizione di equilibrio di una particella che vibra intorno al suo minimo ad ogni temperatura coincide con il minimo stesso**. Se tale minimo rappresenta la lunghezza di legame non ne osserveremo variazioni con la temperatura. **Da quanto detto si capisce che l'espansione termica si descrive come fenomeno anarmonico**. La trattazione non è però argomento di questo corso.



Conducibilità termica

$$\underline{W} = -K \underline{\nabla T}$$

Confronto della conducibilità termica di semiconduttori, isolanti e metalli al variare della temperatura



Vediamo come un materiale isolante come il diamante (gap 5.5eV) presenti una conducibilità termica a temperatura ambiente sensibilmente superiore a quella dei metalli!

Questo è dovuto al fatto che il calore viene trasportato sia dagli elettroni di conduzione (metalli) che dalle vibrazioni reticolari (tutti i solidi)

Conducibilità termica: contributo reticolare

Il calore creato in un certo punto del solido ad un determinato istante, potrebbe essere descritto nella forma di un **pacchetto d'onda di vibrazioni reticolari**. Questo però, in un reticolo rigorosamente armonico, viaggerebbe indefinitamente, dato che i **fononi sono soluzioni perfette**. Di conseguenza, un solido armonico è caratterizzato da una **conducibilità termica infinita**, analogamente al caso per cui un metallo con reticolo rigido e perfetto risulta caratterizzato da una conducibilità elettrica infinita.

Il trasporto del calore deve quindi essere descritto considerando i termini anarmonici oltre a quello quadratico. Un trattamento esatto, come nel caso armonico, non è però più possibile. Si considera perciò l'effetto dei termini anarmonici come **piccola perturbazione del modello fononico sviluppato per il cristallo armonico**. In questo modello i fononi non sono più soluzioni perfette delle equazioni di moto, ma solo approssimazioni. Ciò significa che, se ad un tempo t le vibrazioni del solido fossero descrivibili esattamente da un fonone, questa descrizione diverrebbe via via peggiore al passare del tempo. Questo concetto si esprime considerando **un tempo di vita medio del fonone o analogamente un libero cammino medio del fonone**: i fononi possono decadere o **interagire tra loro con collisioni o con le impurezze del cristallo (scattering)**. Queste interazioni sono all'origine della conducibilità termica finita del solido.

Termini Anarmonici e scattering tra fononi

Se esprimo l'energia potenziale del reticolo come: $U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$

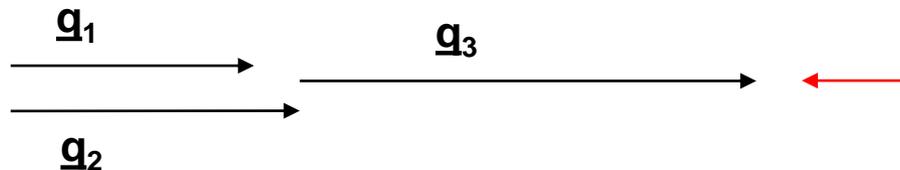
Osservo che valgono le seguenti considerazioni:

Termine quadratico: gas di fononi liberi (non interagenti)

Termine cubico: gas di fononi interagenti.

→ Processi di scattering a tre fononi $q_1 + q_2 = q_3$

Termine quartico: scattering a quattro fononi, etc.



Esempio di interazione di due fononi longitudinali paralleli che dà luogo ad un terzo fonone longitudinale

Libero cammino medio dei fononi

Per quantificare le collisioni tra fononi e tra fononi ed impurezze introduco il concetto di **libero cammino medio dei fononi**. Il trasporto di calore sia dovuto al flusso di fononi nella direzione del gradiente (x). Siano:

τ = tempo di vita medio del fonone tra collisioni successive,
 v_x = velocità del flusso di fononi nella direzione del gradiente di temperatura

definisco : $\ell = \text{libero cammino medio dei fononi} = v_x \tau$.

Vediamo con un modello semplice come la conducibilità termica sia regolata dal **libero cammino medio dei fononi** ℓ

Relazione tra libero cammino medio dei fononi e conducibilità termica del solido

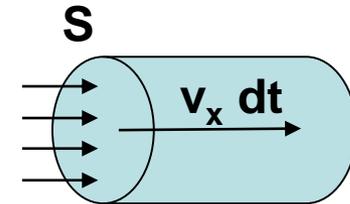
dN = numero di fononi che si muovono con velocità v_x lungo la direzione x del gradiente di temperatura attraverso la sezione S nel tempo dt : $dN = nv_x S dt$

n = concentrazione di fononi = N/V .

Flusso di fononi che viaggiano lungo la direzione x

per unità di superficie :

$$\phi = \frac{dN}{S dt} = nv_x$$



$Q = c\Delta T$ = calore ceduto dal singolo fonone che si muove da un punto con temperatura $T + \Delta T$ ad un punto con temperatura T distante circa un libero cammino medio,

c = capacità termica di un fonone.

Determino la ΔT tra gli estremi del libero cammino medio: utilizzando $\frac{\Delta T}{\ell} \approx \frac{dT}{dx}$

si ha:

$$\rightarrow \Delta T = \frac{dT}{dx} \ell = \frac{dT}{dx} v_x \tau$$

Calcolo il flusso di calore per unità di tempo e superficie: $W = -c\Delta T \cdot \phi$

$$W = -c \frac{dT}{dx} v_x \tau \cdot nv_x = -nc \frac{dT}{dx} v_x^2 \tau = -K \frac{dT}{dx} \quad \rightarrow K \approx C v_x \ell$$

con C = capacità termica dei fononi per unità di volume = $cN/V = cn$.

La conducibilità termica dipende linearmente dal libero cammino medio dei fononi. Se questi non interagiscono la conducibilità termica tende all'infinito (approssimazione armonica), se essi collidono molto frequentemente la conducibilità termica è piccola.