UNIVERSIDAD COMPLUTENSE MADRID

2.- PROPIEDADES TÉRMICAS

FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO II

2. Propiedades térmicas

- Capacidad Calorífica.
- Ley de Dulong y Petit
- Modelos clásicos de Debye y Einstein. Dilatación térmica.
- Conductividad térmica.
- Procesos de interacción entre fonones.
- Criterio de Lindemann.
- Efecto termoeléctrico.

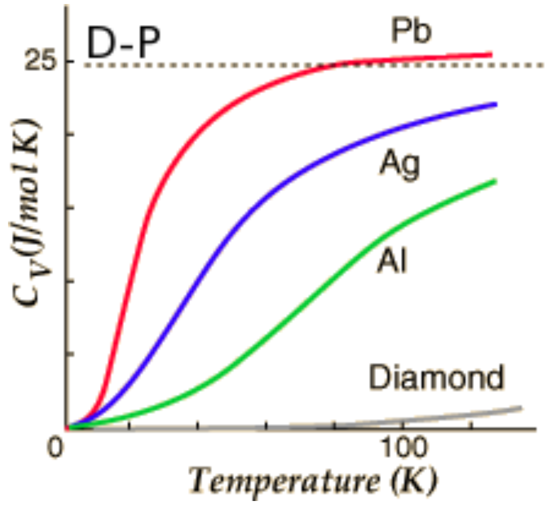
Capacidad Calorífica

- Teoría clásica, la densidad de energía térmica viene dada por el principio de equipartición de la energía.

- Para un cristal con N átomos en un volumen V, la densidad de energía termica es: $u = u_{eq} + 3nk_BT \quad (\,con\, n = {}^{N}/_{V})$

- El calor específico es independiente de T: $c_v = 3nk_B$ (**LEY DE DULONG-PETIT 1819**). " **El calor específico por ión es de $3k_B$** "

- EXPERIMENTALMENTE
  - ✓ Para T Bajas, Cv decrece tendiendo a 0
  - ✓ Incluso a T altas, parece que la tendencia de Cv no es el valor predicho por la ley de Dulong-Petit



Capacidad Calorífica

- Desde el punto de vista cuántico. La densidad de energía

$$u = \frac{1}{V} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} / \sum_i e^{-\beta E_i} \;\; = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} ln \sum_i e^{-\beta E_i}$$

- La suma es sobre todos los estados estacionarios con energía:

$$E_i = \sum_{\mathbf{k}s} (n^i_{\mathbf{k}s} + \tfrac{1}{2}) \hbar \omega_s(\mathbf{k}), \;\; n^i_{\mathbf{k}s} = 0, 1, 2, \ldots$$

- La densidad de energía interna será por tanto:

$$u = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) [n_s(\mathbf{k}) + \tfrac{1}{2}]$$

- Donde $n_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1}$ es la función de distribución de Bose-Einstein (número promedio de fonones de la rama s con vector de onda k a una temperatura T)

Capacidad Calorífica a T alta

- Por tanto el Calor Específico a volumen constante vendrá dado por

$$c_v = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}s} \frac{\partial}{\partial T}\frac{\hbar\omega_s \mathbf{k}}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})}-1}$$

- CASOS INTERESANTES:

  ✓ Cuando $k_B T \gg \hbar\omega_s(k)$ todos los modos de vibración están excitados. Podemos hacer el siguiente cambio de variable ($\beta\hbar\omega_s(k) = x$) y la siguiente aproximación:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x}[1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + O(x^3)]$$

  ✓ Si nos quedamos en el primer término de la aproximación

$$c_v = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}s} \frac{\partial}{\partial T} k_B T = \frac{3N}{V} k_B$$

DULONG-PETIT

Capacidad Calorífica a T baja

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x}[1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + O(x^3)]$$

- ✓ El segundo término es independiente de la temperatura.
- ✓ Podríamos tomar términos superiores para ver posibles correcciones pero dominarían los términos anarmónicos.

❑ CASOS INTERESANTES:

✓ Si se considera un cristal suficientemente grande, el conjunto de vectores de onda es bastante denso en la 1ª zona de Brillouin. Entonces el calor específico se puede escribir como:

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_i \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1}$$

Capacidad Calorífica a T baja

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_i \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1}$$

✓ A temperaturas T suficientemente bajas, los modos $\hbar\omega_s(k) \gg k_B T$ no contribuirán. Esta condición la cumplirán los modos ópticos. Por lo que sólo los modos acústicos contribuirán al calor específico, incluso podemos decir que a cualquier T si la longitud de onda es suficientemente grande.

- APROXIMACIONES

1. Ignoramos las ramas ópticas.
2. Usamos una relación de dispersión lineal $\omega_s(k) = v_g \cdot k$
3. Integramos a todo valor de k.

$$\boxed{c_v = \frac{\partial}{\partial T} \text{const} \times \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \propto T^3}$$

Capacidad Calorífica a T intermedia

- Los modelos de Einstein y Debye utilizan expresiones aproximadas para la relación de dispersión y así calcular el valor de la capacidad calorífica.

- **MODELO DE DEBYE**

Debye reemplaza todas las ramas por 3 ramas acústicas, con una relación de dispersión lineal $\boldsymbol{\omega_s(k) = c \cdot k}$ (*donde c=* v_g) . Lo único que hay que tener en cuenta es que los límites de la integral no son los anteriores sino que se debe integrar sobre una espera de radio $\boldsymbol{k_D = \left(6\pi^2\, n\right)^{1/3}}$

$$N(2\pi)^3/V = (4\pi/3)\kappa_D^3$$

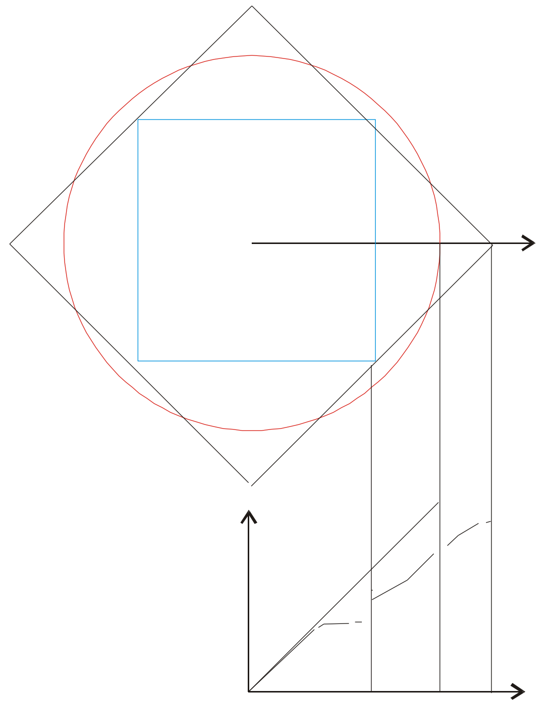
$$c_v = \frac{\partial}{\partial T}\frac{3\hbar c}{2\pi^2}\int_0^{\kappa_D}\frac{\kappa^3}{e^{\beta\hbar c\kappa}-1}\,d\kappa = 9n\kappa_D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}dx\,\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}$$

Modelo de Debye

$$\Theta_D \equiv \hbar\omega_D/k_B \qquad \omega_D = \kappa_D c$$

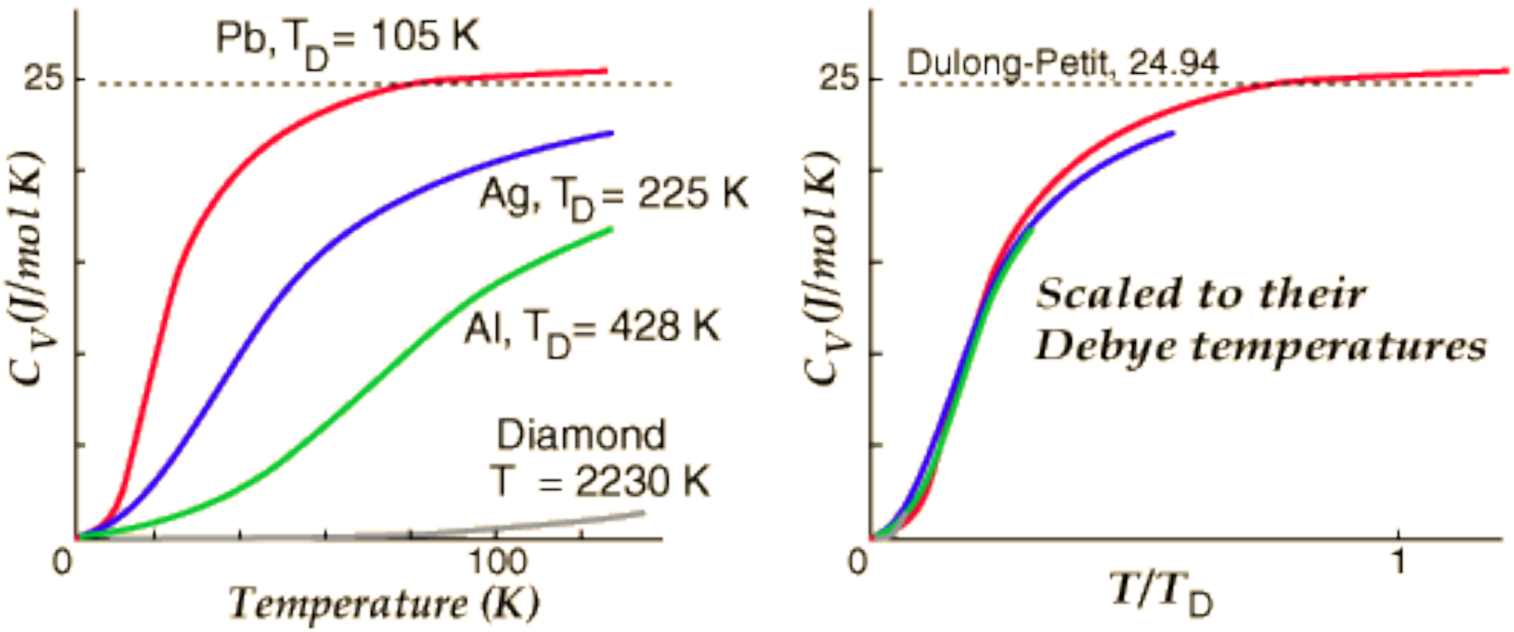
$$c_v = \frac{\partial}{\partial T}\frac{3\hbar c}{2\pi^2}\int_0^{\kappa_D}\frac{\kappa^3}{e^{\beta\hbar c\kappa}-1}\,d\kappa = 9n\kappa_D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}dx\,\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}$$

$$\boxed{c_v = 234nk_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad T \ll \Theta_D}$$



Modelo de Debye

La temperatura de Debye separa la región de bajas T, donde se debe usar Mecánica Cuántica de la región de altas T donde rige la Mecánica Clásica.



Capacidad Calorífica a T intermedia

- Los modelos de Einstein y Debye utilizan expresiones aproximadas para la relación de dispersión y así calcular el valor de la capacidad calorífica.

- **MODELO DE EINSTEIN**

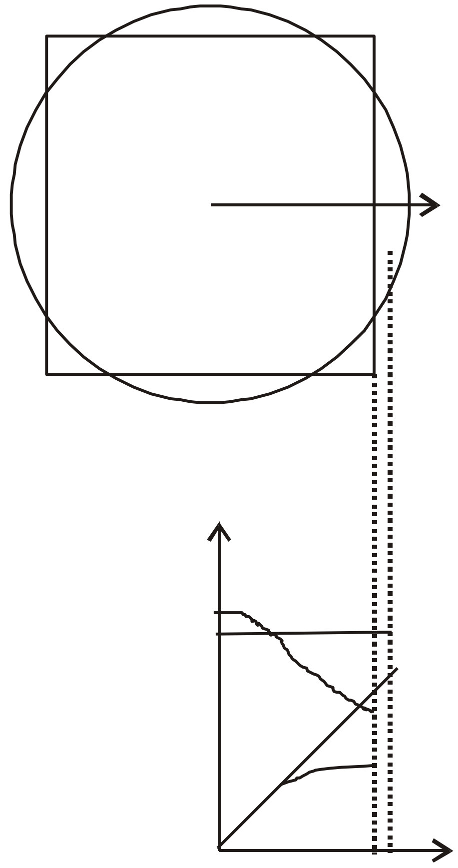
Einstein reemplaza todas las ramas óptias por una frecuencia constante ω_E . Este modelo se utiliza para describir fonones poco dispersivos como sucede con los fonones ópticos.

$$c_v = 3k_B \frac{N}{V} \left(\frac{x e^{x/2}}{e^x - 1} \right)^2 \qquad x \equiv \beta \hbar \omega$$

Sin embargo a temperaturas T bajas, este modelo predice un decrecimiento exponencial del calor específico que no se corresponde exáctamente con los experimentos.

$$(c_v \sim \exp(\hbar\omega / k_B T))$$

Modelo de Einstein



Efectos Anarmónicos

$$\frac{1}{e^x-1} = \frac{1}{x}[1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + O(x^3)]$$

A alta T, no siempre c_v sigue la ley de Dulong-Petit. Además en las medidas de dispersión de fonones mediante técnicas de dispersión, los picos tienen una cierta anchura.

Los efectos anarmónicos nos permitirán explicar ciertas propiedades como la **dilatación térmica** y la **conductividad térmica**.