

Experimentalphysik V

Gehört bei Prof. Dr. Löhneysen

KIT - Karlsruher Institut für Technologie

Wintersemester 2012/13

Mitschriebe ausgearbeitet von

Philipp Basler, Nils Braun, Larissa Bauer

Überprüft von Dennis Roy

12. Februar 2013

Inhaltsverzeichnis

0.1	Einführung in die Festkörperphysik	6
1	Bindungstypen	9
1.1	Allgemeines	9
1.2	Kovalente Bindung	10
2	Kristallstrukturen	23
2.1	Punktgitter, Elementarzelle, Basis	23
2.2	Symmetrieeigenschaften der Kristalle	25
2.3	Fundamentale Gittertypen ("Bravais-Gitter")	27
2.4	Kristallographische Punktgruppen	28
2.5	Einfache Kristallstrukturen	28
2.6	Indizierung von Kristallebenen und Richtungen	30
3	Beugung und reziprokes Gitter	35
3.1	Allgemeines zur Beugung	35
3.2	Streuung an periodischen Strukturen	37
3.3	Beugungsbedingung nach Laue	38
3.4	Reziprokes Gitter	38
3.5	Geometrische Deutung der Streubedingung (Ewald Konstruktion)	40
3.6	Bragg'sche Deutung der Beugungsbedingung	41
3.7	Brillouin-Zone	42
3.8	Strukturfaktor	43
3.9	Atomstreufaktor	44
3.10	Temperaturabhängigkeit der Streuintensität	45
3.11	Methoden der Strukturanalyse	46
4	Gitterdynamik	51
4.1	Adiabatische oder Born-Oppenheimer-Näherung	51
4.2	Das Potential und die Ionenbewegung in harmonischer Näherung	52

4.3	Lineare einatomige Kette	53
4.4	Lineare zweiatomige Kette	59
4.5	Schwingungen des dreidimensionalen Gitters	61
4.6	Quantisierung der Gitterschwingungen	64
4.7	Streuung an zeitlich veränderlichen Strukturen	65
4.8	Bestimmung von Phononen-Dispersionsrelationen	66
5	Thermische Eigenschaften des Gitters	69
5.1	Mittlere thermische Energie eines harmonischen Oszillators	69
5.2	Spezifische Wärme des Gitters	70
5.3	Anharmonische Effekte	72
5.4	Thermische Ausdehnung	72
5.5	Wärmeleitfähigkeit des Gitters	73
6	Dielektrische Eigenschaften von Isolatoren	79
6.1	Makroskopisches und mikroskopisches elektrisches Feld	79
6.2	Dielektrische Konstante und Polarisierbarkeit	82
6.3	Verschiebungspolarisierbarkeit	83
7	Das freie Elektronengas	87
7.1	Drude-Modell - Elektrische Eigenschaften	87
7.2	Drude-Modell - Thermische Eigenschaften	95
7.3	Sommerfeld-Modell	96
7.4	Thermische Anregungen im freien Elektronengas: Fermi-Dirac-Verteilung	100
7.5	Spezifische Wärme im Sommerfeld-Modell	102
7.6	Transporteigenschaften im Sommerfeld-Modell	104
8	Elektronen im periodischen Potential	105
8.1	Bloch-Zustände	105
8.2	Elektronen im schwachen periodischen Potential	109
8.3	Brillouin-Zonen und Fermi-Flächen	114
8.4	Näherung für stark gebundene Elektronen (Tight Binding)	116
9	Halbklassische Dynamik von Kristallelektronen	119
9.1	Halbklassische Bewegungsgleichungen	119
9.2	Effektive Masse, Elektronen und Löcher	122
9.3	Boltzmann-Gleichung	124
9.4	Elektrische Streuprozesse in Metallen	129
9.5	Elektron-Elektron-Wechselwirkung	131

9.6	Quanteneffekte im elektronischen Transport	132
10	Halbleiter	135
10.1	Allgemeine Eigenschaften	136
10.2	Konzentration der Ladungsträger	138
10.3	Dotierte Halbleiter	139
10.4	pn-Übergang	143
11	Grundbegriffe der Supraleitung	145
11.1	Idealer Leiter und idealer Diamagnet	145
11.2	London-Gleichungen	146
11.3	Cooper-Paare und BCS-Theorie	149
11.4	Supraleiter 1. und 2. Art	152
11.5	Supraleitende Oxide	153

Literaturliste

- C.Kittel Einführung in die Festkörperphysik Oldenbourg-verlag 2005 (14. Auflage)
- N.W.Ashcroft, N.D.Mermin Festkörperphysik Oldenbourg-Verlag 2005 (3.Auflage)
- H.Ibach, H.Lüth Festkörperphysik Springer-Verlag 2002 (6.Auflage)
- S.Hunklinger Festkörperphysik Oldenbourg-Verlag 2009 (2.Auflage)

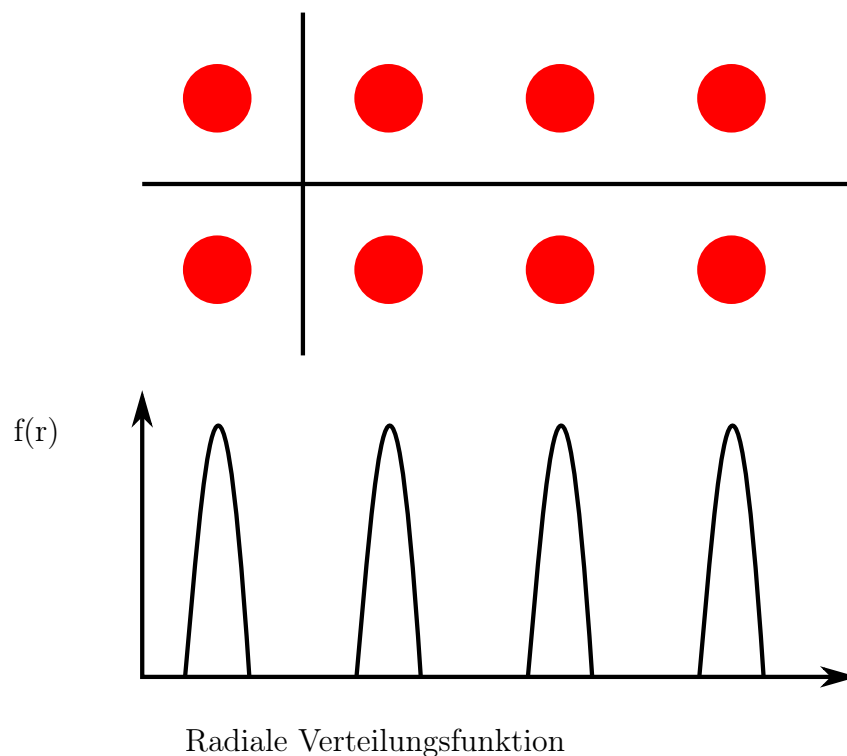
0.1 Einführung in die Festkörperphysik

Studium fester Materie vom atomaren Aufbau her, viele Atome $\propto 10^{23} \frac{1}{\text{cm}^3}$. Also ein "N-Körperproblem". Benötigt wird Quantenmechanik und Statistische Physik. Vereinfachung: meist elementare Bausteine - Atome, Ionen oder Moleküle, regelmäßig angeordnet.

Auch in kristallinen Defekte: Korngrenzen, Fehlstellen, Versetzungen, Fremdatome, ...

0.1.1 Kristalline Festkörper

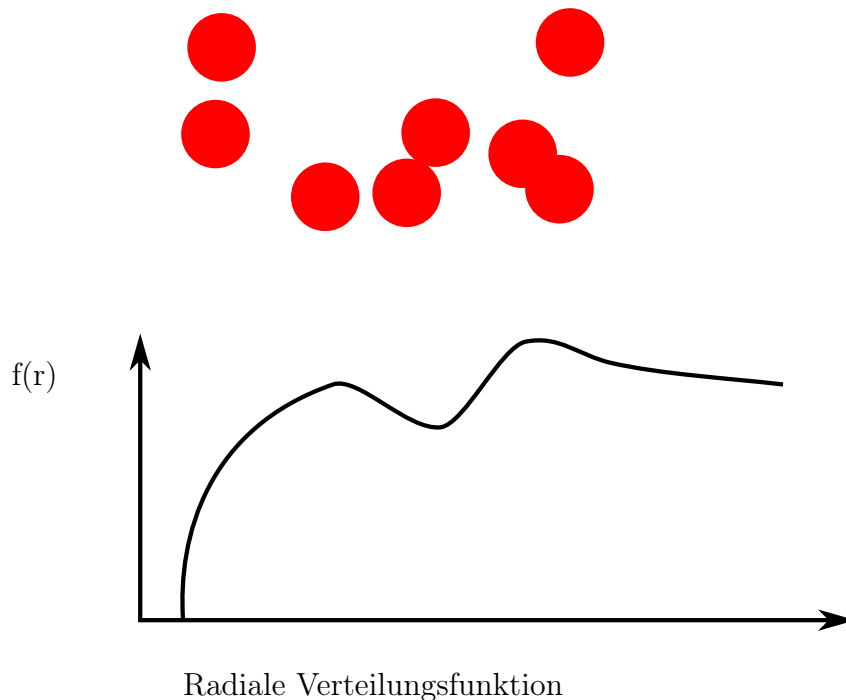
3-dim. periodische Anordnung von Bausteinen. Jeder Baustein hat eine bestimmte Umgebung, die sich periodisch wiederholt.



Translationssymmetrie, weitere Symmetrien: Rotation, Spiegelung. i.a. Kristalle anisotrop, Eigenschaften anisotrop.

Anwendungen: Materialforschung

0.1.2 Amorphe Festkörper



”regellose” Anordnung von Bausteinen, keine atomare Fernordnung, aber Nahordnung. Ähnlich wie Flüssigkeiten, eingefrorene Flüssigkeit, hier nur Kristalle behandelt.

Anwendungen: Weichmagnete, hohe Grenze für plastische Verformung, ”Liquid Metal Golf”

0.1.3 Historie

Seit ca. 200 Jahren makroskopische Eigenschaften, Symmetrien, ...

0.1.4 Satz Wiedemann-Franz (1857)

$$\frac{\kappa}{\sigma \cdot T} = \text{const}$$

κ = Wärmeleitfähigkeit, σ = elektrische Leitfähigkeit.

**Satz
Wiedemann
Franz
(1857)**

- 1900: Drude : freies Elektronengas in Metallen (klassisch)
- 1910: v.Laue, Ewald, Bragg: Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen $\implies$ mikroskopische Atomanordnung
- 1911: Kamerlingh Onnes: Supraleitung
- 1930: Bethe, Sommerfeld: Fermi-Statistik auf freie Elektronen angewandt
- 1948: Bardeen, Brittain, Shockley: Transistor
- 1957: Bardeen, Cooper, Schrieffer (BCS) : Erklärung der Supraleitung.

0.1.5 Heutige Festkörperphysik

- (a) Grundlegende Physikalische Eigenschaften :
Wechselwirkung zwischen Elektronen, Vielteilcheneffekte. magnetische Momente, Unordnung, Topologien (Top-Isolatoren)
- (b) neue Phänomene, Quantisierter Hall-Effekt 1979 v. Klitzing (Nobelpreis 1985). "Hochtemperatur"-Supraleitung , $T_{c,max} \propto 150$ K. Bednorz, Müller 1986, Nobelpreis 1987.
- (c) Materialwissenschaft:
Halbleiter nach Maß, Grundlage der IT-Branche, Magnete Nd-Fe-B (Hartmagnete)
- (d) künstliche Strukturen
Vielfachschichten, Grünberg Fert 1989 (Nobelpreis 2007), Widerstand im Magnetfeld "GMR" , Nanostrukturen
- (e) neue experimentelle Methoden: neue Spektroskopien, Rastertunnelmikroskopie (Binnig, Rohrer 1981, Nobelpreis 1986)
- (f) Oberflächenphysik
Katalyse : Ertl Nobelpreis 2007 (Chemie).
allgemeine "Kondensierte Materie"
 - Festkörper
 - Flüssigkeiten
 - ultrakalte Gase

Kapitel 1

Bindungstypen

1.1 Allgemeines

Die Energie freier Bausteine minus die Energie der Bausteine im Kristall ist gleich die Bindungsenergie U_b (Kohäsionsenergie, statische Gitterenergie). Sie wird bei der Kristallbildung frei.

Es herrscht eine anziehende Wechselwirkung bei großen Abständen. Damit entsteht der Festkörper.

Bei kleinen Abständen existiert eine abstoßende Wechselwirkung, dadurch wird die stabile Lage ermöglicht.

Als allgemeinen Ansatz für die potentielle Energie zweier Atome (Ione, Moleküle) mit Abstand r_{ij} wählen wir

$$\Phi_{ij} = -\frac{a}{r_{ij}^m} + \frac{b}{r_{ij}^n}$$

wobei $a, b, m, n > 0$, $m < n$ Konstanten sind.

Die Bindungsenergie U_b ist aus Φ_{ij} berechenbar.

$$U_b \approx 0.1 - 10 \text{ eV/Atom}$$

Ursache: elektrostatische Potentiale der Elektronen

Vier Bindungstypen

- kovalente Bindung
- ionische Bindung
- metallische Bindung

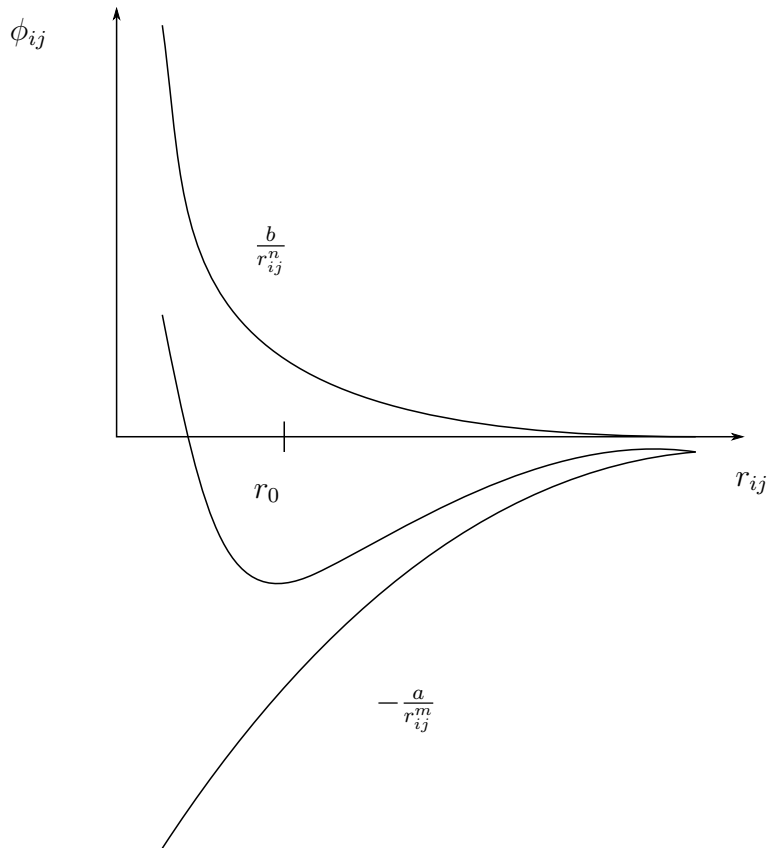


Abbildung 1.1: Einzelne Anteile des Potentials

- van-der-Waals-Bindung (Vakuum-Fluktuationen)
- Wasserstoffbrückenbindung

Bild aus
Kittel
einscan-
nen,
Bindungstypen
in
Kristallen

In der Natur gibt es häufig Mischformen der Bindungstypen.

1.2 Kovalente Bindung

Kovalente Bindungen entstehen durch Überlappen der Wellenfunktion der Elektronenhüllen nächster Nachbarn.

Näherungsverfahren: z.B. Variationsrechnung

Am Beispiel eines Moleküls. Wir verwenden die Schrödingergleichung

$$H\Psi = E\Psi$$

wobei Ψ eine exakte Lösung für das Molekül ist.

Die Erwartungswerte der Energie sind dann

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\mathbf{r}}{\int \Psi^* \Psi d\mathbf{r}}$$

Wir benutzen im folgenden einen Satz aus der Variationsrechnung: Wenn $\Psi' \neq \Psi$ eine Näherungslösung ist, dann gilt für den Grundzustand

$$E \leq E' = \frac{\int \Psi'^* H \Psi' d\mathbf{r}}{\int \Psi'^* \Psi' d\mathbf{r}}$$

Wir gehen folgendermaßen vor: Wir suchen eine Näherungsfunktion mit frei wählbaren Parametern $a, b, c, \dots$, dann minimieren wir $E'(a, b, c, \dots)$.

Verschiedene Methoden unterscheiden sich in der Wahl der Näherungsfunktion Ψ' . Wir betrachten zwei davon näher:

LCAO-Methode (Linear Combination of Atome Orbitals) Wir betrachten das Beispiel von H_2^+ und H_2 .

Ansatz: $\Psi' = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B$, wobei Ψ_A, Ψ_B Eigenzustände der Atome A und B sind.

Hamilton-Operator:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{ZZ'e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

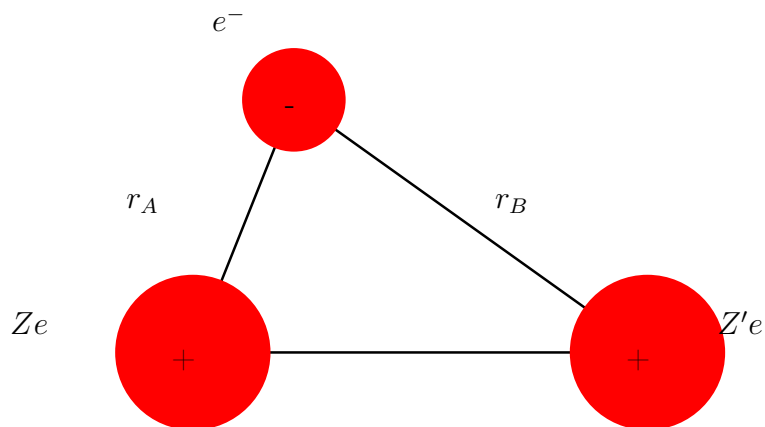


Abbildung 1.2: Linearkombination der Orbitale

Man erhält nach einiger Rechnung (siehe Folie im Web):

$$E_{\pm} \approx E'_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}$$

$$H_{AA} = \int \Psi_A^* H \Psi_A dr, \quad S = \int \Psi_A^* \Psi_B dr$$

$$C_A = \pm C_B$$

Diskussion: zwei Lösungen:

- $E' = E'_-$ mit Wellenfunktion $\Psi_- \sim \Psi_A - \Psi_B$
- $E' = E'_+$ mit Wellenfunktion $\Psi_+ \sim \Psi_A + \Psi_B$

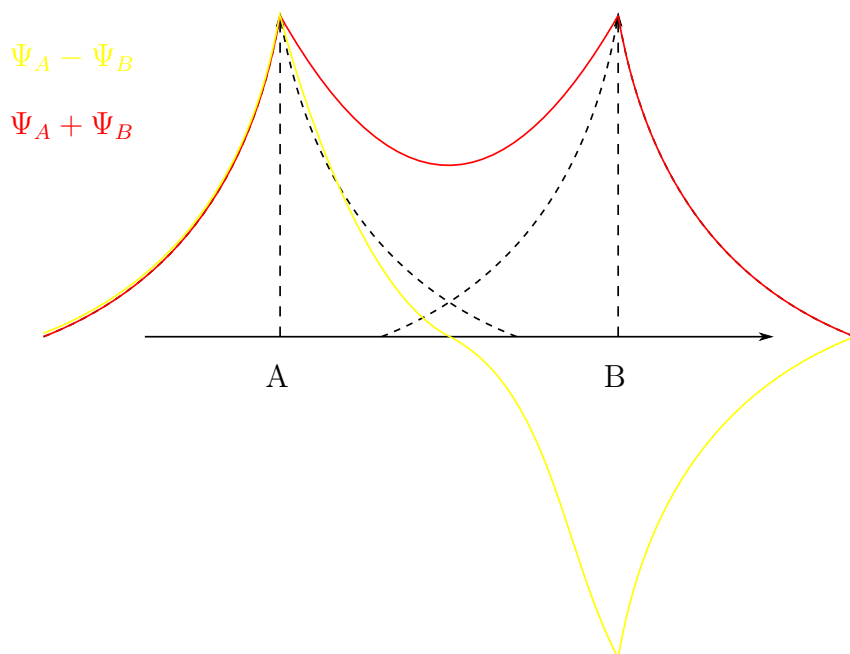


Abbildung 1.3: Wellenfunktionen

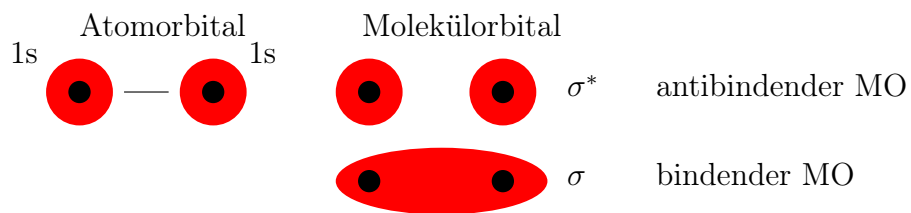


Abbildung 1.4: Atomorbital und Molekülorbital

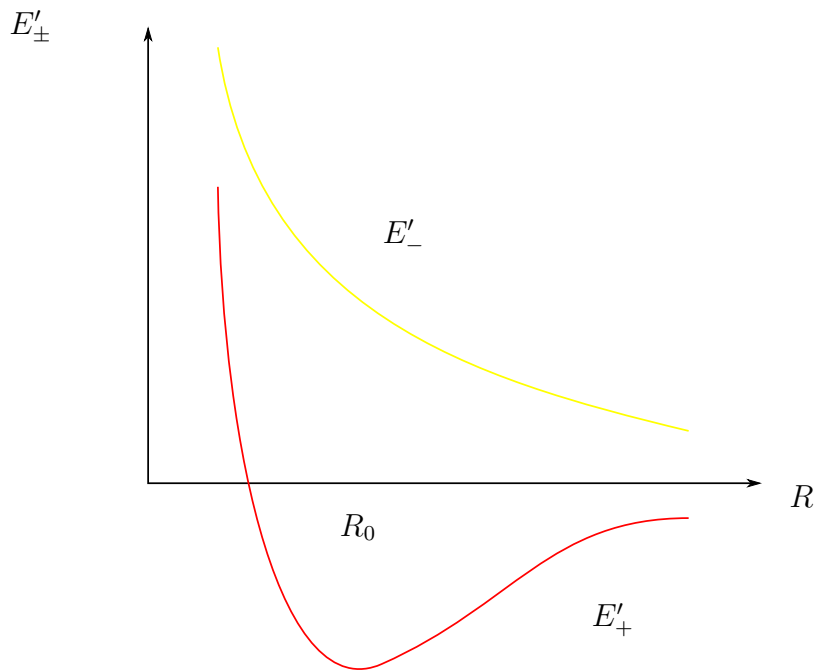


Abbildung 1.5: für festes R

$$E_B = 2.65 \text{ eV für } H_2^+$$

Je größer S und H_{AB} , desto größer ist die Energieabsenkung gegenüber H_{AA} .

Die Bedingung für eine kovalente Bindung ist eine Überlappung der Orbitale und H_{AB} .

Beispiel:

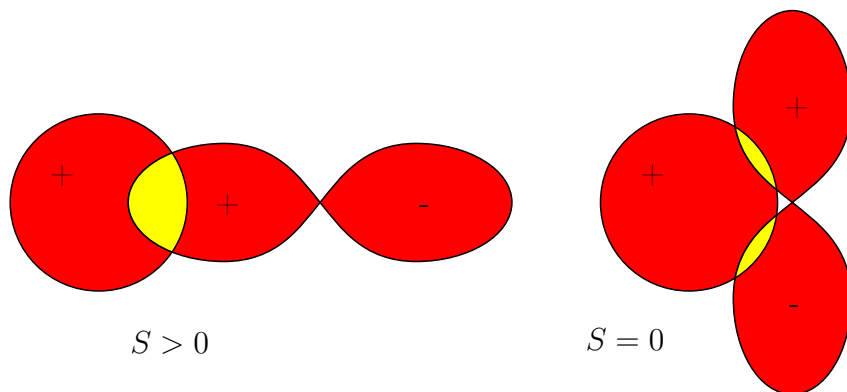


Abbildung 1.6: kovalente Bindung mit $S > 0$ und $S = 0$

Kovalente Bindungen sind gerichtet (es können sich nur bestimmte Richtungen der Bindung ausbilden. Deshalb ist die Anzahl der Bindungsnachbarn bei kovalenten Bindungen meist geringer als in der dichtesten Kugelpackung).

H_2^+ und H_2 : In dieser Näherung haben beide das gleiche Molekülorbital. Bei H_2 sind zwei Elektronen im Grundzustand $E'_+ \approx E_+$. Daraus resultiert, dass die Spineinstellung bei der Elektronen antiparallel ist, der Spin ist also gleich Null (Singulett). Im antibindenden

Zustand E'_- ist die Spineinstellung der beiden Elektronen parallel, also ist der Spin gleich 1 (Triplett). Aufgrund des Pauli-prinzips muss die Spin-Funktion nämlich symmetrisch sein, wenn die Ortswellenfunktion antisymmetrisch ist.

$$E_B(H_2^+) = 2.65 \text{ eV}$$

$$E_B(H_2) = 4.72 \text{ eV} < 2E_B(H_2^+)$$

Die Coulombwechselwirkung führt zur Abstoßung, die die Bindungsenergie schwächt.

CH_4 -Molekül C $1s^2 2s^2 2p^2$

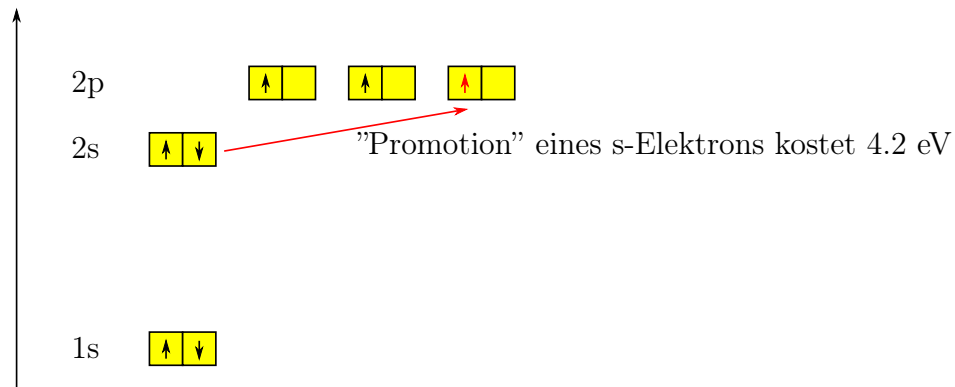


Abbildung 1.7: Elektronenkonfiguration

In vierwertigen Kohlenstoffverbindungen wird ein s -Elektron zu $2s2p^3$ befördert. Dies kostet 4,2 eV.

C kann nun vier Bindungen eingehen. Daraus resultiert eine Absenkung der Gesamtenergie, es entsteht also ein Netto-Energiegewinn durch Hybridisierung.

sp^3 -Hybridorbitale zeigen auf vier Eckpunkte eines Tetraeders. Der Tetraeder kann in einen Würfel eingeschrieben werden.

Diamant-Gitter:

Das Diamant-Gitter besteht aus zwei ineinandergeschachtelten kubisch-flächenzentrierten Gittern von C-Atomen, die um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind.

Atom	Abstand zwischen Atomen	E_B in eV/Atom
C	1.54 Å	7.3
Si	2.35 Å	4.64
Ge	2.45 Å	3.87
α -Sn	2.81 Å	3.12

Als einziges von diesen Elementen hat Kohlenstoff auch die niedrigere Hybridisierungsstufe. z.B. sp^2 aus $2s, 2p_x, 2p_y$

$2p_z$ Orbital ist nicht hybridisiert.

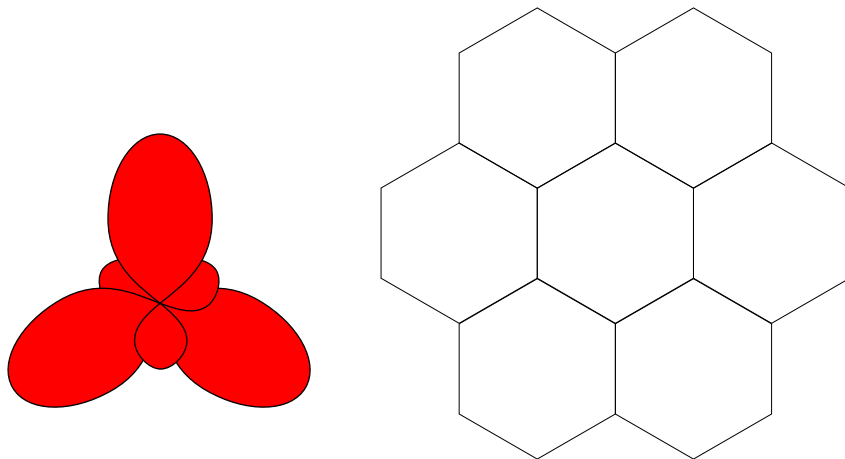
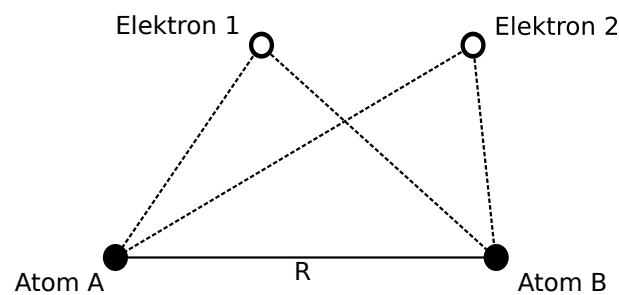


Abbildung 1.8: Graphit

Valenzbindungsmethode (Heitler und London)



$$\psi_1 = \psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)$$

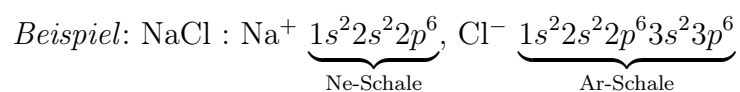
$$\psi_2 = \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1)$$

Ansatz für Näherungsfunktion

$$\psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = a\psi_1 + b\psi_2$$

E' für ψ' berechnen und bezüglich a,b minimalisieren -> Ashcroft-Mermin

1.2.1 Ionenbindung



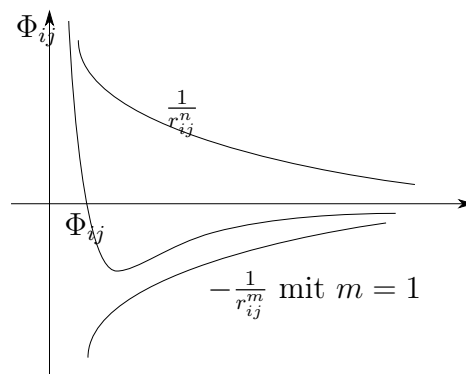
Anziehung erfolgt über elektrostatische und ungerichtete Bindungen. Die Abstoßung erfolgt bei starker Annäherung durch die Abstoßung abgeschlossener Edelgasschalen, d.h.

Elektronen müssen auf höhere antibindende Orbitale gebracht werden. Empirisch folgt die Abstoßung $\frac{1}{r^n}$. n wird empirisch bestimmt.

Daraus folgt das resultierende Paarpotential

$$\Phi_{ij} = \pm \frac{Z^2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}$$

Z ist die Wertigkeit der Ionen, hier als gleich angenommen.



Häufig $n \propto 6 - 10$, NaCl $n = 8.1$. Für beliebiges Paarpotential $\frac{1}{r} \propto m(n - m)$ mit Kompressibilität $\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, für Ionenbindung ($m = 1$) gilt $\frac{1}{\chi} \propto n - 1$.

Für die Bindungsenergie gilt:

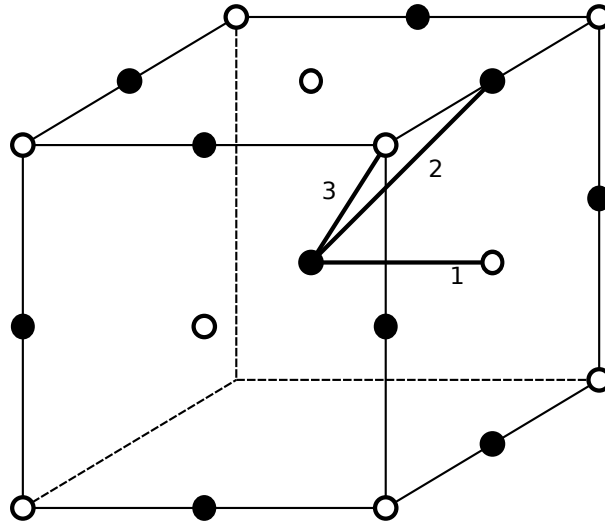
jedes Ion im Potential

$$\Phi_i = \sum_{j \neq i} \Phi_{ij}$$

dann ist nach Definition

$$r_{ij} = r p_{ij}$$

r ist der Abstand nächster Nachbarn und p_{ij} ist spezifisch für Kristallstruktur. *Bsp*: NaCl (kubisch flächenzentriert)



Der nächste Nachbar 1 hat $p_{ij} = 1$, der übernächste Nachbar 2 hat $p_{ij} = \sqrt{2}$ und der 3. nächste Nachbar hat $p_{ij} = \sqrt{3}$.

Bindungsenergie für Kristall mit N Ionen

$$U_b = \frac{N}{2} \Phi_i$$

$$= \frac{N}{2} \left(-\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \underbrace{\sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}}}_{\text{Madelung-Konstante}} + \frac{1}{r^n} \underbrace{\sum_{j \neq i} \frac{b}{p_{ij}^n}}_{\beta} \right)$$

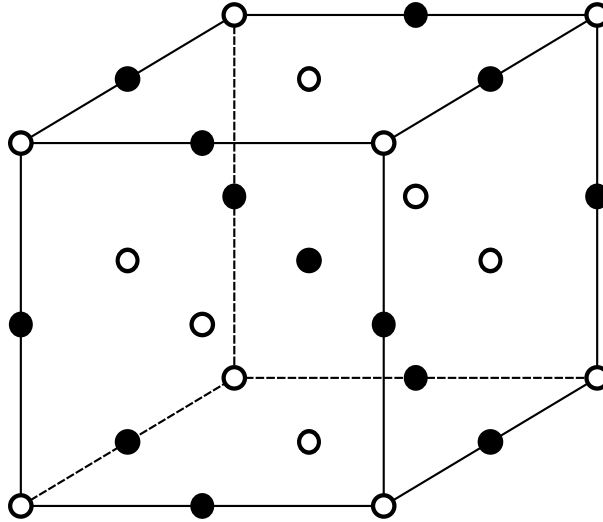
Madelung-Konstante α_m hängt nur von der Gitterstruktur ab.

Für NaCl

$$\alpha = 6 \cdot 1 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots$$

$$= 6 - 8.49 + 4.62$$

Dies ist eine bedingt konvergente Reihe, deshalb greifen wir eine Möglichkeit mit Dipolen auf.



Neutraler Würfel um das Anfangsion in der Mitte. Es gibt 6 nächste Nachbarn mit $\frac{e}{2}$ (Würfel­fläche) , 12 übernächste Nachbarn mit $\frac{e}{4}$ (Würfel­kante) und 8 drittnächste Nachbarn mit $\frac{e}{8}$ (Würfel­ecke). Daraus folgt

$$\alpha = \frac{6}{2} - \frac{12}{4\sqrt{2}} + \frac{8}{8\sqrt{3}} \approx 1.46$$

Da hier immernoch ein Fehler von 20% vorliegt, kann man den Würfel vergrößern: Erhöhung der Multipolordnung gibt eine raschere Konvergenz, z.B. Verdopplung liefert $\alpha_m = 1.75$.

Als genaue Werte ergeben sich

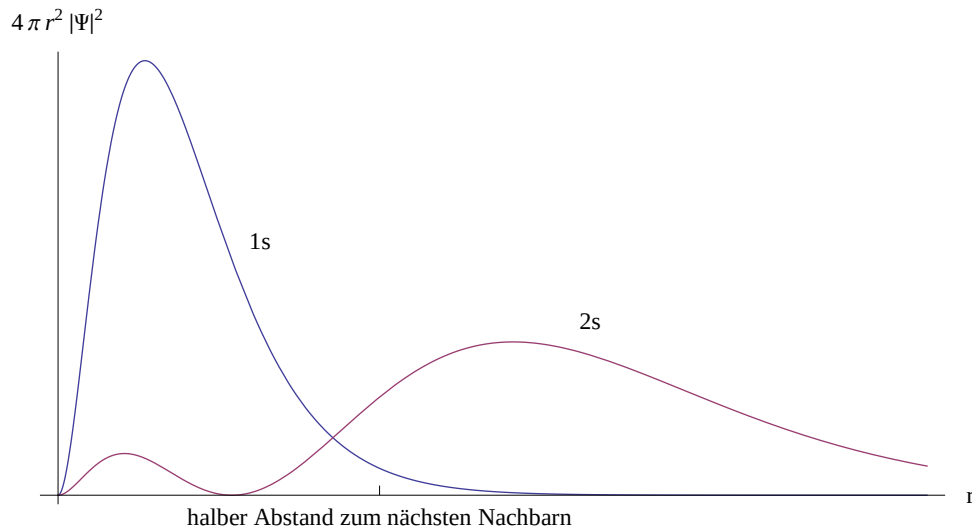
α_m	Struktur
1.748	NaCl
1.763	CsCl (kubisch raumzentriert)
1.638	ZnS (Zinkblende, kubisch)

U_b in eV pro Ionenpaar	theo	exp
LiF	10.40	10.53
NaCl	7.86	7.93

Die experimentelle Bestimmung von U_b ergibt sich über den Born-Haber-Kreisprozess.

1.2.2 Metallische Bindung

Metallische Bindung sind unter den Elementen am häufigsten (ungefähr 70%). Charakteristisch ist eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit. Dies legt nahe, dass die Valenzelektronen im ganzen Kristall leicht bewegbar sind. Modell freier Elektronen:



Beispiel: Li $1s^2 2s^1$. Die 2s-Wellenfunktion ist ausgedehnt im Vergleich zum nächsten Nachbar Abstand (freie Elektronengas). Die Metallische Bindung sind umgerichtet. Dichte Packungen wie die kfz- und krz-Strukturen sind häufig.

Qualitative Beschreibung der mittleren Bindung Anziehender Beitrag: Mittelung über Abstände, ähnlich wie Ionenkristalle

$$\langle E_{pot} \rangle \propto -\frac{2a}{\langle r_{el} - r_{ion} \rangle}$$

a = Konstant.

Abstoßender Beitrag: Erhöhung der kinetischen Energie: Unschärferelation $\Delta p \cdot \langle r_{el-el} \rangle \propto \hbar$. Kinetische Energie nimmt zu kleinen $\langle r_{el-el} \rangle$ zu :

$$\langle E_{kin} \rangle \propto \frac{(\Delta p)^2}{2m} \propto \frac{b}{\langle r_{el-el} \rangle^2}$$

$$\Phi_{ij} = -\frac{a}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^2}$$

mit $r_{ij} = r_{ion-ion} = \langle r_{el-el} \rangle = 2 \langle r_{el-ion} \rangle$ für einwertiges Metall. Die Summe liefert die Bindungsenergie.

Experimentell: Na $U_b = 1.13$ eV pro Atom und bei Ka $U_b = 0.94$ eV pro Atom. Vergleichen

mit der Ionenbindung ist dies schwach.

Ausnahme: Übergangsmetalle (nicht abgeschlossene 3d, 4d oder 5d Schale).

Beispiel: Wolfram $U_b = 8.7 \text{ eV}$ pro Atom mit $T_\mu = 2700^\circ \text{ C}$. Ursache : d-Schalen bringen kovalenten Bindungsanteil.

1.2.3 Van der Waals-Bindung

Edelgase haben gefüllte Schalen mit kugelsymmetrischen und starren Ladungsverteilungen: keine Bindung möglich.

Ladungsfluktuationen führen zu Dipolmomenten die im zeitlichen Mittel verschwinden.

Klassisch : momentanes Dipolmoment p erzeugt elektrisches Feld

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{\vec{p}}{r^3} + \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{r})}{r^5} \vec{r} \right) \propto \frac{1}{r^3}$$

$\vec{E}$ induziert ein elektrisches Dipolmoment in einem zweiten Atom

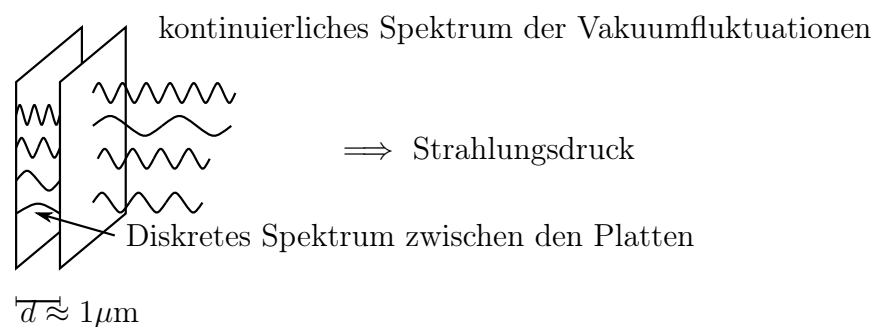
$$\vec{p}' = \alpha \vec{E}$$

wobei α die atomare Polarisierbarkeit ist.

Die potentielle Energie des zweiten Atoms ist dann

$$\Phi = -\vec{p}' \cdot \vec{E} = -\alpha E^2 \propto \frac{1}{r^6}$$

Quantenmechanisch: Casimir-Effekt (1948). Grundlage sind Quantenfluktuationen.



Es gibt ein kontinuierliches Spektrum außerhalb und ein diskretes innerhalb, für das gilt $n\lambda = d$. Es entsteht ein "Photonendruck" auf die Platten.

Van-der-Waals-Wechselwirkung Wechselwirkung aufgrund von Quantenfluktuationen. Zwischen parallelen Platten verhält sich die Kraft $\propto d^{-4}$ und zwischen Kugeln $\propto d^{-6}$.

Dies ist nicht nur bei Edelgasen wichtig, sondern auch allgemein.

Beispiel: Cu : $U_{vdW} \approx 0.3 - 0.5 \text{ eV/Atom}$, $U_b \approx 3.5 \text{ eV/Atom}$.

Anstoßende Wechselwirkung: Überlappung von Wellenfunktionen nicht möglich $\Rightarrow$ Elektronen müssen in unbesetzte Orbitale angehoben werden bei Annäherung. Für Edelgase verhält sich die Kraft $\propto \frac{1}{r^{12}}$.

Für das Paarpotential gilt

$$\Phi_{ij} = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

Dies ist das Lennard-Jones-Potential mit Parametern ε und σ .

Berechnung von U_b folgt analog zu Ionenkristallen.

Beispiel

Atom	U_b in eV/Atom
Ne	0.02
Ar	0.08
Kr	0.116

He fehlt, denn es bleibt flüssig bis zu $T = 0 \text{ K}$ (unter Normaldruck) mit einer großen Nullpunktenergie $E_0 \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m}$.

Nullpunktsbedingungen "blähen" Kristall auf, z.B. $a(^{20}\text{Ne}) 4.464 \text{ \AA}$, $a(^{22}\text{Ne}) = 4.456 \text{ \AA}$.

^4He , ^3He Quantenflüssigkeiten. Das Molvolumen der Flüssigkeit ist 3-4 mal größer als nach dem LJ-Potential berechnet.

1.2.4 Wasserstoffbrückenbindung

Wasserstoffbrückenbindung tritt auf, wenn H an ein stark elektronegatives Atom gebunden wird, z.B. F, O, N. Dann ergibt sich ein ionogener Anteil der Bindung.

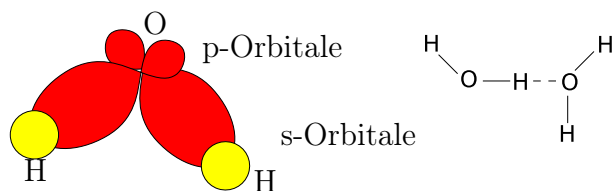


Abbildung 1.9: H_2O

Viele feste Phasen von H_2O : I_h hexagonal, I_C kubisch, O-Atome bilden Diamantstruktur. Viele mögliche Entartungen bezüglich H-Atomen.

Kapitel 2

Kristallstrukturen

Wir betrachten im Weiteren nur einen idealen Kristall. Dieser ist unendlich ausgedehnt und hat keine Abweichungen von Periodizität (Defekte, Fremdatome). In Wirklichkeit gibt es solch einen Kristall nicht.

2.1 Punktgitter, Elementarzelle, Basis

Definition

Ein drei-dimensionales "Bravais-Gitter" besteht aus allen Punkten mit Ortsvektoren

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

$\vec{a}_i$ sind die "fundamentalen Gittervektoren" und linear unabhängig; sie spannen das Gitter auf (Punktgitter). $\vec{R}$ sind die Gittervektoren.

Ein Bravais-Gitter beinhaltet also alle Punkte, welche eine Linearkombination mit ganzzahligen Vielfachen der Gittervektoren sind. Dieses Gitter ist ein Satz mathematischer Punkte, an denen jeweils die Basis (also die fundamentale Atomgruppe) angebracht ist. Die Basis wird im (idealen) Kristall unendlich oft periodisch wiederholt.

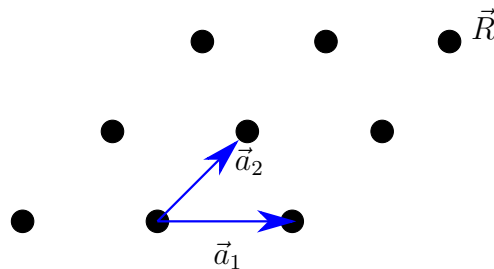


Abbildung 2.1: Beispiel für ein Gitter in zwei Dimensionen

Es herrscht Translationssymmetrie: Translation um ein beliebiges $\vec{R}$ wie oben überführt das Gitter in sich selbst. Alle Gitterpunkte sind äquivalent und besitzen im idealen Kristall eine identische Umgebung. Für ein gegebenes Gitter ist die Wahl der fundamentalen Gittervektoren nicht eindeutig.

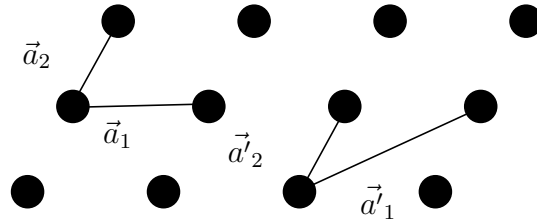


Abbildung 2.2: Verschiedene Wahlen von Gittervektoren

Man kann jedem Gitterpunkt ein Volumen zuordnen, so dass bei periodischer Anordnung das Gitter lückenlos überdeckt wird. Der Bereich, den dieses Volumen umfasst, wird "Einheitsvolumen", "Einheitszelle" oder "Elementarzelle" (EZ) genannt. Ist eine Elementarzelle so gewählt, dass sie das kleinstmögliche Volumen abdeckt, so nennt man sie primitiv. Es existieren viele verschiedene Möglichkeiten zur Wahl der Einheitszelle, z.B. $V_E = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$. Besonders häufig benutzt wird die *Wigner-Seitz-Zelle*

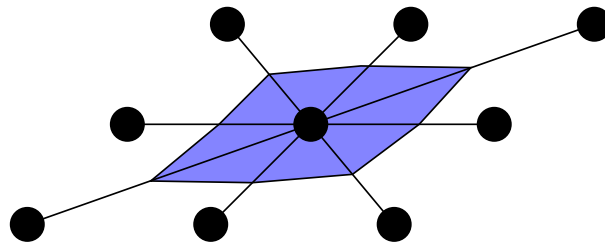


Abbildung 2.3: Wigner-Seitz-Zelle

Sie entsteht durch folgende Konstruktion:

- (1) Verbindungsgeraden von gegebenem Gitterpunkt zu Nachbarpunkten einzeichnen,
- (2) Mittelsenkrechten oder -Ebenen auf diesen Geraden einfügen,
- (3) kleinstes eingeschlossenes Volumen der Senkrechten oder Ebenen ist die *Wigner-Seitz-Zelle*.

Hä?

Kristalle: Anordnung von Bausteinen innerhalb einer Einheitszelle (Basis).

$$\text{Kristallstruktur} = \text{Gitter} + \text{Basis}$$

Zur Beschreibung der Kristallstruktur benötigt man neben den fundamentalen Gittervektoren $\vec{a}_i$ auch die Lageparameter der Atome in der Basis. Jede Position eines Atoms α wird beschrieben durch die drei Lageparameter:

$$\vec{r}_\alpha = \lambda_\alpha \vec{a}_1 + \mu_\alpha \vec{a}_2 + \nu_\alpha \vec{a}_3 \quad 0 \leq \lambda_\alpha, \mu_\alpha, \nu_\alpha < 1$$

In einem gegebenen Kristall ist jede Basis identisch mit jeder anderen bezüglich ihrer Zusammensetzung, Anordnung und Orientierung.

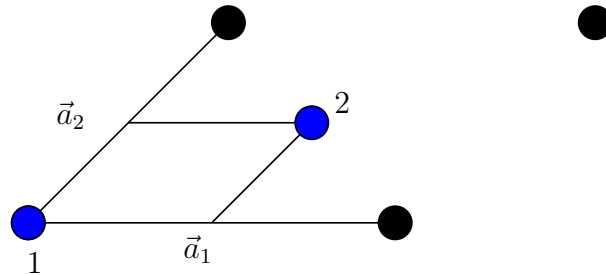


Abbildung 2.4: Beispiel für zwei Atome in einer Einheitszelle mit $\vec{r}_1 = 0$, $\vec{r}_2 = \frac{1}{2}\vec{a}_1 + \frac{1}{2}\vec{a}_2$

Der ganze Kristall entsteht also durch periodisches Wiederholen der Basis (beschrieben durch die Lageparameter) auf dem (Bravais-)Gitter.

2.2 Symmetrieeigenschaften der Kristalle

Symmetrieeoperationen Zur Beschreibung der verschiedenen Strukturen benutzt man die Symmetrieeigenschaften. Man unterscheidet:

- (1) Translation
- (2) Rotation um $2\pi, \frac{2\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{4}, \frac{2\pi}{6}$, Zähligkeit 1, 2, 3, 4, 6 der Drehachse
- (3) Spiegelungen m an Spiegelebenen.
- (4) Inversion $\bar{1}$ (=Rotation um 180° und Spiegelung an Ebene senkrecht zur Drehachse)
- (5) Drehinversion $\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ entsprechen Drehung verknüpft mit Inversion. Einzeloperationen müssen nicht Symmetrieelemente sein.
- (6) Schraubung
- (7) Gleitspiegelung

Bei Punkt 6 und 7 bleibt kein Punkt des Gitters fest.

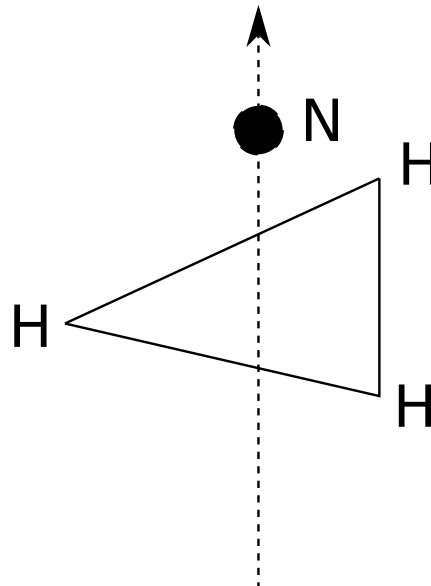
Definition Punktgruppe

Die Gesamtheit der Symmetrioperationen welche die Anordnung von Gitterpunkten oder Atomen in einer Basis invariant lassen und bei denen mindesten ein Punkt fest bleiben, nennt man Punktgruppe (der Gitterpunkte oder Atome).

Die Basis hat meist eine andere Symmetrie als das Gitter, deshalb ist eine Unterscheidung wichtig. Die Menge aller Symmetrioperationen 2-5 ergeben eine mathematische Gruppe (Einheitsvektor, inverses Element, Assoziativgesetz und abgeschlossen), welche aber nicht notwendig kommutativ ist.

Beispiel für eine Punktgruppe NH_3 -Molekül

- (1) Rotation um z -Achse, 3-zählig
- (2) Spiegelung einer Ebene durch z -Achse und H -Atom, 3 äquivalente Spiegelebenen (wegen (1))



Es gibt mehrere mögliche Bezeichnung von Punktgruppen:

- (a) Angabe der Symmetrieelemente (hier $3m$)
- (b) nach Schönflies (hier C_{3v})

Definition Raumgruppe

Die volle Symmetriegruppe (einschließlich Translation, Schraubung, Gleitspiegelung), bei denen das Gitter wieder in sich selbst überführt wird, wird als Raumgruppe bezeichnet.

2.3 Fundamentale Gittertypen ("Bravais-Gitter")

In drei Dimensionen gibt es insgesamt 14 dieser Bravais-Gitter. Es existieren 7 Gitterpunktgruppen (Kristallsysteme) und 14 Gitterraumgruppen (Bravais-Gitter). Der Unterschied ist, dass bei Operationen bei den Raumgruppen kein Punkt liegen bleiben muss.

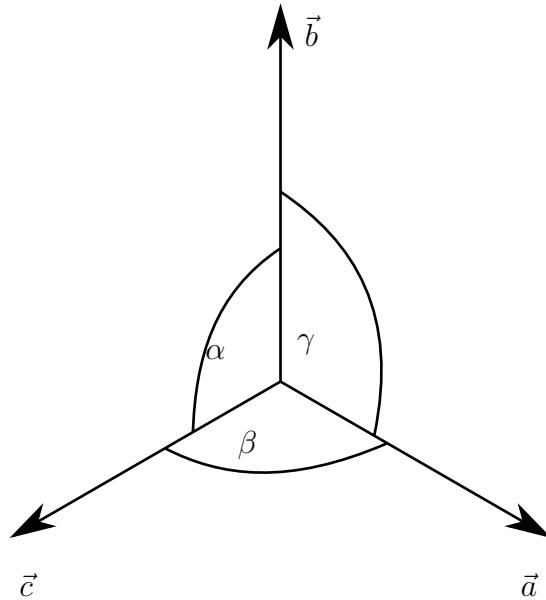


Abbildung 2.5: Winkelbeschriftungen

Kristallsystem	Nr.	Gittersymbol	Kristallachsen und -winkel
kubisch	3	P (sc), I (bcc), F (fcc)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	2	P, I	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
orthorhombisch	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
monoklin	2	P, I	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
triklin	1	P	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
trigonal (rhomboedisch)	1	R	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
hexagonal	1	P	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Tabelle 2.1: Nr. gibt die Nummer des Bravais-Gitters an

Anmerkungen:

- (a) Es existiert kein teragonales flächenzentriertes Gitter, da dieses sich in ein raumzentriertes überführen lassen könnte
- (b) P: primitiv, I: innenzentriert, F: flächenzentriert, C: basiszentriert, R: rhomboedrisch

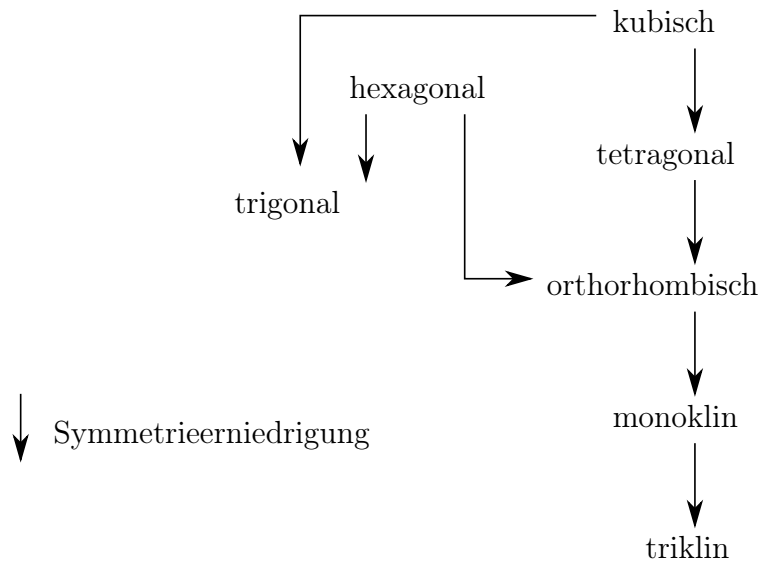


Abbildung 2.6: Hierarchie der Gitterstrukturen

2.4 Kristallographische Punktgruppen

Zu jeder Gitterpunktgruppe gibt es verschiedene kristallographische Punktgruppen (Kristallklassen), die die Symmetrie der Basis beschreiben. Es geht darum die Atome in der Basis auf verschiedene Weisen zu verteilen, sodass die Symmetrie erhalten oder erniedrigt wird. Beim kubischen Kristallsystem gibt es zum Beispiel 5 kristallographische Punktgruppen. Insgesamt gibt es 32 kristallische Punktgruppen. Kombiniert mit den Gitterraumgruppen gibt es insgesamt 230 Raumgruppen der Kristallstruktur.

	Gitter (Basis mit Kugelsymmetrie)	Kristallstruktur (Basis mit beliebiger Symmetrie)
Anzahl Punktgruppen:	7 (Kristallsysteme)	32 (Kristallklassen)
Anzahl Raumgruppen:	14 (Bravais-Gitter)	230 (Raumgruppen)

2.5 Einfache Kristallstrukturen

Die meisten Elemente (und sehr viele Verbindungen) lassen sich in folgende Kristallklassen einteilen:

- kubisch-flächenzentriert (fcc) mit 24 Elementen
- kubisch-raumzentriert (bcc) mit 14 Elementen

- hexagonal dichteste Packung (hcp) mit 26 Elementen

fcc-Gitter Pro Elementarzelle gibt es 4 Atome. Es ließe sich zwar eine primitive Elementarzelle wählen (in der Form eines Parallelepipedes), diese ist jedoch sehr kompliziert. Man definiert deshalb die kubische Struktur selbst als konventionelle (nicht primitive) Elementarzelle. Jede Basis hat 12 nächste Nachbarn im Abstand $a/\sqrt{2}$. Die dichtest gepackten Ebenen sind senkrecht zur Raumdiagonale mit der Stapelfolge ABC. Beispiele für diese Struktur geben Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Pb, Al.

Zur
Übung:
Symmetrien auf-
schreiben!

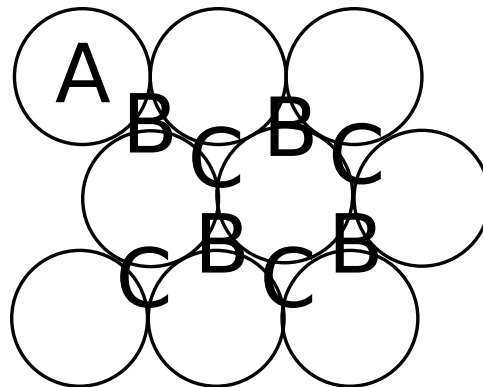


Abbildung 2.7: Stapelfolge beim fcc-Gitter

bcc-Gitter Pro Elementarzelle gibt es hier 2 Atome. Wieder wählt man nicht die primitive Einheitszelle. Es existieren 8 nächste Nachbarn mit Abstand $1/2\sqrt{3}a$. Beispiele sind die Alkali-Metalle, Ba, V, Nb, Ta, W. Der Vorteil des bcc gegenüber des fcc-Gitters (in der Stabilität) liegt im Abstand übernächster Nachbarn. Ist a die Gitterkonstante, so besitzt das bcc-Gitter 8 nächste Nachbarn im Abstand r_0 und 6 übernächste Nachbarn im Abstand $\frac{2r_0}{\sqrt{3}}$. Beim fcc-Gitter ist hingegen der Abstand der übernächsten Nachbarn $\sqrt{2}r_0$. Man legt deshalb für das bcc-Gitter eine effektive Koordinationszahl von 14 fest.

hcp-Gitter (hexagonal dichteste Packung) Dichtest gepackte Ebenen wie fcc, aber mit Stapelfolge ABAB. Sie ist zusammengesetzt aus zwei ineinandergeschachtelten Bravais-Gittern. Die Anzahl der nächsten Nachbarn ist 12. Beispiele sind Zn, Cl, Br, Mg, Os.

Diamantgitter Zwei ineinandergeschachtelte fcc-Gitter, welche gerade entlang der Raumdiagonalen verschoben sind. Die Punktgruppe ist die des Tetraeders. Beispiele sind Diamant, Si, Ge, α -Sn.

Zinkblende-Gitter Wie das Diamantgitter - nur hier sind beide fcc-Gitter mit unterschiedlichen Atomen besetzt. Beispiele sind III-V-Verbindungen, GaAs, GaP, InSb.

Beispiel: NaCl-Kristall Auch hier gibt es zwei ineinandergeschachtelte fcc-Gitter welche mit Na^+ und Cl^- -Ionen besetzt sind. Sie sind verschoben um eine halbe Gitterkonstante entlang der Würfelkante. Die Anzahl der nächsten Nachbarn ist 6.

Beispiel: Cs-Chlorid-Struktur Ein bcc-Gitter, bei der die raumzentrierte Position mit anderen Atomen besetzt ist. Eigentlich ist dies ein einfach-kubisches Gitter mit Basis Cs^+ und Cl^- mit nächster-Nachbar-Zahl 8.

Warum bilden sich verschiedene Kristallstrukturen?

Allein aufgrund der Anzahl der Bindungspartner müssten alle Kristalle in der CsCl-Struktur kristallisieren. Jedoch kommt dies auch auf die Ionenradien an. Bei sehr unterschiedlichen Ionenradien ist die Raumfüllung bei NaCl besser.

2.6 Indizierung von Kristallebenen und Richtungen

Die Kristallebenen werden eindeutig festgelegt durch die drei Durchstoßpunkte der Gitterachsen in Einheiten der fundamentalen Gittervektoren.

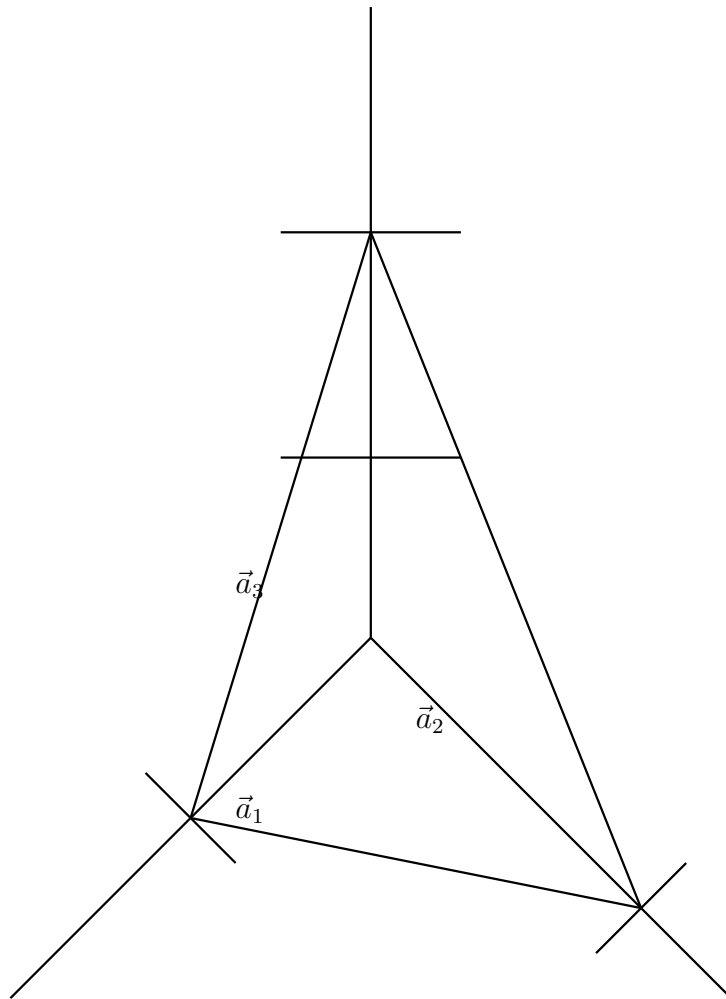


Abbildung 2.8: Indizierung der Gitterebene, in diesem Beispiel $2a_1, 3a_2, 2a_3$

Aus diesen drei Durchstoßpunkten definiert man die *Millerschen Indizes*. Man nimmt den Kehrwert und sucht daraus die kleinsten ganzen Zahlen im gleichen Verhältnis. Hier ist dies

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \mapsto 3, 2, 3$$

Die so gewonnenen Zahlen hkl nennen sich Millerschen Indizes. Sie beschreiben die ganze Schar an parallelen Kristallebenen. Jeder Punkt des Gitters liegt auf einer Ebene der (hkl) -Schar. Wenn eine Ebene parallel zu einer fundamentalen Gitterachse ist, so setzt man den Millerschen Index auf Null.

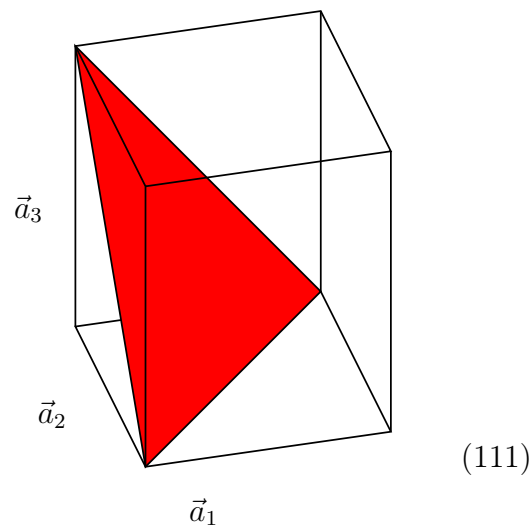
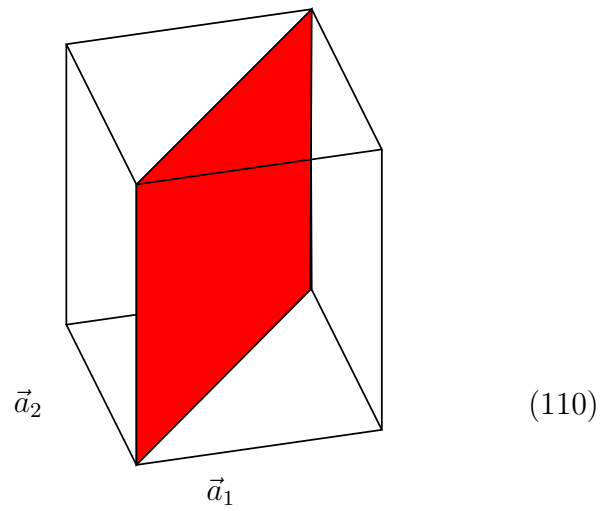


Abbildung 2.9: Zwei Beispiele für die Millersche Indizierung.

Die Kristallrichtungen werden auf analoge Weise bezeichnet. Die $[hkl]$ -Richtung ist die Richtung des Gittervektors mit $h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3$. h, k, l sind dabei ganze teilerfremde Zahlen. Für kubische Gitter gilt (im Allgemeinen nicht): Der Vektor $[hkl]$ steht senkrecht auf der (hkl) -Ebene.

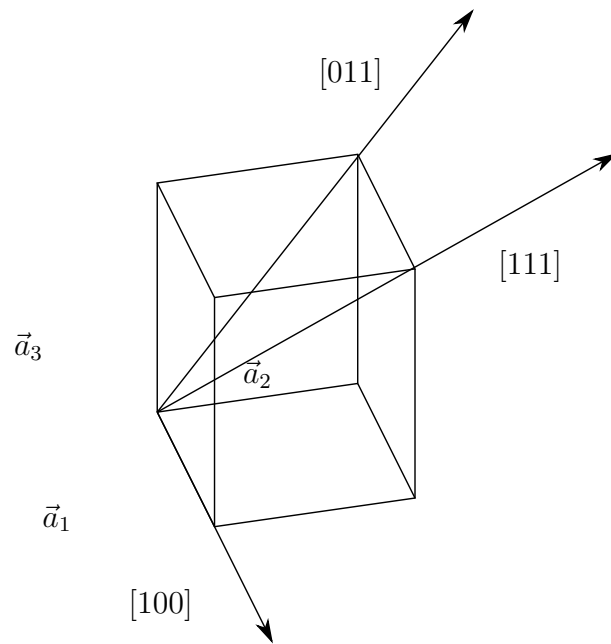


Abbildung 2.10: $[hkl]$ -Vektoren

Kapitel 3

Beugung und reziprokes Gitter

An einer periodischen Struktur (wie z.B. einem optischen Gitter: bei gegebener Gitterkonstante lässt sich λ bestimmen) kann man Beugung durchführen. Bei einem Kristall (also einer periodischen Anordnung von Atomen / Bausteinen) wirken die Atome als Streuzentren für von außen zugeführte Strahlen. Die Gitterkonstante lässt sich somit z.B. bei gegebener Wellenlänge bestimmen. Dies ist natürlich nur möglich, falls λ im Bereich der Gitterkonstante liegt, damit Interferenzen beobachtet werden können (meist Röntgenlicht oder Materiewelle).

3.1 Allgemeines zur Beugung

Wir verwenden folgende Voraussetzungen zur Beschreibung der Beugung:

- Die einmal gestreute Welle an den Gitterpunkten, wird nicht noch einmal danach gestreut.
- Strahlungsquelle Q und Detektor B sind hinreichend weit von der Streumaterie entfernt, sodass einlaufende und auslaufende Wellen als eben betrachtet werden können.
- Die Amplitude der einlaufenden Welle am Punkte P ist gegeben durch

$$A^P = A_0 e^{i\vec{k}_0(\vec{R}_Q + \vec{r}) - i\omega_0 t}$$



3.2 Streuung an periodischen Strukturen

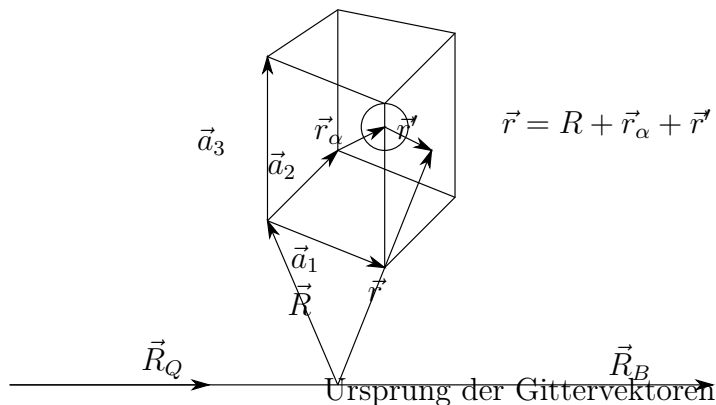


Abbildung 3.2: Streuung an einem Kristallgitter

In dieser Skizze ist $\vec{R}$ der Gittervektor, $\vec{r}_\alpha$ der Vektor zum Mittelpunkt des Atoms α und $\vec{r}'$ der Vektor von dort zum gewählten Punkt $\vec{r}$. Die Streuamplitude ist dann

$$A_B(\vec{K}) \sim \int_{\text{Kristall}} \rho(\vec{R} + \vec{r}_\alpha + \vec{r}') e^{-iK(\vec{R} + \vec{r}_\alpha + \vec{r}')} d\vec{r} = \sum_{\text{alle R}} \sum_{\alpha} \int \rho(\vec{r}_\alpha + \vec{r}') e^{-iK(\vec{R} + \vec{r}_\alpha + \vec{r}')} d\vec{r}$$

aufgrund der Periodizität mit $\vec{R}$. Dies lässt sich noch vereinfachen zu:

$$= \sum_{\text{alle R}} e^{-i\vec{K}\vec{R}} \sum_{\alpha} \underbrace{\int_{\text{Atom}} \rho(\vec{r}' + \vec{r}_\alpha) e^{-iK(\vec{r}')} d\vec{r}'}_{\text{Atomstruktur oder Formfaktor}} e^{-i\vec{K}\vec{r}_\alpha}$$

Der Atomstreuformfaktor f_α beschreibt das Streuvermögen der Atomsorte α im gegebenen Kristall. Schlussendlich erhält man:

$$A_B(\vec{K}) \sim \underbrace{\left(\sum_{\text{alle R}} e^{-i\vec{K}\vec{R}} \right)}_{\text{Gitterfaktor}} \underbrace{\left(\sum_{\alpha} f_\alpha e^{-i\vec{K}\vec{r}_\alpha} \right)}_{\text{Strukturfaktor}}$$

Der Strukturfaktor beschreibt die Interferenz in einer Elementarzelle (deshalb summiert man über alle Atome α in einer Elementarzelle). Damit konstruktive Interferenz auftritt, müssen beide Faktoren ungleich Null sein.

3.3 Beugungsbedingung nach Laue

Setze

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \implies \sum_{\text{alle } R} e^{-i\vec{K}\vec{R}} = \left(\sum_{n_1} e^{-in_1 \vec{K}\vec{a}_1} \right) \dots \left(\sum_{n_3} e^{-in_3 \vec{K}\vec{a}_3} \right)$$

Wenn es M^3 Elementarzellen sind, dann ist z.B. nach der geometrischen Reihe

$$\sum_{n_1=0}^{M-1} e^{-in_1 \vec{K}\vec{a}_1} = \frac{1 - e^{-iM \vec{K}\vec{a}_1}}{1 - e^{-i \vec{K}\vec{a}_1}}$$

Die Intensität ist dann proportional zu

$$\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}M \vec{K}\vec{a}_1\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{K}\vec{a}_1\right)}$$

wie in der geometrischen Optik. Die Bedingung für Maxima ist dann gegeben durch die Lauegleichung

$$\vec{a}_1 \vec{K} = 2\pi h \quad \vec{a}_2 \vec{K} = 2\pi k \quad \vec{a}_3 \vec{K} = 2\pi l$$

wenn h, k, l ganzzahlig sind.

Es stellt sich jetzt die Frage, welche Streuvektoren $\vec{K}$ die Laue-Bedingung erfüllen. Dies führt uns auf den Begriff des

3.4 Reziprokes Gitter

3.4.1 Definition

Die Menge aller Wellenvektoren $\vec{G}$, die ebene Wellen mit Periodizität eines gegebenen Gitters bilden, nennt sich reziprokes Gitter zu diesem Gitter.

Das heißt es gilt

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

für jeden beliebigen Gittervektor $\vec{R}$. Die Basis des reziproken Gitters ist gegeben durch die drei (zunächst unbestimmten) Vektoren $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ mit

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

für alle Wellenvektoren $\vec{G}$. Wegen

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \iff \vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m \quad m \in \mathbb{Z}$$

gilt insbesondere für einen speziellen Gittervektor $\vec{R}$ der Form

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1$$

$$(h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3) \cdot n_1 \vec{a}_1 = 2\pi m$$

Dies gilt für alle n_1 , deshalb ist die Bedingung nur zu erfüllen, wenn

$$\vec{g}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi \quad \vec{g}_2 \cdot \vec{a}_1 = \vec{g}_3 \cdot \vec{a}_1 = 0$$

Wir wiederholen den Beweisschritt für $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ und erhalten:

$$\vec{a}_i \vec{g}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3$$

Dies ist eine eindeutige Beziehung zwischen dem Gitter und dem reziproken Gitter. Es gilt für die $\vec{g}_i$, z.B. für $\vec{g}_1$:

$$\vec{g}_1 \perp \vec{a}_2, \vec{g}_1 \perp \vec{a}_3 \implies \vec{g}_1 \propto \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$$

Da auch noch $\vec{g}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi$ erfüllt sein muss, setzen wir einfach

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

und für die anderen beiden analog:

$$\vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}$$

$$\vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$$

Wir können aus den fundamentalen Gittervektoren $\vec{a}_i$ die reziproken Gittervektoren eindeutig bestimmen. Diese sind linear unabhängig mit der Einheit m^{-1} und hängen wirklich nur von diesen fundamentalen Gittervektoren ab. Jeder reziproke Gittervektor $\vec{G}$ des reziproken Gitters lässt sich über diese fundamentalen reziproken Gittervektoren darstellen mit

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 \quad h, k, l \in \mathbb{Z}$$

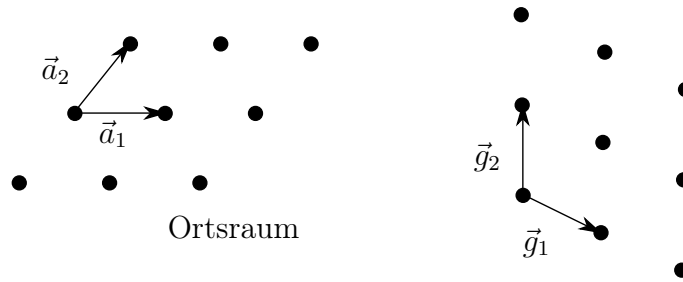


Abbildung 3.3: Vergleich zwischen Gitter und reziprokem Gitter

Beispiel: 2-dim Gitter

Bemerkung Zu gegebenem Gitter ist das reziproke Gitter eindeutig bestimmt. Das reziproke Gitter des reziproken Gitters ist wieder das direkte Gitter. Das reziproke Gitter und das direkte Gitter haben die gleiche Punktgruppe.

Beispiel: 3-dim Gitter Das reziproke Gitter zum bcc-Gitter ist das fcc-Gitter. Aufgrund der Definition ist die Lauebedingung schon erfüllt für die Gittervektoren $\vec{G}$. Also ist ganz einfach

$$\vec{K} = \vec{G}$$

3.5 Geometrische Deutung der Streubedingung (Ewald Konstruktion)

- (1) Wähle beliebigen Punkt des reziproken Gitters als Ursprung
- (2) Elastische Streuung: für gestreute Wellen liegt der Anfangspunkt von $\vec{k}$ auf einer Kugel um die Spitze von $\vec{k}_0$ mit Radius

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$$

Diese Kugel hat den Namen Ewald-Kugel.

- (3) Alle Punkte der Kugel, die auf reziproke Gittervektoren $\vec{G}$ fallen, erfüllen die Streubedingung.
- (4) Beugungsreflex wird entsprechend dem Punkt des reziproken Gitters indiziert.

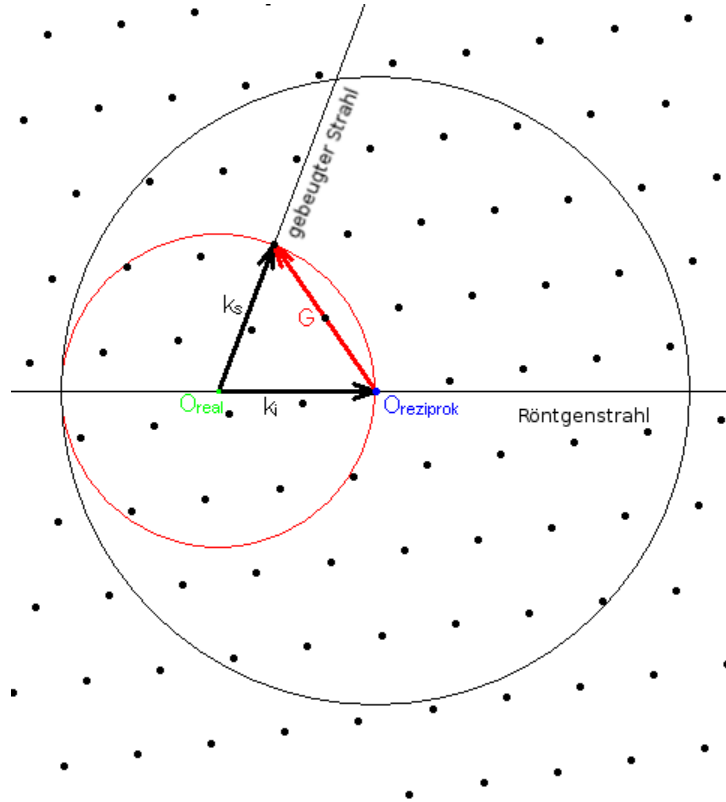


Abbildung 3.4: Ewald-Gitter

Im Allgemeinen gibt es bei festem $\vec{k}_0$ (Betrag also Wellenlänge und Richtung) keine Reflexe. Deswegen betrachtet man entweder ein kontinuierliches Spektrum der Wellenlänge bei fester Richtung (Laue-Verfahren) oder verändert die Richtung (Drehkristall, Debye-Scherrer - Polykristall) bei fester Wellenlänge.

3.6 Bragg'sche Deutung der Beugungsbedingung

Ein Vektor

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

des reziproken Gitters steht immer senkrecht auf den Netzebenen, welche durch die Indizes (hkl) gegeben sind. Auch ist der Abstand zweier benachbarter Netzebenen (hkl) gegeben durch $\frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$ wenn h, k, l teilerfremd sind.

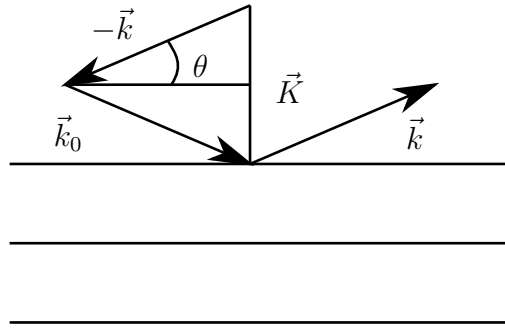


Abbildung 3.5: Bragg-Bedingung

Aus der Zeichnung ist ersichtlich

$$\sin \theta = \frac{1}{2} \frac{|\vec{K}|}{|\vec{k}_0|} \implies |\vec{K}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = |\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

Dann folgt

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Für beliebige reziproke Gittervektoren (wenn hkl nicht teilerfremd sind und n der ggT ist) folgt das bekannte Bragggesetz:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

3.7 Brillouin-Zone

Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters heißt 1. Brillouin-Zone. Das reziproke Gitter kann lückenlos mit 1. Brillouin-Zonen überdeckt werden. Die Konstruktion ist damit genauso wie die der Wigner-Seitz-Zelle. Die Zonenränder liegen also auf Mittelsenkrechten zweier reziproker Gittervektoren. Auf dieser liegen alle Spitzen der Vektoren $\vec{k}, \vec{k}_0$ die der Streubedingung $\vec{K} = \vec{G}$ genügen. Für jede Welle mit $\vec{k}_0$ entsteht eine Bragg-reflektierte Welle mit $\vec{k}$. Deswegen bezeichnet man die Brillouin-Grenzen auch oft als Braggebenen.

Die n -te Brillouin-Zone wird durch Überschreiten von genau $n-1$ "Zonengrenzen" erreicht. Alle Bestandteile der n -ten Brillouin-Zone haben zusammen das gleiche Volumen wie die 1. Brillouin Zone.

3.8 Strukturfaktor

Wir hatten bei der Streuungsbetrachtung definiert

$$S = \sum_{\alpha} f_{\alpha} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_{\alpha}}$$

wobei die Summe über alle Atome α einer Elementarzelle geführt werden muss. f_{α} ist der Atomstreu­faktor (und ist abhängig vom eigentlichen Atom) und $\vec{r}_{\alpha}$ ist die Lage des Atom­zentrums. S bestimmt die Intensität des (hkl) -Reflexes und wird für eine einzelne Elementarzelle berechnet. Neben den schon durch das Gitter selbst nur diskreten Reflexen können auch durch den Strukturfaktor S Auslöschungen auftreten.

3.8.1 Beispiel

(1) Kubisch-raumzentriertes Gitter (bcc)

(a) Identische Atome bei $\vec{r}_{\alpha} = (0, 0, 0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Die Streubedingung führt auf

$$\vec{K} = \vec{G}_{hkl}$$

Wählen wir also solche hkl , dann ist der Strukturfaktor gegeben durch

$$S = f_{\alpha} e^{-0} + f_{\alpha} e^{-i\pi(h+k+l)}$$

Falls $h + k + l$ gerade ist, ist der Strukturfaktor gegeben durch $S = 2f_{\alpha}$. Im anderen Fall ist er Null und es kommt zu Auslöschung.

(b) Verschiedene Atome mit $f_{\alpha 1}, f_{\alpha 2}$. Hier kommt man analog auf

$$S = f_{\alpha 1} + f_{\alpha 2} e^{-i\pi(h+k+l)}$$

und es kommt nur teilweise zur Auslöschung.

(2) Kubisch-flächenzentriertes Gitter (fcc) Bei identischen Atomen ist S nur dann ungleich Null, wenn alle hkl gerade oder alle ungerade sind (es kommen also nur ganz vereinzelte Reflexe vor).

3.8.2 Anwendung

Das Material Eisencobalt FeCo ist bei hohen Temperaturen statistisch auf ein bcc-Gitter verteilt (die Atome tauschen beliebig Plätze). Bei tiefen Temperaturen (und langsamer

Abkühlung) sind Eisen und Cobalt geordnet wie bei einer normalen bcc-Struktur. Das Reflexionsbild zeigt dementsprechend bei tiefen Temperaturen mehr Reflexionsmaxima als im ungeordneten warmen Fall (weil dann die Reflexe bei denen $h + k + l$ ungerade ist ausgelöscht werden). Statt mit elektromagnetischen Wellen muss das Experiment mit Neutronenstrahlung ausgeführt werden, da nur bei dieser Strahlung der Unterschied zwischen den beiden Atomstreu Faktoren groß genug ist (ungefähr Faktor 2.5). Bei Röntgenstrahlung ist der Unterschied viel zu gering, da die beiden Elemente fast gleich viele Elektronen besitzen.

3.9 Atomstreu faktor

Er war definiert über

$$f_{\alpha} = \int_{\text{Atom } \alpha} \rho_{\alpha}(\vec{r}') e^{-i\vec{K}\vec{r}'} d\vec{r}'$$

ρ_{α} ist dabei die Streudichte des Atoms. f_{α} hängt dabei von der Art der Strahlung ab. Falls der Gitterfaktor ungleich Null ist, also $\vec{K} = \vec{G}$ und das ρ_{α} kugelsymmetrisch, dann erhält man nach einiger Rechnung

$$f_{\alpha} = 4\pi \int \rho_{\alpha}(r') r'^2 \frac{\sin Gr'}{Gr'} d\vec{r}'$$

Maximal wird dieser Ausdruck für so genannte Vorwärtsstreuung, also für $\theta \approx 0$. Dann ist

$$\frac{\sin Gr}{Gr} \approx 1$$

und

$$f_{\alpha} = 4\pi \int \rho_{\alpha}(r') r'^2 d\vec{r}'$$

Das ist die über das Atomvolumen integrierte Streudichte, weshalb man ihn auch "Formfaktor" nennt. Falls die gesamte Streudichte bei $r' = 0$ konzentriert wurde, würde nur $Gr' = 0$ zum Integranden beitragen und der Sinusterm ist Eins. Der Formfaktor wäre konstant für jeden Winkel und f_{α} wäre einfach durch diese gesamte Streudichte gegeben. Ein allgemeines f_{α} beschreibt also das Verhältnis der Streuamplituden der Streudichte (bei Röntgenstrahlen gegeben durch die Elektronenverteilung) zur Streudichte in einem Punkt. Eine groß ausgedehnte Basis hat dementsprechend einen Atomstreu faktor, welcher bei größeren Winkeln schnell abfällt.

Zusammenfassung

Der Gitterfaktor gibt Informationen über Gestalt und Abmessungen der Elementarzelle. Er lässt durch die Lauebedingung nur manche Reflexebenen zu (Ewald-Kugel). Der Strukturfaktor gibt Information über den Inhalt jeder Elementarzelle und über den Atomformfaktor f_α . Er beeinflusst die Intensität der einzelnen Reflexe und ist abhängig von der Strahlungsart.

3.10 Temperaturabhängigkeit der Streuintensität

Bisher hatten wir ein starres Gitter vorausgesetzt. Bei Temperaturbeeinflussung kommt es aber zu einer Beeinflussung der Auslenkung der Atome. Die Auslenkung des Atoms α in der i -ten Zelle ist

$$\vec{r} \mapsto \vec{r}_i(t) = \vec{R}_i + \vec{r}_{\alpha 0} + \vec{r}' + \vec{U}_{\alpha_i}(t)$$

Bei einem Kristall mit 1-atomiger Basis ist $r_{\alpha 0} = 0$ und U_{α_i} vereinfacht sich zu $\vec{U}_i$. Dann ist

$$A_B \sim \sum_{\text{alle } \vec{R}_i} e^{-i\vec{K}\vec{R}_i} f_\alpha e^{-i\vec{K}\vec{U}_i(t)}$$

Im so genannten Einsteinmodell benutzt man die Annahme, dass alle Atome unabhängig voneinander schwingen. Also ist

$$\langle A_B \rangle = A_0 \langle e^{-i\vec{G}\vec{U}_i} \rangle$$

mit dem schon bekannten

$$A_0 = \sum_{\text{alle } \vec{R}_i} e^{-i\vec{G}\vec{R}_i} f_\alpha$$

Der zeitabhängige Faktor kann jedoch nicht mehr Reflexe dazubringen, als durch das A_0 möglich. Die Reflexe bleiben also noch genauso scharf wie davor, jedoch nimmt die Intensität ab. Für sie gilt jetzt

$$\langle e^{-i\vec{G}\vec{U}} \rangle = 1 - i\langle \vec{U}\vec{G} \rangle - \frac{1}{2}\langle (\vec{U}\vec{G})^2 \rangle + \dots$$

nach Entwicklung. Der erste Summand ist Null, da die Atome unabhängig von der Richtung von $\vec{G}$ schwingen. Es ist also ungefähr

$$\langle e^{-i\vec{G}\vec{U}} \rangle = 1 - \frac{1}{6}\langle U^2 \rangle G^2$$

Insgesamt erhält man

$$\langle A \rangle = A_0 e^{-\frac{1}{6} \langle U^2 \rangle G^2}$$

Der Exponentialterm nennt sich auch Debye-Waller-Faktor. Erinnern wir uns zurück an die Thermodynamik, so entspricht dies gerade dem Boltzmannterm $\frac{3}{2}k_B T$. Also ist

$$\langle A \rangle \sim e^{-aT}$$

3.11 Methoden der Strukturanalyse

- (a) Verwendete Strahlungsarten für Beugungsexperimente: Notwendig ist ein λ in der Größe der Abstände d . Die Röntgenstrahlung hat eine Wellenlänge über

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Sie ist eine Streuung von Elektronen und der Atomstreuformfaktor ist damit abhängig von der Kernladungszahl Z . Leichte Elemente sind deshalb schwer nachweisbar und benachbarte Elektronen schwer zu unterscheiden. Als Strahlungsquellen kommen Röntgenröhren oder Synchrotronstrahlungsquellen (z.B. DESY, ERSF Grenoble, ANKA Karlsruhe, HZB Berlin (BESSY)) zum Einsatz. Die Neutronenstrahlen haben ihre Wellenlänge über

$$E = \frac{h^2}{2m_n \lambda^2}$$

Neutronen sind ungeladen, haben aber einen halbzahligen Spin. Somit wechselwirken sie mit dem Kern (abhängig von der Spineinstellung der Neutronen vom Kern) und mit dem magnetischen Moment der Elektronen. Sie ist damit geeignet zur Untersuchung von magnetischen Strukturen. Die Quellen sind meistens Forschungsreaktoren wie HZB Berlin, München oder das ILL in Grenoble. Moderne Forschung benutzt s.g. Spallationsquellen (z.B. in Großbritannien oder in Lund). Nachteil an Neutronenexperimenten sind die kleinen WW-Querschnitte, weshalb man große Proben oder lange Strahlzeiten benutzen muss. Elektronen haben eine starke Wechselwirkung mit anderen Elektronen und Kernen aber nur eine geringe Eindringtiefe. Sie sind also nur benutzbar für Oberflächenphysik.

- (b) Experimentelle Beugungsverfahren

Für feste $\vec{k}_0$ bekommt man im Allgemeinen keine konstruktive Streuung. Entweder muss also $|\vec{k}_0|$ oder die Richtung variiert werden um die Streubedingung zu erfüllen.

Laue-Verfahren Kontinuierliches λ -Spektrum an einem Einkristall. Das Beugungsmuster

zeigt die Punktsymmetrie des Einkristalls.

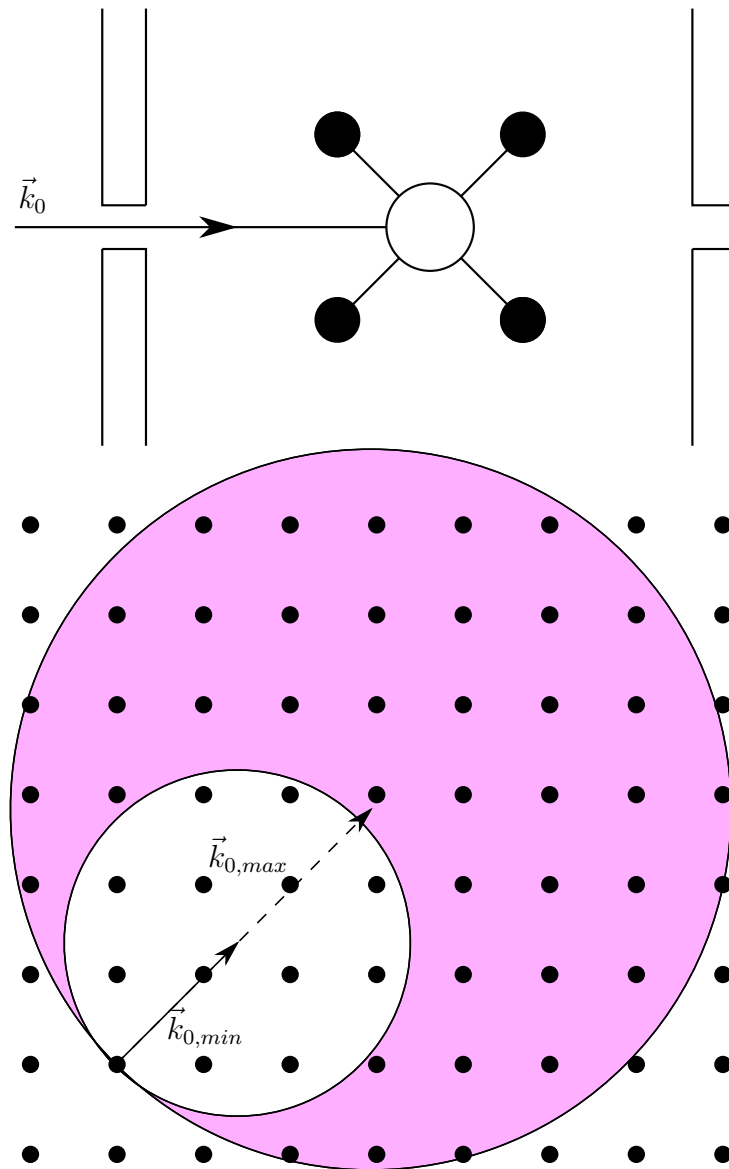


Abbildung 3.6: Laue-Verfahren und Ewaldkugel

Konstruktive Interferenz kann für alle $\vec{G}$ im gefärbten Bereich vorkommen. Eine Anwendung ist die Orientierung des Kristalls.

Drehkristallverfahren Es wird monochromatische Strahlung (also ein gewisses λ) verwendet. Im Gegensatz zum Laue-Verfahren wird der Einkristall gedreht (also die Richtung von $\vec{k}_0$ geändert). Nacheinander treten reziproke Gitterpunkte durch die Oberfläche der Ewaldkugel und erzeugen Reflexe.

Debye-Scherrer-Verfahren Auch hier wird monochromatische Strahlung verwendet. Die Methode ist ähnlich zur Drehkristallmethode. Der Kristall steht zwar

still, dafür verwendet man aber einen Polykristall oder ein Pulver. Darin sind alle möglichen Orientierungen (gegenüber allen drei Drehachsen im Raum) vorhanden. Das Beugungsbild entspricht dem eines Einkristalls, der alle möglichen Orientierungen durchlaufen hat.

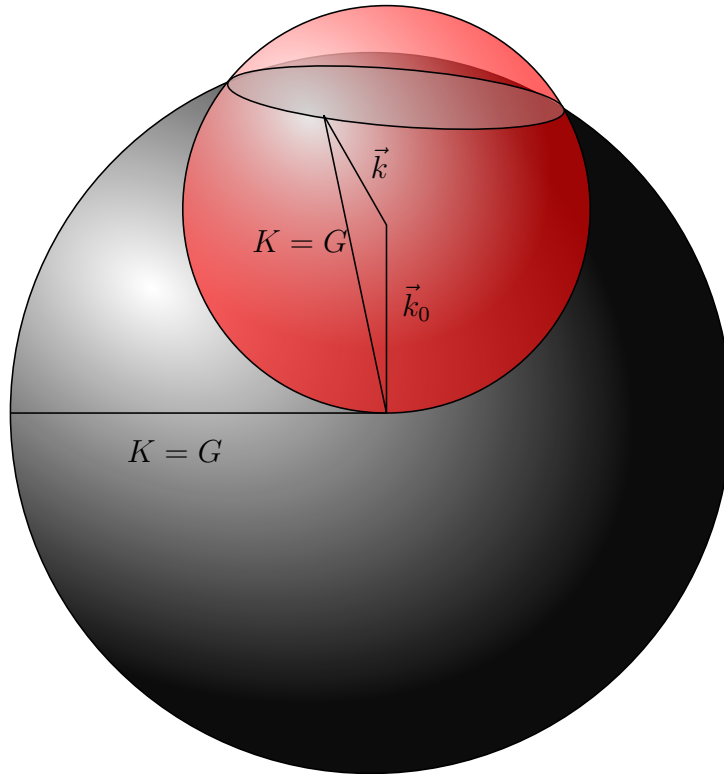


Abbildung 3.7: Ewaldkugel des Debye-Scherrer-Verfahrens

Die Schnittmenge der beiden Kugeln ist ein Kreis. Man erhält Kreise für alle reziproken Gittervektoren mit Betrag kleiner $2|\vec{k}_0|$. Der Vorteil liegt in der hohen Genauigkeit und der einfachen Herstellung von Polykristallen oder Pulvern.

- (c) Neben diesen Beugungsexperimenten ist auch eine direkte Abbildung von Strukturen mit atomarer Auflösung möglich.

Elektronenmikroskop Die de-Broglie-Wellenlänge von Elektronen bei 10 keV liegt bei ungefähr $0.1 \text{ \AA}$. Benutzt werden sogar 200 bis 400 keV. Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist eine atomare Darstellung in Durchstrahlung möglich. Probleme sind die großen Linsenfehler (behebbar durch aberrationskorrigierte TEM) und Vielfachstreuung der Elektronen am Material. Die Rekonstruktion atomarer Strukturen ist komplex aufgrund der verschiedenen Interferenzen.

Rastertunnelmikroskop Eine geringe Spannung wird zwischen einer extrem dünnen Spitze und dem Material angelegt. Ein Tunnelstrom dazwischen kann gemessen werden. Er ist proportional zu $e^{-A\sqrt{\phi}d}$ und ist damit sehr empfindlich auf den Abstand d . A ist eine Konstante und ϕ ist die mittlere Austrittsarbeit von Spitze zu Probe. Meist wird die Spitze mit konstantem Strom über die Probe bewegt um eine Art Höhenprofil der Probe zu erhalten. Für das Prinzip erhielten Binnig und Rohrer 1986 den Nobelpreis.

Kapitel 4

Gitterdynamik

Die typischerweise 10^{22} Valenzelektronen und ebenso viele Ionen pro Kubikzentimeter in einem typischen Festkörper können sich bewegen. Die Bewegungen sind nicht einmal unabhängig voneinander. Dies ist sehr schwer zu berechnen. Man spaltet deshalb auf in die pure Elektronenbewegung oder Ionenbewegung.

4.1 Adiabatische oder Born-Oppenheimer-Näherung

Die Bewegung der Ionen (aufgrund ihrer großen Masse) läuft auf viel größeren Zeitskalen ab als die der Elektronen. Die Elektronen stellen sich sehr schnell auf die aktuelle Ionenkonfiguration ein (deshalb nennt sich die Methode adiabatisch). Man macht also folgende Annahmen:

- (i) Das Elektronensystem befindet sich stets im Grundzustand bezüglich der momentanen Ionenkonfiguration (die Energie hängt natürlich trotzdem von der aktuellen Ionenkonfiguration ab).
- (ii) Anregungen des Elektronensystems erfolgen im Potential der momentanen Ionenkonfiguration (da sich die Ionen so langsam bewegen).

Methodentechnisch entkoppelt man also die gemeinsame Schrödingergleichung in zwei Teilprobleme. Man erhält dann jeweils eine Teilgleichung für Elektronen und Ionen. Kopplungsterme werden zunächst vernachlässigt. Sie werden dann später als Korrekturterme (Störungstheorie) berücksichtigt. Man geht also folgendermaßen vor

- (i) Berechne die Bewegung der Ionen im gegebenen Potential. Dies führt auf die sg. Gitterdynamik.
- (ii) Berechne dann die Elektronenbewegung im gegebenen Potential der Ionen. Dies führt auf die Elektronenzustände und die Elektronendynamik im Kristall.

4.2 Das Potential und die Ionenbewegung in harmonischer Näherung

Als Potentialform der Ionen setzen wir wieder die schon bekannten Abhängigkeiten voraus. Für kleine Auslenkungen aus der Ruhelage nähert man das Potential als ein harmonisches an:

$$\phi_{ij} \sim u^2$$

mit $u = r - r_0$.

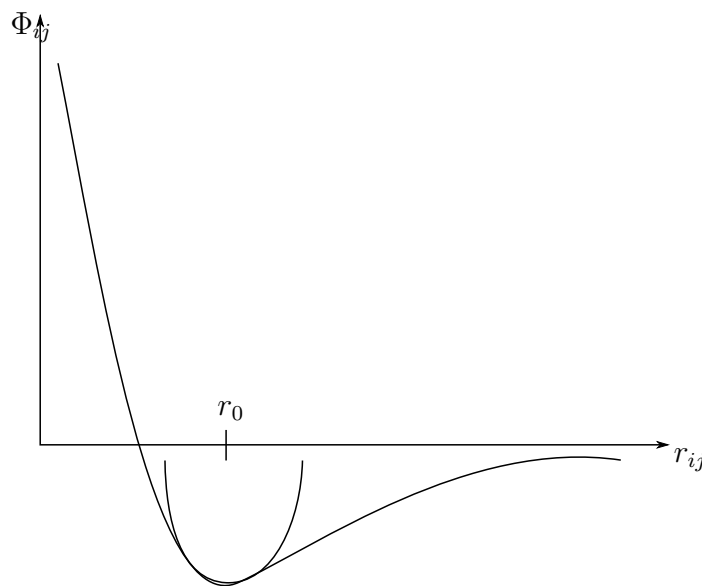


Abbildung 4.1: Annäherung mit einem harmonischen Potential

Die gesamte potentielle Energie des Kristalles ergibt sich dann als

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(\vec{R}_i - \vec{R}_j + \vec{u}_i - \vec{u}_j)$$

Dabei soll $\vec{r}_i$ die momentane Position eines Atoms i bezeichnen, welches die Gleichgewichtslage $\vec{R}_i$ besitzt (und damit eine Auslenkung $\vec{u}_i = \vec{R}_i - \vec{r}_i$ hat). Man führt jetzt eine Taylorentwicklung durch:

$$U = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}_{(1)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} (\vec{u}_i - \vec{u}_j) \nabla \phi(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}_{(2)} + \frac{1}{4} \sum_{i,j} ((\vec{u}_i - \vec{u}_j) \nabla^2) \phi(\vec{R}_i - \vec{R}_j) + \underbrace{\dots}_{(3)}$$

(1) Die Bindungsenergie U_0 oder auch statische Gitterenergie war vorher schon bekannt.

(2) = 0, da die Kräfte auf ein einzelnes Atom insgesamt Null sind.

(3) Höhere Ordnungen werden zunächst vernachlässigt. Diese werden aber wichtig bei thermischen Ausdehnungen und der Wärmeleitfähigkeit.

Übrig bleibt nur der harmonische Term:

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{\mu,\nu=x,y,z} (u_{i,\mu} - u_{j,\nu}) \phi_{\mu,\nu}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) (u_{i,\nu} - u_{j,\mu})$$

mit

$$\phi_{\mu,\nu} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial r_\mu \partial r_\nu}$$

Man erhält daraus die Bewegungsgleichung mit der Masse M für alle N Atome:

$$M \ddot{u}_{i,\mu} = - \frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_{i,\mu}} = - \sum D_{\mu,\nu}^{i,j} u_{j,\nu}$$

mit

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum u_{i,\mu} D_{\mu,\nu}^{i,j} u_{j,\nu}$$

Oder in Matrixschreibweise

$$M \ddot{\vec{u}}_i = - \vec{u}_i \sum_j D^{i,j} \vec{u}_j$$

mit der so genannten dynamischen Matrix D .

4.3 Lineare einatomige Kette

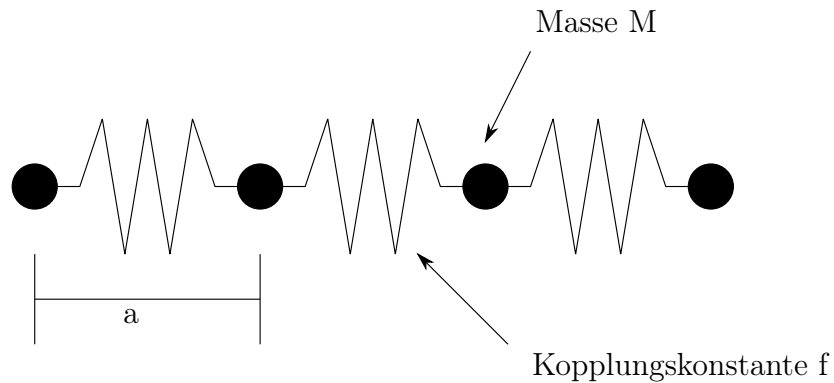


Abbildung 4.2: Lineare einatomige Kette von Molekülen

Die Gewichtslage der Gittervektoren R befindet sich immer bei

$$\dots, (n-1)a, na, (n+1)a, \dots$$

und die Auslenkungen sind

$$\dots, u_{n-1}, u_n, u_{n+1}, \dots$$

Wir vereinfachen das Modell, indem wir nur WW zwischen den nächsten Nachbarn zulassen. Man erhält dann

$$\phi_{\mu,\nu}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \begin{cases} f & \text{für } |n - 1| = 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Es ist dann

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N (u_{n+1} - u_n)^2$$

Die Bewegungsgleichungen sind gegeben durch

$$M\ddot{u}_n = -f(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1})$$

Als Lösungsansatz wählen wir

$$u_n = u_0 e^{i(kx - \omega t)}$$

für alle $x = na$. Nach Anwendung von Additionstheoremen erhält man

$$M\omega^2 = 4f \sin^2 \frac{ka}{2} = D(k)$$

und daraus die dynamische Matrix D . Wir erhalten das Endergebnis

$$\omega = 2\sqrt{\frac{f}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

Diese Gleichung verknüpft Wellenlänge (über k) und Frequenz (über ω). Sie nennt sich Dispersionsrelation. Man unterscheidet zwischen Wellen bei denen ω linear proportional zu k ist (dann hat die Welle keine Dispersion) und Wellen mit einer anderen Abhängigkeit als linear. Dort definiert man die Phasengeschwindigkeit und die Gruppengeschwindigkeit

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad v_p = \frac{\omega}{k}$$

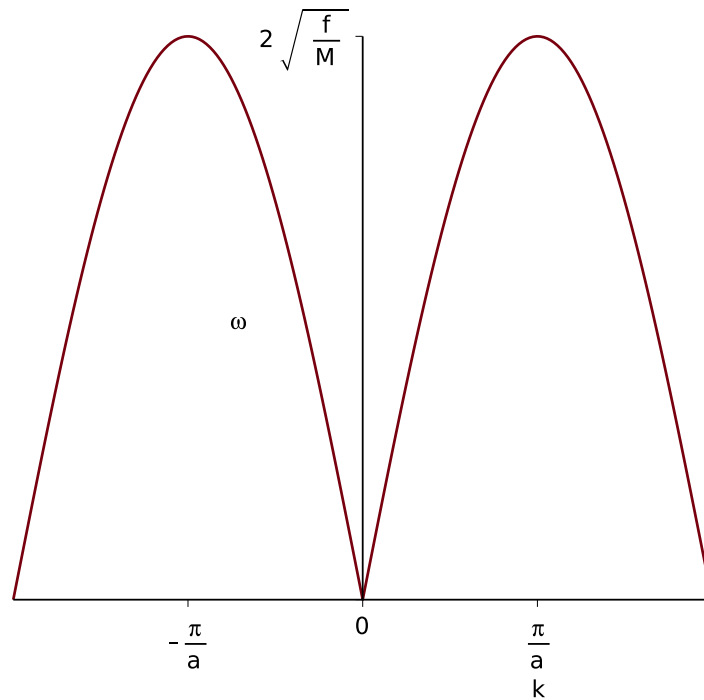


Abbildung 4.3: Verlauf der Dispersionsrelation aus dem Beispiel einer linearen Kette

Diskussion

1. Grenzfall $k = \pi/a$ Also ist die Wellenlänge gegeben durch

$$\lambda = 2a$$

In diesem Fall schwingen die benachbarten Atome gerade gegenphasig. Es entsteht eine stehende Welle mit $\frac{d\omega}{dk} = 0$.

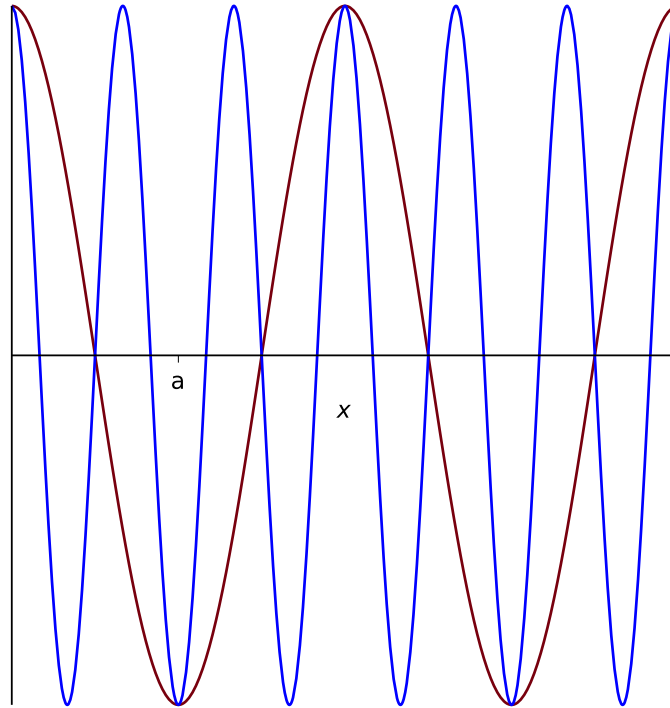


Abbildung 4.4: Kürzere Wellenlängen haben keine physikalische Bedeutung. Wir beschränken uns deshalb auf die so genannte 1. Brillouinzone.

Da sich nur an den Gitterpunkten wirklich Atome befinden, sind kleinere Wellenlängen physikalisch nicht messbar.

- 2. Grenzfall** $\lambda \gg a$ Benachbarte Atome schwingen näherungsweise gleichphasig. Es ist dann

$$\omega \approx \sqrt{\frac{f}{M}} |k| = c_{\text{Schall}} k$$

Zustandsdichte der Schwingungsmoden

4.3.1 Definition

Definition

Die Anzahl der Zustände (in diesem Beispiel Schwingungsmoden) pro Volumen im Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$ wird mit $Z(\omega)$ bezeichnet. $Z(\omega)$ heißt Zustandsdichte (Einheit: Zeit / Volumen). Häufig wird auch die Energiezustandsdichte $Z(E)$ benutzt (Einheit: 1 / (Energie · Volumen)).

Dabei werden nur die Zustände in der 1. Brillouinzone betrachtet. Die wirkliche Anzahl der Zustände ist abhängig von den gewählten Randbedingungen.

Übertragen wir das wieder auf unser Beispiel der einatomigen Kette:

(a) Feste Randbedingungen: $u_1 = u_N = 0 \quad \forall t$

(b) Periodische Randbedingungen (Born-von-Karman-Randbedingungen) $u_n = u_{n+N}$.

Dann ist

$$e^{ika(n+N)} = e^{ikan} \implies kaN = 2\pi\nu$$

mit einem $\nu \in \mathbb{Z}$. Dies schränkt also die erlaubten k -Werte ein:

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{\nu}{N} = \frac{2\pi\nu}{L}$$

mit der Länge $L = aN$ der Kette. Damit wir in der ersten Brillouinzone bleiben (also k maximal $\pm\pi/a$ ist), darf ν maximal $\pm\frac{N}{2}$ sein.

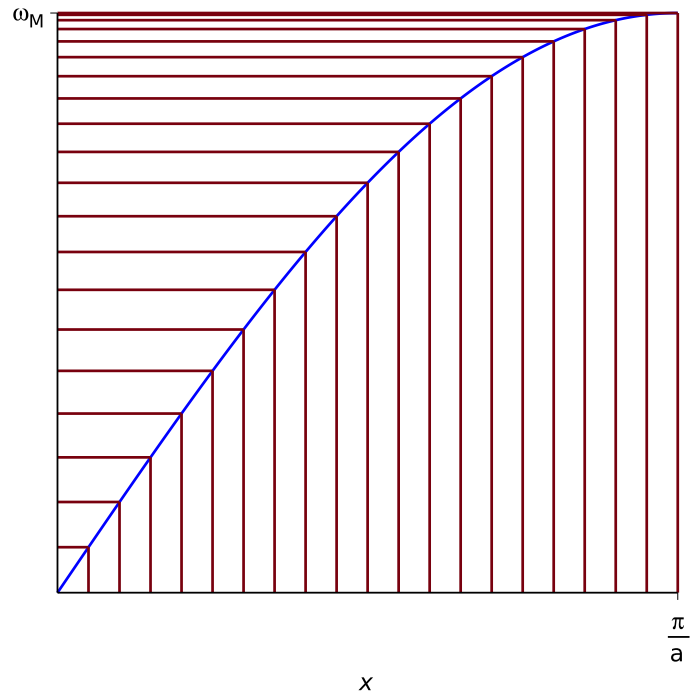
Die Zustandsdichte der erlaubten k -Werte ist dann (im Intervall $[k, k + dk]$):

$$Z(k) dk = \frac{1}{(2\pi/L)} dk = \frac{L}{2\pi} dk$$

und deshalb die Zustandsdichte der linearen Kette gegeben durch

$$Z(\omega) d\omega = 2Z(k) \frac{dk}{d\omega} L^{-1} d\omega = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\frac{d\omega}{dk}} d\omega$$

da diese auf das Volumen bezogen ist (L^{-1}) und beide k -Werte (plus und minus) gezählt werden müssen (deshalb die 2). Bei großer Dispersion ist die Zustandsdichte auch sehr groß.



In unserem Beispiel ist:

$$\frac{d\omega}{dk} = \omega_M \frac{a}{2} \cos \frac{ka}{2} = \frac{a}{2} \sqrt{\omega_M^2 - \omega_M^2 \sin^2 \frac{ka}{2}} = \frac{a}{2} \sqrt{\omega_M^2 - \omega^2}$$

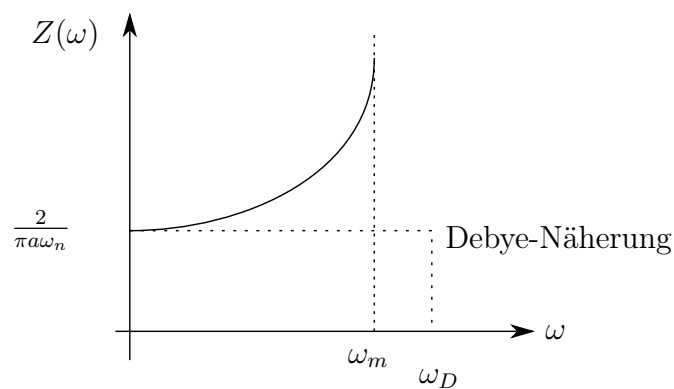
mit

$$\omega_M = 2\sqrt{\frac{f}{M}}$$

Man erhält also als Zustandsdichte:

$$Z(\omega) d\omega = \frac{2}{\pi a} \frac{d\omega}{\sqrt{\omega_M^2 - \omega^2}}$$

Diese Zustandsdichte hat eine Singularität bei $\frac{d\omega}{dk} = 0$. Sie heißt Van-Hove-Singularität.



4.4 Lineare zweiatomige Kette

Analog zur einatomigen Kette definieren wir eine zweiatomige Kette.

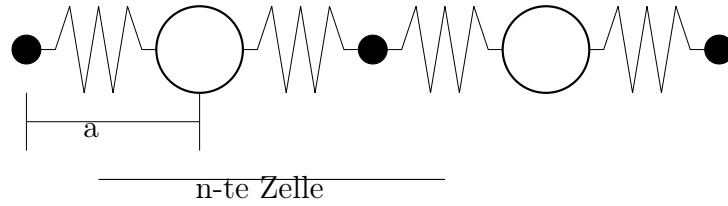


Abbildung 4.5: Zweiatomige Kette

Die Auslenkungen sind jetzt u_n und v_n je nach Größe. Die Massen sind m und M . Diesmal erhalten wir zwei Gleichungen:

$$M\ddot{u}_n = -f(2u_n - v_n - v_{n-1}) \quad M\ddot{v}_n = f(2v_n - u_{n+1} - u_n)$$

Wir lösen sie analog wie in Beispiel davor. Wir erhalten:

$$\omega_{\pm}^2 = f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm f \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \sin^2 \frac{ka}{2}}$$

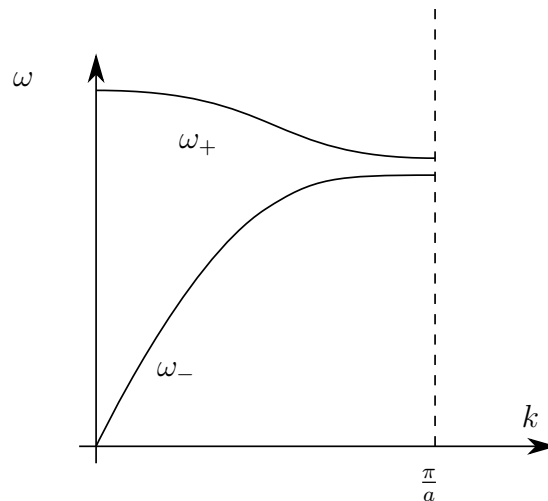


Abbildung 4.6: Dispersionsrelation der zweiatomigen Kette

Die Dispersionsrelation enthält zwei so genannte "Dispersionszweige". ω_+ nennt sich optischer Zweig, ω_- akustischer Zweig.

Diskussion

1. Grenzfall $ka \ll 1$ Dann ist

$$\sin^2 \frac{ka}{2} \ll 1$$

und damit

$$\omega_+ \approx 2f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)$$

Die Untergitter mit M und m bewegen sich gerade gegenphasig:

$$\frac{u_0}{v_0} \approx -\frac{m}{M}$$

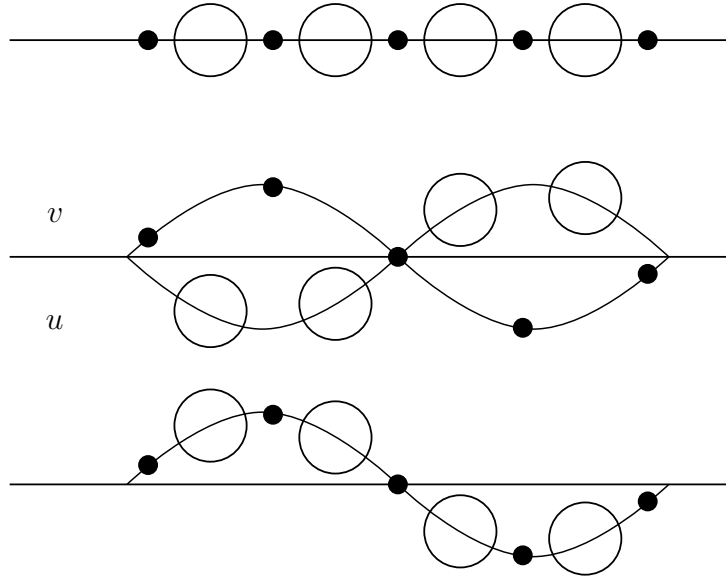


Abbildung 4.7: Amplituden der schwingenden Atome im ersten Grenzfall für ω_+ und ω_- (die Atome schwingen natürlich trotzdem in x -Richtung)

Falls die Atome u und v auch noch unterschiedliche Ladung haben, koppelt die Bewegung an eine elektromagnetische Welle. Deshalb nennt man ω_+ den optischen Zweig.

Außerdem ist

$$\omega_- \approx \frac{1}{2} \frac{f}{m+M} k^2 a^2 \implies u_n \approx v_n$$

Beide Untergitter schwingen gleichphasig wie in der 1-atomigen Kette. Man spricht vom akustischen Zweig.

2. Grenzfall $k = \pi/a$ Es ist dann

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2f}{m}} \quad \omega_- = \sqrt{\frac{2f}{M}}$$

Es schwingen also jeweils nur die schweren (oder die leichten) Atome.

Wie man oben erkennt, existiert ein Frequenzbereich, in dem keine Lösung existiert. Die gesamte Zustandsdichte ist gegeben durch folgenden Graphen:

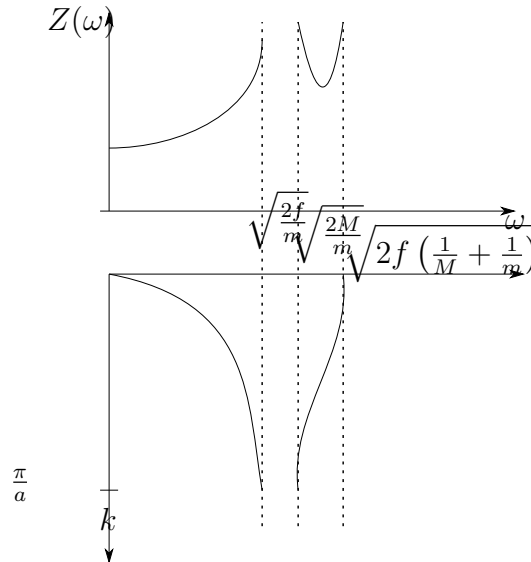


Abbildung 4.8: Zustandsdichte und darunter die Dispersionsrelation einer zweiatomigen Kette

4.5 Schwingungen des dreidimensionalen Gitters

Die Methodik ist ähnlich zu den schon gezeigten Beispielen. Jetzt kommen noch weitere Eigenschaften hinzu:

1. **Dispersionsflächen** $\omega(\vec{k}) = \omega_{\vec{k}}$ statt wie bisher Dispersionskurven
2. **transversale und longitudinale Schwingungen** Man unterscheidet deshalb zwischen T und L Wellen. Nur in Richtung hoher Symmetrie (oder isotropen Medien) ist die Unterscheidung egal.
3. **Lange Wellen mit $\vec{k} \approx 0$** Benachbarte Einheitszellen schwingen gleichsinnig. Beim akustischen Zweig sind alle Gitter in Phase. Beim optischen Zweig schwingen sie gegenphasig.
4. **Anzahlen** Es existieren jetzt 3 akustische Zweige. Für einen Kristall mit p Atomen pro Einheitszelle gibt es $3(p - 1)$ optische Zweige (darunter $p - 1$ longitudinale Wellen und $2(p - 1)$ transversale Wellen).

5. Verbindung zur klassischen Elastizitätstheorie In der benutzten harmonischen Näherung wird $\vec{u}_i - \vec{u}_j$ zu

$$(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \nabla \vec{u}(\vec{r})_{\vec{r}=\vec{R}_j}$$

Man erhält dann

$$U^{\text{harm}} = \sum \left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma} u_\mu \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_\tau} u_\nu \right) E_{\sigma\mu\tau\nu}$$

mit dem Elastizitätstensor E . Im Allgemeinen gibt es 21 verschiedene elastische Konstanten (obwohl der Tensor 81 Einträge hat).

Die Zustandsdichte $Z(\omega)$ für einen Zweig erhält man, wenn $\omega(\vec{k})$ bekannt ist, indem man das Volumen eines erlaubten Zustandes im k -Raum berechnet. Aus $\frac{(2\pi)^3}{V}$ folgt die Zustandsdichte $Z(k) \propto \frac{V}{(2\pi)^3}$. Die Anzahl der erlaubten $\vec{k}$ -Werte, für die die Schwingungsfrequenz zwischen ω und $\omega + d\omega$ liegt, ist:

$$Z(\omega)d\omega = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{Schale}} d^3\vec{k}$$

Dabei wird über die Schale mit konstanter Energie und Frequenz integriert.

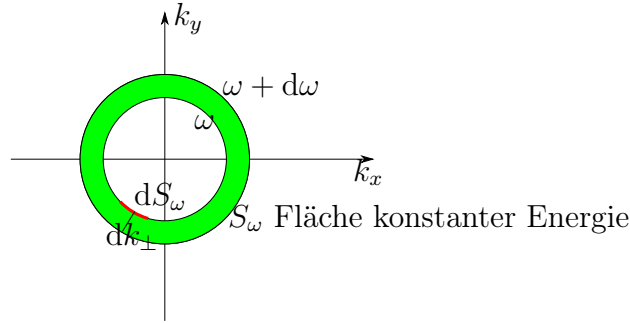


Abbildung 4.9: Integrationsgebiet

$$Z(\omega)d\omega = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{Schale}} dS_\omega dk_\perp$$

wegen $\nabla_{\vec{k}}\omega \perp S_\omega$ gilt

$$|\nabla_{\vec{k}}\omega| dk_\perp = d\omega$$

$$Z(\omega)d\omega = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{Schale}} \frac{dS_\omega}{|\nabla_{\vec{k}}\omega|} d\omega$$

für einen Zweig s , wenn $\omega(\vec{k})$ bekannt ist. Es ist die Gruppengeschwindigkeit

$$|\nabla_{\vec{k}}\omega| = \left. \frac{\partial\omega}{\partial k} \right|_{\vec{k}} = v_g$$

Die Zustandsdichte wird groß, wo $\nabla_{\vec{k}}\omega = 0$, dabei ergeben sich "flache Bereiche" in $\omega(\vec{k})$ und daraus van-Hove-Singularitäten.

In 3D gibt es dagegen keine "echten" Singularitäten ($S(\omega) \rightarrow \infty$), sondern Minima, Maxima und Sattelpunkte.

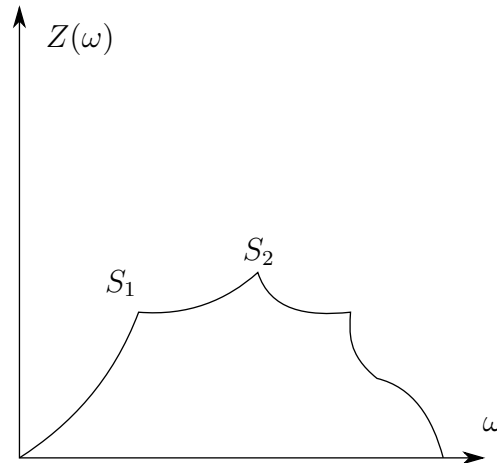


Abbildung 4.10: prinzipieller Verlauf

Falls man die gesamte Zustandsdichte erhalten möchte, berechnet man

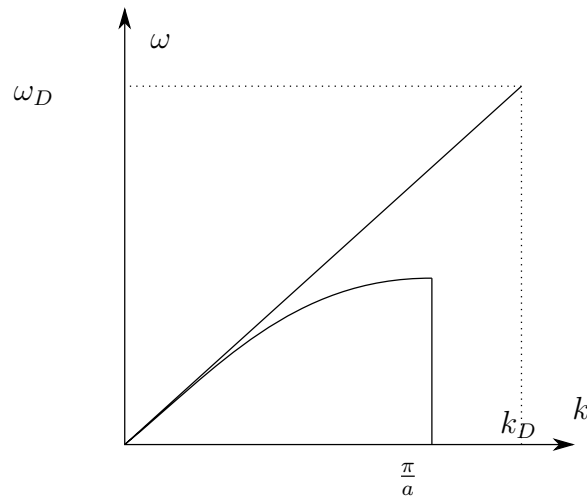
$$Z(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum \int \frac{dS_\omega}{|\nabla_{\vec{k}}\omega|}$$

wobei man über alle Zweige s summiert.

Beispiel Aluminium: Konstante Energie-Flächen für kleine $\vec{k}$, außerdem ist $\omega \propto \vec{k}$ in allen Richtungen, also in allen Dispersionszweigen. Aber die Steigung ist im Allgemeinen verschieden. Also $\frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\omega(\vec{k})}{k} = c_s$ ist anisotrop: $c = c(\vec{k})$

Debye-Modell Einfaches Modell mit linearer Dispersionsrelation.

$$\omega = c_s k \quad \text{isotrop}$$



ω_D wird so gewählt, dass insgesamt $3pN$ Schwingungszustände vorhanden sind. Daraus folgt die Zustandsdichte

$$Z(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_{\omega}^*}{c_s} = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^2}{c_s} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c_s^3}$$

für $\omega \leq \omega_D$ und * kugelförmig mit Radius $|\vec{k}|$

Zum Aluminium-Beispiel Reziproker Gittervektor:

$$g_i = \frac{2\pi}{a} \approx \frac{2}{\text{\AA}} = 2 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{m}}$$

Schallgeschwindigkeit:

$$c_L \propto 5000 \frac{\text{m}}{\text{s}} \approx 2c_T$$

$$\omega_D \approx c_L \frac{\pi}{a} \propto 5 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{s}}$$

$$v_D \propto 10^{13} \frac{1}{\text{s}}$$

4.6 Quantisierung der Gitterschwingungen

Bewegungsgleichung der 1-atomigen linearen Kette:

$$M\ddot{u} = -f(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1})$$

Die Lösung mit neuer Umformung ist

$$u_n = u_0 e^{i(kna - \omega t)} = b_k(t) e^{ikna}$$

mit $b_k(t) = u_0(k)e^{-i\omega t}$. Wir setzen das in die Bewegungsgleichung ein

$$\ddot{b}_k(t) + \omega^2(k)b_k(t) = \sigma$$

mit $\omega^2(k) = 4 \frac{f}{M} \sin^2 \frac{ka}{2}$

Für jedes k erhält man die Gleichungen eines harmonischen Oszillators, also insgesamt N Gleichungen pro Atom. In drei Dimensionen erhält man $3N$ unabhängige harmonische Oszillatoren.

Klassisch: kontinuierlich Energie aufnehmen

Quantenmechanisch: Energieniveaus: $E_{n_s} = (n_{\vec{k}_s} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\vec{k})$ mit der Eigenfrequenz $\omega(\vec{k})$. Die Gesamtenergie ist dann

$$E = \sum_{\vec{k},s} \left(n_{\vec{k}_s} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_s(\vec{k})$$

Im Teilchenbild interpretieren wir dies als $n_{\vec{k}_s}$ Phononen mit $\vec{k}$ im Zweig s .

Als Analogie können Photonen verwendet werden. Sie haben die Energie $\hbar\omega$ und den Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Phononen haben die Energie $\hbar\omega$ und den Quasi-Impuls $\vec{p} = \hbar(\vec{k} + \vec{G})$, wobei $\vec{G}$ der Kristallimpuls ist. Er wird "Quasi"-Impuls genannt, weil der Impulserhalt bis auf den reziproken Gittervektor gegeben ist.

4.7 Streuung an zeitlich veränderlichen Strukturen

Streuamplitude:

$$A_B \propto e^{-i\omega_0 t} \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\vec{r}(t)} d\vec{r}$$

wobei ω_0 die Frequenz der eingestreuerten Welle und $\rho(\vec{r})$ die Streudichte ist.

Zur Vereinfachung kann ein regelmäßiges Gitter mit einem punktförmigen Atom pro Elementarzelle betrachtet werden. Setze

$$r_i(t) = \vec{R}_i + u_i(t)$$

wobei R_i die mittlere Position und $u_i(t)$ die augenblickliche Position ist.

$$A_B \propto \sum_i e^{-i\vec{K}\vec{R}_i} f_\alpha e^{-i\omega_0 t} e^{-i\vec{K}\vec{u}_i(t)}$$

Entwicklung für kleine Auslenkungen: $u_i(t) \ll \text{Atomabstand} \implies \vec{K}u_i(t) \ll 1$

$$A_B \propto \sum_i e^{-i\vec{K}\vec{R}_i} f_\alpha (1 - i\vec{K}u_i(t) - \dots) e^{-i\omega_0 t}$$

mit $u_i(t) = \vec{\varepsilon} e^{-i(\vec{k}\vec{R}_i - \omega t)}$, wobei $\vec{\varepsilon}$ die Amplitude ist und von $(\vec{k}, s, T)$ abhängt.

$$A_B \propto \underbrace{\sum_i f_\alpha e^{-i\vec{K}\vec{R}_i} e^{-i\omega_0 t}}_{A_{B,\text{elastisch}}} - \underbrace{\sum_i f_\alpha e^{-i(\vec{K}+\vec{k})\vec{R}_i} i\vec{K}\vec{\varepsilon} e^{-i(\omega_0 \pm \omega)t}}_{A_{B,\text{inelastisch}}}$$

mit $\omega_0 \pm \omega = \omega'$

Dies beschreibt eine Streuwelle, deren Frequenz ω' um $\omega(\vec{k})$ einer Gitterwelle gegenüber ω_0 (Primärwelle) verschoben ist.

Für die Streuwelle gilt auch bezüglich des Wellenvektors die Streubedingung:

$$\vec{K} \mp \vec{k} = \vec{G}$$

mit $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}_0$

Daraus folgt die Energie- und Impulserhaltung

$$\hbar\omega' = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega(\vec{k})$$

$$\hbar\vec{k}' = \hbar\vec{k}_0 \pm \hbar\vec{k} + \hbar\vec{G}$$

Die einlaufenden Wellen werden inelastisch gestreut. Dabei werden Phononen emittiert / absorbiert. Die auslaufende Welle hat weniger / mehr Energie, d.h. niedrigere / höhere Frequenz. Im Experiment erkennt man Stokes- / Antistokes-Linien.

Die Impulserhaltung gilt nur bis auf einen reziproken Gittervektor (deshalb Quasiimpulserhaltung) bestimmt. Ein Phonon übernimmt einen Teil des Impulses bei inelastischer Streuung.

Bild von
Website

4.8 Bestimmung von Phononen-Dispersionsrelationen

Wie bei der Strukturanalyse benutzen wir elektromagnetische Strahlung und Materiewellen (Neutronen, Elektronen). Am besten benutzt man Neutronen, da die Impuls- und Energieänderung hier groß und damit leicht zu messen wird. Man benutzt so genannte "thermische Neutronen" mit $E \approx 25$ meV. Weiterhin kann auch Röntgenlicht benutzt werden (schwierig, aber möglich). Die Gitterschwingungen liegen dann im Bereich $\hbar\omega_D \leq 100$ meV.

Man erhält damit eine Auflösung von 10^{-7} . Oder man benutzt sichtbares Licht. Hier ist $k_{\text{Photon}} \sim 10^5 \frac{1}{\text{cm}}$. Er ist viel kleiner als der Durchmesser der Brillouin-Zone. Wechselwirkung zwischen Photonen und Phononen ist also nur in der Zonenmitte möglich.

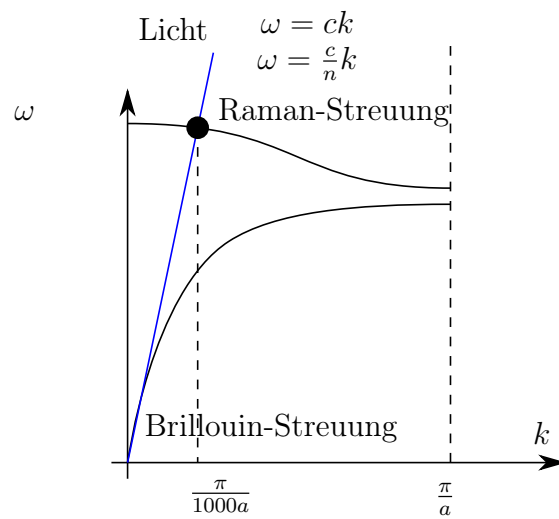


Abbildung 4.11: WW zwischen Licht und Gitterschwingungen

Damit der Prozess sichtbare Ergebnisse bringt, benötigt man starke Lichtquellen (Laser oder Synchrotronstrahlen)

Kapitel 5

Thermische Eigenschaften des Gitters

5.1 Mittlere thermische Energie eines harmonisches Oszillators

Sei ein harmonischer Oszillator im Gleichgewicht mit einer Temperatur T . Dann besitzt er nicht eine feste Quantenzahl n mit

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

sondern nur eine gewisse Wahrscheinlichkeit P_n , dass der Zustand n eingenommen wird. Sie ist gegeben durch die Boltzmann-Verteilung:

$$P_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}$$

Benutzen wir die Definition der Energie, so können wir schreiben:

$$\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \sum_n \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right)^n = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right)^{-1}$$

Damit erhalten wir:

$$P_n = e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right)$$

Die mittlere thermische Energie des harmonischen Oszillators ist dann definiert über den Erwartungswert

$$\varepsilon(\omega, T) := \langle E_n \rangle$$

$$\langle n \rangle = \sum_n n P_n = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

mit

$$\sum_n n x^n = \frac{x}{(1-x)^2}$$

Dies nennt man den "Bose-Einstein-Faktor". Damit ist die mittlere thermische Energie gegeben durch

$$\varepsilon(\omega, T) = \hbar\omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

Beliebig viele Teilchen gleichzeitig können sich in einem Zustand befinden (Bose-Statistik). Die Phononen wechselwirken nicht untereinander. Sie sind nur durch $\vec{k}$ und den Zweig s festgelegt. Die innere Energie in harmonischer Näherung ist also dann

$$U = U_{\text{bind}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, s} \hbar\omega_s(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}, s} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{k_B T}} - 1}$$

5.2 Spezifische Wärme des Gitters

Im Allgemeinen ist

$$c_V = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial T}$$

Die Gesamtschwingungsenergie des Kristallgitters ist (nach den vorangegangenen Kapiteln) gegeben durch

$$U(T) = \int_0^\infty Z(\omega) \varepsilon(\omega, T) d\omega$$

Im Debye-Modell ist

$$c_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \int_0^\infty \omega^2 \frac{\partial}{\partial T} \varepsilon(\omega, T) d\omega$$

L und T stehen dabei für longitudinal und transversal. Die größtmögliche Frequenz ω_D (Abschneidefrequenz) ist in diesem Modell so gewählt, dass die Gesamtzahl der Zustände $3pN$ beträgt. Dabei ist N die Anzahl der Elementarzellen und p die der Atome pro Elementarzelle. Sie wird bestimmt über

$$3pN = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega$$

Also ist

$$\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) = \frac{9pN}{V} \frac{1}{\omega_D^3}$$

Für beide Zweige L und T wird also ein gemeinsamer Wert ω_D festgelegt. Dies ist eigentlich inkonsequent, passt aber gut zu den Messergebnissen.

Man erhält dann:

$$c_V = \frac{9pN}{V} \frac{1}{\omega_D^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \frac{9pN}{V} \frac{1}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \frac{\hbar^2 \omega^4}{k_B T^2} \right) \left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^{-2} d\omega$$

Wir führen eine neue Integrationsvariable

$$y = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

und die Debye-Temperatur

$$\hbar \omega_D = k_B \Theta_D$$

ein. Man erhält dann

$$c_V = \frac{9pN}{V} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy$$

Diskussion

$k_B T \gg \hbar \omega_D$ Hier ist

$$c_V \approx \frac{3pNk_B}{V}$$

Für ein Mol erhält man genau das Dulong-Petit-Gesetz

$$C_v = 3R$$

$k_B T \ll \hbar \omega_D$ Hier erhält man das Debye-Gesetz

$$c_V = \frac{3pNk_B}{V} \frac{4\pi^4}{5} \frac{T^3}{\Theta_D^3} \propto T^3$$

$$C_V = \frac{3pNk_B}{V} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy \quad y = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

Im Debye-Modell: Alle Moden, auch optische Moden, werden mitgenommen. Aber es gilt $\hbar \omega_{\text{opt}} \gg k_B T$ bei tiefen Temperaturen, deshalb wird $p = 1$ angenommen. Optische ($p=1$)

Medien bezeichnen wir als "Einstein-Oszillatoren" mit einer festen Frequenz ω_E

$$C_V^{opt} = 3(p-1) \frac{Nk_B}{V} \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

Diskussion

(1) $k_B T \gg \hbar\omega_E$ liefert $C_V^{opt} = \frac{3(p-1)Nk_B}{V}$, $C_V = C_V^{Deb} + C_V^{opt} = 3R$ für ein Mol.

(2) $k_B T \ll \hbar\omega_E$ liefert uns $C_V^{opt} \propto \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}$

Dies liefert uns zwei Arten die spezifische Wärme (oder die Gitterdynamik) mit mehreren Atomen pro Elementarzelle zu beschreiben:

(a) Debye für alle Zweige

(b) Debye für akustische Zweige, Einstein für optische Zweige.

Historisch: Einstein hat als erster die Abnahme von $C_V(T)$ für $T \rightarrow 0$ erklärt (1907) , (1912) hat Debye die gekoppelten Moden erklärt.

5.3 Anharmonische Effekte

Bisher ausgenutzt: 1. kleine Auslenkungen, 2. harmonische Näherung. Viele Effekte können damit nicht erklärt werden, z.B. Thermische Ausdehnung, Wärmeleitfähigkeit.

Phononen sind nun nicht mehr Eigenzustände des realen Kristalls. Wir machen einen Störungsansatz: Zerfall eines Phonons in zwei andere oder umgekehrt: 3. Ordnung des Potentials entsprechen einen 4-Phononen-Prozess von 4. Ordnung des Potentials.

5.4 Thermische Ausdehnung

Thermische Ausdehnungskoeffizient:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{3V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{3B} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \quad B = -V \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T$$

wobei B das Kompressionsmodul (Bulk modulus) ist.

Zustandsgleichung von $P(U, T)$ ist Übungsaufgabe. Es ergibt sich

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{\vec{k}s} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \hbar\omega_{\vec{k}s} \right) \frac{\partial}{\partial T} \langle n_{\vec{k}s} \rangle$$

in harmonischer Näherung gilt $\frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega_{\vec{k}s} = 0$, d.h. es gilt $C_p = C_V$

$$C_V = \sum_{\vec{k}s} \frac{\hbar \omega_{\vec{k}s}}{V} \frac{\partial}{\partial T} \langle n_{\vec{k}s} \rangle$$

Proportionalität $\alpha \propto C_V$?

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{\vec{k}s} \underbrace{-\frac{V}{\omega_{\vec{k}s}} \frac{\partial}{\partial V} \omega_{\vec{k}s}}_{=-\frac{\partial \ln(\omega_{\vec{k}s})}{\partial \ln(V)} := \gamma_{\vec{k}s}} \cdot \underbrace{\frac{1}{V} \hbar \omega_{\vec{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \langle n_{\vec{k}s} \rangle}_{=C_{Vs}(\vec{k})}$$

Wobei $\gamma_{\vec{k}s}$ die "Grüneisen-Zahl" der Mode $\vec{k}s$ ist und $C_{Vs}(\vec{k})$ der Beitrag der Mode $\omega_{\vec{k}s}$ zu C_V ist. Der Grüneisen-Parameter ist die gesuchte Proportionalitätskonstante.

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{3B}$$

Im Debye-Modell :

$$\gamma_{\vec{k}s} = -\frac{\partial \ln(\omega_D)}{\partial \ln(V)} \implies \alpha \propto C_V$$

Also $\alpha \propto T^3$ für $T \ll \Theta_D$, $\alpha \propto \text{const}$ für $T \gtrsim \Theta_D$

Bei mittleren Temperaturen $T \approx \Theta_D$ gilt häufig, dass α nicht mehr proportional zu C_V ist, da $\gamma = \gamma(T)$.

Bemerkung: In Metallen gibt es einen Beitrag der Leitungselektronen zu α

Anwendung: Invar-Effekt in Übergangsmetalllegierungen (Guillaume NP 1923).

5.5 Wärmeleitfähigkeit des Gitters

Im Festkörper: Wärme wird durch Phononen und Leitungselektronen $\kappa = \kappa^{ph} + \kappa^e$. In Metallen ist meist $\kappa^e \gg \kappa^{ph}$, aber gute Einkristalle Al_2O_3, Si , Diamant haben hohe Wärmeleitfähigkeit. Tatsächlich hätte aber ein idealer harmonischer Kristall ein unendlich hohes κ^{ph} .

Im folgenden wird die Wärmeleitfähigkeit von Isolatoren betrachtet mit $\kappa^{ph}(=\kappa)$.

Probleme

- Nicht-gleichgewichtszustand (wie alle Transportphänomene). Annahme: $\langle n_{\vec{k}s} \rangle$ ist Funktion des Ortes, mit lokalem thermischen Gleichgewicht, d.h. die Ortsabhängigkeit ist nur schwach.
- Die Gitterwelle ist mit scharfem $\vec{k}$ -Vektor über den gesamten Kristall ausgedehnt, d.h. Unschärfe in $\vec{k}$ wird zugelassen, damit die Phononen als Wellenpaket in gewissen

Ortsbereich lokalisiert sind.

Die Wärmeleitfähigkeit κ ist definiert durch

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T$$

wobei $\vec{q}$ die Wärmestromdichte ist. Durch Phononen gilt für $\vec{q}$ im eindimensionalen Stab

$$\dot{q}_x = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \hbar \omega_{\vec{k}s} \langle n_{\vec{k}s} \rangle v_{x,\vec{k}s} \quad v_x = \frac{\partial \omega}{\partial k_x}$$

v_x ist die Gruppengeschwindigkeit. Im thermischen Gleichgewicht ist $\dot{q}_x = 0$ und es gibt einen Wärmefluss nur dann, wenn $\langle n \rangle$ vom Gleichgewichtswert $\langle n \rangle^0$ abweicht.

$$\dot{q}_x = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \hbar \omega_{\vec{k}s} (\langle n_{\vec{k}s} \rangle - \langle n \rangle^0) v_x$$

Zeitliche Änderung der Phononenzahl $\langle n \rangle$ in einem lokalen Bereich ist gegeben durch die Diffusion von Phononen aus Nachbargebieten und durch Phononenzerfall

$$\frac{d \langle n \rangle}{dt} = \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \Big|_{Diff} + \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \Big|_{Zerfall}$$

Dies ist eine spezielle Form der "Boltzmann-Gleichung". Stationärer Zustand: $\frac{d \langle n \rangle}{dt} = 0$. Für Phononenzerfall gilt die Annahme: "Relaxationszeitansatz"

$$\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} = \frac{\langle n \rangle - \langle n \rangle^0}{\tau}$$

mit der mittleren Zerfallszeit bzw. Stoßzeit τ . Daraus folgt für den Diffusionsterm

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \Big|_{Diff} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} (\langle n(x - v_x \Delta t) \rangle - \langle n(x) \rangle) \\ &= -v_x \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial x} \\ &= -v_x \frac{\partial \langle n \rangle^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \end{aligned}$$

wegen der Annahme des lokalen Gleichgewichts wurde $\langle n \rangle$ durch $\langle n \rangle^0$ ersetzt.

$$\begin{aligned} \dot{q}_x &= -\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}s} \hbar \omega \tau v_x^2 \frac{\partial \langle n \rangle^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \\ &= -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \end{aligned}$$

$\dot{q}$ ist also im eindimensionalen Fall proportional zu $\frac{\partial T}{\partial x}$. Für kubische oder isotope Systeme ist

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2$$

und damit

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum v_{\vec{k},s}^2 \tau_{\vec{k},s} c_{vs}(\vec{k})$$

mit dem c von oben. Man definiert meistens die mittlere Weglänge $l = v\tau$ und kann dann schreiben:

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum v_{\vec{k},s} l_{\vec{k},s} c_{vs}(\vec{k})$$

v ist die Gruppengeschwindigkeit! Am Rand der Brillouin-Zone wird diese sehr klein (oder sogar Null), da sich dort stehende Wellen bilden. Dort ist somit keine Wärmeleitfähigkeit möglich. Diese Gleichung erinnert weiterhin an die Gastheorie, in der $\kappa = \frac{1}{3} v l c$ ist.

Temperaturabhängigkeit von κ

Die Summe über $\vec{k}$ in der Formel für κ lässt sich umschreiben in ein Integral über $\vec{k}$ und dieses dann in ein Integral über ω . Sowohl l (wegen τ) als auch c_v sind Temperaturabhängigkeit. Im Debye-Modell wird v als konstant angenommen (Steigung im l - ω -Graphen ist konstant).

Die auftretenden Integrale sind sehr kompliziert zu lösen, weshalb wir hier nur einen qualitativen Blick darauf werfen. Wir gehen aus von

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c$$

und betrachten den Prozess der Erzeugung eines Phonons (3) aus zwei anderen (1 und 2). Es gilt die Quasiimpulserhaltung

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{G}$$

und die Energieerhaltung

$$\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$$

Wir setzen eine tiefe Temperatur ($T \ll \Theta_D$) voraus. Dann werden nur langwellige Phononen angeregt, d.h. $k_1, k_2, k_3 \ll G$. Die Quasiimpulserhaltung kann nur dann erfüllt sein, wenn $\vec{G} = 0$. Der Wärmefluss wird also nicht gestört und die mittlere freie Weglänge ändert sich bei diesem Prozess nicht. Dies sind die so genannten *Normalprozesse* mit $G = 0$.

Setzen wir höhere Temperaturen ($T \lesssim \Theta_D$) voraus, dann sind auch Erzeugungsprozesse

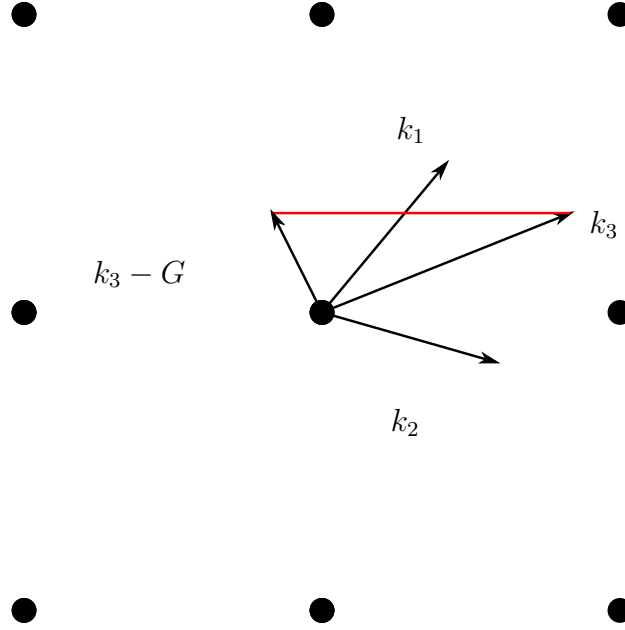


Abbildung 5.1: Quasiimpulserhaltung beim Umklappprozess

mit $\vec{G} \neq 0$ möglich. Dabei wird die Richtung des Energietransportes geändert (die Impulsrichtung ändert sich). Man nennt sie deshalb *Umklappprozesse* mit $G \neq 0$. Ein U-Prozess tritt nur dann auf, wenn k_1 ungefähr im Bereich von $\frac{G}{2}$ liegt (also damit $\hbar\omega_1 \approx \frac{1}{2}k_B\Theta_D$). Weiterhin muss das Phonon also schon angeregt sein. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist proportional zu $e^{-T_0/T}$ mit $T_0 \approx \frac{1}{2}\Theta_D$. Die Zeit τ zwischen zwei solchen Prozessen geht also mit $e^{T_0/T}$. Sie spielt also für kleine Temperaturen (wie angenommen) keine Rolle. Für $T \gg \Theta_D$ nimmt τ nur langsam ab - meistens mit T^{-x} für $x \approx 1$.

zu den besprochenen intrinsischen Streuprozessen kommen noch weitere extrensische hinzu. Beispiele sind Punktdefekte, Versetzungen, Korngrenzen und äußere Oberflächen (bei Eiskristallen).

Wir setzen wieder vereinfachend voraus

$$\kappa = \frac{1}{3}vlc$$

Die besprochenen Abhängigkeiten für die Wärmeleitfähigkeit κ sind wie folgt:

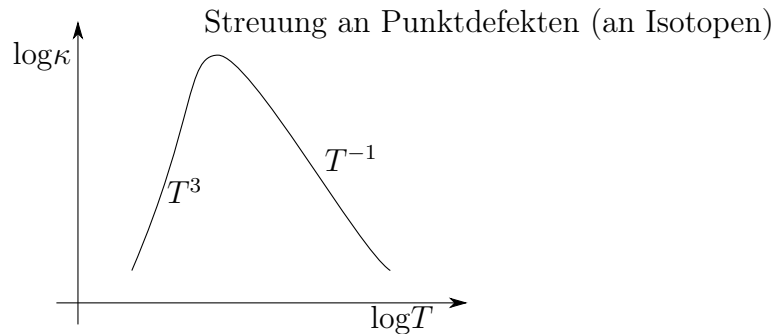
Große Temperaturen $T \gg \Theta_D$ c_v ist ungefähr konstant. κ ist proportional zu T^{-x} mit $x \approx 1$

Mittlere Temperaturen $T \lesssim \Theta_D$ Die starke exponentielle Abhängigkeit von τ bestimmt das Verhalten von $\kappa(T)$. Mit sinkender Temperatur frieren die U-Prozesse immer mehr aus und die extrensischen Streuprozesse werden immer wichtiger.

Tiefe Temperaturen $T \ll \Theta_D$ Es kommt zu Streuung an den Oberflächen (was somit

auch abhängig von der Größe der Oberfläche - also der Kristalldicke ist). τ ist dabei ungefähr konstant und c_v proportional zu T^3 . Also ist auch die Wärmeleitfähigkeit κ proportional zu T^3 .

Punktdefekte (auch bei nicht isotoopenreinen Kristallen) verändern die Wärmeleitfähigkeit.



Bemerkung: Analogie zwischen Molekülen im klassischen Gas und dem Phononengas

In einem klassischen Gas breitet sich Schall durch Dichteoszillationen aus. Jetzt behandeln wir die Phononen in Analogie zum Gas. Was entspricht also einer Phononendichteoszillation? Die Dichte von Phononen entspricht der Temperatur. Diese Temperaturoszillationen (auch "2. Schall" genannt) wurde tatsächlich in festem ^4He und ^3He und anderen sehr reinen Kristallen betrachtet.

In Gläsern (oder anderen amorphen Kristallen) kommt es zu zusätzlichen Anregungen bei tiefen Temperaturen. c_v ist ungefähr proportional zu T . Sie sind starke Streuer für Phononen ($\kappa \sim T^2$). Heutzutage erklärt man sich dies durch Tunnelprozesse von Atomen oder ganzen Atomgruppen.

Kapitel 6

Dielektrische Eigenschaften von Isolatoren

Wir betrachten im folgenden die dielektrischen Konstanten (DK) von Isolatoren. Wir teilen auf in statische DK $\varepsilon(0)$ und frequenzabhängige DK $\varepsilon(\omega)$. Der Ausgangspunkt sind wie immer die Maxwellgleichungen.

6.1 Makroskopisches und mikroskopisches elektrisches Feld

Auf atomarer Skala gibt es einzelne Ladungspunkte $q_{\text{mikro}}(\vec{r})$ welche zu einem mikroskopischen Feld $\vec{E}_{\text{mikro}}(\vec{r})$ führen. Nach Maxwell ist

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}) = 0 = \nabla(\varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}) + \vec{P}(\vec{r}))$$

Dabei ist $\vec{E}$ das makroskopische elektrische Feld und $\vec{P}$ die Polarisierung. Sie entspricht dem Dipolmoment pro Volumeneinheit gemittelt über die Elementarzelle mit Volumen V . Es ist also das makroskopische Feld

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int d\vec{r}' \vec{E}_{\text{mikro}}(\vec{r}')$$

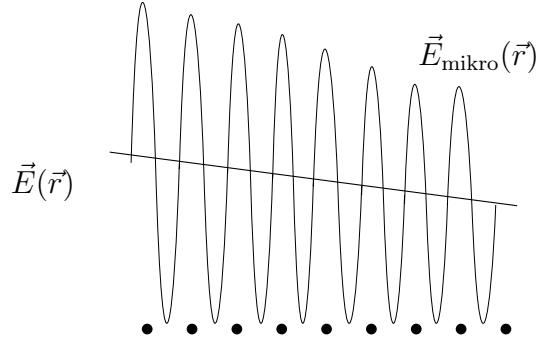


Abbildung 6.1: Makroskopisches und mikroskopisches Feld

Im Allgemeinen ist das äußere elektrische Feld $\vec{E}_0$ ungleich dem inneren. Die Polarisation $\vec{P}$ in der Probe wirkt wie eine fiktive Oberflächenladung, die ein depolarisierendes Feld $\vec{E}_1$ erzeugt. $|\vec{E}_1| < |\vec{E}_0|$ und ist $\vec{E}_0$ entgegengesetzt. Für Ellipsoide ist bei räumlich homogenem äußerem Feld $\vec{E}_0$ auch $\vec{P}$ homogen. Dann ist das Feld im Inneren

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1$$

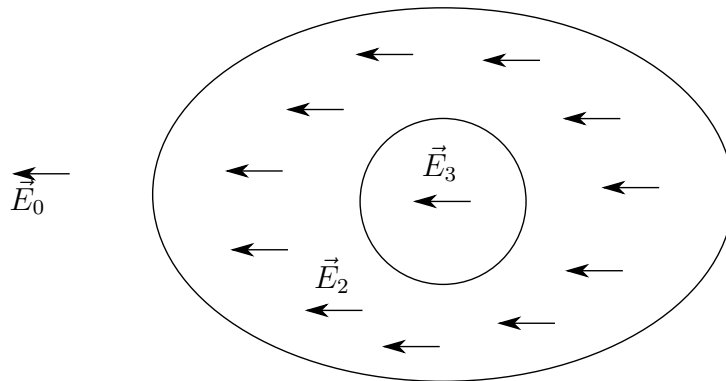
Falls $\vec{E}_0$ parallel zu einer der Hauptachse i ist, dann ist

$$\vec{E}_1 = \frac{1}{\varepsilon_0} N_i \vec{P}$$

wobei N_i der Depolarisierungsfaktor der i -ten Hauptachse ist. Dabei ist die Summe aller N_i gleich Eins (insbesondere ist für eine Kugel $N_i = 1/3$).

Wir definieren als letztes das so genannte lokale Feld eines Ions als das mikroskopische Feld, welches um den Beitrag des Ions vermindert wurde.

$$\vec{E}^{\text{loc}} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3$$



Wir denken uns dabei eine Kugel um das betrachtete Ion. $\vec{E}_2$ ist dann das Feld durch die

Polarisationsladungen auf der Innenseite der Kugel. $\vec{E}_3$ ist das Feld durch die Ladungen in der Kugel selbst. Es ist dann

$$\vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 = \sum_i \frac{3(\vec{p}_i \cdot \vec{r}_i) \cdot \vec{r}_i - r_i^2 \vec{p}_i}{4\pi\epsilon_0 r_i^5}$$

wobei über alle enthaltenen Zellen summiert wird.

Die Dipole außerhalb der Kugel (der Radius sei viel größer als die Gitterkonstante) liefern einen glatten Beitrag. Die Summation kann also durch eine Integration ersetzt werden. Die makroskopischen elektrischen Felder welche durch eine räumlich konstante Polarisation $\vec{P}$ hervorgerufen werden entspricht dem Feld, das im Vakuum durch eine fiktive Oberflächenladungsdichte $\sigma = \vec{n} \cdot \vec{P}$ entsteht wobei $\vec{n}$ der Längeneinheitsvektor senkrecht zur Oberfläche ist. Nach einiger Rechnung erhält man (teilweise auch schon oben berechnet)

$$\vec{E}_1 = -\frac{1}{\epsilon_0} N \vec{P} \quad \vec{E}_2 = \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P}$$

Es bleibt nur noch $\vec{E}_3$ zu berechnen. Im Detail hängt es von der Kristallstruktur ab. In einfachen kubischen Systemen ist - wenn wir annehmen dass alle Dipole parallel zu z sind und die Größe p haben -

$$E_{3z} = p \sum_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_i^5} = p \sum_i \frac{2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_i^5}$$

Aufgrund der Symmetrie ist

$$\sum \frac{z_i^2}{r_i^5} = \sum \frac{y_i^2}{r_i^5} = \sum \frac{x_i^2}{r_i^5}$$

und damit

$$\vec{E}_3 = 0$$

Für den Spezialfall einer Lagesymmetrie des betrachteten Ions als kubische Symmetrie kommt man auf die Lorentz-Bedingung:

$$\vec{E}^{\text{loc}}(\vec{r}) = \vec{E}(\vec{r}) + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P}(\vec{r})$$

Für eine Kugel ist

$$E_1 = -\frac{1}{\epsilon_0} N \vec{P} \quad N = \frac{1}{3}$$

und damit

$$\vec{E}^{\text{loc}}(\vec{r}) = \vec{E}_0$$

6.2 Dielektrische Konstante und Polarisierbarkeit

Es ist definiert:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \vec{P} = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 \vec{E} = \chi \varepsilon_0 \vec{E}$$

Im Allgemeinen ist die dielektrische Suszeptibilität χ ein Tensor. Aus den Definitionen folgt mit der Lorentz-Beziehung:

$$\vec{E}^{\text{loc}}(\vec{r}) = \frac{\varepsilon + 2}{3} \vec{E}(\vec{r})$$

Dies ist eine Beziehung zwischen dem lokalen elektrischen Feld und dem makroskopischen elektrischen Feld. Das lokale elektrische Feld ruft ein atomares (ionales, molekulares) Dipolmoment $\vec{p}$ hervor, mit

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}^{\text{loc}}$$

Dabei ist α die Polarisierbarkeit eines Atoms (oder Ions, Moleküls). Die gesamte Polarisierung $\vec{P}$ des Kristalls ist dann gegeben als das Dipolmoment pro Volumen, also

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_j N_j \vec{p}_j = \frac{1}{V} \sum_j N_j \alpha_j \vec{E}_j^{\text{loc}}$$

Dabei wird über die verschiedene Atom- (Ion-, Molekül-) Sorten j mit Anzahl N_j summiert. Mit der Beziehung von oben erhält man

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_j \alpha_j \frac{\varepsilon + 2}{3} \vec{E}$$

Setzt man jetzt die Definition von oben ein, so erhält man die so genannte Clausius-Mossotti-Beziehung (für kubische Systeme)

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{1}{V} \sum_j N_j \alpha_j$$

Diese Beziehung verknüpft die makroskopischen Eigenschaften des Materials und die mikroskopische Polarisierbarkeit. Diese kann verschiedene Ursachen haben (elektrische Polarisierbarkeit oder atomare Polarisierbarkeit, ionische Polarisierbarkeit also Verschiebungspolarisierbarkeit oder dipolare Polarisierbarkeit also Orientierungspolarisierbarkeit) und ist im Allgemeinen frequenzabhängig.

6.3 Verschiebungspolarisierbarkeit

Wir betrachten zum Beispiel einen Kristall mit zwei verschiedenen Ionensorten mit Ladung plus und minus e . Zunächst setzen wir keine atomare Polarisierbarkeit voraus. Das Dipolmoment einer Zelle ist dann gegeben durch

$$\vec{p} = e\vec{w} \quad \vec{w} = \vec{u} - \vec{v}$$

wobei $\vec{u}$ und $\vec{v}$ wieder die Auslenkungen der beiden Atomsorten von ihrer Gleichgewichtslage (wie bei den Schwingungen) ist. Man sieht hier schon, warum die eine Mode "optischer Zweig" heißt. Eine langwellige Verzerrung des Kristalls führt uns auf die Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} M\ddot{\vec{u}} &= -2f(\vec{u} - \vec{v}) + e\vec{E}^{\text{loc}} \\ m\ddot{\vec{v}} &= -2f(\vec{v} - \vec{u}) - e\vec{E}^{\text{loc}} \end{aligned}$$

Dabei wurde auf Wechselwirkung mit übernächsten Nachbarn aufgrund der Langwelligkeit verzichtet. Mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{mM}{m+M}$ kommt man auf

$$\ddot{\vec{w}} = \frac{e}{\mu}\vec{E}^{\text{loc}} - \frac{2f}{\mu}\vec{w}$$

Wir setzen für das lokale elektrische Feld eine Wellenbewegung an

$$\vec{E}^{\text{loc}} = \vec{E}_0^{\text{loc}} e^{-i\omega t}$$

und erhalten damit

$$\vec{w} = \vec{w}_0 e^{-i\omega t} \quad \vec{w}_0 = \frac{e\vec{E}_0^{\text{loc}}}{\mu} \frac{1}{\bar{\omega}^2 - \omega^2} \quad \bar{\omega}^2 = 2\frac{f}{\mu}$$

Die Polarisierbarkeit der Zelle ist dann

$$\alpha_v = \frac{|\vec{p}|}{|\vec{E}^{\text{loc}}|} = \frac{ew_0}{E_0^{\text{loc}}} = \frac{e^2}{\mu} \frac{1}{\bar{\omega}^2 - \omega^2}$$

Berücksichtigt man dazu noch die atomaren Polarisierbarkeiten α_+ , α_- der Atome, so erhält man

$$\alpha_{\text{ges}} = \alpha_+ + \alpha_- + \alpha_v$$

Für $\omega \gg \bar{\omega}$ muss der Beitrag von α_v nicht berücksichtigt werden (da er klein ist). Diese

Beziehung kann dann in das Clausius-Mossotti-Gesetz eingesetzt werden und man erhält:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(\infty) - \varepsilon(0)}{\frac{\omega^2}{\omega_T^2} - 1}$$

mit

$$\omega_T^2 = \bar{\omega}^2 \left(\frac{\varepsilon(\infty) + 2}{\varepsilon(0) + 2} \right)$$

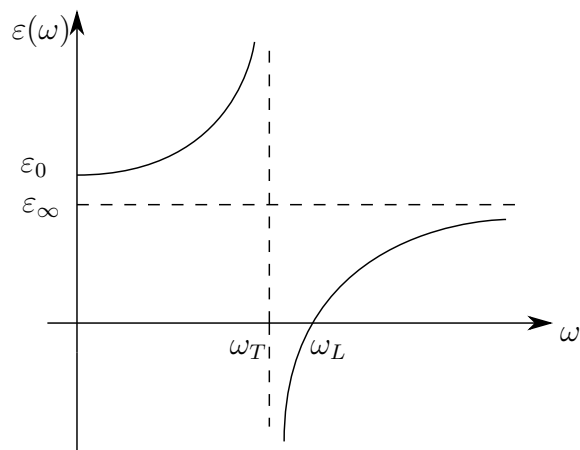


Abbildung 6.2: Verlauf von $\varepsilon(\omega)$ für einen kubischen Kristall mit zwei Atomen pro Elementarzelle. In echt verschmiert die Kurve durch Verluste.

Der Verlauf hat für

$$\omega_L^2 = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} \omega_T^2$$

eine Nullstelle. Dies nennt man die Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung. Experimentelle Werte liefern

Stoff	ω_L/ω_T	$\sqrt{\varepsilon(0)/\varepsilon(\infty)}$
NaI	1.44	1.45
KaBr	1.39	1.38
GaAs	1.07	1.08
Si	1	1

GaAs hat einen großen Anteil an kovalenter Bindungen. Deswegen gibt es kaum eine Verschiebungspolarisierbarkeit. Noch weniger natürlich beim reinen Si (was aber eine große atomare Polarisierbarkeit hat).

Elektromagnetische Wellen im Dielektrikum Aus den Maxwellgleichungen folgt, dass Ausbreitung einer Welle nur möglich ist, wenn

$$\varepsilon(\omega) = \frac{k^2 c^2}{\omega^2}$$

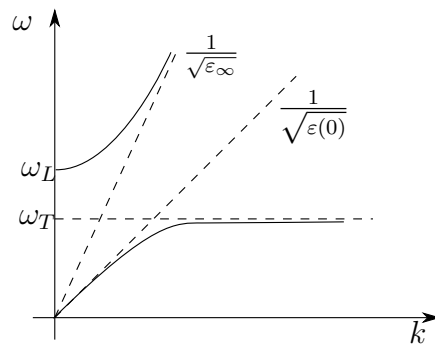


Abbildung 6.3: Dispersionsrelation mit eingezeichneten Maximal- (Minimal-)Werten für $\varepsilon(0)$ und $\varepsilon(\infty)$

Wie man sieht gibt es einen Bereich, indem keine Propagation möglich ist. Dieser liegt bei Frequenzen ω mit

$$\omega_T < \omega < \omega_L$$

In diesem Bereich hat (auch ein Isolator!) ein hohes Reflexionsvermögen.

ω_L und ω_T stehen hierbei nicht nur für die vorher definierten Größen, sondern auch für die Eigenfrequenzen von longitudinaler und transversaler optischer Moden.

Zusätzlich zu all den besprochenen Effekten kann es auch noch zu spontaner Polarisierung ohne äußeres elektrisches Feld kommen (Ferroelektrika).

Hä? im linearen Bereich photonenartige und opt-phononenartige Mode im gekammten Bereich: Mischung Polariton

Kapitel 7

Das freie Elektronengas

Das freie Elektronengas kann klassisch (im Drude-Modell) oder quantenphysikalisch (als Fermistatistik in der Sommerfeldtheorie) behandelt werden. Im folgenden werden wir annehmen:

- (a) Freie Elektronen: Die Metallionen spielen so gut wie keine Rolle. Im Drude-Modell werden sie als Streuzentren gesehen (was aber falsch ist!) und sorgen insgesamt für Ladungsneutralität (das ist korrekt).
- (b) Unabhängige Elektronen: Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird vernachlässigt
- (c) Relaxationszeitnäherung: Das Resultat eines Stoßes ist unabhängig von der genauen Elektronenkonfiguration (erinnerungslöschende Stöße). Die Elektronen bewegen sich zwischen den Stößen "frei" und unabhängig. Die Stöße führen zu abrupter Änderung der Elektronengeschwindigkeit im Mittel nach der Zeit τ . Die Elektronen kommen nur durch Stöße ins thermische Gleichgewicht.

7.1 Drude-Modell - Elektrische Eigenschaften

Die Kerne haben die Ladung $Z_a e$. Die Rumpfelektronen seien stark an die Kerne gebunden. Sie haben die Ladung $-(Z_a - Z)e$. Die Valenzelektronen haben dann die Ladung Ze . In einem Metall sind sie delokalisiert und man nennt sie Leitungselektronen. Man nimmt sie als Gas an (obwohl die Dichte ungefähr 1000 mal größer als in einem klassischen Gas bei Normalbedingungen ist).

Aus diesem Modell folgern mehrere Konsequenzen:

7.1.1 Gleichstromleitfähigkeit

Es gilt das Ohmsche Gesetz

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = \frac{1}{\rho} \vec{E}$$

mit der Stromdichte j , der Leitfähigkeit σ und dem spezifischen Widerstand ρ . Wir nehmen jetzt n Elektronen pro Einheitsvolumen mit Geschwindigkeit $\vec{v}$ an. Die Stromdichte ist also

$$\vec{j} = -ne\langle\vec{v}\rangle$$

Ein Elektron mit seinem letzten Stoß bei $-t$ hat jetzt die Geschwindigkeit

$$\vec{v}(t=0) = \vec{v}(-t) + \left(-\frac{e\vec{E}t}{m}\right)$$

Im Mittel ist $\langle\vec{v}_0\rangle = \langle\vec{v}(-t)\rangle$ Null. Gemittelt über die Relaxationszeit τ ist dann

$$\langle\vec{v}\rangle = -\frac{e\vec{E}\tau}{m}$$

Man erhält damit

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{ne^2l}{mv_0} = \frac{1}{\rho}$$

Im Modell von Drude wird $l \approx \text{const} \approx \text{Atomabstand}$ angenommen. Da v_0 durch die Formel

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

bestimmen kann, bekommt man $\rho \propto \sqrt{T}$. Experimentell hat man jedoch bestimmt, dass $\rho \propto T$ für eine Temperatur größer als 300 K. Die klassische Gastheorie gibt uns also eine falsche Temperaturabhängigkeit.

Der Strom ist definiert über

$$\vec{j} = en\vec{v} = -\frac{ne\vec{p}(t)}{m}$$

wobei p der Impuls ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron im Zeitintervall $t + \Delta t$ keinen Stoß erfährt ist gegeben durch $1 - \Delta t/\tau$. Die Kräfte durch die äußeren Felder ergeben eine Impulsänderung $f(t)\Delta t$ und damit ist die gesamte Impulsänderung für die Elektronen, welche nicht gestoßen wurden:

$$p(t + \Delta t) = \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau}\right) (p(t) + f(t)\Delta t)$$

und für die gestoßenen Elektronen:

$$p(t + \Delta t) = \frac{\Delta t}{\tau}(-p(t) + f(t)\Delta t)$$

Die Faktoren mit Δt^2 können vernachlässigt werden. Die gesamte Formel ist gleich für beide Elektronensorten:

$$p(t + \Delta t) - p(t) = -\frac{\Delta t}{\tau}p(t) + f(t)\Delta t$$

Wir gehen über zum Differenzenquotient und erhalten

$$\dot{p} = \frac{dp(t)}{dt} = -\frac{p(t)}{\tau} + f(t)$$

Die Stöße führen also zu einer Art Reibungsterm in der Bewegungsgleichung für den Elektronenimpuls.

Hall-Effekt und Magnetwiderstand

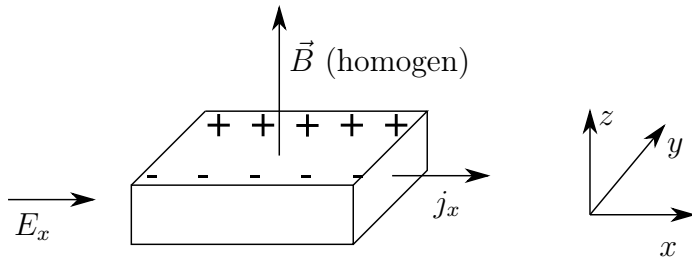


Abbildung 7.1: Hall-Effekt

Der Hall-Effekt wurde 1879 entdeckt. Die Hall-Konstante lautet

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B}$$

Der so genannte Magnetwiderstand ist

$$\rho(B) = \rho_{xx}(B) = \frac{E_x}{j_x}$$

Die Herleitung ist wie folgt: Auf jedes Elektron wirkt die Lorentzkraft:

$$\vec{f} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

Die Impulsänderung ist also

$$\dot{\vec{p}} = -e(\vec{E} + \frac{\vec{p}}{m} \times \vec{B}) - \frac{\vec{p}}{\tau}$$

Wir nehmen einen stationären Zustand an (also $\vec{j}$ unabhängig von der Zeit). Mit der Zyklotronfrequenz

$$\omega_c = \frac{eB}{m}$$

erhält man in jeder Komponente:

$$\begin{aligned} 0 &= -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau} \\ 0 &= -eE_y + \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau} \end{aligned}$$

mit $\vec{j} = -en \frac{\vec{p}}{m}$ erhält man

$$\begin{aligned} \sigma_0 E_x &= \omega_c \tau j_y + j_x \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_c \tau j_x + j_y \end{aligned}$$

Bei der Messung wird $j_y = 0$ geregelt, also

$$E_y = -\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} j_x = -\frac{B}{ne} j_x$$

Die Hall-Konstante ist also nach der Definition von oben

$$R_H = -\frac{1}{ne}$$

	Z	n_H/n_Z
Li	1	0.8
Cu	1	1.5
Ag	1	1.3
Au	1	1.5
Mg	2	-0.4
Al	3	-0.3

Tabelle 7.1: Vergleich von berechnetem und experimentellem Ergebnis. (n_H ist die Anzahl der Ladungselektronen welche sich aus Messung von R_H ergibt und n_Z die Anzahl der Ladungselektronen, die sich aus der Valenzelektronenanzahl ergeben)

Die Größenordnung der Ergebnisse stimmt, dafür kommt es oft zu einem falschen Vorzeichen. Häufig findet man auch eine B -Feld-Abhängigkeit. Das Drude-Modell kann diese Abhängigkeit nicht erklären.

Bemerkung $\omega_c \tau$ ist ein dimensionsloses Maß für die Stärke des B -Feldes. Ist es sehr viel kleiner als 2π , dann können die Elektronen nur einen kleinen Teil der Kreisbahn zwischen zwei Stößen durchlaufen. Im anderen Fall ($\omega_c \tau \gg 2\pi$) kann es viele Umläufe zwischen zwei Stößen geben.

Wechselstromleitfähigkeit

Das Feld ist diesmal

$$\vec{E}(t) = \Re(E(\omega)e^{-i\omega t})$$

Die Bewegungsgleichung muss diesmal für Realteil und Imaginärteil erfüllt sein.

$$\dot{\vec{p}} = -\frac{\vec{p}}{\tau} - e\vec{E}$$

Wir setzen

$$\vec{p}(t) = \Re(p(\omega)e^{-i\omega t})$$

Dies führt uns auf

$$-i\omega \vec{p}(\omega) = -\frac{\vec{p}(\omega)}{\tau} - e\vec{E}(\omega)$$

Mit $j = -\frac{ne\vec{p}}{m}$ kommt man auf

$$j(\omega) - \frac{ne\vec{p}(\omega)}{\tau} = \frac{ne^2}{m} - \frac{\vec{E}(\omega)}{\frac{1}{\tau} - i\omega}$$

Dies ist eine Art Analogie zum Ohmschen Gesetz:

$$\vec{j}(\omega) = \sigma(\omega)\vec{E}(\omega)$$

mit

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$$

Bemerkungen

- (a) Ein zeitlich veränderliches elektronisches Feld ist eigentlich mit einem magnetischen Feld verknüpft. Da die Elektronengeschwindigkeit aber klein genug ist, wird dies vernachlässigt.

- (b) Wir setzen eine lokale Theorie voraus (dass also der Strom an der Stelle $\vec{r}$ nur vom elektrischen Feld an der Stelle $\vec{r}$ abhängt). Implizit setzen wir also voraus, dass l viel kleiner als die Wellenlänge des E-Feldes ist. Ansonsten wäre eine nichtlokale Theorie nötig (die z.B. den anormalen Skin-Effekt beschreiben kann).

Sei also $\lambda \gg l$. Die Maxwellgleichungen liefern uns:

$$\begin{aligned}\nabla \vec{D} &= \rho = 0 & \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \vec{B} &= 0 & \nabla \times \vec{B} &= \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}\end{aligned}$$

Setzen wir noch $\varepsilon = \mu = 1$. Dann erhalten wir die bekannte Wellengleichung:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \times (i\omega \vec{B}) = i\omega \mu_0 (\vec{j} - i\omega \vec{D}) = i\omega \mu_0 (\sigma - i\omega \varepsilon_0) \vec{E} = \omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 \underbrace{\left(\frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} + 1 \right)}_{\varepsilon(\omega)} \vec{E} = -\nabla^2 \vec{E}$$

Obwohl wir also alle anderen Einflüsse auf ε vernachlässigt haben, erhalten wir doch eine Art Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\omega)$ der Leitungselektronen. Insgesamt ist also

$$-\nabla^2 \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \vec{E}$$

Für große Frequenzen ($\omega\tau \gg 2\pi$) ist

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \approx -\frac{\sigma_0}{i\omega\tau}$$

also

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$$

Ist $\omega < \omega_p$ dann ist $\varepsilon < 0$. Somit ist keine Propagation von elektromagnetischen Wellen im Metall möglich.

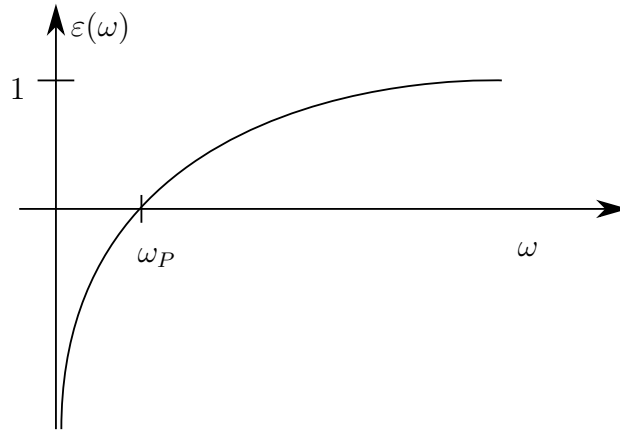


Abbildung 7.2: Verlauf von $\varepsilon(\omega)$ für hohe Frequenzen ($\omega\tau \gg 2\pi$ oder $\lambda \gg l$). Für $\omega > \omega_p$ wird das Metall durchsichtig.

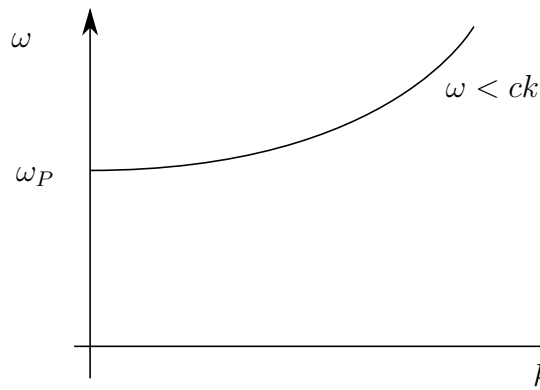


Abbildung 7.3: Dispersionsrelation im Drudemodell

	Drude (Å)	exp (Å)
Li	1500	2000
Ne	2000	2100
K	2800	3100

Tabelle 7.2: In vielen Metallen kommt es zu weiteren Beiträgen zu $\varepsilon(\omega)$ neben den hier besprochenen Drude-Termen.

$\varepsilon(\omega)$ besitzt für $\omega = \omega_p$ eine Nullstelle. Im einfachsten Modell schwingen dort das ganze Elektronensystem kollektiv relativ zum festen Ionenhintergrund (welche wir als schwer annehmen).

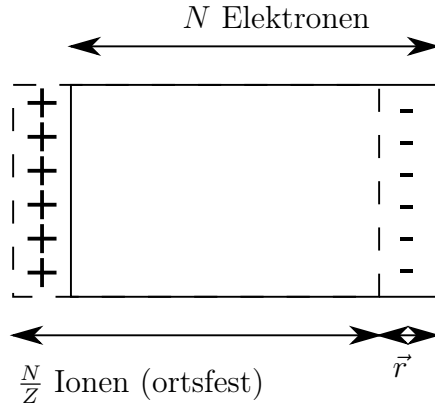


Abbildung 7.4: Die Verschiebung führt zu einer Polarisation.

Die Verschiebung führt zu einer Polarisation

$$\vec{P} = -ne\vec{r}$$

wobei n die Elektronenkonzentration ist. Dies führt zu einem elektrischen Feld

$$\vec{E} = -\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0} = -\frac{ne}{\varepsilon_0}\vec{r}$$

Die Bewegungsgleichung der Elektronen lautet dann

$$Nm\ddot{\vec{r}} = -Ne\vec{E} = -\frac{Ne^2n}{\varepsilon_0}\vec{r}$$

also eine Oszillation mit der so genannten Plasma-Frequenz

$$\omega_P = e\sqrt{\frac{n}{\varepsilon_0 m}}$$

Diese Nullstelle in der dielektrischen Funktion ist genau die Frequenz einer longitudinalen Eigen-Schwingung ω_L (das ist allgemein bei dielektrischen Funktionen so). Bei den Kristallen gab es zusätzlich noch eine transversale Frequenz. Hier kann es diese nicht geben (wie in jedem Gas), weshalb $\omega_T = 0$. Die Energie dieser Eigenschwingung $\hbar\omega_p$ liegt im Bereich von 10 - 20 eV. Sie ist somit nicht thermisch anregbar, aber z.B. durch Elektronenbeschuss oder UV-Licht. Eine solche quantisierte Plasmawelle nennt sich analog Plasmon (analog zu Photon und Phonon).

7.2 Drude-Modell - Thermische Eigenschaften

7.2.1 Spezifische Wärme

Nach der klassischen Gastheorie würden wir erwarten, dass $c_v = \frac{1}{2}k$ pro Freiheitsgrad, also $c_v = \frac{3}{2}R$ pro Mol. Für einwertige Metalle z.B. wäre

$$c_v = c_v^{\text{Gitter}} + c_v^{\text{Elektron}} = 3R + \frac{3}{2}R$$

was aber nicht im Experiment beobachtet wird! Bei Raumtemperatur ist stets $c_v^{\text{Elektron}} \approx 0$. Dulong-Petit gilt also auch bei Metallen!

7.2.2 Wärmeleitfähigkeit

Es war nach Definition von oben

$$\dot{q} = -\kappa \nabla T$$

In einer einfachen Betrachtung würden wir annehmen:

$$\kappa = \frac{1}{3} l v_0 c_v$$

v_0 ergibt sich über

$$v_0^2 = \frac{3k_B T}{m}$$

und für c_v benutzen wir

$$c_v = \frac{3}{2} n k$$

mit der Elektronendichte n wie für ein klassisches Gas. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit ist auch mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit vereint. Wir betrachten also den Quotienten:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{c_v m v_0^2}{\rho n e^2} = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T$$

Für viele Metalle findet man bei Raumtemperatur auch genau das Wiedemann-Franz-Gesetz:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \text{const.}$$

Drude hatte sich um den Faktor 2 verrechnet und erhielt, dass diese Konstante ungefähr $2.2 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ ist. Obwohl seine Rechnung also falsch war, stimmt diese Konstante gut mit der Wirklichkeit überein! Exakt lässt sich die Konstante über die Sommerfeldsche Theorie entwickeln:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 \approx 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$$

Drude lag deshalb so richtig, da er c_v um den Faktor 100 zu groß annahm und dafür v_0^2 um den Faktor 100 zu klein. Der Fehler im Drude-Modell liegt darin, dass Elektronen Fermionen sind und deshalb nicht Maxwell-Boltzmann verteilt sein können.

7.3 Sommerfeld-Modell

Die Probleme im Drude-Modell werden zum großen Teil beseitigt, wenn man statt der klassischen Maxwell-Boltzmann-Statistik eine Fermi-Statistik auf das freie Elektronengas anwendet. Weiterhin wollen wir freie und unabhängige Elektronen annehmen (wie auch im Drude-Modell) nur jetzt eben mit einer anderen Statistik. Dies nennt sich dann das Sommerfeld-Modell (oder das Drude-Sommerfeld-Modell).

Um auf die Ergebnisse dieses Modelles zu kommen, müssen wir erst einmal den Grundzustand eines Elektronengases betrachten. Dazu wählen wir $T = 0$ und betrachten N Elektronen in einem Potentialkasten. In einem großen System (im Bereich von 1 cm^3 , also einer Anzahl von $N \approx 10^{23}$) spielen Oberflächeneigenschaften keine Rolle. Die Volumeneigenschaften sind unabhängig von der Form der Oberfläche. OBdA können wir also einen Würfel der Kantenlänge L annehmen. Das Potential ist dann

$$V = \begin{cases} 0 & -\frac{L}{2} < x, y, z < \frac{L}{2} \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Wir betrachten voneinander unabhängige Elektronen, weshalb wir die Coulombwechselwirkung vernachlässigen können. Zuerst werden also die Energiezustände für ein einzelnes Elektron berechnet. Dann werden diese *Einelektronenzustände* mit N Elektronen aufgefüllt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips. Um die stationären Zustände zu berechnen, lösen wir die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

für jedes Elektron im Inneren des Kastens. Wir verwenden periodische Randbedingungen der Form

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z)$$

und erhalten die Lösung mit $V = L^3$:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

welche normiert ist. $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ ist ein Eigenzustand des Impulsoperators $p = \frac{\hbar}{i} \nabla$ mit dem

Eigenwert $\hbar\vec{k}$. Das Elektron in einem Zustand mit $\vec{k}$ hat also den Impuls $\hbar\vec{k}$. $\vec{k}$ ist also der Wellenvektor der ebenen Welle, welche diesen Zustand repräsentiert. Die Wellenlänge λ ist gegeben durch

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|}$$

und entspricht genau der de-Broglie-Wellenlänge. Da die ebene Welle aufgrund der Unschärferelation bei festem $\vec{k}$ jedoch nicht lokalisiert sind, müssen wir Wellenpakete betrachten, um physikalische Aussagen machen zu können. Die Randbedingungen erfordern nur ganz diskrete Werte für $\vec{k}$. Es muss

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L} \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}$$

mit n_x, n_y und n_z ganzzahlig. Damit muss auch $E(\vec{k})$ quantisiert sein. L ist jedoch meist so groß, dass die $\vec{k}$ und damit auch die E -Werte sehr dicht liegen (aber nicht bei kleinen Teilchen - also Nanostrukturen).

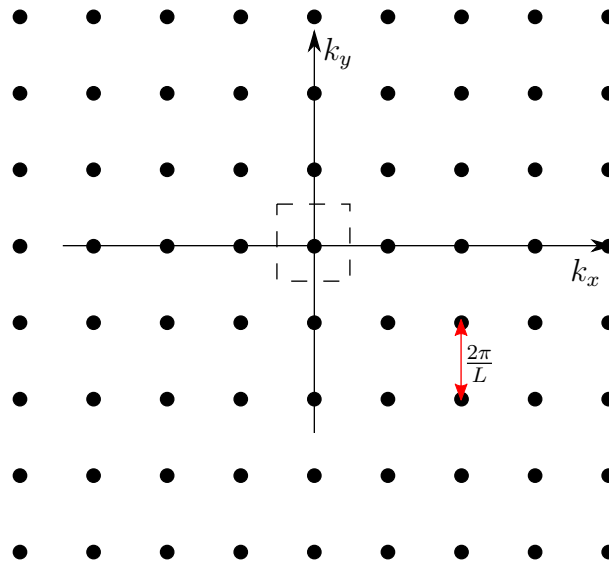


Abbildung 7.5: Eine Art reziproker Raum entsteht.

Jeder k -Wert nimmt ein Volumen von $(\frac{2\pi}{L})^3$ ein. Die Zustandsdichte ist also

$$Z(k) = \frac{dN}{dk} = \frac{V}{8\pi^3}$$

Jeder k -Zustand kann nach dem Pauli-Prinzip mit 2 Elektronen (beide Spins) besetzt werden. Diese k -Zustände werden sukzessive mit steigender Energie mit den N Elektronen "aufgefüllt". Da die Energie proportional zu k^2 ist, entsteht eine Art Fermi-Kugel für große Werte für N . Der Radius dieser Kugel heißt $\vec{k}_F$ oder Fermi-Wellenvektor. Die Anzahl der

erlaubten k -Zustände innerhalb der Fermi-Kugel ist

$$2 \frac{4\pi k_f^3}{3} \frac{V}{8\pi^3} = N \implies k_f = (3\pi^2 n)^{(1/3)}$$

mit der Elektronendichte $n = \frac{N}{V}$. Die Oberfläche dieser Kugel (die Fermifläche) trennt im Grundzustand die besetzten Zustände innerhalb der Kugel ($k < k_f$) und die unbesetzten Zustände außerhalb ($k > k_f$). Im Allgemeinen für Elektronen im periodischen Potential des Gitters ist dies keine Kugel mehr. Man nennt $\hbar k_f$ den Fermiimpuls und $E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m}$ die Fermienergie. $v_f = \frac{\hbar k_f}{m}$ ist die Fermi-Geschwindigkeit und $T_f = \frac{E_f}{k}$ die Fermi-Temperatur (die es natürlich nicht wirklich einnimmt). Für Kupfer ist z.B. n im Bereich von 10^{23} cm^{-3} und damit $k_f \approx 1.4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ (also im Bereich der Gitterkonstante reziprok). Die Fermienergie liegt im Bereich von 7 eV und damit sind die Fermi-Geschwindigkeit und die Fermitemperatur sehr groß (weit über der Schmelztemperatur).

Die Energie des gesamten n -Elektronensystems ist dann

$$E = 2 \sum_{k < k_f} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Wir benutzen, dass für eine glatte Funktion $F(k)$ gilt:

$$\sum_k F(k) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_k F(k) \Delta k \quad \Delta k = \frac{8\pi^3}{V}$$

Für ein unendlich großes Volumen wird Δk sehr klein und wir gehen über zum Integral

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_k F(k) \approx \int \frac{F(k)}{8\pi^3} dk$$

Mit diesem Trick erhalten wir also:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{k < k_f} dk \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_f^5}{10m}$$

Die Energie pro Elektron im Grundzustand ist also

$$E = \frac{3}{5} k T_F$$

mit der Fermitemperatur T_F . Dies ist also viel größer als die im klassischen Gas vorhandene Energie $3/2 k_B T$.

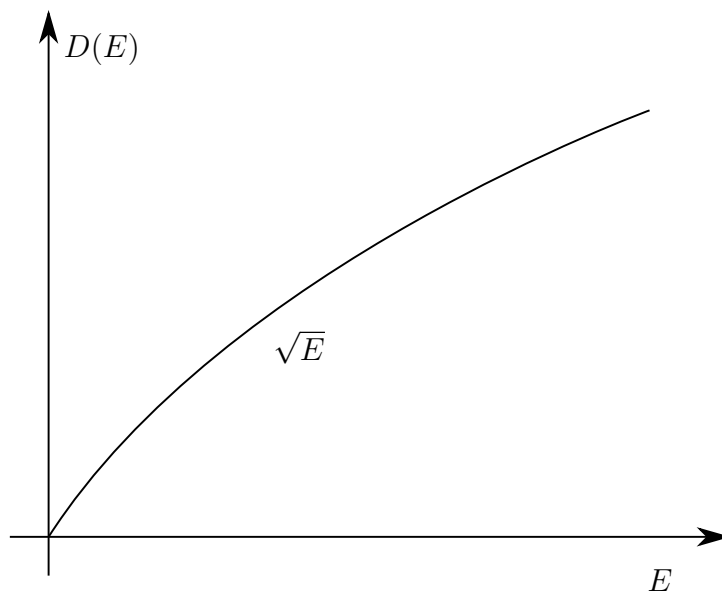
7.3.1 Ein-Elektronen-Zustandsdichte

Sei $D(E)$ die Ein-Elektronen-Zustandsdichte, also die Anzahl der 1-Elektronen-Zustände zwischen E und $E + dE$ dividiert durch V . Mit der Zustandsdichte im k -Raum

$$Z(k) = \frac{V}{8\pi^3}$$

erhält man

$$D(E) dE = \frac{1}{V} \underbrace{2}_{\text{Spin}} Z(\vec{k}) d\vec{k} = 2 \frac{1}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{1}{2\pi^2} \sqrt{\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^3 E}$$



Verlauf der 1-Elektronen-Zustandsdichte

Die Ein-Elektronen-Zustandsdichte sagt nichts darüber aus, welche Zustände wirklich besetzt sind, sondern nur, in welcher Dichte die Zustände bei einer Energie E auftreten können. Speziell für $E = E_F$ erhält man

$$D(E_F) = \frac{mk_f}{\hbar^2\pi^2} = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$$

Die Elektronen im Inneren der Kugel müssen um Energien im Bereich der Fermienergie (sehr groß) angeregt werden, um ein unbesetztes Niveau zu erreichen. Deshalb können dies nur die äußersten Elektronen machen.

7.4 Thermische Anregungen im freien Elektronengas: Fermi-Dirac-Verteilung

Jeder stationäre N -Elektronen-Zustand kann beschrieben werden durch Angabe, welche der Ein-Elektronen-Zustände besetzt sind. Die Funktion f_i^N gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass sich ein Elektron im i -ten Ein-Elektronen-Zustand befindet, wenn sich das N -Elektronen-System im thermischen Gleichgewicht befindet. Sie ist gegeben durch

$$f_i^N = \frac{1}{e^{\frac{(E_i - \mu)}{k_B T}} + 1} \quad (\text{Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion})$$

μ ist das chemische Potential mit $\mu = F_{N+1} - F_N$, d.h.

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V, T} \quad F = U - TS$$

mit der freien Energie F und der Teilchenzahl N . Die Fermi-Dirac-Verteilung legt bei gegebenem μ und T die Teilchenzahl fest.

$$N = \sum_i f_i^N$$

Meist sind T und N fest und μ kann aus dieser Gleichung berechnet werden.

Diskussion Jeder Ein-Elektronen-Zustand kann beschrieben werden durch

$$i = (n_x, n_y, n_z, m_s)$$

Die Energie E_i ist im Fall ohne Magnetfeld unabhängig von m_s :

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Im Grundzustand ist nach Definition

$$f_i = \begin{cases} 1 & E(k) \leq E_f \\ 0 & E(k) > E_f \end{cases}$$

andererseits liefert die Fermi-Dirac-Verteilung für $T \rightarrow 0$:

$$f_i = \begin{cases} 1 & E(k) < \mu \\ 0 & E(k) > \mu \end{cases}$$

Wir schließen daraus, dass

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = E_F$$

In Metallen gilt sogar bei Zimmerteremperatur $\mu \approx E_F$, deshalb wird häufig zwischen μ und E_F nicht unterschieden. Konzeptionell ist dieser Unterschied aber wichtig.

Da sich in einem Volumen von ungefähr 1 cm^3 sehr viele Ein-Elektronen-Zustände befinden, kann $E(k)$ als kontinuierlich angenommen werden. Man schreibt deshalb

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{k_B T}} + 1}$$

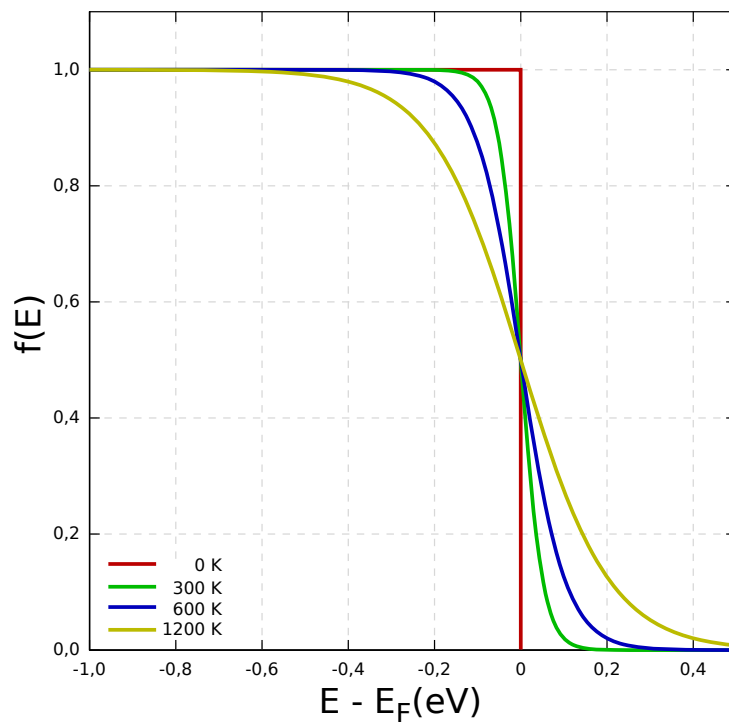


Abbildung 7.6: FD-Verteilung für verschiedene Temperaturen.

Mit der Zustandsdichte $D(E)$ ergibt sich die Anzahldichte dn im Intervall $(E, E + dE)$:

$$dn = n(E) dE = D(E)f(E) dE$$

Abbildung 7.7: Anzahldichte

Das Integral ist dann

$$\int n(E) dE = n$$

Im klassischen Grenzfall der Fermi-Dirac-Verteilung ist entweder T fest und N klein oder N fest und T groß. Man erhält dann im Grenzfall wieder die Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$f_i = N \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

7.5 Spezifische Wärme im Sommerfeld-Modell

Vom Grundzustand $T = 0$ erhöhen wir T . Wie man an $n(E)$ sieht, werden dabei nur die Elektronen im Bereich $k_B T$ um E_F thermisch angeregt. Jedes erhält im Mittel die Energie $k_B T$. Die gesamte thermische Energiedichte

$$u \approx k_B T k_B T D(E_F)$$

und damit die spezifische Wärme:

$$c_V = \frac{du}{dT} \approx 2k^2 D(E_F) T$$

oder mit $D(E_F)$ eingesetzt:

$$c_V = 3k^2 \frac{n}{E_F} T = 3nk \frac{T}{T_F}$$

Im Gegensatz zum Modell mit dem freien Elektronengas ist c_V hier linear in T und ungefähr um den Faktor 100 kleiner bei Raumtemperatur. Die genaue Rechnung führt zu

$$c_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 D(E_F) T$$

genauer

$$u = \int_0^\infty E D(E) f(E) dE \quad n = \int_0^\infty D(E) f(E) dE$$

führt mit einer Sommerfeld-Entwicklung in 1. Ordnung auf das Ergebnis:

$$u = \int_0^\mu E D(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\mu D'(\mu) + D(\mu)) \quad n = \int_0^\mu D(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu)$$

μ unterscheidet sich in der Ordnung $(\frac{T}{T_F})^2$ von E_F , weshalb wir auch schreiben können:

$$u = \int_0^{E_F} E D(E) dE + E_F (\mu - E_F) D(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (E_F D'(E_F) + D(E_F))$$

$$n = \int_0^{E_F} D(E) dE + (\mu - E_F) D(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(E_F)$$

Die ersten Terme von u und n beschreiben die Grundzustandswerte. Bei konstantem Volumen ist der gesamte Term in n außer dem Integral Null. Wir haben also eine Bestimmungsgleichung für μ erhalten:

$$\mu \approx E_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{D'(E_F)}{D(E_F)}$$

Für freie Elektronen erhält man

$$\mu = E_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right)$$

also eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Bei Raumtemperatur ist dies in typischen Metallen nur 0.01 %. Wir erhalten also jetzt in guter Näherung

$$u = \int_0^{E_F} E D(E) dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D(E_F)$$

und da der erste Term den Grundzustand beschreibt erhält man bei der Ableitung nach T :

$$c_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 D(E) T =: \gamma T$$

Bei tiefen Temperaturen ($T \ll \Theta_D$) setzt sich c_V zusammen aus dem für die Elektronen und dem des Gitters:

$$c_V = \gamma T + \beta T^3$$

Der Vergleich der gemessenen γ und des theoretischen γ führt auf $D(E_F)/D(E_F)_{\text{frei}}$.

	γ in $10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{mol K}^2}$	$\frac{\gamma}{\gamma_{\text{frei}}}$
Na	1.38	1.26
Cu	0.69	1.37
Au	0.73	1.14
Fe	4.98	10
Na	7.0	15.3

Die Ursachen für die Abweichungen liegen in der Elektronen-Phononen-Kopplung und den Korrelationen in nichtabgeschlossenen d-Schalen.

7.6 Transporteigenschaften im Sommerfeld-Modell

Das Sommerfeld-Modell entspricht dem Drude-Modell des freien Elektronengases unter Verwendung der Fermi-Dirac-Statistik. Die Wellenpakete bestehen aus Elektronenzuständen. Aus der Ortsunschärfe und mit $\Delta p \ll \hbar k_f$ folgt $\Delta x \approx \frac{\hbar}{\Delta p} \gg \frac{1}{k_F} \approx \text{Atomabstand}$. Die Elektronen dürfen also nicht auf atomarer Skala lokalisiert sein. Die Streuprozesse bleiben also auch im Sommerfeld-Modell unklar.

Ausgehend von $\kappa = \frac{1}{3} C_v \tau v_F^2$, $C_v = \frac{\pi^2}{2} n k^2 \frac{T}{E_F}$, $E_F = \frac{1}{2} m v_F^2$ sowie $\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}$ erhalten wir für die Wärmeleitfähigkeit

Definition Wiedemann-Franz-Gesetz

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2$$

Kapitel 8

Elektronen im periodischen Potential

Bisher wurden freie *und* unabhängige Elektronen betrachtet. Nun betrachten wir unabhängige Elektronen im periodischen Potential in folgenden Schritten:

- (1) Elektronen im statischen Potential der Ionenrümpfe.
- (2) Elektronen und Gitterdynamik.

Wir haben ein periodisches Potential

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

wobei $\vec{R}$ ein Gittervektor ist. Wir betrachten dies als ein effektives 1-Teilchenpotential. Dieses Pseudopotential ist nötig, da ein Elektron, welches zwischen den Atomrümpfen sich bewegt ein anderes Potential erfährt als ein Elektron das sehr dicht an den Rümpfen entlang geht.

8.1 Bloch-Zustände

Die Schrödingergleichung für ein Elektron ist

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = E\psi$$

Unabhängige Elektronen, die dieser Gleichung genügen, sogenannte "Bloch-Elektronen", entsprechen den Lösungen zu den sogenannten "Bloch-Zuständen".

Bloch-Theorem Die Eigenfunktionen der 1-Elektronen-Schrödinger-Gleichung sind von der Form

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad \forall \text{ Gittervektoren } \vec{R} : u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Dies ist eine ebene Welle mit einer Amplitude, die mit der Periodizität des Gitters räumlich moduliert ist.

$$\begin{aligned} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R})} u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{R}) \end{aligned}$$

Also

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

Die erlaubten k -Werte folgen aus den Randbedingungen (wieder periodisch): Kristallvolumen ist Teiler des Gitters mit den fundamentalen Gittervektoren $\vec{a}_i$ und $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 = N$ Einheitszellen.

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{iN_i \vec{k} \vec{a}_i} = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Dies ist das Bloch-Theorem.

$\vec{k}$ lässt sich als Linearkombination der fundamentalen reziproken Gittervektoren ($\vec{g}_i$) schreiben:

$$\vec{k} = x_1 \vec{g}_1 + x_2 \vec{g}_2 + x_3 \vec{g}_3 \quad \vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

Wegen

$$e^{2\pi i N_i x_i} = 1 \iff x_i = \frac{m_i}{N_i} \quad m_i \in \mathbb{Z}$$

gilt

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{g}_i$$

$$\begin{aligned} \Delta \vec{k} &= \frac{1}{N_1} \vec{g}_1 \cdot \left(\frac{1}{N_2} \vec{g}_2 \times \frac{1}{N_3} \vec{g}_3 \right) \\ &= \frac{1}{N} \underbrace{\vec{g}_1 \cdot (\vec{g}_2 \times \vec{g}_3)}_{\text{Volumen der Einheitszelle des reziproken Gitters}} \\ &= \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{v} \\ &= \frac{(2\pi)^3}{V} \end{aligned}$$

Dies ist ein Parallelepiped mit Kantenlängen $\frac{1}{N_i}|\vec{g}_i|$ und v ist das Volumen einer Einheitszelle und V das Volumen des Kristalls.

Die Anzahl der erlaubten $\vec{k}$ -Zustände in einer Einheitszelle des reziproken Gitters entspricht der Zahl der Einheitszellen im Kristall.

Bemerkung $\Delta\vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$ ist identisch mit dem Resultat für freie Elektronen, d.h. die Zustandsdichte im k -Raum für Bloch-Zustände ist dieselbe wie für freie Elektronen.

Beweis des Bloch-Theorems Ausgangspunkt: $U(\vec{r})$ sei gitterperiodisch, Fourier-Reihe $U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$ mit Fourier-Koeffizienten

$$U_{\vec{G}} = \frac{1}{v} \int_v e^{-i\vec{G}\vec{r}} U(\vec{r}) d\vec{r}$$

Die Potentielle Energie ist bis auf additive Konstanten bestimmt und so gewählt, dass der Mittelwert von U über v verschwindet, also

$$U_0 = \frac{1}{v} \int_v U(\vec{r}) d\vec{r} = 0$$

Weiterhin $U(\vec{r}) = U^*(\vec{r}) \implies U_{-\vec{G}} = U_{\vec{G}}^*$. Für Kristalle mit Inversionssymmetrie (d.h. $U(\vec{r}) = U(-\vec{r})$) folgt $U_{\vec{G}} = U_{\vec{G}}^*$, also reelle Fourier-Koeffizienten (Rechnung ist sonst komplizierter, liefert aber das gleiche Ergebnis).

Wir entwickeln nun $\psi(\vec{r})$, also die gesuchte Lösung, nach ebenen Wellen

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k} \text{ durch Randbedingung erlaubt}} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Fourier-Reihen für $\psi(\vec{r})$ und $U(\vec{r})$ in Schrödingergleichung für 1 Elektron einsetzen liefert für die kinetische Energie

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

und für die potentielle Energie

$$U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}, \vec{k}} U_{\vec{G}} c_{\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} = \sum_{\vec{G}, \vec{k}} U_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Wobei wir hier einen "Index-Shift" $\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \vec{G}$ gemacht haben. Weiterhin können wir dies annehmen wegen $\sum_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}-\vec{G}}$ da $\vec{G}$ ein reziproker Gittervektor. Einsetzen in die Schrödingergleichung mit $\vec{G} \rightarrow \vec{G}'$ liefert

$$\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \left(\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'} c_{\vec{k}-\vec{G}'} \right) = 0$$

Da dies für alle Ortsvektoren dies gelten muss folgt

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'} c_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

Die Änderung der Variablen $\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \vec{G}$, wobei $\vec{G}$ so gewählt wird, dass $\vec{k}$ in der 1. Brillouin-Zone liegt, entspricht $\vec{G}' \rightarrow \vec{G}' - \vec{G}$.

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - E \right) c_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

Dies ist die Schrödingergleichung im $\vec{k}$ -Raum. Mit gegeben $\vec{k}$ in der 1. Brillouin-Zone sind nur solche Entwicklungskoeffizienten von $\psi(\vec{r})$ verknüpft, deren Wellenvektoren sich um reziproke Gittervektoren unterscheiden. Zu jedem $\vec{k}$ gibt es unendlich viele Lösungen (so viele wie es reziproke Gitterpunkte gibt). Die Anzahl der erlaubten $\vec{k}$ -Werte in der 1. Brillouin-Zone ist N , unabhängige Lösungen für jedes $\vec{k}$. Damit ist die Darstellung der Wellenfunktionen gegeben durch

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

wobei die Summe über $\vec{k}, \vec{k} - \vec{G}, \vec{k} - \vec{G}', \vec{k} - \vec{G}''$ geht.

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}} \\ &= \underbrace{\sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}}}_{u_{\vec{k}}(\vec{r})} e^{i\vec{k}\vec{r}} \end{aligned}$$

Dies ist eine Gitterperiodische Funktion als Fourier-Reihe über reziproke Gitterpunkte, damit ist das Bloch-Theorem bewiesen.

Bemerkungen zum Bloch-Theorem

- (a) Bedeutung des Bandindex n : Zu jedem $\vec{k}$ gibt es unendlich viele verschiedene Lösungen (so viele wie reziproke Gittervektoren). Es existieren diskrete Eigenwerte $E(\vec{k})$ zu gegebenem $\vec{k}$; $\vec{k}$ kann jedoch selbst als kontinuierlich aufgefasst werden (für makroskopische Kristalle). Man schreibt dann $E_n(\vec{k})$.
- (b) Bedeutung von $\vec{k}$: Im Sommerfeld-Modell für freie Elektronen war $\hbar\vec{k}$ der Impuls. Die Blochzustände sind allerdings keine Eigenzustände des Impulsoperators. $\hbar\vec{k}$ kann also nicht dem physikalischen Impuls entsprechen. Deshalb nennt man ihn Quasiimpuls oder Kristallimpuls.
- (c) $\vec{k}$ kann wie immer auf die erste Brillouinzone beschränkt werden. Falls $\vec{k}'$ nicht in der ersten BZ liegt, so lässt sich ein Gittervektor $\vec{G}$ wählen, so dass $\vec{k} = \vec{k}' - \vec{G}$ in der ersten BZ liegt. Falls das Blochtheorem für $\vec{k}'$ gültig ist, dann auch für $\vec{k}$. Die Anzahl der erlaubten $\vec{k}$ -Werte ist N (also die Zahl der Einheitszellen im Kristall). Das ursprüngliche Problem zerfällt in N unabhängige Probleme. Die Lösungen sind periodische Funktionen mit

$$\psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad E_{n,\vec{k}+\vec{G}} = E_{n,\vec{k}}$$

Diese Lösungen sind die verschiedenen "Bänder" des Kristalls (Bandstruktur). Die $E_n(\vec{k}) = E_{n,\vec{k}}$ sind die Energiebänder.

- (d) Den Grundzustand von N Bloch-Elektronen entsteht wieder wie im Sommerfeld durch Auffüllen der Ein-Elektronen-Zustände mit steigender Energie, bis alle Elektronen aufgefüllt sind. Die Fermifläche ist wieder die Fläche konstanter Energie E_f im $\vec{k}$ -Raum. Sie trennt die besetzte Energie von den unbesetzten Zuständen (für $T = 0$). Bei einem anwesenden periodischen Potential kommt es i.A. zu Lücken zwischen Energiebändern. Falls E_f innerhalb einer oder mehrerer Bänder liegt, ist das Material ein Metall - ansonsten ein Isolator.

8.2 Elektronen im schwachen periodischen Potential

Die Begründung, warum man viele Metalle überhaupt so beschreiben kann (obwohl es sich um starke Coulomb-WW handelt) ist, dass die Elektronen aufgrund des Pauli-Prinzips einen gewissen Abstand haben müssen und dass die große Anzahl an Elektronen das Ionenpotential abschwächt.

8.2.1 Vorüberlegung

Zunächst betrachten wir ein periodischen Potential, welches immer Null ist. D.h. alle $U_{\vec{G}} = 0$, aber gitterperiodisch. Dann ist

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}}$$

wobei

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - E \right) c_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

Mit der Abkürzung

$$E_{\vec{k}-\vec{G}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2$$

erhält man

$$(E_{\vec{k}-\vec{G}}^0 - E) c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0$$

Entweder sind also die $c_{\vec{k}-\vec{G}}$ oder die Energiedifferenz Null. Falls es keine Entartung gibt, gilt dies nur für einen reziproken Gittervektor. Die Lösungen sind dann für $E_{\vec{k}-\vec{G}}^0 = E$ gegeben durch

$$\psi_{\vec{k}} \propto e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}}$$

Falls Entartung vorliegt für bestimmte $\vec{k}$, also

$$E_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 = \dots = E_{\vec{k}-\vec{G}_m}^0$$

für verschiedene $\vec{G}$ -Gittervektoren gibt es auch m unabhängige Lösungen. Jede Linearkombination von entarteten Lösungen ist ebenfalls eine Lösung. Die Konstanten $c_{\vec{k}-\vec{G}_i}$ können frei gewählt werden. Für alle Gittervektoren, welche nicht solch einem $\vec{G}_i$ entsprechen, sind die Konstanten Null.

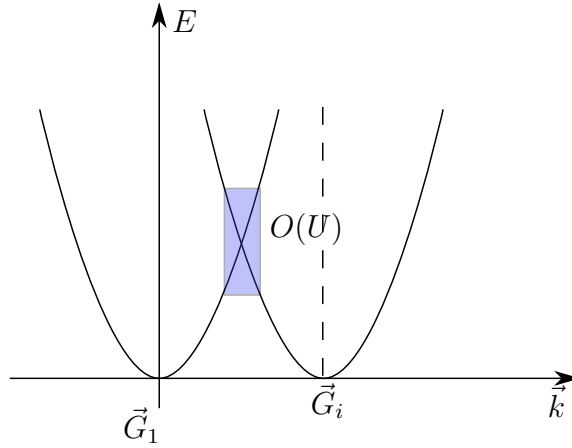
8.2.2 Mit schwachem Potential

Im Bereich der Entartungsstellen ist

$$|E_{\vec{k}-\vec{G}}^0 - E_{\vec{k}-\vec{G}}| \begin{cases} \lesssim U & \vec{G} = \vec{G}_i \\ \gg U & \vec{G} \neq \vec{G}_i \end{cases}$$

Dies sind dann m Gleichungen von unendlich vielen:

$$(E - E_{\vec{k}-\vec{G}_i}^0) c_{\vec{k}-\vec{G}} = \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}'}$$



Der Grund für die Aufspaltung ist, dass für die übrigen $\vec{G} \neq \vec{G}_i$ gilt:

$$c_{\vec{k}-\vec{G}} \ll c_{\vec{k}-\vec{G}_i}$$

und dann folgt:

$$c_{\vec{k}-\vec{G}} = \frac{1}{E - E_{\vec{k}-\vec{G}}^0} \left(\sum_j^m U_{\vec{G}_j-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}_j} + \underbrace{\sum_{\vec{G}' \neq \vec{G}_j} U_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}'}}_{\approx 0} \right)$$

Wir setzen dies in die Gleichung von oben ein und erhalten:

$$(E - E_{\vec{k}-\vec{G}_i}^0) c_{\vec{k}-\vec{G}_i} = \sum_j^m U_{\vec{G}_j-\vec{G}_i} c_{\vec{k}-\vec{G}_j} + \sum_j^m \left(\sum_{\vec{G}' \neq \vec{G}_j} \frac{U_{\vec{G}'-\vec{G}_i} U_{\vec{G}_j-\vec{G}'}}{E - E_{\vec{k}-\vec{G}}^0} \right) c_{\vec{k}-\vec{G}_j}$$

Der zweite Term ist dabei vernachlässigbar. Bei Nichtentartung setze $m = 1$ in der Gleichung. Dann ist $U_{\vec{G}_j-\vec{G}_i} = 0$ und die Energieverschiebung im nichtentarteten Bereich liegt in $O(U^2)$ und ist vernachlässigbar.

Fazit: Im schwachen periodischen Potential werden in erster Ordnung Störungstheorie nur die Energien der fast entarteten Zustände geändert, nicht die der nichtentarteten.

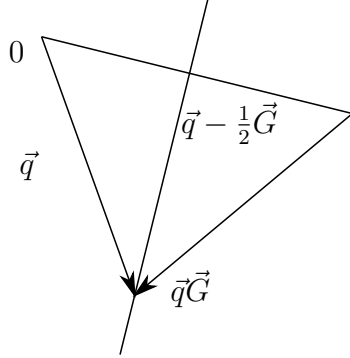
Anwendung: Elektronen-Zustände zweifach entartet Hier ist also $m = 2$ und wir müssen zwei Gleichungen betrachten:

$$\begin{aligned} (E - E_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0) c_{\vec{k}-\vec{G}_1} &= U_{\vec{G}_2-\vec{G}_1} c_{\vec{k}-\vec{G}_2} \\ (E - E_{\vec{k}-\vec{G}_2}^0) c_{\vec{k}-\vec{G}_2} &= U_{\vec{G}_1-\vec{G}_2} c_{\vec{k}-\vec{G}_1} \end{aligned}$$

Wir wählen die Abkürzung $\vec{q} = \vec{k} - \vec{G}_1$ und $\vec{G} = \vec{G}_2 - \vec{G}_1$ und erhalten

$$\begin{aligned}(E - E_{\vec{q}}^0)c_{\vec{q}} &= U_{\vec{G}}c_{\vec{q}-\vec{G}} \\ (E - E_{\vec{q}-\vec{G}}^0)c_{\vec{q}-\vec{G}} &= U_{-\vec{G}}c_{\vec{q}} = U_{\vec{G}}c_{\vec{q}}\end{aligned}$$

Es ist $E_{\vec{q}}^0 = E_{\vec{q}-\vec{G}}^0$ genau dann wenn $|\vec{q}| = |\vec{q} - \vec{G}|$, was genau die Bragg-Bedingung ist.



Das schwache periodische Potential beeinflusst hauptsächlich die Elektronen-Zustände, deren Wellenvektor die Bragg-Bedingung erfüllt. Als Lösung erhält man

$$E = \frac{1}{2} \left(E_{\vec{q}}^0 + E_{\vec{q}-\vec{G}}^0 \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(E_{\vec{q}}^0 - E_{\vec{q}-\vec{G}}^0 \right)^2 + |U_{\vec{G}}|^2}$$

also eine Aufspaltung der freien Elektronen-Zustände am Zonenrand, d.h.

$$E = E_{\vec{q}}^0 \pm |U_{\vec{G}}|$$

Die Lösungen für die c erfüllen:

$$c_{\vec{q}} = \pm \text{sign} U_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}}$$

Falls $U_{\vec{G}} < 0$, ist

$$\psi(\vec{r}) \propto e^{i\vec{G}\vec{r}/2} \pm e^{-i\vec{G}\vec{r}/2}$$

und

$$\begin{aligned}|\psi^+(\vec{r})|^2 &\propto \cos^2 \frac{1}{2} \vec{G}\vec{r} & |\psi^-(\vec{r})|^2 &\propto \sin^2 \frac{1}{2} \vec{G}\vec{r} \\ E^+ &= E_q^0 - |U_{\vec{G}}| & E^- &= E_q^0 + |U_{\vec{G}}|\end{aligned}$$

Die Bezeichnung ist deshalb so herum, da sich an den Entartungsstellen stehende Wellen mit genau dieser Verteilung ergeben, deren Bäuche der Elektronenverteilung entweder groß bei den Ionen ist oder klein und sich damit eine Aufspaltung in E^+ und E^- ergibt.

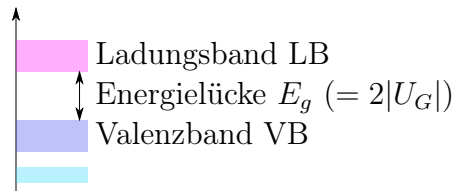
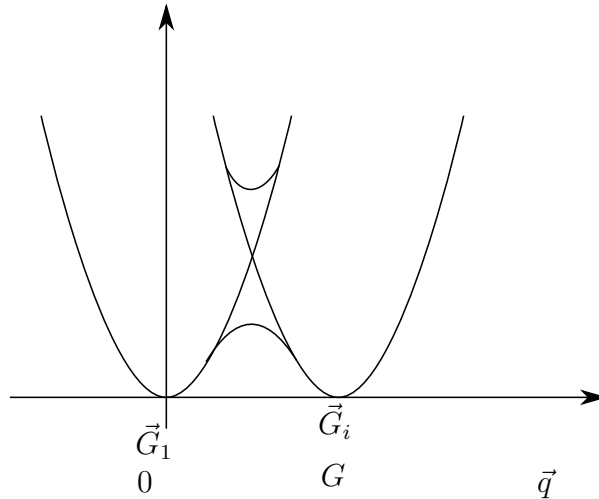


Abbildung 8.1: Energiebänder des Isolators



Wegen dieser Bandlücken ergeben sich Bandstrukturen, die sehr unterschiedliches Verhalten ergeben. Es ergeben sich folgende Fälle:

Fall 1: Gewisse Zahl von Bändern ist vollständig gefüllt, andere vollständig leer (notwendig ist eine gerade Zahl von Elektronen pro Elementarzelle, da jeder Zustand nach dem Pauli-Prinzip mit zwei Elektronen besetzt werden kann). Leere Bänder können nicht zum Strom beitragen und in den vollständig gefüllten Bänder können die Elektronen nicht ihre k -Werte ändern. Es handelt sich also um einen Isolator.

Falls die Energieschlücke E_g im Bereich von $k_B T$ liegt, können Elektronen thermisch vom Valenzband ins Leitungsband angeregt werden. Ein Stromtransport ist also möglich ("Eigenleitung").

Fall 2: Gewisse Zahl von Bändern ist teilweise gefüllt. Nicht besetzte Zustände liegen energetisch dicht zu den unbesetzten (im Bereich der Fermienergie). Dies entspricht gerade einem Metall. Bei zum Beispiel einem Valenzelektron pro Elementarzelle ergibt sich ein halbgefülltes Band (das ist der Fall bei z.B. Alkalimetallen). *Aber:* Kristalle mit einer geraden Anzahl von Valenzelektronen pro Zelle sind nicht notwendig Isolatoren, denn $E(\vec{k})$ ist im Allgemeinen richtungsabhängig. Es kommt zu einem Bandüberlapp. Beispiele sind Be, Mg, Ca, Sr und Ba. Die elektrischen Eigenschaften werden weitestgehend durch Fermi-Flächen bestimmt.

8.3 Brillouin-Zonen und Fermi-Flächen

Die 1. Brillouin-Zone entspricht der Menge aller Punkte im $\vec{k}$ -Raum, die man vom Ursprung aus erreichen kann, ohne eine Bragg-Ebene zu überschreiten. Die n -te Brillouin-Zone ist allgemein die Menge aller Punkte, die man vom Ursprung aus erreichen kann, indem man genau $n - 1$ Bragg-Ebenen überschreitet. In jeder Brillouin-Zone gibt es Platz für N $\vec{k}$ -Vektoren und damit für $2n$ Elektronen. Alle Brillouin-Zonen haben den selben Flächeninhalt. Die Fermifläche (also die Trennung zwischen unbesetzten und besetzten Zuständen) kann ganz in der ersten Brillouin-Zone liegen - oder Teile der Fermi-Fläche können in höheren BZ liegen. Dies hängt ab von der Elektronendichte. Z.B. bei einwertigen Metalle liegt die Fermifläche in den allermeisten Fällen ganz in der ersten BZ (z.B. bei Alkalimetallen).

Qualitative Eigenschaften der elektrischen Struktur für Elektronen im periodischen Potential

- (1) An Zonengrenzen treten Energielücken auf (wie oben berechnen).
- (2) Fermi-Fläche durchtritt als Fläche konstanter Energie $E(\vec{k})$ die Zonengrenze senkrecht.
- (3) Das periodische Potential rundet die scharfen Ecken und Kanten der Fermifläche ab.
- (4) Das von der Fermifläche umschlossene Volumen hängt nur von der Elektronenkonzentration ab und ist unabhängig vom genauen Verlauf des periodischen Potentials.

Bestimmung von Fermi-Flächen

- Verhalten im Magnetfeld: Quantenoszillationen
- Photoelektronenspektroskopie

Wir betrachten die Zustandsdichte für Bloch-Elektronen

$$D_n(E) dE = 2 \cdot \frac{\text{Zahl der erlaubten } \vec{k}\text{-Zustände im } n\text{-ten Band zwischen } E \text{ und } E + dE}{V}$$

Das Produkt aus Zustandsdichte im $\vec{k}$ -Raum $\frac{V}{8\pi^3}$ und dem Volumen der Energieschale E_n die zwischen E und $E + dE$ liegt ergibt die erlaubten $\vec{k}$ -Werte im n -ten Band:

$$D_n(E) dE = \frac{2}{V} \frac{V}{8\pi^3} \int_{\text{Schale}} d\vec{k}$$

Damit ist

$$D_n(E) = \int_{S_n(E)} \frac{ds}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla_k E_n(\vec{k})|}$$

Dabei ist $S_n(E)$ die Fläche konstanter Energie $E_n(\vec{k}) = E$ in Einheitszelle des $\vec{k}$ -Raums, z.B. die 1. Brillouin-Zone. Dies ist analog zu der Zustandsdichte bei den Phononen. Sind die Bänder sehr flach, dann ist die Zustandsdichte hoch - sind sie umgekehrt steil, so ist die Zustandsdichte niedrig.

8.3.1 Experimentelle Bestimmung der elektronischen Zustandsdichte

De Haas-van Alphen Es finden Oszillationen in der magnetischen Suszeptibilität als Funktion des Magnetfeldes statt. Die Periodizität liegt hierbei in $\frac{1}{B}$, es ist also

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{A_l}$$

Dabei ist A_l die extremale Querschnittsfläche des Fermikörpers, welche senkrecht zu $\vec{B}$ steht.

Photoemissionsspektroskopie Bei dieser Messmethode wird der Photoeffekt genutzt. Es werden Elektronen im Festkörper angeregt (z.B. mit UV-Licht). Diese ausgelösten Elektronen besitzen danach noch eine kinetische Energie.

Abbildung 8.2: Energiediagramm bei der Photoemissionsspektroskopie

Die Energie des einfallenden Photons $\hbar\omega$ regt ein Elektron an, welches zuerst den Rest zur Fermi-Energie (die Bindungsenergie E_B) und dann noch die Austrittsenergie ϕ überwinden muss.

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - \phi - E_B$$

Die Messung des Spektrums $D(E_{\text{kin}})$ gibt Abbild der Verteilung der besetzten Zustände $D(E_B)$. Bei ihrem Weg nach oben an die Oberfläche wechselwirken die Elektronen stark mit dem Festkörper (inelastische Streuprozesse). Dies führt zu einem Untergrund bei der Messung. Es ist deshalb nur möglich die Oberfläche zu untersuchen (bis zu 5 Å). Das hat zwar den Vorteil, dass man damit Materialien an der Oberfläche untersuchen kann - der Nachteil ist aber, dass die Oberflächen sehr sauber sein müssen (nur möglich im UHV). Der Name ändert sich je nach der benutzten Lichtquelle. Man unterscheidet zwischen

UV-Licht (UPS im 10 eV-bereich), Röntgen (XPS oder ESCA im 1000 eV-Bereich) und Synchrotronstrahlung. Man kann die Messung auch winkelaufgelöst machen (ARUPS).

8.4 Näherung für stark gebundene Elektronen (Tight Binding)

Bisher betrachteten wir "fast freie" Elektronen. Im Folgenden wollen wir den anderen Grenzfall betrachten: stark gebundene Elektronen. Wir nutzen dazu ein schon bekanntes Verfahren (siehe Kapitel 1): die Superposition von Atomeigenfunktionen (LCAO). Beispiele wären die *d*-Elektronen im Kupfer oder kristalline Isolatoren oder amorphe Festkörper.

Abbildung 8.3: Die einzelnen Energieniveaus wechselwirken miteinander. Es kommt zu einer Aufspaltung in Bänder.

Wir nehmen an für isolierte Atome sei die Schrödingergleichung gelöst:

$$H_A(\vec{r} - \vec{R})\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) = E_n\varphi_n(\vec{r} - \vec{R})$$

mit der Kernposition $\vec{R}$ und der Position $\vec{r}$ des Elektrons e^- . Die E_n entsprechen dann den atomaren Energieniveaus. Wir benutzen wieder die Einelektronennäherung (also betrachten unabhängige Elektronen). Der Hamiltonoperator für ein Elektron am Atom im Potential aller Atome ist dann gegeben durch:

$$H = H_A + V = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_A(\vec{r} - \vec{R}_i) + V(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

dabei ist V_A das Potential des isolierten Atoms. Wir wollen annehmen, dass V klein gegenüber V_A ist. Dieses Störpotential ist dabei gegeben durch die Summe der atomaren Potentiale aller anderen Atome.

$$V(\vec{r} - \vec{R}_i) = \sum_{j \neq i} V_A(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

Für Elektronen im Kristall macht man eine Näherung für die Wellenfunktion und schreibt sie als Superposition der Atomeigenfunktionen:

$$\phi_{n,\vec{k}} = \sum_i a_i \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

Wir wollen weiterhin annehmen, dass es sich dabei um eine Blochzustandsfunktion handelt - wir also schreiben können:

$$\phi_{n,\vec{k}} = \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

Der richtige Energieerwartungswert kann nach Näherungsmethoden abgeschätzt werden:

$$E_n(\vec{k}) \leq \frac{\int \phi_{n,\vec{k}}^* H \phi_{n,\vec{k}} d\vec{r}}{\int \phi_{n,\vec{k}}^* \phi_{n,\vec{k}} d\vec{r}}$$

Der Nenner ergibt

$$\int \phi_{n,\vec{k}}^* \phi_{n,\vec{k}} d\vec{r} = \sum_{i,j} e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i) d\vec{r}$$

In der Näherung, dass φ stark lokalisiert ist (also kein Überlapp mit Nachbarn möglich ist) erhält man:

$$= \sum_i \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i) d\vec{r} = N$$

wenn N die Anzahl aller Atome ist. Damit ist die Abschätzung:

$$E_n(\vec{k}) \leq \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_j) (E_n + V(\vec{r} - \vec{R}_i)) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i) d\vec{r}$$

Wieder vernachlässigen wir den Überlapp zwischen den Atomen (bei der Energie) und betrachten bei der Störung nur den Term zu den nächsten Nachbarn.

Wir führen folgende Abkürzungen ein:

$$A = - \int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i) V(\vec{r} - \vec{R}_i) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i) d\vec{r}$$

Dies entspricht der Verschiebung des Energieeigenwertes durch Potentialänderung durch Nachbarn.

$$B = - \int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_j) V(\vec{r} - \vec{R}_i) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i) d\vec{r}$$

Dies entspricht der Energieänderung durch Überlapp der Wellenfunktion mit Nachbarn. Man erhalten dann mit den Näherungen

$$E_n(\vec{k}) \leq E_n - A - \sum_j B_j e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}$$

Wegen $V < 0$ ist $A > 0$ (es kommt also zu einer Energieabsenkung gegenüber dem

isolierten Atom). Nur der B -Term ist noch abhängig von $\vec{k}$. Deshalb ist B ein Maß für die Bandbreite. n ist der Bandindex und entsteht aus Quantenzahlen der atomaren Energieniveaus. Für ein kubisches Gitter und S-Wellen erhält man zum Beispiel

$$E_n(\vec{k}) \leq E_n - A - 2B(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

An diesem Beispiel wollen wir ein paar Eigenschaften diskutieren:

- Die Bandbreite ist gegeben durch den B -Term. Die Breite ist umso größer, je größer der Überlapp ist (Bänder weiter weg vom Atom spalten also mehr auf).
- Für kleine Werte von k erhält man

$$E_n(\vec{k}) \propto k^2$$

also das selbe Ergebnis wie für freie Elektronen.

- Jeder Zustand ist (aufgrund der Spins) durch zwei Elektronen zu besetzen. N Atome führen also zu $2N$ Elektronen in Bändern. Eventuell kann es aber auch zu einer Aufhebung der Spinentartung kommen. Es kommt dann zu Zuständen, bei denen Spin-oben und Spin-unten in verschiedene Unterbänder getrennt vorliegt.

Kapitel 9

Halbklassische Dynamik von Kristallelektronen

Es wird das Verhalten von Bloch-Elektronen in äußeren Feldern betrachtet. Dabei stellen sich zwei Fragen:

- (a) Wie ist die Natur der Stöße?
- (b) Wie verhält sich die Bewegung zwischen den Stößen?

Zu Frage a) Die Elektronen werden als Eigenzustände des periodischen Potentials nicht an Ionen gestreut, die auf regulären Gitterplätzen sitzen. Das bedeutet, dass die Leitfähigkeit eines perfekten periodischen Kristalls unendlich ist.

Die Ursache für elektrischen Widerstand in Metallen sind Abweichungen von der Gitterperiodizität. Dies können Gitterfehler oder Verunreinigungen sein. Gitterschwingungen können ebenfalls Abweichungen von der Periodizität sein und fungieren dann als Streuzentren.

Zu Frage b) Um diese Frage zu beantworten, betrachten wir die halbklassischen Bewegungsgleichungen.

9.1 Halbklassische Bewegungsgleichungen

Wellenpaket von Bloch-Zuständen, die alle im gleichen Band n sind:

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\omega_{n\vec{k}'} t}$$

mit $\omega_{n\vec{k}'} = \frac{E(\vec{k}')}{\hbar}$

$g(\vec{k}') \approx 0$ für $|\vec{k} - \vec{k}'| > \Delta\vec{k}$. Dabei sind $\vec{k}$ und $\vec{r}$ der mittlere Wellenvektor und die Lage des Wellenpakets.

Es soll dann gelten: $\Delta\vec{k} \ll k_0 \approx \frac{2\pi}{a}$, wobei k_0 der Durchmesser der ersten Brillouin-Zone und a die Gitterkonstante ist.

Wegen $\Delta r \cdot \Delta k \approx 1$ folgt $\Delta r \approx \frac{1}{\Delta k} \gg a$, d.h. das Wellenpaket aber nicht die Gitterzellen sind ausgedehnt.

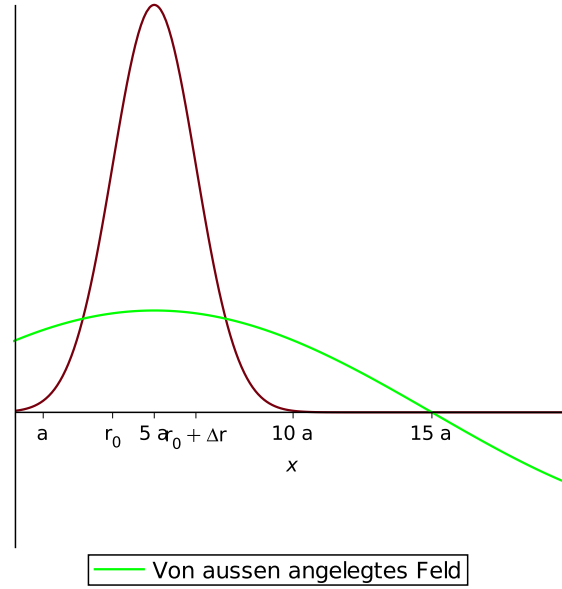


Abbildung 9.1: Halbklassisches Modell

Im halbklassischen Modell variieren die elektrischen und magnetischen Felder nur langsam über die Ausdehnung des Wellenpakets. Die äußeren Felder sind klassisch, das periodische Potential ist quantenmechanisch.

Die mittlere Geschwindigkeit eines Elektrons im Blochzustand $\Psi_{n\vec{k}}$ ist

$$\vec{v}_n(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}} \omega_{n\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$$

Die Bandstruktur beschreibt jedes Bloch-Elektron durch $\vec{r}, \vec{k}, n$.

Für die Änderung von $\vec{r}, \vec{k}, n$ in äußeren Feldern $\vec{E}$ und $\vec{B}$ soll gelten:

(1) Bewegungsgleichungen

$$\dot{\vec{r}} = v_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$$

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -e(\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t))$$

(2) Der Bandindex n bleibt konstant (Interbandübergänge werden vernachlässigt).

- (3) Der Wellenvektor $\vec{k}$ ist nur definiert bis auf den reziproken Gittervektor $\vec{G}$.
- (4) Für die Gleichgewichtsverteilung der Elektronen in den Bändern gilt die Fermi-Dirac-Verteilung.

Bemerkungen Die Bewegungsgleichungen in jedem Band haben dieselbe Form wie die freier Elektronen, aber $E_n(\vec{k}) \neq \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Der Quasiimpuls $\hbar\vec{k}$ ist ungleich dem Impuls.

Für freie Elektronen tritt eine Änderung des Impulses durch die Gesamtkraft auf die Elektronen auf.

Für Bloch-Elektronen tritt eine zeitliche Änderung von $\hbar\vec{k}$ nur durch die Kraft der äußeren Felder auf. Das periodische Potential steht bereits in $E_n(\vec{k})$.

Folgerungen aus den halbklassischen Bewegungsgleichungen Volle Bänder tragen keinen Strom. Die elektrische Stromdichte ist

$$\vec{j} = -e \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) = -e \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = 0$$

Da allgemein gilt: $\int_{BZ} \nabla f(\vec{x}) d\vec{x} = 0$ für jede in $\vec{x}$ periodische Funktion.

Für die elektrische Leitfähigkeit sind nur teilweise gefüllte Bänder wichtig.

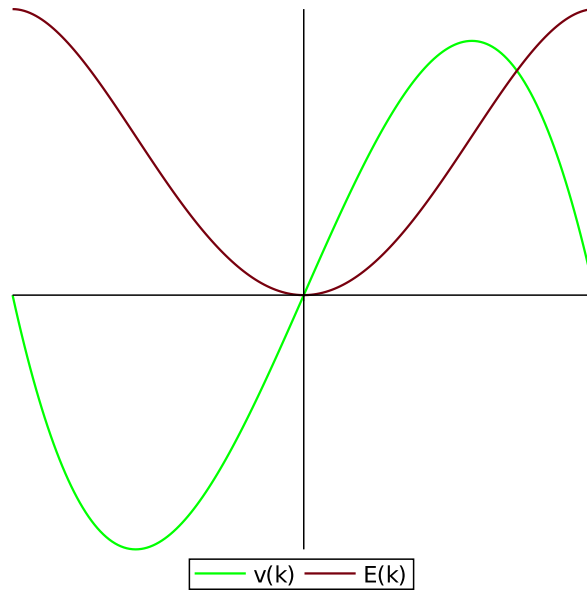
Elektrisches Feld Wir betrachten ein räumlich konstantes, statisches, elektrisches Feld.

$$\vec{k}(t) = \vec{k}(0) - \frac{eEt}{\hbar}$$

Nach der Zeit t ändert sich $\vec{k}$ für jedes Elektron. Trotzdem gibt es keinen Transport in einem vollen Band.

$\vec{j} \propto \vec{v}$, aber $\vec{v} \not\propto \vec{k}$ für Bloch-Elektronen.

$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$, $\vec{v}(\vec{k}(t))$ oszilliert zeitlich. Diese Oszillation nennt sich Bloch-Oszillation.



Magnetisches Feld Das Feld ist räumlich und zeitlich konstant.

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}(\vec{k}) - \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \quad \hbar \dot{\vec{k}} = -e \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{B}$$

Bewegung im $\vec{k}$ -Raum:

$\dot{\vec{k}} \perp \vec{B} \implies$ Komponente von $\vec{k}$ parallel zu $\vec{B}$ konstant

$\dot{\vec{k}} \perp \vec{v} \implies$ Bewegung auf Fläche $E(\vec{k})$ konstant

Die Bewegung im Ortsraum beschreibt eine Bahn auf der Fläche senkrecht auf B projiziert.

$$\vec{r}_{\perp}(t) - \vec{r}_{\perp}(0) = -\frac{\hbar}{eB} \hat{\vec{B}} \times (\vec{k}(t) - \vec{k}(0))$$

wobei $\hat{\vec{B}}$ der Einheitsvektor von $\vec{B}$ ist

Zum Umlaufsinn: $\vec{v}(\vec{k})$ zeigt in Richtung $\nabla_{\vec{k}}(E)$

Flächen konstanter Energie können Energiezustände mit größerer Energie umschließen. Dann ergeben sich lochartige Bahnen.

Bahnen im $\vec{k}$ -Raum können offen sein, weil $E_n(\vec{k})$ periodisch ist. Dies ist wichtig für den Widerstand $\rho(\vec{B})$.

9.2 Effektive Masse, Elektronen und Löcher

Die halbklassischen Bewegungsgleichungen liefern für die Komponente i

$$\dot{v}_i = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} (\nabla_{\vec{k}} E)_i = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \dot{k}_j$$

also $\dot{\vec{v}} = \left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} \hbar \dot{k}$ mit dem effektiven Masse-Tensor (2. Stufe) $\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$ mit $\hbar \dot{k} = \vec{F}$, wobei $\vec{F}$ die Kraft auf die Bloch-Elektronen durch äußere Felder ist. Formal schreiben wir

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)^{-1}_{ij} \dot{\vec{v}}(\vec{k}) = \vec{F}$$

Die effektive Masse ist durch die Krümmung des $E(\vec{k})$ -Verlaufs gegeben.

In einer Dimension ist

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}$$

An Zonengrenzen ist $m^* < 0$, das Elektron wird im elektrischen Feld abgebremst. m^* ist konstant, solange $E(k) \propto k^2$. Auch für stark gebundene Elektronen ist $E(\vec{k}) \propto k^2$ an Bandkanten. Bei einem schmalen Energieband, also kleinem Überlapp der atomaren Wellenfunktion, existieren hohe effektive Massen.

Anwendung Stromdichte in teilweise gefülltem Band

$$j = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{\vec{k} \text{ besetzt}} \vec{v}(\vec{k}) d\vec{k} = \underbrace{-\frac{e}{4\pi^3} \int_{1.BZ} \vec{v}(\vec{k}) d\vec{k}}_{=0} - \frac{-e}{4\pi^3} \int_{\vec{k} \text{ unbesetzt}} \vec{v}(\vec{k}) d\vec{k} = \frac{+e}{4\pi^3} \int_{\vec{k} \text{ unbesetzt}} \vec{v}(\vec{k}) d\vec{k}$$

Daraus folgt, dass man unbesetzte Zustände in einem teilweise gefüllten Band formal als positive Ladungsträger auffassen kann. Man nennt sie Defektelektronen oder Löcher. Im fast vollständig gefüllten Band ist es sinnvoll, das System mit "Löchern" zu beschreiben. Im eindimensionalen Fall ist nach Taylorentwicklung

$$E(k) \approx E(k_0) - \frac{1}{2} \left| \frac{d^2 E}{dk^2} \right|_{k_0} (k - k_0)^2 + \dots$$

für Zustände nahe k_0 . Also ist dort:

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \nabla E \approx \frac{\hbar(k - k_0)}{|m^*|}$$

und damit:

$$\dot{v}(k) = -\frac{\hbar}{|m^*|} \dot{k}$$

Setzen wir das in die Bewegungsgleichung ein, so erhalten wir (wieder in drei Dimensionen):

$$-|m^*| \dot{\vec{v}} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

Die Elektronen nahe des Bandmaximas können also wie Teilchen mit einer negativen

Bild ein-
fügen

effektiven Masse behandelt werden (und negativer Ladung) oder man multipliziert die Gleichung mit (-1) und erhält dann eine Gleichung für Löcher (die positiv geladen sind) und positive effektive Masse haben. Innerhalb eines Bandes muss man sich also entscheiden, ob man die Teilchen als Elektronen oder als Löcher behandelt.

	Elektronen	Löcher
Ladung	-e	+e
Wellenvektor	$\vec{k}$	$-\vec{k}$
Energie (ohne SB-Kopplung)	$E(\vec{k})$	$-E(-\vec{k})$
Geschwindigkeit	$v(\vec{k})$	$v(\vec{k})$
Effektive Masse	$(\frac{1}{m^*})_{ij}^{-1}$	$-(\frac{1}{m^*})_{ij}^{-1}$

Es lohnt sich der Vergleich zu elektronen- und lochartigen Bahnen bei Bewegung von Ladungsträgern in Elektronen. Die effektive Masse entspricht hier der effektiven Bandmasse. Es gibt auch noch andere Beiträge zur effektiven Masse (wie die Kopplung von Elektronen an Phononen).

9.3 Boltzmann-Gleichung

In den vorherigen Kapiteln haben wir den Transport zwischen Stößen betrachtet. Allgemein wird dieser Transport jedoch durch zwei entgegengesetzte Mechanismen bestimmt:

- Treibende Kraft äußerer Felder
- Hemmende Wirkung durch Stöße

Das Zusammenspiel beider Mechanismen wird durch die Boltzmann-Gleichung beschrieben. Im thermischen Gleichgewicht beschreibt die Fermi-Dirac-Verteilung

$$f_0(E(\vec{k})) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}$$

den Zustand. Sie ist unabhängig vom Ort $\vec{r}$. Eine Nicht-Gleichverteilung (induziert durch äußere Felder) wird jetzt beschrieben durch eine neue Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$. $\vec{r}$ und $\vec{k}$ ändern sich durch die äußeren Felder und die Stöße. Diese Verteilungsfunktion f ist jetzt gesucht. Eine äußere Kraft F hat folgenden Einfluss auf das System: Zur Zeit t muss jedes Elektron am Ort $\vec{r}, \vec{k}$ erscheinen, dessen Koordinaten zur Zeit $t - dt$ gerade durch

$$\vec{r} - \vec{v}(\vec{k}) dt, \vec{k} - \vec{F} \frac{dt}{\hbar}$$

gegeben waren. Also ist für die Verteilungsfunktion:

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f(\vec{r} - \vec{v}(\vec{k}) dt, \vec{k} - \vec{F} \frac{dt}{\hbar}, t - dt)$$

Im Zeitintervall dt soll sich f um den Beitrag $\frac{\partial f}{\partial t} dt$ durch Stöße ändern. Damit erhalten wir insgesamt die *Boltzmann-Gleichung* (wenn wir bis zum linearen Glied in dt entwickeln):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \nabla_r f + \vec{F} \frac{1}{\hbar} \nabla_k f = \frac{\partial f}{\partial t}_{\text{St}}$$

Im Allgemeinen ist es sehr kompliziert, den Beitrag der Stöße zu berechnen. Wir machen deshalb einen Relaxationszeitansatz:

$$\frac{\partial f}{\partial t}_{\text{St}} = - \frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})}$$

Sei $f_{\text{statisch}}(\vec{k})$ der statische Nicht-Gleichgewichtszustand, der durch äußere Felder eingestellt wurde. Bei $t = 0$ werden die Felder abgeschaltet. Dann ist

$$\frac{\partial f}{\partial t}_{\text{St}} = - \frac{f - f_0}{\tau} \implies f - f_0 = (f_{\text{St}} - f_0) e^{-t/\tau}$$

mit der Anfangsbedingung $f = f_{\text{stat}}$ bei $t = 0$.

Beispiel: Betrachte ein statisches elektrisches Feld $\vec{E}$ und $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$. Es soll gelten $\nabla_r f = 0$. Dann ist

$$-\frac{e}{\hbar} \vec{E} \nabla_{\vec{k}} f = - \frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})}$$

Wir machen eine lineare Näherung: das elektrische Feld soll so klein sein, dass $f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})$ klein ist und damit $\nabla_{\vec{k}} f \approx \nabla_{\vec{k}} f_0$. Das eingesetzt:

$$f(\vec{k}) \approx f_0(\vec{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \vec{E} \nabla_{\vec{k}} f_0$$

Dies nennt sich linearisierte Bewegungsgleichung. Wir können (wenn wir mit der Taylorentwicklung vergleichen), $f(\vec{k})$ mit einer Entwicklung von f_0 um den Punkt $\vec{k} + \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \vec{E}$ auffassen. Also

$$f(\vec{k}) \approx f_0 \left(\vec{k} + \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \vec{E} \nabla \right)$$

Die gestörte Verteilung entspricht also weitestgehend der ungestörten Verteilung - aber verschoben. Je größer das elektrische Feld ist, desto größer ist auch diese Verschiebung. Aber auch die Zeit zwischen zwei Stößen vergrößert diese Verschiebung. Nach dem Ab-

schalten des Feldes relaxiert das System in die Gleichgewichtsverteilung f_0 . Dazu reichen aber nicht nur elastische Stöße (würden die Fermifläche nur ausdehnen), sondern es müssen auch inelastische Stöße sein.

Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit

Sei das $\vec{E}$ -Feld gegeben durch

$$\vec{E} = (E_x, 0, 0)^T$$

Die Stromdichte ist dann

$$j_x = -e \int_{1. \text{ BZ}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} f(\vec{k}) v_x(\vec{k}) = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{1. \text{ BZ}} d\vec{k} v_x(\vec{k}) \left(f_0(\vec{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) E_x \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial k_x} \right)$$

Da $f_0(\vec{k}) = f_0(-\vec{k})$ und $v_x(\vec{k}) = -v_x(-\vec{k})$ verschwindet das Integral über $v_x f_0$. Weiterhin ist

$$\frac{\partial f_0}{\partial k_x} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial k_x} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar v_x$$

und damit

$$\sigma = \frac{j_x}{E_x} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int_{1. \text{ BZ}} d\vec{k} v_x^2(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

In der Näherung $k_B T \ll E_f$ ist

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \approx -\delta(E - E_f)$$

Wir wollen vom k -Raum in den Energieraum wechseln und benutzen dabei

$$d\vec{k} = dS dk_{\perp} = dS \frac{1}{|\nabla_k E|} dE$$

und erhalten

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{E(\vec{k})=E_f} \frac{v_x^2(\vec{k})}{v(\vec{k})} \tau(\vec{k}) dS$$

σ ist also gegeben durch ein Oberflächenintegral über die Fermifläche. Nur die Elektronen mit $E = E_f$ sind für die Leitfähigkeit in Metallen relevant (was auch physikalisch sinnvoll ist, vgl. Pauli-Prinzip).

Einfacher Fall: parabolisches Band mit der effektiven Masse m^* und $k_B T \ll E_f$.

Dann ist

$$v(E_f) = \frac{\hbar k_f}{m^*}$$

Und damit ist

$$\sigma \approx \frac{ne^2\tau(E_f)}{m^*}$$

was wir als ähnliches Ergebnis auch schon für das Drude-Modell erhalten hatten. Falls es mehrere teilweise gefüllte Bänder gibt, dann ist gerade

$$\sigma = \sum_m \sigma_m$$

Berechnung der thermischen Eigenschaften

Es sei ein lokaler Bereich mit $T = \text{const.}$ Eine Wärmemenge dQ wird hereingebracht durch Elektronen:

$$dQ = T dS = dU - \mu dN$$

Wir schreiben dies um in Stromdichten:

$$\vec{j}_Q = \vec{j}_E - \mu \vec{j}_N$$

mit

$$\begin{pmatrix} \vec{j}_E \\ \vec{j}_N \\ \vec{j} \end{pmatrix} = \int_{1. \text{ BZ}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \begin{pmatrix} E(\vec{k}) \\ 1 \\ -e \end{pmatrix} \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k})$$

Wieder benutzen wir die linearisierte Bewegungsgleichung für f und erhalten (wenn wir ein elektrisches Feld $\vec{E}$ einen Temperaturgradienten ΔT und einen stationären Zustand voraussetzen):

$$\begin{aligned} f &= f_0 + \frac{e}{\hbar} \tau \vec{E} \underbrace{\nabla_{\vec{k}} f_0}_{= \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar \vec{v}} - \tau \vec{v} \underbrace{\nabla_{\vec{r}} f_0}_{= \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla_{\vec{r}} T + \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \nabla_{\vec{r}} \mu} \\ &= f_0 + \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v} \left(e \left(\vec{E} + \frac{1}{e} \nabla_{\vec{r}} \mu \right) + \frac{E - \mu}{T} \nabla_{\vec{r}} T \right) \end{aligned}$$

Den Term $\vec{E} + \frac{1}{e} \nabla_{\vec{r}} \mu$ nennt man auch verallgemeinerte Feldstärke $\vec{\varepsilon}$. Diese Nichtgleichgewichtsfunktion $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ kann in die Ausdrücke für $\vec{j}$ und $\vec{j}_Q$ von oben eingesetzt werden. Man erhält dann Abhängigkeiten der Form:

$$\begin{aligned} \vec{j} &= L^{11} \vec{\varepsilon} + L^{12} (-\nabla_{\vec{r}} T) \\ \vec{j}_Q &= L^{21} \vec{\varepsilon} + L^{22} (-\nabla_{\vec{r}} T) \end{aligned}$$

Die Tensoren L^{ij} heißen auch Transportkoeffizienten. Sie ergeben sich durch Vergleich

mit den Formeln von oben. Man erhält zum Beispiel:

$$L^{21} = TL^{12} = e \int_{1. \text{ BZ}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau \vec{v} \vec{v} (E - \mu)$$

Diskussion

- (1) Die elektrische Leitfähigkeit ergibt sich dann mit

$$\vec{j} = L^{11} \vec{\varepsilon} = \sigma \vec{E}$$

wenn μ konstant ist. Im Allgemeinen ist $\vec{j}$ nicht parallel zu $\vec{E}$. Es ergibt sich also ein Leitfähigkeitstensor. Da $\frac{\partial f_0}{\partial E}$ nur für Energien im Bereich der Fermienergie sichtbar von Null abweicht, ist σ eine Funktion von E_f .

- (2) Die Thermokraft S ist definiert als

$$\vec{\varepsilon} = S \nabla_{\vec{r}} T$$

Ein bestimmter Temperaturkoeffizient führt also zu einer messbaren Spannung, wobei die Konstante S für den lastfreien Fall ($\vec{j} = 0$) definiert ist. Dann ist

$$S = L^{12} (L^{11})^{-1}$$

Eine Sommerfeldentwicklung um $\mu \approx E_f$ bis zur zweiten Ordnung führt auf

$$L^{12} = -\frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \left. \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \right|_{E=E_f}$$

σ ist abhängig von der Energie, wenn zum Beispiel die Streuzeit τ von der Energie abhängig ist. Im Allgemeinen ist dies sehr schwer zu berechnen. Für freie Elektronen ergibt sich jedoch ganz einfach:

$$S = -\frac{c_m}{ne} = -\frac{\pi^2}{6} \frac{k_B T}{E_F}$$

Da E_F bei Metallen bei einigen Elektronenvolt liegt, und die Raumtemperatur ungefähr 25 meV entspricht, müssen sehr große Temperaturen wirken, um etwas zu messen. Für Halbmatalle jedoch ist der Effekt messbar (da hier n und damit auch E_F klein ist).

- (3) Auch die Wärmeleitfähigkeit κ wird unter der Bedingung $\vec{j} = \vec{E} = 0$ gemessen. Es

ist

$$\vec{\varepsilon} = (L^{11})^{-1} L^{12} \nabla_{\vec{r}} T$$

und damit

$$\vec{j}_Q = \kappa (-\nabla_{\vec{r}} T) \approx L^{22} (-\nabla_{\vec{r}} T)$$

wenn man die thermoelektrischen Effekte vernachlässigt. In der Sommerfeldentwicklung erhält man dann

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \sigma$$

Dies ist das Wiedemann-Franz-Gesetz (welches nur gilt, wenn die Streuprozesse für σ und κ identisch sind).

- (4) Der Peltier-Effekt beschreibt gerade die Umkehrung der Thermokraft. Bei Anlegung einer Spannung an ein Material kann man einen Thermostrom messen. Er wird gemessen unter $\Delta T = 0$. Man erhält dann

$$\vec{j}_Q = \Pi \vec{j} \quad \Pi = L^{21} (L^{11})^{-1} = TS$$

mit dem Peltier-Koeffizienten Π .

Für kubische Metalle sind die L^{ij} diagonal.

9.4 Elektrische Streuprozesse in Metallen

Die ganze Zeit haben wir die Streuprozesse als Allgemein betrachten. Wir wollen jetzt auf die verschiedenen Streuprozesse eingehen.

Streuung von Elektronen an Phononen Gitterschwingungen sind, wie früher betrachtet, eine raumzeitliche Modulation der Kristallstruktur. Dadurch sind Übergänge zwischen den Blochzuständen möglich. Für die Streuung einer Bloch-Welle gilt

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G} \pm \vec{k}_{\text{ph}}$$

Die Energie ändert sich dabei um den Betrag $\pm \hbar \omega_{\text{ph}}$. Es werden also Phononen erzeugt oder vernichtet. Die mittlere Phononenbesetzungszahl im thermischen Gleichgewicht für einen Zweig s entspricht der Bose-Einstein-Verteilung:

$$n_s(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1}$$

Wenn die Temperatur wesentlich größer als die Debye-Temperatur Θ_D ist, dann lässt sich n_s schreiben als:

$$n_s(\vec{k}) = \frac{k_B T}{\hbar \omega_s(\vec{k})} \approx \frac{T}{\Theta_D}$$

Die Phononenzahl ist also proportional zur Temperatur T und damit ist die Wahrscheinlichkeit für die Streuung der Elektronen für hohe Temperaturen gegeben durch

$$\frac{1}{\tau_{\text{ph}}} \propto T$$

Bei tiefen Temperaturen (hier ohne Rechnung aufgeführt) erhält man das Grüneisen-Gesetz

$$\frac{1}{\tau_{\text{ph}}} \propto T^5$$

Störstellenstreuung Auch die Streuung an Gitterdefekten, Verunreinigungen usw. führt zu Effekten. Die Streuquerschnitte sind in diesem Fall natürlich unabhängig von der Temperatur, also auch $\frac{1}{\tau_0}$.

Wir nehmen jetzt an, die beiden Streuprozesse (Phononen und Störstellen) können unabhängig voneinander betrachtet werden, also

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{\text{ph}}}$$

und damit die so genannte Matthiessen-Regel

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\text{ph}}(T)$$

ρ_0 nennt man Restwiderstand. ρ_{ph} ist für kleine Temperaturen abhängig von T^5 und für Temperaturen über der Debye-Temperatur nur von T .

Bemerkungen

- (1) Dass $\frac{1}{\tau_0}$ konstant ist, gilt nicht für magnetische Verunreinigungen (Kondo-Effekt).
- (2) Für die T^5 -Abhängigkeit von $\frac{1}{\tau_{\text{ph}}}$ gilt: Phononen mit kleinem $\vec{k}_{\text{ph}}$ tragen nur wenig zum elektrischen Widerstand bei. Bei der Wärmeleitfähigkeit sind die Prozesse mit kleinem $\vec{k}_{\text{ph}}$ jedoch sehr wichtig. Es gibt also eine starke Abweichung von Widemann-Franz-Gesetz.
- (3) Es gilt eine Art Fausregel: Für reine Metalle ist die elektrische Wärmeleitfähigkeit größer als die der Phononen:

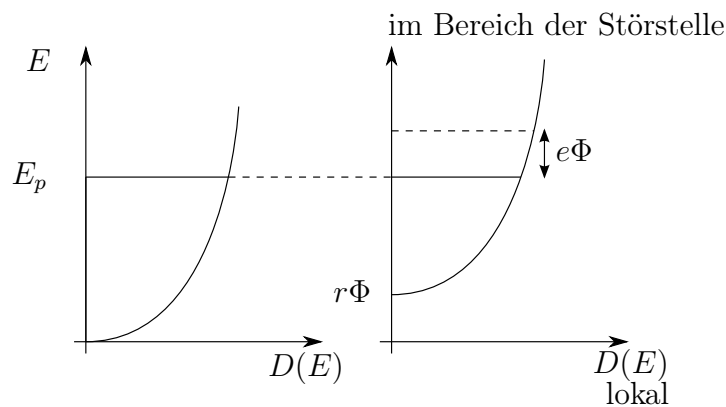
$$\kappa_{\text{el}} \gg \kappa_{\text{ph}}$$

Für Legierungen und amorphe Metalle sind die beiden Leitfähigkeiten im gleichen Bereich (eher die elektrische kleiner).

9.5 Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Die ganze Zeit haben wir diese vernachlässigen können. Hier wollen wir begründen, warum dies möglich ist. Elektron-Elektron-Streuungen sind sehr unwahrscheinlich. Denn laut des Pauli-Prinzips sind Streuprozesse nur im Bereich der Fermienergie möglich. Bei thermischer Aufweichung der Fermifläche ist die Streuwahrscheinlichkeit um den Faktor $\left(\frac{k_B T}{E_f}\right)^2$ verringert (aufgrund der $\vec{k}$ - und Energieerhaltung). ρ proportional T^2 ist nur bei sehr tiefen Temperaturen und sehr sehr reinen Proben beobachtbar.

Außerdem kommt es noch zu eine Art Abschirmung im Metall. Wir betrachten dazu eine geladene Störstelle in einem Metall. Das Störstellenpotential $e|\phi|$ sei viel kleiner als die Fermienergie. Dann ergibt sich folgendes Bild:



Zur Vereinfachung betrachten wir $T = 0$, $E_F \approx \mu$. Das lokale Störpotential wird abgeschirmt, da ein Gleichgewicht ein konstantes μ im ganzen Kristall erfordert. Wir nehmen an, das resultierende Potential ändere sich nur langsam im Verhältnis zu k_f^{-1} . Das heißt, wir können wieder die quasi-klassische Näherung betrachten. Also

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} = \frac{e}{\varepsilon_0} \Delta n = \frac{e^2}{\varepsilon_0} D(E_F) \phi$$

mit $\Delta n = D(E_F) e \phi$. Für eine sphärische Symmetrie wechseln wir in Kugelkoordinaten:

$$\nabla^2 = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}$$

und erhalten eine Lösung

$$\phi(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^{-\lambda r}}{r}$$

mit

$$\lambda = e \sqrt{\frac{D(E_F)}{\varepsilon_0}}$$

Der Kehrwert λ^{-1} nennt sich Thomas-Fermi-Abschirmlänge. Wenn $r \ll \lambda^{-1}$, ist

$$\phi(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

also das Potential einer Punktladung. Wenn r im Bereich von λ^{-1} liegt, fällt $\phi(\vec{r})$ viel schneller ab. Für Kupfer zum Beispiel ist λ^{-1} in der Größenordnung von $0.55 \text{ \AA}$, also deutlich kleiner als der Abstand zweier Atome. Die Näherungen, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu vernachlässigen, ist also in Ordnung. Einige Konsequenzen:

- Schwaches effektives periodisches Potential für Elektronen
- Elektronen schirmen sich gegenseitig ab für $r > \lambda^{-1}$

9.6 Quanteneffekte im elektronischen Transport

Wir wollen hier nur einigen Beispielen betrachten.

9.6.1 Die Elektronenladung ist quantisiert

Die Ladungsenergie eines Kondensators ist

$$E = \frac{Q^2}{2C}$$

mit der Ladung Q und der Kapazität C . Die kleinst mögliche Ladung ist aber die Elektronenladung! Für sehr kleine C kann

$$\frac{e^2}{2C} \sim k_B T$$

sein, vor allem wenn die Temperatur um Bereich von einem Kelvin ist. Anwendung findet dieses Problem in einem Einzelelektronen-Transistor, bei dem der Unterschied zwischen einem Elektron einen Unterschied ausmacht, der zwischen leitend und nicht-leitend entscheidet. Durch eine extern angelegte Gate-Spannung kann die Leitung geschaltet werden.

9.6.2 Elektronen-Interferenzen

Ein Vektorpotential führt zu einer Phasenverschiebung. Es sind also Interferenzen (zum Beispiel in Ringstrukturen) möglich. Notwendig, um dies zu messen ist aber eine Koheränz der Elektronen. Diese ist bei tiefen Temperaturen (ungefähr 1 K) gegeben, da dann die Streuung an Phononen gering ist und die elastischen Streuprozesse an unmagnetischen Verunreinigungen die Koheränz nicht zerstören.

9.6.3 Dünner Draht als Wellenleiter von Elektronen

Die relevante Wellenlänge für Elektronen ist

$$\lambda_f = \frac{2\pi}{k_f} \propto n^{-1/3}$$

In Halbleitern ist typischerweise $\lambda_f \propto 100$ nm, während in Metallen λ_f im Bereich der Atomabstände ist. Es bilden sich in einem Wellenleiter als bestimmte Moden heraus. Jede Mode trägt mit $\frac{e^2}{h}\tau$ und der Transmissionswahrscheinlichkeit τ dazu bei. Man erhält also eine Art Leitwertquantisierung bei idealer Transmission $G_0 = e^2/h$, bei Spinentartung $G'_0 = 2e^2/h$. (van Wees 1988, van Ruitenbeck 1993, Scheer 1997).

Kapitel 10

Halbleiter

Bei einem Isolator sind für $T = 0$ alle Bänder entweder voll oder leer. Die Energielücke zwischen dem obersten besetzten Band und dem untersten unbesetzten Band (also zwischen Valenz- und Leitungsband) nennt sich Energielücke E_g .

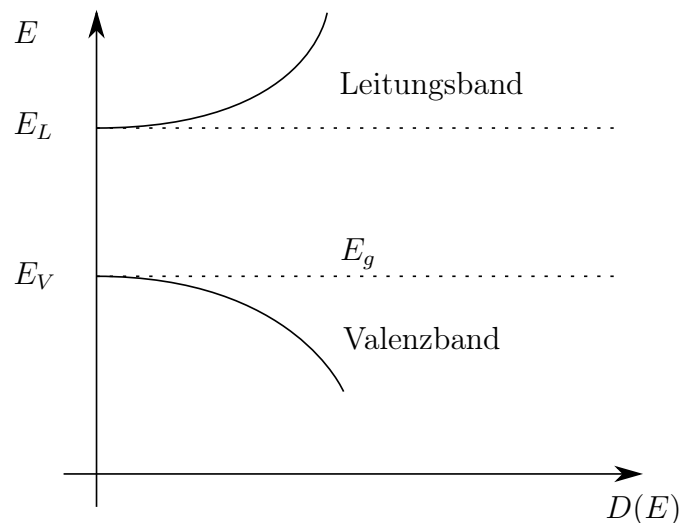


Abbildung 10.1: Energieverteilung in einem Halbleiter mit der Energielücke E_g .

Bei einer Temperatur von $T = 0$ handelt es sich also vollständig um einen Isolator. Die dc-Leitfähigkeit ist also $\rho = 0$. Für endliche Temperaturen existiert eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen über E_g in das Leitungsband angeregt werden. Es entstehen also besetzte Zustände im Leitungsband und unbesetzte Zustände im Valenzband. Wir wollen im folgenden diese Elektronenleitung im Leitungsband und die Löcherleitung im Valenzband betrachten. Als Halbleiter werden jetzt die Materialien bezeichnet, bei denen die Energielücke zwischen 2 eV und 0.1 eV liegt. Für diese Materialien ist dann ρ bei 300 K im Bereich von 10^9 bis $10^{-3} \Omega\text{cm}$. Metalle haben ein ρ von $10^{-6} \Omega\text{cm}$, während gute Isolatoren bei $\rho \sim 10^{22} \Omega\text{cm}$ liegen.

10.1 Allgemeine Eigenschaften

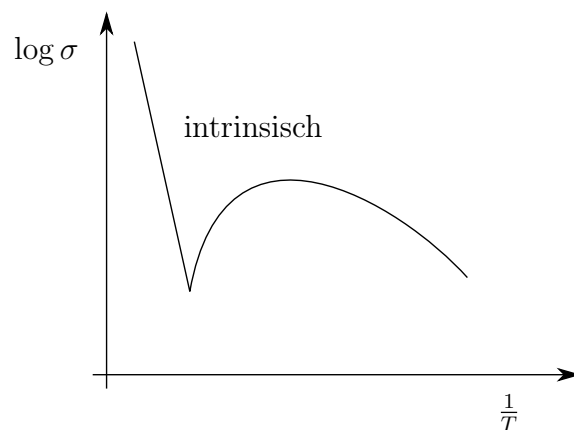
Die Zahl thermisch angeregter Elektronen ist $n \propto e^{-E_g/2k_B T}$ und nach dem Drude-Modell dann

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

Da die Abhängigkeit von der Streurrate $1/\tau$ meistens algebraisch ist, kann sie vernachlässigt werden, da sie überkompensiert wird durch die Abhängigkeit $n(T)$. Es ergibt sich also als Besonderheit bei Halbleitern, dass sie einen negativen Temperaturkoeffizienten von ρ haben.

Weiterhin ist die Thermokraft ungefähr 100 Mal größer als in Metallen, es gibt eine gewisse Photoleitfähigkeit und es kommt zu einer Gleichrichtereigenschaften zwischen verschiedenen Halbleitern.

Die genannten Eigenschaften hängen stark von den Verunreinigungen ab. In Fällen, bei denen dies sogar erwünscht ist, nennt man dies Dotierung.



Bezeichnung Man nennt einen Halbleiter intrinsisch, wenn seine elektronischen Eigenschaften durch die thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband bestimmt sind. Andererseits heißt er extrinsisch, wenn die Eigenschaften durch die Ladungsträger bestimmt sind, welche durch Verunreinigungen geliefert werden.

	$E_g(T = 0)$ in eV	$E_g(T = 300 \text{ K})$ in eV
Si	1.17	1.12
Ge	0.75	0.67
InSb	0.23	0.16

Messung der Energielücke

- (1) Optische Absorption: Sie steigt trivialerweise stark an, wenn $\hbar\omega > E_g$ ist. Man muss jedoch beachten, dass Übergänge auf verschiedene Weisen passieren können. Die Energiebandstruktur ist nicht konstant, sondern zeigt eine Abhängigkeit $E(\vec{k})$ wie in den vorigen Kapiteln beschrieben. Bei einem direkten Übergang entspricht die Übergangsenergie direkt der Energielücke. Der Übergang passiert direkt am kleinst möglichen Energiesprung. Bei diesen so genannten direkten Halbleitern (wie InSb, GaAs usw.) ist der Photonenimpuls im reziproken Gitter sehr viel kleiner als die Abmessung einer Brioullin-Zone. Wir können also davon ausgehen, dass das Photon keinen Impuls überträgt. Bei indirekten Übergängen liegt das obere Energieminimum nicht bei gleichem $\vec{k}$ wie das untere Maximum der Energie. Die Kristallimpuls-Erhaltung beim Übergang von genau E_g erfordert also eine Beteiligung eines Phonons mit $\hbar q \sim 10^{-2}$ eV, um den noch benötigten Impuls aufzubringen. Es kommt dann zu einer Absorptionskante bei $E_g - \hbar\omega_q$.

Hier wurde nur die Erzeugung freier Elektronen und Löcher diskutiert. Das erzeugte Elektron und das Loch können aber einen gebundenen Zustand eingehen (s.g. Exziton). Es kommt also zu zusätzlichen Strukturen etwas unterhalb von E_g .

- (2) Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Leitfähigkeit: σ ist ungefähr proportional zu $e^{-E/2k_B T}$. Aus der Messung von σ bei verändertem T lässt sich E_g bestimmen.

Bandstruktur von Halbleitern In der Nähe von Bandextrema benutzen wir eine parabolische Näherung, z.B. für die Elektronen:

$$E(\vec{k}) = E_L + \hbar^2 \sum_{i=1}^3 \frac{k_i^2}{2m_i^*}$$

wenn wir k_i vom Leitungsband-Minimum von E_L aus zählen. Der Effektive-Masse-Tensor zerfällt also in drei Hauptachsen, bezüglich derer der Tensor Diagonalgestalt hat. Flächen konstanter Energie in der Nähe der Bandkanten sind dann Rotationsellipsoide, welche durch drei Hauptachsen charakterisiert sind. Bei Si und Ge (mit Diamant fcc-Struktur, indirekte Halbleiter) sind die Energieextrema bei Elektronen im Leitungsband in [100]-Richtung für Si und [111]-Richtung für Ge. Die Rotationsellipsoide bei den Leitungsband-Minima haben ihre langen Achsen also genau parallel zu [100] bzw. [111].

	m_t^*/m	m_l^*/m
Si	0.19	0.98
Ge	0.082	1.57

Die Löcher im Valenzband sind in beiden Fällen bei $\vec{k} = 0$. Es gibt zwei verschiedene Krümmungen in der Nähe der Bandextrema. Deshalb gibt es leichte (0.16 m) und schwere (0.49 m) Löcher.

GaAs mit seiner ebenfalls Diamantstruktur ist hingegen ein direkter Halbleiter. Die Elektronen im Leitungsband haben eine effektive Masse von 0.07 m. Die Löcher eine Masse von 0.12 m oder 0.68 m.

Die Bandstruktur, aus denen diese ganzen Informationen hinausgelesen wurde, bestimmt man meistens über Zyklotron-Resonanz.

10.2 Konzentration der Ladungsträger

Gesucht ist die Dichte der Elektronen $n(T)$ im Leitungsband und die der Löcher $p(T)$ im Valenzband. Die Zustandsdichten sind $D_L(E)$ und $D_V(E)$. Die Besetzung der Zustände geschieht gemäß der Fermi-Dirac-Statistik.

$$n(T) = \int_{E_L}^{\infty} dE D_L(E) \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}$$

$$p(T) = \int_{-\infty}^{E_V} dE D_V(E) \left(1 - \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \right) = \int_{-\infty}^{E_V} dE D_V(E) \frac{1}{e^{(\mu-E)/k_B T} + 1}$$

Eigentlich gehen die Integrale jeweils nur bis zu Unter-/Oberkante. Dort ist die FD-Verteilung aber sowieso 0/1 und damit liefert dies keinen Betrag.

Folie aus
ILIAS?

Das Produkt der beiden Ladungsträgerdichten ist mit dieser Rechnung dann:

$$np = NP e^{-(E_L - E_V)/k_B T} = NP e^{-E_g/k_B T}$$

mit den beiden effektiven Zustandsdichten (in parabolischer Näherung) von

$$N(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_L^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad P(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_V^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

Bei gegebener Temperatur ist np konstant. Analog zur Chemie nennt man dies Massenwirkungsgesetz. Bei einem intrinsischen Halbleiter (d.h. kein Beitrag von Verunreinigungen zu N und P) ist

$$n(T) = p(T) \equiv n_i(T) = \sqrt{np} \implies n_i(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_L^* m_V^*)^{3/4} e^{-E_g/2k_B T}$$

Beispielsweise ist n_i bei 300 K für Si $1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, für Ge $2.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und für GaAs $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Mit $\frac{n}{p} = 1$ kann man nach μ für einen intrinsischen Halbleiter auflösen. Man erhält dann

$$\mu_i = E_V + \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_V^*}{m_L^*}$$

Für $T = 0$ liegt μ_i also genau in der Mitte der Energielücke. Bei endlichen Temperaturen weicht μ_i ungefähr um $k_B T$ von dieser Mitte ab.

10.3 Dotierte Halbleiter

Für z.B. Silizium ist n_i zu klein um bei 300 K die in der Praxis nötigen Stromdichten zu erhalten. Abhilfe liefert der Einbau von aktiven Störstellen in den Kristall (Dotierung). Man unterscheidet zwischen

Donatoren welche Elektronen ins Leitungsband abgeben (also eine höhere Valenz besitzen) und

Akzeptoren welche Löcher ins Valenzband abgeben (eine niedrigere Valenz besitzen).

Ein Halbleiter aus der IV.-Gruppe z.B. (wie Si, Ge, ...) kann eine Substitution aus der V.-Gruppe erhalten (P für Si oder As für Ge) oder aus der III.-Gruppe (B für Si, Ga für Ge). Die Bindungsenergie ist dabei wesentlich kleiner als die Ionisationsenergie des freien Atoms. Dies kommt daher, dass zum Beispiel Ge eine große statische Dielektrische Konstante $\varepsilon = 15.8$ hat, da die atomare Polarisierbarkeit so groß ist. Zweitens sind die Elektronen nahe an E_L und die Löcher nahe an E_V , was zu einer effektiven Masse kleiner 1 führt. Das freie Elektron kann also als Art Wasserstoffproblem beschrieben werden, wobei die Coulombwechselwirkung jetzt nicht durch $\frac{e^2}{r}$ sondern durch $\frac{e^2}{\varepsilon r}$ beschrieben wird und die Masse jetzt natürlich m^* ist.

Radius der 1. Bohrschen Bahn

$$a_0^H = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{2me^2}$$

$$\rightarrow a_0 = \frac{m}{m^*}\varepsilon a_0^H \gg a_0^H$$

Für die Bindungsenergie gilt dann

$$E_0^H = \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = 13.6 \text{ eV}$$

$$\rightarrow E_0 = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} E_0^H$$

Dies entspricht der Ionisierungsenergie.

Betrachten wir nun $E_L - E_D$ in meV

	P	As	Sb
Si	45	49	39
Ge	12	12.7	9.6

Tabelle 10.1: $E_L - E_D$ in meV

Donatoren führen zu zusätzlichen lokalisierten Energieniveaus E_D unterhalb E_L . $D(E)$ für Störstellenzustände sind gegeben durch δ -Funktionen mit $\int \delta\text{-Funktion} = \text{Anzahldichte der Donatoren } N_D$.

Ganz analog: Akzeptoren zusätzliche elektrische Niveaus E_A dicht *oberhalb* von E_V

	B	Al	Ga
Si	45	57	65
Ge	10.4	10.2	10.8

Tabelle 10.2: $E_A - E_V$ in meV

Konsequenz: Es ist sehr viel leichter thermisch Elektronen aus E_D nach E_L oder Löcher aus E_A nach E_V anzuregen.

10.3.1 Ladungsträgerdichte in dotierten Halbleitern

Die Anzahl der Störstellen sei so klein, dass keine Wechselwirkung vorhanden ist.

$$n_D = \langle n \rangle N_D \quad p_A = \langle p \rangle N_A$$

$\langle n \rangle, \langle p \rangle$ sind die mittleren Besetzungszahlen eines Störstellenniveaus. Annahme: es sei nur ein Elektronenniveau pro Störstelle vorhanden.

Im Donatorniveau sind diese unbesetzt und es gibt 1 Elektron mit Spin nach oben oder nach unten. Eine Doppelbesetzung ist nicht möglich wegen Coulomb-Abstoßung. Bei der Besetzung im thermischen Gleichgewicht mit Wärrereservoir und Teilchenreservoir ist

$$\langle n \rangle = \frac{\sum N_j e^{-(E_j - \mu N_j)/k_B T}}{\sum e^{-(E_j - \mu N_j)/k_B T}}$$

wobei N_j die Anzahl der Elektronen im Zustand j mit Energie E_j angibt. Hier sind für die 3 Besetzungsmöglichkeiten

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{2e^{-(E_D - \mu)/k_B T}}{1 + 2e^{-(E_D - \mu)/k_B T}} \\ &= \frac{1}{\frac{1}{2}e^{(E_D - \mu)/k_B T} + 1} \end{aligned}$$

ähnlich wie bei der Fermi-Dirac-Statistik, aber der Faktor $\frac{1}{2}$ kommt wegen Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung (herausprojizieren des Zustandes mit zwei Elektronen mit Spin up und down) zustande. Analog folgt

$$p_i = \frac{N_A}{\frac{1}{2}e^{(\mu - E_A)/k_B T} + 1}$$

Die Neutralitätsbedingung besagt

$$p + (N_D - n_D) \stackrel{!}{=} n + (N_A - p_A)$$

Aus dieser Neutralitätsbedingung und den Ausdrücken für n, p, n_D, p_A folgt $\mu = \mu(T)$. Qualitativ gilt für einen n -Halbleiter bei $T = 0$

$$n_D = N_D \implies E_D - \mu < 0 \implies \mu > E_D$$

Für $k_B T \gg E_L - E_D$ sind die Donatoren "erschöpft". Die Elektronen im Leitungsband stammen hauptsächlich aus dem Valenzband und μ geht über in μ_i .

Die Ladungsträgerdichte eines dotierten, nicht entarteten Halbleiters ergibt sich als

$$\Delta n = n - p \neq 0 \text{ aber } np = n_i^2$$

und damit

$$n = \Delta n + p = \Delta n + \frac{n_i^2}{n}$$

Entsprechend für p

$$n = \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_i^2} + \frac{1}{2}\Delta n$$

$$p = \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_i^2} - \frac{1}{2}\Delta n$$

Für das thermisches Gleichgewicht gilt:

$$\frac{n}{n_i} = e^{(\mu - \mu_i)/k_B T}$$

entsprechend für $\frac{p}{p_i}$

$$\frac{\Delta n}{n_i} = 2 \sinh \frac{\mu - \mu_i}{k_B T}$$

Im intrinsischen Bereich ist

$$E_D - \mu \gg k_B T \quad \mu - E_A \gg k_B T$$

$$n_i \gg |N_D - N_A|$$

$$n \approx n_i + \frac{1}{2}(N_D - N_A)$$

$$p \approx n_i - \frac{1}{2}(N_D - N_A)$$

Analog für den extrinsichen Bereich mit $n_i \ll |N_D - N_A|$, wobei hier auf das Verhältnis zwischen N_A und N_D achtgegeben werden muss:

	Majoritätsträger	Minoritätsträger
$N_D > N_A$	$n \approx N_D - N_A$	$p \approx \frac{n_i^2}{N_D - N_A}$
$N_A > N_D$	$p \approx N_A - N_D$	$n \approx \frac{n_i^2}{N_A - N_D}$

Bei sehr tiefen Temperaturen gilt $n_i \ll |N_D - N_A|$. In diesem Fall sind Donatoren und/oder Akzeptoren nicht mehr vollständig ionisiert. Die Majoritätsträger-Konzentration nimmt dann mit fallender Temperatur ab.

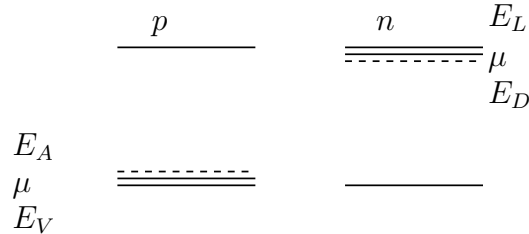
Abbildung 10.2: Beispiel für $N_D > N_A$

Die Leitfähigkeit beträgt $\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p)$. In Metallen gilt $\sigma = \frac{ne^2\tau(E_F)}{m^*}$, hier sind nur die Elektronen an der Fermi-Kante wichtig. In nichtentarteten Halbleitern haben wir eine Boltzmann-Statistik mit $\mu \propto T$ und dann vereinfacht $\langle v \rangle \propto \sqrt{T}$. Bei Streuprozessen gilt

- (1) Gitterschwingung $T \gg \Theta_D$ und damit $\frac{1}{\tau} \propto \sqrt{T}T \propto T^{\frac{3}{2}}$, also insgesamt $\mu \propto T^{-\frac{3}{2}}$

- (2) Geladene Störstellen führen zu einer Rutherford-Streuung mit $\sum_{St} \propto \langle v \rangle^4$ und damit $\frac{1}{\tau} \propto \sqrt{T} T^{-2} \propto T^{-\frac{3}{2}}$ und somit $\mu \propto T^{\frac{3}{2}}$

10.4 pn-Übergang



Ladungsträgerdichte im Valenzband und im Leitungsband ergeben sich als

$$n(x) = N(T) \exp \left(-\frac{E_L - e\Phi(x) - \mu}{k_B T} \right)$$

$$p(x) = P(T) \exp \left(-\frac{\mu + e\Phi(x) - E_V}{k_B T} \right)$$

Ursache des Potentials $\Phi(x)$: Die Elektronen bewegen sich von n nach p und die Löcher von p nach n .

Übrig bleiben positiv geladene Donatoratome und negativ geladene Akzeptorniveaus. Daraus folgt eine Raumladungszone mit dem Potential $\Phi(x)$. Dieses ist selbstkonsistent (siehe z.B. Ashcroft-Mermin). Es ergeben sich Driftströme mit n nach links und p nach rechts oder umgekehrt. Elektronen im p -Gebiet sind Minoritätsträger, ebenso wie Löcher im n -Gebiet. Die äußere Spannung liefert uns:

- Elektronen im p -Gebiet liefern einen Generationsstrom innerhalb von V
- Elektronen im n -Gebiet liefern einen Rekombinationsstrom

Die Löcher müssen die Potentialschwelle überwinden. Es gilt insgesamt

$$I = (I_{\text{gen}}^n + I_{\text{gen}}^p) \exp \left(\frac{eU}{k_B T} - 1 \right)$$

Kapitel 11

Grundbegriffe der Supraleitung

11.1 Idealer Leiter und idealer Diamagnet

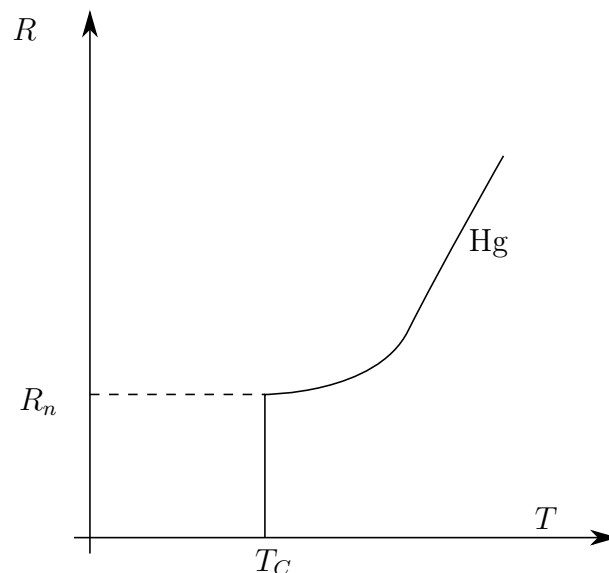
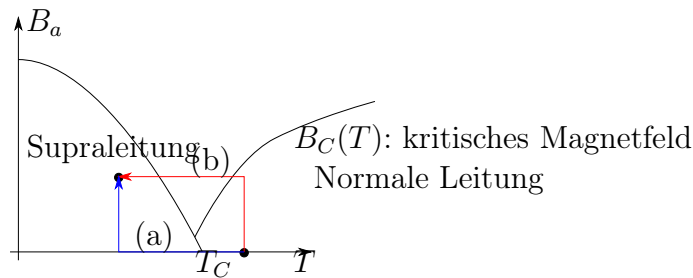


Abbildung 11.1: Kamerlingh Onnes 1911, T_C ist die Sprungtemperatur, kritische Temperatur

Für $T < T_C$ gilt dann $R_S = 0$ bei Gleichstrom. Konventionelle Widerstandsmessung liefert $\frac{R_S}{R_N} < 10^{-4}$. Wir induzieren also einen Dauerstrom. Dies liefert über Jahre $\rho_s < 10^{-26} \Omega\text{m}$. Zum Vergleich: Bei Kupfer und 300 K gilt $\rho = 10^{-6} \Omega\text{m}$.

Supraleiter kommen häufig vor, die meisten elementaren Metalle und viele Legierungen werden bei entsprechend niedrigen Temperaturen supraleitend. Seit 1986 gibt es "Hochtemperatur-Supraleiter", basierend auf Cu-O-Ebenen, mit einer höchsten Sprungtemperatur von $T_C \approx 150 \text{ K}$. Äußeres Magnetfeld unterdrückt die Supraleitung; qualitativ



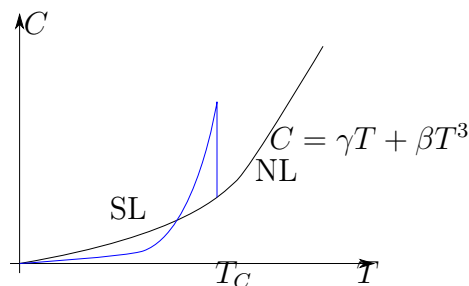
- (a) Zuerst wird das äußere Magnetfeld $B_a = 0$ gesetzt und dann bis $T < T_C$ gekühlt, dann wird B_a eingeschaltet. Daraus folgt im inneren $B = 0$, da der induzierte Dauerstrom verhindert, dass B_a eindringt.
- (b) Wenn das äußere Feld angeschaltet ist, wird gekühlt bis im Inneren $B = B_a$ gilt.

Meißner-Ochsenfeld 1933 Im Inneren eines homogenen Supraleiters ist "immer" $B = 0$, unabhängig von der Vorgeschichte. Im homogenen Magnetfeld ist bei einem idealen Diamagnet $\chi = -1$.

Einschränkungen:

- (1) Gilt für alle Felder $B < B_C$ nur für sogenannte Supraleiter 1. Art.
- (2) Gilt nur bis auf dünne Oberflächenschicht, in dieser fließt ein Supraleiter-Dauerstrom, der das Feld abschirmt.
- (3) Gilt nur für stabförmige Probleme (sonst Entmagnetisierungseffekte).

Supraleitung ist ein Gleichgewichtszustand im Sinne der Thermodynamik, er hängt nicht von der Vorgeschichte ab (im Gegensatz zum idealen Leiter). Beim Übergang von Normalleiter zu Supraleiter ist der Phasenübergang z.B. in spezifischer Wärme beobachtbar.



11.2 London-Gleichungen

Die London-Gleichungen beschreiben $R = 0$ und $B = 0$. Die Bewegungsgleichung für Elektronen im Elektrischen Feld $\vec{E}$ ist

$$m\dot{\vec{v}} = \frac{m}{\tau}\vec{v} = -e\vec{E}$$

Für Supraleiter-Elektronen gilt $\rho = 0$, d.h. $m\dot{v}_s = -e_s\vec{E}$. Mit $\vec{j}_s = -n_s e_s \vec{v}_s$ und $\Lambda = \frac{m_s}{n_s e^2}$ folgt daraus die 1. London-Gleichung für ideale Leiter

$$\partial_t (\Lambda \vec{j}_s) = \vec{E}$$

Die BCS-Theorie (Bardeen, Cooper, Schrieffer) von 1957 besagt: Supraleitende Elektronen sind Cooper-Paare mit $m_s = 2m$, $n_s = \frac{1}{2}n$, $e_s = -2e$. Aus diesen Substitutionen ergibt sich der gleiche Ausdruck für Λ in der London-Gleichung.

Die zweite Maxwell-Gleichung liefert $\nabla \times \vec{E} = -\dot{\vec{B}}$ und die 1. London-Gleichung liefert

$$\partial_t \left(\nabla \times (\Lambda \vec{j}_s) + \vec{B} \right) = 0$$

Die erste Maxwell-Gleichung liefert $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j}_s + \dot{\vec{D}}$ und $\nabla \cdot \vec{B} = 0$. $\dot{\vec{D}}$ wird vernachlässigt. Wir erhalten

$$\nabla^2 \dot{\vec{B}} = \frac{\mu_0}{\Lambda} \dot{\vec{B}}$$

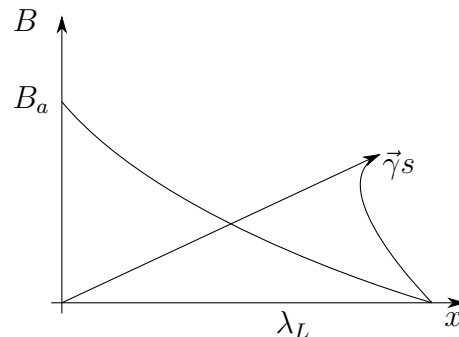
$\dot{\vec{B}}$ nimmt im Inneren des idealen Leiters exponentiell ab, z.B. $\dot{B}(x) = \dot{B}_a e^{-\frac{x}{\lambda_L}}$. Dabei ist λ_L die London'sche Eindringtiefe mit

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{\Lambda}{\mu_0}} = \frac{1}{e_s} \sqrt{\frac{m_s}{n_s \mu_0}}$$

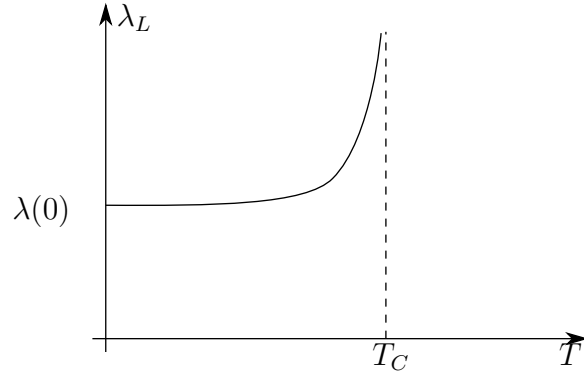
Der Meißner-Ochsenfeld-Effekt ($B = 0$ im Supraleiter) lässt sich beschreiben, wenn man in $\partial_t \left(\nabla \times (\Lambda \vec{j}_s) + \vec{B} \right) = 0$ die Integrationskonstante verschwinden lässt.

$$\nabla \times (\Lambda \vec{j}_s) + \vec{B} = 0$$

Dies ist die 2. London-Gleichung (idealer Diamagnet).



Bemerkung: λ_L ist Temperaturabhängig (Dichte der Supraleitung-Elektronen)



Es geht $n_s \rightarrow 0$ für $T \rightarrow T_C$. Der genaue Verlauf ergibt sich durch die BCS-Theorie. Ein typischer Wert ist $\lambda_L(0) = 100 \text{ \AA}$. Die London-Gleichungen implizieren die Existenz einer makroskopischen Wellenfunktion mit $\psi^* \psi = n_s$. Die Quantenmechanische Stromdichte ergibt sich als

$$\vec{j}_s = -\frac{1}{2} \frac{e_s}{m_s} \left(\psi^* \left(-i\hbar \nabla + e_s \vec{A} \right) \psi + \psi \left(-i\hbar \nabla + e_s \vec{A} \right) \psi^* \right)$$

Wobei $\vec{A}$ das Wellenpotential mit $\nabla \times \vec{A} = \vec{B}$ ist.

Falls ψ räumlich konstant ist, gilt

$$\vec{j}_s = -\frac{e_s^2}{m_s} \psi^* \psi \vec{A} = -\frac{e_s^2 n_s}{m_s} \vec{A} = -\Lambda^{-1} \vec{A}$$

Mit $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ folgt wieder die zweite London-Gleichung.

Die Flussquantisierung liefert: Bohr-Sommerfeld: $\oint \vec{p} d\vec{s} = nh$ und im Magnetfeld

$$\oint m_s \vec{v}_s d\vec{s} - e_s \oint \vec{A} d\vec{s} = nh$$

sowie

$$\oint \vec{A} d\vec{s} = \int_F \nabla \times \vec{A} d\vec{F} = \int \vec{B} d\vec{F} = \Phi_F$$

Dies liefert

$$-\frac{nh}{e_s} = \oint \frac{m_s}{n_s e_s^2} \vec{j}_s d\vec{s} + \Phi_F$$

Falls der Weg im Inneren des Supraleiter ist, wo gilt $\vec{j}_s = 0$

$$\implies \Phi_F = -n \frac{h}{e_s} = n \frac{h}{2e} = n \Phi_0$$

mit $\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ Vs}$

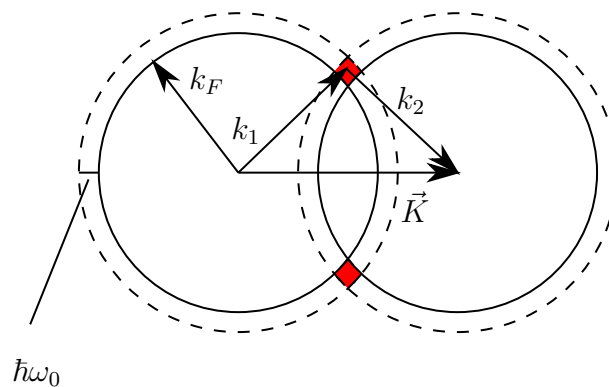
Flussquantisierung

- (a) Elektronenpaare tragen Supraleiter, $e_s = -2e$
- (b) Phasenkorrelation der Cooper-Paare. Wenn nur 1 Cooper-Paar einen Übergang zwischen den Quantenzuständen 1 und 0 machen würde, wäre der Flussübergang quasikontinuierlich.

11.3 Cooper-Paare und BCS-Theorie

Cooper: 2 Elektronen mit attraktiver Wechselwirkung führen zu einem gebundenen Zustand. Dies führt zum folgenden Modell: Für freie Elektronen bei $T = 0$ sind alle Zustände bis $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ besetzt. Wir addieren die beiden Elektronen, die miteinander, aber nicht mit dem Fermi-See, wechselwirken.

Der Gesamtimpuls $\hbar \vec{K} = \hbar \vec{k}_1 + \hbar \vec{k}_2$



Die Wechselwirkung ist gegeben durch

$$V_{\vec{k}, \vec{k}'} = \int V(\vec{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

Dies beschreibt das Potential für die Streuung des Paares von $(\vec{k}, -\vec{k})$ nach $(\vec{k}', -\vec{k}')$. Für den Bereich $E_F < E < E_F + \hbar\omega_0$ gilt

$$V_{\vec{k}, \vec{k}'} = -V_0 = \text{const}$$

Der Phasenraum für attraktive Wechselwirkung ist am größten falls gilt

$$\vec{K} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 = 0$$

Rechnung: 2-Elektronen Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ nach ebenen Wellen entwickeln. Dies

eingesetzt in die Schrödingergleichung mit obigen $V(\vec{r})$ führt auf eine Konsistenzgleichung

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{\Omega} \sum_{|\vec{k}| > |\vec{k}_F|} (2E_k - E)^{-1}$$

Die Summe führen wir für schwache Koppelung, d.h. $D(E_F)V_0 \ll 1$, über in ein Integral so dass

$$\frac{1}{V_0} = \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_0} \frac{D(E) dE}{2E_k - E}$$

Mit der Energie des 2-Elektronen-Zustands

$$E = 2E_F - 2\hbar\omega \exp\left(-\frac{2}{D(E_F)V_0}\right)$$

Es handelt sich also um eine *Energieabsenkung* gegenüber dem vollbesetzten Fermi-See. Dies ist ein "gebundener Zustand", ein Cooper-Paar. Der Fermi-See wird gegenüber attraktiver Wechselwirkung dadurch instabil.

Die konsistente Lösung ist die BCS-Theorie.

Betrachten wir nun die räumliche Ausdehnung eines Cooper-Paares: Die Unschärferelation liefert

$$\Delta x \propto \frac{\hbar}{\Delta p} \quad E = \frac{p^2}{2m} \quad \frac{\Delta E}{\Delta p} = \frac{p}{m} = v$$

Weiterhin ist

$$\Delta x \approx \frac{\hbar v_F}{E_B} = \frac{\hbar v_F}{k_B T_C} \quad \text{falls } k_B T_C \propto E_B = |E - 2E_F|$$

Die BCS-Theorie besagt

$$\xi_{Co} = \frac{a\hbar v_F}{k_B T_C} \quad a = 0.18$$

Beispiel: Aluminium: $\xi_{Co} = 2.3 \mu\text{m}$ bei $T_C = 1.2 \text{ K}$

Für $V_{\vec{k}, \vec{k}'} = -V_0$ ist der Ortsabstand der 2-Elektronen-Wellenfunktion symmetrisch. Die Spinfunktion ist also antisymmetrisch und damit verschwindet der Gesamtspin. (Übliche Notation $\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow$).

Für allgemeine $V_{\vec{k}, \vec{k}'}$ kann die Ortsfunktion antisymmetrisch sein und damit der Spin symmetrisch, damit ist $S = 1$. Beispiele hierfür sind ^3He superfluid, p -Welle mit $S = 1$, sowie einige unkonventionelle Supraleiter mit 5f-Elektronen UPt_3 , 5d-Elektronen SrRuO_4 .

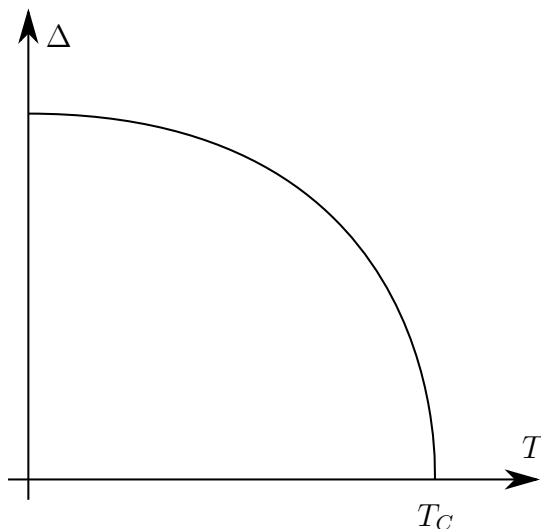
In klassischen Supraleitern (Al, Pb, usw) kommt die attraktive Wechselwirkung durch Elektron-Phonon-Kopplung zustande. Das Elektronen mit $\vec{v}_F$ polarisiert das Gitter in seiner momentanen Umgebung. Diese Gitterdeformation zieht ein zweites Elektron an.

Dies ist im wesentliche eine *retardierte* Wechselwirkung.

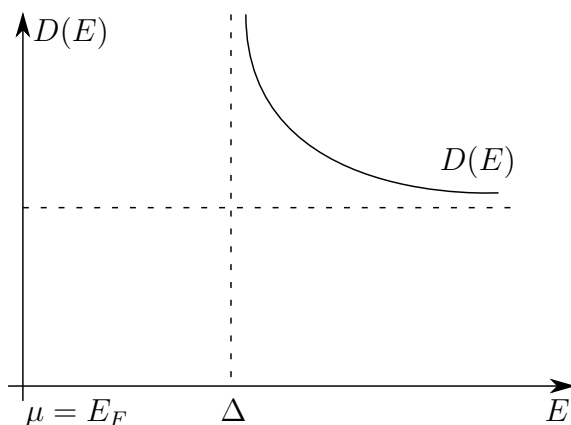
Im "unkonventionellen" Supraleiter gibt es bei manchen System aus seltenen Erden und Übergangsmetallen magnetische Fluktuationen für die attraktive Wechselwirkung.

Wesentliche Konsequenzen aus der BCS-Theorie

(1) Energielücke für Anregungen.



Der Nachweis erfolgt z.B. über die spezifische Wärme $C_{es} \propto \exp(-A \frac{T_C}{T})$. Eine andere Möglichkeit ist über die Mikrowellenabsorption, falls $\hbar\omega \geq 2\Delta$. Eine dritte Möglichkeit sind Tunnelexperimente. Die erste Ableitung von $I(U)$ liefert $D(E+eU)$.



(2) Übergangstemperatur:

$$k_B T_C = 1.13 \hbar \omega_0 e^{-\frac{1}{N(E_F) V_0}}$$

für Elektron-Phonon-Kopplung $\omega_0 \approx \omega_D$. Beim Isotopeneffekt gilt $\omega_D \propto \sqrt{\frac{f}{M}}$, daher ist häufig $T_C \propto M^{-\frac{1}{2}}$.

- (3) Die London-Gleichungen sind aus der BCS-Theorie ableitbar.
- (4) Die *Kritische Stromdichte* ist erreicht, wenn die Energiezunahme $2\delta E < 2\Delta$ beträgt, d.h. $j_c \approx \frac{e_s n_s \Delta}{\hbar k_F}$. Es gibt ein kritisches Magnetfeld, wenn die Abschirmstromdichte $\vec{j}_c$ überschreitet.
- (5) *Josephson-Effekt* (B. Josephson 1962, Nobelpreis 1973): Die makroskopische Wellenfunktion führt zu einer makroskopischen Phase. Die Unschärferelation besagt $\Delta N \cdot \Delta\varphi \approx 1$.
Zwei gekoppelte Supraleiter

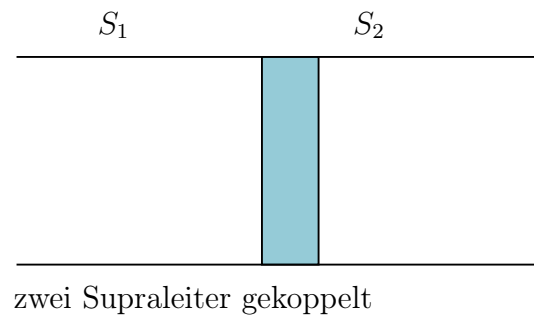


Abbildung 11.2: In der Mitte ist die Barriere zu sehen, die auch Cooper-Paare tunneln lässt. Kein Spannungsabfall

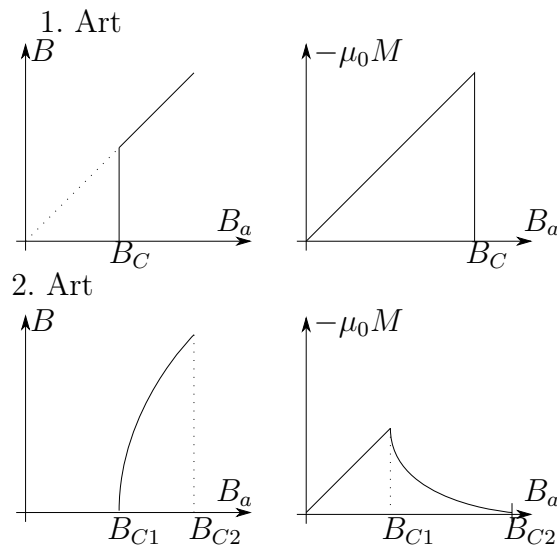
$\Delta\varphi$ zwischen den Supraleitern kann durch das Magnetfeld beeinflusst werden.

$$I_C = I_{max} \sin(\varphi_2 - \varphi_1)$$

Dies führt zu einer empfindlichen Magnetfeldsone, "SQUID".

11.4 Supraleiter 1. und 2. Art

Bisher wurden Supraleiter 1. Art (ideale Diamagneten) behandelt.

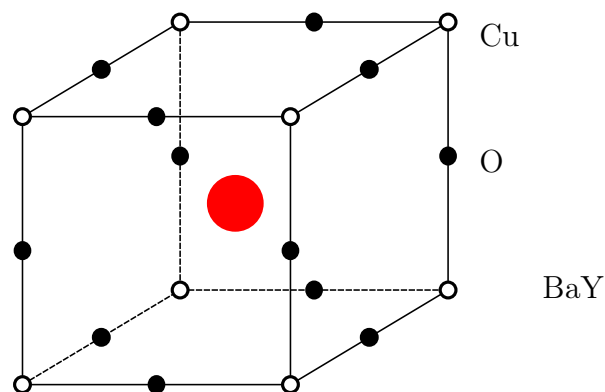


Bei Supraleitern 2. Art ist $B_{c1} < B_a < B_{c2}$ die sogenannte "Shubnikov-Phase", ein "Mischzustand". Der Fluss ist in der Probe, aber nicht homogen. Die Flussquanten sind dann regelmäßig angeordnet, dies nennt man auch ein "Flussliniengitter".

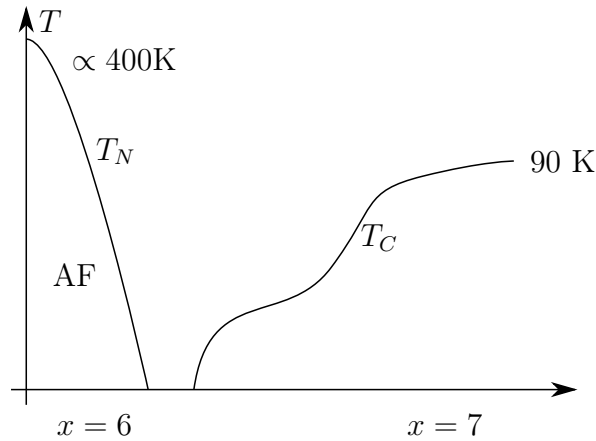
Grenzflächenenergien: Bei einem Typ II Supraleiter ist es offenbar günstig Grenzflächen zwischen dem Supraleiter und dem Normalleiter aufzubauen. Hier gilt $\xi < \lambda_L$. Bei Typ I ist dies ungünstig und es ist $\xi > \lambda_L$. Eine negative Grenzflächenenergie begünstigt Typ II Supraleiter. ξ kann durch Verunreinigungen reduziert werden, so ist z.B. ein Übergang von Typ I zu Typ II möglich.

11.5 Supraleitende Oxide

Zu den Hochtemperatursupraleitern gehört der Kuprat-Supraleiter. Strukturmerkmale hierfür sind die CuO_2 -Ebenen. Dies ist abgeleitet von "Perowskit-Struktur", welche kubisch ist und wo die Cu-Ionen von O_6 Oktaedern umgeben sind.



Weitere Materialien sind $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit $T_C \approx 90\text{K}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (antiferromagnetischer Isolator)



Todo list

Bild aus Kittel einscannen, Bindungstypen in Kristallen	10
Hä?	24
Zur Übung: Symmetrien aufschreiben!	29
Ein Witz	33
Rechnung von Folie einfügen	36
Bild von Website	66
Hä? im linearen Bereich photonenartige und opt-phononenartige Mode im gekammten Bereich: Mischung Polariton	85
Bild einfügen	122
Bild einfügen	123
hä?	131
Folie aus ILIAS?	138

Dieses Skript wurde heruntergeladen von
ugroup.hostzi.com



Alle Rechte verbleiben beim lesenden Dozenten.
Keine Garantie auf Richtigkeit oder Vollständigkeit.