

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE

VORLESUNGSMITSCHRIEB

Moderne Experimentalphysik II

Prof. Dr. Wegener, Priv.-Doz. Dr. A. Naber

Mitschrieb von
Greta Heine

Wintersemester 2017/18
letzte Bearbeitung: 30. Januar 2018

Inhaltsverzeichnis

1	Moleküle	4
1.1	Born-Oppenheimer-Näherung	4
1.2	Molekülbindung	4
1.2.1	Homöopolare (oder kovalente) Bindung	5
1.2.2	Van-der-Waals Bindung	7
1.2.3	Einführung von Normalschwingungen	7
1.2.4	Heteropolare (oder ionische) Bindungen	8
1.3	Molekülschwingung	9
1.3.1	Mehratomige Moleküle	10
1.3.2	Optische Übergänge und das Franck-Condon-Prinzip	13
1.3.3	Elektronische Dipol-Übergänge:	14
1.3.4	Schwingungs-Rotations-Übergänge	15
1.4	Molekülrotationen	16
1.4.1	Optische Übergänge	16
1.5	Molekülsymmetrien und Gruppentheorie	17
1.5.1	Darstellung durch Matrizen:	18
2	Kristalline, quasi-kristalline und amorphe Festkörper	22
2.1	Das periodische Gitter im Ortsraum	22
2.1.1	Einführung	22
2.1.2	Einfache Kristallstrukturen und ihre Bindung	27
2.2	Das reziproke Gitter und Methoden der Strukturbestimmung	31
2.2.1	Die Analyse der Basis-Strukturfaktoren	38
2.2.2	Der Debye-Waller Faktor	39
2.3	Amorphe und quasi-kristalline Festkörper	42
3	Die Dynamik des Kristallgitters	46
3.1	Phononen und ihre Dispersionsrelation	46
3.1.1	1D-Modell, einatomige Basis	46
3.1.2	1D-Modell, zweiatomige Basis	48
3.1.3	Experimentelle Bestimmung der Phonondispersionsrelation	50
3.2	Spezifische Wärme des Kristallgitters	52
3.2.1	Einstein-Modell	53
3.2.2	Debeye-Modell	55
3.3	Thermische Ausdehnung	59
4	Elektronische Energiebänder im Festkörper	60
4.1	Das Bloch-Theorem	61
4.2	„Tight-Binding“-Modell	62
4.2.1	Betrachte 1D Modell:	63
4.3	Die Näherung fast freier Elektronen	66

5	Metalle	71
5.1	Das Modell effektiver Massen	71
5.2	Spezifische Wärme des Quantengases aus e^-	74
5.3	Optik (Dielektrische Funktion, Plasmonen)	76
5.4	Bloch-Oszillationen und Wannier-Stark-Leiter	78
5.4.1	Semiklassische Betrachtung:	80
5.4.2	Quantenmechanische Sichtweise	80
5.4.3	Wo ist das Ohmsche Gesetz?	81
5.5	Klassischer Transport	82
5.6	Experimentelle Bestimmung von Fermi-Flächen	88
5.6.1	Zustandsdichte	90
5.6.2	Entartungsgrad N der Landau-Niveaus	91
6	Halbleiter und Isolatoren	92
6.1	Einführung	92
6.1.1	Dotierte Halbleiter:	96
6.1.2	Halbleiterstruktur	99
6.2	Transport durch Elektronen und Löcher	102
6.3	pn-Übergang	103
6.3.1	$U \neq 0$	106
6.4	Der Halbleiter-Metall-Übergang	108
6.4.1	Externe Spannung $U = 0$	109
6.4.2	$U \neq 0$	111
6.4.3	Strom-Spannungskennlinie $j(U)$	111
7	Magnetische Eigenschaften	112
7.1	Einführung	112
7.2	Para- und Diamagnetismus	113
7.2.1	Landau-Diamagnetismus	116

1 Moleküle

Für das einfachste Molekül H_2 mit zwei Kernen (Protonen) oder Massen der Kerne M und zwei e^- mit Masse m ergibt sich folgender Hamiltonian:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \vec{r}_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \vec{r}_2 - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta \vec{R}_1 - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta \vec{R}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|} \right)$$

eine exakte Lösung ist nicht möglich!

Aber: Kerne sind viel schwerer als die Elektronen $\Rightarrow$ Kernbewegung ist viel langsamer

1.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Definition:

$$\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1 \quad R = |\vec{R}|$$

Annahme: Molekül rotiert nicht, d.h. die Richtung von $\vec{R}$ ist fest. Wir wählen: $\vec{R} = R \cdot e_x$

Idee: Halte jetzt R gedanklich fest und berechne Gesamtenergie

$$E(R) = V_{eff}(R) \quad \forall R \quad \hat{=} \text{Potentialkurve}$$

Beachte: Diese Gesamtenergie hängt vom elektronischen Zustand ab!

Benutze diese Gesamtenergie als effektive potentielle Energie im Hamilton Operator der Kurve

$$\hat{H}_{Kern} = -\frac{\hbar^2}{2M_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{eff}(R)$$

mit $M_R = M/2 \hat{=}$ reduzierte Masse.

Hierbei haben wir die Translationsbewegung des Moleküls unterdrückt. Die Berechnung von $V_{eff}(R)$ ist aber auch nicht einfach und im Allgemeinen näherungsweise möglich.

1.2 Molekülbindung

Frage: $V_{eff}(R) = ?$

1.2.1 Homöopolare (oder kovalente) Bindung

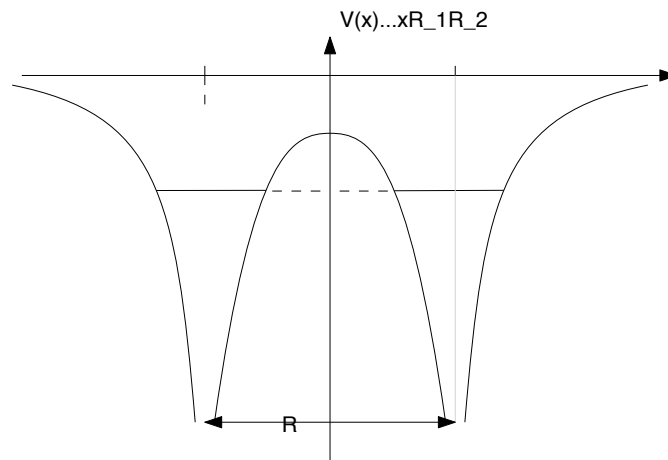


Abbildung 1: Potential zweier Protonen

ähnlich zu zwei gekoppelten Potentialtöpfen:

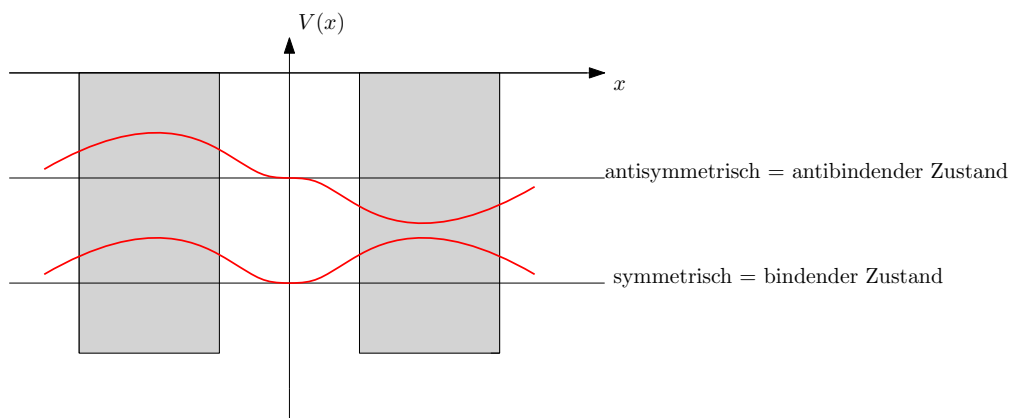


Abbildung 2: gekoppelte Potentialtöpfe

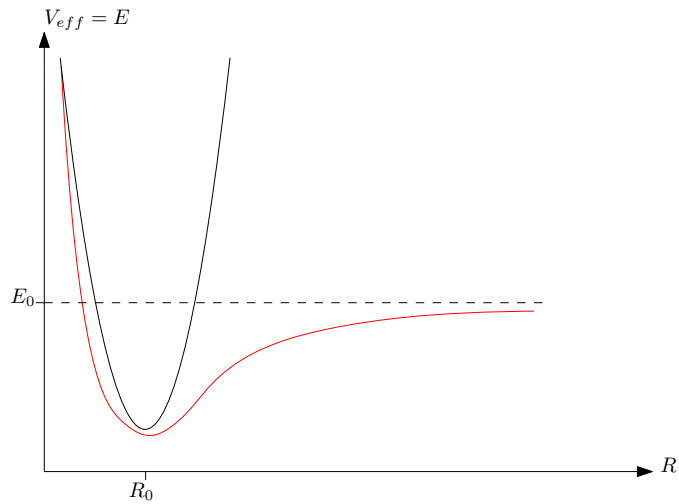


Abbildung 3: Energie

- Pauli-Prinzip (und Coulombabstoßung)
- Energieabsenkung durch Delokalisierung
- $R_0 \hat{=}$ Gleichgewichts-Kernabstand oder auch Bindungslänge
- Typisch: $R_0 \approx 2 - 3a_0$

Kovalente Bindungen sind rotationssymmetrisch bezüglich ihrer Verbindungsachse:

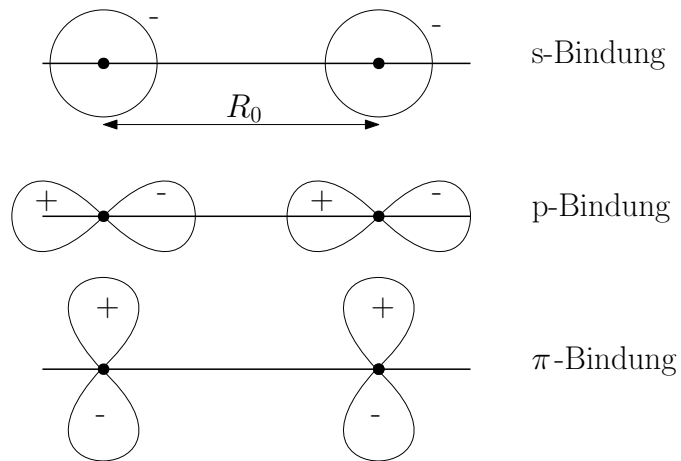


Abbildung 4: Bindungsarten

Typische Bindungsenergien: 1-10 eV

19.11.2017

1.2.2 Van-der-Waals Bindung

Edelgasatome (z.B. He) besitzen bereits eine sehr starke Elektronenkonfiguration. Induzierte Dipol-Dipol-WW funktioniert immer, ist aber sehr klein.

Typische Bindungsenergien: 0.01 - 0.1 eV

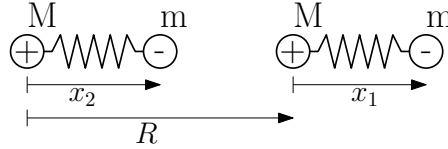


Abbildung 5: Einfaches Modell

Hamilton-Funktion ohne WW

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_{WW} \\
 H_{WW} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R+x_1-x_2} - \frac{1}{R+x_1} - \frac{1}{R-x_2} \right) \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \left(1 + \frac{1}{1+\frac{x_1-x_2}{R}} - \frac{1}{1+\frac{x_1}{R}} - \frac{1}{1-\frac{x_2}{R}} \right) \\
 &\approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(1 + \left(1 - \frac{x_1-x_2}{R} + \frac{(x_1-x_2)^2}{R^2} \right) - \left(1 - \frac{x_1}{R} + \frac{x_1^2}{R^2} \right) - \left(1 + \frac{x_2}{R} + \frac{x_2^2}{R^2} \right) \right) \\
 &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (2x_1x_2)
 \end{aligned}$$

1.2.3 Einführung von Normalschwingungen

$$\begin{aligned}
 x_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \hat{=} \text{sym. Mode} \\
 x_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \hat{=} \text{antisym. Mode} \\
 \Leftrightarrow x_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a) & x_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a) \\
 \Leftrightarrow p_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a) & p_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a) \\
 \Rightarrow H &= H_0 + H_{WW} = \frac{p_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(D - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_s^2 + \frac{p_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(D + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_a^2
 \end{aligned}$$

Eigenfrequenzen:

$$w_{a,s} = \sqrt{\frac{D \pm \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}}{m}} = \sqrt{\frac{D}{m}} \sqrt{1 \pm \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D}}$$
$$\approx \sqrt{\frac{D}{m}} \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D} \right)^2 \right)$$

Quantenmechanische Grundzustandsenergie

$$E = 2 \frac{D}{m} \frac{\hbar}{2} - \frac{2}{8} \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 D} \right)^2 \frac{\hbar}{2}$$

Die Energie wird durch den rein quantenmechanischen Effekt abgesenkt. Der Term ist proportional zu R^{-6} .

Phänomenologisch verwendet man oft das Lennard-Jones Potential

$$V_{eff}(R) \sim - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 + \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12}$$

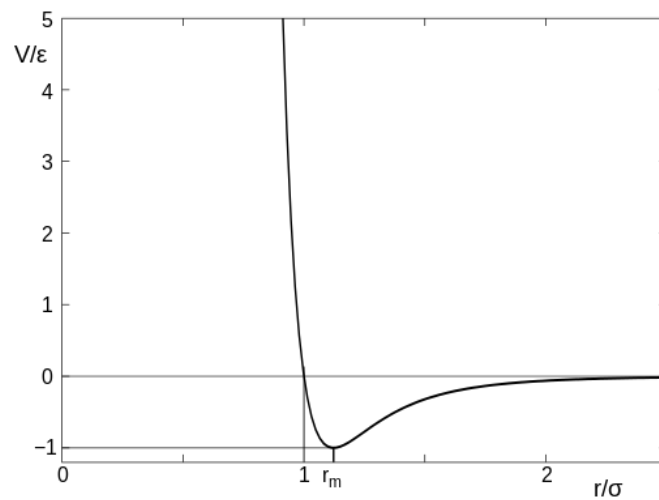
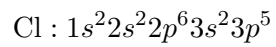
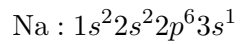


Abbildung 6: Lennard-Jones-Potential

1.2.4 Heteropolare (oder ionische) Bindungen

Wir betrachten die Bindung zweier verschiedener Atome z.B. Na und Cl.

Elektronenkonfiguration:



→ Na gibt ein e^- ab, das Cl nimmt eines auf. → Beide weisen abgeschlossene Schalen auf

1.3 Molekülschwingung

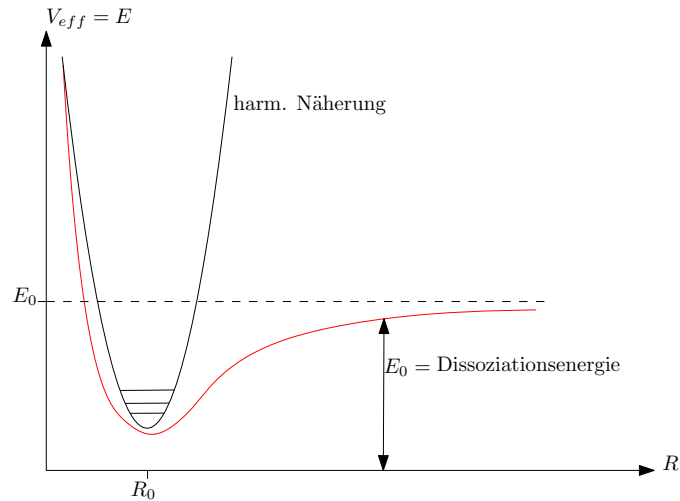


Abbildung 7: Molekülschwingung

harm. Oszillator:

$$V_{eff}(R) \approx \frac{1}{2}D(R - R_0)^2$$

Energieeigenwerte:

$$\boxed{E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\Omega} \quad \nu = 0, 1, \dots \quad \Omega = \sqrt{\frac{D}{m}}$$

Für größere Schwingungsquantenzahlen ν machen sich Anharmonizitäten bemerkbar.

Analytisches Modell: Morse-Potential

$$V_{eff}(R) = E_D \left(1 - \exp^{-a(R-R_0)}\right)^2$$

phänomenologisch: Taylorreihe

$$V_{eff}(R) \approx \underbrace{E_D a^2}_{=\frac{1}{2}D} (R - R_0)^2$$

Energieeigenwerte (ohne Herleitung)

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\Omega - \frac{\hbar^2\Omega^2}{4E_0}\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2$$

Messung von Ω und $E_0 \Rightarrow$ Konstante a

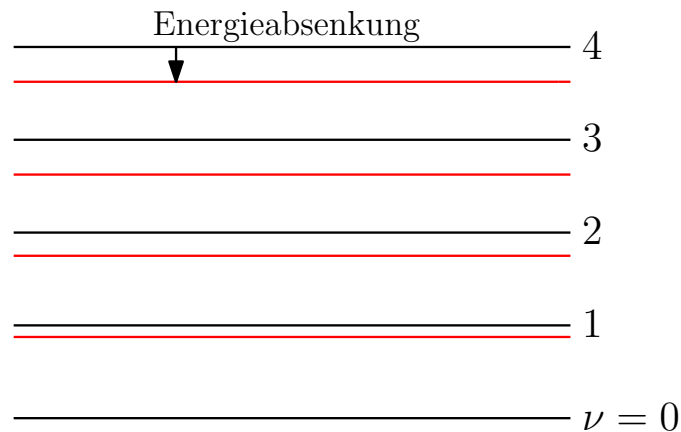


Abbildung 8: Energieabsenkung

Typische Schwingungsfrequenzen: $10^{15}\text{Hz} \hat{=} \approx 0.1 \text{ eV}$

24.10.2017

1.3.1 Mehratomige Moleküle



Abbildung 9: zweiatomiges Molekül (harm. Näherung)

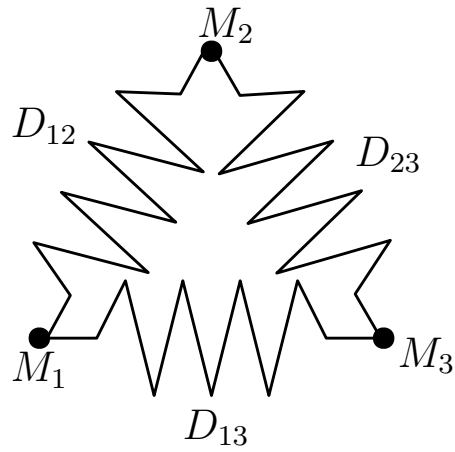


Abbildung 10: Mehratomiges Molekül

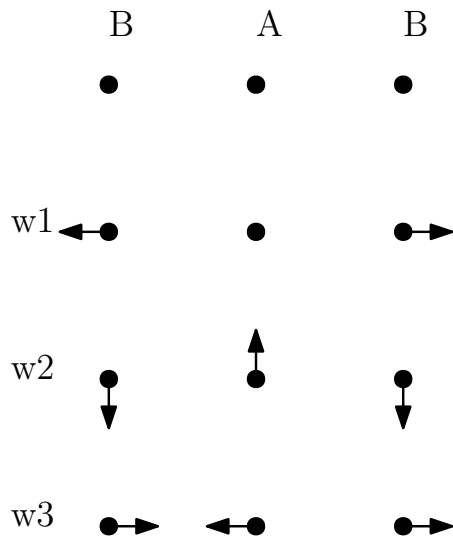


Abbildung 11: mögliche Schwingungen

Beispiel: lineares dreiatomiges Molekül AB_2

Einschub: WW mit Licht in der QM:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + H_{WW}$$

Beispiel: $\hat{H}_0 \hat{=} e^-$ im eindimensionalen Potentialtopf

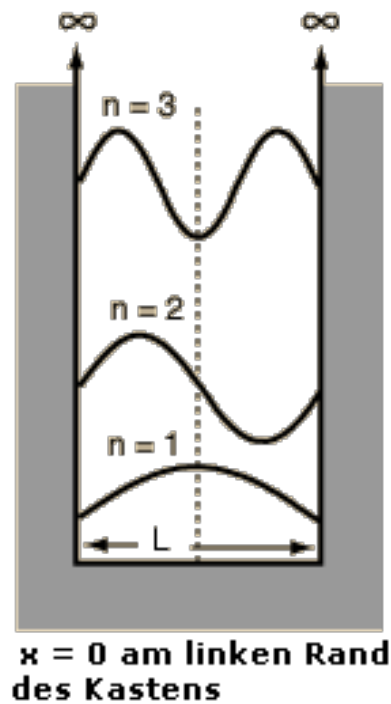


Abbildung 12: Lösungen unendlich hoher Potentialtopf

- Überlagerung der Lösungen ist auch Lösung der Schrödingergleichung, aber beide Lösungen oszillieren mit unterschiedlichen Frequenzen, daher ist die Überlagerung zeitabhängig
- Überlagerungszustand von 1. und 2. Lösung ist nicht stabil, da das Elektron in „x-Richtung oszilliert“ und dadurch elektrische Strahlung abgibt
- Überlagerung von 1. und 3. Lösung ist stabil, da keine Strahlung

Anschaulich: Überlagerungszustand muss klassisch Dipolmoment aufweisen

Dipolnäherung: Wellenlänge $\lambda \geq L \Rightarrow \vec{E}(\vec{r}, t)$ praktisch konstant auf Skala L

$$\begin{aligned} \Rightarrow H_{WW}^{\hat{}} &= -\hat{d} \cdot E_x(t) \\ &= -(-e\hat{x}) \cdot E_x(t) \end{aligned}$$

mit dem Dipolmoment $d = -ex$. Die Operatorhütchen können weggelassen werden.

Fermis goldene Regel:

$$\begin{aligned}\text{Übergangsrate} &\sim |\langle f | \hat{H}_{WW} | i \rangle|^2 \\ &\sim |\langle f | \hat{d} | i \rangle|^2 \\ &\sim |\langle f | \hat{x} | i \rangle|^2\end{aligned}$$

1.3.2 Optische Übergänge und das Franck-Condon-Prinzip

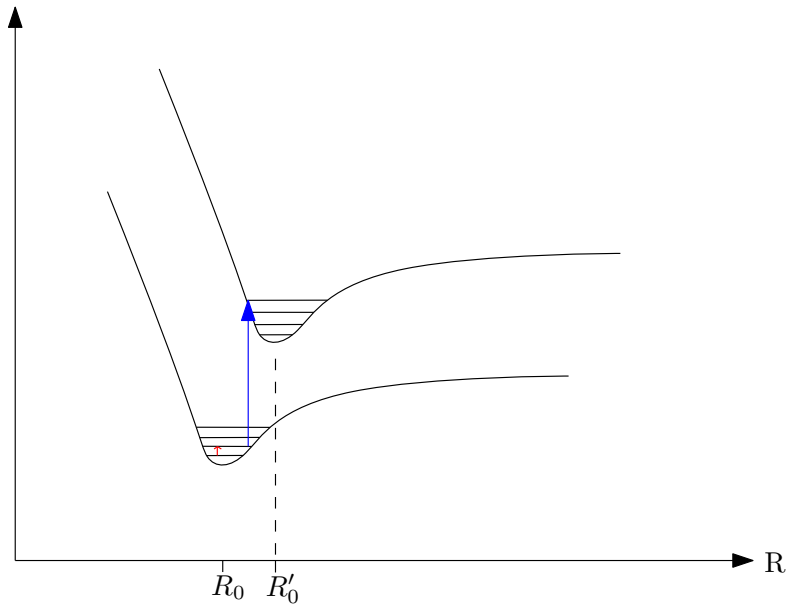


Abbildung 13: Übergänge

elektronischer Übergang

Vibrationsübergang

Klassisches elektrisches Dipolmoment bei N Elektronen und zwei Kernen

$$\vec{d} = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i + e \sum_{j=1,2} \vec{R}_j Z_j$$

Das Dipolmatrixelement zum Übergang zwischen den Zuständen Ψ und Ψ' (unter Vermeidung von Indizes und Argumenten) führt zu einem Integral über N elektronischen Koordinaten und die zwei Kernkoordinaten in 3D!

Näherung:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2) \cdot \Psi_v(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

dabei steht der Index e für elektronisch und v für vibronisch. Dies ist in Einklang mit der Born-Oppenheimer Näherung.

Dipolmatrixelement:

$$\begin{aligned}\vec{d} &= \langle \Psi'_e \Psi'_v | -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i + e \sum_{j=1,2} Z_j \vec{R}_j | \Psi_e \Psi_v \rangle \\ &= -e \langle \Psi'_e \Psi'_v | -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \Psi_e \Psi_v \rangle + e \langle \Psi'_e \Psi'_v | \sum_{j=1,2} Z_j \vec{R}_j | \Psi_e \Psi_v \rangle\end{aligned}$$

Der erste Term entspricht hierbei den elektronischen Dipolübergängen und der zweite den Schwingungs-Rotationsübergängen.

1.3.3 Elektronische Dipol-Übergänge:

Typischer Frequenzbereich: UV - sichtbar - IR

$$\begin{aligned}\vec{d} &= -e \langle \Psi'_e \Psi'_v | -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \Psi_e \Psi_v \rangle \\ &= \underbrace{\langle \Psi'_v | (-e \langle \Psi'_e | \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \Psi_e \rangle) | \Psi_v \rangle}_{\vec{d}_e(R_{eff})}\end{aligned}$$

Im Rahmen der R-Zentroid-Näherung (ohne Herleitung):

$$R_{eff} = \frac{\langle \Psi'_v | R | \Psi_v \rangle}{\langle \Psi'_v | \Psi_v \rangle}$$

Der Übergang findet bei einem festen Kernabstand $R = R_{eff}$ statt, ist also senkrecht in der Potentialkurve.

$\hat{=}$ Franck-Condon-Prinzip

$\Rightarrow$ elektronisches Dipolmatrixelement

$$\vec{d} = \vec{d}_e(R_{eff}) \cdot \langle \Psi'_v | \Psi_v \rangle \quad (*)$$

Wähle Kugelkoordinaten mit Volumenelement $dV = R^2 \sin \vartheta dR d\vartheta d\phi$.

$$\Psi_v(R, \vartheta, \phi) = \Psi_v(R) Y(\vartheta, \phi)$$

Radialanteil $\Rightarrow$ Franck-Condon Faktoren

Winkelanteil mit Kugelflächenfunktionen $\Rightarrow$ Hönl- London-Faktoren

$$(*) \sim \int_0^\infty (\Psi'_v(R) \cdot R)^* (\Psi_v(R) \cdot R) dR$$

26.10.2017

1.3.4 Schwingungs-Rotations-Übergänge

Typischer Frequenzbereich: IR

Dipolmatrizelement

$$\vec{d} = +e \langle \Psi'_e \Psi'_v | \sum_{j=1,2} Z_j \vec{R}_j | \Psi_e \Psi_v \rangle$$

Näherung: elektronische Wellenfunktion hängt nicht stark von $\vec{R}_1$ und $\vec{R}_2$ ab.

$$\Rightarrow \vec{d} = \underbrace{\langle \Psi'_e | \Psi_e \rangle}_{=1,0} \langle \Psi'_v | e \sum_{j=1,2} Z_j \vec{R}_j | \Psi_v \rangle$$

- =1 falls gleicher elektronischer Zustand, d.h. $\Psi_e = \Psi'_e$
- =0 sonst wegen Orthogonalität

Umschreiben in Relativkoordinaten, dann Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} \vec{R}_1 &= \underbrace{\frac{\mu_1 \vec{R}_1 + \mu_2 \vec{R}_2}{\mu_1 + \mu_2}}_{\text{Schwerpunkt } =0} - \frac{\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \underbrace{(\vec{R}_2 - \vec{R}_1)}_{=\vec{R}} \\ \vec{R}_2 &= \underbrace{\frac{\mu_1 \vec{R}_1 + \mu_2 \vec{R}_2}{\mu_1 + \mu_2}}_{=0} + \frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2} \underbrace{(\vec{R}_2 - \vec{R}_1)}_{=\vec{R}} \\ \Rightarrow Z_1 \vec{R}_1 + Z_2 \vec{R}_2 &= \vec{R} \left(\frac{Z_2 \mu_1}{\mu_1 + \mu_2} - \frac{Z_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \right) \end{aligned}$$

$\Rightarrow$ Im zweiatomigen homonuklearen Molekül (d.h. $Z_1 = Z_2$ und $\mu_1 = \mu_2$, z.B. H_2) sind Schwingungsübergänge nicht als Dipol erlaubt.

Dipolmatrizelement:

$$\vec{d} = \left(\frac{Z_2 \mu_1}{\mu_1 + \mu_2} - \frac{Z_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \right) \underbrace{\langle \Psi_e | e \vec{R} | \Psi_v \rangle}$$

Auswertung wieder in Kugelkoordinaten mit $dV = R \sin \theta dR$.

Radialanteil:

$$\sim \int_0^\infty \Psi'_v{}^* e R^3 \Psi'_v dR d\vartheta d\phi$$

$\vec{d} \neq 0 \Rightarrow$ Übergang „infrarot-aktiv“

Beispiel: Wellenfunktion des harmonischen Oszillators

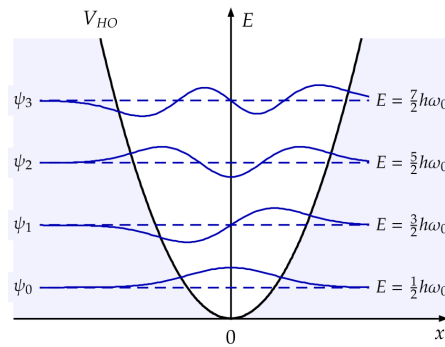


Abbildung 14: Wellenfunktion des harm. Oszillators

$$\Rightarrow \boxed{\text{Auswahlregel : } \Delta\nu = \pm 1}$$

Anharmonizitäten (z.B. Masse-Potential) weichen diese Auswahlregel auf

1.4 Molekülrotationen

klassisch:

$$E_{kin} = \frac{\rho^2}{2m}$$

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2\theta}$$

Dabei ist θ das Trägheitsmoment.

Beispiel: zweiatomiges starres Molekül (starrer Rotator)

$$\theta = \mu_0 R^2$$

Dabei ist μ_0 die reduzierte Masse und R der Kernabstand $R = R_0$.
Der Drehimpuls ist oft quantisiert gemäß:

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Üblich in der Molekülphysik: $\ell \rightarrow J$

$$\Rightarrow \boxed{E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu_r R^2} = J(J+1)E_0 = E_{rot}(J) \quad J = 0, 1, 2, \dots}$$

1.4.1 Optische Übergänge

Typischer Frequenzbereich: $10^{10} - 10^{12} \text{ Hz} \hat{=} 100 \mu\text{eV} - 1 \text{ meV}$

Auswahlregel: Kann formal über den Winkelanteil in Kapitel 1.3.2 diskutiert werden

Anschauliches Argument: rechts- oder linkszirkular polarisiertes Licht entspricht Photonen mit einem Spin von $\pm\hbar$.

Drehimpulserhaltung:

$$\Rightarrow \boxed{\Delta J = \pm 1}$$

Energiedifferenz:

$$\begin{aligned} E_{rot}(J+1) - E_{rot}(J) &= E_0((J+1)(J+1) - J(J+1)) \\ &= 2E_0(J+1) \\ &= \text{äquivalente Übergangsenergien} \end{aligned}$$

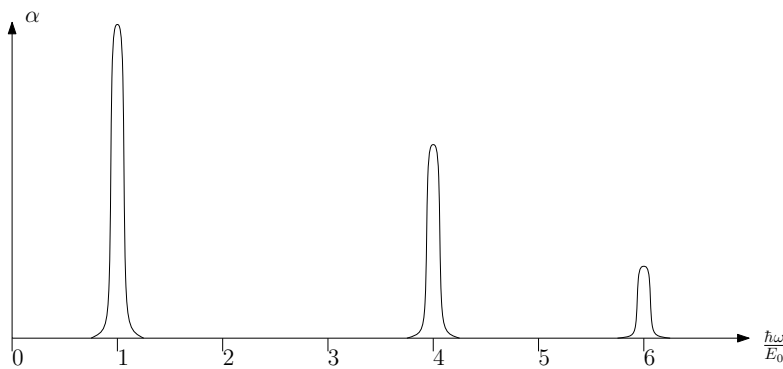


Abbildung 15: Übergangsenergien

In der Gasphase treten die Rotationen auch wirklich auf, in Flüssigkeiten oder in Polymeren aber nicht („Dämpfung“)

1.5 Molekülsymmetrien und Gruppentheorie

Punktoperatoren wie

- Drehungen um eine Achse
- Spiegelung an einer Ebene
- Drehspiegelungen
- Inversion

können Moleküle in sich selbst überführen. Diese Operatoren können z.B. durch Matrizen dargestellt werden. Die Gesamtheit der Punktoperatoren bilden eine Gruppe, die sogenannte zugehörige Punktgruppe

2.11.2017

1.5.1 Darstellung durch Matrizen:

Drehungen um den Winkel $\varphi = 2\pi/n$; $n \in \mathbb{N}$.
 $n \Rightarrow$ „Zähigkeit“ der Drehachse

Bezeichnungen der Symmetrieoperationen: C_n

Beispiel: Drehung um z-Achse

$$\underline{\underline{\mu_{C_n}}} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \varphi > 0 = \text{Drehung im Uhrzeigersinn}$$

Spiegelung: z.B. an der yz-Ebene
Bezeichnung der Symmetrieoperation: σ_{yz}

$$\underline{\underline{\mu_{\sigma_{yz}}}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Inversion: Bezeichnung der Symmetrieoperationen: i

$$\underline{\underline{\mu_i}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Identische Abbildung: Bezeichnung: I

$$\underline{\underline{\mu_I}} = \mathbb{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Gruppeneigenschaften: Axiome

1. Das Produkt zweier beliebiger Gruppenelemente ergibt wieder ein Gruppenelement
2. Assoziativgesetz, d.h.

$$\underline{\underline{\mu_i}}(\underline{\underline{\mu_j}} \cdot \underline{\underline{\mu_R}}) = (\underline{\underline{\mu_i}} \cdot \underline{\underline{\mu_j}})\underline{\underline{\mu_R}}$$

3. $\exists$ Einselement (Identität)
4. zu jedem Gruppenelement $\exists$ ein Inverses

Bemerkung: Ordnet man jeder Symmetrieoperation die Zahl 1 zu (1x1 Matrix), erhält man eine triviale Darstellung der Gruppe.

Definition: Ordnung der Gruppe = Anzahl der Symmetrioperationen der Gruppe.
Jeder Symmetrioperation können wir einen Operator $\hat{O}$ zuordnen, sodass z.B.

$$\hat{O}_c \Psi(\vec{r}) := \Psi(\underline{\underline{\mu_c \vec{r}}})$$

Idee: Hamiltonoperator des Moleküls vertauscht mit allen Symmetrioperationen der zugehörigen Punktgruppe, d.h.

$$[\hat{H}, \hat{O}_n] = 0 \quad \forall \text{ Symmetriep. der Punktgruppe}$$

$$\Rightarrow \hat{H} \text{ und } \hat{O}_n \text{ haben gem. Eigenfkt. System}$$

zur Erinnerung:

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \Rightarrow \text{Quantenzahl l und m}$$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \hat{H}\Psi = E\Psi \\ &\Rightarrow \hat{O}_n \hat{H}\Psi = \hat{O}_n E\Psi \\ &\Rightarrow \hat{H} \underbrace{(\hat{O}_n \Psi)}_{\Psi'} = E \underbrace{(\hat{O}_n \Psi)}_{\Psi'} \end{aligned}$$

Also ist $\Psi' = \hat{O}_n \Psi$ Lösung der Schrödingergleichung zum gleichen Eigenwert E . Daraus folgt der Entartungsgrad von E . (Vorsicht: Es kann sein, dass $\hat{O}_n \Psi = \pm \Psi$, d.h. keine wirklich neue Wellenfunktion).

Energieeigenwert E mit dem Namen der irreduziblen Darstellung kennzeichnen.

Beispiel: Oben haben wir die Drehung C_n dargestellt durch eine Matrix $\underline{\underline{\mu_{C_n}}}$. Hätte ich die gleiche Drehung in einem gedrehten Koordinatensystem dargestellt so wären alle Elemente der Matrix von Null verschieden. Durch geeignete Transformation kann die Darstellung vereinfacht werden.

Kann sie nicht weiter vereinfacht werden, spricht man von einer irreduziblen Darstellung. Woher weiß ich, ob ich fertig bin?

Theorem: (ohne Beweis)

Die Summe der Quadrate aller Charaktere (Matrix-Spuren) ist für jede irreduzible Darstellung gleich der Ordnung N der Gruppe.

Theorem: (ohne Beweis)

Die Dimensionalität einer irreduziblen Darstellung entspricht dem Entartungsgrad in der Quantenmechanik.

(= Charakter (=Spur) der Einheitsoperation I)

Beispiel: eindimensionale Darstellung, d.h. Zahl,

$\Rightarrow \Psi \rightarrow \pm \Psi \quad \forall \text{ Symmetrieoperationen}$

$\Rightarrow$ keine Entartung

Beispiel: zweidimensionale Darstellung, d.h. (2x2)- Matrix

$\Rightarrow$ zweifache Entartung (oder Ψ „zufällig“ so, dass $\Psi \rightarrow \pm \Psi$)

Beispiel: H_2O - Molekül (C_{2v})

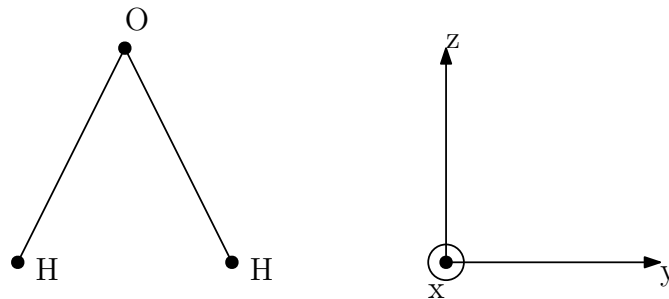


Abbildung 16: Wasser-Molekül

Symmetrieoperationen: $I, C_2, \sigma_\nu, \sigma'_\nu \Rightarrow$ Ordnung der Gruppe $N = 4$.

Produkttafel:

C_{2v}	I	C_2	σ_ν	σ'_ν
I	I	C_2	σ_ν	σ'_ν
C_2	C_2	I	σ'_ν	σ_ν
σ_ν	σ_ν	σ'_ν	I	C_2
σ'_ν	σ'_ν	σ_ν	C_2	I

Jede Darstellung der Gruppe muss die Produkttafel erfüllen!

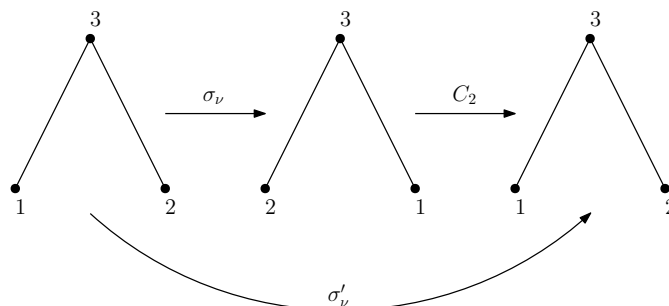


Abbildung 17: Symmetrie-Operationen

(Reduzible) Darstellung durch (3x3)-Matrizen
Drehung um z-Achse (C_2)

$$\underline{\underline{\mu_{C_2}}} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \varphi = \frac{2\pi}{2} = \pi$$

Spiegelung an der xz-Ebene ($\sigma_{xz} = \sigma_\nu$)

$$\underline{\underline{\mu_{\sigma_\nu}}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Spiegelung an der yz-Ebene ($\sigma_{yz} = \sigma'_\nu$)

$$\underline{\underline{\mu_{\sigma'_\nu}}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Identische Abbildung:

$$\underline{\underline{\mu_I}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Ist dies eine irreduzible Darstellung?

Ordnung der Gruppe $N = 4$ (I, C_2 , σ_ν , σ'_ν)

Summe der Charakterquadrate:

$$3^2 + (-1)^2 + 1^2 + 1^2 = 12 \neq 4$$

Irreduzible Darstellungen: (alle Darstellungen 1-dim, daher identisch zur Charaktertafel)

$C_{2\nu}$	I	C_2	σ_ν	σ'_ν
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

Die Summe der Quadrate der Charaktere (jeweils (1x1)-Matrix) ist =4 für jede Darstellung Γ_i

$\Rightarrow$ alle irreduzible Darstellungen.

$\Rightarrow$ keine Entartungen des H_2O Moleküls aus Symmetriegründen.

7.11.2017

2 Kristalline, quasi-kristalline und amorphe Festkörper

2.1 Das periodische Gitter im Ortsraum

2.1.1 Einführung

In einem Kristall sind die Atome periodisch in Form eines Gitters angeordnet.

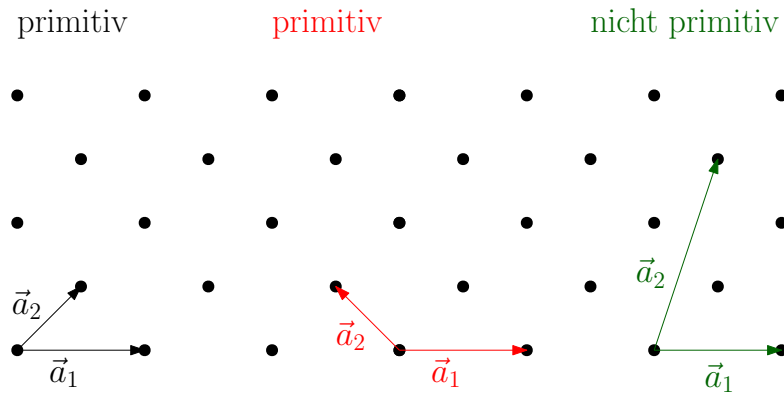


Abbildung 18: Kristallgitter

d.h. von den Punkten $\vec{r}, \vec{r}'$ sieht das Gitter gleich aus, wenn gilt:

$$\vec{r}' = \vec{r} + \underbrace{u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3}_{\text{Gittertranslation}}; \quad u, v, w \in \mathbb{Z}$$

Die Wahl von $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ist nicht eindeutig. Man bezeichnet die Wahl als primitiv, wenn durch $\vec{T}$ alle gleichwertigen Punkte dargestellt werden können.

Eine primitive Elementarzelle hat das kleinste Volumen des aufgespannten Parallelepipeds.

$$V = |(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3|$$

Die Wigner-Seitz-Zelle ist eine spezielle primitive Elementarzelle.

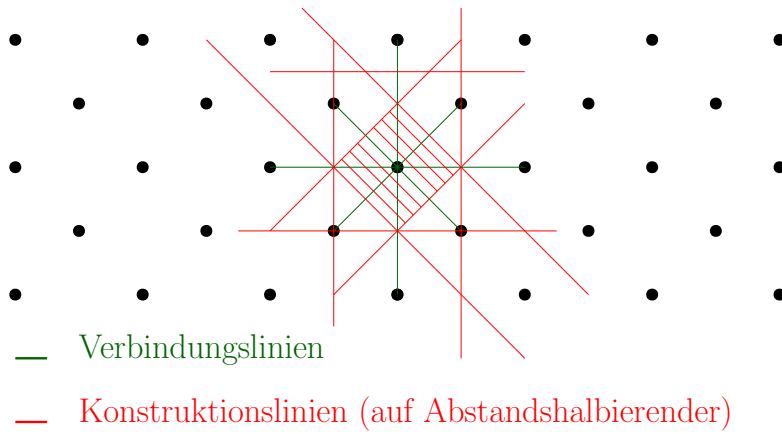


Abbildung 19: Konstruktionsvorschrift

im dreidimensionalen:

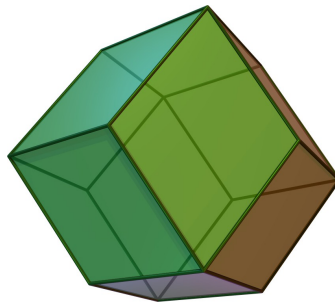


Abbildung 20: Rhombicdodecahedron

Jeder Gitterpunkt kann mit einer Basis von Atomen besetzt werden.

Kristallstruktur = Gitter + Basis

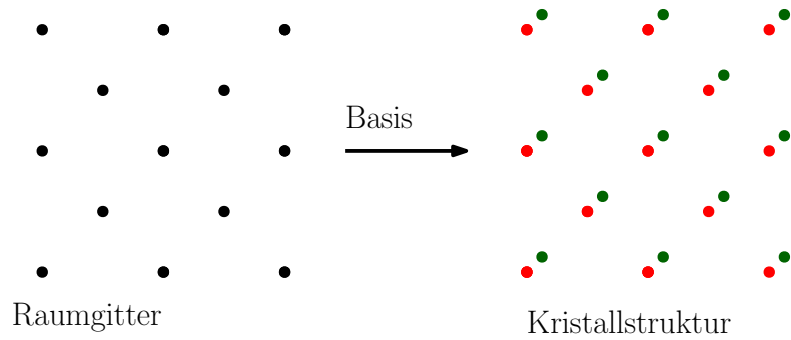


Abbildung 21: Kristallstruktur

Ein Kristall zeichnet sich durch seine Symmetrien aus:

- Translation
- Spiegelung
- Drehungen

Drehungen

Definition: Eine Drehachse, bei welcher der Kristall nach Drehung um den Winkel $\frac{2\pi}{n}$ ($n \in \mathbb{N}$ in sich selbst übergeht heißt: n-zählige Drehachse

Behauptung: $n = 1, 2, 3, 4, 6$; sonst keine Werte möglich!

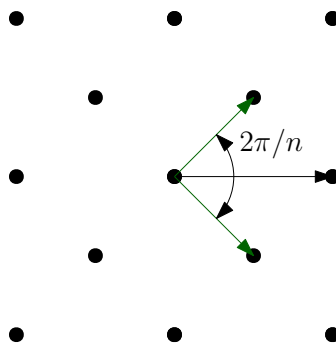


Abbildung 22: Beweis

$$\vec{a} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{ist Translationsvektor}$$

$$\vec{a}_+ = a \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} \\ \sin \frac{2\pi}{n} \end{pmatrix}$$

$$\vec{a}_- = a \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} \\ -\sin \frac{2\pi}{n} \end{pmatrix}$$

$\Rightarrow$ auch $\vec{a}_+ + \vec{a}_-$ ist Gittervektor

$$\vec{a}_+ + \vec{a}_- = a \begin{pmatrix} 2 \cos \frac{2\pi}{n} \\ 0 \end{pmatrix} \parallel \tilde{a}$$

Wenn $\tilde{a}$ kleinster Translationsvektor ist, muss gelten:

$$\vec{a}_+ + \vec{a}_- = m \cdot \tilde{a}; \quad m \in \mathbb{Z}$$

$$\Rightarrow 2 \cos \frac{2\pi}{n} = m$$

d.h. wann ist $\cos \frac{2\pi}{n}$ ganze Zahl?

n	$2 \cos \frac{2\pi}{n}$
1	2
2	-2
3	-1
4	0
5	0.618
6	1
7	1.246

Tabelle 1: Kristallsysteme

System	Anzahl Gitter	Einschränk. der Achsen und Winkel
kubisch	3	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
orthorhombisch	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
rhomboedrisch	1	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$
monoklin	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
triklin	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha \neq \beta \neq \gamma$

In 3D existieren 14 verschiedene Raumgitter, die als Bravais-Gitter bezeichnet werden. Diese können in 7 verschiedene Kristallsysteme eingeordnet werden. Achtung: bei einigen Bravais-Gittern ist nicht die primitive Elementarzelle dargestellt!

9.11.2017

Definition: Gegeben sind die Kristallachsen $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ (nicht unbedingt kartesisch). Die Ebene wird aufgespannt durch die drei Vektoren $n_1\vec{a}_1, n_2\vec{a}_2, n_3\vec{a}_3$, $n_{1,2,3} \in \mathbb{Z}$.

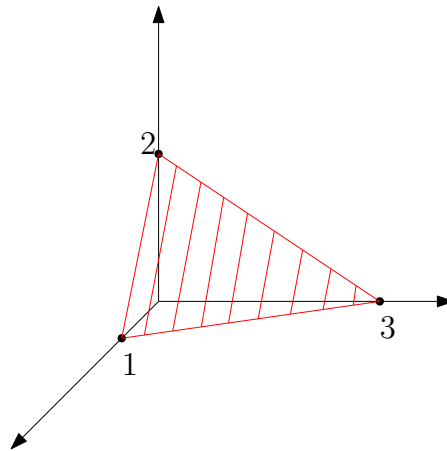


Abbildung 23: Kristallachsen

Die kleinsten ganzen Zahlen, die sich verhalten wie $n_1^{-1}, n_2^{-1}, n_3^{-1}$ bilden die Millerschen Indizes

Beispiel:

$$\left(\frac{1}{1}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \right) \Rightarrow (6, 2, 3)$$

Meist lässt man die Kommata weg, also (326) . Negative Werte werden durch Balken notiert, also z.B. $(32\bar{6})$. Wird die Achse nicht geschnitten (ist also der Achsenabschnitt $= \infty$), so ist der zugehörige Millersche Index $= 0$.

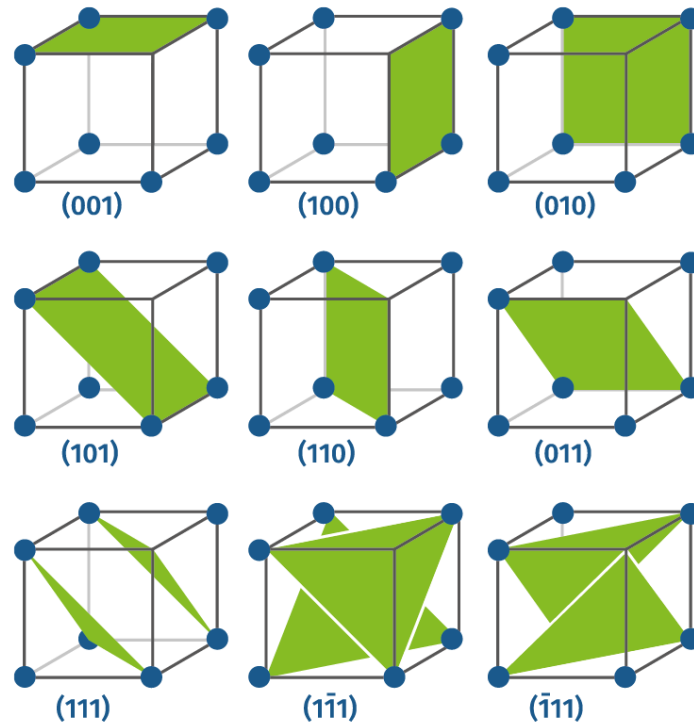


Abbildung 24: Millersche Indizes

Beispiele:

2.1.2 Einfache Kristallstrukturen und ihre Bindung

Natriumchloridstruktur:

Beispiel: NaCl, KCl, MnO, KBr, ...

Bravais-Gitter: kubisch flächenzentriert (fcc)

Basis: ein Na und ein Cl (bei NaCl, sonst analog)

Bindung: ionisch (siehe Kapitel 1.2)

Wir betrachten $N \approx N_A$ Ionenpaare. Es resultiert die Coulomb-Energie:

$$U^C = N \sum_{j,j \neq i} \frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Dabei wird i als fester, aber beliebiger „Ursprung“ gewählt (hier willkürlich Na^+). Somit steht in der Summe $+$ für Abstoßung von Na^+Na^+ und $-$ für die Anziehung von Na^+Cl^- .

Mit der Definition $r_{ij} =: p_{ij}r_0$, r_0 ist hierbei der Abstand nächster Nachbarn (NN). Somit folgt für die Coulomb-Energie:

$$U^C = \frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \underbrace{\sum_{j,j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}}}_{=: -\alpha}$$

$\alpha \hat{=}$ Madelung-Konstante

Es gilt $[\alpha] = 1, \alpha > 0$ da sonst $U^C > 0$, d.h. der Kristall wäre nicht stabil und würde explodieren.

$$\Rightarrow U^C = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \alpha$$

Beispiel: eindimensionale Kette

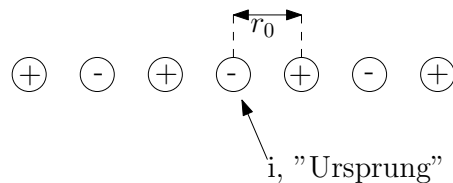


Abbildung 25: eindimensionale Kette

$$\Rightarrow \alpha = 2 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} \right) \dots$$

$$\text{mit } \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} \dots$$

$$\Rightarrow \alpha = 2 \ln(2) \approx 1.386 \dots$$

In 3D ist die Summation im Allgemeinen viel schwieriger. Reihen konvergieren oft schlecht $\Rightarrow$ „geschickte Umgruppierung“.

Ionen	Abstand
Na^+	0 (Ursprung)
6 Cl^-	r_0
12 Na^+	$\sqrt{2}r_0$ (Flächendiagonale)
8 Cl^-	$\sqrt{3}r_0$ (Raumdiagonale)
6 Cl^-	$\sqrt{4}r_0$

NaCl:

$$\Rightarrow \alpha = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} \dots \approx 1.7475$$

Betrachtet man die ersten Summenglieder ($\sum \approx 6, -2.48, 2, 133, -0.86$) konvergiert die Reihe erstmal nicht.

Neben der Coulomb-Wechselwirkung existiert auch abstoßende WW wegen des Pauli-Verbots. Man setzt hier phänomenologisch an:

$$U_i^B = +Be^{-\frac{r_{ij}}{\varrho}}$$

Ban-Meyer-Potential

B und ϱ sind materialspezifische Konstanten. Wegen der Kurzreichweitigkeit (exponentieller Abfall) wird nur die Summation über die NN berücksichtigt:

$$U^B = NZBe^{-\frac{r_0}{\varrho}}$$

Hierbei ist N die Zahl der Ionenpaare und Z die sogenannte Koordinationszahl (Zahl der nächsten Nachbarn). z.B. hat Na^+ $Z = 6$.

Die gesamte Energie $U = U^C + U^B$ ist:

$$\Rightarrow -N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \alpha - ZBe^{-\frac{r_0}{\varrho}} \right)$$

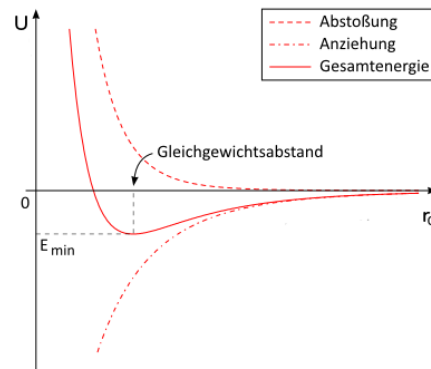


Abbildung 26: graphische Darstellung

graphisch: Gleichgewichtsposition aus $\frac{dU}{dr_0} = 0$

$$\Rightarrow U = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \alpha \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right)$$

Die Bindungsenergie pro Ionenpaar ist:

$$E_B := -\frac{U}{N}$$

NaCl $r_0 = 0.28 \text{ nm}$, $\varrho = 0.03 \text{ nm} \Rightarrow \frac{\varrho}{r_0} \ll 1$ und es wird angenommen, dass $\alpha \approx 1$. Daraus folgt für die Bindungsenergie: $E_B = 8.23 \text{ eV}$, was einer starken Bindung entspricht.

Cäsiumchloridstruktur:

Beispiele: CsCl, CuPd, AlNi, AgMg, ...

Bravais-Gitter: einfach kubisch

Basis: ein Cs- und ein Cl-Ion

Bindung: ionisch (analog NaCl)

Hexagonal dichteste Kugelpackung:

Beispiele: He, Zu, Cu, Opale, ...

Bravais-Gitter: es existieren zwei verschiedene dichteste Kugelpackungen (jeweils bei einer Raumfüllung von 74 %):

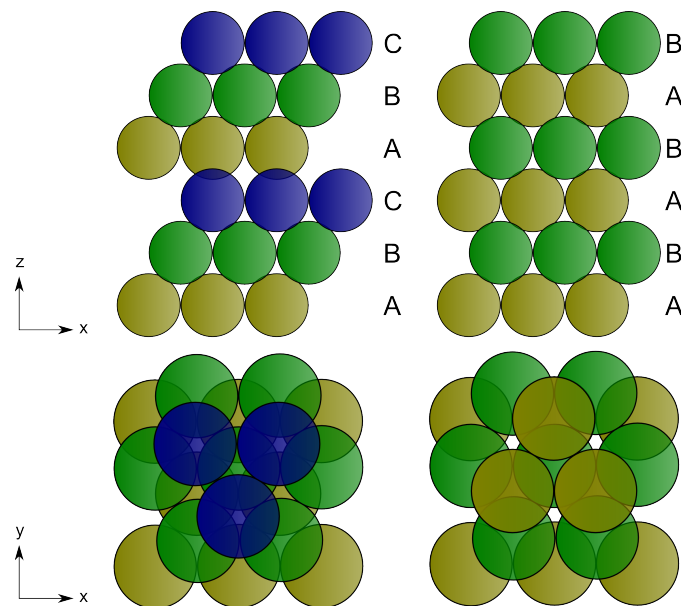


Abbildung 27: dichteste Kugelpackungen

1. fcc dichteste Packung:
Schichtfolge: ABCABC...
 $\Rightarrow$ fcc Einheitszelle mit einatomiger Basis

2. Hexagonal dichteste Packung

Schichtfolge: ABABAB...

⇒ hexagonal primitive Elementarzelle mit Basis aus zwei identischen Atomen

Vergleiche mit Van-der-Waals Wechselwirkung (sehr kurzreichweitig), daher dichteste Packung (hcp) der Edalgaskristalle

14.11.2017

Diamantstruktur:

Beispiele: C, Si, Ge

Bravais-Gitter: fcc

Basis: zwei identische Atome bei (0,0,0) und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

Bindung: kovalent

Die e^- -Konfiguration des C-Atoms ist $1s^2 2s^2 2p^2$, d.h. tetraedische Bindung mit 4 nächsten Nachbarn (da $4e^-$ fehlen, um Schale zu schließen)

Typische Bindungsenergien:

$$C : E_B = 3.6 \text{ eV}$$

$$Si : E_B = 1.8 \text{ eV}$$

Zwischen der kovalenten und der ionischen Bindung gibt es einen kontinuierlichen Übergang. Elemente der Hauptgruppen III, IV, V tendieren zur kovalenten Bindung und Elemente mit fast abgeschlossenen Schalen zu ionischen Bindungen. Bei der metallischen Bindung werden die e^- völlig delokalisiert, d.h. feste Ionenrümpfe und freie e^- (gute Leitfähigkeit).

Kubische Zinksulfidstruktur:

Beispiele: CdS, ZnS, SiC

Bravais-Gitter: fcc

Basis: ein Zn, ein S (keine Inversionssymmetrie)

2.2 Das reziproke Gitter und Methoden der Strukturbestimmung

Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen:

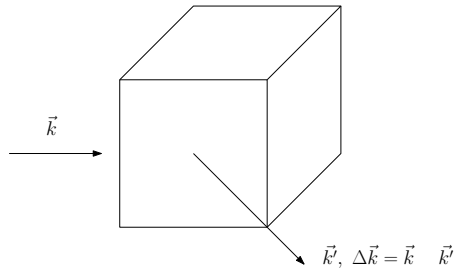


Abbildung 28: Röntgenbeugung

Behauptung: Die Beugungsamplitude ist proportional zur Fouriertransformation der Elektronendichte $\varrho(\vec{r})$.

Beweis: Voraussetzungen:

1. elastische Beugung $\Rightarrow$ Energieerhaltung ($|\vec{k}| = |\vec{k}'|$)
2. einmalige Streuung im Kristall
3. lokale Amplitude $\sim \varrho(\vec{r})$

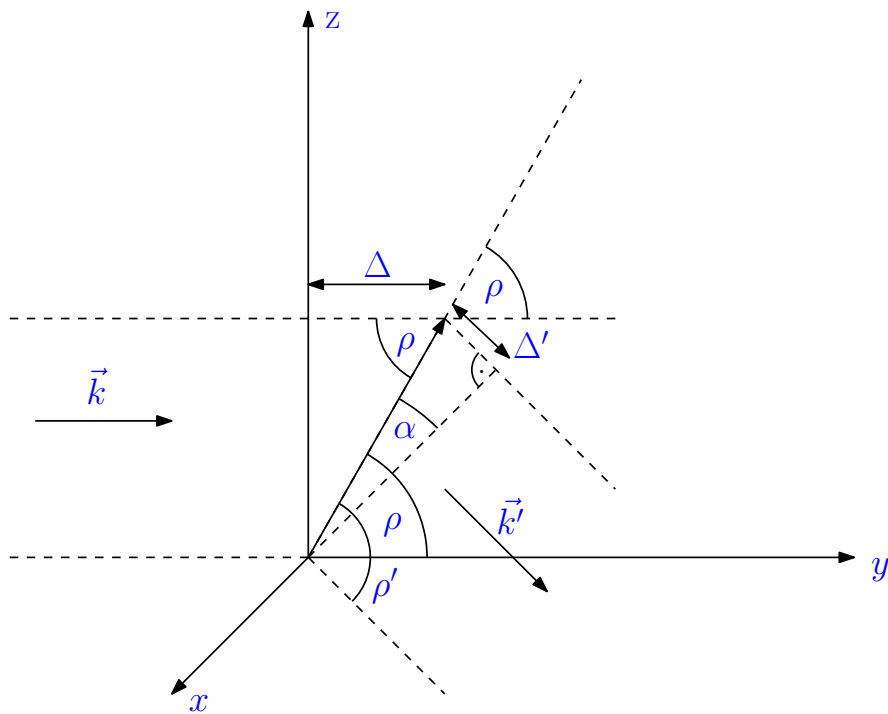


Abbildung 29: Modell: Beugung

$$\begin{aligned}
\Delta &= \cos \varphi \cdot |\vec{r}| \\
\Delta \varphi &= \frac{2\pi \Delta}{\lambda} \hat{=} \text{Phasenverschiebung} \\
\Rightarrow \Delta \varphi &= \frac{2\pi}{\lambda} \cos \varphi \cdot |\vec{r}| = |\vec{k}| \cdot |\vec{r}| \cdot \cos \varphi = \vec{k} \cdot \vec{r} \\
\Delta' &= \sin \alpha \cdot |\vec{r}| = \sin(\varphi' - 90^\circ) \cdot |\vec{r}| = -\cos(\varphi') \cdot |\vec{r}| \\
\Rightarrow \Delta \varphi' &= -\frac{2\pi}{\lambda} \cdot |\vec{r}| \cdot \cos \varphi' = -|\vec{k}'| \cdot |\vec{r}| \cdot \cos \varphi' = -\vec{k}' \cdot \vec{r} \\
\Delta \varphi_{ges} &= (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r} =: \Delta \vec{k} \cdot \vec{r}
\end{aligned}$$

Summiere über alle Orte $\vec{r} \Rightarrow$ Beugungsamplitude $A(\vec{k})$:

$$A(\Delta \vec{k}) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(\vec{r}) e^{-i \Delta \vec{k} \cdot \vec{r}} d^3 x$$

oder umgekehrt:

$$\varrho(\vec{r}) \sim \int_{-\infty}^{\infty} A(\Delta \vec{k}) \cdot e^{i \Delta \vec{k} \cdot \vec{r}} d^3(\Delta \vec{k})$$

- i.A. werden jedoch Intensitäten gemessen (Betrag des Poynting-Vektors)
Messung $\Rightarrow |A|^2 \hat{=} \text{Intensität} \not\Rightarrow A \in \mathbb{C}$, daher kann auch $\varrho(\vec{r})$ nicht ohne Weiteres bestimmt werden
- A ist Funktion von
 - Richtungsänderung
 - Wellenlänge

Die Ladungsdichte $\varrho(\vec{r})$ ist eine Gitterfunktion und bezüglich Translation um Gittervektoren invariant, d.h. $\varrho(\vec{r}) = \varrho(\vec{r} + \vec{T})$ mit $\vec{T} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$; $u, v, w \in \mathbb{Z}$.

$$\begin{aligned}
A(\Delta \vec{k}) &\sim \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(\vec{r}) e^{-i \Delta \vec{k} \cdot \vec{r}} d^3 x = \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(\vec{r} + \vec{T}) e^{-i \Delta \vec{k} \cdot \vec{r}} d^3 x = \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(\vec{r}) e^{-i \Delta \vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{T})} d^3 \tilde{x} \\
&= \underbrace{e^{i \Delta \vec{k} \cdot \vec{T}}}_{=1} \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(\vec{r}) e^{-i \Delta \vec{k} \cdot \vec{r}} d^3 \tilde{x}
\end{aligned}$$

$\Rightarrow$ Damit $A(\Delta \vec{k}) \neq 0$ muss gelten (notwendige Bedingung):

$$\Delta \vec{k} \cdot \vec{T} = m \cdot 2\pi; \quad m \in \mathbb{Z}$$

Also nur in bestimmten Richtungen kann die Beugungsamplitude von Null verschieden sein.

Ansatz: es gelte

$$\Delta \vec{k} = n\vec{A}_1 + k\vec{A}_2 + l\vec{A}_3; \quad n, k, l \in \mathbb{Z}$$

$$\Rightarrow (n\vec{A}_1 + k\vec{A}_2 + l\vec{A}_3) \cdot (u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3) = m \cdot 2\pi$$

$$\Rightarrow \vec{A}_i \vec{a}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij}$$

Behauptung: es gelte

$$\begin{aligned} \vec{A}_i &= \varepsilon_{ijk} \cdot 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i(\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \\ \vec{a}_i &= \varepsilon_{ijk} \cdot 2\pi \frac{\vec{A}_j \times \vec{A}_k}{\vec{A}_i(\vec{A}_j \times \vec{A}_k)} \end{aligned}$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \vec{A}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \Rightarrow \vec{A}_1 \cdot \vec{a}_1 &= 2\pi \sqrt{} \end{aligned}$$

Die $\vec{A}_i$ spannen reziprokes Gitter auf:

$$\vec{G} = h\vec{A}_1 + k\vec{A}_2 + l\vec{A}_3; \quad [G] = \text{m}^{-1}$$

$\vec{G}$ ist der reziproke Gittervektor.
Damit können wir die Beugungsbedingung schreiben:

$$\Delta \vec{k} = \vec{G}$$

16.11.2017

oder (durch Multiplikation mit $\vec{a}_i$ von links)

$$\vec{a}_1 \Delta \vec{k} = 2\pi h$$

$$\vec{a}_2 \Delta \vec{k} = 2\pi k$$

$$\vec{a}_3 \Delta \vec{k} = 2\pi l$$

Laue-Gleichungen

oder auch (mit $\Delta \vec{k} = \vec{G}$ und $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$):

$$\vec{G} = \Delta \vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$$

$$\vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}$$

$$k'^2 = (\vec{k} - \vec{G})^2$$

$$k'^2 = k^2 - 2\vec{k}\vec{G} + G^2$$

$$\Rightarrow \boxed{G^2 = 2\vec{k}\vec{G}}$$

$$\rightarrow |\vec{G}| \cdot |\vec{G}| = 2|\vec{k}| \cdot |\vec{G}| \cos \angle(\vec{G}, \vec{k}) \quad (\vec{G}$$

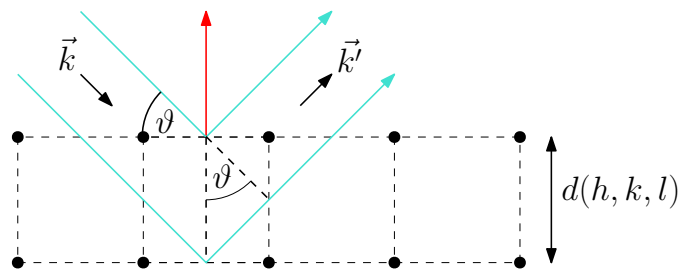


Abbildung 30: Beugung an Kristallgitter

$\perp$ Ebene $(h, k, l) \Rightarrow$ Übungen

$$|\vec{G}| \cdot |\vec{G}| = 2|\vec{G}| \cdot |\vec{k}| \sin \vartheta$$

$$\Rightarrow |\vec{G}| = 2|\vec{k}| \sin \vartheta \quad (\text{mit } |\vec{G}| = m \frac{2\pi}{d(h, k, l)}) \Rightarrow \text{Übungen } m \in \mathbb{Z}$$

$$\Rightarrow m \frac{2\pi}{d} = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \vartheta$$

$$\Rightarrow 2d \sin \vartheta = m\lambda \quad m \in \mathbb{Z}$$

Mögliche Darstellung der Beugungsbedingung:

$$m\lambda = 2d \sin \vartheta \quad \text{Braggsche Bedingung}$$

$$\Delta \vec{k} = \vec{G}$$

$$\vec{a}_i \Delta \vec{k} = 2\pi h_i \quad \text{Laue-Gleichungen}$$

$$\vec{G}^2 = 2\vec{G}\vec{k} \quad \text{Brillouin-Bedingung}$$

Geometrische Interpretation der Brillouin-Bedingung

$$\Rightarrow \frac{\vec{k} \hat{G}}{|\vec{G}|} = \frac{1}{2} \quad \text{mit } \hat{G} = \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|} \quad (1)$$

Beispiel: einfach kubisches reziprokes Gitter:

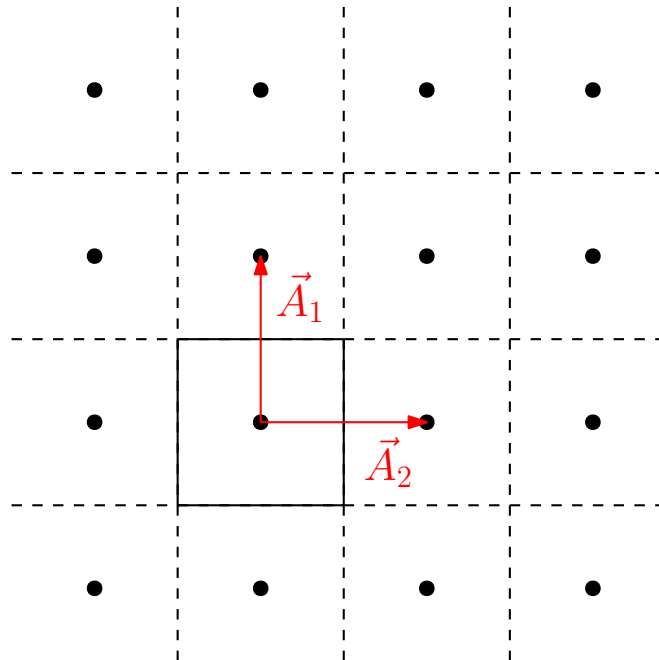


Abbildung 31: Brillouin-Zone

Die eingezeichneten $\vec{k}$ erfüllen die obigen Beugungsbedingungen. Die kleinsten $\vec{k}$ bilden die Oberfläche der 1. Brillouin-Zone

Die Brillouin-Zone ist die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters.

Beispiel: einfach kubisches Raumgitter, d.h.

$$\vec{a}_1 = a\vec{e}_x, \quad \vec{a}_2 = a\vec{e}_y, \quad \vec{a}_3 = \vec{e}_z$$

Einsetzen in die allgemeine Vorschrift:

$$\begin{aligned} \vec{A}_i &= \varepsilon_{ijk} 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \\ \vec{A}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ &= \frac{2\pi}{a} \vec{e}_x \\ \vec{A}_2 &= \frac{2\pi}{a} \vec{e}_y \\ \vec{A}_3 &= \frac{2\pi}{a} \vec{e}_z \end{aligned}$$

$\Rightarrow$ das reziproke Gitter ist auch einfach kubisch.

Beispiel: Reziprokes Gitter des kubisch raumzentrierten Gitters (bcc)

$$\left. \begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{1}{2}a(\vec{e}_x + \vec{e}_y - \vec{e}_z) \\ \vec{a}_2 &= \frac{1}{2}a(-\vec{e}_x + \vec{e}_y + \vec{e}_z) \\ \vec{a}_3 &= \frac{1}{2}a(\vec{e}_x - \vec{e}_y + \vec{e}_z) \end{aligned} \right\} \text{ primitiv}$$

$$\begin{aligned} \vec{A}_i &= \varepsilon_{ijk} 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{A}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \Rightarrow \vec{A}_1 &= \frac{2\pi}{a}(\hat{e}_x + \hat{e}_y) \\ \vec{A}_2 &= \frac{2\pi}{a}(\hat{e}_y + \hat{e}_z) \\ &= \frac{2\pi}{a}(\hat{e}_z + \hat{e}_x) \end{aligned}$$

2.2.1 Die Analyse der Basis-Strukturfaktoren

Wir hatten gefunden:

$$A(\Delta \vec{k}) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(\vec{r}) e^{-i\Delta \vec{k} \vec{r}} d^3x$$

eigentliches Integral über Kristall, N Zellen (mit Beugungsbedingung: $\Delta \vec{k} = \vec{G}$)

$$A(\Delta \vec{k}) = \underbrace{\int_{EZ} \varrho(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \vec{r}} d^3x}_{\text{Strukturfaktor } \delta_{\vec{G}}}$$

Enthält die EZ weiterhin s Atome, können wir $\varrho(\vec{r})$ schreiben als

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^3 \varrho_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

wobei $\vec{r}_j$ das Zentrum des j -ten Atoms ist.

$$\begin{aligned} S_{\vec{G}} &= \sum_{j=1}^s \int_{EZ} \varrho(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G} \vec{r}} d^3x \\ &= \sum_{j=1}^3 e^{-i\vec{G} \vec{r}_j} \underbrace{\int_{EZ} \varrho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G}(\vec{r} - \vec{r}_j)} d^3x}_{\text{Atomformfaktor } f_j} \\ &\Rightarrow \boxed{S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^3 e^{-i\vec{G} \vec{r}_j} f_j} \end{aligned}$$

oder mit

22.11.2017

$$\begin{aligned} \vec{G} \vec{r}_j &= (h\vec{A}_1 + k\vec{A}_2 + l\vec{A}_3) \cdot (x_{1j}\vec{a}_1 + x_{2j}\vec{a}_2 + x_{3j}\vec{a}_3) \\ &= 2\pi(hx_{1j} + kx_{2j} + lx_{3j}) \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$S_{\vec{G}}(h, k, l) = \sum_{j=1}^s f_j \exp(-2\pi i(hx_{1j} + kx_{2j} + lx_{3j}))$$

Selbst wenn die Beugungsbedingung erfüllt ist, kann der Strukturfaktor und damit die Beugungsintensität = 0 sein.

Beispiel: Strukturfaktoren des kubisch raumzentrierten Gitters (bcc), z.B. metall. Na. Betrachte kubische Einheitszelle und je ein identisches Atom bei

$$\vec{r}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{r}_2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow S_{\vec{G}(h,k,l)} &= f \left\{ 1 + e^{-2\pi i \frac{1}{2}(h+k+l)} \right\} \\ &= \begin{cases} 0 & \text{falls } h+k+l \text{ ungerade} \\ 2f & \text{falls } h+k+l \text{ gerade} \end{cases} \end{aligned}$$

also keine „Reflexe“ (100), (300), (111)

2.2.2 Der Debye-Waller Faktor

Bei endlichen Temperaturen T sind die Orte $\vec{r}_j$ nicht fest, sondern sie fluktuieren zeitlich, also $\vec{r}_j \rightarrow \vec{r}_j^0 + \vec{\mu}(t)$ (Mittelwert von $\vec{\mu}(t) = 0$ aber von $\vec{\mu}^2 \neq 0$).

Einsetzen:

$$S_{\hat{G}} = \sum_{j=1}^s e^{-i\vec{G}\vec{r}_j^0} \cdot e^{-i\vec{G}\vec{\mu}} f_j$$

In die Messung geht der Mittelwert ein, also

$$S_{\hat{G}} \rightarrow S_{\vec{G}} (= S_{\vec{G}}) = \sum_{j=1}^s e^{-i\vec{G}\vec{r}_j^0} f_j \cdot \langle e^{-i\vec{G}\vec{\mu}} \rangle$$

betrachte kleine Auslenkungen aus der Ruhelage, entwickle den Erwartungswert:

$$\begin{aligned} e^{-i\vec{G}\vec{\mu}} &\approx 1 - i\vec{G}\vec{\mu} - \frac{1}{2}(\vec{G}\vec{\mu})^2 + \dots \\ \Rightarrow \langle e^{-i\vec{G}\vec{\mu}} \rangle &= 1 - i \underbrace{\langle \vec{G}\vec{\mu} \rangle}_{=0} - \frac{1}{2} \langle (\vec{G}\vec{\mu})^2 \rangle \\ \langle (\vec{G}\vec{\mu})^2 \rangle &= \langle \vec{G}^2 \rangle \cdot \langle \vec{\mu}^2 \rangle \cdot \underbrace{\langle \cos^2 \theta \rangle}_{1/3} \\ \langle \cos^2 \theta \rangle &= \frac{\int \cos^2 \theta \sin \theta r^2 d\varphi d\theta dr}{\frac{4}{3}\pi 1^3} \\ \Rightarrow \langle e^{-i\vec{G}\vec{\mu}} \rangle &\approx 1 - \frac{1}{6} \langle \vec{G}^2 \rangle \langle \vec{\mu}^2 \rangle \\ &\approx e^{-\frac{1}{6} \vec{G}^2 \langle \vec{\mu}^2 \rangle} \end{aligned}$$

Annahme: Schwingung wie harmonischer Oszillator mit $\omega = \sqrt{\frac{D}{m}}$

$$\frac{1}{2}D\langle\vec{\mu}^2\rangle = \frac{1}{2}m\omega^2\langle\vec{\mu}^2\rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

$$\Rightarrow \langle\vec{\mu}^2\rangle = \frac{3}{m\omega^2}k_B T$$

der Faktor 3 stammt von 3 Freiheitsgraden.

Damit folgt die Beugungsintensität $I = |A|^2$:

$$I = I_0 e^{-\frac{k_B T}{m\omega^2} \vec{G}^2}$$

$\Rightarrow$ die Beugungsintensität sinkt mit steigender Temperatur.

$\Rightarrow$ je größer die Millerschen Indizes, desto schneller fällt die Intensität ab

$\Rightarrow$ Fourierrücktransformation nicht möglich, außer für $T = 0$

Experimentelle Verfahren:

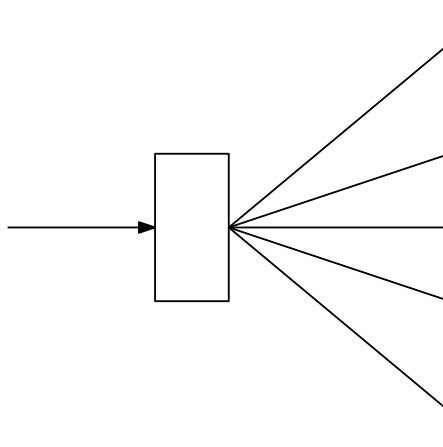


Abbildung 32: Prinzip Laue-Verfahren

Laue Verfahren: Einfallswinkel ϑ

λ polychromatisch

$\Rightarrow$ Beugungsbedingung wird nur für bestimmte λ erfüllt

Anwendung: Orientierung bekannter Kristallstrukturen

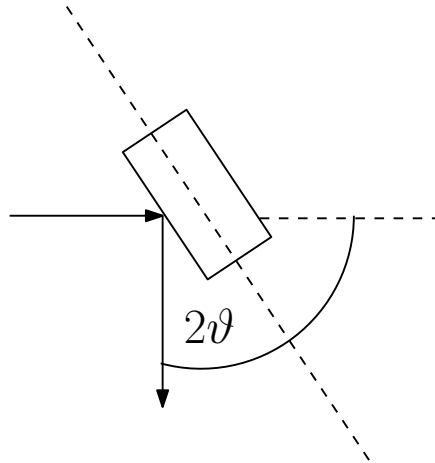


Abbildung 33: Prinzip Drehkristallverfahren

Drehkristallverfahren: λ fest, monochromatisch

Anwendung: Bestimmung unbekannter Kristallstrukturen

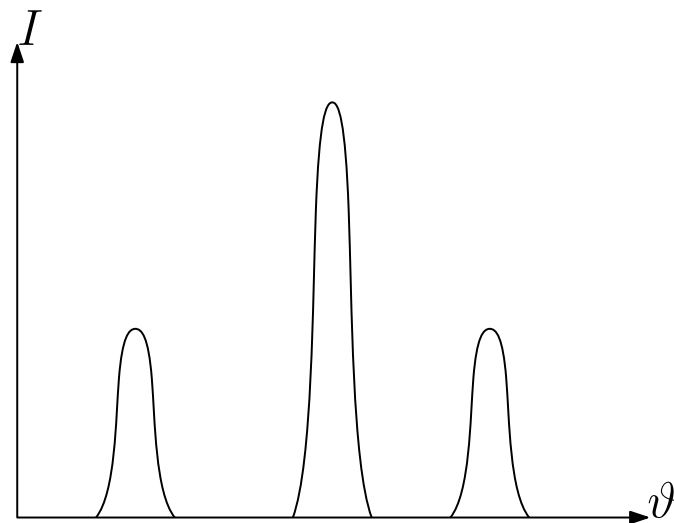


Abbildung 34: Drehkristallverfahren Beugungsmuster

Pulvermethode (Debye-Scherrer-Verfahren) Hier werden keine Einkristalle verwendet, sondern pulverisierte Kristalle oder polykristallines Material
 λ fest, Richtung

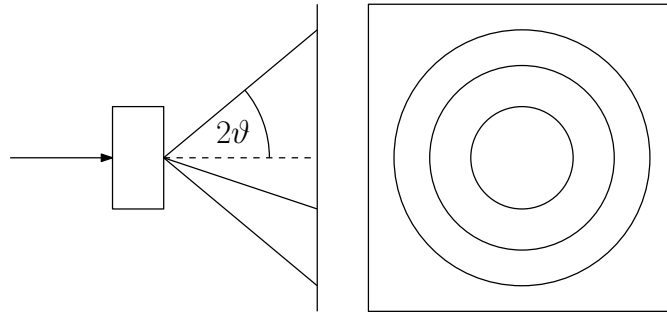


Abbildung 35: Prinzip Debye-Scherrer-Verfahren

Beim Durchstrahlen eines dünnen Films ergeben sich keine Beugungsmaxima („Peaks“), sondern Kegelmäntel, also auf einer Photoplatte Kreise

2.3 Amorphe und quasi-kristalline Festkörper

Kristalle haben sowohl eine Nahordnung als auch eine Fernordnung.

Quasikristalle:

Laue-Beugungsbilder haben 5- bzw. 10-zählige Drehachsen (geht nicht bei Kristallen!) 3D Quasi-Kristalle kann man erzeugen durch einen 6D sc Kristall, der zunächst im Raum gedreht und dann 3D „projiziert“ wird.

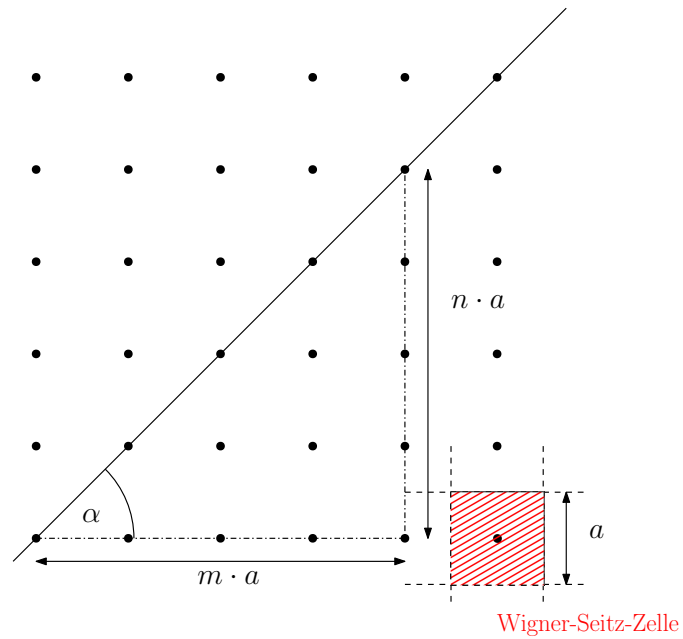


Abbildung 36: Quasikristall

$$\tan \alpha = \frac{n}{m} \quad \text{mit } n, m \in \mathbb{N}$$

$\Rightarrow$ 1D Periode $a' = a\sqrt{n^2 + m^2}$ falls n, m teilerfremd sind $\Rightarrow a' = \infty$ für irrationale Werte von $\tan \alpha$

23.11.2017

besondere irrationale Zahl: goldene Zahl ϕ

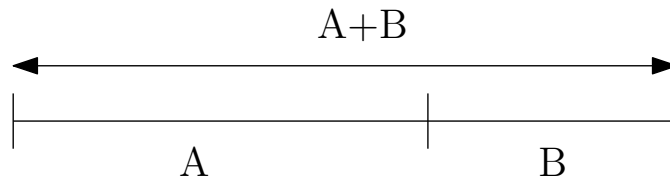


Abbildung 37: goldene Zahl

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{A}{B} = \frac{A+B}{A} = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \approx 1.618 \dots \\ &= 1 + \frac{B}{A} = 1 + \frac{1}{\frac{A}{B}} = 1 + \frac{1}{\phi} \\ \Rightarrow \phi &= 1 + \frac{1}{\phi} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1+\dots}} \end{aligned}$$

oder über Fibonacci-Folge:

$$\begin{aligned}
 f_{n+1} &= f_n + f_{n-1} \\
 \frac{f_{n+1}}{f_n} &= 1 + \frac{1}{\frac{f_n}{f_{n-1}}} \\
 \Rightarrow \phi &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{f_{n+1}}{f_n} = 1, \frac{2}{1}, \frac{3}{2}, \frac{5}{3}, \frac{8}{5}, \frac{13}{8}, \dots \\
 f_n &= 0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, \dots \\
 \Rightarrow \tan \alpha &= \frac{1}{\phi} = 0.618 \dots \\
 \Rightarrow \alpha &= 31.7175^\circ
 \end{aligned}$$

Quasi-Kristalle haben eine Fernordnung, die aber nicht periodisch ist.

Amorphe Festkörper:

- Die Atompositionen sind nicht ganz zufällig, bzw. es gibt Korrelation
- Es gibt eine Nahordnung, aber keine Fernordnung

Die Nahordnung kann man quantifizieren durch die Paarverteilungsfunktion $g(r)$

$$\rho \cdot g(r) 4\pi r^2 dr; \quad [g] = 1$$

sei die mittlere Teilchenzahl in einer Kugelschale mit Radius r , Dicke dr und Volumen-Teilchendichte ρ ($[\rho] = \text{m}^{-3}$), wenn bei $r = 0$ bereits ein Teilchen sitzt.



Abbildung 38: streng zufällige homogene Verteilung

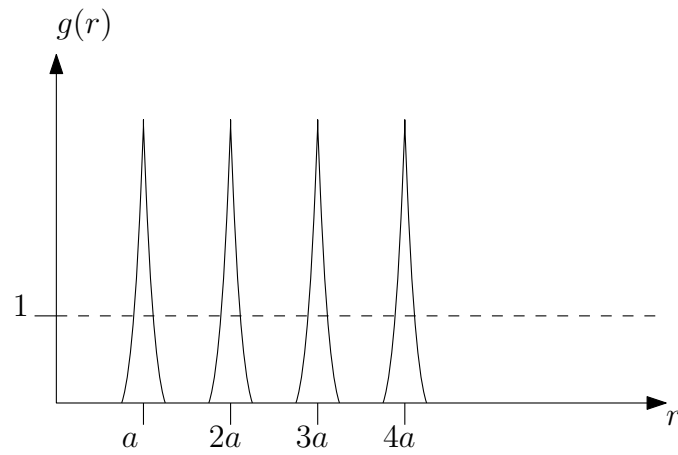


Abbildung 39: 1D-Kette mit Periode a

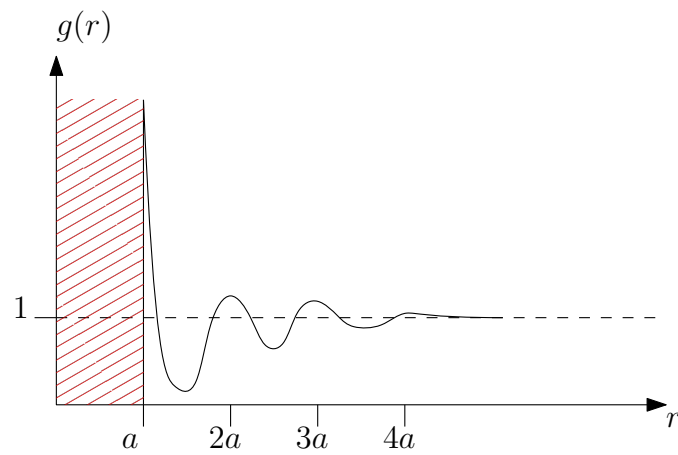


Abbildung 40: amorphe Festkörper aus harten Kugeln mit Radius R , $a = 2R$

im gestreiften Bereich kann keine harte Kugel sein.

Das Beugungsbild zeigt schwach ausgeprägte Ringe um die 0-te Ordnung

3 Die Dynamik des Kristallgitters

3.1 Phononen und ihre Dispersionsrelation

3.1.1 1D-Modell, einatomige Basis

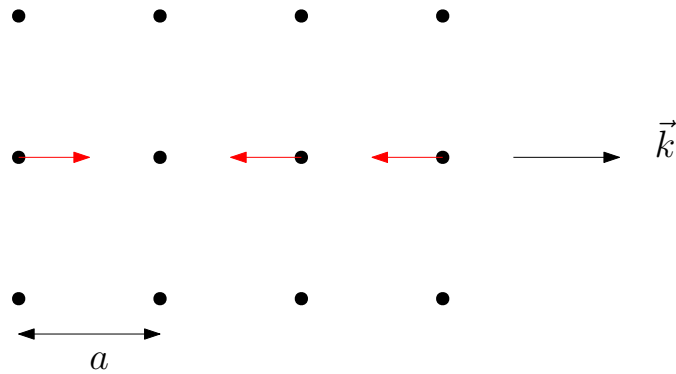


Abbildung 41: Longitudinale Schwingung

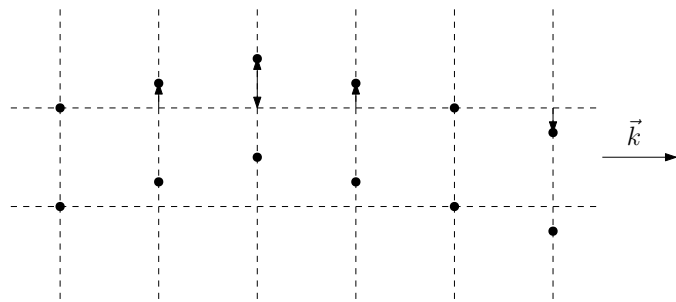


Abbildung 42: Transversale Schwingung

2 transversale Schwingungen:

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

D kann hierbei für longitudinale und transversale Schwingungen unterschiedlich sein
Ansatz:

$$\begin{aligned} u_n &= u \cdot e^{ikan} \cdot e^{-i\omega t} \\ -\omega^2 m u \cdot e^{ikan} \cdot e^{-i\omega t} &= D(u e^{ikan} e^{-i\omega t} e^{ika} - 2u e^{ikan} e^{-i\omega t} + u e^{ikan} e^{-i\omega t} e^{-ika}) \\ \omega^2 &= \frac{D}{M}(2 - (e^{ika} + e^{-ika})) = 2\frac{D}{M}(1 - \cos ka) = 4\frac{D}{M} \sin^2\left(\frac{1}{2}ka\right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \omega = \pm 2\sqrt{\frac{D}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right|$$

Phononen-Dispersionsrelation

$\pm$ wegen $k \rightarrow -k$ Symmetrie!
Graphisch:

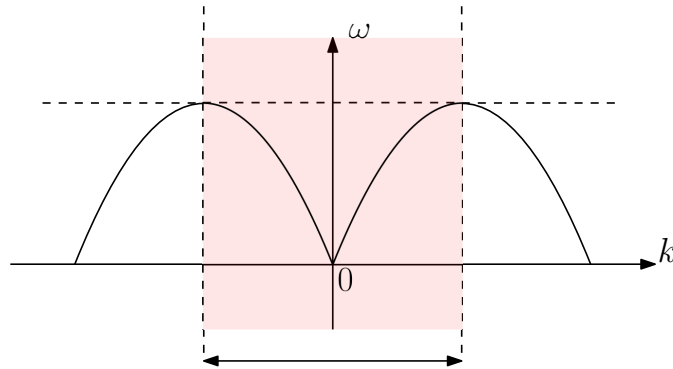


Abbildung 43: 1. Brillouin-Zone (= Wigner Seitz-Zelle des reziproken Gitters)

Für $|k| \ll \frac{\pi}{a} \Rightarrow \frac{\omega}{k} = \text{const.} = \sqrt{\frac{D}{M}}a = \text{Schallgeschwindigkeit}$
Die 1. Brillouin-Zone enthält alle Information

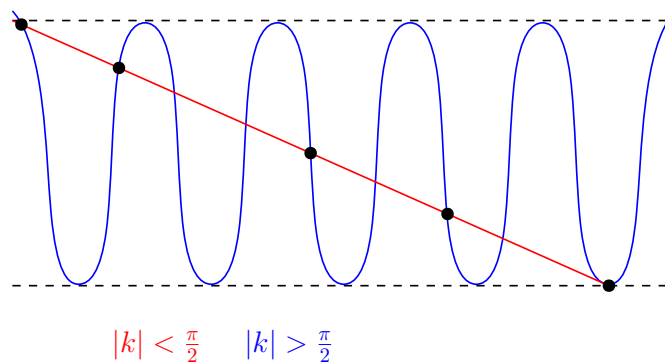


Abbildung 44: Phononenschwingung

Physikalisch ist die Auslenkung nur an den Gitterpunkten relevant! Phononen sind die Quanten der klassischen (harmonischen) Gitterschwingungen.

3.1.2 1D-Modell, zweiatomige Basis

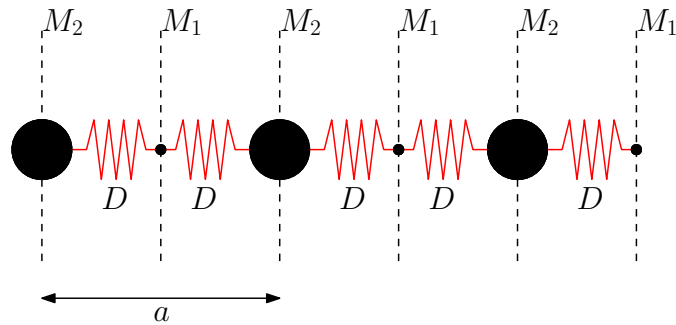


Abbildung 45: zweiatomige Basis

$$\omega^2 = D \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \cdot \sin^2 \left(\frac{1}{2} k a \right)}$$

Veranschaulichungen:

- Betrachte $M_2 \gg M_1 \Rightarrow M_2$ fest: alle M_1 schwingen im Gleichtakt gegen $M_2 \Rightarrow$ endliche Frequenz ω bei $k = 0$.

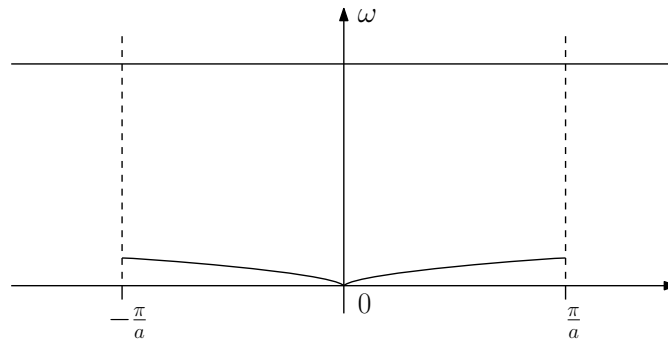


Abbildung 46: $M_2 \gg M_1$

- Betrachte $M_1 = M_2 \Rightarrow$ wie einatomige Kette nur $a \rightarrow 2a$ (nicht-primitive Einheitszelle) $\Rightarrow$ Rand der 1. Brillouin-Zone $\frac{\pi}{a} \rightarrow \frac{\pi}{2a}$

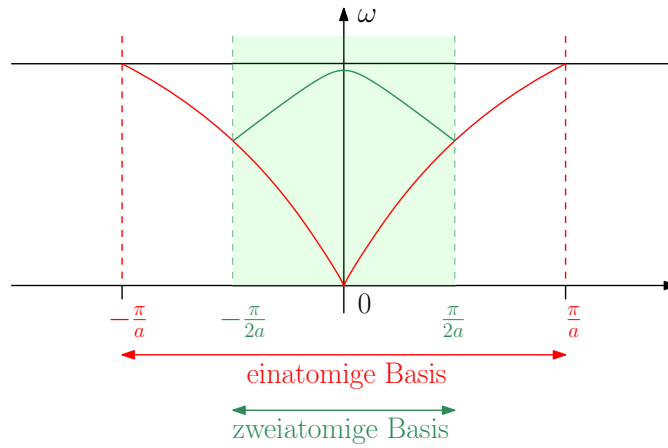


Abbildung 47: $M_2 = M_1$

- Betrachte $M_1 \neq M_2$, $M_2 > M_1$

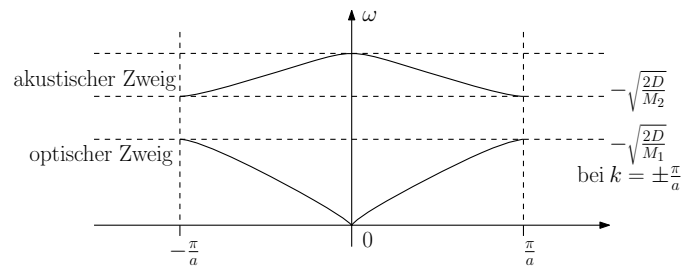


Abbildung 48: $M_1 \neq M_2, M_2 > M_1$

Transversal optische (TO) Phononen

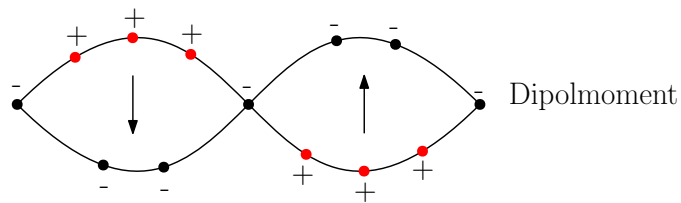


Abbildung 49: Transversal Optische Phononen

transversal akustische (TA) Phononen

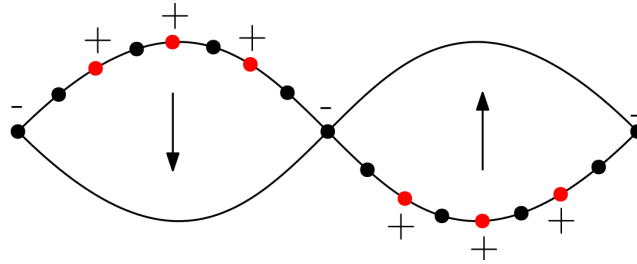


Abbildung 50: Transversal akustische Phononen

es gibt „TO, TA, LO, LA“ Phononen. **Zweiatomige Basis:**

- 3 akustische Zweige (1LA, 2TA)
- 3 optische Zweige (1LO, 2TO)

p-atomige Basis

- 3 akustische Zweige
- 3p-3 optische Zweige

30.11.2017

3.1.3 Experimentelle Bestimmung der Phonondispersionsrelation

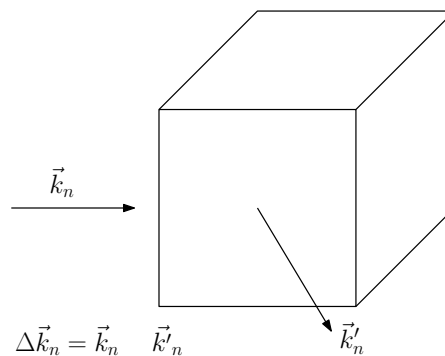


Abbildung 51: inelastische Neutronenstreuung

Inelastische Neutronenstreuung:

$$\Delta \vec{k}_n = \vec{G} \pm \vec{k} \quad \text{inelastisch}$$

dabei wird „+“ bei Emission und „-“ bei Absorption eines Phonons verwendet. Die Energiebilanz des Neutrons ist gegeben durch:

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

hierbei gilt die selbe Konvention.

Ein Sonderfall ist die inelastische Lichtstreuung (Raman-Streuung):

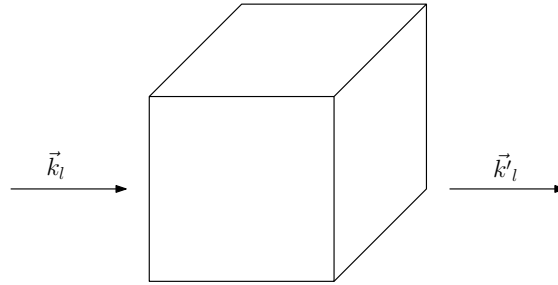


Abbildung 52: Raman-Streuung

Hier gilt

$$\Delta \vec{k}_l = \vec{G} \pm \vec{k} = 0,$$

da keine Beugung auftritt. Weiterhin gilt:

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

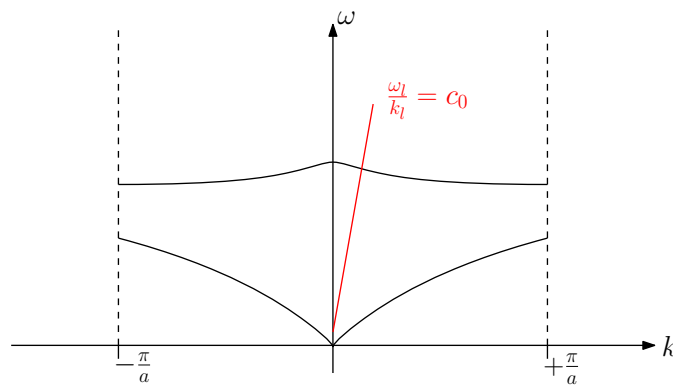


Abbildung 53: $k - \omega$ -Diagramm

Es gilt, dass $c_0 \gg$ Schallgeschwindigkeit. Daher ist k_l des Photons sehr klein. Gemessen wird näherungsweise $\omega(\vec{k} = 0)$. Analog zur Brillouin-Streuung für akustische Photonen.

Elastische Wechselwirkung mit Licht (Transmission, Reflexion) Da $|\vec{k}_l| \ll \frac{\pi}{a}$ gilt, wird die Wechselwirkung näherungsweise mit optischen Photonen bei $\vec{k} = 0$ betrachtet. Dies entspricht einer homogenen Anregung im Ortsraum $\Rightarrow$ Lorentz-Oszillator-Modell (siehe Ex II, III). Bei einer optischen Phononenergie von $\vec{k} = 0$ verwenden wir ω_0 . Daraus folgt für die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b \left(1 + \frac{\frac{f}{\epsilon_b}}{\omega_0^2 - \omega^2 - fi\gamma\omega} \right)$$

Dabei ist ω die Schwingungsfrequenz des Lichts.

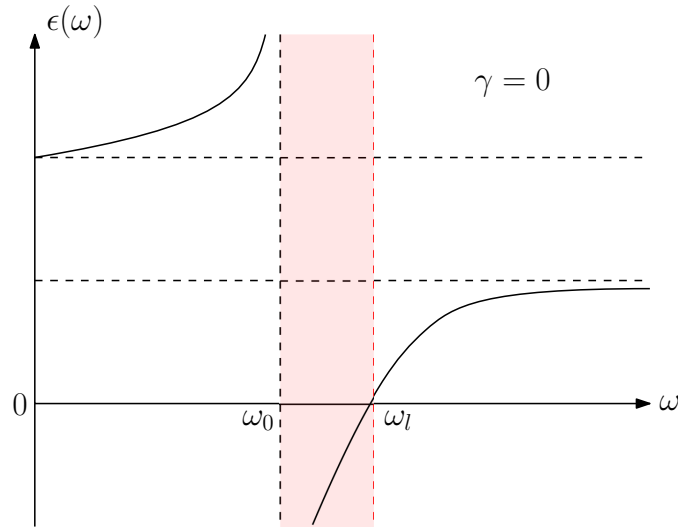


Abbildung 54: dielektrische Funktion

Im roten Bereich ist keine optische Wellenausbreitung möglich, daraus folgt eine Reflexion von 100 %. Hierbei ist ω_l die longitudinale Frequenz mit $\epsilon(\omega) = 0$. Daraus folgt, dass $\nabla \vec{D} = 0 = \nabla(\epsilon \vec{E})$ auch für longitudinale Polarisierung erfüllt ist.

3.2 Spezifische Wärme des Kristallgitters

In der Festkörperphysik interessiert man sich oft für die Temperaturabhängigkeit von Größen, d.h. für den thermischen Erwartungswert. Aus der inneren Energie $U(T)$ folgt für die spezifische Wärme:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

siehe Ex III.

Einschub: Wiederholung Für einen Würfel gilt, dass $\langle A \rangle$ dem Erwartungswert der Augenzahl entspricht:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{n=1}^6 A_n \cdot p_n}{\sum_{n=1}^6 p_n} = 3$$

mit den Möglichkeiten $A_n \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ und der konstanten Wahrscheinlichkeit p_n . In der Physik gilt für den Erwartungswert:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_n A_n \cdot e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}$$

Hier ist $e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$ der sogenannte Boltzmannfaktor und $\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$ die Zustandssumme, welche einer Normierung entspricht.

Beispiel: Erwartungswert Zahl der Phononen $n_{\vec{k}}$ beim Wellenvektor $\vec{k}$:

$$\begin{aligned}\langle n_{\vec{k}} \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot e^{-\frac{n\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T}}} \quad \text{mit } X := e^{-\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T}} \\ &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot X^n}{\sum_{n=0}^{\infty} X^n} = \frac{\frac{x}{(1-x)^2}}{\frac{1}{1-x}} = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{x^{-1}-1} \\ \Rightarrow \langle n_{\vec{k}} \rangle &= \frac{1}{e^{-\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T}} - 1} \quad \text{Bose-Faktor}\end{aligned}$$

5.12.2017

3.2.1 Einstein-Modell

Näherungen:

- Berücksichtigung nur optischer Phononen
- Dispersionslos, d.h. $\omega(\vec{k}) = \omega_{\vec{k}} = \omega_0 = \text{const.}$
- Polarisationsunabhängig

$$\langle U \rangle = \left\langle \sum_{\vec{k}, \sigma} n_{\vec{k}} \cdot \hbar\omega_{\vec{k}} \right\rangle = 3\hbar\omega_0 \langle n_{\vec{k}} \rangle \cdot \left(\sum_{\vec{k}} 1 \right) = 3N \cdot \hbar\omega_0 \frac{1}{\exp(-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}) - 1}$$

Hierbei wurde genutzt, dass die Summe über die Polarisationen $\sum_{\sigma} = 3$ und N die Anzahl der möglichen Werte von $\vec{k}$ sind. Außerdem ist $\Theta_E := \frac{\hbar\omega_0}{k_B}$ die Einstein-Temperatur. Nun folgt für die spezifische Wärmekapazität:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 k_B \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2}$$

Somit gilt für die Grenzfälle:

$$\begin{aligned}C_V(T \rightarrow 0) &= 0 \\ C_V(T \rightarrow \infty) &= 3Nk_B\end{aligned}$$

der zweite Grenzfall trägt den Namen Gesetz von Dulong-Petit

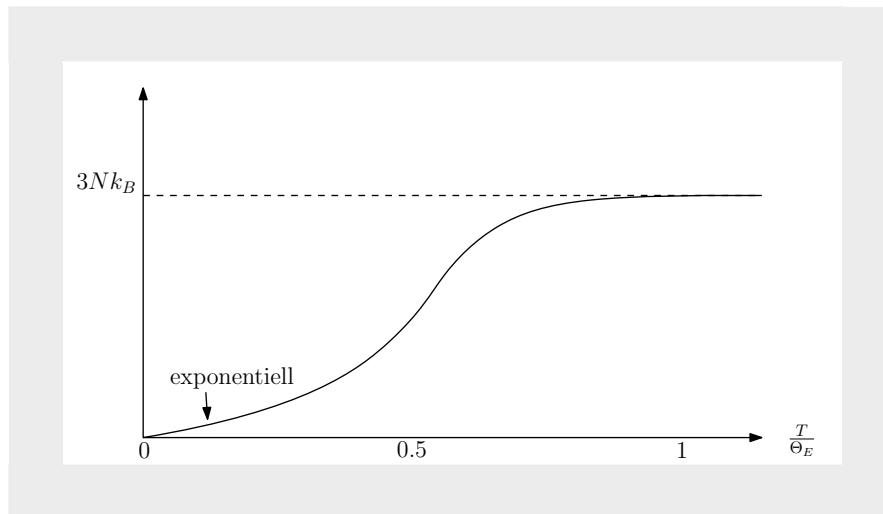


Abbildung 55: graphische Darstellung der spezifischen Wärmekapazität

Für einen unendlich großen Kristall ist $N = \infty$. Was ist $N = \sum_{\vec{k}}$ für einen endlichen Kristall?

Für 1D gilt:

$$u(n \cdot a) = u_n = u e^{i k n a} e^{-i \omega t}$$

Fordere periodische Randbedingung, d.h.

$$u(n \cdot a + L) = u(n \cdot a)$$

mit der Kristalllänge L . Daraus folgt:

$$u(n \cdot a + L) = u e^{i k n a + i k L} e^{-i \omega t}$$

$$e^{i k L} = 1$$

$$\Rightarrow k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, + \frac{M\pi}{L} \quad M = \frac{L}{a}$$

für gerade M .

2D: Übertragen ins zweidimensionale gilt dann:

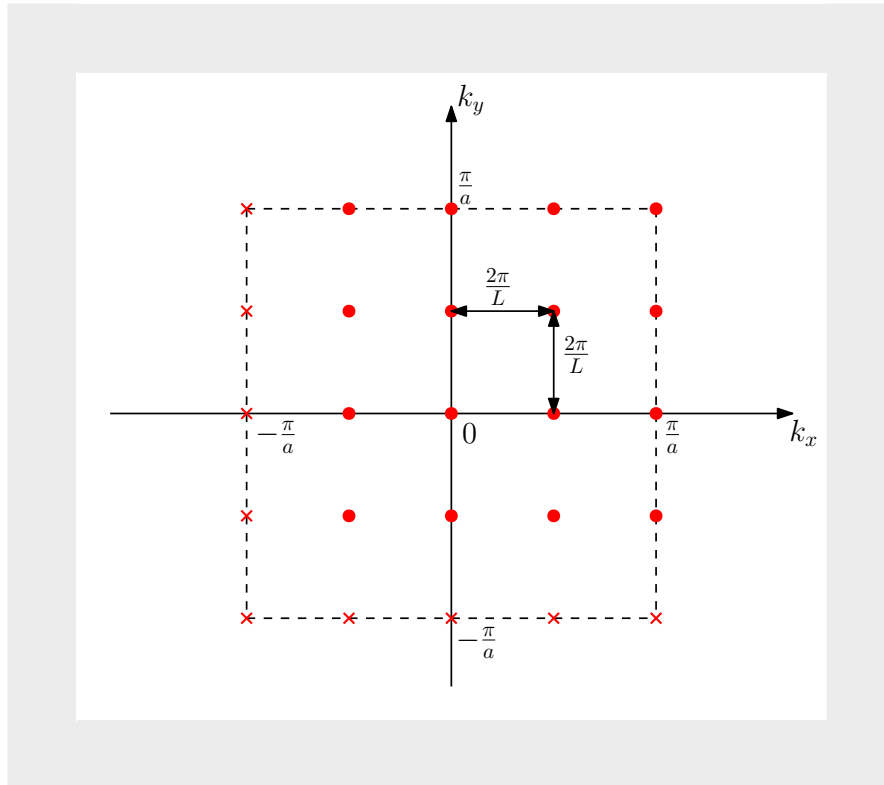


Abbildung 56: 2D

$$N = \left(\frac{L}{a}\right)^2$$

3D: Im $\vec{k}$ -Raum Volumen $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ liegt genau ein Zustand. Das gesamte Volumen der Brillouin-Zone ist $V = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$. Daraus folgt die Zahl der Zustände $N = \left(\frac{L}{a}\right)^3$

3.2.2 Debeye-Modell

Näherungen:

- Berücksichtigung nur akustischer Phononen
- Nähere Dispersion $\omega_{\vec{k}} = \omega(\vec{k}) = \omega(k) = v \cdot k$ mit Schallgeschwindigkeit v
- Polarisationsunabhängigkeit

$$\begin{aligned}
\langle U \rangle &= \left\langle \sum_{\vec{k}, \sigma} n_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \right\rangle = 3 \sum_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}} \rangle \hbar \omega_{\vec{k}} = 3 \sum_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}} \rangle \cdot \hbar \omega_{\vec{k}} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - \hbar \omega_{\vec{k}}) dE}_{=1} \\
&= 3 \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\vec{k}} (\langle n_{\vec{k}} \rangle \hbar \omega_{\vec{k}} \delta(E - \hbar \omega_{\vec{k}})) dE = 3 \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\left(\sum_{\vec{k}} \delta(E - \hbar \omega_{\vec{k}}) \right)}_{=: D(E)} n(E) E dE
\end{aligned}$$

Hier wurde in der letzten Zeile die Zustandsdichte $D(E) := \sum_{\vec{k}} \delta(E - \hbar \omega_{\vec{k}})$ eingeführt. Des Weiteren ist zu beachten, dass in der letzten Zeile nur die Summanden mit $\hbar \omega_{\vec{k}} = E$ von Null verschieden sind. Schlussendlich folgt:

$$\Rightarrow U = 3 \int_{-\infty}^{\infty} D(E) n(E) E dE$$

Der Bose-Faktor ist definiert durch:

$$N(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1}$$

Zustandsdichte Mathematisch gilt:

$$D(E) = \sum_{\vec{k}} \delta(E - \hbar \omega_{\vec{k}}) \approx \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \int \delta(E - \hbar \omega_{\vec{k}}) d^3 k$$

für makroskopische Festkörper mit $L \gg a$.

Anschaulich bedeutet das: $\int_0^E D(\tilde{E}) d\tilde{E}$ ist die Zahl der Zustände mit Energien $[0, E] =: N(E)$:

$$N(E) = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}$$

Mithilfe des Dreisatzes und $E = \hbar \omega_{\vec{k}} = \hbar v k$ folgt:

$$\begin{aligned}
N(E) &= \frac{4}{3}\pi \left(\frac{E}{\hbar v}\right)^3 \left(\frac{2\pi}{L}\right)^{-3} = \frac{V}{6\pi^2 \hbar^3 v^3} E^3 \\
\Rightarrow D(E) &= \frac{dN}{dE}
\end{aligned}$$

Somit gilt also

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} E^2 \sim E^2$$

Wobei hier formal eigentlich $\theta(E)$ statt E geschrieben werden müsste.

Für die Zustandsdichte der akustischen Phononen in 3D gilt: wenn ein maximales k existiert, existiert auch ein maximales E .

Aus der Zahl der Zustände $N = \left(\frac{L}{a}\right)^3$ folgt nun:

$$\begin{aligned} N(E) &\leq N \\ \Rightarrow \frac{V}{6\pi^2 \hbar^3 v^3} E^3 &\leq \left(\frac{L}{a}\right)^3, \quad L^3 = V \\ E_{max} &= \frac{\hbar v}{a} (6\pi^2)^{\frac{1}{3}} = \hbar \omega_{max} = \hbar v k_{max} \\ \Rightarrow k_{max} &= \frac{(6\pi^2)^{\frac{1}{3}}}{a} \approx 0.68 \cdot \frac{\pi}{a} < \frac{\pi}{a} \end{aligned}$$

k_{max} wird auch Debeye-Wellenvektor k_D genannt. Für U folgt nun:

$$\begin{aligned} U &= 3 \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} \int_0^{E_{max}} \frac{E^3}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1} dE, \quad x := \frac{E}{k_B T}, \quad dE = k_B T dx \\ &= 3 \frac{V k_B T}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} \int_0^{x_{max}} \frac{(x k_B T)^3}{e^x - 1} dx \end{aligned}$$

Diese Gleichung kann für beliebige Temperaturen nur numerisch gelöst werden. Für den Grenzfall $T \rightarrow 0$ geht x_{max} gegen ∞ und damit:

$$U = 3 \frac{V k_B T}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx}_{=\pi^4/15} = \frac{9\pi^4}{15} N k_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

mit der Debeye-Temperatur θ_D :

$$\begin{aligned} \hbar \omega_{max} &=: k_B \theta_D \\ \theta_D &= \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \end{aligned}$$

Typische Werte für die Debye-Temperatur liegen zwischen 100 und 400 K.

Nun kann die spezifische Wärmekapazität geschrieben werden als:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad \text{Debeyesches Gesetz}$$

Das Debeyesche T^3 Gesetz für ($T \rightarrow 0$) ist analog zum Stefan-Boltzmann-Gesetz.

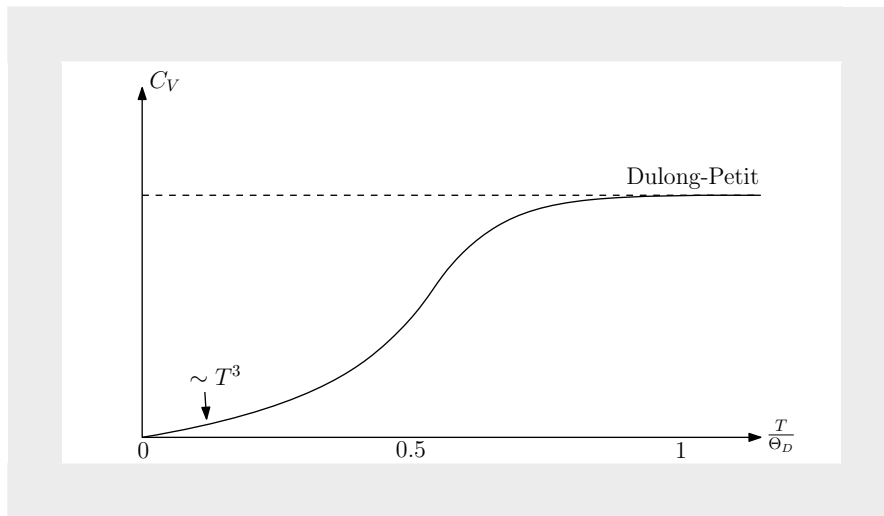


Abbildung 57: graphische Darstellung des Debeyeschen Gesetzes

Anschaulich bedeutet dies nun folgendes:

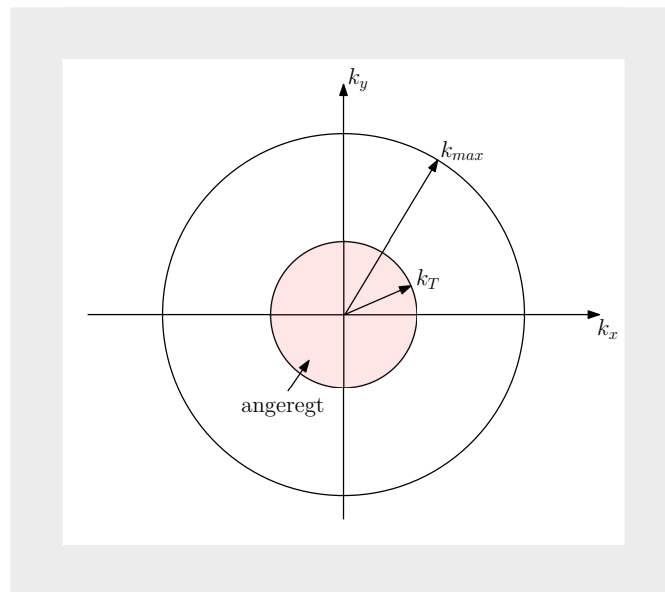


Abbildung 58: Phasenraum

$$U \sim k_B T \left(\frac{k_T}{k_{max}} \right)^3 \sim k_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

$$\Rightarrow C_V \sim T^3$$

3.3 Thermische Ausdehnung

7.12.2017

Erinnerung: Energie eines Atoms/ Ions U

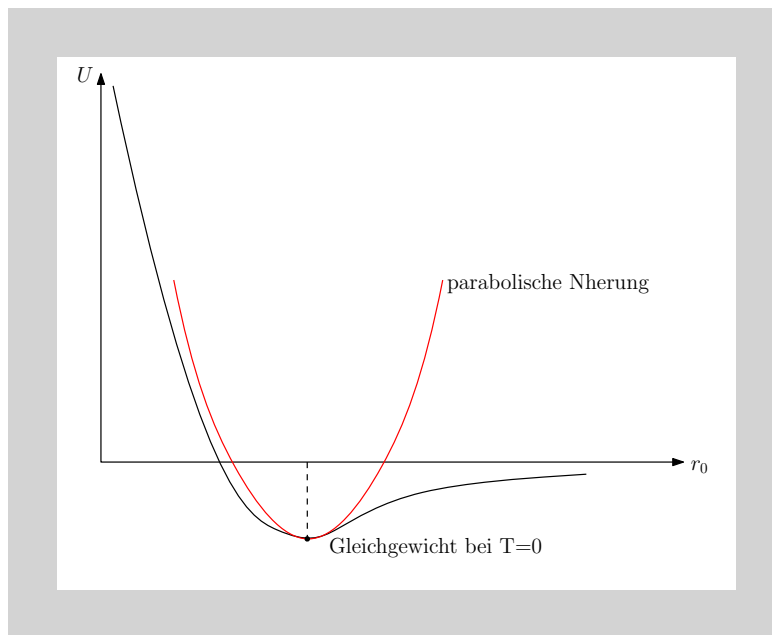


Abbildung 59: Energie eines Atoms U mit parabolischer Näherung

Für die Energie eines Atoms U kann die Näherung eines harmonischen Oszillators im Punkt $T = 0$ angewendet werden:

$$U = \frac{1}{2}Du^2$$

mit der Auslenkung u aus der Ruhelage. Der Energienullpunkt ist hierbei auf $U(0)$ gesetzt.

Der thermische Erwartungswert von U liegt mit der bekannten Formel bei:

$$\langle u \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} u \cdot e^{-\frac{U(u)}{k_B T}} du}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U(u)}{k_B T}} du} \quad (*)$$

Für $U(u)$ gilt in parabolischer Näherung:

- der Integrand im Zähler ist asymmetrisch
- für den Erwartungswert gilt $\langle u \rangle = 0$
- es gibt keine Längenänderung des Festkörpers (BLITZ-Experiment)

Nun wird eine genauere Näherung gewählt:

$$U(u) = \frac{1}{2}Du^2 - g \cdot u^3 \pm \dots$$

Somit gilt für den Zähler von (*):

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} u \cdot \exp\left(-\frac{U(u)}{k_B T}\right) du &\approx \int_{-\infty}^{\infty} u \cdot \exp\left(-\frac{\frac{1}{2} D u^2}{k_B T}\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{k_B T} g u^3 \pm \dots\right) du \\ &= \frac{g}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} u^4 e^{-\frac{\frac{1}{2} D u^2}{k_B T}} du = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} g \left(\frac{2}{D}\right)^{\frac{5}{2}} (k_B T)^{\frac{3}{2}}\end{aligned}$$

Hierbei wird beachtet, dass die Exponentialfunktion für $T \rightarrow \infty$ entwickelt werden darf. Für den Nenner von (*) gilt:

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{U(u)}{k_B T}\right) du &\approx \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2} D u^2}{k_B T}\right) du = \sqrt{\pi} \sqrt{k_B T} \sqrt{\frac{2}{D}} \\ \Rightarrow \langle u \rangle &= \frac{\frac{3}{4} \sqrt{\pi} g \left(\frac{2}{D}\right)^{\frac{5}{2}} (k_B T)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi} \sqrt{k_B T} \sqrt{\frac{2}{D}}} \\ \Rightarrow \langle u \rangle &= \frac{3}{4} g \left(\frac{2}{D}\right)^2 k_B T \sim T\end{aligned}$$

Hierbei ist g die Anharmonizität und für $g > 0$ gilt Expansion, für $g < 0$ Kontraktion.

4 Elektronische Energiebänder im Festkörper

Näherung: Vernachlässige die Wechselwirkung der e^- untereinander. Das heißt, die e^- bewegen sich im Potential der Kerne:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$$

Eindimensional gilt:

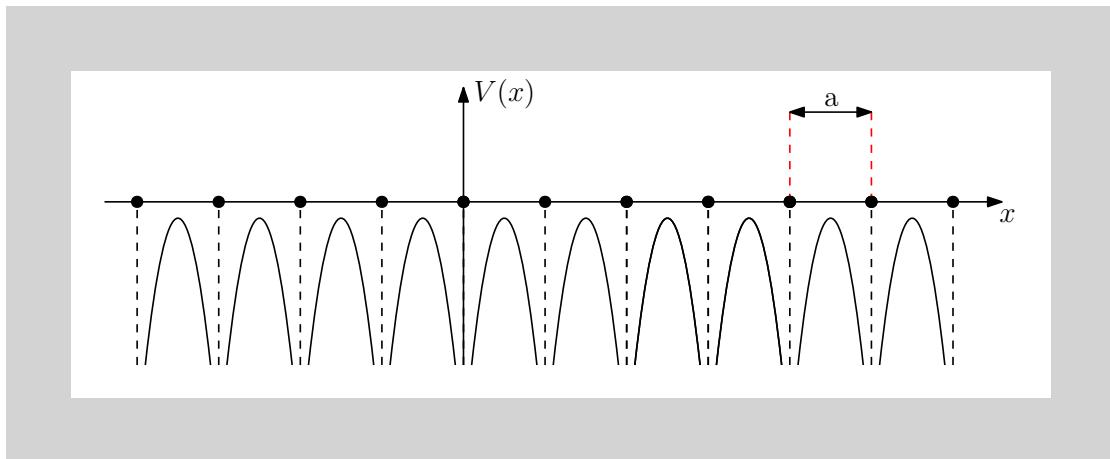


Abbildung 60: eindimensionales Potential der Kerne

Dies ist ein schwieriges Problem. Allerdings kann in diesem Fall die Gitterperiodizität ausgenutzt werden.

4.1 Das Bloch-Theorem

Wir definieren den Translationsoperator $\hat{T}$:

$$\hat{T}\psi(\vec{r}) := \psi(\vec{r} + \vec{T})$$

Für Gittertranslation gilt beispielsweise:

$$\vec{T} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3, \quad u, v, w \in \mathbb{Z}$$

Ferner gilt, dass der Translationsoperator mit dem Hamiltonoperator vertauscht:

$$[H, T] = 0 \quad \forall \vec{T}$$

da gilt: $\hat{T}V(\vec{r}) = V(\vec{r})\hat{T}$. Also haben $\hat{H}$ und $\hat{T}$ ein gemeinsames Eigenfunktionssystem. Für die Eigenwertgleichung für $\hat{T}$ gilt somit:

$$\begin{aligned} \hat{T}\psi(\vec{r}) &= f(\vec{T})\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{T}) \\ \Rightarrow \psi(\vec{r} + \vec{T}_1 + \vec{T}_2) &= f(\vec{T}_1 + \vec{T}_2)\psi(\vec{r}) = f(\vec{T}_1)\psi(\vec{r} + \vec{T}_2) = f(\vec{T}_1)f(\vec{T}_2)\psi(\vec{r}) \\ &\Rightarrow f(\vec{T}_1 + \vec{T}_2) = f(\vec{T}_1)f(\vec{T}_2) \quad \forall \vec{T}_1, \vec{T}_2 \end{aligned}$$

Dabei sind $f(\vec{T})$ die Eigenwerte von $\vec{T}$. Die letzte Relation erfüllen nur Exponentialfunktionen, also ist f eine Exponentialfunktion von $\vec{T}$:

$$f(\vec{T}) = e^{i\vec{k}\vec{T}}$$

mit mathematischem Parameter $i\vec{k}$.

Das Bloch'sche Theorem ist nun:

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

Blosches Theorem

Diese Bedingung wird von den Bloch-Funktionen erfüllt:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Hierbei sind die $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ gitterperiodisch, es gilt also

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Beispiel: $V(\vec{r}) = 0$:

- $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ (nicht normiert), entspricht einer ebenen Welle
- die physikalische Interpretation von $\vec{k}$ ist der Wellenvektor
- dies ist die allgemeinste Lösung (ohne Beweis)

4.2 „Tight-Binding“ Modell

Erinnerung: gekoppelte Potentialtöpfe

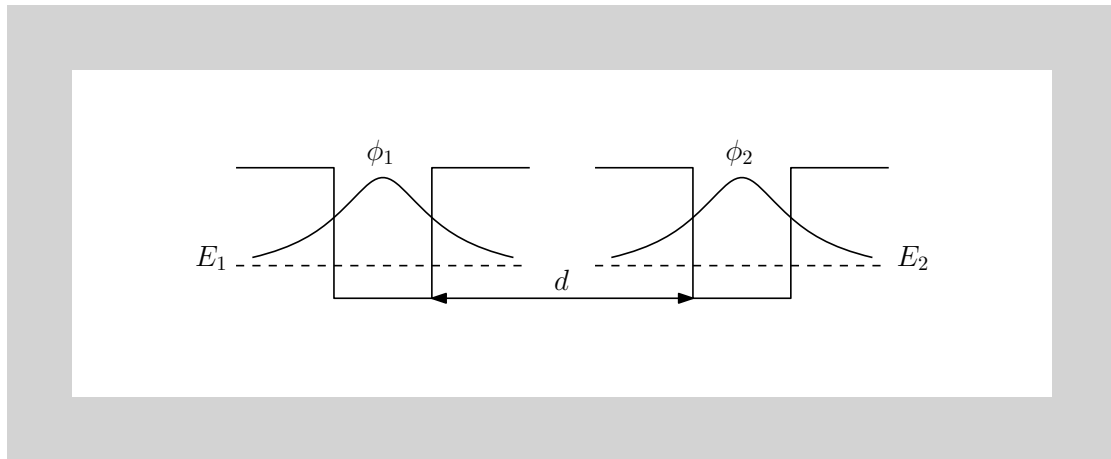


Abbildung 61: zwei gekoppelte Potentialtöpfe

Für die Schrödingergleichung in Matrixschreibweise und Diagonalform gilt in diesem Fall:

$$H\varphi = E\varphi$$

mit

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

Betrachte nun die Wechselwirkung zwischen beiden Töpfen:

$$H \rightarrow H = \begin{pmatrix} E_1 & W \\ W & E_2 \end{pmatrix}$$

$$\det(H - E) = 0 \quad \text{mit } E_1 = E_2 = E_0$$

$$(E_0 - E)^2 - W^2 = 0$$

$$\Rightarrow E_0 - E = \pm W$$

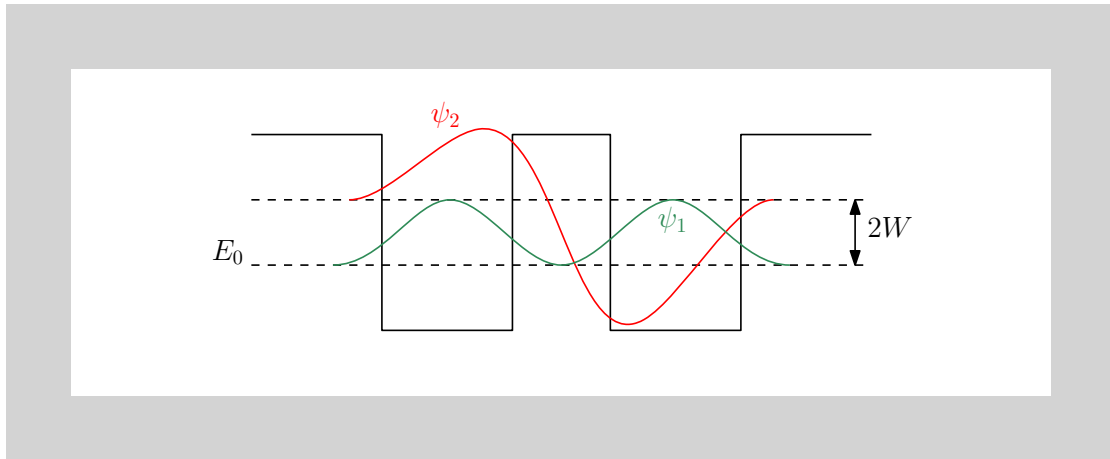


Abbildung 62: Lösung für zwei gekoppelte Potentialtöpfe

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

Analogien:

- gekoppelte klassische harmonische Oszillatoren
- Hybridisierung (Chemie)

4.2.1 Betrachte 1D Modell:

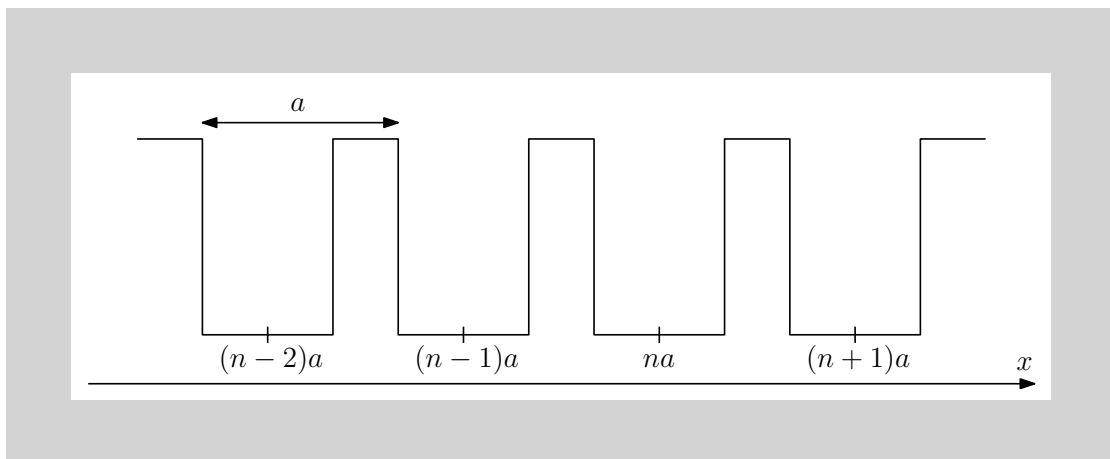


Abbildung 63: eindimensionale gekoppelte Potentialtöpfe

Die Funktionen $\phi(x - na)$ seien die Wellenfunktionen der angekoppelten Töpfe. Nach dem Bloch'schen Theorem müssen die Wellenfunktionen jeweils gleich und durch einen Phasenfaktor $\exp(j \cdot ika)$ verschoben sein.

Näherung: betrachte nur WW zwischen NN (plausibel wegen exponentiellem Abfall der Wellenfunktion)

$$\Rightarrow \hat{H} = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & & \\ & 0 & W & E_0 & W & 0 & \\ & & 0 & W & E_0 & W & 0 \\ & & & 0 & W & E_0 & W \\ & & & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

Ansatz: periodische Randbedingungen:

$$\psi_k(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ikna} \phi(x - n \cdot a)$$

Ist das Bloch-Theorem erfüllt?

$$\begin{aligned} \psi_k(x+a) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ikna} \underbrace{\phi(x-na+a)}_{\substack{x-(n-1)a \\ :=m}} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{ik(m+1)a} \phi(x-ma) \\ &= e^{ika} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{ikma} \phi(x-ma) = e^{ika} \psi_k(x) \quad \checkmark \end{aligned}$$

12.12.17

Einsetzen in Schrödingergleichung: n-te Zeile

$$\begin{aligned} E_0 \psi_k(x) + W(e^{ika} + e^{-ika}) \psi_k(x) &= E(k) \psi_k(x) \\ E_0 + W(e^{ika} + e^{-ika}) &= E(k) \\ \Rightarrow \boxed{E(k) = E_0 + 2W \cos(ka)} \end{aligned}$$

analog in 2D Quadratgittern:

$$E(\vec{k}) = E_0 + 2W(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$$

analog in 3D Quadratgittern:

$$E(\vec{k}) = E_0 + 2W(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a))$$

Der Cosinus kommt durch die Wechselwirkung der NN. Für Betrachtung von mehr Nachbarn entstehen weitere Terme.

graphisch: ($W < 0$) , 1D

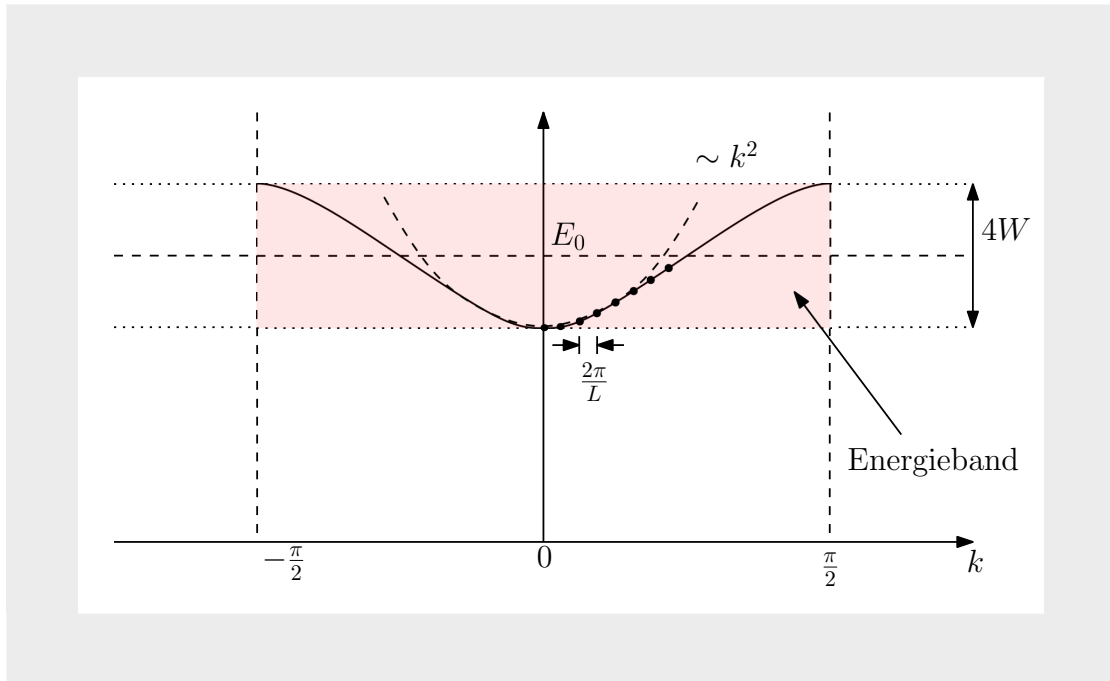


Abbildung 64: Energieband im endlichen Kristall

Die Zeichnung ist für negatives Potential W gezeichnet, andernfalls wäre der Cosinus an der x-Achse gespiegelt. Im endlichen Kristall mit Kantenlänge L sind wieder (siehe Phononen) nur ganzzahlige Vielfache von $\frac{2\pi}{L}$ für k möglich.

Taylorentwicklung für $|k| \ll \frac{\pi}{a}$:

$$\begin{aligned}
 E(k) &= E_0 + 2W \cos(ka) \approx E_0 + 2W \left(1 - \frac{1}{2}(ka)^2 + \dots\right) = \tilde{E}_0 - Wa^2 k^2 \\
 &=: \tilde{E}_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}} \\
 \Rightarrow m_{eff} &= -\frac{\hbar^2}{2Wa^2} \sim \frac{1}{W}
 \end{aligned}$$

In der letzten Zeile wurde ein Koeffizientenvergleich durchgeführt. Große WW -Energie bedeutet kleine Masse und umgekehrt. Die effektive Masse kann sowohl positiv, als auch negativ sein.

Bei N Elementarzellen im Kristall und unter Berücksichtigung der 2 Einstellungen des e^- -Spins hat man

$2N \text{ Zustände / Band}$

Beispiel: 1 Atom/ EZ das $1e^-$ zum Band beiträgt. Also ist das Band halb besetzt.

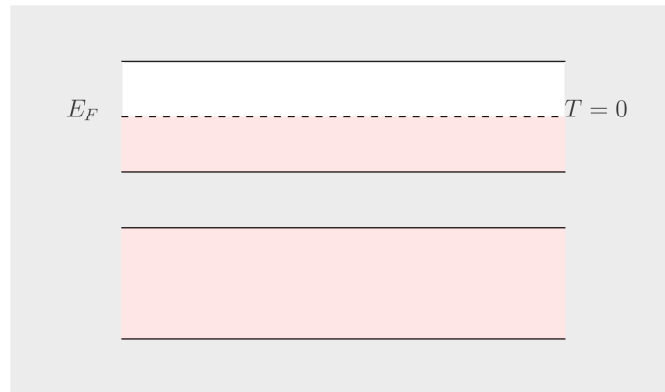


Abbildung 65: Metall

Beispiel: 1 Atom/ EZ, das $2e^-$ zum Band beiträgt. Also ist das Band voll besetzt.

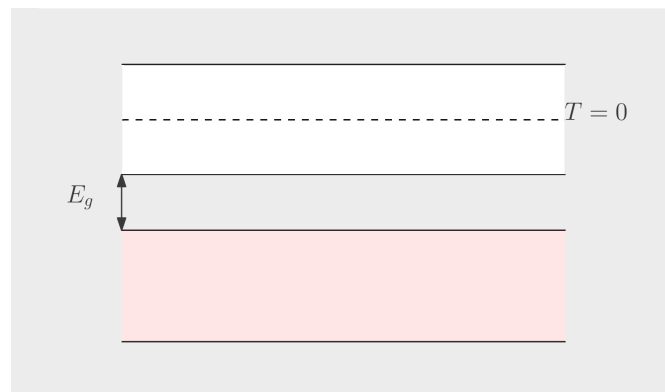


Abbildung 66: Halbleiter bzw. Isolator

4.3 Die Näherung fast freier Elektronen

Für „ganz“freie Elektronen gilt:

$$\psi_k(x) = e^{ikx}$$

$$H\psi_k(x) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi_k$$

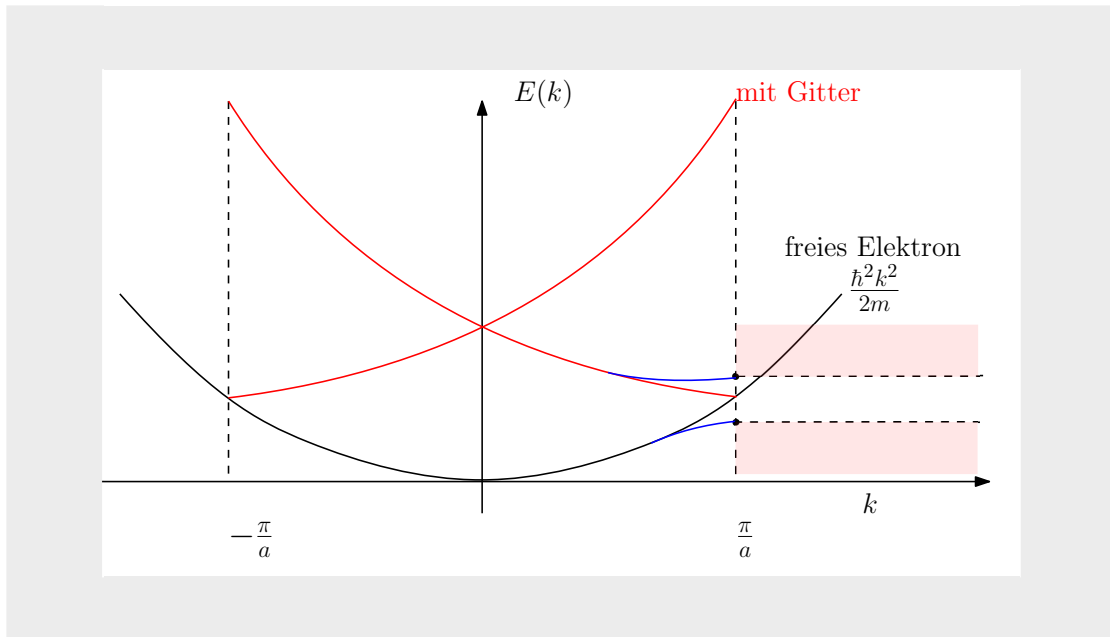


Abbildung 67: Ganz freie Elektronen

$V(\vec{r})$ ist gitterperiodisch, also ist eine Fourierreihenentwicklung möglich.

Zur Erinnerung: 1D

$$\begin{aligned} V(x) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \tilde{V}_n e^{in \frac{2\pi}{a} x}, \quad G := n \frac{2\pi}{a} \\ &= \sum_G \tilde{V}(G) e^{iGx} \end{aligned}$$

Nun in drei Dimensionen:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{V}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

Außerdem muss die Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ dem Blochschen Theorem genügen. $\mu_{\vec{k}}(\vec{r})$ ist ebenfalls gitterperiodisch:

$$\begin{aligned} \mu_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} \tilde{\mu}_{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \\ \Rightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_{\vec{G}} \tilde{\mu}_{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \end{aligned}$$

14.12.2017

Zur Erinnerung: Eigenfunktion des „leeren“ Kristalls:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_0\right)\psi_k^0(\vec{r}) = E_0\psi_k^0$$

mit $E_0 = V_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$\psi_k(\vec{r})$ in Schrödingergleichung einsetzen:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_{\vec{G}''} \tilde{V}(\vec{G}'')e^{i\vec{G}''\vec{r}}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot \sum_{\vec{G}'} \tilde{\mu}_k(\vec{G}')e^{i\vec{G}'\vec{r}} = E(k) \cdot \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot \sum_{\vec{G}'} \tilde{\mu}_k(\vec{G}')e^{i\vec{G}'\vec{r}} \\ \Rightarrow & \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}'} c(\vec{k}, \vec{G}') \tilde{\mu}_k(\vec{G}')e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\vec{r}} + \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}''} \tilde{V}(\vec{G}'')e^{i\vec{G}''\vec{r}} \sum_{\vec{G}'} \tilde{\mu}_k(\vec{G}')e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\vec{r}} = 0 \\ & \sum_{\vec{G}'} c(\vec{k}, \vec{G}') \tilde{\mu}_k(\vec{G}')e^{i(\vec{G}'-\vec{k})\vec{r}} + \sum_{\vec{G}''} \tilde{V}(\vec{G}'')e^{i(\vec{G}''-(\vec{k}+\vec{G}'))\vec{r}} \sum_{\vec{G}'} \tilde{\mu}_k(\vec{G}') = 0 \end{aligned}$$

Mit $c(\vec{k}, \vec{G}') = \left(\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G}')^2 - E(k)\right)$ Dabei wurde in der letzten Zeile mit $\sqrt{V}e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\vec{r}}$ multipliziert.

Nun folgt mit der Relation

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{G}\vec{r}} d^3x = \delta(\vec{G})(2\pi)^3$$

durch Integration über d^3x

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G})^2 - E(k)\right) \tilde{\mu}_k(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}'} \tilde{V}(\vec{G} - \vec{G}') \tilde{\mu}_k(\vec{G}') = 0$$

Hauptgleichung zur Bestimmung der $\tilde{u}_k(\vec{G})$

$\tilde{V}(\vec{G})$ und $\tilde{u}_k(\vec{G})$ sollen nun für große $|\vec{G}|$ abfallen. Mit

$$E(k) = E_0(k) = V_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \tilde{V}(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

folgt nun für $\vec{G}' = 0, \vec{G}$:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G})^2 - E(k)\right) \cdot \tilde{\mu}_k(\vec{G}) + \tilde{V}(0)\tilde{\mu}_k(\vec{G}) + \tilde{V}(\vec{G})\tilde{\mu}_k(0) = 0 \\ & \left(\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G})^2 - \tilde{V}(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \cdot \tilde{\mu}_k(\vec{G}) + \tilde{V}(0)\tilde{\mu}_k(\vec{G}) + \tilde{V}(\vec{G})\tilde{\mu}_k(0) = 0 \\ \Rightarrow & \tilde{\mu}_k(\vec{G}) = \frac{\tilde{V}(\vec{G})\tilde{\mu}_k(0)}{\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}^2 - (\vec{k} + \vec{G})^2)} \end{aligned}$$

$\tilde{\mu}_k(\vec{G})$ wird also sehr groß für die Fälle

$$\begin{aligned}\vec{k}^2 &= (\vec{k} + \vec{G})^2 \\ \vec{G}^2 &= 2\vec{k}\vec{G}\end{aligned}$$

Wobei der zweite Fall der Brillouin-Beugungsbedingung entspricht.

Wir beschränken uns nun auf $\vec{k} = \vec{k}_B$.

Für die dominanten Beiträge $\tilde{\mu}_{k_B}(0)$, $\tilde{\mu}_{k_B}(\vec{G})$ ergibt sich nun das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\hbar^2 \vec{k}_B^2}{2m} - E(\vec{k}_B)\right) \tilde{\mu}_{k_B}(0) + \tilde{V}(0) \tilde{\mu}_{k_B}(0) + \tilde{V}(-\vec{G}) \tilde{\mu}_{k_B}(\vec{G}) &= 0 \\ \left(\frac{\hbar^2 \vec{k}_B^2}{2m} - E(\vec{k}_B)\right) \tilde{\mu}_{k_B}(\vec{G}) + \tilde{V}(\vec{G}) \tilde{\mu}_{k_B}(0) + \tilde{V}(0) \tilde{\mu}_{k_B}(\vec{G}) &= 0 \\ \Rightarrow \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 \vec{k}_B^2}{2m} - E(\vec{k}_B) + \tilde{V}(0) & \tilde{V}(-\vec{G}) \\ \tilde{V}(\vec{G}) & \frac{\hbar^2 \vec{k}_B^2}{2m} - E(\vec{k}_B) + \tilde{V}(0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\mu}_{k_B}(0) \\ \tilde{\mu}_{k_B}(\vec{G}) \end{pmatrix} &= 0\end{aligned}$$

Es existiert eine nichttriviale Lösung für $\det() = 0$ mit $E_0(\vec{k}_B) := \frac{\hbar^2 \vec{k}_B^2}{2m} + \tilde{V}(0)$:

$$(E(\vec{k}_B) - E_0(\vec{k}_B))^2 = |\tilde{V}(\vec{G})|^2$$

Daraus folgt leicht:

$$E(\vec{k}_B) = E_0(\vec{k}_B) \pm |\tilde{V}(\vec{G})|$$

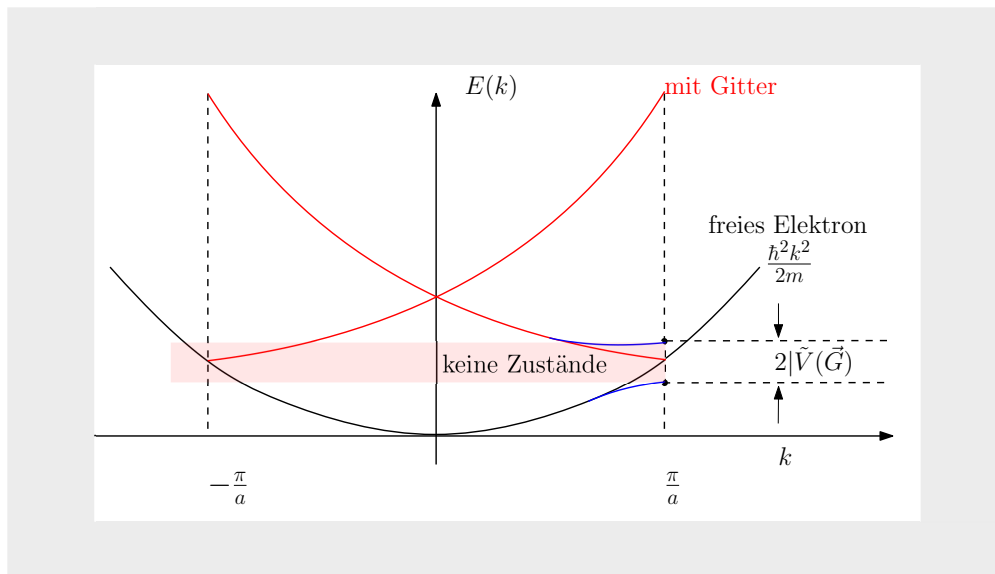


Abbildung 68: anschauliche Interpretation

Anschauliche Interpretation: Ein Elektron mit $k = \frac{\pi}{a}$ wird Bragg-reflektiert zu $k = -\frac{\pi}{a}$, wodurch eine stehende Welle entsteht:

$$\psi_k(x) \sim \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

bzw.

$$\psi_k(x) \sim \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

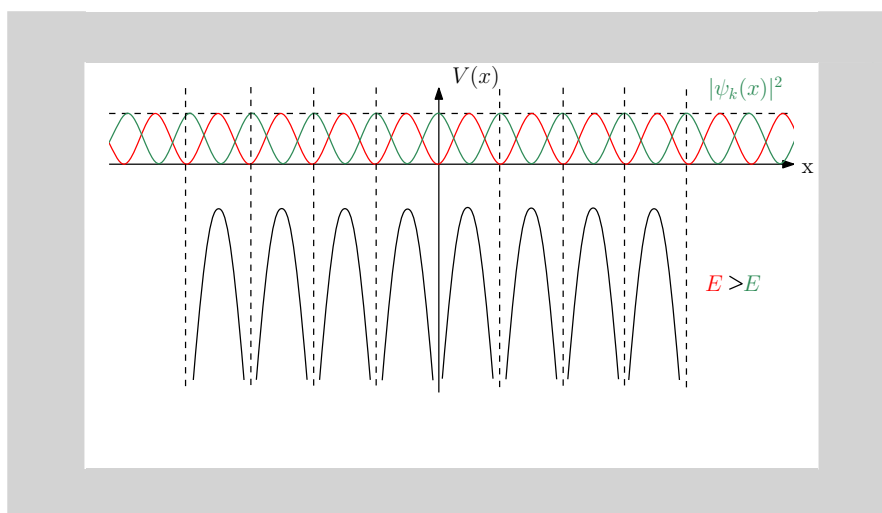


Abbildung 69: Konstruktion von Isoenergieflächen, Folien

5 Metalle

5.1 Das Modell effektiver Massen

siehe 4.2: per Definition ist das oberste Band halb gefüllt.

$$E(k) = \frac{\hbar k^2}{2m_{eff}}$$

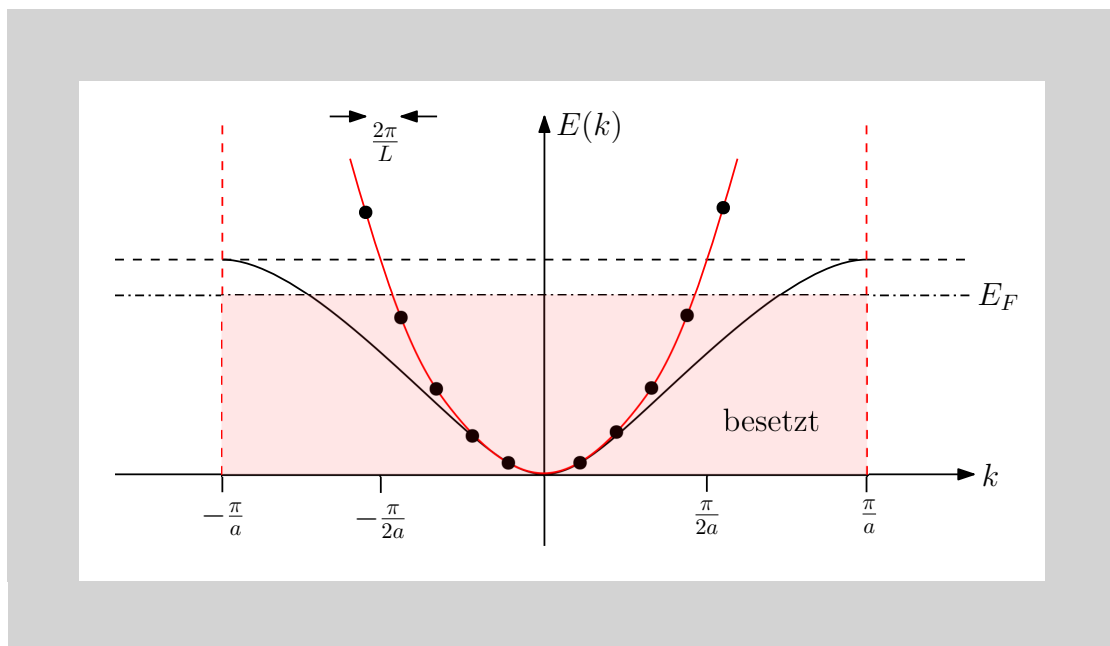


Abbildung 70: Energie mit parabolischer Näherung bei $T=0$

$\langle f_k \rangle$ sei der thermische Erwartungswert der Zahl der e^- bei k (analog zu $\langle \mu_k \rangle$ bei Phononen).

- e^- sind Fermionen, bei $T = 0$ ist der thermische Erwartungswert $\langle f_k \rangle$ entweder gleich 0 oder 1
- die Elektronenzahl ist erhalten: $N_e = \text{const} = 2 \cdot \sum_{\vec{k}} \langle f_k \rangle$ (*) (die 2 kommt vom Spin)

Vergleiche Erwartungswerte (ohne Beweis):

$$\langle \mu_k \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot e^{-\frac{nE(k)}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nE(k)}{k_B T}}}$$

$$\langle f_k \rangle = \frac{\sum_{f=0}^1 f \cdot e^{-\frac{fE(k)}{k_B T}}}{\sum_{f=0}^1 e^{-\frac{fE(k)}{k_B T}}}$$

somit gilt:

$$\langle f_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E(k) - \mu}{k_B T}} + 1} =: f_{\vec{k}}$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E(k) - \mu}{k_B T}} - 1} =: n_{\vec{k}}$$

mit dem chemischen Potential μ , $[\mu] = J$ und $\mu = \mu(T)$ aus der Nebenbedingung von (*). Daraus folgt im Allgemeinen:

$$\mu(T) \neq E_F = \mu(T = 0)$$

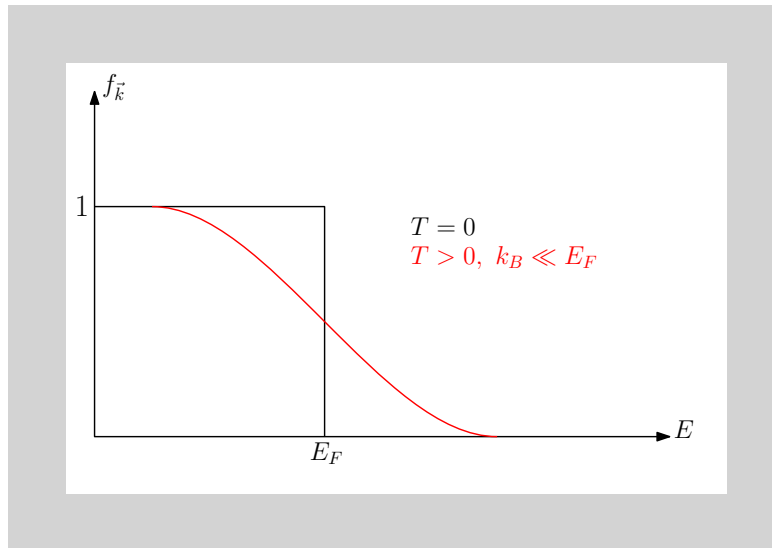


Abbildung 71: Frequenz für verschiedene Temperaturen

E_F liegt bei Metallen typischerweise im Bereich von einigen eV:

$$\begin{aligned} T &= 300 \text{ K} \\ \Rightarrow k_B T &= 26 \text{ meV} \\ \Rightarrow \frac{k_B T}{E_F} &\ll 1 \end{aligned}$$

Bei Halbleitern kann E_F einige meV groß sein, somit gilt: $\frac{k_B T}{E_F} > 1$.

Ausarbeitung der Nebenbedingung (*):

$$N_e = \text{const.} = 2 \sum_{\vec{k}} \langle f_{\vec{k}} \rangle = \int D(E) f(E) dE$$

Mit der Zustandsdichte $D(E)$, e^- in effektiver Massennäherung und im dreidimensionalen gilt für die Anzahl der Zustände mit Energie $\in [0, E]$:

$$\begin{aligned} N(E) = N_k(E) &= 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \quad \text{mit } E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ &= 2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4}{3}\pi \frac{(2mE)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \\ \Rightarrow D(E) = \frac{dN(E)}{dE} &= 2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4}{3}\pi \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} \frac{3}{2} \sqrt{E} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow D(E) &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \cdot \theta(E) \\ &\text{Effektivmassennäherung in 3D} \end{aligned}$$

Integriert ergibt sich wiederum $N(E)$:

$$N_e = \text{const} = \int_0^\infty \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} dE$$

Auflösen diese Gleichung nach $\mu(T)$ ist analytisch nicht möglich.

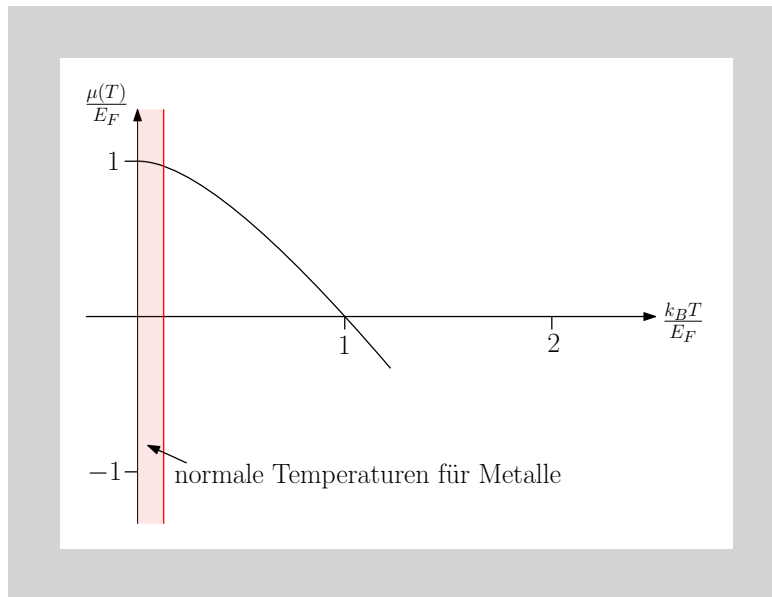


Abbildung 72: Graphische Darstellung von μ

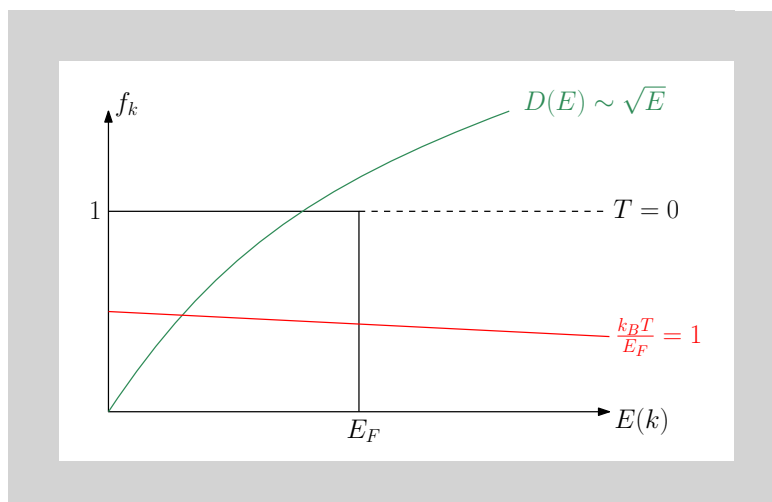


Abbildung 73: Frequenz für verschiedene Fälle

5.2 Spezifische Wärme des Quantengases aus e^-

Für die Innere Energie gilt:

$$U = \int_0^\infty D(E) \cdot f(E) E dE$$

Es gilt die Annahme: $\mu(T) = \mu(0) = E_F$. Somit folgt für die Innere Energie U :

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\infty D(E)f(E)(E - E_F)dE + E_F \cdot \int_0^\infty D(E)f(E)dE \\ &= \int_0^\infty D(E)f(E)(E - E_F)dE + \underbrace{E_F N_e}_{\neq g(T)} \\ \Rightarrow C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \int_0^\infty D(E) \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right) (E - E_F) dE \end{aligned}$$

Für $\frac{\partial f}{\partial T}$ gilt:

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \right) = - \left(\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \right)^2 \cdot e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} \cdot \left(-\frac{E-E_F}{k_B} \frac{1}{T^2} \right)$$

damit folgt für die spezifische Wärme:

$$\begin{aligned} C_V &= D(E_F) \int_0^\infty (E - E_F) \frac{E - E_F}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1 \right)^2} dE \quad x = \frac{E - E_F}{k_B T}, \quad dE = k_B T \cdot dx \\ &= D(E_F) k_B^2 T \underbrace{\int_{-\infty}^\infty x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx}_{=\frac{\pi^2}{3}} \end{aligned}$$

$$C_V = D(E_F) \frac{k_B^2 \pi^2}{3} T \sim T$$

spezifische Wärme des Elektronengases bei tiefen Temperaturen

Es wurde hierbei verwendet, dass $k_B T \ll E_F$ ist und damit die untere Grenze nach der Substitution gegen $-\infty$ geht.

Im dreidimensionalen und in Effektivmassennäherung gilt weiterhin:

$$\begin{aligned} N_e &= \int_0^{E_F} D(E) dE = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} E_F^{\frac{3}{2}} \\ \Rightarrow \frac{N_e}{E_F} &= \underbrace{\frac{2}{3} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}}_{D(E_F)} \sqrt{E_F} \end{aligned}$$

$$D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N_e}{E_F}$$

Daraus folgt für die spezifische Wärme:

$$C_V = \frac{3}{2} \frac{N_e}{E_F} \frac{k_B^2 \pi^2}{3} T$$

Für die Elektronen gilt:

$$C_V = aT$$

Für akustische Phononen gilt:

$$C_V = bT^3$$

Daraus folgt zusammen:

$$C_V = aT + bT^3$$

und

$$\Rightarrow \frac{C_V}{T} = a + bT^2$$

21.12.2017

5.3 Optik (Dielektrische Funktion, Plasmonen)

Im Bild freier klassischer e^- erhält man das Lorentz-Oszillatormodell ohne Rückstellkraft, also $D = 0$ bzw. $\Omega = 0$ (siehe Klassische Experimentalphysik II + III) $\hat{=}$ Drude Modell. Damit folgt für die optische dielektrische Funktion (mit $\epsilon = 1, \gamma = 0$):

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{N_e e^2}{V m \epsilon_0} \frac{1}{\Omega^2 - \omega^2}$$

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}$$

mit der Plasmafrequenz ω_{pl} :

$$\omega_{pl}^2 = \frac{N_e e^2}{V m \epsilon_0}$$

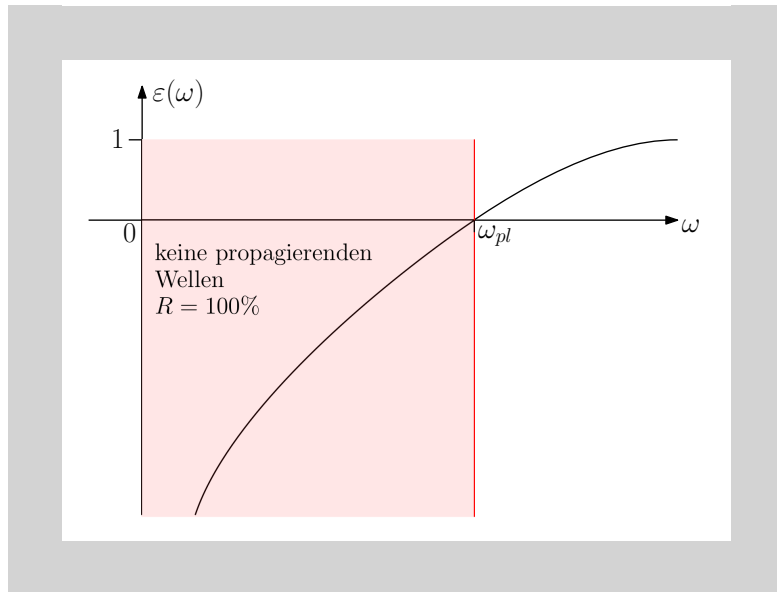


Abbildung 74: Graphische Darstellung der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$

Ohne äußeres Feld schwingt das Elektronen-Gas gegen den positiven Ladungshintergrund mit der Plasmafrequenz.

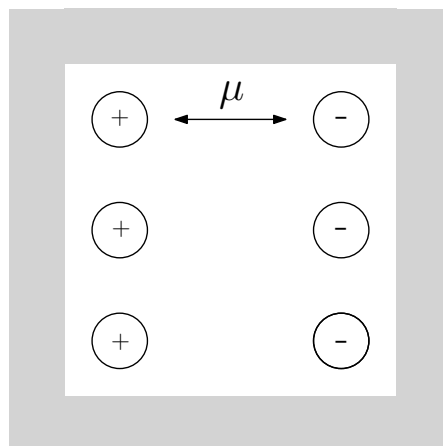


Abbildung 75: Elektronengas

μ sei die Auslenkung aus der Ruhelage:

- Dipolmoment eines $e^- = -e \cdot \mu$
- Polarisation $P = -\frac{N_e}{V} e \mu$

Ohne äußeres Feld, also $D = \epsilon_0 E + P = 0$ gilt:

$$E = -\frac{P}{\epsilon_0} = \frac{N_e e}{V \epsilon_0} \mu$$

Daraus folgt die Differentialgleichung mit Kraft $F = -eE$ auf e^- :

$$m\ddot{\mu} = -e \cdot \frac{N_e e}{V \epsilon_0} \mu$$

mit der Lösung

$$\mu = \mu_0 \cos(\omega_{pl} t)$$

Die Quanten der Plasmaschwingung heißen Plasmonen

Grenzfall $\omega \rightarrow 0$: Betrachte freie e im endlich großen eindimensionalen Festkörper mit Kantenlänge L

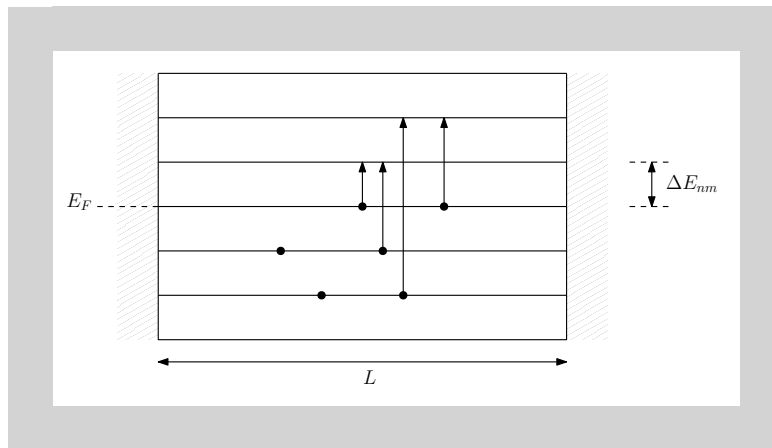


Abbildung 76: Energieübergänge im Festkörper

Jeder Übergang entspricht hierbei einer Lorentz-Resonanz mit Frequenz Ω_{nm} mit $\hbar\Omega_{nm} = \Delta E_{nm}$:

$$\Delta E_{nm} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{L}\right)^2}{2m} (n^2 - m^2) \sim L^{-2} \quad n > m$$

Für ein endliches L existiert eine kleinste Übergangsfrequenz unterhalb der $\epsilon(\omega) = 0$ gilt, woraus folgt, dass

$$\epsilon(0) > 0$$

5.4 Bloch-Oszillationen und Wannier-Stark-Leiter

Was passiert, wenn wir ein konstantes und homogenes elektrisches Feld an einen Festkörper anlegen?

Betrachte wieder 1D-Modell:

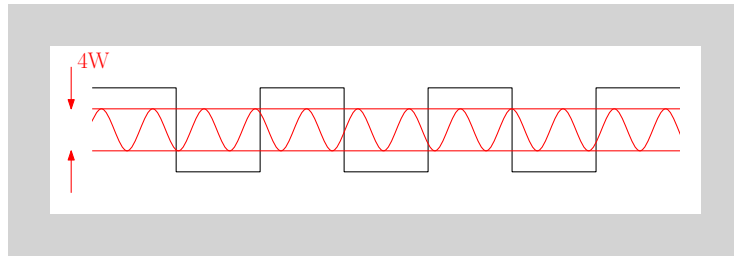


Abbildung 77: konstantes homogenes elektrisches Feld am Festkörper

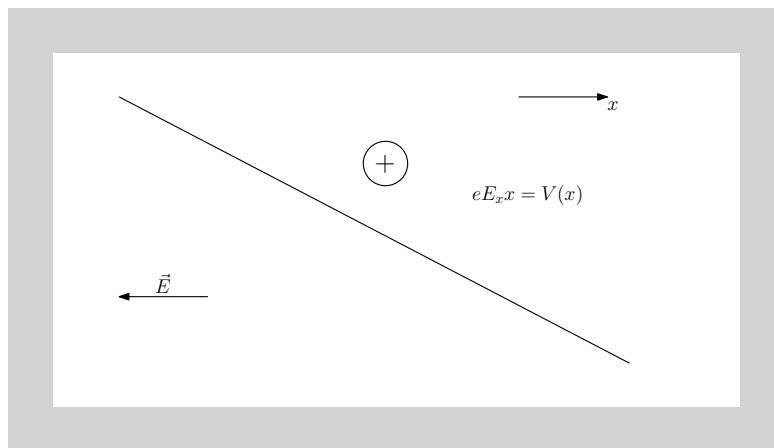


Abbildung 78: Potential

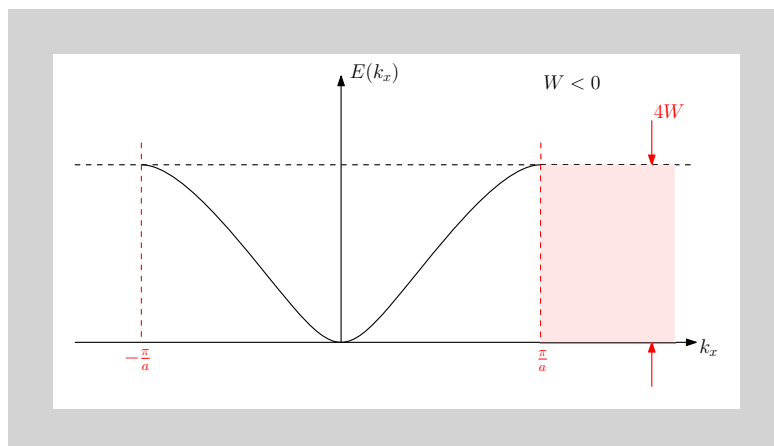


Abbildung 79: Energie

5.4.1 Semiklassische Betrachtung:

$\hbar k_x$ ist Impuls des e^- .

Als Ansatz wird ein Impuls gewählt, der dem 2. Newtonschen Axiom ($F = \dot{p}$) entspricht:

$$\begin{aligned}\hbar \dot{k}_x &= -eE_x \quad \text{mit } E_x = \text{const}, k_x(0) = 0 \\ \Rightarrow k_x(t) &= -\frac{eE_0}{\hbar}t\end{aligned}$$

Zum Zeitpunkt $t = \frac{T}{2}$ erreicht das e^- den Rand der 1. Brillouin-Zone bei $k_x = \frac{\pi}{a}$ (für $E_x < 0$):

$$\frac{\pi}{a} = \frac{e|E_x|}{\hbar} \frac{T}{2}$$

Daraus folgt Bragg-Reflexion zu $k_x = -\frac{\pi}{a}$. Nach einer weiteren Zeitspanne $\frac{T}{2}$ kehrt das e^- zu $k_x = 0$ zurück. Die Periode T ist gegeben durch:

$$T = 2\pi \frac{\hbar}{ae|E_x|} = \frac{2\pi}{\omega_B}$$

mit der Bloch-Oszillationsfrequenz ω_B

$$\omega_B = \frac{ae|E_x|}{\hbar}$$

Wie bewegt sich das Wellenpaket? Betrachte die Gruppengeschwindigkeit:

$$v_{gr} = \frac{d\omega}{dk_x} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x}$$

mit $E(k_x) = E_0 + 2W \cos(k_x a)$ folgt:

$$v_{gr} = -\frac{1}{\hbar} 2W a \sin(k_x a) = -\frac{2W a}{\hbar} \sin(\omega_B t)$$

Deshalb oszilliert auch der Schwerpunkt des Wellenpaketes („das Elektron“) harmonisch mit der Bloch-Frequenz.

5.4.2 Quantenmechanische Sichtweise

Betrachte großen Abfall der potentiellen Energie über einer Einheitszelle: $eE_x a > 4W$

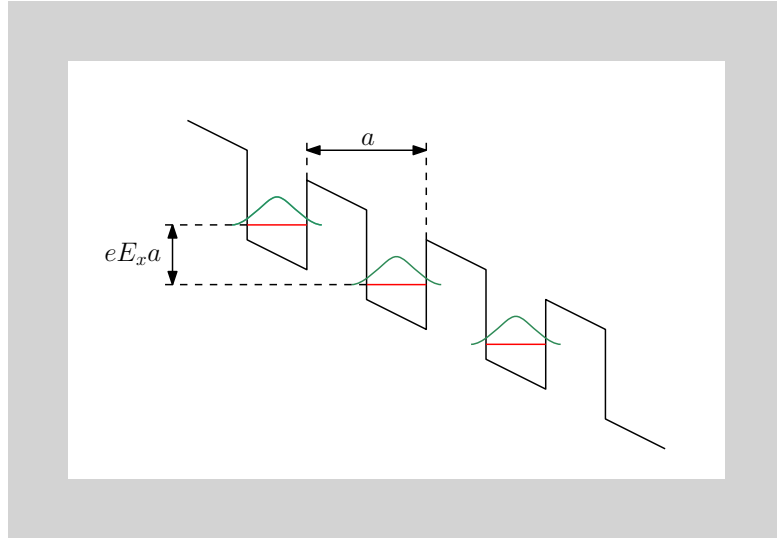


Abbildung 80: Wannier-Stark-Leiter

Es entstehen wieder lokalisierte Zustände. Bei einem Wellenpaket aus zwei benachbarten Topfwellenfunktionen tritt die Schwebungsfrequenz ω_B auf:

$$\omega_B = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{eE_x a}{\hbar}$$

Dies ist das gleiche Resultat wie im semiklassischen Fall.

5.4.3 Wo ist das Ohmsche Gesetz?

Dämpfung bzw. Streuung spielen meist eine entscheidende Rolle.

Semiklassisch, Phänomenologisch:

$$\hbar \dot{k}_x = -eE_x - \hbar \gamma k_x \quad \text{mit } \gamma = \frac{1}{\tau}$$

Hierbei ist τ die typische Stoßzeit. Im statischen Fall ergibt die Gleichung $=0$, daraus folgt für k_x :

$$k_x = -\frac{eE_x}{\hbar} \cdot \tau$$

Somit haben wir die Geschwindigkeit und die Stromdichte $\sim E_x \tau$ ermittelt und es folgt das Ohmsche Gesetz.

dreidimensionales Elektronengas mit Fermi-Energie E_F : Die Fermi-Kugel wird leicht verschoben entlang der Achse des elektrischen Felds:

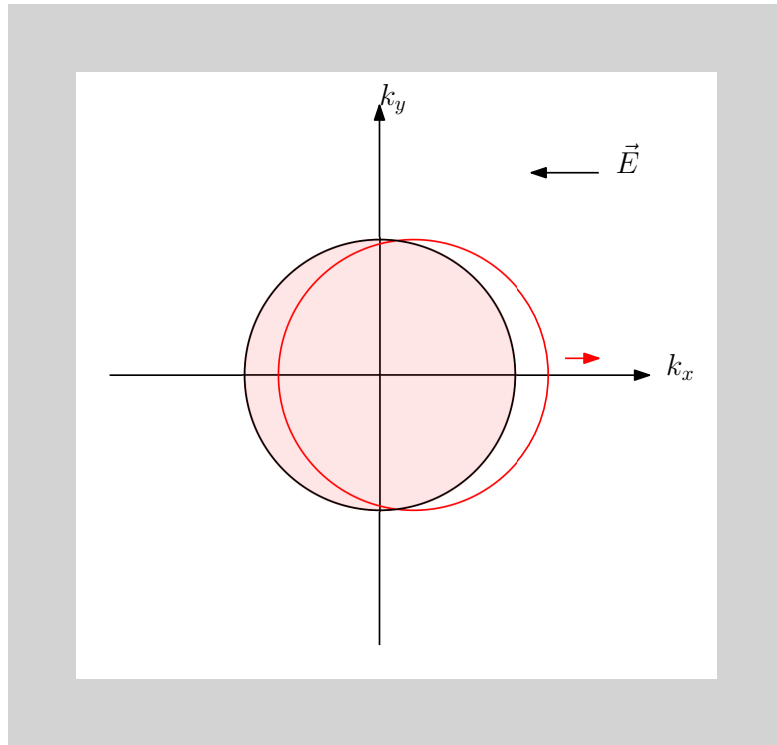


Abbildung 81: Verschiebung der Fermi-Kugel

Beispiel: mit typischen Werten

$$e = 1.6 \times 10^{-4} \text{ C}$$

$$\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$E_x \approx 1 \times 10^6 \frac{\text{V}}{\text{m}} = 1 \frac{\text{V}}{\mu\text{m}} = \text{sehr groß}$$

$$\tau = 100 \text{ fs oder weniger}$$

$$a = 0.5 \text{ nm}$$

$$\Rightarrow |k_x| = \frac{eE_x}{\hbar} \tau \approx 0.02 \frac{\pi}{a}$$

dieser Wert ist sehr klein.

9.01.2018

5.5 Klassischer Transport

Elektrische Felder, also Gradienten des elektrostatischen Potentials, wie auch Temperaturgradienten führen zu einem Teilchentransport. Über die Ladung der Elektronen bzw. über ihre kinetische Energie ist dies verknüpft mit einem elektrischen Strom und einem Wärmestrom.

Für eine konstante Geschwindigkeit $\vec{v}$ gilt:

$$\vec{j} = \rho \vec{v} = -\frac{Q}{V} \vec{v} N_e$$

mit Stromdichte $\vec{j}$ ($[\vec{j}] = \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$), Ladungsdichte ρ , Ladung Q , Volumen V und Elektronenanzahl N_e .

Mit dem Spin σ verallgemeinern wir zu:

$$\vec{j} = -\frac{e}{V} \sum_{\vec{k}, \sigma} \vec{v} f_{\vec{k}}$$

Für eine konstante Geschwindigkeit gilt für die Wärmestromdichte $\vec{\omega}$ mit $[\vec{\omega}] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$:

$$\vec{\omega} = \frac{1}{V} E_{kin} \vec{v} N_e$$

Allgemein gilt wiederum:

$$\vec{\omega} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \sigma} E_{kin}(\vec{k}) \vec{v} f_{\vec{k}}$$

Es gelten die Kontinuitäts- bzw. Bilanzgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} &= 0 \\ \frac{\partial \mu}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{\omega} &= \vec{j} \cdot \vec{E} \end{aligned}$$

mit Energiedichte μ ($[\mu] = \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$) und elektrischem Feld $\vec{E}$.

Beispiel: $f_{\vec{k}}$ sei Gleichgewichts-Fermiverteilungsfunktion gleich f_0

- $\vec{j} = \vec{\omega} = 0$ (Symmetrie)
- Nichtgleichgewichtsverteilungsfunktion ist von Bedeutung

Bestimmung der $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$:

Die Anzahl der Elektronen bleibt gleich, lediglich die Form ändert sich.

Ohne Streuung gilt

$$\frac{df}{dt} = 0$$

Mit Streuung:

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{Streu} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial t} + \dot{\vec{k}} \nabla_k + \dot{\vec{r}} \nabla_r \right) f \quad (\text{totale Zeitableitung}) \end{aligned}$$

Hierbei gilt:

- klassisch: $\dot{\vec{p}} = \hbar \dot{\vec{k}} = -\nabla_r V(\vec{r}) - e\dot{\vec{r}} \times \vec{B}$
- $\dot{\vec{r}} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(\vec{k})$ mit $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$

Daraus folgt die Boltzmann-Gleichung

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar \vec{k}}{m} \nabla_r - \frac{1}{\hbar} (\nabla_r V(\vec{r})) \nabla_k \right) f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{Streu}$$

Betrachte den Fall, dass die Abweichung vom Gleichgewicht klein ist, also

$$f = f_0 + \delta f \quad \delta f \ll f_0$$

mit der Fermi-Verteilungsfunktion f_0 .

Die Relaxationszeitnäherung ist gegeben durch:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{Streu} = -\frac{\delta f}{\tau}$$

mit der Beschreibung der Elektron-Elektron bzw. Elektron-Photon-Stöße $\tau = \tau(\vec{k}, T, \dots)$ (oft $\tau = \text{const.}$).

Beispiel: statisches $\vec{E}$ -Feld, Stationarität, d.h. $\frac{\partial}{\partial t} = 0$:

$$\nabla_r V(\vec{r}) = -\vec{F} = +e\vec{E}$$

Für die Boltzmann-Gleichung folgt in diesem Fall:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\hbar} e\vec{E} \nabla_k (f_0 + \delta f) &= -\frac{\delta f}{\tau} \\ \delta f &= \frac{\tau e \vec{E}}{\hbar} \nabla_k f_0 \end{aligned}$$

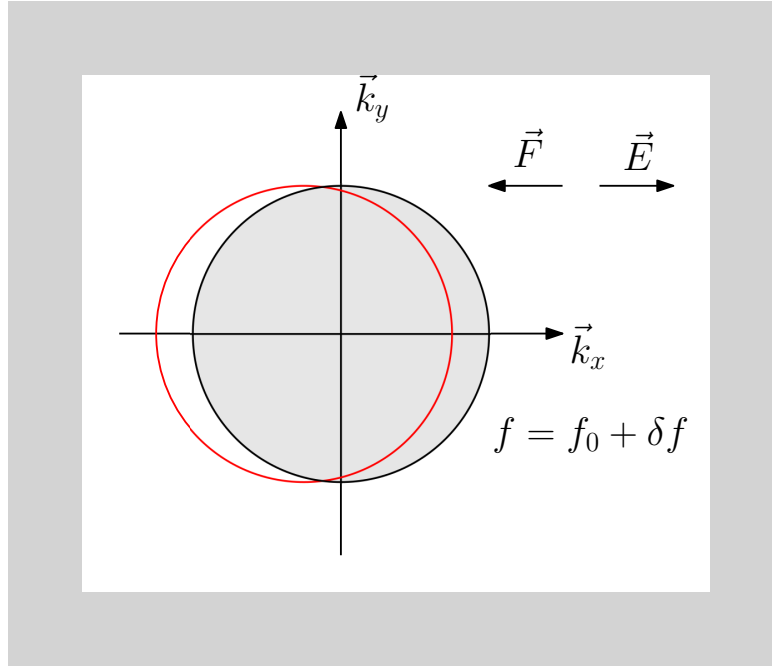


Abbildung 82: Verschiebung der Fermikugel

Für den elektrischen Strom j_x folgt mit $\vec{p} = \hbar \vec{k} = \vec{v}m$:

$$j_x = -\frac{e}{V} \sum_{\vec{k}, \sigma} \vec{v} \delta f = -\frac{e^2}{V\hbar} E_x \frac{\tau}{m} \sum_{\vec{k}, \sigma} \hbar \vec{k} \frac{\partial f_0}{\partial(k_x)}$$

Unter Anwendung partieller Integration folgt:

$$j_x = -\frac{e^2}{V} E_x \frac{\tau}{m} \underbrace{(\hbar k_x f_0(k_x))|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} + \frac{e^2}{V} E_x \frac{\tau}{m} \underbrace{\sum_{\vec{k}, \sigma} f_0(\vec{k})}_{N_e = V n_e} = \sigma E_x$$

Daraus folgt für die elektrische Leitfähigkeit:

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

Häufig wird die Beweglichkeit μ_e eingeführt:

$$\begin{aligned} \sigma &= n_e \cdot e \cdot \mu_e \\ \Rightarrow \mu_e &= \frac{e\tau}{m} \end{aligned}$$

Beispiel: $\frac{\partial}{\partial t} = 0$, $\vec{B} = 0$

Aus der Boltzmann-Gleichung folgt δf und daraus $\vec{j}$ und $\vec{w}$ und somit:

$$\nabla \left(\frac{\eta}{e} \right) = \frac{\vec{j}}{\sigma} + \epsilon \nabla T$$

$$\vec{w} = \Pi \vec{j} - \kappa \nabla T$$

mit dem elektrochemischen Potential $\eta := \mu_e \phi$, welches sich aus dem chemischen Potential μ und der elektrostatischen potentiellen Energie $e\phi$ zusammensetzt. Außerdem mit dem Seebeck-Koeffizienten (bzw. Thermokraft) ϵ , dem Peltier-Koeffizienten Π und der Wärmeleitfähigkeit κ .

Es gilt das Wiedemann-Franzsches-Gesetz:

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

somit sind Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit direkt miteinander verknüpft.

Beispiel: Thermoelement

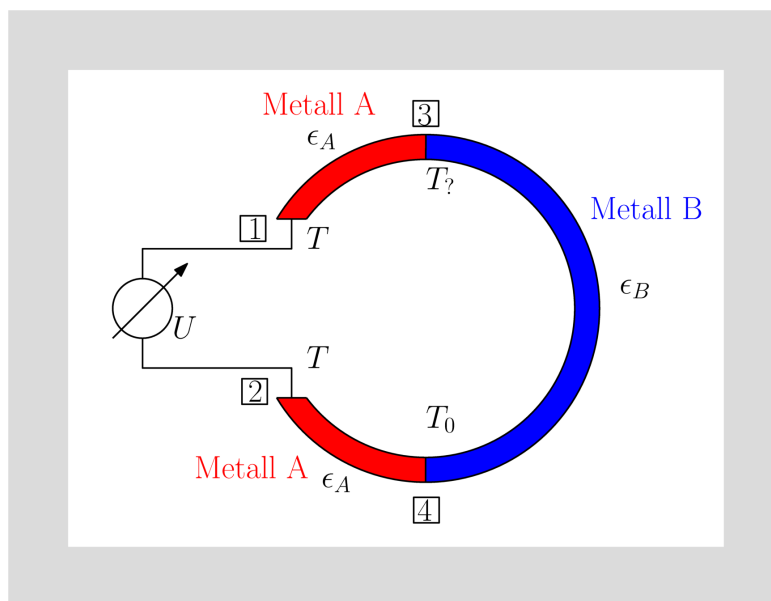


Abbildung 83: Thermoelement Aufbau

messe stromlos, also mit $\vec{j} = 0$:

$$\text{grad} \left(\frac{\eta}{e} \right) = \epsilon \text{grad}(T)$$

Betrachte das Wegintegral mit $\eta = \mu - e\phi$:

$$\int_{\boxed{1}}^{\boxed{2}} \text{grad} \left(\frac{\eta}{e} \right) d\vec{r} = \frac{1}{e} \left(\underbrace{\mu_2 - \mu_1}_{=0} \right) - (\phi_2 - \phi_1)$$

$$\int_{\boxed{1}}^{\boxed{2}} \epsilon \overbrace{\text{grad}(T) d\vec{r}}^{dT} = \epsilon_A(T_? - T) + \epsilon_B(T_0 - T_?) + \epsilon_A(T - T_0) = (\epsilon_A - \epsilon_B)(T_? - T_0) = -U$$

$$\Rightarrow U = (\epsilon_B - \epsilon_A)(T_? - T_0)$$

Dabei wurde in der zweiten Zeile genutzt, dass gilt

$$\int_1^2 = \int_1^3 + \int_3^4 + \int_4^2$$

11.01.2018

Typische Werte liegen bei etwa $10 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$

Beispiele: Ni-CuNi, FE-CuNi, NiCu-CuNi,...

Typische Messbereiche: -200 °C...1000 °C

Nach unten ist der Messbereich dadurch begrenzt, dass der Seebeck-Effekt in diesem Bereich nicht mehr unabhängig von der Temperatur ist. Nach oben ist die Beschränkung dadurch gegeben, dass die Löt-/ Schweißstellen zerstört werden.

Der Kontrast von Peltierelementen bei Halbleitern ist viel größer, als bei Metallen. Bei Metallen kann es passieren, dass ein Strom, aber kein Wärmestrom existiert.

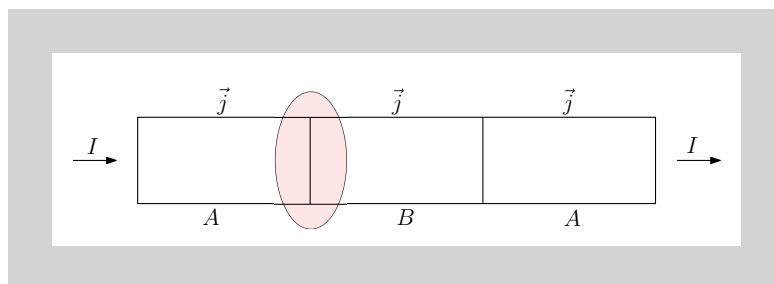


Abbildung 84: Peltierelement

Letztlich stellt das Peltierelement eine Wärmepumpe dar: in B entsteht ein Wärmestrom, der versucht der Differenz entgegen zu wirken. Das ganze geht auch anders herum: durch Hinzufügen von Wärme, entsteht ein Strom (mit 10 % Wirkungsgrad). Eigenschaften: elektrisch leitfähig, verschiedene Peltierkoeffizienten und die Wärmeleitfähigkeit muss gering sein, sonst gleicht sich die Temperaturdifferenz zwischen beiden Enden von B aus.

Zunächst gelte $T = \text{const}$, d.h. $\text{grad}T = 0$

$$\Rightarrow \vec{\omega} = \Pi \vec{j}$$

Betrachte das Volumen, welches den Kontakt zwischen A und B einschließt:

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} + \vec{\omega} \cdot \vec{j} \vec{E} = 0$$

Rechts entsteht Wärme durch elektrischen Verlust, die hier vernachlässigt wird. Durch Integrieren und Anwendung des Gaußschen Satzes bekommen wir die gesamte Wärme:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \int_V \mu dV = - \int_V \operatorname{div} \vec{\omega} dV \\ &= - \int_{A(V)} \vec{\omega} d\vec{A} \\ &= -(\Pi_B - \Pi_A) \cdot I \end{aligned}$$

Je nach Vorzeichen von $(\Pi_B - \Pi_A)$ und von I entsteht Aufheizung bzw. Abkühlung. Beim anderen Kontakt ist der Effekt umgekehrt. Wärmeleitung in B sorgt dafür, dass sich ein stationärer Zustand einstellt.

Anwendungsgebiet: Abkühlung von Detektoren

heutiger technischer Stand: Abkühlung bis auf -200°C

5.6 Experimentelle Bestimmung von Fermi-Flächen

Was passiert eigentlich mit den Zuständen der Elektronen in Gegenwart des Magnetfeldes? Es bilden sich Landau-Leiter aus. Elektronen im Metall können in guter Näherung als freie Elektronen beschrieben werden. Was passiert, wenn ein Elektron im Vakuum einem stationären Magnetfeld ausgesetzt ist? Wie sehen die quantenmechanischen Zustände und Bänder aus? Was geschieht mit der Bahnbewegung der Elektronen?

Klassisch: Zyklotronbahnen (kreisförmig): Lorentzkraft steht senkrecht auf Geschwindigkeit und Magnetfeld, dadurch entstehen Kreisbahnen mit Zyklotronfrequenz $\omega = \frac{Bq}{m}$. Lösung des quantenmechanischen Problems durch minimale Substitution.

Betrachte Kreisbahn von „Seite“: Projektion als harmonischer Oszillator, daher liegt es nahe, dass die Eigenenergien denen eines harmonischen Oszillators entsprechen, genannt Landau-Levels.

Hinzufügen einer z-Komponente:

klassisch: Helixform durch Hinzufügen einer senkrechten Geschwindigkeit

QM: harmonischer Oszillator plus freie Bewegung parallel zur z-Achse

Zur Erinnerung: klassisches Elektron e^- im $\vec{B}$ -Feld $\Rightarrow$ Kreisbahnen senkrecht auf $\vec{B}$ mit der Zyklotronfrequenz ω_C :

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

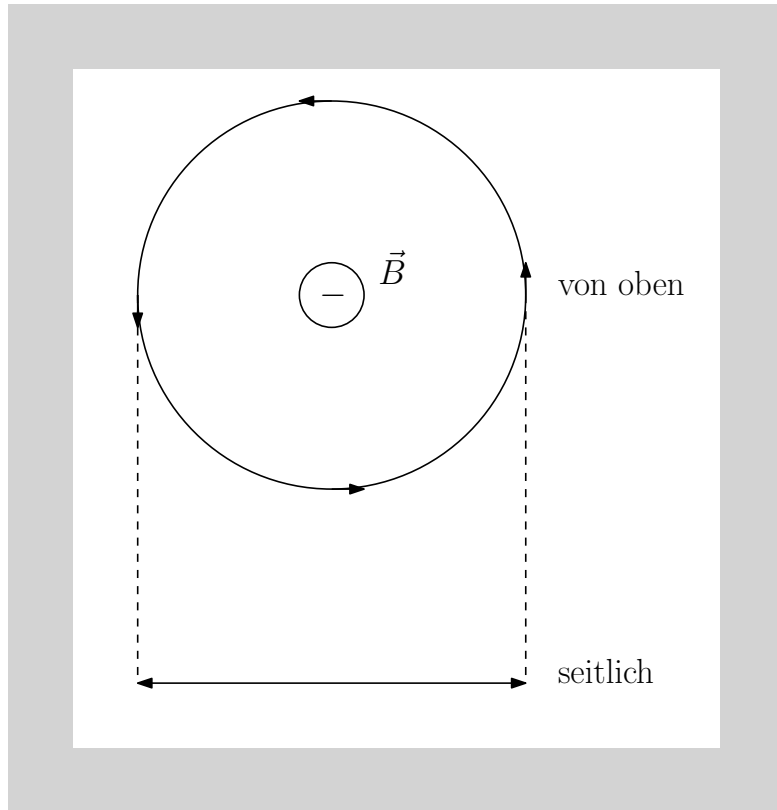


Abbildung 85: Elektron im Magnetfeld

Die Bewegung sieht von der Seite aus, wie die eines harmonischen Oszillators.

Was ist das quantenmechanische Pendant?

Hamilton-Operator (minimale Kopplung):

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} - Q\vec{A})^2, \quad Q = -e$$

mit dem homogenen stationären Magnetfeld in z-Richtung $\vec{B} = (0, 0, B_z)^T = \text{rot}\vec{A}$

$$\Rightarrow \vec{A} = (0, B_z x, 0)^T$$

mit der Bedingung, dass $\text{div}\vec{A} = 0$ (Landau-Eichung)

$$\Rightarrow H = \frac{1}{2m}(\hbar^2 k_x^2 + (\hbar k_y + eB_z x)^2 + \hbar^2 k_z^2)$$

Um den Mischterm zu eliminieren, wird eine Koordinatentransformation (analog zu Betrachtung von „der Seite“) durchgeführt:

$$x = q - \frac{1}{m\omega_C}\hbar k_y; \quad \frac{\partial x}{\partial q} = 1 \Rightarrow k_x = k_q$$

Durch Einsetzen dieser Koordinatentransformation wird der Hamilton-Operator zu

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 q^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Die ersten beiden Terme entsprechen einem eindimensionalen harmonischen Oszillator mit bekannten äquidistanten Energielösungen ($\hbar\omega_C(n + \frac{1}{2})$) und der letzte Term entspricht einer freien Bewegung in z-Richtung parallel zu $\vec{B}$.

Die Eigenenergien/ Landau-Niveaus sind:

$$E_n(r_Z) \hbar\omega_c(n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

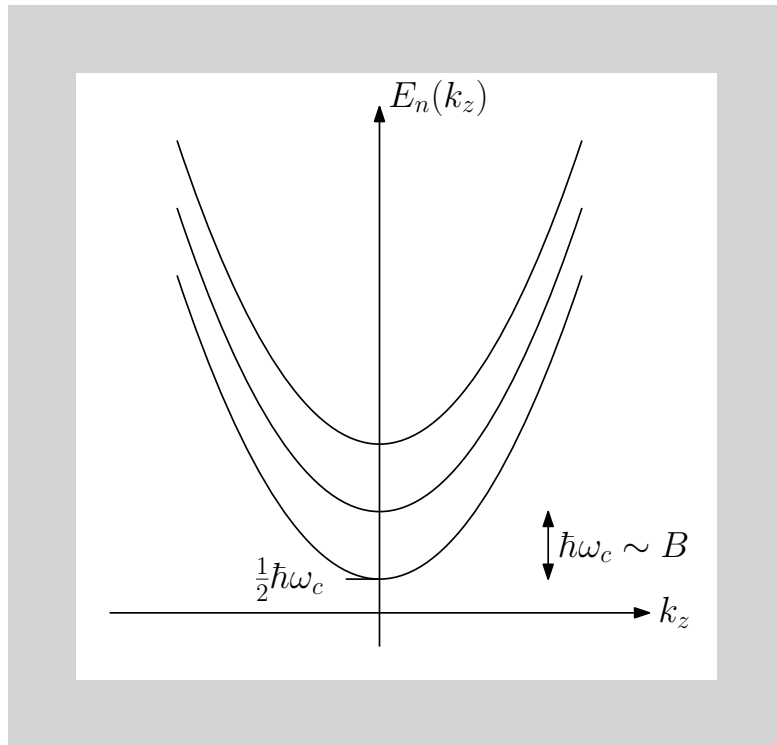


Abbildung 86: Landau-Niveaus bzw. Landau-Leiter

5.6.1 Zustandsdichte

Auf y-Achse diskrete Energieniveaus, also sind die Zustände als Delta-Funktion darzustellen. Wenn man nun den kompletten Bereich betrachtet kommt eine Komponente mit $\frac{1}{\sqrt{E}}$ -Proportionalität hinzu.

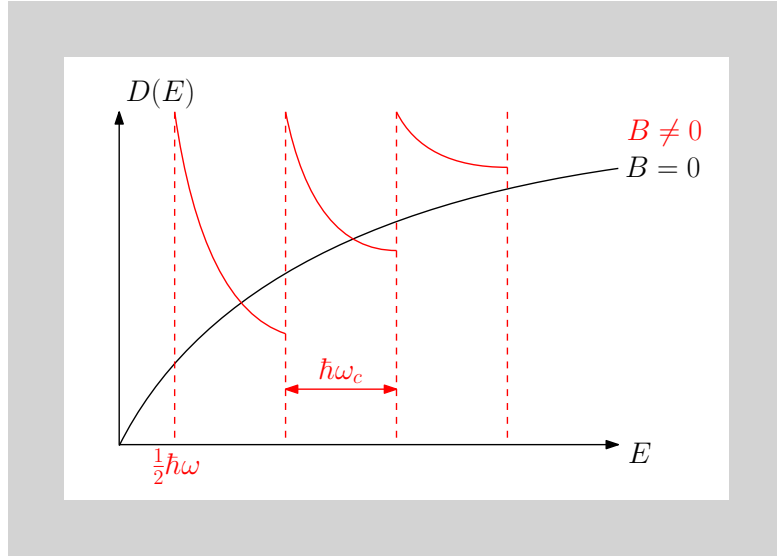


Abbildung 87: Zustandsdichte in 3D

Beispiel: $B = 10 \text{ T}$ (großes Magnetfeld, 30 T sind maximal möglich), $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$

$$\hbar\omega_C = 1.2 \text{ meV} \ll E_F$$

Das Magnetfeld erzeugt in Metallen eine kleine Störung im Vergleich zur Fermienergie. Hierbei wurde die Zeeman-Aufspaltung weggelassen, obwohl der Effekt in der gleichen Größenordnung liegt.

5.6.2 Entartungsgrad N der Landau-Niveaus

Betrachte den zweidimensionalen Fall: weiterhin ist die Zahl der elektronischen Zustände erhalten, auch wenn sich Charakter ändert. Bei Integrieren über die Energie muss die gleiche Zahl an Zuständen herauskommen.

$B = 0$:

$$D(E) = \text{const.} = \frac{2mL^2}{\hbar^2 2\pi}$$

der Faktor 2 ist durch den Spin bedingt und L^2 entspricht der Fläche.

$B \neq 0$: Alle Zustände im Energieintervall der Breite $\hbar\omega_C$ „kondensieren“ auf einem Landau-Niveau

$$\begin{aligned}\hbar\omega_C \cdot D(E) &= \hbar\omega_C \frac{2mL^2}{\hbar^2 2\pi} \\ &= \hbar \frac{eB}{m} \frac{2mL^2}{\hbar^2 2\pi} \\ &= L^2 2 \frac{eB}{h} = N\end{aligned}$$

die Zahl der Zustände/ Entartungsgrad pro Landau-Niveau hängt vom Magnetfeld ab und $\frac{eB}{h}$ ist nicht materialabhängig!

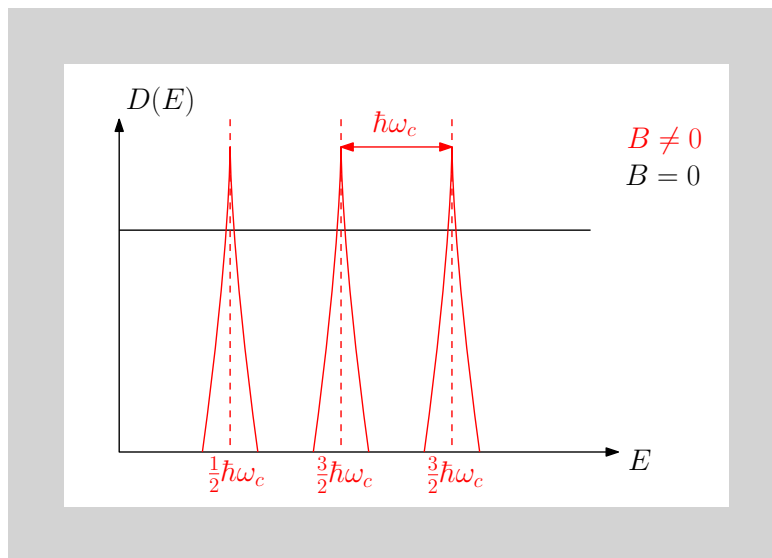


Abbildung 88: Zustandsdichte in 2D

16.01.18

6 Halbleiter und Isolatoren

6.1 Einführung

Definition: Das höchste besetzte Band ist vollständig besetzt bei $T = 0$

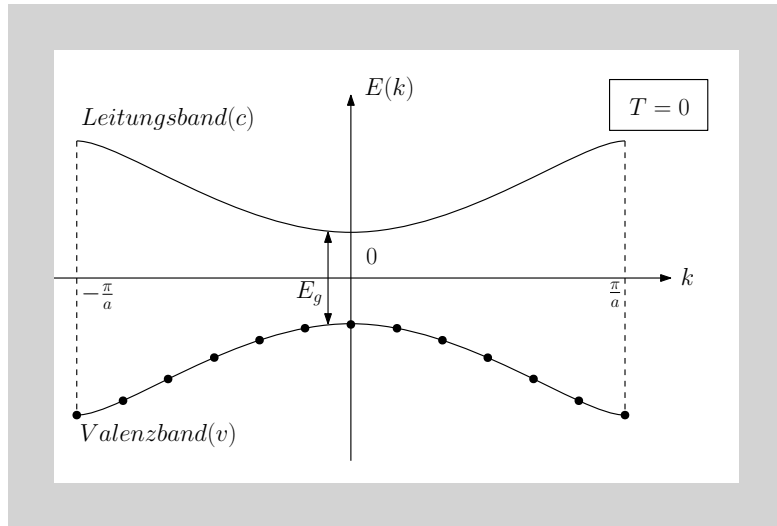


Abbildung 89: Bandlücke E_g

daraus folgt, dass ein Halbleiter bei $T = 0$ elektrisch isolierend ist.
Es werden direkte und indirekte Halbleiter unterschieden:

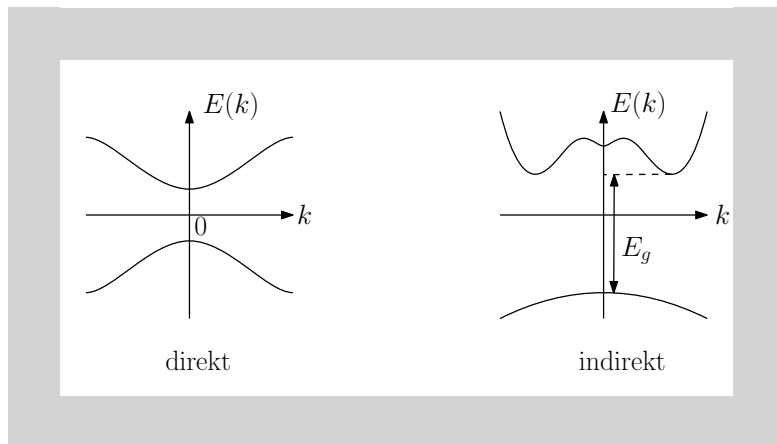


Abbildung 90: direkte und indirekte Halbleiter

Im Folgenden wird wieder die Effektivmassennäherung für die Leitungsbandelektronen und Valenzbandelektronen mit den Massen $m_c > 0$ und $m_v < 0$; $|m_v| \gg |m_c|$ verwendet. Entsprechend seien f_c und f_v die Besetzungsfunktionen. Hierbei ist häufig das Lochbild nützlich und wir definieren

$$f_h(\vec{k}) := 1 - f_v(-\vec{k})$$

mit

$$m_h := -m_v$$

Tabelle 2: Beispiele verschiedener Halbleiter

	$E_g (T = 0)$	Typ
Si	1.17 eV	indirekt
GeAs	1.52 eV	direkt
CdS	2.58 eV	direkt
Te	0.53 eV	direkt

dabei ist m_h in der Regel > 0 .

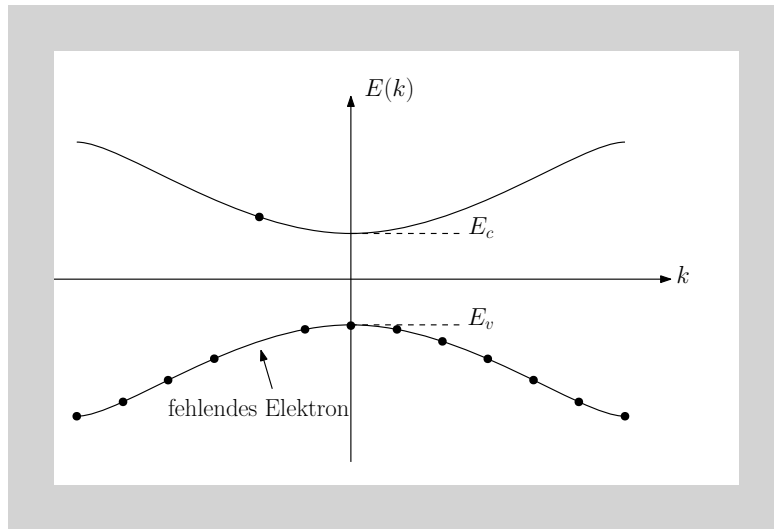


Abbildung 91: Entfernen eines Elektrons

Ziel ist die Bestimmung des chemischen Potentials, dazu gilt für die Zahl der Elektronen im Leitungsband N_c :

$$N_c = \sum_{\vec{k}, \sigma} f_c(\vec{k})$$

und die Zahl der Löcher, d.h. fehlender Elektronen im Valenzband:

$$N_h = \sum_{\vec{k}, \sigma} f_h(\vec{k})$$

daraus folgt, dass

$$N_c = N_h$$

und

$$N_c = \sum_{\vec{k}, \sigma} f_c(\vec{k}) = \int_{E_c}^{\infty} D_c(E) f_c(E) dE$$

Zur Erinnerung gilt für Metalle:

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad E \geq 0$$

$$\Rightarrow D_c(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c} \quad E \geq E_c$$

und analog gilt für die Löcher

$$D_h(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_h - E} \quad E_h \geq E$$

Somit folgt für die Zahl der Elektronen im Leitungsband:

$$N_c = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_c}^{\infty} \sqrt{E - E_c} \cdot \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{k_B T}} + 1} dE$$

Für normale Temperaturen wird nur ein sehr kleiner Bruchteil der Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband aktiviert. Daher gilt für f die Boltzmann-Verteilung:

$$N_c = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu - E_c}{k_B T}} \int_0^{\infty} \sqrt{\tilde{E}} e^{-\frac{\tilde{E}}{k_B T}} d\tilde{E}$$

substituiere $x = \frac{\tilde{E}}{k_B T}$

$$N_c = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu - E_c}{k_B T}} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \underbrace{\int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx}_{=\frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$

analog gilt für Löcher

$$N_h = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu - E_v}{k_B T}} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Gleichsetzen von $N_c = N_h$ ergibt

$$m_c^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu - E_c}{k_B T}} = m_h^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu - E_v}{k_B T}}$$

Damit gilt für das chemische Potential:

$$\mu = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h}{m_c} \right) =: E_i$$

mit der intrinsischen Fermi-Energie E_i

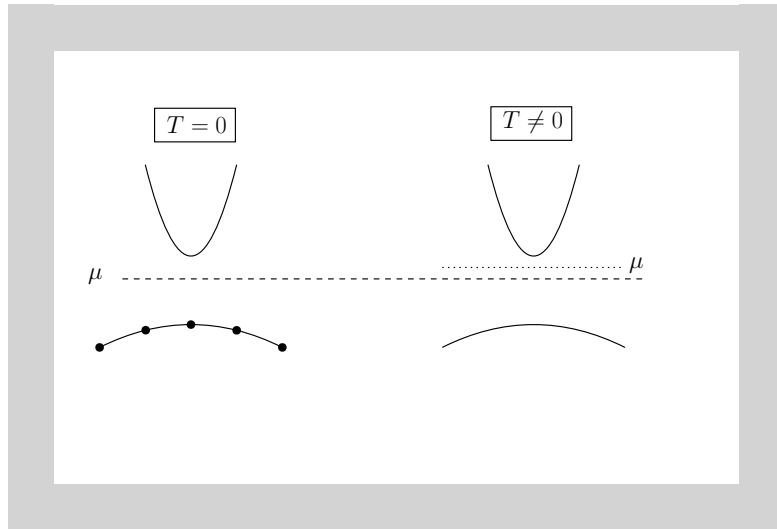


Abbildung 92: chemisches Potential bei verschiedenen Temperaturen

für die Dichten gilt:

$$n_c := \frac{N_c}{V}, \quad n_h := \frac{N_h}{V}$$

Die intrinsische Ladungskonzentration n_i^2 ist gegeben als

$$n_i^2 = n_c \cdot n_h = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar} \right)^3 (m_c m_h)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

diese gehört wiederum zur intrinsischen Fermi-Energie, hängt aber nicht vom chemischen Potential ab.

6.1.1 Dotierte Halbleiter:

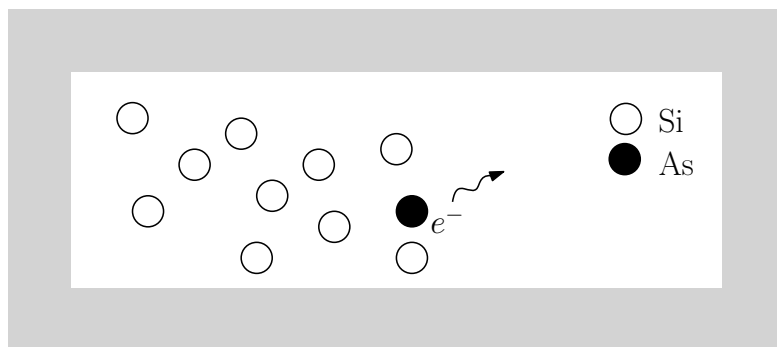


Abbildung 93: Dotierte Halbleiter

da Arsen ein Element der Hauptgruppe V ist, wurde ein zusätzliches Elektron eingebaut, der sogenannte Donator. Die Bindungsenergie des Elektrons ist

$$E_d = \frac{e^4 m_c}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar)^2}$$

kleiner als die Rydberg-Energie des H-Atoms

- die Elektronen des Siliziums schirmen die Kernladung fast vollständig ab $\Rightarrow Z_{eff} = 1$
- für freie Elektronen gilt $m_c \ll m_0$
- $\epsilon \gg 1$, typischerweise $\epsilon \approx 10$

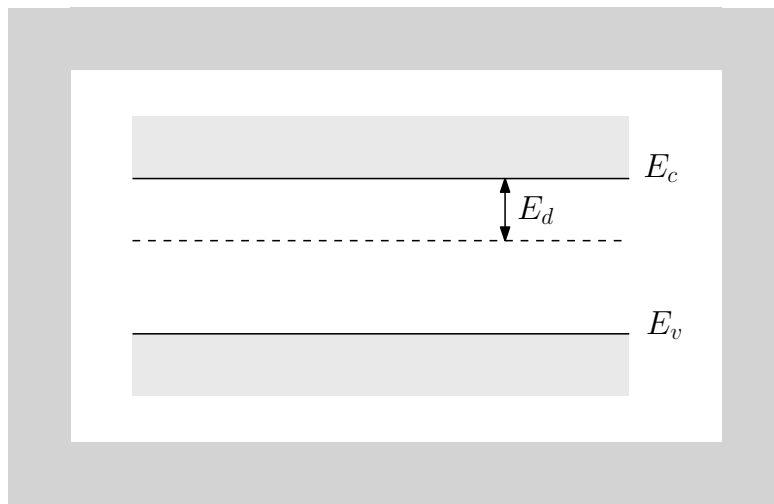


Abbildung 94: Energiebänder

Das Bild gilt nur für niedrige Dotierkonzentration (10^{15} - 10^{16}cm^{-3}). Bei höheren Konzentrationen bilden sich Bänder, die mit dem Leitungsband überlappen können. Dieser Effekt nennt sich Mott-Übergang. Es entsteht metallisches Verhalten, d.h. $\sigma(T=0) \neq 0$, typischerweise $10^{17} - 10^{18}\text{cm}^{-3}$.

Bei diesen Dichten kann die Boltzmann-Näherung

$$n_e \sim e^{\frac{\mu_e - E_c}{k_B T}}$$

nicht mehr angewendet werden. Es gilt die Näherung des „entarteten“ Elektronengases wie bei Metallen.

Tabelle 3: E_d Donatoren

	P	As	Sb
Si	45 meV	49 meV	39 meV
Ge	12 meV	13 meV	10 meV

Tabelle 4: Akzeptoren

	B	Al	In
Si	45 meV	57 meV	16 meV
Ge	10 meV	10 meV	11 meV

$$n_e \sim (\mu_e - E_c)^{\frac{3}{2}}$$

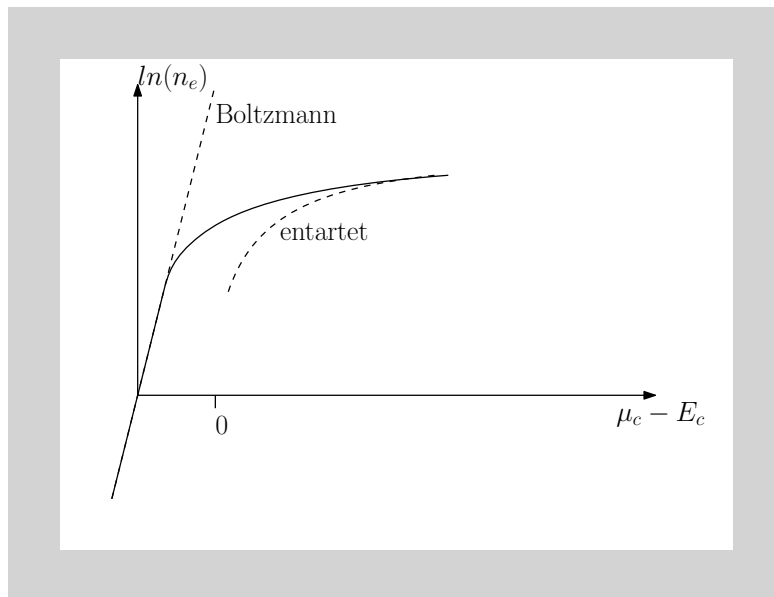


Abbildung 95: Näherung des entarteten Gases

18.01.2018

6.1.2 Halbleiterstruktur

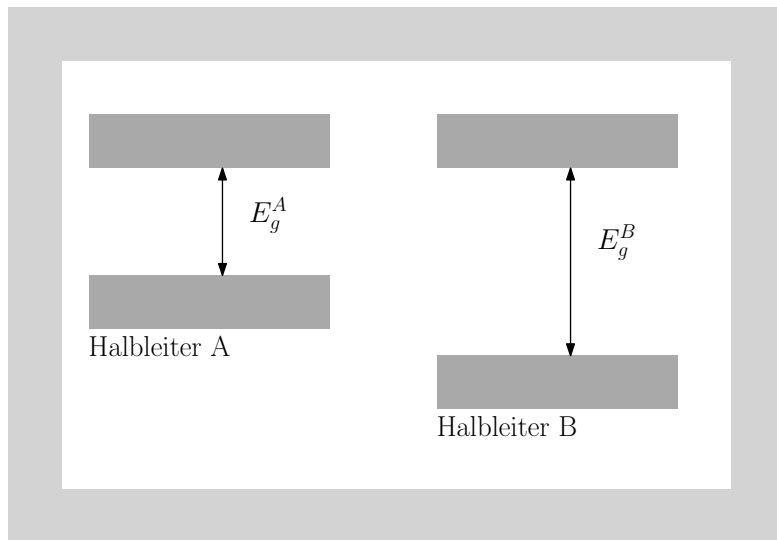


Abbildung 96: Halbleiterstruktur

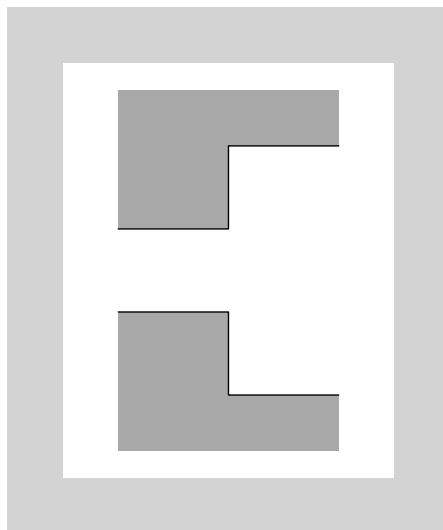


Abbildung 97: Typ I

Typ I: Beispiele: GaAs/ $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$

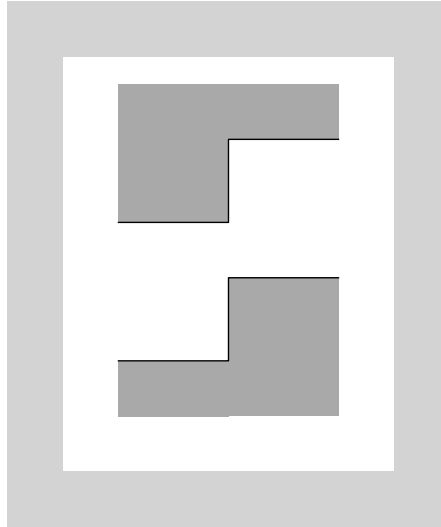


Abbildung 98: Typ II

Typ II: Beispiele: $\text{InP}/\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$

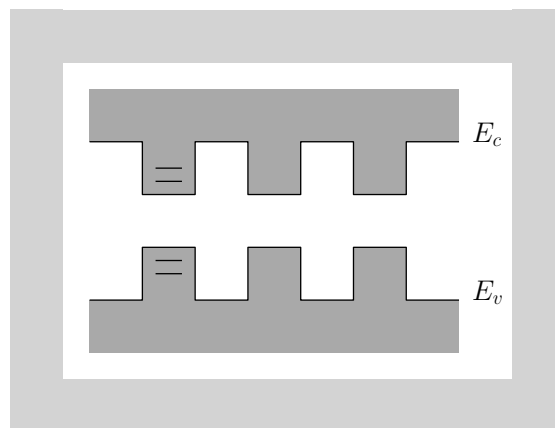


Abbildung 99: Heterostrukturen

Heterostrukturen: entspricht Teilchen im Topf Problem

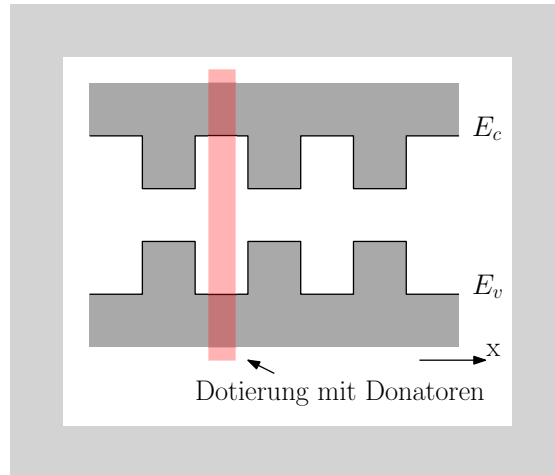


Abbildung 100: Modulationsdotierte Heterostrukturen

Modulationsdotierte Heterostrukturen Elektronen bewegen sich in Potentialtöpfen $\Rightarrow$ negative Ladung, positive Ladungen bleiben zurück in den Barrieren.
Die Poisson-Gleichung ist gegeben durch:

$$\Delta\phi = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon}\rho$$

Potentialtöpfe: $\rho < 0$, daher ist die Krümmung von ϕ positiv, also weist die potentielle Energie $V = -e\phi$ eine negative Krümmung auf.

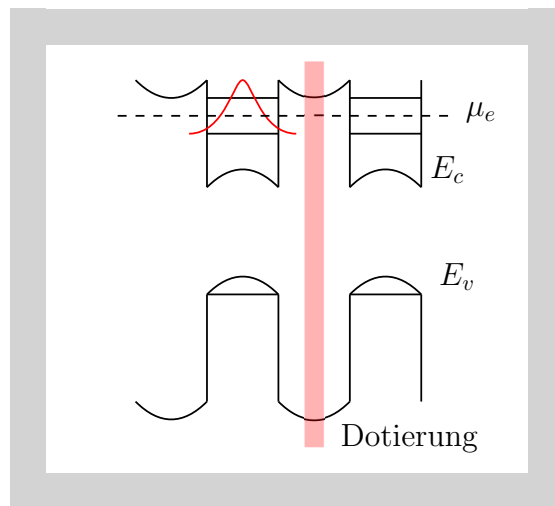


Abbildung 101: Dotierung von Potentialtöpfen

Aus der räumlichen Trennung von freien Elektronen und Donatorrümpfen folgt eine hohe Beweglichkeit

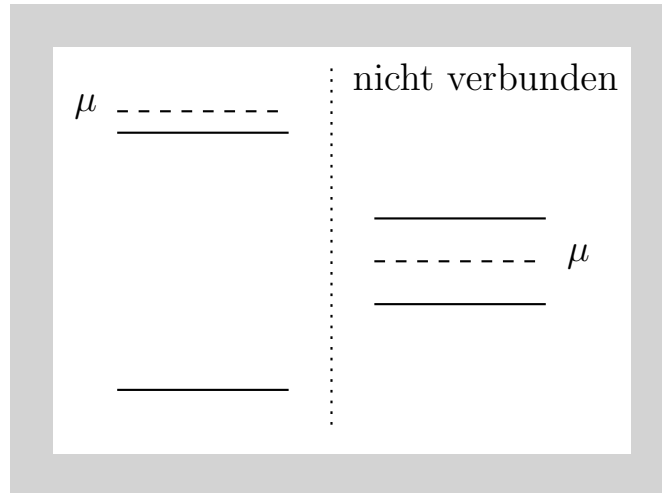


Abbildung 102: Halbleiter A (links) dotiert, Halbleiter B (rechts) undotiert

Andere Möglichkeit:

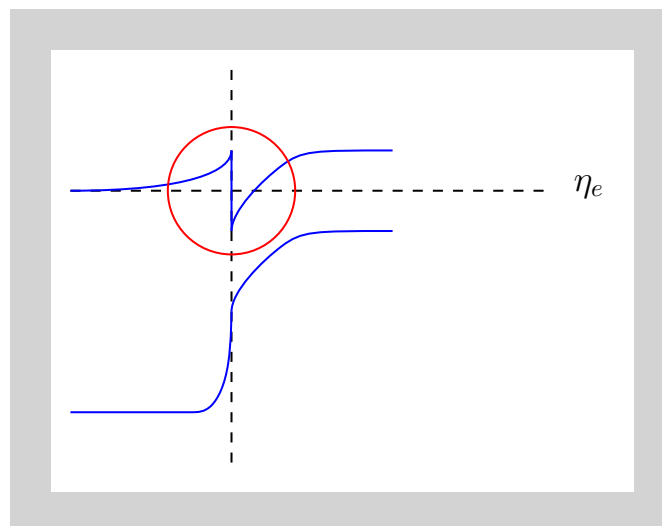


Abbildung 103: andere Möglichkeit

hochbewegliche 2D Elektronengase (Siehe Quanten-Hall-Effekt)

6.2 Transport durch Elektronen und Löcher

Transportgleichungen

1.

$$\vec{j} = \vec{j}_e + \vec{j}_h$$

$$\vec{w} = \vec{w}_e + \vec{w}_h$$

Die Relaxationszeiten τ sind im Allgemeinen unterschiedlich. Wegen der Beweglichkeit $\tilde{\mu} = \frac{e\tau}{m}$ tragen die Elektronen oft mehr zum Transport bei

2. Durch die Dichteabhängigkeit aller Transportgrößen sind die Transportgleichungen im Halbleiter stärker temperaturabhängig als bei Metallen.

6.3 pn-Übergang

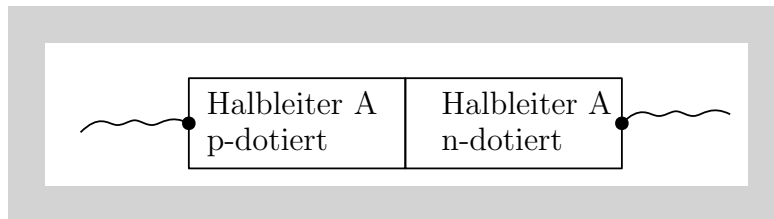


Abbildung 104: der pn-Übergang

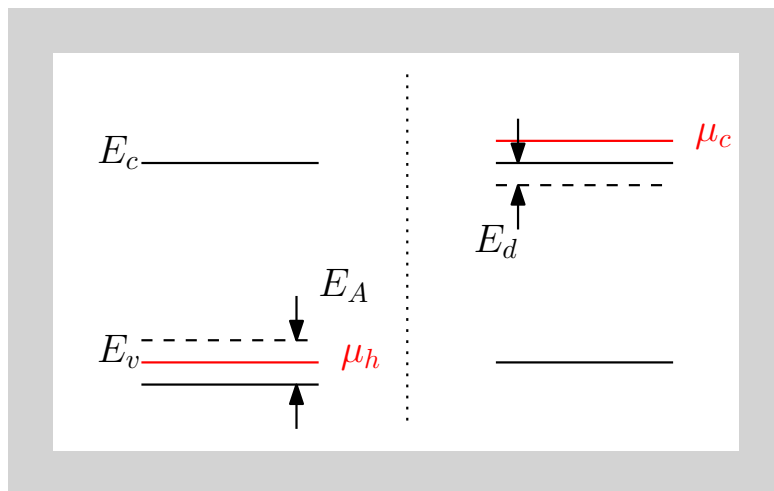


Abbildung 105: vor dem Kontakt

Fall $U = 0$ Es gilt $\vec{j} = \vec{j}_e + \vec{j}_h = 0$. Im stationären Zustand gilt weiterhin $\vec{j}_e = \vec{j}_h = 0$ (sonst würden sich mehr und mehr Elektronen-h-Paare an einer Seite ansammeln)

Mit

$$\begin{aligned}\vec{j}_e &= \sigma \nabla \left(\frac{\eta_e}{\tilde{e}} \right) = n_e e \tilde{\mu}_e \nabla \left(\frac{\eta_e}{\tilde{e}} \right) = n_e \tilde{\mu} \nabla \left(\frac{\mu_e - e\phi}{e} \right) = 0 \\ &= n_e e \tilde{\mu} (-\nabla \phi) + n_e \tilde{\mu}_e \nabla (\mu_e) = 0\end{aligned}$$

Der erste Term in der letzten Zeile entspricht hierbei dem Driftstrom mit $\nabla \phi = \vec{E}$ und der zweite Term dem Diffusionsstrom

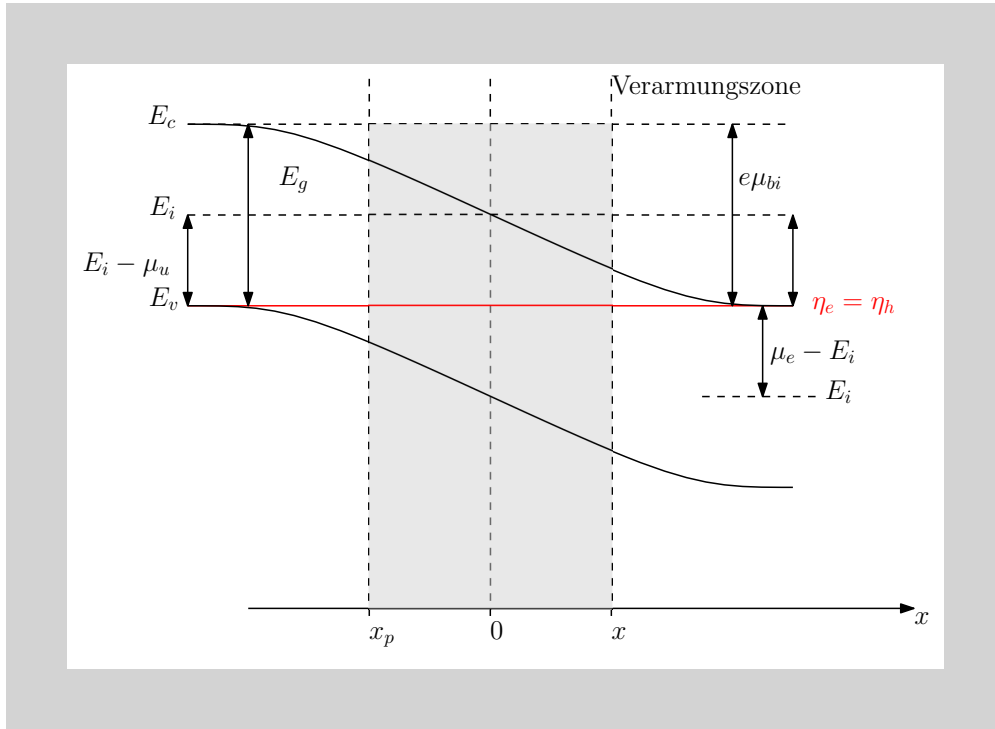


Abbildung 106: Energiediagramm

Bestimmung der eingebauten Spannung U_{bi} :

23.01.2018

$$eU_{bi} = (E_i - \mu_h) + (\mu_e - E_i)$$

für $x = +\infty$ gilt:

$$n_d = n_e = n_i \exp \left(\frac{\mu_e - E_i}{k_B T} \right)$$

und für $x = -\infty$:

$$n_A = n_h = n_i \exp \left(\frac{E_i - \mu_h}{k_B T} \right)$$

Somit folgt

$$eU_{bi} = \left\{ \begin{array}{l} (\mu_e - E_i) = k_B T \ln \left(\frac{n_D}{n_i} \right) \\ (E_i - \mu_h) = k_B T \ln \left(\frac{n_A}{n_i} \right) \end{array} \right\} = \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{n_D n_A}{n_i^2} \right)$$

Grob gilt

$$U_{bi} = \frac{E_g}{e}$$

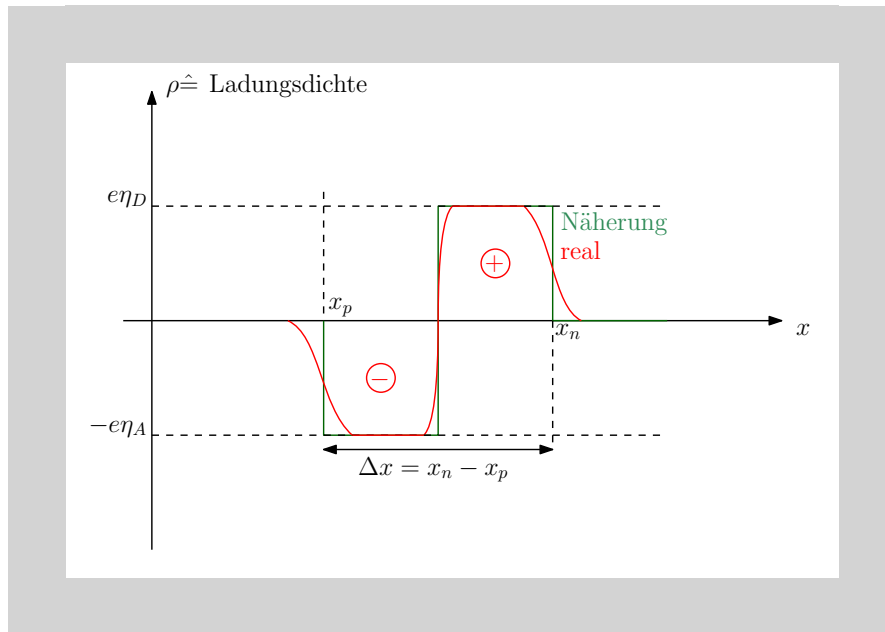


Abbildung 107: Darstellung der Verarmungszone

Die Breite der Verarmungszone ist

$$\Delta x = x_n - x_p$$

Die Lösung der Poissongleichung mit Randbedingungen und Ladungsneutralität ist nun

$$\Delta x = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{e} \frac{n_A + n_D}{n_A \cdot n_D} U_{bi}}$$

Beispiel: $n_a = n_D = n \Rightarrow \Delta x \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$

d.h. Δx wird mit steigender Dotierung kleiner

$$n_A = n_D = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$\epsilon = 12.6$$

$$U_{bi} = 1 \text{ V}$$

$$\Rightarrow \Delta x = 52 \text{ nm}$$

6.3.1 $U \neq 0$

$U > 0$ entspricht + an p-Seite und - an n-Seite, das heißt bei fest gehaltener p-Seite (links) wird die n-Seite (rechts) hochgezogen (vorwärts) **Grundproblem der Bauelementsituation:**

Kontinuitätsgleichungen:

$$\operatorname{div} \vec{j}_e + \frac{\partial \rho_e}{\partial t} = 0$$

$$\operatorname{div} \vec{h}_e + \frac{\partial \rho_h}{\partial t} = 0$$

Falls $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ gilt, folgt, dass $\vec{j}$ konstant ist mit

$$\vec{j}_e = e n_e \tilde{\mu}_e \nabla \left(\frac{\eta_e}{e} \right)$$

mit $n_e = n_e(\mu_e)$ und $\eta_e = \mu_e - e\phi$ Poissongleichung:

$$\Delta \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon}$$

mit den Randbedingungen

$$-eU = \underbrace{\eta_e(-\infty)}_p - \underbrace{\eta_e(+\infty)}_n$$

Dies ist eine selbstkonsistente Lösung und ist im Allgemeinen nicht analytisch exakt möglich.

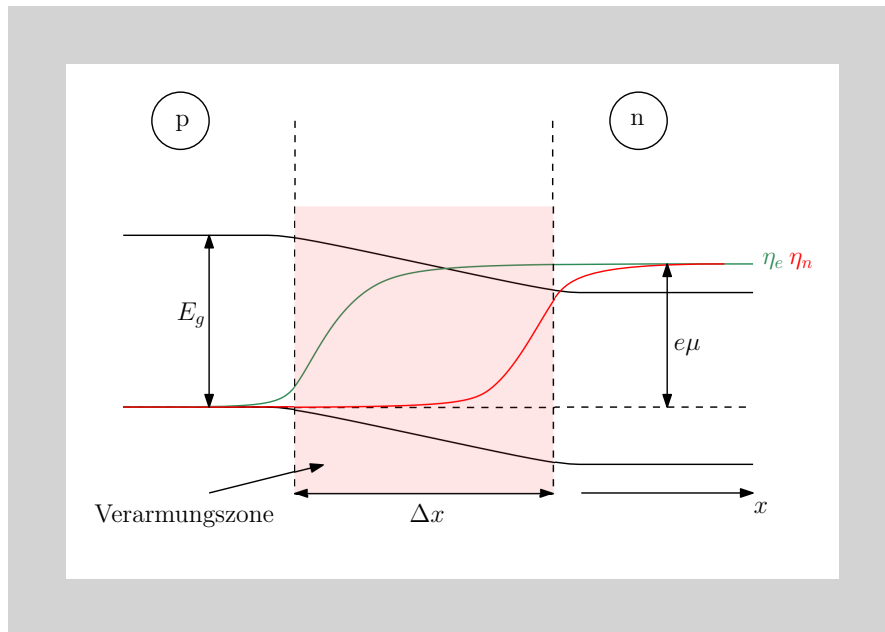


Abbildung 108: qualitative Darstellung für $U > 0$

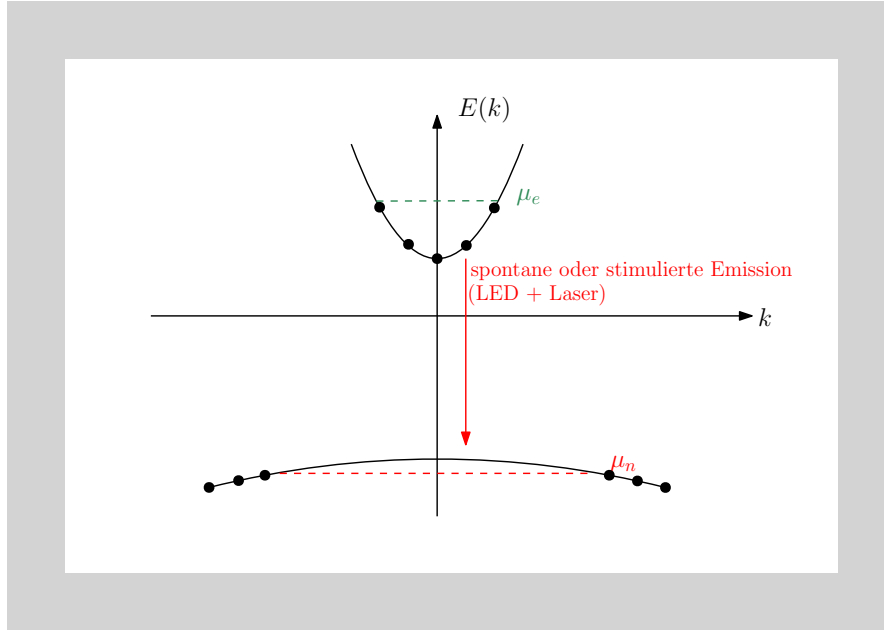


Abbildung 109: im $\vec{k}$ -Raum

Für die Verarmungszone Δx gilt nach Ersetzen von $U_{bi} \rightarrow U_{bi} - U$ und analog zu $U = 0$

$$\Delta x = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon}{e} \frac{n_a + n_D}{n_A \cdot n_D} (U_{bi} - U)}$$

für $U < U_{bi}$, sonst wird die Diode zerstört. In Vorwärtsrichtung schrumpft die Verarmungszone.

Die Strom-Spannungskennlinie $j(U)$ folgt der Shockley-Diodenformel

$$j(U) = j_s \left(\exp \left(\frac{eU}{\eta k_B T} \right) - 1 \right)$$

mit dem „Idealitätsfaktor“ η und der temperaturabhängigen Sättigungsstromdichte $j_s = j_s(T)$ für $\eta = 1$ gibt es keine Rekombination in der Verarmungszone und für $\eta = 2$ dominiert die Rekombination in der Verarmungszone

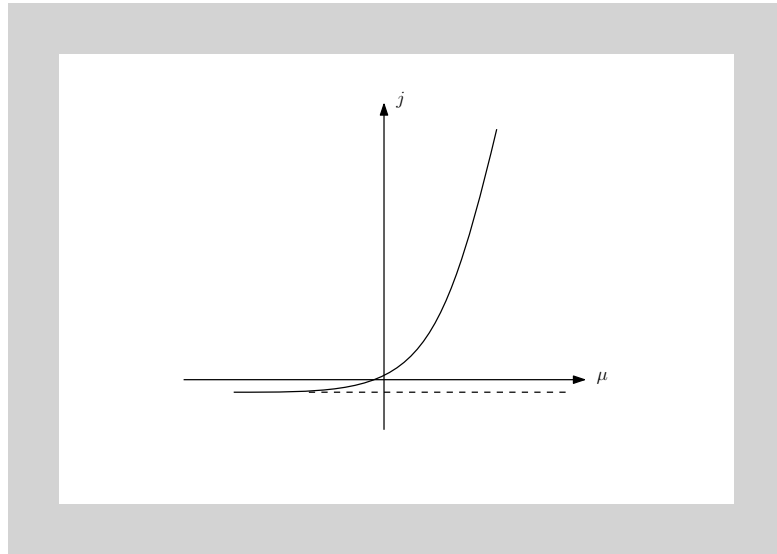


Abbildung 110: graphische Darstellung der Shockley-Diodenformel

Für $\Delta U = 26 \text{ mV}$ bei $T = 300 \text{ K}$ ($k_B T = 26 \text{ mV}$ mit $\eta = 1$):

$$j \rightarrow j_e = j \cdot 2.7$$

6.4 Der Halbleiter-Metall-Übergang

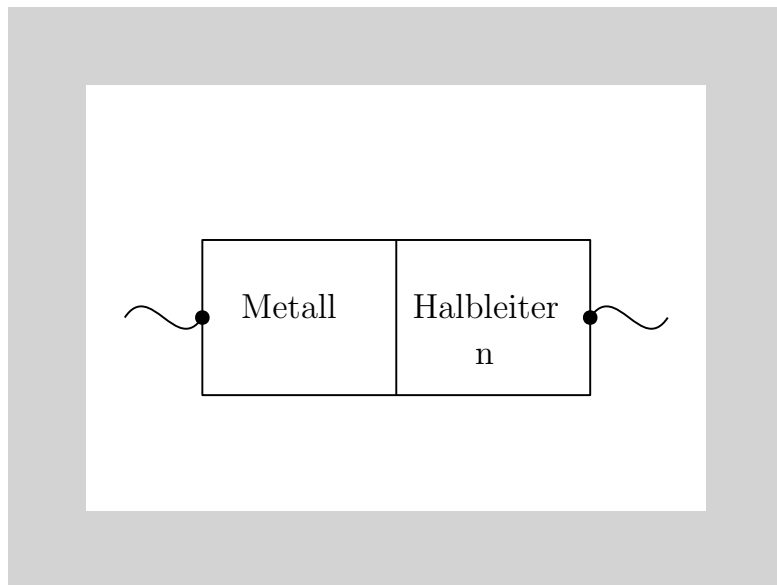


Abbildung 111: Metall-Halbleiterübergang

mit der Barrierenhöhe $e\phi_B = e(\phi_m - \xi_s)$

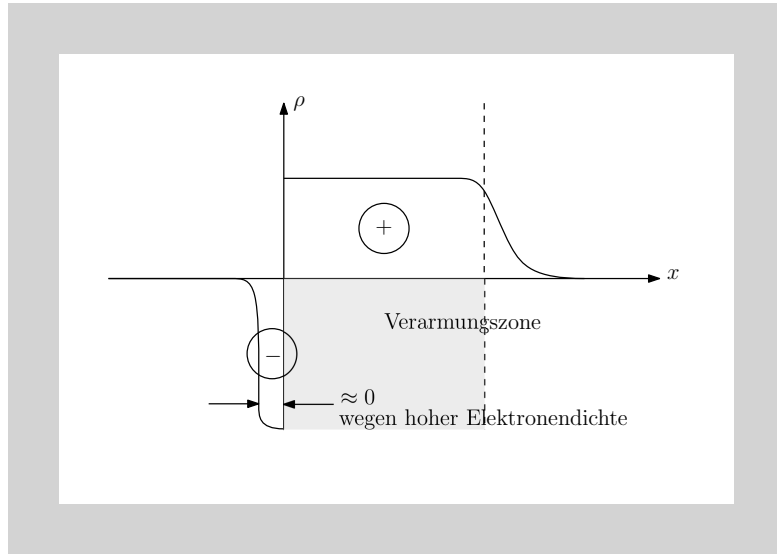


Abbildung 114: Verarmungszone

mit der eingebauten Spannung U_{bi}

$$eU_{bi} = e\phi_B + (\eta_e - E_c)$$

mit der Schottky-Barriere $e\phi_B$. Die Breite der Verarmungszone Δx ist analog zur p^+n -Diode, d.h. $n_A \gg N_D$:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{en_D} U_{bi}}$$

6.4.2 $U \neq 0$

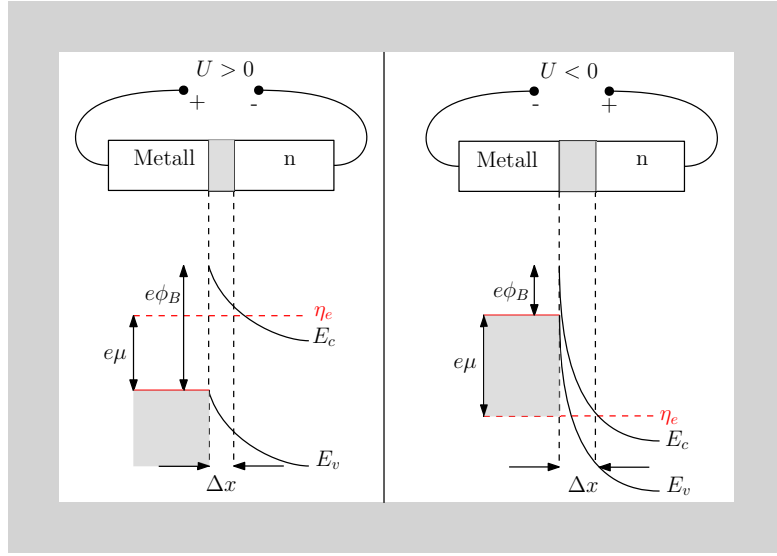


Abbildung 115: Graphische Darstellung für $U \neq 0$

analog zum pn-Übergang: $U_{bi} \rightarrow U_{bi} - U$ $\Delta x = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{en_D}(U_{bi} - U)}$

6.4.3 Strom-Spannungskennlinie $j(U)$

Der Beitrag der Löcher ist vernachlässigbar:

$$\vec{j} = \vec{j}_e + \vec{j}_h \approx \vec{j}_e$$

Elektronen, die aus dem Elektronen herauskommen sehen für $U = 0$ und $U \neq 0$ die Potentialbarriere $e\phi_B$. Elektronen, die aus dem Halbleiter kommen, sehen die Potentialbarriere $e\phi_B - eU$.

$$U = 0 : \quad j = 0 = j_e^{m \rightarrow s} + j_e^{s \rightarrow m}$$

mit $j_e^{s \rightarrow m} = c \cdot n_e$ mit der Proportionalitätskonstante c und n_e an der Grenzfläche mit

$$n_e = n_i e^{\frac{\mu_e - E_i}{k_B T}} = n_c e^{\frac{\mu_e - E_c}{k_B T}}$$

Daraus folgt mit $U = 0$

$$j_e^{s \rightarrow m} = -j_e^{m \rightarrow s} = cn_e e^{-\frac{e\phi_B}{k_B T}}$$

$$U \neq 0 : \quad j_e^{s \rightarrow m} = cn_e e^{-\frac{e\phi_B - eU}{k_B T}}$$

mit der Sättigungsstromdichte $j_s := cn_e e^{-\frac{e\phi_B}{k_B T}}$ folgt

$$j = j_e^{m \rightarrow s} + j_e^{s \rightarrow m} = j_s \left(e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right)$$

Das reale Verhalten kommt diesem idealen Verhalten sehr nahe. Für viele Anwendungen ist das Schottky-Verhalten $j(U)$ unerwünscht. Man möchte ohmsches Verhalten mit kleinem spezifischen Widerstand R_C

$$j = \frac{U}{R_C} \quad [R_C] = \Omega \text{m}^2$$

mit der Diodenformel für $\frac{eU}{k_B T} \ll q$ folgt

$$R_C \sim e^{\frac{e\phi_B}{k_B T}}$$

d.h. man möchte kleine Barrierhöhen ϕ_B . Wählt man weiterhin hohe n -Dotierung wird Δx klein ($\Delta x \sim \frac{1}{\sqrt{N_D}}$) und quantenmechanisches Tunneln wird möglich.

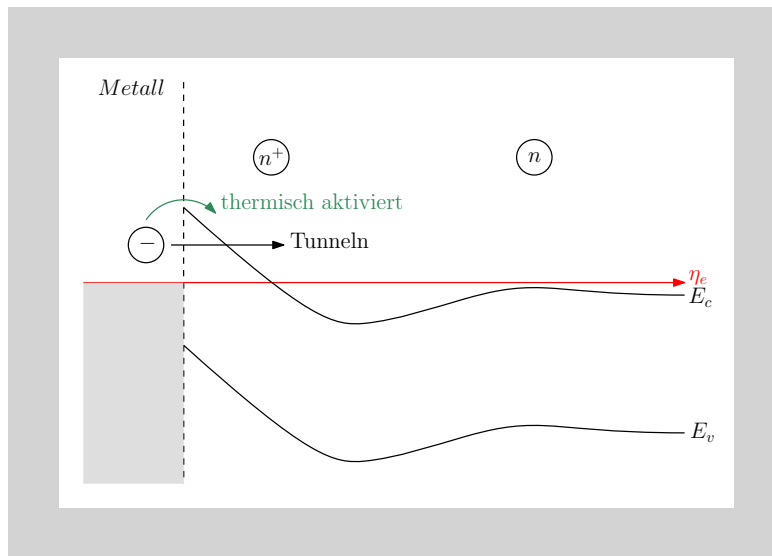


Abbildung 116: Metall-Halbleiterübergang

30.01.2018

7 Magnetische Eigenschaften

7.1 Einführung

In diesem Kapitel wird die Magnetisierung untersucht. Dazu wird zunächst betrachtet, wie die Gesetze der Elektrodynamik definiert sind. Die magnetischen Momente werden wie in der Atomphysik definiert. Über die magnetischen Momente kann die Suszeptibilität hergeleitet werden, welche zur Magnetisierung führt.

Makroskopische Maxwell-Gleichung:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

mit der Magnetisierung $\vec{M}$

$$[\vec{M}] = \frac{\sum_i \text{magn. Dipolmomente}}{V} = \frac{\text{Am}^2}{\text{m}^3} = \frac{\text{A}}{\text{m}}$$

$\vec{M}$ hängt von $\vec{B}$ bzw. $\vec{H}$ ab. Im einfachsten Fall gilt

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

mit der magnetischen Suszeptibilität ($[\chi] = 1$).

Daraus folgt für die magnetische Flussdichte $\vec{B}$

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \chi \vec{H}) = \mu_0(1 + \chi) \vec{H} =: \mu_0 \mu \vec{H}$$

In der Suszeptibilität sind die gesamten magnetischen Eigenschaften enthalten. Je nachdem, ob χ positiv oder negativ ist, gilt Diamagnetismus oder Paramagnetismus.

7.2 Para- und Diamagnetismus

Ein klassischer Drehimpuls $\vec{L}$ ist mit einem magnetischen Moment verknüpft (siehe Moderne Physik I)

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \cdot \vec{L} =: -g \cdot \mu_B \cdot \frac{\vec{L}}{\hbar}$$

mit dem gyromagnetischen Faktor $g = 1$ und dem Bohrschen Magneton μ_B

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

Die Energie des magnetischen Moments $\vec{\mu}$ im Magnetfeld $\vec{B} \parallel \hat{e}_z$ ist

$$\epsilon = -\vec{\mu} \vec{B}$$

Im quantenmechanischen Fall ist die z-Komponente des Drehimpulses quantisiert

$$L_z = m\hbar, \quad m = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

mit der Drehimpulsquantenzahl l . Damit wird die z-Komponente des magnetischen Moments zu

$$\mu_z = -g \cdot \mu_B \cdot m, \quad g = 1$$

Für den Spin $\vec{s}$ ist es ähnlich.

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar}, \quad g = 2$$

Für die z-Komponente gilt somit

$$\mu_z = -g\mu_B \left(\pm \frac{1}{2} \right) = \pm \mu_B$$

Hier gibt es nur zwei Einstellmöglichkeiten, nämlich $\uparrow$ und $\downarrow$ mit Energien

$$\epsilon = \pm \mu_B \cdot B$$

Bemerkung: Treten Bahndrehimpuls und Spin gemeinsam auf, liegt g zwischen 1 und 2 ($\hat{=}$ Lande-Faktor)

Wir betrachten zunächst den Spin alleine. N sei die Gesamtzahl der Spins im Volumen V . $N_{\uparrow}$ sei die Zahl der Spins $\uparrow$ (magnetisches Moment $\downarrow$ antiparallel zum Spin) und $N_{\downarrow}$ die Zahl der Spins $\downarrow$ (magn. Moment $\uparrow$).

Wir betrachten zunächst Elektronenspins in tief liegenden Orbitalen, dies entspricht einem klassischen Verhalten und es kann Boltzmann-Statistik angewendet werden.

Der Boltzmann-Faktor ist proportional zu $e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}$.

$$\begin{aligned}\frac{N_{\downarrow}}{N} &= \frac{\exp\left(+\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)}{\exp\left(+\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)} \\ \frac{N_{\uparrow}}{N} &= \frac{\exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)}{\exp\left(+\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)} \\ \Rightarrow M_z = M &= \frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{V} \mu_B \\ \Rightarrow M &= \frac{N}{V} \mu_B \cdot \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)\end{aligned}$$

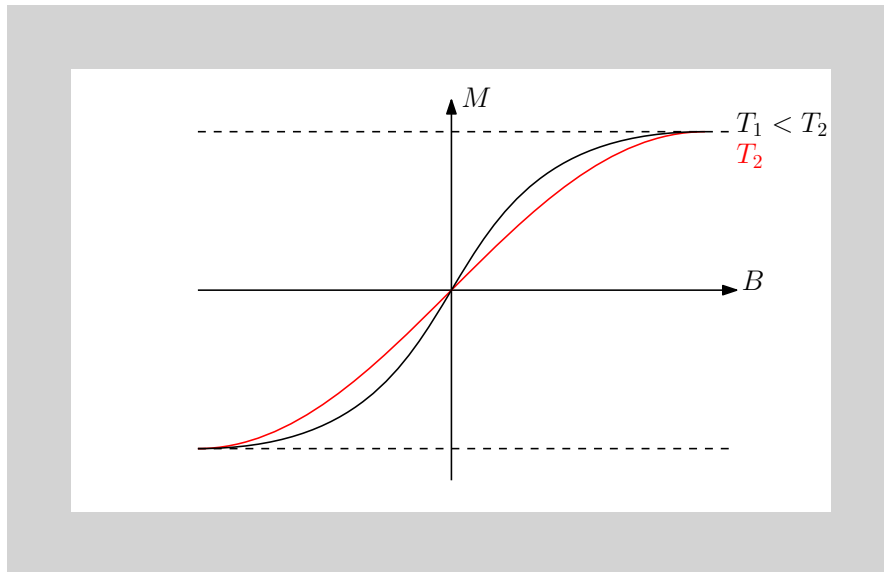


Abbildung 117: Darstellung des tanh für verschiedene Temperaturen

Betrachte Limes $\frac{\mu_B B}{k_B T} \ll 1$; $\tanh(x) \approx x \ll 1$

$$M = \frac{N}{V} \mu_B \frac{\mu_B B}{k_B T} =: \frac{1}{\mu_0} \chi B$$

die magnetische Suszeptibilität ist demnach

$$\chi \approx \mu_0 \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{k_B T} =: \frac{c}{T} \quad \text{Curie-Gesetz}$$

mit der Curie-Konstante c .

Betrachte jetzt Elektronenspins der Leitungselektronen (z.B. in einem Metall). Hier kommt die Fermi-Statistik zum Tragen.

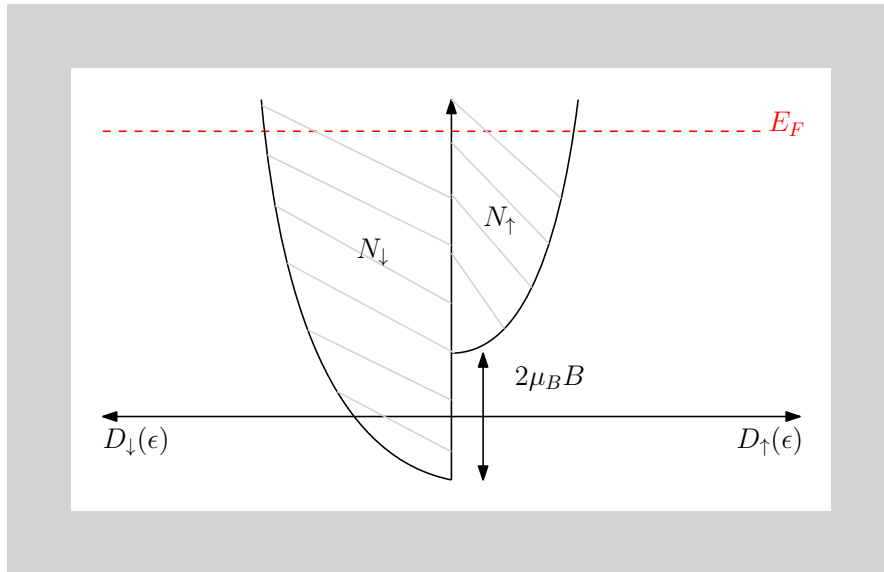


Abbildung 118: Besetzung der verschiedenen Zustände

Für $B = 0$ gilt

$$N_e = \int_0^\infty f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon = N_\uparrow + N_\downarrow$$

Für $B \neq 0$ gilt

$$N_\downarrow = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B}^\phi f(\epsilon) D(\epsilon + \mu_B B) d\epsilon$$

die untere Grenze ist so gewählt, da der Spin mit in $D(\epsilon)$ definiert ist.

Näherung: $T \ll T_F$ mit $\epsilon_F =: k_B T_F$:

$$\begin{aligned}
 N_{\downarrow} &\approx \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B}^{\epsilon_F} \underbrace{D(\epsilon + \mu_B B)}_{=: \tilde{\epsilon}} d\epsilon \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon_F + \mu_B B} D(\tilde{\epsilon}) d\tilde{\epsilon} \\
 &= \frac{1}{2} \left(\int_0^{\epsilon_F} D(\tilde{\epsilon}) d\tilde{\epsilon} + \underbrace{\int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \mu_B B} D(\tilde{\epsilon}) d\tilde{\epsilon}}_{\approx D(\epsilon_F) \mu_B B} \right)
 \end{aligned}$$

analog für $N_{\uparrow}$

$$N_{\uparrow} = \frac{1}{2} \left(\int_0^{\epsilon_F} D(\tilde{\epsilon}) d\tilde{\epsilon} - \underbrace{\int_{\epsilon_F - \mu_B B}^{\epsilon_F} D(\tilde{\epsilon}) d\tilde{\epsilon}}_{\approx D(\epsilon_F) \mu_B B} \right)$$

Daraus folgt für M_z

$$\begin{aligned}
 M_z = M &= \frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{V} \mu_B \\
 &= \frac{\mu_B^2 D(\epsilon_F)}{V} B
 \end{aligned}$$

oder mit $D(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N_e}{\epsilon_F}$ (siehe Kapitel 4.3) folgt sofort

$$M = \frac{3N}{2V} \frac{\mu_B^2}{k_B T_F} \cdot B = \frac{1}{\mu_0} \chi B$$

Es folgt die Suszeptibilität χ

$$\chi = \mu_0 \frac{3N}{2V} \frac{\mu_B^2}{k_B T_F} \neq f(T)$$

7.2.1 Landau-Diamagnetismus

Der Landau-Diamagnetismus beruht auf dem Magnetismus der Leitungselektronen.

$$\chi_L = -\frac{1}{3} \chi_P$$

Daraus folgt für die Suszeptibilität

$$\chi = \chi_l + \chi_P = \mu_0 \frac{N}{V} \mu_B^2$$

Diese ist temperaturunabhängig!

Betrachte jetzt Diamagnetismus aufgrund des Bahndrehimpulses lokalisierter Elektronen.

Auf ein klassisches magnetisches Moment $\vec{\mu}$ wirkt im $\vec{B}$ -Feld ein Drehmoment $\dot{\vec{L}}$

$$\dot{\vec{L}} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

(siehe klassische Physik II)

Daraus resultiert eine Präzession mit der Lamorfrequenz ω_L

$$\omega_L = \frac{|\dot{\vec{L}}|}{|\vec{L}| \sin \alpha}$$

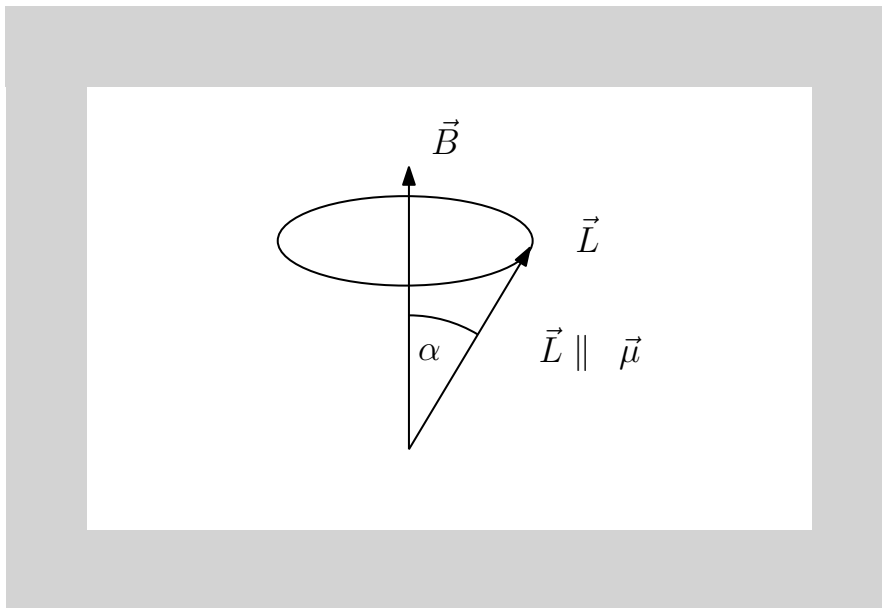


Abbildung 119: Präzession des Drehimpulses

Daraus folgt für die Larmorfrequenz

$$\begin{aligned}
 \omega_L &= \frac{|\vec{\mu} \times \vec{B}|}{|\vec{L}| \sin \alpha} \\
 &= \frac{|\vec{\mu}| B \sin \alpha}{|\vec{L}| \sin \alpha} \\
 &= \frac{\mu_B}{\hbar} B = \frac{\frac{e\hbar}{2m}}{\hbar} B \\
 &\Rightarrow \boxed{\omega_L = \frac{eB}{2m}}
 \end{aligned}$$

Die Präzessionsfrequenz ist für $\vec{L}$ und $-\vec{L}$ gleich.

Annahmen: das Atom habe abgeschlossene Schalen, also gibt es keinen Paramagnetismus. ω_L sei klein im Vergleich zur Orbitalbewegung und die Kernladungszahl sei Z .

$$I = \frac{\text{Ladung}}{\text{Zeiteinheit}} = -\frac{Ze}{\left(\frac{2\pi}{\omega_L}\right)} = -\frac{Ze^2 B}{4\pi m}$$

Hieraus folgt das magnetische Moment $\mu(\vec{B} \parallel \hat{e}_z)$

$$\mu = \text{Strom} \cdot \text{Fläche} = I\pi\langle x^2 + y^2 \rangle$$

mit

$$\langle x^2 + y^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 2 \cdot \langle x^2 \rangle$$

vergleiche mit dem Erwartungswert für r^2

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle$$

Daraus folgt für das magnetische Moment

$$\mu = -\frac{Ze^2 B}{4m} \cdot \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$$

Damit wird die Magnetisierung M

$$M = \frac{N}{V} \mu = -\frac{N}{V} \frac{Ze^2}{6m} \langle r^2 \rangle B = \frac{1}{\mu_0} \chi B$$

und somit

$$\chi = -\frac{\mu_0 \frac{N}{V} Z e^2}{6m} \langle r^2 \rangle$$

Langevin-Diamagnetismus