

MITSCHRIEB ZU EXPERIMENTALPHYSIK V: FESTKÖRPERPHYSIK

Prof. Dr. Weiß

Vorlesung Wintersemester 2003/2004

Letzte Aktualisierung und Verbesserung: 26. April 2008

Mitschrieb der Vorlesung EXPERIMENTALPHYSIK V
von Herrn Prof. Dr. WEISS im Wintersemester 2003/2004
von MARCO SCHRECK.

Dieser Mitschrieb erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Korrektheit.
Kommentare, Fehler und Vorschläge und konstruktive Kritik bitte an Marco.Schreck@gmx.de.

Inhaltsverzeichnis

1	Anmerkungen	7
2	Struktur von Festkörpern	9
2.1	Ordnung und Unordnung	9
2.2	Herstellung	10
2.3	Struktur der Kristalle	11
2.3.1	Translationssymmetrie	12
2.4	Struktur amorpher Festkörper	12
2.5	Strukturbestimmung	14
2.6	Allgemeines zur Beugung	15
2.7	Allgemeines zur Beugung	15
2.8	Periodische Strukturen, Reziprokes Gitter	16
2.9	Brillouin-Zone	18
2.10	Streuung an Kristallen	19
2.11	Strukturfaktor	21
2.11.1	Atomformfaktor	22
2.12	Experimentelle Methoden	23
3	Bindungsarten	25
3.1	Überblick	25
3.2	Van-der-Waals-Bindung	26
3.3	Kovalente Bindung (homöopolare Bindung, Elektronenpaar-Bindung)	29
3.4	Metallische Bindung	34
3.5	Wasserstoffbrücken-Bindung	34
4	Defekte in Festkörpern	35
4.1	Punktdefekte	35
4.2	Diffusion (von Leerstellen) oder anderen Punktdefekten	36
4.2.1	Farbzentren	37
4.2.2	Zwischengitteratom	38
4.2.3	Fremdatome, Verunreinigung	38
4.3	Ausgedehnte Defekte	39
4.3.1	Korngrenzen	40
4.4	Defekte in amorphen Materialien	40
5	Gitterdynamik	41
5.1	Schallausbreitung	41
5.2	Potential und Bewegungsgleichung	42
5.3	Gitterschwingungen	44
5.3.1	Anwendungen auf einfache Beispiele	44
5.3.2	Rolle der Brillouinzone	45
5.3.3	Grenzfall: langwellig $q \mapsto 0$	45
5.3.4	Grenzfall: Grenze der Brillouin-Zone	46
5.3.5	Mehratomige Basis	47
5.4	Streuung am dynamischen Gitter	47
5.4.1	Debye-Waller-Faktor	48
5.5	Phononspektroskopie	49
5.5.1	Inelastische Lichtstreuung	49
5.5.2	Rayleigh-Streuung	49

5.6	Phononenspektroskopie (Forts)	50
5.6.1	Brillouin- und Raman-Streuung	50
5.7	Spezifische Wärme des Gitters	51
5.7.1	Einstein-Theorie (1907)	52
5.7.2	Debye-Näherung	53
5.7.3	Thermische Besetzung eines harmonischen Oszillators	54
5.8	Schwingungsspektrum amorpher Festkörper	56
5.8.1	Inelastische Neutronenstreuung	56
5.9	Spezifische Wärme amorpher Festkörper bei tiefen Temperaturen	57
5.10	Anharmonische Eigenschaften des Gitters	58
5.11	Wärmeleitfähigkeit des Gitters	60
6	Elektronen in Festkörpern	63
6.1	Freies Elektronengas	63
6.2	Freies Elektronengas	64
6.3	Eigenschaften im Modell „freie Elektronen“	66
6.3.1	Paulische Spinsuszeptibilität	68
6.4	Elektronen in einem periodischen Potential/Bloch-Theorem	69
6.5	Näherung für quasifreie Elektronen	70
6.6	Näherung für quasigebundene Elektronen („tight binding“)	72
6.7	Beispiele für Bandstrukturen	75
6.8	Fermiflächen von Metallen	76
6.8.1	Einfluß der Brillouinzone	76
6.8.2	Photoemissionsspektroskopie	77
7	Bewegung von Ladungsträgern, Transportphänomene	79
7.1	Semiklassische Bewegungsgleichung, effektive Masse	79
7.2	Elektrische und thermische Leitfähigkeit	82
7.2.1	Sommerfeldmodell	83
7.2.2	BOLTZMANN-Gleichung, Relaxationszeit	83
7.2.3	Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit	86
7.3	Thermische Leitfähigkeit von Metallen	87
7.3.1	Thermoelektrische Effekte	88
7.3.2	SEEBECK-Effekt	88
7.3.3	PELTIER-Effekt	89
7.4	Elektronenbahnen im Magnetfeld	89
7.5	Quantenmechanische Behandlung, LANDAU-Niveaus	91
8	Halbleiter	95
8.0.1	Bandstrukturen	95
8.1	Intrinsische (undotierte) Halbleiter	96
8.2	Dotierte Halbleiter	97
8.2.1	Ladungsträgerkonzentration in (teilweise kompensiertem) n -Halbleiter	98
8.3	Inhomogene Halbleiter	100
8.3.1	p - n -Übergang	100
8.3.2	Bänderschema	100
8.3.3	Anwendungen des p - n -Übergangs	102
8.4	Halbleiterheterostrukturen	102
8.4.1	Halbleiter-Injektions-Laser	104
8.5	QuantenHALL-Effekt	104
8.5.1	Zweidimensionales Elektronengas (2 DEG)	105
9	Magnetismus	107
9.1	Dia- und Paramagnetismus	107
9.2	Ferromagnetismus	108
9.2.1	Molekularfeld-Näherung	108
9.3	Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten Elektronen	109
9.4	Austauschwechselwirkung zwischen delokalisierten Elektronen, Bandmagnetismus	110
9.4.1	Basis für Band-Ferromagnetismus nach STONER	110
9.5	Spinwellen, Magnonen	110
9.6	Antiferromagnetismus	110

10 Dielektrische und optische Eigenschaften	113
10.1 Lokales elektrisches Feld	113
10.2 Elektrische Polarisierung	114
10.2.1 Ionenpolarisation	114
10.3 Optische Phononen in Ionenkristallen	115
10.4 Ferroelektrizität	117
10.5 Optische Eigenschaften freier Ladungsträger	118
10.5.1 Ausbreitung elektromagnetischer Wellen	118
10.5.2 Longitudinale Plasmaschwingungen, Plasmonen	119
10.6 Exzitonen	119
11 Supraleitung	121
11.1 Phänomenologie	121
11.1.1 MEISSNER-OCHSENFELD-Effekt	122
11.1.2 Thermodynamische Betrachtungen	123
11.2 Mikroskopische Beschreibung	124
11.2.1 BCS-Theorie	124
11.3 Makroskopische Wellenfunktion	126
11.3.1 Flußquantisierung	126
11.4 JOSEPHSON-Effekt	127

Kapitel 1

Anmerkungen

* Sprechstunde: Do 11:30-12:30 Uhr in 3/11

* Inhalt:

- 1.) Struktur, atomare Anordnung
- 2.) Gittereigenschaften
- 3.) Elektronische Eigenschaften
 - a.) Allgemein: Isolatoren, Metalle
 - b.) Speziell: Magnetismus, Supraleitung

* Literatur:

- 1.) IBACH, LÜTH
- 2.) KITTEL
- 3.) KOPITZKI
- 4.) HELLWEGE
- 5.) ASHCROFT, MERMIN
- 6.) ZIMAN

Kapitel 2

Struktur von Festkörpern

2.1 Ordnung und Unordnung

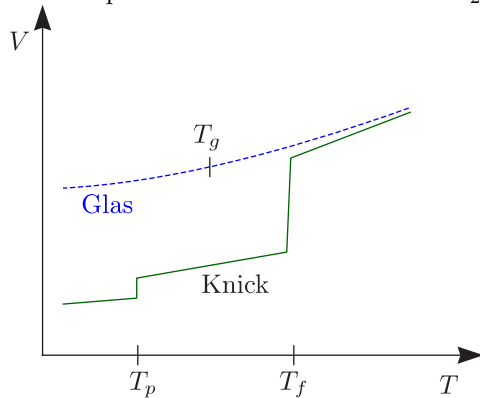
* Idealer Kristall:

Die atomare Anordnung eines idealen Kristalls ist streng periodisch.

* Amorphe Festkörper:

Diese besitzen eine weitgehend ungeordnete Struktur.

Ein Beispiel für diesen Kontrast ist SiO_2 , das sowohl als Quarzkristall als auch als Glas auftreten kann.



T_p bezeichnet einen strukturellen Phasenübergang.

* Quarzkristall:

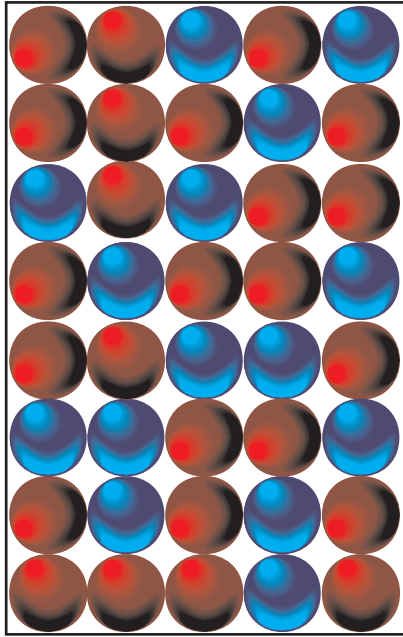
SiO_4 -Tetraeder, 6er-Ringe, Fernordnung

* Glas:

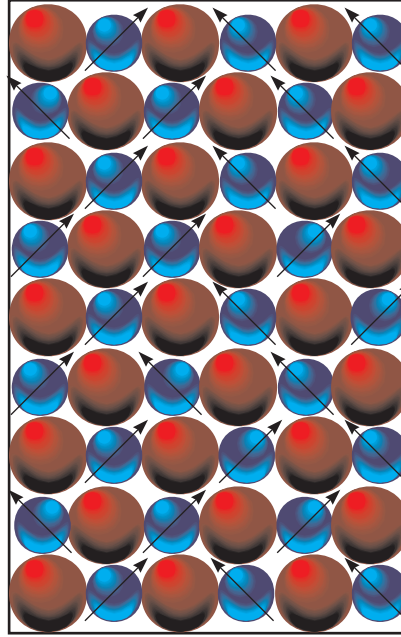
SiO_4 -Tetraeder, Nahordnung gut, auch 5er- und 7er-Ringe, keine Fernordnung

Betrachten wir die Unordnung in Kristallen:

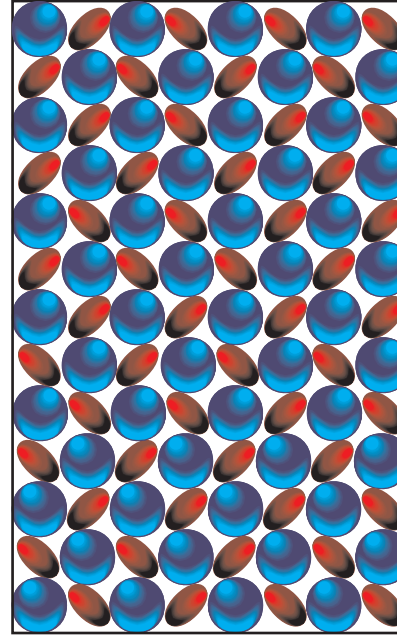
Substitutionelle Unordnung, Legierung



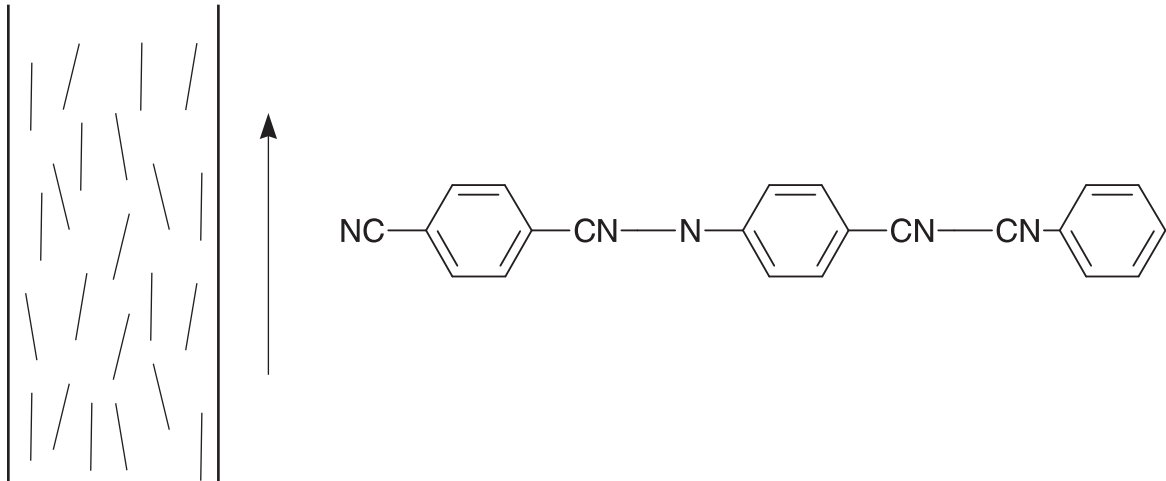
Spinunordnung, paramagnetische Salze



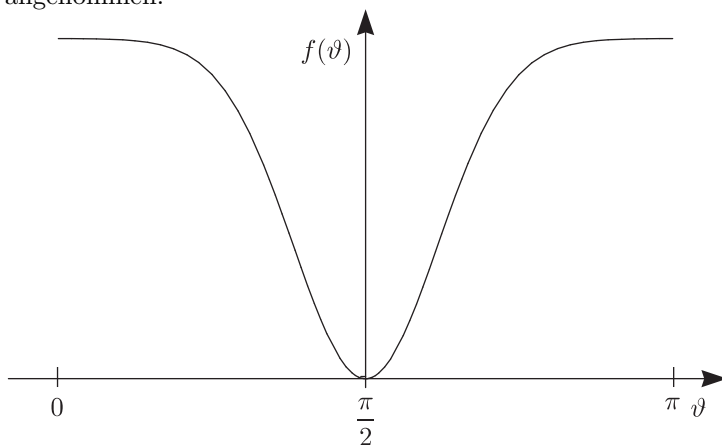
Orientierungsunordnung, CN in KI



Betrachten wir außerdem stabförmige Moleküle bei der Strömung durch ein Rohr:



In der Winkelverteilung der Moleküle gibt es auch eine gewisse Unordnung; das Minimum wird bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ angenommen.



2.2 Herstellung

Schmelze $\mapsto$ Abkühlung $\mapsto$ Polykristalliner Festkörper

* Einkristalle:

Diese benötigt man unter anderem für das Studium intrinsischer Eigenschaften aber auch als Anwendung in der Industrie (Si für Halbleiter-Chips). Es gibt sogenannte Kristallzuchtverfahren (Kunst):

- * Gewinnung aus der Schmelze (Czochralski-Verfahren, Bridgmann-Verfahren, tiegelfreies Zonenschmelzen)
- * Gewinnung aus der Gasphase (Epitaxie)
- * Lösung

Sehr wichtig bei diesen Verfahren ist:

- * Kleine Temperaturdifferenzen
Dadurch soll ein langsames Wachstum gewährleistet werden.
- * Reine Ausgangsmaterialien (Zonenschmelzen)
- * Keimbildungsphase
Es soll dafür gesorgt werden, daß nur ein einziger Keim wächst.

* Amorphe Festkörper:

Diese sind beispielsweise Gläser, Gele, Polymere und Aufdampfschichten. Gläser entstehen dann, wenn man die Schmelze rasch abkühlt, so daß keine Fernordnung entsteht.

T_f sei der Erstarrungspunkt und T_p ein struktureller Phasenübergang. Beim Glas geht man schnell durch T_f , womit die Viskosität rasch anwächst. Eine Erstarrung findet bei T_g statt (hängt schwach von Kühlrate ab). An T_g befindet sich im $V(T)$ -Diagramm ein Knick. Empirisch hat man festgestellt:

$$T_g \approx \frac{2}{3} T_f$$

Diese beträgt etwa 1400 K bei SiO_2 und 200 K bei Fensterglas. Die nötigen Kühlraten sind etwa $10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{s}}$ bei SiO_2 und bei Metallen $10^6 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ (CuZr).

2.3 Struktur der Kristalle

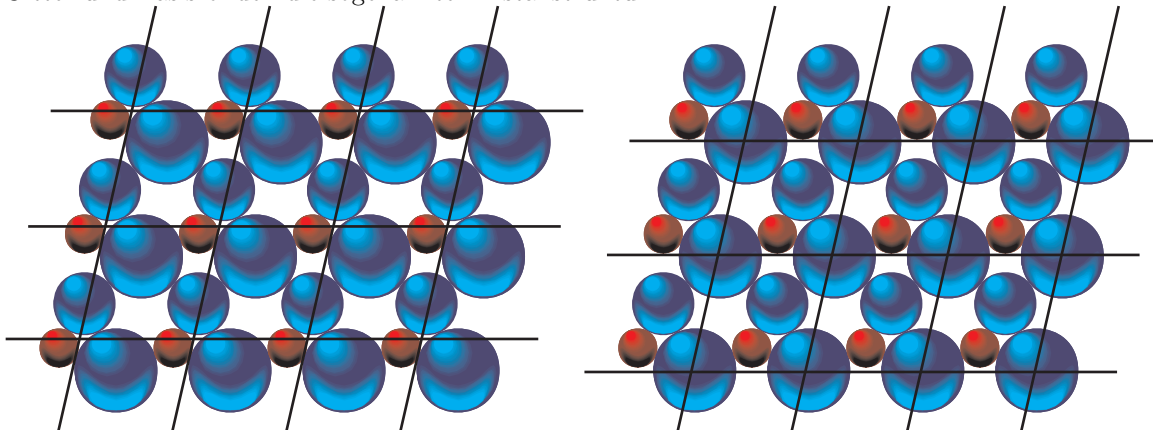
Die regelmäßige Form von Kristallen steht in direktem Zusammenhang mit der regelmäßigen Anordnung identischer Bausteine. Bewiesen wurde dieser Zusammenhang im Jahre 1912 von Laue, Friedrich und Knipping durch Beugungsexperimente mit Röntgenlicht (Kapitel 2, Periodizität, Translationsgitter).

Ein Idealkristall ist eine dreidimensionale, unendlich große periodische Anordnung identischer, gleichorientierter Struktureinheiten.

- 1.) Punktgitter mit dazugehörigen Parallelepipeden (raumfüllend)
- 2.) Basis

Es handelt sich um die strukturelle atomare Untereinheit, die jedem Gitterpunkt/Parallelepiped zugeordnet ist.

Gitter und Basis bilden die sogenannte Kristallstruktur.



Eine systematische Beschreibung erfordert das Erkennen von allen Symmetrieeigenschaften durch sogenannte Symmetrieeoperationen ($\hat{=}$ Kristall in sich selbst überführen). Man kann damit die Kristallstruktur klassifizieren. Wenn man dies vollständig durchführt, benötigt man die sogenannte Gruppentheorie. Die wichtigsten Operationen seien aufgelistet:

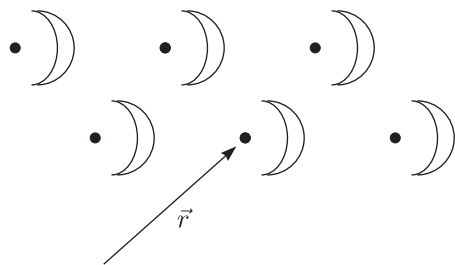
* Translationssymmetrie-Operationen

Wenn man von einem gewählten Punkt genau eine Periode weitergeht, muß die Umgebung wieder gleich aussehen.

* Punktsymmetrie-Operationen

Hierbei wird mindestens ein Raumpunkt festgehalten; man führt beispielsweise Spiegelungen oder Drehungen durch.

2.3.1 Translationssymmetrie

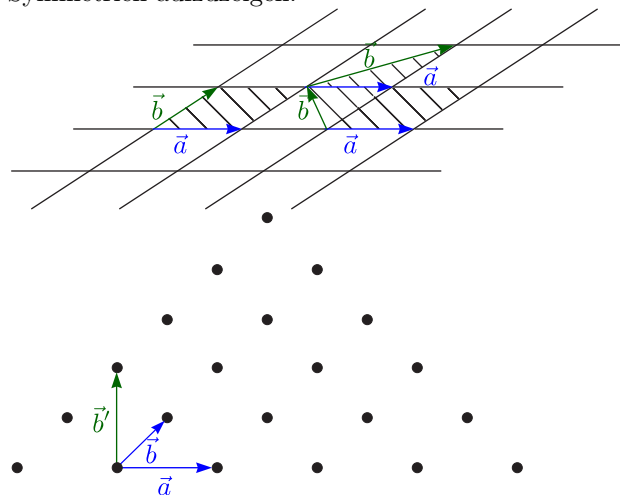


Die Umgebung $U(\vec{r})$ eines bestimmten Punktes ist identisch nach Verschiebung um einen Gittervektor (Translationsvektor) $\vec{R}$.

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

$$\vec{R} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \text{ mit } n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

$\vec{a}$, $\vec{b}$ und $\vec{c}$ sind die Basisvektoren des Punktgitters oder auch Raumgitters. Diese Basisvektoren spannen das Parallelepiped auf (periodisch, raumfüllend). Die Wahl eines solchen Parallelepipeds ist nicht eindeutig. Mit der Wahl einer sogenannten Elementarzelle durch $\vec{a}$, $\vec{b}$ und $\vec{c}$ läßt sich die Struktur beschreiben. Eine solche Elementarzelle heißt primitiv, wenn ein einziger Gitterpunkt und eine Struktureinheit enthalten ist. Mit einer nicht primitiven Zelle sind nicht alle Gitterpunkte erreichbar. Manchmal ist diese aber trotzdem nützlich, um Symmetrien aufzuzeigen.



$\vec{a}$, $\vec{b}'$ sind nicht primitiv; $\vec{b}$ ist durch Linearkombination nie erreichbar.

2.4 Struktur amorpher Festkörper

In einem Kristall sind alle Atompositionen durch die Translationsvektoren $\vec{a}$, $\vec{b}$ und $\vec{c}$ bekannt. Bei amorphen Festkörpern benötigt man jedoch eine Liste von 10^{20} Einträgen, um die Atompositionen anzugeben. Deshalb sind hier zur Beschreibung der Struktur statistische Methoden notwendig. Dafür gibt es gewisse Voraussetzungen:

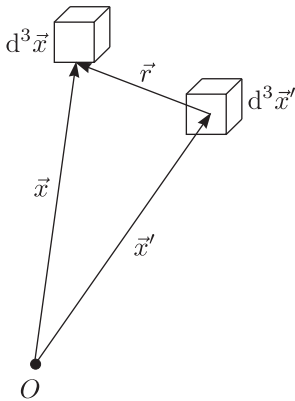
- 1.) Körper muß statistisch homogen sein.
- 2.) Körper muß makroskopisch isotrop sein.

Elektrische Eigenschaften usw. sind invariant gegenüber Drehungen.

Wichtig ist außerdem die ortsabhängige Teilchenzahldichte $n(\vec{x})$. Es handelt sich um die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Volumenelement d^3x anzutreffen. Der Term $n(\vec{x}) d^3x$ ist die Zahl der Teilchen, die sich im Volumenelement d^3x am Ort $\vec{x}$ befinden. Die grösste, einfachste Beschreibung der Teilchenzahldichte erhalten wir durch:

$$n_0 = \langle n(\vec{x}) \rangle = \frac{N}{V}$$

Es handelt sich hierbei um die mittlere Teilchendichte. Diese ist bei amorphen Festkörpern etwa 1% bis 10% kleiner als in Kristallen. Die ideale Abweichung wollen wir nun durch die Paarkorrelations-/Zweiteilchenkorrelationsfunktion beschreiben. Es ist ein Vergleich mit Modellrechnungen und Beugungsexperimenten möglich. Wir nehmen nun an, daß nur eine einzige Teilchensorte vorliegt und fragen nach der Wahrscheinlichkeit für Teilchenmittelpunkt am Ort $\vec{x}'$ im Volumen d^3x' , wenn gleichzeitig am Ort $\vec{x}$ im d^3x schon ein anderes ist, wobei es nicht auf den Ort $\vec{x}$, sondern auf den Verschiebungsvektor $\vec{r} = \vec{x}' - \vec{x}$ (relative Lage der beiden Teilchen) ankommt.



Die kann jetzt mit Hilfe der Teilchenzahldichte annähern. Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in d^3x zu finden ist proportional zu $n(\vec{x}) d^3x$. Das Teilchen gleichzeitig in d^3x' bei x' zu finden, ist proportional zu $n(\vec{x})n(\vec{x} - \vec{r}) d^3x d^3x'$. Jetzt betrachten wir nicht ein bestimmtes d^3x bei $\vec{x}$, sondern irgendein Volumenelement in v . Die Wahrscheinlichkeit ist dann proportional zum Integral

$$d^3x' \int n(\vec{x})n(\vec{x} + \vec{r}) d^3x$$

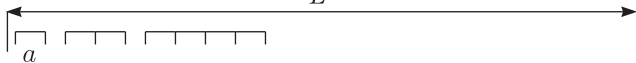
Wir betrachten nun die dimensionslose Größe mit dem Erwartungswert $\langle n(\vec{x})n(\vec{x} + \vec{r}) \rangle$:

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{n_0^2} \langle n(\vec{x})n(\vec{x} + \vec{r}) \rangle$$

Man nennt diese Größe Paarkorrelationsfunktion; sie ist definitionsgemäß gleich Null für $\vec{r} = 0$.

Einfache Beispiele:

Wir betrachten einen eindimensionalen Festkörper, welcher aus harten Kugeln mit dem Durchmesser a besteht.



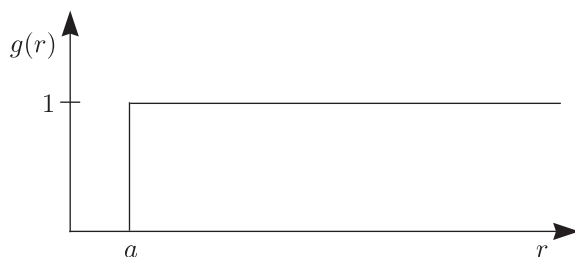
Ein wichtiger Parameter ist nun:

$$l = \frac{L - N \cdot a}{N}$$

Diese Größe charakterisiert den Zwischenraum pro Teilchen. Wir haben zwei Grenzfälle:

* Geringe Raumfüllung:

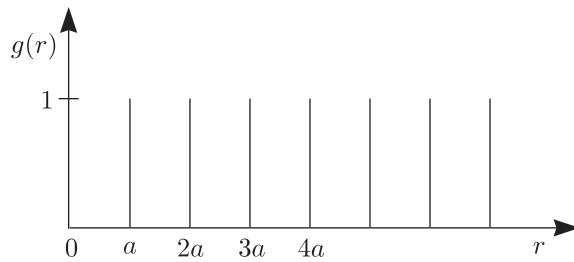
$$\frac{Na}{L} \mapsto 0, l \mapsto \frac{L}{N}$$



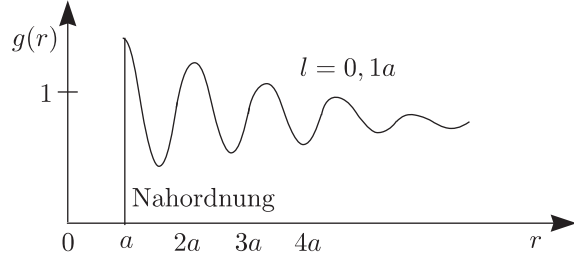
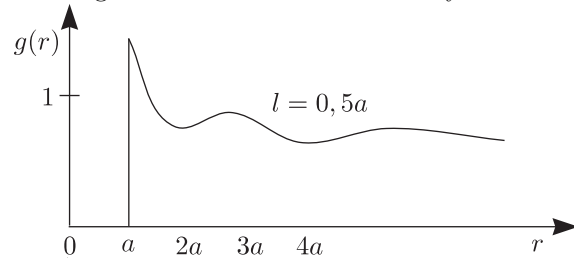
Das heißt, es könnte sich um ein verdünntes Gas handeln.

* Vollständige Raumfüllung

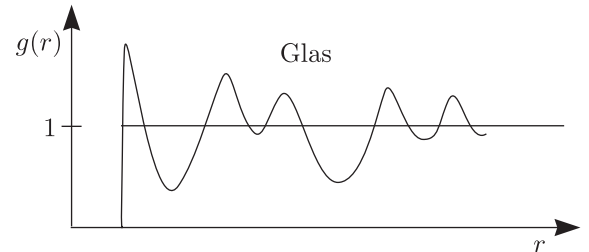
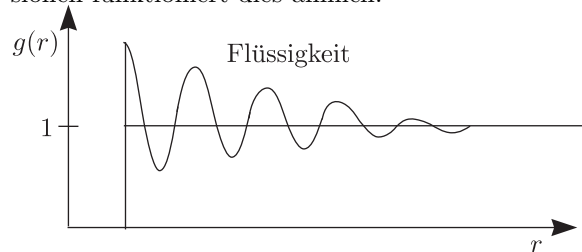
$$\frac{Na}{L} = 1, l = 0$$



Den allgemeinen Fall findet man analysiert im ZERUKE und PRINZ Festkörperphysik 41, 184 (1927).



Hierbei handelt es sich um Oszillationen. Dies entspricht einer lokalen Ordnung (Nahordnung). In drei Dimensionen funktioniert dies ähnlich:



2.5 Strukturbestimmung

Durch Beugungsexperimente (1912) kann man die Periodizität der Kristalle feststellen.

Lokale Sonden: Kernspinresonanz, Mößbauer-Spektroskopie

Eine direkte Beobachtung von Atomen ist durch moderne Techniken möglich wie beispielsweise

- Hochauflösende Transmissionselektronen-Mikroskope

Hierbei müssen extrem dünne Proben verwendet werden (Frau Gerthsen).

- Raster-Tunnelmikroskop

Eine Metallspitze wird ganz nah an der Oberfläche vorbeigefahren. Dann wird festgestellt, mit welcher Wahrscheinlichkeit Elektronen in das Material über- oder aus dem Material heraustreten (Tunnelstrom wegen Überlappung der Wellenfunktionen in Spitze und Probe). Damit ist aber leider „nur“ die Oberfläche zu sehen.

Für Erkenntnisse über das Innere eines Materials sind Beugungsexperimente von Interesse.

2.6 Allgemeines zur Beugung

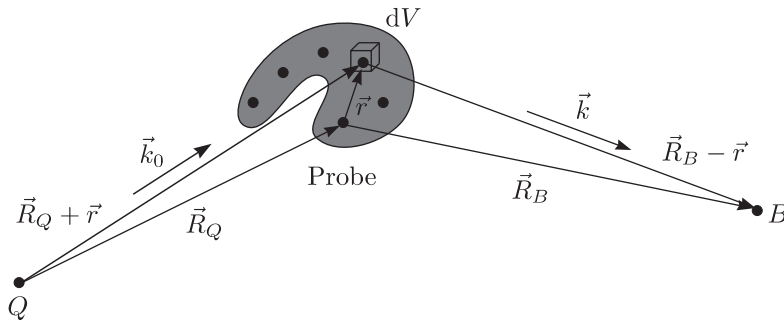
Die Streuung (Beugung) von Strahlen (Wellen) ist fundamental wichtig zur Strukturaufklärung. Man kann sowohl elektromagnetische Wellen (Röntgen-, Synchrotronstrahlung) als auch Materiewellen (Elektronen, thermische Neutronen, Atomstrahlen (leichte Atome wie Helium)) verwenden. Dies führt dann zu einer Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen im Festkörper. Nur Neutronen wechselwirken direkt mit den Kernen. Elektronen und Atomstrahlen werden vor allem für Oberflächen verwendet und Neutronen und Röntgenstrahlen zur Bestimmung der Struktur des Volumens. Man verwendet eine Wellenlänge $\lambda \leq a$ (Atomabstand). Die Energien bei $\lambda = 1 \text{ \AA}$ betragen:

- * γ -Strahlung: 12 keV
- * Elektronen: 150 eV
- * Neutronen: 80 meV
- * Heliumatome: 20 meV

Siehe Übungen! Neutronen und Heliumatome sind wichtig für die Schwingungsanregung in Festkörpern. Beugung entsteht nun durch Superposition von Teilwellen. Der Ort der Atome hat hierbei Einfluß auf die Phase der Teilwellen. Zur Beugung benötigt man kohärente Streuung. Es gibt jedoch auch inkohärente Streuung (beispielsweise Neutronen an Kernen mit Spinunordnung). Des weiteren gibt es elastische ($\Delta\omega = 0$, kein Energieverlust) und inelastische Streuung ($\Delta\omega \neq 0$, Energieverlust).

2.7 Allgemeines zur Beugung

- * Kohärenz
- * Einfachstreuung
- * Quelle und Detektor weit weg von Probe (ebene Wellen)



Die Amplitude der einlaufenden Welle am Ort P lautet:

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

Dies gilt für einen einzelnen Emissionsprozeß an Q . Die beobachtete Intensität entsteht durch Mittelung über viele einzelne Beugungsvorgänge. Jeder Punkt der Probe emittiert Kugelwellen irgendeiner Amplitude, Phase relativ zur einfallenden Strahlung, wird beschrieben durch die Streudichte $\varrho(\vec{r})$; im allgemeinen ist $\varrho(\vec{r})$ komplex. $\varrho(\vec{r})$ hängt von der Art der Wechselwirkung, das heißt von der Art der Strahlung ab. Beispielsweise ist $\varrho(\vec{r})$ proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Ort $\vec{r}$. Die Amplitude der Streustrahlung am Ort B (Detektor), der von P aus dV kommenden Strahlung ist:

$$dA_B^P = A^P(\vec{r}, t) \varrho(\vec{r}) \frac{\exp \left[i \vec{k} \left(\vec{R}_B - \vec{r} \right) \right]}{|\vec{R}_B - \vec{r}|} dV$$

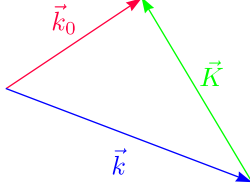
Durch Einsetzen von A^P und $\frac{1}{|\vec{R}_B \vec{r}|} \approx \frac{1}{R_B}$ folgt:

$$\begin{aligned} dA_B &= A_0 \exp \left[i k_0 \left(\vec{R}_Q + \vec{r} \right) \right] \varrho(\vec{r}) \exp \left[i \vec{k} \left(\vec{R}_B - \vec{r} \right) \right] \frac{1}{R_B} \exp(-i \omega_0 t) dV = \\ &= \underbrace{\frac{A_0}{|R_B|} \exp \left[i \left(\vec{k}_0 \vec{R}_Q + \vec{k} \vec{R}_B \right) \right]}_{\approx \text{const. für gegebene experimentelle Anordnung}} \underbrace{\varrho(\vec{r}) \exp \left[i \left(\vec{k}_0 - \vec{k} \right) \vec{r} \right]}_{= \varrho(\vec{r}) \exp(-i [\vec{k} - \vec{k}_0] \vec{r})} \underbrace{\exp(-i \omega_0 t)}_{\text{Zeitliche Oszillation}} dV \end{aligned}$$

Wir führen nun eine Integration über die ganze Probe durch und erhalten damit die Streuamplitude:

$$A(\vec{r}) = \int_{V_P} \varrho(\vec{r}) \exp \left[-i \left(\vec{k} - \vec{k}_0 \right) \vec{r} \right] d\vec{r}$$

Wir bezeichnen im folgenden nun $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{K}$ als Streuvektor.



$A(\vec{K})$ enthält die Information über die Struktur $\varrho(\vec{r})$ des Streukörpers.

Bemerkungen:

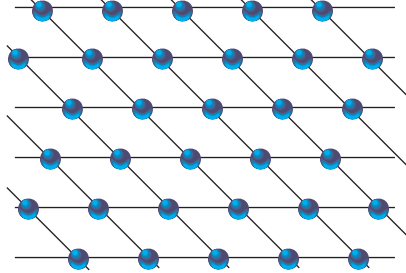
- 1.) Wir betrachten (Zunächst) ein starres Gitter; das heißt, $\varrho(\vec{r})$ ist zeitunabhängig. Die Frequenz der gestreuten Welle bleibt ω_0 ; es handelt sich also um eine elastische Streuung. Wenn ϱ explizit von der Zeit abhängt, also $\varrho = \varrho(\vec{r}, t)$ ist, gilt für die Streuwellen $\omega \neq \omega_0$; es liegt inelastische Streuung vor (siehe Gitterdynamik).
- 2.) Wir können nicht die Amplitude, sondern nur die Intensität beobachten.

$$I(\vec{K}) \propto |A_B|^2 \propto \left| \int \varrho(\vec{r}) \exp \left(-i\vec{K}\vec{r} \right) d\vec{r} \right|^2$$

A ist proportional zur Fouriertransformierten von $\varrho(\vec{r})$. Je kleiner $|\vec{r}|$ ist, desto größer muß $|\vec{K}|$ und $|\vec{k}_0|$ sein. Könnte man A messen, wäre es möglich durch inverse Fouriertransformation $\varrho(\vec{r})$ auszurechnen. Da nur A^2 zugänglich ist, muß man einen indirekten Weg nehmen: Man nehme die Struktur des Festkörpers und damit $\varrho(\vec{r})$ an, berechnet $|A|^2$ und vergleicht mit dem gemessenen $I(K)$.

2.8 Periodische Strukturen, Reziprokes Gitter

Wir haben eine dreidimensionale Streudichte $\varrho(\vec{r})$, welche periodisch in drei Dimensionen ist. Damit kann $\varrho(\vec{r})$ durch eine Fourierreihe beschrieben werden.



$$\varrho(\vec{r}) = \sum_{hkl} \exp \left(i\vec{Q}_{hkl} \vec{r} \right)$$

h , k und l sind unabhängige ganze Zahlen. Für die Fourierkoeffizienten gilt:

$$\varrho_{hkl} = \frac{1}{V_z} \int_{V_z} \varrho(\vec{r}) \exp \left(-i\vec{Q}_{hkl} \vec{r} \right) dV$$

V_z ist die Periode der Funktion $\varrho(\vec{r})$, also die primitive Elementarzelle. Durch die Vektoren $\vec{G}_{hkl} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$ und das schiefwinklige Koordinatensystem $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ ist das sogenannte reziproke Gitter definiert. Die Wahl der Basisvektoren erfolgt so, daß im realen Raum Translationsinvarianz besteht, das heißt die Periodizität der Streudichte lautet:

$$\varrho(\vec{r}) = \varrho(\vec{r} + \vec{R}) \text{ mit } \vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

Hierbei handelt es sich um das Gitter im realen Raum. Da ϱ_{hkl} ortsunabhängig (translationsinvariant) ist, folgt dann:

$$\exp \left(i\vec{G}_{hkl} \vec{r} \right) = \exp \left[i\vec{G}_{hkl} \left(\vec{r} + \vec{R} \right) \right]$$

Also erhalten wir aus dieser Bedingung:

$$\exp(i\vec{G}_{hkl}\vec{R}) = 1$$

$$\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R} = 2\pi \cdot m$$

m ist hierbei eine ganze Zahl. Es gilt allgemein für beliebige h, k, l und n_1, n_2, n_3 :

$$\vec{g}_i \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \text{ mit dem Kroneckersymbol } \delta_{ij}$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases}$$

Die Konstruktionsvorschrift lautet:

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{V_z} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{V_z} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{V_z} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \text{ mit } V_z = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

Hierbei handelt es sich um die Elementarzelle des reziproken Gitters. Schließlich berechnen wir das Volumen dieser Elementarzelle im reziproken Raum:

$$(\vec{g}_1 \times \vec{g}_2) \vec{g}_3 = \frac{(2\pi)^3}{V_z}$$

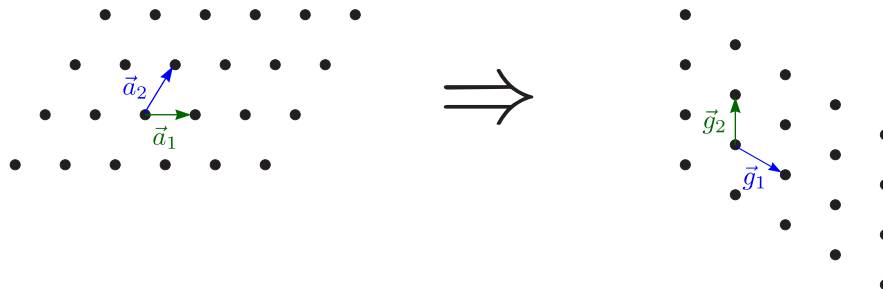
Beispiele hierfür sind:

- * Lineare Kette, Gitterkonstante a



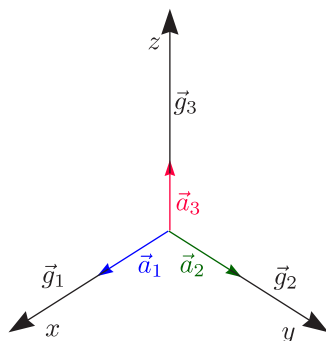
Das reziproke Gitter ist ebenfalls eine lineare Kette mit $g = \frac{2\pi}{a}$.

- * Zweidimensional, schiefwinklig



$\vec{a}_2$ und $\vec{g}_2$ stehen senkrecht aufeinander.

- * Kubisch primitiv

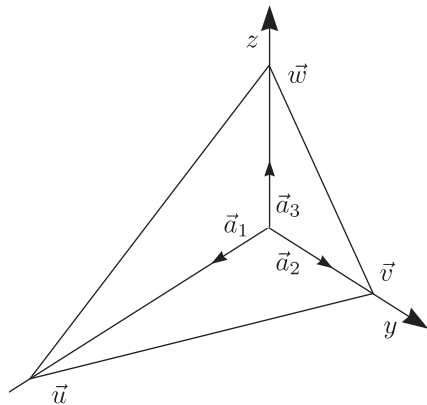


$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{V_z} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{2\pi a^2}{a^3} \hat{x} = \frac{2\pi}{a} \hat{x}$$

Real	$\mapsto$	Reziprok
fcc	$\mapsto$	bcc
bcc	$\mapsto$	fcc

Zusammenhang zwischen reziprokem Gitter und Millerschen Indizes:

$\vec{G}_{hkl} \perp \text{Netzebene } (hkl)$



Es sei die Netzebene durch $\vec{u}, \vec{v}, \vec{w}$ definiert. Bilde nun die Vektoren in der Netzebene, also beispielsweise $\vec{u} - \vec{v}$, $\vec{w}, \vec{v}$ und davon das Kreuzprodukt. Daraus ergibt sich dann ein Vektor, welcher senkrecht auf der Ebene steht, also $\frac{1}{p} \vec{G}_{hkl}$. Der Abstand berechnet sich nach:

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$$

Nochmal: $\vec{G}_{hkl}$ sind die Wellenvektoren der Streudichte.

2.9 Brillouin-Zone

Dabei handelt es sich um die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters. Diese enthält nach Definition alle Wellenvektoren $\leq \frac{1}{2}G$ ($\hat{=}$ 1. Brillouin-Zone). Die 1. Brillouin-Zone hat eine fundamentale Bedeutung (Gitterschwingungen). Elektronen stellen Wellen dar; eine Welle mit $k = \frac{1}{2}G$ wird maximal zurückgestreut. Höhere (2, 3, 4, ...) Brillouin-Zone-Erweiterung der Wigner-Seitz-Konstruktion

Beispiel: Eindimensional

Reziproker Raum:

Eindimensionale Kette	$\mapsto$	1 Kette im reziproken Gitter
BZ ①		BZ ③
$-\frac{4\pi}{a}$	$-\frac{2\pi}{a}$	$-\frac{\pi}{a}$
		$\frac{\pi}{a}$
		$\frac{2\pi}{a}$
		$\frac{4\pi}{a}$

Zweidimensionales Rechteckgitter	$\mapsto$	Rechteckgitter im reziproken Raum
BZ ②		BZ ①
$\bar{1}0$	00	10
20		
$\bar{1}\bar{1}$	$0\bar{1}$	$1\bar{1}$
$2\bar{1}$		

Höhere Brillouin-Zonen sind mehrteilig und haben jeweils das Volumen der 1. Brillouin-Zone.

Dreidimensionaler realer Raum	$\mapsto$	Reziprokes Gitter
fcc	$\mapsto$	bcc
bcc	$\mapsto$	fcc
hex	$\mapsto$	hex

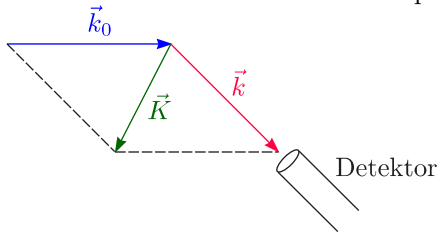
Wir notieren uns für eine Dimension:

- * 1 Brillouin-Zone enthält Wellenzahlen $\leq \frac{\pi}{a}$, das heißt Wellenlängen $\lambda \geq \frac{1}{2} \cdot \text{Gitterkonstante}$
Dies hat nichts mit der Beschreibung der statischen Struktur zu tun, sondern mit Gitterschwingungen oder elektronischen Anregungen.
- * Streuung/Beugung, Intensität $\hat{=} \text{—Fourierzerlegung der Streudichte } \varrho(\vec{r})\text{—}^2$
- * Periodisches $\varrho(\vec{r})$ läßt sich als Fourierreihe darstellen (mit Wellenvektoren $\vec{G}_{hkl}$, reziprokes Gitter) mit Wellenlängen $\lambda = a, \frac{a}{2}, \frac{a}{3}, \frac{a}{4}, \dots$

2.10 Streuung an Kristallen

$$\text{Streuintensität } I(\vec{K}) \propto |A(K)|^2 = \left| \int_{V_p} \varrho(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d\vec{r} \right|^2$$

Der Streuvektor wird durch das Experiment festgelegt:



Wir setzen die Fourierzerlegung der Streudichte $\varrho(\vec{r})$ ein:

$$I(\vec{K}) \propto \left| \sum_{hkl} \varrho_{hkl} \int_{V_p} \exp[i(\vec{G} - \vec{K})\vec{r}] d\vec{r} \right|^2$$

$\exp[i(\vec{G} - \vec{K})\vec{r}]$ oszilliert mit $\vec{r}$. Viele schwache Streuer interferieren sich deshalb fast weg außer für $\vec{G} = \vec{K}$, womit folgt $\exp(0) = 1$.

- * Intensität der Reflexe mit Integraldarstellung der δ -Funktion

$$\int_{V_p} \exp[i(\vec{G} - \vec{K})\vec{r}] d\vec{r} = V_p \delta(\vec{G} - \vec{K})$$

$$I(\vec{K} = \vec{G}) \propto |\varrho_{hkl}|^2 V_p^2$$

Aber Reflexe haben endliche Durchmesser δk , der von der Zahl der beteiligten Netzebenen abhängt. V_p ist endlich wie auch die Eindringtiefe.

$$|\delta k| \propto \frac{1}{V_p}$$

Daraus ergibt sich dann:

$$I(\vec{K} = \vec{G}) \propto |\varrho_{hkl}|^2 V_p$$

- * Phasenproblem $I \propto |\varrho_{hkl}|^2$

Was ist bei negativem $\vec{h}$, $\vec{k}$ und $\vec{l}$? Falls keine Absorption vorhanden ist, genügt $\varrho(\vec{r})$ einer reellen Funktion.

$$\varrho_{hkl} = \varrho_{hkl}^*$$

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (\text{Friedelsche Regel})$$

Das Beugungsbild ist immer inversionssymmetrisch. 3-zählige Symmetrien in der Struktur ergeben 6-zählige Symmetrien in den Röntgenreflexen. Auswege aus diesem Problem sind:

- Vergleich zweier unabhängiger Datensätze

- Isomorphe Substitution von Schwerionen beispielsweise für Struktur komplexer Biomoleküle
- Wellenlängen nahe atomarer Resonanz, das heißt $\varrho(\vec{r})$ ist nicht rein reell
- Neutronenstreuung: Isotopensensitive Streuung

* Debye-Waller-Faktor

Einfluß der thermischen Bewegung der Atome: Dadurch werden die Reflexe nicht breiter (sondern bleiben scharf) aber die Intensität wird temperaturabhängig:

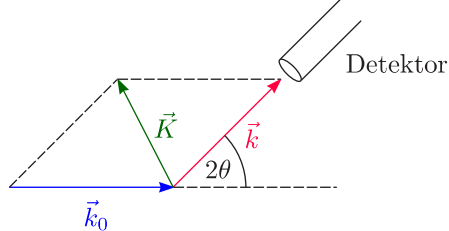
$$I(t) = I_0 \exp(-K^2 B(T))$$

$B(T)$ ist der sogenannte Debye-Waller-Faktor.

$$B \mapsto B_0 \text{ für } T \mapsto 0$$

$$B \propto T \text{ für hohe Temperaturen}$$

Was heißt eigentlich Beugungsreflex?

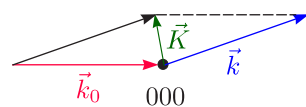


Man legt $\vec{k}$, $\vec{k}_0$ und damit $\vec{K}$ fest, also die Periode und Richtung einer Dichtewelle, nach der man schauen will. Man mißt also $I(\vec{K})$. $I(\vec{K}) \neq 0$ heißt, daß die Dichtewelle mit $\vec{K}$ vorhanden ist. Dies ist immer dann der Fall, wenn $\vec{K} = \vec{G}$ ist. Mit dem Streuwinkel 2θ ergibt sich:

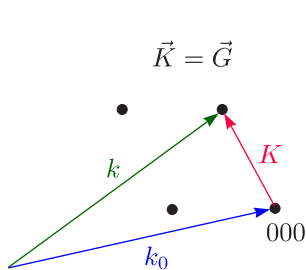
$$\frac{K}{2} = k_0 \sin \theta$$

$$\boxed{2\Lambda \sin \theta = \lambda}$$

Hierbei handelt es sich um die Bragg-Beziehung mit Λ als Abstand der Netzebenen zueinander.



Bedeutet $\Lambda = \frac{2\pi}{|K|}$



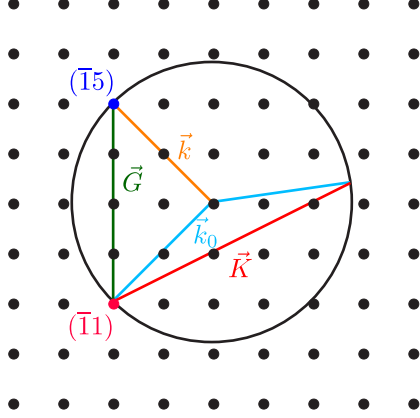
Reziprokes Gitter

Dies muß ein reziproker Gitterpunkt sein.

Für feste k_0 und k sieht man meistens nichts.

- $|k_0|$ variieren $\Rightarrow$ Laueverfahren
- Kristall drehen $\Rightarrow$ Drehverfahren
- Pulver $\Rightarrow$ Debye-Scherrer-Verfahren

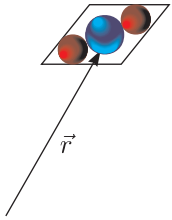
Die Streubedingung $\vec{K} = \vec{G}$ kann man durch die Ewaldkugel/Ewaldkonstruktion gut verstehen:



2.11 Strukturfaktor

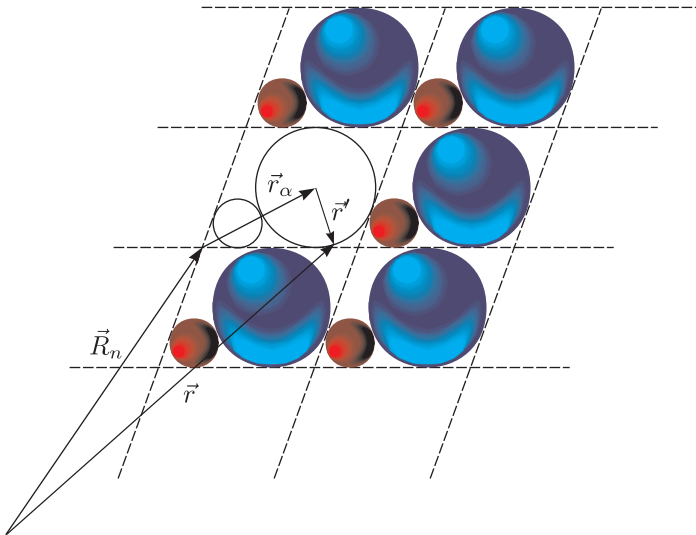
Für die Intensität der Reflexe gilt $I(\vec{G}) \propto |\varrho_{hkl}|^2$. Die Fourierkoeffizienten lauten:

$$\varrho_{hkl} = \frac{1}{V_z} \int \varrho(\vec{r}) \exp[-i\vec{G}_{hkl}\vec{r}] d\vec{r}$$



$$\varrho(\vec{r}) = \left(\vec{R} + \vec{r}_\alpha + \vec{r}'_\alpha \right)$$

$\vec{R}$ ist der Gittervektor (Ort der Elementarzelle), $\vec{r}_\alpha$ das Basisatom α und $\vec{r}'_\alpha$ beschreibt das Innere des Atoms.



$$\varrho_{hkl} = \frac{1}{V_z} \sum_{\alpha} \exp(-i\vec{G}\vec{r}_\alpha) f_{\alpha}(\vec{r})$$

Die Exponentialfunktion enthält die Interferenz der Basisatome; $f_{\alpha}(\vec{r})$ nennt man Atom(form)faktor. Die Lage der Basisatome in Basisvektoren ausgedrückt lautet:

$$\vec{r}_\alpha = u_\alpha \vec{a}_1 + v_\alpha \vec{a}_2 + w_\alpha \vec{a}_3$$

Bei $\exp(-i\vec{G}\vec{r}_\alpha)$ ist $\vec{G}\vec{a}_1 = \vec{g}_1\vec{a}_1 = 2\pi$, weil $\vec{g}_2, \vec{g}_3$ senkrecht auf $\vec{a}_1$ stehen usw. Dies führt zur Strukturamplitude, Strukturfaktor:

$$S_{hkl} = V_z \varrho_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\vec{G}) \exp[-2\pi i(hn_{\alpha} + kv_{\alpha} + lw_{\alpha})]$$

Beispiele dafür sind:

* Kubisch primitiv (Einatomige Basis), Atom $f(G)$ bei $(0,0,0)$

$$S_{hkl} = f(\vec{G})$$

CsCl-Struktur: Cs-Ion bei $(0,0,0)$, Cl-Ion bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ oder umgekehrt

$$S_{hkl} = f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}} \underbrace{\exp[-i\pi(h+k+l)]}_{\cos(x) - i\sin(x)}$$

x sind ganzzahlige Vielfache von π , womit gilt $\cos(x) = \pm 1$ bzw. $\sin(x) = 0$.

$$S_{hkl} = \begin{cases} f_{Cs} + f_{Cl} & \text{falls } h+k+l \text{ gerade} \\ f_{Cs} - f_{Cl} & \text{falls } h+k+l \text{ ungerade} \end{cases}$$

Beispielsweise bei CsI ergibt sich ein besonders starker Unterschied wegen $f_{Cs} \approx f_I$.

* Kubisch raumzentriert (nicht primitiv)

Es liegt eine einatomige Basis vor mit f bei $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

$$S_{hkl} = \begin{cases} 2f & \text{falls } h+k+l \text{ gerade} \\ 0 & \text{falls } h+k+l \text{ ungerade} \end{cases}$$

Dies gilt beispielsweise für FeCo (geordnet, ungeordnet)

* Kubisch flächenzentriert (fcc)

Hier haben wir eine einatomige Basis mit f bei $(0,0,0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ und $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

$$S_{hkl} = \begin{cases} 4f & \text{falls } h, k, l \text{ gerade} \\ 0 & \text{falls } h, k, l \text{ gemischt} \end{cases}$$

Die Ursache für Auslöschungen liegt darin, daß wird eine nicht-primitive Elementarzelle gewählt haben. Nimmt man eine größere Zelle, so hat man ein engeres reziprokes Gitter. Das Streuexperiment läßt diese „künstlichen“ G aus; Nur das reziproke Gitter der primitiven Elementarzelle wird erzeugt.

2.11.1 Atomformfaktor

$$f_{\alpha}(\vec{K}) = \int_{V_{\alpha}} \varrho_K(\vec{r}') \exp[-i\vec{K}\vec{r}'] d\vec{r}', \quad \vec{G} \mapsto \vec{K}$$

Es entsteht eine „Einhüllende“ mit Reflexen bei $\vec{K} = \vec{G}$. Wir betrachten dazu zwei wichtige Bereiche:

1.) Neutronenstreuung:

Der Kernradius ist in diesem Falle sehr viel kleiner als die Wellenlänge (5 Größenordnungen). Durch Aufaddieren der Punktwellen (Elementarwellen) ergibt sich:

$$f_{\alpha}(\vec{K}) = -b$$

Das Minuszeichen ist hierbei Konvention. Man nennt b die „Streulänge“ mit $G = O(1)$; b hängt vom Kern (Isotop) ab.

2.) Röntgenstreuung:

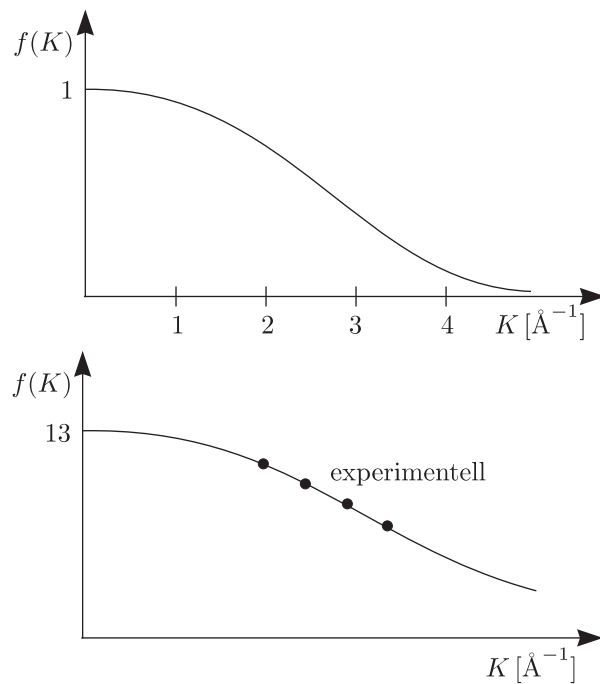
Hier ist der Atomradius etwa so groß wie die Wellenlänge. Wir machen eine Näherung für kugelsymmetrische Elektronendichte (gut für Ionenkristalle, Metalle). Mit Kugelkoordinaten kann man den Strukturfaktor schreiben als:

$$f_{\alpha}(\vec{K}) = \int_0^{R_{\alpha}} dr' \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \varrho_{\alpha}(r') r'^2 \sin \vartheta \exp[-iKr' \cos \vartheta] = 4\pi \int_0^{R_{\alpha}} r'^2 \varrho_{\alpha}(r') \frac{\sin(Kr')}{Kr'} dr'$$

Für das Wasserstoffatom kann man den Ausdruck analytisch auswerten (1s):

$$f_H(K) = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{a_0 K}{2}\right)^2\right)^2}$$

a_0 ist hierbei der Bohrsche Radius.



$$f_{\text{Al},\text{rech}} \geq f_{\text{Al},\text{exp}}$$

Der Grund dafür ist, daß sich nicht die gesamte Elektronendichte in den Atomen befindet. Der Grenzfall ergibt sich für $Kr' \mapsto 0$:

$$\frac{\sin(Kr')}{Kr'} \mapsto 1$$

Daraus folgt dann:

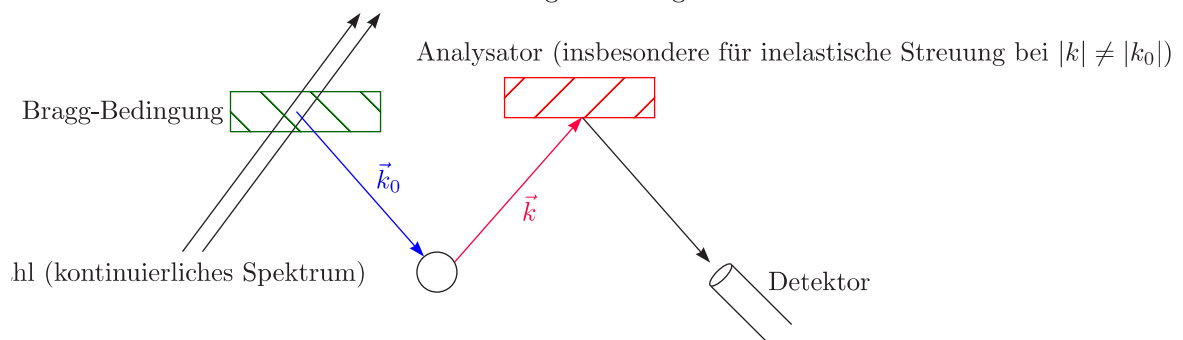
$$1.) \quad f(Kr' \mapsto 0) \approx \int_0^{R_\alpha} 4\pi r'^2 \rho(r') dr' = Z$$

Dies entspricht einer Streuung in Vorwärtsrichtung, $K \mapsto 0$.

$$2.) \quad \text{Streuintensität} \propto Z^2$$

2.12 Experimentelle Methoden

Wir betrachten insbesondere Neutronen- und Röntgenstreuung.



Für Röntgenstrahlung gilt:

- * Normale Quellen: charakteristische Strahlung und Bremsstrahlung
- * Synchrotron: hohe Intensität, polarisiert

Wegen $I \propto Z^2$ ist die Röntgenstrahlung nicht gut für leichte Atome. Die Ionen „ähnlicher Atome“ sind schwer unterscheidbar. Die Neutronenstreuung hat auf diesen Gebieten deshalb eine größere Bedeutung. Neutronenstrahlung wird im allgemeinen im Kernreaktor erzeugt, indem man die Neutronen solange

abbremst bis diese „thermisch“ sind. Leichte Atome sind nun gut unterscheidbar bzw. nachweisbar. Wegen des magnetischen Moments sind diese auch für den Nachweis der magnetischen Ordnung geeignet.

Für beliebiges, festes $\vec{k}_0$ gibt es im allgemeinen keine Reflexe. Darum müssen entweder $|k_0|$ oder die Richtung variiert werden, um $\vec{K} = \vec{G}$ zu erfüllen.

✱ Laueverfahren:

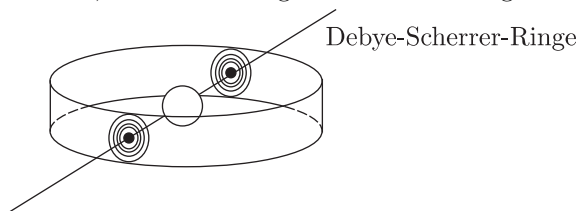
Man verwendet ein kontinuierliches Spektrum und eine einkristalline Probe. Im Falle, daß $\vec{k}_0$ parallel ist zur Kristallachse, zeigt das Beugungsmuster die Symmetrie des Kristalls auf. Man erkennt also die genaue Orientierung der Probe; das Verfahren eignet sich nicht zur Strukturbestimmung.

✱ Drehkristallverfahren:

Hier verwendet man monochromatische Strahlung. Das Verfahren ist geeignet für große Elementarzellen; es ergeben sich bis zu 10^4 Reflexe.

✱ Pulvermethode, Debye-Scherrer-Verfahren:

Es wird monochromatische Strahlung und als Probe ein Pulver bzw. sehr feinkörnige Polykristalle benutzt, so daß alle möglichen Orientierungen vorkommen.



Das Vorgehen ist günstig für genaues Ausmessen von Gitterkonstanten ($\sim 10^{-5}$).

Kapitel 3

Bindungsarten

3.1 Überblick

Wir wollen in diesem Kapitel herausfinden, was die Ursache für die Struktur und für physikalische Eigenschaften (insbesondere metallisch bzw isolierend) ist. Die Idee ist nun, Elektronenwellenfunktionen der Atome zu betrachten (Ne - Na (3s-Elektron)). Wir wollen die Bindungsarten zuerst in Gruppen einteilen:

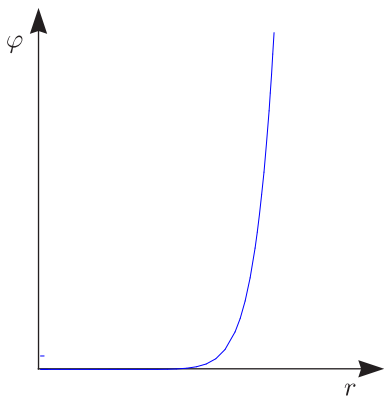
- * Metallisch: Elektronensee
- * Kovalent: Elektronen zwischen Atomen lokalisiert, gerichtete Überlappung atomarer Wellenfunktionen
- * Van-der-Waals-Bindung: Materialien mit geschlossener Elektronenschale
- * Ionenbindung: Elektronentransfer, Rolle der Coulombwechselwirkung
- * Wasserstoffbrücken

Warum kollabiert der Festkörper nicht infolge der Coulombabstoßung der Kerne? Diese ist zu schwach! Die Ursache dafür ist das Pauli-Prinzip. Bei Annäherung der Atome findet eine Überlappung der Elektronenwellenfunktionen statt.

- * Freie Zustände mit ungefähr gleicher Energie
Hier liegt dann ein kovalenter Bindungsanteil vor.
- * Kein freier Zustand
Hier ist ein Übertritt nur in höhere Zustände möglich. Dies führt zur Abstoßung der Atome, welche wir als harte Kugeln betrachten.

Das abstoßende Potential kann durch folgende Näherung beschrieben werden:

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{12}}$$



Wichtig ist die hohe Potenz in r . Oft verwendet man auch folgende Näherung:

$$\varphi \propto \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$$

Dieses bezeichnet man dann als Born-Mayer-Potential.

Die Bindungsenergie oder Gitterenergie allgemein ist abhängig vom Bindungstyp und der Zahl der nächsten Nachbarn. Es handelt sich um die Differenz zwischen der Energie der freien Atome (Ionen) im Grundzustand (also ohne kinetische Energie) und der Atome (Ionen) im Festkörper unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie (Teilchen im Potentialtopf). Typische Zahlenwerte für Bindungsenergien sind:

Element	K	Be	B	C	N	O	F	Ne
$\frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$	1,6	3,3	5,8	7,4	4,9	2,6	0,8	0,02
	← Metallisch		Kovalente Moleküle				Van-der-Waals →	

3.2 Van-der-Waals-Bindung

Diese tritt bei abgeschlossenen Elektronenschalen auf. Wichtig ist sie beispielsweise bei Edelgasen, Molekülen (wie H_2) und Polymeren (Kohlenwasserstoff). Dieser Bindungstyp tritt immer auf; er liefert einen kleinen Zusatzbeitrag bei anderen Bindungstypen. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung ist eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Edelgasatome besitzen kugelförmige Wellenfunktionen. Nichts desto trotz liegen fluktuierende Dipole p_1 vor, obwohl $\langle p_1 \rangle = 0$ ist. Aufgrund dieses fluktuierenden Dipols entsteht in dessen Umgebung ein elektrisches Feld. Dieses besitzt folgende Eigenschaft:

$$E \propto \frac{p_1}{r^3}$$

Dieses elektrische Feld erzeugt dann in den Nachbaratomen wieder ein elektrisches Feld, für das $p_2 = \alpha E$ ($\propto \frac{p_1}{r^3}$) gilt, wobei α die Polarisierbarkeit ist. Damit gilt:

$$\varphi \propto \frac{p_1 p_2}{r^3} \propto \frac{p_1^2}{r^6} \neq 0 \text{ trotz } \langle p_1 \rangle = 0$$

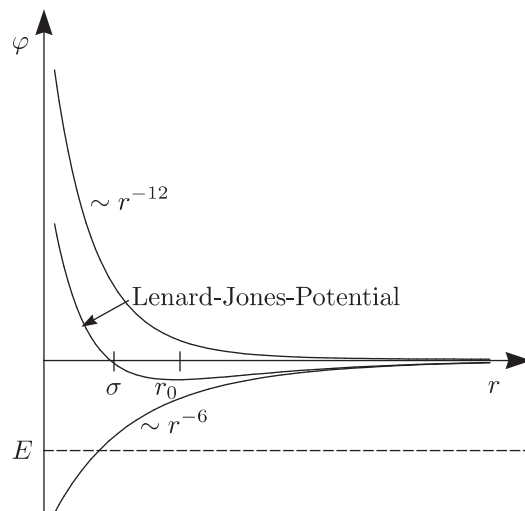
Man benutzt dann folgende Beziehung:

$$\varphi(r) = -\frac{B}{r^6}$$

Die Anziehung fällt infolgedessen sehr rasch für große r ab. Daraus folgt der niedrige Schmelzpunkt. Das Lennard-Jones-Potential ergibt sich nun durch Zusammensetzung von anziehendem und abstoßendem Potential:

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Die Potentialformel wird oft so genutzt, wie letztlich angeschrieben.



Das Minimum befindet sich bei $r_0 = 1,12\sigma$. Wir notieren uns einige Lennard-Jones-Parameter:

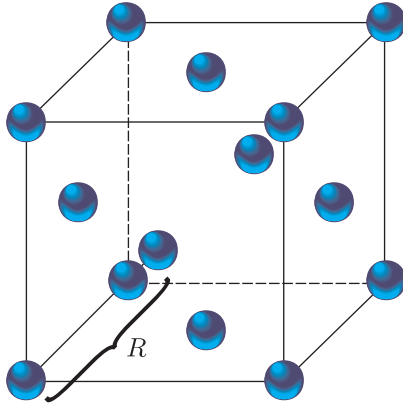
Element	Ne	Ar	Kr	Xe
σ [Å]	2,74	3,4	3,65	3,98
E [meV]	3,1	10,4	14,1	20

Man kann die Gitterenergie abschätzen, ohne die Nullpunktsenergie zu berücksichtigen. Das Verfahren ist jedoch sicher ungenau für flüssiges He für $T \rightarrow 0$ (fest bei Druck $> 2,5$ MPa). Die Bindungsenergie für ein Atom m ergibt sich nun durch Summation der Energien bezüglich aller anderen Atome n im Abstand r_{mn} :

$$\varphi_m = \sum_{n \neq m} \varphi_{mn}$$

$$U_B = \frac{1}{2} \sum_m \varphi_m = 2N\varepsilon \sum_{n \neq m} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^6 \right]$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ kommt daher, weil man alle Energien zweifach summiert. Bei Edelgasen liegt ein kubisch flächenzentriertes Gitter vor:



12	Abstand R
6	Abstand $R\sqrt{2}$
$\vdots$	$\vdots$

$$r_{mn} = p_{mn} \cdot R \text{ mit } p_{mn} = 1, \sqrt{2}, 2, \dots$$

Damit folgt die Bindungsenergie:

$$U_B = 2N\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{12}} \underbrace{\left(\frac{12}{1^{12}} + \frac{6}{\sqrt{2}^{12}} + \dots \right)}_{12,13} - \frac{\sigma^6}{R^6} \underbrace{\left(\frac{12}{1^6} + \frac{6}{\sqrt{2}^6} + \dots \right)}_{12,45} \right]$$

Der Gleichgewichtsabstand R_0 erhält man durch Berechnung des Minimums der Wechselwirkungsenergie U_B :

$$\frac{dU_B}{dR} = 0$$

Es ergibt sich dann $R_0 = 1,09\sigma$ und $U_B(R_0) = -8,60N\varepsilon$.

Element	Ne	Ar	Kr	Xe
$\frac{R_0}{\sigma}$	1,15	1,11	1,09	1,09

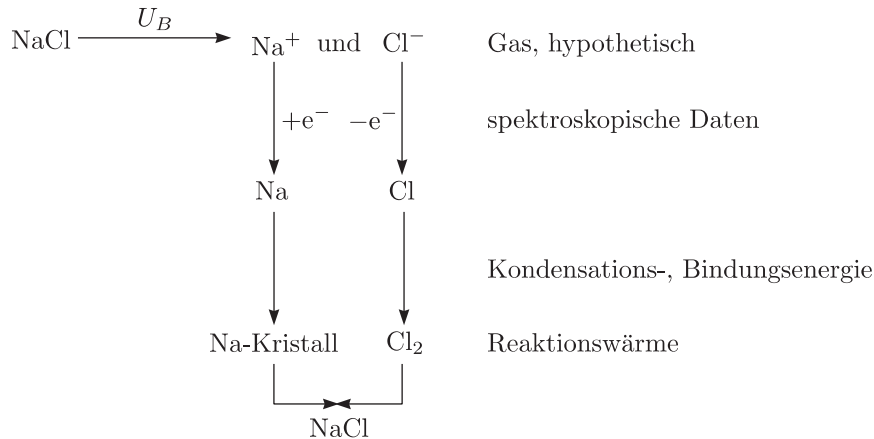
Abweichungen sind erklärbar durch Nullpunktsschwingungen. $U_B(R_0)$ stimmt gut und sehr gut unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungen. Siehe hierzu auch Isotopeneffekt:

$$R_0(^{20}\text{Ne}) = 4,4644 \text{ Å}, R_0(^{22}\text{Ne}) = 4,4559 \text{ Å}$$

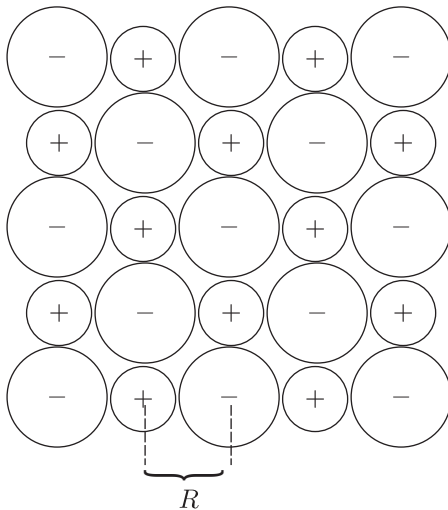
Eine heteropolare Bindung kann entstehen durch Elektronentransfer wie beispielsweise bei Na^+ und Cl^- . Infolge der Coulombkräfte entsteht eine ungerichtete Bindung. Für ein Ionenpaar bestehend aus kugelförmigen Ionen wollen wir eine erste Abschätzung vornehmen:

$$\varphi = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} = -5,1 \text{ eV mit } R_0(\text{NaCl}) = 2,8 \text{ Å}$$

Bei mehreren Nachbarn ist die Energie eher größer. Diese Energie kann man experimentell nur indirekt messen, weil freie Ionen nicht existieren. Hierzu verwendet man einen erdachten Kreisprozeß, nämlich den sogenannten Born-Haber-Kreisprozeß:



Als Bilanz ergibt sich $U_B = -8,16 \text{ eV/Paar}$. Wir wollen die Bindungsenergie berechnen:



Das Potential für ein Ion m ergibt sich durch:

$$\varphi_m = \sum_{n \neq m} \frac{A}{r^{12}} \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{mn}}$$

Der erste Term berücksichtigt die Abstoßung und der zweite die Coulomb-Wechselwirkung. Berücksichtigen wir nur die Anzahl z der nächsten Nachbarn, so gilt folgende Näherung:

$$\varphi_m \approx \frac{zA}{R^{12}} - \sum_{n \neq m} \frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 p_{nm} R}$$

Der zweite Term konvergiert schlecht, wegen der $\frac{1}{R}$ -Abhängigkeit. Dieses Problem löst man durch Einführung der Madelungkonstante, in die man alles, was bei der Summation gefährlich ist, steckt:

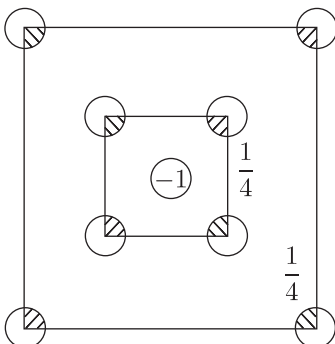
$$\alpha \equiv \sum_{n \neq m} \frac{\pm 1}{p_{nm}}$$

Diese Konstante enthält die Struktur des Festkörpers. Betrachten wir beispielsweise eine lineare Kette:



$$\alpha = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \pm \dots \right) = 2 \ln 2 \approx 1,39$$

In drei Dimensionen liegt nur „bedingte“ Konvergenz vor. Ein besonderes Verfahren ist die Konstruktion einer Evjen-Zelle. Betrachten wir hierzu ein zweidimensionales Beispiel:



3.3. KOVALENTE BINDUNG (HOMÖOPOLARE BINDUNG, ELEKTRONENPAAR-BINDUNG)

Man konstruiert also ladungsneutrale Zellen. Durch schrittweise Vergrößerung der Ladungsbruchteile ergibt sich eine schnelle Konvergenz. Als Beispiel in drei Dimensionen betrachten wir CsCl ($8 \cdot \frac{1}{8}$ Ladung). Die Madelungkonstante ist strukturabhängig.

NaCl-Struktur	$\alpha = 1,748$
CsCl-Struktur	$\alpha = 1,763$
ZnS-Struktur	$\alpha = 1,638$

Für N Ionenpaare ergibt sich:

$$U_B = N\varphi_m = N \left[\frac{zA}{R^{12}} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right]$$

Die Gleichgewichtslage erhält man wieder durch Nullsetzen der ersten Ableitung:

$$\left. \frac{dU_B}{dR} \right|_{R_0} = 0$$

$$zA = \frac{\alpha \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{R^{11}}{12}$$

Damit resultiert:

$$U_B = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(1 - \frac{1}{12} \right)$$

Den ersten Term bezeichnet man als Madelungsenergie. Der zweite Term ist ein Korrekturterm (Abstoßung $\approx 10\%$ bei R_0). Für NaCl mit $R_0 = 2,82 \text{ \AA}$ folgt:

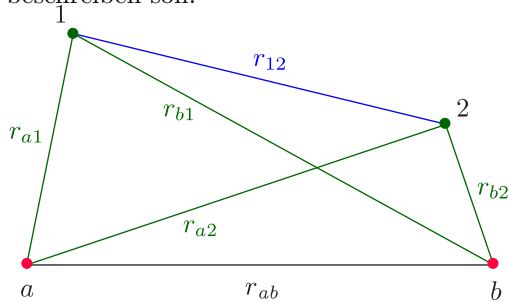
$$\frac{U_B}{N} \approx 25 \text{ eV (Vergleiche mit oben)}$$

Aus der Kompressibilität ergibt sich, daß die Abstoßung bei $R = R_0$ weniger steil ist als $\frac{1}{r^{12}}$. Besser ist hier das Born-Mayer-Potential:

$$\varphi_{abs} \propto \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$$

3.3 Kovalente Bindung (homöopolare Bindung, Elektronenpaar-Bindung)

Atome bilden gemeinsame Orbitale, welche mit Elektronenpaaren besetzt sind. Diese müssen dann jedoch umgekehrten Spin ($\uparrow\downarrow$) haben. Diese Art der Bindung wird quantenmechanisch behandelt. Das einfachste Beispiel für eine Elektronenpaar-Bindung ist das H_2 -Molekül. Da dieses jedoch aus 4 Teilchen besteht, kann das Problem nicht mehr analytisch gelöst werden. Betrachtet man das H_2^+ -Molekülion, so stellt man fest, daß dieses immer noch aus drei Teilchen besteht und infolgedessen auch nicht analytisch lösbar ist, womit wir Näherungen machen müssen. Wichtig ist hier die sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung (adiabatische Näherung), nach der $m_{\text{Kern}} \gg m_e$, womit $v_{\text{Kern}} \approx 0$ ist. Außerdem findet kein Energieaustausch zwischen Elektronen und Kern statt. Als erstes wollen wir uns den Hamilton-Operator notieren, welches das System beschreiben soll:



Die kinetische Energie wird beschrieben durch:

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

$$p_x = -\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Außerdem gilt für den Laplace-Operator:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

* Elektron ①:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}$$

* Elektron ②:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Wir betrachten hierbei das zeitunabhängige Problem. Dazu setzen wir dies in die stationäre Schrödingergleichung ein, woraus wir die Eigenwerte und Eigenfunktionen erhalten. Dies geht jedoch nicht analytisch! Zuerst betrachten wir deshalb H_2^+ ohne die 2. Zeile des Hamilton-Operators, was jedoch auch nicht analytisch lösbar ist. Wir machen deshalb folgenden Ansatz als Näherungslösung:

$$\Psi = a\Psi_a + b\Psi_b$$

Diese Methode nennt man LCAO-Methode (Linear Combination of Atomic Orbitals). Ψ_a und Ψ_b sind aus der Betrachtung des Wasserstoffatoms selbst bekannt. Diese sind außerdem normierbar:

$$\int \Psi_a^* \Psi_a dV = 1$$

Falls r_{ab} sehr groß ist, befindet sich das Elektron entweder bei a oder bei b . Damit folgt für den Grundzustand:

$$\Psi_a \text{ oder } \Psi_b = \Psi_0(r) = \sqrt{\pi a_0^2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \text{ mit } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$$

Bei Annäherung gibt es einen schwachen Überlapp. Zu bestimmen sind nun die Konstanten a und b . Dazu setzen wir den obigen Ansatz in die Schrödingergleichung ein und erhalten:

$$H\Psi = E\Psi$$

Hierbei gilt dann für die Eigenwerte E :

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV}$$

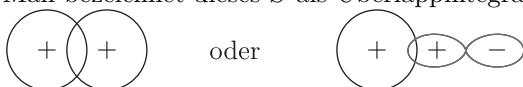
Mit H und Ψ ergibt sich dann:

$$E = \frac{a^2 H_{aa} + b^2 H_{bb} + 2ab H_{ab}}{a^2 + b^2 + 2abS} \text{ mit } H_{aa} = \int \Psi_a^* H \Psi_a dV \text{ und } H_{bb} = \int \Psi_b^* H \Psi_b dV$$

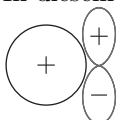
Bei großem r_{ab} , folgt aus H_{aa} und H_b die Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms $E_0 = -13,6 \text{ eV}$. In Gegenwart des zweiten Kerns ändert sich die potentielle Energie des ersten Elektrons und außerdem muß die Kern-Kern-Abstoßung berücksichtigt werden:

$$S = \int \Psi_a^* \Psi_b dV$$

Man bezeichnet dieses S als Überlappintegral.



In diesem Falle gilt $S \neq 0$.



Hier ist $S = 0$. Außerdem haben wir eine weitere Größe:

$$H_{ab} = \int \Psi_a^* H \Psi_b dV$$

Dieses Integral bezeichnet die Wechselwirkungsenergie (Austausch-Energie). Die Energie befindet sich wegen des Elektrons teilweise in Ψ_a und in Ψ_b (Energieaustausch zwischen den Kernen und nicht zwischen Kern und Elektron!). Der nächste Schritt, ist a und b zu bestimmen. Man verwendet in diesem Zusammenhang ein bestimmtes quantenmechanisches Näherungsverfahren, nämlich das Ritz'sche Variationsprinzip. Grundlage dafür ist, daß für die exakte Lösung $E_{\text{exakt}} < E$ der Näherungslösung. Um der exakten Lösung möglichst nahe zu kommen, minimieren wir E bezüglich gewählter Parameter, also in unseren Falle a und b . Es muß also gelten:

$$\frac{\partial E}{\partial a} = 0 \text{ und } \frac{\partial E}{\partial b} = 0$$

Daraus ergibt sich dann folgendes Gleichungssystem:

$$a(H_{aa} - E) + b(H_{ab} - ES) = 0$$

$$a(H_{ab} - ES) + b(H_{bb} - E) = 0$$

Dieses besitzt genau dann nichttriviale Lösungen, wenn die Determinante der Koeffizientenmatrix gleich Null ist:

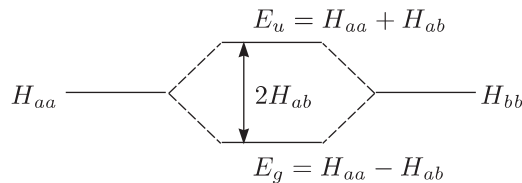
$$(H_{aa} - E)(H_{bb} - E) - (H_{ab} - ES)^2 \stackrel{!}{=} 0$$

Für gleiche Kerne ist $H_{aa} = H_{bb}$. Also gilt:

$$E = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S}$$

Hier gilt außerdem $S \ll 1$, weil sonst der Ansatz natürlich auch nicht gut wäre:

$$E \approx H_{aa} \pm H_{ab}$$



Durch Einsetzen von E_g erhält man $a = b$ und aus E_u folgt $a = -b$. Durch Normierung erhält man:

$$|a| = |b| = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Und damit folgt schlußendlich:

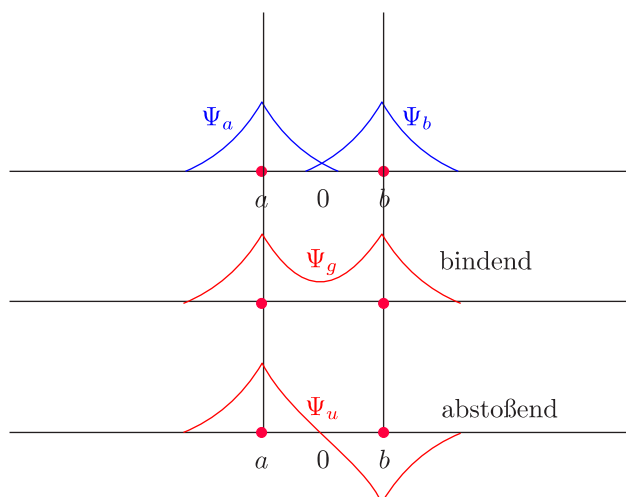
* Symmetrisches Wellenfunktion, gerade

$$\Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a + \Psi_b)$$

* Antisymmetrische Wellenfunktion, ungerade

$$\Psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a - \Psi_b)$$

Der Unterschied liegt in der Phase der beiden Wellenfunktionen.



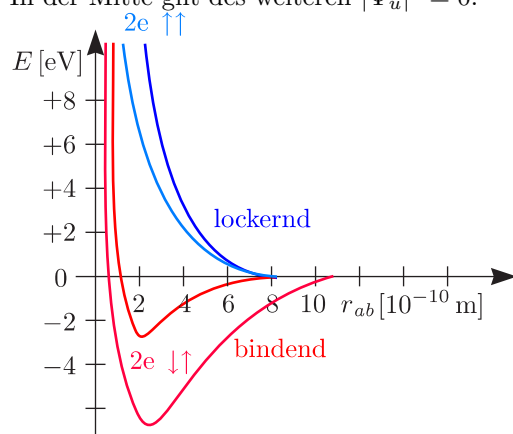
In der Mitte erhalten wir:

$$|\Psi_g|^2 = \frac{1}{2}|\Psi_a + \Psi_b|^2 = 2|\Psi_a|^2$$

Der Faktor 2 ist verantwortlich für den Energiegewinn. Es addieren sich also die Wellenfunktionen anstelle der Dichten!

$$\frac{1}{2}|\Psi_a|^2 + \frac{1}{2}|\Psi_b|^2 = 1|\Psi_a|^2$$

In der Mitte gilt des weiteren $|\Psi_u|^2 = 0$.



Für zwei Elektronen muß man sowohl die zweite Zeile des Hamiltonoperators als auch das Pauliprinzip berücksichtigen. Der Spin kommt aber im Hamiltonoperator nicht direkt vor. Die Gesamtwellenfunktion (aller Koordinaten, Ort und Spin) muß antisymmetrisch gegen Vertauschung sein.

$$\Psi = \Psi_{Ort} \cdot \Psi_{Spin}$$

Ψ_{Ort} setzt sich zusammen aus Ψ_g und Ψ_a . Ψ_{Spin} besteht aus dem Fall, daß beide Spins verschieden sind ($u: \downarrow \uparrow$) und daß beide Spins gleich sind ($g: \uparrow\uparrow$). Nach dem Pauliprinzip ist nur Ψ_g , u oder Ψ_u , g kombinierbar. Ψ_{Ort} und Ψ_{Spin} müssen an den Hamilton-Operator angepaßt werden. Wir machen einen Ansatz als Produktwellenfunktion:

$$\Psi(r_1, r_2) \propto \underbrace{[\Psi_a(r_1)\Psi_b(r_1)]}_{\text{H}_2^+, \text{e}_1^-} \underbrace{[\Psi_a(r_2) + \Psi_b(r_2)]}_{\text{H}_2^+, \text{e}_2^-}$$

Aber der Term $\Psi_a(r_1)\Psi_a(r_2)$ heißt, daß beide Elektronen am gleichen Kern sind unabhängig vom Abstand. Dies ist jedoch unwahrscheinlich wegen der Coulombabstoßung. Ein besserer Ansatz ist deswegen der nach Hatler und London:

$$\Psi_g(r_1, r_2) = \Psi_a(r_1)\Psi_b(r_2) + \Psi_b(r_1)\Psi_a(r_2)$$

$$\Psi_u(r_1, r_2) = \Psi_a(r_1)\Psi_b(r_2) - \Psi_b(r_1)\Psi_a(r_2)$$

3.3. KOVALENTE BINDUNG (HOMÖOPOLARE BINDUNG, ELEKTRONENPAAR-BINDUNG)

* Singulett:

$$\Psi = \Psi_g \cdot \Psi_{Spin,u}$$

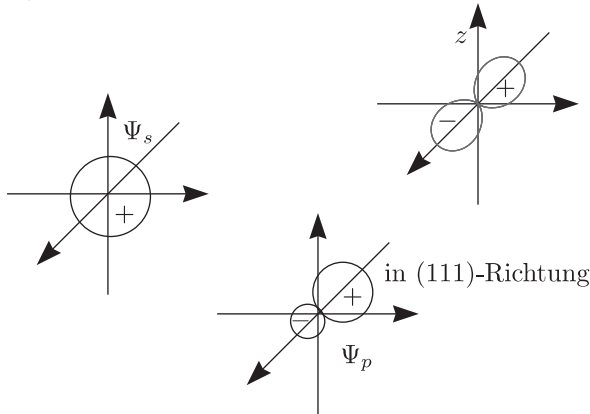
* Triplett, 3 Spineinstellungen im äußeren Feld

$$\Psi = \Psi_u \cdot \Psi_{Spin,g}$$

Durch Einsetzen dieses Ansatzes in die Schrödingergleichung ergeben sich viele Terme. Diese sind aber ähnlich denen des H_2^+ . Daraus folgen die Energieerwartungswerte $E = C \pm A$. C ist wie bei H_{aa} und A ist die Austauschenergie, welche beispielsweise folgende Integrale enthält:

$$\Psi_a^*(1)\Psi_a(2)\Psi_b(1)\Psi_b^*(2)$$

Das Elektron 1 kann von der Wellenfunktion $\Psi_a^*(1)$ nach $\Psi_b(1)$ wechseln und das Elektron 2 von $\Psi_a(2)$ nach $\Psi_b^*(2)$ (gleichzeitiger Austausch). Man erhält die Energie E als Funktion des Abstandes r_{ab} :



Bei zwei Elektronen mit $\uparrow\downarrow$ erhalten wir im bindenden Orbital eine höhere Bindungsenergie und einen kleineren Abstand.

Wir fassen die Hauptmerkmale der kovalenten Bindung zusammen:

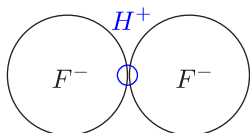
* Gemeinsame Wellenfunktion für e^- -Paare

Für diese Wellenfunktionen ist die Phasenlage wichtig unter Beachtung des Pauliprinzips.

* Bei Beteiligung von p -Orbitalen, d -Orbitalen, ... erhalten wir gerichtete Bindungen.

Wichtigstes Beispiel ist die kovalente tetraedrische Bindung bei C, Si, Ge. Betrachten wir beispielsweise das freie Atom von Kohlenstoff näher. Dieses besitzt die Zustände $1s^2, 2s^2, 2p^2$ ($2p_x^1, 2p_y^1$). In der Natur sind die vier gleichwertigen Valenzelektronen pro Atom in tetraedrisch angeordneten sp^3 -Hybridorbitalen gebunden. Die Wellenfunktion kann somit als Linearkombination geschrieben werden:

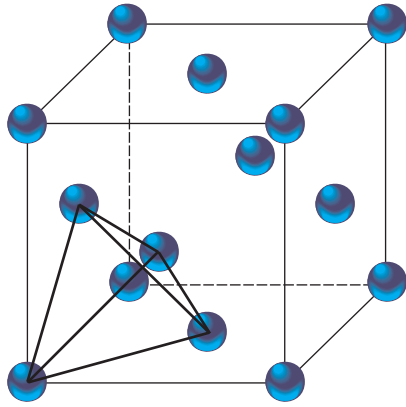
$$\Psi = \frac{1}{2} (\Psi_s \pm \Psi_{p_x} \pm \Psi_{p_y} \pm \Psi_{p_z})$$



kovalent/ionisch

Diese sehen ähnlich mit anderem Vorzeichen bei $p_{x,y,z}$ aus. Es gibt also vier sp^3 -Hybridorbitale, die einen Winkel von etwa $109,5^\circ$ einnehmen.

Betrachten wir beispielsweise einen kubisch flächenzentrierten Kristall, so erkennen wir auch hier die Tetraeder-Struktur:



Die Elektronen-Dichte (Valenzelektronen) liegt vor allem zwischen den Ionenrumpfen. Es liegt eine große Bindungsenergie trotz niedriger Koordinationszahl vor.

$$U_B(\text{Diamant}) = 7,36 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$$

$$U_B(\text{Silizium}) = 4,64 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$$

3.4 Metallische Bindung

Wir gehen davon aus, daß es einen sehr großen Überlapp der atomaren Wellenfunktionen gibt, so daß die Elektronen sich fast frei zwischen den Ionenrumpfen bewegen können. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einem Elektronengas. Die Wellenfunktionen reichen über viele Atome. Berücksichtigt man außerdem das Pauli-Prinzip, so wird die Theorie aufwändig. Die Energieabsenkung von E_{pot} ist ähnlich wie bei kovalenter Bindung wegen der Coulombenergie benachbarter Kerne. Die Überlagerung der atomaren Wellenfunktionen führt außerdem zur Reduzierung von Krümmungen, womit $E_{kin} \propto -\Delta\Psi$ reduziert ist.

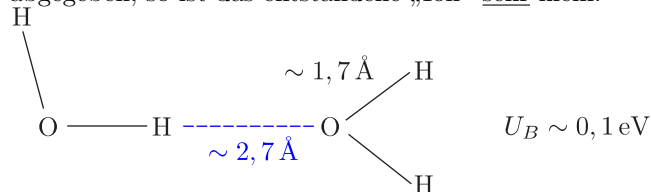
Metallische Bindungen sind wenig gerichtet. Es sind vor allem s - und p -Orbitale beteiligt. Bei Alkalimetallen handelt es sich sogar nur um s -Orbitale, was dazu führt, daß der Abstand R zum nächsten Nachbarn deutlich größer ist als der Ionendurchmesser. Bei den Übergangsmetallen kommen außerdem kovalente Beiträge der d -Elektronen hinzu. Schauen wir uns einige Zahlenwerte an:

Element	Li	Na	K	Cu	Ag	2,74
Ionendurchmesser [Å]	1,2	1,9	2,66	1,92	2,5	2,88
R [Å]	3,02	3,66	4,52	2,56	2,9	
U_B [$\frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$]	1,63	1,11	1,93	3,49	2,95	3,81
	← bcc →			← fcc →		

$$U_{B,\text{metallisch}} \sim 1 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$$

3.5 Wasserstoffbrücken-Bindung

Diese besitzt aufgrund der Beteiligung des Wasserstoffs eine Sonderstellung. Es handelt sich um einen Zwitter zwischen ionischer und kovalenter Bindung. Die Ionisationsenergie des Wasserstoff ist groß; sie beträgt 13,6 eV. Es gibt sein Elektron infolgedessen nur ungern ab im Vergleich zu F, O, etc. Hat es das Elektron jedoch abgegeben, so ist das entstandene „Ion“ sehr klein.



Die Wasserstoffbrücken-Bindung ist meistens unsymmetrisch.

Kapitel 4

Defekte in Festkörpern

Ein Festkörper besteht aus etwa 10^{23} Atomen und ist nie perfekt (Entropie!). Man kann Defekte einteilen:

* Punktdefekte:

Diese bestimmen optische wie auch elektrische Eigenschaften bei Halbleitern.

* Liniendefekte/Flächendefekte:

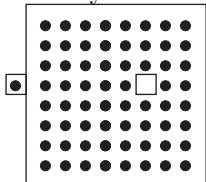
Durch sie werden vor allem mechanische Eigenschaften beeinflusst.

* Oberfläche:

Auch innere Eigenschaften werden durch diese bestimmt (nano-kristalline Festkörper).

4.1 Punktdefekte

Punktdefekte besitzen atomare Größe. Es kann sich beispielsweise um eine Leerstelle handeln. Fehlt das betreffende Atom irgendwo im Festkörper und befindet sich beispielsweise an der Oberfläche, so spricht man vom Schottky-Effekt. Dieser tritt immer auf; er ist entropiegetrieben.



Die Konzentration dieser Defekte im Gleichgewicht ergibt sich aus dem Minimum der freien Energie:

$$F = U - TS$$

T und V sei hier fest. Innere Energie U und Entropie S nehmen mit der Zahl N_L zu. Eigentlich müßte man jedoch die freie Enthalpie betrachten (p , T fest):

$$G = F + pV$$

Diese variiert aber nur schwach, solange $V \approx \text{const.}$ gilt. Wegen $N_L \ll N$ gibt es keine Wechselwirkung zwischen einzelnen Defekten.

Bei der Bildung eines solchen Effekts bekommen wir also einen Beitrag zur inneren Energie:

$$\delta U_L = N_L E_L$$

Daraus resultiert dann auch ein Beitrag zur spezifischen Wärme. E_L sei die Energie zur Erzeugung einer Leerstelle; diese ist jedoch $\neq U_B$. Es gilt $E_L < U_B$ wegen der Gitterrelaxation. Es gibt zwei Entropiebeiträge:

* Thermische Entropie:

Diese entsteht durch Veränderung der thermischen Schwingungen des Gitters. Daraus folgt ein weiterer Beitrag:

$$\delta S_{th} = N_L \cdot S_L$$

S_L ist der Entropiezuwachs pro Leerstelle.

✱ Konfigurationsentropie:

Dieser Beitrag entspricht der Anzahl der Möglichkeiten N_L Leerstellen auf $N + N_L$ Gitterplätze zu verteilen.

$$\delta S_{\text{konfig}} = k_B \ln \left[\frac{(N + N_L)!}{N! N_L!} \right]$$

Daraus ergibt sich:

$$\delta F_L = N_L \cdot E_L - T \delta S_L = N_L E_L - N_L T S_L - k_B T \ln \left[\frac{(N + N_L)!}{N! N_L!} \right]$$

Wir müssen nun δF_L minimieren:

$$\frac{\partial \delta F_L}{\partial N_L} = 0$$

Mit der Stirling-Formel $\ln(x!) = x \ln x - x$ für $x \gg 1$ erhalten wir:

$$E_L - T S_L - k_B T \ln \left[\frac{N + N_L}{N_L} \right] = 0$$

Damit folgt mit $N_L \ll N$:

$$N_L = N \exp \left(\frac{S_L}{k_B} \right) \exp \left(- \frac{E_L}{k_B T} \right)$$

Und schließlich erhalten wir die Leerstellen-Dichte durch Division durch V :

$$n_L = n \exp \left(\frac{S_L}{k_B} \right) \exp \left(- \frac{E_L}{k_B T} \right)$$

Typisch ist $\frac{S_L}{k_B} \sim 5$ und $E_L \sim 1 \text{ eV}$. Dann ergibt sich:

$$\frac{n_L}{n} \sim \begin{cases} 10^{-3} & \text{bei } 1000 \text{ K} \\ 10^{-15} & \text{bei } 300 \text{ K} \end{cases}$$

Experimentell bestimmt man dies aus der makroskopischen Längenänderung abzüglich der thermischen Expansion. Durch Auftragen von $\log \left(\frac{n_L}{n} \right)$ über $\frac{1}{T}$ erhält man aus der Steigung $E_L < U_B$ (siehe Übungen). Bei Ionenkristallen gibt es Leerstellenpaare wegen der Ladungsneutralität.

$$n_L^+ = n_L^- \propto \exp \left(\frac{S_{LP}}{2k_B} \right) \exp \left(- \frac{E_{LP}}{2k_B T} \right)$$

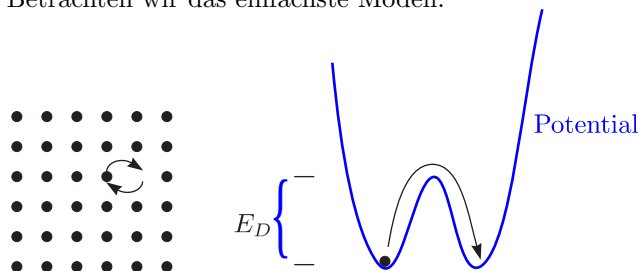
$$S_{SP} = S_L^+ + S_L^-$$

$$E_{LP} = E_L^+ + E_L^-$$

Dies gilt pro Leerstellenpaar. Tatsächlich ist die Zahl viel größer aufgrund der Diffusion.

4.2 Diffusion (von Leerstellen) oder anderen Punktdefekten

Betrachten wir das einfachste Modell:



Für diesen Vorgang wird eine bestimmte Energie, die sogenannte Aktivierungsenergie benötigt. Diese steht jedoch bei Zimmertemperatur selten zur Verfügung. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang enthält infolgedessen den BOLTZMANN-Faktor. Man kann in einem solchen Fall die Sprungrate oder auch Sprungfrequenz schreiben als:

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)$$

ν_0 nennt man dabei Versuchsfrequenz/Schwingungsfrequenz. Diese liegt im Größenbereich von $10^{13} \frac{1}{s}$. Solch einen Vorgang nennt man einen thermisch aktivierten Prozeß.

Des weiteren benötigen wir das Ficksche Gesetz für die Diffusion. Der Diffusionsstrom $\vec{J}$ ergibt sich aus:

$$\vec{J} = -D \text{grad}(n_L)$$

Wobei n_L hier die Leerstellendichte ist. D bezeichnet man als Diffusionskonstante. Diese hängt unter anderem ab von der Sprungrate/Sprungfrequenz:

$$D \approx a^2 \nu = a^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)$$

a wird als Sprungweite bezeichnet; sie hängt von der Zahl der nächsten Nachbarn ab. a liegt in der Größenordnung von 1. Typisch ist außerdem $E_D \approx 1 \text{ eV}$ und $D \approx 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{s}$ bei 300 K. Die mittlere Diffusionsstrecke ist:

$$\bar{s} \sim \sqrt{Dt} \approx 10^{-8} \text{ mm in } 1 \text{ s}$$

Der Ladungstransport in Ionenkristallen ergibt die elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma_{el} = n_q q \nu$$

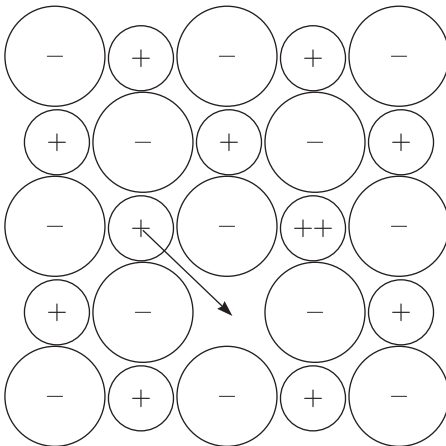
μ ist die sogenannte Beweglichkeit. Es gilt außerdem die Einstein-Beziehung:

$$\boxed{\mu k_B T = q D}$$

Hiermit ergibt sich dann:

$$\sigma_{el} = \frac{n D_0 q^2}{k_B T} \exp\left[-\left(\frac{E_{LP}}{2} + E_D\right) \frac{1}{k_B T}\right] \exp\left(\frac{S_{LP}}{2 k_B T}\right)$$

Bei hohen Temperaturen hat man damit gute Leiter und bei tiefen Temperaturen Isolatoren. Interessantes Beispiel ist Ca^{++} in NaCl .



$$\sigma \propto n_G \exp\left(-\frac{E_D(\text{Na})}{k_B T}\right)$$

n_G bestimmt die Konzentration der Na^+ -Leerstellen. E_D wird durch Na^+ definiert.

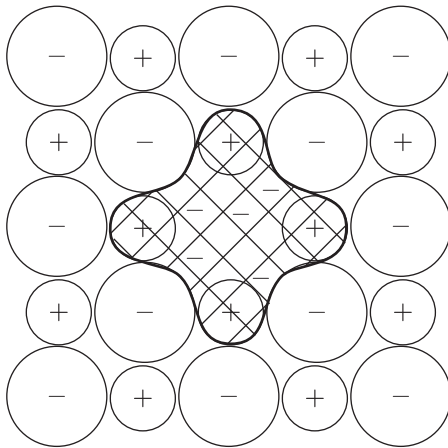
4.2.1 Farbzentren

* Bestimmte Defekte in Alkalihalogeniden

* Durch Bestrahlung (γ -Strahlung oder Teilchen)

Dadurch entstehen verschiedene Punktdefekte (F, M, R, ..., -Zentren)

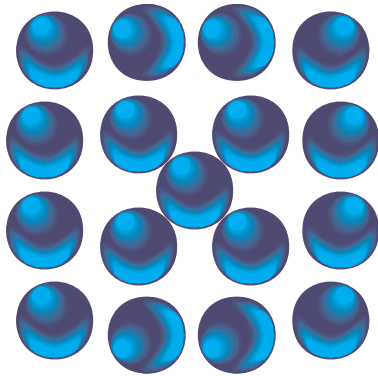
* Beispielsweise durch NaCl in Na-Dampf



Na lagert sich an und dissoziiert in Na^+ und e^- . e^- geht auf Cl^- -Leerstelle und verteilt sich auf umliegende Na^+ -Ionen (F-Zentrum).

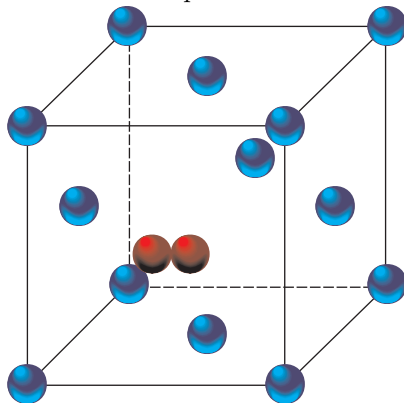
Es entstehen damit charakteristische optische Absorptionsbanden.

4.2.2 Zwischengitteratom



Dieser Effekt tritt häufig bei offenen Strukturen auf. Es wird dabei ein großer Energieanteil $E_Z > E_L$ in die Gitterverzerrung gesteckt. Der Vorgang tritt seltener an dichtgepackten Materialien auf aber dann oft als Frenkeldefekt (=Leerstelle + Zwischengitteratom). In Metallen bildet sich oft eine Hantelkonfiguration.

Diese sieht beispielsweise im kubisch flächenzentrierten Gitter (fcc) folgendermaßen aus:



In Metallen entsteht dieser Defekt durch Bestrahlung (Strahlenschädigung). Die Aktivierungsenergie für die Diffusion ist klein; sie beträgt etwa 0,1 eV.

4.2.3 Fremdatome, Verunreinigung

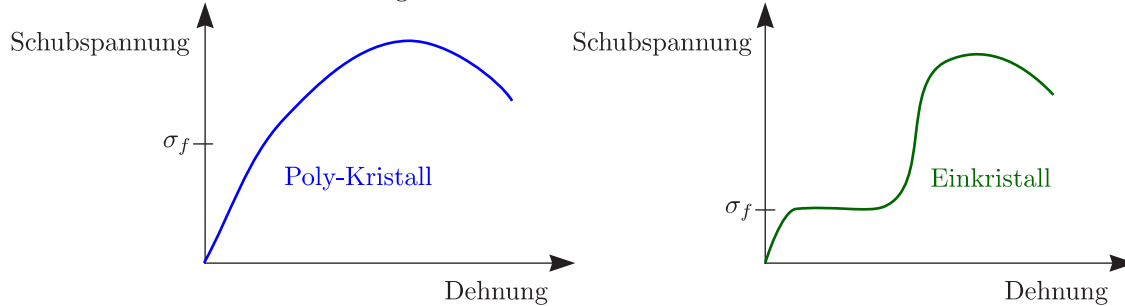
Man unterscheidet zwischen:

- 1.) Substitutionelle - Reguläre Plätze (beispielsweise Dotieratome im Halbleiter)
 - 2.) Interstitielle - Zwischengitterplatz (beispielsweise Wasserstoff in Metallen)
- Ist die Konzentration > 1 spricht man von Metallhydriden, Energiespeicher.

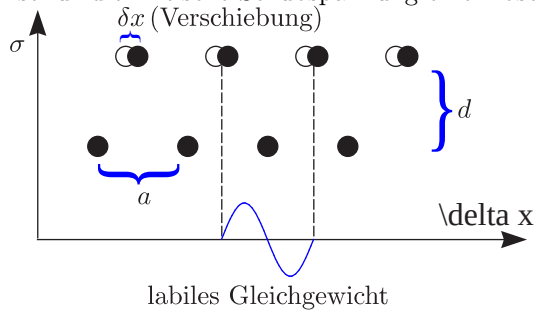
Diffusion von Fremdatomen über thermisch aktive Prozesse beispielsweise N in Fe. D variiert über 16 Gitterordnungen. mit $E_D = 0,85 \text{ eV}$, $D_0 = 0,05 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Die Sprungrate ν liegt bei 1000 K in der Größenordnung von ns und bei 300 K bei Minuten.

4.3 Ausgedehnte Defekte

Durch sie werden mechanische Eigenschaften bestimmt.



Ist für die kritische Schubspannung eine Abschätzung möglich?



Die Netzebene wird um δx durch die Schubspannung σ verschoben. Für kleine Auslenkungen gilt:

$$\sigma = G\varepsilon \text{ mit } \varepsilon = \frac{\delta x}{d}$$

G ist das sogenannte Schubmodul und ε die Deformation. Für große Auslenkungen gilt:

$$\sigma \approx \frac{Ga}{2\pi d} \sin\left(\frac{2\pi\delta x}{a}\right)$$

Für kleine Auslenkungen geht dies wieder in das Hookesche Gesetz über. Die kritische Schubspannung σ_c ergibt sich beim Maximum der obigen Funktion. Dieses wird natürlich genau dann angenommen, wenn der Sinus gleich Eins ist. Damit resultiert:

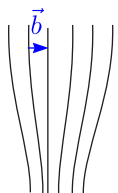
$$\sigma_c = \frac{Ga}{2\pi d} \approx \frac{G}{2\pi} \approx \frac{G}{6}$$

Beispielsweise gilt für Aluminium:

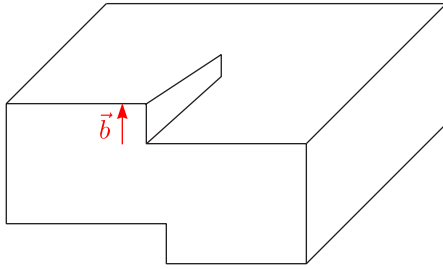
	Einkristall	Polykristall
Experimentell	$4 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$	$2,5 \cdot 10^7 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$

σ_c ist experimentell viel kleiner als $\frac{G}{6}$! Tatsächlich sind Bewegungen von Versetzungen für plastische Deformation verantwortlich. Man unterscheidet zwischen:

- 1.) Stufen-Versetzungen



- 2.) Schrauben-Versetzungen



Die Versetzungen werden durch den sogenannte „Burgersvektor“ beschrieben.

- * Stufenversetzung: Burgersvektor und Versetzungslinie $\perp$
- * Schraubenversetzung: Burgersvektor und Versetzungslinie $\parallel$

Bei Scherverformung (σ_c) findet ein Wandern von Versetzungen. Materielhärte: Blockierung der Versetzungen

- * an Defekten (C in Fe)
- * an Versetzungen (Kalthärten)
- * an Oberflächen, Korngrenzen

Die Versetzungsdichte ist:

- * Typische: 10^8 cm^{-2}
- * Geschmiedet: 10^{12} cm^{-2}
- * Einkristall: $< 10 \text{ cm}^{-2}$

4.3.1 Korngrenzen

- * Polykristallines Material
- * Grenzen zwischen verschiedenen Orientierungen
- * Ausheilen durch Tempern (Heizen mehrere Tage lang)
- * Oft Rekonstruktion, das heißt Optimierung der atomaren Anordnung

4.4 Defekte in amorphen Materialien

Die Topologie der Anordnung stimmt meistens. Abweichen von dieser Anordnung bezeichnet man als Defekte.

- * Hohlräume (Leerstelle)
Diese haben Einfluß auf die Zähigkeit, Diffusion und optische Eigenschaften.
- * Ungesättigte Bindungen (dangling bond)

Diese kommen selten in Chalkogenid-Gläsern (mit S, Se, Te, ...) vor wegen der s^2p^4 -Konfiguration. Es handelt sich um zwei Bindungen mit p-Orbital, die leicht hybridisierbar, das heißt anpassungsfähig sind. Dies ist häufig der Fall bei amorphen Si wegen den starren sp^3 -Hybriden. Amorphes Si wird zunächst unbrauchbar für Anwendungen in der Elektrotechnik wegen der relativ hohen intrinsischen Leitfähigkeit. Es ist dadurch nämlich nicht dotierbar (siehe später). Abhilfe erhält man, indem bei schon bei der Herstellung viel Wasserstoff zum Absättigen der „dangling bonds“ zuführt.

Amorphe Festkörper sind makroskopisch homogen auf einer Skala $\gg$ Atomabstand. Es gibt somit keine ausgedehnten Defekte, insbesondere keine Korngrenzen ($\neq$ Keramik). Der erkennt man dadurch, daß amorphe Festkörper transparent sind (und nicht milchig).

Kapitel 5

Gitterdynamik

Während sich die Atome des Gitters bewegen, folgen die Elektronen instantan. Diese bewegen sich schnell und werden damit nicht angeregt (adiabatische, Born-Oppenheimer-Näherung).

- * Harmonisches (spezifische Wärme)
- * Anharmonizität (Wärmeleitung)

5.1 Schallausbreitung

Für $\lambda \gg a$ kann man den Festkörper als elastisches Kontinuum auffassen. Den diskreten Aufbau der Materie kann man zunächst vernachlässigen. Man unterscheidet nun:

- 1.) Longitudinale Wellen $\vec{u} \parallel \vec{q}$
- 2.) Transversale Wellen $\vec{u} \perp \vec{q}$

u ist hierbei die Teilchenauslenkung und $\vec{q}$ der Wellenvektor. Der einfachste Fall ist ein isotroper Festkörper. Diese sind beispielsweise Gläser oder auch Polykristalle mit Korndurchmesser $\ll \lambda$. Betrachten wir in diesem Zusammenhang die Wellengleichung in x -Richtung, also für die longitudinale Ausbreitung:

$$\varrho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}$$

ϱ ist die Dichte des Materials und C_{11} das Elastizitätsmodul. Der linke Term beschreibt die „Beschleunigung“ und der rechte die „Kraft“ (=Gradient der Verzerrung $\frac{\partial u_x}{\partial x}$). Für die transversale Wellengleichung folgt:

$$\varrho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{44} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2}, \quad \varrho \frac{\partial^2 u_z^2}{\partial t^2} = c_{44} \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2}$$

Das Elastizitätsmodul C_{11} ist rein longitudinal und C_{44} ist rein transversal. Bei C_{44} handelt es sich um das Schermodul G , aber C_{11} ist nicht gleich dem Elastizitätsmodul E (Young's Modulus Y ; enthält Querkontraktion).

Dieses Modell funktioniert jedoch nicht in anisotropen Kristallen. Man hat hier noch mehr elastische Konstanten, nämlich maximal 21 unabhängige Konstanten bei einem triklinen Material. Bei einem kubischen Material bleiben immerhin noch 3 übrig. Die einfachste Lösung ergibt sich für die Wellengleichung einer monochromatischen ebenen Welle. Wir machen folgenden Ansatz für die Auslenkung u_i , wobei der Index i die Raumrichtung bezeichnet:

$$u_i = U_i \exp[-i(\omega t - qx)]$$

Durch Einsetzen erhalten wir die Dispersionsrelation $\omega = vq$ mit:

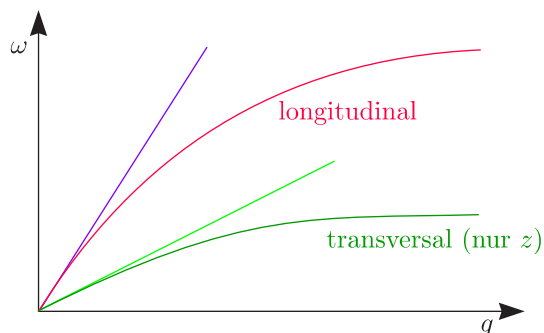
- * Longitudinaler Anteil:

$$v_l = \sqrt{\frac{C_{11}}{\varrho}}$$

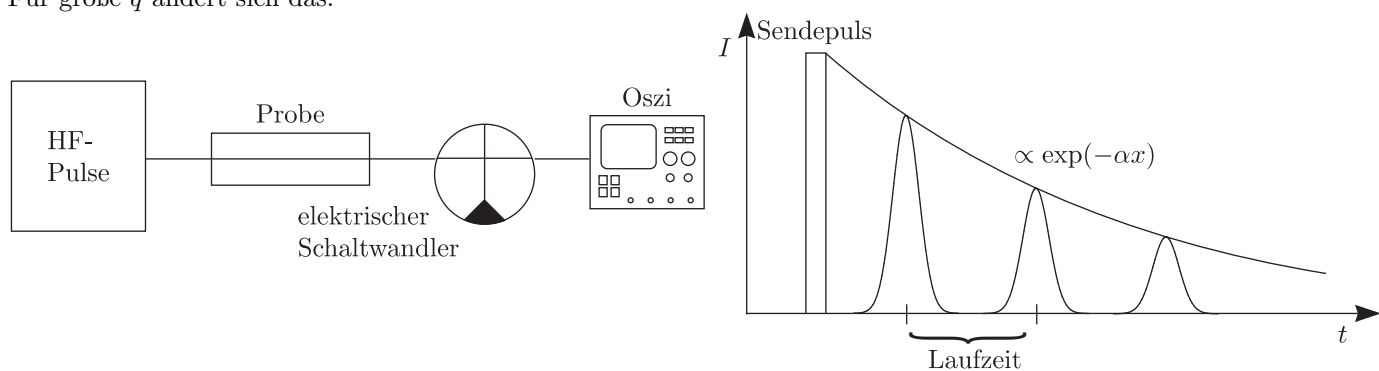
* Transversaler Anteil:

$$v_t = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$$

v_t ist frequenzabhängig wegen dem elastischen Kontinuum.



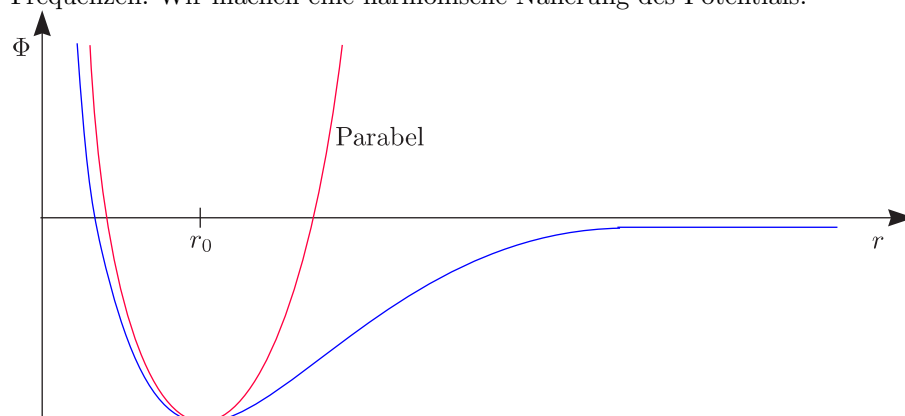
Für große q ändert sich das.

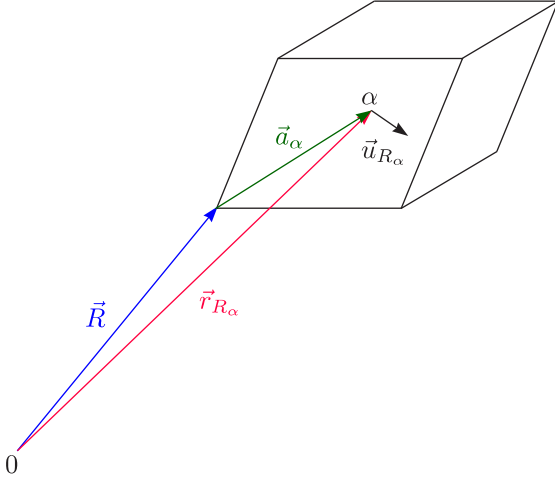


Aus der Schallgeschwindigkeit erhält man dann die elastischen Konstanten.

5.2 Potential und Bewegungsgleichung

Aufgrund der Kopplung der Atome entstehen korrelierte Bewegungen. Es besteht die Tendenz zu kleinen Frequenzen. Wir machen eine harmonische Näherung des Potentials:





Die potentielle Energie des Gesamtkristalls hängt von der momentanen Lage aller Atome ab. Wir machen für Φ eine Taylorentwicklung um die Gleichgewichtslage.

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{R_{\alpha_i}} \left. \frac{\partial \Phi}{\partial r_{R_{\alpha_i}}} \right|_0 u_{R_{\alpha_i}} + \frac{1}{2} \sum_{R_{\alpha_i}} \sum_{R'_{\alpha'_{i'}}} \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{R_{\alpha_i}} \partial r_{R'_{\alpha'_{i'}}}} \right|_0 u_{R_{\alpha_i}} u_{R'_{\alpha'_{i'}}} + O(u^3) + \dots$$

Φ_0 ist die Bindungsenergie. Der erste Term ist gleich Null, da in der Gleichgewichtslage Kräftegleichgewicht herrscht. Der zweite Ausdruck ist der harmonische Term. Zunächst machen wir weiter ohne α, α' , das heißt wir betrachten nun ein Atom pro Elementarzelle. Wir erkennen die Ähnlichkeit mit dem harmonischen Oszillator:

$$\Phi = \frac{1}{2} C x^2, F = -C x, C = \frac{d^2 \Phi}{dx^2}$$

Hier verwenden wir verallgemeinerte Kraftkonstanten (Krümmung des Potentials):

$$C_{R_i, R_i} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{R_i} \partial r'_{R_i}} \text{ mit } i = x, y, z \text{ und } i' = x', y', z'$$

Damit führen wir den Krafttensor $\mathbf{C}_{R, R'}$ ein:

$$\vec{F}_R = -\mathbf{C}_{RR'} \vec{u}_{R'}$$

Die Auslenkung des Atoms bei R' bewirkt eine Kraft auf das Atom bei R . Zur Vereinfachung nutzen wir des weiteren die Translationssymmetrie. $\mathbf{C}$ darf also nicht von der absoluten Lage R, R' abhängen, sondern nur von $\vec{h} = \vec{R}' - \vec{R}$; wir erhalten damit $\mathbf{C}_{\vec{h}}$. Die Kopplung nimmt mit dem Abstand ab. Deshalb reicht es, für $|\vec{h}|$ nur 1 bis 2 Gitterabstände mitzunehmen. Die Bewegungsgleichung ($m\ddot{x} = F$) für das Atom α in der Zelle $\vec{R}$ lautet:

$$M_{\alpha} \ddot{u}_{R_{\alpha}} = - \sum_{h_{\alpha'}} \mathbf{C}_{h_{\alpha\alpha'}} \cdot \vec{u}_{R+h, \alpha'}$$

Bei $\tilde{N}$ Elementarzellen mit r Atomen haben wir $3r\tilde{N} = 3N$ gekoppelte Differentialgleichungen. Die Entkoppelung erfolgt durch den Lösungsansatz einer ebenen Welle:

$$\vec{u}_{R_{\alpha}}(t) = \vec{U}_{\alpha}(\vec{q}) \exp \left[i \left(\vec{q} \vec{R} - \omega t \right) \right]$$

Es muß nicht sein, daß das nächste Atom exakt dieselbe Phase besitzt. $\vec{U}_{\alpha}$ enthält damit einen Phasenfaktor, welcher von α abhängt. In der Exponentialfunktion ist die Translationsinvarianz enthalten. Es handelt sich um den Spezialfall einer Blochwelle (siehe Elektronen im Festkörper, später).

$$\omega^2 M_{\alpha} \vec{U}_{\alpha} = \sum_{\alpha'} \left[\sum_h \mathbf{C}_{h\alpha, \alpha'} \exp \left(i \vec{q} \vec{h} \right) \right] \vec{U}_{\alpha'} = \sum_{\alpha'} \mathbf{D}_{\alpha\alpha'}(\vec{q}) \vec{U}_{\alpha'}$$

$\mathbf{D}_{\alpha\alpha'}$ heißt „Dynamische Matrix“. Es ist die Fouriertransformierte der Kraftkonstanten $\mathbf{C}$ und enthält Informationen über elastische Eigenschaften. Wir haben ein lineares homogenes Gleichungssystem der Ordnung

3r. Beispielsweise folgt für eine einatomige Basis $r = 1$ und damit für jedes $\vec{q}$ ein System von 3 Gleichungen für 3 Polarisationen. Die nicht-triviale Lösung erhält man durch Nullsetzen der Determinante der Koeffizientenmatrix:

$$\det(\mathbf{D}_{\alpha\alpha'}(\vec{q}) - \omega^2 M_{\alpha} \mathbf{1}_{\alpha\alpha'}) \stackrel{!}{=} 0$$

Für jedes $\vec{q}$ erhalten wir $3r$ Lösungen $\omega(\vec{q})$, also die Dispersionsbeziehungen. Die Entkopplung des Differentialgleichungssystems hat dazu geführt, daß wir Normalschwingungen berechnen müssen.

5.3 Gitterschwingungen

5.3.1 Anwendungen auf einfache Beispiele

Wir stellen uns vor, daß eine ein- und zweiatomige Basis vorliegt. Betrachten wir einen eindimensionalen Kristall in Form einer linearen Kette? Löhnen sich solche Betrachtungen jedoch überhaupt? Ja, nämlich für Hauptsymmetrierichtungen.

Ist $\vec{u} \parallel \vec{q}$, dann kompensieren sich transversale Kräfte zu Null. Wir behandeln nur Kräfte, welche $\parallel \vec{u}$ sind, also nur „reine“ Moden. Für beliebige Richtungen bezeichnen wir diese als „quasi-longitudinal“ und „quasi-transversal“.

Beispiel:

Betrachten wir also nun einen eindimensionalen Kristall mit einer zweiatomigen Basis. Wir setzen uns im folgenden mit longitudinalen oder transversalen Moden zusammen. Der Determinante der dynamischen Matrix muß gleich Null sein:

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 M_1 & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 M_2 \end{vmatrix} = 0$$

Darin steckt die gesamte „elastische“ Information über die Summe der Nachbaratome.

Beispiel:

Nehmen wir eine einatomige Basis und betrachten also eine „lineare Kette“. Dann fällt der Index α weg und wir erhalten:

$$\omega^2 M = D = \sum_s C_s \exp(iqsa)$$

Wobei der Gittervektor festgelegt ist durch $|\vec{h}| = s \cdot a$, mit der ganzen Zahl s und dem Atomabstand a . Wir schreiben diesen Ausdruck explizit auf:

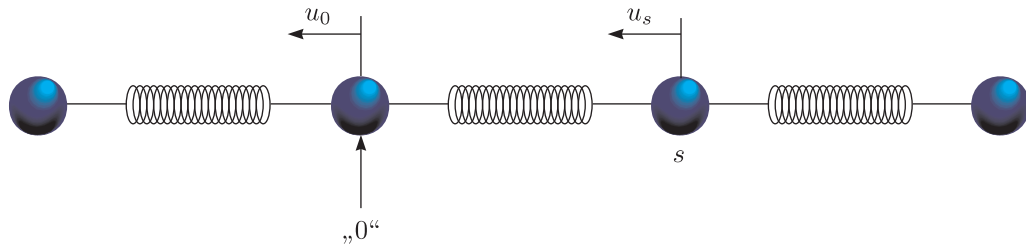
$$D = C_0 + C_1 \exp(iqa) + C_{-1} \exp(-iqa) + C_2 \exp(iq2a) + C_{-2} \exp(-iq2a) + \dots$$

Wir lenken ein bestimmtes Bezugssystem aus: u_0 . Daraus ergibt sich dann die Rückstellkraft von allen Atomen.

$$F_0 \propto -u_0 \Rightarrow C_0 = \sum_{s=0} C_s$$

Lenken wir ein beliebiges Atom aus, so gilt $F_s \propto u_s$. Daraus ergibt sich dann:

$$\omega^2 M = C_0 - \sum_{s \neq 0} C_s \exp(iqsa) = \sum_{s \neq 0} C_s (1 - \exp(iqsa))$$

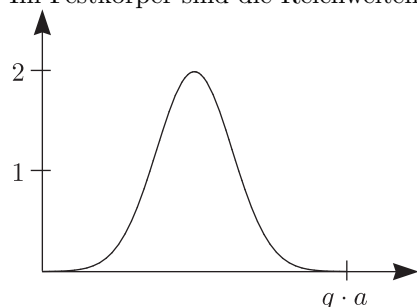


Außerdem betrachten wir die Translationsinvarianz, also $C_s = C_{-s}$:

$$\omega^2 M = \sum_{s>0} C_s (2 - \exp(iqsa) - \exp(-iqsa)) = 2 \sum_{s>0} C_s (1 - \cos(qsa))$$

Nebenbemerkung:

Im Festkörper sind die Reichweiten der Kräfte meist klein.



Wir werten dies für $s = 1$ aus, das heißt, nur für den nächsten Nachbarn.

$$\omega^2 = \frac{2C_1}{M} (1 - \cos(qa)) = \frac{4C_1}{M} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)$$

$$\omega = 2\sqrt{\frac{C_1}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|$$

Die Auswertung beim nächsten Nachbarn und übernächsten Nachbarn ergibt:

$$\omega^2 = \frac{4C_1}{M} \left[\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) + \frac{C_2}{C_1} \sin^2(qa) \right]$$

Diese Rechnung ist gültig sowohl für longitudinale ($s = 1, 2$) als auch transversale ($s = 1$ ok) Polarisation. Aus den experimentellen Dispersionskurven lassen sich die Kraftkonstanten, also auch die interatomaren Potentiale, bestimmen.

5.3.2 Rolle der Brillouinzone

Wir erinnern uns: Die Brillouin-Zone ist die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters. Die Art und Weise, wie man sich das veranschaulichen kann, ist die Phasenbeziehung von benachbarten Atomen:

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{U \exp(-ist) \exp(iq(s+1)a)}{U \exp(-ist) \exp(iqsn)} = \exp(iqa)$$

Der Phasenunterschied nimmt Wert an von 0 bis maximal 2π . Damit ist qa beschränkbar auf den Bereich $-\pi < qa \leq \pi$. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit gilt dann:

$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$$

Was passiert aber für $|q'| > \frac{\pi}{a}$?

$$q' = q \pm \frac{2\pi m}{a}, \text{ wobei } m \in \mathbb{Z}$$

Addition des reziproken Gittervektors:

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \exp(iq'a) = \exp(iqa) \cdot \exp(\pm i \cdot 2\pi m) = \exp(iqa) \cdot 1$$

Eine elastische Welle läßt sich zwischen den Atomen damit nicht definieren.

5.3.3 Grenzfall: langwellig $q \mapsto 0$

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{s>0} C_s (1 - \cos(qsa)) \simeq \frac{q^2 a^2}{M} \sum_{s>0} s^2 C_s$$

Es gilt $\omega \propto q$ (Schallwellen):

$$\omega = vq \text{ mit } v_l = \sqrt{\frac{C_{11}}{\varrho}} \text{ mit } C_{11} = \sum_{s>0} \frac{s^2}{a} C_s$$

Für eine kubisch primitiven Festkörper gilt $\varrho = \frac{M}{a^3}$. Damit erhalten wir eine mikroskopische Erklärung für das Elastizitätsmodul. Dies alles geht aus für transversale Wellen; im allgemeinen ist C_s jedoch kleiner, womit (fast immer) $V_t < V_l$ folgt.

5.3.4 Grenzfall: Grenze der Brillouin-Zone

Wir bilden den Grenzwert $q \mapsto \pm \frac{\pi}{a}$ und erhalten:

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \exp(\pm i\phi) - 1$$

Benachbarte Atome sind damit gegenphasig; es liegt also eine stehende Welle vor. Diese entspricht der Bragg-Reflexion einer elastischen Welle am Gitter mit $\theta = 90^\circ$.

$$2a \sin \theta = \lambda \Rightarrow 2a = \lambda$$

Ein- und rücklaufende Welle erzeugen damit eine stehende Welle. Dies kann auch mittels der Gruppengeschwindigkeit gezeigt werden:

$$v_{gr} = \frac{\partial \omega}{\partial q} \mapsto 0 \text{ für } q \mapsto \frac{\pi}{a}$$

Die Dispersionskurve wird horizontal bei $q = \pm \frac{\pi}{a}$ in Richtungen hoher Symmetrie.

Für eine zweiatomige Basis funktioniert das analog wie bei einer einatomigen Basis. Die Kräfte $\perp \vec{q}$ heben sich auf. Das Differentialgleichungssystem lösen wir mit dem Ansatz, daß die Determinante der Koeffizientenmatrix gleich Null sein muß:

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 M_1 & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 M_2 \end{vmatrix} = 0$$

An dieser Stelle muß man dann wieder über die C_s nachdenken! Betrachten wir nur die nächsten Nachbarn.

* A_s auslenken $\Rightarrow$ Rückstellkraft von $B_s \mapsto C'$ und $B_{s+1} \mapsto C''$

* B_s auslenken $\Rightarrow$ Rückstellkraft entsprechend

Damit folgt $D_{11} = D_{22} = C' + C''$. A_s erfährt eine Kraft weg von der Gleichgewichtslage, wenn B_s oder B_{s-1} ausgelenkt wird. Wir erhalten also einen negativen Beitrag:

$$D_{12} = -(C' + C'' \exp(-iqa))$$

$$D_{21} = -(C' + C'' \exp(+iqa))$$

Mit der Abkürzung $2C = C' + C''$ erhalten wir:

$$\begin{vmatrix} 2C - \omega^2 M_1 & -(C' + C'' \exp(-iqa)) \\ -(C' + C'' \exp(iqa)) & 2C - \omega^2 M_2 \end{vmatrix} = 0$$

Daraus ergeben sich folgende Eigenwerte:

$$\omega_{q,0}^2 = C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4C'C''}{M_1 M_2 C^2} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right)}$$

Man unterscheidet nun:

* Akustischer Zweig:

Ähnlich wie bei einatomarer Kette (mit $M_1 = M_2$)

* Optischer Zweig:

Für $q \mapsto 0$ ergibt sich:

$$\omega_0^2 = 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) = \frac{2C}{\mu} \text{ mit der reduzierten Masse } \mu$$

Die Ursache ist die Phasendifferenz zwischen den verschiedenen Atomsorten. Dazu betrachten wir die Gleichung mit den Amplituden, welche zur ersten Zeile der Koeffizienten-Determinante geführt hat:

$$(2C - \omega^2 M_1) u_1 - C(1 + \exp(-iqa)) u_2 = 0$$

Für $q \mapsto 0$ erhalten wir dann:

$$\frac{u_1}{u_2} \approx \frac{2C}{2C - \omega^2 M_1}$$

Für $\omega \mapsto 0$ folgt für den akustischen Zweig $U_1 \approx U_2$ und für den optischen Zweig:

$$\frac{U_1}{U_2} = -\frac{M_2}{M_1} \text{ (gegenphasig)}$$

Der Name „akustisch“ ergibt sich aus der Ähnlichkeit mit Schallwellen; der Name „optisch“ daher, falls Ladungen unterschiedlich sind. Es resultiert ein oszillierendes Dipolmoment, womit solche Substanzen infrarot-aktiv sind.

Wir wollen nun außerdem den Grenzfall $q \mapsto \frac{\pi}{a}$ betrachten mit $M_1 < M_2$:

$\omega_0^2 = \frac{2C}{M_1}$	$\frac{u_2}{u_1} = 0$	nur leichte Atome schwingen
$\omega_a^2 = \frac{2C}{M_2}$	$\frac{u_1}{u_2} = 0$	nur schwere Atome schwingen

$$\omega_a^2 = \frac{2C}{M_2}$$

Es liegt für $\omega_a < \omega < \omega_0$ eine „verbotene Zone“ vor. Die Frequenzlücken in der Dispersion sind überdämpfte Wellen.

5.3.5 Mehratomige Basis

Betrachten wir die verschiedenen Zweige: Liegen p Atome vor, so haben wir 3 akustische Zweige (1 longitudinaler und 2 transversale) und $3p - 3$ optische Zweige (1 longitudinaler und 2 transversale).

5.4 Streuung am dynamischen Gitter

Die Streuamplitude beträgt:

$$A \propto \exp(-i\omega_0 t) \int \varrho(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}\vec{r}(t)) d\vec{r}$$

$\exp(-i\omega_0 t)$ ist die eingestrahlte Welle, $\varrho(\vec{r})$ die Streudichte und $\vec{k}$ der Streuvektor. Zur Vereinfachung benutzt man eine einatomige Basis:

$$\vec{r}(t) = \vec{R} + \vec{u}_R(t)$$

Daraus ergibt sich dann:

$$A(t) \propto \sum_R \exp(-i\vec{k}\vec{R}) \varrho_\alpha \exp(-i\vec{k}\vec{u}_R(t)) \exp(-i\omega_0 t)$$

Für kleine u_R kann man dies entwickeln:

$$\exp(-i\vec{k}\vec{u}_R(t)) \simeq 1 - i\vec{k}\vec{u}_R(t) - \frac{1}{2} \left| \vec{k} \cdot \vec{u}_R(t) \right|^2 \quad \text{mit } \vec{u}_R = U_q \exp\left(\pm i(\vec{q}\vec{R} - \omega_q t)\right)$$

Daraus ergibt sich dann:

$$A \sim \sum_R \exp(-i\vec{k}\vec{R}) \exp(-i\omega_0 t) - \sum_R i\vec{k}\vec{U}_q \exp(-i(\vec{k} \pm \vec{q})\vec{R}) \exp(-i(\omega_0 \pm \omega_q)t)$$

Der erste Summand beschreibt die elastische Streuung und der zweite die inelastische Streuung. Man summiert dabei über eine sehr große Anzahl von Atomen. Intensität erhält man nur, wenn $\vec{k} \pm \vec{q} = \vec{G}$. Für die gestreute Strahlung gilt $\vec{k} = \vec{k}_0 \pm \vec{q} + \vec{G}$ und $\omega = \omega_0 \pm \omega_q$. Wir multiplizieren die Gleichungen mit $\hbar$:

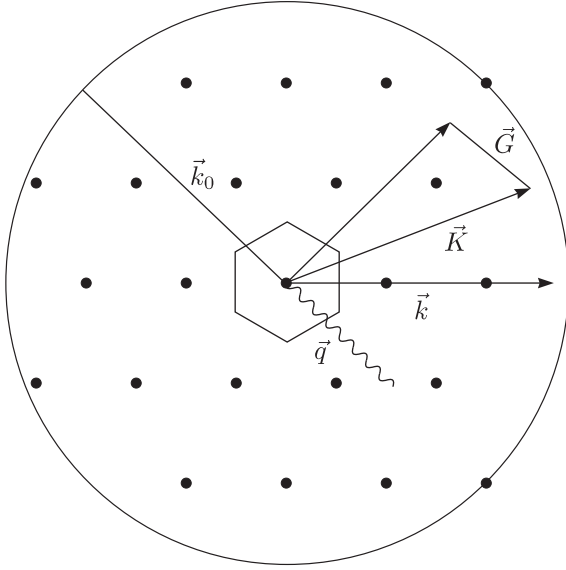
$$1.) \quad \hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_0 \pm \hbar\vec{q} + \hbar\vec{G}$$

$$2.) \quad \hbar\omega = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_q$$

Die erste Gleichung beschreibt Impulserhaltung, die zweite Energieerhaltung. Die Strahlung (γ , n , e) erzeugt (-) oder vernichtet (+) ein Quant einer Gitterschwingung. Quantisierte Gitterschwingungen bezeichnet man als Phononen ($\vec{q}, \omega_q$) mit dem Impuls $\hbar\vec{q}$ und der Energie $\hbar\omega_q$. Der Impulssatz enthält $+\hbar\vec{G}$. Es findet damit eine Erzeugung/Vernichtung eines Phonons statt und gleichzeitig eine Braggreflexion. $\hbar\vec{G}$ wird an den Kristall an Ganzes übertragen.

Phononen sind keine lokalisierten Schwingungen eines einzelnen Atoms, sondern jedes Atom im Festkörper nimmt an der Schwingung teil. Der Unterschied zwischen Photon und Phonon ist, daß ein Photon ein fundamentales Teilchen ist, welches einen echten Impuls trägt. Phononen sind kleine fundamentale Teilchen, da sie keinen echten Impuls tragen. Man spricht von Quasiteilchen mit Quasiimpuls.

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{K} = \vec{G} + \vec{q}$$



Typische Zahlenwerte:

Betrachte die Energie eines harmonischen Oszillators:

$$E = \langle E_{kin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle = 2\langle E_{kin} \rangle, \text{ wobei } \langle \bullet \rangle \text{ die zeitliche Mittelung ist}$$

Für die Energie eines Phonons folgt:

$$E = M \sum_i |\dot{u}_i|^2 = M\omega^2 \sum_i |u_i|^2 \text{ mit } |u_n(t)|^2 = |U_q \exp(\pm i(qn - \omega_q t))|^2$$

Wir summieren über alle N Atome und erhalten:

$$E = NM\omega^2 U^2$$

Aus der Energie $\hbar\omega$ erhält man die Auslenkung:

$$U = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega \rho V}}$$

Betrachtet man Phononen am Rande der Brillouin-Zone, so erhält man mit $\lambda \approx 6 \text{ \AA}$, $V = 6 \cdot 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ (Schallgeschwindigkeit) eine Frequenz von $\Omega = 10^{13} \text{ Hz}$. Mit $\rho = 7,59 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und $V = 1 \text{ cm}^3$ ergibt sich dann $U = 1,5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}$, was extrem klein ist! Für $\lambda = 6 \text{ cm}$ gilt $U \approx 10^{-17} \text{ cm}$, was immer noch klein ist.

Die Zahl der Phononen bei 300 K beträgt typischerweise $10^{23} \approx N$. Auslenkungen sind ungeordnet:

$$\langle u \rangle = \sqrt{NU} \approx 0,1 \text{ \AA}$$

5.4.1 Debye-Waller-Faktor

Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Streuintensität ergibt sich aus Streuamplitude A_s . Wir betrachten den Term:

$$\exp\left(-i\vec{K} \cdot \vec{u}_R(t)\right) \approx 1 - i\vec{K} \cdot \vec{u}_R(t) - \frac{1}{2} \left| \vec{K} \cdot \vec{u}_R(t) \right|^2 - \dots$$

$$\exp\left(-i\vec{K} \cdot \vec{u}_R(t)\right) \simeq 1 - i\vec{K} \cdot \vec{u}_R(t) - \frac{1}{2} \left| \vec{K} \cdot \vec{u}_R(t) \right|^2 - \dots$$

Der erste Term beschreibt die elastische Streuung, der zweite die Ein-Phonon-Streuung und der dritte die Zwei-Phononen-Streuung. Die Zwei-Phononen-Streuung ist ein Sonderfall aufgrund des Impulsübertrags. Dieser ist beliebig aufteilbar. Es folgt damit ein kontinuierlicher Streuuntergrund.

Die Zahl der Phononen nimmt mit steigender T zu, womit der Untergrund mit T zunimmt. Die Gesamtintensität bleibt erhalten, womit die Intensität der elastischen Peaks abnimmt (siehe Kapitel II):

$$I(T) = I_0 \exp(-K^2 B(T))$$

$$k^2 B(T) = \frac{1}{4} \sum_q |\vec{K} \cdot \vec{u}|^2$$

Für hohe T gilt $B \propto T$.

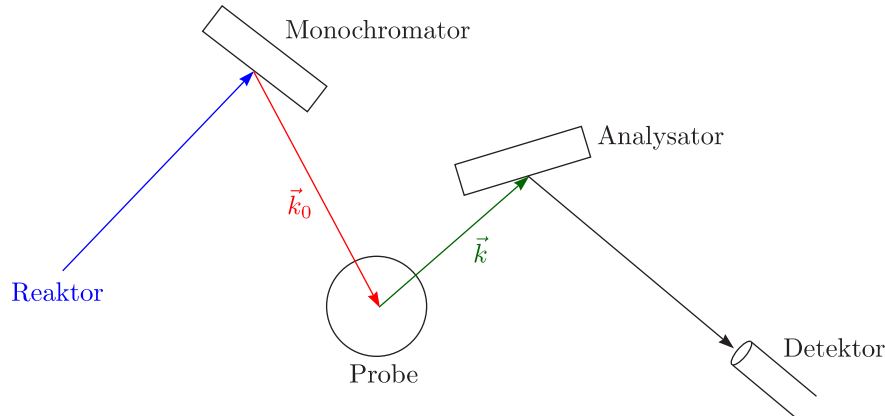
5.5 Phononspektroskopie

Die Phononenergie beträgt $\approx 10^{-2}$ eV (einige THz). Für inelastische Streuung betrachten wir:

$$\frac{\delta E}{E} = \frac{\omega_q}{\omega_0}$$

Für Röntgenquanten beträgt dieses Verhältnis $\approx 10^{-6}$ und für thermische Neutronen 10^{-1} .

Inelastische Neutronenstreuung: 3-Achsen-Spektrometer



Beispiel: Experimentelle Dispersionskurven $\omega(q)$

Betrachten wir beispielsweise Kupfer. Dieses besitzt eine fcc-Struktur und eine einatomige Basis. Es existieren nur 3 akustische Phononen (1 mal longitudinal, 2 mal transversal)

Für [100]-, [111]-Richtung sind die transversal polarisierten Zweige entartet. Für [110] ergibt sich eine Aufspaltung und damit einen Hinweis auf die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn. Ursache: Für [110] verlässt die Brillouin-Zone an einer Kante

Betrachten wir außerdem eine fcc-Struktur mit zweiatomiger Basis, aus Li^+ und F^- . Es ergeben sich drei akustische und 3 optische Zweige. Aufgrund des großen Dipolmoments liegt Infrarot-Absorption vor. Die Zweige sind „überall“ wegen langweiliger Coulomb-Wechselwirkung. Vergleiche dies mit einem kubischen Kristall mit rein „elastischer“ Wechselwirkung. Dann sind die optischen Zweige bei Γ alle entartet.

5.5.1 Inelastische Lichtstreuung

Für Untersuchung nach Γ -Punkt

Wellenzahlen: $\vec{k} = \vec{k}_0 \pm \vec{q} + \vec{G}$

Für sichtbares Licht beträgt $\vec{k}_0$ etwa $10^7 \frac{1}{\text{m}}$ und $\vec{G}$ ist etwa $10^{10} \frac{1}{\text{m}}$. Daraus ergibt sich $\vec{G} = 0$; der Vorgang muß ohne $\vec{G}$ -Beteiligung stattfinden.

5.5.2 Rayleigh-Streuung

Wie betrachten Streuprozesse ohne Frequenzverschiebung und ohne Phononenbeteiligung, also $\hbar\vec{q} = \vec{0}$: Dann gilt $k = k_0$ für elastische Streuung und es findet eine „Vorwärts“-Streuung im perfekten Kristall statt. „Unsichtbares“ Licht ist nur etwas langsamer aufgrund der Dielektrizitätskonstante; für das Streulicht gilt $|k| = |k_0|$. Es kommt zu keiner „Seitwärts“-Streuung.

In einem realen Kristall ist dies jedoch anders:

- * Anharmonizitäten des Gitterpotentials
- * Für endliche Temperaturen befindet sich die Position des Atoms nicht am Gitterplatz
- * Defekte

Das heißt, es existiert keine totale Translationssymmetrie.

5.6 Phononenspektroskopie (Forts)

* Neutronenstreuung:

Die Neutronenstreuung ist gut für ein Großteil der Brillouin-Zonen, jedoch nicht gut für Γ ($q \mapsto 0$).

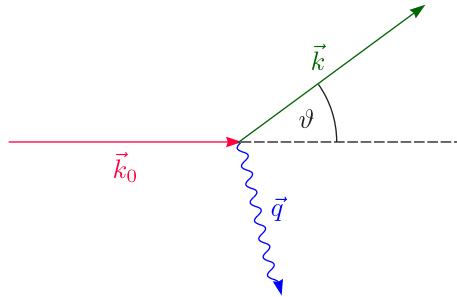
* Inelastische Lichtstreuung: Rayleigh-Streuung

Es handelt sich nun um elastische Vorwärtsstreuung ($\hbar q = 0$).

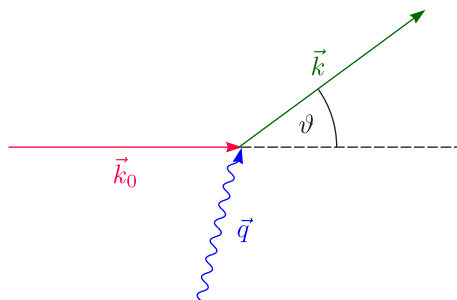
5.6.1 Brillouin- und Raman-Streuung

Hier gilt $q \neq 0$. Man unterscheidet zwei mögliche Prozesse:

a.) Phonon-Erzeugung: Stokes-Prozeß

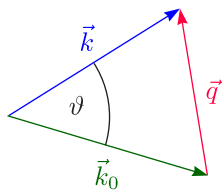


b.) Phonon-Vernichtung: Anti-Stokes-Prozeß



Wegen $\hbar\omega_q \ll \hbar\omega_0$ ergibt sich $|k| \simeq |k_0|$. $\hbar\omega$ liegt im Zahlenbereich von 10^{13} Hz und $\hbar\omega_0$ im Bereich von 10^{15} Hz. Im isotropen Medium müssen wir den einfachen Impulssatz beachten:

$$q^2 = k_0^2 + k^2 - 2kk_0 \cos \vartheta$$



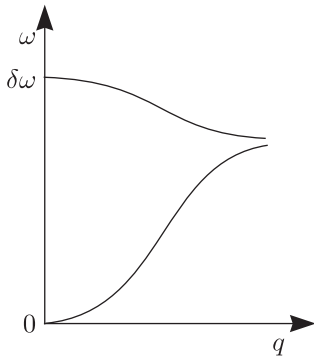
$$q = 2k_0 \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$$

Die Zahl der maximal beobachtbaren Wellen entspricht der Rückstreuung.

$$q_{max} = 2|k_0| \approx \frac{4\pi}{\lambda} \simeq \frac{12}{5000 \text{ \AA}} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \triangleq 10^{-3} \text{ Brillouin-Zonen}$$

Mit optische Phononen ergibt sich die Raman-Streuung.

$$\delta\omega = \omega - \omega_0 = \pm\omega_q$$



Dieser Wert ist unabhängig von Streuwinkel (wegen flacher Dispersion). Mittels eines Gitterspektrometers kann folgendes gemessen werden:

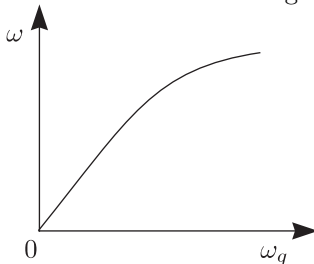
$$\delta\omega \approx 10^{13} \text{ Hz} \left(1000 \frac{1}{\text{cm}} \right)$$

Spektrum:

Mit abnehmender Temperatur erhält man:

- 1.) Anti-Stokes-Linie (Phononenvernichtung) stirbt zu tiefen Temperaturen aus $\Rightarrow$ Thermische Besetzung
- 2.) Linien werden schmaler $\Rightarrow$ Lebensdauer
- 3.) Phononenfrequenzen werden größer $\Rightarrow$ Anharmonizitäten (siehe Kapitel 6)

Mit akustischen Phononen erhält man eine Brillouin-Streuung. Der Streuwinkel wird hierbei durch $\vec{q}$ festgelegt. Durch eine Rückstreuung erhält man beispielsweise eine maximale Frequenzverschiebung für maximales $\vec{q}$.



ω_q beträgt etwa 11 bis 30 GHz. Spektrometer: Fabry-Perot

5.7 Spezifische Wärme des Gitters

Die spezifische Wärme beim konstantem Volumen ist definiert durch:

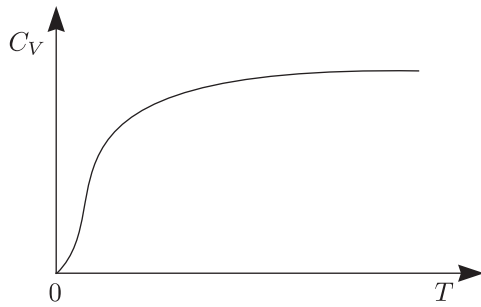
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

U ist hierbei die innere Energie. Experimentell zugänglich ist jedoch oft nicht C_V , sondern C_p . Hierbei gilt folgender Zusammenhang:

$$C_p - C_V = 9\beta^2 VT\kappa^{-1}$$

β ist hierbei der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient und κ das Kompressionsmodul. Bei idealen Gasen der Stoffmenge 1 mol gilt $C_p - C_V = R$. Beim Festkörper gilt jedoch $C_p - C_V \approx 0$, weil β sehr klein (in harmonischer Näherung) ist. Nach der Regel von Dulong-Petit hat ein Festkörper bei hohen Temperaturen den Wert:

$$3R = 3N_A k_B \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$



Für tiefe Temperaturen ergibt sich ein rascher Abfall, welcher klassisch jedoch nicht erklärbar ist.

5.7.1 Einstein-Theorie (1907)

Die Theorie ist, das ein Festkörper aus einzelnen unabhängigen identische harmonischen Oszillatoren aufgebaut ist. Deren Energie beträgt:

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_E$$

Man bezeichnet ω_E als Einstein-Frequenz. Bei hohen Temperaturen ist deren Anteil etwa $3k_B$. Die thermische Besetzung „liefert“ den Abfall bei tiefen Temperaturen. Es ergibt sich aber bei der Einstein-Theorie ein zu schneller Abfall. Diesen Unterschied bekommt man besser in den Griff, indem man gekoppelte Bewegungen von Oszillatoren (Gitterdynamik) berücksichtigt. Eben diese Gitterdynamik spielt eine große Rolle bei kleinen Frequenzen. Damit erhält man einen etwas größeren Wert für C_V als bei Einstein, aber dennoch diesen raschen Abfall. Das Vorgehen ist folgendes. Man betrachtet die Zustandsdichte der Phononen:

- * Deren Energie
- * Thermische Besetzung

Daraus erhält man die innere Energie und somit die spezifische Wärme. Ist die Phononenzustandsdichte eigentlich kontinuierlich? NEIN! Wir betrachten die Eigenmoden bzw. Normalschwingungen des gesamten Festkörpers. Hierbei gibt es zwei Abzählmethoden:

- 1.) Feste Randbedingungen (offenes, festes Ende)

$$\frac{\lambda}{2}, \frac{2\lambda}{2}, \frac{3\lambda}{2}, \dots 10^3 \text{ Obertöne}$$

- 2.) Hier: Periodische Randbedingungen

Wir schauen uns einen endlichen Kristall (Parallelepiped) an, welcher periodisch im dreidimensionalen Raum fortgesetzt wird. Das Phononenspektrum ist diskret aber im allgemeinen sehr dichte und daher quasi kontinuierlich. Die Gesamtzahl der Zustände beträgt $3N$.

Wir betrachten als einfachsten Fall einen Würfel der Kantenlänge L . Die Auslenkung der Atome ist periodisch mit L .

$$\vec{u}(x, y, z, t) = \vec{u}(x + L, y, z, t) = \vec{u}(x, y + L, z, t) = \vec{u}(x, y, z + L, t)$$

Wir verwenden den Ansatz einer ebenen Welle:

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{U} \exp [i (\vec{q}\vec{r} - \omega_q t)]$$

Beispielsweise gilt für die x -Richtung:

$$\exp(i\vec{q}\vec{r}) = \exp [i (q(x + L, y, z))] = \exp(i\vec{q}\vec{r}) \cdot \exp(iq_x \cdot L)$$

Der letzte Term muß nun aufgrund der Periodizität gleich 1 sein: $\exp(iq_x L) \stackrel{!}{=} 1$. Damit erhält man die erlaubten Wellenzahlen:

$$q_x = \frac{2\pi}{L} n_x, q_y = \frac{2\pi}{L} n_y, q_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$

n_i sind dabei ganze Zahlen, also 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 , Für jeden Phononenzweig haben wir maximal $3pN' = 3N$, wobei p die Anzahl der Atome pro Elementarzelle ist und N' die Anzahl der Elementarzellen. Daraus ergeben sich n Werte für die Quantenzahlen der Phononen:

$$-\frac{N^{\frac{1}{3}}}{2} < n_{x,y,z} \leq \frac{N^{\frac{1}{3}}}{2}$$

Im allgemeinen ist die Elementarzelle nicht kubisch, sondern es handelt sich um ein Parallelepiped mit Kantenlängen je $\sqrt[3]{N'}$ in Richtung der Basisvektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Daraus erhalten wir dann:

$$\exp \left[i \sqrt[3]{N'} \vec{q} (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3) \right] \equiv 1$$

Wir zerlegen die $\vec{q}$ nach Basisvektoren des reziproken Gitters, also $\vec{g}_1, \vec{g}_2$ und $\vec{g}_3$. Daraus erhalten wir:

$$\vec{q}_i \sum_i \frac{n_i \vec{g}_i}{\sqrt{N'}}$$

$$|n_i^{max}| = \frac{1}{2} \sqrt[3]{N'} q_i^{max} = \pm \frac{1}{2} \vec{g}_i$$

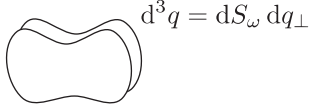
Wir erhalten die Dichte im q -Raum als:

$$\varrho_q = \frac{N'}{V_{BZ}} = \frac{N'}{\vec{g}_1 \cdot (\vec{g}_2 \times \vec{g}_3)} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

Dieses ist homogen und quasi kontinuierlich. Die minimale Zustandsdichte $D(\omega)$ folgt durch die Zahl der Zustände zwischen $\omega_q = \text{const.}$ und $\omega_q + d\omega_q = \text{const.}$.

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega=\text{const.}} d^3q$$

Der Vorfaktor ist die Dichte im q -Raum und d^3q ein Volumenelement im q -Raum.



Volumenelement

dS_n ist das Flächenelement auf $\omega = \text{const.}$ und dq ist der Abstand zur Fläche $\omega + d\omega = \text{const.}$. Mit $d\omega = |\text{grad}_q \omega_q| dq_\perp$ gilt dann:

$$d^3q = \frac{dS_\omega}{|\text{grad}_q \omega_\perp|} d\omega$$

Damit erhalten wir $D(\omega)$:

$$D(\omega) = \frac{V}{8\pi^3} \int_{\omega=\text{const.}} \frac{dS_\omega}{v_{gr}} \text{ mit } v_{gr} = \left| \frac{d\omega}{dq} \right| = |\text{grad}_q \omega_q|$$

$D(\omega)$ ist groß bei flacher Dispersion. Bei $v_g = 0$ spricht von der VAN-HOVE-Singularität.

5.7.2 Debye-Näherung

Diese ist analytisch rechenbar. Historisch:

- i.) Isotroper Festkörper mit einatomiger Basis
Dann erhält man nur akustische Phononen.
- ii.) Dispersion $\omega = vq$ elastisches Kontinuum
 $\omega_q = \text{const.}$ ist eine Kugel!

$$\int dS_\omega = 4\pi q^2$$

Für den Zweig i , wobei i für „longitudinal“ oder „transversal“ steht, erhalten wir dann:

$$D_i(\omega) = \frac{V}{2\pi^3} \frac{4\pi q^2}{v_i} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_i^3}$$

Für die Debye-Zustandsdichte resultiert:

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2 \simeq \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_D^3} \propto \omega^2$$

Hierbei wurde kein Unterschied mehr zwischen v_l und v_t gemacht. Die Abschnidefrequenz ω_D liegt so, daß:

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N$$

$$\boxed{\omega_D = \frac{V_D}{a} \sqrt[3]{6\pi^2}}$$

ω_D ist die sogenannte Debye-Frequenz.

Weiteres Vorgehen:

- 1.) Betrachte die thermische Energie eines harmonischen Oszillators

Daraus ergibt sich die Besetzungszahl:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

- 2.) Berechnung der inneren Energie aus:

$$U(T) = \int_0^{\omega_D} \hbar\omega D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle d\omega$$

Bei diesem Ansatz wird die Nullpunktsenergie weggelassen, da diese Konstante bei der Ableitung sowieso keine Rolle mehr spielt.

- 3.) Debye: Spezifische Wärme:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\omega_D}{T}} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx$$

Θ ist ein materialspezifischer Parameter, welcher als Debye-Temperatur bezeichnet wird.

$$k_B \Theta = \hbar\omega_D$$

5.7.3 Thermische Besetzung eines harmonischen Oszillators

Die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators im Gleichgewicht sind:

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

$n + \frac{1}{2}$ ist nicht fest! Die Besetzungswahrscheinlichkeit P_n ergibt sich nun mittels des Boltzmann-Faktors:

$$P_n \propto \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

Wie der Vorfaktor aussieht, hängt von der Normierung ab. Wir normieren die Summe der Wahrscheinlichkeiten auf 1:

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1 \Rightarrow P_n = \frac{\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}$$

$$P_n = \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right]$$

Die mittlere Energie des harmonischen Oszillators ergibt sich aus:

$$E(\omega, T) = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n = \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right] \hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) \left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right]^n$$

Mit $\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{x}{(1-x)^2}$ ergibt sich schließlich der Erwartungswert der Energie:

$$E(\omega, T) = \hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

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

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

Es handelt sich hierbei um den Erwartungswert der Quantenzahl N oder auch anders gesagt um die mittlere Besetzungszahl eines Phononenzustandes, den man mit $\vec{q}$ und $\omega_{\vec{q}}$ bezeichnen kann. Diese Bose-Einstein-Statistik gilt übrigens auch für Photonen. Die innere Energie erhält man nun durch Multiplikation mit der Zustandsdichte und Integration:

$$U(T) = \int_{\omega=0}^{\omega_D} \hbar\omega D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle d\omega$$

Hierbei wurde die Nullpunktsenergie als irrelevante Konstante weggelassen. Durch Einsetzen der Zustandsdichte und Besetzungszahl folgt:

$$U(T) = \frac{q_N}{\omega_D^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega$$

Mit der Debye-Temperatur $k_B \Theta = \hbar\omega_D$, $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ und $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$ erhält man nun:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_N = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx$$

Wir haben hier einen Materialparameter, nämlich die Debye-Temperatur Θ ; ansonsten ist die Formel jedoch universell. Man bezeichnet die Beziehung auch als Debye's spezifische Wärme.

Grenzfälle:

a.) Hohe Temperaturen: $T \mapsto \infty$, $x \mapsto 0$:

$$\int_0^{x_D} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \approx \int_0^{x_D} \frac{x^4 \cdot 1}{(1 + x - 1)^2} dx = \int_0^{x_D} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3$$

Daraus ergibt sich dann $C_V = 3N_A k_B = 3R$ nach der Dulong-Petitschen Regel.

b.) Tiefe Temperaturen: $T \mapsto 0, x_D \mapsto \infty$

$$\int_0^\infty \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \propto T^3$$

Beispiele für Debye-Temperaturen:

Element	C	Si	Fe	Al	NaCl	Au	Ar	He (fest)
Θ [K]	2200	640	470	430	320	164	92	25

Bei $\Theta \sim v_D$ ergibt sich eine Variation von etwa zwei Größenordnungen und damit bei $C_V \propto \frac{T^3}{\Theta^3}$ eine Variation um ungefähr sechs Größenordnungen. Die Debye-Näherung ist sehr gut bei $T < \frac{\Theta}{100}$ und bei $T > \frac{\Theta}{5}$. Im mittleren Bereich ist das Spektrum der Gitterschwingungen wichtig, womit es Abweichungen von Debye's spezifischer Wärme gibt.

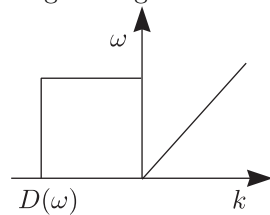
Oft besser ist es, akustische Phononen durch Debye's Näherung und optische Phononen durch Einsteinoszillatoren. Für die spezifische Wärme mehrdimensionaler Systeme gilt:

* $D(\omega) \propto \omega^2$: Dreidimensional (Kugelschale)

* $D(\omega) \propto \omega$: Zweidimensional (Kreisringe)

* $D(\omega) \propto \omega^0$: Eindimensional

Allgemein gilt für die Zustandsdichte $D(\omega) \propto \omega^{d-1}$. Und damit gilt $C_V \propto T^d$.



Betrachten wir beispielsweise ^3He -Atome auf Graphit (zweidimensional): Θ variiert hier in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad von etwa 18 K bis 34 K von $0,08 \frac{\text{Atome}}{\text{\AA}^2}$ bis $0,09 \frac{\text{Atome}}{\text{\AA}^2}$.

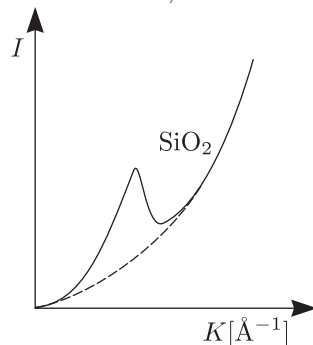
5.8 Schwingungsspektrum amorpher Festkörper

5.8.1 Inelastische Neutronenstreuung

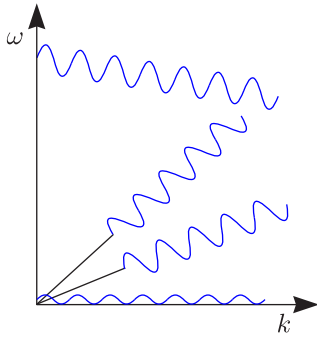
A_B ist proportional zu elastischen und inelastische Anteilen.

$$i \sum_R \vec{K} \cdot \vec{U}_q \exp \left(-i \left(\vec{K} \pm \vec{q} + \vec{G} \right) R \right) \exp \left(-i \left(\omega_0 \pm \omega_q \right) t \right)$$

Die Wellenzahlerhaltung im amorphen Festkörper ist „aufgeweicht“ aufgrund fehlender Translationsinvarianz. Das heißt, sie muß nicht mehr streng erfüllt sein. Daraus ergibt sich $I \propto |A_B|^2 \propto K^2$.



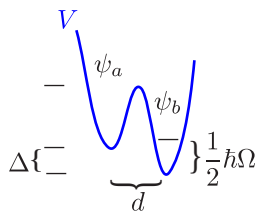
Es gibt Anregungen bei $3 \text{\AA}^{-1}$. Es handelt sich um lokalisierte Schwingungen („Bosonenpeak“). Damit folgt dann die Dispersionskurve. Experimentell erhalten wir bis $\approx 400 \text{ GHz}$ ($\hat{=} \frac{1}{50} \frac{\pi}{a}$) „gute“ Phononen, das heißt mit $\omega \propto q$:



Hierbei handelt es sich um instabile atomare Konfigurationen („weiche“ Moden, lokalisierte Schwingungen, Tunnelsysteme). Bei niedrigen Temperaturen gilt $\omega \propto q$.

5.9 Spezifische Wärme amorpher Festkörper bei tiefen Temperaturen

Bei tiefen Temperaturen werden langwellige Phononen wichtig. Dies ist in Ordnung für $< 400 \text{ GHz} \hat{=} 20 \text{ K}$. Es solle also Debye's Näherung gelten. Aber Quarzglas besitzt eine spezifische Wärme $C_V \propto T$ (!) für $T < 1 \text{ K}$ und zwei Größenordnungen zu groß bei $0,1 \text{ K}$. Ursache dafür sind die sogenannten „Tunnelsysteme“. Es handelt sich hierbei um „Teilchen“, Atome oder Atomgruppen, deren Natur letztlich im Detail unbekannt ist.

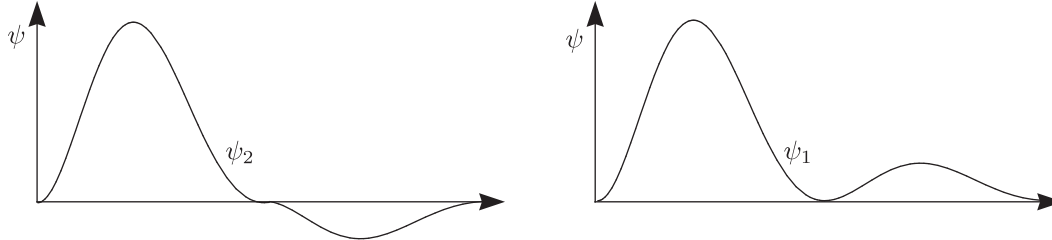


Es ist jedoch bekannt, daß sich diese Teilchen in einem Doppelmuldenpotential befinden. Sie können also in der Nachbarschaft ein zweites Potentialminimum finden. Teilchen tunneln zwischen Potentialbarriere hin und her.

Dies führt zu einer niederenergetischen Anregung. Hierbei gilt:

$$C_V \propto T \text{ bei } T < 1 \text{ K}$$

ψ_a und ψ_b sind Wellenfunktionen für lokalisierte Teilchen. Beim Tunneleffekt gibt es einen Überlapp dieser beiden Wellenfunktionen. ψ_a und ψ_b bilden zwei neue gemeinsame Wellenfunktionen, ähnlich wie bei H_2^+ .



Hierbei gilt $E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}$, wobei Δ_0 die Tunnelaufspaltung ist. Mittels der quantenmechanischen Störungstheorie und der WKB-Methode (Wenzel, Kramers, Brillouin) erhält man $\Delta_0 = \hbar\Omega \exp(-\lambda)$ mit $\lambda^2 = \frac{mVa^2}{2\hbar^2}$. Es stellt sich jedoch die Frage, was genau hier tunnelt. Dieses ist jedoch im Detail unbekannt. Man könnte annehmen, es handelt sich um ein einziges Atom; diese Vorstellung ist jedoch naiv. Betrachtet man die gekoppelte Bewegung mehrerer Atome und berücksichtigt man außerdem, welche Parameter wichtig sind und wie sich diese verteilen, so erhält man das Tunnelmodell (phänomenologisch):

$$P(\Delta, \lambda) d\Delta d\lambda = \bar{P} d\Delta d\lambda$$

$\bar{P}$ ist hierbei eine Konstante. Dieses erlaubt die erfolgreiche Beschreibung vieler Experimente. Berechnen wir die spezifische Wärme aus der Zustandsdichte $D(E)$ bezüglich der Energie:

$$P(E, \lambda) dE d\lambda = P(\Delta, \lambda) \frac{d\Delta}{dE} dE d\lambda = \bar{P} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2}} dE d\lambda \text{ mit } \Delta_0^2 = \hbar\Omega \exp(-\lambda)$$

$$D(E) = \int_0^{\lambda_{max}} P(E, \lambda) d\lambda = \boxed{\bar{P} \lambda_{max} \ln \left(\frac{E}{\hbar\Omega} \right)}$$

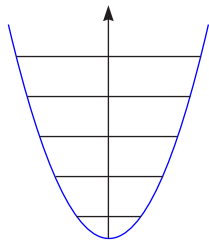
λ_{max} stellt eine Obergrenze dar, welche jedoch unbeobachtbar ist, da der Überlapp gegen Null geht. $D(E) \propto \ln\left(\frac{E}{\hbar\Omega}\right)$ ist eine „langsame“ Funktion bezüglich E . Sie ist also näherungsweise konstant. Daher erhalten wir $C_V \propto T$. Die Zahl dieser Tunnelsysteme in amorphen Festkörpern liegt bei $10^{17} \frac{1}{\text{cm}^3}$.

5.10 Anharmonische Eigenschaften des Gitters

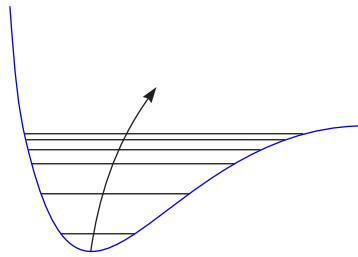
Sonst hätte man keine Wechselwirkung der Phononen untereinander. Diese würden unendlich lange leben.

- a.) Es bestünde kein thermisches Gleichgewicht und man hätte eine unendlich große Wärmeleitfähigkeit.
- b.) Es gäbe keine thermische Expansion.
- c.) Die elastischen Konstante wären unabhängig von T und p .

Im Prinzip kann man den Term 3.Ordnung in der Potentialentwicklung berücksichtigen. Damit erhält man die sogenannte 3-Phononen-Präzession. Da die gewöhnliche Rechnung schnell übersichtlich wird, wollen wir an dieser Stelle nur eine gemittelte, pauschale Diskussion durchführen. Betrachten wir die thermische Expansion:



Der Erwartungswert $\langle x \rangle$ befindet sich gerade in der Mitte des Potentials unabhängig von der Besetzung, das heißt unabhängig von der Temperatur.



$\langle x \rangle$ hängt von der Besetzung, also von der Temperatur T ab. Es gibt damit eine kleine thermische Ausdehnung. Dies gilt beispielsweise für Invar ($\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}$). (Invar wurde 1886 entdeckt, während man versuchte, Munitioneigenschaften der Artillerie zu verbessern.)

Die Ursache dafür sind elektronische Effekte, welche Gittereffekte kompensieren. Ein anderes Beispiel ist Zener, welches für Kochfelder verwendet wird. Für die thermische Expansion wollen wir nun eine phänomenologische Betrachtung nach GRÜNEISEN durchführen, um eine Verknüpfung zwischen Kompressibilität und spezifischer Wärme zu finden. Die freie Energie eines harmonischen Oszillators kann beschrieben werden durch folgenden Zusammenhang:

$$F_{HO} = -k_B T \ln Z = k_B T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right) + \frac{1}{2} \hbar\omega$$

Z ist hierbei die Zustandssumme (siehe Theorie F):

$$Z = \sum_i \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T} \right)$$

Im Festkörper liegen Phononen (Eigenmoden) mit dem Wellenvektor q und dem Zweig i vor. Dann muß des weiteren ein Term addiert werden, welche die elastische Energie beschreibt, also $\delta V = V - V_0$.

$$F = \underbrace{\frac{V_0}{2\kappa} \left(\frac{\delta V}{V_0} \right)^2}_{\frac{1}{2} D x^2} + \sum_{q,i} \left(k_B T \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega q}{k_B T} \right) \right) + \frac{1}{2} \hbar\omega_{q,i} \right)$$

Den Druck erhält man nun durch Betrachtung von $F = U - TS$. Dieses kann auch als totales Differential geschrieben werden:

$$dF = dU - T dS - S dT = dQ - p dV - T dS - S dT = T dS - p dV - T dS - S dT = -p dV - S dT$$

Damit folgt dann:

$$\left(\frac{dF}{dV} \right)_T = -p \Leftrightarrow p = -\frac{\partial E}{\partial V}$$

$$p = -\frac{1}{\kappa} \left(\frac{dV}{V_0} \right) - \hbar \sum_{q,i} \frac{\partial \omega_{q,i}}{\partial V} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

$\frac{\partial \omega_{q,i}}{\partial V}$ ist des Pudels Kern. Dieser ist gleich Null im harmonischen Fall. Als starke Vereinfachung betrachten wir nun die Grüneisenannahme. Diese besagt, daß die relative Frequenzänderung sich ergibt aus:

$$\frac{\delta \omega}{\omega} = -\gamma \frac{\delta V}{V}$$

γ bezeichnet man als Grüneisen-Parameter. Differentiell gilt:

$$\gamma = -\frac{\partial(\ln(\omega))}{\partial(\ln(V))}$$

Es handelt sich um einen mittleren Wert für alle Zweige, welcher unabhängig von ω ist. Meist liegt γ in der Größenordnung von 1 bis 2, womit gilt $\frac{\delta \omega}{\omega} \simeq -\frac{\delta V}{V}$.

$$p = -\frac{1}{\kappa} \left(\frac{\delta V}{V} \right) + \underbrace{\frac{\gamma}{V} \sum_{q,i} \hbar \omega_{q,i} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) + \frac{1}{2}} \right)}_U$$

Die Zustandsgleichung lautet damit:

$$pV = -\frac{\delta V}{\kappa} + \gamma U(T)$$

$$\left(\frac{d}{dT} \right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\gamma C_V}{V} \propto \gamma C_V$$

Es handelt sich um die Druckänderung mit T bei „eingeklemmter“ Probe. Wir rechnen dies um in einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dazu definieren wir:

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dT} \right)_p = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Mit der Kompressibilität $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ und mit $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$ erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{3\alpha}{\kappa}$$

Daraus erhalten wir schlußendlich die Grüneisenbeziehung:

$$\alpha = \frac{\gamma \kappa C_V}{3V} \propto C_V$$

κ ist in etwa temperaturunabhängig. Bei hohen Temperaturen gilt $\alpha \sim \text{const.}$ (Dulong-Petit) und bei tiefen Temperaturen $\alpha \sim T^3$ (Debyesche Näherung). Wir mißt man α experimentell?

- Druckabhängigkeit von Schallgeschwindigkeit (Brillouin-, Raman-, inelastische Neutronenstreuung)
- Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenzen (siehe Raman an Si)

$$\frac{d\omega}{dT} = \underbrace{\left(\frac{\partial \omega}{\partial V} \right)}_{-\gamma \frac{\omega}{V}} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)}_{3V\alpha} = -3\gamma\alpha\omega$$

α ist konstant bei hohen Temperaturen T . Damit gilt $d\omega \propto -dT$.

Für amorphe Festkörper gilt:

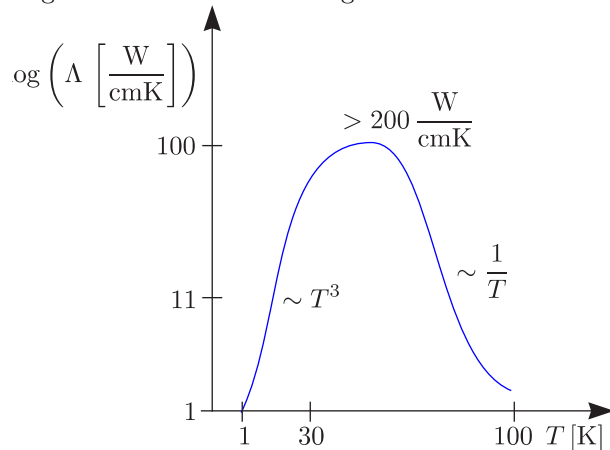
$$C_V = AT + BT^3$$

$$\alpha = aT + bT^3$$

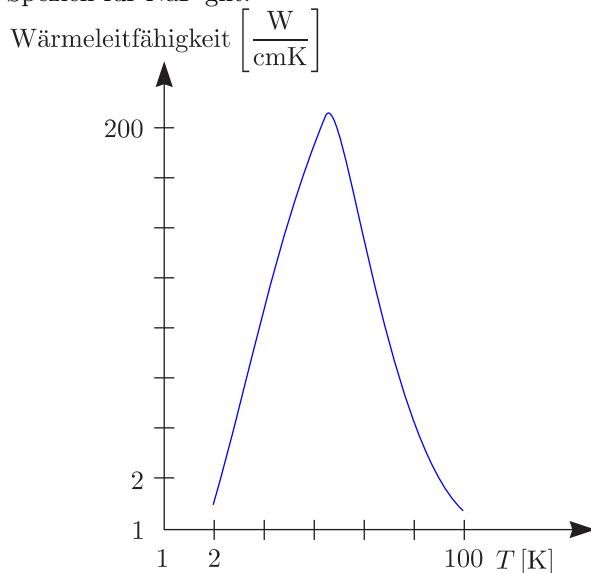
In Quarzglas gilt $a = -10^{-9} \frac{1}{K^2}$ und damit $\gamma = -65$. Dies liegt wiederum an den Tunnelsystemen.

5.11 Wärmeleitfähigkeit des Gitters

Allgemein sollte man sich folgendes Schaubild der Temperaturabhängigkeit einprägen:



Speziell für NaF gilt:



Die Ausbreitung von Phononen-Wellenpaketen und deren Streuung und Thermalisierung ist absolut nicht-trivial. Λ ist in Metallen bei Raumtemperatur im allgemeinen größer; Rekordhalter sind aber Einkristalle aus Diamant. Die Wärmestromdichte ist:

$$j = -\Lambda \text{grad} T$$

$$[j] = \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}, [\Lambda] = \frac{\text{W}}{\text{cmK}}, [\text{grad} T] = \frac{\text{K}}{\text{cm}}$$

Phononen diffundieren und stoßen, was folgende Resultate mit sich führt:

- * Lokales thermisches Gleichgewicht
- * Änderung des Gesamtimpulses (Widerstand)

Nach Debye werden Phononen als „Phononengas“ behandelt. Daraus ergibt sich:

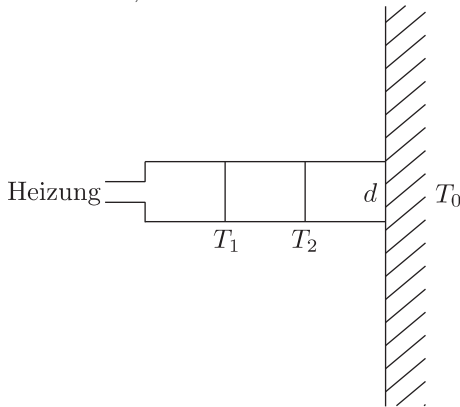
$$\Lambda = \frac{1}{3} C_V v l$$

C_V ist hierbei die spezifische Wärme des Phononengases, v ist die mittlere Schallgeschwindigkeit und bei l handelt es sich um die mittlere freie Weglänge, also die Weglänge, über die sich ein Phonon ausbreiten kann, bis es zum Stoß kommt. Besser wäre jedoch, wenn man die unterschiedlichen Phononenzweige separat behandeln würde. Damit wären diese drei Größen von ω abhängig: $C_j(\omega)$, $v_j(\omega)$ und $l_j(\omega)$. Nach Debye gibt es einen effektiven Zweig mit v , $\omega_{max} = \omega_D$ und C_V .

In Isolatoren gibt es verschiedene Streumechanismen infolge von Phononen und Defekten:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_{Ph}} + \frac{1}{l_D} \left(+ \frac{1}{l_x} + \dots \right)$$

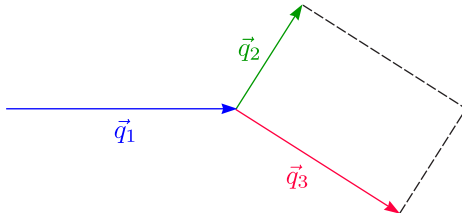
Der dominante Beitrag zu Λ kommt von Phononen mit $E = \hbar\omega_q \approx k_B T$. Man spricht auch von „dominanten Phononen“; diese bestimmen daher die Temperaturabhängigkeit von Λ .



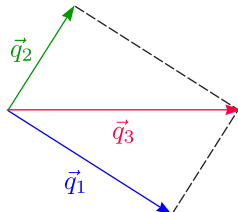
a.) Phononen-Phononen-Stöße:

Wichtig ist hier insbesondere der 3-Phononen-Prozeß. Dieser folgt aus dem Term 3.Ordnung in der Potentialentwicklung. Die Energie beträgt dann $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$. Für den Quasiimpuls gilt $\hbar\vec{q}_1 = \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3 + \hbar\vec{G}$.

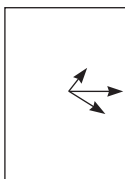
a.) Erzeugung:



b.) Vernichtung:

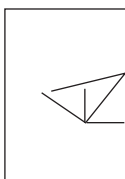


a.) N-Normalprozesse: $G = 0$



Hierbei ist der Quasiimpuls erhalten; es gibt keinen Wärmewiderstand. Dieser Prozeß ist wichtig für Thermalisierung.

b.) U-Umklappprozesse: $G \neq 0$



Hier ist der Quasiimpuls nicht erhalten. Sowohl die Impulsrichtung als auch der Energiefluß kann umgekehrt werden. Dies führt zu einem Wärmewiderstand.

Kommen wir nun zur Temperaturabhängigkeit.

a.) Hohe Temperatur: $T > \Theta$

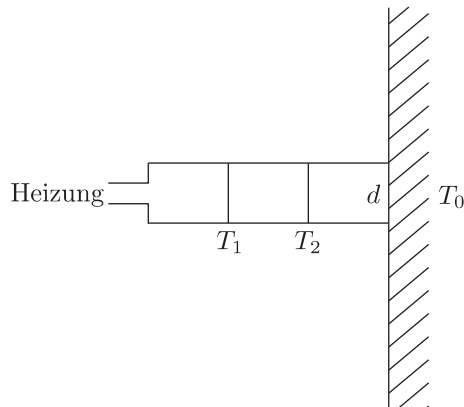
Für $T > \Theta$ gilt für alle Phononen $\sim \omega_D$. Alles sind damit U-Prozesse und l^{-1} ist proportional zur Zahl der thermischen Phononen und damit proportional zu T . Damit ist $\Lambda \propto \frac{1}{T}$.

b.) Mittlere Temperatur: $T < \Theta$

Die U-Prozesse sterben langsam aus mit abnehmender Temperatur, wenn die dominanten Phononen eine Energie $k_B T \leq \frac{k_B \Theta}{2}$ haben. Damit erhalten wir eine exponentielle Temperaturabhängigkeit, nämlich $T \propto \exp\left(\frac{\Theta}{2T}\right)$ ($\Lambda \mapsto \infty$?).

c.) Kleine Temperatur: $T \ll \Theta$

Geht Λ gegen unendlich? Hier findet eine Streuung an Defekten und der Oberfläche statt. Die Oberfläche des Materials wird dann wichtig, wenn $l \gtrsim d$. Damit ist also $\Lambda \propto C_V \cdot d \propto T^3 \cdot d$.



Λ hängt damit von der Geometrie des Material ab. Den Bereich, in dem die Leitfähigkeit proportional zu T^3 ist, nennt man Casimir-Bereich. Beispielsweise gilt für die Querschnitte von LiF etwa 1×1 bis $7 \times 7 \text{ mm}^2$. Des weiteren ist die Rauigkeit der Oberfläche wichtig aufgrund der Berücksichtigung spiegelnder und diffuser Streuung.

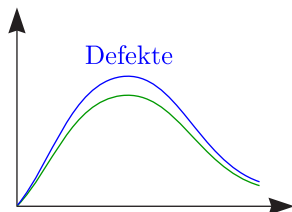
b.) Punktdefekte:

Hier sind zwei Prozesse zu berücksichtigen:

- * Resonante Wechselwirkung bei Defekten mit der Anregungsenergie E_D
Damit ist Λ bei $T \sim \frac{E_D}{k_B}$ reduziert aufgrund der dominanten Phononen.

- * Rayleighstreuung $l^{-1} \propto \omega^4 \propto T^4$

Diese ist effektiv bei hohen Temperaturen. Aber bei hohen T dominiert die Phonon-Phonon- Wechselwirkung mit U-Prozessen, welche beobachtbar bei Λ_{max} ist.

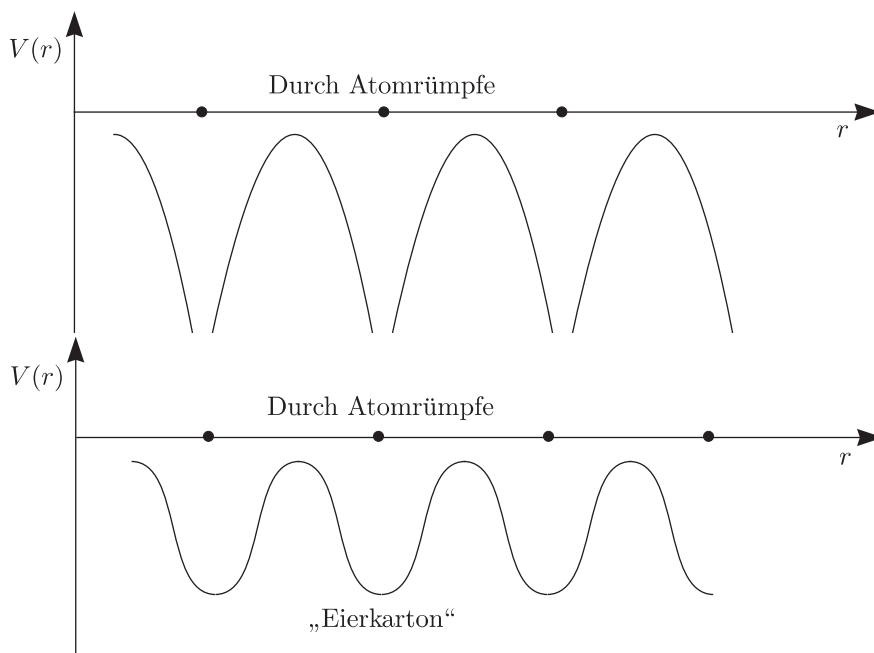


Kapitel 6

Elektronen in Festkörpern

Da ein Festkörper sowohl aus Ionenrümpfen als auch Elektronenkitt ($\hat{=}$ Überlapp der Wellenfunktionen) besteht, wird man sich fragen, ob es aufgrund eines quantitativen oder qualitativen Unterschieds Metalle und Isolatoren gibt. In diesem Kapitel werden wir erfahren, daß hierzu eine quantenmechanische Behandlung notwendig ist und außerdem das Pauliprinzip berücksichtigt werden muß. Wir werden sehen, daß es sich um ausgedehnte Wellenfunktionen und Energiebänder handelt. Hier wollen wir uns jedoch mit folgenden Näherungen begnügen:

- * Ein-Elektronen-Näherung
- * Pauliprinzip (für andere Valenzelektronen)
- * Born-Oppenheimer (Unbewegliche Kerne)
- * Effektives Potential (Kerne + Rumpfelektronen)



6.1 Freies Elektronengas

Valenzelektronen sind frei im konstanten Potential, das heißt, wir haben einen Festkörper mit Kastenpotential und Pauliprinzip. Dabei handelt es sich um das Sommerfeld-Modell. Dieses ist gut für einfache Metalle Li, Na, K und schlechter für d- und f-Metalle.

- * Zustandsdichte der freien Elektronen

6.2 Freies Elektronengas

Wir berechnen die Zustandsdichte der freien Elektronen. Betrachten wir hierzu N Elektronen im Würfel mit dem Volumen L^3 . Im Kasten gilt für das Potential $V = 0$ und außen soll das Potential unendlich groß sein. Dazu lautet die Schrödingergleichung:

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

Als Ansatz zur Lösung nehmen wir ebene Wellen an:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

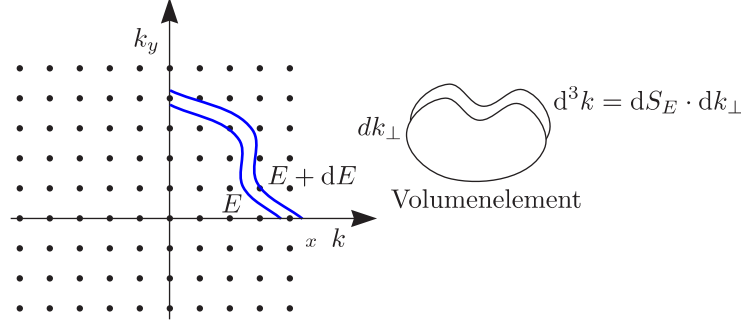
$\vec{k}$ ist hierbei der Wellenvektor. Dann ergeben sich durch Einsetzen folgende Energie-Eigenwerte:

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

Die erlaubten k -Werte bei endlichem Kristall mit periodischen Randbedingungen (wie bei Phononen) sind:

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

n ist hierbei eine ganze Zahl.



dS_E ist für eine bestimmte Energie ein Flächenelement.

$$dS_E = \text{grad}_k \frac{E}{\hbar} dk_{\perp} = v_{gr} dk_{\perp} = dE$$

Damit erhalten wir für die Zustandsdichte:

$$\tilde{D}(E) dE = \varrho_k \int_E^{E+dE} d^3k = \frac{\varrho_k}{\hbar} \int_O \frac{dS_E}{v_{gr}} dE$$

Hier liegt dann wieder eine VAN-HOVE-Singularität vor, falls $E(k)$ flach ist (Vorgriff). Genau dann verschwindet nämlich die Gruppengeschwindigkeit v_{gr} . Für freie Elektronen ist die Fläche $E = \text{const.}$ eine Kugelfläche, da alle k isotrop sind:

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

Durch Integration über das Flächenelement erhalten wir die Oberfläche einer Kugel:

$$\int dS_E = 4\pi k^2 \text{ und damit } d^3k = 4\pi k^2 dk$$

Wir schreiben das Integral bezüglich der Energie E :

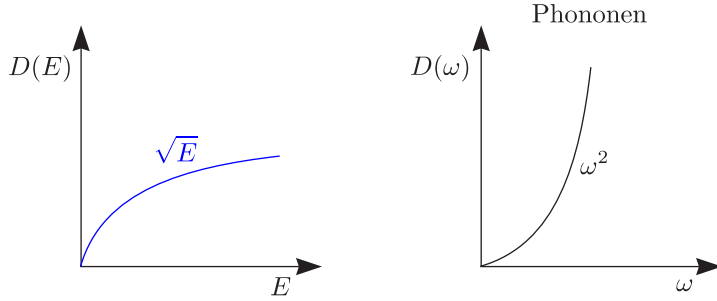
$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}, \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}}$$

Und damit ergibt sich dann die Zustandsdichte:

$$\boxed{\tilde{D} = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{4\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}}$$

Aufgrund des Pauli-Prinzips dürfen nur zwei Elektronen im selben Zustand auftreten. Damit folgt die Zustandsdichte pro Volumen:

$$D(E) = \frac{2\tilde{D}(E)}{V} = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}}{2\pi^2\hbar^3} \propto \sqrt{E}$$



Kommen wir nun zur thermischen Besetzung. Für Teilchen mit ganzzahligem Spin wie beispielsweise Phononen, Photonen und ^4He gilt die Bose-Einstein-Statistik:

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

Das chemische Potential ist hierbei definiert als:

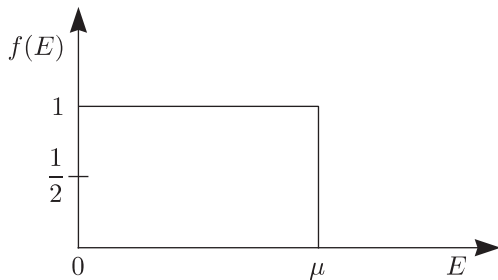
$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

Bei manchen Teilchen wie Phononen und Photonen ist das chemische Potential gleich 0, da diese nicht wechselwirken; ihnen ist es praktisch egal, ob noch ein anderes Teilchen hinzukommt. Bei ^4He jedoch verschwindet das Potential nicht. Für Teilchen mit halbzahligem Spin, sogenannte Fermiteilchen (beispielsweise ^3He , Elektronen e), gilt das Pauli-Prinzip. Hier liegt die Fermiverteilung vor:

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

Für $E - \mu \gg k_B T$ gehen $n(E)$ und $f(E)$ über in die BOLTZMANN-Verteilung. Die Fermiverteilung für $T \mapsto 0$ ist:

$$f(E, T = 0) = \begin{cases} 1 & \text{für } E < \mu \\ \frac{1}{2} & \text{für } E = \mu \\ 0 & \text{für } E > \mu \end{cases}$$



Es sind somit alle Zustände besetzt bis zur „Fermienergie“ $E_F = \mu(T = 0)$. E_F ist durch die Elektronendichte $n = \frac{N}{V}$ festgelegt, da alle Elektronen bis zur Fermienergie besetzt sein müssen.

$$n = \int_0^{E_F} D(E) dE = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \frac{2E_F^{\frac{3}{2}}}{3}$$

Daraus folgt dann:

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

Mit $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ und den bekannten Impulszusammenhängen $mv_F = \hbar k_F$ ergibt sich der sogenannte Fermi-Wellenvektor (Fermi-Wellenzahl) $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ oder die Fermi-Geschwindigkeit $v_F = \frac{\hbar}{m}(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$. Des weiteren läßt sich eine Fermi-Temperatur bestimmen, nämlich $T_F = \frac{E_F}{k_B}$. Die Zustandsdichte bei $E = E_F$ lautet dann: $D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$.

Element	n [cm ⁻³]	k_F [Å ⁻¹]	v_F [m/s]	E_F [eV]	T_F [K]
Li	$4,7 \cdot 10^{22}$	1,1	$1,3 \cdot 10^6$	4,7	55000
Na	$2,7 \cdot 10^{22}$	0,9	$1,0 \cdot 10^6$	3,2	38000
Al	$1,8 \cdot 10^{23}$	1,8	$2,0 \cdot 10^6$	11,7	136000
Cu	$8,5 \cdot 10^{22}$	1,4	$1,6 \cdot 10^6$	7,0	82000
Ag	$5,9 \cdot 10^{22}$	1,2	$1,4 \cdot 10^6$	5,5	64000

Ist T_F viel größer als die Schmelztemperatur ($\approx$ einige 10^4 K bzw. einige eV), so sind die freien Elektronen im k -Raum gleichmäßig verteilt bis k_F ; man bezeichnet diese Verteilung auch als Fermikugel. Die Oberfläche diese Kugel ist die Fermifläche; die Größenordnungen sind: $k_F \approx 1 \text{ Å}^{-1}$ und $v_F \approx 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Für endliche Temperaturen ergibt sich eine Aufweichung in der Fermiverteilung mit einer Breite $\approx 2k_B T$. Bei $f = \frac{1}{2}$ (also $E = \mu$) hängt μ folgendermaßen von der Temperatur ab:

$$\mu(T) \approx E_F \left(1 - \frac{\pi^2}{\sqrt{2}} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right)$$

Die Näherung ist sehr gut für alle üblichen Temperaturen.

6.3 Eigenschaften im Modell „freie Elektronen“

Die spezifische Wärme einfacher Metalle läßt sich über die innere Energie berechnen:

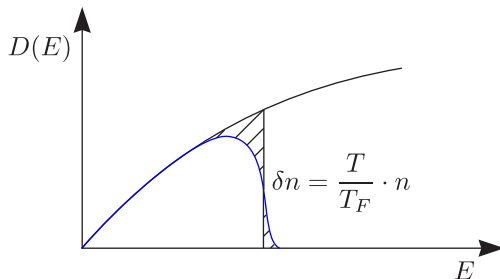
$$U = \int_0^\infty D(E) E \cdot f(E, T) dE$$

Bei $T = 0$ findet man dann, wobei wir $f(E, T)$ bis zur Fermienergie E_F durch eins ersetzen können:

$$U_0 = \int_0^{E_F} D(E) \cdot E dE = \frac{3}{5} n E_F$$

E_F beträgt x eV. Bei Zimmertemperatur 300 K ist dies $\frac{1}{40}$ eV. Diese ist riesig verglichen mit Gas bei 300 K. Für die spezifische Wärme kommt nur ein kleiner Anteil in Frage:

$$\delta U(T) = U(T) - U_0$$



Der Energiezuwachs für jedes dieser Elektronen ist $\delta E \approx k_B T$, womit sich ergibt:

$$\delta U \approx n \cdot k_B \cdot \frac{T^2}{T_F}$$

Damit folgt außerdem:

$$C_V^{el} = \frac{C_V^{el}}{V} = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_V \approx \frac{2nk_B T}{T_F}$$

Man kann diese Berechnung jedoch auch genauer durchführen. Dazu schreiben wir:

$$n = \int_0^{\infty} D(E) \cdot E \cdot f(E, T) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{E^{\frac{3}{2}}}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1} dE$$

Dieses Integral ist jedoch leider analytisch nicht lösbar. Für $k_B T \ll E_F$ können wir folgende Näherung machen:

$$n \approx n_0 + \frac{\pi^2}{6} D(E_F) k_B^2 T^2$$

Damit können wir die spezifische Wärme schließlich bestimmen:

$$C_V^{el} = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2 T = \frac{m k_B^2 T}{\hbar^2} \left(\frac{\pi^2 n}{9} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\pi^2 T}{3 T_F} \cdot \frac{3}{2} n k_B$$

Der erste Faktor folgt durch „Reduktion“ wegen der Fermistatistik. Der zweite Term beschreibt einen freien Gasanteil. Man muß sich deshalb merken $C_V^{el} \propto T$! Dies gilt bei „allen“ Temperaturen. Die Temperaturbereiche, für welche dies nicht mehr gilt, sind experimentell meistens sowieso unzugänglich. Die gesamte spezifische Wärme eines Metalls ergibt sich durch Addition des Anteil durch die Phononen und des Anteils der Elektronen:

$$C_V = \gamma T + \begin{cases} 3R & \text{für } T > \Theta \\ \beta T^3 & \text{für } T \ll \Theta \end{cases}$$

β und γ sind hierbei übliche Abkürzungen. Für hohe Temperaturen dominiert folglich der $3R$ -Anteil. In der folgenden Schreibweise wird verdeutlicht, daß die Wärmekapazität von der Masse und Dichte der Elektronen abhängt:

$$C_V^{el} = \frac{m k_B^2 T}{\hbar^3} \left(\frac{\pi^2 n}{q} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$C_V^{el} = \gamma T$$

Obwohl wir eine sehr einfache Theorie benutzen, stimmen die theoretischen Werte mit den experimentellen gut überein.

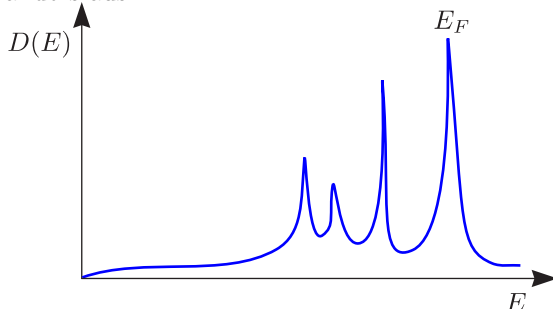
	Li	Na	Al	Cu	Ag
$\gamma_{exp} \left[\frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2} \right]$	1,63	1,38	1,35	0,70	0,65
$\gamma_{exp}/\gamma_{theo}$	2,18	1,26	1,48	1,38	1,00

$$C_V^{el} \propto m n^{\frac{1}{3}} T$$

Bekannt sind sowohl n als auch m . Experimentell variiert der Quotient aus γ_{exp} und γ_{theo} von etwa 1 bis 2. Der Unterschied wird durch Einführung einer effektiven Massen m_{th}^* („th“ $\hat{=}$ thermisch) berücksichtigt.

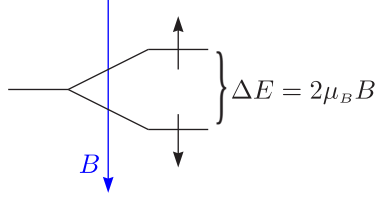
$$\frac{m_{th}^*}{m} = \frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{theo}}$$

m^* spiegelt also die Wechselwirkung mit dem Gitterpotential wider. Bei den Übergangsmetallen ist m_{th}^* oft sehr groß. Bei Nickel gilt beispielsweise $m_{th}^* = 15m$. Wegen den d-Elektronen sieht hier nämlich die Zustandsdichte anders aus:



6.3.1 Paulische Spinsuszeptibilität

Diese ist das Paradebeispiel für die Berücksichtigung der Quantentheorie und des Pauliprinzip im Festkörper. Wir betrachten das ganze zunächst klassisch (mit wenig Quantenmechanik). Der Elektronenspin im B -Feld ist:

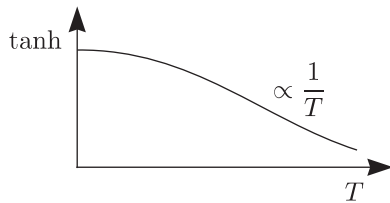


Im thermischen Gleichgewicht gilt:

$$n_1 + n_2 = n_1 \frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

Die Besetzungszahldifferenz ist dann gegeben durch:

$$\Delta n = n \tanh\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) = n \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)$$



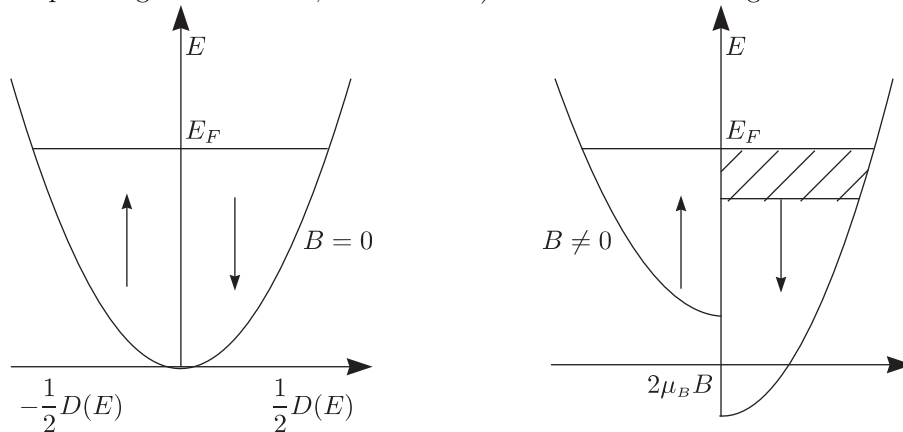
Es gibt für hohe T eine Magnetisierung ($\mu_B B \ll k_B T$).

$$M' = \frac{n\mu_B^2 B}{k_B T} \propto \frac{1}{T}$$

Die Suszeptibilität beträgt daher:

$$\chi' = \mu_0 \frac{n\mu_B^2}{k_B T} \propto \frac{1}{T}$$

Beispielsweise gilt dann für Natrium mit $n(\text{Na})$ bei 300 K, daß $\chi \approx 6,9 \cdot 10^{-4}$ ist. Experimentell erhält man jedoch einen Wert von $\chi = 8,3 \cdot 10^{-6} \propto T^0$. Unsere Theorie ist damit falsch für freie Elektronen (aber korrekt für paramagnetische Ionen, Curie-Gesetz). Deshalb berücksichtigen wir nun das Pauli-Prinzip:



Überschuß von Elektronen mit Spin antiparallel zu B , μ parallel zu B . Wegen $\mu_B B \ll E_F$ gilt $D(E \approx E_F) \approx \text{const.}$ Daraus erhalten wir für den Überschuß der Elektronen:

$$\Delta n = \frac{1}{2} D(E_F) \cdot 2\mu_B B$$

$$M = \mu_B \Delta n = D(E_F) \cdot \mu_B^2 B = \frac{B n \mu_B^2}{2 k_B T_F}$$

$$\chi = \mu_0 D(E_F) \mu_B^2 = \boxed{\mu_0 \frac{3}{2} \frac{n \mu_B^2}{k_B T_F} \propto T^0}$$

Dieses Verhalten entspricht damit dem Experiment. Man spricht auch vom Pauli-Paramagnetismus. Weitere Korrekturen erhält man durch Berücksichtigung des Bahn-Diamagnetismus und der effektiven Masse m_χ^* . Das Fazit ist also, daß das freie Elektronengas/Fermigas eine gute Sache für einfache Metalle ist.

* Natrium: 1 Elektron/Atom

* Beryllium: 2 Valenzelektronen/Atom

Führt man aber eine Messung der Ladungsträgerkonzentration durch den Halleffekt durch, so stellt man fest, daß der Wert für Natrium stimmt. Im Beryllium verhalten sich die Elektronen jedoch so, als wären sie positiv. Man mißt $\frac{1}{5}$ positive Ladungsträger pro Atom.

6.4 Elektronen in einem periodischen Potential/Bloch-Theorem

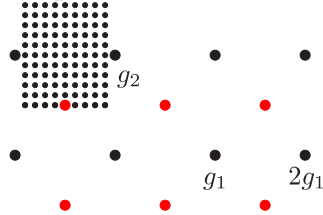
Betrachten wir das Potential $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$, wobei $\vec{R}$ irgendein Gittervektor ist. Wir notieren uns die stationäre Schrödingergleichung für dieses Problem:

$$H\psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \text{ mit } V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \exp(-i\vec{G}\vec{r})$$

$\vec{G}$ ist hierbei ein reziproker Gittervektor. Man macht für die Wellenfunktion einen Ansatz durch Entwicklung nach ebenen Wellen:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

Man summiert über alle möglichen $\vec{k}$ -Vektoren, also über diese, welche mit den periodischen Randbedingung kompatibel sind.



Durch Einsetzen in die Schrödingergleichung:

$$\sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) + \sum_{\vec{k}', \vec{G}} C_{\vec{k}'} V_{\vec{G}} \exp(i(\vec{k}' + \vec{G})\vec{r}) = E \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

Wir benennen $\vec{k}' + \vec{G}$ in $\vec{k}$ um:

$$\sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \right] = 0 \text{ für alle Orte}$$

Für jedes erlaubte $\vec{k}$ muß der Ausdruck in der Klammer gleich 0 sein.

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

Es handelt sich um die Schrödingergleichung im k -Raum für die Koeffizienten $C_{\vec{k}}$. Durch die Vereinfachung wegen der Periodizität von $V(\vec{r})$ ergibt sich $\sum_{\vec{k}} \mapsto \sum_{\vec{G}}$ für jedes $\vec{k}$ innerhalb der 1.Brillouin-Zone. Es liegt damit eine Kopplung $C_{\vec{k}}$ mit allen möglichen $C_{\vec{k}-\vec{G}}$ vor (rote Punkte). Die Wellenfunktion ist also von folgender Struktur:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \exp(i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}) \text{ oder } \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \exp(-i\vec{G}\vec{r}) \right) \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

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

$\exp(i\vec{k}\vec{r})$ stellt eine ebene Welle dar und $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ist eine gitterperiodische Modulation.

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

$u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ist $\vec{k}$ -spezifisch ($\vec{k}$ modulo $\vec{G}$). $\vec{R}$ ist ein beliebiger Gittervektor. Dies ist ein sehr wichtiges Theorem, nämlich das sogenannte Bloch-Theorem:

Wellen im periodischen Potential haben diese Form; man bezeichnet sie als Bloch-Wellen.

Wir wollen uns nun noch etwas mit diesen Bloch-Wellen beschäftigen. Diese besitzen zwei Symmetrieeigenschaften:

✱ Symmetrie im Ortsraum:

Eine Translation um $\vec{R}$ entspricht einer Multiplikation mit einem Phasenfaktor $\exp(i\vec{k}\vec{R})$. Dies kann folgendermaßen gezeigt werden, wobei wir auf Vektorpfeile verzichten wollen:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{R}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{R})$$

Dies ist eine oft alternative Formulierung des Bloch-Theorems. In diesem Zusammenhang wollen wir nochmal zurückblicken auf elastische Wellen: Diese sind im Grunde genommen auch einfache Bloch-Wellen mit dem Vorfaktor $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}} = \text{const.}$ Sonst gibt es keine explizite r -Abhängigkeit „zwischen“ den Atomen.

✱ Symmetrie im k -Raum:

Hier liegt eine Periodizität mit $\vec{G}$ vor. Besitzt eine Blochwelle die Wellenzahl $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$, so stellt man fest, daß diese identisch mit einer Blochwelle der Wellenzahl $\vec{k}$ ist. Auch dies können wir zeigen:

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}+\vec{G}'-\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}' - \vec{G})\vec{r})$$

Wir bezeichnen nun $\vec{G}' - \vec{G}$ mit $\vec{G}''$. Da man sowieso über alle $\vec{G}$ summiert, kann man auch über alle $\vec{G}''$ summieren:

$$\sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}'-\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}' - \vec{G})\vec{r}) = \sum_{\vec{G}''} C_{\vec{k}-\vec{G}''} \exp(-i\vec{G}''\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

An einer Blochwelle mit bestimmten $\vec{k}$ sind (schon) alle möglichen $\vec{k} + \vec{G}$ beteiligt. Aber außerhalb der 1. Brillouin-Zone gibt es nichts neues. Diese Periodizität kann sich nicht nur auf die Wellenfunktion beziehen, sondern muß sich auch in den Eigenwerten äußern. Man stellt fest, daß $E_{\vec{k}}$ periodisch mit $\vec{G}$ ist. Die $E_{\vec{k}}$ stellen Energieflächen im k -Raum dar. Die Gesamtheit dieser $\vec{k}$'s bezeichnet man als „elektronische Bandstruktur“.

$$H\psi_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}$$

$$H\psi_{\vec{k}+\vec{G}} = E_{\vec{k}+\vec{G}}\psi_{\vec{k}+\vec{G}}$$

Da nun $\psi_{\vec{k}}$ gitterperiodisch ist, gilt $\psi_{\vec{k}+\vec{G}} = \psi_{\vec{k}}$ und damit erhalten wir die Eigenwertgleichung:

$$H\psi_{\vec{k}} = E_{\vec{k}+\vec{G}}\psi_{\vec{k}}$$

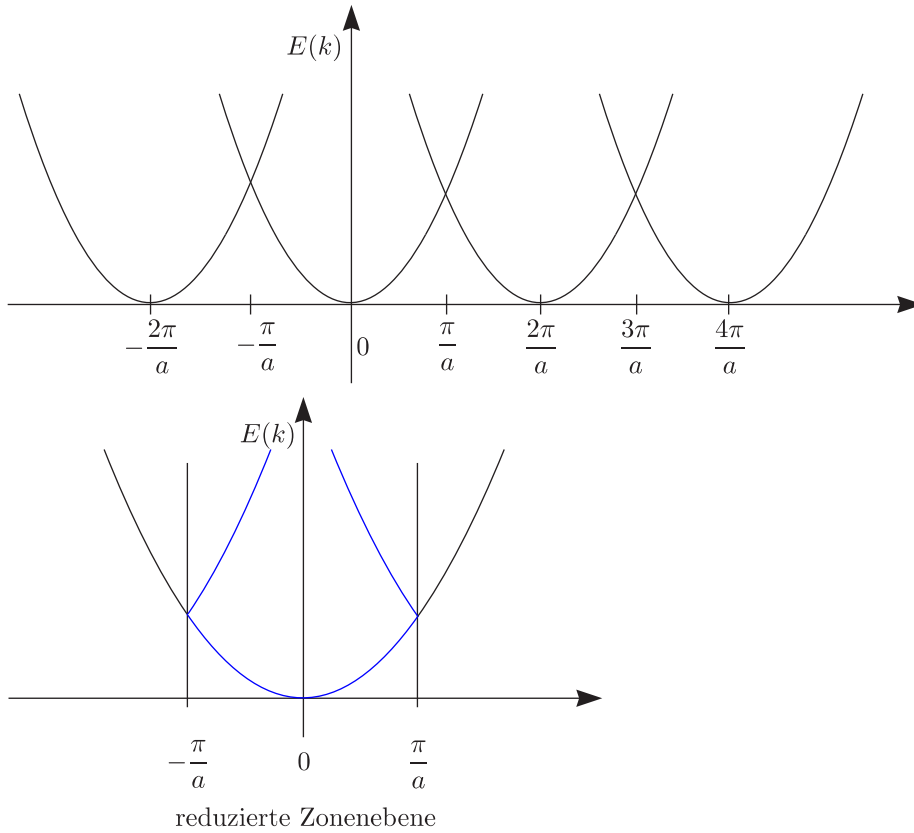
Es gilt also $E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}+\vec{G}}$ und damit ist auch E gitterperiodisch. Es ist damit eine Beschränkung auf die erste Brillouin-Zone möglich (reduziertes Zonenschema).

6.5 Näherung für quasifreie Elektronen

Die Idee ist, daß man nur ein äußerst schwach modulierte Potential hat. Man erwartet nur dann merkbare Effekte, wenn die Wellenlänge (oder Vielfache) der elektronischen Wellenfunktion mit der Gitterperiodizität übereinstimmen. Wir betrachten zunächst $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{G}) \rightarrow 0$. Diesen Fall bezeichnet man auch

als „leeres Gitter“ mit Translationsinvarianz. Es liegen also freie Elektronen vor, aber es müssen nach wie vor Blochwellen auftreten:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2$$



Bei einem schwachen Potential findet eine Aufhebung der Entartung statt bei $k = \frac{a}{2} + G$ (eindimensionaler Fall). Daraus ergibt sich, daß die Hauptbeiträge von Lösungen, die zu $C_{\vec{k}}$ und $C_{\vec{k}-\vec{g}}$ gehören und die Beiträge zu anderen $\vec{G}$ vernachlässigbar sind. Dadurch, daß wir nur noch Beiträge haben mit $C_{\vec{k}}$ und $C_{\vec{k}-\vec{g}}$ bezeichnet man diese auch als „Zwei-Komponenten-Lösung“.

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} V_{\vec{g}} C_{\vec{k}-\vec{g}} = 0$$

$$\left(\frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{g})^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}-\vec{g}} + V_{\vec{g}} C_{\vec{k}} = 0$$

$V_{\vec{g}}$ ist hierbei die erste Fourierkomponente von $V(\vec{r})$. Führen wir dann noch die Energiewerte des leeren Gitters an:

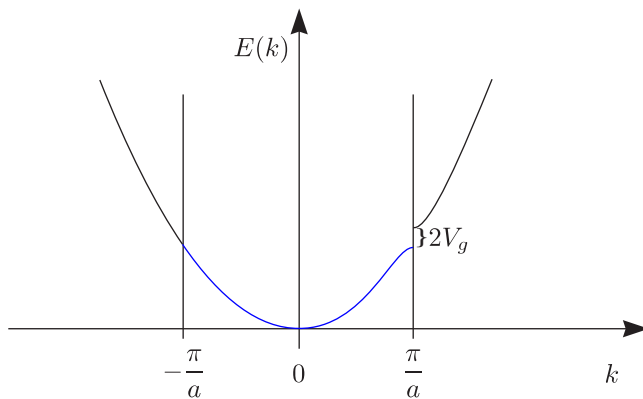
$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad E_{k-g}^0 = \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{g})^2}{2m}$$

Durch Lösen dieses Gleichungssystems erhalten wir:

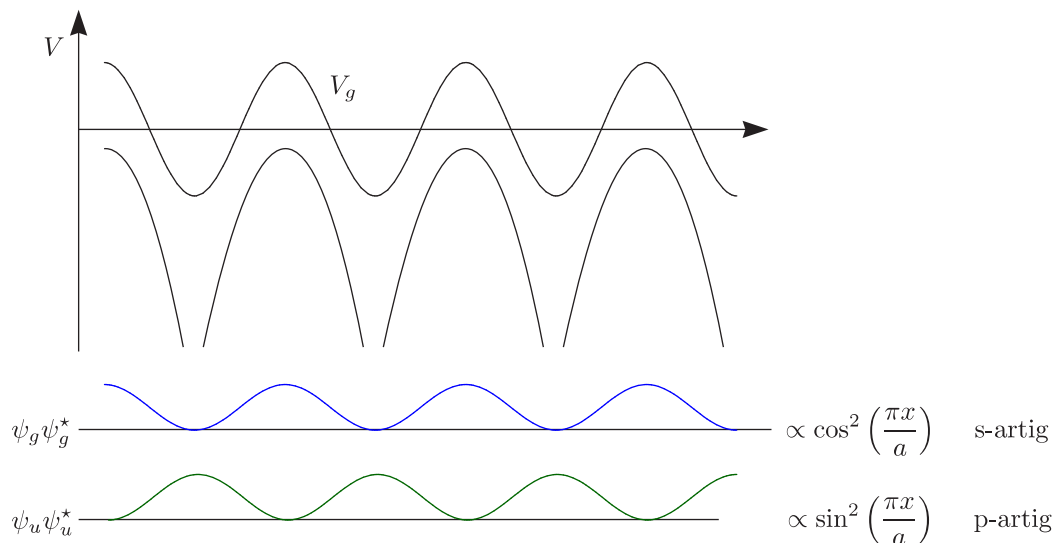
$$E_{g,u} = \frac{1}{2} (E_{k-g}^0 + E_k^0) \mp \frac{1}{4} (E_{k-g}^0 - E_k^0) + V_g^2$$

An der Zonengrenze gilt $k = \frac{a}{2}$ und $E_{k-g}^0 = E_k^0$. Damit folgt:

$$E_{g,u} = E_k^0 \mp V_g; \quad E_u - E_q = \Delta E = 2V_g$$



Anschaulich gilt:



In der Nähe der Zonengrenze können wir E_k um $k = \frac{a}{2}$ entwickeln:

$$E_{g,n} \propto |\delta \vec{k}|^2 \text{ mit } \delta \vec{k} = \vec{k} - \frac{\vec{q}}{2}$$

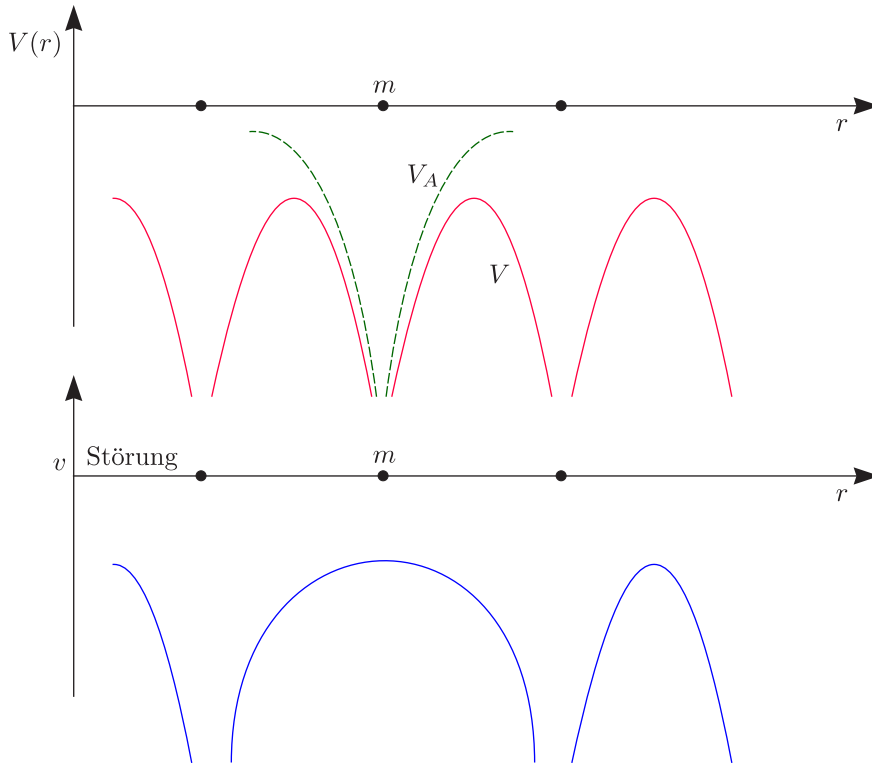
$|\delta \vec{k}|^2$ ist parabolisch und besitzt eine horizontale Tangente.

6.6 Näherung für quasigebundene Elektronen („tight binding“)

Es liegen atomare Wellenfunktionen mit einem schwachen Überlapp vor. Die Diskussion dieses Problems funktioniert ähnlich wie bei der kovalenten Bindung. Damals hatten wir das LCAO-Modell (linear combination of atomic orbitals) betrachtet. Wir nehmen also an, daß das atomare Problem gelöst sei:

$$H_A = \varphi_i = E_i \varphi_i$$

In einem Kristall wollen wir die Eielektronen-Näherung durchführen. Wir betrachten ein Elektron m im Gesamtpotential $V = V_A + v$.



$$H = H_A + v = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_A(\vec{r} - \vec{m}) + v(\vec{r} - \vec{m}) \quad \text{mit} \quad v(\vec{r} - \vec{m}) = \sum_{\vec{n} \neq \vec{m}} V_A(\vec{r} - \vec{n})$$

Hierbei handelt es sich um eine Summe über alle anderen Atome. Zu lösen ist dann das Eigenwertproblem:

$$H\psi_{\vec{k}}(r) = E_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$\psi_{\vec{k}}(r)$ müssen bekanntlich wieder Bloch-Wellen sein. Die Energie-Eigenwerte, wenn wir die Wellenfunktion ψ_k kennen, können berechnet werden durch:

$$E_{\vec{k}} = \frac{\int \psi_{\vec{k}}^* H \psi_{\vec{k}} d\vec{r}}{\int \psi_{\vec{k}}^* \psi_{\vec{k}} d\vec{r}}$$

Die Idee ist nun wieder das Ritzsche Variationsverfahren mit einer Versuchsfunktion ϕ_k . Dann muß gelten:

$$E_{\vec{k}} \leq \frac{\int \phi_{\vec{k}}^* H \phi_{\vec{k}} d\vec{r}}{\int \phi_{\vec{k}}^* \phi_{\vec{k}} d\vec{r}}$$

E_k kann als Minimum angenähert werden durch Variation von eben dieser Versuchsfunktion ϕ . Versuch: ϕ sei eine lineare Überlagerung der Atomwellenfunktionen $\varphi(\vec{r} - \vec{m})$, wobei wir die Vektorpfeile wieder weglassen wollen:

$$\psi_k \approx \phi_k = \sum_m a_m \varphi(r - m)$$

An dieser Stelle nützen wir nun aus, daß es sich um eine Blochwelle handelt, da ja ein periodisches Gitter vorliegt. Diese Bloch-Welle muß aus einer gitterperiodischen Modulation und einen Phasenfaktor (Wellenanteil) bestehen. Der gitterperiodische Anteil muß hierbei in der Summe über die φ stecken und der Phasenfaktor in den a_m . Wir schreiben also die Versuchsfunktion auf als:

$$\phi_k = \sum_m \exp(ikm) \cdot \varphi(r - m)$$

Damit können näherungsweise die Energiewerte E_k berechnet werden.

Wir betrachten ϕ als lineare Überlagerung der Atomwellenfunktionen $\varphi(\vec{r} - \vec{m})$.

$$\phi_k = \sum_m a_m \varphi(r - m)$$

Dies muß eine Blochwelle (=gitterperiodische Modulation $\times$ Phasenfaktor), also verwenden wir die Versuchsfunktion:

$$\phi_k = \sum_m \exp(ikm) \varphi(r - m)$$

Jetzt berechnen wir E_k näherungsweise. Dazu berechnen wir den Nenner des Bruches:

$$\int \phi_k^* \phi_k d^3r = \sum_{m,n} \exp(ik(m-n)) \underbrace{\int \varphi^*(r-m) \varphi(r-m) d^3r}_{\text{klein, außer für } m=n}$$

Bei starker Lokalisierung sind nur Glieder mit $m = n$ wichtig und daher kann folgende Näherung benutzen:

$$\sum_{m,n} \exp(ik(m-n)) \int \varphi^*(r-m) \varphi(r-m) d^3r \approx \sum_m \int \varphi^*(r-m) \varphi(r-m) d^3r = N$$

Damit erhalten wir:

$$E_k \approx \frac{1}{N} \sum_{m,n} \exp(ik(m-n)) \int \varphi_i^*(r-n) [\mathcal{H}_A + v(r-m)] \varphi_i(r-m) d^3r$$

i ist der Index der atomaren Wellenfunktion. Wendet man $\mathcal{H}_A$ auf die linke komplex konjugierte Wellenfunktion $\varphi^*(r-m)$ an, so erhält man die atomaren Eigenwerte E_i für $m = n$. Wir spalten das ganze in zwei Anteile A_i und B_i auf:

$$A_i = - \int \varphi_i^*(r-m) v(r-m) \varphi_i(r-m) d^3r$$

Hierbei handelt es sich um die Energieabsenkung mit Bezugselektron m aufgrund von v .

$$B_{n,i} = - \int \varphi_i^*(r-n) v(r-m) \varphi_i(r-m) d^3r \geq 0$$

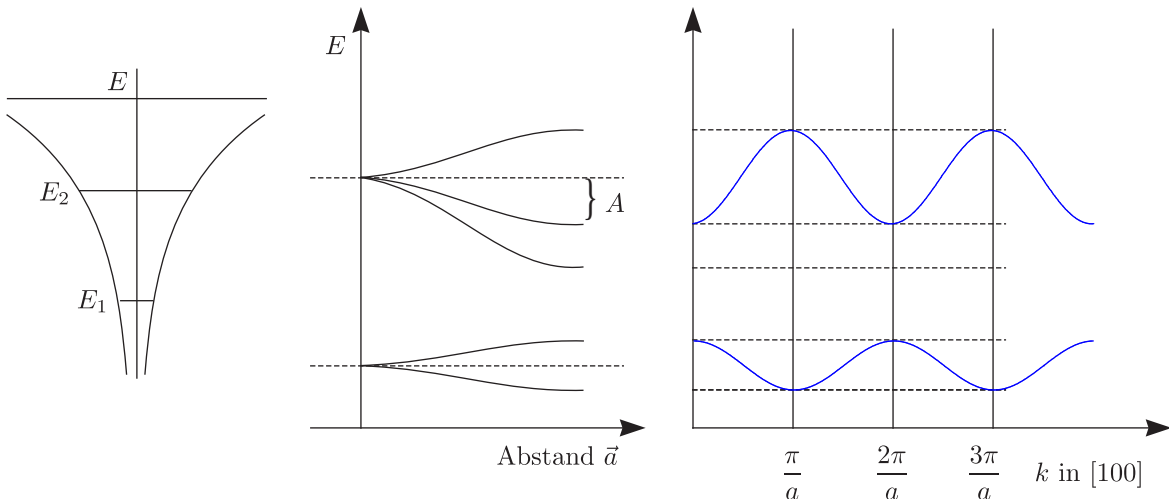
Dies ist ein Überlappintegral vom Bezugselektron m mit Nachbarn n . Durch Summation über m ergibt sich jeweils ein Faktor N :

$$E_{k,i} \approx E_i - A_i - \sum_n B_{n,i} \exp(ik(m-n))$$

$B_{n,i}$ beschreibt die Geometrie der Umgebung (Gitterstruktur). Die Summe über die nächsten Nachbarn ist hierbei meist ausreichend. Als Beispiel betrachten wir den einfachsten Fall, nämlich daß φ kugelsymmetrisch ist. Wir betrachten nur die nächsten Nachbarn eines kubisch primitiven Gitters. Dieses besitzt genau 6 nächste Nachbarn:

$$\vec{m} - \vec{n} = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0) \text{ und } (0, 0, \pm a)$$

$$E_{k,i} = E_i - A_i - 2B_i [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$



A_i beschreibt die globale Energieabsenkung. Der Bandindex B_i bestimmt die Breite des Bandes. A_i und B_i hängen im allgemeinen von i ab. Betrachten wir E_k bei $k = 0$:

$$E_k = E_i - A_i - 6B_i + B_i a^2$$

Bei $k = \frac{\pi}{a}$ gilt:

$$E_k = E_i - A_i + 6B_i - B_i a^2 \left(k - \frac{\pi}{a}\right)^2$$

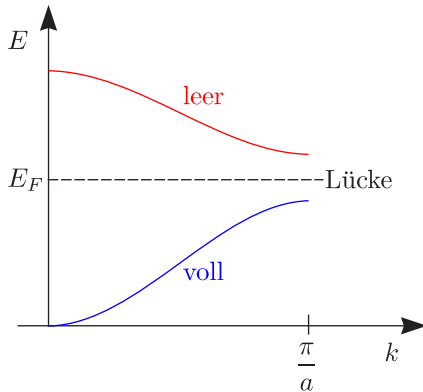
Vergleiche dies mit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ beim freien Elektron. Die effektive Masse $m_i^* = \pm \frac{\hbar^2}{2B_i a^2}$ kann sehr verschieden von m_0 sein. Als Beispiel kann man hier den Ionenkristall K^+Cl^- anführen. Hier ist der Überlapp klein, weshalb somit die Bänder schmal sind. Bei kleinem Überlapp ist auch der Faktor B_i klein und damit wird auch die Breite der Oszillationen klein.

Bei kovalenten Bindungen, wie diese beispielsweise im Diamant auftreten, entstehen aus s- und p-Orbitalen sogenannte sp^3 -Hybride (im Festkörper). Bei 4 Elektronen pro Atom im Valenzband erhält man $E_{\text{Lücke}} \approx 1 \text{ eV}$ für Si und etwa 5 eV für C.

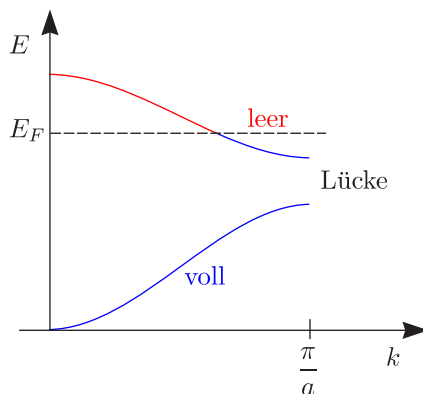
6.7 Beispiele für Bandstrukturen

* Metalle, Halbmetalle, Isolatoren, Halbleiter

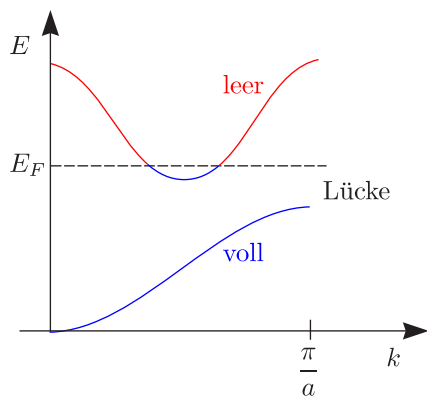
Entscheidend ist die Struktur der Bänder und deren Besetzung. Jedes Band hat N k -Zustände. Es können maximal $2N$ Elektronen pro Band auftreten. Bei $T = 0$ sind diese besetzt bis E_F .



Falls alle Bänder ganz voll oder ganz leer sind, liegt ein Isolator vor. (Volle Bänder liefern nämlich keinen Beitrag zur elektrische Leitfähigkeit (siehe unten).) Dies ist möglich, wenn die Zahl der Valenzelektronen pro Elementarzelle gerade sind.



Falls die Bänder teilbesetzt sind, haben wir ein Metall. Hier ist die Zahl der Valenzelektronen pro Elementarzelle immer ungerade. Bei Erdalkali-Metallen ($2e^-$) (?) ist der Grund für metallisches Verhalten, daß zwei überlappende Bänder vorliegen, welche teilgefüllt sind.



Falls der Überlapp gering ist (As, Sb, Bi), spricht man von einem „Halbmetall“. Bei $T \neq 0$ können Isolatoren ($T = 0$) „Halbleiter“ sein, wenn die Energielücke klein genug ist, um eine thermische Anregung von Elektronen über die Lücke zu ermöglichen.

Durch Anregung von Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband entstehen sogenannte „Löcher“; diese sind entscheidend für den elektronischen Transport.

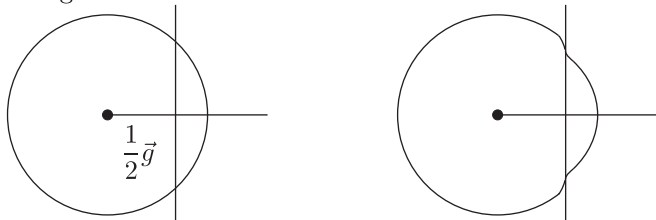
* Fermiflächen von Metallen, Einfluß der Brillouinzonen

Es sollen teilgefüllte Bänder bis E_F vorliegen. Die Fläche $E(\vec{k}) = E_F$ heißt Fermifläche. Kann in verschiedenen Bändern liegen

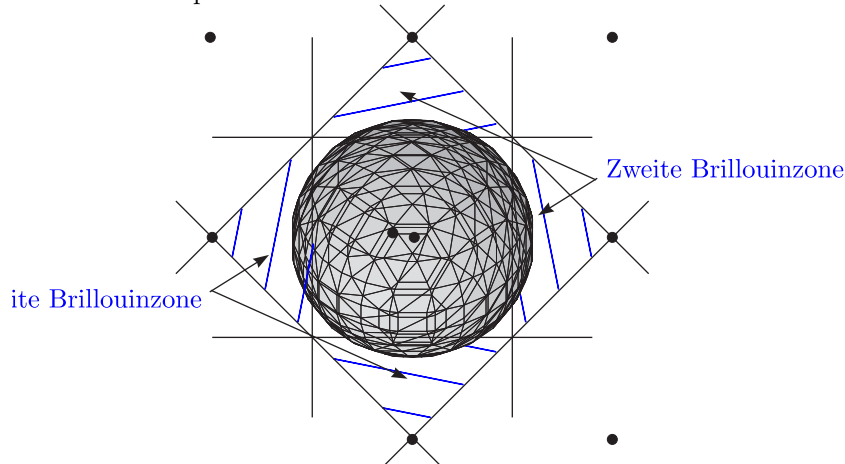
6.8 Fermiflächen von Metallen

6.8.1 Einfluß der Brillouinzone

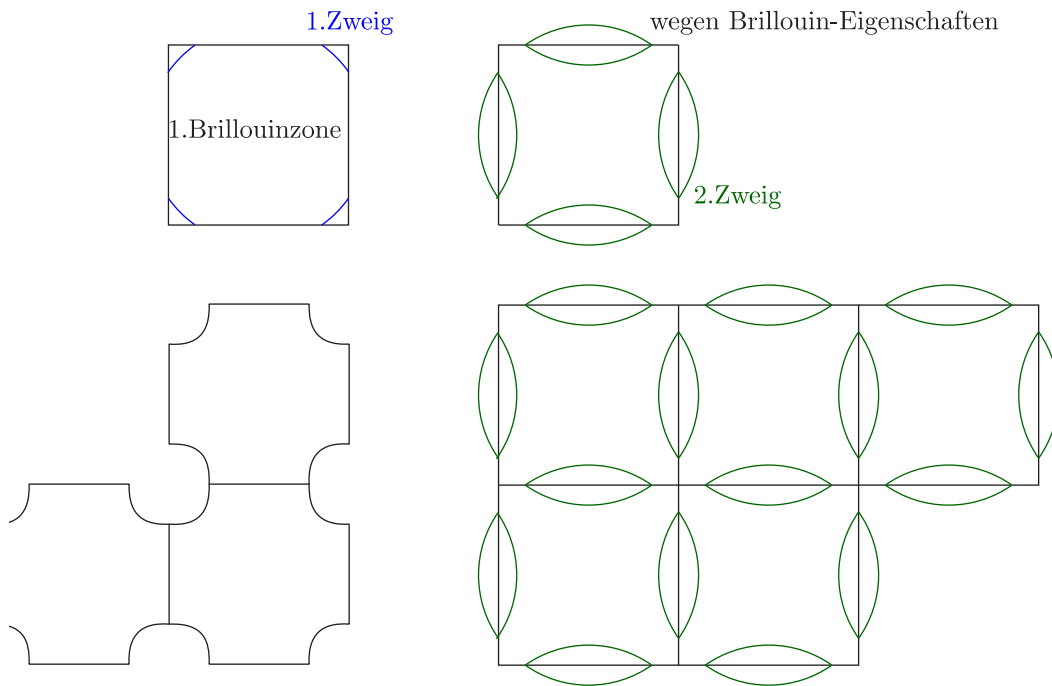
Die Fermifläche ist definiert als die Fläche im $\vec{k}$ -Raum, auf der die Energie konstant ist: $E(\vec{k}) = E_F$. Diese Fläche kann auch in verschiedenen Bändern liegen; man spricht dann von den verschiedenen Zweigen der Fermifläche. An der Brillouinzone gilt $E(\vec{k}) \propto |\delta k|^2$ (siehe oben). Damit stehen die Flächen konstanter Energie (auch Fermifläche) senkrecht auf der Zonenbegrenzung (Bragg-Ebenen). Dies führt zu einer Deformation dieser Energieflächen und damit zu einer Deformation der Fermifläche.



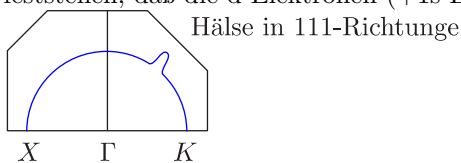
Betrachten wir beispielsweise den zweidimensionalen Fall:



Es gibt eine schwache Permutation, falls die Fermifläche vollständig innerhalb der 1.Brillouinzone liegt.



Bei Alkalimetallen (bcc) stellt man fest, daß in drei Dimensionen die Fermifläche vollständig in der 1.Brillouinzone liegt. Diese ist in der Tat so klein, daß sie mit der 1.Brillouinzone nicht in Wechselwirkung tritt. Damit ist die Fermifläche fast kugelförmig. Wenn man die Edelmetalle (Au, Ag, Cu (fcc)) anschaut, wird man feststellen, daß die d-Elektronen (+1s-Elektron) für die Fermifläche keine besondere Rolle spielen.



3-Valenzelektronen-Metall (fcc) beispielsweise Al (siehe ASHCROFT Seite 301)

Die Fermiflächen in Ionen sind wichtig für Transporteigenschaften (siehe unten). Wegen $kT \ll E_F$ bewegen sich Elektronen im allgemeinen nur auf der Fermifläche auf komischen Bahnen. Damit wird die exponentielle Bestimmung der Fermifläche mit Transport im Magnetfeld möglich (siehe unten).

6.8.2 Photoemissionsspektroskopie

Diese ist die wichtigste experimentelle Methode zur Bestimmung von Bandstrukturen.

- 1.) UPS: Ultraviolett
- 2.) XPS: Röntgen, Synchrotron

Bilder: Experiment (IBACH LÜTH), Beispiel Cu: $\vec{k}$ -Abhängigkeit über Winkelabhängigkeit

Kapitel 7

Bewegung von Ladungsträgern, Transportphänomene

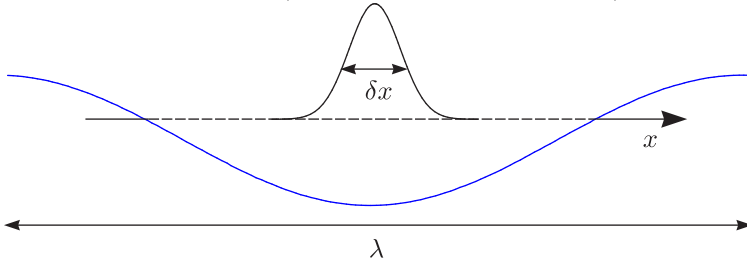
Blochwellen sind zur Beschreibung ungeeignet, weil es sich um Eigenzustände handelt. Wir führen deshalb Wellenpakete ein. Dazu betrachten wir die Mittelwerte $\vec{k}$, $\vec{r}$ mit den Unschärfen δk , $\delta r \simeq 1$. Ein freies Elektron kann durch eine Summe aus ebenen Wellen beschrieben werden:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{k'} g(k') \exp \left[i \left(\vec{k}' \vec{r} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} t \right) \right] \quad \text{mit } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar \omega$$

Es gilt $g(k') \approx 0$ für $|k' - k| > \delta k$. Ein Kristall-Elektron (Bloch-Elektron) kann als Summe von Blochwellen geschrieben werden:

$$\psi_n(\vec{r}, t) = \sum_{k'} g(k') \psi_{n,\vec{k}} \exp \left[-i \left(\frac{E_n(k')}{\hbar} t \right) \right]$$

n bezeichnet man als Bandindex und $\psi_{n,\vec{k}}$ ist eine Blochwelle. $\vec{k}$ muß „gut“ definiert sein ($\delta k \ll \frac{\pi}{a}$). Daraus ergibt sich $a \ll \delta x \ll \lambda$ (Wellenlänge externer Felder).



7.1 Semiklassische Bewegungsgleichung, effektive Masse

Dies ist das Fundament für die Dynamik des Wellenpakets der Kristallelektronen. Die Gruppengeschwindigkeit ergibt sich aus:

$$\vec{v}_k(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{n,\vec{k}}$$

Die äußere Kraft ergibt sich aus $\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$ (Quasiimpulsänderung). Die $E_n(\vec{k})$ -Flächen bestimmen alles! Betrachten wir nun:

* Zeitliche Ableitung des Ortes:

$$\dot{\vec{r}}_n = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$$

Der Wellenvektor ist gegeben durch:

$$\dot{\vec{k}} = \frac{-e}{\hbar} \left[\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right]$$

* $\vec{k}$ unbestimmt modulo G :

Elektron $(n, \vec{k}, \vec{r}) \equiv \text{Elektron } (n, \vec{k} + \vec{G}, \vec{r})$

* Keine Interbandübergänge, $n = \text{const.}$ (weglassen)

Die Felder sind schwach; beispielsweise gilt $\lambda \gg a$, $\hbar\omega \ll \text{Bandlücke}$ (Dynamik, Beschleunigung). Damit gilt für die x -Komponente:

$$\dot{v}_x = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_k}{\partial k_x} \right) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial^2 E_k}{\partial k_x^2} \frac{dk_x}{dt} + \frac{\partial^2 E_k}{\partial k_x \partial k_y} \frac{dk_y}{dt} + \frac{\partial^2 E_k}{\partial k_x \partial k_z} \frac{dk_z}{dt} \right)$$

Vergleiche dies mit der klassischen Bewegungsgleichung $\frac{dp}{dt} = \frac{1}{m} F$. Betrachten wir die Komponente i :

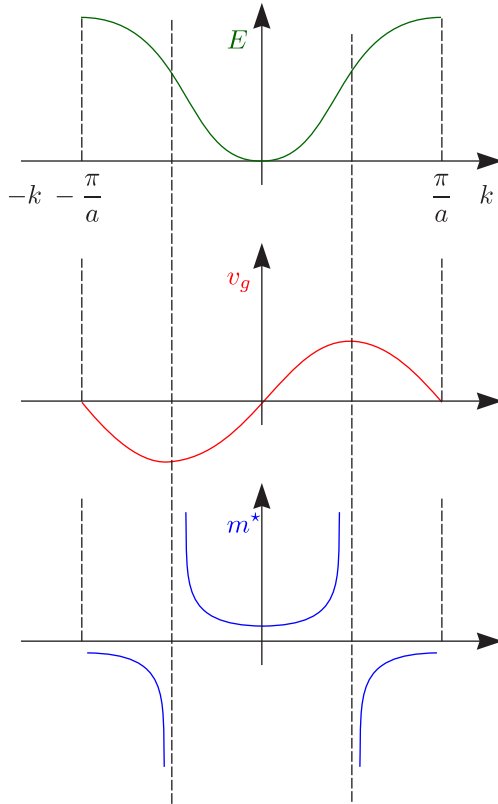
$$\dot{v}_i = \sum_j \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} F_j$$

Der effektive-Masse-Tensor wird definiert mit der dynamischen Masse:

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_k}{\partial k_i \partial k_j} \right)$$

Krümmung der E_k -Flächen ist entscheidend. Die Beschleunigung im Gitterpotential ist parallel zur Kraft. Die $\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij}$ -Tensoren sind symmetrisch, es ist damit eine Hauptachsentransformation möglich. In parabolischen Bandabschnitten (Oberkante, Unterkante) wird m_{ij}^* unabhängig von $|\vec{k}|$. Sie kann aber noch von der Richtung abhängen.

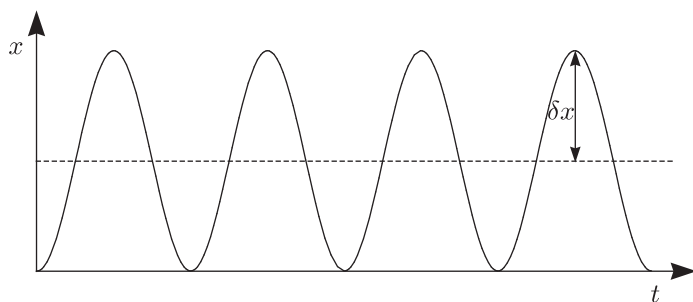
Beispiel:



Die Bandkrümmung bei $-\frac{\pi}{a}$ ist größer als bei $k \sim 0$. Damit muß gelten:

$$\left| m^* \left(\frac{\pi}{a} \right) \right| < |m^*(0)|$$

Betrachten wir die Bewegung im Ortsraum mit $\vec{F} = -e\vec{E}$, wobei das elektrische Feld $\vec{E}$ konstant sein soll. Außerdem gelte $\dot{k} > 0 = \text{const.}$, wobei das Teilchen bei $x \simeq 0$ starten soll:



Die Kristallelektronen oszillieren bei konstantem elektrischen Feld! Man bezeichnet diese Schwingungen als „Bloch-Oszillationen“. Wir machen folgende Abschätzung: Bei der einmaligen Bewegung durch die Brillouinzone gilt:

$$\Delta k = \frac{2\pi}{a} = \frac{eE}{\hbar} \Delta t$$

Hierbei ergeben sich folgende Resultate:

- * Die Oszillationszeit Δt bei $E \approx 100 \frac{\text{V}}{\text{m}}$ beträgt etwa 200 ms. Die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ liegt in der Größenordnung von der Fermigeschwindigkeit $10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$.
- * Es gilt $\delta x \approx \bar{v} \frac{\Delta t}{2} \approx 10 \text{ cm!}$
- * Bei kleinen Proben müßte die Leitfähigkeit unendlich groß sein und bei großen Proben gleich 0. Dies ist aber NICHT so!

Bei realen Materialien betragen die Stoßzeiten $10^{-12} - 10^{-14} \text{ s!}$ Damit ergibt sich $\delta x \approx 1 \mu\text{m}$ bis 10 nm . Stöße sind entscheidend für das Verständnis von Transportphänomenen. Blochoszillationen werden in speziell präparierten HL-Heterostrukturen beobachtet. Ladungstransport in Banden, Elektronen und Löcher

Der Strombeitrag der Kristall-Elektronen zwischen $\vec{k}$ und $\vec{k} + d\vec{k}$ beträgt:

$$d\vec{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \vec{v}(E) d^3k$$

Der Vorfaktor ergibt sich durch die Dichte $\frac{2}{(2\pi)^3}$ im $\vec{k}$ -Raum, wobei zwei Spinrichtungen berücksichtigt werden müssen. Damit gilt für die Stromdichte:

$$\vec{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{\vec{k} \text{ besetzt}} \vec{v}(\vec{k}) d^3k = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{k, \text{ besetzt}} \vec{\nabla}_k E(\vec{k}) d^3k$$

Mit $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$ ergibt sich $\vec{v}(\vec{k}) = -\vec{v}(-\vec{k})$ und damit $j = 0$ ohne Feld. Mit Feld ist für alle $\vec{k} \mapsto \vec{k} + \delta\vec{k}$ der Zustand stationär wegen Stößen. Bei vollen Bändern bleibt die Kompensation perfekt. Es ergibt sich $j = 0$, womit ein Isolator vorliegt. Bei teilgefüllten Bändern ist die Kompensation unvollständig; dann gilt $j \neq 0$ und es findet Ladungstransport statt.

$$\vec{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{k, \text{ beliebig}} \vec{v}(\vec{k}) d^3k = -\frac{e}{4\pi^3} \left[\underbrace{\int_{\text{BZ}} \vec{v}(\vec{k}) d^3k}_{\equiv 0} - \int_{\text{leer}} \vec{v}(\vec{k}) d^3k \right] = \frac{4e}{4\pi^3} \int_{k, \text{ leer}} \vec{v}(\vec{k}) d^3k$$

Es handelt sich um besetzte Zustände mit positiver Ladung. Diese Quasiteilchen bezeichnet man als Defektelektronen oder auch Löcher. Dieses Konzept ist hilfreich bei fast vollen Banden in Halbleitern. Betrachten wir nun die Eigenschaften von Löchern („holes“): Ein Loch ergibt sich durch ein volles Band minus 1 Elektron bei $\vec{k}_e$.

$$\sum_{\text{besetzt}} \vec{k} = 0$$

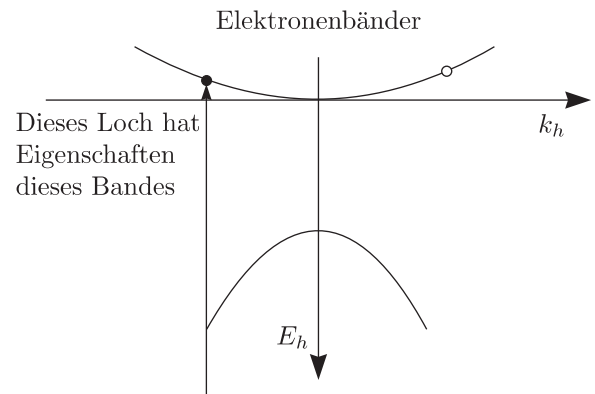
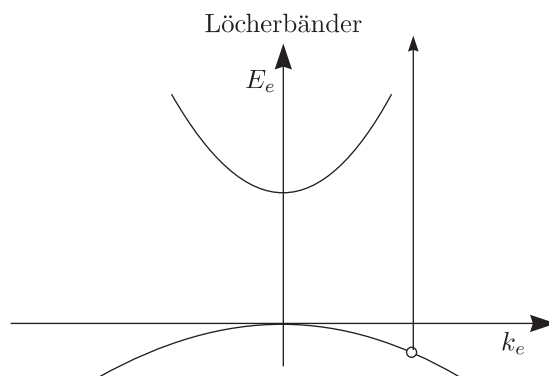
Im Elektronenband gilt dann:

$$\sum_{\text{besetzt}} \vec{k} = -\vec{k}_e$$

- 1.) Quasiimpuls $\vec{k}_h = -\vec{k}_e$.

Dies entspricht einem besetzten Loch im Lochband. Je tiefer $E_e(\vec{k})$ des entfernten Elektrons ist, desto höher ist die Energie des Systems.

- 2.) Energie $E_h(\vec{k}) = -E_e(\vec{k})$



- * Gruppengeschwindigkeit:

Aus $\vec{\nabla}_k E_h(k) = \vec{\nabla}_k E_e(k)$ ergibt sich $\vec{v}_h = \vec{v}_e$.

- * Effektive Masse: $m_h^* = -m_e^*$

- * Bewegungsgleichung:

- a.) Elektron:

$$\hbar \frac{d\vec{k}_e}{dt} = -e (\vec{E} + \vec{v}_e \times \vec{B})$$

- b.) Loch:

$$\hbar \frac{d\vec{k}_h}{dt} = +e (\vec{E} + \vec{v}_h \times \vec{B})$$

7.2 Elektrische und thermische Leitfähigkeit

Historisch: DRUDE hat sich hier um 1900 Gedanken gemacht. Elektronen kann man als klassisches Gas behandeln, für welche die MAXWELL-BOLTZMANN-Statistik gilt mit v_{th} , wobei $\bar{v}_{th} = 0$ ist. Es finden hierbei viele Stöße statt, wobei die mittlere Stoßzeit τ ist. Für ein elektrische Feld $\vec{E}$ ergibt sich:

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{eE}{m}$$

Nach jedem Stoß gelte $v = 0$. Damit ergibt sich:

- 1.) Driftgeschwindigkeit:

$$v_D = \frac{-eE\tau}{m} = -\mu E$$

μ ist hierbei die sogenannte Beweglichkeit.

- 2.) Stromdichte:

$$j = -env_D = \frac{ne^2\tau}{m} \cdot E$$

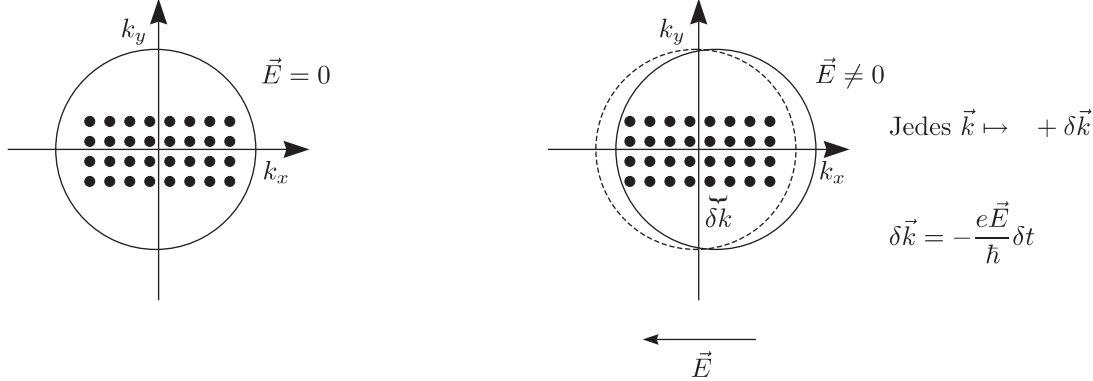
Diese Konzept ergibt eine vernünftige Übereinstimmung mit dem Experiment; dies ist aber falsch!

7.2.1 Sommerfeldmodell

Für freie Elektronen nach dem Pauliprinzip gilt:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \vec{p} = \hbar \vec{k}$$

Damit folgt eine äußere Kraft mit $\hbar \vec{k} = \vec{F}$ (beispielsweise für $\vec{F} = e\vec{E}$).



Es liegt damit ein Ungleichgewicht vor, womit eine Streuung in freie Zustände nach „hinten“ stattfindet. Es ergibt sich ein „Stillstand“ nach τ . Für stationäre k gibt es eine kleine „Schicht“ $2\delta k$ (vorne $\ominus$, hinten $\oplus$), welche nicht kompensiert wird. Ein Strom entsteht durch wenige, aber schnelle (v_F) Elektronen. Was ist nun aber τ ?

7.2.2 Boltzmann-Gleichung, Relaxationszeit

Die Verteilungsfunktion der Elektronen im Gleichgewicht $f_0(E(\vec{k}))$, $f_0(\vec{k})$ wird durch die Fermiverteilung beschrieben. Gesucht ist letztlich die Nichtgleichgewichtsverteilung $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$. Das LIOUVILLE-Theorem besagt, daß die Dichte im Phasenraum ohne Stöße erhalten bleibt:

$$f(\vec{k} + d\vec{k}, \vec{r} + d\vec{r}, t + dt) = f(\vec{k}, \vec{r}, t)$$

Bei kleinen Änderungen können wir eine Linearisierung der Funktion (TAYLOR-Reihe) durchführen:

$$f(k + dk, r + dr, t + dt) - f(k, r, t) = \frac{\partial f}{\partial k} dk + \frac{\partial f}{\partial r} dr + \frac{\partial f}{\partial t} dt = 0$$

Mit Stößen muß man einen Korrekturterm einführen.

$$\frac{\partial f}{\partial k} dk + \frac{\partial f}{\partial r} dr + \frac{\partial f}{\partial t} dt = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{streu} dt$$

$$\left[\dot{\vec{k}} \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} + \dot{\vec{r}} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st} \right]$$

Diese ist die BOLTZMANN-Transportgleichung. Der erste Term ist der Streuterm, der zweite der Diffusionsterm, der dritte der Stoß-Streuterm. Der Stoßterm bei der Streuung von $k \mapsto k'$ (und rückwärts) ist eigentlich kompliziert. Infolgedessen macht man pauschal einen sogenannten Relaxationsansatz

$$\left(\frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} \right)_{st} = -\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})}$$

wobei τ die sogenannte Relaxationszeit und τ^{-1} die Streurrate ist. Die Änderung ist praktisch proportional zur Abweichung von einem Gleichgewichtszustand $f_0(\vec{k})$. Damit ist die zeitliche Variation proportional zu $\exp(-\frac{t}{\tau})$ nach einer stufenförmigen Änderung. Diskutieren wir an dieser Stelle den Ladungstransport, insbesondere die elektrische Gleichstromleitfähigkeit:

* Stationärer Zustand:

Die explizite Zeitabhängigkeit von f fällt hier heraus, also gilt $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$.

* Diffusionsterm ist vernachlässigbar insbesondere bei Metallen

Damit folgt mit $\dot{k} = -\frac{1}{\hbar}eE$:

$$-\frac{e}{\hbar}\vec{E}\vec{\nabla}_k f(k) = -\frac{f(k) - f_0(k)}{\tau(k)}$$

Hiermit ergibt sich eine kleine Abweichung von $f_0(k)$:

$$f(k) = f_0(k) + \frac{e\tau(k)}{\hbar}E\vec{\nabla}_k f(k)$$

Hieraus ergibt sich die linearisierte BOLTZMANN-Gleichung:

$$f(k) \approx f_0(k) + \frac{e\tau(k)}{\hbar}E\vec{\nabla}_k f_0(k)$$

$\vec{\nabla}_k f_0(k)$ entspricht den Grad der Gleichgewichtsverteilung statt dem Grad der tatsächlichen Verteilung. Scheuen wir uns die Stromdichte an:

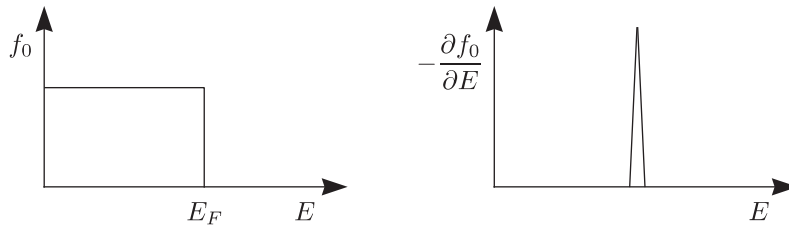
$$\vec{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{\text{1.BZ}} \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}) d^3k$$

Der Beitrag der Integration über f_0 ergibt Null. Weiterhin betrachten wir den einfachsten Fall $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$. Darüber hinaus nehmen wir an, daß ein isotropes Material vorliegt, daß also $j_y = j_z = 0$ gilt.

$$\frac{\partial f_0(k)}{\partial k_x} = \frac{\partial f_0(k)}{\partial E} \underbrace{\frac{\partial E}{\partial k_x}}_{=\hbar v_x}$$

Damit ergibt sich nun:

$$j_x = -\frac{e^2 E_x}{4\pi^3} \int v_x^2 \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial E} d^3k$$



Es gilt also $\frac{\partial f_0}{\partial E} \approx -\delta(E - E_F)$ und $d^3k = dk_\perp dS_F = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{v} dS_F$:

$$\sigma = \frac{j_x}{E_x} \approx \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{v_x^2(k_F)}{v(k_F)} \tau(k_F) dS_F$$

dS_F ist hierbei ein Flächenelement auf der Fermifläche. Hier ist zunächst zu Ende wegen $\tau(\vec{k}_F)$. Der einfachste Fall ist:

* Pauschal $\tau(E_F)$ (ZIMAN: „Einzige einfache Lösung“)

* Beispielsweise kugelförmige Fermifläche:

$$v_x^2 = \frac{v^2}{3} \text{ und } \int dS_F = 4\pi k_F^2$$

Hieraus folgt dann für diesen Fall:

$$\sigma = \frac{1}{3} e^2 D(E_F) v_F^2 \tau(E_F)$$

Dies bezieht sich ausschließlich auf Elektronen an der Fermikante. Mit $D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$, $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ und $E_F = \frac{1}{2} m^* v_F^2$ können wir diesen Ausdruck weiter umformen:

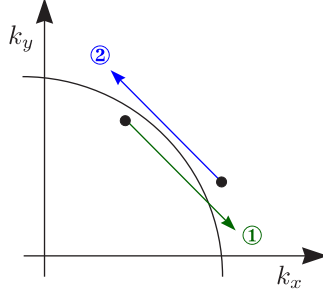
$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \tau(E_F)$$

Dieses Ergebnis erhielt auch DRUDE mit einer viel einfacheren Betrachtung. Beispielsweise erhält man für Kupfer Cu bei 300 K mit $\tau \approx 2 \cdot 10^{-14}$ s, $v_F \approx 1,6 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ eine Weglänge von $l = v_F \cdot \tau \approx 30$ nm. Bei 4 K folgt aus $\tau \approx 2 \cdot 10^9$ s ein Wert von $l \approx 0,3$ cm. Dies ist ein Widerspruch zur Berechnung von DRUDE, welcher $l \lesssim 10 \text{ \AA}$ erhielt.

Die Ursache von τ und $\tau(T)$ sind Streuprozesse durch Defekte, Phononen und Elektronen.

1.) Elektron-Elektron-Streuung:

Da viele Elektronen vorhanden sind, könnte man vermuten, daß diese Art der Streuung sehr wirkungsvoll ist. Dies stellt sich jedoch als Irrtum heraus aufgrund des Pauliprinzips. Betrachten wir beispielsweise zwei Kristallelektronen:



a.) Energiesatz: $E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2$

Es sei Elektron ① oberhalb von E_F , also gelte $E_1 > E_F$ und $E_2 < E_F$. Nach Pauli muß dann $E'_1 > E_F$ und $E'_2 > E_F$ gelten und damit $E_1 + E_2 > 2E_F$. Mit $E_1 - E_F \approx k_B T \ll E_F$ folgt $E_2 \lesssim E_F$. Elektron ② kommt aus der dünnen Schale $\frac{k_B T}{E_F}$ des gesamten Raums.

b.) Quasiimpuls: $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2 + \vec{G}$, wobei wir wegen Vereinfachung $\vec{G} \approx 0$ setzen

Für den Impuls gilt $\vec{k}_1 - \vec{k}'_1 = \vec{k}'_2 - \vec{k}_2$, wobei Elektron ② in die dünne Schale $\frac{k_B T}{E_F}$ übergeht.

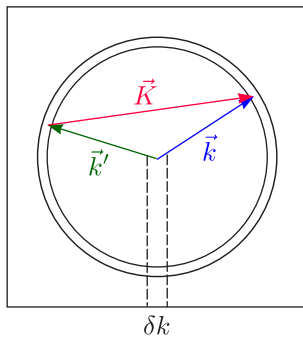
Es ergibt sich der Streuquerschnitt

$$\sigma_{e-e} \approx \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \sigma_{Str,0}$$

wobei $\sigma_{Str,0}$ der Streuquerschnitt für ein festes Ion ist. Bei 1 K gilt $\sigma_{e-e} = 10^{-10} \sigma_{Str,0}$; pro 10^{22} Elektronen sind also 10^{13} geladene Defekte vorhanden. Diese Anzahl ist im allgemeinen sehr klein und daher wird dieser Streuprozess sehr unwichtig (in Schwerfermion-Systemen gibt es T^2 -Abhängigkeit).

2.) Defektstreuung:

Diese ist im allgemeinen statisch; das heißt, es handelt sich um eine elastische Streuung. Da die Energien gleich bleiben, gilt $|\vec{k}'| \approx |\vec{k}|$ und für den Impuls $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}$, wobei $\vec{K}$ beliebig ist und sich aus den Gittereigenschaften ergibt.

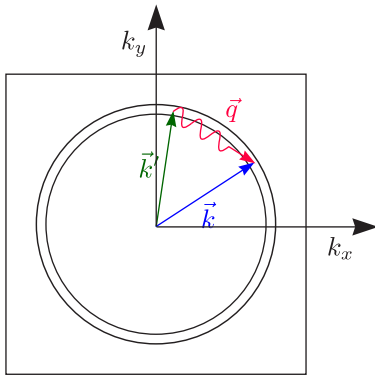


3.) Phononenstreuung:

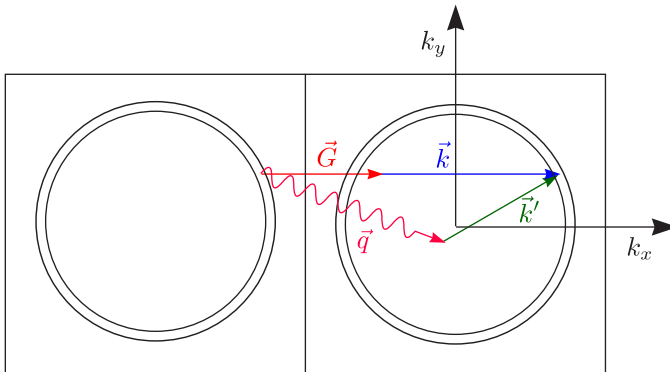
Für die Energie der Phononen gilt $E_q \lesssim k_B T \ll E_F$ und damit folgt $|\vec{k}'| \approx |\vec{k}|$. Es sind somit nur Zustände in der Nähe der Fermi-Fläche beteiligt mit $\vec{k}' = \vec{k} \pm \vec{q} + \vec{G}$, wobei $\vec{q}$ die Phonon-Erzeugung bzw. -Vernichtung beschreibt. Der Normalprozeß ist der mit $G = 0$.

a.) Hohe Temperaturen: $q \approx \frac{\pi}{a}$ (Große Streuwinkel)

b.) Tiefe Temperaturen: $q \ll \frac{\pi}{a}$ (Kleine Streuwinkel)

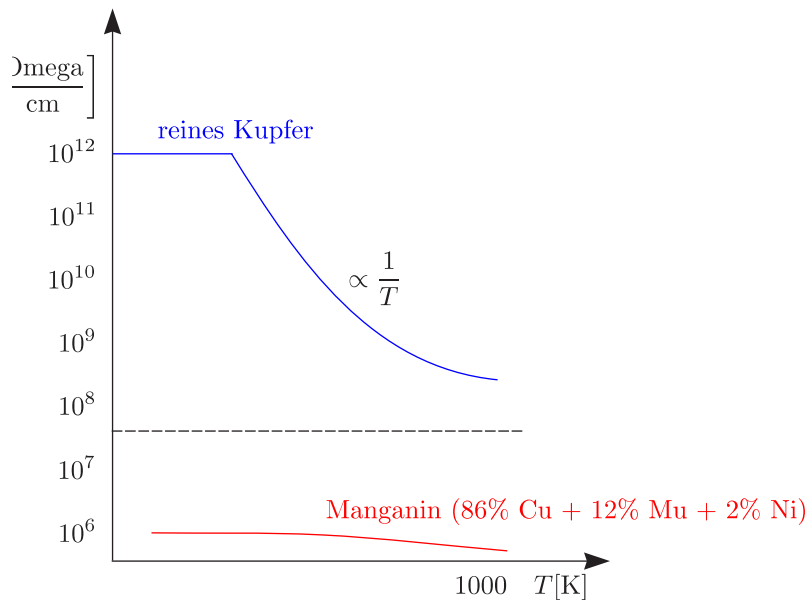


Für $G \neq 0$ liegt ein sogenannter Umklappprozeß vor:



Dieser Prozeß ist wichtig aufgrund des großen Impulsübertrags. Bei kleinem q ist ein minimales q erforderlich. Dies ist abhängig von der allgemeinen Form der Fermifläche und Brillouinzone.

7.2.3 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit



$\tau(k_F)$ ist temperaturabhängig und unabhängig von Streumechanismen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{Def}} + \frac{1}{\tau_{Gitter}}$$

Der effektive Widerstand ist gegeben durch:

$$\varrho = \varrho_D + \varrho_G = \frac{m^*}{ne^2\tau_D} + \frac{m^*}{ne^2\tau_G(T)}$$

Man bezeichnet dieses Verhalten auch als Mathieusche Regel. ϱ_D ist ein Maß für die Reinheit des Materials. Für $T \mapsto 0$ gilt $\tau_D \mapsto \infty$ und $\varrho = \varrho_D$ ist der Restwiderstand. Auch das Restwiderstandsverhältnis (Residence

Resistance Ratio) $\frac{R(42\text{ K})}{R(300\text{ K})}$ ist ein Maß für die Reinheit. Für Metalle ist ein Wert von 10^{-3} typisch und für Legierungen, amorphe Metalle ein Wert von $\simeq 1$. Hierbei ist der Phononenbeitrag unwichtig.

Die Temperaturabhängigkeit durch Phononenstreuung bei hohen Temperaturen ($T > \Theta$) ist $l_{el}^{-1} = n \cdot \sigma_{Str}$, wobei n für die Phononenzustandsdichte steht, welche proportional zu T ist. σ_{Str} beschreibt den Streuquerschnitt bei der Streuung an Debye-Phononen; diese Zahl ist temperaturunabhängig. Damit gilt für die Leitfähigkeit $\sigma \propto \tau_G \propto T^{-1}$ und $\varrho \propto T$. Bei tieferen Temperaturen ($\approx 10\text{ K}$) liegt eine stärkere Temperaturabhängigkeit von n_{ph} und σ_{Str} vor, weil $\omega_{ph,dominant} \sim T$; das heißt, der Streuwinkel wird klein. Nach viel Rechenaufwand erhält man:

$$\tau_G \propto \left(\frac{\Theta}{T}\right)^5$$

Diese Beziehung nennt man BLOCH-GRÜNEISEN-Gesetz.

7.3 Thermische Leitfähigkeit von Metallen

Wir führen als erstes ein Vergleich mit Isolatoren (das heißt nur Phononentransport) durch. Die Erfahrung zeigt, daß bei hohen Temperaturen $\Lambda_{el} \gg \Lambda_{ph}$ gilt. Ein Metall leitet die Wärme also besser als ein Isolator. Bei tiefen Temperaturen gilt $\Lambda_{el} \gg \Lambda_{ph}$ wegen $C_{V,el} \propto T$, $C_{V,ph} \propto T^3$. Mit der kinetischen Gastheorie findet man $\Lambda_{el} = \frac{1}{3} C_{V,el} v_l$. Betrachtet man nur die Fermifläche, so gilt:

$$\Lambda_{el} = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{m v_F^2} v_F l$$

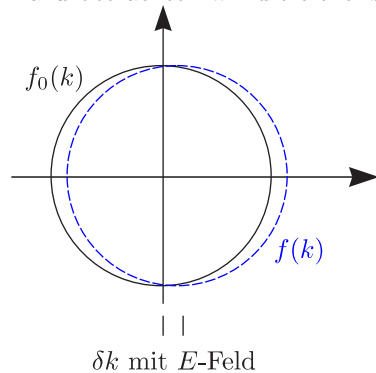
Wir vergleichen dies mit der elektrischen Leitfähigkeit:

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

Man bezeichnet dieses als WIEDEMANN-FRANZ-Gesetz. L ist die LORENZ-Zahl, für die $L = 2,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{V}^2}{\text{K}^2}$ gilt. Handelt es sich hier um eine universelle Konstante? Dies ist bemerkenswert, aber nur sinnvoll, wenn gleiche Streuprozesse bei τ für σ und bei τ für Λ wichtig sind. Man stellt fest, daß für Cu gilt:

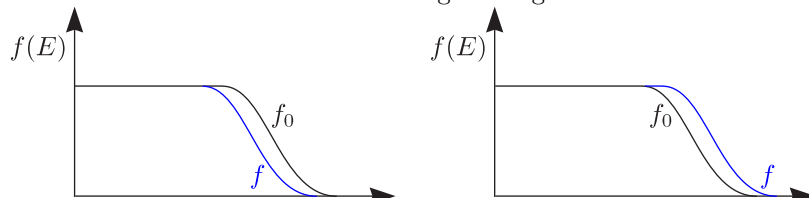
$$\frac{\Lambda}{\sigma T} = \begin{cases} \text{const.} \approx L & \text{für } T > 100\text{ K} \\ \text{const.} < L & \text{für } T < 10\text{ K} \end{cases}$$

Dazu betrachten wir die elektrische Leitfähigkeit:



$$f(k) = f_0(k + \delta k) = f_0\left(E(\vec{k}) + e\tau\vec{v}(\vec{k})\vec{E}\right) \text{ mit } \delta k = \frac{e\tau E}{\hbar} \text{ und } \delta E = \frac{dE}{dk} \delta k$$

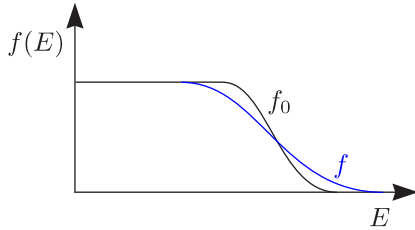
Dies ist die linearisierte BOLTZMANN-Gleichung.



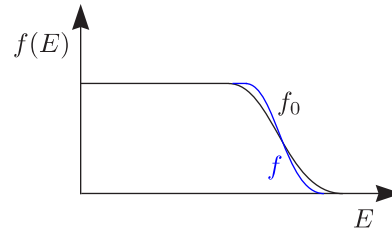
f behält die Form. Besonders effektiv bei der Streuung sind die sogenannte „horizontalen“ Streuprozesse, bei denen der Impulsübertrag gerade wichtig ist.

warm Probe kalt

Elektronen von warm $\mapsto$ kalt



Elektronen von kalt $\mapsto$ warm



Hier sind sogenannte „vertikale“ Streuprozesse wichtig mit Energiebeitrag (inelastisch), wobei der Impulsbeitrag unwichtig ist. Wir betrachten die BOLTZMANN-Gleichung für den thermischen Transport mit Diffusionsterm statt Feldterm:

$$f(T) = f_0 \left(T - \tau \vec{v}(k) \vec{\nabla} T \right) = f_0(T - \delta T)$$

Die Elektronen sind „wärmer“ oder „kälter“ je nach Flugrichtung bezogen auf den Gradienten der Temperatur $\vec{\nabla} T$.

7.3.1 Thermoelektrische Effekte

Für die BOLTZMANN-Gleichung gilt:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau \vec{E} \vec{\nabla}_k f - \tau \vec{v} \vec{\nabla} f$$

Mit dem Relaxationsansatz kann man diese linearisieren:

$$f(\vec{k}) \approx f_0(\vec{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau \vec{E} \vec{\nabla}_k f_0 - \tau \frac{\partial f_0}{\partial T} \vec{v} \vec{\nabla} T$$

Man erhält also:

$$j_x = \sigma E_x - \frac{e}{4\pi^3} \int \tau(\vec{k}) v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$$

Dies hatten wir abgeleitet mit $E_F = \text{const.}$ (ortsunabhängig). Dies ist in Ordnung bei Metallen; im allgemeinen kann jedoch $E_F = E_F(\vec{r})$ bei $\frac{\partial T}{\partial x} \neq 0$ gelten. Dies ist insbesondere bei Halbleitern der Fall, wenn die Elektronendichte und die Fermienergie klein sind. Allgemein kann man schreiben:

$$j_x = \sigma E'_x + L_{xx}^2 \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right) \text{ mit } E'_x = E_x + \frac{1}{e} \vec{\nabla} E_F(\vec{r})$$

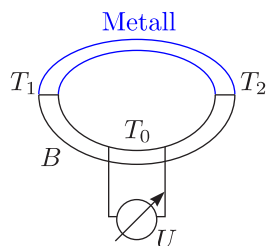
Es gibt damit immer eine Kopplung des Wärmestroms mit dem elektrischen Transport.

$$\vec{J} = L^{11} \vec{E}' + L^{12} (-\vec{\nabla} T)$$

$$\vec{J}_Q = L^{21} \vec{E}' + L^{22} (-\vec{\nabla} T)$$

L^{ij} sind die Transportkoeffizienten; es handelt sich im allgemeinen um Tensoren.

7.3.2 Seebeck-Effekt



Mit $j = 0$ erhalten wir:

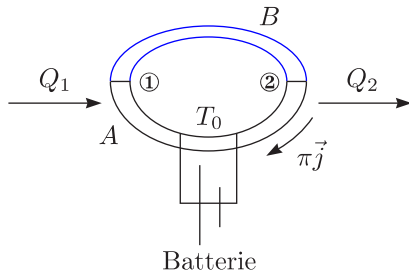
$$E_x = \frac{L^{12}}{L^{11}} \frac{\partial T}{\partial x} = S \frac{\partial T}{\partial x}$$

S nennt man absolute Thermokraft innerhalb eines Metalls.

$$U = \int_0^1 E_B dx + \int_1^2 E_A dx + \int_2^0 E_B dx$$

$$U = \int_2^1 S_B \frac{\partial T}{\partial x} dx + \int_1^2 S_A \frac{\partial T}{\partial x} dx = \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT$$

7.3.3 Peltier-Effekt



Man legt hierbei ein „Sinus-Material“ durch. (Bei einem Leiter spricht man von einem freien Sinus-Material; durch Verzweigung entsteht ein Kosinus-Material.) Es gelte $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ und wir erhalten mit $j = L^{11}E$, $j_Q = L^{21}E$:

$$j_Q = \frac{L^{21}}{L^{11}} j = \pi \cdot j$$

π ist der PELTIERKoeffizient.

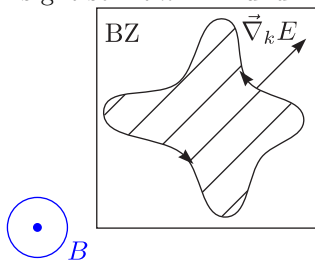
- a.) An Punkt ① Wärmesenke: $(\pi_A - \pi_B)j = Q_1$ (wird kälter)
- b.) An Punkt ② Wärmequelle: $(\pi_A - \pi_B)j = Q_2$ (wird wärmer)

7.4 Elektronenbahnen im Magnetfeld

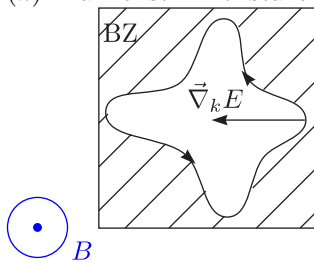
Auf Flächen konstanter Energie – insbesondere auf der Fermifläche – gilt (semiklassische Beschreibung):

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{-e}{\hbar^2} (\vec{\nabla}_k E(\vec{k}) \times \vec{B})$$

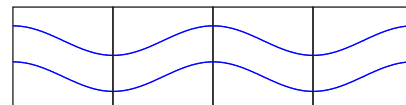
Es gilt somit $\vec{k} \perp \vec{B}$ und $\perp \vec{\nabla}_k E(\vec{k})$. Damit ist E konstant.



Elektronenartige Bahnen



Lochartige Bahnen



Offene Bahnen

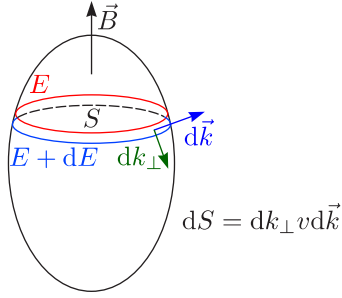
$\Rightarrow$ Geschlossene Bahnen im $\vec{k}$ -Raum

$\Rightarrow$ Geschlossene oder Spiralbahnen im Ortsraum

Aus $m\dot{v} = e(\vec{v} \times \vec{B})$ folgt für Kristallelektronen:

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{-e}{\hbar^2} (\vec{\nabla}_k E(\vec{k}) \times \vec{B})$$

Da $\dot{\vec{k}} \perp \vec{B}$ und $\dot{\vec{k}} \perp \vec{\nabla}_k E$ ist, gilt $E = \text{const.}$ Elektronen bewegen sich damit auf Flächen konstanter Energie im k -Raum (insbesondere auf Fermifläche). Bei geschlossenen Bahnen im k -Raum bewegen sich die Elektronen auf geschlossenen oder Spiralbahnen im Ortsraum.



Die Umlaufzeit beträgt dann:

$$T = \oint dt = \frac{\hbar^2}{eB} \oint \frac{d\vec{k}}{(\vec{\nabla}_k E(k))_{\perp}}$$

Der Nenner des Bruches beschreibt die wirksame v -Komponente.

$$(\vec{\nabla}_k E(k))_{\perp} = \frac{dE}{dk_{\perp}}$$

Hieraus folgt, daß die im k -Raum eingeschlossene Fläche energieabhängig ist:

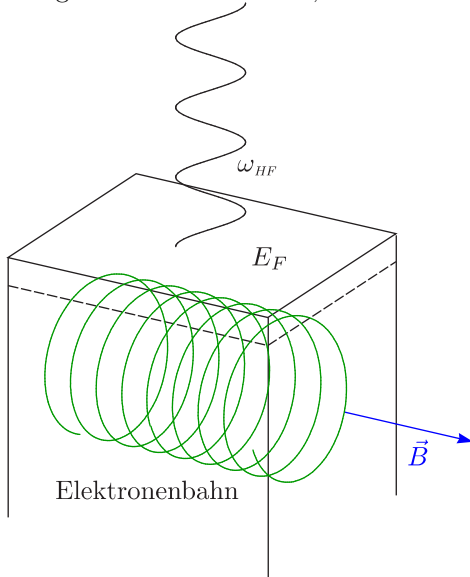
$$T = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{dS}{dE}$$

Beispielsweise folgt für freie Elektronen:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, S = \pi k^2 \Rightarrow \boxed{\frac{dS}{dE} = \frac{\hbar^2}{2\pi m} \text{ und } T = \frac{2\pi m^*}{eB} \text{ mit } m^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{dS}{dE}}$$

Für die Zyklotronfrequenz gilt $\omega_C = \frac{eB}{m^*}$.

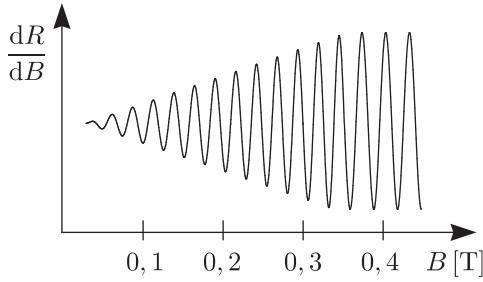
Die Zyklotronmasse m^* ist definiert für einen ganzen Umlauf. Damit führen wir ein Experiment zur Bestimmung von Fermiflächen an, nämlich die Mikrowellenabsorption im B -Feld:



Die Eindringtiefe ist kleiner als der Bahndurchmesser. Es findet eine Absorption statt, wenn $\omega_{HF} = p\omega_C = p\frac{eB}{m^*}$, wobei p eine ganze Zahl, ω_{HF} fest und B variabel ist. Absorption findet statt, wenn gilt:

$$B = \frac{m^* \omega_{HF}}{pe} \propto \frac{1}{p}$$

Im Experiment $\frac{dB}{dR}$, um Untergrund los zu werden



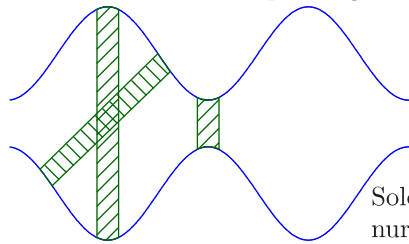
1.) Resonanzen

Nur $E \sim E_F \sim kT$

2.) Extremalbahnen

Viele Elektronen sind phasengleich.

viele Elektronen phasengleich



Solche Bahnen tragen
nur zum Untergrund bei

 3.) $\omega_C \tau \gg 1$, mehrere Umläufe

Bei tiefen Temperaturen entstehen in reinen Substanzen hohe B -Felder. Wir diskutieren kontinuierliche Variation von k , dabei hatten wir aber bisher diskrete Werte k_x , k_y und k_z .

7.5 Quantenmechanische Behandlung, Landauniveaus

Wir betrachten die Eindeutigkeit der Wellenfunktion beim Umlauf. Das $\vec{B}$ -Feld sei gegeben durch $\vec{B} = (0, 0, B)$ und die Bewegung in x -Richtung sei an die Bewegung in y -Richtung gekoppelt. Wir wissen aus der theoretischen Physik, daß k_x und k_y keine guten Quantenzahlen sind. Die Schrödingergleichung für ein freies Elektron im Magnetfeld lautet dann:

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \vec{\nabla} + e\vec{A} \right)^2 \psi = E\psi \text{ mit } \vec{B} = \text{rot } \vec{A} \text{ wobei } \vec{A} = (0, Bx, 0)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{ieBx}{\hbar} \right)^2 \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$$

Wir machen einen Ansatz nach LANDAU: $\psi = \phi(x) \exp[i(k_y y + k_z z)]$ und führen folgende Koordinatentransformation durch:

$$E' = E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}; \quad x' = x + \frac{\hbar k_y}{eB}; \quad \omega_C = \frac{eB}{m}$$

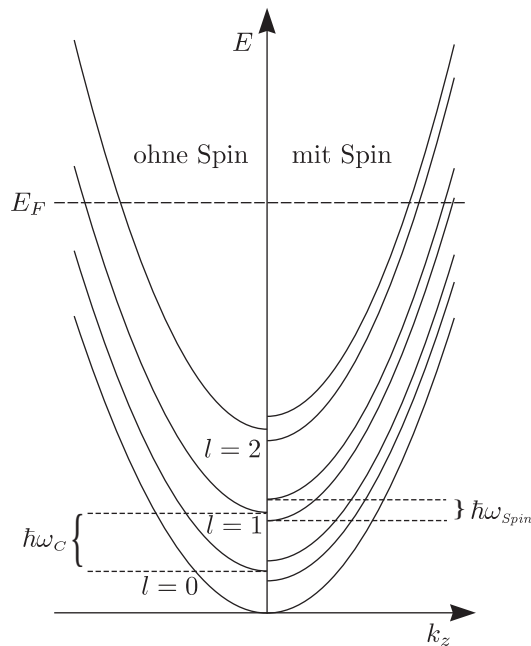
Daraus ergibt sich dann eine Gleichung für ϕ :

$$\left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial x'^2} + \frac{2m}{\hbar} \left[E' - \frac{1}{2} m \omega_C^2 x'^2 \right] \right] \phi = 0$$

Hierbei handelt es sich um die Differentialgleichung eines linearen Oszillators mit der Eigenfrequenz ω_C . Das Zentrum liegt bei $x_0 = \frac{\hbar k_y}{eB}$ und die Eigenwerte sind gegeben durch:

$$E = \left(l + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_C + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \text{ mit } l \in \mathbb{N}$$

Die Subbänder heißen LANDAUNIVEAUS.



Die Bahnen sind anschaulich Kreisbahnen im Ortsraum:

$$x = x_0 + r \sin(\omega_C t), \quad y = y_0 + r \cos(\omega_C t)$$

Die Energie beträgt

$$\frac{1}{2} m \omega_C r_l = \left(l + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_C$$

und damit ergibt sich die eingeschlossene Fläche

$$A_l = \pi r_l^2 = (2l + 1) \frac{2\pi\hbar}{eB} \propto \frac{1}{B}$$

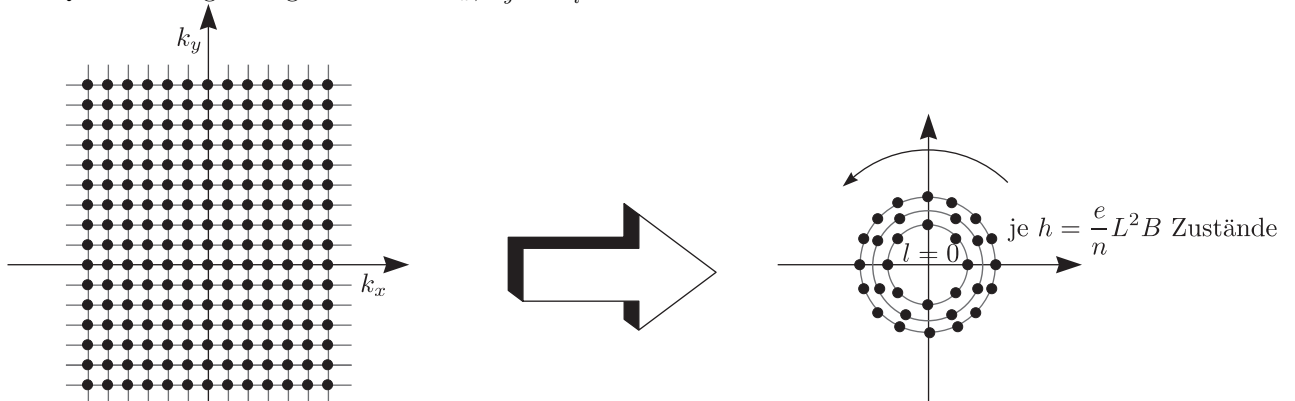
Im k -Raum liegen auch Kreisbahnen vor:

$$k_l^2 = k_x^2 + k_y^2 = \underbrace{\left(\frac{m}{\hbar} \right)^2 (\dot{x}^2 + \dot{y}^2)}_{\omega_C^2 r_l^2} = \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{2m\omega_C}{\hbar}$$

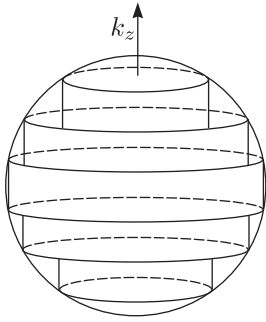
Für die Fläche gilt:

$$S_l = \pi k_l^2 = \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{2\pi e B}{\hbar} \propto B$$

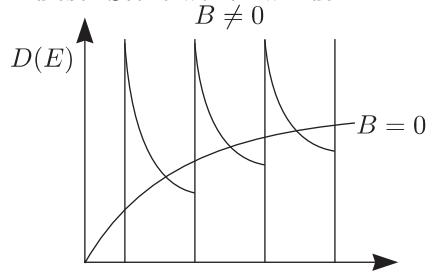
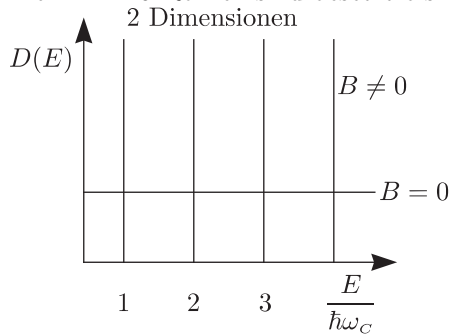
Die Quantisierung wird geändert von $k_x, k_y \mapsto k_l^2$.



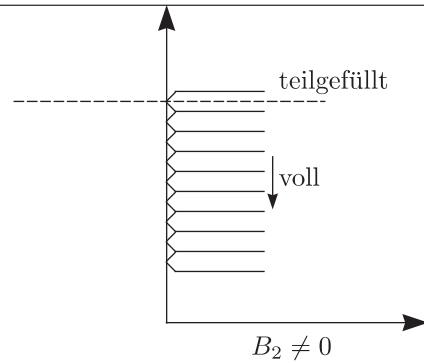
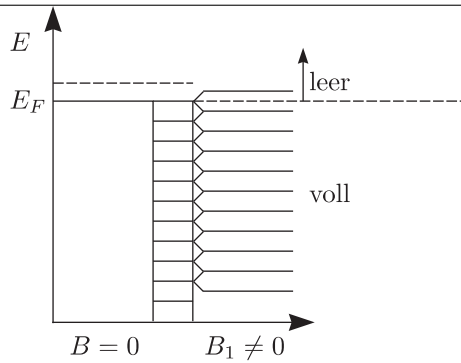
Betrachten wir eine dreidimensionale Veranschaulichung mit k_z :



Die LANDAU-Röhren sind besetzt bis E_F . An dieser Stelle wollen wir den DE HAAS-VAN ALPHEN-Effekt:



Besetzung bis E_F



So, daß alle LANDAUniveaus voll oder leer

Etwas größer als B_1

Innere Energie U_0 $U_1 = U_0$ (selten)

$U_2 > U_0$ („Normalfall“)

Der seltene Fall $U_1 = U_0$ passiert immer, wenn $E_F(B = 0) = (l + \frac{1}{2}) \hbar\omega_C \approx p \cdot \hbar\omega$.

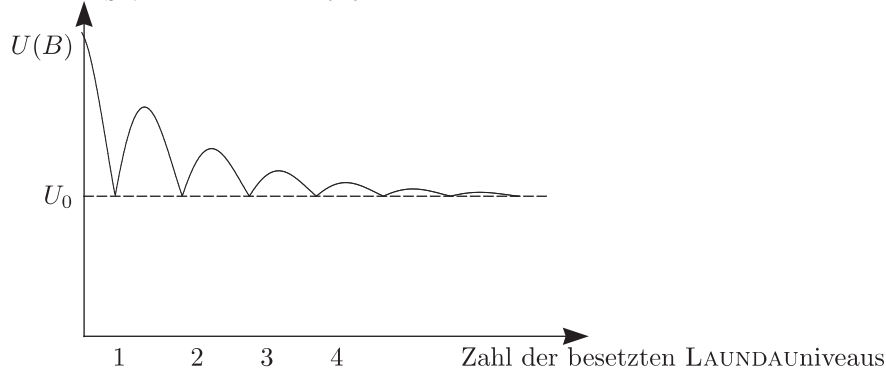
$$p = \frac{mE_F}{\hbar e} \frac{1}{B}$$

Mit U verknüpft ist die spezifische Wärme und die elektrische Leitfähigkeit. (SHUBNIKOV-DE-HAAS-Oszillationen)

Die Magnetisierung ist gegeben durch:

$$M = -\frac{\partial U}{\partial B}$$

DE-HAAS-VAN-ALPHEN-Effekt



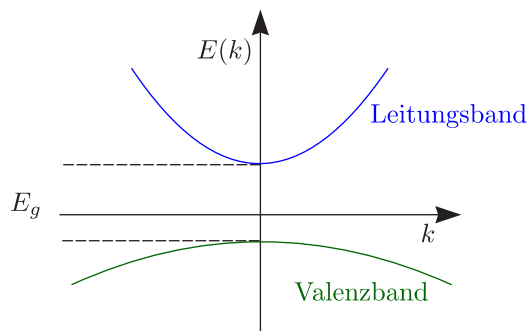
Kapitel 8

Halbleiter

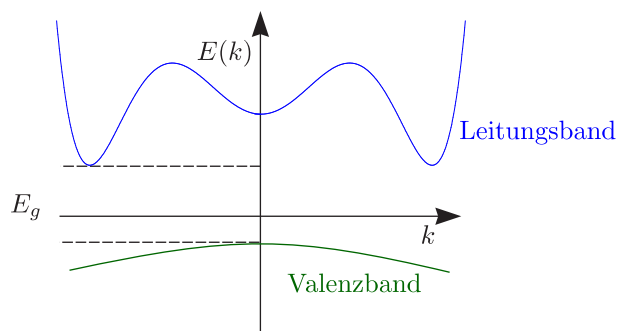
- * $T = 0$: Das „Valenzband“ (VB) ist vollständig besetzt und das „Leitungsband“ (LB) vollständig leer. Der Halbleiter ist isolierend.
- * $T \neq 0$: Thermisch aktivierte Ladungsträger

8.0.1 Bandstrukturen

1.) Direkte Halbleiter:



2.) Indirekte Halbleiter:



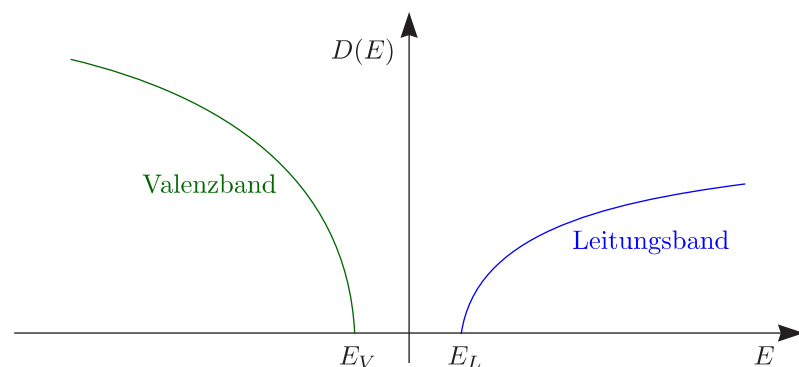
Beispiele:

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S		Ar
	Ca	Ga	Ge	As	Se		
	Sr	In	Sn	Sb	Te		
			Pb				

Fassen wir einige Eigenschaften in folgender Tabelle zusammen:

Element	E_g (T ==)	
Si	1,17 eV	indirekt
Ge	0,75 eV	indirekt
GaAs	1,52 eV	direkt
InSb	0,24 eV	direkt
CdS	2,58 eV	direkt
Te	0,33 eV	direkt
GaP		

8.1 Intrinsische (undotierte) Halbleiter



$$D_V(E) = \frac{(2m_p^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_V - E} \text{ für } E \leq E_V$$

$$D_L(E) = \frac{(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E - E_L} \text{ für } E \geq E_L$$

m_p^* und m_n^* sind die effektiven Massen von Löchern bzw. Elektronen. Die Ladungsträgerkonzentration ergibt sich aus

$$n = \int_{E_L}^{\infty} D_L(E) f(E, T) dE \text{ und } p = \int_{-\infty}^{E_V} D_V(E) (1 - f(E, T)) dE$$

mit der Fermi-Verteilung

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1} \approx \exp\left(-\frac{(E - \mu)}{k_B T}\right)$$

Dies gilt für vernünftige Temperaturen. In der Näherung handelt es sich hierbei um ein klassisches Gas; wenige Elektronen und Löcher sind angeregt, „nicht entartet“. Wir bestimmen das chemische Potential aus der Elektroneutralität $n = p$:

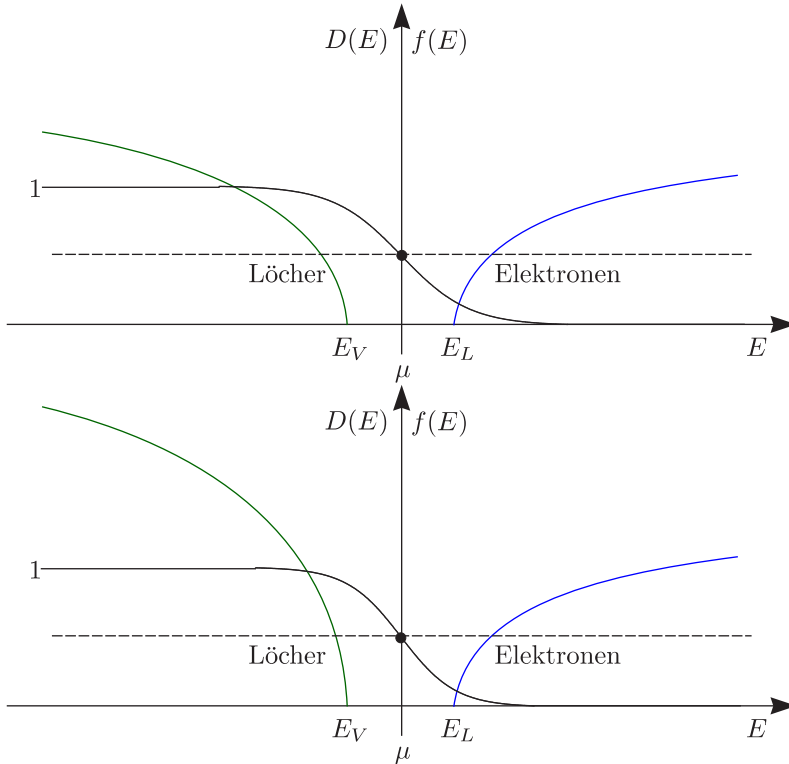
$$\begin{aligned} n &= \frac{(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \int_{E_L}^{\infty} \sqrt{E - E_L} \exp\left(\frac{\mu - E}{k_B T}\right) dE = \frac{(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \int_{E_L}^{\infty} \sqrt{E - E_L} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE = \\ &= 2 \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_L - \mu}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Analog gilt:

$$p = 2 \left(\frac{m_p^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_V - \mu}{k_B T}\right)$$

Aus $n = p$ erhalten wir:

$$\mu = \frac{E_L + E_V}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln\left(\frac{m_p^*}{m_n^*}\right)$$



Beispielsweise gilt für GaAs:

$$\frac{m_n^*}{m} = 0,067, \quad \frac{m_{p,schwer}^*}{m} = 0,45, \quad \frac{m_{p,leicht}^*}{m} = 0,082$$

$$\frac{m_p^*}{m_n^*} \approx 10, \quad \ln(10) \approx 2,3$$

Bei 300 K gilt:

$$\frac{3}{4} k_B T \cdot 2,3 \approx 45 \text{ meV} \ll E_g = 1,52 \text{ eV}$$

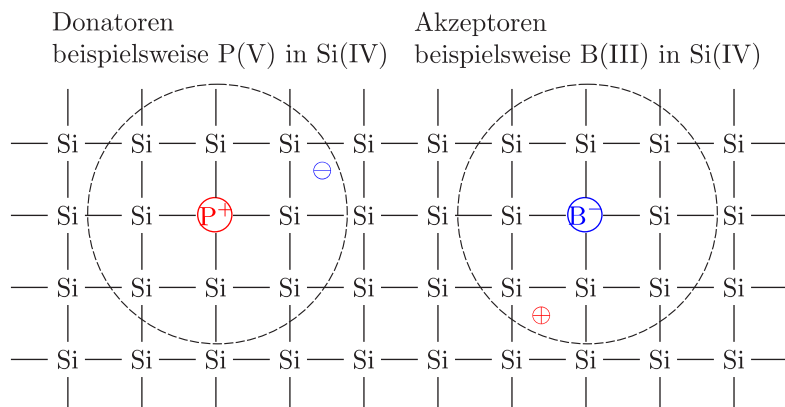
Somit ist die obige BOLTZMANN-Näherung in Ordnung. Betrachten wir nochmals die Konzentration der Ladungsträger:

$$n \cdot p = 4 \left(m_n^* m_p^* \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 \exp \left(-\frac{E_L - E_V}{k_B T} \right)$$

$$n = p = 2 \left(m_n^* m_p^* \right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_g}{2k_B T} \right) \propto \exp(T) \text{ mit } E_g = E_L - E_V$$

Für Silizium Si gilt zum Beispiel bei 300 K, daß $E_g = 1,12 \text{ eV}$ ist. Damit erhalten wir $n_{intrinsisch} \approx 1,5 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{cm}^3}$; Si ist damit untauglich für Halbleiter-Bauelemente.

8.2 Dotierte Halbleiter

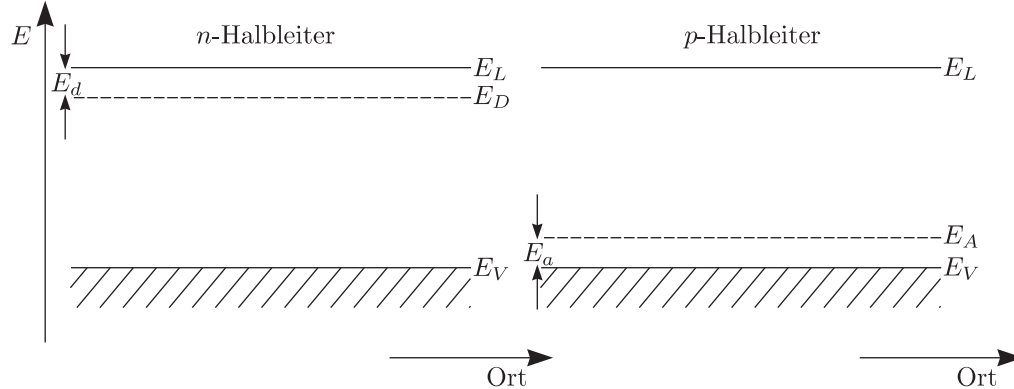


Die Energieniveaus sind wasserstoff-artig:

$$E_n = \frac{m^* e^4}{2 (4\pi\epsilon_0 \epsilon_r \hbar)^3} \frac{1}{n^2}$$

$\ll E_{\text{RYDBERG}} = 13,6 \text{ eV}$

Es gilt $m_n^* \ll m$, $m_p^* < \dots \ll m$ und $\epsilon_r > 1$, womit das Coulombpotential abgeschirmt wird.



Beispiele:

E_d sei in meV angegeben:

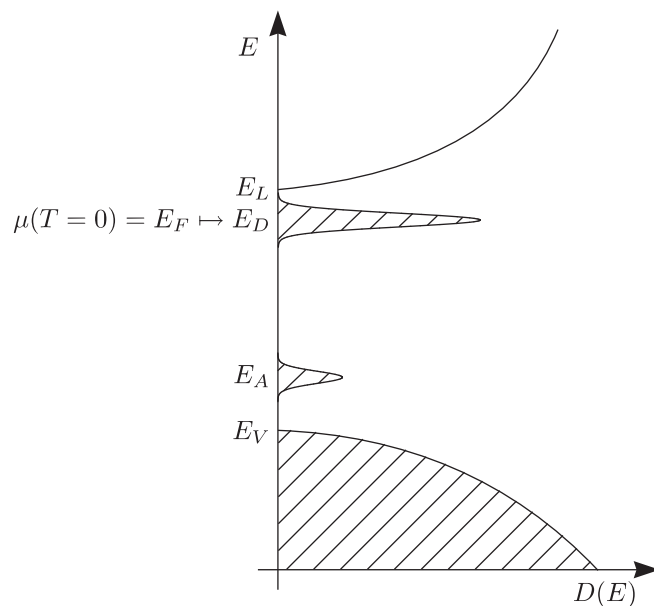
Donatoren	P	As	Sb
in Si	45	49	39
in Ge	12	13	10

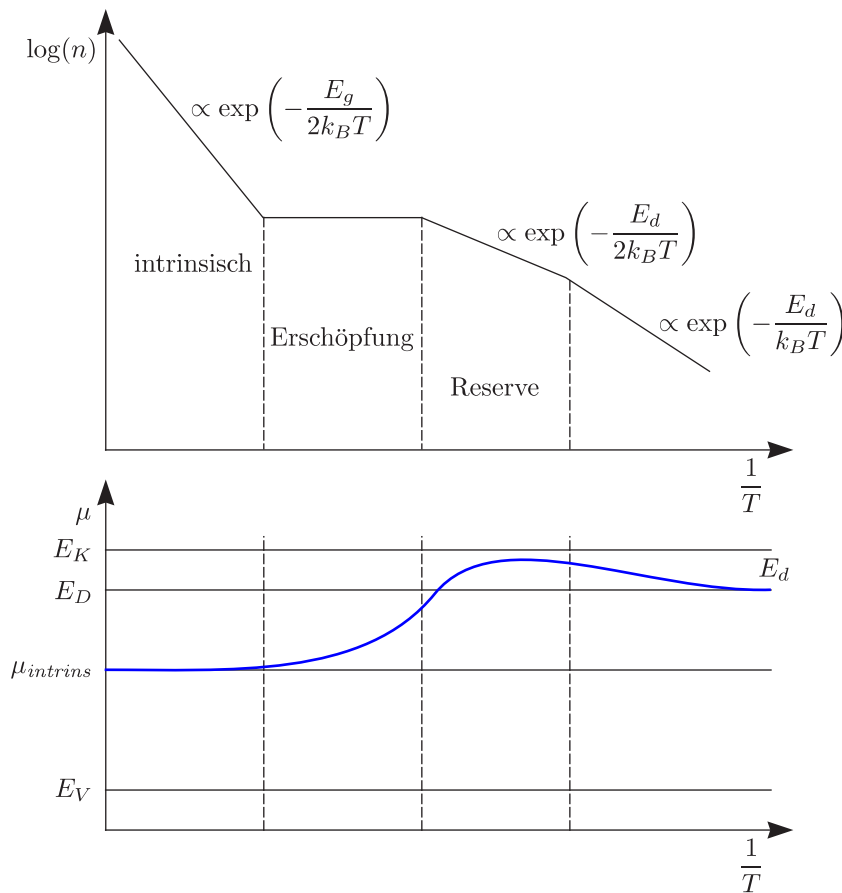
Auch hier ist E_a in meV angegeben:

Akzeptoren	B	Al	Ga
in Si	45	57	65
in Ge	10,4	10,2	11

Es gilt $E_a, E_d \approx k_B T$ bei $300 \text{ K} \hat{=} \frac{1}{40} \text{ eV}$. Dies führt zu einer thermischen Ionisierung. Diese Diskussion ist nur gültig bei kleinen Dotierkonzentrationen ($\lesssim 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^3}$). Bei höheren Konzentrationen kommt es zu einem Überlapp der Wellenfunktionen der Dotieratome ($\Rightarrow$ Donatorband, Akzeptorband). Die Abschirmung ist dann so stark, daß kein gebundener Zustand mehr existiert. Dies führt zum Mott-Übergang. Das chemische Potential im Störstellenband ($T \mapsto 0$) zeigt metallisches Verhalten ($\sigma \neq 0$ für $T = 0$). Die BOLTZMANN-Näherung (siehe oben) ist nicht erlaubt. Es liegt ein entartetes Elektronengas vor.

8.2.1 Ladungsträgerkonzentration in (teilweise kompensiertem) n-Halbleiter





Die Ladungsträgerkonzentration kann experimentell mittels des HALLeffekts bestimmt werden:

$$R_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2} \text{ mit den Beweglichkeiten } \mu_p, \mu_n = \frac{e\tau}{m^*}$$

Sowohl n als auch p tragen bei! Üblicherweise dominiert eine Sort im Erschöpfungsbereich:

$$R_H \simeq -\frac{1}{ne} \text{ oder } R_H = \frac{1}{pe}$$

Damit ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_n}{m_n^*} + \frac{pe^2\tau_p}{m_p^*}$$

Die Temperaturabhängigkeit wird dominiert durch $n(T)$ und $p(T)$. $\mu_{n,p} \propto \tau_{n,p}(T)$ ist schwach temperaturabhängig.

* Tiefe Temperaturen:

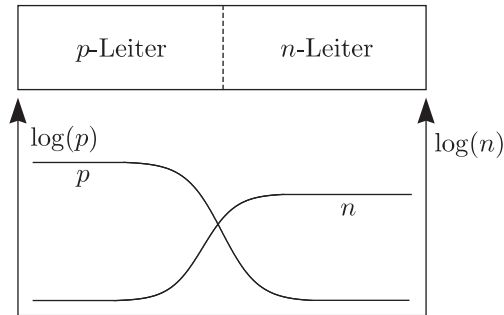
Aufgrund der Streuung an ionischen Störstellen gilt $\mu \propto T^{\frac{3}{2}}$.

* Hohe Temperaturen:

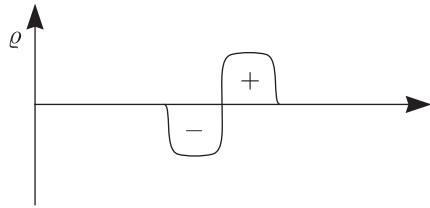
Durch die Streuung an Phononen liegt die Abhängigkeit $\mu \propto T^{-\frac{3}{2}}$ vor. Dies ist sichtbar im Erschöpfungsbereich.

8.3 Inhomogene Halbleiter

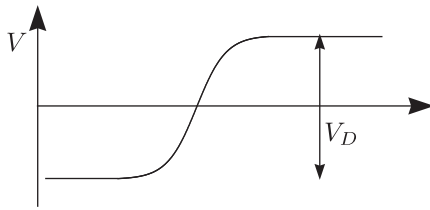
8.3.1 p - n -Übergang



Majoritätsladungsträger diffundieren in das jeweils andere Gebiet und treten dort als Minoritätsladungsträger auf.

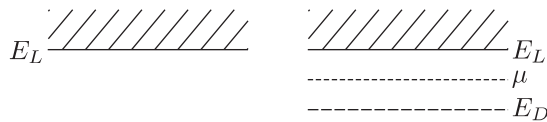


Die Raumladungszone entsteht durch verlassene, ionisierte Störstellen.

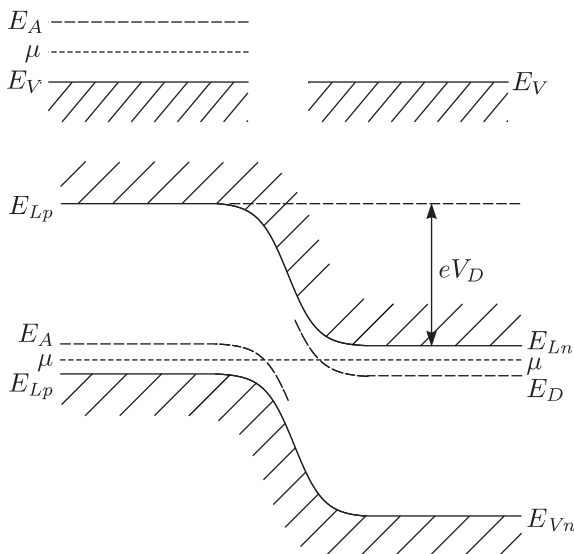


Es entsteht eine Diffusionsspannung. Das $\vec{E}$ -Feld führt zu einem Feldstrom, der den Diffusionsstrom beeinflusst.

8.3.2 Bänderschema



n - und p -Typ getrennt



n - und p -Bereich sind in Kontakt. Das chemische Potential wird durch Diffusion ausgeglichen und die potentielle Energie der Elektronen im p -Bereich um eV_D angehoben („Bandverbiegung“).

Im p -Bereich gibt es auch wenige (!) Elektronen. Sie werden im Grenzschichtbereich ins n -Gebiet abgesaugt, durch thermische Anregung aber nachgeliefert. Es entsteht ein Generationsstrom $I_{n,G}$. Ein Ladungsausgleich findet statt durch Elektronen aus dem n -Bereich, welche eV_D überwinden können. Diese rekombinieren im p -Bereich mit den Löchern, was zu einem Rekombinationsstrom $I_{n,R}$ führt. Im thermischen Gleichgewicht gilt

mit der äußeren Spannung $U = 0$:

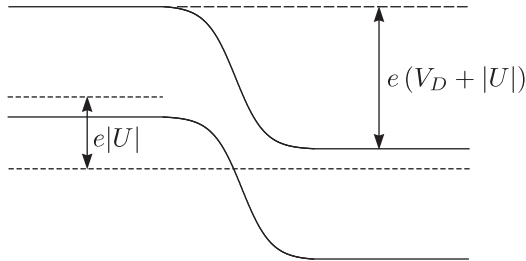
$$I_{n,R}(0) + I_{n,G}(0) = 0$$

Und analog für Löcher:

$$I_{p,R}(0) + I_{p,G}(0) = 0$$

Bei äußerer Spannung $U \neq 0$ fällt U über der „Verarmungsschicht“ ab. Es gilt $U > 0$, wenn sich der Pluspol am p -Bereich befindet (Definition!).

1.) Fall $U < 0$:



Der Rekombinationsstrom für Elektronen aus dem n -Gebiet ist proportional zu $\exp\left(-\frac{e(V_D + |U|)}{k_B T}\right)$.

$$I_{n,R}(U) = \text{const.} \exp(-eV_D) \exp\left(-\frac{e|U|}{k_B T}\right) = I_{n,R}(0) \exp\left(-\frac{e|U|}{k_B T}\right)$$

Der Generationsstrom bleibt unverändert:

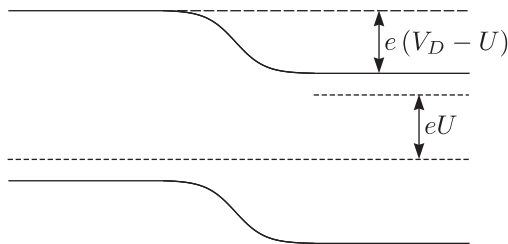
$$I_{n,G}(U) = I_{n,G}(0) = I_{n,G} = -I_{n,R}(0)$$

Der resultierende Elektronenstrom ist daher:

$$I_n = I_{n,G} \left[1 - \exp\left(-\frac{e|U|}{k_B T}\right) \right]$$

Es gilt immer $I_n \leq I_{n,G}$.

2.) Fall $U > 0$:



Die Potentialschwelle ist kleiner und damit der Rekombinationsstrom für Elektronen $I_{n,R}(U)$ größer.

$$I_n = I_{n,R}(U) + I_{n,G}(U) = I_{n,R}(0) \exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) + I_{n,G}$$

$$I_n = -I_{n,G} \left(\exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1 \right)$$

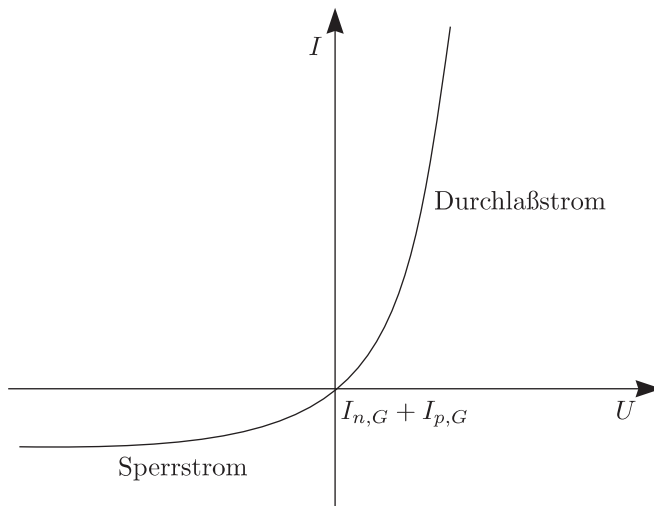
Er steigt also exponentiell mit U an.

Eine analoge Betrachtung läßt sich für den Löcherstrom durchführen:

$$I = (I_{n,G} + I_{p,G}) \left(1 - \exp\left(-\frac{e|U|}{k_B T}\right) \right) \quad \text{für } U < 0$$

$$I = -(I_{n,G} + I_{p,G}) \left(\exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad \text{für } U > 0$$

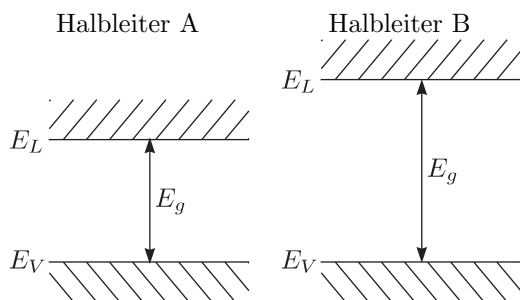
Die Strom-Spannungs-Kennlinie sieht folgendermaßen aus:



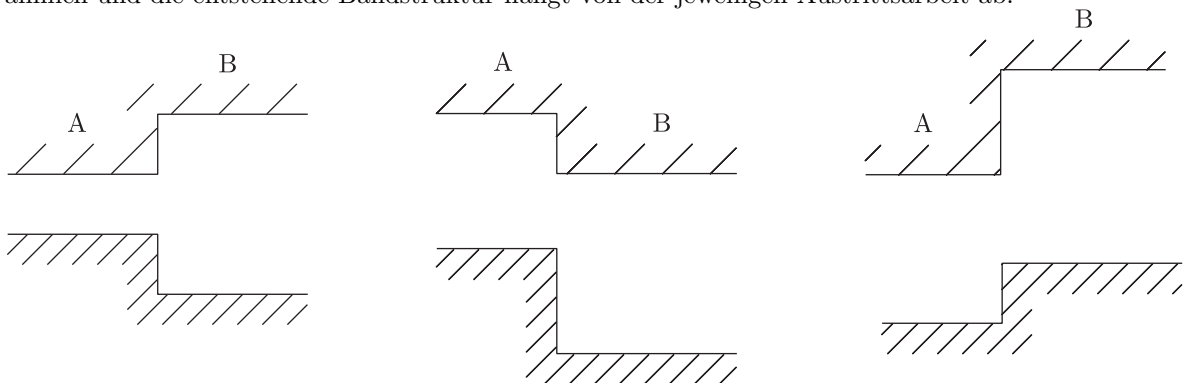
8.3.3 Anwendungen des p - n -Übergangs

- * Gleichrichter
- * Solarzellen
- * Photodiode (Sperr-Richtung, Photon erzeugt Elektron-Loch-Paar)
- * Leuchtdiode (Durchlaß-Richtung, strahlende Rekombination an geeigneten Rekombinationszentren)
- * Laserdiode ($\approx$ Leuchtdiode mit Rückkopplung)
- * Transistor (pnp- oder npn-)

8.4 Halbleiterheterostrukturen

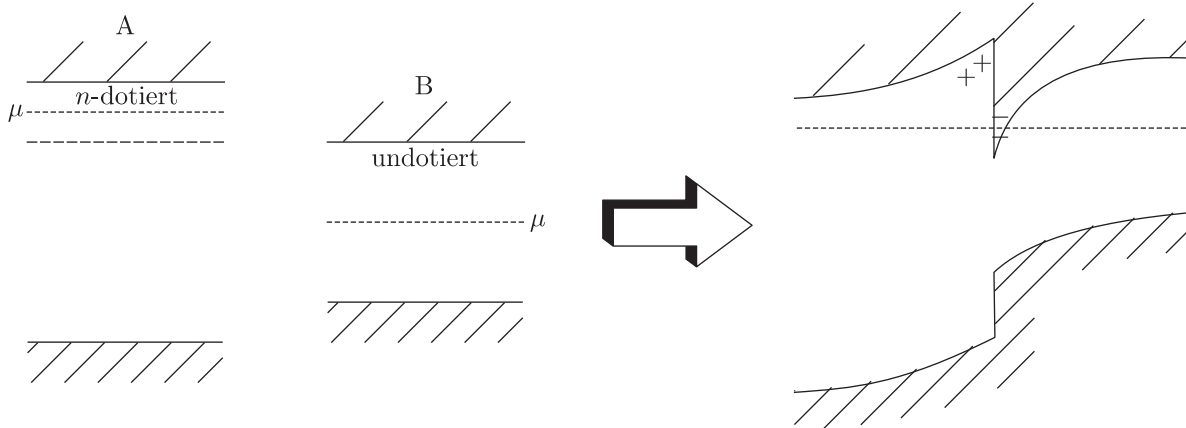


Ein A-B-Kontakt kann hochpräzise durch Epitaxie hergestellt werden. Die Gitterkonstanten sind sehr (!) ähnlich und die entstehende Bandstruktur hängt von der jeweiligen Austrittsarbeit ab.

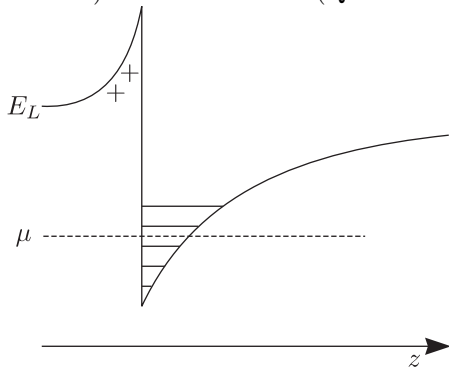


Beispiel:

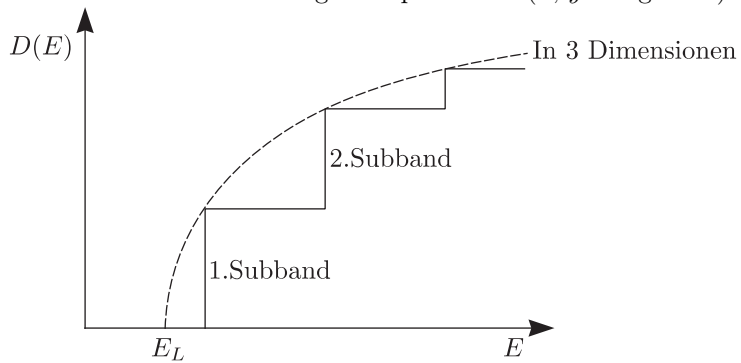
Eine mögliche (nützliche Heterostruktur) ist folgende:



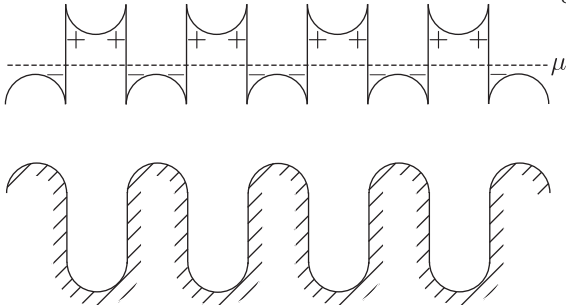
Ähnlich bei Metall-Oxid-Halbleiter-Grenzfläche (MOS). Dann liegt ein Elektronengas in dünner (zweidimensionaler) Grenzschicht vor (Quantenfilme, Quantum Wells).



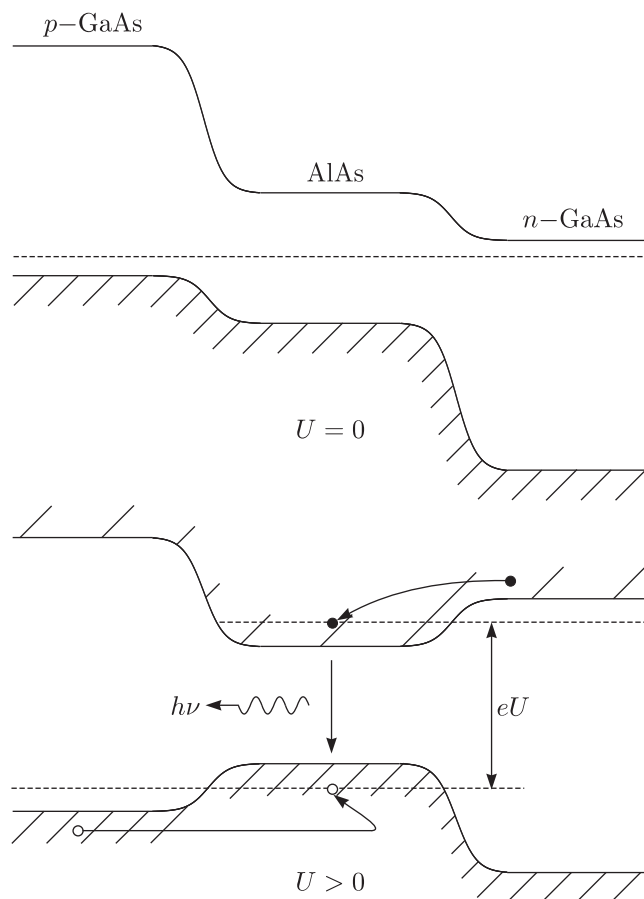
Die Zustände in z -Richtung sind quantisiert (x, y wie gehabt).



Elektronen sind hochbeweglich. In undotierten Halbleitern sind geladene Donatoren räumlich getrennt. Dies wird auch öfter durch modulationsdotierte Übergitter ermöglicht:

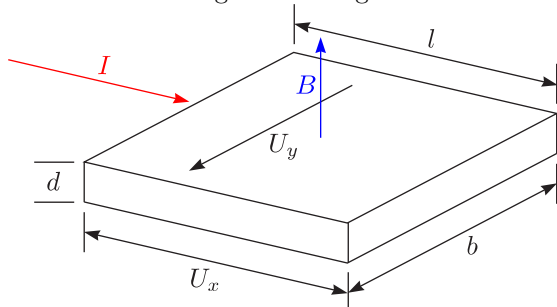


8.4.1 Halbleiter-Injektions-Laser



8.5 Quantenhalleffekt

Betrachten wir folgende HALLgeometrie:



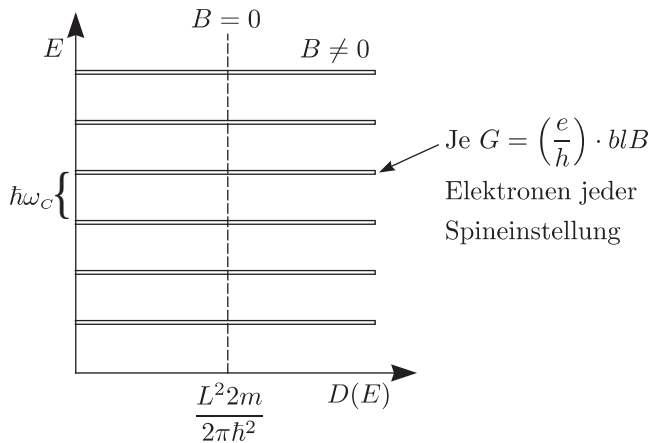
$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varrho_{xx} & \varrho_{xy} \\ -\varrho_{xy} & \varrho_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix}$$

Im Gleichgewicht gilt $j_y = 0$. Der spezifische Widerstand in Längsrichtung lautet:

$$\varrho_{xx} = \frac{E_x}{j_x} = \frac{m^*}{ne^2\tau}$$

Für den Quer- und HALLwiderstand gilt $\varrho_{xy} = \frac{B}{ne}$.

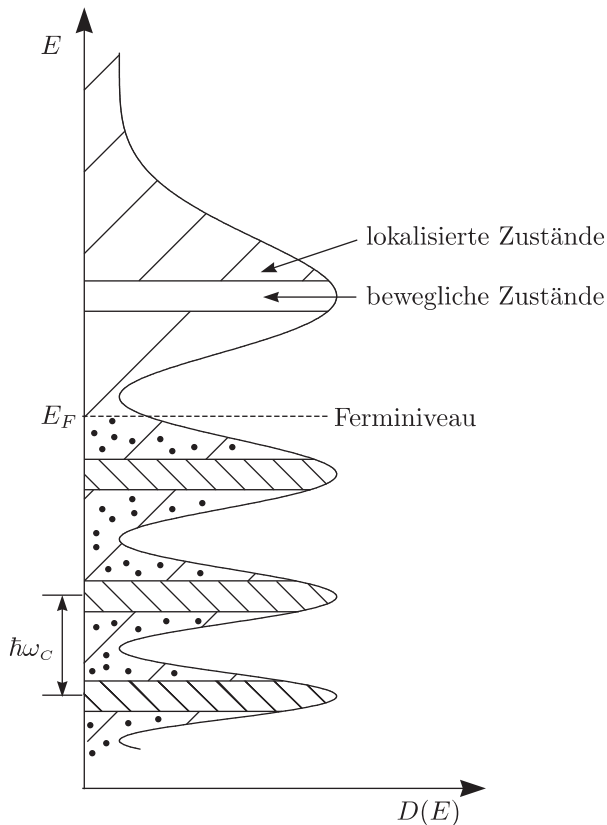
8.5.1 Zweidimensionales Elektronengas (2 DEG)



Falls ausschließlich volle LANDAUNiveaus existieren, geht $\tau \mapsto \infty$; es ist keine Streuung möglich. Daraus folgt $\varrho_{xx} \mapsto 0$, aber auch $E_x = 0$ und damit $\sigma_{xx} = \frac{\varrho_{xx}}{\varrho_{xx}^2 + \varrho_{xy}^2} = 0$. j_x wird durch E_y getrieben, das heißt durch B . Es gibt ausschließlich volle LANDAUNiveaus bei $nd \cdot b \cdot l = \nu \cdot G$, also bei $B = \frac{1}{\nu} \frac{h}{e} nd$. nd ist hierbei die Flächendichte und $\nu \in \mathbb{N}$ der sogenannte Füllfaktor. Bei $\varrho_{xx} = 0$ folgt der HALLWiderstand:

$$R_y = \frac{\varrho_{xy}}{d} = \frac{1}{\nu} \frac{h}{e^2} = \frac{1}{\nu} \cdot 25812,8 \Omega$$

Experimentell wurde dieser Effekt von K.V.KLITZING beobachtet, welcher dafür den Nobelpreis erhielt. Bei der Meßkurve des HALLWiderstands sind sogenannte Hallwiderstand-Plateaus beobachtbar. Hier gilt zugleich $\varrho_{xx} = 0$ in breiten Banden! Die Idee ist nun folgende:



Das Fermi-Niveau wandert langsam durch lokalisierte Zustände, die selbst nicht zum Transport beitragen. Es gibt jedoch bis jetzt keine endgültige Erklärung für den Effekt. Eine Anwendung des Quantenhalfeffekts ist das Eichnormal für Ω .

Kapitel 9

Magnetismus

Zwischen der magnetischen Induktion/Kraftflußdichte $\vec{B}$, der magnetischen Feldstärke (Erregung) $\vec{H}$ und der Magnetisierung $\vec{M}$ besteht der Zusammenhang $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$. Die Magnetisierung berechnet sich nach $\vec{M} = n\langle\vec{\mu}\rangle$ = Dichte · mittleres magnetisches Moment der Dipole. Bei einem äußeren Feld $\vec{B}_0$ gilt $\vec{B}_0 = \mu_0\vec{H}$ mit $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}}$.

9.1 Dia- und Paramagnetismus

Oft findet man in Büchern die Formel $\mu_0\vec{M} = \chi\vec{B}_0$ mit der magnetischen Suszeptibilität χ , wobei χ ein Skalar oder auch Tensor (2.Stufe) sein kann.

- 1.) Diamagnetismus: $\chi < 0$, $|\chi| \ll 1$

Der atomare Beitrag berechnet sich folgendermaßen:

$$\chi_d = -\frac{n\mu_0 e^2}{6m_e} Z \overline{r^2}$$

Der Beitrag durch die Leitungselektronen ist gegeben durch:

$$\chi_d = -\frac{n\mu_0 \mu_B^2}{2E_F} \left(\frac{m_e}{m^*}\right)^2$$

Der LANDAU-Diamagnetismus kompensiert den 2. Teil des Pauli-Paramagnetismus. Bisher ist alles temperaturunabhängig.

- 2.) Paramagnetismus: $\chi > 0$, $|\chi| \ll 1$

Verantwortlich ist die Ausrichtung permanenter magnetischer Dipole (im allgemeinen Spin- und Bahnmomente).

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{J} \text{ mit } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

Für den LANDESchen g-Faktor gilt:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Wobei sich der Gesamtdrehimpuls $\hbar\vec{J}$ ergibt aus $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Der einfachste Fall liegt dann vor, wenn nur das Spin-Moment (2 Niveaus) auftritt.

$$\vec{M} = n\vec{\mu} \tanh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right)$$

Der Zähler des Bruches beschreibt die magnetische Energie und der Nenner die thermische Energie. Bei hohen Temperaturen gilt das CURIE-Gesetz $\chi = \frac{C}{T}$. Allgemein gilt, falls mehr Niveaus vorliegen:

$$M = ng\mu_B JB(x)$$

$B(x)$ ist die BRILLOUIN-Funktion:

$$B(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad \text{mit } x = g\mu_B J \frac{B}{k_B T}$$

Bei hohen Temperaturen gilt auch hier $\chi = \frac{C}{T}$.

1.) Seltene Erden:

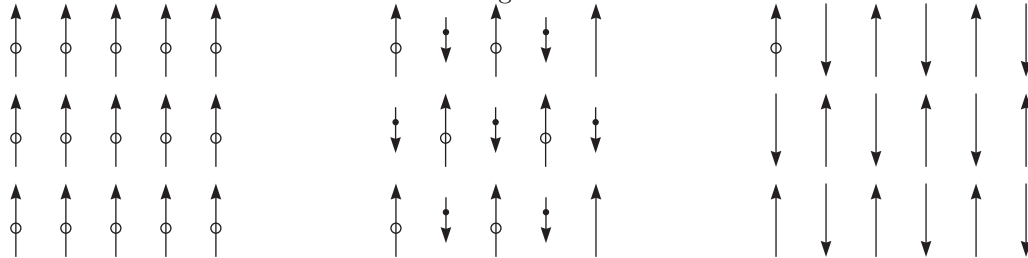
Die magnetischen Eigenschaften werden durch die 4f-Elektronen bestimmt. Die obige Vorstellung ist in Ordnung, da diese gut abgeschirmt sind.

2.) Übergangsmetalle:

Hier sind die 3d-Elektronen wichtig; deren Orbitale überlappen noch mit denen der Nachbaratome. Die Bahnmomente werden damit „gelöscht“, nur Spinbeiträge treten auf.

9.2 Ferromagnetismus

Dies ist ein kollektives Phänomen. Die magnetischen Momente werden ohne äußeres Feld ausgerichtet.



ferromagnetisch

ferrimagnetisch

antiferromagnetisch

Die Beschreibung des Ferromagnetismus ist schwierig.

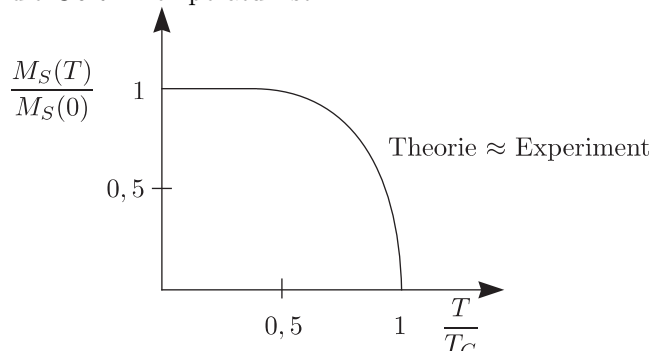
- * Austauschwechselwirkung delocalisierter Elektronen (insbesondere 3d)
- * Kooperatives Verhalten lokalisierter magnetischer Momente (insbesondere 4f)

9.2.1 Molekularfeld-Näherung

Diese Näherung ist phänomenologisch. Auf jeden Dipol wirkt neben B_0 ein Molekularfeld B_M . B_M ist kein reales Magnetfeld, sondern beschreibt die Wechselwirkung mit den umgebenden Atomen. Der Ansatz lautet:

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}_M = \vec{B}_0 + \lambda\mu_0\vec{M}$$

Die Molekularfeldkonstante λ ist eine zentrale Größe. Betrachten wir die spontane Magnetisierung, wobei T_C die CURIE-Temperatur ist.



a.) $T > T_C$: Paramagnetisch: Aber mit Austauschfeld

Hier muß das CURIE-Gesetz modifiziert werden:

$$\mu_0 M = \frac{C}{T} (B_0 + B_M) = \frac{C}{T} (B_0 + \lambda\mu_0 M)$$

Hieraus ergibt sich das CURIE-WEISS-Gesetz:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B_0} = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - T_C}$$

b.) $T \lesssim T_C: \chi \propto \frac{1}{(T_C - T)^{\frac{1}{2}}}$

Wir machen folgende Abschätzung:

$$\lambda = \frac{T_C}{C} = \frac{3k_B T_C}{n\mu_0 g^2 S(S+1)\mu_B^2}$$

Beispielsweise gilt für Eisen mit $T_C \approx 1000$ K, $g = 2$, $S = 1$ und $n = 8,5 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3}$ ein Wert von $\lambda \approx 1000$ und außerdem $M_S \approx 1,75 \cdot 10^6 \frac{\text{A}}{\text{m}}$. Für das Austauschfeld folgt:

$$B_M = \lambda\mu_0 M \approx 1000 \text{ T}$$

Dieser Wert ist riesig! Vergleiche Dipolfeld benachbarter Spins: $\frac{\mu_0 \mu_B}{a^3} \approx 0,1 \text{ T}$.

c.) Nahe T_C :

In diesem Falle müssen genauere Rechnungen mit Fluktuationen bzw. Phasenübergang 2.Ordnung durchgeführt werden.

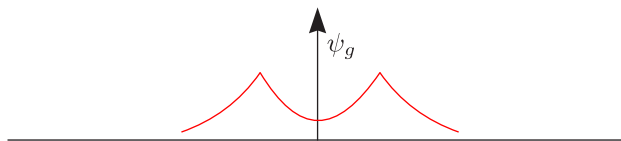
$$* T \gtrsim T_C: \chi \propto \frac{1}{(T_C - T)^{\frac{4}{3}}}$$

$$* T \lesssim T_C: \chi \propto \frac{1}{(T_C - T)^{\frac{1}{3}}}$$

9.3 Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten Elektronen

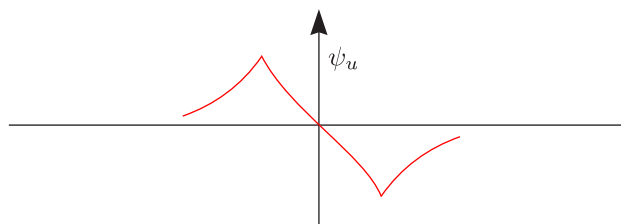
Diese liegt insbesondere bei 4f-Elektronen und ferromagnetischen Isolatoren vor. Die Frage ist nun: Warum richten sich Spins aus?? Das einfachste System ist das H_2 -Molekül. Dessen Zwei-Elektronen-Wellenfunktion ist antisymmetrisch wegen des PAULI-Prinzips.

a.) Ortsfunktion symmetrisch:



Hier sind die Spins antisymmetrisch.

b.) Ortsfunktion antisymmetrisch:



Die Spins sind in diesem Fall symmetrisch.

Die Energiedifferenz ergibt sich mit dem Austauschintegral A :

$$\Delta E = E_n - E_g = 2A > 0 \text{ bei } \text{H}_2$$

Damit wird ψ_g bevorzugt und eine antisymmetrische ($\downarrow\uparrow$) Spineinstellung.

Beim HEISENBERGmodell wird die Austauschwechselwirkung formal auf Spins übertragen:

$$\mathcal{H}_{Spin} = - \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} S_i S_j$$

Es wird also über alle Atome i und über alle Nachbarn $j \neq i$ summiert, wobei J_{ij} den Austausch beschreibt. Die Austauschkopplung ist nicht immer direkt.

a.) MnO :

Superaustausch durch O^{2-} -Ion, antiferromagnetisch

b.) 4f:

Indirekter Austausch über Leitungselektronen (RKKY-Wechselwirkung $\propto \frac{1}{r^3} \cos(2k_F r)$) (RUDERMANN, KITTEL, KASUYA, YOSIDA))

9.4 Austauschwechselwirkung zwischen delokalisierten Elektronen, Bandmagnetismus

Wichtig sind hier insbesondere die 3d-Elektronen (siehe Fe-Gruppe). Das Grundkonzept liegt in der Betrachtung zweier freier Elektronen i ($\uparrow$) und j ($\uparrow$). Die Ortswellenfunktion muß damit antisymmetrisch sein (ebene Wellen, Antisymmetrisierung der Paarwellenfunktion).

$$\begin{aligned}\psi_{ij} &= \frac{1}{\sqrt{2V}} (\exp(ik_i r_i) \exp(ik_j r_j) - \exp(ik_j r_i) \exp(ik_i r_j)) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2V}} \exp[i(k_i r_i + k_j r_j)] [1 - \exp(-i(k_i - k_j)(r_i - r_j))]\end{aligned}$$

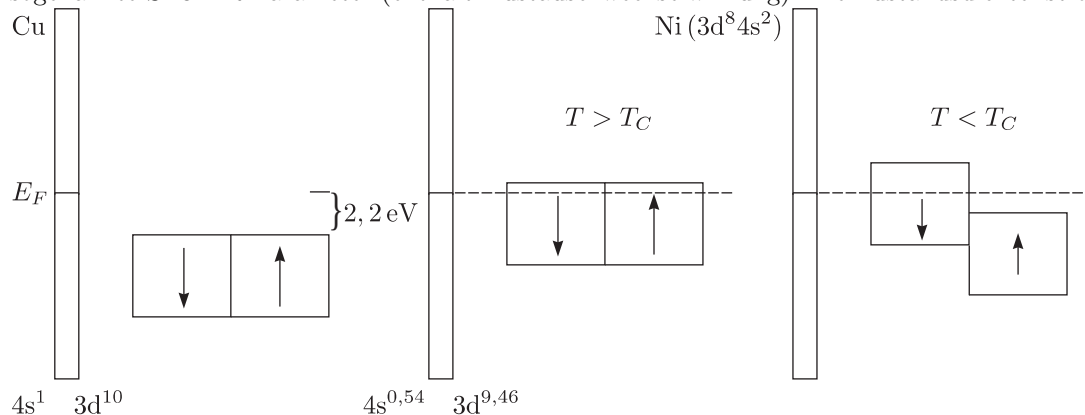
Für die Wahrscheinlichkeit für i in dV_i und j in dV_j ergibt sich:

$$|\psi_{ij}|^2 dV_i dV_j = \frac{1}{V^2} (1 - \cos[(k_i - k_j)(r_i - r_j)]) dV_i dV_j$$

- * Die Wahrscheinlichkeit wird gleich 0 für $r_i \mapsto r_j$ für beliebige k_i, k_j !
- * Es befinden sich nie zwei Elektronen mit gleichem Spin am selben Ort!
- * Die COULOMBabschirmung der Ionenrümpfe wird reduziert.
- * Es kommt zu einer Energieabsenkung.
- * Die Konfiguration $\uparrow\uparrow$ ist begünstigt!

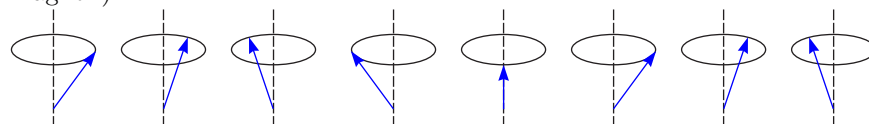
9.4.1 Basis für Band-Ferromagnetismus nach Stoner

Ferromagnetismus liegt vor für $J\tilde{F}(E_F) > 1$ mit $\tilde{D}(E_F) = \frac{V}{2N}D(E_F)$ pro Atom und Spinsorte. J ist der sogenannte STONER-Parameter (enthält Austauschwechselwirkung). Die Zustandsdichte ist offenbar wichtig.



9.5 Spinwellen, Magnonen

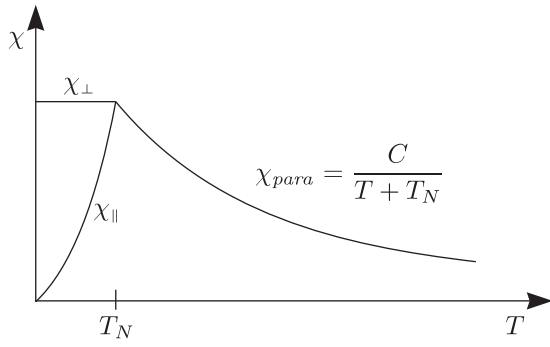
Die magnetische Anregung aus dem ferromagnetischen Grundzustand erfolgt nicht dadurch, daß ein Spin umgeklappt wird, da dies zuviel kostet. Statt dessen wird ein Spin-Moment auf alle Atome verteilt ($\Rightarrow$ Welle, Magnon).



Für die Dispersion gilt $\hbar\omega \propto 1 - \cos(qa) \propto q^2$ für kleine q .

9.6 Antiferromagnetismus

2 Ferro-Untergitter, exakte Kompensation der Magnetisierungen



Für $T > T_N$ wobei T_N die NEEL-Temperatur ist, liegt Paramagnetismus vor. Für die Magnonen gilt $\hbar\omega \propto |\sin(qa)|$.

Kapitel 10

Dielektrische und optische Eigenschaften

Das elektrische Feld führt zu einer Ladungsverschiebung.

* Metalle:

Metallelektronen führen zu einer Abschirmung der Felder (siehe unten).

* Isolatoren:

Felder führen zu einer Polarisierung.

Im allgemeinen gibt es in diesem Falle komplexe Abhängigkeiten von Frequenz und Wellenlänge.

10.1 Lokales elektrisches Feld

Betrachten wir ein Gasmolekül im elektrischen Feld. Dessen Dipolmoment beträgt $\vec{p} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E}$, wobei α die atomare Polarisierbarkeit (eventuell Tensor) ist. Die elektrische Polarisierung ergibt sich dann aus $\vec{P} = \varepsilon_0 n \alpha \vec{E}$, wobei in Gasen $\vec{E} = \text{vec} E_{\text{ext}}$ gilt, also dem angelegtem äußeren Feld entspricht. Im Festkörper ist dies jedoch anders. Da ein dichtes Material vorliegt, beeinflussen sich die Atome gegenseitig, womit ein atomar wirksames Feld $\vec{E}_{\text{lokal}}$ vorliegt. Hier gilt dann analog zu vorher $\vec{p} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E}_{\text{lokal}}$ und $\vec{P} = n \varepsilon_0 \alpha \vec{E}_{\text{lokal}}$. Man kann dies auch ausdrücken durch den Zusammenhang $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$, wobei $\vec{E}$ das makroskopische Feld und χ im allgemeinen ein Tensor ist. Hier gilt also dann $\chi \vec{E} = n \alpha \vec{E}_{\text{lokal}}$. In LORENTZ-Näherung können wir $\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_{\text{Probe}}$ annehmen. Betrachtet man eine herausgeschnittene Kugel und deren Oberflächenladungen, so gilt $\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0} \vec{P}$. Je nach Probengeometrie liegt folgender Sachverhalt vor:

* Kugel: $\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E}_{\text{ext}}$

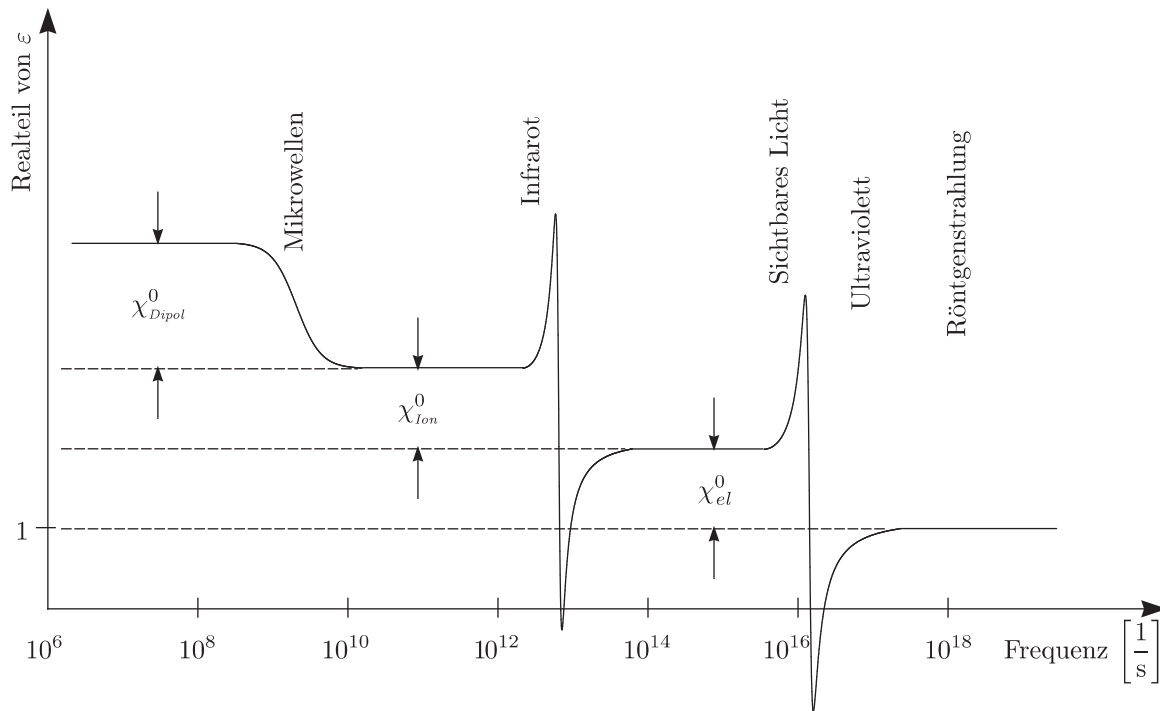
* Platte $\perp \vec{E}$: $\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E}_{\text{ext}} - \frac{2}{3\varepsilon_0} \vec{P}$

* Platte $\parallel \vec{E}$: $\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E}_{\text{ext}} + \frac{1}{3\varepsilon_0} \vec{P}$

Für die Suszeptibilität gilt $\chi = \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3}}$ (ohne lokales Feld $\chi = n\alpha$). Für die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 1 + \chi$ ergibt sich dann die CLAUSIUS-MOSSOTTI-Beziehung:

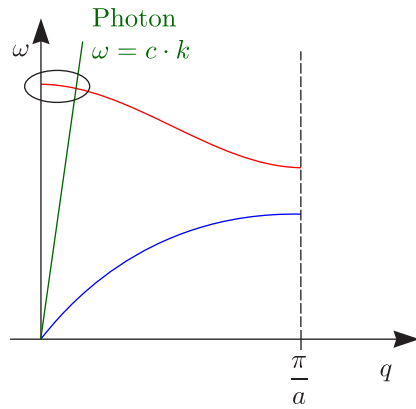
$$\boxed{\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n\alpha}{3}}$$

10.2 Elektrische Polarisation



χ_{Dipol} beschreiben Moleküle mit permanentem Dipol, durch χ_{Ion} wird die Verschiebung von Ionen beschrieben und durch χ_{el} die elektronische Polarisation. (χ_{xx}^0 stellt jeweils den niederfrequenten Grenzfall dar.)

10.2.1 Ionenpolarisation



Wir betrachten die Wechselwirkung zwischen Photonen und optischen Phononen. Zur Beschreibung benötigen wir das Oszillatormodell mit einer zweiatomigen Basis:

$$M_1 \ddot{u}_1 + 2Cu_1 - 2Cu_2 = qE_{lok}$$

$$M_2 \ddot{u}_2 + 2Cu_2 - 2Cu_1 = -qE_{lok}$$

C ist hierbei die Kraftkonstante. Wir führen an dieser Stelle die Relativbewegung $u = u_1 - u_2$, die reduzierte Masse μ und die Resonanzfrequenz $\omega_0^2 = \frac{2C}{\mu}$ ein, womit sich ergibt:

$$\mu \ddot{u} + \mu \omega_0^2 u = qE_{lok}$$

Mit $E_{lok}(t) = E_{lok}^0 \exp(i\omega t)$ als Ansatz der Zeitabhängigkeit für das elektrische Feld erhalten wir die stationäre Lösung dieser Differentialgleichung:

$$u(t) = \frac{q}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_{lok}(t)$$

Es liegt damit ein oszillierendes Dipolmoment $p(t) = qu(t)$ und elektronische Polarisierbarkeit vor.

$$P(t) = nqu(t) + n\varepsilon_0 \alpha E_{lok}(t)$$

Aus der dielektrischen Funktion

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}$$

erhalten wir folgende Abhängigkeit:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3}} + \frac{nq^2}{\varepsilon_0 \mu} \left(\frac{1}{1 - \frac{n\alpha}{3}} \right)^2 \left[\omega_0^2 - \frac{nq^2}{3\varepsilon_0 \mu \left(1 - \frac{n\alpha}{3} \right)} - \omega^2 - i\gamma\omega \right]^{-1}$$

Die neue Resonanzfrequenz aufgrund der elektrischen Felder lautet:

$$\omega_t^2 = \omega_0^2 - \frac{nq^2}{3\varepsilon_0 \mu} \frac{1}{1 - \frac{n\alpha}{3}}$$

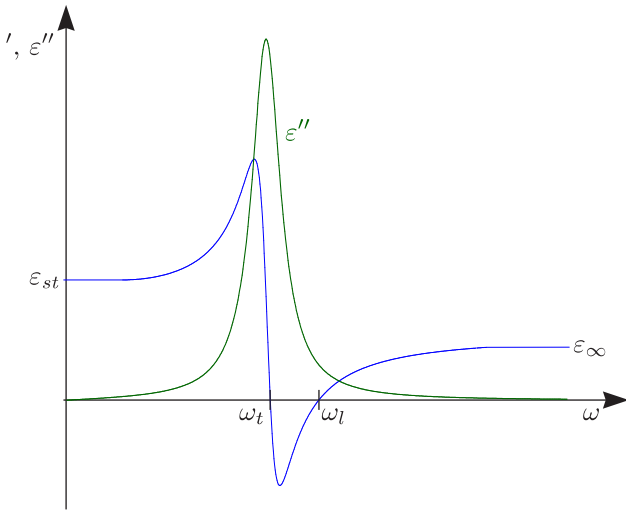
Damit ergibt sich weiter:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_t^2 (\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)}{\omega_t^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (\star)$$

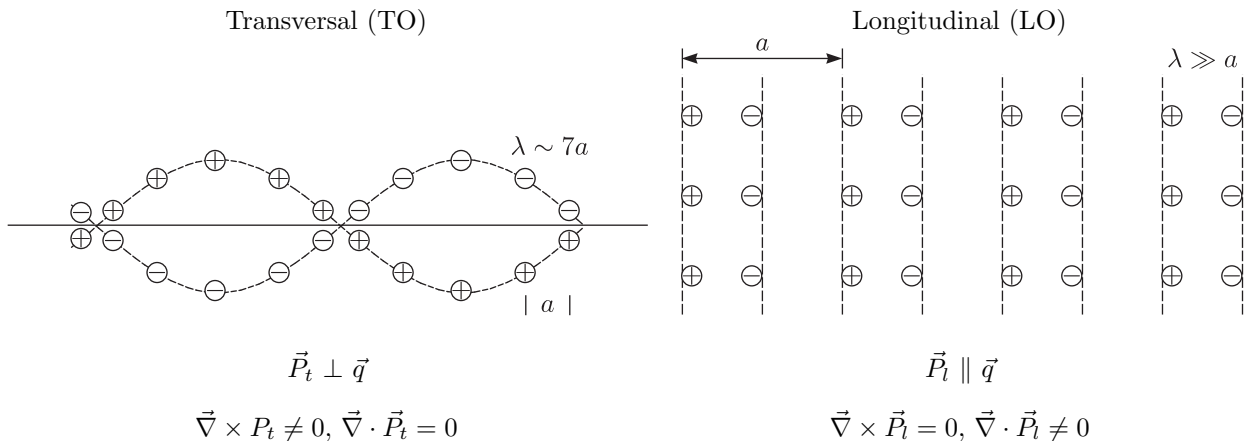
ε_∞ liegt deutlich oberhalb der Resonanz ($\hat{=}$ elektronischen Polarisation), während ε_{st} unterhalb derselbigen liegt. Wir zerlegen ε in einen Realteil ε' und einen Imaginärteil ε'' nach $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty) \omega_t^2 (\omega_t^2 - \omega^2)}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty) \omega_t^2 \gamma \omega}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$



10.3 Optische Phononen in Ionenkristallen



Die dielektrische Verschiebung ergibt sich aus:

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

Wir betrachten ein Dielektrikum ohne freie Ladungen:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E}) = \vec{\nabla} \cdot \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \stackrel{!}{=} 0$$

* Longitudinaler Fall:

Hier folgt aus $\vec{\nabla} \cdot \vec{P}_l \neq 0$: $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}_l \neq 0$ und damit $\varepsilon(\omega_l) = 0$. Wir setzen dies in Gleichung (*) ein und erhalten mit $\gamma = 0$ die LYDDANE-SACHS-TELLER-Beziehung (LST-Beziehung):

$$\frac{\omega_l^2}{\omega_t^2} = \frac{\varepsilon_{st}}{\varepsilon_\infty}$$

* Transversaler Fall:

Verkoppelt mit elektromagnetischer Welle! Aus den MAXWELL-Gleichungen ergibt sich:

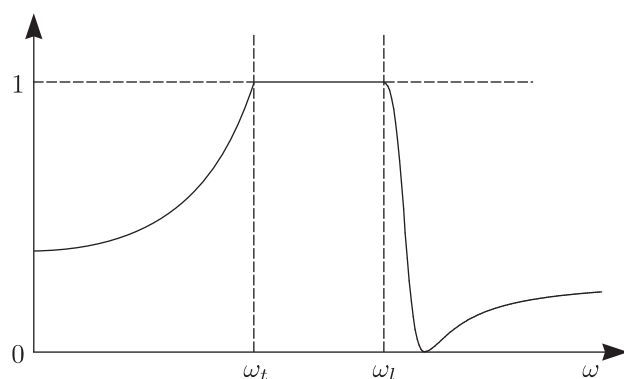
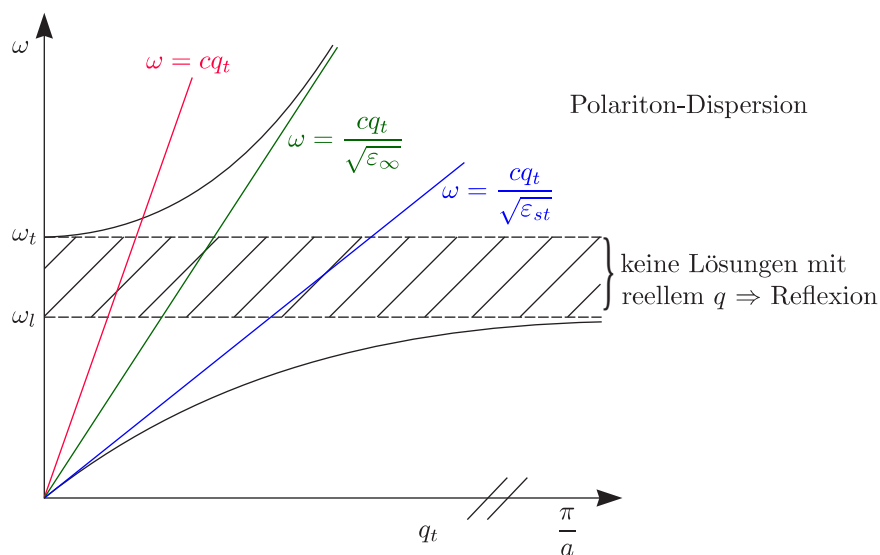
$$c^2 \vec{\nabla}^2 \vec{E} = \varepsilon(\omega) \frac{d^2 \vec{E}}{dt^2}$$

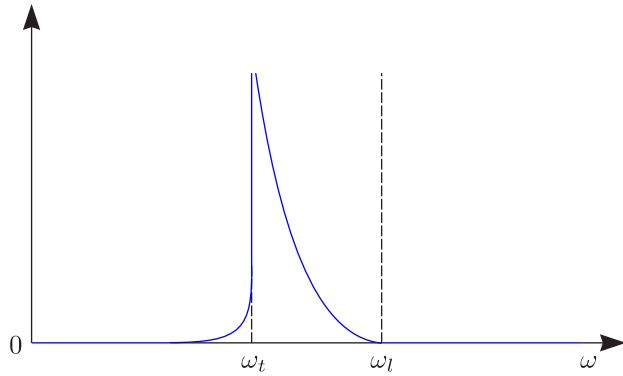
Mit dem Ansatz einer ebenen Welle für $\vec{E}$ erhält man aus dieser Differentialgleichung folgende algebraische Beziehung:

$$\omega^2 = \frac{1}{\varepsilon(\omega)} c^2 q_t^2 \text{ mit } k = q_t$$

Mit Gleichung (*) und $\gamma = 0$ erhalten wir die Polariton-Dispersionsrelation:

$$\omega^2 \left[\varepsilon_\infty + \frac{\omega_t^2 (\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)}{\omega_t^2 - \omega^2} \right] = c^2 q_t^2$$



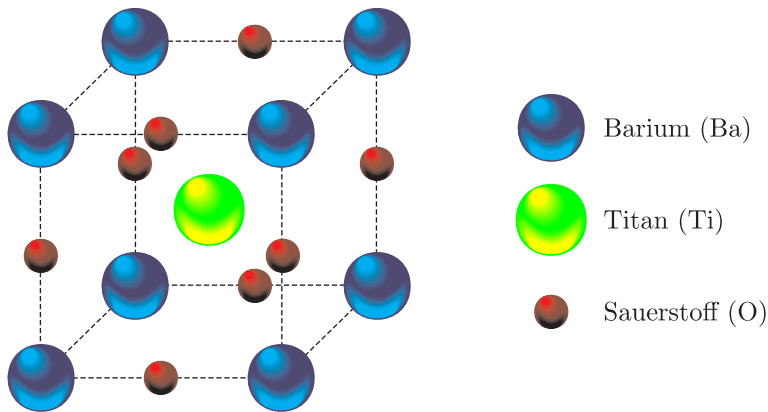


10.4 Ferroelektrizität

* $T < T_C$: Spontane Polarisation

* $T > T_C$: $\varepsilon_{st} = \frac{C}{T - T_C}$

Beispielsweise liegt bei BaTiO_3 für $T > T_C$ die Perovskit-Struktur (einfach kubisch) vor.



Aus der CLAUSIUS-MOSSOTTI-Beziehung

$$\chi = \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3}}$$

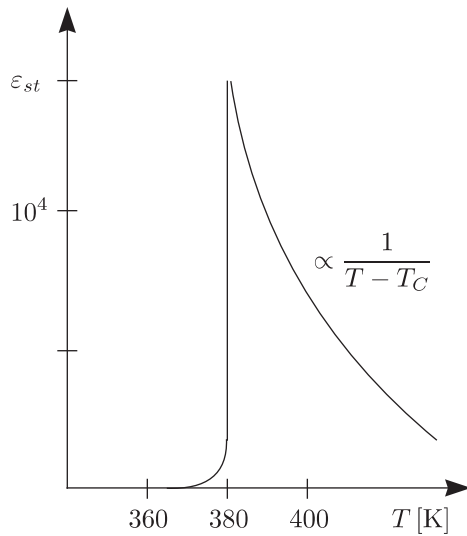
ergibt sich mit $\varepsilon = 1 + \chi$:

$$\varepsilon_{st} = \frac{1 + \frac{2}{3}n\alpha}{1 - \frac{1}{3}n\alpha}$$

Falls $n\alpha \lesssim 3$ bei $T > T_C$ gilt, kann Abkühlung den Wert $n\alpha$ noch Vergrößern. Es folgt $\varepsilon_{st} \mapsto \infty$ für $n\alpha \mapsto 3$. Die spontane Polarisation (wegen lokalem Feld) steigt mit der Verschiebung stärker als die Rückstellkraft. ($\Rightarrow$ Polarisationskatastrophe). Transversal-Optische Phononen werden „weich“:

$$\omega_t^2 \propto \frac{1}{\varepsilon_{st}} \propto T - T_C$$

Dies ist die LST-Beziehung.



10.5 Optische Eigenschaften freier Ladungsträger

Es ergeben sich keine rücktreibenden Kräfte:

$$m^* \ddot{z} + \frac{m^* \dot{z}}{\tau} = -eE(t)$$

Aus dieser Differentialgleichung ergibt sich:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + n\alpha - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*} \frac{1}{\omega^2 + \frac{i\omega}{\tau}}$$

Im allgemeinen gilt $\omega_{\text{optisch}} \gg \frac{1}{\tau}$; des weiteren ist der Ausdruck $\frac{i\omega}{\tau}$ im Nenner des obigen Bruches vernachlässigbar.

$$\boxed{\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right)} \quad \text{mit } \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}$$

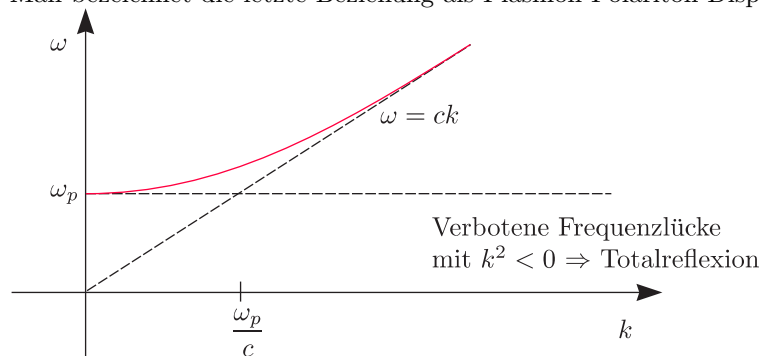
ω_p ist die sogenannte Plasmafrequenz.

10.5.1 Ausbreitung elektromagnetischer Wellen

Beschreiben wir das $\vec{E}$ -Feld als ebene Welle, so ergibt sich:

$$\omega^2 = \frac{1}{\varepsilon(\omega)} c^2 k^2 \Rightarrow \omega^2 = \omega_p^2 + \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_\infty}$$

Man bezeichnet die letzte Beziehung als Plasmon-Polariton-Dispersionsrelation:



$$\omega > \omega_p : \omega = \sqrt{\omega_p^2 + c^2 k^2}$$

Aus n folgt damit ω_p . Es ergibt sich beispielsweise:

$$n = 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3} \Rightarrow \omega_p \approx 6 \cdot 10^{15} \frac{1}{\text{s}}, \quad \lambda_p \approx 0,3 \mu\text{m}$$

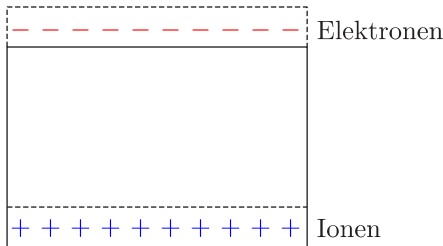
$$n = 10^{14} \frac{1}{\text{cm}^3} \Rightarrow \omega_p \approx 6 \cdot 10^{11} \frac{1}{\text{s}}, \lambda_p \approx 3 \text{ mm}$$

Für Natrium gilt $\lambda_p(\text{calc}) = 0,209 \mu\text{m}$ und $\lambda_p(\text{exp}) = 0,21 \mu\text{m}$.

10.5.2 Longitudinale Plasmaschwingungen, Plasmonen

Wieder gilt $\varepsilon = 0$ für die longitudinale Mode.

$$\varepsilon(\omega = \omega_l) = 0 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_l^2} \Rightarrow \omega_l = \omega_p$$



- * Flächenladung
- * Rücktreibende Kraft

Dies führt zu einer Plasmawelle (Volumen-, Oberflächenplasmonen).

10.6 Exzitonen

Durch optische Anregung entstehen Elektron-Loch-Paare, sogenannte Exzitonen in Halbleitern und Isolatoren; Elektron und Loch sind dabei lose gebunden. Man unterscheidet zwischen:

- * FRENKEL-Exzitonen:
Elektron und Loch befinden sich auf demselben Molekül/Atom.

- * MOTT-WANNIER-Exzitonen:

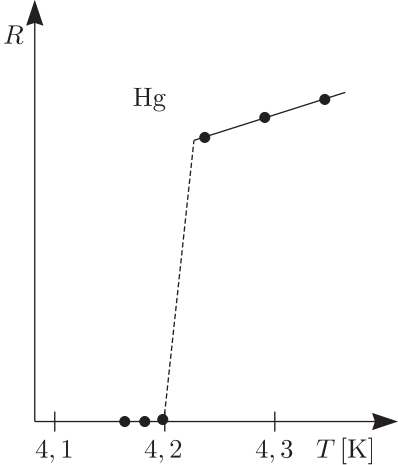
Diese treten insbesondere bei Halbleitern auf. Das Elektron-Loch-Paar besitzt eine Größe von $\approx 50 \text{ \AA}$. Durch das Wasserstoffmodell mit reduzierter effektiver Masse lassen sich solche Exzitonen gut beschreiben:

$$\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

Kapitel 11

Supraleitung

Der Effekt der Supraleitung wurde im Jahre 1911 von H.K.ONNES entdeckt.



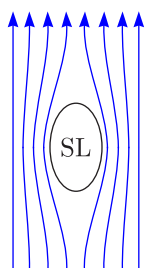
11.1 Phänomenologie

Hierbei verschwindet der Widerstand „sprunghaft“ bei T_c . Im folgenden wird T_c für verschiedene Element und Verbindungen aufgelistet:

Elemente	T_c [K]	Verbindungen	T_c [K]
Al	1,19	NbSn ₂	2,6
Sn	3,72	Nb ₃ Sn	18,0
Hg	4,15	Nb ₃ Ge	23,2
Pb	7,2	La _{1,8} Sr _{0,8} CuO ₄	36,2
Nb	9,2	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92
		HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+x}	133

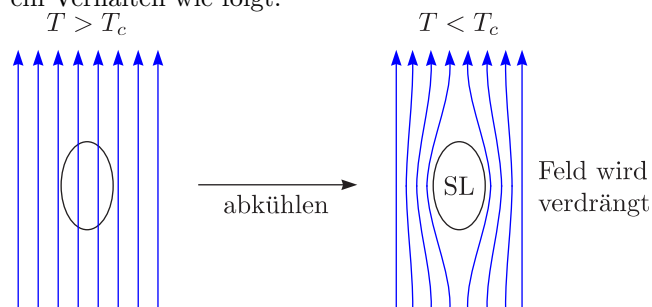
Supraleitung tritt aufgrund der starken B -Felder nicht in Ferromagneten auf. Auch ist sie in „guten“ Metallen (Au, Ag, Cu, Pt) nicht möglich, da hier die Streuung am Gitter (Elektron-Phonon-Wechselwirkung) wichtig ist.

11.1.1 Meißner-Ochsenfeld-Effekt

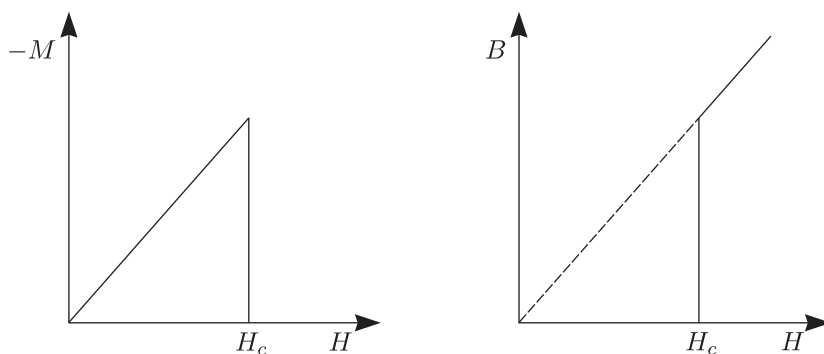


Supraleiter sind absolute Diamagnete und ideale Leiter. Aus $\chi = -1$ folgt nämlich $\vec{M} = -\vec{H}$ und damit $B = \mu_0(H + M) = 0$. Legt man bei $T < T_c$ ein äußeres Feld an, so wird das äußere Feld verdrängt.

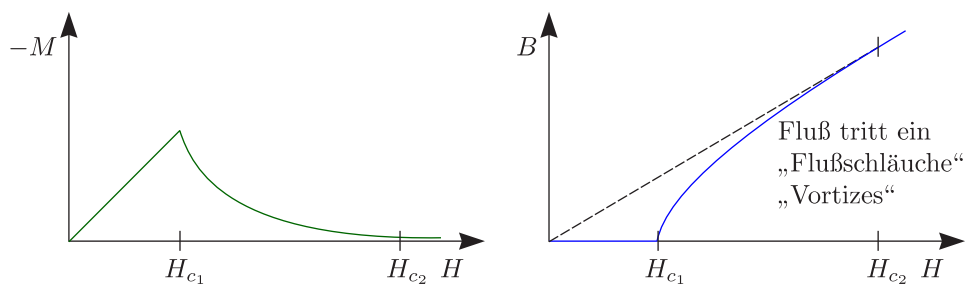
Dies würde jedoch auch bei einem idealen Leiter auftreten. Beim Meißner-Ochsenfeld-Effekt haben wir jedoch ein Verhalten wie folgt:



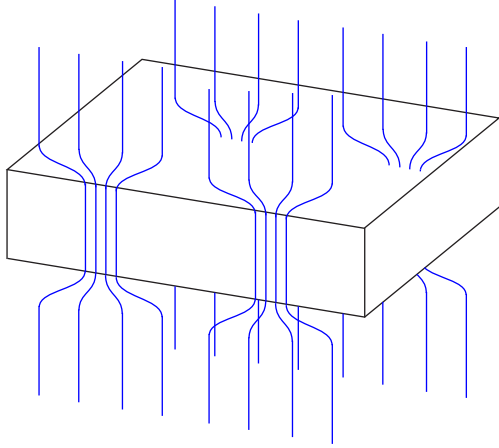
* Supraleiter 1. Art, Typ 1: Reine Metalle



* Supraleiter 2. Art, Typ 2: Legierungen, amorphe Metalle, CuO-Supraleiter



Als Beispiel einer Realisierung betrachten wir das Vortex-Wirbelgitter:



Es besteht ein quantisierter Fluß $\phi_0 = \frac{h}{2e}$ und damit entstehen Supraströme.

Die erste phänomenologische Theorie der Supraleitung stellte F.U.H LONDON im Jahre 1935 auf:

* 1.LONDONGleichung: $\frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E}$

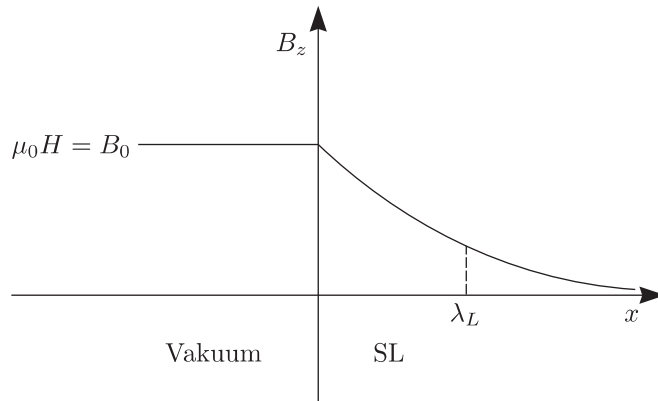
Wegen $\sigma = \infty$ ist $E = 0$ und damit gilt $j = \text{const.}$ Aus der MAXWELL-Gleichung $\text{rot } \vec{E} = -\dot{\vec{B}}$ folgt:

$$\frac{d}{dt} \left(\text{rot } \vec{j} + \frac{n_s e^2}{m} \vec{B} \right) = 0$$

Dies entspricht einem idealen Leiter.

* 2.LONDONGleichung: $\text{rot } \vec{j} = -\frac{n_s e^2}{m} \vec{B}$ (MEISSNER-OCHSENFELD-Effekt)

Dies führt zu einer endlichen Eindringtiefe des B -Feldes.



$$j_y(x) = j_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right), \quad B_z(x) = B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) \quad \text{mit } j_0 = \frac{B_0}{\mu_0 \lambda_L} \quad \text{und } \lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}}$$

λ_L nennt man LONDONSche Eindringtiefe und n_s bezeichnet die Dichte der supraleitenden Ladungsträger. Es gilt $n_s \mapsto 0$ für $T \mapsto T_c$ und damit $\lambda_L \mapsto \infty$.

11.1.2 Thermodynamische Betrachtungen

Die freie Enthalpie setzt sich zusammen als $G(T, p, B) = U - TS + pV - VM B$. Es sei $T < T_c$: Für $B = 0$ gilt offenbar $G_s(B = 0, T) < G_n(B = 0, T)$, aber $G = G(B)$. Mit $dU = T dS - p dV + V B dM$ erhält man:

$$dG = -S dT + V dp - VM dB$$

Mit konstantem Druck und $\chi = -1$ ergibt sich des weiteren:

$$dG_s = -S dT + \frac{V}{\mu_0} B dB$$

$$G_s(B, T) = G_s(0, T) + \int_0^B \frac{V}{\mu_0} B' dB' = G_s(0, T) + \frac{VB^2}{2\mu_0}$$

Die Feldverdrängung erhöht G_s . Der Übergang zum Normalleiter findet statt bei $B_c = \mu_0 H_c$.

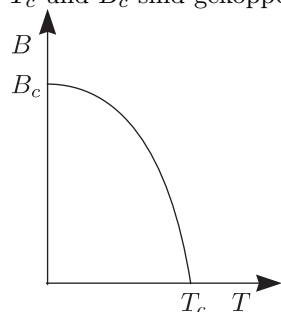
$$G_s(B_c, T) = G_n(B_c, T) \simeq G_n(0, T)$$

PAULI-Para- und LANDAU-Dia-Magnetismus seien vernachlässigt.

$$\underbrace{G_n(0, T) - G_s(0, T)}_{\text{Kondensationsenergie}} = \frac{VB_c^2}{2\mu_0}$$

$$B_c = B_c(T) = B_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

T_c und B_c sind gekoppelt.



Berechnen wir weiterhin die spezifische Wärme; mit $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ und $C = T \frac{\partial S}{\partial T}$ folgt:

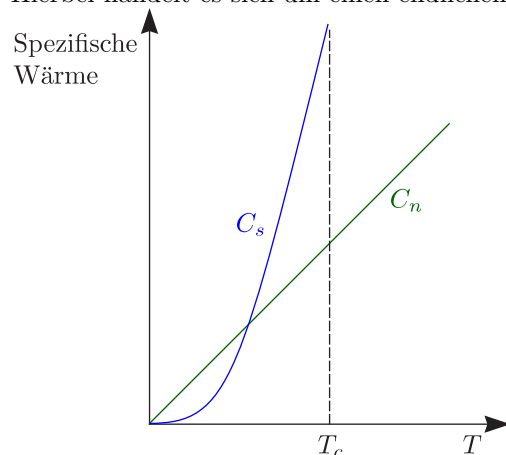
$$\Delta S = S_s - S_n = \frac{VB_c}{\mu_0} \frac{\partial B_c}{\partial T}$$

$$\Delta C = C_s - C_n = \frac{VT}{\mu_0} \left[B_c \frac{d^2 B_c}{dT^2} + \left(\frac{\partial B_c}{\partial T} \right)^2 \right]$$

Für $T \mapsto T_c$ folgt $B_c \mapsto 0$:

$$\boxed{\Delta C = \frac{VT}{\mu_0} \left(\frac{\partial B_c}{\partial T} \right)^2}$$

Hierbei handelt es sich um einen endlichen Sprung.



11.2 Mikroskopische Beschreibung

11.2.1 BCS-Theorie

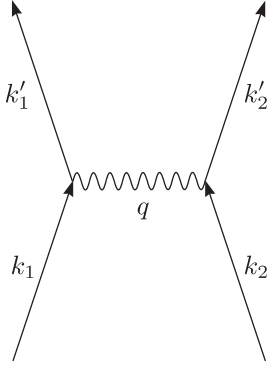
Diese wurde 1957 von BARDEEN, COOPER und SEHRIEFER aufgestellt. Deren Basis schuf FRÖHLICH mit:

* 1950: Elektronen-Wechselwirkung über Phononen

* 1950: Isotopeneffekt: $T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \propto \omega_D$

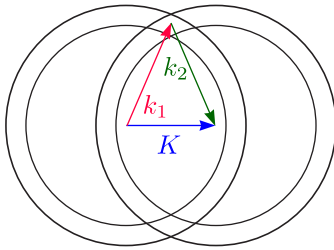
* 1956: COOPER-Paare

Es findet ein Austausch virtueller Phononen statt:



Bei diesem Prozeß gilt natürlich Impulserhaltung:

$$k_1 + k_2 = k'_1 + k'_2 = L$$



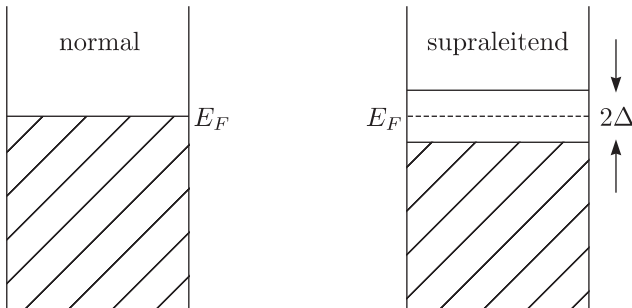
Für $T = 0$ existieren freie Zustände in der Schale $E_F < E < E_F + \hbar\omega_D$ der Dicke $\delta k = \frac{m_D}{\hbar k_F}$. Der Phasenraum ist am größten für $K = 0$. Genau dann liegt das COOPERpaar ($\uparrow, \downarrow$) [s-Wellen-Supraleiter] oder auch ($\uparrow, \uparrow$) [p-Wellen-Supraleiter] vor.

Die Wechselwirkung für Elektronen aus $E_F < E < E_F + \hbar\omega_D$ ergibt sich als $V_{kk'} = -V_0$. Damit folgt der Energiegewinn des COOPERpaares gegenüber zwei freien Elektronen bei E_F :

$$\delta E \simeq 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{2}{V_0 D(E_F)}\right)$$

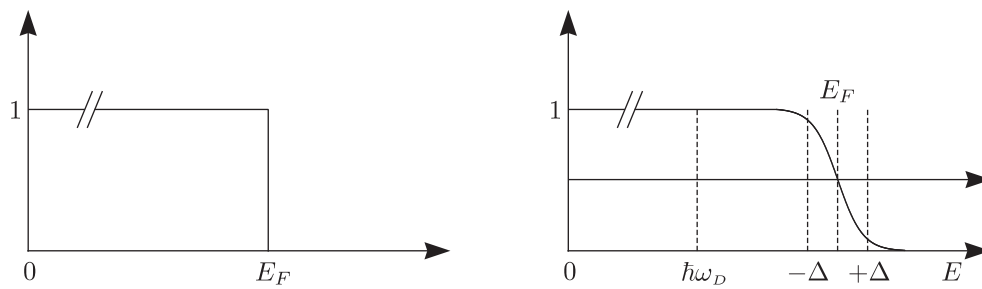
Der BCS-Grundzustand ($T = 0$) ist mit einer Energielücke Δ behaftet:

$$\Delta \approx 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{2}{V_0 D(E_F)}\right)$$



Alle Elektronen bilden COOPERpaare. Ein ϕ -COOPERpaar ist ein hochkorrelierter Zustand mit einer makroskopischen Wellenfunktion ($\approx 1000 \text{ \AA}$).

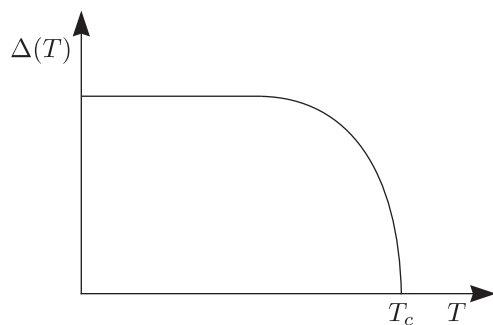
Wahrscheinlichkeit für Paar-Besetzung:



Dies ist näherungsweise eine Fermiverteilung bei $T \approx T_c$. Die BCS-Theorie besagt weiter, daß

$$\Delta(0) = 1,76k_B T_c$$

gilt. Für $T \neq 0$ beschreibt $\Delta(T)$ folgenden Graphen:



Ein Nachweis der Energielücke kann durch die spezifische Wärme oder auch Tunnelexperimente erfolgen.

11.3 Makroskopische Wellenfunktion

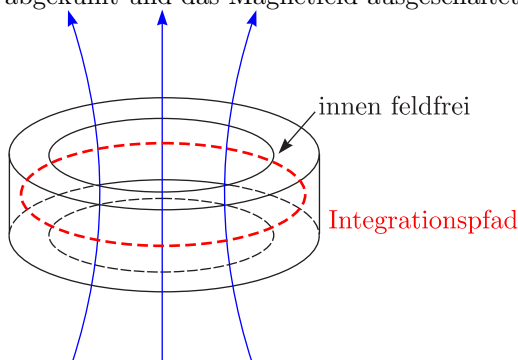
COOPERpaare haben Spin 0, sind also Bosonen und können damit in einen gemeinsamen Zustand kondensieren mit einer makroskopischen Wellenfunktion:

$$\psi = \psi_0 \exp(i\varphi(r)) = \sqrt{n_s} \exp(i\varphi(r))$$

$\psi\psi^* = n_s$ beschreibt die Dichte der COOPERpaare und $\varphi(r)$ ist eine Phase, die über makroskopische Dimensionen wohldefiniert ist.

11.3.1 Flußquantisierung

Besitzt der Ring eine Temperatur $T > T_c$, so wird ein Magnetfeld angelegt. Danach wird der Ring auf $T < T_c$ abgekühlt und das Magnetfeld ausgeschaltet. Der Fluß bleibt dann gefangen!



Integriert man entlang des eingezeichneten Pfades, so ergibt sich bei einem vollständigen Umlauf $\Delta\varphi = p \cdot 2\pi$, wobei p eine ganze Zahl ist. Für j gilt:

$$j = -i \frac{\hbar q}{2M} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) - \frac{q^2}{M} \vec{A} \psi^* \psi$$

Im Innern des Ringes gilt $j = 0$. Mit $q = -2e$ und $M = 2m$ erhält man:

$$0 = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \left[\frac{\hbar}{e} \vec{\nabla} \varphi + 2\vec{A} \right]$$

Für das Umlaufintegral ergibt sich unter anderem mit dem STOKESSchen Satz:

$$0 = -\frac{\hbar}{e} \oint \vec{\nabla} \varphi \, d\vec{s} - 2 \oint \vec{A} \, d\vec{s} = -\frac{\hbar}{e} \cdot (p \cdot 2\pi) - 2 \int \vec{B} \, d\vec{f} = -\frac{\hbar}{e} \cdot (p \cdot 2\pi) - 2\phi$$

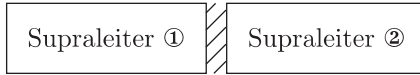
Damit können wir den Fluß ϕ berechnen:

$$\phi = p \frac{\hbar}{2e} = p\phi_0$$

$$\phi_0 = \frac{\hbar}{2e} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2 \text{ Fluxoid}$$

11.4 Josephson-Effekt

Dieser wurde von JOSEPHSON 1962 entdeckt. Zwischen zwei Supraleitern befindet sich eine dünne Isolatorschicht:



dünnere Isolator

Durch diese Schicht können nicht nur Einzelelektronen, sondern auch COOPERpaare tunneln.

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \mu_1 \psi_1 + K \psi_2, \quad i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \mu_2 \psi_2 + K \psi_1$$

μ_1 und μ_2 sind „chemische Potentiale“. Bei $U = 0$ gilt $\mu_1 = \mu_2$ und bei $U \neq 0$ ist $\mu_2 - \mu_1 = -2eU$. K beschreibt die Kopplung durch das Tunneln. Wir nehmen an, daß beide supraleitende Materialien die gleiche Temperatur haben; damit gilt also $n_{s1} = n_{s2} = n_s$. Mit der Wellenfunktion (siehe oben) und $n_s = n_s(t)$, $\varphi = \varphi(t)$ erhalten wir:

$$\dot{n}_{s1} = \frac{2K}{\hbar} n_s \sin(\varphi_2 - \varphi_1) = -\dot{n}_{s2} \quad (1)$$

$$\hbar(\dot{\varphi}_2 - \dot{\varphi}_1) = -(\mu_2 - \mu_1) \quad (2)$$

1.) Fall: $U = 0$

Aus Gleichung (2) folgt $\varphi_1 - \varphi_2 = \text{const}$ und aus Gleichung (1) ergibt sich $\dot{n}_s \neq 0$. Es fließt dann ein Strom (JOSEPHSON-Gleichstrom-Effekt)! Die Aufladung verhindert das Entstehen einer Stromquelle.

2.) Fall: $U \neq 0$

Es gilt $\mu_2 - \mu_1 = -2eU$; die Phasendifferenz wächst proportional zu t . Durch Integration von Gleichung (2) ergibt sich:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{2eU}{\hbar} t + \varphi_0 = \omega_J t + \varphi_0$$

$$I_J = I_{max} \sin(\varphi_2 - \varphi_1) = I_{max} \sin(\omega_J t + \varphi_0)$$

Es gilt also $I_J \propto \dot{n}_{s1}$ und $I_{max} \propto n_s K$. Dieses Verhalten bezeichnet man als JOSEPHSON-Wechselstrom-Effekt. Eine supraleitende Schleife mit 2 JOSEPHSON-Kontakten ist ein empfindliches Instrument zum Nachweis eines eingeschlossenen magnetischen Flusses (SQUID).

