Festkörperphysik

nach den Vorlesungen von Prof. Dr. Karl Leo und Prof. Dr. Joachim Wosnitza (Wintersemester 2008/09 und Sommersemester 2009)

Herausgegeben von

Die Skript-Spezialist AGes

Jeffrey Kelling Felix Lemke Stefan Majewsky

Stand: 22. Juni 2009

Inhaltsverzeichnis

1 1	uktur v	on Festkorpern
1.1	Krista	
	1.1.1	Beschreibung durch Gitter und Basis
	1.1.2	Kristallsysteme und Bravais-Gitter
	1.1.3	Kristallsymetrien und Punktgruppen
	1.1.4	Das reziproke Gitter. Kristallebenen
1.2	Klassi	fikation nach Bindungsarten
	1.2.1	Kovalente Bindung
	1.2.2	Ionische Bindung
	1.2.3	Metallische Bindung
	1.2.4	van-der-Waals-Bindung. Wasserstoffbrückenbindung
1.3	Struk	turbestimmung durch Beugung am Kristall
	1.3.1	Bragg-Formulierung
	1.3.2	Laue-Formulierung
	1.3.3	Methoden der Röntgenbeugung
	1.3.4	Struktur- und Formfaktor
1.4	Gitter	defekte
	1.4.1	Punktdefekte
	1.4.2	Versetzungen
	1.4.3	Korngrenzen und Oberflächen
Dyı	namik v	on Kristallgittern
2.1	Gitter	schwingungen
	2.1.1	Einatomige Kette
	2.1.2	Zweiatomige Kette
	2.1.3	Dreidimensionale Schwingungen
	2.1.4	Phononenspektroskopie
	2.1.5	Neutronenstreuung
2.2	Thern	nische Eigenschaften von Kristallgittern
	2.2.1	Spezifische Wärme
	2.2.2	Wärmeausdehnung
	2.2.3	Wärmeleitung
2.3	Elasti	sche Eigenschaften von Festkörpern
	2.3.1	Elastische Konstanten
	2.3.2	Plastische Verformung

		3.1.1 Gleichstromleitfähigkeit	42
		3.1.2 Hall-Effekt	43
		3.1.3 Wechselstrom-/optische Leitfähigkeit	44
		3.1.4 Thermodynamische Eigenschaften	44
	3.2	Sommerfeld-Modell: Grundzustand	45
	3.3	Thermische Anregungen: Fermi-Dirac-Verteilung	46
	3.4	Spezifische Wärme im Sommerfeld-Modell	47
	3.5	Transporteigenschaften im Sommerfeld-Modell	49
4	Elek	ktronen im periodischen Potential	50
	4.1	Bloch-Zustände	50
	4.2	Elektronen im schwachen periodischen Potential	52
	4.3	Brillouinzonen und Fermiflächen	54
	4.4	Näherung für stark gebundene Elektronen	57
5	Hall	bklassische Dynamik von Kristallelektronen	60
	5.1	Halbklassische Bewegungsgleichungen	60
	5.2	Effektive Masse, Elektronen und Löcher	62
	5.3	Boltzmann-Gleichung	00
		0	63
	5.4	Elektronische Streuprozesse in Metallen	63 67
	$5.4 \\ 5.5$	Elektronische Streuprozesse in Metallen	63 67 68
6	5.4 5.5 Hal l	Elektronische Streuprozesse in Metallen	63 67 68 70
6	5.4 5.5 Hall 6.1	Elektronische Streuprozesse in Metallen Elektron-Elektron-Wechselwirkung Elektron-Elektron-Wechselwirkung Elektron-Elektron-Wechselwirkung bleiter Die elektrische Leitfähigkeit	 63 67 68 70 70
6	 5.4 5.5 Hall 6.1 6.2 	Elektronische Streuprozesse in Metallen Elektron-Elektron-Wechselwirkung Elektron-Elektron-Wechselwirkung Elektron-Elektron-Wechselwirkung bleiter Die elektrische Leitfähigkeit Konzentration der Ladungsträger Elektron-Elektron-Elektron-Elektron-Wechselwirkung	 63 67 68 70 70 72
6	 5.4 5.5 Hall 6.1 6.2 6.3 	Elektronische Streuprozesse in Metallen Elektronische Streuprozesse in Metallen Elektron-Elektron-Wechselwirkung Elektronische Streuprozesse in Metallen bleiter Die elektrische Leitfähigkeit Konzentration der Ladungsträger Elektronische Streuprozesse in Metallen Dotierte Halbleiter Elektronische Streuprozesse in Metallen	 63 67 68 70 70 72 73
6	 5.4 5.5 Hall 6.1 6.2 6.3 6.4 	Elektronische Streuprozesse in Metallen Elektron-Elektron-Wechselwirkung Elektron-Elektron-Wechselwirkung Elektron-Elektron-Wechselwirkung bleiter Die elektrische Leitfähigkeit Die elektrische Leitfähigkeit Elektron-Elektron-Wechselwirkung Die elektrische Leitfähigkeit Elektron-Wechselwirkung Dotierte Halbleiter Elektron-Wechselwirkung Der p-n-Übergang Elektron-Wechselwirkung	 63 67 68 70 70 72 73 76

Stichwortverzeichnis

Vorwort

Bevor Ihr beginnt, mit diesem Skript zu arbeiten, möchten wir Euch darauf hinweisen, dass dieses Skript weder den Besuch der Vorlesung noch das selbstständige Nacharbeiten des Stoffes ersetzt. Wer das nicht verstanden hat, bei dem kann die Benutzung des Skriptes für Probleme insbesondere im Verständnis des Stoffes sorgen.

Das liegt daran, dass das Skript nicht als vorgekauter Wissensspeicher zu verstehen ist. Das hier ist eine Abschrift des Inhaltes, den die Vorlesung zu vermitteln versucht. Nicht enthalten sind zum Beispiel mündliche Kommentare des Professoren, auch wenn diese im individuellen Falle oft erst den Groschen fallen lassen.

Gut geeignet ist das Skript einfach gesagt als Wissensstütze, also zum Beispiel zum schnellen Nachschlagen; außerdem zum Wiederholen früheren Stoffes, sofern ein ausreichendes Grundverständnis vorhanden ist. Nach diesen einleitenden Worten wünschen wir Euch viel Spaß bei der Arbeit mit diesem Skript und viel Erfolg beim Studium!

> Die AGeS-Redaktion www.ages-skripte.org

P.S. Wir suchen immer Helfer, die unsere Skripte um neue Inhalte erweitern, Fehler suchen, oder das Layout ansprechender gestalten wollen. Wenn Ihr Lust habt, meldet Euch über unsere Webseite.

1 Struktur von Festkörpern

Wie grenzt man die Festkörper von Gasen und Flüssigkeiten ab? Dazu betrachten wir die Verteilung der Atome im Material, bzw. die Wahrscheinlichkeit, nach einer bestimmten Wegstrecke auf ein anderes Atom zu treffen.

- Im Gas sind die Atome zufällig verteilt, jedoch mit einem Mindestabstand. Oberhalb dieses Mindestabstandes ist die Auftreffwahrscheinlichkeit konstant.
- In einer Flüssigkeit sind die Abstände der Atome nicht mehr ganz zufällig und es gibt gewisse Vorzugsabstände.
- Der nächste Schritt wäre ein *amorpher* Festkörper mit einer Nahordnung. Hier bilden sich die Vorzugsabstände noch deutlicher heraus.
- Der *kristalline* Festkörper ist der Körper mit der größten Ordnung. Alle Positionen sind fest vorgegeben. Hier haben wir eine Fernordnung, das heißt, wir haben immer wiederkehrende Abstände.

Während Gase und kristalline Festkörper klar identifiziert sind, verschwimmt die Grenze zwischen Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern. Ein wichtiges Beispiel ist Teer, das bei Raumtemperatur Eigenschaften eines Festkörpers aufweist, aber auch tropft. (In einem Experiment tropft eine Teerprobe einmal alle neun Jahre.)

1.1 Kristallstrukturen

Ordnung eine wiederkehrende Struktur in der Anordnung der Atome eines Festkörpers

Fernordnung eine Ordnung mit langreichweitiger Periodizität

Wir betrachten den idealisierten Fall eines unendlichen kristallinen Festkörpers mit einer Fernordnung unendlicher Reichweite. Solche idealen Festkörper werden als **einkristalline** Festkörper bezeichnet. In der Realität reicht durchaus ein sehr kleines Stück des Körpers, um die gefunden Eigenschaften wiederzufinden, da wir einen mikroskopischen Maßstab verwenden.

Die schrittweise Abschwächung der Forderungen an den einkristallinen Festkörper führt auf:

- polykristalline Festkörper
- nanokristalline Festkörper
- amorphe Festkörper

1.1.1 Beschreibung durch Gitter und Basis

Die Grundidee ist, die Ordnung durch ein Kristallgitter zu erfassen, welches sich aus einem mathematischen Gitter und einer physikalischen Basis zusammensetzt.

Bravais-Gitter

gedachte Menge von Punkten im Raum mit $\vec{R} = \sum_{i} n_i \cdot \vec{a}_i$ (für $n_i \in \mathbb{Z}$)

Die Vektoren \vec{a}_i werden als **primitive Transformationen** bezeichnet, und sind für ein gegebenes Bravais-Gitter natürlich nicht eindeutig. Sie spannen aber die sogenannte **Elementarzelle** auf. Die Elementarzelle enthält die Symmetrie des Gitters. Die Überdeckung der Elementarzelle bildet dann das vollständige Gitter. Jeder Elementarzelle kann man genau einen Punkt zuordnen (im zweidimensionalen Fall zum Beispiel die "linke untere" Ecke, oder ein Viertel aller Ecken).

primitive Beschreibung

nur ein Gitterpunkt pro Elementarzelle

nichtprimitive Elementarzelle

Verwendung zentrierter Gitter

Bei einer primitiven Beschreibung gehört zu jeder Elementarzelle ein pri-

mitiver Vektor $R = \sum_{i} n_i \cdot \vec{a}_i$. Man wählt häufig als primitive Elementarzelle die **Wigner-Seitz-Zelle**. Die Bildungsvorschrift für diese Zelle lautet wie folgt:

- Suche die nächsten Nachbarn eines Gitterpunktes.
- Bilde die Mittelsenkrechten auf den Verbindungslinien.
- Die Zelle ergibt sich als die Fläche, die von den Mittelsenkrechten begrenzt wird.

Bei der Wigner-Seitz-Zelle liegt der Gitterpunkt, der zu der Elementarzelle gehört, stets im Zentrum der Zelle. Aus Geometrieüberlegungen erhält man, dass es nur Gitter mit ein-, zwei-, drei-, vier- und sechszähligen Rotationssymmetrien geben kann. Man kann zwar auch Gitter mit Ordnung und fünfzähliger Rotationssymmetrie finden, aber diese sind nicht ferngeordnet.

Beispiel im Zweidimensionalen

1.1.2 Kristallsysteme und Bravais-Gitter

Im Dreidimensionalen gibt es genau die folgenden sieben Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter. Die Kristallsysteme lauten wie folgt: (Die Längen der primitiven Transformationsvektoren seien a_1 bis a_3 und die Winkel zwischen ihnen heißen α bis γ .)

	Vektoren	Winkel	Kristallsystem
	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$	triklin
	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \gamma = 90^{\circ}, \beta \neq 90^{\circ}$	monoklin
	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	orthorhombisch
	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	tetragonal
	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma = 120^{\circ}$	hexagonal
	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$	rhomboedrisch/trigonal
l	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	kubisch



Verschiedene Elementarzellen



Die sieben fehlenden Bravais-Gitter erhält man durch Hinzunahme zentrierter Gitter. Für das kubische Kristallgitter gibt es zum Beispiel das **kubisch-raumzentrierte Kristallgitter** (in der Mitte eines jeden "Würfels" ist noch ein Punkt enthalten) und das **kubisch-flächenzentrierte Kristallgitter** (in der Mitte einer jeden "Würfelseitenfläche" ist noch ein Punkt enthalten).

Am häufigsten treten kubische, hexagonale und tetragonale Gitter auf. Diese wollen wir näher untersuchen und einige wichtige Beispiele nennen:

- einfach kubisches Gitter (simple cubic, sc): z.B. α -Polonium
 - 6 nächste Nachbarn in der Entfernung $a_1 = a_2 = a_3 = a_3$
 - Volumen einer Elementarzelle: $V = a^3$
- kubisch-flächenzentriertes Gitter (face-centered cubic, fcc): z.B. Aluminium, Blei, Kupfer
 - 12 nächste Nachbarn
 - Einen Satz primitiver Elementarvektoren erhält man aus den Vektoren von einem Eckpunkt zu den nächstgelegenen Flächenzentren.
 - Volumen der primitiven Elementarzelle: $V = a^3/4$ (nur ein Viertel des Volumens der kubischen Elementarzelle)
 - entspricht der kubisch dichtesten Kugelpackung (ABC-ABC-Stapelung)
- kubisch-raumzentriertes Gitter (body-centered cubic, bcc): z.B. Alkali-Metalle, Chrom, α -Eisen
 - 8 nächste Nachbarn
 - Einen Satz primitiver Elementarvektoren erhält man aus zwei Würfelkanten und einer halben Raumdiagonale.
 - -Volumen der primitiven Elementarzelle: $V=a^3/2$ (die Hälfte des Volumens der kubischen Elementarzelle)

In der Praxis benötigt man einige weitere Gitter, die keine Bravais-Gitter sind. Um diese Gitter zurückzuführen ist eine andere Definition des Bravais-Gitters hilfreich.

Bravais-Gitter

Gitter, bei dem jeder Gitterpunkt eine identische Umgebung hat

- Diamantgitter: tetraedrisch koordinierte Materialen wie z.B. Diamant, Silizium, Germanium
 - zwei gegeneinander um $\vec{x} = 1/4 \cdot \vec{a}_1 + 1/4 \cdot \vec{a}_2 + 1/4 \cdot \vec{a}_3$ verschobene überlagerte fcc-Gitter
 - Bravais-Beschreibung: fcc mit Basis aus zwei Atomen

Ein Kristallgitter besteht aus einem Bravais-Gitter und einer Basis. Die **Basis** ist ein Satz von Basisvektoren, die die Position der Atome zu den Gitterpunkten bezeichnet. Im trivialen Fall, dass die Basis nur ein Atom enthält, kann man den Basisvektor $\vec{b}_1 = 0$ wählen. Für Basisvektoren $\vec{b}_1, \ldots, \vec{b}_n$ ist die Position eines Atomes gegeben durch $\vec{r}_i = \vec{R} + \vec{b}_i$, wobei \vec{R} einen beliebigen Gitterpunkt darstellt. Im Allgemeinen können mehrere Arten von Atomen vorkommen, dann ist durch den verwendeten Basisvektor auch die Art des Atomes festgelegt. (Im Natriumchloridgitter würde zum Beispiel bei $\vec{R} + \vec{b}_1$ immer ein Natrium-Ion und bei $\vec{R} + \vec{b}_2$ immer ein Chlorid-Ion sitzen.)



Komplexes Kristallgitter

Mit diesem Kalkül kann man auch Nicht-Bravais-Gitter durch Bravais-Gitter ausdrücken, zum Beispiel das "Bienenwabenmuster" im rechten Bild: Die grünen Ovale sind die Elementarzellen des zugrundeliegenden Bravais-Gitters, die Basis enthält zwei Atome.

Im Dreidimensionalen geht man ganz ähnlich vor:

- Diamantgitter: Basis aus zwei Atomen mit den Basisvektoren $\vec{b}_1 = \{0, 0, 0\}$ und $\vec{b}_2 = \{1/4, 1/4, 1/4\}$
- Zinkblende: wie Diamant, aber mit zwei verschiedenen Atomen in der Basis (z.B. GaAs)
- NaCl: fcc-Gitter mit den Basisvektoren $\{0, 0, 0\}$ für Na und $\{1/2, 1/2, 1/2\}$ für Cl
- CsCl: sc-Gitter mit den Basisvektoren $\{0, 0, 0\}$ für Cs und $\{1/2, 1/2, 1/2\}$ für Cl

1.1.3 Kristallsymetrien und Punktgruppen

Bisher haben wir uns nur mit den Translationssymmetrien der Bravais-Gitter beschäftigt. Jedoch haben die Gitterstrukturen noch weitere Symmetrien bezüglich Rotation, Spiegelung oder Inversion. (Bei diesen Symmetrien bleibt immer ein Gitterpunkt unverändert.) Punktsymmetrien werden in Matrizen beschrieben; zum Beispiel eine Spiegelung an der yz-Ebene durch:

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

Die Symmetrieoperationen eines Gitters legen das Bravais-Gitter und das Kristallgitter eindeutig fest und bilden eine Gruppe. Diese Gruppe zerfällt in zwei Untergruppen: die **Punktgruppe** ohne Translationen, und die **Raumgruppe** mit den Translationen. Kristallgitter haben im Allgemeinen eine niedrigere Symmetrie als Bravais-Gitter.

Kristallgitter haben zehn Symmetrien in der Punktgruppe:

- eins-, zwei-, drei-, vier-, und sechszählige Drehsymmetrien
- die fünf zugehörigen Drehinversionen

Wir stellen das Bravais-Gitter (Basis mit Kugelsymmetrie) und das Kristallgitter (Basis mit beliebiger Symmetrie) bezüglich der Zahl ihrer Symmetriegruppen gegenüber.

	Bravais-Gitter	Kristallgitter
nur Punktgruppe	7 Kristallsysteme	32 Kristall-Punktgruppen
auch Raumgruppe	14 Bravais-Gitter	230 Kristall-Raumgruppen

Das folgende Diagramm zeigt nochmals die Hierarchie der Punktgruppen in den 7 Kristallsystemen:

höchste Symmetrie		kub	isch
	hexagonal		tetragonal
	trig	onal	orthorombisch
		$\operatorname{monoklin}$	
geringste Symmetrie		$\operatorname{triklin}$	



Bienenwabenmuster

Für die Symmetrien der Punktgruppe gibt es die folgenden Notationen:

- (a) nach Schönflies: (relativ unsystematisch, aber zum Beispiel in der Chemie noch beliebt)
 - $C_j j$ -zählige Drehachse
 - $S_j j$ -zählige Drehinversionsachse
 - $D_j j$ -zählige Drehachse senkrecht zu j-zähliger Hauptachse
 - T vier dreizählige und drei zweizählige Drehachsen (Tetraeder)
 - O vier dreizählige und drei vierzählige Drehachsen (Oktaeder)
 - C_i, C_s ein Inversionszentrum und eine Symmetrieebene

Zusatz für Spiegelebenen

- h senkrecht zur Drehachse
- v parallel zur Drehachse
- d parallel zur Hauptachse und der Winkelhalbierenden zwischen zwei zweizähligen Achsen

Beispiel für ein Würfel: O_h , Ziegelstein: D_{2h}

(b) internationale Notation nach Hermann und Mauguin:

- n n-zählige Drehachse (Schönfliesmuster: C_n)
- $\overline{n} n$ -zählige Drehinversionsachse (Schönfliesmuster: S_n)
- n/m n-zählige Drehachse und Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse
- nmm n-zählige Drehachse und Spiegelung an einer Ebene parallel zur Drehachse (Schönfliesmuster: C_{nv})

1.1.4 Das reziproke Gitter. Kristallebenen

Ein **reziprokes Gitter** ist gewissermaßen die Fouriertransformierte des Raumgitters (im \vec{k} -Raum), ähnlich zur Beschreibung einer ebenen Welle $\psi(\vec{r}) = \psi_0 \cdot e^{i \cdot \vec{k} \vec{r}}$ durch den Wellenvektor \vec{k} . Mit dem reziproken Gitter kann man die Ausbreitung von Wellen (insb. Beugung) und andere elektronische Zustände im Kristall gut beschreiben.

Seien \vec{R} die Punkte eines Bravais-Gitters im Ortsraum. Betrachte eine ebene Welle $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$.

Reziprokes Gitter

Menge der Gitterpunkte \vec{G} im \vec{k} -Raum, die ebene Wellen mit der Periodizität des Bravais-Gitters im Ortsraum ergeben

Welche Eigenschaften hat das so definierte reziproke Gitter?

- Es ist ebenfalls ein Bravais-Gitter.
- Es hat dieselbe Punktgruppe wie das zugehörige Ortsraumgitter. Die Raumgruppe ist im Allgemeinen nicht identisch.

Die obige Definition muss formalisiert werden. Dazu betrachten wir, wie man nun die elementaren Vektroren des Gitters berechnet? Nach Definition muss für einen Punkt \vec{G} im reziproken Gitter und einen Vektor \vec{R} zwischen zwei Punkten des Ortsraumgitters gelten:

$$e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \Rightarrow \quad e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$$

Wir stellen die Punkte im reziproken Gitter durch $\vec{G} = h \cdot \vec{g}_1 + k \cdot \vec{g}_2 + l \cdot \vec{g}_3$ dar. Man findet für die Basisvektoren des reziproken Gitters:

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

Die anderen Basisvektoren ergeben sich aus der zyklischen Vertauschung der elementaren Vektoren \vec{a}_i des Ortsraumgitters.

Beispiel 1.1Kubisches GitterDas reziproke Gitter ist wiederum ein einfach kubisches Gitter, mit der Kantenlänge $a' = 2\pi/a$.

Beispiel 1.2

Kubisch-flächenzentriertes Gitter

Hier ist das Reziproke ein kubisch-raumzentriertes Gitter. (Die Punktgruppe ist also dieselbe, nicht aber die Raumgruppe.)

Beispiel 1.3	Kubisch-raumzentriertes Gitter			
Offensichtlich ist das kubisch-flächenzentrierte Gitter das Reziproke.				

Brillouin-Zone

Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters

Die Kristallebenen bilden "Familien" von gleich ausgerichteten Gitterebenen. Man kann jede dieser Familien durch einen \vec{k} -Vektor beschreiben, der senkrecht zu den Kristallebenen steht. Ein solcher Normalenvektor muss immer ein reziproker Gittervektor sein, er ist aber nicht eindeutig. Der kürzester Vektor zu einer festen Kristallebenenfamilie hat die Länge $2\pi/d$, wobei d der Abstand der Ebenen ist. Die Kristallebenenvektoren werden mit der Darstellung der reziproken Gittervektoren beschrieben.

Miller-Indizes

Satz aus Koeffizienten $h,\,k$ und
 ldes reziproken Gitters, die den Vektor einer Eben
enfamilie beschreiben

Man schreibt zum Beispiel (113) für das Tripel h = k = 1 und l = -3. Die Kristallebenen schneiden die Kristallachsen in Achsabschnitten, deren Länge invers proportional zu den Miller-Indizes ist. Nach Konvention schreibt man die Ebenenfamilien als (hkl) (beschrieben durch darauf senkrecht stehende \vec{k} -Vektoren) und dazu äquivalente Ebenen als $\{hkl\}$.

Beispiel 1.4 Kubisches Gitter

Hier können wir die Ebenenfamilien (100), (010) und (001) betrachten. Diese sind zwar unterscheidbar, aber von ihren Eigenschaften her äquivalent: Es spielt keine Rolle, welche dieser drei Ebenen man als Ausgangspunkt für seine Betrachtung wählt. Man fasst deshalb diese drei Ebenenfamilien als {100} zusammen.

Man benutzt diese Begriffe auch für die Richtung im Ortsraum. Dort verwendet man allerdings eckige Klammern $[n_1n_2n_3]$. Für den Satz äquivalenter Richtungen verwendet man $\langle n_1n_2n_3 \rangle$.

1.2 Klassifikation nach Bindungsarten

Wir betrachten den Übergang zwischen einem Atom und einem Festkörper. Im Energie-Abstands-Diagramm erkennt man, dass sich bei kleiner werdendem Abstand zwar die inneren Schalen kaum verändern, aber die äußeren Schalen koppeln sehr stark, da sie in Richtung geringerer Energien auffächern. Wir erhalten ein breites Band mit vielen Zuständen.

Man kann fünf Bindungsarten definieren:

- kovalente Bindung: Diamant, Si
- Ionenbindung: Alkalihalogenide, NaCl
- metallische Bindung
- van-der-Waals-Bindung: Edelgase, Molekülkristall
- Wasserstoffbrücken-Bindung: Eis

1.2.1 Kovalente Bindung

Diese Bindung ist stark gerichtet und besitzt eine hohe Bindungsenergie (im Diamant zum Beispiel 7,3 eV pro Atom). Wir diskutieren beispielhaft das H_2 -Molekül. Dies gescheiht häufig im Heitler-London-Modell, für welches wir hier aber auf die Literatur verweisen (z.B. Haken/Wolf).

Vereinfacht stellt man sich zwei Kerne (A, B) mit jeweils einem Elektron (1, 2) vor. Die Schrödingergleichung ist hier schon nicht mehr analytisch lösbar, man muss also mit den Mitteln der Störungsrechnung eine Näherung finden. Wir betrachten eine Störung des Kerns B durch das Elektron 1:

$$H = H_0 + H' = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}}\right) + \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}}\right)$$

Vertauscht man die Elektronen, folgt die gleiche Formulierung, also sind die Elektronen nicht unterscheidbar. Wir setzen, unter Beachtung des Pauli-Prinzips folgende Wellenfunktion an:

$$\Phi_{s,a}^{0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left[\varphi_{A}(1) \cdot \varphi_{B}(2) \pm \varphi_{A}(2) \cdot \varphi_{B}(1)\right]$$

 φ_A und φ_B sind die atomaren Lösungen. In $\Phi_{s,a}$ führt das Plus auf eine antisymetrischen Spinwellenfunktion, das Minus auf eine symetrische. Die Störenergie ergibt sich zu:

$$E' = \frac{\int_V \Phi^{0*} H' \Phi^0 \, \mathrm{d}V}{\int_V \Phi^{0*} \Phi^0 \, \mathrm{d}V}$$
$$E'_{s,a} = \frac{C \pm A}{1 \pm S}$$

Hierbei sind:

- $C = \iint \varphi_A(1) \cdot \varphi_B(2) \cdot \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} \frac{e^2}{r_{1B}} \frac{e^2}{r_{2A}}\right) \, \mathrm{d}V_1 \mathrm{d}V_2$ die Coulomb-Abstoßung
- $A = \iint \varphi_A(1) \cdot \varphi_B(2) \cdot \varphi_A(2) \cdot \varphi_B(1) \cdot \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} \frac{e^2}{r_{1B}} \frac{e^2}{r_{2A}}\right) dV_1 dV_2$ das bindend wirkende Austauschintegral
- $S = \iint \varphi_A(1) \cdot \varphi_B(1) \cdot \varphi_A(2) \cdot \varphi_B(2) \, dV_1 dV_2$ das Superpositionsintegral



Übergang von Atom- zu Festkörperphysik

Man beachte $S \to 0$ für $r \to \infty$ und $S \to 1$ für $r \to 0$. Wiederum betrachten wir dazu das Energie-Abstands-Diagramm. Man sieht, dass das antisymmetrische Potential immer abstoßend ist, während die symmetrische Lösung bis zu einem geringen Abstand anziehend wirkt. Zudem existiert hier ein Minimum von 3,1 eV bei r_0 . Die symmetrische Lösung lässt also eine Überlappung der Elektronendichteverteilungen und einen Aufenthalt der Elektronen zwischen den Kernen zu, was die Coulombabstoßung derselben reduziert.



Energien im H_2 -Molekül

Bis jetzt haben wir ja nur das Wasserstoffmolekül betrachtet.

Bei der Erweiterung auf Atome mit mehreren Elektronen erhält man die "**8-N-Regel**" (lies: "8 minus N"): Elektronenschalen tendieren zum gefüllten Zustand. Zum Beispiel hat Silizium vier Valenzelektronen, füllt die Außenschale mit vier Elektronen von anderen Atomen auf, und bildet so ein tetraedrisches Gitter. Diese Regel kann man mit Streumethoden experimentell beweisen.

1.2.2 Ionische Bindung

Bei Elementen mit unterschiedlicher Elektronennegativität kann es zu Elektronentransfers kommen, sofern der Transfer weniger Energie kostet, als durch die in der Folge auftretende Coulombanziehung gewonnen wird. Wenn wir zum Beispiel Na und Cl verbinden, bracht man für die Ionisierung Na \rightarrow Na⁺ eine Ionisierungsenergie von 5,14 eV, bei Cl \rightarrow Cl⁻ beträgt die Elektronenaffinität 3,71 eV. Die Coulombanziehung bringt 4,51 eV. Insgesamt werden durch die Bildung der Bindung 3,08 eV freigegeben.

Ein stabiler Zustand stellt sich erst durch die Pauli-Abstoßung ein. Allgemein kann man das Gesamtpotential zwischen zwei Atomen wie folgt angeben:

$$\varphi_{ij} = \pm \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}$$

Hierbei sind B und n empirische Parameter. n liegt für Alkalihalogenide typischerweise im Bereich 6...10.

Zur Berechnung der Gitterenergie im ionischen Festkörper greifen wir ein Ion i heraus und stellen das Potential φ_i am Ort des Ions auf:

$$\varphi_i = \sum_{i \neq j} \varphi_{ij}$$

Sei r der Abstand zu den nächsten Nachbarn. Dann kann man die Abstände zwischen den Ionen wie folgt darstellen:

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

Die gesamte potentielle Energie eines ionischen Festkörpers mit 2N Ionen ist dann:

$$\Phi = N \cdot \varphi_i = N \cdot \left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot r} \cdot \sum_{i \neq j} \pm \frac{1}{p_{ij}} + \frac{B}{r^n} \cdot \sum_{i \neq j} p_{ij} \right)$$

Der Faktor ± 1 ergibt sich aus den Vorzeichen der Ladung der Ionen. Um die erste Summe einfacher auszudrücken, definiert man die **Madelungkonstante**:

$$M = \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}}$$

Die Madelungkonstante nimmt für ein gegebenes Bravais-Gitter einen festen Wert an. Die Darstellung der potentiellen Energie ist damit relativ simpel:

$$\Phi = N \cdot \left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot r} \cdot M + \frac{Z \cdot B}{r^n} \right)$$

Hierbei ist Z die Zahl der nächsten Nachbarn, deren Berücksichtigung für den Pauli-Abstoßungsterm ausreicht. Man beachte, dass in dieser Darstellung die Wertigkeit von Ionen nicht berücksichtigt wurde, diese spielen aber vor allem in der Madelungkonstante eine wichtige Rolle.

Typische Werte für die Madelungkonstante sind zum Beispiel $M_{\text{NaCl}} = 1,748$ und $M_{\text{CsCl}} = 1,763$. Die Bindungsenergien erreichen mehrere Elektronenvolt, z.B. $\Phi_{\text{NaCl}} = 7,95 \text{ eV}$ pro Ionenpaar.

- Bei den elektronischen Eigenschaften ist die **elektrische Leitfähigkeit** meist am interessantesten. Für ionische Festkörper ist sie in der Regel sehr gering, da durch die Bindung eine hohe Energie für den Elektronentransfer nötig ist. So hat man meist nur Ionenleiter.
- Die kovalente und die ionische Bindung sind nicht scharf voneinander abgrenzbar. Der Übergang wird durch die **Elektronegativität** der beteiligten Atome beschrieben. Zum Beispiel binden Atome aus der vierten Hauptgruppe meist kovalent (Halbleiter). Das andere Extrem sind fast reine ionische Bindungen zwischen Atomen der ersten und siebten Hauptgruppe (Alkalihalogenide). Dazwischen hat man verschiedene Mischformen, zum Beispiel ist die Bindung GaAs sowohl kovalent als auch ionisch gebunden. Der Kalkül der Elektronegativität umschreibt diese Problematik so, dass Atome mit stark unterschiedlicher Elektronegativität sehr wahrscheinlich ionisch binden, während Atome mit gleicher Elektronegativität nur kovalent binden können.

1.2.3 Metallische Bindung

Bei dieser Bindung sind die Valenzelektronen komplett delokalisiert. Einfach ausgedrückt hat man "Ionenrümpfe im Elektronensee". Die Konfiguration des Gitters hängt von der Art der Metalle ab:

- Bei Übergangsmetallen nehmen die Ionen die dichteste Packung ein.
- Bei Alkalimetallen wird das Volumen durch das Elektronengas bestimmt.

Metall	Ionenradius	Halbe Distanz zum nächsten Nachbar	Verhältnis
Cu	$0,96{ m \AA}$	$1,\!28\mathrm{\AA}$	$1,\!33$
Ag	$1,26\mathrm{\AA}$	$1,\!45\mathrm{\AA}$	$1,\!15$
Au	$1,\!37\mathrm{\AA}$	$1,44{ m \AA}$	$1,\!05$
Li	0,60 Å	$1,51\mathrm{\AA}$	2,52
Na	$0,95{ m \AA}$	$1,\!83\mathrm{\AA}$	$1,\!93$

Zum Beispiel bei Neon überlappen die Valenzelektronenwolken nur ein wenig, die Energie ist in diesem Bereich optimal. Im Vergleich dazu überlappen bei Metallen wie Natrium die Valenzelektronenwolken sehr stark.

Metalle zeichnen sich desweiteren durch die folgenden Eigenschaften aus:

- hohe elektrische Leitfähigkeit
- hohe thermische Leitfähigkeit
- hohe Reflexion

1.2.4 van-der-Waals-Bindung. Wasserstoffbrückenbindung

Die van-der-Waals-Bindung findet man vor allem bei zwei Stoffklassen, Edelgase (bei tiefen Temperaturen) und Molekülkristalle. Die Bindung beruht auf dem Prinzip fluktuierender Dipole: Atom 1 habe ein Dipolmoment \vec{p}_1 (mit $\overline{p_1} = 0$). Dieses erzeugt beim Atom 2 ein Feld $F \sim p_1/r^3$ und induziert damit ein zweites Dipolmoment $p_2 = \alpha \cdot F \sim \alpha \cdot p_1/r^3$. Hierbei ist α die **atomare Polarisierbarkeit** des zweiten Atomes. Die Wechselwirkungsenergie ist damit:

$$E \sim \frac{p_1 \cdot p_2}{r^3} = \alpha \cdot \frac{p_1^2}{r^6} \approx 0.1 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$$

Beachte:

- Die van-der-Waals-Bindung sort nur für die anziehenden Terme, der Effekt der Pauli-Abstoßung sort für ein abstoßendes Gleichgewicht.
- Die Bindungsenergie liegt nur geringfügig größer als die thermische Energie der Atome ($E_{\rm th} \approx 0.025 \, {\rm eV}/{\rm Atom}$ bei Raumtemperatur).
- Molekülkristalle sind klassische Beispiele für nierdrig symmetrische Kristallgitter, da einerseits die einzelnen Moleküle oft niedrig symmetrisch sind und sich andererseits die Dipolmomente auf komplexe Weise zu einander anordnen, um einen energetisch günstigen Zustand zu erreichen.

Die Wasserstoffbrückenbindung tritt nur bei Wasserstoffverbindungen auf. Das liegt an den besonderen Eigenschaften des Wasserstoffs:

- verschwindend geringer Ionenradius
- $\bullet\,$ hohe Ionisationsenergie von 13,6 eV
- keine 3D-Koordination möglich, da zwei Elektronen die Schale bereits ausfüllen

Die Bindung eines Atoms, zum Beispiel des elektronenliebenden Sauerstoffs, an Wasserstoff ergibt ein Proton, welches an das Sauerstoff-Ion O⁻ gebunden ist (Strukturformel: $\overline{O} - \cdot$). Nun kann das Proton auch noch an andere Sauerstoff-Ionen koppeln (Strukturformel: $\overline{O} - \cdot - \overline{O} - \cdot$). Diese neue Bindung heißt Wasserstoffbrücke; ihre Bindungsenergie ist sehr viel geringer als die ionische bzw. kovalente Bindung in den Molekülen (im Bereich von 0,1 eV pro Atom).

1.3 Strukturbestimmung durch Beugung am Kristall

Zur Untersuchung wählen wir Wellenlängen, die im Bereich der Gitterabstände d liegen, also $\lambda \approx \text{Å}$.

Teilchen	Energiebereich	Reichweite
Röntgen-Photonen	$1{ m keV}\dots 100{ m keV}$	\approx mm
Elektronen	$10\mathrm{eV}\dots1\mathrm{keV}$	$\approx 10 - 50 \text{\AA}$
Neutronen	$10{ m meV}\dots 1{ m eV}$	groß
leichte Atome		\approx Å

Für elastische Streuprozesse ist nur die Wellenlänge anzupassen, bei inelastischen auch die Energie zu betrachten. Hier wird zunächst nur elastische Streuung betrachtet.

1.3.1 Bragg-Formulierung

Diese Formulierung geht auf die Untersuchungen von Bragg im Jahre 1913 zurück: Er erkannte, dass Reflexion an Kristallen scharfe Maxima zeigt. Wir beobachten die konstruktive Interferenz, die an den Gangunterschied Δs die folgende Bedingung stellt:

> $\Delta s = m \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta$ Bragg-Bedingung

Damit lässt sich aus den Winkeln konstruktiver Interferenz auf die Gitterabstände schließen.

1.3.2 Laue-Formulierung

Diese Formulierung beruht auf der Arbeit von Max von Laue. Hierbei wird die Wechselwirkung einer einfallende Welle mit dem Wellenvektor \vec{k} (die eigentliche Natur der Welle spielt keine Rolle) mit einem Gitter beobachtet. (Wir beschränken uns zunächst auf das Bravaisgitter.)

Das Huygenssche Prinzip besagt, dass die Welle an allen Gitterpunkten elastisch gestreut wird, wobei alle Gitterpunkte \vec{R} isotrop strahlen. Durch Überlagerung ergibt sich eine auslaufende Welle, die mit $\vec{k'}$ beschrieben wird. Wir stellen die Wellenvektoren wie folgt dar: (\vec{n} und $\vec{n'}$ sind Einheitsvektoren.)

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{n}$$
 und $\vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{n}'$

Die Bedingung für konstruktive Interferenz können wir wie folgt ausdrücken:

$$\left. \begin{array}{c} R \cdot \cos \Theta' = \vec{R} \cdot \vec{n}' \\ R \cdot \cos \Theta = \vec{R} \cdot \vec{n} \end{array} \right\} \quad \Rightarrow \quad \vec{R} (\vec{n}' - \vec{n}) = m \cdot \lambda \quad \Leftrightarrow \quad \vec{R} \cdot (\vec{k}' - \vec{k}) = 2\pi \cdot m$$

Das formen wir mithilfe der Exponentialfunktion um:

$$e^{i \cdot (k' - k) \cdot R} = 1$$

Man sieht den Zusammenhang zu den Vektoren \vec{G} des reziproken Gitters:

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

- Anders ausgedrückt muss also auch $\vec{k} \vec{k'}$ ein reziproker Gittervektor sein.
- Aus $k'^2 = G^2 2\vec{k} \cdot \vec{G} + k^2$ sowie $k'^2 = k^2$ folgt:

$$\vec{k}\cdot\vec{G}=\frac{1}{2}G^2$$

Man sieht, dass \vec{k} und $\vec{k'}$ auf einer Fläche liegen müssen, die senkrecht auf der Mitte von \vec{G} steht (siehe Skizze).







Laue-Modell



Seite 15

d

• Eine andere Deutung der Laue-Bedingung ist in der **Ewald-Kugel** enthalten: Dazu zeichnen wir zunächst im reziproken Gitter einen Gitterpunkt als Ursprung O aus, und wählen einen beliebigen reziproken Gittervektor \vec{G} . Der Vektor \vec{k} führt von O aus auf einen Punkt K, während \vec{G} auf einen Gitterpunkt G führt. Die Laue-Bedingung ist dann erfüllt, wenn G auf der Peripherie der Ewald-Kugel um K mit dem Radius k liegt.

1.3.3 Methoden der Röntgenbeugung

Zunächst betrachten wir die **Laue-Methode**. Bei dieser Methode nimmt man den Wellenvektor \vec{k} der einfallenden Welle in konstanter Richtung und variiert die Wellenlänge in einem Röntgenkontinuum von λ_0 bis λ_1 . Die Ewald-Kugelschale variiert in ihrem Radius also:

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad \dots \quad k_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1}$$

Anschaulich hält man einen Punkt auf der Peripherie der Ewald-Kugel fest (zum Beispiel den Koordinatenursprung), Interferenz ergibt sich immer dann, wenn noch ein weiterer Gitterpunkt auf der Ewald-Kugel liegt.

Angewendet wird diese Methode, um einen Kristall zu orientieren, also um die Richtung der Elementarvektoren und damit der wesentlichen Symmetrieachsen zu finden. (Man dreht den Kristall einfach so, dass man maximale Interferenz erhält.)

Ein weiteres Verfahren ist das **Drehkristall-Verfahren**. Man wendet monochromatische Strahlung an. Man hält die Einfallsrichtung \vec{k} fest, aber der Kristall wird um eine seiner Symmetrieachsen gedreht. Im Kalkül der Ewald-Kugel hält man den Radius und einen Peripheriepunkt fest und dreht die Kugel dann um diesen Punkt herum. Diese Methode verwendet man, um das Bravais-Gitter zu finden und zu interpretieren.

Für polykristalline Festkörper bzw. Pulverproben, bei denen eine Superposition der einzelnen Monokristalle entsteht, erweitert man die Betrachtung zum Drehkristallverfahren: Die **Debye-Scherrer-Methode** ergibt ein Beugungsbild, als hätte man um alle Achsen und Winkel gedreht, was aus der großen Zahl in allen Ausrichtungen vorliegenden Einzelkristallen. Die reziproken Gittervektoren bilden Kugelschalen. Die Reflexe stellen die Schnittmenge dieser Kugelschalen und der Ewald-Kugel dar (diese Schnittmenge ist wieder eine Kreislinie).

Aus der Skizze entnimmt man:

$$G = 2k \cdot \sin \frac{\Phi}{2}$$



Debye-Scherrer-Methode

Also kann man durch diese Methode alle reziproken Gittervektoren \vec{G} mit G < 2k finden. Das Problem bei dieser Methode ist, dass man nicht die Orientierung der Gittervektoren bekommt, sondern nur deren Länge.

Beispiel 1.5

Elektronenbeugung an Oberflächen

Bei Betrachtung einer zweidimensionalen Oberfläche sind im reziproken Raum in der normalen Richtung alle Gittervektorlängen zugelassen, aus den Gitterpunkten werden also "Gitterstangen". Dadurch ergeben sich immer Reflexe.



1.3.4 Struktur- und Formfaktor

Bisher haben wir nur die Beugung an Bravaisgittern betrachtet. Nun sollen reale Kristallgitter berücksichtigt werden, bei denen auch der Aufbau der Basis, also die Basisvektoren \vec{b}_i , eine Rolle spielen.

Wir hatten bereits jedem Punkt des Gitters eine Welle zugeordnet. Jetzt muss jedem Paar aus Gitterpunkt und Basisvektor eine Welle zugeordnet werden. In der Skizze ist $\vec{b}_1 = 0$ und $\vec{b}_2 = 1/2 \cdot \vec{r}_1$. In diesem Fall wird es für Wellenvektoren parallel zu \vec{r}_1 , die vorher konstruktive Interferenz hervorgerufen haben, jetzt zu einer destruktiven Interferenz kommen. Die Struktur der Basis kann also zur Auslöschung von Reflexen des Bravaisgitters führen.



Wir betrachten zwei verscheidene Fälle: Zunächst seien die Atome in der Basis identisch. Relevant ist immer der Gangunterschied zwischen dem ersten und dem *i*-ten Atom (i = 1, ..., n). Zu diesem Reflex gehört der Gangunterschied und der Phasenunterschied:

$$\Delta s = \vec{G} \cdot (\vec{b}_i - \vec{b}_1) \quad \text{und} \quad \Delta \varphi = e^{i\vec{G} \cdot (\vec{b}_i - \vec{b}_1)}$$

Aus der Gesamtamplitude erhalten wir den Strukturfaktor:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^{n} \mathrm{e}^{i\vec{G}\cdot\vec{b}_{j}}$$

Ist dieser Faktor Null, so wird dieser Reflex des Bravais-Gitters durch die Struktur der physikalischen Basis komplett ausgelöscht.

Beispiel 1.6 Berechnungsbeispiel für das kubisch-raumzentrierte Gitter

Dieses Gitter kann fälschlich als ein einfach kubisches Gitter mit der Basis $\vec{b}_1 = 0$ und $\vec{b}_2 = a/2 \cdot (\hat{e}_1 + \hat{e}_2 + \hat{e}_3)$ dargestellt werden. Eigentlich würde man mit dieser Beschreibung eine Translationssymmetrie des Gitters nicht beachten, dies wird aber durch die Betrachtung der Röntgenbeugung kompensiert. Das reziproke Gitter ist wieder kubisch mit der Kantenlänge $2\pi/a$. (Bei einer korrekten Betrachtung als kubisch-raumzentriertes Gitter wäre das reziproke Gitter ein kubisch-flächenzentriertes.) Nach der obigen Formel ergibt sich für den Strukturfaktor sofort:



Das heißt, die Reflexe mit einer ungeraden Summe $n_1 + n_2 + n_3$ werden ausgelöscht. Die verbleibenden Gitterpunkte im reziproken Gitter ergeben ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit der Seitenlänge $4\pi/a$.

Der kompliziertere Fall ist der, dass verschiedene Atome in der Basis sind. Der Strukturfaktor muss nun um individuelle Streufaktoren erweitert werden:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^{n} f_j(\vec{G}) \cdot e^{i\vec{G}\cdot\vec{b}_j}$$

Die $f_j(\vec{G})$ sind **Formfaktoren**, die von den Atomarten abhängen und im Allgemeinen auch richtungsabhängig sind. Den Formfaktor erhält man aus der Fouriertransformation der Ladungsdichten $\rho_i(\vec{r})$.

$$f_j(\vec{G}) = -\frac{1}{e} \cdot \int d^3 r \cdot e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \cdot \varrho_j(\vec{r})$$

Durch den Einfluss der Formfaktoren werden die obigen Auslöschungen teilweise wieder aufgehoben.

Beispiel 1.7Effekte, die durch Form- und Strukturfaktor verursacht werdenWir betrachten Ionenkristalle wie KCl und KBr aus einem fcc-Gitter und einer zweiatomigen Basis. Die Elektronenkonfiguration ist wie folgt: K⁺ hat 18 Elektronen, genauso wie Cl⁻, während Br⁻ über 36 Elektronen verfügt. Für KCl sind die beiden Formfaktoren also gleich, für KBr aber nicht.Das fcc-Gitter kann als kubisches Gitter mit vier Basisvektoren dargestellt werden, zum Beispiel {000},

 $\{0, 1/2, 1/2\}, \{1/2, 0, 1/2\}$ und $\{1/2, 1/2, 0\}$. Damit ergibt sich der Strukturfaktor:

$$S_{\vec{G}} = 1 + e^{-i\pi \cdot (n_1 + n_2)} + e^{-i\pi \cdot (n_1 + n_3)} + e^{-i\pi \cdot (n_2 + n_3)} = \begin{cases} 4 & n_1, n_2, n_3 \text{ alle gerade} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Das bedeutet, dass sich bei KBr ein kubisch-raumzentriertes Gitter ergibt. Bei KCl hingegen haben die Atome identische Elektronenhüllen, sie verhalten sich deswegen wie ein einfach kubisches Gitter, dass in der Beugung wieder ein einfach kubisches Gitter ergibt.

1.4 Gitterdefekte

Man unterscheidet:

- atomare Fehlordnungen: Punktdefekte
- makroskopische Fehlordnungen: Fehler an der Oberfläche, Versetzungen

Diese Defekte beeinflussen ganz wesentlich die Eigenschaften der Festkörper. Zum Beispiel sind die mechanischen Eigenschaften von Metallen ohne Beachtung von Versetzungen nicht zu erklären, die Leitfähigkeit von Halbleitern lässt sich nur durch Fremdatome erklären, und die optischen Eigenschaften von Edelsteinen werden ebenfalls durch Defekte beeinflusst. Ein Defekt ist insofern nicht unbedingt etwas Schlechtes, da man damit besondere Effekte erzielen kann.

1.4.1 Punktdefekte

Eigendefekte Leerstellen zwischen Gitteratomen, einzelne Gitteratome an Fehlpositionen, oder einzelne Fremdgitteratome

Ein wichtiges Beispiel für die Leerstellendefekte ist der Schottky-Defekt, bei dem ein Atom von seinem Gitterplatz an die Kristalloberfläche wandert. Die Bildungsenergie ist in solchen Fällen kleiner als die durch Trennung der Bindungen gewonnene Relaxationsenergie:

$$E_v = E_{\text{Bindung}} - E_{\text{Relaxation}}$$

Für Edelmetalle ist $E_v \approx 1 \,\text{eV}$, für kovalente Substanzen wesentlich größer (im Bereich mehrerer Elektronenvolt). Eigendefekte können auch durch Gitteratome auf Zwischenplätzen (Frenkel-Defekt) oder Fremdatome im Gitter entstehen.

Zur Konzentration von Eigendefekten

Die freie Energie ist wie folgt gegeben:

$$F = U - T \cdot S$$

Im Gleichgewicht wird die freie Energie minimal. Da Defekte die Entropie S erhöhen, existiert immer eine Gleichgewichtskonzentration von Defekten. Darin spielt aber auch die Vorgeschichte des Systems hinein: Man kann zum Beispiel bei hohen Temperaturen gebildete Gleichgewichte "einfrieren". (Dies ist zwar nur ein Quasigleichgewicht, aber das normale Gleichgewicht stellt sich etwa bei Silizium erst nach fast beliebig langer Zeit ein.)

Wir betrachten nun die Dichte der Eigendefekte in einem Kristall mit N Atomen. Die perfekte Variante dieses Kristalls (ohne Baufehler) lässt sich nur auf eine Weise realisieren, da die Atome identisch sind. Wie oft kann man stattdessen eine defekte Variante bilden, in der N_x Atome falsch eingebaut sind? Damit ist die Anzahl der Bauvarianten:

$$\frac{(N+N_x)!}{N! \cdot N_x!}$$

Bei nur 100 Atomen gibt es für zwei Defekte 4950 Möglichkeiten. Die Entropie für N_x Defekte ist gegeben durch:

$$S_x = k_B \cdot \ln P = k_B \cdot \ln \left(\frac{(N+N_x)!}{N! \cdot N_x!}\right)$$

Detalliert betrachtet führt der Einbau von Defekten auch zu einer Änderung das Volumens. Die Minimierung der freien Enthalpie führt dann auf die Konzentration im Gleichgewicht:

$$c_x = \frac{N_x}{N} \approx e^{S_x/k_B} \cdot e^{-E_x/(k_B \cdot T)} \cdot \left(1 - \frac{p \cdot V_x}{k_B \cdot T}\right)$$

Der erste Term ist der Entropiegewinn, der zweite der Energieaufwand, der dritte berücksichtigt die Volumenänderung.

Fremdatome

Als dritten Defekt kann man elektronisch verschiedene Fremdatome interstitiell (zwischen den Gitterplätzen) oder substitutionell (auf einem Gitterplatz) in den Kristall einbauen.

Beispiel 1.8

Dotierung von Halbleitern



In der Halbleiterphysik baut man bewusst Fremdatome und Fehlstellen ein. Wie funktioniert aber die Detektion solcher Eigendefekte? Meist nutzt man, dass Eigendefekte bei Streuexperimenten einen diffusen Hintergrund erzeugen. Zum Beispiel bilden Fremdatome Huygens-Streuer, die unabhängig von der einwirkenden Wellenlänge diffus streuen.

Farbzentren

In Alkalihalogeniden gibt es einzelne Leerstellen, die von Elektronen besetzt werden. Dadurch entstehen Farbzentren oder kürzer F-Zentren. Die Häufung solcher F-Zentren führt zu einer für die Kristallart charakteristischen Farbwirkung, was man in Lasern ausnutzt. Einen ähnlichen Effekt erzielen auch Fremdatome in Edelsteinen.

1.4.2 Versetzungen

Die zweite wichtige Kategorie von Defekten sind **Versetzungen**, die grundsätzlich in zwei Formen auftreten können:

- Stufenversetzungen
- Schraubenversetzungen
- reale Versetzung (Mischung beider Formen)

Stufenversetzung

Bei einer Stufenversetzung reißt man den Kristall zum Teil entlang einer Kristallebene auf und schiebt eine neue Kristallebene ein. Der **Burgers-Vektor** \vec{b} steht senkrecht auf der **Versetzungslinie**, die quasi die Vorderkante der eingeschobenen Kristallebene darstellt. Durch den Druck in Richtung von \vec{b} wandert die Versetzung durch den Kristall.



Schraubenversetzung

Der Burgers-Vektor ist hier parallel zur Versetzungslinie, was durch eine Verdrehung der Kristallebenen gegeneinander zustande kommt. Im Allgemeinen, also bei realen Versetzungen, findet eine beliebige Kombination beider grundlegender Versetzungsarten statt. Die Versetzungslinie kann in diesem Fall beliebig gekrümmt sein.

Die Entropie von Versetzungen ist viel kleiner als die von Punktdefekten, da es deutlich weniger Realisierungsmöglichkeiten gibt. (Anschaulich gesprochen bewegen sich die Atome bei Versetzungen geordneter als bei Punktdefekten.) Daher ist es auch möglich, versetzungsfreie Kristalle herzustellen.

Versetzungen detektiert man über Ätzen und Dekoration (zum Beispiel durch Eindiffundieren von Metallatomen).

1.4.3 Korngrenzen und Oberflächen

Korngrenze Treffen verschieden orientierter Kristalle

Die einfachste Form sind Stapelfehler in ABC-packenden Kristallen (zum Beispiel: ABCABABCABC). Außerdem gibt es Kipp- und Drehkorngrenzen, an denen die Kristallebenen ihre Ausrichtung ändern. Die Korngrenzen bestimmen stark die mechanischen und elektrischen Eigenschaften von Polykristallen.

Auch die Oberfläche des Kristalls spielt eine wichtige Rolle: Im einfachsten Fall ist die Oberfläche eine Grenzfläche zwischen Kristall und Vakuum, also die Stelle, an der die Periodizität endet. Die wesentlichen Effekte, die an Oberflächen auftreten, sind lokale Schwingungsmoden, lokale elektronische Zustände, kurz: alle Eigenschaften, die auf der Periodizität des Gitters beruhen ändern sich. An Oberflächen kommt es zudem häufig zu Rekonstruktionen: Die Atome nehmen abweichende, energetisch günstigere Positionen ein.

Beispiel 1.9

Feldeffekttransistor

Ein Feldeffekttransistor besteht aus einem n- oder p-dotiertem Halbleiter, in der Praxis Silizium mit drei Kontakten. Der "Source"- und der "Drain"-Kontakt bestehen aus p- oder n-, also zum Träger engegengesetzt, dotierten Bereichen. Das "Gate" ist durch eine Isolatorschicht vom Träger getrennt. Mit den idealen Eigenschaften des Siliziums sollte somit eine am Gate anliegende Spannung freie Ladungsträger in dem Bereich zwischen Source und Drain influenzieren und somit einen Stromfluss ermöglichen. Dieses einfache Prinzip konnte lange



aufgrund des nicht berücksichtigten Einflusses der Oberfläche des Siliziums nicht umgesetzt werden. Der Grund waren Fallenzustände, welche durch den Defekt "Oberfläche" auftreten.

2 Dynamik von Kristallgittern

2.1 Gitterschwingungen

Wir wollen die Schwingung eines diskreten atomaren Gitters betrachten, also keine Kontinuumsmechanik betreiben. Zur Vereinfachung nehmen wir, analog zur Atom- und Molekülphysik, die **adiabatische Näherung** (auch als Born-Oppenheim-Näherung bezeichnet): Die Ionenbewegung wird als von der Elektronenbewegung entkoppelt angenommen. Grob kann man das durch die verschiedenen Energieskalen begründen (Elektronen im eV-Bereich, Ionen im meV-Bereich). Zudem betrachten wir die Schwingungen zunächst klassisch und quantisieren das Ergebnis dann. Das Quant der Gitterschwingung ist ein Quasiteilchen, das sogenannte **Phonon**.

2.1.1 Einatomige Kette

Wir nehmen eine eindimensionale Atomkette mit einatomiger Basis. Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass nur die nächsten Nachbarn wechselwirken. Diese Kopplung wird durch eine Rückstellkraft $F = D \cdot u$ (u – Auslenkung) beschrieben. Außerdem wenden wir die **harmonische Näherung** an, nach der Gitterschwingungen nicht wechselwirken. Durch

diese Näherung kann zum Beispiel der Zerfall von Phononen nicht mehr beschrieben werden. Gesucht ist nun der Zusammenhang $\omega(\vec{k})$, also die **Dispersionsrelation** der Schwingungen. Diese erhalten wir durch das Lösen der Bewegungsgleichung des Systems:

$$m \cdot \frac{\mathrm{d}^2 u_n}{\mathrm{d}t^2} = F = D \cdot (u_{n+1} - u_n) + D \cdot (u_{n-1} - u_n) = D \cdot (u_{n+1} + u_{n-1} - 2 \cdot u_n)$$

Der Ansatz ist eine harmonische Zeitabhängigkeit:

$$u_n = \widetilde{u}_n \cdot e^{\pm i \cdot \omega t} \quad \Rightarrow \quad \ddot{u}_n = -\omega^2 \cdot u_n$$

Eingesetzt folgt eine Forderung für die Amplituden \widetilde{u}_n :

$$-m\omega^2 \cdot \widetilde{u}_n = D \cdot (\widetilde{u}_{n+1} + \widetilde{u}_{n-1} - 2 \cdot \widetilde{u}_n)$$

Die Lösungen sind folglich ebene Wellen:

$$u_n = u \cdot e^{in \cdot ka} \cdot e^{\pm i \cdot \omega t} \quad \Rightarrow \quad \omega^2 = \frac{2D}{m} \cdot (1 - \cos(k \cdot a))$$



Einatomige Kette

Die Perioden der Dispersionsrelationen sind damit gerade die Brillouin-Zonen, die Wigner-Seitz-Zellen des reziproken Gitters. Für die Werte $ka = (2n + 1) \cdot \pi$ nimmt ω den Maximalwert $\omega_{\max} = 2 \cdot \sqrt{D/m}$ an. Aufgrund der Periodizität reicht es aus, die erste Brillouin-Zone zu betrachten. Dies gilt sogar allgemein für alle Gitter: Sei k außerhalb der ersten Brillouin-Zone (also $|\vec{k}| > \pi/a$). Dann kann man mit $k = k' + \frac{2\pi \cdot n}{a}$ die Schwingung duch ein k' ausdrücken, welchen sich in der ersten Brillouin-



Zone befindet. Anschaulich wird dies, weil die Schwingungsposition nur an diskreten Positionen, nämlich den Atompositionen, nachvollzogen werden kann. Schwingungen mit höherer Frequenz sehen damit wie solche mit niedrigerer Frequenz aus, da nur die Position einzelner Punkte gemessen werden kann. (Vergleiche zum Beispiel die Funktionen $y = \sin x$ und $y = \sin(5x)$ bei $x = n \cdot \pi/2$.)

Im Falle langwelliger Wellen mit $k \to 0$ wird die Dispersion näherungsweise linear:

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{m}} \cdot a \cdot k$$

In diesem Falle fallen Phasen- und Gruppengeschwindigkeit zusammen:

$$v_{\rm ph} = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{D}{m}} \cdot a$$
 und $v_{\rm gr} = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = \sqrt{\frac{D}{m}} \cdot a$

Für ein parabolisches Potential erhält man ein Elastizitätsmodul $E = D \cdot a$. Damit ist die Gruppengeschwindigkeit gleich der Schallgeschwindigkeit:

$$v_{\rm gr} = \sqrt{\frac{E \cdot a^3}{m}} = \sqrt{\frac{E}{\varrho}} = c_s$$

Am Rand der Brillouin-Zone, also für $k \to \pm \pi/a$ und damit $\lambda = 2a$, ergibt sich wegen $v_{\rm gr} \to 0$ eine stehende Welle.

2.1.2 Zweiatomige Kette

Nun habe das eindimensionale Gitter eine zweiatomige Basis, mit unterschiedlichen Atommasen M > m und gleichen Abständen D. (Man kann stattdessen auch identische Atome mit wechselnden Federkonstanten betrachten.) Die Bewegungsgleichungen liefern nun:



Zweiatomige Kette

$$M \cdot \ddot{u}_{n,1} + D \cdot (2u_{n,1} - u_{n,2} - u_{n-1,2}) = 0$$

$$M \cdot \ddot{u}_{n,2} + D \cdot (2u_{n,2} - u_{n,1} - u_{n+1,1}) = 0$$

Wiederum nimmt man ebene Wellen an und macht den Ansatz: ($\alpha = 1; 2$ – Index des Basisatoms)

$$u_{n,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_{\alpha}}} \cdot \widetilde{u}_{\alpha}(k) \cdot e^{i(k \cdot a \cdot n - \omega \cdot t)} \quad \text{mit} \quad \alpha = 1, 2$$

Nach dem Einsetzen kommt man auf zwei Gleichungen:

$$0 = \left(\frac{2D}{M} - \omega^2\right) \cdot \widetilde{u}_1 - \frac{D}{\sqrt{m \cdot M}} \cdot \left(1 + e^{-ik \cdot a}\right) \cdot \widetilde{u}_2$$

$$0 = -\frac{D}{\sqrt{m \cdot M}} \cdot \left(1 + e^{ik \cdot a}\right) \cdot \widetilde{u}_1 + \left(\frac{2D}{M} - \omega^2\right) \cdot \widetilde{u}_2$$

Die Lösung erhält man aus dem Nullsetzen der Determinante:

$$\omega^2 = \frac{D}{\mu} \cdot \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{m \cdot M} \cdot \sin^2\left(\frac{k \cdot a}{2}\right)} \right] \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m \cdot M}{m + M}$$

Das Plus liefert den optischen Zweig, das Minus den akustischen Zweig.

Zunächst betrachten wir wieder $k \to 0$ und damit $\omega_o = \sqrt{2D/\mu}$. Für den akustischen Zweig erhält man wiederum eine lineare Näherung:

$$\omega_a = \sqrt{\frac{D}{2 \cdot (m+M)} \cdot ak}$$



Die Gruppengeschwindigkeit verschwindet im optischen Zweig (stehende Welle) und ist im akustischen Zweig konstant. Im konträren Falle $k \rightarrow \pm \pi/a$ ergeben sich die Grenzwerte:

$$\omega_o = \sqrt{\frac{2D}{m}}$$
 und $\omega_a = \sqrt{\frac{2D}{M}}$

Wiederum sind beides stehende Wellen. Anschaulich schwingen die Atome der Basis im optischen Fall gegeneinander und im akustischen Fall miteinander. Zur Größenordnung der Auslenkungen: Typisch sind bei thermisch angeregten Kristallen Auslenkungen im Bereich von Tausendstel der Gitterkonstante.

2.1.3 Dreidimensionale Schwingungen

Wir nehmen nun N primitive Elementarzellen (durchnummeriert mit n, m, ...) sowie r Atome in der Basis (Indizes $\alpha, \beta, ...$) an. Es ergeben sich also 3rN eindimensionale Bewegungsgleichungen:

$$M_{\alpha} \cdot \ddot{u}_{n,\alpha,i} + \sum_{m,\beta,j} \Phi_{n,\alpha,i}^{m,\beta,j} \cdot u_{m,\beta,j} = 0$$

Hierbei ist $u_{n,\alpha,i}$ die Auslenkung des Atoms α aus der *n*-ten Elementarzelle in der Richtung *i*. In der Gleichung tauchen zudem Kopplungskonstanten auf:

$$\Phi_{n,\alpha,i}^{m,\beta,j} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{n,\alpha,i} \partial r_{m,\beta,j}}$$

 Φ ist die Gesamtenergie des Kristalls.

Da $\Phi_{n,\alpha,l}^{m,\beta,j}$ eine Federkonstante ist, ist $\Phi_{n,\alpha,l}^{m,\beta,j} \cdot u_{m,\beta,j}$ die Kraft auf das Atom n, α in Richtung i, wenn das Atom m, β in der Richtung j um $u_{m,\beta,j}$ verschoben wird. Diese Beschreibung enthält bereits die harmonische Näherung, zur Berechnung verwendet man zudem fast immer die Nächste-Nachbar-Näherung. Die Lösung der Bewegungsgleichungen führt dann auf harmonische ebene Wellen:

$$u_{n,\alpha,i} = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} \cdot \widetilde{u}_{\alpha,i}(\vec{k}) \cdot e^{i\left(\vec{k}\cdot\vec{r}_n - \omega(\vec{k})\cdot t\right)}$$

Da es sich um eine ebene Welle handelt, ist die Amplitude $\tilde{u}_{\alpha,i}$ nicht von der Position, also dem Atomindex *n*, abhängig. Zudem hängen die $\Phi_{n,\alpha,l}^{m,\beta,j}$ nicht von den absoluten Atompositionen *n* und *m*

Erste Brillouinzone

ab, sondern nur von der Positionsdifferenz n - m. Man beachte weiterhin, dass sich die Amplitude nicht auf das Basisatom bezieht, sondern auf die Elementarzelle.

Einsetzen des Ansatz in die Bewegungsgleichungen ergibt:

$$-\omega^{2}(\vec{k}) \cdot \widetilde{u}_{\alpha_{i}}(\vec{k}) + \sum_{\beta,j} \underbrace{\sum_{m} \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha} \cdot M_{\beta}}} \cdot \Phi_{n,\alpha,i}^{m,\beta,j} \cdot e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{m} - \vec{r}_{n})}}_{=D_{\alpha,i}^{\beta,j}(\vec{k})} \cdot \widetilde{u}_{\beta,j}(\vec{k}) = 0 \tag{(*)}$$

 $D_{a,i}^{\beta,j}$ ist die sogenannte **dynamische Matrix**. Sie ist unabhängig von *n*. Das Gleichungssystem (*) ist ein lineares homogenes Gleichungssystem der Ordnung 3*r*. Für einen gegebenen Wellenzahlvektor \vec{k} erhält man damit auch 3*r* Lösungen, sprich: Dispersionszweige der Gitterschwingungen. Die Dispersionsrelation erfüllt desweiteren die folgenden Eigenschaften:

- Translationsinvarianz für reziproke Gittervektoren: $\omega(\vec{k} + \vec{G}) = \omega(\vec{k})$
- Symmetrie vor- und rücklaufender Wellen: $\omega(-\vec{k}) = \omega(\vec{k})$

Analog zu den bereits betrachteten eindimensionalen Fällen ist es aufgrund dieser Eigenschaften auch hier ausreichend, die Dispersionsrelation nur in der ersten Brillouinzone zu betrachten.

Beispiel 2.1 Kristallgitter mit einatomiger Basis

In diesem Fall haben wir drei akustische Zweige, davon einen longitudinalen Zweig (Abkürzung: LA) und zwei transversale (Abkürzung: TA). Optische Zweige kommen nicht vor.

Beispiel 2.2 Kristallgitter mit r = 1, also zwei oder mehreren Atomen in der Basis Hier gibt es drei akustische Zweige, wiederum einmal LA und zweimal TA. Weiterhin gibt es aber 3r - 3optische Zweige, bei denen die Basisatome gegeneinander schwingen. Wir Betrachten zunächst den Fall r = 2. Es bleiben natürlich die drei akustischen Zweige, und wir haben 3 optische Zweige (einmal LO, zweimal TO). Als konkretes Beispiel betrachten wir Silizium. Hier sind für $\vec{k} = 0$ die optischen Zweige entartet (das heißt: $\omega_{\rm LO} = \omega_{\rm TO}$). Außerdem fallen die Kreisfrequenzen der longitudinalen Zweige am Rand der Brillouin-Zone zusammen ($\omega_{\rm LO} = \omega_{\rm LA}$). Diese Entartungen treten zum Beispiel bei GaAs nicht auf. Merke: Entartungen resultieren immer aus Symmetrien in der Basis (also zum Beispiel aus mehreren gleichen Atomen in der

Quantisierung

Basis).

Ein Kristall mit N Elementarzellen und r Basisatomen enthält 3rN harmonische Oszillatoren. Die Energie ist gequantelt:

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

(Hierbei ist n natürlich die Quantenzahl, nicht der Index einer Elementarzelle.) Die **Phononen** sind nun Quasiteilchen mit der Energie $\hbar \omega$ und dem (Quasi-)Impuls $\hbar \vec{k}$. Bei geringen Temperaturen lassen sich viele Moden nicht besetzen, sodass teilweise nur sehr wenige n zulässig sind. Daraus folgt zum Beispiel die Bose-Einstein-Verteilung für Bosonen, deren Herleitung kurz dargestellt werden soll. Hat man mögliche Zustände mit der Frequenz ω und der Quantenzahl n, so ist deren Wahrscheinlichkeit als kanonisches Ensemble wie folgt verteilt:

$$P(n) = \frac{\mathrm{e}^{-(n+1/2) \cdot \hbar \omega / (k_B T)}}{\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-(n+1/2) \cdot \hbar \omega / (k_B T)}}$$

Man kann statt n + 1/2 auch n einsetzen, da sich die Term mit dem Faktor 1/2 wegkürzen. Nun ergibt sich der Mittelwert für die Quantenzahl n wie folgt:

$$\overline{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot P(n) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot e^{-n \cdot \hbar \omega / (k_B T)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \cdot \hbar \omega / (k_B T)}}$$

$$\overline{n} = -\frac{d}{dx} \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \cdot x} \right) \quad \text{mit} \quad x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

$$\overline{n} = -\frac{d}{dx} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-x}} \right) = \frac{d}{dx} \ln (1 - e^{-x}) = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^{x} - 1}$$

$$\overline{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}$$
Bose-Einstein-Verteilung

Der Quasi
impuls $\hbar \vec{k}$ unterscheidet sich teilweise deutlich von einem klassischen Impuls:

- Er ist nur bis auf Vielfache von \vec{G} definiert, so dass $\hbar(\vec{k} + \vec{G})$ denselben Quasiimpuls darstellt.
- Der Quasiimpuls ist nicht der mechanische Impuls der schwingenden Atome. (Insbesondere verschwindet die Summe aller mechanischen Impulse im Kristall, da dieser sich sonst bewegte.)
- Bei Streuprozessen mit Photonen etc. bleibt der Quasiimpuls erhalten.

Mit dem Phonon sowie dem bereits bekannten Photon ist die Tür offen zum Zoo der Quasiteilchen:

Symbol	Name	Anregung
-^//>	Photon	elektromagnetisch
-///>	Phonon	Gitterschwingung
- >	Plasmon	kollektive Elektronenschwingung
	Polaron	Elektron- und Gitterverzerrung
	Exziton	Polarisationswellen
	Polariton	Exiton- und Gitterverzerrungen
	Magnon	Magnetisierungswellen

2.1.4 Phononenspektroskopie

Das Ziel ist die Bestimmung der Dispersionsrelation für alle $\vec{k}_{\rm ph}$, die in der Brillouinzone liegen. Der Index ph dient der Unterscheidung von den Größen ω/\vec{k} der Strahlung.

Erhaltungssätze bei Streuung

Neu ist hier, dass die Streuung an zeitlich veränderlichen Gittern stattfindet. Grundlegend betrachten wir aber weiterhin Huygenssche Streuer, und benutzen den Formfaktor:

$$f_j = -\frac{1}{e} \cdot \int d^3 \vec{r} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot \varrho(\vec{r})$$

Der Formfaktor ist analog zur Lauestreuung, allerdings nun mit zeitlich veränderlichen Ortsvektoren $\vec{r}(t)$. Wir nehmen an, die Basisatome seien punktförmig an den Orten $\vec{r}_n(t)$, wobei n der Index der Elementarzelle ist. Die gesamte Streuung aller Atome ist dann:

$$f_{\rm tot} \sim \sum_{n} {\rm e}^{i \vec{G} \cdot \vec{r}_n(t)}$$

Für die Amplitude der auslaufenden Welle gilt somit, wenn wir für die \vec{r}_n die Amplitude eines Phonons einsetzen:

$$A \sim e^{i\omega_0 \cdot t} \cdot \sum e^{i\vec{G} \cdot [\vec{r}_{0,n} + u_n(t)]}$$

Es ist ω_0 die Frequenz der einlaufenden Strahlung und $\vec{r}_{0,n}$ die Gleichgewichtsposition der Atome. Weiterhin ist $u_n(t)$ die Auslenkung der Atome durch Gitterschwingung. Für kleine Auslenkungen folgt durch Taylorentwicklung:

$$A \sim e^{i\omega_0 \cdot t} \cdot \sum e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_{0,n}} \cdot \left[1 + i\vec{G} \cdot u_n(t) + \ldots\right]$$

In der Entwicklung entspricht der konstante Anteil der elastischen Laue-Bedingung, danach folgen inelastische Terme. Wenn wir weiterhin

$$\vec{u}_n(t) \sim \tilde{\vec{u}} \cdot \mathrm{e}^{\pm i \left[\vec{k}_{\mathrm{ph}} \cdot \vec{r}_0 - \omega_{\mathrm{ph}}(\vec{k}) \cdot t \right]}$$

beachten, dann ergibt sich der inelastische Term erster Ordnung.

$$A_{\rm inel} \sim \sum_{n} e^{i \cdot (\vec{G} \pm \vec{k}_{\rm ph}) \cdot \vec{r}_{0,n}} \cdot i \vec{G} \cdot \vec{\widetilde{u}} \cdot e^{-i \cdot \left[\omega_i \pm \omega_{\rm ph}(\vec{k}_{\rm ph})\right] \cdot t}$$

Der erste Exponentialterm ist der räumliche Term der ersten Ordnung, der zweite ist der zeitliche Term der ersten Ordnung. Der räumlichen Teil liefert nur dann einen Beitrag, wenn die Wellen konstruktiv interferieren. Dies kann man durch eine modifizierte Form der Laue-Bedingung ausdrücken:

$$ec{k'}-ec{k}\pmec{k}_{
m ph}=ec{G}$$

Erhaltungsgleichung für inelastische Streuung

Durch Multiplikation mit \hbar ergibt sich der Erhaltungssatz des Quasi-Impulses. Dieser Erhaltungssatz folgt aus der Translationssymmetrie des Bravais-Gitters (siehe Noether-Theorem). Die Einschränkung der Translationssymmetrie auf die Basisvektoren des Bravais-Gitters führt zur Unbestimmtheit des reziproken Gittervektors \vec{G} im Erhaltungssatz.

Die Auswertung des zeitlichen Anteils ergibt die Forderung:

$$\omega' = \omega_0 \pm \omega_{\rm ph}(\vec{k}_{\rm ph})$$

Daraus folgt ein weiterer Erhaltungssatz:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_{\rm ph}(\vec{k}_{\rm ph})$$

Energieerhaltung für inelastische Streuung

Im Experiment sucht man nun Strahlung, die für $\vec{k}_{\rm ph}$ beide Erhaltungssätze erfüllt. Die Wellenlängen müssen in der Größenordnung der charakteristischen Abstände im Gitter liegen, also etwa zwischen 0,1 Å und 10 Å. In der Praxis verwendet man meist hochenergetische Photonen und thermische Neutronen. Für die Messung von Oberflächenstreuungseffekten kann man auch Helium-Atome verwenden.

Streuung mit Licht. Brillouin-/Raman-Streuung

Wir betrachten Licht, also einfallende Wellenlängen $\lambda \approx 500 \text{ nm}$, die sehr viel größer als die Gitterkonstante ist. Damit ist \vec{k}_L ungefähr ein Promille der Größe der ersten Brillouinzone, und die Photonenenergie $\hbar \cdot \omega_L$ liegt im Bereich eines Elektronenvolts.

Mit Hilfe des Energie-Erhaltungssatzes sieht man, dass die Lichtenergie nahezu unverändert bleibt, genauso wie der Betrag des Wellenvektors. Das Plus in der Energieerhaltung kennzeichnet den Anti-Stokes-Fall, bei dem ein Phonon absorbiert wird. (Dieser Prozess ist von der Anwesenheit von Phononen abhängig und wird daher mit steigenden Temperaturen wahrscheinlicher.) Das Minus kennzeichnet den Stokes-Fall, bei dem ein Phonon emittiert wird.

Der Impuls-Erhaltungssatz liefert wiederum $k'_L \approx k_L$. Aus der Skizze entnimmt man, dass $k_{\rm ph} \in [0, 2k_L]$ liegen muss:

$$k_{\rm ph} \approx 2 \cdot k_L \cdot \sin \frac{\Theta}{2}$$

Die Streuung mit akustischen Phononen heißt Brillouin-Streuung, während die mit optischen Phononen als Raman-Streuung bezeichnet wird.

Nebenbemerkung: Eine übliche Beschreibung besagt, dass das Phonon den Suszeptibilitätstensor $\hat{\chi}$ moduliert. Das einfallende Licht erzeugt eine Polarisation $\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \hat{\chi} \cdot \vec{E}_0$. Der Suszeptibilitätstensor enthält Informationen über die Symmetrie des Kristallgitters. Im allgemeinen Falle schwingt $\hat{\chi}$ mit $\omega_{\rm ph}$, was in der Polarisation eine Amplitudenmodulation verursacht, die wiederum in der ausgehenden Intensität zu zwei weiteren Frequenzanteilen $\omega_0 \pm \omega_{\rm ph}$ führt.

2.1.5 Neutronenstreuung

Der Vorteil bei dieser Streuung ist, dass die gesamte Brillouinzone abgetastet werden kann. Die Erhaltungsgleichungen ergeben hier ähnlich:

$$k_n \approx k_{\rm ph}$$
 und $E_n \approx \hbar \omega_{\rm ph}$

Wir betrachten in der harmonischen Näherung die spezifische Wärme des Kristallgitters. (Später sehen wir, dass thermische Ausdehnung sowie Wärmeleitung anharmonische Effekte sind, also mit diesem Modell nicht beschreibbar sind.) Weiterhin werden wir zunächst nur phononische Beiträge untersuchen, auch wenn die Wärmekapzität bei Vorhandensein freier Elektronen (z.B. im Metall) noch elektronische Anteile enthält.

Vergleich Licht – Phononen



Phonon-Photon-Streuung



Polarisationsmodulation durch Gitterschwingung und daraus folgende Intensitätsverteilung des Lichtes



Aufbau

2.2.1 Spezifische Wärme

spezifische Wärme

c = dU/dT (U –innere Energie)

Im Allgemeinen bezieht man die spezifische Wärme auf die Masse (**spezifische Wärmekapazität**) oder auf die Teilchenzahl (**molare Wärmekapazität**). Für ein konstantes Volumen, also bei Vernachlässigung oder Nichtvorhandensein der Wärmeausdehnung, gilt:

 $c_p = c_v = c$

Klassische Betrachtung

Die innere Energie steckt in der kinetischen Energie der N Atome. Damit haben wir sechs Freiheitsgrade mit einer Energie zu je $k_B T/2$.

$$U_{\text{ges}} = U_{\text{eq}} + 3N \cdot k_B T \quad \Rightarrow \quad c = \frac{\mathrm{d}U_{\text{eq}}}{\mathrm{d}T} = 3N \cdot k_B$$

Hierbei ist U_{eq} die Gleichgewichtsenergie. Die rechte Beziehung die **Regel von Dulong-Petit**. Sie sagt eine konstante molare Wärmekapazität voraus:

$$c \approx 24 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} = 5,96 \frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}}$$

Das Experiment bestätigt diese Theorie nur für große Temperaturen. Was passiert bei tiefen Temperaturen?

Quantenmechanische Betrachtung

Wir berechnen die Zustandsdichte und daraus die Verteilungsfunktion (analog zur oben erwähnten Bose-Einstein-Verteilung). Die Integration über das Produkt liefert dann die innere Energie. Zur Ermittlung der Zustandsdichte müsste man im unendlichen Kristall abzählen, stattdessen zählt man aber nur einen wohldefinierten endlichen Teilbereich ab. Bei der Definition dieses Teilbereiches soll die Translationssymmetrie erhalten bleiben, also müssen periodische Randbedingungen angelegt werden.

Wir betrachten einen Bereich aus N Elementarzellen, also $N^{1/3}$ in jeder Richtung. Die periodischen Randbedingungen fordern, dass die Amplituden der Gitterschwingungen an den Rändern identische Werte haben. Diese Forderung ist identisch mit:

$$e^{i \cdot N^{1/3} \cdot \vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)} = 1$$

Wir formulieren \vec{k} wie folgt:

$$\vec{k} = \sum_i k_i \cdot \vec{g}_i$$

 \vec{a}_i sind die elementaren Vektoren des Gitters und \vec{g}_i die des reziproken Gitters. Dann muss gelten:

$$k_i = \frac{n_i}{N^{1/3}}$$
 mit $n_i = 0, 1, \dots, N^{1/3}$

Also können die k_i nur N diskrete Zustände im \vec{k} -Raum annehmen. Hiermit lässt sich die **totale Zustandsdichte** im reziproken Raum berechnen.

$$Z_{\rm tot} = \frac{N}{V_{\rm BZ}}$$
 mit $V_{\rm BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\rm WS}}$

Es sind $V_{\rm BZ}$ das Volumen der Brillouin-Zone und $V_{\rm WS}$ das Volumen der Wigner-Seitz-Zelle.

$$Z_{\rm tot} = \frac{N \cdot V_{\rm WS}}{(2\pi)^3}$$

Beispiel 2.3

Einfach kubisches Gitter

Wir haben N Elementarzellen mit dem Gesamtvolumen $V = N \cdot a^3$. Die Kantenlänge dieses großen Würfels ist folglich $L = N^{1/3} \cdot a$. Der Abstand der k_i ist:

$$\Delta k = \frac{g_i}{N^{1/3}} = \frac{2\pi/a}{N^{1/3}} = \frac{2\pi}{L}$$

Für große N können die k_i auf der Skala der 1. Brillouin-Zone als quasikontinuierlich angenommen werden.

Für unsere Betrachtungen ist es nötig, die **differentielle Zustandsdichte** $Z(\omega)$ als Zahl der Zustände pro Volumen und Frequenzintervall d ω zu betrachten.

$$Z(\omega) \cdot d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \int_{\omega}^{\omega+d\omega} d^3k$$

Zur Berechnung von $Z(\omega)$ zerlegt man die d^3k in einen Anteil, welcher senkrecht auf der Höhenebene $\omega(\vec{k}) = \text{const. steht, und in ein Flächenelement } d\vec{f}_{\omega}.$

$$\mathrm{d}^{3}k = \mathrm{d}\vec{f}_{\omega}\cdot\mathrm{d}\vec{k}_{\perp} = \mathrm{d}f_{\omega}\cdot\mathrm{d}k_{\perp} \quad \mathrm{mit} \quad \mathrm{d}\omega = |\mathrm{grad}_{k}\,\omega|\cdot\mathrm{d}k_{\perp}$$

Also gilt für die differentielle Zustandsdichte:

$$Z(\omega) \cdot d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot d\omega \cdot \int_{\substack{\omega = \text{const.}}} \frac{df_\omega}{|\text{grad}_k \omega|}$$

 $Z(\omega)$ vergrößert sich, wenn der Gradient von ω klein wird, das heißt flache Dispersionen ergeben hohe Zustandsdichten. Für horizontale Dispersionen divergiert $Z(\omega)$, man spricht dann von van-Hore-Singularitäten.

Wie sieht die Zustandsdichte für akustische Phononen bei kleinen \vec{k} aus? In diesem Bereich ist die Dispersion $\omega(\vec{k})$ näherungsweise linear. Unter der Annahme eines isotropen Mediums mit kubischer Symmetrie ist $\omega(\vec{k})$ kugelsymmetrisch:

$$|\operatorname{grad}_k \omega| = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = \frac{\omega}{k} = c_s$$

 c_s ist die Schallgeschwindigkeit.

$$Z(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{V}{8\pi^3 \cdot c_s} \cdot \mathrm{d}\omega \cdot \int_{\omega=\mathrm{const.}} \mathrm{d}f_\omega = \frac{V}{8\pi^3 \cdot c_s} \cdot \mathrm{d}\omega \cdot 2\pi \cdot k^2 = \frac{V \cdot k^2}{2\pi^2 \cdot c_s} \cdot \mathrm{d}\omega = \frac{V \cdot \omega^2}{2\pi^2 \cdot c_s^3} \cdot \mathrm{d}\omega$$

Nachdem die Zustandsdichte nun bekannt ist, muss für die Besetzung die mittlere Energie eines Phononenensembles ermittelt werden. Es folgt:

$$\varepsilon(\omega, T) = \hbar\omega \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_B T} - 1}\right)$$

						r					
er			-	-	-	[`		-	•	•	
			•	•	•	•	•	•	•	•	
			•	•	•	•	•	т от	•	•	
								L	_	_	
							<u>2π</u>	•	•	•	
	•	•	•	•	• •	•	L .	•	•	•	
			•	•	•		• • •	•	•	• .>	
a-				_					_	k _x	
									•	•	
	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
	•		•	•	•	•		•	•	•	
				-					•	•	
	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	

_▲k_ν

Die innere Energie ist damit:

$$U(T) = \frac{1}{V} \cdot \int_{0}^{\infty} Z(\omega) \cdot \varepsilon(\omega, T) \, \mathrm{d}\omega$$

Dieses Integral ist aber in der Regel nicht analytisch Lösbar. Näherungen an die Lösung bringen das **Einstein-Modell** und das **Debye-Modell**.

Einstein-Modell

Bei diesem Modell wird die Zustandsdichte durch eine Deltafunktion beschrieben:

$$Z(\omega) \sim \delta(\omega - \omega_E)$$

Jeder Ast der Phononendispersion liefert einen Beitrag zur inneren Energie:

$$U_{\rm Ast} = \frac{\hbar\omega_E}{\mathrm{e}^{\hbar\omega_E/k_BT} - 1}$$

Durch $\hbar\omega_E =: k_B T_E$ wird die **Einstein-Temperatur** T_E definiert. Dies ist anschaulich die Temperatur, bei der dieser Ast ausfriert, also nicht mehr angeregt werden kann: Die spezifische Wärme c fällt für $T \ll T_E$ exponentiell ab.

Debye-Modell

Dieses Modell nimmt die Zustandsdichte als quadratisch an:

$$Z(\omega) \sim \omega^2$$

Einen Beitrag liefern die zwei transversalen optischen Moden sowie die longitudinale optische Mode mit den Gruppengeschwindigkeiten c_T und c_L :

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

Zur weiteren Betrachtung verwenden wir ein Abschneidekriterium: Hierbei ist $\hbar \cdot \omega_D = k_B \cdot \Theta_D$, wobei Θ_D die **Debye-Temperatur** ist. Die Wärmekapazität ergibt sich damit wie folgt:

$$C = \frac{9r \cdot N}{V \cdot \omega_0^3} \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_0^{\omega_0} \frac{\hbar \omega^3}{\mathrm{e}^{\hbar \omega/k_B T} - 1} \,\mathrm{d}\omega$$

Zur Lösung des Integrals nutzen wir die Substitution $y = \hbar \omega / k_B T$:

$$C = \underbrace{\frac{3r \cdot N \cdot k_B}{V}}_{(*)} \cdot 3 \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \cdot \int_{0}^{\Theta_D/T} \frac{y^4 \cdot e^y}{(e^y - 1)^2} \, \mathrm{d}y$$

Der Term (*) folgt aus der Regel von Dulong-Petit. Das sieht man im Grenzfall $T \gg \Theta_D$:

$$C = \frac{3r \cdot N \cdot k_B}{V}$$

Im anderen Grenzfall $T \ll \Theta_D$ kann man die Integration bis ∞ ausführen, da der Integrand für große T sehr klein wird. Man erhält:

$$C(T \ll \Theta_D) = \frac{3r \cdot N \cdot k_B}{V} \cdot \frac{4\pi^2}{5} \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

Debye-Modell für tiefe Temperaturen

2.2.2 Wärmeausdehnung

Zur Beschreibung thermischer Ausdehnung müssen wir anharmonische Terme der Potentiale berücksichtigen, da in einem Kristallgitter aus harmonischen Oszillatoren keine solchen Effekte existieren.

Wir betrachten klassisch die Wärmeausdehnung. Wir machen den Ansatz für das nicht-parabolische Potential:

 $V(x) = c \cdot x^2 - g \cdot x^3 - f \cdot x^4 \quad \text{mit} \quad c, g, f > 0$

Hierbei ist x der Abstand von der Position r_0 des Teilchens im Gitter. Unter Annahme einer Boltzmann-Verteilung kann man einen mittleren Aufenthaltsort bestimmen:

$$\langle x \rangle = \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \cdot V(x)} \cdot x \, dx}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \cdot V(x)} \, dx} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Wir entwickeln den Integranden für kleine x:

$$e^{-\beta \cdot \left(cx^2 - gx^3 - fx^4\right)} = e^{-\beta c \cdot x^2} \cdot e^{\beta g \cdot x^3 + \beta f \cdot x^4} \approx e^{-\beta c \cdot x^2} \cdot \left(1 + \beta g \cdot x^3 + \beta f \cdot x^4\right)$$

Damit ergibt sich das Integral zu:

$$\langle x \rangle = \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta c \cdot x^2} \cdot \left(x + \beta g \cdot x^4 + \beta f \cdot x^5\right) dx}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta c \cdot x^2} \cdot \left(1 + \beta g \cdot x^3 + \beta f \cdot x^4\right) dx}$$

Die ungeraden Potenzen im Integranden des Zählers fallen weg, da sie ungerade Funktionen darstellen. Im Nenner kann der Anteil ~ x^4 weggelassen werden, da sowieso für kleine x entwickelt wurde. Insgesamt liefern die Integrale:

$$\boxed{\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} \cdot k_B T}$$

Die Abweichung des Aufenthaltsortes des Atoms vom Gitterpunkt geht also linear mit der Temperatur. Das Experiment zeigt, dass diese Näherung für hohe sehr gut Temperaturen stimmt, es allerdings starke Abweichungen für tiefe Temperaturen gibt.

Materialien ohne Wärmeausdehnung

Wie kann man ein Material ohne Wärmeausdehnung realisieren?

Beispielsweise braucht man beim Laser einen Resonator, bei dem möglichst wenig Wärmeausdehnung auftritt. Dieser Resonator besteht meistens aus **Invar**, einer für diesen Zweck optimierten Metalllegierung.

Bei diesem Material spielt die sogenannte **Magnetostriktion** eine wichtige Rolle. Durch Veränderung der Anteile magnetischer Elemente in der Legierung kann dieser so eingestellt werden, dass er die klassische Wärmeausdehnung möglichst gut kompensiert.

AL L Klassische Wärmeausdehnung Magnetostriktion – Gesamte Wärmeausdehnung



Vgl. harmonisches/reales Potential

Nun wollen wir die Wärmeausdehung quantenmechanisch betrachten. Hierzu definieren wir den **Wär**meausdehnungskoeffizienten, der sich zuerst auf eine Länge bezieht, aber natürlich auch durch eine Volumenänderung beschrieben werden kann:

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{3V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Die zweite Relation gilt natürlich nur für isotrope Materialien, bei der jede Raumrichtung ein Drittel der Volumenausdehnung transportiert. Desweiteren führen wir ein **Kompressionsmodul** ein:

$$B = -V \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

Es ist B = 1/K, wobei K die **Kompressibilität** ist. Für Kompressionsmodul und Wärmeausdehnungskoeffizient gilt der Zusammenhang:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{1}{3B} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{\ast}$$

In der Thermodynamik findet man folgende Darstellung des Druckes durch die freie Energie:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$
 mit $F = U - T \cdot S$

Weiterhin folgt:

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

Nach Integration unter Ausnutzung des dritten Hauptsatzes folgt für den Druck:

$$p = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U - T \cdot \int_{0}^{T} \frac{\mathrm{d}T'}{T'} \cdot \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V) \right]$$

Die innere Energie für das Phononensystem lautet:

$$U = U_{\rm eq} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar\omega$$

Hierbei ist U_{eq} die Gleichgewichtsenergie bei T = 0 K.

$$U = U_{\text{eq}} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{\vec{k},j} \hbar \omega_j(\vec{k}) + \sum_{\vec{k},j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \cdot n_j(\vec{k})$$

Es ist j der jeweilige Phononenast und $n_j = 1/(e^{\hbar\omega/k_BT} - 1)$ die Bose-Einstein-Verteilung. Für den Druck folgt damit:

$$p = -\frac{\partial}{\partial V} \cdot \left[U_{eq} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{\vec{k}, j} \hbar \omega_j \right] - \sum_{\vec{k}, j} \frac{\partial}{\partial V} \left(\hbar \omega_j \cdot n_j \right)$$

Die Temperaturabhängigkeit steckt vollständig in der Bose-Einstein-Verteilung, somit fällt der erste Summand in der Ableitung der Formel (*) weg. Im hinteren Term steckt die Volumenabhängigkeit vollständig in den Oszillatorfrequenzen.

$$\alpha = \frac{1}{3B} \cdot \sum_{\vec{k},j} \frac{\partial \left(\hbar \omega_j\right)}{\partial V} \cdot \frac{\partial n_j}{\partial T}$$

Bemerkung

Für die Wärmekapazität gibt es eine allgemeine Herleitung:

$$c_V = \frac{1}{V} \cdot \sum_{k,j} \hbar \omega_j \cdot \frac{\partial n_j}{\partial T}$$

Man führt den Grüneisen-Parameter ein:

$$\gamma_{\vec{k},j} = -\frac{V}{\omega_j(\vec{k})} \cdot \frac{\partial \omega_j(\vec{k})}{\partial V}$$

Für eine Mode ist der Grüneisen-Parameter die normierte Summe der Wärmekapazitäten $c_{V,j}$ dieser Mode:

$$\gamma = \frac{\sum\limits_{\vec{k},j} \gamma_{\vec{k},j} \cdot c_{V,j}(\vec{k})}{\sum\limits_{\vec{k},j} c_{V,j}(\vec{k})}$$

Damit ergibt sich die strukturell einfache Grüneisen-Beziehung:

$$\alpha = \frac{\gamma \cdot c_V}{3B}$$

Hierbei ist B in erster Näherung temperaturunabhängig, die Temperaturabhängigkeit steckt somit vollständig in γ . Dabei ist $\gamma = \text{const.}$ für $T \to 0$ sowie für $T \gg \Theta_D$. Somit ist die Wärmekapazität $c_V \sim T^3$ für kleine Temperaturen, während sie für Temperaturen $T \gg \Theta_D$ annähernd konstant ist. α verhält sich ähnlich, ist also für große Temperaturen konstant (wie auch vom klassischen Modell vorausgesagt). In Metallen ist hingegen $\alpha \sim T$ für kleine Temperaturen, diese Abhängigkeit resultiert aus dem Beitrag des Elektronengases.

Bemerkung

Grüneisen-Regel

Metalle dehnen sich von T = 0 K bis zur Schmelztemperatur um 7% aus.

Beispiel 2.4

Physik des Eislaufens

Es gibt verscheidene Erklärungsansätze für das Rutschen (in chronologischer Reihenfolge).

- Anomalie des Wassers: Durch den Druck der Kufen wird das Wasser flüssig.
- Reibung: Das Wasser wird durch die Reibungswärme verflüssigt.
- Auf dem Eis ist eine flüssige Schicht (wenige Monolagen).

Die optimale Situation stellt sich bei T = -7 °C ein, dann ist der Reibungskoeffizient $\mu = 0,0046$. Die Reibung ist aber sehr geschwindigkeitsabhängig: Bei $v = 10^{-7}$ m/s steigt die Reibung auf bis zu $\mu = 0,9$.

2.2.3 Wärmeleitung

 $\begin{array}{lll} \mathbf{W} \ddot{\mathbf{a}} \mathbf{r} \mathbf{m} \mathbf{e} \mathbf{fluss} & \dot{Q} \\ \mathbf{W} \ddot{\mathbf{a}} \mathbf{r} \mathbf{m} \mathbf{e} \mathbf{l} \mathbf{e} \mathbf{i} \mathbf{t} \mathbf{u} \mathbf{g} \mathbf{s} \mathbf{k} \mathbf{o} \mathbf{e} \mathbf{f} \mathbf{f} \mathbf{i} \mathbf{z} \mathbf{i} \mathbf{e} \mathbf{t} \\ & \lambda \end{array}$

Wärmestromdichte

 $\vec{q} = \frac{\dot{Q}}{A} = -\lambda \cdot \operatorname{grad} T$

In der harmonischen Näherung ist die Wärmeleitung unendlich groß, da hier keine Phononen gestreut werden und sie sich unendlich weit bewegen.

In einem eindimensionalen Modell mikroskopischen Maßstabes haben wir eine Phononendichte $n(T + \Delta T)$ an der einen und $n(T) = n_0$ an der anderen Seite. Es kommt zur Diffusion und zum Zerfall von Phononen, was in einem Wärmestrom resultiert. Für die Wärmestromdichte ergibt sich:

$$q_x = \frac{1}{V} \cdot \sum_{\vec{k}, j} \hbar \omega_j \cdot n_j \cdot v_a$$

Hierbei ist $v_x = \frac{\partial \omega}{\partial k_x}$ die Gruppengeschwindigkeit der Phononen. Im Gleichgewicht gilt $\vec{q} = 0$, da $v_x(\vec{k}) = -v_x(-\vec{k})$. Im Nichtgleichgewichtsfall ist:

$$q_x = rac{1}{V} \cdot \sum_{\vec{k},j} \hbar \omega_j \cdot (n - n_0) \cdot v_x$$

Wir betrachten hier den stationären Fall. Es gilt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{\mathrm{Zerfall}} + \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{\mathrm{Diffusion}} \stackrel{(\mathrm{Statik})}{=} 0$$

Der Zerfallsterm ergibt sich aus der Lebensdauer τ der Phononen unter Vernachlässigung von Relaxationszeiten:

$$\left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{\text{Zerfall}} = -\frac{n - n_0}{\tau}$$

Der Diffusionsterm ergibt für kleine Temperaturänderungen ΔT :

$$\left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{\text{Diffusion}} = -v_x \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \approx -v_x \cdot \frac{\partial n_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

Damit bekommt man einen Ausdruck für $n - n_0$:

$$n - n_0 = -\tau \cdot v_x \cdot \frac{\partial n_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

Diesen Term kann man in die Gleichung für q_x einsetzen:

$$\begin{aligned} q_x &= -\frac{1}{V} \cdot \sum_{\vec{k},j} \hbar \omega_j \cdot \tau \cdot v_x^2 \cdot \frac{\partial n_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \\ &= -\frac{1}{3V} \cdot \sum_{\vec{k},j} \hbar \omega_j \cdot \tau \cdot v^2 \cdot \frac{\partial n_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \end{aligned}$$

Der letzte Term beschreibt den dreidimensionalen Fall, da in isotropen Systemen $v_x^2 = \frac{1}{3}v^2$ gilt. Der Vergleich mit der Definition liefert:

$$\lambda = \frac{1}{3V} \cdot \sum_{\vec{k}, j} \hbar \omega_j \cdot \tau \cdot v^2 \cdot \frac{\partial n_0}{\partial T} = \frac{1}{3V} \cdot \sum_{\vec{k}, j} \Lambda \cdot v \cdot \frac{\partial \varepsilon(\omega, T)}{\partial T}$$

 $\Lambda = \tau \cdot v$ ist die mittlere freie Weglänge und $\varepsilon(\omega, T)$ ist die mittlere Energie, die in einer Mode steckt. $\partial \varepsilon / \partial T$ ist proportional zur spezifischen Wärme, also auch ~ T^3 bei tiefen Temperaturen. Optische Phononen tragen kaum bei, da $\partial \omega / \partial k \approx 0$ ist.

Bei Zerfällen bleibt der Quasi-Impuls erhalten. Ein Teilchen 1 zerfällt in Teilchen 2 und 3:

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \vec{k}_3 + \vec{G}$$
 und $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3$

$$\begin{array}{c|c} T + \Delta T & & & T \\ \hline n(T + \Delta T) & & n(T) = n_0 \end{array}$$

Man unterscheidet zwei Fälle:

- $\vec{G} = 0$: normaler Streuprozess
- $\vec{G} \neq 0$: Umklapp-Prozess, bei dem T größer sein muss, damit Impuls und Energie erhalten bleiben können. Für kleine Temperaturen (T < 10K) finden deshalb nur normale Streuung sowie nicht den Quasiimpuls erhaltende Prozesse statt, etwa durch Fehlstellen- und Oberflächeneffekte. Bei hohen Temperaturen geht die Wahrscheinlichkeit des Umklapp-Effektes exponentiell: $p \sim e^{-\Theta_D/T}$.



Die Wärmeleitung λ hat die folgenden Eigenschaften:

- Impulsrelaxation, die durch Λ ausgedrückt wird: Bei tiefen Temperaturen ändert der Zerfall der Phononen den Impuls nicht. Bei hohen Temperaturen wird der Gesamtimpuls der Phononen durch Umklapp-Prozesse geringer.
- Bei tiefen Temperaturen ist Λ durch extrinsische Prozesse bestimmt (Oberflächeneffekte, Störstellen).
- Bei hohen Temperaturen ist Λ durch intrinsische Prozesse bestimmt (Umklapp-Prozesse).

In die Wärmeleitung hat insbesondere der Grad der Unordnung einen großen Einfluss:

- Amorphe Festkörper haben eine geringe Wärmeleitfähigkeit Zum Beispiel in Quarzglas (SiO₂) schlägt das Temperaturverhalten der Wärmeleitfähigkeit sogar komplett um: Λ wird mit steigender Temperatur größer, da die amorphen Störstellen von den Phononen durch "Hüpfprozesse" überwunden werden müssen, die eine entsprechende Energie erfordern.
- Isotopenvariation führt ebenfalls zu einer geringeren Wärmeleitfähigkeit (z.B. Ge), da die Periodizität gestört wird.

Es folgen einige Zahlenbeispiele für λ :

Material	λ in W \cdot cm ⁻¹ \cdot K ⁻¹
Diamant	9 - 23
Carbon Nanotubes	14
Ag	4,2 (metallischer Anteil)
Glas	0,013
2.3 Elastische Eigenschaften von Festkörpern

2.3.1 Elastische Konstanten

Bereits bekannt sind folgende Größen für einen isotropen kontinuierlichen Festkörper:

elastische Verformung der Körper erlangt seine Ausgangsform nach dem Verformungsvorgang

Elastizitätsmodul

E, Kenngröße der Dehnung, bzw. Stauchung

Schubmodul G, Kenngröße der Scherung

Kompressionsmodul

K, Kenngröße der Kompression, steht im Zusammenhang mit dem Elastizitätsmodul

Spannung $\sigma = E \cdot \varepsilon \text{ mit } \sigma = F/A$

Verzerrung $\varepsilon = \Delta l/l$

Die Dehnung und Streckung eines Körpers mit dem Querschnitt A beschreibt das Hookesche Gesetz:

$$F = E \cdot A \cdot \frac{\Delta l}{l} \text{ bzw. } \sigma = E \cdot \varepsilon$$

Hookesches Gesetz

Eine wichtige komplexe Verzerrung ist die Scherung eines Würfels mit der Kantenlänge d um einen Winkel α durch die Krafteinwirkung F:

$$\tau := G \cdot \alpha = \frac{F}{d^2}$$

Allgemein beschreibt man eine Verzehrung durch die Transformation eines rechtwinkligen Koordinatensystems $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ in ein im Allgemeinen nicht mehr rechtwinkliges Koordiantensystem x', y', z'. Wir nehmen an, dass die Verzerrungen nur klein sind.



Allgemeine Verzerrung

Die Transformation wird wie folgt beschrieben:

$$\begin{array}{rcl} x' &=& (1+\varepsilon_{xx})\cdot \widehat{x} + & \varepsilon_{xy} & \cdot \widehat{y} + & \varepsilon_{xz} & \cdot \widehat{z} \\ y' &=& \varepsilon_{yx} & \cdot \widehat{x} + (1+\varepsilon_{yy})\cdot \widehat{y} + & \varepsilon_{yz} & \cdot \widehat{z} \\ z' &=& \varepsilon_{zx} & \cdot \widehat{x} + & \varepsilon_{xy} & \cdot \widehat{y} + (1+\varepsilon_{zz})\cdot \widehat{z} \end{array}$$

Da die Verzerrung klein ist, muss $\varepsilon_{ij} \ll 1$ sein. Der Ortsvektor eines Punktes (x, y, z) transformiert sich nun wie folgt:

$$\vec{R} = x \cdot \hat{x} + y \cdot \hat{y} + z \cdot \hat{z} \quad \Rightarrow \quad \vec{R}' = x \cdot x' + y \cdot y' + z \cdot z'$$

Die Änderung des Ortsvektors durch die Verzerrung ist somit:

$$\Delta \vec{R} = \vec{R}' - \vec{R} = x \cdot (x' - \hat{x}) + y \cdot (y' - \hat{y}) + z \cdot (z' - \hat{z})$$

Wir setzen die Definition der Transformation in $\Delta \vec{R}$ ein:

$$\Delta R = (x \cdot \varepsilon_{xx} + y \cdot \varepsilon_{yx} + z \cdot \varepsilon_{zx}) \cdot \hat{x} + (x \cdot \varepsilon_{xy} + y \cdot \varepsilon_{yy} + z \cdot \varepsilon_{zy}) \cdot \hat{y} + (x \cdot \varepsilon_{xz} + y \cdot \varepsilon_{yz} + z \cdot \varepsilon_{zz}) \cdot \hat{z}$$

$$= u(\vec{R}) \cdot \hat{x} + v(\vec{R}) \cdot \hat{y} + w(\vec{R}) \cdot \hat{z}$$

Wir definieren nun die Koeffizienten:

$$\begin{array}{rcl} e_{xx} & := & \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} \\ e_{yy} & := & \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} \\ e_{zz} & := & \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \\ e_{xy} & := & \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\ e_{yz} & := & \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\ e_{zx} & := & \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \end{array}$$

Aufgrund der Symmetrie des Systems beschreiben diese sechs Koeffizienten eine kleine und kontinuierliche Verzerrung vollständig.

Wir widmen uns nun der Beschreibung der Spannung. Diese beschreiben wir mit neun Komponenten $(X_x, X_y, X_z, Y_x, \ldots)$, wobei die großen Buchstaben die Richtung der Kraft beschreiben und der Index die Normalenrichtung der Fläche, auf die die Kraft wirkt. (Während X_x also eine Druck- oder Zugkraft ist, führt X_y zu einer Scherspannung.) Im Gleichgewicht heben sich die Drehmomente auf den Körper auf, dann muss $X_y = Y_x$ und so weiter sein. Somit reichen sechs Komponenten der Spannung zur Beschreibung eines statischen Gleichgewichtes $(X_x, Y_y, Z_z \text{ und } Y_z, Z_x, X_y)$.

Die sechs Koeffizienten der Verzerrung stehen in Relation zu den sechs Komponenten der Spannung, zum Beispiel:

$$X_x = c_{11} \cdot e_{xx} + C_{12} \cdot e_{yy} + C_{13} \cdot e_{zz} + C_{14} \cdot e_{yz} + C_{15} \cdot e_{zx} + C_{16} \cdot e_{xy}$$

Analog folgen die anderen Komponenten. Damit erhalten wir eine Matrix mit 36 Elastizitätsmoduln C_{ij} . Wegen $C_{ij} = C_{ji}$ sind noch 21 Komponenten unabhängig. Die Anzahl der hiervon nicht verschwindenden Komponenten hängt von der Symmetrie des Systems ab. Für ein kubisches System sind zum Beispiel die drei Konstanten C_{11} , C_{12} und C_{44} frei. (C_{11} beschreibt, wie stark das System in Richtung eines Druckes komprimiert wird. Das C_{12} enthält das Ausweichen bei Kompression, also das Ausdehnen in den anderen Raumrichtungen. C_{44} beschreibt die Scherung.)

Kristallsystem	Punktgruppe	Elastische Konstanten
kubisch	—	3
hexagonal	_	5
rhombisch	mehrere	6 oder 7
tetragonal	mehrere	6 oder 7
orthorhombisch	mehrere	9
monoklin	mehrere	13
triklin	mehrere	21

Bemerkungen zu den elastischen Konstanten

- Die Verbindung zum Kompressionsmodul *B* für kubische Symmetrien ergibt sich aus: Es sei $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = 1/3\delta$. Die elastische Energiedichte ist $U = 1/6 \cdot (c_{11} + 2 \cdot c_{12}) \cdot \delta$. Der Vergleich mit $U = 1/2 \cdot B \cdot \delta^2$ ergibt $B = 1/3 \cdot (c_{11} + 2 \cdot c_{12})$.
- Die Beziehung zu den Schallgeschwindigkeiten für kubische Kristalle erhält man aus: Die longitudinale Ausbreitungsgeschwindigkeit der akustischen Welle in (100)-Richtung ist $v_l^{(100)} =$

 $\sqrt{c_{11}/\varrho}$ (mit ϱ als Massendichte). Die transversale ist $v_t^{(199)} = \sqrt{c_{44}/\varrho}$, also eine sogenannte Scherwelle. Die Wellen in andere Richtungen sehen komplexer aus.

$$v_l^{(110)} = \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2 \cdot c_{44}}{\varrho}}$$
$$v_{t1}^{(110)} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\varrho}} \quad v_{t2}^{(110)} = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{\varrho}}$$

Die Messung der Schallgeschwindigkeiten ist eine Methode zur Bestimmung der Elemente des Spannungstensors c_{ij} . Durch den ausgesendeten Impuls wird das piezoelektrische Material angeregt. Da der Kristall die Pulse reflektiert, kann man mit einem Oszilloskop die Reflexe messen. Durch Variierung der Kristallorientierung erhält man die verschiedenen Komponenten.



Einige Zahlenbeispiele für die Elastizitätsmodule:

Material	$c_{11}/[10^{10}\mathrm{Pa}]$	$c_{12}/[10^{10}\mathrm{Pa}]$	$c_{44}/[10^{10}\mathrm{Pa}]$	$\varrho/[10^3\mathrm{kg/m^3}]$
C (Diamant)	$107,\! 6$	12,5	$57,\!6$	$3,\!51$
Si	$16,\! 6$	$6,\!4$	8,0	$2,\!32$
KCl	49,5	$0,\!66$	$0,\!63$	2,04
Cu	$16,\!8$	12,1	$7,\!5$	9,02
Na	0,73	$0,\!63$	$0,\!42$	$0,\!97$

 c_{ij} für hexagonale Symmetrien

Im Falle eines hexagonalen Kristalls haben wir fünf unabhängige elastische Konstanten:

 $c_{11} = c_{22} \neq c_{33}$ und $c_{44} = c_{55} \neq c_{66}$

Als Zahlenbeispiel betrachten wir zwei typische Materialen aus der Technik:

Material	$c_{11}/[10^{10}\mathrm{Pa}]$	$c_{44}/[10^{10}\mathrm{Pa}]$
Be	29,2	16,3
C Graphit	116	0,2

Das geringe c_{44} von Graphit liegt an der van der Waals-Bindung zwischen den kovalent gebundenen Lagen.

2.3.2 Plastische Verformung

plastische Verformung

irreversible Verformung

Seite 39

Wir untersuchen zunächst qualitativ das Spannungs-Verzerrungs-Verhalten. Für niedrige Spannungen entspricht das lineare Verhalten dem Hooke'schen Gesetz. Es schließt sich das plastische Verhalten an, so wie sich zum Beispiel Stahl verhält. Wird die Spannung zu groß, bricht das Material. Für Isolatoren wie Al_2O_3 gibt es kein plastisches Verhalten, sondern der Bruch folgt im Anschluss an den linearen Bereich. Kunststoffe (z.B. PMMA) weisen einen sehr großen plastischen Bereich auf. Im Gegensatz zu anderen Feststoffen steigt bei Gummi die benötigte Kraft bist zum Bruch an.



Spannungs-Verzerrungs-Diagramme

Die folgende Tabelle zeigt Gleitebenen und Gleitrichtungen einiger Metalle:

Gitter	Metall	Gleitebene	Gleitrichtung
fcc	Al , Cu, Ag, Au, Ni	{111}	< 110 >
bcc	$\alpha-{\rm Fe},$ No, W, Na, K	$\{100\}, \{211\}, \{321\}$	< 111 >

2.3.3 Makromolekulare Festkörper. Entropiekräfte

Sowohl in der Natur als auch in der Technik findet man häufig makromolekulare (auch polymere) Werkstoffe. Diese bestehen aus 1D-Kettenmolekülen mit einer möglichen 2D- oder 3D-Vernetzung.

Wir untersuchen die Anordnung eines linearen Kettenmoleküls. Dazu betrachten wir es als aus n Gliedern der Länge amit frei beweglichen Scharnieren zusammengesetzt. Wir suchen die Distanz zwischen dem Anfang und dem Ende der Kette im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Kettenende in einem Volumen dV endet entspricht der Wahrscheinlichkeit durch einen Random-Walk aus n Schritten der Größe a dort zu landen. Die Verteilungsfunktion P(r) ähnelt einer Maxwellverteilung.



$$r_w = \sqrt{\frac{2}{3}na}$$
 und $r_m = \sqrt{n} \cdot a$

Dabei ist r_w der wahrscheinlichste Abstand (das Maximum der Wahrscheinlichkeitsverteilung) und r_m der mittlere Abstand (der Mittelwert der Wahrscheinlichkeitsverteilung).

Wir können das Random-Walk-Modell noch verfeinern, indem wir beachten, dass die meisten üblichen Polymere sich nicht beliebig bewegen können. Bei Polyethylen $(CH_2)_n$ zum Beispiel ist die Bewegung aufgrund der sp_3 -Hybridisierung auf eine Rotation des letzten Gliedes eingeschränkt. Durch solche Einflüsse bleibt $r \sim \sqrt{n}$ erhalten, der Proportionalitätsfaktor ändert sich jedoch:

$$r_m = \sqrt{n} \cdot a_{\text{eff}}$$

Weiterhin ist zu beachten, dass sich die Kette nicht schneiden darf ("self-avoiding random walk"):

$$r_{\text{mittel}} = n^{\beta} \cdot a$$

 β ist der **Fleury-Parameter**. Der Kontakt-Potential-Ansatz liefert:

$$\beta = \frac{3}{d+2}$$

Hierbei ist d die Dimensionalität des Raumes. Im eindimensionalen Fall ist $\beta = 1$, im zweidimensionalen Raum ergibt sich $\beta = 3/4$ und im dreidimensionalen hat man $\beta = 3/5$. Ab der vierten Dimension ist hingegen immer $\beta = 1/2$.

Für reale Wechselwirkungspotentiale ist die Theorie wesentlich komplexer. Hier beschreibt de Gennes das exakte, skaleninvariante β . Skaleninvarianz bedeutet, dass sich β beim Zusammenfassen mehrerer Kettenglieder nicht ändert.

Entropiekräfte

Wenn man ein Polymer dehnt, dann muss sich die statistische Kettenlänge größer werden. Dabei bleibt die innere Energie unverändert, da die Bewegung der Kettenglieder auf Äquipotentialflächen stattfindet (unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen). Die Arbeit ist $dW = F \cdot dr$, mit dem ersten Hauptsatz gilt:

$$0 = \mathrm{d}U = \delta W + \delta Q \quad \Rightarrow \quad \delta W = -\delta Q = F \cdot \mathrm{d}r = -T \cdot \mathrm{d}S$$

Die verrichtete Arbeit folgt also aus der Entropieänderung. Für die Entropie gilt:

$$S = k_B \cdot \ln P(r)$$

Die ergibt die folgende Kraft:

$$F = 2 \cdot k_B T \cdot b^2 \cdot r$$
 mit $b = \frac{3}{2n \cdot a^2}$

Damit ist F proportional zu $1/n^2$, somit steuert die Kettenlänge die elastischen Konstanten. Zudem ist die Kraft proportional zu r, was dem Hookeschen Gesetz entspricht. Des Weiteren ist $F \sim T$, also würde die Kraft bei T = 0 verschwinden.

Gummielastizität

Bei der Gummielastizität muss die Vernetzung der Ketten berücksichtigt werden. Der Gummi wird durch den Vorgang der Vulkanisierung dehnbar gemacht, indem Schwefelbrücken in die Ketten eingebracht werden. Die elastischen Eigenschaften (also insbesondere das Schermodul G) stellen sich wie folgt ein:

$$E = \frac{3}{2}N \cdot k_B T$$
 und $G = N \cdot k_B T$ mit $N = \frac{\text{freie Ketten}}{\text{Volumen}}$

Freie Ketten sind hierbei die Kettenstücken zwischen Schwefelbrücken, deren Beweglichkeit die Ursache für Entropie ist. Ist der Vernetzungsgrad hoch, so ist die mittlere freie Kettenlänge n relativ klein, während N relativ groß wird.

Das Schubmodul G bei tiefen Temperatur entspricht n = 1, denn dann wird die Bewegung einzelner Kettenglieder eingefroren.



3 Das freie Elektronengas

Die elektronischen Eigenschaften von Metallen werden wesentlich durch die freien Elektronen bestimmt. Diese Elektronen können durch ausgedehnte Wellenfunktionen beschrieben werden. Das führt dazu, dass man nicht mehr genau sagen kann, zu welchem Atom das Elektron gehört. Man spricht daher von einem **freiem Elektronengas**. Diese Aussage muss man allerdings noch hinterfragen. Wir machen dazu drei Annahmen:

- Ionen und Elektronen sollen nur durch Stöße wechselwirken.
- Die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander seien vernachlässigbar klein.
- Relaxationszeitnäherung: Die Stöße sollen erinnerungslöschend sein, das heißt: nach Stößen ist das Teilchen zunächst wieder in Ruhe.

Im einfachsten Fall befindet sich jedes Elektron in einem kastenförmigen Potential mit der Ausdehnung L, wie rechts dargestellt. Die Zugrundelegung dieses Potentials ergibt bei klassischer Rechnung das **Drude-Modell** und im quantenmechanischen Falle das **Sommerfeld-Modell**.

Wir gehen also von den Valenzelektronen einer metallischen Gitterstruktur aus. Die Dichte der freien Elektronen ist also:

$$n = N_A \cdot \frac{Z \cdot \varrho_m}{A}$$



Hierbei sind Z die Anzahl der Valenzelektronen pro Elementarzelle, A die Massenzahl und ρ_m die Massendichte. Typische Werte für N liegen im Bereich von $10^{22} \,\mathrm{cm}^{-3}$.

3.1 Drude-Modell

Dieses Modell entstand um 1900.

3.1.1 Gleichstromleitfähigkeit

Gemäß dem Ohmschen Gesetz gilt für isotrope Medien:

$$\vec{\mathbf{j}} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{E} = \frac{\vec{E}}{\varrho} = -n\boldsymbol{e} \cdot \langle \vec{v} \rangle$$

Im Fall $\vec{E} \neq 0$ kann man diese Gleichung nach \vec{v} auflösen und es ergibt sich die Gleichung, die keine Stöße berücksichtigt:

$$\vec{v}(t) = -\frac{e \cdot \vec{R}}{m} \cdot t$$

Berücksichtigt man die Stöße, wobei τ die mittlere Zeit zwischen Stößen ist, so kann man nur eine statistische Aussage über die Geschwindigkeit machen:

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

 τ hängt offensichtlich mit der mittleren freien Weglänge l der Elektronen gemäß $\tau = l/\langle \vec{v} \rangle$ zusammen. Damit lässt sich auch die Stromdichte ausdrücken:

$$\vec{j} = \frac{ne^2 \cdot \tau}{m} \cdot \vec{E} \quad \Rightarrow \quad \sigma = \frac{ne^2 \cdot \tau}{m} = \frac{ne^2 \cdot l}{m \cdot \langle \vec{v} \rangle}$$

Drude nahm nun fälschlicherweise an, dass die kinetische Gastheorie anwendbar ist:

$$\langle \vec{v} \rangle = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B T}{m}} \quad \Rightarrow \quad \varrho \sim \sqrt{T} \quad \text{für} \quad l = \text{const.}$$

Das wiederspricht den Experimenten, die bei Raumtemperatur den Zusammenhang $\rho \sim T$ ergeben.

3.1.2 Hall-Effekt

Wir stellen uns eine stromdurchflossene Metallplatte $(\vec{j} \parallel \vec{e}_x)$ in einem äußeren Magnetfeld $(\vec{B} \parallel \vec{e}_z)$ vor. In der Platte entsteht ein elektrisches Feld $\vec{E} \parallel \vec{e}_y$, da das Magnetfeld die bewegten Elektronen des Stromes ablenkt und dadurch auf einer Seite der Platte einen Ladungsüberschuss, auf der anderen Seite einen Ladungsmangel bildet. Für den Impuls eines Elektrons gilt die Differentialgleichung:

$$\frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\vec{p}}{\tau} - e \cdot \left(\vec{E} + \frac{\vec{p}}{m} \times \vec{B}\right)$$

Im stationären Zustand bedeutet dies:

$$0 = e \cdot E_x - \omega_c \cdot p_y - \frac{p_x}{\tau} \\ 0 = e \cdot E_y - \omega_c \cdot p_x - \frac{p_y}{\tau}$$

 $\omega_c = eB/m$ ist die sogenannte Zyklotronfrequenz. Mit $\sigma = ne^2 \cdot \tau/m$ ergibt sich:

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

Normalerweise ergibt sich noch ein Fehler, da man die Stärke des Halleffekts (also die durch das elektrische Feld entstehende Spannung entlang der Platte) durch Abnahme eines Stroms in y-Richtung misst. Macht man, zum Beispiel durch große Widerstände, diesen Strom j_y vernachlässigbar klein, so verbleibt noch:

$$E_y = -\frac{\omega_c \cdot \tau}{\tau} = -\frac{B}{n \cdot e} \cdot j_x \equiv -R_H \cdot B \cdot j_x$$

Man fasst die konstanten Größen zu der **Hall-Konstante** R_H zusammen. Experimentell stellt man fest, dass zwar die Größenordnung von R_H stimmt, aber manchmal ein falsches Vorzeichen herauskommt. Das Drude-Modell scheint also noch keine zufriedenstellende Beschreibung des freien Elektronengases zu sein.

3.1.3 Wechselstrom-/optische Leitfähigkeit

Das äußere elektrische Feld sei nun ein Wechselstrom:

$$\vec{E}(t) = \operatorname{Re} \vec{E}(\omega) \cdot e^{-i\omega t}$$
 und $\vec{B} = 0$

Wir machen für den Impuls den Ansatz:

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

Das setzen wir in die obigen Formeln ein und erhalten:

$$\vec{j}(\omega) = -\frac{ne^2}{m} \cdot \frac{E(\omega)}{1 - i\omega\tau} \quad \Rightarrow \quad \sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad \text{mit} \quad \sigma_0 = \frac{ne^2 \cdot \tau}{m}$$

Die Wellengleichung ergibt sich aus den Maxwell-Gleichungen:

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

Hierbei ist $\varepsilon(\omega)$ die Dielektrizitätskonstante:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \omega}$$

Wir betrachten den Bereich sehr hoher Frequenzen (optischer Bereich), also $\omega \tau \gg 1$. Damit ist $\sigma \approx -\sigma_0/(i\omega\tau)$, woraus folgt:

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

Die Frequenz ω_p wird als **Plasmafrequenz** bezeichnet.

- Für $\omega < \omega_p$ und $\varepsilon < 0$ wird die elektromagnetische Welle exponentiell gedämpft, also reflektiert. Das Metall ist für Licht dieser Frequenz also undurchsichtig.
- Für $\omega > \omega_p$ und $\varepsilon > 0$ wird das Metall durchsichtig. Dies führt zum Glanz vieler reiner Metalle, zum Beispiel $\lambda_p(\text{Li}) \approx 200 \text{ nm}$ und $\lambda_p(\text{K}) \approx 310 \text{ nm}$.

3.1.4 Thermodynamische Eigenschaften

Hier versagt das Drude-Modell. Es benutzt die kinetische Gastheorie, also $c_V^{\rm el} = 1/2 \cdot k_B$ pro Elektron und Freiheitsgrad, ingesamt also $c_{V,\rm mol}^{\rm el} = 3/2 \cdot R$. Das Experiment zeigt allerdings, dass $c_V^{\rm el} \sim T$ ist mit $c_V^{\rm el} \ll c_V^{\rm Gitter}$ bei Raumtemperatur.

Zunächst wurde das folgende Gesetz als Erfolg der Drude-Theorie verbucht:

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

Wiedemann-Franz-Gesetz



Prinzipieller Verlauf der Dielektiriztätszahl

Die Konstante $L = 2,44 \cdot 10^{-8} \,\mathrm{W} \cdot \Omega/\mathrm{k}^2$ wird als **Lorenzzahl** bezeichnet. In dieser Formel taucht außerdem die Wärmeleitfähigkeit $\kappa = \frac{1}{3} \cdot lv_e \cdot cV^{\mathrm{el}}$. Drude kommt auf:

$$L = \frac{3}{2} \cdot \frac{k_B^2}{e^2} = 1.1 \cdot 10^{-8} \,\mathrm{W} \cdot \Omega / \mathrm{K}^2$$

Das richtige Ergebnis liefert die Sommerfeld-Theorie:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2}{e^2}$$

Sommerfeld ging nämlich von folgendem aus:

$$c_V^{\text{el}} = \frac{\pi^2}{3} \cdot k_B^2 \cdot D(E_F) \cdot R \quad \text{mit} \quad D(E_f) = \frac{3}{2} \cdot \frac{n}{E_f}$$

3.2 Sommerfeld-Modell: Grundzustand

Das Potential ist nach wie vor:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & 0 \le x, y, z \le L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Nun lässt sich die Schrödingergleichung für das Elektron im Potential aufstellen:

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

Als Lösungen ergeben sich die Eigenzustände des Impulsoperators $p = i\hbar \cdot \vec{\nabla}$ (mit $V = L^3$):

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{mit} \quad \vec{p}(\vec{k}) = \hbar \cdot \vec{k} \quad \text{und} \quad E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m}$$

Zur Vereinfachung wählen wir periodische Randbedingungen:

$$\begin{array}{c} \psi(x+L,y,z) = \psi(x,y,z) \\ \vdots \end{array} \right\} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{e}^{ik_jL} = 1 \quad \Rightarrow \quad k_j = \frac{2\pi \cdot n_j}{L} \end{array}$$

Jeder Zustand nimmt anschaulich im \vec{k} -Raum ein Volumen von $(2\pi/L)^3$ ein,damit ergibt sich die folgende **Zustandsdichte** im \vec{k} -Raum:

$$Z(k) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3}$$

Die Elektronen sind Fermionen, somit darf nach dem Pauli-Prinzip jeder Zustand maximal mit zwei Elektronen besetzt werden. (Beachte: Es

gibt zwei mögliche Spineinstellungen!) Der Grundzustand ergibt sich durch Auffüllen der Zustände der Elektronen, die den niedrigsten Energien entsprechen. Da $E \sim k^2$ ist, ergibt sich für sehr große Teilchenzahlen N eine Besetzung in Form einer **Fermi-Kugel**.

Wir führen den **Fermi-Wellenvektor** $\vec{k_F}$ ein, der anschaulich ein Radiusvektor der Fermi-Kugel ist. Also sind alle Zustände mit $k < k_F$ im Grundzustand besetzt, während alle Zustände mit $k > k_F$ im Grundzustand unbesetzt sind. Sei N die Anzahl der besetzten \vec{k} -Werte in der Fermi-Kugel.

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

Der Faktor 2 resultiert aus den beiden Spinzuständen der Elektronen. Für Kupfer ergibt sich zum Beispiel eine Größenordnung von $n \approx 10^{23} \,\mathrm{cm}^{-3}$ und damit:



Struktur des reziproken Raumes

3.3 Thermische Anregungen: Fermi-Dirac-Verteilung

	Größe	Wert für Kupfer
Fermi-Kugelradius	$k_F = (3\pi^2 \cdot n)^{1/3}$	$\approx 1.4 \cdot 10^8 \mathrm{cm}^{-1}$
Fermi-Geschwindigkeit	$v_F = \frac{\hbar \cdot k_F}{m_e}$	$\approx 1.6\cdot 10^6{\rm m/s}$
Fermi-Energie	$E_F = \frac{\hbar^2 \cdot k_F^2}{2m}$	$pprox 7\mathrm{eV}$
Fermi-Temperatur	$T_F = E_F / k_B$	$\approx 8 \cdot 10^4 \mathrm{K}$

Die Energie im Grundzustand lautet offensichtlicherweise zunächst:

$$E = 2 \cdot \sum_{|\vec{k}| < k_F} \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m}$$

Wir wollen die Summe in eine integrable Funktion überführen. Für langsam veränderliche Funktionen $F(\vec{k})$ gilt der Grenzübergang:

$$\lim_{V \to \infty} \frac{1}{V} \cdot \frac{V}{8\pi^3} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) \cdot \Delta k = \int \frac{\mathrm{d}^3 k}{8\pi^3} \cdot F(\vec{k})$$

Damit folgt für die Energie:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int_{k < k_F} E(\vec{k}) \, \mathrm{d}k = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int_{k < k_F} 4\pi \cdot k^2 \cdot \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m} \, \mathrm{d}k = \frac{\hbar^2 \cdot k_F^5}{10\pi^2 \cdot m}$$

Als Energie pro Elektron erhält man:

$$\frac{E}{N} = \frac{E/V}{N/V} = \frac{3}{5} \cdot E_F$$

Zum Vergleich: Das Drude-Modell führte auf $E = 3/2 \cdot k_B T$. Wir betrachten nun die Zustandsdichte pro Energie und Volumen:

$$D(E) \cdot dE = \frac{2}{V} \cdot Z(\vec{k}) \cdot d^3k = \frac{2}{8\pi^3} \cdot 4\pi k^2 \cdot dk$$

mit $dk = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \cdot E^{-1/2} \cdot dE$

Damit folgt also die Zustandsdichte:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{E} \qquad \text{und} \qquad D(E_F) = \frac{3}{2} \cdot \frac{n}{E_F}$$



Elektronen-Zustandsdichte

3.3 Thermische Anregungen: Fermi-Dirac-Verteilung

Für T > 0 werden auch Zustände mit $E > E_F$ angeregt. Die **Fermi-Dirac-Funktion** beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ob ein Zustand E_i besetzt ist, in Abhängigkeit vom chemischen Potential μ :

$$f(E_i) = \frac{1}{\exp\frac{E_i - \mu}{k_B \cdot T} + 1} \quad \text{mit} \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V,T}$$

Hierbei sind E_i die Energieeigenwerte der Elektronenzustände $i = (n_x, n_y, n_z, m_s)$. Der Grundzustand ergibt sich für T = 0:



Fermi-Dirac-Verteilung

Seite 46

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{für } E \le E_F \\ 0 & \text{für } E > E_F \end{cases}$$

Für sehr kleine Temperaturen geht $\mu \to E_F$, für einfache Metalle gilt dieser Schätzwert sogar bis Raumtemperatur. Man erkennt, dass $f(E = \mu) = 1/2$ ist. Nun wollen wir die Anzahl n(E) der Elektronen in einem bestimmten Energiebereich wissen, also die Anzahldichte besetzter Zustände:

 $n(E) \cdot dE = D(E) \cdot f(E) \cdot dE$



Elektronenanzahldichte

3.4 Spezifische Wärme im Sommerfeld-Modell

Qualitative Betrachtung

Nur n' Elektronen aus den Schalen der Energie $\approx k_B T \approx E_F$ können angeregt werden. Dann ist $n' \approx D(E_F)$. Jedes Elektron erhält $\Delta \varepsilon \approx k_B T$ Energie. Die Energiedichte ergibt sich zu:

$$u \approx n' \cdot \Delta \varepsilon \approx D(F_E) \cdot k_B^2 T^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{n}{E_F} \cdot k_B^2 T^2 \sim \frac{T^2}{T_F}$$

Die spezifische Wärme c_V ist nun:

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial T} \approx 3k_B \cdot n \cdot \frac{T}{T_F} \sim T$$

Dieses Ergebnis weicht von der klassischen Theorie ab $(c_V = 3/2 \cdot nk_B)$.

Genaue Rechnung

Man erhält am Ende der Rechnung ein Ergebnis von:

$$c_V = \underbrace{\frac{\pi^2}{3} \cdot k_B \cdot D(E_F)}_{=:\gamma} \cdot T = \frac{\pi^2}{2} \cdot nk_B \cdot \frac{T}{T_F}$$

Hierbei ist γ der **Sommerfeld-Koeffizient**. Man erkennt, dass die qualitative Betrachtung schon recht gut war. Allerdings fehlt ein Vorfaktor, der entsteht, wenn man die genaue Fermiverteilung anstatt des Kastens verwendet.

Die komplette Rechnung wird hier nicht ausgeführt, allerdings wird der Weg skizziert:

$$u = \int_{0}^{\infty} E \cdot D(E) \cdot f(E) \, dE \quad \text{und} \quad n = \int_{0}^{\infty} D(E) \cdot f(E) \, dE = \int_{0}^{E_F} D(E) \, dE$$

Zur Vereinfachung des Integrals nutzt man die **Sommerfeld-Entwicklung**, welche für eine beliebige Funktion \mathcal{F} im Bereich $k_B T \ll \mu$ besagt:

$$\int_{0}^{\infty} \mathcal{F}(E) \cdot f(E) \, \mathrm{d}E = \int_{0}^{\mu} \mathcal{F}(E) \, \mathrm{d}E + \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot (k_B T)^{2n} \cdot \frac{\mathrm{d}^{2n-1} \mathcal{F}}{\mathrm{d}E^{2n-1}}}_{\neq 0 \text{ für } T > 0} \qquad \text{mit} \qquad a_1 = \frac{\pi^2}{6}, a_2 = \frac{7\pi^4}{360}, \dots$$

Somit erhält man die Elektronenzahl (für $k_B T \ll \mu$, also $\mu \approx E_F$):

$$n \approx \int_{0}^{\mu} D(E) dE + \frac{\pi^{2}}{6} \cdot (k_{B}T)^{2} \cdot D'(\mu)$$

$$n \approx \int_{0}^{E_{F}} D(E) dE + \underbrace{\int_{E_{F}}^{\mu} D(E) dE + \frac{\pi^{2}}{6} \cdot (k_{B}T)^{2} \cdot D'(E_{F})}_{=0}$$

Für die Energiedichte gilt analog:

$$U \approx \int_{0}^{\mu} E \cdot D(E) \, dE + \frac{\pi^{2}}{6} \cdot (k_{B}T)^{2} \cdot [\mu \cdot D'(\mu) + D(\mu)]$$

$$U \approx \int_{0}^{E_{F}} E \cdot D(E) \, dE + \int_{E_{F}}^{\mu} E_{F} \cdot D(E) \, dE + E_{F} \cdot \frac{\pi^{2}}{6} \cdot (k_{B}T)^{2} \cdot D'(E_{F}) + \frac{\pi^{2}}{6} \cdot (k_{B}T)^{2} \cdot D(E_{F})$$

$$U \approx \int_{0}^{E_{F}} E \cdot D(E) \, dE + \frac{\pi^{2}}{6} \cdot (k_{B}T)^{2} \cdot D(E_{F})$$

$$= U_{0}$$

Hierbei ist U_0 die Grundzustandsenergie. Der zweite Term ist die thermische Energiedichte für konstante Elektronenzahlen.

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_n = \frac{\pi^2}{3} \cdot k_B^2 \cdot D(E_F) \cdot T \equiv \gamma \cdot T$$

Die gesamte spezifische Wärme eines Metalls bei tiefen Temperaturen ist also:

$$c_V^{\text{ges}} = c_V^{\text{ph}} = \gamma \cdot T + \beta \cdot T^3 \quad \text{mit} \quad \beta \sim \Theta_D^{-3}$$

Eine komplette Theorie für das Elektronengas muss einiges mehr beachten:

- periodisches Potential der Ionenrümpfe (Bloch-Zustände)
- Wechselwirkung der Elekronen mit Phononen und anderen Elektronen
- Der reale Wert für γ ist größer als erwartet, die Masse der involvierten Elektronen also gewissermaßen zu gering. Das Gas freier Elektronen muss dann durch ein Gas von Quasiteilchen bzw. durch eine Fermiflüssigkeit ersetzt werden (Landauverteilung).

Diese Korrektur wird durch eine **effektive Masse** der Elektronen beschrieben:

$$\gamma \sim m^* \quad \Rightarrow \quad \frac{\gamma}{\gamma_{\text{frei}}} = \frac{m^*}{m_e} \quad \text{und} \quad D(E_F) = \frac{3}{2} \cdot \frac{n}{E_F} \sim m$$

Einige Werte als Beispiel:

Material	γ	m^*/m_e
Kalium	$2,08\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-2}$	1,2
Kupfer	$0,69\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-2}$	$1,\!4$
Eisen	$4,98\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-2}$	10
$CeAl_3$	$1500 \mathrm{mJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-2}$	200 - 400

Metalle wie CeAl₃ werden Schwere-Fermionen-Systeme genannt.





3.5 Transporteigenschaften im Sommerfeld-Modell

Die Bewegungsgleichung im klassischem Drude-Modell darf man nur verwenden, wenn die Orts-Impuls-Unschärfe irrelevant ist, das heißt $\Delta p \ll \hbar k_F$. Damit gilt für die Ortsunschärfe:

$$\Delta x \approx \frac{\hbar}{\Delta p} \gg \frac{1}{k_F} \approx \text{Atomabstand}$$

Die klassische Beschreibung ist also möglich, wenn man sich nicht für den genauen Ort interessiert. Das bedeutet insbesondere:

- Felder, bzw. Temperaturgradienten sollten auf atomarer Skala nur langsam variieren.
- Elektronen sollten auf Skalen lokalisierbar sein, die klein gegenüber der freien Weglänge sind.

Die mittlere freie Weglänge folgt aus der mittleren Zeit zwischen Stößen:

$$\tau = \frac{m}{ne^2 \cdot \varrho} \quad \Rightarrow \quad l = v_F \cdot \tau = \frac{v_F \cdot m}{ne^2 \cdot \varrho}$$

Sowohl τ als auch l sind nicht von der Energie abhängig.

Kupfer

Beispiel 3.1

Aus einem spezifischen Widerstand von $\rho = 1,5 \,\mu\Omega \cdot \text{cm}$ folgt eine mittlere freie Weglänge von etwa 400 Å. Da diese Weglänge viel größer als der Atomabstand ist, ist die Anwendung des klassischen Modells gerechtfertigt.

Die Leitfähigkeit und der Hall-Effekt sind identisch mit dem Drudemodell. Das heißt, die Drude-Resultate sind auch mit der Fermi-Dirac-Statistik gültig.

4 Elektronen im periodischen Potential

Mit dem Drude- und Sommerfeld-Modell sind die folgenden Effekte nicht erklärbar:

- Vorzeichen vom Hall-Effekt, bzw. Thermodynamische Kraft
- Magnetowiderstand R(B), Termperaturabhängigkeit der elektronischen Widerstandes
- Abweichungen vom Wiedemann-Franz-Gesetz

Es wurde deshalb zwei Verbesserungen vorgenommen:

- 1. Elektronen om statischen Potential der Ionenrümpfe (periodisch)
- 2. Einfluss der Gitterdynamik

4.1 Bloch-Zustände

Diese Zustände wurden vom Physiker Felix Bloch (1905 – 1983) erklärt, wofür er 1952 der Nobelpreis erhielt. Wir nehmen an, wir haben ein periodisches Potential von Ionenrümpfen. Die Periodizität wird über die Gittervektoren \vec{R} beschrieben:

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

Dies setzen wir in die Ein-Elektronen-Schrödingergleichung ein:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot \Delta + U(\vec{r})\right]\cdot \psi = E\cdot \psi$$

Man sieht, dass sich als Lösungen die sogenannten **Bloch-Zustände** ergeben. Elektronen in solchen Zuständen heißen Bloch-Elektronen. Das **Bloch-Theorem** besagt, dass die Eigenfunktionen der Schrödingergleichungen die folgende Form haben:

$$\label{eq:phi} \boxed{\psi_{n\vec{k}} = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}_{mit} \quad \mathrm{mit} \quad u_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Dies sind ebene Wellen, die mit der Periodizität des Gitters räumlich moduliert sind. Hierbei ist n der **Bandindex**, da zu gegeben \vec{k} viele unabhängige Eigenzustände existieren. Eine alternative Darstellung des Bloch-Theorems lautet:

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

Die erlaubten k-Werte folgen aus den periodischen Randbedingungen: Seien \vec{a}_i die fundamentalen Gittervektoren (mit i = 1, 2, 3). Die Randbedingungen lauten dann:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + N_i \cdot \vec{a}_i) \quad \text{mit} \quad N_i \in \mathbb{Z} \quad \text{und} \quad N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$$



Mit dem Bloch-Theorem erhält man:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}+N_i\cdot\vec{a}_i) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})\cdot\mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot N_i\cdot\vec{a}_i} \stackrel{!}{=} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad \Rightarrow \quad \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot N_i\cdot\vec{a}_i} = 1$$

Die erlaubten *veck*-Werte ergeben sich somit als Linearkombination der fundamentalen Gittervektoren \vec{g}_i des reziproken Raumes (mit $\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij}$):

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^{3} x_i \cdot \vec{g}_i$$
 mit $e^{2\pi \cdot N_i \cdot x_i} = 1 \Rightarrow x_i = \frac{m_i}{N_i}$ mit $m_i \in \mathbb{Z}$

Insgesamt ist also:

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

Das Volumen eines erlaubten \vec{k} -Vektors im \vec{k} -Raum entspricht dem Volumen eines Parallelepipeds mit der Kantenlänge \vec{g}_i/N_i :

$$\Delta \Omega = \Delta \vec{k}_1 \cdot (\Delta \vec{k}_2 \times \Delta \vec{k}_3) = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

Der Wert für $\Delta\Omega$ ist identisch zu dem für freie Elektronen. Die Zahl der erlaubten \vec{k} -Werte entspricht der Anzahl der Einheitszellen im Kristall.

Beweis

des Bloch-Theorems

Wegen der Periodizität von $U(\vec{r})$ kann man das Potential in einer Fourier-Reihe nach \vec{G} (reziproker Gittervektor) darstellen:

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \Rightarrow \quad U_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{EZ}} \cdot \int e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \cdot U(\vec{r}) \, \mathrm{d}r$$

Der Lösungsansatz $\psi(\vec{r})$ ist eine Entwicklung nach ebenen Wellen.

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

Die Koeffizienten ergeben sich später. Das serzen wir in die Schrödingergleichung ein:

$$\begin{bmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \Delta + U(\vec{r}) \end{bmatrix} \psi(\vec{r}) &= E \cdot \psi(\vec{r}) \\ \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m} \cdot c_{\vec{k}} \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{k}',\vec{G}} c_{\vec{k}'} \cdot U_G \cdot \mathrm{e}^{i(\vec{k}'+\vec{G})\cdot\vec{r}} &= E \cdot \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \cdot \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Die Umbenennung von $\vec{k}' + \vec{G}$ zu \vec{k} ist notwendig, da über alle \vec{k} und \vec{G} summiert wird, nur die Reihenfolge der Summe wird geändert.

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

Dies gilt für jedes \vec{r} , somit muss der Klammerterm für jedes \vec{k} verschwinden:

$$\left(\frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m} - E\right) \cdot c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} \cdot c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \tag{1}$$

Die Entwicklungskoeffizienten gehen nur ein, wenn sich die reziproken Gittervektoren unterscheiden. Auch $\psi(\vec{r})$ ist so gegeben:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} \cdot e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r})} = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} \cdot e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r})} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \equiv u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

- Der Bandindex n ordnet die verschiedenen Lösungen zu gegebenem \vec{k} , hebt also die Entartung der diskreten Eigenwerte auf.
- $\hbar \cdot \vec{k}$ ist kein Eigenwert des Impulsoperators, sondern einen Quasiimpuls.
- Für große N wird \vec{k} quasikontinuierlich.
- \vec{k} kann auf die erste Brillouinzone beschränkt werden, da $\psi_{\vec{k}+\vec{G}'}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ ist. Die Eigenfunktionen und Eigenwerte wiederholen sich also periodisch im reziproken Raum

$$E_{n,\vec{k}+\vec{G}} = E_{n,\vec{k}} \tag{(*)}$$

Ein-Elektronen-Zustände im periodischen Gitterpotential $E_n(\vec{k})$ entsprechen Energiebändern. Hieraus ergibt sich die Bandstruktur von Kristallen.

4.2 Elektronen im schwachen periodischen Potential

Für viele Metalle kann man in sehr guter Näherung "fast freie Elektronen" annehmen, die durch das nur schwache Gitterpotential ($U_{\vec{G}} \approx 0$) nur wenig gestört werden, aber:

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

Aus (*) folgt mit $U_{\vec{G}} = 0$:

$$E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}+\vec{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left|\vec{k} + \vec{G}\right|^2$$

Die Lösungen sind Parabeln, die im \vec{k} -Raum jeweils um \vec{G} gegeneinander verschoben sind. Im eindimensionalen Fall überlagern sich diese Parabeln periodisch, die Periodizität erlaubt eine Darstellung im *reduzierten reziproken Raum*:

$$-\pi/a \le k \le \pi/a$$



Im dreidimensionalen Fall (z. B. für einfaches kubisches Gitter) folgt:

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left[(k_x + G_x)^2 + (k_x + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2 \right]$$

In diesem Modell sind noch Entartungen möglich, da sich die von verschiedenen Symmetrieachsen verursachten Parabeln schneiden oder überlagern. Diese Entartungen resultieren aus der Vernachlässigung der Potentiale $U_{\vec{G}}$. Der Vergleich mit der realen Bandstruktur zum Beispiel im Aluminium zeigt, dass die Entartungen durch kleine Energiedifferenzen aufgehoben werden. Außerdem treten Energielücken am Rand der Brillouinzone auf. In der Realität ist $U_{\vec{G}}$ also doch wichtig.

Um die Energieentartung am Rand der Brillouinzone zu verstehen, betrachten wir eine Elektronenwelle entlang einer Atomkette mit dem Wellenvektor $K_{x1} = \pi/a$ und eine zweite Elektronenwelle mit $k_{x2} = -\pi/a$. Die Wellen entsprechen der Braggschen Streubedingung:

$$K = k_{x1} - k_{x2} = G = \frac{2\pi}{a}$$

Das bedeutet, dass beide Elektronenwellen sich zu stehenden Wellen mit $k = \pm \pi/a$ überlagern.

$$\psi^{+}(r) \sim \begin{vmatrix} e^{i \cdot \frac{\pi}{a} \cdot x} + e^{-i \cdot \frac{\pi}{a} \cdot x} \\ e^{i \cdot \frac{\pi}{a} \cdot x} - e^{-i \cdot \frac{\pi}{a} \cdot x} \end{vmatrix} \sim \cos\left(\frac{\pi}{a} \cdot x\right) = \cos\left(\frac{G}{2} \cdot x\right)$$
$$\psi^{-}(r) \sim \begin{vmatrix} e^{i \cdot \frac{\pi}{a} \cdot x} - e^{-i \cdot \frac{\pi}{a} \cdot x} \\ e^{i \cdot \frac{\pi}{a} \cdot x} - e^{-i \cdot \frac{\pi}{a} \cdot x} \end{vmatrix} \sim \sin\left(\frac{\pi}{a} \cdot x\right) = \sin\left(\frac{G}{2} \cdot x\right)$$

Die Ladungsdichte teilt sich in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil:

$$\begin{aligned} \varrho_s &= |\psi^+(r)|^2 \sim \cos^2\left(\frac{\pi}{a} \cdot x\right) \\ \varrho_a &= |\psi^-(r)|^2 \sim \sin^2\left(\frac{\pi}{a} \cdot x\right) \end{aligned}$$

Für eine symmetrische Ladungsverteilung ρ_s ist die negative Elektronendichte am positiven Kernort bei *na* höher. Das bedeutet, dass die Energie abgesenkt ist. Analog ist für die antisymmetrische Überlagerung ρ_a die Elektronendichte am Kernort geringer, damit ist die Energie angehoben.

Eine quantitative Betrachtung mithilfe von (1) liefert zunächst für $\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \vec{G}$:

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

Für führen eine neuen Vektor \vec{G}'' mit $\vec{G}' = \vec{G}'' - \vec{G}$ ein und es folgt:

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

 $c_{\vec{k}-\vec{G}}$ wird dann besonders groß, wenn der Nenner klein wird $(k^2\approx |\vec{k}-\vec{G}|^2)$:

$$k^2 = (\vec{k} - \vec{G})^2 = k^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 \quad \Rightarrow \quad k = \frac{G}{2}$$

An der Stelle $k = \pi/a$ sind nur $c_{\vec{k}}$ und $c_{\vec{k}-\vec{G}_0}$ von Bedeutung, wobei \vec{G}_0 der kleinste reziproke Gittervektor ist. Alle anderen Entwicklungskoeffizienten können vernachlässigt werden. Diese Zwei-Komponenten-Näherung für (2) liefert:

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \end{pmatrix} \cdot c_{\vec{k}} + U_{\vec{G}_0} \cdot c_{\vec{k}-\vec{G}_0} + U_0 \cdot c_{\vec{k}} &= 0 \\ \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 |\vec{k} - \vec{G}_0|^2}{2m} - E \end{pmatrix} \cdot c_{\vec{k}-\vec{G}_0} + U_{-\vec{G}_0} \cdot c_{\vec{k}} + U_0 \cdot c_{\vec{k}-\vec{G}_0} &= 0$$

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Energiesprung am Rand der Brillouinzone

Ladungsdichte

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Die U_0 -Terme liefern in der Energie nur einen konstanten Offset, den wir zunächst vernachlässigen können. Für $U_0 = 0$ ergibt sich ein einfaches homogenes lineares Gleichungssystem für die c, aus denen folgt:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) \cdot \left(\frac{\hbar^2 |\vec{k} - \vec{G}_0|^2}{2m} - E\right) = U_{\vec{G}_0} \cdot U_{-\vec{G}_0}$$

Unter Annahme der Inversionssymetrie $U_{\vec{G}_0}=U_{-\vec{G}_0}$ des Potentials ergibt sich für $\vec{k}=\vec{G}_0/2$:

$$\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} - E\right)^2 = U_{\vec{G}_0}^2 \quad \Rightarrow \quad E_{s,a} = E_{\vec{k}}^0 \pm \left|U_{\vec{G}_0}\right|^2 \quad \text{mit} \quad E_k^0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

Der Energiesprung am Rand der Brillouinzone entspricht also dem Doppelten des Fourier-Entwicklungskoeffizienten $U_{\vec{G}_0}$ des periodischen Potentials.

4.3 Brillouinzonen und Fermiflächen

Zur Wiederholung: Die **erste Brillouin-Zone** ist die Menge aller Punkte im \vec{k} -Raum, die man vom Ursprung aus erreichen kann, ohne eine Bragg-Ebene zu überqueren. Die **n-te Brillouin-Zone** ist allgemeiner die Menge aller Punkte \vec{k} -Raum, die durch Überqueren von genau n - 1 Bragg-Ebenen erreicht werden.

Den Grundzustand eines Systems aus N Bloch-Elektronen erreichen wir, indem wir sukzessive die Einelektronenzustände besetzen (wegen Spin jeweils zweifach). Dies erfolgt analog zur Sommerfeldmethode, jedoch mit der Erweiterung um die möglichen Bänder. Es ergeben sich mehrere mögliche Fälle:

Isolator und Halbleiter

Einige Bänder werden vollständig gefüllt, alle anderen sind leer. Dazu ist eine gerade Anzahl von Elektronen pro Atom (bzw. Einheitszellen) notwendig. Volle Bänder tragen nicht zur elektrischen Leifähigkeit bei. Man hat einen Isolator.

Liegt die thermische Energie in der Größenordnung der Bandlücke zwischen dem letzten besetzten und dem ersten unbesetzten Band ($k_BT \approx E$), können Elektronen von der Oberkante des Valenzbandes zur Unterkante des Leitungsbandes angeregt werden. Jetzt ist ein elektrischer Strom möglich, und man spricht von einem Halbleiter. Ein Halbleiter ist bei T = 0 K ein Isolator.

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Metall

Man hat eine gewisse Anzahl von Bändern, die teilweise gefüllt sind. Metalle haben immer einige Elektronen im Leitungsband, so dass sie auch bei 0 K elektrisch leitend sind. Ein ähnliches Verhalten weisen auch die sogenannten **Mott-Isolatoren** auf.

- Ein Valenzelektron pro Atom (bzw. Elementarzelle) ergibt ein nur halbgefülltes Band (z. B. Alkalimetalle).
- Eine ungerade Anzahl von Elektronen pro Atom weisen z. B. Al, Ga, In auf.
- Falls $E(\vec{k})$ richtungsabhängig ist, können die Bänder überlappen, was etwa bei Be, Mg und Ca der Fall ist.

Die Fläche im \vec{k} -Raum, die bei T = 0 die besetzten von den unbesetzten Zuständen trennt, nennt man **Fermifläche**. mit $E_n(\vec{k}) = E_F$. Die einfachste Fermifläche hat ein Alkalimetall mit einem Valenzelektron pro primitiver Elementarzelle. Die Fermifläche liegt vollständig in der ersten Brillouin-Zone und ist in guter Näherung kugelförmig (Abweichungen $\leq 1\%$). Komplizierte Fälle kann man qualitativ betrachten, indem man von freien zu fast freien Elektronen übergeht:

- An den Zonengrenzen treten Energielücken auf.
- Die Fermiflächen durchtreten die Zonengrenzen senkrecht.
- Das periodische Potential rundet "scharfe Ecken und Kanten" der Fermifläche ab.
- Das von der Fermifläche umschlossene Volumen V_{E_F} hängt nur von der Elektronenkonzentration ab. V_{E_F} ist insbesondere unabhängig vom schwachen periodischen Potential.

Die Fermifläche kann man experimentell mithilfe des de-Haas-van-Alphen-Effektes bestimmen. Dieser basiert auf den Oszillationen der Magnetisierung in Abhängigkeit eines angelegten Magnetfeldes $\vec{B} = \text{rot } \vec{A} = B \cdot \vec{e_z}$. Für unabhängige freie Elektronen im Magnetfeld nimmt der Hamilton-Operator die folgende Darstellung an:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m^*} \cdot \left(\vec{p} + e\vec{A}\right)^2$$

Für das Potential können wir zum Beispiel $\vec{A}(\vec{r}) = B \cdot x \cdot \vec{e}_y$ wählen. Als Ansatz kann genutzt werden:

$$\psi(\vec{r}) = e^{ik_z \cdot z} \cdot e^{ik_y \cdot y} \cdot u(x)$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung ergibt einen Oszillationsterm

$$E_n(k_z) = \hbar\omega \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 \cdot k_z^2}{2m^*} \pm \mu_B \cdot B \quad \text{mit} \quad \omega_c = \frac{eB}{m^*}$$

Den Summanden $\pm \mu B$ ignorieren wir zunächst. Die anderen Energieeigenwerte entsprechen den **Landau-**Niveaus, durch welche im \vec{k} -Raum die Bewegung der Elektronen senkrecht zum Magnetfeld quantisiert. Parallel zum Magnetfeld erhält man eine ungestörte Wellenfunktion.

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot (k_x^2 + k_y^2) \stackrel{\scriptscriptstyle\frown}{=} \hbar \omega_c \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

GRAPHIK (wird nachgereicht)

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Fermifläche

Somit "kondensieren" die Elektronenzustände auf den sogenannten Landau-Zylindern. Deren Fläche ergibt sich als:

$$S^{n}(E_{n}) = \pi \cdot (k_{x}^{2} + k_{y}^{2}) = \pi \cdot (k^{2} - k_{z}^{2}) = \pi \cdot \left(\frac{2m^{*} \cdot E_{n}}{\hbar^{2}} - k_{z}^{2}\right) = 2\pi \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{eB}{\hbar}$$

Die Oszillationen im Magnetfeld beruhen auf sukzessiver Entleerung der Landau-Zylinder, die bei steigendem Magnetfeld die Fermifläche schneiden. Die freie Energie F oszilliert in 1/B, damit auch die Magnetisierung:

$$M = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial F}{\partial B}$$

Der *n*-te Zylinder entleert sich bei demjenigen Magnetfeld B_n , bei dem $S^n(E_n)$ gerade gleich der Extremalfläche A_F des Fermikörpers ist:

$$S^{n}(B_{n}) = A_{F} = 2\pi \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{eB_{n}}{\hbar} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{B_{n}} = \frac{2\pi \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot e}{\hbar \cdot A_{F}}$$

Für $\Delta n = 1$ ergibt sich eine Periode der kritischen Magnetfelder:

$$\Delta\left(\frac{1}{B_n}\right) = \frac{1}{B_n} - \frac{1}{B_{n-1}} = \frac{e}{\hbar} \cdot \frac{2\pi}{A_F}$$

Zustandsdichte für Blochelektronen

Ein Blochelektron nimmt im k-Raum ein Volumen von $Z(k) = V/8\pi^3$ ein. Im realen Raum beträgt das Volumen:

$$D_n(E) \cdot \mathrm{d}E = \frac{2}{V} \cdot Z(k) \cdot \mathrm{d}k$$

Der Faktor 2 resultiert aus dem Spin. $Z(k) \cdot dk$ ist die Zahl der erleubten k-Werte des n-ten Bandes zwischen E und E + dE.

$$D_n(E) \cdot \mathrm{d}E = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int\limits_E^{E+\mathrm{d}E} \mathrm{d}k$$

Das gesamte Volumen ergibt sich aus der Summation über alle möglichen Bänder. Analog zur Zustandsdichte von Phononen ergibt sich für die Blochelektronen:

$$D_n(E) = \int\limits_{S_n(E)} \frac{1}{4\pi^3} \cdot \frac{1}{\left|\nabla_k E_n(\vec{k})\right|} \, \mathrm{d}S$$

Hierbei ist $S_n(E)$ eine Fläche konstanter Energie $E_n(k) = E$ im k-Raum.

In der Kurve der Zustandsdichte erkennt man **van-Hove-Singularitäten** für $\nabla_k E(\vec{k}) = 0$. Die Zustandsdichte folgt aus der Bandstruktur. Flache Bänder führen auf hohe Zustandsdichten und steile Bändern verursachen niedrige Zustandsdichten.

Zum Beispiel bei Kupfer ist das s-Band relativ stark, die Energiedichte entspricht einer sehr flachen Parabel. Die p- und d-Bänder sind relativ flach (ihre Energie ändert sich kaum für verschiedene k) und verursachen daher teilweise starke Peaks in der Energiedichte. Allerdings liegen diese Peaks unterhalb der Fermienergie, sodass diese Bänder die thermodynamischen Eigenschaften kaum beeinflussen.

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Van-Hove-Singularitäten

Zur experimentellen Bestimmung der elektrischen Zustandsdichte und der Bandstruktur nutzt man **Photoemissionsspektroskopie**: Stellt man sich das Atom als endlich hohen Potentialtopf vor, so ist die Austrittsarbeit Φ für irgendein Elektron gleich der Energiedifferenz vom Rand des Topfes bis zur Fermienergie E_F , bei der man die ersten Elektronen auffindet. Löst man durch hochenergetische Strahlung ($E = \hbar \omega$) ein Elektron mit der Energie $E = E_F - E_B$ (also mit einer zusätzlichen Bindungsenergie E_B) aus dem Material, so kann man aus der kinetischen Energie des Elektrons auf seine ursprüngliche Bindungsenergie schließen:

$$E_{\rm kin} = \hbar\omega - \Phi - E_E$$

Ausmessen der Zahl der Elektronen für verschiedene kinetische Energien liefert eine Energiedichte $D(E_{\rm kin})$, aus der man mit $D(E_B)$ die eigentliche Energiedichte bestimmen kann.

Die Messung ist sehr oberflächensensitiv: Man kann Elektronen aus einer Tiefe von 5 Ådetektieren. Zur Messung ist außerdem ein Ultrahochvakuum nötig. Je nach dem, ob die Quelle im ultravioletten Bereich emittiert oder im Röntgenbereich spricht man von UPS oder XPS. Alternativ verwendet man Synchrotronquellen, die hochintensiv und durchstimmbar sind. Mit winkelauflösender PE-Spektroskopie (ARUPS) kann man zudem die Dispersionskurven $E(\vec{k})$ bestimmen.

4.4 Näherung für stark gebundene Elektronen

Qualitativ gilt: In einzelnen Atomen hat man gut getrennte Energiezustände. Bringt man aber mehrere Atome zusammen, so spalten diese Zustände auf und bilden schließlich Bänder, die sich auch überlappen können.

Zur Quantifizierung nehmen wir zunächst an, dass die Schrödingergleichung für den Hamilton-Operator $\widehat{H}_A(\vec{r})$ eines einzelnen Elektrons an der Stelle \vec{r} , gebunden in einem einzelnen Atom an der Stelle \vec{R} , gelöst ist:

$$\widehat{H}_A(\vec{r} - \vec{R})\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) = E'_n \cdot \varphi_n(\vec{r} - \vec{R})$$

Elektronen im Mehratomsystem Nun betrachten wir mehrere unabhängige Elektronen (in Ein-Elektronen-Näherung). Für den Hamilton-Operator eines Elektrons im Atom *i* im Potential aller Atome gilt:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_A + \widehat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \vec{\nabla}^2 + U_A(\vec{r} - \vec{R}_i) + \vec{U}(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

 U_A ist das Potential des isolierten *i*-ten Atoms am Ort R_i . Alle anderen Kernpotentiale sind in U erfasst:

$$U(\vec{r} - \vec{R}_i) = \sum_{j \neq i} U_A(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

Aufteilung der Potentiale



GRAPHIK



Man erkennt, das bei kleinen Potentialen die Störung relativ klein ist. Die anderen Atome sind weit genug entfernt von der Störung. Deshalb kann man das Gesamtpotential ausdrücken ohne das Potential des *i*-ten Atomes. Man macht nun eine Näherungslösung (LCAO = linear combination of atomic orbits).

$$\phi_{n\vec{k}} = \sum_{i} a_i \cdot \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i) = \sum_{i} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \cdot \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

Daraus folgt eine Näherung für die Energiewerte $E_n(\vec{k})$ zu \hat{H} .

$$E_n(\vec{k}) \approx \frac{\int \phi_{n\vec{k}}^* \widehat{H} \phi_{n\vec{k}} \, \mathrm{d}r}{\int \phi_{n\vec{k}}^* \phi_{n\vec{k}} \, \mathrm{d}^3 r}$$

Den Nenner schreiben mit Hilfe einer Summe:

$$\sum_{i} \sum_{j} \int e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \cdot \varphi_n^* (\vec{r} - \vec{R}_j) \cdot \varphi_n (\vec{r} - \vec{R}_i) \, \mathrm{d}^3 r$$

Mit der Annahme, dass die atomaren Wellenfunktionen stark lokalisiert sind, d.h., dass der Überlapp zwischen Atomen $i \neq j$ vernachlässigbar ist, erhält man für den Nenner:

$$\sum_{i} \int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \cdot \varphi_n(\vec{r} - \vec{r}_i) \, \mathrm{d}^3 r = N$$

Damit kann man für die Energieeigenwerte schreiben:

$$E_n(\vec{k}) \approx \frac{1}{N} \cdot \sum_i \sum_j e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \cdot \int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \cdot \left[E_n - U(\vec{r} - \vec{R}_i)\right] \cdot \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i) \, \mathrm{d}^3r$$

Im Term mit E_n kann der Überlapp vernachlässigt werden, und im Term mit U muss nur der Überlapp zum nächsten Nachbarn berücksichtigt werden.

$$E_n(\vec{k}) \approx E'_n - A_n - B_n \cdot \sum_j e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} A_n = -\int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \cdot U(\vec{r} - \vec{R}_i) \cdot \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i) \, \mathrm{d}^3r \\ B_n = -\int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \cdot U(\vec{r} - \vec{R}_i) \cdot \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_i) \, \mathrm{d}^3r \end{cases}$$

Hierbei geht j über alle nächsten Nachbarn. Der Term A_n , der zum Beispiel für s-Wellen positiv ist, führt zu einer Energieabsenkung gegenüber einem freien Atom. n wird zum Bandindex, der aus den Quantenzahlen der atomaren Niveaus folgt.

Beispiel 4.1 s-Wellen im einfach kubischen Gitter

$$\vec{R}_i - \vec{R}_j = \begin{pmatrix} \pm a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$
 oder $\begin{pmatrix} 0 \\ \pm a \\ 0 \end{pmatrix}$ oder $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \pm a \end{pmatrix}$

Damit wird die Summation über die nächsten Nachbarn sehr einfach, und man erhält die Bandbreite $W\colon$

$$E_n \approx E'_n - A_n - 2B_n \cdot (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad \Rightarrow \quad W = 12B_n$$

Für kleine k gilt die Näherung:

$$E_n \approx E'_n - A_n - 6B_n + B_n \cdot (ka)^2 \quad \Rightarrow \quad E_n(k) \sim k^2$$
 wie für freie Elektronen

Weiterhin sieht man, dass B_n mit dem Überlapp wächst, und dass das Band wie vorher mit 2N Elektronen besetzt werden kann.

Bemerkung

4.4 Näherung für stark gebundene Elektronen

Skizze Platzhalter

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Seite 58

(wird nachgereicht)

GRAPHIK

Aufgrund der relativistischen Spin-Bahn-Kopplong sind die Spin- und Bahnzustände nicht voneinander unabhängig. Dies führt zur Aufhebung der Spinentartung (auch für ebene Wellen). Damit hat man eine Spin-Bahnaufspaltung proportional zu Z^4 in der Größe einiger meV, als Störbehandlung bzw. voll relativistische Rechnung.

5 Halbklassische Dynamik von Kristallelektronen

Nun soll die Bewegung der Blochelektronen in äußeren Feldern behandelt werden. Wir untersuchen die Natur der Stöße und das Verhalten der Elektronen zwischen den Stößen.

Die Elektronen werden *nicht* von Ionen auf regulären Gitterplätzen gestreut, da die Blochzustände Eigenzustände der Schrödingergleichung für das periodische Potential sind. Also ist die Leitfähigkeit eines perfekten periodischen Metalls unendlich groß. Die Ursache des Widerstandes sind Gitterfehler, Verunreinigungen sowie Gitterschwindungen.

5.1 Halbklassische Bewegungsgleichungen

Bisher haben wir die Elektronen als ausgedehnte Welle beschrieben. Um Stöße zu betrachten, müssen wir die Elektronen als Superposition von Wellenpaketen annehmen. Diese Wellenpakete wiederum sind Blochzustände mit einer Orts-Impuls-Unschärfe $\Delta r \cdot \Delta k \gtrsim 1$.

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) \cdot e^{i\left(\vec{k}\cdot\vec{r} - \hbar k^2 \cdot t/2m\right)}$$

GRAPHIK (wird nachgereicht) Ursachen elektrischen Widerstandes

Der Ausdruck $\hbar k^2/2m$ im Exponent ist gerade $E/\hbar = \omega$. Die Gewichtungsfaktoren $g(\vec{k})$ seien zum Beispiel über Δk gaußförmig verteilt.

Weiterhin soll die Ausdehnung der Wellenfunktion groß gegen die Atomabstände sein:

$$\Delta r \approx \frac{1}{\Delta k} \gg a$$

Außerdem seien die äußeren elektromagnetischen Felder niederenergetisch, sodass sie sich selbst auf der Skala Δr nur langsam verändern. Mit diesen Annahmen kann man das halbklassische Modell für die Berechnung nutzen. Dabei werden die äußeren Felder \vec{E} und \vec{B} klassisch betrachtet, aber das periodische Potential der Ionen wird quantenmechanisch beschrieben.

Die mittlere Geschwindigkeit eines Elektron (Gruppengeschwindigkeit des Wellenpaketes) ist:

$$\vec{v}(\vec{k}) = \vec{\nabla}_{\vec{k}} \, \omega_{n,\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \, E_n(\vec{k})$$

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Skizze Platzhalter

Im Allgemeinen ist $\vec{v} \not\parallel \vec{k}$. Wirk nun auf die Elektronen eine äußere Kraft \vec{F} , so gilt zwischen den Stößen:

$$\dot{\hbar\vec{k}} = \vec{F} = -e \cdot (\vec{E}(\vec{r},t) + \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r},t))$$
(*)

Hierbei ist der Bandindex n konstant und es gibt keine Interbandübergänge. Das funktioniert für kleine Energien. Weiterhin ist die Weööenvektor \vec{k} nur bis auf den reziproken Gittervektor \vec{G} bestimmt. Für eine Gleichgewichtsverteilung der Elektronen in den Bändern gilt die Fermi-Dirac-Verteilung.

Die Bewegungsgleichung (*) hat die gleiche Form, wie für freie Elektronen, allerdings hat man nun $E_n(\vec{k})$ statt $\hbar^2 k^2/2m$. Der Quasiimpuls $\hbar \vec{k}$ und das periodische Potential steckt in dem $E_n(\vec{k})$ bzw. im $v_n(\vec{k})$, mit:

$$m^* \cdot \dot{\vec{v}} = \hbar \cdot \dot{\vec{k}}$$

Wir folgern aus der halbklassischen Bewegungsgleichung:

• Volle Bänder liefern keinen Beitrag zum elektrischen oder Wärmestrom: Das Volumenelement d^3k kann von $2Z(\vec{k})/V$ Elektronen besetzt werden. Elektronen haben eine Geschwindigkeit $\vec{v}(\vec{k})$, damit ergibt die die elektrische (\vec{j}) bzw. Wärmestromdichte (\vec{j}_w):

$$\vec{J} = -\int_{1. \text{ BZ}} e \cdot \vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{2Z(\vec{k})}{V} \, \mathrm{d}^{3}k = -e \cdot \int_{1. \text{ BZ}} \frac{1}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot \frac{\mathrm{d}^{3}k}{4\pi^{3}}$$
$$\vec{J}_{w} = \int_{1. \text{ BZ}} E(\vec{k}) \cdot \frac{1}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot \frac{\mathrm{d}^{3}k}{4\pi^{3}} = \frac{1}{2} \cdot \int_{1. \text{ BZ}} \frac{1}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} \left[E(\vec{k}) \right]^{2} \cdot \frac{\mathrm{d}^{3}k}{4\pi^{3}}$$

 $E(\vec{k})$ und $E^2(\vec{k})$ sind periodische Funktionen im \vec{k} -Raum, damit ist:

$$\int_{1. \text{ BZ}} \underbrace{\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})}_{=\vec{v}(\vec{k})} \, \mathrm{d}^3 k = 0$$

Damit verschwindet sowohl die eletrische als auch die Wärmestromdichte für volle Texte.

• Die Bewegung in einem *räumlich konstanten* elektrischen Feld ergibt sich aus der Bewegungsgleichung wie folgt:

$$\mathrm{d}\vec{k} = -\frac{e}{\hbar} \cdot \vec{E} \,\mathrm{d}t \quad \Rightarrow \quad \vec{k}(t) = \vec{k}(0) - \frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot t$$

Es gilt zwar $\vec{j} \sim \vec{v}(\vec{k})$, allerdings muss die Geschwindigkeit nicht parallel zum Wellenvektor sein. Zudem ist $\vec{v}(\vec{k})$ periodisch im \vec{k} -Raum. Im perfekten Kristall (ohne Streuung) bei T = 0 K würde $\vec{v}(\vec{k})$ mit einer Frequenz von etwa 50 MHz zeitlich oszillieren (**Blochoszillation**). Normalerweise aber begrenzen erinnerungslöschende Stöße (Verunreinigungen, Phononen) die freie Weglänge, weswegen der Betrag $|\vec{k}|$ begrenzt ist.

• Die Bewegung in einem *räumlich und zeitlich konstanten* Magnetfeld ergibt sich aus der Bewegungsgleichung wie folgt:

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$
 und $\hbar \cdot \dot{\vec{k}} = -e \cdot \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{B}$

Im k-Raum ist $\vec{k} \perp \vec{B}$ und $\vec{k} \perp \vec{v}$, das heißt: Die Komponente von \vec{v} in Richtung von \vec{B} ist konstant, und die Bewegung erfolgt auf einer Fläche $E(\vec{k}) = \text{const.}$ Die Elektronen bewegen sich also auf Kurven, die durch die Schnitte der Flächen konstanter Energie mit den Ebenen $\perp \vec{B}$ gegeben sind. Das Magnetfeld verschiebt die Lage der Energien
iveaus zur Fermifläche, woraus sich die Bewegungsrichtung des Elektrons bestimmt. Liegen höhere Energien
 $E(\vec{k})$ außerhalb der Fermifläche, so entsteht eine rechtshändige *elektronenartige* Bahn. Schließt die Bahn, die ja auf der Fermifläche liegen muss, hingegen höhrer Energien ein, so entstehen *lochartige* Bahnen.

Die Bewegung im Ortsraum ist die Projektion der Bahn in der Ebene senkrecht zu \vec{B} . Eine Multiplikation der Bewegungsgleichung mit $\hat{\vec{B}} = \vec{B}/|\vec{B}|$ liefert:

$$\hat{\vec{B}} \times \hbar \dot{\vec{k}} = -e \cdot \left| \vec{B} \right| \cdot \dot{\vec{r}}_{\perp} \quad \text{wegen} \quad \vec{B} \times \left(\dot{\vec{r}}(\vec{k}) \times \vec{B} \right) = B \cdot \dot{\vec{r}}_{\perp}$$

Die Integration ergibt:

$$\vec{r}_{\perp}(t) - \vec{r}_{\perp}(0) = -\frac{\hbar}{e \cdot B} \cdot \hat{\vec{B}} \times \left[\vec{k}(t) - \vec{k}(0)\right]$$

Aufgrund $\vec{k} \perp \hat{\vec{B}}$ ergibt $\hat{\vec{B}} \times \dot{\vec{k}}$ einen um 90 °C um \vec{B} gedrehten \vec{k} -Vektor. Der Anteil der Ortsraum-Bahn $\perp \vec{B}$ entspricht der um 90 °C gedrehten und mit \hbar/eB skalierten Bahn im \vec{k} -Raum.

Für freie Elektronen ergeben sich Kreise im \vec{k} -Raum und damit auch Kreise im Ortsraum. Die Bahmkomponente parallel zu \vec{B} ist im Allgemeinen kompliziert (es ergeben sich z. B. Spiralen).

5.2 Effektive Masse, Elektronen und Löcher

Äußere Felder führen zu einer Änderung der Geschwindigkeit in nicht vollen Bändern:

$$\dot{\vec{v}}_i = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left[\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k}) \right]_i = \frac{1}{\hbar} \cdot \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \cdot \dot{k}_j$$

Mit $\dot{\vec{v}} = (1/m^*)_{ij} \cdot \vec{F}$ und $\vec{F} = \hbar \dot{\vec{k}}$ als Kraft durch äußere Felder ergibt sich:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$$

Also ist die effektive Masse m^* ein Tensor zweiter Stufe.

Ein Kristallelektron verhält sich bei Anlegen äußerer Kräfte, als ob es die Masse $(1/m^*)_{ij}^{-1}$ hätte. Die effektive Masse ist durch die Energie $E(\vec{k})$ festgelegt. Im eindimensionalen Fall ist:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{1\mathrm{D}} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}$$

In der Zonenmitte kann man die Näherung $E(\vec{k}) \approx \hbar^2 k^2/2m$ machen. Dann ist $m^* \approx m$. Am Zonenrand hat man eine negative Krümmung und damit ist die effektive Masse $m^* < 0$. Das heißt, das Elektron wird abgebremst, das entspricht eine Braggreflexion. Für schmale Energiebänder ist die Krümmung in $E(\vec{k})$ klein und damit die effektive Masse groß.

Dass $m^* \neq m_e$ ist, folgt aus dem periodischen Potential. Die Stromdichte eines teilweise gefüllten Bandes ist nun:

$$\vec{\mathbf{j}} = -\frac{e}{4\pi^3} \cdot \int_{\vec{k} \text{ benutzt}} \vec{v}(\vec{k}) \, \mathrm{d}^3 k = -\frac{e}{4\pi^3} \cdot \int_{1.\mathrm{BZ}} \vec{v}(\vec{k}) \, \mathrm{d}^3 k - \frac{-e}{4\pi^3} \cdot \int_{\vec{k} \text{ unbenutzt}} \vec{v}(\vec{k}) \, \mathrm{d}^3 k = \frac{e}{4\pi^3} \cdot \int_{\vec{k} \text{ unbenutzt}} \vec{v}(\vec{k}) \, \mathrm{d}^3 k$$



Unbesetzte Zustände sind formal positive Ladungsträger, sogenannte **Defektelektronen**, oder **Löcher** mit der Ladung +e.

Die Beschreibung für ein gegebenes Band erfolgt entweder durch Elektronen oder durch Löcher. Für fast vollständig benutzte Bänder hat man unbesetzte Zustände nur in der Nähe des Bandmaximums. Dort kann man die Dispersionskurve um \vec{k}_0 (Ort des Maximums) entwickeln:

$$E(\vec{k}) \approx E_0(k_0) - \underbrace{\frac{1}{2} \cdot \left| \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right|}_{=\hbar^2/2|m^*|} \cdot (k - k_0)^2$$

Die scheinbar falsche Bewegungrichtung der Elektronen lässt sich erklären, indem man annimmt, dass sich das Loch (Stelle des fehlenden Elektrons n mit imaginärer positiver Ladung) bewegt. Der Wellenvektor ist dann $-\vec{k}_n = \vec{k}_p$. Die effektive Masse der Löcher ist $m_p^* = -m_n^*$. Aufgrund der positiven Ladung der Löcher ergibt sich für die Energie $E_p(\vec{k}) = -E_n(\vec{k})$. Ein Loch hat die Geschwindigkeit:

$$v_p(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial E_p}{\partial \vec{k}} \approx \frac{\hbar \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)}{m_p^*} = v_n(\vec{k})$$

Die Bewegungsgleichung für Löcher ist:

$$\hbar \cdot \dot{\vec{k}}_n = -e \cdot (\vec{E} + \vec{v}_n \times \vec{B}) \quad \Rightarrow \quad \hbar \cdot \dot{\vec{k}}_p = +e \cdot (\vec{E} + \vec{v}_p \times \vec{B})$$

Bloch-Elektron		Bloch-Loch
e	\leftrightarrow	-e
$ec{k}_n$	=	$-ec{k}_p$
$E_n(\vec{k})$	=	$-E_p(\vec{k})$
$ec{v}_n(ec{k})$	=	$ec{v}_p(ec{k})$
m_n^*	=	$-m_p^*$

Ein Blochelektron in der Nähe eines Bandmaximums verhält sich wie ein Teilchen mit negativer Masse (bzw. positiv geladenes Teilchen mit $|m_p^*|$). Dies erklärt zum Beispiel das positive Vorzeichen des Hall-Effektes (z.B. in Al, Mg, Zn, ...).

5.3 Boltzmann-Gleichung

Für den Stromfluss ist neben der treibenden Wirkung äußerer Felder auch die hemmende Wirkung von Stößen relevant.

Die Fermi-Dirac-Verteilung im thermodynamischen Gleichgeweicht lautet:

$$f_0(\vec{k}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(\vec{k}) - \mu}{k_B T} + 1\right)}$$

Äußere Felder führen zu einer Nicht-Gleichgewichts-Verteilung $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$. Die Bewegungsgleichung der Verteilung enthält Anteile, die die Änderung der Verteilung durch den Einfluss äußerer Felder sowie durch den Einfluss von Stößen beschreiben:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoss}}$$

Kann man den Stoßterm vernachlässigen, so sind die Elektronen bei (\vec{r}, \vec{k}) zur Zeit t + dt gerade die, die zur Zeit t bei $(\vec{r} - \dot{\vec{r}} \cdot dt, \vec{k} - \dot{\vec{k}} \cdot dt)$ waren:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = \lim_{\mathrm{d}t \to 0} \frac{f(\vec{r} - \dot{\vec{r}} \cdot \mathrm{d}t, \vec{k} - \dot{\vec{k}} \cdot \mathrm{d}t) - f(\vec{r}, \vec{k})}{\mathrm{d}t} = -\vec{r} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \vec{k} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}}$$

Im stationären Zustand ist $\partial f/\partial t = 0$. Damit erhält man die allgemeine Boltzmann-Gleichung für einen stationären Zustand:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoss}} = \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \tag{(*)}$$

Der erste Summand ist der Diffusionsterm, der zweite stellt den Feldterm dar. Oft benutzt man zur Lösung den **Relaxationszeit-Ansatz**:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoss}} = -\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})}$$

Dieser Ansatz kann zum Beispiel verwendet werden, wenn das äußere Feld bei t = 0 abgeschaltet wird, sodass die Verteilung relaxiert. Für $f(\vec{k}, t = 0) = \overline{f}(\vec{k})$ gilt dann:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau} \quad \Rightarrow \quad f(\vec{k}) - f_0(\vec{k}) = \left(\overline{f}(\vec{k}) - f_0(\vec{k})\right) \cdot e^{-t/\tau}$$

Bemerkung

Jenseits des Relaxationszeit-Ansatzes für $(\partial f/\partial t)_{\text{Stoss}}$ kann man auch die Übergangswahrscheinlichkeit $w_{\vec{k}\vec{k}'}$ vom Blochzustand berechnen. $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ geht dabei durch Streuprozesse in $\psi_{\vec{k}'}(\vec{r})$ über. Beschreiben lässt sich der Vorgang durch den Strörungs-Hamiltonien \mathcal{H}' . Die Lösung ist proportional zu:

$$\begin{aligned} w_{\vec{k}\vec{k}'} &\sim \left| \int \psi^*_{\vec{k}'}(\vec{r}) \mathcal{H}' \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \right|^2 \\ \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoss}} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \int \left[\left(1 - f(\vec{k}) \right) \cdot w_{\vec{k}\vec{k}'} \cdot f(\vec{k}') - \left(1 - f(\vec{k}') \right) \cdot w_{\vec{k}\vec{k}'} \cdot f(\vec{k}) \right] \, \mathrm{d}^3k \end{aligned}$$

Stationäres elektrisches Feld

Im stationären \vec{E} -Feld ist $\partial f/\partial t = 0$ (stationäres Nicht-Gleichgewicht) und $\partial f/\partial \vec{r} = 0$ (homogene Temperatur in der Probe).

$$-\frac{e}{\hbar} \cdot \vec{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = -\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})}$$

Für ein kleines elektrisches Feld gilt die lineare Näherung: $f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})$ ist klein und damit ist $\vec{\nabla}_{\vec{k}} f \approx \vec{\nabla}_{\vec{k}} f_0$. Man erhält die linearisierte Boltzmann-Gleichung.

$$f(\vec{k}) \approx f_0(\vec{k} = +\frac{e}{\hbar} \cdot \tau(\vec{k}) \cdot \vec{E} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f_0(\vec{k})$$

 $f(\vec{k})$ kann man als Entwicklung von f_0 um $\vec{k} + e\tau/\hbar\cdot\vec{E}$ auffassen.

$$f(\vec{k}) \approx f_0 \left(\vec{k} + e \frac{\tau}{\hbar} \cdot \vec{E} \right)$$

Die Fermi-Fläche ist verschoben und dadurch verschwindet die Summe über alle \vec{k} nicht mehr. Die stationäre Nicht-Gleichgewichtsverteilung im elektrischen Feld ist also eine verschobene Gleichgewichtsverteilung. Zur ursprünglichen Verteilung (nach abschalten des Feldes) gelangt man nur durch inelastische Stöße. Bei elastischen Stößen bleibt der Impuls erhalten, sodass sich die Fermi-Kugel aufbläht und nicht alle Zustände besetzt werden.

Beispiel: Elektrische Leitfähigkeit

Für ein äußeres Feld $\vec{E} = E_x \cdot \vec{e_x}$ folgt die elektrische Leitfähigkeit eines kubischen Kristalls:

$$\vec{\mathbf{j}} = j_x \cdot \vec{e}_x \quad \text{mit} \quad j_x = -e \cdot \int_{\mathrm{BZ}} \frac{f(\vec{k})}{4\pi^3} \cdot v_x(\vec{k}) \,\mathrm{d}^3k = -\frac{e}{4\pi^3} \cdot \int_{\mathrm{BZ}} v_x(\vec{k}) \cdot \left[f_0 + \frac{e}{\hbar} \cdot \tau(\vec{k}) \cdot \vec{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial k_x} \right] \,\mathrm{d}^3k$$

Das Integral über $v_x \cdot f_x$ verschwindet. Es ergibt sich:

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial k_x} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \hbar v_x \quad \Rightarrow \quad \sigma = \frac{j_x}{E_x} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \cdot \int_{\text{BZ}} v_x^2(\vec{k}) \cdot \tau(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \, \mathrm{d}^3 k$$

In erster Näherung ist $\partial f_0/\partial E \approx -\delta(E - E_F)$. Diese Näherung funktioniert nur für $k_B T \ll E_F$. Das Volumenelement $d^3k = dS \cdot dk_{\perp}$ beinhaltet das Element dS der Fläche konstanter Energie.

$$\begin{aligned} \mathrm{d}k_{\perp} &= \frac{\mathrm{d}E}{\vec{\nabla}_{\vec{k}}E} = \frac{\mathrm{d}E}{\hbar \cdot v(\vec{k})} \\ \sigma &\approx \frac{e^2}{4\pi^3 \cdot \hbar} \cdot \int \frac{v_x^2(\vec{k})}{v(\vec{k})} \cdot \tau(\vec{k}) \cdot \delta(E - E_F) \, \mathrm{d}E\mathrm{d}S \\ \sigma &\approx \frac{e^2}{4\pi^3 \cdot \hbar} \cdot \int \frac{v_x^2(\vec{k}_F)}{v(\vec{k})} \cdot \tau(\vec{k}_F) \mathrm{d}S_{E_F} \end{aligned}$$

Wie man sieht, gehen nur Elektronen mit $E \approx E_F$ in die elektrische Leitfähigkeit ein. Im isotropen Falle ist $v_x^2 = v^2/3$, $\tau(k_F) = \tau$ und $v(k_F) = v_F = \hbar k_F/m^*$:

$$\sigma \approx \frac{e^2}{4\pi^3 \cdot \hbar} \cdot \frac{\hbar k_F}{3m^*} \cdot \tau \cdot \underbrace{\int \mathrm{d}S_{E_F}}_{=4\pi k_F^2} = \frac{e^2}{3\pi^2} \cdot \frac{\tau(E_F)}{m^*} \cdot \underbrace{k_F^3}_{3\pi n} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\sigma \approx \frac{ne}{m^*} \cdot \tau(E_F)}$$

Dies ist dasselbe Ergebnis wie im Drude-Modell (bis auf $\tau \to \tau(E_F)$ und $m \to m^*$). Hier haben wir σ nur für ein Band betrachtet (gut für z.B. Gold), für ein gesamtes σ summiert man über alle möglichen Bänder. Bei anisotropen Materialen ist die Leitfähigkeit ein Tensor ($\vec{j} \not\models \vec{E}$).

Thermische Eigenschaften

Nun sei $\partial f_0 / \partial \vec{r} \neq 0$, es soll aber lokal immer noch konstante Bereiche für $T \approx \text{const.}$ geben. Die Wärmemenge im Elektronensystem ist gegeben durch:

$$\mathrm{d}Q = T \cdot \mathrm{d}S - \mathrm{d}U - \mu \cdot \mathrm{d}N$$



GRAPHIK

Skizze Platzhalter

Analog gilt für die Wärmestromdichte:

$$\vec{\mathbf{j}}_Q = \vec{\mathbf{j}}_E - \mu \cdot \vec{\mathbf{j}}_N \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \vec{\mathbf{j}}_E \\ \vec{\mathbf{j}}_N \\ \vec{\mathbf{j}} \end{cases} = \int \frac{1}{4\pi^3} \cdot \begin{cases} E(\vec{k}) \\ 1 \\ -e \end{cases} \cdot f(\vec{k}) \cdot \vec{v}(\vec{k}) \, \mathrm{d}^3 k$$

Man kann eine linearisierte Form der Boltzmann-Gleichung im stationären Zustand nehmen:

$$f = f_{0} + \frac{e}{\hbar} \cdot \tau \cdot \vec{E} \cdot \frac{\partial f_{0}}{\partial \vec{k}} - \tau \vec{v} \cdot \frac{\partial f_{0}}{\partial \vec{r}}$$

$$\hbar \frac{\partial f_{0}}{\partial E} \cdot \vec{v} = \frac{\partial f_{0}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$$

$$\frac{\partial f_{0}}{\partial T} = -\frac{E - \mu}{T} \cdot \frac{\partial f_{0}}{\partial E}$$

$$f = f_{0} + e\tau \cdot \frac{\partial f_{0}}{\partial E} \cdot \vec{v} \cdot \left(\vec{E} + \frac{\vec{\nabla} \vec{r} \mu}{e} + \frac{E - \mu}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{r}}\right)$$

Hierbei ist \mathcal{E} die verallgemeinerte elektrische Feldstärke. Man kann nun das f in die Gleichungen für \vec{j}_Q und \vec{j} einsetzen:

$$\vec{J} = \mathcal{L}^{11} \cdot \vec{\mathcal{E}} + \mathcal{L}^{12} \cdot (-\vec{\nabla}_{\vec{r}}T) \qquad (1)$$

$$\vec{J}_Q = \mathcal{L}^{21} \cdot \vec{\mathcal{E}} + \mathcal{L}^{22} \cdot (-\vec{\nabla}_{\vec{r}}T) \qquad (2)$$

Die Transportkoeffizienten \mathcal{L}^{ij} sind Tensoren. Zum Beispiel gilt für die Komponente \mathcal{L}^{21} :

$$\mathcal{L}^{21} = T \cdot \mathcal{L}^{12} = e \cdot \int_{BZ} \frac{\tau \cdot \vec{v}^2}{4\pi^3} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot (E - \mu) \, \mathrm{d}^3 k$$

Im Falle kubischer Festkörper gehen die Tensoren in Skalare über. Wir beobachten:

1. elektrische Leitfähigkeit $\sigma:$ Annahmen $\vec{\nabla}_{\vec{r}}T=0,\,\vec{\mathrm{j}}_Q=0,\,\vec{\nabla}_{\vec{r}}\mu=0$

$$\vec{j} = \mathcal{L}^{11} \cdot \vec{\mathcal{E}} = \sigma \cdot \vec{E} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{L}^{11} = \sigma$$

2. thermodynamische Kraft mit dem Seebeck-Koeffizienten S:

$$\vec{\mathcal{E}} = S \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} T$$

Aus $\vec{j} = 0$ folgt mit (1):

$$S = \mathcal{L}^{12} \cdot (\mathcal{L}^{11})^{-1} = \mathcal{L}^{12} \cdot \sigma^{-1}$$

Die Sommerfeld-Entwicklung um $\mu \approx E_F$ bis zur zweiten Ordnung liefert:

$$\begin{array}{rcl} \mathcal{L}^{12} & = & -\frac{\pi}{3e} \cdot k_B^2 T \cdot \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \\ S & \sim & \frac{T}{\sigma} \cdot \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}E} = T \cdot \frac{\mathrm{d}\ln\sigma}{\mathrm{d}E} \end{array}$$

3. Wärmeleitfähigkeit \varkappa : für $\vec{j} = 0$ und $\vec{E} = 0$, somit $\vec{\mathcal{E}} = (\mathcal{L}^{11})^{-1} \cdot \mathcal{L}^{12} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} T$

$$\vec{\mathbf{j}}_Q = \varkappa \cdot (\vec{\nabla}_{\vec{r}} T) = \begin{bmatrix} \mathcal{L}^{22} - \underbrace{\mathcal{L}^{21} (\mathcal{L}^{11})^{-1} \mathcal{L}^{21}}_{\approx 0} \end{bmatrix} \cdot (-\vec{\nabla}_{\vec{r}} T) \quad \Rightarrow \quad \varkappa \approx \mathcal{L}^{22}$$

4. **Peltier-Effekt**: Annahmen $\vec{j}_Q = \Pi \vec{j}$ und $\vec{\nabla}_{\vec{r}} T = 0$

$$\Pi = \mathcal{L}^{21} \cdot (\mathcal{L}^{11})^{-1} = T \cdot S$$

5.4 Elektronische Streuprozesse in Metallen

Für ein parabolisches Band in isotropem Material folgt für kleine Temperaturen $(k_B T \ll E_F)$:

$$\sigma = \frac{ne^2 \cdot \tau(E_F)}{m^*} = \frac{1}{\varrho}$$

Für Metalle ist n unabhängig von der Temperatur, somit führt $\tau(E_F)$ direkt auf $\varrho(T)$. Wie hängt τ von T ab? Dazu müsste man die Streuwahrscheinlichkeiten quantenmechanisch berechnen. Wir wollen hier nur die verschiedenen Streumechanismen qualitativ diskutieren:

- statisch: Streuung an Gitterfehlern, Oberflächen und Fremdatomen
- dynamisch: Streuuung an Phononen, Magnonen und anderen Anregungen des Gitters

Die **Matthiesen'sche Regel** besagt, dass alle Streuprozesse voneinander unabhängig sind. Somit summieren sich die resultierenden Widerstände einfach:

$$rac{1}{ au} = \sum_i rac{1}{ au_i} \quad \Rightarrow \quad arrho = \sum_i arrho_i$$

Betrachten wir also die einzelnen Streumechanismen:

1. Bei der Störstellenstreuung sind die Streuqueschnitte temperaturunabhängig, da ganz allgemein für elastische Streuungen $\tau_0 = \text{const.}$ gilt. Damit existiert ein Restwiderstand $\rho_0 = \rho(T = 0)$ auch für sehr kleine Temperaturen. Der Anteil dieses Widerstandes am Widerstand bei Raumtemperatur, die **Residual Resistance Ratio** (RRR), ist ein Maß für die Güte des Kristalls:

$$RRR = \frac{\varrho(RT)}{\varrho_0}$$

Für gute Kristalle ist RRR ≈ 1000 typisch.

2. Bei der Elektron-Phonon-Streuung werden Blochelektronen durch Phononen (Wellenvektor \vec{q}) in andere Zustände gestreut.

$$\vec{k} - \vec{k'} = \vec{G} \pm \vec{q}$$
 und $E_{\vec{k}} - E_{\vec{k'}} = \pm \hbar \omega_{\vec{q}}$

 \vec{G} ist ein Vielfaches der reziproken Gittervektoren. Für $\vec{G} = 0$ spricht man von **Normalprozes**sen, ansonsten handelt es sich um **Umklapp-Prozesse**. Diese Streuung kann nur stattfinden, wenn der Zielzustand noch nicht besetzt ist.

Damit müssen \vec{k} und \vec{k}' auf der Fermi-Kugel liegen, die für T > 0 leicht verschmiert ist. Da der Impuls des Phonons für tiefe Temperaturen stark begrenzt ist, finden Umklapp-Prozesse nur bei hohen Temperaturen ($T > \Theta_D$) statt. In diesem Temperaturbereich ist die Streurate außerdem proportional zur Phononenbesetzung:

$$\langle n(q) \rangle = \left(e^{\frac{\hbar \omega_q}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega_q} \quad \Rightarrow \quad \varrho_{\rm ph} \sim T$$

Für tiefe Temperaturen $(T \ll \Theta_D)$ tragen nur Phononen mit $\hbar \omega_q \leq k_B T$ zur Streuung bei. Anschaulich bedeutet dies, dass die Elektronen ihren Impuls in der Streuung immer nur leicht ändern. Komplizierte Rechnungen führen auf das **Bloch-Grüneisen-Gesetz**:

$$\varrho_{\rm ph} = {\rm const.} \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \cdot \int_{0}^{T/\Theta_D} \frac{x^5}{({\rm e}^x - 1) \cdot (1 - {\rm e}^{-x})} \, \mathrm{d}x$$

Dynamische Streuung kann auch durch die magnetische Wechselwirkung enstehen:

- Die magnetische Streuung an Magnonen entspricht im Verhalten der Elektronen-Phononen-Streuung, der entsprechende Widerstandsanteil ist aber meist viel kleiner.
- Die Streuung an magnetischen Verunreinigungen wird als Kondo-Effekt bezeichnet: Mischt man zum Beispiel bei Kupfer wenige ppm Eisen ein, so steigt der Widerstand für $T \to 0$ logarithmisch wieder an.

Eine weitere Temperaturabhängigkeit folgt daraus, dass im Temperaturbereich $T < \Theta_D$ die Kleinwinkelstreuung relevant ist und somit das Wiedemann-Franz-Gesetz nicht mehr gilt. Wenn nur Phononen mit kleinen \vec{q} anregbar sind, ist die Streuung zum Erreichen der Gleichgewichtsverteilung f_0 nicht effektiv, τ ist groß. Kleinwinkelstöße sind aber sehr effektiv bei der Einstellung des Temperaturgleichgewichts. Die Streuzeit τ_{\varkappa} für die thermische Streuung ist also klein.

5.5 Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Wie verhält sich ein Elektronengas jenseits der Ein-Elektron-Näherung?

1. Aufgrund des Pauli-Prinzips sind Elektron-Elektron-Stöße sehr unwahrscheinlich. Wir betrachten den einfachsten Fall, den Stoß zweier Elektronen Nur das erste Elektron sei angeregt ($E_2 < E_F < E_1$). Es gelten Energie- und Impulserhaltung:

$$E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2$$

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2 (+\vec{G})$$

Alle Energien müssen im Bereich der Fermi-Energie liegen, da die anderen Energien nicht besetzbar sind. Genauer kann das Elektron 1 nur in Zustände aus einer Schale $\sim |E_1 - E_F|$ streuen, und wegen $\vec{k}'_1 - \vec{k}_1 = -(\vec{k}'_2 - \vec{k}_2)$ muss auch Elektron 2 am Ende in einer solchen Schale landen.

Bei thermischer Anregung gilt:

$$\frac{|E_1 - E_F|}{E_F} \approx \frac{k_B T}{E_F}$$

Somit ist die Streuwahrscheinlichkeit:

$$p \sim \frac{|E_1 - E_F|^2}{E_F^2} \approx (\frac{k_B T}{E_F})^2 \quad \Rightarrow \quad \varrho_{\rm el-el} \sim T^2$$

Dieser Effekt ist relativ klein (bei T = 1 K im Bereich von 10^{-8} des Gesamtwiderstandes).

2. elektrostatische Abschirmung: Wir führen ein lokales Störpotential $e \cdot \delta \phi \ll E_F$ ein. Im Gleichgewicht muss μ konstant sein. Der resultierende Zerfluss von Elektronen im Bereich positiver Störladungen führt auf eine Abschirmung. In der Umgebung der Störung betrachten wir:

$$\delta n(\vec{r}) = |e| D(E_F) \cdot \delta \phi(\vec{r})$$

Wir machen die nicht ganz zulässige Näherung, dass sich das Störpotential in Maßstäben der charakteristischen Längen nur langsam ändert, gehen also zur halbklassischen Rechnung über:

$$\vec{\nabla}^2(\delta\phi) = \frac{e}{\varepsilon_0} \cdot \delta n = \frac{e^2}{\varepsilon_0} \cdot D(E_F) \cdot \delta\phi$$

(wird nachgereicht)

GRAPHIK

Skizze Platzhalter

Seite 69

Es ergibt sich also eine Poisson-Gleichung, deren kugelsymmetrische Lösung lautet:

$$\delta\phi(\vec{r}) = -\frac{e}{4\pi\cdot\varepsilon_0} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{r}{r_{\rm TF}}\right)}{r} \quad \text{mit} \quad r_{\rm TF} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{e^2\cdot D(E_F)}}$$

Hierbei ist r_{TF} die **Thomas-Fermi-Abschirmlänge**. Man sieht, dass die Coulomb-Potentiale der Atome stark abgeschirmt sind. Bei qm. Rechnung ergeben sich **Friedel-Oszillationen** in δn .

6 Halbleiter

Anschlaulich befinden wir uns zwischen einem Leiter und einem Isolator. Das heißt, wir haben bereits eine Energielücke E_G zwischen einem **Valenzband** und **Leitungsband**. Im Grundzustand (T = 0) sind im Isolator alle Bänder entweder voll oder leer, somit verschwindet die elektrische Leitfähigkeit σ , was dem Verhalten eines Isolators entspricht. Das Valenzband ist das energiereichste Band, das voll besetzt ist, das Leitungsband das energieärmste der unbesetzten Bänder. Zum Vergleich: Bei Metallen ist auch im Grundzustand wenigstens ein Band nur teilweise gefüllt, somit kann ein Elektron in dieses Band streuen und zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen ($\sigma \neq 0$).

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Bandlücke in Halbleitern

Bei T > 0 gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron aus dem Valenzband die Energielücke überwindet und in das Leitungsband angeregt wird. Gleichzeitig entsteht im Valenzband ein Loch, welches als positiver Ladungsträger aufgefasst werden kann. Somit hat man eine Elektronenleitung im Leitungsband und eine Löcherleitung im Valenzband.

Der Unterschied zwischen Halbleiter und Isolator liegt in der Größe der Energielücke E_G zwischen Valenz- und Leitungsband. Für Halbleiter ist diese nicht zu groß, typische Werte sind:

	$T = 0 \mathrm{K}$	$T = 300 \mathrm{K}$
C (Diamant)	$5,\!48\mathrm{eV}$	$5,\!48\mathrm{eV}$
Si	$1,\!17\mathrm{eV}$	$1,\!12\mathrm{eV}$
Ge	$0,75\mathrm{eV}$	$0,\!66\mathrm{eV}$
GaAs	$1,\!52\mathrm{eV}$	$1,\!43\mathrm{eV}$

Die Temperaturabhängigkeit der Energielücke ergibt sich durch Expansion des Gitters und durch Elektron-Phonon-Streuung.

Für Metalle, Halbleiter und Isolatoren findet man wesentlich unterschiedliche spezifische Widerstände, zum Beispiel bei T = 300 K:

$$\begin{array}{rcl} \rho_{\text{Metall}} &=& 10^{-6} \,\Omega \cdot \text{cm} \\ \rho_{\text{HL}} &=& \left(10^{-3} \dots 10^{9}\right) \,\Omega \cdot \text{cm} \\ \rho_{\text{Isol}} &=& 10^{20} \,\Omega \cdot \text{cm} \end{array}$$

6.1 Die elektrische Leitfähigkeit

Die Definitionsgleichung für die Leitfähigkeit gilt genauso, wie für Metalle:

$$\sigma = \frac{ne^2 \cdot \tau}{m^*}$$

Hierbei hängt sowohl τ als auch n von der Temperatur ab. Für Halbleiter muss man die Ladungsträgerdichte in die Dichte der Elektronen und die der Löcher zerlegen.

$$\sigma = e \cdot (n\mu_n + p\mu_p)$$

Hierbei sind μ_n und μ_p die Beweglichkeiten der verschiedenen Ladungsträgerarten, weiterhin ist n die Elektronendichte und p die Löcherdichte. Bei rein thermischer Anregung ist n = p, dies muss aber nicht immer der Fall sein. Die Dichte der thermisch angeregten Ladungsträger verläuft exponentiell:

$$n \sim \mathrm{e}^{-\frac{E_G}{2k_B \cdot T}}$$

Ohne Beachtung der Stoßzeit erkennt man, dass die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur anwächst. Aus der Temperaturabhängigkeit der Stoßzeit $\tau(T)$ ergibt sich weitere Widerstandsminima.

Man unterscheidet intrinsische Halbleiter, die allein über Elektronen und Löcher leiten (Eigenleitung), und extrinsische Halbleiter, bei denen auch Störstellen (**Dotierungen**) zur Leitfähigkeit beitragen. Fügt man zum Beispiel in Germanium wenige Antimon-Atome ein (Störstellendichte etwa 10^{14} bis 10^{17} cm⁻³), erhöht sich der spezifische Widerstand um den Faktor 10^{12} .

Bestimmung der Energielücke

Zur Bestimmung der Energielücke eines intrinsischen Halbleiters nutzt man **optische Absorption**: Photonen mit $E = h\nu < E_G$ werden mit nur sehr geringer Wahrscheinlichkeit absorbiert. Dadurch ergibt sich zunächst ein Verlauf des Absorptionskoeffizienten ähnlich der Heaviside-Funktion (1), jedoch muss man auch indirekte Effekte berücksichtigen, bei denen am optischen Übergang auch ein Phonon mit dem Impuls $\hbar \vec{q}$ beteiligt sein kann (2).

Dies kann nötig sein, weil die Energielücke nicht durch eine einfache Anregung bei konstantem \vec{k} überwunden werden kann. Der kombinierte Stoß mit einem Phonon gibt dem Elektron zunächst den richtigen Wellenvektor. Dabei muss, wie aus der Skizze ersichtlich, im Allgemeinen eine Photonenenergie $E > E_G$ eingetragen werden. Für den Stoß gelten Energieund Impulserhaltung:

$$\hbar\omega_{\nu} \pm \hbar\omega_{q} = E_{G}$$
 und $\hbar k_{\nu} + \hbar \vec{q} = \hbar k_{m}$

Effektive Massen

Die effektiven Massen ergeben sich aus der parabolischen Näherung der Energiebänder:

$$E_n(k) = E_L + \hbar^2 \cdot \sum_{j=1}^3 \frac{k_j^2}{2m_j^*}$$

Wieder betrachten wir die Standardhalbleiter als Beispiel, zunächst für die Elektronen:



Indirekter Bandübergang

	$m_{n,l}/m_{e0}$	$m_{n,t}/m_{e0}$	m_n/m_{e0}
Si	0,98	$0,\!19$	
Ge	$1,\!64$	0,082	
GaAs			0,067

Für die Löcher fallen bei Si und Ge zwei Bänder in das Valenzbandmaximum. Es kommt zur Abspaltung von Bändern, also zu einer Spin-Bahn-Wechselwirkung.

6.2 Konzentration der Ladungsträger

Wir wollen nun die Anzahldichte n(T) der Elektronen im Leitungsband sowie die Anzahldichte p(T) der Löcher im Valenzband. Zunächst beschränken wir uns auf die Eigenleitung intrinsischer Halbleiter. Die Dichte der Elektronen ergibt sich aus Summation der Besetzungsdichte im Leitungsband $(E > E_L)$, bei der Lochdichte muss man hingegen deren Besetzungsdichte im Valenzband $(E < E_V)$ aufintegrieren:

$$n(T) = \int_{E_L}^{\infty} D_L(E) \cdot f(E,T) \, \mathrm{d}E \quad \text{und} \quad p(T) = \int_{-\infty}^{E_V} D_V(E) \cdot [1 - f(E,T)] \, \mathrm{d}E$$

Wir können in guter Näherung $E_L - \mu \gg k_B T$ abschätzen, denn $E_L - \mu \approx 1 \text{ eV} \cong 10^4 \text{ K}$. Deswegen sind die resultierenden Ladungsträgerdichten immer vergleichsweise niedrig, und die Maxwell-Boltzmann-Statistik kann angewendet werden.

$$f(E,T) = \left[e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1 \right]^{-1} \approx e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}}$$

$$1 - f(E,T) = \left[e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1 \right]^{-1} \approx e^{-\frac{\mu-E}{k_B T}}$$

$$n(T) = N(T) \cdot e^{-\frac{E_L - \mu}{k_B T}} \quad \text{mit} \quad N(T) = \int_{E_L}^{\infty} D_L(E) \cdot e^{-\frac{E-E_L}{k_B T}}$$

$$p(T) = P(T) \cdot e^{-\frac{\mu-E_V}{k_B T}} \quad \text{mit} \quad P(T) = \int_{-\infty}^{E_V} D_V(E) \cdot e^{-\frac{E_V - E}{k_B T}}$$

N(T) und P(T) sind relativ schwach temperaturabhängige effektive Zustandsdichten. Mit der Parabelnäherung ist:

$$D_{L,V}(E) = \frac{\left(2m_{L,V}^*\right)^{3/2}}{2\hbar^3 \cdot \pi^2} \cdot \sqrt{|E - E_{L,V}|}$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Zustandsdichten ein, so erhält man:

$$N(T) = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{2m_L^* \cdot k_B T}{\pi \cdot \hbar^2}\right)^{3/2}$$
$$P(T) = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{2m_V^* \cdot k_B T}{\pi \cdot \hbar^2}\right)^{3/2}$$

n und p sind nun durch die Lage von μ bestimmt, allerdings ist das Produkt der beiden Ladungsträgerdichten von μ unabhängig:

$$n \cdot p = N \cdot P \cdot e^{-\frac{E_L - E_V}{k_B T}} = N \cdot P \cdot e^{-\frac{E_G}{k_B T}}$$

Dieses Gesetz gilt allgemein auch für dotierte Halbleiter. Für den intrinsischen Halbleiter gilt speziell die Symmetrie:

$$n = p \equiv n_i = \sqrt{n \cdot p}$$
Für einen intrinsischen Halbleiter können wir also schreiben:

$$n_L(T) = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{2k_B T}{\pi \cdot \hbar^2}\right)^{3/2} \cdot (m_L^* \cdot m_V^*)^{3/4} \cdot e^{-\frac{E_G}{k_B T}}$$

Zum Beispiel erhält man bei T = 300 K für Si $n_i = 1, 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ und für Ge $n_i = 2, 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

6.3 Dotierte Halbleiter

Als **Dotierung** bezeichnet man den Einbau "elektrisch aktiver" Verunreinigungen. Man unterscheidet:

- Donatoren (z. B. As, Ge oder P in Si), die zusätzliche Elektronen ins Leitungsband liefern; also Elemente mit höherer Valenz als das Wirtsmaterial
- Akzeptoren (z. B. B), die zusätzliche Löcher bringen; also Elemente mit niedrigerer Valenz als der Wirt

Im folgenden beschränken wir uns auf die Donatoren, da alle Eigenschaften der Akzeptoren analog folgen. Ein Donator wird im Halbleiter zu einem positiven Ion im Gitter mit einem überschüssigen Elektron. Wir nehmen an, dass die Donator-Ionen statistisch verteilt und ortsfest sind. Die Bindungsenergie des Elektrons an dieses Ion ist wesentlich kleiner als die Ionisationsenergie im freien Atom. Beispiel 6.1 As in Ge

Die Bindungsenergie des Elektrons von Arsen in Germianium beträgt 0,013 eV. Die Ionisationsenergie hingegen ist 9,8 eV.

Für die Verringerung der Bindungsenergie gibt es mehrere Ursachen:

- 1. Die statische Dielektrizitätskonstante ε_r reduziert die Coulombwechselwirkung (z. B. ε_r (Ge) ≈ 16 und ε_r (As) ≈ 12).
- 2. Elektronen in der Nähe der Leitungsbänder haben eine reduzierte effektive Masse $m^* < m_e$.

Im Wasserstoffmodell geht in einfacher Näherung die Masse in m^* über und ε_0 wird $\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$:

$$E_n^* = -\frac{1}{2} \cdot \frac{m^* \cdot e^4}{(4\pi \cdot \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot \hbar)^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Eine Abschätzung des Radius der ersten Bohrschen Bahn ergibt:

$$a^* = \frac{4\pi \cdot \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot \hbar^2}{m^* \cdot e^2} = \varepsilon_r \cdot \frac{m_e}{m_*} \cdot a_0^{\mathrm{H}} > a_0^{\mathrm{H}}$$

Die Elektronenbahn ist über rund 1000 Gitteratome ausgedehnt. Damit ist die Näherung, ε_r als homogen anzunehmen, gerechtfertigt. Für n = 1 erhält man Ionisationsenergien E_d (bzw. E_a):

Donatoren	Р	As	Sb
Si	$45\mathrm{meV}$	$45\mathrm{meV}$	$39\mathrm{meV}$
Ge	$12\mathrm{meV}$	$12{,}7\mathrm{meV}$	$9,6\mathrm{meV}$
Akzeptoren	В	Al	Ga
Si	$45\mathrm{meV}$	$57\mathrm{meV}$	$65\mathrm{meV}$
Ge	$10,4\mathrm{meV}$	$10,2\mathrm{meV}$	$10.8\mathrm{meV}$

Aus den Ionisationsenergien E_d und E_a werden im Kristall die Energieniveaus E_D und E_A für Donator-Elektronen oder Akzeptor-Löcher. Die Zustandsdichten D(E) für Störstellen-Zustände liefern Deltafunktionen bei E_D bzw. E_A . Durch Integration über die Deltafunktion erhält man die Anzahldichte N_D der Donatoren (bzw. N_A der Akzeptoren).

Die oben geforderte "elektrische Aktivität" der dotierten Fremdatome bedeutet, dass die Elektronen ins Leitungsband (bzw. Löcher ins Valenzband) leicht thermisch anzuregen sind. In den allermeisten dotierten Halbleitern überwiegt bei 300 K die extrinsische Leitfähigkeit.

Möchte man die Ladungsträgerdichte in den Störstellenniveaus berechnen, muss man die Anzahldichte so klein wählen, damit keine Wechselwirkung stattfindet.

$$n_D = \langle n \rangle \cdot N_D$$
 und $p_A = \langle p \rangle \cdot N_A$

Hierbei sind $\langle n \rangle$ und $\langle p \rangle$ die mittleren thermischen Besetzungszahlen einer Störstelle. Im Gleichgewicht mit einem Temperaturbad und Teilchenreservoir gilt:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{j} N_{j} \cdot \exp\left[-\frac{E_{j} - \mu N_{j}}{k_{B}T}\right]}{\sum_{j} \exp\left[-\frac{E_{j} - \mu N_{j}}{k_{B}T}\right]}$$

Für Donatoren ist $E_j = E_D$. Es gibt drei Besetzungsmöglichkeiten: unbesetzt, Elektron mit Spin \uparrow oder ein Elektron mit Spin \downarrow . Eine doppelte Besetzung wird durch die Coulombwechselwirkung verhindert. Damit kann man schreiben:

$$\langle n \rangle = \frac{2 \cdot \exp\left[-\frac{E_D - \mu}{k_b T}\right]}{1 + 2 \cdot \exp\left[-\frac{E_D - \mu}{k_b T}\right]} = \frac{1}{\frac{1}{2} \cdot \exp\left[\frac{E_D - \mu}{k_b T}\right] + 1}$$

Das kann man für die Ladungsträgerdichte verwenden und erhält:

$$n_D = \frac{N_D}{\frac{1}{2} \cdot \exp\left[\frac{E_D - \mu}{k_b T}\right] + 1} \quad \text{und analog} \quad p_A = \frac{N_A}{\frac{1}{2} \cdot \exp\left[\frac{\mu - E_A}{k_b T}\right] + 1}$$

Um die Ladungsträgerdichte n und p im Leitungs- bzw. Valenzband zu berechnen, nutzt man auch die Neutralitätsbedigung:

$$p + (N_D - n_D) = n + (N_A - p_A)$$

Hierbei sind n und p die rein intrinsischen Ladungsträgerdichten.

Das chemische Potential hängt natürlich von der Temperatur ab. Es ist üblich, das chemische Potential $\mu(T)$ als Fermi-Energie $E_F(T)$ zu bezeichnen, obwohl die Fermi-Energie im ursprünglichen Sinne das chemische Potential bei T = 0 K ist. Wie kommt es nun zum unten dargestellten Verlauf von $\mu(T)$?

- Im Bereich α $(k_BT \gg E_L E_D)$ findet Eigenleitung statt: Alle Elektronen in den Donatoren sind angeregt. Hinzu kommt die thermische Anregung von Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband wie im intrinsischen Halbleiter.
- Der Bereich β ($k_BT \approx E_D$) wird als **Erschöpfungszustand** bezeichnet. Alle Donatorniveaus sind ionisiert. Für große Donatordichten ($N_D \gg n_i$) ist die Ladungsträgerdichte in etwa konstant, da die thermische Anregung noch nicht ausreicht, um freie Ladungsträger in signifikanter Zahl zu erzeugen. Man findet, dass der Verlauf des chemischen Moments in diesem Bereich gegeben ist durch:

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Chemisches Potential

$$\mu(T) \approx E_L - k_B T \cdot \ln \frac{N}{n_D}$$
 mit $N \sim T^{3/2}$

• Der Bereich γ ($k_BT < E_D$) zeichnet sich durch eine **Störstellenreserve** aus. Wegen $p_A \ll n \ll n_D$ liegt das chemische Potential liegt also etwa in der Mitte zwischen E_D und E_L .

$$n \approx \sqrt{n_D \cdot N} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E_D}{2k_B T}}$$

• Der Bereich δ ($k_BT \ll E_D$) ist der Kompensationsbereich. Hier ist $n \ll p_A \ll n_D$. Dann kann man die Ladungsträgerdichte berechnen:

$$n \approx \frac{N \cdot n_D}{p_A} \cdot e^{-\frac{E_D}{k_B T}}$$
 und $\mu = E_L - E_D + k_B T \cdot \ln \frac{n_D}{p_A}$

Wie man sieht, ist die Ladungsträgerdichte dotierter Halbleiter sehr stark temperaturabhängig. Feinfühlige elektronische Schaltungen können somit immer nur in einem bestimmten Temperaturbereich betrieben werden.

Beweglichkeit der freien Ladungsträger

Bei *tiefen Temperaturen* dominiert die Rutherford-Streuuung an $n_{\rm St}$ Dotierungsatomen. Aus dem Streuquerschnitt $\sigma_{\rm St} \sim \langle v \rangle^{-4}$ folgt die freie Weglänge:

$$l^{-1} = n_{\mathrm{St}} \cdot \sigma_{\mathrm{St}} \sim \frac{n_{\mathrm{St}}}{\langle v \rangle^4}$$

Dann gilt die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (in nicht entarteten Halbleitern¹). Daraus bekommt man die Geschwindigkeitsverteilung:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B \cdot T}{m^*}}$$

Für die Beweglichkeiten gilt deswegen:

$$\mu_{n,p} \sim \frac{T^{3/2}}{n_{\rm St}}$$

Im Bereich hoher Temperaturen $(T \gg \Theta_D)$ dominieren Stöße mit akustischen Phonen der konstanten Frequenz ω_D . Den Streuquerschnitt kann man dann als konstant annehmen. Die Abhängigkeit der Phononendichte von der Temperatur ist linear, somit invertiert sich das Verhalten der Beweglichkeit:

$$\mu_{n,p} \sim T^{-3/2}$$

¹Ein entarteter Halbleiter ist so stark dotiert, dass er sich wie ein Metall verhält.

6.4 Der p-n-Übergang

Wir nehmen einen abrupten Übergang von einem **n-Halbleiter** (hauptsächlich mit Donatoren dotiert) zu einem **p-Halbleiter** (größtenteils mit Akzeptoren dotiert) an. E_F^p und E_F^n beschreiben das chemische Potential an weit von der Grenzschicht entfernten Punkten. Werden p- und n-Halbleiter in Kontakt gebracht, so gleichen sich die chemischen Potentiale an $(E_F^p = E_f^n)$. Es kommt zu einer Diffusion von Ladungsträgern (Elektronen vom n- in den p-Halbleiter, die Löcher andersherum), und an der Grenzfläche bildet sich ein Potential aus, welches im Gleichgewicht einen weiteren Diffusionsstrom verhindert. Anschaulich bewirkt das Potential eine Bandverbiegung. Für den Erschöpfungszustand folgt damit (für nicht zu hohe Temperaturen):

$$eU_D = E_L - k_B T \cdot \ln \frac{N}{n_D} - E_V - k_B T \cdot \ln \frac{p}{n_A} = E_g - k_B T \cdot \ln \frac{Np}{n_D n_A} \approx E_g$$

Die Ladungsträger, die hauptsächlich zu Leitung beitragen, werden **Majoritätsladungsträger** genannt. Im n-Halbleiter sind dies die n_n Elektronen, im p-Halbleiter die p_p Löcher. Umgekehrt werden die n_p Elektronen im p-Halbleiter bzw. die p_n Löcher im n-Halbleiter als **Minoritätsladungsträger** bezeichnet. In großer Entfernung vom Übergang gilt in guter Näherung:

$$n_n \approx N_D$$
 und $p \approx N_A$

Das Potential ändert sich rasch:

$$E_L(x) = E_L^p - e \cdot U(x)$$

Damit ist die Ladungsträgeranzahl ortsabhängig:

$$n(x) = n_p \cdot \exp\left(\frac{e \cdot U(x)}{k_B T}\right)$$
 und $p(x) = p_p \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot U(x)}{k_B T}\right)$

Die Ladungsträgerdichte ergibt sich wie folgt:

n-Gebiet bei
$$x > 0$$
: $\varrho(x) = e \cdot \lfloor n_D^+ - n_n(x) + p_n(x) \rfloor$
p-Gebiet bei $x < 0$: $\varrho(x) = e \cdot \lfloor n_A^- + n_p(x) - p_p(x) \rfloor$

Somit folgt eine Poissongleichung:

$$\frac{\partial^2 U_D(x)}{\partial x^2} = -\frac{\varrho(x)}{\varepsilon_r \varepsilon_0}$$

Zur Lösung verwendet man die **Schottky-Modell-Näherung**, die eine starke Lokalisierung der Ladungsträgerdichte annimmt:

$$\varrho(x) = \begin{cases} 0 & x < -dp \\ -e \cdot n_A & -dp < x < 0 \\ e \cdot n_D & 0 < x < dn \\ 0 & x > dp \end{cases}$$

Dies ist anschaulich, da sich in großer Entfernung von der Grenzfläche die extrinsischen Ladungsdichten der Fremdatomrümpfe und der extrinsischen freien Ladungsträger aufheben. Für das Potential folgt:

$$U_D(x) = U_D(\infty) - \frac{en_D}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \cdot (dn - x)^2$$

GRAPHIK

(wird nachgereicht)

Stichwortverzeichnis

$\mathbf{S} \mathrm{onderzeichen}$

\mathbf{A}

Abschirmung	
elektrostatische	68
adiabatische Näherung	22
akustischer Zweig	24
Akzeptor	73
atomare Polarisierbarkeit	14

в

Bandindex 50
Beweglichkeit
Bloch-Elektron
Bloch-Grüneisen-Gesetz
Bloch-Theorem
Bloch-Zustand50
Blochoszillation
Born-Oppenheim-Näherung22
Braggreflexion
Bravais-Gitter 6f
Brillouin-Streuung
Brillouin-Zone10
erste
n-te
Burgers-Vektor

\mathbf{D}

de-Haas-van-Alphen-Effekt 55
Debye-Modell
Debye-Scherrer-Methode16
Debye-Temperatur
Defektelektron
Diamantgitter7
Dielektrizitätskonstante
Dispersionsrelation
Donator
Dotierung
Drehkristall-Verfahren16
Drude-Modell
dynamische Matrix

\mathbf{E}

Eigendefekte 18	8
Eigenleitung	5
Einstein-Modell	1
Einstein-Temperatur	1
elastische Verformung	7
Elastizitätsmodul	7
elektrische Leitfähigkeit 13	3
Elektronegativität 13	3
Elektronenleitung	0
Elementarzelle	6
Energie	
freie	3
Erschöpfungszustand	5
Ewald-Kugel 10	6

\mathbf{F}

F-Zentrum
Farbzentrum
Fermi-Dirac-Funktion
Fermi-Kugel45
Fermi-Wellenvektor45
Fermifläche55
Fernordnung5
Festkörper
amorpher Festkörper 5
einkristalliner Festkörper 5
nanokristalliner Festkörper 5
polykristalliner Festkörper5
Fleury-Parameter
Formfaktor18
freies Elektronengas
Frequenz
optische
Friedel-Oszillation

G	
Gitterdefekt	
Eigendefekt	18
Frenkel-Defekt	18
Punktdefekt	18
Schottky-Defekt	18

Se	eite	78

Versetzung	20
Gitterstange	16
Grüneisen-Beziehung	34
Grüneisen-Parameter	34
Grüneisen-Regel	34

Н
Halbleiter
entarteter $\dots 75$
extrinsisch71, 74
intrinsisch71
n-Halbleiter
p-Halbleiter
Hall-Effekt
Hall-Konstante
harmonische Näherung

I

Invar	1
Isolator	
Mott-Isolator55	,

K

Kompensationsbereich75
Kompressibilität
Kompressionsmodul
Kondo-Effekt
Kontakt-Potential-Ansatz40
Korngrenze21
Kristallebene 10
Kristallgitter 6
hexagonales Kristallgitter6
kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter $\dots 7$
kubisch-raumzentriertes Kristallgitter $\dots 7$
kubisches Kristallgitter6
monoklines Kristallgitter 6
orthorhombisches Kristallgitter 6
rhomboedrisches Kristallgitter6
tetragonales Kristallgitter6
trigonales Kristallgitter6
triklines Kristallgitter 6
Kristallsymmetrie

\mathbf{L}

Löcherleitung70)
Landau-Niveau	5
Landau-Zylinder	6
Laue-Methode10	ô
Leitungsband70	0
Loch	0

\mathbf{M}

111
Madelungkonstante12
Magnetostriktion
Majoritätsladungsträger
Masse
effektive
mathematisches Gitter
Matthiesen'sche Regel67
Maxwell-Gleichungen
Miller-Indizes10
Minoritätsladungsträger

\mathbf{N}

nichtprimitive Elementarzelle	j
Normalprozess	,

0

Oktettregel	12
optische Absorption	71
optischer Zweig	24
Ordnung	. 5

Ρ

Pauli-Abstoßung12, 14
Pauli-Prinzip45
Peltier-Effekt
Phonon
Photoemissionsspektroskopie 57
physikalische Basis6f
Plasmafrequenz 44
plastische Verformung 39
primitive Beschreibung 6
primitive Transformation
Punktgruppe

\mathbf{R}

10
Raman-Streuung 28
Raumgruppe 8
Regel von Dulong-Petit
Relaxationszeit-Ansatz
Relaxationszeitnäherung42
Residual Resistance Ratio
Reziprokes Gitter
reziprokes Gitter

\mathbf{S}

Schottky-Modell-Näherung
Schubmodul
Schwere-Fermionen-System

~	• •	70
S۵	ITA	7u
-c	ILC.	15

Seebeck-Koeffizient
Sommerfeld-Entwicklung 47
Sommerfeld-Koeffizient
Sommerfeld-Modell
Spannung
spezifische Wärme29
Störstellenreserve
Stoß
erinnerungslöschend
Strukturfaktor17

\mathbf{T}

Thomas-Fermi-Abschirmlänge	9
----------------------------	---

U

Übergangsmetall	13
Umklapp-Prozess	67

\mathbf{V}

Valenzband70
van-Hore-Singularität
van-Hove-Singularität 56
Versetzung
reale Versetzung20
Schraubenversetzung
Stufenversetzung
Versetzungslinie
Verzerrung

\mathbf{W}

Wärmeausdehnungskoeffizient 33
Wärmefluss 34
Wärmekapazität29
molare
spezifische29
Wärmeleitfähigkeit 45
Wärmeleitungskoeffizient
Wärmestromdichte
Wärmeleitfähigkeit
Wiedemann-Franz-Gesetz
Wigner-Seitz-Zelle

\mathbf{Z}

Zinkblende	8
Zustandsdichte	$\dots 45$
differentielle	30
totale	29
Zyklotronfrequenz	43