



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Struktur fester Körper</b>	<b>4</b>
1.1	Chemische Bindungen . . . . .	4
1.2	Kristallstrukturen . . . . .	7
1.3	Translationsgitter . . . . .	7
1.4	Symmetrien . . . . .	9
1.5	Stereographische Projektion . . . . .	10
1.6	Indizierung . . . . .	11
1.7	Einfache Kristallstrukturen . . . . .	11
1.8	Reale Kristalle . . . . .	14
1.9	Beugung von Wellen am Kristall . . . . .	15
1.10	Reziprokes Gitter . . . . .	17
1.11	Streuung an Kristallen . . . . .	18
1.12	Wigner-Seitz-Zelle und Brillouin-Zone . . . . .	19
1.13	Strukturfaktor . . . . .	20
1.14	Debye-Waller-Faktor . . . . .	22
1.15	Experimentelle Methoden . . . . .	23
<b>2</b>	<b>Dynamik des Gitters</b>	<b>25</b>
2.1	Gitterschwingungen . . . . .	25
2.2	Mehratomige Ketten . . . . .	28
2.3	Quantisierung von Gitterschwingungen . . . . .	30
2.4	Phononenspektroskopie . . . . .	32
2.5	Elastische Eigenschaften . . . . .	35
2.6	Thermische Eigenschaften . . . . .	37
2.7	Zustandsdichte der Phononen . . . . .	39
2.8	Debye-Modell für die spezifische Wärme . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Elektronen im Festkörper</b>	<b>43</b>
3.1	Freies Elektronengas . . . . .	43
3.2	Zustandsdichte . . . . .	44
3.3	Fermienergie . . . . .	44
3.4	Fermi-Dirac-Verteilung . . . . .	45
3.5	Spezifische Wärme . . . . .	47
3.6	Elektronen im schwach periodischen Potential . . . . .	48
3.7	Energiebänder . . . . .	51
3.8	Bewegungsgleichung und effektive Masse . . . . .	52
3.9	Ladungstransport . . . . .	55
3.10	Streuprozesse . . . . .	57
3.11	Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit . . . . .	58
3.12	Thermische Leitfähigkeit . . . . .	60
3.13	Thermokraft . . . . .	61
3.14	Bewegung im Magnetfeld . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Halbleiter</b>	<b>65</b>
4.1	Intrinsische kristalline Halbleiter . . . . .	65

---

4.2	Dotierte kristalline Halbleiter . . . . .	70
4.3	Inhomogene Halbleiter . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Dielektrische und optische Eigenschaften</b>	<b>78</b>
5.1	Dielektrische Funktion . . . . .	78
5.2	Das lokale elektrische Feld . . . . .	79
5.3	Elektrische Polarisierung . . . . .	81
5.4	Optische Eigenschaften der Ladungsträger . . . . .	82
<b>6</b>	<b>Magnetismus</b>	<b>84</b>
6.1	Dia- und Paramagnetismus . . . . .	84
6.2	Pauli'sche Spinsuszeptibilität . . . . .	87
6.3	Ferromagnetismus . . . . .	88
<b>7</b>	<b>Supraleitung</b>	<b>92</b>
7.1	Phänomenologische Beschreibung . . . . .	92
7.2	Mikroskopische Beschreibung . . . . .	96

# 1 Struktur fester Körper

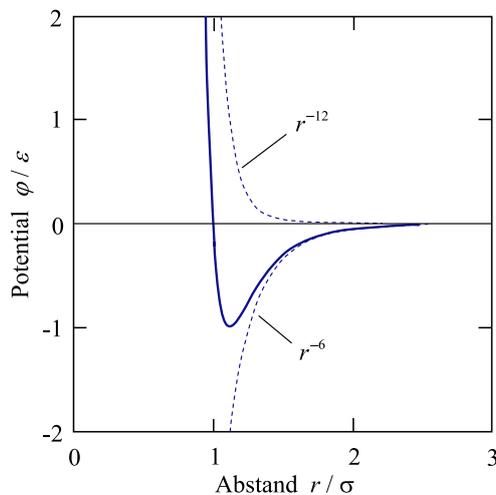
## 1.1 Chemische Bindungen

Die Energie, die aufgebracht werden muss, um den Festkörper in seine Atome zu zerlegen wird als *Bindungsenergie* bezeichnet [eV/Atom]. Dabei wird der Grundzustand der atomaren Bausteine vorausgesetzt.

Bei der Annäherung zweier neutraler Atome treten Kräfte auf, die bei atomaren Abständen attraktiv und für sehr kleine Abstände repulsiv sein können. Zwischen neutralen Atomen oder Molekülen mit abgeschlossener Elektronenschale kann eine solche Wechselwirkung durch das LENNARD-JONES-Potential beschrieben werden:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.1)$$

Bei starker Annäherung geht die Anziehung in eine Abstoßung über, wodurch ein Durchdringen der Atome verhindert wird. Dies wird nicht durch die klassische COULOMB-Abstoßung verursacht, sondern durch das PAULI-Prinzip, da sich bei kleinen Abständen die Wellenfunktionen der Atome überlappen. Elektronen werden dadurch zum Übergang in unbesetzte Zustände höherer Energie gezwungen.



**Fig. 1:** Lennard-Jones-Potential. Der anziehende Teil ist proportional zu  $r^{-6}$ , der abstoßende willkürlich proportional zu  $r^{-12}$ . Abbildung aus [1].

### Kovalente Bindung

Kovalente Bindung (Elektronenpaarbindung) tritt zwischen Atomen mit nicht abgeschlossenen Schalen auf. Dabei sind die Elektronen nicht kugelsymmetrisch um den Kern verteilt, sondern werden durch räumliche Umordnung *zwischen* den Atomen lokalisiert (symmetrische Wellenfunktion). Dabei findet eine Austauschstellung statt und es bildet sich aufgrund des PAULI-Prinzips (Forderung einer antisymmetrischen Gesamtwellenfunktion) eine antiparallele Spinstellung aus .

Im Wasserstoffmolekül befinden sich zwei Protonen (AB) und zwei Elektronen (1,2). Es lässt sich nun die SCHRÖDINGER-Gleichung  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  mit  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$  aufstellen

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{2B}} \right] \quad (1.2)$$

$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right]. \quad (1.3)$$

Ein Lösungsansatz ergibt sich durch Produktbildung zweier Atomorbitale

$$\Psi_1(\mathbf{r}) = c_1 \Psi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_B(\mathbf{r}_2). \quad (1.4)$$

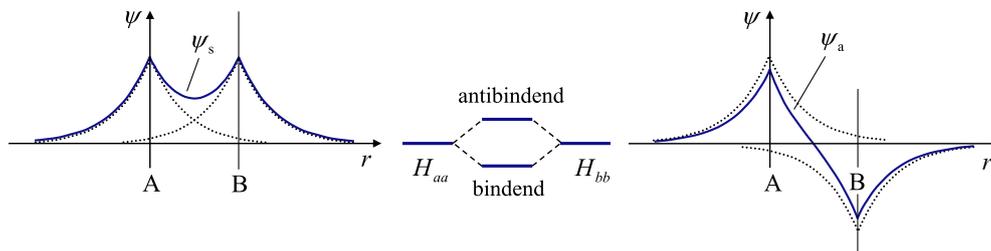
Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen ist

$$\Psi_2(\mathbf{r}) = c_2 \Psi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_B(\mathbf{r}_1). \quad (1.5)$$

auch eine Lösung. Durch die Anwendung der LCAO-Methode (*linear combination of atomic orbitals*) ergibt sich als Lösung

$$\Psi_{S,A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto [\Psi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_B(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_B(\mathbf{r}_1)]. \quad (1.6)$$

Die zwei Lösungen lassen sich unterscheiden zwischen bindender  $\Psi_S$  und antibindender Wellenfunktion  $\Psi_A$ . Es bildet sich nun ein gemeinsames Orbital aus und eine gerichtete Bindung entsteht (Abbildung aus [1]).



## Ionische Bindung

Die *ionische* oder *heteropolare Bindung* ist eine Folge des Elektronentransfers zwischen den Atomen. Die starke COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Ionen ist richtungsunabhängig. Einer der beiden Bindungspartner besitzt eine niedrige Ionisierungsenergie (Alkalimetalle) und der andere eine hohe Elektronenaffinität (Halogene). Die elektrostatische Anziehung für Natriumchlorid ist gegeben durch die COULOMB-Energie eines einzelnen Ionenpaares

$$E = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a} \approx 5 \text{ eV}, \quad a \approx 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}. \quad (1.7)$$

Die Gesamtenergie eines gebundenen Ions im Kristall ergibt sich nun als Summe über alle Nachbarionen

$$U_{\text{tot.}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left[ \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \lambda \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) \right], \quad (1.8)$$

wobei  $\lambda$  und  $\rho$  and das Experiment angepasste, freie Parameter sind. Da die Abweichung der Abstoßung  $\lambda \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right)$  klein ist, reicht es aus, über die nächsten Nachbarn zu summieren. Es ergibt sich nun

$$U_{\text{tot.}} = Z\lambda \exp\left(\frac{-R}{\rho}\right) - \frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \underbrace{\sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{a_{ij}}}_{\text{Madelungskonst.}}, \quad (1.9)$$

wobei  $R$  den Abstand zwischen nächsten Nachbarn beschreibt. Die Madelungskonstante ist dimensionslos und hängt nur von der Gitterstruktur ab. Alternativ ist sie definiert durch

$$\alpha := \frac{E_{\text{Kristall}}^{\text{Coulomb}}}{E_{\text{Coulomb}}^{\text{Vakuum}}} \quad \text{oder} \quad \alpha := \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \frac{n_k}{c_k}, \quad (1.10)$$

wobei  $n_k$  die Ionenzahl in einem bestimmten Abstand und  $c_k$  den Faktor für den Abstand angibt.

Für eine lineare Kette gilt:

$$\alpha = 2 \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) = 2 \ln(2). \quad (1.11)$$

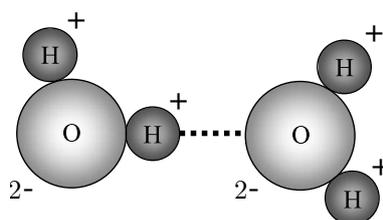
Ionenbindungen sind so angeordnet, dass eine optimale Raumausnutzung vorliegt. Die Bewegung der Elektronen erfordert jedoch eine erhebliche Energiezufuhr, weshalb sie unter Normalbedingungen Isolatoren sind.

### Metallische Bindung

Metalle sind dadurch ausgezeichnet, dass ihre Valenzelektronen weitgehend über den gesamten Kristall gleichmäßig delokalisiert sind. Da sie sich nahezu frei zwischen den positiven Atomrümpfen bewegen können, wird von einem *Elektronengas* gesprochen. Die Elektronen besitzen ausgedehnte Wellenfunktionen und bilden eine ungerichtete Bindung der Stärke von 1 – 4 eV aus. Da das Valenzband nicht vollständig besetzt ist, sind Metalle elektrisch leitfähig.

### Wasserstoffbrückenbindung

Ein Wasserstoffatom kann nur mit einem Nachbarn eine kovalente Bindung eingehen. Ist der Bindungspartner jedoch stark elektronegativer, dann wird das gemeinsame Elektronenpaar stark vom Bindungspartner beansprucht und der dann leicht positive Wasserstoff kann mit einer *Wasserstoffbrücke* an ein weiteres elektronegatives Atom binden. Die Bindungsenergie beträgt etwa 0,1 eV (Abbildung aus [1]).



### Van-der-Waals Bindung

In den Atomen findet eine ständige Ladungsfluktuation statt. Eine Verschiebung der Elektronenwolke relativ zum Kern erzeugt ein Dipolmoment, was eine Ladungsverschiebung im Nachbaratom induziert. Die wirkende Kraft ist anziehend und kann durch das Van-der-Waals Potential

$$V(r) = -\frac{B}{r^6} \quad (1.12)$$

charakterisiert werden. Dies ist der Ursprung der im Lennard-Jones auftretenden  $r^{-6}$  Abhängigkeit (siehe Seite 4). Van-der-Waals Bindungen beruhen daher auf *Dipol-Dipol-Wechselwirkungen* zwischen allen Atomen und treten immer auf. Sie machen sich aufgrund ihrer schwachen Bindungsenergie von 0,1 eV nur bei Elementen mit abgeschlossenen Schalen bemerkbar, d. h. sie sind nur beobachtbar bei Edeltgaskristallen.

## 1.2 Kristallstrukturen

Im Festkörper sind die Atome stets so angeordnet, dass ein Energieminimum auftritt. Dies führt zu periodischen Anordnungen der Atome bei Gleichgewichtsabständen. Dabei lassen sich folgende Klassen unterscheiden:

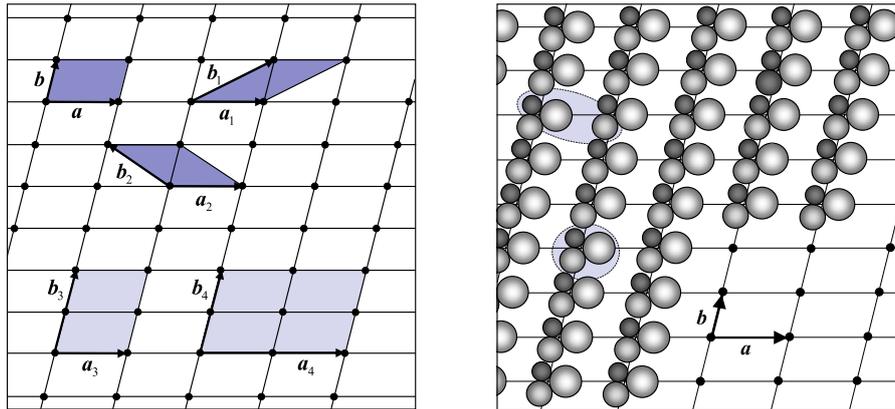
- *Einkristalle*: Die Orte aller Atome werden durch ein periodisches Gitter von Raumpunkten beschrieben. Einkristalle weisen sowohl Nah- als auch Fernordnung auf.
- *Polykristalline Festkörper* bestehen aus vielen kleinen Einkristallen, deren Größe und relative Orientierung wahllos variieren (nm bis  $\mu\text{m}$ ).
- *Amorphe Festkörper* zeigen eine unregelmäßige Verteilung ohne Fernordnung. Meistens ist eine Nahordnung trotzdem vorhanden.

## 1.3 Translationsgitter

Die periodischen Strukturen eines Kristalls werden mithilfe eines Gitters beschrieben. Dieses ist eine regelmäßige Anordnung von mathematischen Punkten, die mithilfe des Gittervektors  $\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b}$  beschrieben werden. Im Allgemeinen gilt  $a \neq b$  und  $\gamma = \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b}) \neq 90^\circ$ . Die Vektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  spannen eine Elementarzelle auf. Die Basis stellt die kleinste Gruppe an Atomen oder Molekülen dar, die sich periodisch im Raum wiederholt. Jeder Basis wird ein Bezugspunkt zugewiesen, welche das Kristallgitter bilden. Enthält die Elementarzelle genau einen Gitterpunkt, dann heißt sie *primitive* Elementarzelle (siehe Abb. 2).

Ein Festkörperkristall wird erst durch Basis und Gitter vollständig beschrieben. In zwei Dimensionen können nun folgende Gittertypen auftreten:

1.  $a \neq b, \theta \neq 90^\circ$ : Schiefwinklig
2.  $a \neq b, \theta = 90^\circ$ : Rechteck
3.  $c = d, \varphi \neq 90^\circ$ : Zentriert rechteckig



**Fig. 2:** Links: Zweidimensionales Punktgitter verschiedener (dunkel - primitiv, hell - nicht-primitiv) Elementarzellen. Rechts: Kristallstruktur und Punktgitter. Die Basis ist beliebig. Abbildung aus [1].

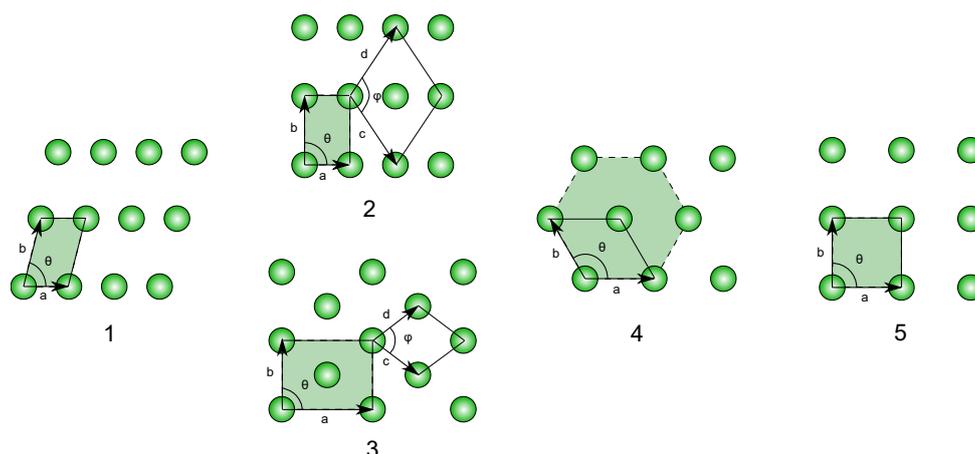
4.  $a = b, \theta = 120^\circ$ : Hexagonal

5.  $a = b, \theta = 90^\circ$ : Quadrat

Ein *Bravais*-Gitter stellt die Menge aller im Raum möglichen Einheitszellen dar, welche folgende Eigenschaften erfüllt:

- Die Einheitszelle ist möglichst einfach.
- Gegenüberliegende Flächen sind parallel.
- Der Rand der Einheitszelle verbindet äquivalente Flächen.

Abbildung 3 zeigt die fünf Bravais-Gitter für zwei Dimensionen. Werden die Kristallstrukturen auf drei Dimensionen ausgeweitet, ergeben sich sieben verschiedene Gitterstrukturen, wie Tabelle 1 zeigt. Werden diese Achsensysteme den möglichen Translationsgittern zugrunde gelegt, ergeben sich 14 BRAVAIS-Gitter.



**Fig. 3:** Die fünf zweidimensionalen Bravais-Gitter. 1: schiefwinklig, 2: rechtwinklig, 3: zentriert-rechteckig, 4: hexagonal, 5: quadratisch. Die Einheitszellen sind grün hinterlegt, während die reduzierten Zellen durch die Basisvektoren aufgespannt werden und mit durchgezogener Linie dargestellt sind. Abbildung aus [2].

**Tabelle 1:** Einteilung der Einkristalle in Achsensysteme.

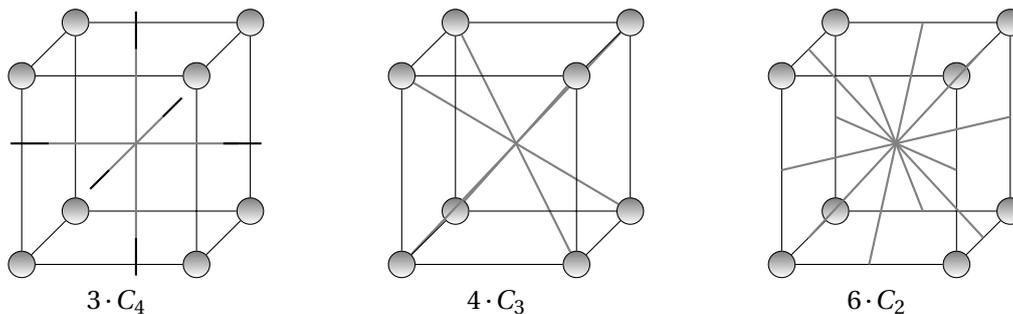
Gitterart	Gittervektoren	Gitterwinkel
Triklin	$a_0 \neq b_0 \neq c_0 \neq a_0$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$
Monoklin	$a_0 \neq b_0 \neq c_0 \neq a_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Rhombisch	$a_0 \neq b_0 \neq c_0 \neq a_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Rhombobedrisch	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Tetragonal	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kubisch	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

## 1.4 Symmetrien

Kristallgitter können durch eine Translation entlang eines Gittervektors  $\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$  auf sich selbst abgebildet werden. Es wird allgemein von Translationssymmetrie gesprochen.

Eine weitere Symmetrieoperation ist beispielsweise eine Spiegelung an einer Ebene. Wird beispielsweise die  $yz$ -Ebene gewählt, dann gilt für die neuen Koordinaten:  $x' = -x, y' = y, z' = z$ . Die *Inversion* (Paritätstransformation) bewirkt eine Überführung des Vektors  $\mathbf{r}$  zu  $-\mathbf{r}$ . Punktgitter besitzen grundsätzlich Inversionssymmetrie, jedoch kann diese bei realen Kristallen durch fehlende Symmetrie der Basis verloren gehen.

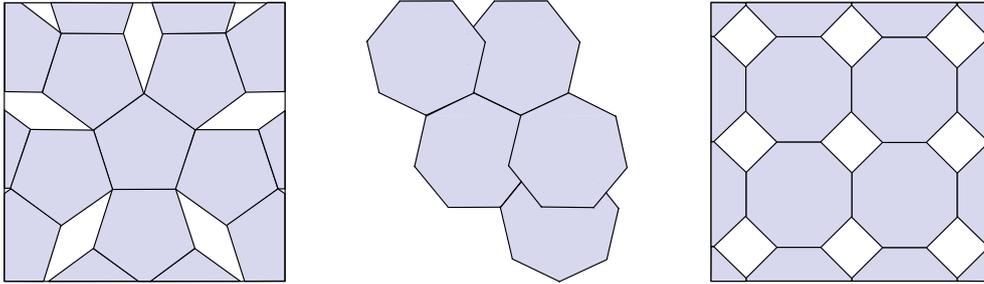
Eine weitere Symmetrieoperation ist die *Drehung*. Die Zahl der Drehungen des Kristallgitters, die zur Deckung führen, wird *Zähligkeit* genannt. Dabei sind Zähligkeiten  $n = 1, 2, 3, 4, 6$  möglich, welche durch die Bezeichnung  $C_n$  gekennzeichnet werden.

**Fig. 4:** Symmetrieachsen eines kubischen Kristalls

Für reguläre Fünf- Sieben- oder Achtecke lässt sich eine flächendeckende Anordnung nicht realisieren, wie Abbildung 5 zeigt.

Werden zwei Symmetrieoperationen  $A$  und  $B$  nacheinander ausgeführt, dann ergibt sich ein neues Symmetrieelement  $A \otimes B = C$ . Das ausführen von Symmetrieoperationen bildet eine mathematische Gruppe:

- Es gilt das Assoziativgesetz  $(A \otimes B) \otimes C = A \otimes (B \otimes C)$ .
- Einheitselement  $A \otimes E = A$



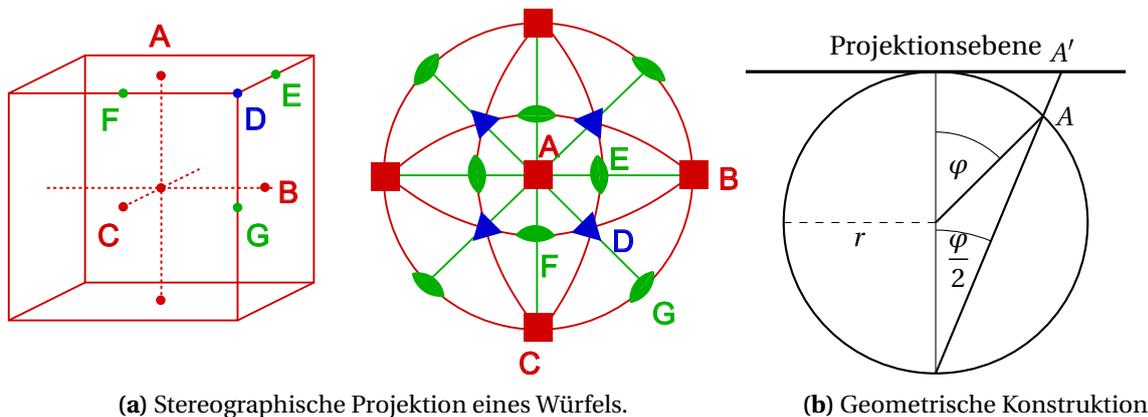
**Fig. 5:** Reguläre Fünf-, Sieben-, oder Achtecke lassen sich nicht flächendeckend ohne Überschneidung anordnen. Abbildung aus [1].

- inverses Element  $A^{-1} \otimes A = E$

Insgesamt gibt es 32 kristallographische *Punktgruppen* (Kristallklassen), die sich in sieben Kristallsysteme aufteilen lassen. Werden zusätzlich noch Translations- und Punktsymmetrieeoperationen kombiniert, dann spalten die Punktgruppen weiter auf und bilden insgesamt 230 kristallographische *Raumgruppen*.

## 1.5 Stereographische Projektion

Die Symmetrieelemente der Punktgruppen lassen sich mit Hilfe der *stereographischen Projektion* bildhaft darstellen. Hierbei wird eine Halbkugel auf eine Ebene projiziert, wie Abbildung 6b zeigt. Es werden Symmetrieachsen dabei als Punkte abgebildet, während Symmetrieebenen als Linien in der Projektion erscheinen. Die Farbe und Symbolform der in Abbildung 6a gezeigten Projektion eines Würfels beinhaltet die Zähligkeit der Symmetrie.



**Fig. 6:** Stereographische Projektion aus [3]. Die Farben geben die Zähligkeit an (rot: vierzählige Symmetrie, blau: dreizählige Symmetrie, grün: zweizählige Symmetrie).

Zur Bezeichnung der Punktgruppen werden zwei verschiedene Notationen verwendet. Bei der *internationalen Bezeichnung* werden Drehachsen und Spiegelungen zur Kennzeichnung benutzt. Sie findet vor allem in der Kristallographie Anwendung während das *System von SCHÖNFLIES* in der Gruppentheorie und Spektroskopie verwendet wird. Die Klassifizierung ist in Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 2:** Punktgruppensymbole nach SCHÖNFLIES.

	Symbol	Bedeutung
Klassifizierung nach Drehachsen bzw. Hauptsymmetrieebenen	$C_j$	$j$ -zählige Drehachse
	$S_j$	$j$ -zählige Drehinversionsachse
	$D_j$	$j$ zweizählige Drehachsen $\perp$ zu einer Hauptdrehachse
Zusatzsymbol für Spiegelebenen	T	Drehachsen wie im Tetraeder
	O	Drehachsen wie im Oktaeder
	$C_i$	ein Inversionszentrum
	$C_s$	eine Symmetrieebene
	$h$	horizontal, senkrecht zur Drehachse
	$v$	vertikal, parallel zur Hauptdrehachse
	$d$	diagonal

Für das H<sub>2</sub>O-Molekül ist die höchstzählige Symmetrie beispielsweise eine zweizählige Drehachse. Weiterhin weist das Molekül eine Spiegelebene parallel zur Drehachse auf. Damit lautet das Punktgruppensymbol  $C_{2v}$ .

## 1.6 Indizierung

Die Position des Gitterpunktes in einer primitiven Elementarzelle wird durch ein Tripel ganzer Zahlen angegeben. Bei mehr als einem Atom pro Einheitszelle werden die Positionen als Bruchteile angegeben. Die verschiedenen Kristallachsen in Richtung der Gitterpunkte werden mithilfe von spitzen Klammern angegeben:  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ . Eine Möglichkeit zur Beschreibung einer Kristallfläche ist ihren Bezug auf ein bestimmtes Achsensystem anzugeben. Durch drei Gitterpunkte wird eine *Netzebene* definiert. Die relative Ordnung wird durch die Schnittpunkte mit den Achsen festgelegt. Haben die Schnittpunkte die Form

$$S_1 = m_1 \mathbf{a} \quad S_2 = m_2 \mathbf{b} \quad S_3 = m_3 \mathbf{c}, \quad (1.13)$$

dann bilden die reziproken Werte multipliziert mit einer kleinsten ganzen Zahl  $p$ , welche die Kehrwerte zu teilerfremden ganzen Zahlen macht, die MILLER'schen Indizes.

$$h = \frac{p}{m_1} \quad k = \frac{p}{m_2} \quad l = \frac{p}{m_3} \quad (1.14)$$

Jedes Tripel  $(hkl)$  definiert eine Schar paralleler Netzebenen. Die Richtung der Ebenen wird durch die Ebenennormale  $\mathbf{n} = \langle hkl \rangle$  bestimmt. Es gilt also  $(hkl) \perp \langle hkl \rangle$ .

## 1.7 Einfache Kristallstrukturen

In der Natur häufig vorkommende Kristallstrukturen sind kubische und hexagonale Kristalle. Ein wichtiger Begriff ist die Zahl der *nächsten Nachbarn*, die häufig als *Koordinationszahl* (KOZ) bezeichnet wird.

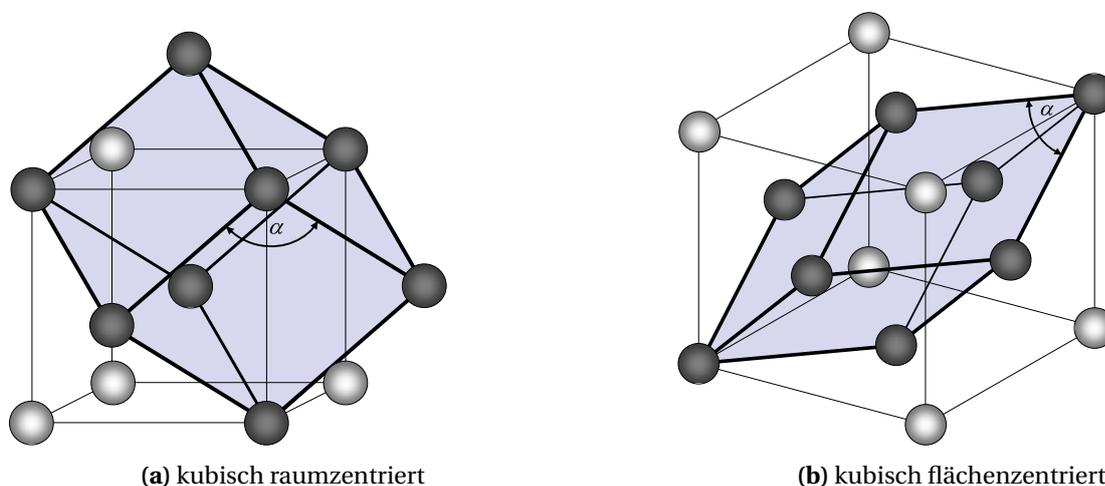
## Kubische Gitter

Der kubischen Kristallstruktur lassen sich drei verschiedene BRAVAIS-Gitter zuordnen, das kubisch primitive Gitter *sc* (engl. *simple cubic*), kubisch raumzentriertes Gitter *bcc* (engl. *body centred cubic*) und das kubisch flächenzentrierte Gitter *fcc* (engl. *face centred cubic*).

**Tabelle 3:** Eigenschaften kubischer Kristallgitter

Eigenschaft	sc	bcc	fcc
Koordinationszahl	6	8	12
Gitterpunkte	(0,0,0)	(0,0,0), (0.5,0.5,0.5)	(0,0,0), (0.5,0,0.5), (0.5,0.5,0), (0,0.5,0.5)
Kantenlänge	$a\sqrt{2}$	$a\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
Packungsdichte	0.52	0.68	0.74 (dichtest)
Vorkommen	nicht natürlich	Alkalimetalle, Eisen, Chrom, Barium	Edelgaskristalle, Kupfer, Silber, Gold, Nickel

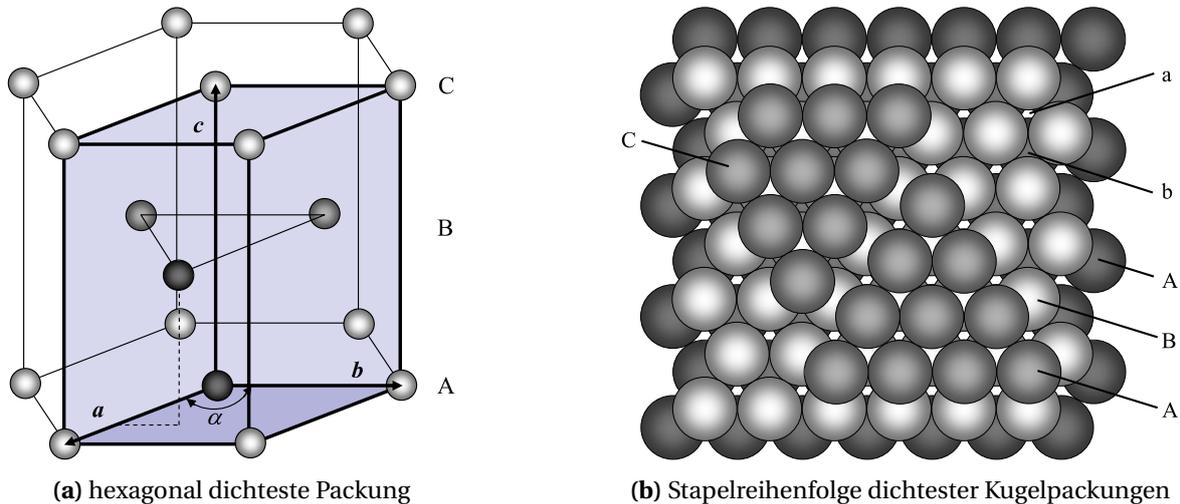
Für das kubisch primitive Gitter enthält die klassisch, zentrierte Einheitszelle einen Gitterpunkt. Für die bcc und fcc Struktur enthält die zentrierte Einheitszelle mehr als einen Gitterpunkt. Dies ist in Abbildung 7 dargestellt.



**Fig. 7:** Kubisch raumzentriertes und flächenzentriertes Gitter. Die primitive Elementarzelle ist blau hervorgehoben. Im bcc Gitter ist der Achsenwinkel  $\alpha \approx 109^\circ$  und im fcc Gitter  $\alpha = 60^\circ$ . Abbildung aus [1].

### Hexagonal dichteste Packung

Neben dem kubisch flächenzentrierten Gitter existiert noch eine weitere Anordnung, die zum höchstmöglichen Packungsverhältnis (0.74) führt, nämlich die hexagonal dichteste Packung *hcp* (engl. *hexagonal close packed*). Viele Metalle wie Beryllium, Magnesium, Kadmium, Titan oder Kobalt weisen diese Struktur auf. Abstand und Anzahl nächster Nachbarn entspricht dem des fcc Gitters.

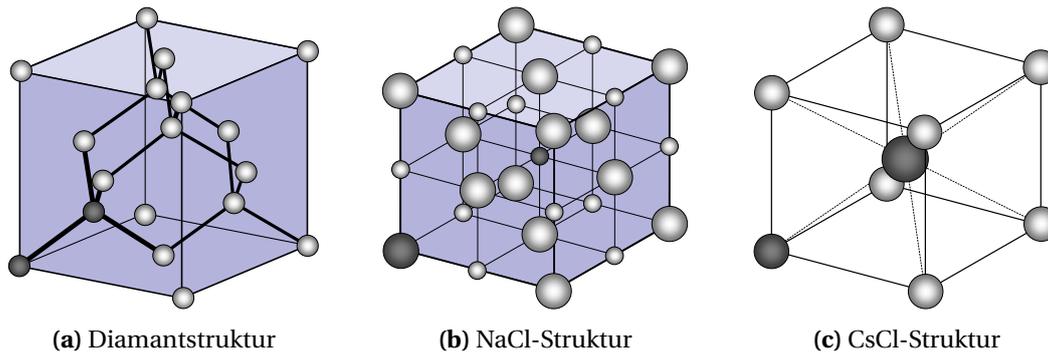


**Fig. 8:** Elementarzelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die primitive Elementarzelle enthält zwei Gitterpunkte. Die Stapelreihenfolge der Atome lautet ABAB, während im fcc Gitter die Stapelreihenfolge ABCABC ist. Abbildung aus [1].

### Weitere Strukturen

Aus den vorhergehend betrachteten Gittern lassen sich weitere Kristallstrukturen bilden.

- a.) *Diamantgitter:* Viele Elemente wie C, Si, Ge, Zn kristallisieren in der Diamantstruktur. Dabei handelt es sich um zwei ineinandergestellte fcc-Gitter. Die Basis besteht aus zwei identischen Atomen bei  $(0,0,0)$  und  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Jedes Atom ist mit vier Nachbarn verbunden, welches eine dreidimensionale kovalente ( $sp^3$ ) Bindung ermöglicht. Das Packungsverhältnis ist nur 0,34.
- b.) *Zinkblende Struktur:* Diamantstruktur mit zweiatomiger Basis  
Beispiele: ZnS, GaAs, ZnSe, SiC
- c.) *Wurtzitstruktur:* hcp-Struktur mit zweiatomiger Basis  
Beispiele: ZnS, ZnO, ZnTe, GaN, CdS
- d.) *Natriumchlorid-Struktur:* fcc-Struktur zweiatomiger Basis mit 6 nächsten Nachbarn an den Positionen:  $(0,0,0)$  und  $(0.5,0.5,0.5)$   
Beispiele: NaCl, AgBr, KBr, MnO
- e.) *Cäsium-Chlorid-Struktur:* sc-Gitter zweiatomiger Basis  
Beispiele: CsCl, AlNi, TeCl, CsBr



**Fig. 9:** Mehratomige Basen verschiedener Gittertypen. Obwohl beim Diamantgitter nur gleichartige Atome auftreten, ist die Basis zweiatomig. Abbildung aus [1].

## 1.8 Reale Kristalle

Bisher wurde nur von idealen Kristallen ausgegangen. Tatsächlich werden viele physikalische Eigenschaften realer Materialien durch Defekte geprägt, welche sich als Abweichungen von der periodischen Anordnung der Gitterbausteine ergeben.

### Punktdefekte

Punktdefekte entstehen dadurch, dass Atome aus dem Kristall entfernt oder hinzugefügt werden. Der einfachste denkbare Effekt ist eine *Leerstelle* (vacancies) oder SCHOTTKY-Defekt, welcher vor allem in einfach aufgebauten Festkörpern auftritt und bei Metallen und Ionenkristallen eine Rolle spielt. Eine andere Art von Defekten sind Zwischengitteratome (interstitials), in einem normalerweise nicht besetzten Platz des Kristalls. Verlässt ein Atom oder Ion seinen Gitterplatz und wird zum Zwischengitterdefekt, dann wird von einem FRENKEL-Paar gesprochen. Weiterhin können Fremdatome im Kristall vorkommen, entweder substituiert oder interstitiell vorkommen.

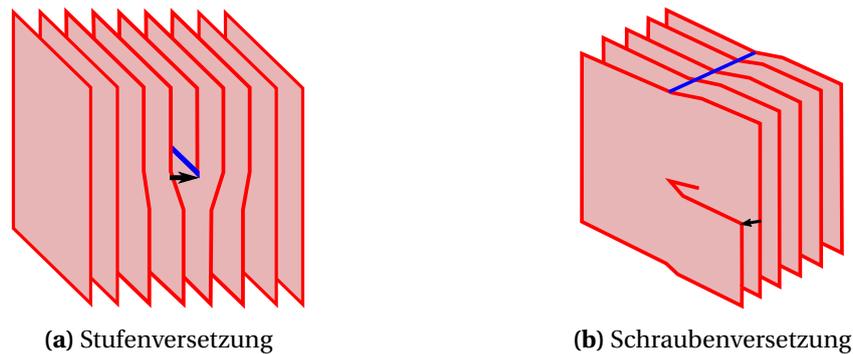
### Ausgedehnte Defekte / Versetzungen

Eine Versetzung ist eine Störung der Periodizität des Kristallgitters entlang einer Linie. Versetzungen können beim Kristallwachstum, Eigenspannungen im Kristall oder als Folge plastischer Verformungen auftreten. Die Richtung der Versetzung wird durch den BURGERSVEKTOR angegeben, dessen Betrag der Entfernung zwischen zwei Atomen in Versetzungsrichtung entspricht. Es lassen sich zwei Arten unterscheiden:

- *Stufenversetzung*: BURGERSVEKTOR und Versetzungslinie verlaufen orthogonal.
- *Schraubenversetzung*: BURGERSVEKTOR und Versetzungslinie liegen parallel.

### Korngrenzen

Korngrenzen sind zweidimensionale Gitterfehler. Die Korngrenze trennt in einem Kristall Bereiche unterschiedlicher Ausrichtung. Die Grenzen können dabei wahllos verlaufen, gegeneinander verkippt sein oder als Zwillingsgrenzen auftauchen.



**Fig. 10:** Versetzungsarten. In blau ist die Versetzungslinie gekennzeichnet und in schwarz der BURGERSVEKTOR.

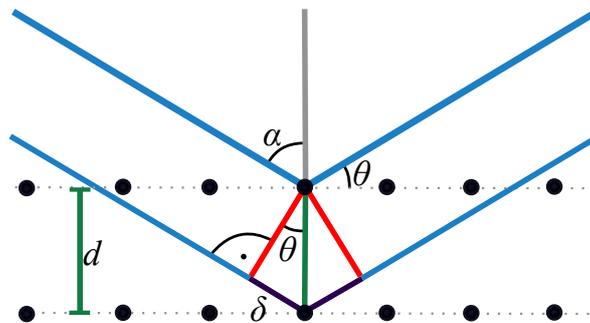
## 1.9 Beugung von Wellen am Kristall

Teilchen mit einem Wellencharakter (Photonen, Neutronen, Elektronen, Atome) werden an den Ebenen des Kristalls gebeugt.

Die Phasenbeziehung bleibt unverändert und es tritt konstruktive Interferenz auf, wenn die in Abbildung 11 dunkelblau gekennzeichnete Wegdifferenz zwischen oberem und unterem Wellenzug (der Gangunterschied  $2\delta$ ) einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda$  entspricht. Mit  $\delta = d \sin\theta$  folgt die

$$\boxed{n \cdot \lambda = 2d \sin(\theta)} \quad \text{BRAGG-Bedingung.} \quad (1.15)$$

Die BRAGG-Reflexion tritt nur für  $\lambda \leq 2d$  auf. Bei den typischen Gitterkonstanten lässt sich dies bei EM-Strahlung nur mithilfe von Röntgenstrahlung realisieren.



**Fig. 11:** Geometrische Herleitung der BRAGG-Bedingung aus [4].

Alternativ können Teilchen mit der DE-BROGLIE-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{mit} \quad p = \frac{mv}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (1.16)$$

verwendet werden. Dafür sind beispielsweise Elektronen mit Energien von  $E \geq 100 \text{ eV}$  nötig. Dabei sind Elektronen nur für die Untersuchung dünner Schichten geeignet. Neutronen und Röntgenstrahlen dringen tiefer in den Kristall ein. Zudem wechselwirken Photonen und Elektronen mit den Elektronen im Kristall, während Atome und Neutronen mit den Kernen wechselwirken.

### Elementare Streutheorie

Die Verteilung der Streuzentren (Elektronen oder Kerne) wird durch die *Streudichteverteilung*  $\varrho(\mathbf{r})$  charakterisiert. Zunächst fällt eine ebene Welle

$$A(t) = A_0 \exp[-i(\omega_0 t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})] \quad (1.17)$$

auf das Streuzentrum ein, wird dieses zum Ausgangspunkt einer Kugelwelle, deren Amplitude folgendermaßen beschrieben werden kann:

$$A_z(t) = \frac{\tilde{A}}{R} \exp[-i(\omega_0 t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R})], \quad (1.18)$$

wobei  $R$  den Abstand vom Streuzentrum und  $\tilde{A}$  die Streuwahrscheinlichkeit charakterisiert. Es soll nun ein Zusammenhang zwischen der Streuintensität und der Streudichteverteilung  $\varrho(\mathbf{r})$  hergestellt werden. Im Experiment ist der Abstand des Detektors groß gegenüber der Probe, sodass die Streuwelle am Detektor als ebene Welle aufgefasst werden kann.

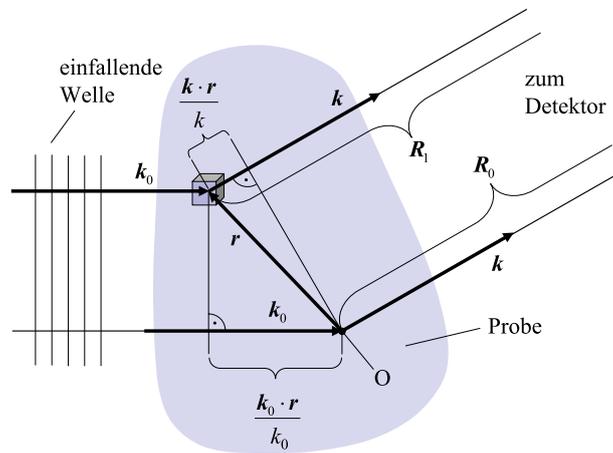


Fig. 12: Herleitung der Streuamplitude. Abbildung aus [1].

Der Gangunterschied zwischen zwei Streuzentren kann nun geometrisch aus Abb. 12 hergeleitet werden und beträgt

$$\Delta S = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{k} - \frac{\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}{k_0}. \quad (1.19)$$

Unter der Annahme elastischer Streuung  $k = k_0$  ergibt sich die Phasendifferenz zu  $\delta\varphi = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}$ . Für den Beitrag  $dA_S(\mathbf{r}, t)$  des Volumenelements  $dV$  am Ort  $\mathbf{r}$  zur Amplitude der Streustrahlung gilt nun

$$dA_S(\mathbf{r}, t) = \varrho(\mathbf{r}) A_Z dV = \frac{\tilde{A}}{R_1} \varrho(\mathbf{r}) e^{-i[\omega_0 t - kR_1 + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}]} dV. \quad (1.20)$$

Hierbei angenommen, dass die Welle nur einmal gestreut wird (BORN'sche Näherung). Durch Integration über das Probenvolumen  $V_P$  und  $R \approx R_0$  (großer Abstand) ergibt sich

$$A_S(t) = \frac{\tilde{A}}{R_0} e^{-i(\omega_0 t - kR_0)} \int_{V_P} \varrho(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} dV. \quad (1.21)$$

Vor dem Integral stehen nur Größen, deren Wert durch die Versuchsdurchführung bestimmt sind. Die Information über die Verteilung der Streuzentren  $\rho(\mathbf{r})$  steckt im Integral, welches als *Streuamplitude* bezeichnet wird

$$\mathcal{A}(\mathbf{K}) = \int_{V_p} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} dV. \quad (1.22)$$

Dabei wurde der *Streuvektor*  $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  eingeführt. Bei der Streuamplitude handelt es sich um die Fourier-Transformierte der Streudichteverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  welche sich nun über folgende Beziehung bestimmen lässt:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{V_p} \mathcal{A}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d^3K. \quad (1.23)$$

## 1.10 Reziprokes Gitter

Kristalle sind translationssymmetrisch und periodisch. Somit lässt sich die Streudichteverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  in eine Fourier-Reihe entwickeln mit der Form

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} \rho_{hkl} e^{i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.24)$$

wobei  $h, k$  und  $l$  unabhängige ganze Zahlen sind. Die Fourier-Koeffizienten  $\rho_{hkl}$  sind über die Gleichung

$$\rho_{hkl} = \frac{1}{V_Z} \int_{V_Z} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}} dV \quad (1.25)$$

definiert. Die Vektoren  $\mathbf{G}_{hkl}$  legen ein neues, schiefwinkliges Koordinatensystem fest mit

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3. \quad (1.26)$$

Da  $h, k$  und  $l$  nur diskrete Werte annehmen, wird damit ein neues Gitter, das *reziproke Gitter* aufgespannt mit den Basisvektoren  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  und  $\mathbf{b}_3$ . Mit der Periodizität  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  und der Ortsunabhängigkeit der Koeffizienten  $\rho_{hkl}$  folgt

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} \Rightarrow \mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi n, \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (1.27)$$

Führt man das Skalarprodukt aus, sieht man, dass diese Bedingung nur dann für beliebige Koeffizienten der Vektoren gelten kann, wenn

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (1.28)$$

Für die Basisvektoren des reziproken Gitters folgt damit der Zusammenhang

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_Z} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V_Z} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V_Z} (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2). \quad (1.29)$$

Das Volumen  $V_Z = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3$  hängt mit dem Volumen der Elementarzelle im reziproken Raum über

$$(\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{b}_3 = \frac{(2\pi)^3}{V_Z} \quad (1.30)$$

zusammen. Die Vektoren im reziproken Gitter haben die Dimension einer inversen Länge, daher wird auch vom *k-Raum* oder *Impulsraum* gesprochen. In der nachfolgenden Tabelle sind einige wichtige reziproke Gitterstrukturen aufgelistet.

**Tabelle 4:** Gitter und zugehöriges reziprokes Gitter.

Gitterart	reziprokes Gitter
Kubisch primitiv	Kubisch primitiv
Kubisch flächenzentriert	Kubisch raumzentriert
Kubisch raumzentriert	Kubisch flächenzentriert
Hexagonal	Hexagonal

## 1.11 Streuung an Kristallen

Bei der Diskussion des Streuvorgangs in Kapitel 1.9 wurde ersichtlich, dass die Amplitude des Streusignals proportional zur Streuamplitude  $\mathcal{A}(\mathbf{K})$  ist. Für die beobachtete Streuintensität  $I(\mathbf{K})$  gilt nun

$$I(\mathbf{K}) \propto |\mathcal{A}(\mathbf{K})|^2 = \left| \int_{V_P} \varrho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} dV \right|^2. \quad (1.31)$$

Für die Strukturbestimmung ist nur die Variation der gestreuten Intensität von der Beobachtungsrichtung von Bedeutung, deren Information ausschließlich in  $|\mathcal{A}(\mathbf{K})|^2$  steckt. Wird die Entwicklung der Streudichteverteilung (1.24) in (1.31) eingesetzt ergibt sich

$$|\mathcal{A}(\mathbf{K})|^2 = \left| \sum_{h,k,l} \varrho_{hkl} \int_{V_P} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} dV \right|^2. \quad (1.32)$$

Da die Funktion  $\exp[i(\mathbf{G}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}]$  oszilliert, mitteln sich die Beiträge weg, wenn die Integration über ein gegenüber der Perioden der Oszillationen großes Streuvolumen integriert wird. Ausgenommen von der Auslöschung sind spezielle Beobachtungsrichtungen, welche

$$\mathbf{K} = \mathbf{G} \quad \text{Streubedingung} \quad (1.33)$$

erfüllen. Formal lässt sich das Ergebnis durch die Beziehung

$$\int_{V_P} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} dV \simeq \begin{cases} V_P & (\mathbf{K} = \mathbf{G}) \\ 0 & (\mathbf{K} \neq \mathbf{G}) \end{cases} \quad (1.34)$$

ausdrücken. Bei endlichem Probenvolumen oder endlicher Eindringtiefe der Strahlung ist die Streubedingung etwas *aufgeweicht*.

Wird nun die Streuintensität mithilfe von (1.32) berechnet, so stellen wir fest, dass die Summation entfällt, denn jeder reziproke Gittervektor  $\mathbf{G}_{hkl}$  repräsentiert einen Fourier-Koeffizienten  $\varrho_{hkl}$  der Streudichteverteilung. Damit ergibt sich für die Streuintensität der Ausdruck

$$|\mathcal{A}(\mathbf{K} = \mathbf{G})|^2 = |\varrho_{hkl}|^2 V_P^2. \quad (1.35)$$

### Ewald-Kugel

Fällt Strahlung mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_0$  auf einen zufällig orientierten Kristall, so wird normalerweise keine Reflexion der Röntgenstrahlung auftreten, da die Streubedingung (1.33) nicht erfüllt ist. Bei elastischer Streuung (Energieerhaltung)  $k_0 = k$  lässt sich die Orientierung des Kristalls durch die Konstruktion der *Ewald-Kugel* geometrisch veranschaulichen.

Wie in Abb. 13 veranschaulicht, stellt man das reziproke Gitter dar und zeichnet  $\mathbf{k}_0$  derart ein, dass sein Endpunkt auf einem reziproken Gitterpunkt liegt. Dann schlägt man einen Kreis mit Radius  $k_0$  um den Anfangspunkt, um die Menge aller Streuvektoren  $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  für eine elastische Streuung zu kennzeichnen. Die Streubedingung ist erfüllt, wenn die Ewald-Kugel einen reziproken Gitterpunkt berührt.

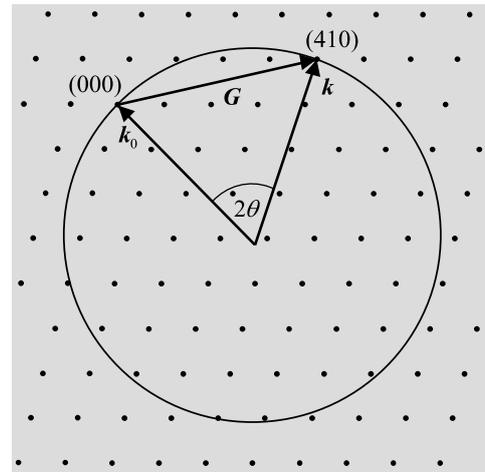


Fig. 13: 2D Darstellung der Ewald-Kugel aus [1].

## 1.12 Wigner-Seitz-Zelle und Brillouin-Zone

Zur Beschreibung der Elektronenverteilung innerhalb der Elementarzelle, vereinfacht sich häufig die Rechnung, wenn der Gitterpunkt mit dem Zentrum der Elementarzelle zusammenfällt. Die *Wigner-Seitz-Zelle* schließt den Raum ein, der dem ausgewählten Gitterpunkt näher liegt, als jedem anderen Gitterpunkt.

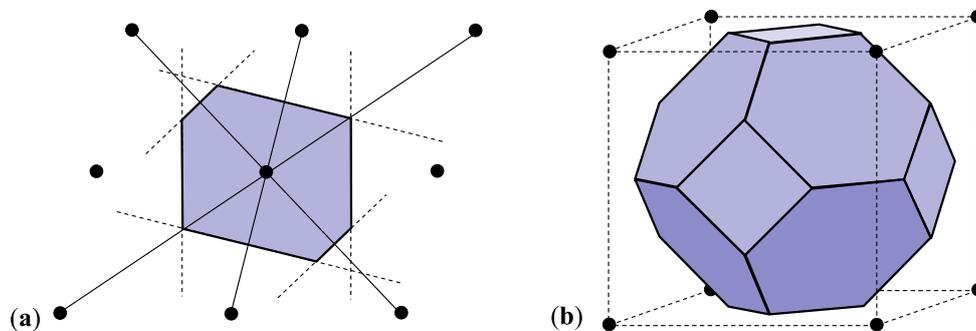


Fig. 14: a.) Zweidimensionale Wigner-Seitz-Zelle eines schiefwinkligen Gitters.  
b.) Wigner-Seitz-Zelle des kubisch raumzentrierten Gitters. Abbildung aus [1].

*Konstruktionsvorschrift:* Die Verbindungsstrecken zu allen Nachbarpunkten des Gitters werden halbiert und die Mittelsenkrechte konstruiert. Bei 3D-Gittern wird eine Ebenennormale errichtet und das entstehende Polyeder ist die Wigner-Seitz-Zelle.

Wie im realen Gitter lässt sich auch eine Wigner-Seitz-Zelle im reziproken Gitter definieren. Sie wird als *erste Brillouin-Zone* bezeichnet und besitzt fundamentale Bedeutung in der Festkörperphysik. Das Konstruktionsprinzip der Wigner-Seitz-Zelle für weiter entfernte Gitterpunkte lässt sich benutzen, um BRILLOUIN-Zonen höherer Ordnung zu konstruieren.

Für eine *lineare Kette* ergibt sich im reziproken Raum eine Kette mit der Gitterkonstanten  $2\pi/a$ . Die erste BRILLOUIN-Zone liegt im Wellenzahlbereich  $-\pi/a < k < \pi/a$ . Die Zonen höherer Ordnung schließen sich außen an, siehe Abb. 15.

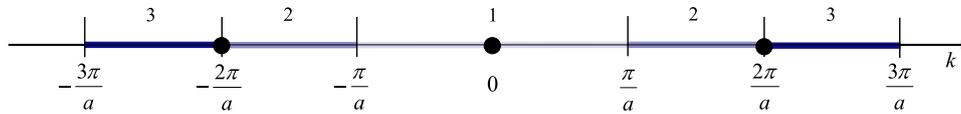


Fig. 15: BRILLOUIN-Zonen einer linearen Kette. Abbildung aus [1].

In höheren Dimensionen bestehen die BRILLOUIN-Zonen aus mehreren Teilen, besitzen jedoch die gleiche Fläche/Volumen wie die erste BRILLOUIN-Zone.

Der Aufpunkt des reziproken Gitters wird als  $\Gamma$ -Punkt bezeichnet. Es ist üblich, Punkte hoher Symmetrie mit Abkürzungen aus der Gruppentheorie wie  $\Gamma, L, K, X$  zu benennen.

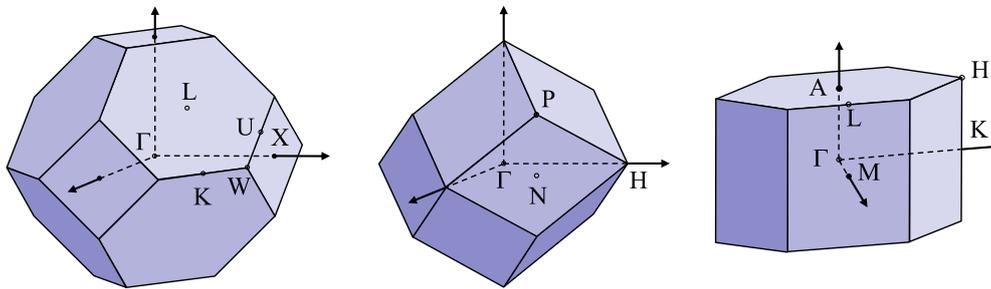


Fig. 16: BRILLOUIN-Zone des kubisch flächenzentrierten (links), des kubisch raumzentrierten (Mitte) und des hexagonalen (rechts) Gitters. Abbildung aus [1].

Ein Vergleich von Abb. 16 mit 14 zeigt, dass die 1. BRILLOUIN-Zone des kubisch flächenzentrierten Gitters der Wigner-Seitz-Zelle des kubisch raumzentrierten Gitters entspricht. Dies gilt ebenfalls auch umgekehrt.

### 1.13 Strukturfaktor

Durch bisherige Überlegungen zur Streuung an Kristallen lies sich bisher nur voraussagen, welche Reflexe auftreten können. Die *Intensität* der Reflexe wird durch die Fourier-Koeffizienten  $\rho_{hkl}$  der Streudichteverteilung bestimmt und enthält Information über den Aufbau der Basis. Es ist sinnvoll die einzelnen Atome getrennt zu betrachten und diese dann aufzusummieren. Dafür wird der Ortsvektor, wie in Abbildung 17 gezeigt, aufgespalten:  $\mathbf{r} = \mathbf{R}_m + \mathbf{r}_\alpha + \mathbf{r}'$ .  $\mathbf{R}_m$  legt die Lage der Elementarzelle fest und  $\mathbf{r}_\alpha$  zeigt zum Zentrum der einzelnen Atome. Analog zu Gleichung (1.25) wird nun über den Ortsvektor  $\mathbf{r}'$  integriert, der die Lage des Streuvolumens  $dV'$  angibt. Es ergibt sich der Zusammenhang

$$\begin{aligned} \rho_{hkl} &= \frac{1}{V_Z} \int_{V_Z} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} dV = \frac{1}{V_Z} \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_\alpha} \int_{V_\alpha} \rho_\alpha(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}'} dV' \\ &= \frac{1}{V_Z} \sum_{\alpha} f_\alpha(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_\alpha}. \end{aligned} \tag{1.36}$$

Die Integration der Streudichteverteilung erfolgt über das Volumen  $V_\alpha$  der einzelnen Atome. In der letzten Zeile wurde als Abkürzung der *Atom-Strukturfaktor*  $f_\alpha(\mathbf{G})$  eingeführt. Die

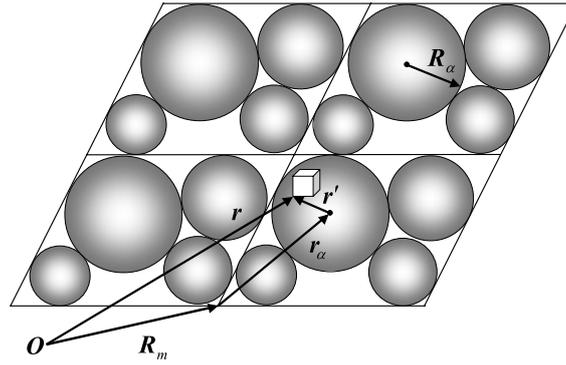


Fig. 17: Aufspaltung des Ortsvektors bei der Herleitung des Strukturfaktors aus [1].

Summation vereinfacht sich, wenn die Lage der Atome mithilfe der Basisvektoren des realen Gitters ausgedrückt wird:  $\mathbf{r}_\alpha = u_\alpha \mathbf{a}_1 + v_\alpha \mathbf{a}_2 + w_\alpha \mathbf{a}_3$ . Wird das Skalarprodukt in (1.36) ausgeführt, ergibt sich für den *Strukturfaktor*  $\mathcal{S}_{hkl} = \rho_{hkl} V_Z$  als Ergebnis

$$\mathcal{S}_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{G}) e^{-2\pi i(hu_{\alpha} + kv_{\alpha} + lw_{\alpha})} \quad (1.37)$$

### Beispiele

Für den Strukturfaktor eines bcc-Gitters mit einfacher Basis gilt:

$$\mathcal{S}_{hkl} = f \left[ 1 + e^{i\pi(h+k+l)} \right] = \begin{cases} 2f & h+k+l \text{ gerade,} \\ 0 & h+k+l \text{ ungerade} \end{cases} \quad (1.38)$$

Für den Strukturfaktor des kubisch primitiven Cäsiumchlorids mit der zweiatomigen Basis  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Cl}^-$  ergibt sich:

$$\mathcal{S}_{hkl} = \begin{cases} f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}} & h+k+l \text{ gerade,} \\ f_{\text{Cs}} - f_{\text{Cl}} & h+k+l \text{ ungerade} \end{cases} \quad (1.39)$$

Der Strukturfaktor im kubisch flächenzentrierten Natriumchlorid mit zweiatomiger Basis ergibt folgendes:

$$\mathcal{S}_{hkl} = \begin{cases} f_1 + f_2 & h, k, l \text{ gerade,} \\ f_1 - f_2 & h, k, l \text{ ungerade} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1.40)$$

### Atom-Strukturfaktor

Bei der Diskussion der Streuintensität wurde bisher das *Streuvermögen* der einzelnen Atome außer Acht gelassen. Es wird nun nochmals der in (1.36) verwendete *Atom-Strukturfaktor* betrachtet

$$f_{\alpha}(\mathbf{K}) = \int_{V_{\alpha}} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} dV. \quad (1.41)$$

Im entsprechenden Ausdruck wurde der reziproke Gittervektor  $\mathbf{G}$  durch den Streuvektor  $\mathbf{K}$  ersetzt, da das Streuvermögen einzelner Atome nicht von der Kristallstruktur abhängt. Für Röntgenstrahlung wird der Atom-Strukturfaktor als *atomarer Streufaktor* oder *Atomformfaktor* bezeichnet. Die Ladung der Atome wird als kugelsymmetrisch mit verschwindender Ladungsdichte zwischen den Atomen angenommen. Somit hängt der Streufaktor nur noch von  $|\mathbf{K}|$  ab und es ergibt sich in Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} f_\alpha(K) &= \int_0^{R_\alpha} dr \int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \varrho_\alpha(r) r^2 \sin \vartheta e^{-iKr \cos \vartheta} \\ &= \int_0^{R_\alpha} 4\pi r^2 \varrho_\alpha(r) \frac{\sin(Kr)}{Kr} dr. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Dabei ist  $\vartheta$  der Polarwinkel zwischen  $\mathbf{K}$  und  $\mathbf{r}$ . Für die vollständige Berechnung des Atomformfaktors muss die Ladungsdichteverteilung  $\varrho(r)$  bekannt sein. Im einfachsten Fall des freien Wasserstoffatoms lässt sie sich durch das Quadrat der bekannten Wellenfunktion  $\Psi_0(r)$  bestimmen

$$\varrho(r) = |\Psi_0(r)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right), \quad a_0 \text{ Bohrradius} \quad (1.43)$$

Wird dies in (1.42) eingesetzt und der Limes  $R_\alpha \rightarrow \infty$  gebildet, ergibt sich

$$f_H(K) = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{1}{2} a_0 K\right)^2\right]^2}. \quad (1.44)$$

Im Grenzfall  $Kr \rightarrow 0$  vereinfacht sich (1.42) zu einer Integration über die Streudichtedichte-Verteilung, die als Ergebnis die Gesamtzahl  $Z$  der Elektronen liefert. Es gilt daher

$$f(Kr \rightarrow 0) \approx \int_0^{R_\alpha} 4\pi r^2 \varrho(r) dr = Z. \quad (1.45)$$

Die Streuintensität ist proportional zu  $f^2$ , somit ist sie für kleine Streuwinkel proportional zu  $Z^2$  und wird nur durch die Elektronenzahl bestimmt.

## 1.14 Debye-Waller-Faktor

Die Verbreiterung von Beugungsreflexen wird einerseits von der Dispersion und Divergenz der verwendeten Strahlung und andererseits von der endlichen Eindringtiefe oder Unordnung im Kristall verursacht. Es stellt sich allerdings die Frage, ob die Reflexbreite auch von der *Temperatur* abhängt. Experimentell zeigt sich jedoch, dass die Temperatur nicht die Reflexbreite, aber deren *Intensität* beeinflusst. Um dies zu zeigen wird der *Debye-Waller-Faktor* eingeführt.

Sei  $\mathbf{u}(t)$  die momentane Auslenkung eines Gitteratoms aus seiner Gleichgewichtslage aufgrund der thermischen Bewegung, ergibt sich der zeitliche Mittelwert des *Strukturfaktors* zu:

$$\langle \mathcal{S}_{hkl} \rangle = \sum_i f_i \langle e^{-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_i + \mathbf{u})} \rangle = \left( \sum_i f_i e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i} \right) \langle e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}} \rangle. \quad (1.46)$$

Da  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{u} \ll 1$ , weil die Auslenkung der Atome klein gegenüber dem Gittervektor ist, kann die TAYLORENTWICKLUNG von  $\langle \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}) \rangle$  nach dem dritten Glied abgebrochen werden und es ergibt sich

$$\langle e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}} \rangle = 1 - i\langle \mathbf{G} \cdot \mathbf{u} \rangle - \frac{1}{2}\langle (\mathbf{G} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle - \dots \approx 1 - \frac{1}{2}G^2\langle u^2 \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle, \quad (1.47)$$

da für unabhängig schwingende Atome  $\langle \mathbf{G} \cdot \mathbf{u} \rangle = 0$  ist.  $\theta$  steht für den Winkel zwischen  $\mathbf{G}$  und  $\mathbf{U}$  mit der räumlichen Mittelung  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ . Damit folgt

$$\langle e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}} \rangle \approx 1 - \frac{1}{6}G^2\langle u^2 \rangle. \quad (1.48)$$

Dabei handelt es sich um den Anfang einer Reihendarstellung der Funktion  $\exp\left(-\frac{G^2\langle u^2 \rangle}{6}\right)$ . In guter Näherung lässt sich nun schreiben:

$$\langle \mathcal{S}_{hkl} \rangle = \underbrace{\left( \sum_i f_i e^{-i} \right)}_{\text{Strukturfaktor}} \underbrace{\exp\left(-\frac{1}{6}G^2\langle u^2 \rangle\right)}_{\text{T-Abhängigkeit}}. \quad (1.49)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Streuintensität lässt sich damit durch

$$I(T) = I_0 D_{hkl} = I_0 e^{-\frac{1}{3}G^2\langle u^2 \rangle} \quad (1.50)$$

ausdrücken, wobei  $I_0$  die Streuintensität des starren Gitters beschreibt. Der Faktor  $D_{hkl}$  wird nun als *Debye-Waller-Faktor* bezeichnet. Aufgrund der Proportionalität des Auslenkungsquadrates  $\langle u^2 \rangle$  zur Temperatur, zeigt sich, dass die *Intensität* der Reflexe mit steigender Temperatur *abnimmt*. Zudem sinkt der Debye-Waller-Faktor für höhere Indizierung. In Richtung des absoluten Nullpunktes strebt  $\langle u^2 \rangle$  einen konstanten, aber endlichen Wert an, welcher die Nullpunktsbewegung der Atome widerspiegelt.

## 1.15 Experimentelle Methoden

Strukturuntersuchungen von Festkörpern können durch Bestrahlung mit verschiedenen Teilchen erfolgen, am häufigsten werden Photonen, Neutronen und Elektronen verwendet.

- *Photonen* können auf unterschiedliche Art erzeugt werden. Typische Photonquellen sind Bremsstrahlung einer Röntgenröhre, charakteristische Röntgenlinien durch Dipolübergänge im Atom oder Synchrotronstrahlung. Photonendetektoren sind beispielsweise Photoplatten, Röntgenfilme, Halbleiter- und Szintillationsdetektoren.
- *Neutronen* werden im Reaktor erzeugt und können über Kernreaktionen, z. B. der Neutroneneinfang von Bor  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$  in Zählrohren detektiert werden.
- freie *Elektronen* können aus einem Metall mithilfe von Feldemission oder thermischer Emission herausgelöst werden. Zur Detektion werden häufig Photonendetektoren verwendet.

Die Auswahl der Strahlungsart wird bestimmt durch die Größe der Probe (für Neutronenstreuung werden große Proben benötigt), Oberflächen- und Volumeneigenschaften, Material und Wirkungsquerschnitte. Aufgrund des vergleichsweise geringen technischen Aufwands werden meist Röntgenstrahlen verwendet.

### Drehkristallverfahren

Hier wird mit monochromatischer Strahlung und Einkristallen gearbeitet. Die Probe und der Detektor werden synchron um eine Achse gedreht. Es tritt immer dann ein Reflex auf, wenn ein Netzebenenchar im Verlauf der Drehung die Bragg-Bedingung erfüllt

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \vartheta. \quad (1.51)$$

**Einschub:** Viererschreibweise der MILLER'schen Indizes. Für hexagonale und trigonale Kristalle wird ein vierter Index eingeführt, um symmetrieäquivalente Flächen leichter zu identifizieren. Die neue Schreibweise lautet dann

$$(hkl) \quad \text{mit } i = -(h + k). \quad (1.52)$$

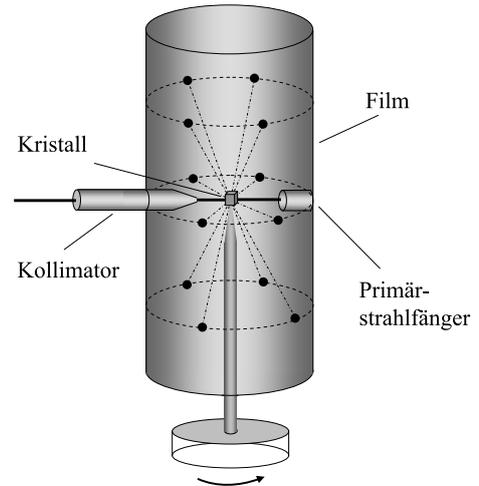


Fig. 18: Drehkristallmethode [1].

Durch Permutation der ersten drei Indizes z. B. bei  $(1, 0, \bar{1}, 0)$ ,  $(0, 1, \bar{1}, 0)$ ,  $(1, \bar{1}, 0, 0)$  ergeben sich die Flächen des hexagonalen Gitters.

### Debye-Scherrer-Verfahren

Das auch als *Pulvermethode* bezeichnete Verfahren benötigt nur kleine Proben und keine Einkristalle zur Strukturuntersuchung. Hiermit lassen sich Gitterkonstanten sehr genau bestimmen. Die polykristalline Probe wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Fällt der Strahl auf die Probe, dann verursachen alle Netzebenen, welche die BRAGG-Bedingung erfüllen einen Reflex, der mit dem Primärstrahl den Winkel  $2\vartheta$  einschließt. Aufgrund der regellosen Anordnung der Netzebenen ergibt sich ein Kegel, der in Form von *Debye-Scherrer-Ringen* auf dem Röntgenfilm sichtbar wird.

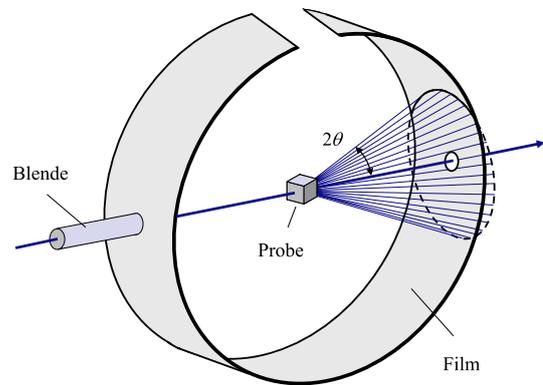


Fig. 19: Debye-Scherrer-Kamera [1].

### Laue-Verfahren

Beim LAUE-Verfahren wird ein Einkristall mit einem kontinuierlichen Spektrum bestrahlt. Dabei erfüllen viele Kristallebenen gleichzeitig die Streubedingung (1.33) und geben Anlass zu Reflexen. Für die Phasendifferenz gilt dann  $\Delta\varphi = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r} = 2\pi n$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{a}_i &= n_i 2\pi & \text{mit } n_i &= h, k, l \\ \Rightarrow \Delta\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{b}_i &= n_i 2\pi & \Rightarrow \Delta\mathbf{k} &= \mathbf{G}, \end{aligned} \quad (1.53)$$

d. h. konstruktive Interferenz ergibt sich nur dann, wenn die Änderung des Wellenvektors gleich einem Gittervektor  $\mathbf{G}$  im reziproken Raum entspricht.

## 2 Dynamik des Gitters

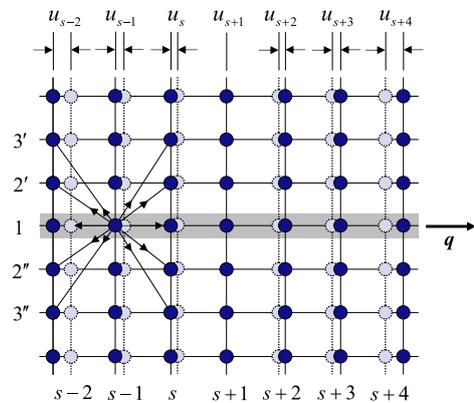
Die meisten Festkörpereigenschaften lassen sich grob auf die Bewegung der Atome um ihre Gleichgewichtslage (Gitterdynamik) oder auf die Bewegung fast freier Elektronen zurückführen.

Durch die Gitterdynamik lassen sich die Ausbreitung von Schallwellen, thermische Eigenschaften (Ausdehnung, spezifische Wärme, Leitfähigkeit) und mechanische Eigenschaften erklären. Die Aufteilung zwischen Elektronen und Atomen ist möglich, da sich Elektronen aufgrund ihrer Masse viel schneller bewegen als die schweren Atomkerne. Werden die Atome ausgelenkt, so stellt sich *instantan* eine neue Elektronenverteilung ein, was zu einer Erhöhung der Gesamtenergie führt. Kehren die Atome in die Ausgangslage zurück, wird die aufgewandte Energie vollständig zurückgewonnen und es findet keine Anregung der Elektronen statt. Dies erlaubt eine separate Betrachtung dieser Untersysteme und wird als *adiabatische Näherung* oder *Born-Oppenheimer-Näherung* bezeichnet.

### 2.1 Gitterschwingungen

Zunächst sollen die Eigenschwingungen des Gitters genauer betrachtet werden. Dabei wird eine weitgehende Vereinfachung durchgeführt: Es wird eine *lineare Kette* betrachtet. Es lässt sich plausibel machen, dass die daraus hergeleiteten Resultate der Realität durchaus nahe kommen.

Wird die Ausbreitung einer ebenen Welle in eine Kristallrichtung hoher Symmetrie betrachtet, kompensieren sich aus Symmetriegründen alle Kräfte, die nicht in Auslenkungsrichtung wirken. Dies wird anhand des nebenstehenden Bildes deutlich [1]. Dabei breiten sich longitudinale Wellen in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung aus. Die augenblickliche Lage der Atome wird durch blaue, die Ruhelage durch hellblaue Punkte wiedergegeben. Auf die Atome wirken nur Kräfte längs der Ausbreitungsrichtung. Entsprechende Symmetrieargumente gelten auch bei der Ausbreitung transversaler Wellen.



Allgemein gilt, dass die Auslenkung in Richtung hoher Symmetrie rein longitudinalen oder transversalen Charakter besitzt und sich die mathematische Behandlung auf eine Dimension reduziert. Bei Wellenausbreitung in beliebigen Richtungen entfallen die Symmetrieargumente, die Wellen besitzen dann eine *gemischte Polarisation* und werden je nachdem welche Auslenkung überwiegt als *quasi-longitudinal* oder *quasi-transversal* bezeichnet.

#### Gitter mit einatomiger Basis

Zur Bestimmung der Bewegungsgleichung eines Atoms der Ebene  $s$  wird eine harmonische Näherung nach dem HOOKE'schen Gesetz durchgeführt. Bei einer kleinen Auslenkung einer

benachbarten Ebene ( $s+n$ ) auf die Ebene  $s$  wirkt eine Kraft, die proportional zur Verschiebung  $u_{s+n}$  ist. Ist die Ebene  $s$  ebenfalls ausgelenkt, so ist die resultierende Kraft  $F_s$  proportional zur Differenz  $u_{s+n} - u_s$ . Für  $F_s$  muss über alle Ebenen summiert werden und man erhält

$$F_s = \sum_n C_n (u_{s+n} - u_s), \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (2.1)$$

Die *Kraftkonstanten*  $C_n$  spiegeln die Stärke der Wechselwirkung wider. Die Bewegungsgleichung der oben dargestellten linearen Kette ergibt sich nun zu

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_n C_n (u_{s+n} - u_s). \quad (2.2)$$

Als Lösungsansatz wird eine fortschreitende Welle der Form

$$u_{s+n} = U e^{-i(\omega t - q n a)} \quad (2.3)$$

gewählt, wobei  $a$  den Gleichgewichtsabstand der Netzebenen charakterisiert. Wird dies in die Bewegungsgleichung (2.2) eingesetzt, ergibt sich

$$\omega^2 M = \sum_n C_n (1 - e^{i q n a}). \quad (2.4)$$

Aus Symmetriegründen gilt  $C_{-n} = C_n$ , weshalb die Summation auf positive Werte von  $n$  beschränkt werden kann

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^{\infty} C_n (2 - e^{i q n a} - e^{-i q n a}) = \frac{2}{M} \sum_{n=1}^{\infty} C_n [1 - \cos(q n a)]. \quad (2.5)$$

In den meisten Festkörpern fällt die Wechselwirkung zwischen den Atomen so rasch ab, dass die Summation nach dem nächsten oder übernächsten Nachbarn abgebrochen werden kann. Im ersten Fall tritt nur  $C_1$  als Kraftkonstante auf und es ergibt sich mittels Additionstheorem

$$\omega^2 = \frac{4C_1}{M} \sin^2\left(\frac{q a}{2}\right) \Rightarrow \omega = 2 \sqrt{\frac{C_1}{M}} \left| \sin\left(\frac{q a}{2}\right) \right| \quad (2.6)$$

die *Dispersionsrelation* der fortschreitenden Welle. Es existiert also ein fester Zusammenhang zwischen Frequenz und Wellenzahl.

Wird nun noch der übernächste Nachbar durch  $C_2$  berücksichtigt, ergibt sich

$$\omega = 2 \frac{C_1}{M} \sqrt{\sin^2\left(\frac{a q}{2}\right) + \frac{C_2}{C_1} \sin^2(a k)}. \quad (2.7)$$

Die Dispersionskurve ändert sich qualitativ kaum. Zum besseren Verständnis der Gitterschwingung wird die Phase benachbarter Atome betrachtet. Mithilfe des Lösungsansatzes 2.3 ergibt sich

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{U e^{-i \omega t} e^{i q (s+1) a}}{U e^{-i \omega t} e^{i q s a}} = e^{i q a}. \quad (2.8)$$

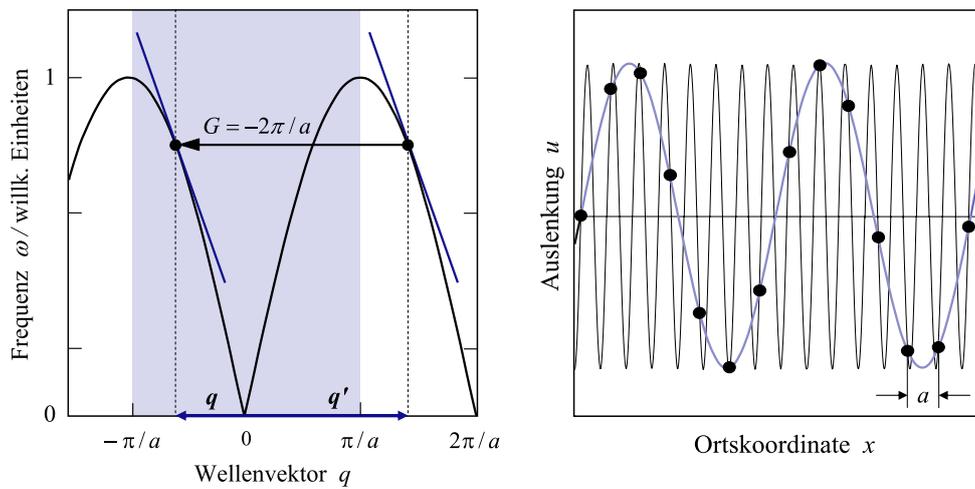
Da der Phasenunterschied benachbarter Atome nur zwischen 0 und  $2\pi$  liegen kann, lässt sich der Wellenvektor ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf die Werte

$$-\pi \leq qa \leq \pi \quad \text{oder} \quad -\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a} \quad (1. \text{ BRILLOUIN-ZONE}) \quad (2.9)$$

reduzieren. Liegt ein Wellenvektor  $q'$  außerhalb der 1. BRILLOUIN-Zone, so lässt er sich durch Addition eines reziproken Gittervektors  $2\pi p/a$  die Situation wieder in diese zurückführen

$$q' = q + \frac{2\pi p}{a} \quad p \in \mathbb{Z}. \quad (2.10)$$

Diese Vorgehensweise wird als das Prinzip der *Reduktion auf die 1. Brillouin-Zone* bezeichnet.



**Fig. 20:** Links: Dispersionskurve einer linearen Kette, durch Addition des reziproken Gittervektors  $G$  wird  $q'$  in  $q$  überführt. Abbildung aus [1].

Rechts: Periodische Auslenkung einer linearen Atomkonfiguration. Die momentane Lage lässt sich durch eine Welle mit  $\lambda < 2a$  (schwarz) oder  $\lambda > 2a$  (blau) beschreiben.

Der Wellenvektor einer Schwingung gekoppelter Massepunkte ist durch deren momentane Position definiert. Vom physikalischen Standpunkt aus ist es also nicht sinnvoll von einem Wellenverlauf zwischen den Massepunkten zu sprechen. Diese Aussage wird in Abb. 20 (rechts) deutlich, wo die ausgelenkten Atome durch zwei Wellen wiedergegeben wird.

Durch die Addition des reziproken Gittervektors ändert sich scheinbar die Ausbreitungsrichtung der Welle, siehe Abb. 20 (links). Nach der Addition besitzt die Welle, die vorher in der zweiten BRILLOUIN-Zone lag nun einen Wellenvektor, der in entgegengesetzte Richtung zeigt. Die *Phasengeschwindigkeit*  $v = \omega/q$  ändert ihr Vorzeichen. Die *Gruppengeschwindigkeit*  $v_g = \partial\omega/\partial q$  ändert sich nicht, weshalb der Energietransport gleich bleibt.

Im *langwelligen Grenzfall* für  $q \rightarrow 0$  sind bei der Entwicklung der Cosinus-Terme von (2.5) nur die beiden ersten Glieder von Bedeutung und die Gleichung vereinfacht sich zu

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{n=1}^{\infty} C_n [1 - \cos(qna)] \approx \frac{q^2 a^2}{M} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 C_n. \quad (2.11)$$

Somit gilt offenbar ein linearer Zusammenhang zwischen  $\omega$  und  $q$ .

Im *kurzwelligen Grenzfall* mit Gitterschwingungen nahe der *Grenze der Brillouin-Zone* ist die Phasenverschiebung benachbarter Netzebenen besonders interessant. Aus (2.8) folgt für  $q \rightarrow \pm\pi/a$  direkt

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = -1 \quad \text{Nachbarn schwingen gegenphasig.} \quad (2.12)$$

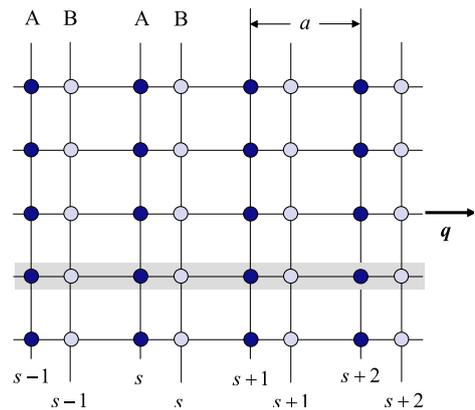
Die Wellen besitzen folglich die Wellenlänge  $\lambda = 2a$ , weshalb es sich um stehende Wellen handelt. Durch Differentiation von (2.5) zeigt sich, dass für alle Werte von  $C_n$  die *Gruppengeschwindigkeit* für  $q \rightarrow \pi/a$  gegen null geht. Dies gilt nicht allgemein, sondern nur für Richtungen hoher Gittersymmetrie.

Die Reduktion auf die 1. BRILLOUIN-Zone ist in allen Fällen möglich, die Dispersionskurven zeigen auch in beliebigen Richtungen vergleichbare Verläufe.

## 2.2 Mehratomige Ketten

Enthält die primitive Elementarzelle mehrere Atome, so treten neue Effekte auf. Hier wird wieder das Verhalten von Gitterwellen bei Ausbreitung in Richtungen hoher Symmetrie untersucht.

Es wird ein Gitter mit zweiatomiger Basis und der Gitterkonstanten  $a$  betrachtet, bei dem die Atome wie im nebenstehenden Bild angeordnet sind [1]. Zur näherungsweisen Beschreibung wird wieder auf die lineare Kette zurückgegriffen. Es wird angenommen, dass nur die Wechselwirkung mit den unmittelbar benachbarten Atomen berücksichtigt werden muss und die Kraftkonstanten für die nächsten benachbarten Ebenenpaare gleich groß sind  $C_1 = C_2$ . Die Bewegungsgleichungen der Atome  $A$  mit Auslenkung  $u$  und der Atome  $B$  mit Auslenkung  $v$  ergeben sich nun zu



$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} &= C(v_s + v_{s-1} - 2u_s), \\ M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} &= C(u_s + u_{s-1} - 2v_s). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Als Lösungsansatz wird wieder eine ebene Welle mit jetzt unterschiedlichen Amplituden  $U$  und  $V$  gewählt

$$u_s = U e^{-i(\omega t - q s a)} \quad \text{und} \quad v_s = V e^{-i(\omega t - q s a)}. \quad (2.14)$$

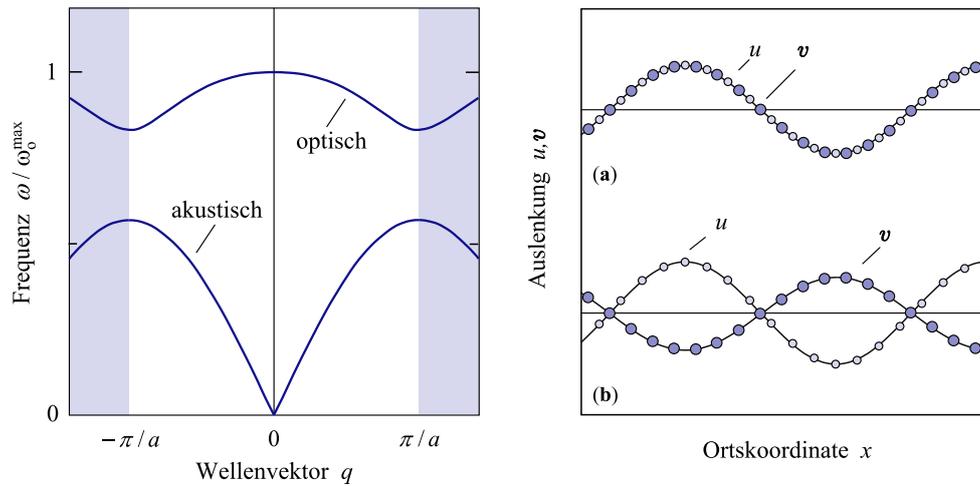
Durch Einsetzen des Lösungsansatzes in (2.13) ergibt sich

$$\begin{aligned} (2C - \omega^2 M_1)U - C(1 + e^{-iqa})V &= 0 \\ -C(1 + e^{iqa})U + (2C - \omega^2 M_2)V &= 0. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Dies ist ein homogenes Gleichungssystem dessen nichttriviale Lösung durch das Verschwinden der Determinante der Koeffizientenmatrix bestimmt werden kann. Es ergibt sich schließlich als Ergebnis:

$$\omega_{a,o}^2 = C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \mp C \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left( \frac{qa}{2} \right)}. \quad (2.16)$$

Die beiden Indizes „a“ und „o“ gehören zum negativen bzw. positiven Vorzeichen und stehen für *akustisch* bzw. *optisch*. Da nun zwei getrennte Dispersionskurven auftreten wird von *Zweigen* gesprochen. Der qualitative Verlauf ist in Abb. 21 (links) dargestellt.



**Fig. 21:** Links: Dispersionskurve im Kristall zweiatomiger Basis. Zwischen optischen und akustischen Zweig tritt eine *verbotene* Zone auf. Rechts: Atomare Auslenkung langwelliger Schwingungen. a.) akustische Schwingungen, b.) optische Schwingungen. Aus [1].

Der *akustische* Zweig mit dem Minuszeichen in (2.16) entspricht dem Verhalten einer Kette mit einatomiger Basis. Dies lässt sich am Spezialfall  $M = M_1 = M_2$  zeigen, wenn bedacht wird, dass der Basisvektor bei einer zweiatomigen Basis doppelt so groß ist und  $a$  durch  $2a$  ersetzt wird.

### Optischer Zweig

Es wird nun das Verhalten des *optischen Zweiges* untersucht. Für  $q \rightarrow 0$  ergibt sich die Dispersionsrelation

$$\omega_0^2 = \frac{2C}{\mu}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \quad \text{reduzierte Masse.} \quad (2.17)$$

In der Nähe des Gammapunktes  $\Gamma$  hängt also die Frequenz des optischen Zweiges kaum vom Wellenvektor ab.

Jetzt wird die Phase der schwingenden Atome studiert. Aus (2.15) folgt für  $q \rightarrow 0$

$$\frac{u}{v} \approx \frac{2C}{2C - \omega^2 M_1} = \begin{cases} 1 & \text{akustischer Zweig} \\ -\frac{M_2}{M_1} & \text{optischer Zweig} \end{cases}, \quad (2.18)$$

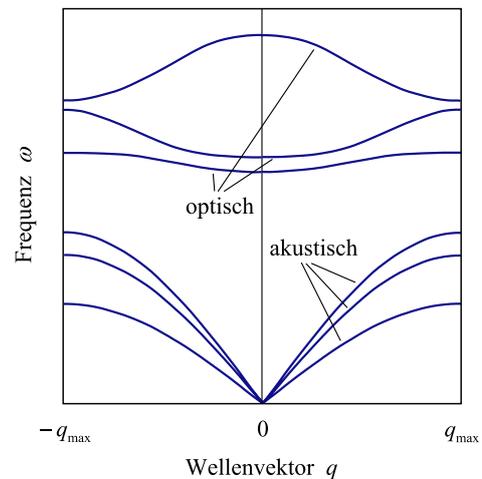
da für den akustischen Zweig  $\omega \approx 0$  ist. Die Atomsorten schwingen mit der gleichen Amplitude in gleicher Phase miteinander. Beim optischen Zweig mit  $\omega_0^2 = 2C/\mu$  schwingen alle Atome der Masse  $M_1$  in Gegenphase zu denen mit Masse  $M_2$ . Die Auslenkung der Atome für die beiden Zweige ist in Bild 21 (rechts) dargestellt.

Offensichtlich sind akustische Gitterwellen bei langen Wellenlängen für  $q \rightarrow 0$  identisch mit den üblichen Schallwellen. Bei den optischen Gitterschwingungen ist die gegenphasige Auslenkung der Untergitter häufig mit einem oszillierenden elektrischen Dipolmoment verknüpft. Dadurch können die Schwingungen an elektromagnetische Wellen ankoppeln und bestimmen die optischen Eigenschaften im Infrarotbereich (*infrarotaktive* Metalle).

Es wird nun der kurzwellige Fall für  $q \rightarrow \frac{\pi}{a}$  betrachtet. Unter der Annahme  $M_1 < M_2$  ergeben sich für die Dispersionsrelation die Ausdrücke  $\omega_0^2 = 2C/M_1$  für optische, bzw.  $\omega_a^2 = 2C/M_2$  für akustische Zweige. Wird dies in (2.18) eingesetzt ergibt sich  $v/u = 0$  bzw.  $u/v = 0$ . Abhängig vom betrachteten Zweig ist entweder das Untergitter der schweren oder leichten Atome in Ruhe, während der andere Teil jeweils schwingt.

Ist  $M_1 \neq M_2$  oder gilt  $C_1 \neq C_2$  dann öffnet sich an der Grenze der BRILLOUIN-Zone eine *Frequenzlücke*. In der *verbotenen Zone* existieren keine Eigenschwingungen des Gitters. Werden Wellen mit solchen Frequenzen angeregt, so klingen sie im Gitter exponentiell innerhalb weniger Wellenlängen ab. Die Breite der verbotenen Zone wird durch das Massenverhältnis der Atome bestimmt.

Die Ergebnisse für lineare Ketten lassen sich weitgehend auf reale Kristalle übertragen. In allen Fällen findet man drei akustische Zweige, einen *longitudinalen* und zwei *transversale* Zweige. In Richtungen hoher Symmetrie können Zweige zusammenfallen, insbesondere sind die transversalen Zweige in isotropen Medien immer entartet. Allgemein gilt, dass bei einer Basis mit  $p$  Atomen  $3p$  Zweige existieren, drei akustische und  $3(p-1)$  optische. Im nebenstehenden Bild [1] sind die Dispersionskurven für einen Kristall zweiatomiger Basis dargestellt.



## 2.3 Quantisierung von Gitterschwingungen

Um eine Auskunft über die Streuung am dynamischen Gitter zu erhalten, muss in der Streutheorie die zeitliche Veränderung des Gitters berücksichtigt werden, die zu inelastischen Streuprozessen führt. Die Streuamplituden der gestreuten Welle ergibt sich nach (1.21) und (1.22)

$$A_s(t) \propto e^{-i\omega t} \sum_m e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_m(t)}. \quad (2.19)$$

Es wird der Einfachheit halber ein Kristall einatomiger Basis mit punktförmigen Streuzentren angenommen, weshalb sich der Term in (1.22) als Summe über die Beiträge aller Atome schreiben lässt. Die Annahme punktförmiger Streuzentren ist im Fall der hier behandelten Neutronenstreuung gut erfüllt.

Die Atompositionen  $\mathbf{r}_m(t)$  sind aufgrund der Gitterschwingungen zeitabhängig und lassen sich durch  $\mathbf{r}_m(t) = \mathbf{R}_m + \mathbf{u}_m(t)$  ausdrücken, wobei  $\mathbf{R}_m$  die mittlere Position des Atoms  $m$  angibt und  $\mathbf{u}_m(t)$  für die momentane Auslenkung steht. Für das Streusignal ergibt sich also

$$A_S(t) \propto e^{-i\omega_0 t} \sum_m e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_m(t)} \propto e^{-i\omega_0 t} \sum_m e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_m} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_m(t)}. \quad (2.20)$$

Weil die Amplitude der Schwingungen klein gegen den Atomabstand ist, gilt  $\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{u}_m \ll 1$ , sodass die Taylorentwicklung der Funktion  $\exp[-i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{u}_m(t)]$  nach wenigen Gliedern abgebrochen werden kann

$$e^{-i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{u}_m(t)} \approx 1 - i\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_m(t) - \frac{1}{2}[\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_m(t)]^2 - \dots \quad (2.21)$$

Es werden zunächst nur die ersten beiden Terme der Entwicklung berücksichtigt. Als Lösungsansatz wird eine Überlagerung ebener Wellen gewählt

$$\mathbf{u}_m(t) = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{U}_{\mathbf{q}} e^{\pm i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m - \omega_{\mathbf{q}} t)}. \quad (2.22)$$

Die Amplitude  $\mathbf{U}_{\mathbf{q}}$  hängt vom Wellenvektor, dem betrachteten Zweig der Gitterschwingungen und der Temperatur ab. Werden nun (2.21) und (2.22) in (2.20) eingesetzt ergibt sich

$$A_S(t) \propto \underbrace{\sum_m e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_m} e^{-i\omega_0 t}}_{\text{elastisch}} - \underbrace{\sum_m \sum_{\mathbf{q}} i\mathbf{K} \cdot \mathbf{U}_{\mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{K} \mp \mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_m} e^{-i(\omega_0 \pm \omega_{\mathbf{q}}) t}}_{\text{inelastisch}} \quad (2.23)$$

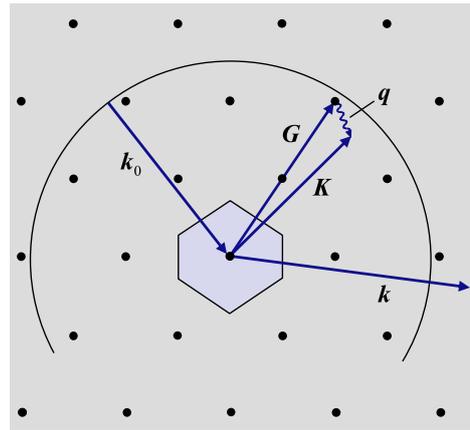
Der erste Term der elastischen Streuung wurde bereits behandelt und führte auf die Streubedingung  $\mathbf{K} = \mathbf{G}$ . Für inelastische Streuung führt analog die Summation über die Gittervektoren  $\mathbf{R}_m$  nur dann zu endlichen Beiträgen, wenn  $\mathbf{K} \mp \mathbf{q} = \mathbf{G}$  gilt. Durch Bildung des zeitlichen Mittels über die gestreute Intensität ergibt sich zusätzlich die Bedingung  $\omega = \omega_0 \pm \omega_{\mathbf{q}}$ . Durch Multiplikation mit dem Planck'schen Wirkungsquantum lassen sich beide Streubedingungen als *Energie-* und *Impulserhaltung* bei der Wechselwirkung von Teilchen darstellen

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_{\mathbf{q}} \quad (2.24)$$

$$\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}_0 \pm \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G} \quad (2.25)$$

Der Energiesatz lässt sich folgendermaßen interpretieren: Ein einfallendes Photon, Neutron oder Elektron wechselwirkt mit dem Gitter und erzeugt (vernichtet) ein Schwingungsquant des Festkörpers. In Analogie zu den Schwingungsquanten des elektromagnetischen Feldes werden die des elastischen Feldes als **Phononen** mit Energie  $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$  und Impuls  $\hbar\mathbf{q}$  bezeichnet. Die Erhaltungssätze sind ein Ausdruck dafür, dass bei einem Streuprozess entweder ein Phonon erzeugt (–Zeichen) oder vernichtet (+Zeichen) wird. Zum Impuls kann noch  $\hbar\mathbf{G}$  addiert werden, wobei  $\mathbf{G}$  ein beliebiger reziproker Gittervektor ist. Dies kann so veranschaulicht werden, dass beim Streuprozess ein Phonon entsteht (verschwindet) und gleichzeitig eine Bragg-Reflexion erfolgt. Der Impuls  $\hbar\mathbf{G}$  wird an den Kristall als Ganzes übertragen. Einschränkung wird die impulsähnliche Größe  $\hbar\mathbf{q}$  als *Quasiimpuls* bezeichnet.

Im nebenstehenden Bild [1] ist der diskutierte Streuprozess schematisch für den Fall der Phononenvernichtung dargestellt. Ein Neutron mit dem Impuls  $\hbar\mathbf{k}_0$  stößt mit dem Phonon und vernichtet es. Die Energie des gestreuten Neutrons erhöht sich und sein Wellenvektor endet außerhalb der Ewald-Kugel. Wäre ein Phonon erzeugt worden, läge der Wellenvektor des gestreuten Neutrons innerhalb der Ewald-Kugel.



Interessant ist das Ergebnis, dass die Gitterwellen Teilchencharakter mit quantisierter Energie und Amplitude besitzen. Die Bewegung der Atome lässt sich in Normalschwingungen zerlegen, die als harmonische Oszillatoren beschreibbar sind. Deren Energie ist quantisiert mit den Eigenwerten

$$E_q = \left( n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_q. \quad (2.26)$$

Die Quantenzahl  $n_q$  gibt an, wie viele Phononen mit Wellenvektor  $\mathbf{q}$  im Festkörper anzu-treffen sind. Dabei ist das Phonon die Anregung des *gesamten* Gitters und *nicht* der Schwingungszustand eines einzelnen Atoms.

Im Gegensatz zu Photonen tragen Phononen keinen echten Impuls. Tatsächlich ist der wahre Impuls der Phononen exakt null und daher mit keinem Massetransport verknüpft. Phononen verhalten sich so, *als ob* sie den Impuls  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$  tragen würden. Phononen sind jedoch keine fundamentalen Teilchen, weshalb sie gelegentlich auch als *Quasiteilchen* bezeichnet werden. Den tatsächlichen Impulsübertrag übernimmt der Festkörper als Ganzes.

## 2.4 Phononenspektroskopie

Bisher wurde davon ausgegangen dass bei Streuexperimenten die Wellenlänge der einfallenden Strahlung kleiner als der Gitterabstand ist (Röntgenstrahlung). Allerdings lässt sich inelastische Streuung auch mit *sichtbarem* und *infrarotem* Licht oder mit Neutronen realisieren. Da die Photonenenergie sehr viel größer als die Phononenenergie ist, ändert sich die Energie und Wellenvektor bei der Erzeugung/Vernichtung von Phononen kaum. Aufgrund der kleinen Wellenzahl  $k_0$  spielt sich Lichtstreuung nur in der Mitte der 1. BRILLOUIN-Zone ab, sodass anstelle von (2.25) der Quasiimpuls  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 \pm \mathbf{q}$  tritt. Klassisch ruft die einlaufende Welle in jedem Atom ein oszillierendes Dipolmoment hervor, das selbst eine Welle mit Intensität  $\propto \omega^4$  abstrahlt.

### Rayleigh-Streuung

Findet die Wechselwirkung des Lichtes mit dem Festkörper ohne Phononenbeteiligung statt (elastischer Streuprozess), findet keine Frequenzverschiebung statt. Dies wird als *Rayleigh-Streuung* bezeichnet. Aus (2.25) folgt damit die Beziehung  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ , das heißt, es tritt nur Streuung in Vorwärtsrichtung auf. In idealen Kristallen löschen sich die Streubeiträge der einzelnen Atome, außer in Vorwärtsrichtung, durch Interferenz exakt aus. Die Quasiimpulserhaltung beruht auf der Translationssymmetrie des Gitters, die durch *Defekte* gestört wird. Sie

wirken als Streuzentren, da sich aufgrund der irregulären Anordnung die Streuwellen nicht wegmitteln. In realen Kristallen tritt daher immer Rayleigh-Streuung auf.

### Raman- und Brillouin-Streuung

Ist  $q \neq 0$ , so werden wie in Bild 22 dargestellt, beim Streuprozess Phononen erzeugt oder vernichtet. Wird die Wellenlänge des gestreuten Lichts zu größeren Wellenlängen verschoben,



Fig. 22: a.) Phononenerzeugung, b.) Phononenvernichtung. Abbildung aus [1].

wird von einem *Stokes-Prozess* gesprochen, wird es jedoch kurzwelliger, so handelt es sich um einen *Anti-Stokes-Prozess*. Es wird zwischen zwei Streuungsarten unterschieden.

1. *Raman-Streuung an optischen Phononen*
2. *Brillouin-Streuung an akustischen Phononen*

Tritt kein reziproker Gittervektor auf, so kann die Quasiimpulserhaltung mithilfe des Kosinussatzes wie folgt ausgedrückt werden:  $q^2 = k_0^2 + k^2 - 2kk_0 \cos \vartheta$ . Mit  $k \approx k_0$  folgt  $q^2 \approx 2k_0^2(1 - \cos \vartheta) = 4k_0^2 \sin^2(\vartheta/2)$  und für die Wellenzahl der beteiligten Phononen ergibt sich

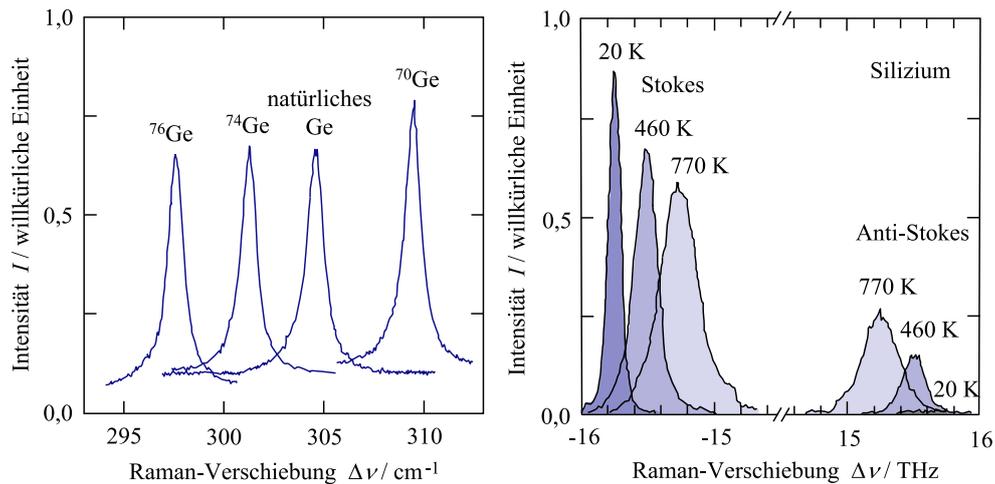
$$q = 2k_0 \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right). \quad (2.27)$$

Wegen  $\lambda_0 \gg a$  (im VIS-Bereich) gilt  $k_0 \ll \frac{\pi}{a}$  und deshalb sind nur Phononen unmittelbar am  $\Gamma$ -Punkt an der Lichtstreuung beteiligt, während bei der inelastischen Neutronenstreuung alle Wellenvektoren zugänglich sind.

Zunächst wird die *Raman-Streuung* betrachtet. Im Experiment wird die Probe mit einem Laser (monochromatisch) bestrahlt und das gestreute Licht mithilfe eines Doppelmonochromators analysiert. Am  $\Gamma$ -Punkt hängt die Frequenz der optischen Phononen kaum von der Wellenlänge ab, weshalb die Linienverschiebung praktisch unabhängig von der Streugeometrie und der Beobachtungsrichtung ist. Typische Frequenzänderungen  $\Delta\nu$  liegen im Bereich von  $\approx 10$  THz.

In Abb. 23 links sind die Stokes-Linien vier verschiedener Germaniumkristalle, die unterschiedlich mit Isotopen angereichert sind, abgebildet. Wie Gleichung (2.16) erwarten lässt, ist die Frequenz der optischen Phononen am  $\Gamma$ -Punkt und damit die Raman-Verschiebung von der Masse abhängig:  $\propto \frac{1}{\sqrt{M}}$ .

In Abb. 23 rechts sind Raman-Linien von Silizium bei unterschiedlichen Temperaturen zu sehen. Durch die Anharmonizität des Gitters ist sowohl Lage, als auch Breite der Linien temperaturabhängig. Deutlich erkennbar ist eine Asymmetrie in der Streuintensität von Stokes- und Anti-Stokes-Linie. Da 15 THz einer thermischen Energie von 700 K entspricht, sind zu



**Fig. 23:** Links: Raman-Spektren von isotypenreinen und natürlichem Germanium.

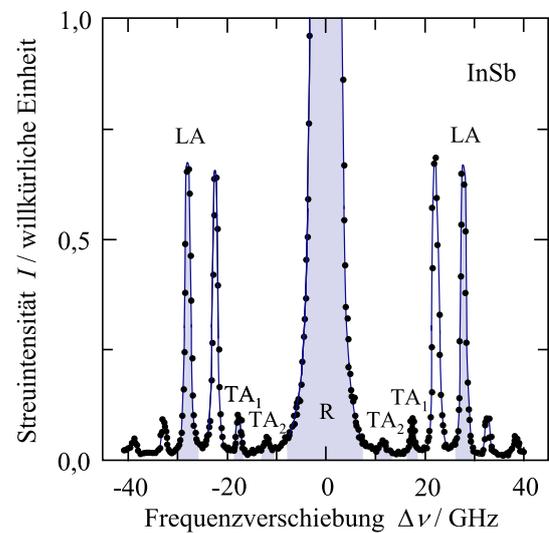
Rechts: Raman-Spektrum von Silizium bei unterschiedlichen Temperaturen. Der Nullpunkt der Verschiebung ist unterdrückt. Abbildung aus [1].

wenig Phononen mit der hohen Frequenz angeregt, die für den Anti-Stokes Prozess erforderlich ist.

Es wird nun die *Brillouin-Streuung* genauer betrachtet. Aufgrund der Quasiimpulserhaltung können nur langwellige akustische Phononen beteiligt sein. Da für diese nach (2.11) die Dispersionsrelation  $\omega = vq$  gilt, ist die Frequenz vom Streuwinkel  $\vartheta$  abhängig.

Es ergeben sich Frequenzänderungen im Bereich von 20 GHz. Zur Messung dieser kleinen Frequenzänderungen werden i. A. hochauflösende *Fabry-Perot-Interferometer* benutzt.

Im nebenstehenden Bild [1] ist ein BRILLOUIN-Spektrum von Indiumantimonid gezeigt, wo alle drei akustischen Phononenzweige beobachtet werden konnten. Die zu einer Ordnung gehörigen Linien sind hellblau hervorgehoben. Die dominierende zentrale Linie *R* rührt von der Rayleigh-Streuung her.



## 2.5 Elastische Eigenschaften

Die elastischen Eigenschaften eines Festkörpers beschreiben die Verformung unter Einwirkung äußerer Kräfte. Dabei werden kleine Verformungen angenommen, bei denen ein linearer Zusammenhang zwischen Kraft und Verformung besteht. Die Kraft pro Fläche wird mechanische *Spannung* genannt, und ist ein Tensor  $\hat{\sigma}$  mit den Tensorkomponenten  $\sigma_{ij}$ . Dabei bezeichnet  $i$  die Kraftrichtung und  $j$  die Fläche, an der die Kraft angreift (Abbildung 24). Dabei haben die Normalspannungen bei Zug positives und bei Druck negatives Vorzeichen. Damit an der Probe kein Drehmoment auftritt muss  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  gelten. Die Verformung wird mithilfe des *Dehnungstensors*  $\hat{e}$  beschrieben.

Der Dehnungstensor wird durch die dimensionslosen Verschiebungsgradienten definiert

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial j} + \frac{\partial u_j}{\partial i} \right) \quad i, j = x, y, z. \quad (2.28)$$

Den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung liefert das HOOK'sche Gesetz

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} e_{kl}, \quad (2.29)$$

wobei  $C_{ijkl}$  den *Elastizitätstensor* (4. Stufe) beschreibt, welcher insgesamt  $3^4 = 81$  Komponenten besitzt. Aufgrund von Symmetrieeigenschaften gilt

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \Rightarrow C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{klij}, \quad (2.30)$$

sodass sich letztendlich nur 21 unabhängige Komponenten ergeben. Die Symmetriebeziehungen erlauben die Einführung einer verkürzten Notation, der *VOIGT Notation*, bei der die Indizes wie folgt zusammengefasst werden:

$$\begin{array}{l} xx \rightarrow 1 \\ yy \rightarrow 2 \\ zz \rightarrow 3 \\ yz \rightarrow 4 \\ zx \rightarrow 5 \\ xy \rightarrow 6 \end{array} \quad \hat{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

wobei der Elastizitätstensor bei kubischen Kristallen die in Gleichung (2.31) dargestellte Form annimmt. Der Spannungstensor lässt sich damit in der Form

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_j \quad (2.32)$$

schreiben. Die Zahl der tatsächlichen Komponenten hängt von der Kristallsymmetrie ab. Für den kubischen Fall (2.31) gibt es nur drei Komponenten  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ . Typische Werte der Komponenten sind in Tabelle 5 dargestellt.

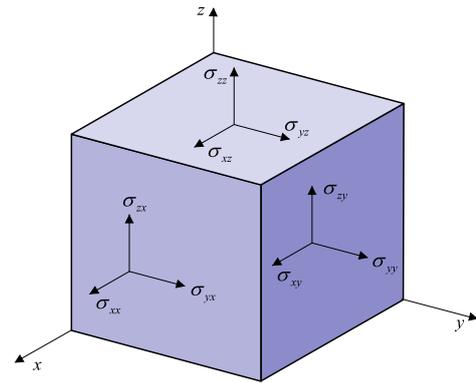


Fig. 24: Spannungskomponenten [1].

**Tabelle 5:** Werte der Komponenten des Elastizitätstensors für verschiedene Materialien.

	$C_{11}$ [100 GPa]	$C_{12}$ [100 GPa]	$C_{44}$ [100 GPa]
Diamant	10.76	1.25	5.76
Silizium	1.66	0.64	0.8
NaCl	0.49	0.87	1.48

Bei *isotropen* Materialien (amorphe, polykristalline Substanzen) sieht der Elastizitätstensor gleich aus, jedoch mit der zusätzlichen Bedingung:  $C_{11} = C_{22} + 2C_{44}$ . Die beiden unabhängigen Konstanten  $\lambda \equiv C_{12}$  und  $\mu \equiv C_{44}$  werden als LAMÉ-Konstanten bezeichnet. Für die häufig gebrauchten Materialkonstanten ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\text{Elastizitätsmodul (YOUNG'sches Modul)} \quad E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \quad (2.33)$$

$$\text{Querkontraktion (Poissonzahl)} \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (2.34)$$

$$\text{Kompressionsmodul} \quad B = \frac{3\lambda + 2\mu}{3}. \quad (2.35)$$

### Schallwellen

Im Folgenden wird die Wellengleichung der Elastizitätstheorie für den Spezialfall der Ausbreitung longitudinaler Wellen ( $\mathbf{u} \parallel \mathbf{q}$ ) in einem isotropen Medium hergeleitet.

Als Ausgangspunkt wird eine Probe gewählt, die einer räumlich variierenden Spannung  $\sigma_{xx}$  unterworfen ist und das Volumen  $dV$  mit Dichte  $\rho$  um  $u_x$  verschoben wird. Die Nettokraft auf das Volumenelement lautet

$$dF_x = [\sigma_{xx}(x + dx) - \sigma_{xx}(x)] dy dz = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} dx dy dz. \quad (2.36)$$

Mit NEWTON II ergibt sich die Bewegungsgleichung

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x}. \quad (2.37)$$

Mit dem HOOK'schen Gesetz (2.29) ergibt sich die Wellengleichung

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}. \quad (2.38)$$

Werden als Lösungsansatz ebene Wellen gewählt mit  $u_x = U_x \exp[-i(\omega t - qx)]$ , dann ergibt sich durch Einsetzen in (2.38) und differenzieren die *Dispersionsrelation*

$$\boxed{\omega = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} q}. \quad (2.39)$$

Es besteht somit ein *linearer* Zusammenhang zwischen Frequenz und Wellenzahl. Die Proportionalitätskonstante ist die longitudinale Schallgeschwindigkeit  $v_l$

$$v_l = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}. \quad (2.40)$$

## 2.6 Thermische Eigenschaften

Die spezifische Wärme wird in dielektrischen Festkörpern durch thermisch angeregte Phononen bestimmt. Aus experimentellen Gründen, wird die spezifische Wärme konstanten Druckes gemessen  $C_P$ , zur theoretischen Beschreibung ist allerdings die spezifische Wärme konstanten Volumens geeignet  $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ , welche direkt mit der inneren Energie verknüpft ist. Beide Größen sind über die Beziehung  $C_P - C_V = 9\alpha^2 VT / \kappa$  mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  und der Kompressibilität  $\kappa$  verknüpft. Im Gegensatz zu Gasen unterscheiden sich  $C_P$  und  $C_V$  bei Festkörpern aufgrund der geringen thermischen Ausdehnung nur geringfügig.

Zunächst wird eine klassische Betrachtung durchgeführt. Im Festkörper besitzen die Atome  $3 \cdot N$  Schwingungsfreiheitsgrade. Die innere Energie des Festkörpers lässt sich damit angeben als  $U = 3Nk_B T$ . Daraus folgt für die spezifische Wärme

$$C_V = 3Nk_B \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{molK}}, \quad \text{Dulong-Petit-Gesetz.} \quad (2.41)$$

Dieser konstante Wert der spezifischen Wärme für *alle* Festkörper gilt allerdings nur für hohe Temperaturen. Experimentell lässt sich feststellen, dass für  $T \rightarrow 0$  die spezifische Wärme verschwindet  $C_V \rightarrow 0$ , wobei  $C_V$  bei tiefen Temperaturen proportional zu  $T^3$  ist.

### Einstein-Modell

Die beobachtete starke Abnahme der spezifischen Temperatur wurde 1907 von Einstein erklärt. Er nahm an, dass alle Atome als ungekoppelte, harmonische Oszillatoren mit *einheitlicher* Eigenfrequenz  $\Omega$  aufgefasst werden können. Dabei ist deren Energie gequantelt und es gilt

$$E_{\text{Vib}} = n\hbar\Omega, \quad n \in \mathbb{N}, \quad (2.42)$$

wobei alle höheren harmonischen Ordnungen beteiligt sind.

Sei  $p_n$  die Zahl der Gitterschwingungen mit  $n$  Energiequanten  $\hbar\Omega$ , so ergibt sich die mittlere kinetische Energie bei einer Gesamtzahl von  $\sum p_n = 3N$  Schwingungen zu

$$\begin{aligned} \langle E_{\text{Vib}} \rangle &= \hbar\Omega \langle n \rangle = \hbar\Omega \frac{1}{3N} \sum n \cdot p_n \\ &= \hbar\Omega \frac{\sum n \cdot p_n}{\sum p_n}. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt die Boltzmann-Verteilung

$$\frac{p_{n+1}}{p_n} = \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right). \quad (2.44)$$

Mit der Abkürzung  $x^n = p_n$ ,  $x^{n+1} = p_{n+1}$  folgt  $\frac{p_{n+1}}{p_n} = x = \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) < 1$ .

Daraus folgt nun mithilfe der geometrischen Reihe

$$\frac{p_n}{\sum p_n} = \frac{x^n}{\sum x^n} = \frac{x^n}{(1-x)^{-1}} \quad \text{und} \quad \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot x^n = x \frac{d}{dx} \sum_{s=0}^{\infty} x^s = \frac{x}{(1-x)^2}.$$

Für die mittlere Energie pro Gitterschwingung folgt nun

$$\langle E_{\text{Vib}} \rangle \stackrel{(2.43)}{=} \hbar\Omega \frac{x}{1-x} = \frac{\hbar\Omega}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) - 1}, \quad (2.45)$$

sodass die innere Energie des Festkörpers mit  $N$  Atomen angegeben werden kann als

$$U = 3N \left[ \frac{\hbar\Omega}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \hbar\Omega \right], \quad (2.46)$$

wobei der letzte Term die Nullpunktenergie des harmonischen Oszillators angibt, welche zur spezifischen Wärme *nicht* beiträgt. Für die spezifische Wärme ergibt sich nun

$$C_V = \frac{3N}{k_B T^2} \frac{(\hbar\Omega)^2 \exp\left(\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2}. \quad (2.47)$$

Es zeigt sich, dass  $C_V$  in der Tat temperaturabhängig ist. Es lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden.

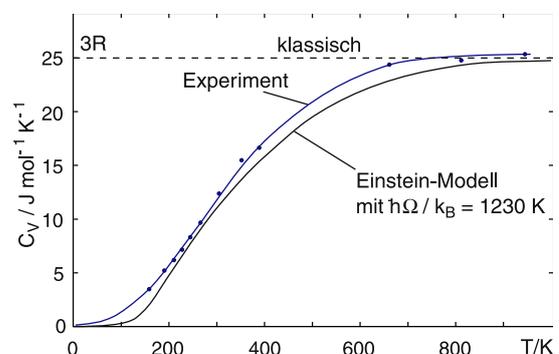
- Hohe Temperaturen  $T \rightarrow \infty$ , also  $k_B T \gg \hbar\Omega$ :

$$\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) \approx 1 + \frac{\hbar\Omega}{k_B T} \Rightarrow C_V = 3N \cdot k_B \quad (\text{Dulong-Petit})$$

- Tiefe Temperaturen  $T \rightarrow 0$ , also  $k_B T \ll \hbar\Omega$

$$C_V \propto \frac{1}{T^2} \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0.$$

Die beiden Grenzfälle geben die experimentellen Ergebnisse korrekt wieder. Allerdings weicht der beschriebene Verlauf von den Messungen (siehe nebenstehendes Bild [1]) ab. Das Einstein-Modell kann insbesondere die  $T^3$  Proportionalität bei tiefen Temperaturen nicht erklären. Dies liegt vor allem daran, dass im Einstein-Modell jeder Gitterschwingung die gleiche Frequenz zugeordnet wurde. Tatsächlich gibt es jedoch eine Verteilung  $p(\Omega)$  über einen weiten Frequenzbereich. Dies wird in dem von DEBYE aufgestellten Modell berücksichtigt (Kapitel 2.8).



## 2.7 Zustandsdichte der Phononen

Die aufgestellte Dispersionsrelation als Zusammenhang zwischen Frequenz und Wellenvektor suggerieren, dass die Wellenvektoren selbst kontinuierliche Größen sind. Dies wird jedoch durch die endliche Ausdehnung einer Probe und der damit verbundenen Randbedingungen eingeschränkt. Hierfür wird der Festkörper zunächst als ein Würfel mit der Kantenlänge  $L$  betrachtet, wobei die atomare Auslenkung die Form einer ebenen Welle besitzt

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{U}_q e^{-i(\omega_q t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}. \quad (2.48)$$

### Periodische Randbedingungen

Zunächst soll die atomare Auslenkung der periodischen Randbedingung

$$u(x, y, z, t) = u(x + L, y, z, t) = u(x, y + L, z, t) = u(x, y, z + L, t) \quad (2.49)$$

unterliegen. Wird hier nun die Auslenkung der Atome eingesetzt ergibt sich für die  $x$ -Richtung

$$e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{q} \cdot (x+L, y, z)} = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \cdot e^{iq_x L}. \quad (2.50)$$

Es ergibt sich damit für die Periodizität der Auslenkung folgende Bedingung

$$q_i = \frac{2\pi}{L} m_i, \quad i = (x, y, z), \quad (2.51)$$

wobei  $m_i$  ganzzahlige *Quantenzahlen* darstellen. Dieser Zusammenhang gilt unabhängig von der Polarisation für alle Phononenzweige. Wie bereits diskutiert gibt es bei einem Kristall mit  $N$  Atomen  $3N$  Eigenschwingungen, die auf die einzelnen Zweige verteilt sind. Besteht der Würfel aus  $\mathcal{M}$  Elementarzellen pro Kantenlänge und enthält jede Elementarzelle  $p$  Atome, so gilt  $3N = 3p\mathcal{N} = 3p\mathcal{M}^3$ , wobei  $\mathcal{N}$  für die Zahl der Elementarzellen steht. Jeder Phononenzweig enthält also  $\mathcal{N}$  Schwingungszustände. Für die Quantenzahlen  $m_i$  ergibt sich die Einschränkung

$$-\frac{\mathcal{M}}{2} < m_i \leq \frac{\mathcal{M}}{2}. \quad (2.52)$$

### Feste Randbedingungen

Wird der Bewegungszustand der Randatome fest vorgegeben, führt dies zu den *festen Randbedingungen*. Der Unterschied zu den periodischen Randbedingungen besteht darin, dass im ersten Fall laufende und nun *stehende* Wellen zugelassen werden. Hierbei ist die Periodizität der stehenden Wellen durch die halbe Wellenlänge vorgegeben. Anstelle von (2.51) tritt nun  $q_i = \pi m_i / L$ . Zudem treten nur positive Vorzeichen auf, sodass statt 2.52 die Bedingung  $0 < m_i \leq \mathcal{M}$  gilt. Jedoch kommt es in erster Linie auf die Zahl der Zustände pro Frequenzintervall an, weshalb die Unterscheidung beider Randbedingungen in makroskopischen Proben unerheblich ist.

### Zustandsdichte

Nun werden erneut die periodischen Randbedingungen für nicht-kubische Gitter betrachtet. Es ergibt sich die analoge Bedingung

$$e^{i\mathcal{M}\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1} = e^{i\mathcal{M}\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_2} = e^{i\mathcal{M}\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_3} = 1. \quad (2.53)$$

Vergleicht man dies mit der Definition des reziproken Gitters ergibt sich der Zusammenhang

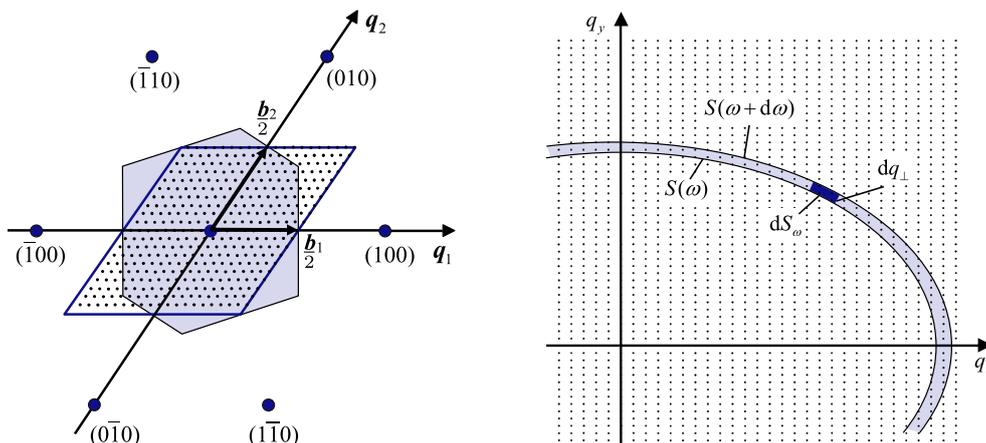
$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i \mathbf{b}_i}{\mathcal{M}}. \quad (2.54)$$

Der Maximalwert von  $m_i$  ist wieder durch  $\mathcal{M}/2$  gegeben, womit sich der maximale Wellenvektor zu  $\mathbf{q}_i^{\max} = \mathbf{b}_i/2$  ergibt. Die Basisvektoren  $\mathbf{b}_i$  definieren eine Elementarzelle des reziproken Gitters (siehe Abb. 25), in der die erlaubten Zustände *gleichmäßig* verteilt sind. Da alle erlaubten Wellenvektoren in einer Elementarzelle des reziproken Gitters liegen, ist ihre Dichte  $\varrho_q$  durch

$$\varrho_q = \frac{\mathcal{N}}{(2\pi)^3/V_Z} = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (2.55)$$

definiert. Dabei ist es bemerkenswert, dass die *Zustandsdichte* im reziproken Raum nur vom Probenvolumen und nicht von der Kristallstruktur abhängt. Für niederdimensionale Systeme ergibt sich für lineare Ketten der Länge  $L$  bzw. 2D-Kristalle der Fläche  $A$

$$\varrho_q^{(1)} = \frac{L}{2\pi} \quad \text{und} \quad \varrho_q^{(2)} = \frac{A}{4\pi^2}. \quad (2.56)$$



**Fig. 25:** Links: Reziprokes Gitter eines monoklinen Kristalls.

Rechts: Die Zustandsdichte ergibt sich als Summe der Zustände in der hellblauen Fläche. Abbildungen aus [1].

Im nächsten Schritt soll nun die Anzahl von Zuständen pro Einheitsintervall der Frequenz, die *Zustandsdichte*  $\mathcal{D}(\omega)$  ermittelt werden. Sie ist eine entscheidende Größe bei der Berechnung der spezifischen Wärme. Gesucht ist also wie in Abb. 25 rechts dargestellt die Zahl der

erlaubten Zustände im Frequenzintervall  $d\omega$  zwischen den Flächen  $S(\omega)$  und  $S(\omega + d\omega)$ . Alle dieser Zustände müssen aufsummiert werden, was zu einer Integration führt

$$\mathcal{D}(\omega) d\omega = \rho_q \int_{\omega=\text{const.}}^{\omega+d\omega=\text{const.}} d^3q, \quad \text{mit } d^3q = dq_{\perp} dS_{\omega}. \quad (2.57)$$

Unter Ausnutzung der Definition der Gruppengeschwindigkeit folgt

$$v_g = \left| \frac{d\omega}{d\mathbf{q}} \right| = |\text{grad}_{\mathbf{q}}\omega| = \left| \frac{d\omega}{dq_{\perp}} \right| \Rightarrow |dq_{\perp}| = \frac{d\omega}{v_g}. \quad (2.58)$$

Damit folgt für die Zustandsdichte der Ausdruck

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\omega) d\omega &= \rho_q d\omega \int_{\omega=\text{const.}} \frac{dS_{\omega}}{|\text{grad}_{\mathbf{q}}\omega|} = \frac{V}{(2\pi)^3} d\omega \int_{\omega=\text{const.}} \frac{dS_{\omega}}{v_g} \\ &= \rho_q d\omega \frac{4\pi q^2}{v_g} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q^2}{v_g} d\omega. \end{aligned} \quad (2.59)$$

## 2.8 Debye-Modell für die spezifische Wärme

Die spezifische Wärme von Festkörpern soll nun unter Nutzung der Zustandsdichte in *Debye-Näherung* berechnet werden. Diese Näherung bezieht sich auf *isotrope* Festkörper einatomiger Basis, die nur akustische Phononen besitzen. Für alle Wellenvektoren wird die Relation  $\omega = v_s q$  vorausgesetzt, eine Beziehung die eigentlich nur für große Wellenlängen gilt. Damit vereinfacht sich Gleichung 2.59 zu

$$\mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_g^3} d\omega, \quad (2.60)$$

wobei  $\mathcal{D}(\omega)$  für die Zustandsdichte pro Phononenzweig steht.

Debye nahm an, dass es viele mögliche Schwingungsfrequenzen  $\omega_k$  der Atome des Festkörpers gibt. Die gesamte Schwingungsenergie des Festkörpers mit  $3N$  Schwingungsmoden lässt sich über folgendes Integral berechnen

$$E_{\text{Vib}}^{\text{total}} = \int_{\omega_{\text{min}}}^{\omega_{\text{max}}} p(\omega) \hbar \omega d\omega. \quad (2.61)$$

$p(\omega)$  bezeichnet die Zahl der angeregten Schwingungen im Frequenzintervall  $\Delta\omega = 1$  Hz und lässt sich als Produkt  $p(\omega) = \mathcal{D}(\omega) \cdot \langle n(\omega) \rangle$  schreiben. Dabei gilt noch die Normierungsbedingung

$$3N = \int_{\omega_{\text{min}}}^{\omega_{\text{max}}} \mathcal{D}(\omega) d\omega. \quad (2.62)$$

Wird noch berücksichtigt, dass es in isotropen Festkörpern einen longitudinalen und zwei entartete transversale Zweige gibt, lässt sich die *Zustandsdichte* nach (2.60) folgendermaßen aufschreiben

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \frac{3}{v_D^3}. \quad (2.63)$$

Als Abkürzung wurde die *Debye-Geschwindigkeit* eingeführt.

Aufgrund der begrenzten Zahl von Schwingungszuständen muss es eine obere Abschneidefrequenz geben, die sich nach (2.62) folgendermaßen ergibt:

$$N = \int_0^{\omega_D} \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_D^3} d\omega \Rightarrow \omega_D = v_D \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}. \quad (2.64)$$

Obwohl es für longitudinale und transversale Phononen eine unterschiedliche obere Grenzfrequenz gibt, ist es üblich eine Abschneidefrequenz, die *Debye-Frequenz*  $\omega_D$  einzuführen.

Aus der Zustandsdichte der Phononen lässt sich nun die innere Energie  $U$  über den Ausdruck

$$U = \int_0^{\omega_D} \hbar\omega \mathcal{D}(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle d\omega \quad (2.65)$$

berechnen, wobei  $\langle n(\omega, T) \rangle$  analog zu (2.43), (2.45) den Wert  $(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^{-1}$  annimmt und als *Bose-Einstein-Faktor* bezeichnet wird. Für harmonische Oszillatoren gibt der Faktor an, wie viele Energieniveaus im Mittel besetzt sind.

Durch Einsetzen von  $\omega_D$  aus (2.64) in (2.63) und anschließendes Einsetzen von  $\mathcal{D}(\omega)$  in (2.65) ergibt sich

$$U(T) = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega. \quad (2.66)$$

Wird nun noch die *Debye-Temperatur*  $\Theta$  über  $k_B\Theta = \hbar\omega_D$  eingeführt folgt für die spezifische Wärme das Resultat:

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^4 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2} d\omega \quad (2.67)$$

Für hohe Temperaturen  $T \gg \Theta$  ergibt sich wieder das Gesetz von *Dulong-Petit* und für tiefe Temperaturen  $T \ll \Theta$  geht die obere Integrationsgrenze gegen unendlich und das Integral ist analytisch lösbar mithilfe des Hilfsintegrals

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} \Rightarrow C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \quad (2.68)$$

Dies ist das berühmte  $T^3$  Gesetz für die spezifische Wärme von Festkörpern bei tiefen Temperaturen.

### 3 Elektronen im Festkörper

Im Folgenden sollen die elektronischen Eigenschaften im Festkörper studiert werden. Hierbei wird wieder die Born-Oppenheimer Näherung vorausgesetzt, denn das Gitter bewegt sich im Vergleich zu den Elektronen so langsam, dass Wechselwirkungen untereinander vernachlässigbar sind. Elektronen in den inneren Schalen bzw. durch kovalente Bindung stark gebundene Valenzelektronen werden als *lokalisiert* bezeichnet. Schwach gebundene Valenzelektronen, die an der Metallbindung mitwirken werden *delokalisiert* genannt. Viele charakteristische Eigenschaften von Metallen, welche 75 % aller Elemente ausmachen, lassen sich auf delokalisierte Elektronen zurückführen:

- Hohe elektrische Leitfähigkeit mit  $\sigma_{\text{el}} \propto T^{-1}$ .
- Hohe thermische Leitfähigkeit:  $\frac{\sigma_{\text{th}}}{\sigma_{\text{el}}} \propto T$  – WIEDEMANN-FRANZ-Gesetz.
- Hohes Absorptionsvermögen im sichtbaren Spektrum, hohe Reflexion führt zu metallischen Glanz.
- gute mechanische Verformbarkeit.

#### 3.1 Freies Elektronengas

Es wird angenommen, dass sich die Elektronen in einem quasi-starren Gitter aufhalten, dabei wird *ein* Elektron herausgegriffen und sein Verhalten in einem effektiven Potential  $\tilde{V}(\mathbf{r})$  untersucht. Diese Näherung wird als *Ein-Elektron-Näherung* bezeichnet. Zwar findet in dieser Näherung keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen statt, doch sind sie dem PAULI-Prinzip unterworfen. Zur Elektronenbeschreibung wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in einem 3D-Kastenpotential angesetzt

$$E\Psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}), \quad V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x, y, z \leq L \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.1)$$

Als Lösung ergeben sich Wellenfunktionen der Form  $\Psi(\mathbf{r}) \propto \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  mit den Energieeigenwerten

$$\boxed{E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \quad \text{Dispersionsrelation der Elektronen.} \quad (3.2)$$

Es wird nun von einem *Elektronengas* oder *Fermi-Gas* gesprochen, wenn sich die Leitungselektronen in guter Näherung wie ein klassisches Gas verhalten. Diese Näherung geht auf Sommerfeld zurück.

### 3.2 Zustandsdichte

Die Zahl der erlaubten Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  wird durch Randbedingungen eingeschränkt, welche analog zu (2.49) formuliert werden können. Für die Komponenten der Wellenvektoren folgt damit aus (2.51)  $k_i = \frac{2\pi}{L} m_i$ , wobei die Quantenzahlen  $m_i$  ganzzahlig sind. Wie bei den Phononen, sind die erlaubten Wellenvektoren gleichmäßig im Impulsraum verteilt mit gleicher Dichte (2.55)  $\varrho_k = V/(2\pi)^3$ .

Die Zustandsdichte wird analog zu (2.57) im Energieraum ausgerechnet

$$\mathcal{D}(E) dE = \varrho_k \int_E^{E+dE} d^3 k \stackrel{(2.59)}{=} \frac{\varrho_k}{\hbar} dE \int_{E=\text{const.}} \frac{dS_E}{v_g}. \quad (3.3)$$

Die Gruppengeschwindigkeit  $v_g = \frac{\partial E}{\partial \hbar k} = \frac{\hbar k}{m}$  hängt beim freien Elektronengas nicht von der Richtung ab. Damit hat die Fläche konstanter Energie die Gestalt einer Kugel und das Oberflächenintegral  $\int dS_E = 4\pi k^2$ . Für die Zustandsdichte folgt also der Ausdruck

$$\mathcal{D}(E) = \frac{V}{(2\pi)^3 \hbar} \frac{m}{\hbar k} 4\pi k^2 = \frac{(2m)^{3/2} \sqrt{E}}{4\pi^2 \hbar^3} V \propto \sqrt{E}. \quad (3.4)$$

Entsprechend des PAULI-Prinzips kann jeder Zustand mit zwei Elektronen unterschiedlicher Spinrichtung besetzt werden. Für die elektronische *Zustandsdichte pro Volumen*  $D(E) = 2\mathcal{D}(E)/V$  ergibt sich in drei Dimensionen

$$D^{(3)}(E) = \frac{(2m)^{3/2} \sqrt{E}}{2\pi^2 \hbar^3}. \quad (3.5)$$

Für zweidimensionale Elektronengase folgt für die Zustandsdichte  $D^{(2)}$  pro Fläche  $A$  der Ausdruck

$$D^{(2)}(E) = \frac{2\varrho_k^{(2)}}{A} 2\pi k \frac{dk}{dE} \stackrel{*}{=} \frac{2\varrho_k^{(2)}}{A} \frac{2\pi k}{v_g} = \frac{m}{\pi \hbar^2} \propto E^0. \quad (3.6)$$

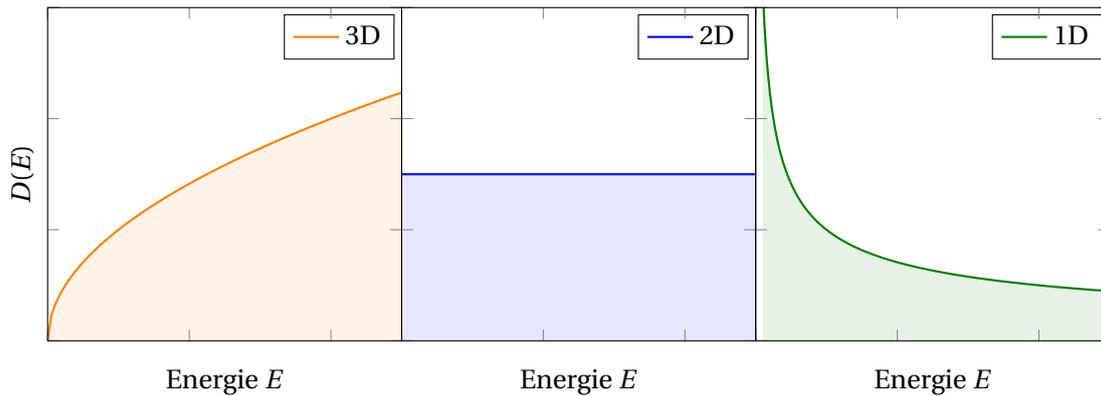
Die Zustandsdichte eines 2D-Elektronengases ist energieunabhängig und somit konstant. Für die Zustandsdichte  $D^{(1)}$  pro Länge  $L$  eines 1D-Systems ergibt sich

$$D^{(1)}(E) = \frac{2\varrho_k^{(1)}}{L} 2 \frac{dk}{dE} \stackrel{*}{=} \frac{2\varrho_k^{(1)}}{L} \frac{2}{v_x} = \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{E}}. \quad (3.7)$$

Bei (\*) wurde eine quadratische Dispersionsrelation angenommen. In Abbildung 26 sind die Abhängigkeiten nochmal qualitativ dargestellt.

### 3.3 Fermienergie

Im Folgenden soll der Grundzustand für  $N$  nicht-wechselwirkende Elektronen betrachtet werden. Aufgrund des PAULI-Prinzips können jeweils nur zwei Elektronen entgegengesetzten Spins die Eigenzustände besetzen. Von niedrigen Energien auffüllend müssen die Eigenzustände besetzt werden, bis  $N$  Elektronen untergebracht sind. Das dabei höchste besetzte Energieniveau ist die *Fermi-Energie*  $E_F$ . Die FERMI-Energie trennt bei  $T = 0\text{K}$  die besetzten



**Fig. 26:** Zustandsdichte für ein 1D-, 2D- und 3D-Elektronengas mit quadratischer Dispersionskurve.

Zustände  $E \leq E_F$  von den unbesetzten Zuständen  $E > E_F$ .

Da die Flächen konstanter Energie eines 3D-Elektronengases Kugeloberflächen sind ergibt sich bei  $T = 0\text{K}$  eine Kugel (*Fermikugel*) mit Radius  $k_F$  (*Fermi-Wellenvektor*). Die Oberfläche wird als *Fermi-Fläche* bezeichnet.  $k_F$  lässt sich bestimmen, indem die Anzahl der möglichen Zustände innerhalb der FERMI-Kugel gleich der Elektronenzahl  $N$  gesetzt wird

$$N = \underbrace{2}_{\text{Spin}} \underbrace{\frac{V}{(2\pi)^3}}_{\varrho_k} \underbrace{\frac{4}{3}\pi k_F^3}_{\text{Volumen}}. \quad (3.8)$$

Wird dies nach  $k_F$  aufgelöst mit  $n_e = N/V$  ergibt sich  $k_F = (3\pi^2 n_e)^{\frac{1}{3}}$ .

Mit diesem Ausdruck lassen sich weitere Größen angeben

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{\frac{2}{3}} && \text{FERMI-Energie} \\ T_F &= \frac{E_F}{k_B} && \text{FERMI-Temperatur} \\ \lambda_F &= \frac{2\pi}{k_F} && \text{FERMI-Wellenlänge} \\ v_F &= \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} && \text{FERMI-Geschwindigkeit} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Die FERMI-Temperatur ist wesentlich größer als die typischen Schmelztemperaturen von Festkörpern, deshalb liegt in der Praxis immer der Fall  $T \ll T_F$  vor. Weiterhin lässt sich für den 3D-Fall die Zustandsdichte  $D(E_F)$  an der FERMI-Kante angeben. Durch Einsetzen von  $E_F$  in (3.5) ergibt sich

$$D(E_F) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} (3\pi^2 n)^{1/3} = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}. \quad (3.10)$$

### 3.4 Fermi-Dirac-Verteilung

Es soll nun die Wahrscheinlichkeit  $f(E)$  bestimmt werden, dass ein Zustand der Energie  $E$  besetzt ist. Dazu wird ein freies Elektronengas betrachtet, wo die Elektronen mit den Atomen

inelastisch stoßen können und dabei die Energie  $\Delta E$  aufnehmen bzw. abgeben können. Zur Vereinfachung wird ein Zweiniveausystem mit den Energiezuständen  $E_0$  und  $E_1$  beschrieben.

Die Wahrscheinlichkeit  $W$ , dass ein Elektron bei einem solchen Stoß vom Zustand  $(\mathbf{k}, E)$  in den Zustand  $(\mathbf{k}', E + \Delta E)$  übergeht ist

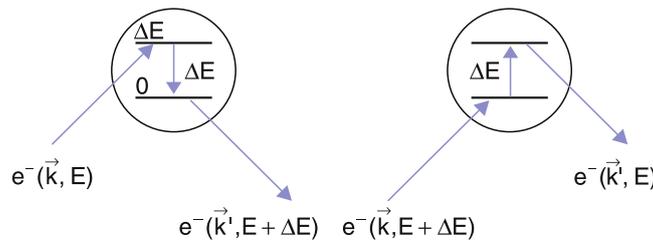
$$W = f(E) \cdot [1 - f(E + \Delta E)] \cdot p(E_1). \quad (3.11)$$

Der erste Faktor gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass ein Elektron die Energie  $E$  hat, der zweite Faktor die Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand  $E + \Delta E$  frei ist und der dritte, dass sich der Stoßpartner im Zustand  $\Delta E$  befindet (siehe Abb. 27). Energie wird also vom Atom zum Elektron übertragen.

Für den umgekehrten Prozess  $(\mathbf{k}, E + \Delta E) \rightarrow (\mathbf{k}', E)$  lautet die Wahrscheinlichkeit

$$W' = f(E + \Delta E) \cdot [1 - f(E)] \cdot p(E_0). \quad (3.12)$$

Im stationären Zustand müssen beide Übergänge gleich häufig sein, das heißt es muss gel-



**Fig. 27:** Zwei-Niveau-System zur Herleitung der FERMI-DIRAC-Verteilung aus [1].

ten:  $W = W'$ . Wird für die Zustandsverteilung der Atomzustände die Boltzmann-Verteilung wie bei (2.44) angesetzt

$$\frac{p(E_1)}{p(E_0)} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (3.13)$$

so ergibt sich aus der Forderung  $W = W'$

$$\frac{f(E + \Delta E)}{1 - f(E + \Delta E)} \cdot \frac{1 - f(E)}{f(E)} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}. \quad (3.14)$$

Dies lässt sich erfüllen, wenn

$$\frac{1 - f(E)}{f(E)} = C \cdot e^{E/k_B T} \Rightarrow \frac{f(E + \Delta E)}{1 - f(E + \Delta E)} = \frac{1}{C} \cdot e^{-\frac{E + \Delta E}{k_B T}} \quad (3.15)$$

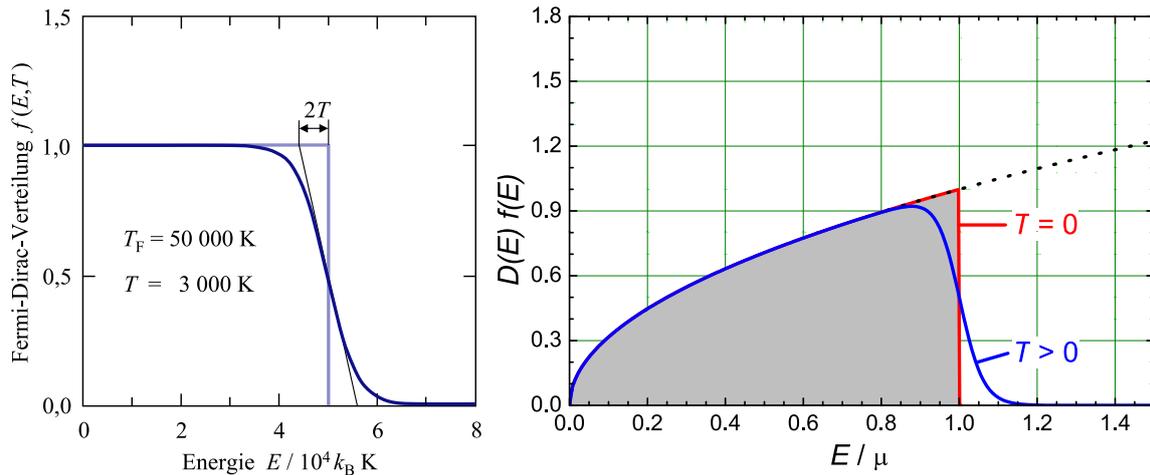
gilt, wie durch Einsetzen in (3.14) verifiziert werden kann. Die Konstante kann durch die Forderung  $f(E_F) = \frac{1}{2}$  zu  $C = \exp\left(-\frac{E_F}{k_B T}\right)$  bestimmt werden. Auflösen nach  $f(E)$  liefert

$$\boxed{f(E) = \frac{1}{e^{(E - E_F)/k_B T} + 1}} \quad \text{Fermi-Dirac-Verteilung.} \quad (3.16)$$

Die FERMI-DIRAC-Verteilungsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Zustand  $E$  bei einer Temperatur  $T$  mit Elektronen besetzt ist.

$$T = 0\text{K}: f(E) = \begin{cases} 1 & E < E_F \\ 1/2 & E = E_F \\ 0 & E > E_F. \end{cases} \quad (3.17)$$

Das *chemische Potential*  $\mu$  stellt den Zusammenhang zwischen freier Energie  $F$  und Teil-



**Fig. 28:** Links: FERMI-DIRAC-Verteilung als Funktion der Energie. Abbildung aus [1].

Rechts: Zustandsdichte mal FERMI-DIRAC-Verteilung als Funktion der reduzierten Energie. Abbildung aus [3].

chenzahl  $N$  her und ist durch

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (3.18)$$

definiert. Am absoluten Nullpunkt sind alle Zustände mit  $E \leq E_F$  besetzt. Da das chemische Potential die kleinste Energie angibt, die aufzuwenden ist, um ein zusätzliches Elektron in das FERMI-Gas einzubringen und dies bei  $T = 0$  nur bei der FERMI-Energie geschehen kann gilt

$$\mu(T = 0) = E_F. \quad (3.19)$$

Für  $T > 0$  weicht die FERMI-Kante auf (siehe Abb. 28), oberhalb von  $E_F$  befinden sich nun besetzte Zustände und entsprechend bleiben Zustände unterhalb von  $E_F$  unbesetzt. Die Breite der *Aufweichung* liegt im Energiebereich  $2k_B T$ , es wird nur ein Bruchteil der Elektronen der Größenordnung  $T/T_F$  thermisch angeregt.

### 3.5 Spezifische Wärme

Nicht alle Elektronen können thermische Energie aufnehmen, weil für die Anregung ein freier Endzustand existieren muss. Deshalb tragen nur die Elektronen in dem Streifen der Breite

$k_B T$  um die FERMI-Energie zur spezifischen Wärme bei. Es tritt also verglichen mit einem klassischen Gas eine drastische Reduktion der spezifischen Wärme um den Faktor  $T/T_F$  auf. Für die innere Energiedichte muss das FERMI-DIRAC-Integral

$$u = \int_0^\infty ED(E)f(E, T)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} dE \quad (3.20)$$

gelöst werden, was analytisch nicht möglich ist. Eine Näherungslösung (*Sommerfeld Entwicklung*) für  $k_B T \ll E_F$  ergibt

$$u \approx u_0 + \frac{\pi^2}{6} D(E_F) (k_B T)^2 \quad (3.21)$$

und mithilfe von  $c_v^{el} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

$$c_V^{el} \approx \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2 T \stackrel{(3.10)}{=} \frac{mk_B^2 T}{\hbar^2} \left( \frac{\pi^2 n}{9} \right)^{1/3} = \frac{\pi^2}{3} \frac{T}{T_F} \frac{3nk_B}{2}$$

$$c_V^{el} \approx \gamma T \quad \gamma \text{ Sommerfeldkonstante} \quad (3.22)$$

Für alle experimentell zugänglichen Temperaturen steigt die spezifische Wärme proportional zur Temperatur an, der Faktor  $\pi^2 T/3T_F$  gibt die Reduktion gegenüber des klassischen Gases an.

Die *gesamte spezifische Wärme* (bei konstantem Volumen) eines Metalls setzt sich aus den Beiträgen der Elektronen und des Gitters zusammen und wird näherungsweise durch

$$c_v^{ges} = \gamma T + \begin{cases} 3n_A k_B & \text{für } T > \Theta \\ \beta T^3 & \text{für } T \ll \Theta \end{cases} \quad (3.23)$$

beschrieben, wobei  $n_A$  für die atomare Teilchendichte steht. Bei *hohen* Temperaturen dominiert der Gitterbeitrag, der durch das Dulong-Petit-Gesetz genähert werden kann. Die Elektronen liefern keinen nennenswerten Beitrag. Bei sehr *tiefen* Temperaturen trägt das Gitter den Term  $\beta T^3$  bei, wobei  $\beta$  durch (2.68) gegeben ist. Aufgrund der schwächeren Temperaturabhängigkeit des elektronischen Beitrags überwiegt dieser hier.

### 3.6 Elektronen im schwach periodischen Potential

Das Modell freier Elektronen ist in der Lage eine Reihe von physikalischen Eigenschaften zu erklären, allerdings stößt es auch an Grenzen. So wäre zu erwarten, dass alle Elemente mit nicht vollständig gefüllten Elektronenschalen metallischen Charakter besitzen. Diamant hingegen ist ein guter Isolator. Die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften muss somit modifiziert werden. Es wird nun berücksichtigt, dass Elektronen in Metallen nicht wirklich frei sind, sondern sich im periodischen Potential der Atomrümpfe bewegen.

Das Verhalten der Elektronen wird mithilfe der Schrödinger-Gleichung in *Ein-Elektron-Näherung* beschrieben. Das Potential  $\tilde{V}(\mathbf{r})$  besitzt die Translationssymmetrie des Gitters  $\tilde{V}(\mathbf{r}) = \tilde{V}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ . Die Lösungsfunktion enthält ebenfalls die Periodizität des Gitters

$$\Psi(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.24)$$

und wird *Bloch-Funktion* genannt. Gleichung 3.24 ist ein Spezialfall des von F. Bloch formulierten Theorems:

*Es existieren Wellenvektoren  $k$  für beliebige Wellenfunktionen, die bei einer Translation um  $\mathbf{R}$  gleichwertig sind mit der Multiplikation eines Phasenfaktors.*

Durch Einsetzen wird erkennbar, dass (3.24) diese Bedingung erfüllt

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (3.25)$$

Im einfachen Fall freier Elektronen ist  $u(\mathbf{r})$  eine Konstante, was einer Konstanz der Aufenthaltswahrscheinlichkeit entspricht. Bloch-Funktionen  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  deren Wellenvektoren sich um einen reziproken Gittervektoren unterscheiden sind gleich. Dies wird ersichtlich wenn die Bloch-Funktion in der Form

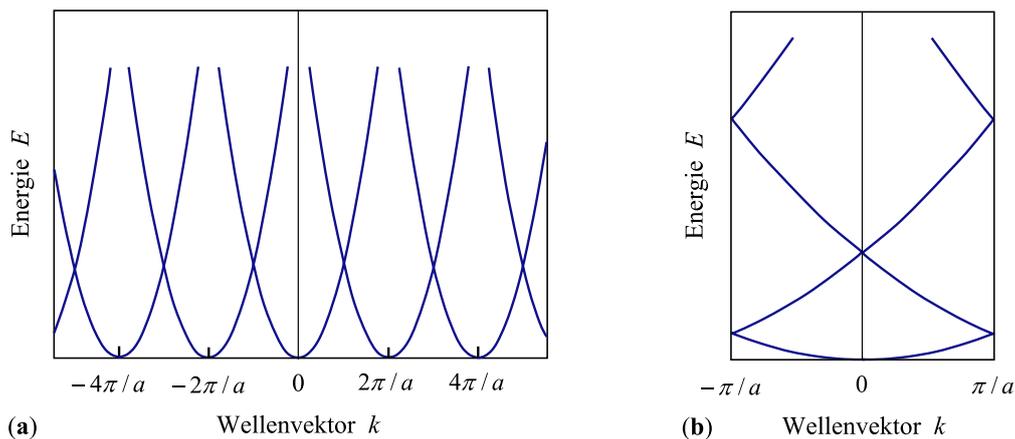
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left( \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.26)$$

geschrieben wird und zum Wellenvektor  $\mathbf{k}$  der reziproke Gittervektor  $\mathbf{G}'$  addiert wird. Durch eine Umbenennung der Summationsindizes  $\mathbf{G} - \mathbf{G}' \rightarrow \mathbf{G}''$  folgt die Periodizität der Wellenfunktion  $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Die Eigenwerte  $E_{\mathbf{k}}$  wiederholen sich ebenfalls periodisch im reziproken Raum. Es reicht also aus, sich auf die Lösungen der 1. BRILLOUIN-Zone zu beschränken (*Reduktion auf die 1. BRILLOUIN-Zone*).

Für quasi-freie Elektronen in einem periodischen Potentials ohne Amplitude (*„leeres Gitter“*) folgt aus der Periodizität der Energiewerte

$$E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (3.27)$$

Hierbei handelt es sich um Parabeln, die im  $\mathbf{k}$ -Raum jeweils um  $\mathbf{G}$  verschoben sind (siehe Abb.29). Im dreidimensionalen Raum lässt sich für ein kubisch primitives Gitter Gleichung



**Fig. 29:** a.) Lösung der Schrödinger-Gleichung eines eindimensionalen leeren Gitters  
b.) Reduktion der Energieeigenwerte auf die 1. BRILLOUIN-Zone. Abbildungen aus [1].

chung (3.27) in der Form

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ (k_x + G_x)^2 + (k_y + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2 \right] \quad (3.28)$$

schreiben. Dies führt zu einer zunehmenden Entartung und Vielzahl an Dispersionskurven. Weiterhin treten am Rand der BRILLOUIN-Zone *Energielücken* auf, die durch die endliche Stärke des Gitterpotentials bewirkt werden. Die Bereiche zwischen den Energielücken werden als *Energiebänder* bezeichnet. Bewegt sich ein Elektron entlang einer atomaren Kette, wird es an jedem Atom gestreut. Erfüllt der Wellenvektor des Elektrons die Streubedingung  $\mathbf{K} = \mathbf{G}$ , so erfährt das Elektron eine Bragg-Reflexion, bei der sich die Teilwellen konstruktiv überlagern. Die reflektierte Welle läuft entgegengesetzt, für den Streuvektor gilt also  $\mathbf{K} = 2\mathbf{k}$ . Bragg-Reflexion tritt daher bei  $k = \pm \frac{g}{2} = \pm \frac{\pi}{a}$  am Rand der BRILLOUIN-Zone auf. Ein- und auslaufende Welle überlagern sich und eine stehende Welle bildet sich. Im stationären Zustand haben beide Teilwellen das gleiche Gewicht, woraus sich für die resultierende Wellenfunktion zwei Möglichkeiten ergeben

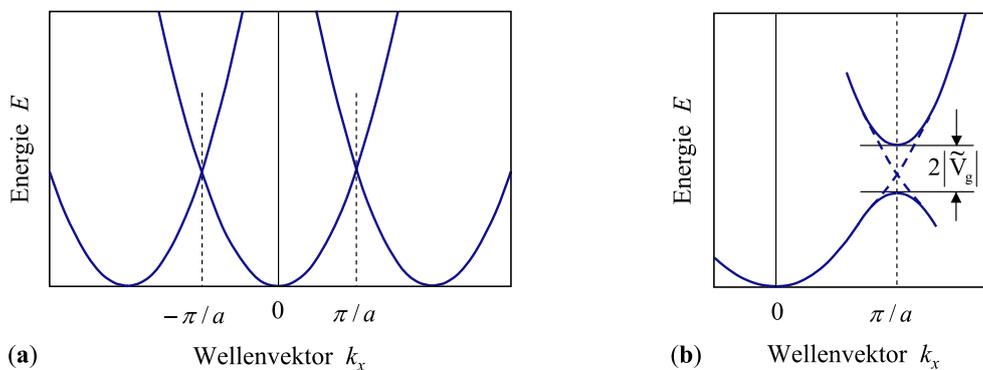
$$\begin{aligned}\Psi_s &\propto (e^{igx/2} + e^{-igx/2}) \propto \cos(gx/2) && \text{symmetrisch} \\ \Psi_a &\propto (e^{igx/2} - e^{-igx/2}) \propto \sin(gx/2) && \text{antisymmetrisch}\end{aligned}\quad (3.29)$$

Als Resultat ergibt sich eine räumlich modulierte Ladungsdichte

$$\rho_s = e|\psi_s|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad \text{und} \quad \rho_a = e|\psi_a|^2 = \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right). \quad (3.30)$$

Im Vergleich dazu ist die Ladungsdichte einer laufenden Welle konstant:

$$\rho = e|\psi|^2 = e^{-ikx}e^{ikx} = \text{const.} \quad (3.31)$$



**Fig. 30:** Dispersionskurven quasi-freier Elektronen. Das periodische Potential bewirkt am Rand der 1. BRILLOUIN-Zone die Aufspaltung  $|2\tilde{V}_g|$ . Abbildung aus [1].

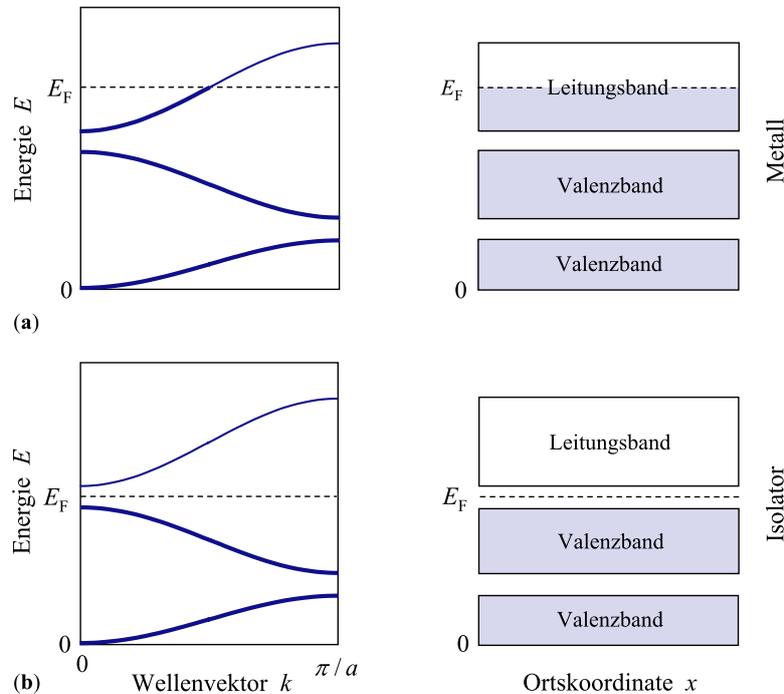
Für die symmetrische Lösung  $\Psi_s$  ist die Dichte in Kernnähe gegenüber der Dichte der laufenden Welle erhöht, während sie bei  $\Psi_a$  reduziert ist. Für die symmetrische Lösung ist das Potential also in Kernnähe abgesenkt, was zu Absenkung der Elektronenenergie führt und im antisymmetrischen Fall zu einer Anhebung. An der Zonengrenze treten also zwei Lösungen mit unterschiedlicher Energie auf, was zur Energielücke führt. Die Energieaufspaltung an der Grenze der BRILLOUIN-Zone ergibt sich nun zu

$$E_a - E_s = \delta E = 2|\tilde{V}_g|. \quad (3.32)$$

und ist in Abb. 30 dargestellt.

### 3.7 Energiebänder

Es soll nun im Rahmen des Bändermodells geklärt werden, was den metallischen, bzw. isolierenden Charakter eines Festkörpers bestimmt. Entscheidend ist zunächst, dass volle Bänder nicht zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen, da alle erlaubten  $\mathbf{k}$ -Werte mit Elektronen besetzt sind. Bei *Isolatoren* oder *Halbleitern* ( $E_g < 5 \text{ eV}$ ) liegt das FERMI-Niveau  $E_F$  innerhalb



**Fig. 31:** Besetzung der Bänder von Kristallen mit einatomiger Basis. Abbildung aus [1].

der Bandlücke. Das oberste (am absoluten Nullpunkt) besetzte Band wird *Valenzband* genannt, das unterste unbesetzte Band das *Leitungsband*. Bei *Metallen* liegt das FERMI-Niveau dagegen innerhalb eines Bandes. Weiterhin ist die Bandstruktur aufgrund der unterschiedlichen Gitterperiodizität richtungsabhängig. Die Fläche konstanter Energie  $E_F$  ist die *Fermi-Fläche*. Schneidet die FERMI-Energie mehrere Bänder, dann ist die FERMI-Fläche im  $k$ -Raum nicht mehr kugelförmig und zusammenhängend.

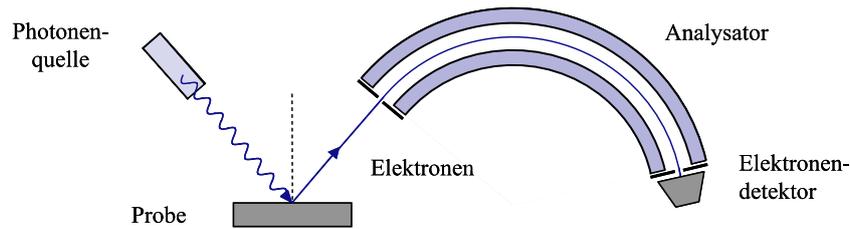
Für viele Betrachtung genügt die Kenntnis der Zustandsdichte  $D(E)$  anstelle der Gesamtinformation der Bandstruktur. Für die Zustandsdichte gilt

$$D(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_E^{E+dE} d^3k = \frac{2}{(2\pi)^3\hbar} dE \int_{E=\text{const.}} \frac{dS_E}{v_g}, \quad (3.33)$$

wobei  $dS_E$  für ein Element der Energieflächen  $E_{\mathbf{k}}$  steht.

#### Photoemissionsspektroskopie

Die wichtigste Methode zur experimentelle Bestimmung von Bandstrukturen und Zustandsdichten stellt die *Photoemissionsspektroskopie* dar. Hierbei wird der Festkörper mit UV-Licht oder Röntgenstrahlung bestrahlt und die Anzahl der ausgetretenen Photoelektronen energieaufgelöst gemessen (siehe Abb. 32). Die Elektronen werden durch den Photoeffekt aus



**Fig. 32:** Messaufbau zur Bestimmung der elektronischen Zustandsdichte mit Hilfe von Photoemissionsspektroskopie. Abbildung aus [1].

den besetzten in leer Zustände oberhalb des Vakuumniveaus gehoben. Ist  $\hbar\omega$  die Photonenenergie,  $\Phi$  die Austrittsarbeit,  $E_b$  die Bindungsenergie so folgt für die kinetische Energie der Elektronen

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - \Phi - E_b. \quad (3.34)$$

Die Zahl der registrierten Elektronen spiegelt nun die Zustandsdichte des Festkörpers wider. Erfolgt die Messung winkelaufgelöst (ARPES *angle-resolved photoemission spectroscopy*), so können zusätzliche Informationen über den Wellenvektor der Elektronen gewonnen werden, um die Bandstruktur direkt zu ermitteln.

### 3.8 Bewegungsgleichung und effektive Masse

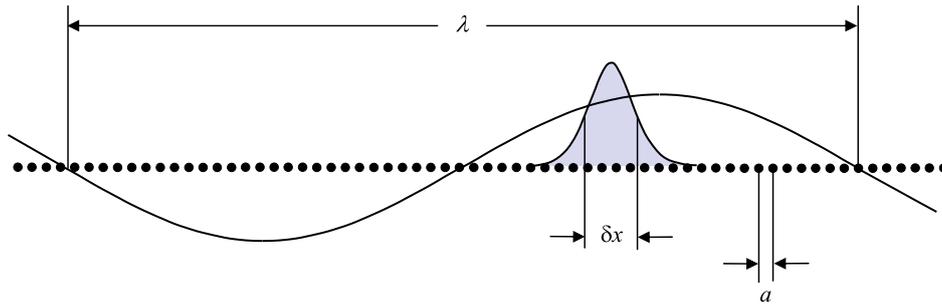
Nun werden Phänomene betrachtet, bei denen die *Bewegung* der Elektronen die entscheidende Rolle spielen. Die Bandstruktur hat erstaunliche Konsequenzen für die Transporteigenschaften der Elektronen: Vollbesetzte Bänder liefern keinen Beitrag zur Leitfähigkeit und die *effektive* Masse der Elektronen kann positiv oder negativ sein.

Aus der Quantenmechanik ist bekannt, dass Teilchen nicht gleichzeitig in Ort und Impuls streng lokalisiert sein können  $\Delta k \Delta r \geq \hbar$  (Heisenbergsche Unschärferelation). Eine begrenzte Lokalisierung lässt sich durch Superposition verschiedener Zustände mit unterschiedlichen Wellenvektor erreichen. Die Elektronenbewegung im freien Raum lässt sich durch Überlagerung von ebenen Wellen als Wellenpaket darstellen und hat die Form

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \hbar k^2 t / 2m)}. \quad (3.35)$$

Sind die Entwicklungskoeffizienten  $g(\mathbf{k})$  gaußförmig verteilt, so führt dies zur gewünschten räumlichen Lokalisierung.

Zur Beschreibung lokalisierter Elektronen im Festkörper lässt sich gleichermaßen vorgehen, wenn stattdessen Bloch-Wellen benutzt werden. Voraussetzung dafür ist, dass die Unschärfe im  $k$ -Raum wesentlich kleiner als die Ausdehnung der BRILLOUIN-Zone ist. Somit muss die räumliche Ausdehnung des Wellenpaketes  $\delta x$  wesentlich größer als der Gitterabstand  $a$  sein, das Elektron sich also über mehrere Elementarzellen erstrecken. Gleichzeitig muss die Wellenlänge  $\lambda$  eines äußeren Störfeldes groß gegenüber der Ausdehnung des Wellenpaketes sein, damit dieses wie ein kompaktes Teilchen auf das Feld reagiert. Die charakteristischen Größenverhältnisse sind in Abb. 33 dargestellt. Dann kann die zeitliche Entwicklung von  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{k}$  bei Gegenwart eine Feldes ( $\mathbf{B}, \mathbf{E}$ ) beschrieben werden. Die Geschwindigkeit, mit der



**Fig. 33:** Typische Längenskalen in halbklassischer Näherung:  $a \ll \delta x \ll \lambda$ . Abbildung aus [1].

sich der Schwerpunkt des Wellenpaketes bewegt, ist durch die Gruppengeschwindigkeit gegeben, die direkt aus der Dispersionsrelation folgt

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (3.36)$$

Dabei bezeichnet  $n$  den Index des betrachteten Bandes und  $v_n$  die Gruppengeschwindigkeit. Für parabelförmige Dispersionsrelationen  $E = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$  ergibt sich für  $\mathbf{v}_g = \hbar \mathbf{k} / m$ .

Wirkt auf ein Elektron die Kraft  $\mathbf{F}$ , so ändert sich sein Wellenvektor und damit der *Quasiimpuls*  $\hbar \mathbf{k}$  gemäß

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F} = -e[\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]. \quad (3.37)$$

Dies wird als *semiklassische Bewegungsgleichung* bezeichnet, die fundamentale Bedeutung für die Beschreibung der Bewegung der Kristallelektronen besitzt. Es wird nun vorausgesetzt, dass die angelegten Felder nicht so groß sind, sodass *Interband-Übergänge* auftreten. Deshalb wird der Index  $n$  im folgenden weggelassen. Für die Ableitung der Gruppengeschwindigkeit folgt

$$\dot{\mathbf{v}} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right) \hbar \dot{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \mathbf{F}. \quad (3.38)$$

Somit ergibt sich für die kartesische Komponenten  $\dot{v}_i$

$$\dot{v}_i = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} F_j = \sum_j \left( \frac{1}{m^*} \right)_{ij} F_j \quad \text{mit} \quad \left( \frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (3.39)$$

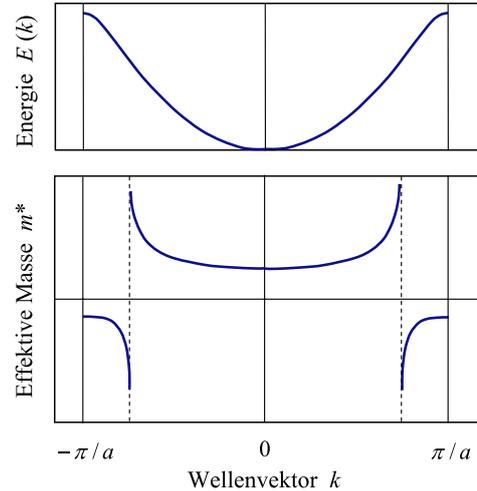
Mit Hilfe des Tensors der *effektiven Masse* [ $\mathbf{m}^*$ ] wird die Verbindung zur klassischen Bewegungsgleichung  $\mathbf{F} = m \dot{\mathbf{v}}$  hergestellt. Die reziproke effektive Masse ist durch die *Krümmung* der Energiefläche bestimmt. In ihr steckt die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atompumpfen. Daher wird auch von *dynamischer Masse* gesprochen. Das hier entwickelte Konzept zur Beschreibung der Elektronenbewegung im Kristall wird als *effektive Massennäherung* bezeichnet.

Der übliche Ausdruck  $\hbar \mathbf{k} = m \mathbf{v}$  für freie Elektronen hat nun die Form  $\hbar \mathbf{k} = [\mathbf{m}^*] \mathbf{v}$ . Der Betrag der Beschleunigung hängt von der Wellenzahl ab und die Beschleunigungsrichtung muss nicht zwangsweise der Kraftrichtung entsprechen.

Wie sich Gleichung (3.39) entnehmen lässt sind die Tensoren der reziproken effektiven Masse symmetrisch und lassen sich daher auf Hauptachsen transformieren. In einfachen Fällen sind alle Komponenten gleich groß und für die effektive Masse gilt

$$m^*(k) = \hbar^2 \left[ \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right]^{-1}. \quad (3.40)$$

Bei parabelförmigen Bändern tritt eine von der Wellenzahl unabhängige effektive Masse auf. Dies tritt in der Nähe von Bandextrema auf, wo sich die Energieflächen gut durch Paraboloiden nähern lassen. Der prinzipielle Zusammenhang zwischen effektiver Masse und Wellenvektor ist im nebenstehenden Bild dargestellt [1]. An den Wendepunkten der Dispersionskurve wird  $m^*$  unendlich und anschließend sogar negativ.



### Ladungstransport

Der Beitrag einzelner Elektronen zur Stromdichte  $\mathbf{j}$  ist von ihrer Geschwindigkeit abhängig. Für die Stromdichte lässt sich schreiben

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}). \quad (3.41)$$

Ohne ein äußeres Feld verschwindet der Stromfluss, was sich bei Kristallen mit Inversionssymmetrie leicht zeigen lässt. Da das reziproke Gitter die Punktsymmetrie des realen Gitters besitzt, gilt  $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ . Damit folgt für die Geschwindigkeit eines Elektrons mit Wellenvektor  $-\mathbf{k}$

$$\mathbf{v}(-\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{-\mathbf{k}} E(-\mathbf{k}) = -\frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}(\mathbf{k}). \quad (3.42)$$

Elektronen entgegengesetzter Wellenvektoren laufen in entgegengesetzte Richtungen. Da ohne vorhandenes Feld für jedes Elektron mit  $+\mathbf{k}$  ein weiteres zu finden ist mit  $-\mathbf{k}$ , folgt  $\mathbf{j} = 0$ . Dies lässt sich auf Strukturen ohne Inversionssymmetrie erweitern und es gilt allgemein: *Volle Bänder tragen nicht zum Stromfluss bei*. Die Summe in (3.41) wird nun in ein Integral  $\int \rho_{\mathbf{k}} d^3 k$  umgewandelt und für die Betrachtung der unbesetzten Zustände folgt

$$\mathbf{j} = \frac{-e}{4\pi^3} \int_{\text{besetzt}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d^3 k = \frac{-e}{4\pi^3} \left[ \int_{\text{BZ}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d^3 k - \int_{\text{leer}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d^3 k \right] \quad (3.43)$$

$$= \frac{+e}{4\pi^3} \int_{\text{leer}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d^3 k. \quad (3.44)$$

Hier wurde das Integral über die besetzten Zustände aufgespalten in eines über die gesamte BRILLOUIN-Zone und der Beitrag der leeren Zustände abgezogen. In der neuen Betrachtungsweise erfolgt der Stromtransport scheinbar durch *positive* Ladungsträger auf den leeren, von Elektronen unbesetzten Zuständen. Diese fiktiven Ladungsträger werden *Löcher* oder *Defektelektronen* benannt. In folgenden Beschreibungen erhalten Elektronen den Index  $n$  und Löcher den Index  $p$ .

### 3.9 Ladungstransport

#### Drude-Modell 1900

Die Theorie von DRUDE beruht auf der Annahme, dass sich die Bewegung der Elektronen mithilfe der kinetischen Gastheorie beschreiben lässt. Die Elektronen werden wie freie Teilchen behandelt mit der thermischen Geschwindigkeit  $v_{th}$ . Es werden zwei neue Größen, die *Driftgeschwindigkeit*  $v_d$  und die *mittlere Stoß- bzw. Relaxationszeit*  $\tau$  eingeführt, die beide in die klassische Bewegungsgleichung für das Elektron eingehen

$$m \frac{dv}{dt} = -e\mathcal{E} - m \frac{v_d}{\tau}. \quad (3.45)$$

Der Term  $mv_d/\tau$  hat die Form einer Reibungs- oder Dämpfungskraft und berücksichtigt die hemmende Wirkung der Stöße. Die Driftgeschwindigkeit  $v_d = v - v_{th}$  spiegelt die vom Feld zusätzlich bewirkte Geschwindigkeit wider. Die Relaxationszeit  $\tau$  ist die charakteristische Zeit, mit der die Driftgeschwindigkeit nach Abschalten des elektrischen Feldes den Gleichgewichtswert anstrebt.

Im stationären Fall ist  $\dot{v} = 0$  nimmt die Driftgeschwindigkeit den Wert

$$v_d = -\frac{e\tau}{m}\mathcal{E} = -\mu\mathcal{E} \quad (3.46)$$

an. Als Abkürzung wurde hier die *Beweglichkeit*  $\mu = e\tau/m$  eingeführt. Mit der Dichte  $n = \frac{N}{V}$  der Elektronen ergibt sich die Stromdichte zu

$$j = -env_d = \frac{ne^2\tau}{m}\mathcal{E} = ne\mu\mathcal{E} \quad (3.47)$$

und damit für die elektrische Leitfähigkeit

$$\boxed{\sigma = \frac{j}{\mathcal{E}} = \frac{ne^2\tau}{m} = ne\mu} \quad \text{Ohm'sches Gesetz.} \quad (3.48)$$

Damit ist das Ohm'sche Gesetz zurückgeführt auf zwei Materialparameter, nämlich die Elektronendichte und die mittlere Stoßzeit. Eine offensichtlich falsche Annahme des DRUDE-Modells ist, dass alle Elektronen beschleunigt und gestreut werden, da dies nicht mit der Fermi-Dirac-Verteilung der Leitungselektronen vereinbar ist. Zudem wurde dabei angenommen, dass alle Elektronen thermische Energie besitzen.

#### Sommerfeld-Modell

Eine wesentlich verbesserte Theorie wurde von A. Sommerfeld entwickelt. Die Elektronen werden als quasi-freie Teilchen betrachtet, die der Schrödinger-Gleichung gehorchen und dem PAULI-Prinzip unterliegen. Diese Annahmen sind nur bedingt auf Metalle anwendbar. Da für einfache Metalle und Edelmetalle das Leitungsband etwa halb gefüllt ist, lässt sich die FERMI-Fläche in guter Näherung als FERMI-Kugel beschreiben.

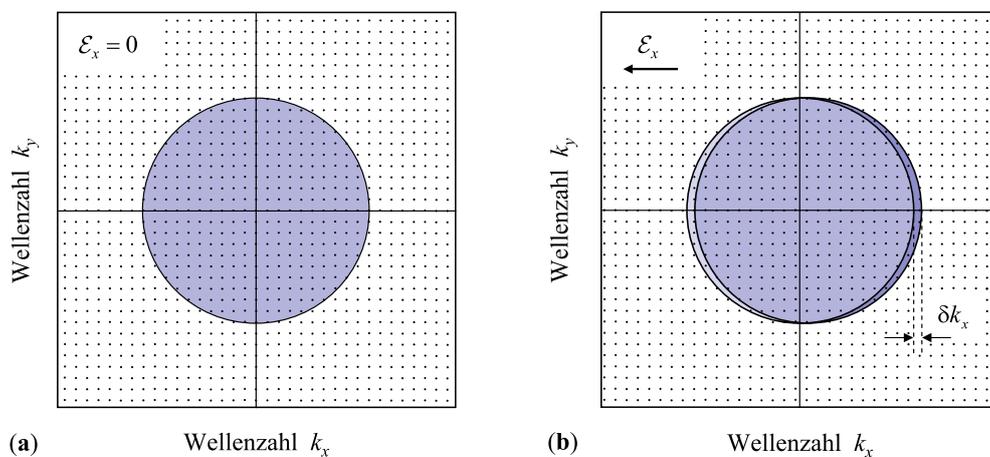
Unter Wirkung einer äußeren Kraft  $F$  bzw. eines Feldes  $E$  entwickelt sich der Wellenvektor nach (3.37) wie folgt:

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F} = -e\mathcal{E}. \quad (3.49)$$

Die Auswirkung des elektrischen Feldes zeigt Abb. 34. Ohne äußeres Feld liegt das Zentrum der FERMI-Kugel im  $\Gamma$ -Punkt. Durch ein elektrisches Feld verschiebt sich entsprechend (3.49) jeder Wellenvektor und somit die FERMI-Kugel als Ganzes um den Betrag

$$\delta \mathbf{k} = -\frac{e\mathcal{E}\delta t}{\hbar} \quad (3.50)$$

wenn  $\delta t$  für die Zeit steht, die nach Anlegen des elektrischen Feldes verstrichen ist. Den



**Fig. 34:** a.) FERMI-Kugel ohne elektrisches Feld

b.) Unter Einfluss des elektrischen Feldes  $-\mathcal{E}_x$  haben sich alle Wellenvektoren nach rechts verschoben. Durch Stöße werden Elektronen aus dem dunkeln Bereich in den helleren transportiert. Abbildungen aus [1].

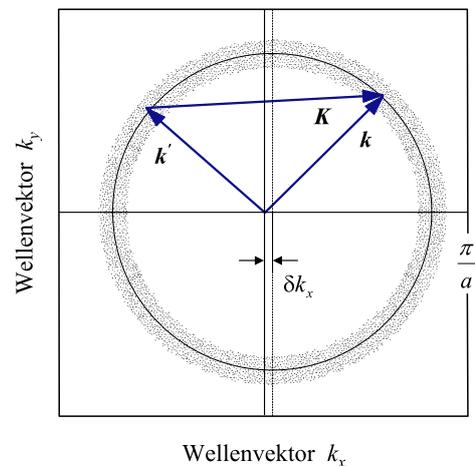
Transport von Elektronen von der Vorder- auf die Rückseite der FERMI-Kugel wird durch Streuprozesse bewirkt. Nach kurzer Zeit stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Verschiebung der FERMI-Kugel und den Umlagerungen ein und die Kugel kommt zum Stillstand. Da die Verschiebung der FERMI-Kugel nur kleine Energieänderungen hervorruft und die Streuung nur in leere Endzustände erfolgen kann, können nur jene Elektronen teilnehmen, deren Wellenvektoren in der Nähe der FERMI-Fläche liegen. Im Gegensatz zum DRUDE-Modell, wo sich alle Elektronen mit  $v_{\text{drit}}$  bewegen und alle zum Stromfluss beitragen, sind dies beim Sommerfeld-Modell nur die wenigen, aber wesentlich schnelleren Elektronen mit  $v_F$  an der Fermi-Fläche.

### 3.10 Streuprozesse

Abgesehen von der Elektron-Elektron Wechselwirkung sollten sich die Leitungselektronen in perfekten Kristallen bei  $T = 0\text{K}$  ungestört bewegen können, unabhängig, ob es sich um ein freies Elektronengas, Elektronen im konstanten oder periodischen Kristallpotential handelt. Elektronen werden immer dann gestreut, wenn Abweichungen vom konstanten bzw. periodischen Potential auftreten, die durch Defekte und Gitterschwingungen hervorgerufen werden.

#### Streuung an Defekten

Zunächst wird die Wechselwirkung mit Punktdefekten, Fremdatomen oder Versetzungen diskutiert. An statischen Streugrenzen werden die Wellen elastisch gestreut, wobei sich zwar die Bewegungsrichtung ändert, der Wellenvektor betragsmäßig erhalten bleibt (siehe Abbildung rechts [1]). Sei der Elektronenimpuls vor bzw. nach dem Stoß mit  $\hbar\mathbf{k}$  und  $\hbar\mathbf{k}'$  bezeichnet, so folgt die Erhaltung des Wellenvektors durch  $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{K}$ , wobei  $\mathbf{K}$  ein beliebiger Wellenvektor ist, dessen Impulsübertrag  $\hbar\mathbf{K}$  vom Gitter als Ganzes aufgenommen wird. Da die Elektronen bei der Streuung keine Energie gewinnen und nach der Streuung einen freien Zustand vorfinden müssen, können nur Elektronen innerhalb des aufgeweichten Bereichs der FERMI-Kugel stoßen.

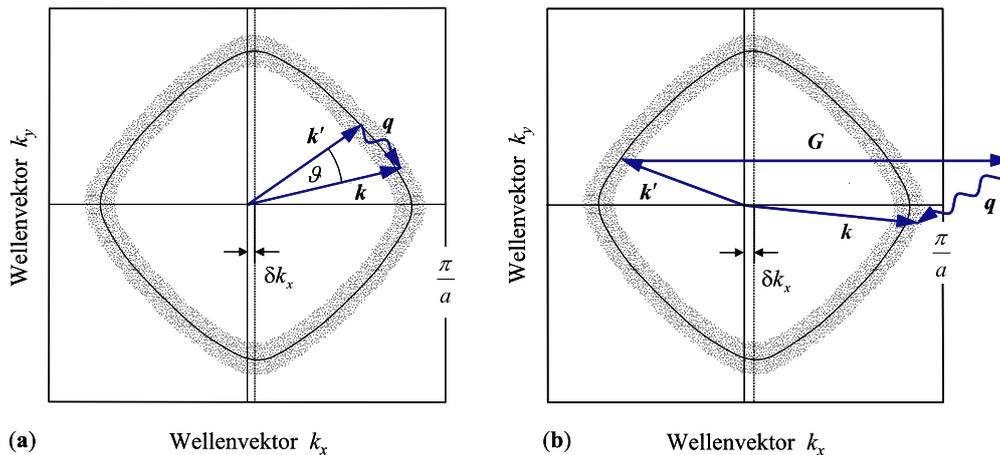


#### Streuung an Phononen

Im Gegensatz zu Defektstreuung ist die Phononenstreuung inelastisch, da aber  $E_F \gg \hbar\omega_D$  ist, wird die Elektronenenergie kaum verändert. Für die Wellenzahlen gilt in guter Näherung also  $k \approx k'$ . Für den Wellenvektor gilt der Erhaltungssatz  $\mathbf{k} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} + \mathbf{G}$ , wobei  $\mathbf{G}$  ein reziproker Gittervektor ist und das Vorzeichen von  $\mathbf{q}$  davon abhängt, ob ein Phonon erzeugt oder vernichtet wurde. Hier können zwei Prozesse unterschieden werden, je nachdem, ob die Streuung mit oder ohne Beteiligung des reziproken Gittervektors  $\mathbf{G}$  stattfindet.

Bei einem *Normalprozess* ist kein reziproker Gittervektor  $\mathbf{G} = 0$  beteiligt, und die Auswirkung auf die elektrische Leitfähigkeit ist unterschiedlich stark. Der mittlere Streuwinkel  $\vartheta$  ist temperaturabhängig und die Zeit die verstreicht, bis ein Übergang des Elektron von der Vorderseite der FERMI-Kugel zur Rückseite abgeschlossen ist, hat die Bedeutung der effektiven Stoßzeit  $\tau$ .

Zu einem *Umklapp-Prozess* kommt es, wenn der Wellenvektor des Elektrons nach dem Stoß außerhalb der ersten BRILLOUIN-Zone liegt. Durch Addition eines reziproken Gittervektors wird das Elektron wieder zurückgebracht. Umklapp-Prozesse können auch bei Phononen geringen Impulses zu großen Richtungsänderungen des Elektronenimpulses führen und sind deshalb ein effektiver Mechanismus zur Einstellung des stationären Gleichgewichts beim elektrischen Ladungstransport. Abb. 35 zeigt beide Prozesse im Vergleich.



**Fig. 35:** a.) Normalprozess bei tiefen Temperaturen mit kleinem Impulsübertrag  
 b.) Umklapp-Prozess, das Elektron erzeugt ein Phonon und wird auf die Rückseite der FERMI-Kugel gestreut. Abbildungen aus [1].

### Elektron-Elektron-Streuung

Bisher wurde die Wechselwirkung *zwischen* den Elektronen außer Acht gelassen, da ohne Störungen der Periodizität des Potentials keine Wechselwirkung auftritt. Dies ist allerdings nur in der Ein-Elektron-Näherung gültig. Tatsächlich ist die Elektron-Elektron-Streuung wirklich stark unterdrückt. Dies wird durch Abschirmeffekte und durch das PAULI-Prinzip verursacht.

Der häufigste Streuprozess ist der Stoß zwischen zwei Elektronen. Es wird ein Streuvorgang bei  $T = 0$  betrachtet mit einem angeregten Elektron  $E_1 > E_F$  während der Stoßpartner die Energie  $E_2 < E_F$  besitzt. Da die Streuung nur in unbesetzte Zustände erfolgt, müssen beide Energien nach dem Stoß größer als die FERMI-Energie sein  $E'_1, E'_2 > E_F$ . Die Energieerhaltung verlangt  $E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2$ . Daraus ergibt sich, dass  $E_2$  und  $E'_1$  nahe der FERMI-Fläche liegen müssen innerhalb der Kugelschale  $|E_1 - E_F|$ . Von allen möglichen Endzuständen steht nur der Bruchteil  $(E_1 - E_F)^2 / (E_F)^2$  zur Verfügung. Für endliche Temperaturen ergibt sich die gleiche Argumentation, wobei an die Stelle von  $(E_1 - E_F)$  die thermische Aufweichung tritt. Daraus ergibt sich, dass die Streurrate  $(\tau)^{-1}$  um den Faktor  $(k_B T / E_F)^2$  reduziert ist.

Wird der Abschirmeffekt mit einbezogen ergibt sich

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{1}{\hbar} \frac{(k_B T)^2}{E_F}. \quad (3.51)$$

Durch Einsetzen typischer Zahlenwerte ergibt sich eine Relaxationszeit von  $\tau \approx 10^{-10}$  s, was vier Größenordnungen über der experimentell beobachteten mittleren Streuzzeit liegt. Dies bedeutet, dass die Elektron-Elektron-Streuung viel seltener auftritt (da zwei freie Zustände verfügbar sein müssen) und in den meisten Fällen in der Tat vernachlässigt werden darf.

### 3.11 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Nach dem DRUDE-Modell gilt für die Leitfähigkeit (3.48)  $\sigma = \frac{ne^2}{m} \tau$ . Die mittlere Stoßzeit ist daher die einzige nennenswert temperaturabhängige Größe und ist von der Art des Streu-

prozesses abhängig. Es wird nun eine *effektive Streurrate* eingeführt

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_G(T)}, \quad (3.52)$$

wobei  $\tau_D$  für Defekte und  $\tau_G$  für Phononenstreuung durch das Gitter steht. Somit ergibt sich für den elektrischen Widerstand  $\rho = 1/\sigma$

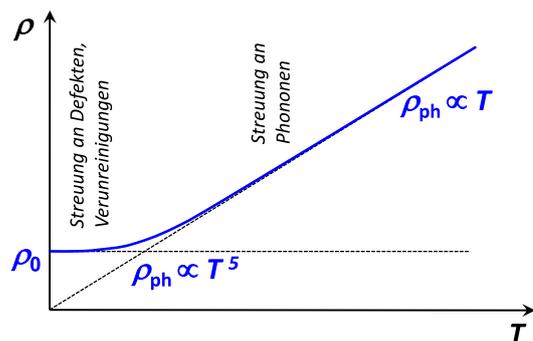
$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} = \rho_D + \rho_G = \frac{m}{ne^2\tau_D} + \frac{m}{ne^2\tau_G(T)}. \quad (3.53)$$

Dieser Zusammenhang wird als **Matthiesensche Regel** bezeichnet. Für  $T \rightarrow 0$  tritt ein temperaturunabhängiger *Restwiderstand* auf. Da für tiefe Temperaturen die Phononenstreuung verschwindet wird der Widerstand nur noch von den Defekten hervorgerufen. Das Verhältnis

$$\frac{\rho(300\text{K})}{\rho(4\text{K})} \quad \text{Restwiderstandsverhältnis (RRR)} \quad (3.54)$$

ist ein gutes Maß für die Konzentration der streuenden Defekte und somit auch für die Reinheit und Qualität der Probe.

In elementaren Metallen ergeben sich leicht Verhältnisse von 1000:1, während bei stark legierten und amorphen Metallen das  $RRR \approx 1$  ist. Die strukturelle und substitutionelle Unordnung bewirkt eine so starke Defektstreuung, dass sich die Phononenstreuung kaum bemerkbar macht. Eine weitere interessante Größe stellt die *mittlere freie Weglänge*  $l$  dar, die über  $l = \tau v_F$  mit der Stoßzeit verknüpft ist.



Bei hohen Temperaturen  $T > \Theta$  dominiert die Elektron-Phonon-Streuung (siehe Abbildung rechts [3]). Die Streurrate ist proportional zur mittleren Anzahl  $\langle n \rangle$  der Phononen. Diese ist proportional zu  $T^3$  für tiefe Temperaturen und proportional zu  $T$  für hohe Temperaturen. Erwartungsgemäß ergibt sich der elektrische Widerstand zu

$$\rho_{ph} \propto \langle n \rangle \propto \begin{cases} T^3 & \text{für } T \ll \Theta \\ T & \text{für } T \gg \Theta. \end{cases} \quad (3.55)$$

Für  $T \ll \Theta$  beobachtet man im Experiment jedoch eine  $T^5$  Abhängigkeit. Dies liegt daran, dass zusätzlich noch ein Gewichtungsfaktor berücksichtigt werden muss. Die Streuung erfolgt um einen Winkel  $\vartheta$  zwischen den Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$ , so lässt sich aus Abb. 36 ablesen, dass die Komponente der ursprünglichen Geschwindigkeitsrichtung  $v \cos \vartheta$  beträgt. Die verlorene relative Driftgeschwindigkeit ist also  $\delta v/v = 1 - \cos \vartheta$ . Da die Streuung unter kleinen Winkeln nur geringe Impulsüberträge liefert, muss der Faktor  $(1 - \cos \vartheta) \approx \vartheta^2 \propto q^2 = \left(\frac{\omega_q}{v_s}\right)^2$  berücksichtigt werden. Wegen  $\omega_q = k_B T/\hbar$  folgt  $(1 - \cos \vartheta) \propto T^2$  und es folgt

$$\rho_{ph} \propto T^5 \quad \text{für } T \ll \Theta \quad (3.56)$$

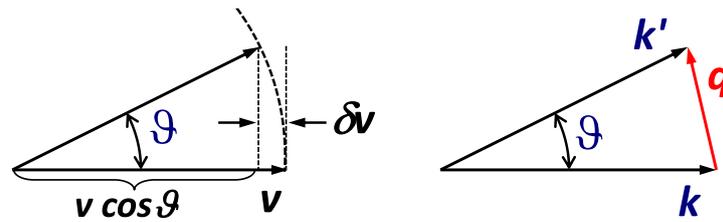


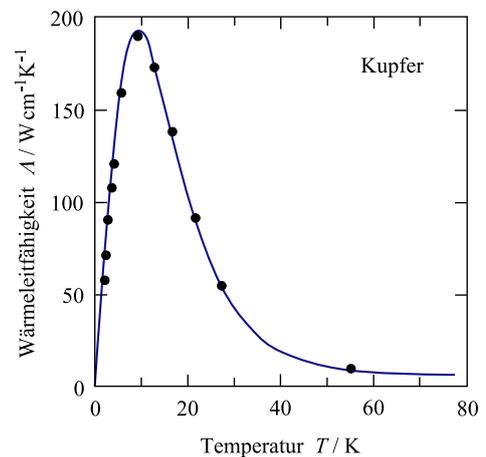
Fig. 36: Veranschaulichung des Gewichtungsfaktors. Abbildung aus [3].

### 3.12 Thermische Leitfähigkeit

Nun wird die thermische Leitfähigkeit  $\Lambda$  betrachtet. Offen ist die Frage, ob der Wärmetransport auf den Beitrag der Elektronen oder Phononen zurückgeht. Bei Raumtemperatur sind die Elektronen für den Wärmetransport verantwortlich, da die Wärmeleitung von Metallen wesentlich größer als von Dielektrika ist. Für  $T \ll$  Raumtemperatur dominieren ebenfalls die Elektronen, da  $c_v^{el} \propto T$  linear sinkt,  $c_v^{ph} \propto T^3$  jedoch proportional zu  $T^3$  abnimmt.

Im nebenstehenden Bild [1] ist der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit von hochreinem Kupfer gezeigt. Ähnlich wie bei dielektrischen Kristallen tritt auch hier ein ausgeprägtes Maximum im Temperaturverlauf auf. Der Verlauf lässt sich unter der Annahme  $\Lambda_{el} \gg \Lambda_{ph}$  verstehen. Es wird nur der Beitrag der Elektronen betrachtet und zur Berechnung von  $\Lambda_{el}$  die kinetische Gastheorie benutzt. Wird in die Gleichung  $\Lambda_{el} = \frac{1}{3} c_v \cdot v \cdot l$  die FERMI-Geschwindigkeit und die spezifische Wärme aus (3.22) eingesetzt, folgt

$$\Lambda_{el} = \frac{1}{3} c_v^{el} v l = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{m v_F^2} v_F l. \quad (3.57)$$



Bei tiefen Temperaturen dominiert die Streuung der Elektronen an defekten und damit ist die freie Weglänge  $l$  konstant und damit  $\Lambda_{el} \propto T$ .

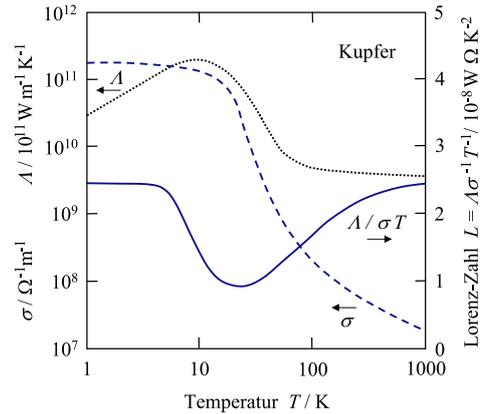
Mit zunehmender Temperatur tritt verstärkt Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf, das heißt der Rückgang der freien Weglänge überkompensiert den Anstieg der spezifischen Wärme und die Leitfähigkeit nimmt ab. Oberhalb von 100 K wird  $\Lambda = \text{const.}$  da Phononen bei der Debye-Frequenz dominieren, deren Zahl näherungsweise proportional zur Temperatur wächst. Die mittlere freie Weglänge fällt daher invers zur Temperatur ab, sodass  $\Lambda \propto c_v \cdot l = \text{const.}$

#### Wiedemann-Franz-Gesetz

Sind sowohl die elektrische als auch thermische Leitfähigkeit durch freie Elektronen bestimmt ergibt sich

$$\frac{\Lambda_{el}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T = LT \quad \text{Wiedemann-Franz-Gesetz.} \quad (3.58)$$

Das Verhältnis der beiden Transportgrößen sollte durch die Temperatur und die universelle *Lorenz-Zahl*  $L = 2,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}\Omega}{\text{K}^2}$  bestimmt sein. Dieses Gesetz ist allerdings nur gültig, wenn die freie Weglänge in beiden Fällen durch den gleichen Streumechanismus begrenzt wird. Im nebenstehenden Bild [1] ist zu sehen, dass von Kupfer bei hohen Temperaturen das Wiedemann-Franz-Gesetz erfüllt wird und die Lorenz-Zahl den erwarteten Wert annimmt. Mit abnehmender Temperatur durchläuft die Lorenz-Zahl ein Minimum und erreicht bei tiefen Temperaturen wieder den theoretischen Wert. Der Grund dafür ist die unterschiedliche Wirkung der Streuprozesse.



Zusammenfassend kann die Temperaturabhängigkeit von  $\Lambda_{el}$  folgendermaßen ausgedrückt werden

$$\Lambda \propto \sigma T \propto \frac{1}{\rho} T \propto \begin{cases} T & \text{für } T \ll \Theta \\ T^{-4} & \text{für } T \ll \Theta \\ \text{const.} & \text{für } T \approx \Theta. \end{cases} \quad (3.59)$$

### 3.13 Thermokraft

Bei der Herleitung der Wärmeleitfähigkeit wurde angenommen, dass kein Teilchentransport stattfindet. Wird der in Abb. 37 gezeigte eindimensionale metallischer Leiter betrachtet, dessen Temperatur  $T_1$  am einen Ende größer ist als Temperatur  $T_2$  am anderen, so ergibt sich im Mittel eine Elektronenbewegung von  $T_1$  nach  $T_2$ . Die Elektronen sammeln sich bei  $T_2$  an,

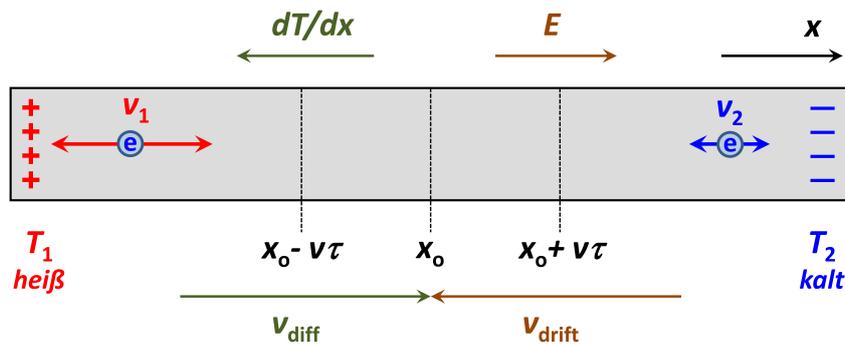


Fig. 37: Zur Entstehung der Thermokraft. Abbildung aus [3].

was zu einem elektrischen Feld  $\mathcal{E}_x$  parallel zum Temperaturgradienten  $\frac{dT}{dx}$  führt. Es wird nun die *Thermokraft* oder *Seebeck-Koeffizient* definiert durch

$$\mathcal{E} \equiv \mathcal{S} \nabla T. \quad (3.60)$$

Offensichtlich ist aufgrund  $v_1 \neq v_2$  der Mittelwert der Teilchengeschwindigkeit bei  $x_0$  nicht mehr Null. Aufgrund des Temperaturgradienten ergibt sich eine mittlere Diffusionsgeschwin-

digkeit in  $x$ -Richtung

$$v_{\text{diff}} = \frac{v_1 - v_2}{2} = \frac{1}{2} [v(x - \nu\tau) - v(x + \nu\tau)]. \quad (3.61)$$

Wird die Diffusionsgeschwindigkeit um  $x_0$  in erster Ordnung Taylor-entwickelt, folgt

$$\begin{aligned} v_{\text{diff}} &= \frac{1}{2} \left[ v(x_0) + \frac{dv}{dx} \cdot (-\nu\tau) - v(x_0) - \frac{dv}{dx} \cdot (\nu\tau) \right] \\ &= -\tau v \frac{dv}{dx} = -\tau \frac{d}{dx} \left( \frac{v^2}{2} \right) = -\frac{\tau}{2} \frac{dv^2}{dT} \frac{dT}{dx}. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Das Ergebnis lässt sich auf drei Dimensionen erweitern, indem  $v_x^2$  für isotrope Festkörper  $v_x = v_y = v_z$  durch  $\frac{1}{3}v^2$  ersetzt wird und es ergibt sich

$$\mathbf{v}_{\text{diff}} = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} \nabla T. \quad (3.63)$$

Durch den Diffusionsstrom baut sich ein elektrisches Feld auf, dass einen Driftstrom zur Folge hat

$$\mathbf{v}_{\text{drift}} = -\frac{e\tau}{m} \mathcal{E} = -\mu \mathcal{E}. \quad (3.64)$$

Das Minuszeichen resultiert aus der Ladung  $-e$  der Elektronen. Im stationären Zustand müssen sich Diffusions- und Driftstrom gegenseitig kompensieren  $\mathbf{v}_{\text{diff}} = -\mathbf{v}_{\text{drift}}$  woraus sich

$$\frac{1}{3} \frac{d}{dT} \left( \frac{mv^2}{2} \right) \nabla T + e \mathcal{E} = 0 \quad (3.65)$$

ergibt. Wird der Ausdruck für die spezifische Wärme  $\frac{d}{dT} \left( \frac{mv^2}{2} \right) = \frac{c_V}{n}$  benutzt, ergibt sich

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{3ne} c_V \nabla T. \quad (3.66)$$

Mit der Definition (3.60) der Thermokraft ergibt sich

$$S = -\frac{1}{3ne} c_V \stackrel{(3.22)}{=} -\frac{\pi^2}{6} \frac{k_B}{e} \frac{T}{T_F}. \quad (3.67)$$

Typische Werte für die Thermokraft liegen im Bereich  $-1 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ .

### 3.14 Bewegung im Magnetfeld

Die Bewegung von Elektronen in einem elektrischen Feld wurde bereits diskutiert. Nun soll der Fall erweitert werden, indem Magnetfelder  $\mathcal{B}$  berücksichtigt werden. Die wirkende Kraft ist durch

$$\mathbf{F} = -e[\mathcal{E} + \mathbf{v} \times \mathcal{B}] \quad (3.68)$$

gegeben. Zusätzlich zur Kraft des elektrischen Feldes, muss die *Lorentzkraft* berücksichtigt werden. Für die zeitliche Änderung des Wellenvektors  $\langle \mathbf{k} \rangle$  ergibt sich

$$\frac{d\langle \mathbf{k} \rangle}{dt} = \frac{\mathbf{F}}{\hbar} - \frac{\delta \mathbf{k}}{\tau} = -\frac{e[\mathcal{E} + \mathbf{v} \times \mathcal{B}]}{\hbar} - \frac{\delta \mathbf{k}}{\tau}. \quad (3.69)$$

Im stationären Zustand muss die Änderung verschwinden und mit der mittleren Geschwindigkeit  $\delta \mathbf{v} = \frac{\hbar \delta \mathbf{k}}{m}$  folgt

$$\delta \mathbf{v} = -\frac{e\tau}{m} [\mathcal{E} + \delta \mathbf{v} \times \mathcal{B}]. \quad (3.70)$$

Für ein verschwindendes elektrisches Feld existiert im Kristall immer zum Elektron mit  $\mathbf{v}$  auch ein Elektron mit  $-\mathbf{v}$ , d. h. die mittlere Lorentzkraft verschwindet.

Für den Fall  $\mathcal{E} \neq 0$  und  $\mathcal{B} \parallel$  zur  $z$ -Achse ergeben sich die kartesischen Komponenten von  $\delta \mathbf{v}$  zu

$$\begin{aligned} \delta v_x &= -\omega_c \tau \left( \frac{E_x}{B} + \delta v_y \right) \\ \delta v_y &= -\omega_c \tau \left( \frac{E_y}{B} - \delta v_x \right) \\ \delta v_z &= -\omega_c \tau \left( \frac{E_z}{B} \right). \end{aligned} \quad (3.71)$$

Hierbei wurde die *Zyklotron-Frequenz* für eine Feldstärke  $B = 1 \text{ T}$

$$\omega_c \equiv \frac{eB}{m} = 1,76 \cdot 10^{11} \text{ Hz} \quad (3.72)$$

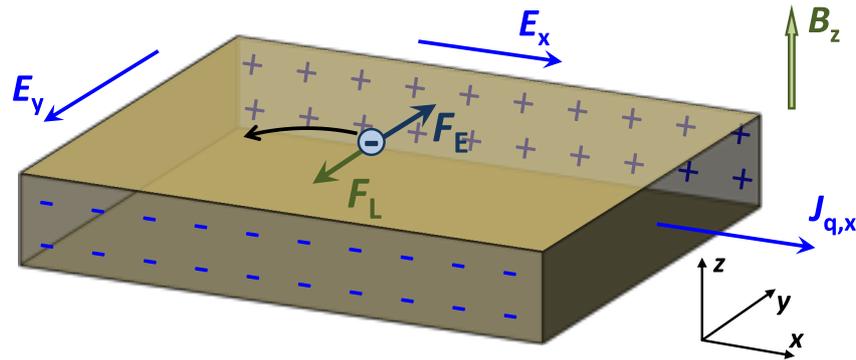
verwendet. Wird das Gleichungssystem nach den Komponenten aufgelöst und die Stromdichte  $\mathbf{J}_q = -ne\delta \mathbf{v}$  eingeführt, ergibt sich

$$\begin{pmatrix} J_{q,x} \\ J_{q,y} \\ J_{q,z} \end{pmatrix} = -\frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c \tau & 0 \\ +\omega_c \tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \omega_c^2 \tau^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad \text{mit } \sigma = \frac{ne^2 \tau}{m}. \quad (3.73)$$

#### Hall-Effekt

Es wird nun die in Abb. 38 gezeigt Probenform verwendet. Das äußere elektrische Feld zeigt in  $x$ -Richtung und das Magnetfeld in  $z$ -Richtung. Aus der Bedingung  $J_{q,y} = 0$  folgt  $\omega_c \tau \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_y = 0$  oder

$$\mathcal{E}_y = -\omega_c \tau \mathcal{E}_x = -\frac{e\mathcal{B}\tau}{m} \mathcal{E}_x = -\mu \mathcal{B} \mathcal{E}_x \quad (3.74)$$



**Fig. 38:** Zur Veranschaulichung des Hall-Effekts. Die Elektronen bewegen sich in negative  $x$ -Richtung und werden durch die Lorentz-Kraft in negative  $y$ -Richtung abgelenkt, wo sich ein elektrisches Querfeld  $\mathcal{E}_y$  aufbaut. Abbildung aus [3].

Es baut sich also ein elektrisches Querfeld in  $y$ -Richtung auf. Diese Erscheinung wird als *Hall-Effekt* bezeichnet und das transversale Feld *Hall-Feld* genannt. Mit der Stromdichte  $J_{q,x}$  ergibt sich nun ein Ausdruck für das *Hall-Feld*:

$$\mathcal{E}_y = -\frac{e\mathcal{B}\tau}{m}\mathcal{E}_x = -\mu\mathcal{B}\mathcal{E}_x = -\frac{e\mathcal{B}\tau}{m}\frac{J_{q,x}}{\sigma_0} = R_H\mathcal{B}J_{q,x}. \quad (3.75)$$

Es ergeben sich die Größen

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad \text{Hall-Konstante}, \quad \varrho_{xy} = R_H B \quad \text{spez. Hall-Widerstand}. \quad (3.76)$$

## 4 Halbleiter

Die Bezeichnung Halbleiter deutet darauf hin, dass die elektrische Leitfähigkeit dieser Materialien zwischen der von Metallen und Isolatoren liegt. Tatsächlich variiert der spezifische Widerstand über weite Bereiche von  $10^{-4} \dots 10^7 \Omega \text{m}$ .

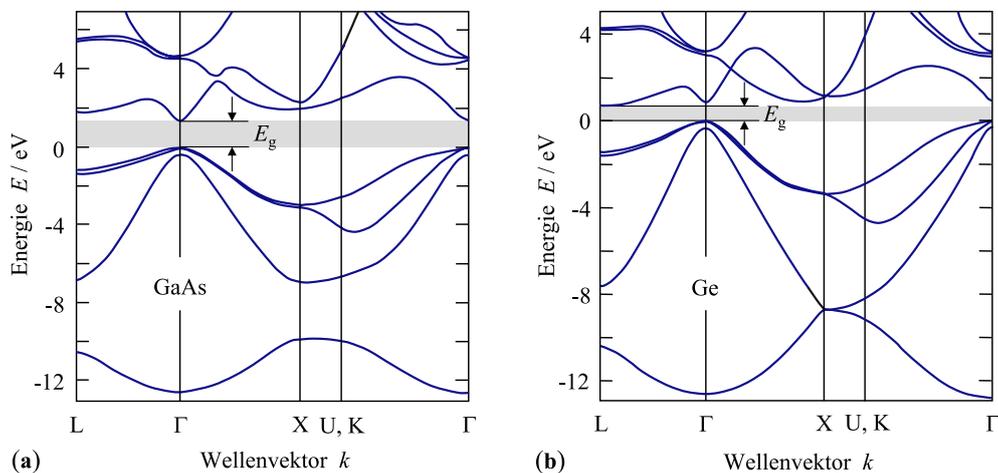
### 4.1 Intrinsische kristalline Halbleiter

Auch bei Halbleitern wird das höchste voll besetzte Band *Valenzband* genannt und das erste darüberliegende leere als *Leitungsband* bezeichnet. Die Energie der Valenzbandoberkante sei  $E_V$ , die der Leitungsbandunterkante  $E_L$ . Die Bandlücke  $E_g = E_L - E_V$  zwischen den Bändern ist für viele elektronische Eigenschaften bedeutsam.

Die Bandlücke ist schwach temperaturabhängig und wird empirisch über die *Varshni-Gleichung* beschrieben

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad \alpha, \beta \text{ Materialparameter.} \quad (4.1)$$

Die Änderung wird verursacht durch die thermische Expansion des Kristallgitters und der temperaturabhängigen Elektron-Phonon-Streuung, da diese zur Erniedrigung des effektiven Potentials führt. Beide Effekte resultieren in einer Abnahme der Bandlücke. Die Gesamtänderung bis Zimmertemperatur beträgt ca. 10 %. Typische Bandlücken liegen in der Größenordnung 0.4...5 eV.



**Fig. 39:** a.) Bandstruktur von Galliumarsenid. Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum stehen sich am  $\Gamma$ -Punkt gegenüber.  
 b.) Bandstruktur von Germanium. Hier befindet sich das tiefste Leitungsbandminimum am L-Punkt, während das Valenzbandmaximum am  $\Gamma$ -Punkt ist. Aus [1].

Es kann zwischen zwei verschiedenen Arten unterschieden werden:

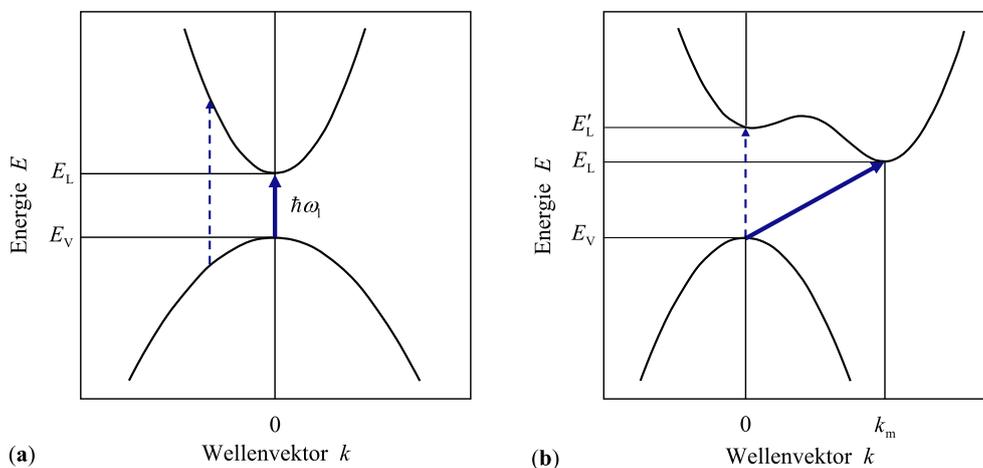
- *Direkte Halbleiter:* Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum liegen bei gleichem  $k$ -Wert, häufig am  $\Gamma$ -Punkt. Es handelt sich um eine direkte Bandlücke.

- *Indirekte Halbleiter*: Die Extrema liegen im  $\mathbf{k}$ -Raum nicht am selben Ort (z. B. Silizium, Germanium).

Die Größe der Bandlücke lässt sich besonders einfach mit Hilfe der optischen Absorption bestimmen. Bei der Absorption eines Photons wird ein Elektron ins Leitungsband gehoben, während im Valenzband ein Loch zurückbleibt. Der Übergang erfolgt im Bandschema (vgl. Abb. 40) vertikal, da der Photonenimpuls  $\hbar k_\gamma$  im Vergleich zu typischen Werten des Elektronenimpulses vernachlässigbar klein ist. Da die Bandlücke überwunden werden muss, kann ein Photon nur absorbiert werden, wenn dessen Energie den Minimalwert

$$\hbar\omega_\gamma = E_L - E_V = E_g \quad (4.2)$$

übertrifft. Dies führt dazu, dass viele Halbleiter im Infraroten durchsichtig sind. Oberhalb der Schwellenenergie steigt die optische Absorption mit zunehmender Frequenz steil an, da auch tieferliegende Elektronen angeregt werden.



**Fig. 40:** a.) Optische Absorption bei direkter Bandlücke. Der dicke Pfeil markiert den Übergang kleinstmöglicher Energie.

b.) Optische Absorption bei indirekter Bandlücke. Der Übergang kleinstmöglicher Energie erfordert das Mitwirken eines Phonons. Abbildung aus [1].

Bei indirekten Halbleitern ist der Absorptionsmechanismus etwas komplizierter. Wie in Abb. 40b angedeutet, setzt die Absorption bereits bei einer Photonenenergie ein, die kleiner als der Bandabstand am  $\Gamma$ -Punkt ist. Es ist aufgrund des kleinen Photonenimpulses kein direkter Übergang möglich, weshalb das Mitwirken eines Phonons mit  $\omega_q$  und  $\mathbf{q}$  erforderlich ist. Mit der kleinstmöglichen Photonenenergie müssen die Bedingungen

$$\hbar\omega_\gamma \pm \hbar\omega_q = E_g \quad \text{und} \quad \hbar k_\gamma \pm \hbar q = \hbar k_m \quad (4.3)$$

erfüllt sein. Da  $\hbar\omega_q \ll E_g$  und  $|k_\gamma| \ll |k_m|$  ist, liefert das Photon die Energie und das Phonon den erforderlichen Impuls für den Übergang. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten dieses Prozesses wesentlich kleiner als beim direkten Prozess, da das Elektron an das Photon und Phonon koppeln muss. Folglich ist die damit verbundene Absorption wesentlich schwächer.

### Effektive Massen von Elektronen und Löchern

Wie bereits diskutiert, wird die effektive Masse von Elektronen und Löchern durch die Bandkrümmung bestimmt. In der Umgebung der Bandextrema ist die Krümmung näherungsweise konstant und damit auch die dynamische, effektive Masse, die dort gut mit der Zyklotronmasse übereinstimmt. Messungen der Zyklotronresonanz bieten sich daher zur effektiven Massenbestimmung an.

Experimente zur Zyklotronresonanz werden bei Mikrowellenfrequenzen durchgeführt. Aus  $\omega_c = eB/m$  berechnet sich für ein Feld von einem Tesla eine Resonanzfrequenz von 28 GHz. Das nebenstehende Bild [1] zeigt eine Messung an Germanium bei 23 GHz. Bei der gewählten Probenorientierung treten als Funktion des angelegten Magnetfeldes alle Sorten von Ladungsträgern in Erscheinung.

Bei direkten Halbleitern wie GaAs ist für die elektronischen Eigenschaften das Leitungsband am  $\Gamma$ -Punkt entscheidend. Dort ist die Energie kaum richtungsabhängig, somit tritt nur eine effektive Masse  $m_n^*$  auf. Die Dispersionsrelation hat die einfache Form

$$E_n = E_L + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}. \quad (4.4)$$

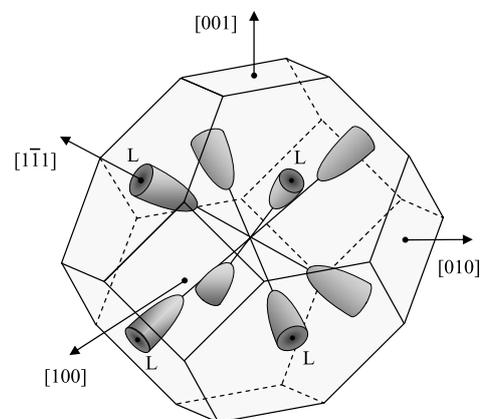
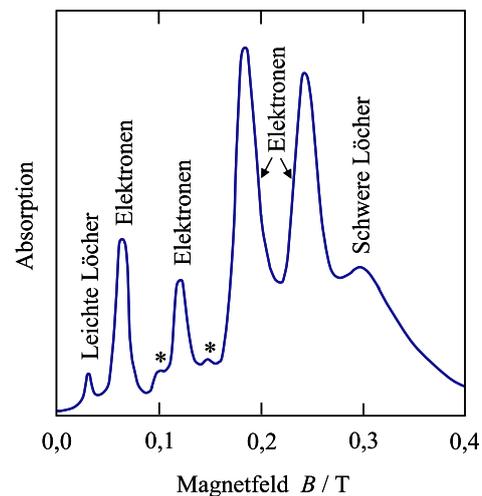
Bei Halbleitern mit indirekter Bandlücke wie Germanium oder Silizium ist die Bandstruktur komplizierter. Wie bereits diskutiert liegen die Leitungsbandminima an den L-Punkten. Die  $E(\mathbf{k})$ -Fläche ist am Minimum nicht isotrop sondern besitzt die Gestalt eines Rotationsellipsoids. Im nebenstehenden Bild [1] sind die Flächen konstanter Energie des Leitungsbandes von Germanium dargestellt. Im periodischen Zonenschema sind die Energieflächen vollständige Ellipsoide, auf denen die Elektronen bei der Zyklotronfrequenz umlaufen.

Die effektive Masse ist durch zwei Größen, die *longitudinale Masse*  $m_{n,l}$  und die *transversale Masse*  $m_{n,t}$  festgelegt. Die Energiefläche lässt sich daher in der Nähe der Minima folgendermaßen angeben:

$$E_n = E_L + \hbar^2 \left[ \frac{k_1^2 + k_2^2}{2m_{n,t}^*} + \frac{k_3^2}{2m_{n,l}^*} \right]. \quad (4.5)$$

Bei Silizium ist die Richtung von  $k_3$  identisch mit der  $\langle 100 \rangle$ -, bei Germanium mit der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung.

Eine genauere Betrachtung von Abb. 39 lässt erkennen, dass bei den dargestellten Halbleitern im Valenzbandmaximum zwei Bänder zusammenfallen. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Krümmung besitzen die Löcher verschiedene effektive Massen und werden als *schwere*



und *leichte Löcher* bezeichnet.

In grober Näherung können bei fast allen Halbleitern die Valenzbänder am  $\Gamma$ -Punkt als kugelförmig angesehen werden, sodass *eine* effektive Masse pro Band zur Charakterisierung ausreicht.

### Ladungsträgerdichte

In Halbleitern tragen sowohl Elektronen als auch Löcher zum Stromtransport bei. Für die Leitfähigkeit lässt sich daher schreiben:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (4.6)$$

wobei  $n$  und  $p$  für die Dichte der freien Elektronen bzw. Löcher stehen.  $\mu_n$  und  $\mu_p$  bezeichnet die Beweglichkeiten, in denen die effektive Masse eingeht. Aufgrund der temperaturabhängigen Ladungsträgerdichte ändert sich ihre Leitfähigkeit entsprechend.

Zunächst wird die *Eigenleitung* oder *intrinsische Leitfähigkeit* betrachtet. Hierbei werden Elektronen durch thermische Anregung ins Leitungsband gehoben. Die Elektronenkonzentration  $n$  ergibt sich durch Integration über das Produkt aus Zustandsdichte und FERMI-DIRAC-Verteilung

$$n = \int_{E_L}^{\infty} D_L(E) f(E, T) dE \quad \text{und} \quad p = \int_{-\infty}^{E_V} D_V(E) [1 - f(E, T)] dE \quad (4.7)$$

Da  $f(E, T)$  mit zunehmender Energie rasch abnimmt, sind nur die Zustände an der unteren Leitungsbandkante von Bedeutung. Die obere Integrationsgrenze darf anstelle der Energie der Bandoberkante auf unendlich gesetzt werden. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Löcher ist  $[1 - f(E, T)]$ , denn sie entstehen durch unbesetzte Elektronenzustände.

Da die Dispersionskurve an den Bandextrema parabelförmig verlaufen, kann für die Zustandsdichten der Bänder Gleichung (3.5) benutzt werden und dort die die Elektronenmasse durch die effektive Masse ersetzt werden

$$D_L(E) = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E - E_L} \quad \text{für } E > E_L, \quad (4.8)$$

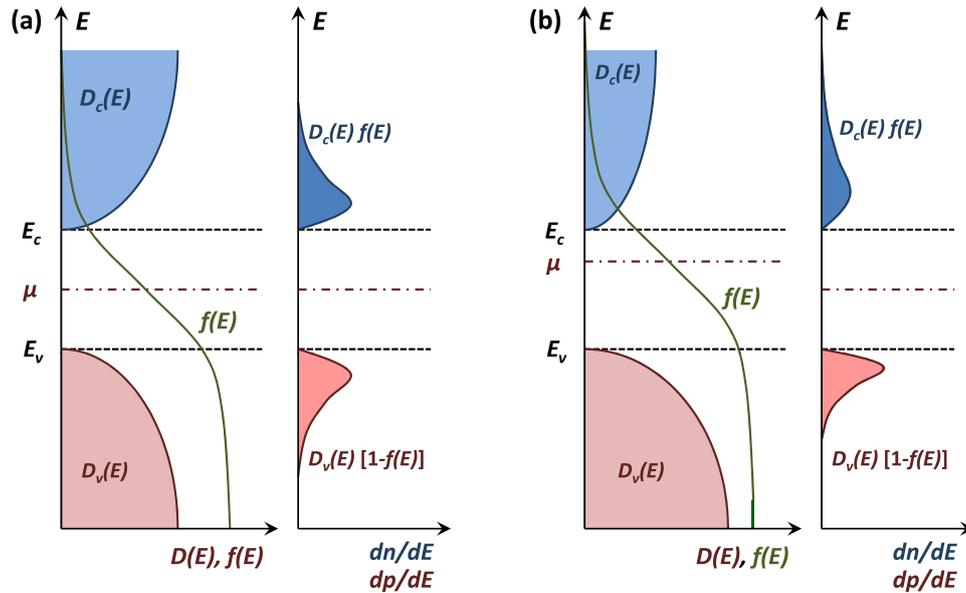
$$D_V(E) = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_V - E} \quad \text{für } E < E_V. \quad (4.9)$$

Beide Bänder sind durch eine Energielücke getrennt, im Bereich  $E_V < E < E_L$  existieren keine Zustände. Bei Eigenleitung liegt die FERMI-Energie etwa in der Mitte der Bandlücke  $E_g$ , was bedeutet, dass der Abstand von den Bandkanten sehr viel größer als die thermische Energie ist

$$|E_L - E_F| = |E_V - E_F| \gg k_B T. \quad (4.10)$$

Damit darf die FERMI-DIRAC-Funktion durch eine Exponentialfunktion genähert werden. Für die Elektronenkonzentration folgt

$$n = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \exp\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \int_{E_L}^{\infty} \sqrt{E - E_L} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE. \quad (4.11)$$



**Fig. 41:** Zustandsdichten, FERMI-Verteilung, sowie Elektronen- und Löcherkonzentrationen für einen intrinsischen Halbleiter für a.)  $D_V = D_L$  und b.)  $D_V \neq D_L$  (Diagramm: statt  $L$  wird der Index  $C$  verwendet). Abbildung aus [3].

Das Integral ist analytisch lösbar und es ergeben sich die beiden Ladungsträgerdichten

$$n = 2 \left( \frac{m_n^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E_L - E_F}{k_B T} \right) = \mathcal{N}_L \exp \left( -\frac{E_L - E_F}{k_B T} \right), \quad (4.12)$$

$$p = 2 \left( \frac{m_p^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left( +\frac{E_V - E_F}{k_B T} \right) = \mathcal{N}_V \exp \left( +\frac{E_V - E_F}{k_B T} \right). \quad (4.13)$$

Die hier eingeführten *effektiven Zustandsdichten*  $\mathcal{N}_L$  und  $\mathcal{N}_V$  sind nur schwach temperaturabhängig im Vergleich zur Exponentialfunktion. Die Ladungsträgerdichten werden einzeln durch die Lage des FERMI-Niveaus bestimmt, nicht aber das Produkt  $n \cdot p$ . Wird berücksichtigt, dass die Bandlücke durch  $E_g = E_L - E_V$  gegeben ist, folgt direkt die Beziehung

$$n \cdot p = \mathcal{N}_L \mathcal{N}_V \exp \left( -\frac{E_g}{k_B T} \right) = 4 \left( \frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 \left( m_n^* m_p^* \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E_g}{k_B T} \right). \quad (4.14)$$

In Anlehnung an die Thermodynamik wird die Beziehung  $n \cdot p = \text{konst.}$  als *Massenwirkungsgesetz* der Halbleiterphysik bezeichnet. Im Gleichgewicht werden durch thermische Anregung ständig neue Ladungsträger erzeugt, die nach kurzer Zeit durch Rekombination wieder vernichtet werden. In dieser Diskussion sind keine Annahmen eingegangen, welche sich auf Eigenleiter beschränkt hätten. Somit sind die Schlussfolgerungen auf für *dotierte* Halbleiter anwendbar.

Im restlichen Abschnitt wird sich auf intrinsische Halbleiter beschränkt, die durch den Index  $i$  charakterisiert werden. Die Leitungselektronen kommen allein aus dem Valenzband, weshalb direkt die Beziehung  $n_i = p_i$  folgt. Aus (4.14) folgt für Eigenleiter

$$n_i = p_i = \sqrt{\mathcal{N}_L \mathcal{N}_V} \exp \left( -\frac{E_g}{2k_B T} \right). \quad (4.15)$$

Die Lage des FERMI-Niveaus und dessen Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus der Ladungsneutralität  $n_i = p_i$ :

$$E_F = \frac{E_L + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left( \frac{\mathcal{N}_V}{\mathcal{N}_L} \right) = \frac{E_L + E_V}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left( \frac{m_p^*}{m_n^*} \right). \quad (4.16)$$

Bei  $T = 0$  liegt also das FERMI-Niveau in der Mitte der Bandlücke. Sind die effektiven Massen der Löcher und Elektronen gleich, verschiebt sich das FERMI-Niveau nicht. Unterscheiden sich die Massen, verschiebt sich das FERMI-Niveau, doch der Temperaturgang ist aufgrund  $k_B T \ll E_g$  verglichen mit der Bandlücke gering.

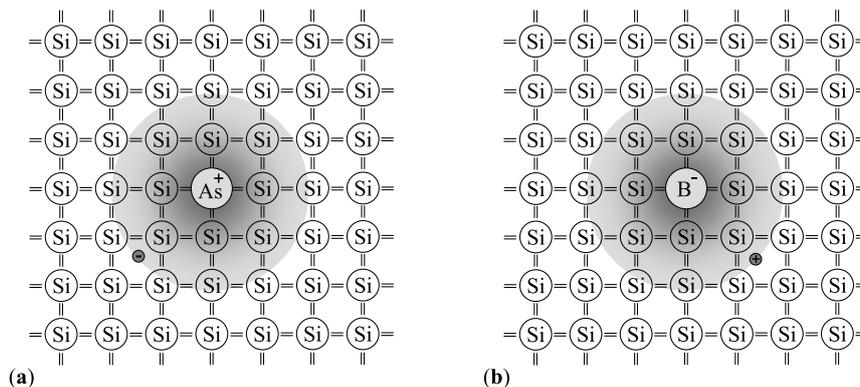
## 4.2 Dotierte kristalline Halbleiter

In realen Kristallen treten immer Verunreinigungen auf. In der Regel sind sie *elektrisch aktiv*, d. h. sie verursachen zusätzliche Ladungsträger in den Bändern.

Als Beispiel wird ein vierwertiger Elementhalbleiter wie Silizium betrachtet. Die Atome des Kristalls weisen eine  $sp^3$ -Hybridisierung auf. Werden nun 5-wertige Elemente (P, As, Sb) eingebracht, so wird durch die benachbarten Siliziumatome eine vierfache Koordination erzwungen. Die Fremdatome besitzen ein Elektron mehr, als für die tetraedrische Bindung erforderlich ist. Dieses Elektron nimmt nicht an der kovalenten Bindung teil, bleibt aber aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung schwach am Rumpf gebunden.

Es kann nun zwischen *Donatoren* und *Akzeptoren* unterschieden werden.

- Donator: Fünfwertiges Fremdatom, gibt ein zusätzliches Elektron ins Leitungsband
- Akzeptor: Dreiwertiges Fremdatom, erzeugt zusätzliches Loch im Valenzband



**Fig. 42:** Dotieratome in Silizium: a.) Donator: Das ungebundene Elektron umkreist den positiven Rumpf, b.) Akzeptor: Der negative Rumpf des Bors ist scheinbar von einer positiven Ladung umgeben. Abbildung aus [1].

In einfachster Näherung lässt sich die Bewegung eines Elektrons um den positiven Rumpf eines Fremdatoms mit Hilfe des Wasserstoffatom-Modells beschreiben um damit die Bindungsenergie abzuschätzen. Die Energieeigenwerte ergeben sich durch

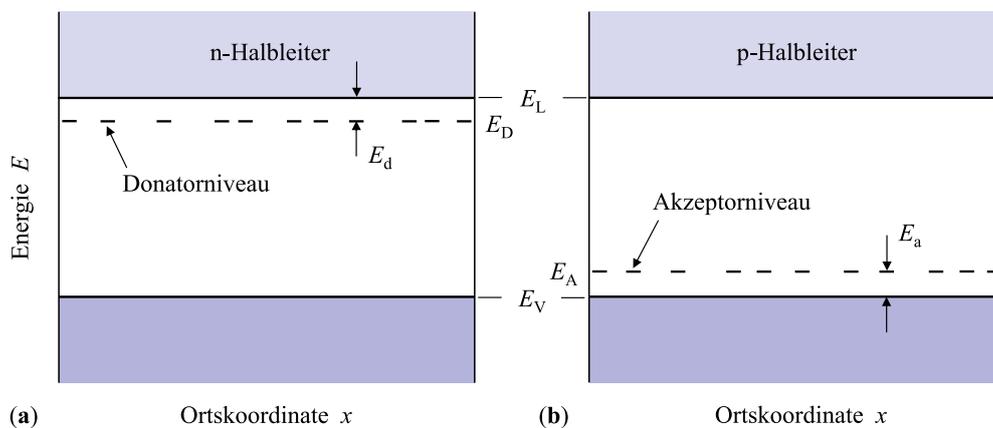
$$E_v = -\frac{1}{2} \frac{m^* e^4}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{v^2} = \frac{m^*}{m\epsilon_r^2} E_v^H, \quad v - \text{Hauptquantenzahl}. \quad (4.17)$$

Der Unterschied zum Wasserstoffatom ist die Verwendung der effektiven Masse  $m^*$  und die Abschirmung des Coulomb-Potentials der benachbarten Halbleiteratome, was zur Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  führt. Die Energieeigenwerte sind somit um den Faktor  $100 \dots 1000$  gegenüber des freien Wasserstoffs reduziert. Weiterhin ist der effektive Bohrsche Radius

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{m^*e^2} \quad (4.18)$$

etwa um den Faktor 50 größer als beim Wasserstoffatom. Für  $\nu = 1$  ergibt sich die Ionisierungsenergie, welche in Abb. 43 mit  $E_d$  bzw.  $E_a$  bezeichnet wird.

Für Silizium ergibt sich der Wert  $E_d \approx 30 \text{ meV}$ , d. h. der Grundzustand liegt 30 meV unterhalb von  $E_L$ . Im Germanium findet sich der Wert  $E_d \approx 9 \text{ meV}$ . Die Donator- und Akzeptoratome



**Fig. 43:** Störstellenniveaus in Halbleitern. a.) Der Grundzustand  $E_D$  der Donatoren liegt direkt unterhalb von  $E_L$ . b.) Der Grundzustand  $E_A$  der Akzeptoren befindet sich knapp über  $E_V$ . Abbildung aus [1].

selbst sind nicht beweglich. Bei tiefen Temperaturen befinden sich die Störstellen im Grundzustand, sind also neutral.

### Ladungsträgerdichte und Fermi-Niveau

Zur Diskussion der Ladungsträgerdichte wird angenommen, dass die Störstellen räumlich lokalisiert sind und keine Wechselwirkung zwischen den Störstellen auftritt. Jede Störstelle kann wie bei den Bandzuständen unbesetzt, mit einem oder zwei Elektronen besetzt sein. Bei zweifacher Besetzung erhöht jedoch die Coulomb-Abstoßung zwischen den räumlich lokalisierten Elektronen die Energie der Störstelle erheblich, weshalb sie häufig im Leitungsband liegt und im Normalfall ohne Bedeutung ist.

Zur Berechnung der Zahl freier Ladungsträger wird die Dichte  $n_D$  bzw.  $n_A$  der Donatoren und Akzeptoren in einen neutralen und geladenen Anteil aufgeteilt:

$$n_D = n_D^0 + n_D^+ \quad \text{und} \quad n_A = n_A^0 + n_A^- \quad (4.19)$$

Die Besetzung des Grundzustandes, als die Wahrscheinlichkeit, dass eine Störstelle nicht ionisiert ist, lässt sich mit Hilfe der FERMI-DIRAC-Verteilung ausdrücken:

$$\frac{n_D^0}{n_D} = \left[ \frac{1}{g_D} e^{(E_D - E_F)/k_B T} + 1 \right]^{-1}, \quad \frac{n_A^0}{n_A} = \left[ g_A e^{(E_F - E_A)/k_B T} + 1 \right]^{-1}. \quad (4.20)$$

Die Wichtungsfaktoren  $g_D$  und  $g_A$  berücksichtigen die Entartung der Störstellenniveaus. Beispielsweise kann ein Elektron mit zwei verschiedenen Spinrichtungen eingebaut werden, was zum Wichtungsfaktor  $g_D = 2$  führt. Obwohl der Entartungsgrad für numerische Rechnungen bedeutsam ist, wird er in der weiteren Diskussion weggelassen, da hier nur das prinzipielle Verhalten von Interesse ist.

Freie Ladungsträger der Dichte  $n$  und  $p$  entstehen durch Anregung von Elektronen aus dem Valenzband und durch Ionisation von Störstellen. Aus der Forderung nach Ladungsneutralität für dotierte Halbleiter folgt

$$n + n_A^- = p + n_D^+ \quad (4.21)$$

Dies nun als Funktion der Temperatur zu lösen ist komplex.

### n-Halbleiter

Im Folgenden soll ein  $n$ -Halbleiter mit vielen Donatoren und wenig Akzeptoren behandelt werden. Die relevanten Formeln sind hier nochmals zusammengefasst:

$$n = \mathcal{N}_L \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right), \quad \frac{n_D^0}{n_D} = \left[ \frac{1}{g_D} e^{(E_D - E_F)/k_B T} + 1 \right]^{-1}, \quad (4.22)$$

$$n_D = n_D^0 + n_D^+, \quad n + n_A^- = p + n_D^+ \quad (4.23)$$

Die Dotierung soll so hoch sein, dass der Beitrag der Störstellen zur Konzentration der freien Ladungsträger überwiegt und *Störstellenleitung* vorliegt. Dann ist  $n_D^+ \gg p$ , d. h. die Dichte  $n_i$  der angeregten Elektronen des Valenzbandes kann gegenüber dem Beitrag der Störstellen vernachlässigt werden. Eine weitere Vereinfachung folgt aus der Annahme  $n_D \gg n_A$ . Alle Akzeptoren fangen ein Elektron ein, das ursprünglich einem Donator gehörte. Damit kommen praktisch keine neutralen Akzeptoren mehr vor und  $n_A^0$  kann vernachlässigt werden, woraus  $n_A^- = n_A$  folgt. Damit nimmt (4.23) die Form  $n + n_A = n_D^+$  an. Die Konzentration  $n$  der Leitungselektronen kann nun bestimmt werden als

$$n = n_D^+ - n_A = (n_D - n_D^0) - n_A = n_D \left[ 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right) + 1} \right] - n_A \quad (4.24)$$

Mithilfe von (4.22) kann  $E_F$  eliminiert werden und es ergibt sich

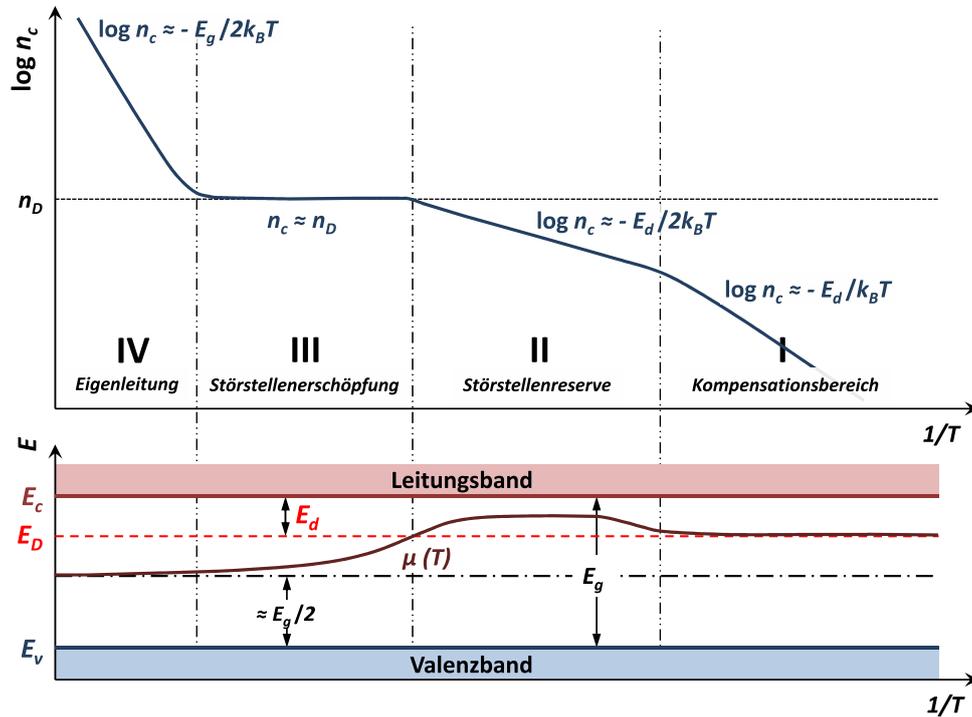
$$\boxed{\frac{n(n_A + n)}{n_D - n_A - n} = \mathcal{N}_L \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right)} \quad (4.25)$$

**Kompensationsbereich** sehr tiefe Temperaturen mit  $k_B T \lll E_D$

In diesem Bereich gilt  $n \ll n_A \ll n_D$ . Damit lassen sich (4.22) und (4.25) folgendermaßen nähern:

$$n \approx \frac{\mathcal{N}_L n_D}{n_A} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \quad E_F \approx E_L - E_d + k_B T \ln\left(\frac{n_D}{n_A}\right) \quad (4.26)$$

Im Grenzfall  $T \rightarrow 0$  wird die Lage des FERMI-Niveaus durch die Donatoren bestimmt und liegt bei der Donatorenergie. Für größere Temperaturen geben die Donatoren auch Elektronen an das Leitungsband ab und  $E_F$  steigt an, gleichzeitig nimmt die Ladungsträgerdichte exponentiell zu.



**Fig. 44:** Temperaturverlauf der Ladungsträgerdichte  $n_c$  und des chemischen Potentials  $\mu$  in einem dotierten  $n$ -Typ Halbleiter. Abbildung aus [3].

**Störstellenreserve** tiefe Temperaturen mit  $k_B T \ll E_D$

Die Elektronendichte wächst rasch mit der Temperatur an und übersteigt schließlich die Akzeptordichte und es gilt Folglich  $n_A \ll n \ll n_D$ . Damit ergeben sich die gesuchten Ausdrücke zu

$$n \approx \sqrt{n_D \mathcal{N}_L} \exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right), \quad E_F \approx E_L - \frac{E_d}{2} - \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{\mathcal{N}_L}{n_D}\right). \quad (4.27)$$

Das FERMI-Niveau liegt etwa in der Mitte zwischen Leitungsband und Donatorniveau. Im Vergleich sehr tiefer Temperaturen verringert sich der Exponent im Ausdruck für den Anstieg der Elektronendichte um den Faktor zwei. Die Donatoren übernehmen nun die Rolle der Elektronenquelle. Der Begriff *Störstellenreserve* kommt daher, dass ein maßgeblicher Teil der Donatoren noch nicht ionisiert ist.

**Erschöpfungszustand**  $T \approx$  Raumtemperatur mit  $k_B T \approx E_D$

In guter Näherung lässt sich  $\exp(-E_d/k_B T) \approx 1$  nähern und Gleichung (4.25) nimmt die Form  $n^2 \approx \mathcal{N}_L(n_D - n)$  an. Da  $n \ll \mathcal{N}_L$  ist, folgt die einfache Beziehung  $n_D - n \approx 0$ . Die Dichte freier Ladungsträger wird durch die Zahl der Störstellen bestimmt und ist temperaturunabhängig. Wird  $n_A$  vernachlässigt, so gilt

$$n \approx n_D = \text{const}, \quad E_F \approx E_L - k_B T \ln\left(\frac{\mathcal{N}_L}{n_D}\right). \quad (4.28)$$

Das FERMI-Niveau bewegt sich kontinuierlich nach unten. Da alle Störstellen ionisiert sind, wird vom *Erschöpfungszustand* gesprochen.

**Eigenleitung** hohe Temperaturen

Bei hohen Temperaturen werden zunehmend Ladungsträger aus dem Valenzband angeregt und die Annahme  $p \ll n_D$  verliert ihre Gültigkeit. Es setzt Eigenleitung ein. Das FERMI-Niveau liegt nun etwa in der Mitte der Bandlücke und die Konzentration der freien Ladungsträger nimmt mit der Temperatur stark zu. Es gelten die hergeleiteten Gleichungen für intrinsische Halbleiter (4.16) und (4.12).

Die Konzentration der freien Ladungsträger ist am einfachsten mit dem Hall-Effekt bestimmbar, wobei beide Ladungsträgerarten berücksichtigt werden müssen

$$R_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2}. \quad (4.29)$$

Das Vorzeichen von  $R_H$  wird von den Ladungsträgern bestimmt, die den Hauptbeitrag zum Stromtransport leisten. Ist eine Ladungsträgersorte dominant, dann gilt die Vereinfachung

$$R_H \approx -\frac{1}{en} \approx -\frac{1}{en_D}, \quad R_H \approx \frac{1}{ep} \approx \frac{1}{ep_A}. \quad (4.30)$$

Die Leitfähigkeit ist gegeben durch

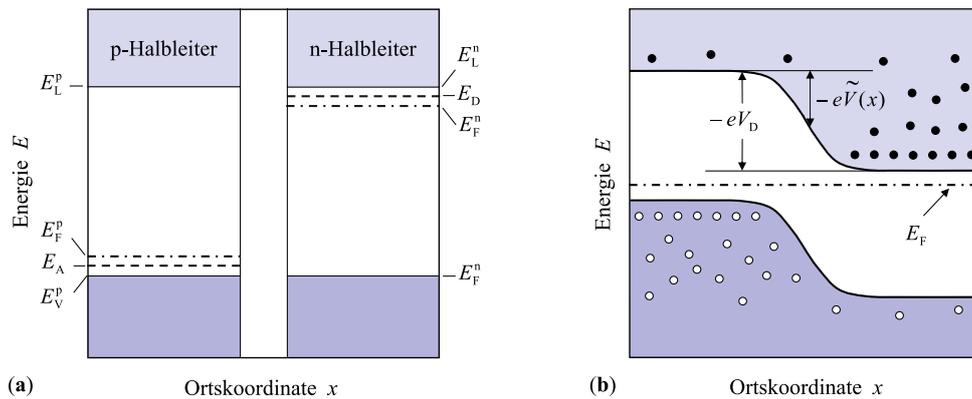
$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu, \quad \text{bzw.} \quad \sigma = e(n\mu_n + p\mu_p). \quad (4.31)$$

Damit wird die Leitfähigkeit ebenfalls durch die Mobilität bestimmt. Einflüsse auf die Mobilität haben die effektiven Massen der Ladungsträger, die Streuung an Defekten bei tiefen Temperaturen und die Streuung an Phononen bei hohen Temperaturen.

### 4.3 Inhomogene Halbleiter

Von *inhomogenen Halbleitern* wird gesprochen, wenn die Dotierung oder chemische Zusammensetzung räumlich variiert, hier soll nur der abrupte Übergang zwischen  $n$ - und  $p$ -Halbleiter diskutiert werden.

In Abb. 45 ist die Ausgangssituation dargestellt.  $E_L^p$  und  $E_L^n$  bezeichnen die Lage der Leitungsbandkanten,  $E_V^p$  und  $E_V^n$  die Kanten der Valenzbänder in genügend großer Entfernung vom Übergang.  $E_F^p$  und  $E_F^n$  stehen für die Energie der FERMI-Niveaus in den getrennten Kristallen. Das FERMI-Niveau liegt je nach Dotierung bei Raumtemperatur knapp unter dem Donator- bzw. über dem Akzeptorniveau. Werden nun  $p$ - und  $n$ -dotierter Halbleiter in Kontakt ge-



**Fig. 45:** a.) Lage der Energieniveaus in getrennten  $p$ - und  $n$ -dotierten Kristallen.

b.)  $p$ - $n$ -Übergang im Gleichgewicht. Die Bandkanten sind um die Diffusionsspannung  $V_D$  gegeneinander verschoben. Abbildungen aus [1].

bracht, so gleichen sich die FERMI-Niveaus an. Dies geschieht durch Diffusion von Ladungsträgern, d. h. es baut sich eine Spannung auf. Dieser Vorgang erzwingt eine Bandverbiegung, die wiederum Felder verursacht, die der Diffusion entgegenwirken.

Zunächst soll die *Diffusionsspannung*  $V_D$ , d. h. die Potentialdifferenz zwischen den unterschiedlich dotierten Halbleitern berechnet werden. Sie lässt sich über die ursprüngliche Lage der FERMI-Niveaus bestimmen. Mithilfe von (4.28) für die Lage des FERMI-Niveaus im Erschöpfungszustand folgt

$$eV_D = E_L - k_B T \ln \left( \frac{\mathcal{N}_L}{n_D} \right) - E_V - k_B T \ln \left( \frac{\mathcal{N}_V}{n_A} \right) \quad (4.32)$$

$$= E_g - k_B T \ln \left( \frac{\mathcal{N}_L \mathcal{N}_V}{n_D n_A} \right) = E_g - k_B T \ln \left( \frac{n_i^2}{n_D n_A} \right). \quad (4.33)$$

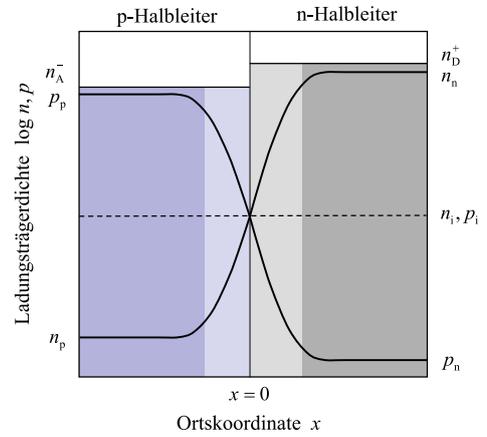
Ein Blick auf das Ergebnis zeigt, dass in erster Näherung  $eV_D \approx E_g$  gesetzt werden kann. Ladungsträger, die sich in dem von der Dotierung vorgegebenen Gebiet aufhalten, d. h. Elektronen im  $n$ - und Löcher im  $p$ -Gebiet werden als *Majoritätsladungsträger* ( $n_n, p_p$ ) bezeichnet. Diffundieren sie in das entgegengesetzt dotierte Gebiet, werden sie *Minoritätsladungsträger* ( $n_p, p_n$ ) genannt.

Wird nun der Koordinatenursprung als Grenze zwischen den unterschiedlich dotierten Bereichen gewählt und sei der Potentialverlauf wie in Abb. 45 mit  $\tilde{V}(x)$  bezeichnet, so folgt

aus (4.12) und (4.13)

$$n(x) = n_p \exp\left(\frac{e\tilde{V}(x)}{k_B T}\right) \quad \text{und} \quad p(x) = p_p \exp\left(-\frac{e\tilde{V}(x)}{k_B T}\right) \quad (4.34)$$

Die Ladungsträgerkonzentration ist im nebenstehenden Bild [1] im logarithmischen Maßstab dargestellt, wobei angenommen wurde, dass sich die Halbleiter im Erschöpfungszustand befinden, in dem die Störstellen vollständig ionisiert sind. Dem Bild ist zu entnehmen, dass die Zahl freier Ladungsträger dem Massenwirkungsgesetz  $n(x) \cdot p(x) = \text{const.}$  folgt und in der unmittelbaren Umgebung des Übergangs stark reduziert ist. Dieser Bereich wird *Verarmungszone* genannt. Dort wird die Ladung der ionisierten Donatoren bzw. Akzeptoren nicht mehr durch freie Ladungsträger kompensiert, weshalb sich eine *Raumladung* aufbaut. Für die Raumladungsdichte findet sich



$$\rho(x) = e[n_D^+ - n_n(x) + p_n(x)] \quad x > 0, \text{ n-Gebiet} \quad (4.35)$$

$$\rho(x) = -e[n_A^- + n_p(x) - p_p(x)] \quad x < 0, \text{ p-Gebiet.} \quad (4.36)$$

Raumladung  $\rho(x)$  und Potential  $\tilde{V}(x)$  sind über die Poisson-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \tilde{V}(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (4.37)$$

miteinander verknüpft. Die Lösung dieser Gleichung stößt auf Schwierigkeiten, da die Raumladungsdichte vom Potentialverlauf selbst abhängt.

### Schottky-Modell

Es wird nun die Tatsache benutzt, dass in der Raumladungszone die Konzentration freier Ladungsträger sehr gering ist und in erster Näherung vernachlässigbar ist. Der Verlauf von  $\rho(x)$  wird durch ein Rechteck ersetzt. Diese Vereinfachung wird als *Schottky-Modell* der Raumladungszone bezeichnet. Für die Raumladungsdichte wird folgender Ausdruck benutzt:

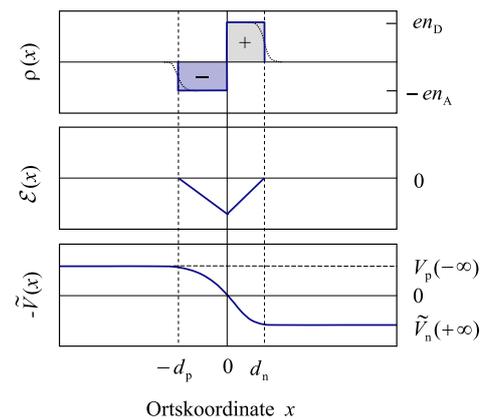
$$\rho(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < -d_p \\ -en_A & \text{für } -d_p < x < 0 \\ en_D & \text{für } 0 < x < d_n \\ 0 & \text{für } x > d_n. \end{cases} \quad (4.38)$$

Hierbei sind  $d_n$  und  $d_p$  die Dicken der jeweiligen Raumladungszone, die nun berechnet werden soll. Für rechteckförmige Raumladungen kann die Poisson-Gleichung stückweise integriert werden. Für den  $n$ -leitenden Teil  $0 < x < d_n$  ergibt sich damit:

$$\frac{\partial^2 \tilde{V}(x)}{\partial x^2} = -\frac{en_D}{\epsilon_r \epsilon_0} \Rightarrow \mathcal{E}(x) = -\frac{\partial \tilde{V}(x)}{\partial x} = -\frac{en_D}{\epsilon_r \epsilon_0} (d_n - x) \quad (4.39)$$

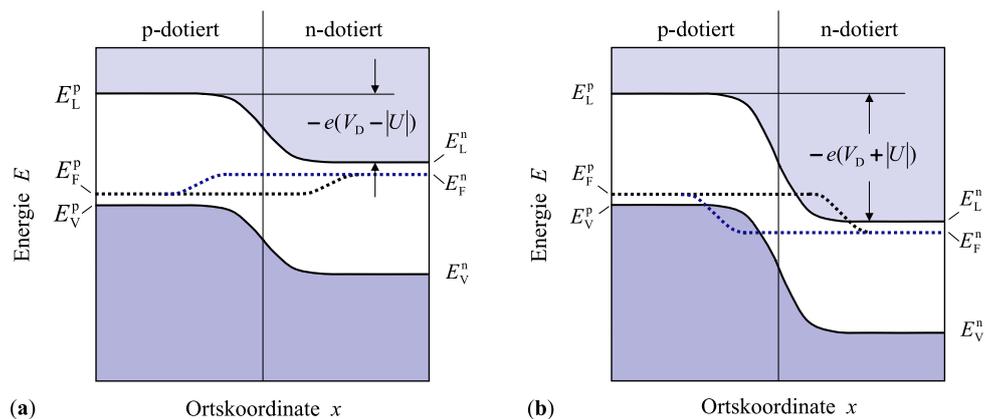
$$\tilde{V}(x) = \tilde{V}_n(\infty) - \frac{en_D}{2\epsilon_r \epsilon_0} (d_n - x)^2. \quad (4.40)$$

Im nebenstehenden Bild [1] ist der schematische Verlauf von  $\rho(x)$ ,  $\mathcal{E}_x$  und  $-\tilde{V}(x)$  dargestellt. Beim Potentialverlauf wurde ein negatives Vorzeichen gewählt, um eine Übereinstimmung mit Bild 45 zu erzielen. Entsprechende Gleichungen gelten auch für den p-leitenden Teil des p-n-Überganges. Aus der Neutralitätsbedingung  $n_D d_n = n_A d_p$  und der Stetigkeit von  $\tilde{V}(x)$  and der Stelle  $x = 0$  lassen sich die Dicken  $d_n$  und  $d_p$  der Raumladungen berechnen (wird hier nicht ausgeführt).



Wird an den p-n-Übergang eine äußere Spannung angelegt, so hängt die Stromstärke von deren Richtung ab, er kann somit als Stromgleichrichter eingesetzt werden.

Die angelegte Spannung  $U$  fällt in erster Linie in der Raumladungszone (Verarmungszone) ab, in der sich nur wenig freie Ladungsträger aufhalten. Der restliche Halbleiter ist weitgehend feldfrei. Es lässt sich daher schreiben  $\tilde{V}_n(\infty) - \tilde{V}_p(-\infty) = V_D - U$ . Das Vorzeichen wurde so gewählt, dass eine positive Spannung der Diffusionsspannung entgegengerichtet ist und die Barrierenhöhe reduziert. Im Fall einer positiven Spannung (positive Polung des p-Halbleiters und negative Polung des n-Halbleiters) wird von der *Durchlassrichtung* und im umgekehrten Fall von der *Sperrrichtung* gesprochen.



**Fig. 46:** p-n-Übergang beim Anlegen einer äußeren Spannung.

- Durchlassrichtung: Die angelegte Spannung reduziert die Potentialdifferenz
- Sperrrichtung: Die Potentialdifferenz wird erhöht. Abbildungen aus [1].

In Abb. 46 sind die Auswirkungen einer Spannung auf den Verlauf der Bänder und des FERMI-Niveaus dargestellt. Da in der Raumladungszone die Ladungsträger nicht im Gleichgewicht sind, lässt sich kein gemeinsames FERMI-Niveau festlegen. Elektronen und Löcher stehen jedoch untereinander im Gleichgewicht, sodass sich zwei getrennte *Quasi-Fermi-Niveaus* definieren lassen (blau und schwarz gestrichelte Kurven).

## 5 Dielektrische und optische Eigenschaften

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Feldern und Festkörpern lässt sich *mikroskopisch* und *makroskopisch* beschreiben. Es soll die Frage geklärt werden, wie ein Festkörper Licht absorbiert, reflektiert oder transmittiert. Ausgangspunkt dafür ist das elektrische Feld, welches an Ladungen angreift, worauf Metalle, Halbleiter oder Isolatoren jeweils unterschiedlich reagieren.

### 5.1 Dielektrische Funktion

Wirkt auf einen Isolator ein elektrisches Feld  $\mathcal{E}$ , so führt dies zu einer Verschiebung der Ladungen und damit zu einer Polarisation  $\mathbf{P}$  der Probe. Beide Größen sind über die *dielektrische Suszeptibilität*  $[\chi]$  miteinander verknüpft.

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0[\chi]\mathcal{E}. \quad (5.1)$$

Unmittelbar verbunden damit ist der *Dielektrizitätstensor*

$$[\boldsymbol{\varepsilon}] = [1] + [\chi]. \quad (5.2)$$

Sowohl  $[\chi]$  als auch  $[\boldsymbol{\varepsilon}]$  sind symmetrische Tensoren zweiter Stufe. Für kubische Kristalle und amorphe Festkörper sind diese Größen skalar, die Materialien verhalten sich elektrisch isotrop. Für die *dielektrische Flussdichte*  $\mathbf{D}$ , oft auch *dielektrische Verschiebung* genannt, gilt die Definition

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0\mathcal{E} + \mathbf{P} \equiv \varepsilon_0\varepsilon\mathcal{E}. \quad (5.3)$$

$\varepsilon$  ist die *Dielektrizitätskonstante*, die häufig auch als *dielektrische Funktion* bezeichnet wird. Da die Größen  $\mathbf{D}$  und  $\mathcal{E}$  zeitabhängig sind, werden sie durch Fourier-Transformation in ihre spektralen Anteile zerlegt:

$$\mathcal{E}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(\omega)e^{-i\omega t} d\omega \quad \text{und} \quad \mathbf{D}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{D}(\omega)e^{-i\omega t} d\omega. \quad (5.4)$$

Die Fourier-Koeffizienten  $\mathcal{E}(\omega)$  und  $\mathbf{D}(\omega)$  sind dann über die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon(\omega)$  miteinander verbunden:  $\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon_0\varepsilon(\omega)\mathcal{E}(\omega)$ .

In zeitlich veränderlichen Feldern tritt in den Maxwell-Gleichungen neben der Stromdichte  $\mathbf{j}$  noch der Verschiebungsstrom  $\partial\mathbf{D}/\partial t$  auf:

$$\text{rot}\mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t}. \quad (5.5)$$

Unter Nutzung des OHMSchen Gesetzes  $\mathbf{j} = \sigma\mathcal{E}$  lässt sich für die Fourier-Koeffizienten diese Gleichung in der Form

$$\text{rot}\mathbf{H}(\omega) = \sigma\mathcal{E}(\omega) - i\omega\varepsilon_0\varepsilon(\omega)\mathcal{E}(\omega) = \tilde{\sigma}(\omega)\mathcal{E}(\omega) \quad (5.6)$$

mit der verallgemeinerten Leitfähigkeit  $\tilde{\sigma} = \sigma - i\omega\varepsilon_0\varepsilon$ . Anstelle von (5.6) lässt sich auch

$$\operatorname{rot}\mathbf{H}(\omega) = -i\omega\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}(\omega)\mathcal{E}(\omega) = -i\omega\mathbf{D}(\omega) \quad (5.7)$$

schreiben mit verallgemeinerter Dielektrizitätskonstante  $\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon(\omega) + i\sigma/\varepsilon_0\omega$ .

Sind die auftretenden Feldstärken klein, so ist die resultierende Polarisation linear, dann beschreiben die Funktionen  $\chi(\omega)$  und  $\varepsilon(\omega)$  lineare Antwortfunktionen eines Festkörpers auf ein elektrisches Feld.

Ohne Beweis wird noch erwähnt, dass der Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität und der dielektrischen Funktion miteinander verknüpft sind, da für die Antwortfunktionen eines linearen passiven Systems die *Kramers-Kronig-Relationen* Gültigkeit besitzen. Für die dielektrische Funktion  $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$  haben sie die Form:

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (5.8)$$

Hierbei steht  $\mathcal{P}$  für den Hauptwert des Integral.

Nun soll noch der Zusammenhang der dielektrischen Funktion mit den optischen Größen erläutert werden. Sei  $n'$  der *Brechungsindex* und  $\kappa$  der *Extinktionskoeffizient*, so gilt

$$\varepsilon' + i\varepsilon'' = (n + i\kappa)^2 \Rightarrow \varepsilon' = n'^2 - \kappa^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = 2n'\kappa. \quad (5.9)$$

Wird der Realteil  $\Re(\varepsilon) < 0$  so wird  $\kappa \neq 0$  und es findet exponentielle Dämpfung statt. Messungen von  $n'$  und  $\kappa$  erweisen sich bei starker Absorption im Bereich der Resonanz als besonders schwierig. Deshalb wird oft die Reflektivität  $R$  bestimmt, für die bei senkrechten Einfall folgende Beziehung gilt:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2 = \frac{(n' - 1)^2 + \kappa^2}{(n' + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (5.10)$$

## 5.2 Das lokale elektrische Feld

Es soll nun die Frage geklärt werden, welches Feld an einem bestimmten Atom eines Isolators herrscht, wenn ein äußeres Feld angelegt wird. Werden Atome in ein elektrisches Feld gebracht, so werden sie polarisiert. Mikroskopisch gesprochen verschiebt sich das Zentrum der Elektronenwolke relativ zum Atomkern. Dadurch wirken die Atome ihrerseits als Dipole mit dem Moment

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 [\boldsymbol{\alpha}] \mathcal{E}_{\text{lok}}. \quad (5.11)$$

Die Tensorgröße  $[\boldsymbol{\alpha}]$  beschreibt die atomare Polarisierbarkeit, die im Folgenden als Skalar behandelt wird (Annahme sphärischer Moleküle). Die Größe  $\mathcal{E}_{\text{lok}}$  wird *lokales Feld* genannt und entspricht dem Feld, dem ein Atom tatsächlich durch Einfluss der Felder von Nachbaratomen und einem externen Feld ausgesetzt ist.

Um eine Verknüpfung zwischen dem lokalen und äußerem Feld herzustellen, wird die Polarisation  $\mathbf{P}$  berechnet, die ein anliegendes Feld in der jeweiligen Beschreibung hervorruft. Für die mikroskopische Polarisation gilt

$$\mathbf{P} = n\mathbf{p} = n\varepsilon_0 \boldsymbol{\alpha} \mathcal{E}_{\text{lok}}. \quad (5.12)$$

Andererseits wird in der Elektrodynamik die Polarisation mit dem makroskopisch wirksamen Feld über die Suszeptibilität verknüpft, sodass  $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathcal{E}$  (Gleichung (5.1)) ist. Somit ergibt sich der Zusammenhang zu

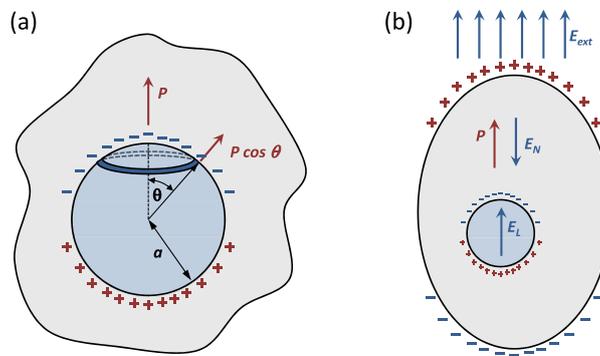
$$\chi \mathcal{E} = n \alpha \mathcal{E}_{\text{lok}}. \quad (5.13)$$

Der Zusammenhang zwischen beiden Feldern wird im Rahmen der *Lorentz-Näherung* hergeleitet. Hierbei wird für das lokale elektrische Feld folgender Zusammenhang angenommen:

$$\mathcal{E}_{\text{lok}} = \mathcal{E}_{\text{ext}} + \mathcal{E}_N + \mathcal{E}_L \quad (5.14)$$

wobei  $\mathcal{E}_N$  *Depolarisationsfeld* und  $\mathcal{E}_L$  *Lorentzfeld* genannt wird.

Die induzierten Ladungen auf der Probenoberfläche bewirken das Depolarisationsfeld  $\mathcal{E}_N = -f \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0}$ , das dem äußeren entgegengerichtet ist. Dabei ist  $f$  ein geometrieabhängiger Faktor, für eine dünne Platte gilt  $f = 1$ , bei einer Kugel dagegen  $f = \frac{1}{3}$ . Das *Lorentz-Feld*  $\mathcal{E}_L$ , das durch



**Fig. 47:** a.) Ursache des Lorentzfeldes  $\mathcal{E}_L$  b.) Ursache des Depolarisationsfeldes  $\mathcal{E}_N$ . Abbildung aus [3].

die Polarisation auf der Lochoberfläche hervorgerufen wird, ergibt sich durch Integration:

$$\mathcal{E}_L = \frac{P}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (5.15)$$

Damit ergibt sich das lokale elektrische Feld zu

$$\mathcal{E}_{\text{lok}} = \mathcal{E}_{\text{ext}} - f \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} + \frac{1}{3} \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0}. \quad (5.16)$$

Für kugelförmige Proben heben sich die beiden Felder gegenseitig auf, für andere Geometrien kann es zur Verstärkung/Abschwächung des lokalen elektrischen Feldes kommen.

Ohne Berücksichtigung des lokalen Feldes wäre  $\chi = n\alpha$ . Für die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 1 + \chi$  ergibt sich daraus

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n\alpha}{3}. \quad (5.17)$$

Diese Verknüpfung ist als *Clausius-Mossotti-Beziehung* bekannt. Mit ihrer Hilfe und der *Lorentz-Beziehung*

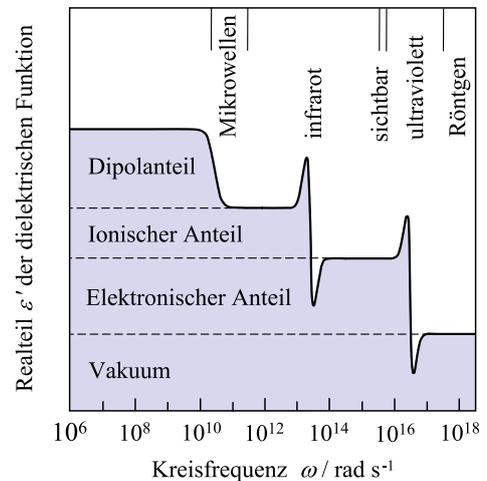
$$\mathcal{E}_{\text{lok}} = \mathcal{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}. \quad (5.18)$$

lässt sich bei bekanntem äußeren Feld das lokale Feld errechnen.

## 5.3 Elektrische Polarisation

In diesem Abschnitt wird das dielektrische Verhalten von Isolatoren näher untersucht.

Im nebenstehenden Bild [1] ist eine schematische Übersicht des Frequenzganges des Realteils der dielektrischen Funktion eines Kristalls mit ionischer Bindung skizziert. Es lassen sich drei Beiträge unterscheiden, die bei wachsender Frequenz jeweils in einem charakteristischen Frequenzbereich ihre Bedeutung verlieren. Bei tiefen Frequenzen rufen Moleküle mit permanentem Dipolmoment die *dipolare Polarisation* hervor. Die *Ionenpolarisation* beruht auf der Verschiebung geladener Ionen im elektrischen Feld und verschwindet im Infrarotbereich. Bei noch höheren Frequenzen tritt nur noch *elektronische Polarisation* auf, die als Verschiebung der Elektronenwolke bezüglich der Kerne aufgefasst werden kann. Im Röntgenbereich taucht ein Abschnitt mit  $\epsilon < 1$  auf.



### Elektronische Polarisierbarkeit

Bereits 1907 gelang Lorentz eine einfache, sehr gute Beschreibung der elektronischen Polarisierbarkeit mit Hilfe des *Oszillatormodells*. Die Elektronen werden als negative Ladungswolken behandelt, die den Kern umgeben und durch einfallende elektromagnetische Wellen angeregt werden. Es wird angenommen, dass ein Elektron bei einer Auslenkung  $x$  eine rücktreibende Kraft erfährt, die der Auslenkung proportional ist, weshalb die Bewegungsgleichung eines getriebenen Oszillators angesetzt wird

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -e\mathcal{E}_{\text{lok}}. \quad (5.19)$$

Hierbei steht  $\gamma$  für eine Dämpfungskonstante und  $\omega_0$  für die Resonanzfrequenz des ungedämpften Oszillators. Die stationäre Lösung ergibt sich als

$$x(t) = -\frac{e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \mathcal{E}_{\text{lok}}(t). \quad (5.20)$$

Mit der Bewegung ist das Dipolmoment  $p = -ex$  verknüpft. Wird dies in (5.12) eingesetzt, ergibt sich für die Polarisierbarkeit

$$\alpha = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (5.21)$$

Wird weiterhin die Beziehung (5.18) benutzt, ergibt sich für die dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 \mathcal{E}}$  der Zusammenhang

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - [ne^2/3\epsilon_0 m] - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (5.22)$$

$$= 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (5.23)$$

In der zweiten Zeile wurde eine neue Resonanzfrequenz  $\omega_1^2 = \omega_0^2 - ne^2/3\varepsilon_0 m$  eingeführt, das lokale Feld führt also zur Verschiebung der Resonanzfrequenz.

Wird die komplexe dielektrische Funktion  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  in Real und Imaginärteil zerlegt ergibt sich

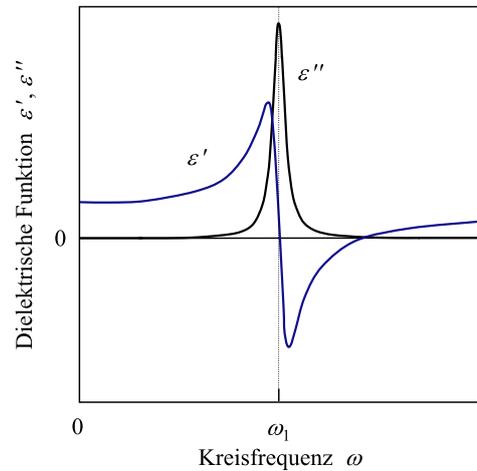
$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\omega_1^2 - \omega^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (5.24)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\gamma \omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (5.25)$$

Im nebenstehenden Bild [1] ist der schematische Frequenzverlauf dieser beiden Funktionen wiedergegeben. Charakteristische für resonante Anregungen ist, dass der Imaginärteil  $\varepsilon''$  nur in der Umgebung der Resonanz nicht verschwindet. In diesem Bereich schwankt der Realteil stark. Weil  $\varepsilon''$  außerhalb der Resonanz verschwindet ist dort der Brechungsindex durch  $n' = \sqrt{\varepsilon'(\omega)}$  gegeben.

Im Festkörper existieren mehrere Resonanzfrequenzen, die sich unterschiedlich stark auf die Polarisation auswirken. Dafür wird die *Oszillatorstärke* eingeführt, die dielektrische Funktion ergibt sich dann durch Summation über alle auftretenden Resonanzen

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega}. \quad (5.26)$$



## 5.4 Optische Eigenschaften der Ladungsträger

In diesem Abschnitt geht es um die Bewegung der Elektronen unter Einfluss elektromagnetischer Wellen in teilweise gefüllten Bändern von Metallen und stark dotierten Halbleitern. Es sind nun in teilweise besetzten Bändern Intraband-Übergänge möglich, welche klassisch als Beschleunigung der Leitungselektronen durch das elektrische Feld einfallenden Strahlung beschrieben werden.

Es wird nun von der eindimensionalen Bewegung eines quasi-freien Leitungselektrons in einem periodischen Feld ausgegangen. Die Bewegungsgleichung lautet

$$m^* \ddot{u} + \frac{m^* \dot{u}}{\tau} = -e\mathcal{E}(t). \quad (5.27)$$

Sie ergibt sich aus (5.19) wenn  $\omega_0 = 0$  gesetzt wird, weil im freien Elektronengas keine rücktreibenden Kräfte wirken. Anstatt der Dämpfung  $\gamma$  wurde die mittlere Stoßzeit  $\tau$  eingeführt, die sich aus der Leitfähigkeit  $\sigma = ne^2\tau/m^*$  ergibt.

Für ein periodisches Feld  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp[-i(\omega t - kx)]$  ergibt sich für die dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = 1 + n\alpha - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\omega/\tau}. \quad (5.28)$$

Da die mittlere Stoßzeit der Elektronen in Metallen bei Zimmertemperatur größer als  $10^{-14}$  s ist, spielt die Dämpfung bei optischen Frequenzen keine Rolle. Somit lässt sich die dielektrische Funktion vereinfachen

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^* \omega^2} = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right). \quad (5.29)$$

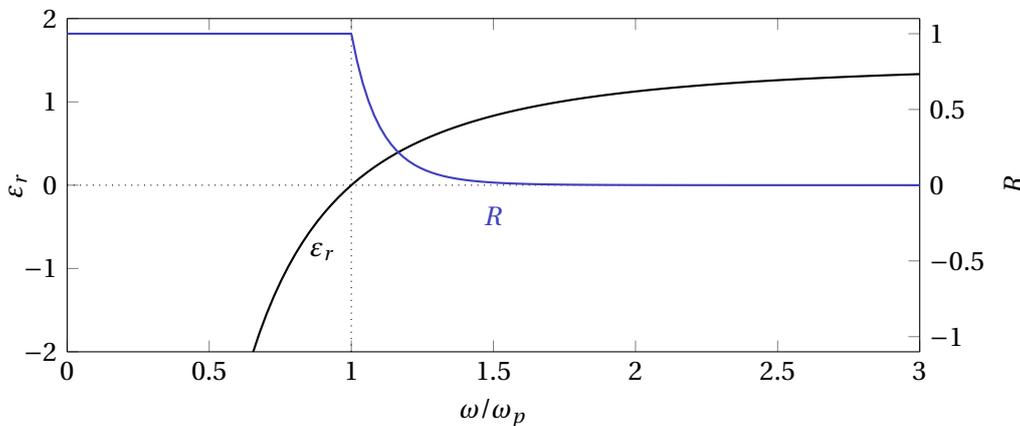
Der Beitrag gebundener Elektronen ist in  $\varepsilon_\infty$  enthalten. Zusätzlich wird die *Plasmafrequenz*  $\omega_p$  eingeführt mit

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}. \quad (5.30)$$

Mithilfe der gewählten Feldstärke ergibt sich die aus der Elektrodynamik bekannte Dispersionsrelation  $\varepsilon(\omega)\omega^2 = c^2 k^2$ . Wird dort (5.29) eingesetzt folgt

$$\varepsilon_\infty \omega^2 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) = c^2 k^2. \quad (5.31)$$

Abhängig von der Frequenz treten zwei Bereiche völlig verschiedener Eigenschaften auf. Unterhalb der Plasmafrequenz, für  $\omega < \omega_p$  ist  $k^2 < 0$  und  $k$  somit imaginär. Langwellige elektromagnetische Wellen können sich daher in Metallen nicht ausbreiten. Ist  $\omega > \omega_p$ , dann ist  $\varepsilon(\omega) > 0$  und die Wellengleichung beschreibt die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle. Der Verlauf von dielektrischer Funktion und Reflektivität ist zusammenfassend nochmal in *Abbildung 48* dargestellt.



**Fig. 48:** Realteil der dielektrischen Funktion und Reflektionsvermögen  $R$  eines Metalls bzw. Halbleiters in Einheiten der Plasmafrequenz  $\omega_p$ .

## 6 Magnetismus

Die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern hängen eng mit der Spin- und Bahnbewegung der Elektronen zusammen, wobei der Kernbeitrag vergleichsweise klein ist. Zu Beginn werden einige Größen zum Magnetismus eingeführt

$$\text{magnetische Induktion} \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}_{\text{au\ss en}} + \mu_0 \mathbf{M} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (6.1)$$

$$\text{Magnetisierung} \quad \mathbf{M} = \frac{N}{V} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle = n \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \quad (6.2)$$

$$\text{Suszeptibilität} \quad \mathbf{M} = \hat{\chi} \mathbf{H}. \quad (6.3)$$

Die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  ist als das magnetische Moment  $\mathbf{m} = N \langle \boldsymbol{\mu} \rangle$  pro Volumen definiert, wobei  $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$  das mittlere Dipolmoment angibt. Die magnetische Suszeptibilität  $\hat{\chi}$  ist normalerweise ein Tensor, wird hier jedoch nur als Skalar angenommen.

### 6.1 Dia- und Paramagnetismus

Je nachdem, ob das Vorzeichen der magnetischen Suszeptibilität positive oder negativ ist, wird der Festkörper als *paramagnetisch* oder *diamagnetisch* bezeichnet. Hingegen besitzen *ferro-* oder *ferrimagnetische* Festkörper eine spontane Magnetisierung.

Bei paramagnetischen Materialien sind das angelegte und induzierte magnetische Moment gleichgerichtet, das äußere Feld wird verstärkt, bei diamagnetischen Materialien wird das äußere Feld abgeschwächt

$$\text{Paramagnetismus} \quad \mathbf{B}_{\text{au\ss en}} \uparrow \uparrow \mathbf{B}_{\text{induziert}} \quad \chi > 0 \quad (6.4)$$

$$\text{Diamagnetismus} \quad \mathbf{B}_{\text{au\ss en}} \uparrow \downarrow \mathbf{B}_{\text{induziert}} \quad \chi < 0. \quad (6.5)$$

#### Diamagnetismus

Der Diamagnetismus lässt sich mithilfe der Elektrodynamik erklären, wenn die Bahnbewegung der Elektronen als Kreisstrom identifiziert wird. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds wird entsprechend der LENZ'schen Regel ein zusätzlicher Strom induziert, welcher der Änderung entgegenwirkt und das Magnetfeld abschwächt. Für isotrope Substanzen gilt

$$\chi_d = -\frac{n\mu_0 e^2}{6m_e} Z \langle r^2 \rangle, \quad (6.6)$$

wobei  $Z$  die Elektronenzahl und  $\langle r^2 \rangle$  das mittlere Abstandsquadrat bezeichnen. In dieser Näherung ist die Suszeptibilität richtungs- und temperaturunabhängig. Für Ionenkristalle lassen sich die Beiträge der einzelnen Ionensorten einfach addieren und führt wie auch bei Edeltgaskristallen zur guten experimentellen Übereinstimmung. Bei kovalenten Bindungen ist Gleichung (6.6) nicht anwendbar, da die Bindungselektronen zwischen benachbarten Atomrümpfen zur anisotropen Verteilung führen.

Bei Metallen führt die Kreisbewegung der freien Elektronen zu den LANDAU-Niveaus, was ein Magnetfeld erzeugt, das dem äußeren Feld entgegengerichtet ist. Für den LANDAU-Diamagnetismus gilt für die Suszeptibilität

$$\chi_d = -\frac{n\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \left(\frac{m_e}{m^*}\right)^2. \quad (6.7)$$

### Paramagnetismus

Enthält der betrachtete Festkörper permanente magnetische Dipolmomente, was bei Atomen und Molekülen mit ungerader Elektronenzahl oder teilweise gefüllter Schale auftritt, dann ändert sich das magnetische Verhalten grundlegend. Das magnetische Moment  $\boldsymbol{\mu}$  setzt sich aus Spin- und Bahnbeiträgen zusammen

$$\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B\mathbf{J} \quad \text{mit } g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (6.8)$$

wobei  $g$  den LANDÉ-Faktor beschreibt,  $\hbar\mathbf{J}$  ist der Gesamtdrehimpuls und  $L, S$  die Bahndrehimpuls- und Spinquantenzahl.

Im Gegensatz zum Diamagnetismus ist die Magnetisierung paramagnetischer Materialien meist temperaturabhängig und nimmt dem CURIE-Gesetz folgend, mit  $1/T$  ab. Zunächst wird eine klassische Näherung der Magnetisierung eines idealen Gases nach LANGEVIN formuliert. Wird ein Magnetfeld an eine Probe mit permanenten Dipolen angelegt, so bewirkt dies eine Ausrichtung der Dipole, da die potentielle Energie

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \vartheta \quad (6.9)$$

vom Winkel  $\vartheta$  zwischen Feld und Dipolmoment abhängt. Typischerweise ist  $\mu B \ll k_B T$ , sodass es nur zu einer partiellen Ausrichtung kommt. Der Mittelwert der Ausrichtung lässt sich mithilfe der Thermodynamik berechnen

$$\langle \cos \vartheta \rangle = \frac{\int \cos \vartheta \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\omega}{\int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\omega}. \quad (6.10)$$

Wird die Integration mit der Variablen  $x = \frac{\mu B}{k_B T}$  ausgeführt, so ergibt sich die LANGEVIN-Funktion  $L(x)$ :

$$\langle \cos \vartheta \rangle = \coth x - \frac{1}{x} \equiv L(x). \quad (6.11)$$

Für  $\mu B \ll k_B T$  ist  $L(x) \approx x/3$ , sodass sich für die Dipoldichte  $n$  folgender Ausdruck für die Magnetisierung und Suszeptibilität ergibt:

$$M = n\mu \langle \cos \vartheta \rangle = n\mu \frac{\mu B}{3k_B T} \Rightarrow \boxed{\chi_p = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B T}}. \quad (6.12)$$

Bei einer quantenmechanischen Rechnung wird die Aufspaltung der Energieniveaus der Atome in  $(2J + 1)$  Unterniveaus berücksichtigt. Unter Beachtung der thermischen Besetzung ergibt sich die Summe der äquidistanten Niveaus der Energie  $E = g\mu_B J_z B$  zu

$$M = \frac{\sum_{-J}^J g\mu_B J_z \exp\left(-g \frac{\mu_B J_z B}{k_B T}\right)}{\sum_{-J}^J \exp\left(-g \frac{\mu_B J_z B}{k_B T}\right)} = ng\mu_B \cdot J\mathcal{B}(x), \quad (6.13)$$

wobei  $\mathcal{B}(x)$  mit  $x = \frac{g\mu_B J B}{k_B T}$  die BRILLOUIN-Funktion bezeichnet

$$\mathcal{B}(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left[\frac{(2J+1)x}{2J}\right] - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right). \quad (6.14)$$

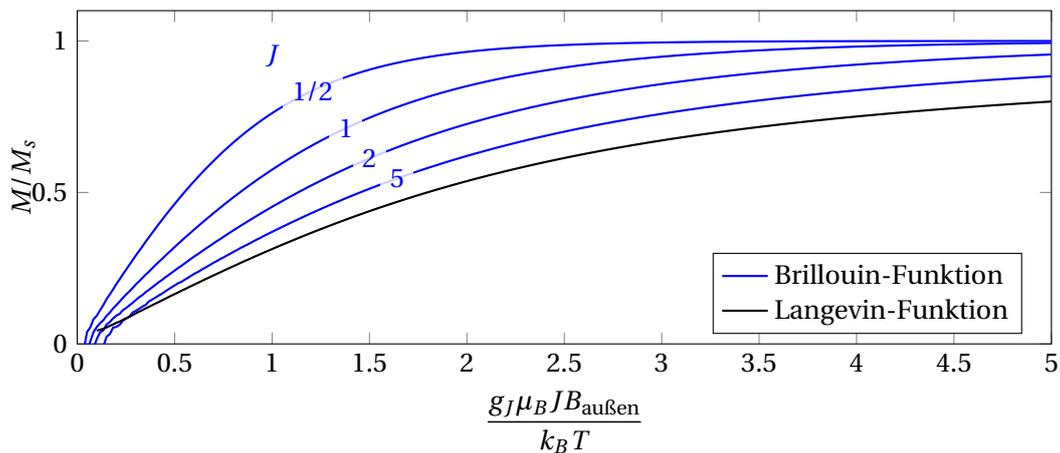
Für sehr tiefe Temperaturen geht  $x \rightarrow \infty$  und  $\mathcal{B} \rightarrow 1$ , da nur noch der Grundzustand besetzt ist und alle Momente in Feldrichtung ausgerichtet sind.

Meist ist die Aufspaltung jedoch sehr klein gegenüber  $k_B T$ , sodass  $x \ll 1$  gilt. Eine TAYLOR-Entwicklung ergibt dann

$$\chi_p = \frac{n\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{CURIE Gesetz,} \quad (6.15)$$

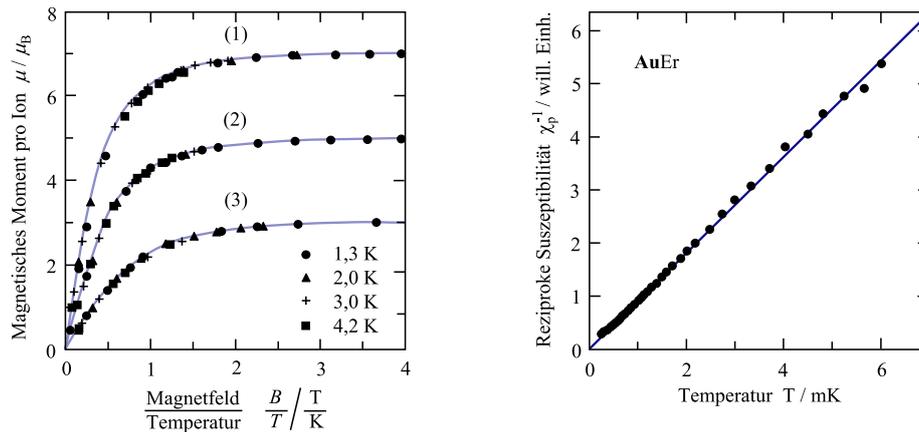
wobei  $C$  für die CURIE-Konstante steht. Im Grenzfall hoher Temperaturen  $T$  stimmen der klassische (6.12) und der quantenmechanische (6.15) Ausdruck überein, wenn für das magnetische Moment  $\mu = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$  gilt.

In Abbildung 49 ist der Verlauf der BRILLOUIN-Funktion für verschiedene Werte von  $J$  dargestellt und mit dem klassischen Ausdruck der LANGEVIN-Funktion verglichen.



**Fig. 49:** Normierte Magnetisierung  $M/M_s$  für verschiedene Werte von  $J$ . Das klassische Ergebnis (LANGEVIN-Funktion), was eine Näherung für  $J \gg 1$  darstellt, ist ebenfalls eingezeichnet.

In Abbildung 50 (links) ist die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Magnetisierung paramagnetischer Salze gezeigt. Die Messungen wurden bei tiefen Temperaturen und Magnetfeldern bis 5 T durchgeführt. Die gemessenen Magnetisierungswerte folgen den eingezeichneten Kurven der BRILLOUIN-Funktion.



**Fig. 50:** Links: mittleres magnetisches Moment in Abhängigkeit von  $B/T$ . Gadolinium-Sulfat-Oktahydrat (1), Eisen-Ammonium-Alaun (2) und Kalium-Chrom-Alaun (3) besitzen der Reihe nach die Spinquantenzahl  $S = 7/2, 5/2, 3/2$ . Rechts: Temperaturverlauf der inversen magnetischen Suszeptibilität von 60 ppm Erbium in Gold gemessen bis  $250 \mu\text{K}$ . Abbildung aus [1].

In Abbildung 50 (rechts) ist das Ergebnis einer Messung der Suszeptibilität an AuEr bis Temperaturen von  $250 \mu\text{K}$  gezeigt. Erst unter  $500 \mu\text{K}$  werden Abweichungen vom Curie-Verhalten beobachtet, welche auf der Wechselwirkung zwischen den relativ weit voneinander entfernten Spins der Erbiumatome beruhen.

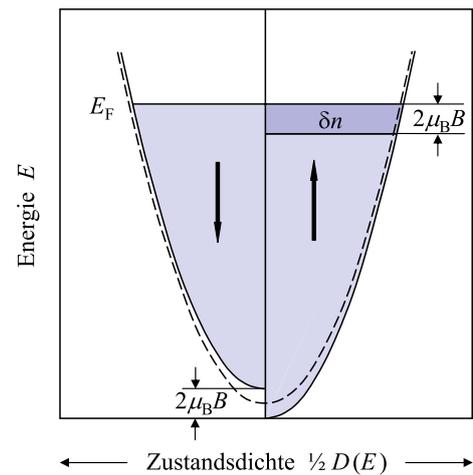
## 6.2 Pauli'sche Spinsuszeptibilität

Der Paramagnetismus der einfachen Metalle stellte ein unlösbares Problem der klassischen Theorie dar, welches erst durch die FERMI-Statistik mit der Kenntnis des magnetischen Moments der Elektronen eine Erklärung der temperaturunabhängigen paramagnetischen Suszeptibilität des freien Elektronengases lieferte. Für ein Elektron im Magnetfeld  $B$  spalten die beiden entarteten Spinzustände auf, wobei ein Zwei-Niveau-System entsteht mit einer Energieaufspaltung  $\delta E = g\mu_B B = 2\mu_B B$ . Mit  $S = 1/2$  ergibt sich

$$\chi_{\text{Pauli}} \approx \frac{n\mu_0\mu_B^2}{k_B T}. \quad (6.16)$$

Werden Zahlenwerte für das Beispiel von Natrium eingesetzt, ergibt sich bei Zimmertemperatur  $\chi_{\text{Na}} = 6.9 \cdot 10^{-4}$ . Der experimentelle Wert ist jedoch  $\chi_{\text{Na}} = 8.6 \cdot 10^{-6}$  wesentlich kleiner und zusätzlich noch temperaturunabhängig.

Wie bei der spezifischen Wärme verhindert die FERMI-Statistik die klassische Besetzung der beiden Zustände. Wie in der nebenstehenden Abbildung [1] dargestellt, lässt sich die Zustandsdichte in zwei Teile aufspalten:  $\uparrow\uparrow$  und  $\uparrow\downarrow$ . Links steht das magnetische Moment der Elektronen (Pfeil) antiparallel, rechts dagegen parallel zum Magnetfeld. Die Elektronen in der dunkelblauen Fläche bewirken die beobachtete Magnetisierung. Gestrichelt ist die Zustandsdichte ohne Feld gekennzeichnet. Durch das Feld wird der Energienullpunkt der beiden Teildichten um  $\delta E = 2\mu_B B$  gegeneinander verschoben. Da jedoch im Gleichgewicht die FERMI-Energie in beiden Subsystemen gleich ist, kommt es zur Umverteilung der Spins.



Da  $\mu_B B \ll E_F$  ist die auftretende Verschiebung der Zustände klein, sodass die Zustandsdichte  $D(E_F)$  konstant ist. Die Elektronenkonzentration  $\delta_n$ , deren magnetisches Moment nicht kompensiert wird, ist dann

$$\delta_n = \frac{1}{2} D(E_F) 2\mu_B B. \quad (6.17)$$

Damit folgt, dass die Magnetisierung und resultierende Suszeptibilität klein und temperaturunabhängig sind

$$M = \delta_n \cdot \mu_B = D(E_F) \mu_B^2 B = \frac{3n\mu_B^2 B}{2k_B T_F}, \quad \chi_{\text{Pauli}} = \mu_0 D(E_F) \mu_B^2. \quad (6.18)$$

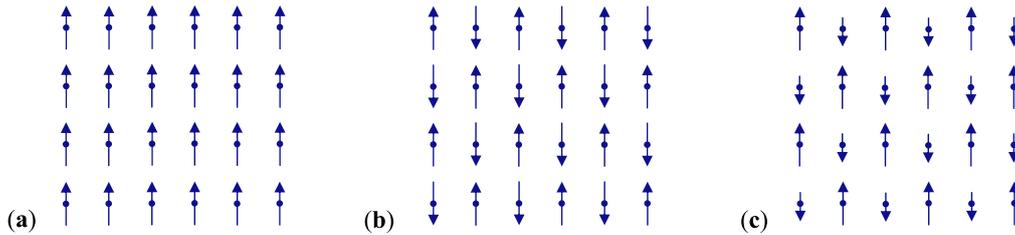
Ein Vergleich mit (6.16) zeigt, dass die Suszeptibilität um den Faktor  $T/T_F$  gegenüber der klassischen Rechnung reduziert ist, da nur der Bruchteil der Spins an der FERMI-Kante zur Magnetisierung beiträgt. Dieses magnetische Verhalten wird *Paulische-Paramagnetismus* genannt.

## 6.3 Ferromagnetismus

Ferromagnetische Materialien sind ausgezeichnet durch ihre spontane Magnetisierung  $M_s$ , d. h. die magnetischen Momente sind ohne äußeres Feld ausgerichtet und in Kristallen regelmäßig angeordnet. Abhängig von der Anordnung wird zwischen *ferro-*, *antiferro-* und *ferromagnetischen* Systemen unterschieden, deren Bedeutung in Abbildung 51 skizziert ist.

Für den Ferromagnetismus existiert keine einheitliche mikroskopische Theorie, denn er beruht auf kollektiven Phänomenen. Es spielen die zwei Prozesse der Ordnung durch die Wechselwirkung gegen die Unordnung aufgrund der thermischen Energie gegeneinander. Für ferromagnetische Materialien wird dafür die CURIE-Temperatur  $T_C$  und für antiferromagnetische Materialien die NEEL-Temperatur  $T_N$  eingeführt.

In allen Fällen ist die *Austauschwechselwirkung* die treibende Kraft bei der Ausrichtung der magnetischen Momente. Bei Dipol-Dipol Wechselwirkungen ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie von 0,1 meV, was einer CURIE-Temperatur  $T_C < 1$  K entspricht. Eisen hat eine CURIE-Temperatur  $T_C > 1000$  K, weshalb die Dipol-Dipol Wechselwirkung zu schwach ist.



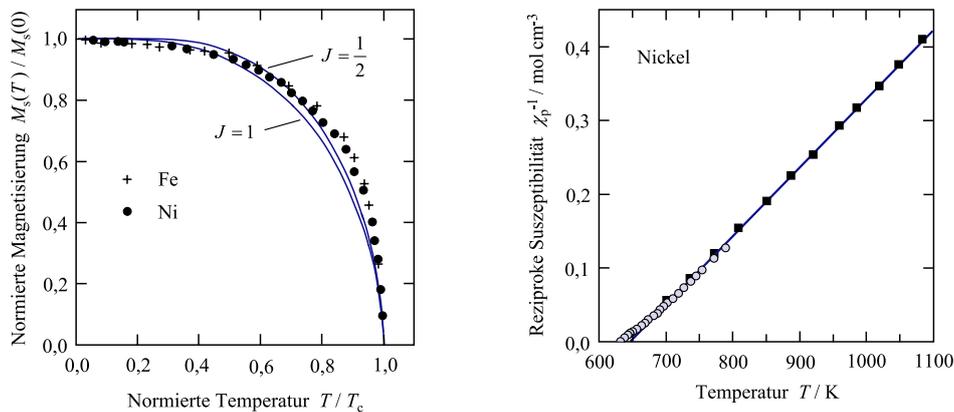
**Fig. 51:** Grundformen magnetischer Ordnung. a.) Ferromagnetismus: Alle magnetischen Momente sind gleich gerichtet. b.) Antiferromagnetismus: Die Magnetisierung der Untergitter hebt sich auf. c.) Ferrimagnetismus: Die magnetischen Momente der beiden Untergitter unterscheiden sich in ihrer Größe. Abbildung aus [1].

### Molekularfeldnäherung (P. Weiss 1907)

Ausgangspunkt der Molekularfeldnäherung ist die Annahme, dass auf jeden Dipol neben einem äußeren Feld  $\mathbf{B}_a$  zusätzlich noch das starke *Molekularfeld*  $\mathbf{B}_M$  wirkt, welches proportional zur Magnetisierung  $M$  ist. Es handelt sich dabei um kein wirkliches Magnetfeld, sondern ersetzt die (nicht magnetische) Wechselwirkung mit den anderen Atomen. Für das effektive Feld  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$  wird folgender Ansatz getroffen:

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_a + \mathbf{B}_M = \mathbf{B}_a + \lambda \mu_0 \mathbf{M}. \quad (6.19)$$

Dabei bezeichnet  $\lambda$  die temperaturabhängige *Molekularfeldkonstante*. Das Ziel ist die Beschreibung der spontanen Magnetisierung  $M_S(T)$  (ohne äußeres Magnetfeld). In Abbildung 52 (links) ist zu sehen, dass die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen nahezu temperaturunabhängig ist und dann zur Übergangstemperatur  $T_C$  (CURIE-Temperatur) hin steil abfällt. Oberhalb von  $T_C$  verschwindet die spontane Magnetisierung und die Probe wird paramagnetisch.



**Fig. 52:** Links: Spontane Magnetisierung von Nickel und Eisen als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven ergeben sich aus der Molekularfeldnäherung für  $J = 1/2$  und  $J = 1$ . Rechts: Inverse Suszeptibilität von Nickel in der paramagnetischen Phase. Die paramagnetische CURIE-Temperatur liegt bei  $\Theta = 649$  K. Abbildungen aus [1].

Im paramagnetischen Zustand wird das äußere Magnetfeld im Argument der BRILLOUIN-Funktion (6.14) durch das Molekularfeld ersetzt. Somit ergibt sich für die Magnetisierung

$$M_S = n g \mu_B J \mathcal{B}(x) \quad \text{mit} \quad x = \frac{g \mu_B J \lambda \mu_0 M_S}{k_B T}. \quad (6.20)$$

Da die Magnetisierung im Argument der BRILLOUIN-Funktion auftaucht, treten Rückkopplungseffekte auf. Eine numerische Lösung der Gleichung führt zu einem temperaturabhängigen Verlauf (siehe Abbildung 52 links). Es lässt sich zeigen, dass der Ansatz (6.20) nur Lösungen für  $T < T_C$  liefert. Für die CURIE-Temperatur folgt

$$T_C = \frac{ng^2 J(J+1)\mu_B^2 \lambda}{3k_B} = C \cdot \lambda. \quad (6.21)$$

Für Eisen ergibt sich bei einem reinen Spinnmagnetismus  $J \rightarrow S$  und einer Teilchendichte  $n = 8,5 \cdot 10^{28} \frac{1}{\text{m}^3}$  eine Molekularfeldkonstante  $\lambda \approx 5000$ . Mit der spontanen Magnetisierung  $M_S = 1,75 \cdot 10^6 \frac{\text{A}}{\text{m}}$  folgt für das Molekularfeld  $B_M \approx 1000 \text{ T}$ . Das Molekularfeld ist wesentlich stärker als das Magnetfeld der benachbarten magnetischen Momente (0,1 T) und dient nur der pauschalen Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Atomen. Die Magnetisierung und CURIE-Temperatur für die wichtigsten ferromagnetischen Elemente sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

**Tabelle 6:** Experimentelle Werte der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  bei  $T = 0 \text{ K}$  und CURIE-Temperatur ferromagnetischer Elemente.

	Fe	Co	Ni	Gd	Tb	Dy	Ho
$M_S [10^6 \frac{\text{A}}{\text{m}}]$	1,75	1,45	0,51	2,00	1,44	2,01	2,55
$T_C [\text{K}]$	1043	1404	631	289	230	85	20

Es wird nun noch die paramagnetische Phase von Ferromagneten betrachtet. Das Molekularfeld bewirkt auch in der paramagnetischen Phase eine Verstärkung des äußeren Feldes. Anstelle von  $\mu_0 M = \chi B_a$  wird

$$\mu_0 M = \frac{C}{T} (B_a + B_M) = \frac{C}{T} (B_a + \lambda \mu_0 M) \quad (6.22)$$

geschrieben, woraus das CURIE-WEISS-Gesetz der paramagnetischen Phase folgt:

$$\chi_p = \frac{\mu_0 M}{B_a} = \frac{C}{T - \lambda C} \quad \boxed{\chi_p = \frac{C}{T - \Theta}}. \quad (6.23)$$

Ein Vergleich mit (6.21) zeigt, dass im Rahmen der Molekularfeldtheorie  $\Theta$  und  $T_C$  identisch sein sollten, realerweise gilt jedoch  $\Theta > T_C$ . In Abbildung 52 ist zu sehen, dass von hohen Temperaturen kommend die Suszeptibilität weniger rasch ansteigt, als vom CURIE-WEISS-Gesetz vorausgesagt. Die Abweichungen beruhen auf Fluktuationseffekten, die für den Phasenübergang nicht berücksichtigt werden.

### Austauschwechselwirkung

Bei der Austauschwechselwirkung (Austauschenergie) erhöht sich die Energie eines Systems wechselwirkender identischer Teilchen gegenüber des Wertes für unterscheidbare Teilchen. Die Austauschwechselwirkung ist ein rein quantenmechanischer Effekt und ergibt sich durch das Zusammenwirken der COULOMB-Energie und des PAULI-Prinzips.

Als Ansatz wird ein System zweier Elektronen mit Ortskoordinaten  $\mathbf{r}_i$  und Spin  $\sigma_i$  gewählt mit den Wellenfunktionen  $\Psi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1)$  und  $\Psi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2)$ . Mit  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  ergibt sich die Gesamtwellenfunktion zu

$$\Psi_{\text{gesamt}}(\mathbf{r}, \sigma_1, \sigma_2) = \Psi(\mathbf{r})S(\sigma_1, \sigma_2), \quad (6.24)$$

wobei  $\Psi$  die stationäre Wellenfunktion und  $S$  die Spinfunktion bezeichnet. Nach dem PAULI-Prinzip muss die Gesamtwellenfunktion eines Systems von Fermionen antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen sein

$$\Psi_{\text{gesamt}}(\mathbf{r}, \sigma_1, \sigma_2) = -\Psi_{\text{gesamt}}(-\mathbf{r}, \sigma_1, \sigma_2). \quad (6.25)$$

Es lassen sich hierbei zwei Fälle unterscheiden:

1. Die Elektronen besitzen den gleichen Spin  $\uparrow\uparrow$ . Dann gilt  $S(\sigma_1, \sigma_2) = S(\sigma_2, \sigma_1)$  ist gerade, somit muss  $\Psi(\mathbf{r})$  ungerade sein. Da die Wellenfunktion für  $\mathbf{r} = 0$  verschwindet, ist die COULOMB-Energie geringer, da die Elektronen im Mittel recht weit auseinander sind.
2. Die Elektronen besitzen unterschiedlichen Spin  $\uparrow\downarrow$ . Dann gilt  $S(\sigma_1, \sigma_2) = -S(\sigma_2, \sigma_1)$  ist ungerade, somit muss  $\Psi(\mathbf{r})$  gerade sein. Für  $\Psi(0)$  gelten keine Einschränkungen und die Elektronen können sich mit endlicher Wahrscheinlichkeit am gleichen Ort aufhalten. Damit ist die mittlere COULOMB-Energie größer als im ersten Fall.

Die Differenz  $E(\uparrow\downarrow) - E(\uparrow\uparrow)$  ist die Austauschenergie, welche zur Verschiebung der Zustandsdichten der Spin-Unterkomplexe (siehe Abschnitt 6.2) führt.

## 7 Supraleitung

Die Leitfähigkeit von Metallen wird durch Stöße der Elektronen mit Phononen, Kristalldefekten und durch Streuung der Elektronen untereinander limitiert. Da diese Prozesse bei allen endlichen Temperaturen auftreten, ist zu erwarten, dass der OHM'sche Widerstand nur in perfekten Kristallen am absoluten Nullpunkt verschwindet. Jedoch wurde bereits 1911 das Phänomen der *Supraleitung* von H.K. ONNENS entdeckt, der beobachtete, dass der Widerstand eines Quecksilberfadens bei 4,2 K sprunghaft auf einen unmessbar kleinen Wert fiel.

### 7.1 Phänomenologische Beschreibung

Zunächst muss die Frage beantwortet werden, ob unterhalb der *Sprungtemperatur*  $T_c$  der Widerstand tatsächlich Null oder sehr klein wird. Ein empfindliches Experiment ist ein Dauerstromversuch. Hierbei wird in einem Ring aus supraleitendem Material oberhalb der Sprungtemperatur ein Magnetfeld erzeugt, die Temperatur verringert und das Magnetfeld unterhalb von  $T_c$  ausgeschaltet. Bei endlichem Widerstand  $R$  wird der induzierte Strom entsprechend  $I(t) = I_0 \exp(-Rt/L)$  abklingen, wobei  $L$  für die Induktivität des Rings steht. Innerhalb der Messgenauigkeit (von 14 Größenordnungen) bleibt der Strom bei Supraleitern konstant.

Es existieren allgemeine empirische Zusammenhänge, denen entnommen werden kann, in welchen Materialien Supraleitung zu erwarten ist. Vorzugsweise Elemente mit kleinem Atomvolumen werden supraleitend, bei Legierungen spielt die Elektronendichte eine wichtige Rolle. Überraschenderweise werden die meisten Metalle supraleitend, jedoch nicht die besten metallischen Leiter Kupfer, Silber und Gold. Dabei spielt die strukturelle Ordnung keine Rolle, es kann sich um reine Kristalle, Legierungen oder amorphe Festkörper handeln. Magnetische Metalle bleiben ebenfalls normalleitend. Verunreinigungen (abgesehen von magnetischen Verunreinigungen) haben nur einen schwachen Einfluss auf die Sprungtemperatur. In Tabelle 7 sind die Sprungtemperaturen einiger Supraleiter aufgelistet.

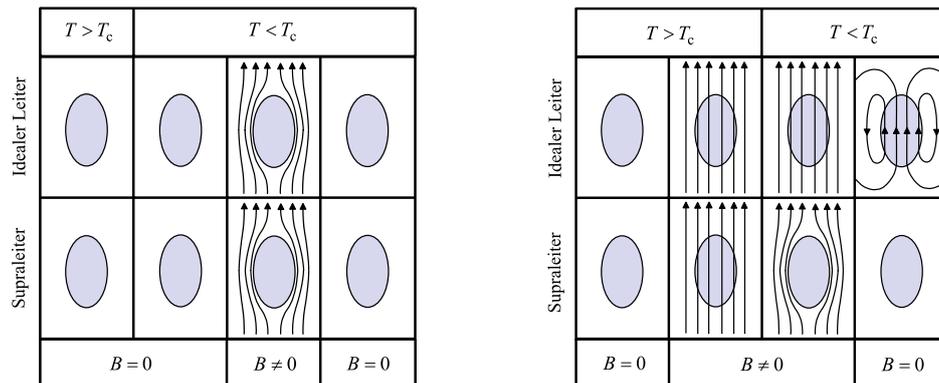
**Tabelle 7:** Sprungtemperatur  $T_c$  von Supraleitern

Element	Al	Be	Cd	Ga	Hf	Hg	In	Ir	La	Mo	Nb	Np
$T_c$ [K]	1,19	0,03	0,55	1,09	0,13	4,15	3,40	0,14	4,8	0,92	9,2	0,08
Element	Os	Pa	Pb	Re	Tu	Sn	Ta	Tc	Th	Ti	Tl	U
$T_c$ [K]	0,65	1,3	7,2	1,7	0,5	3,72	4,39	7,8	1,37	0,39	2,39	0,2

### Meißner-Ochsenfeld-Effekt und London-Gleichungen

Mithilfe der Dauerstromversuche wurde gezeigt, dass sich Supraleiter wie ideale Leiter verhalten, allerdings bleibt die Frage offen, ob Supraleiter von den MAXWELL-Gleichungen beschreibbar sind, wenn ein verschwindender Widerstand angenommen wird. Dafür wird ein Gedankenexperiment mit einer Probe vorgeschlagen, die bei der Sprungtemperatur  $T_c$  ideal

leitend wird. Nach dem Induktionsgesetz entspricht die zeitliche Änderung des magnetischen Flusses durch eine von einer Kurve berandeten Fläche dem geschlossenen Integral über das elektrische Feld entlang der Kurve entspricht. Da im widerstandslosen Material elektrische Felder perfekt kurzgeschlossen wird, liegt im Supraleiter kein Feld vor und der magnetische Fluss kann sich nicht ändern. Dieses Phänomen zeigt Abbildung 53 (links), wo idealer Leiter und Supraleiter auf gleiche Weise reagieren. Das Feld wird durch induzierte Ströme an der Probenoberfläche abgeschirmt.



**Fig. 53:** Idealer Leiter und Supraleiter im Magnetfeld.

Links: Die beiden Proben befinden sich zunächst bei  $T > T_c$  und werden auf  $T < T_c$  abgekühlt. Anschließend wird das Magnetfeld  $B$  angelegt und wieder entfernt. Beide Proben bleiben feldfrei.

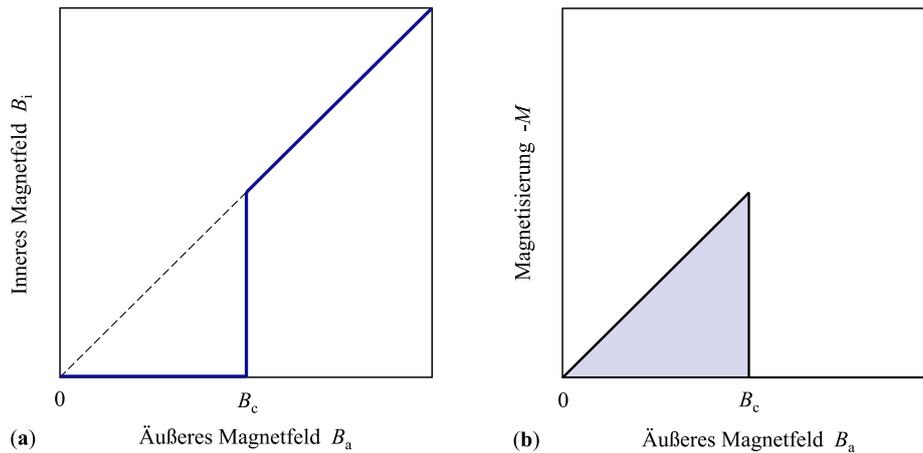
Rechts: Das Magnetfeld wird oberhalb der Sprungtemperatur angelegt und dringt in beide Proben ein. Beim Unterschreiten von  $T_c$  bleibt das Magnetfeld im idealen Leiter "gefangen", während es aus dem Supraleiter verdrängt wird. Abbildung aus [1].

Wird hingegen wie in Abbildung 53 (rechts) dargestellt, das Magnetfeld vor dem Unterschreiten von  $T_c$  angeschaltet, so dringt das Feld in beide Proben ein, da aufgrund des endlichen Widerstands die Abschirmströme um den Leiter abklingen. Beim Durchgang durch  $T_c$  ändert sich die Situation im idealen Leiter nicht, der magnetische Fluss bleibt gleich, beim Abschalten des Feldes ergeben sich nach der LENZ'schen Regel Ströme, die eine Änderung des magnetischen Flusses verhindern. Der Supraleiter verhält sich hingegen anders. Beim Unterschreiten von  $T_c$  wird das Feld aus der Probe verdrängt, wird das Feld abgeschaltet, so wird der Ausgangszustand wiederhergestellt. Die Magnetfeldverdrängung am Sprungpunkt wurde 1933 von MEISSNER und OCHSENFELD entdeckt.

Im Inneren des Supraleiters gilt nun  $\mathbf{B}_i = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = 0$ . Für die Magnetisierung und Suszeptibilität ergibt sich dann

$$\mathbf{M} = -\frac{\mathbf{B}_a}{\mu_0} \quad \chi = \frac{\mu_0 \mathbf{M}}{\mathbf{B}_a} = -1. \quad (7.1)$$

Supraleiter sind daher nicht nur ideale Leiter, sondern ebenfalls *ideale Diamagnete*. Wird das äußere Feld erhöht, dann bricht die Abschirmung ab einem kritischen Magnetfeld  $B_c$  zusammen und es erfolgt ein Übergang in den Normalzustand. Das Verhalten der Abschirmung ist in Abbildung 54 dargestellt.



**Fig. 54:** a.) Magnetfeld  $B_i$  in einem langen supraleitenden Zylinder. Bei  $B_c$  bricht die Supraleitung zusammen. b.) Negative Magnetisierung als Funktion des äußeren Magnetfeldes  $B_a$ . Abbildung aus [1].

Das kritische Feld ist temperaturabhängig und lässt sich in guter Näherung durch

$$B_c(T) = B_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (7.2)$$

ausdrücken. Die Konstante  $B_c(0)$  ist (siehe Abbildung 55) näherungsweise proportional zu  $T_c$ . Wie lassen sich nun der verschwindende Widerstand und Diamagnetismus in den MAXWELL-Gleichungen berücksichtigen? Für ersteres wird zur Beschreibung der Elektronenbewegung nach dem DRUDE-Modell der Stoßterm in der Bewegungsgleichung (3.45) weggelassen, womit  $m\dot{\mathbf{v}} = -e\mathbf{E}$  folgt. Wird für  $\mathbf{j} = -en\mathbf{v}$  eingesetzt, ergibt sich für die Zeitableitung der Suprastromdichte

$$\boxed{\frac{d\mathbf{j}_s}{dt} = \frac{n_s e_s^2}{m_s} \mathbf{E}} \quad \text{1. LONDON-Gleichung.} \quad (7.3)$$

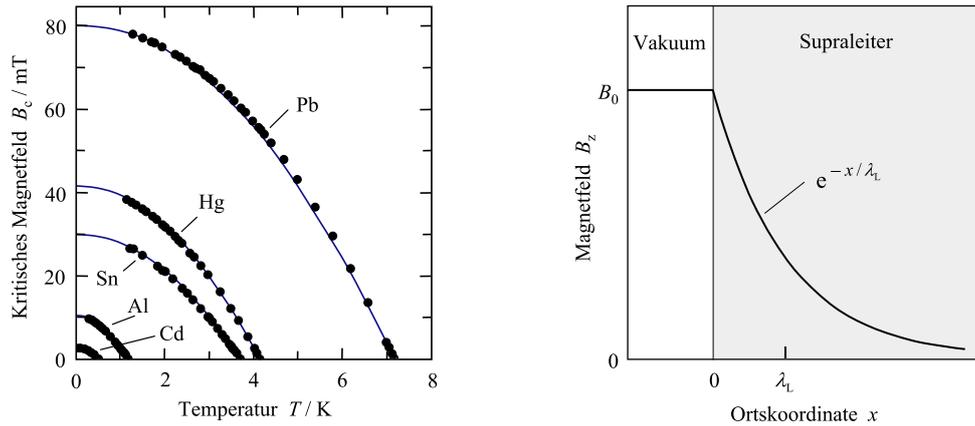
Das ist die 1. LONDON-Gleichung, nach der die Änderung der Stromdichte proportional zur elektrischen Feldstärke ist. Dieser Zusammenhang erweckt den Eindruck, dass die Stromdichte beliebig anwachsen könnte. Im stationären Zustand existiert keine Spannung in der Probe und  $\dot{\mathbf{j}}_s$  verschwindet. Die Stromstärke wird dann durch eine externe Stromquelle vorgegeben.

Wird (7.3) in das FARADAY-Gesetz  $\vec{\nabla} \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$  eingesetzt ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \vec{\nabla} \times \mathbf{j}_s + \frac{n_s e_s^2}{m_s} \mathbf{B} \right) = 0. \quad (7.4)$$

Diese Gleichung gilt nur für ideale Leiter und besagt, dass der magnetische Fluss innerhalb der Probe zeitlich unveränderlich ist. Da jedoch nach dem MEISSNER-OCHSENFELD-Effekt das Magnetfeld im Supraleiter verschwindet, muss ebenfalls der Klammerausdruck von (7.4) verschwinden. Damit ergibt sich

$$\boxed{\vec{\nabla} \times \mathbf{j}_s = -\frac{n_s e_s^2}{m_s} \mathbf{B}} \quad \text{2. LONDON-Gleichung.} \quad (7.5)$$



**Fig. 55:** Links: Kritische Magnetfeldstärken als Funktion der Temperatur. Die Kurven geben der erwarteten Verlauf nach (7.2) wider. Rechts: Abfall des Magnetfelds im Inneren eines Supraleiters im positiven Halbraum. Abbildung aus [1].

Die Existenz der Abschirmströme erfordert auch die Präsenz von Magnetfeldern. Somit muss das Magnetfeld etwas in den Supraleiter eindringen. Dafür wird ein Supraleiter entsprechend Abbildung 55 (rechts) betrachtet. Wird die zweite LONDON-Gleichung in das AMPERÈ-Gesetz  $\vec{\nabla} \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}_s$  eingesetzt, ergibt sich die folgende Differentialgleichung

$$\frac{d^2 B_z(x)}{dx^2} - \frac{\mu_0 n_s e_s^2}{m_s} B_z(x) = 0, \quad (7.6)$$

deren Lösungen folgende Form haben:

$$B_z(x) = B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right), \quad (7.7)$$

$$j_s(x) = j_{s,0} \cdot \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) \quad (7.8)$$

Hierbei wird eine neue Konstante  $\lambda_L$  eingeführt, welche LONDON'sche Eindringtiefe genannt wird

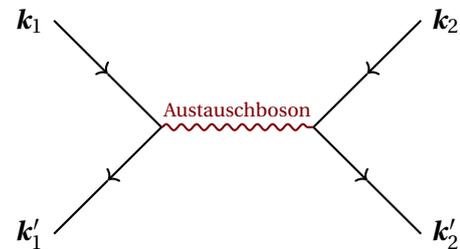
$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_s}{\mu_0 n_s e_s^2}}. \quad (7.9)$$

Die Dichte des Suprastroms und das Magnetfeld fallen im Supraleiter exponentiell ab, die LONDON'sche Eindringtiefe spielt die Rolle einer charakteristischen Länge. Stromdichte und Magnetfeld sind über die Beziehung  $j_{s,0} = B_0 / \mu_0 \lambda_L$  miteinander verknüpft. Wird als einfach Abschätzung angenommen, dass am absoluten Nullpunkt alle Leitungselektronen zur Supraleitung beitragen, ergibt sich eine Eindringtiefe von  $\lambda_L \approx 15 \text{ nm}$ .

## 7.2 Mikroskopische Beschreibung

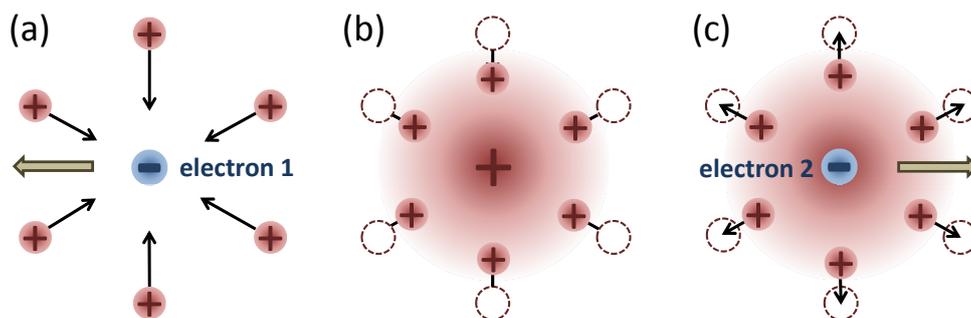
Die Entwicklung einer mikroskopischen Theorie der Supraleitung erwies sich als schwierig, weil die Supraleitung durch Wechselwirkungen im Elektronensystem zustande kommt. Dies erfordert Konzepte, die über die Ein-Elektronen-Näherung hinausgehen.

Die mikroskopische Beschreibung erfolgte 1957 durch BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER mit der *BCS-Theorie*. Das Kernelement ist eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen, was zur Instabilität des Fermi-Gases der Leitungselektronen führt (nebenstehendes Bild [3]). Der supraleitende Zustand kommt durch die Kondensation von gepaarten Elektronen in einen Bosonen-artigen Grundzustand zustande. Die gepaarten Elektronen werden *Cooper-Paare* genannt. Da Wechselwirkungen im Allgemeinen durch Austauschbosonen (Magnonen, Polaronen, Plasmonen, Phononen) beschrieben werden, wurden Phononen als Austauschbosonen postuliert. Hinweise dafür ergaben sich aus der Beobachtung der Abhängigkeit der Sprungtemperatur eines supraleitenden Elements von der Isotopenmasse der Atome und somit von der Frequenz der Gitterschwingungen. Dieser Zusammenhang wird *Isotopeneffekt* genannt. Es ergibt sich



$$T_c \sim \frac{1}{\sqrt{m}} \sim \omega_q. \quad (7.10)$$

Die Leitungselektronen besitzen aufgrund des PAULI-Prinzips eine hohe kinetische Energie (die Fermi-Energie liegt im Bereich von eV), während der supraleitende Zustand bei nur wenigen Kelvin erfolgt, woraus eine Wechselwirkungsstärke im Bereich von meV folgt. Trotzdem führt die Wechselwirkung zu einer Ordnung der Leitungselektronen.



**Fig. 56:** a.) Zum Zeitpunkt  $t = 0$  zieht das Elektron die positiven Ionen Richtung Zentrum. b.) Für  $0 < t < \tau$  hat sich das Elektron bereits weiterbewegt, die positive Raumladung bleibt allerdings zurück, da die Ionen nur langsam reagieren können. c.) Für  $t = \tau$  ist ein zweites Elektron im Zentrum angekommen und erfährt eine Energieabsenkung aufgrund der vorhandenen positiven Raumladung. Abbildung aus [3].

Dass die Anziehung der beiden Elektronen des *Cooper-Paars* durch das Gitter vermittelt wird, lässt sich durch das in Abbildung 56 dargestellte Modell veranschaulichen. Ein Elektron fliegt mit hoher Geschwindigkeit durch das Gitter und zieht im Vorbeiflug positive Ionen an. Dadurch bildet sich eine positive Ladungswolke, die ihrerseits andere Elektronen

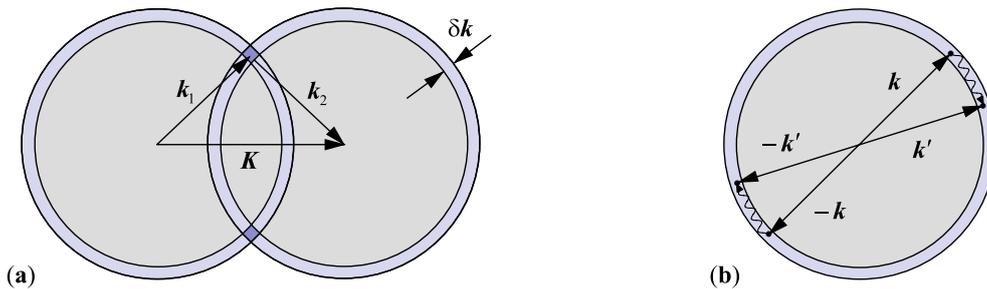
anziehen kann. Die Deformation des Gitters erfolgt auf Zeitskalen  $\tau \sim 2\pi/\omega_q \sim 10^{-13}$  s. Damit verläuft die Reaktion verzögert und das Elektron hat bereits etwa 100 nm zurückgelegt und die COULOMB-Abstoßung ist relativ schwach. Das zweite Elektron spürt daher retardiert die Anziehung des ersten Elektrons.

Zur Beschreibung der attraktiven Wechselwirkung wird von einem Gas freier Elektronen bei  $T = 0$  K ausgegangen, wo alle Zustände bis zur FERMI-Energie besetzt sind. Es werden jetzt gedanklich zwei weitere Elektronen hinzuaddiert, die über das Gitter miteinander wechselwirken können und ein virtuelle Phonon mit dem Wellenvektor  $\mathbf{q}$  austauschen. Das Phonon ist deshalb *virtuell*, da es von einem Elektron erzeugt und innerhalb einer Zeitunschärfe  $\Delta t = 1/\omega_q$  von dem anderen wieder absorbiert werden muss, damit die Energieerhaltung gewährleistet ist. Nach dem Austausch des Phonons besitzen die beiden Elektronen die Impulse

$$\mathbf{k}'_1 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{q} \quad \mathbf{k}'_2 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{q} \quad (7.11)$$

$$\text{Gesamimpuls: } \mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2. \quad (7.12)$$

Da für  $T = 0$  K alle Zustände unterhalb von  $E_F$  besetzt sind, sind für die Elektronen nur Zustände im Energiebereich  $\{E_F, E_F + \hbar\omega_D\}$  zugänglich. Der Bereich im  $k$ -Raum entspricht einer Kugelschale mit Radius  $k_F$  und Dicke  $\Delta k \approx m\omega_D/\hbar k_F$ . Das zugängliche Phasenraumvolumen wird wie in Abbildung 57 (rechts) dargestellt für  $\mathbf{K} = 0$  maximal.



**Fig. 57:** a.) Impulserhaltung bei der Paarwechselwirkung. Die möglichen Endzustände müssen aufgrund der Erhaltung des Gesamtimpulses  $\mathbf{K} = \mathbf{K}'$  innerhalb der Schnittfläche der beiden farbig hinterlegten Kugelschalen liegen. b.) Typischer Streuprozess in einem COOPER-Paar. Für  $\mathbf{K} = 0$  wird die Schnittfläche beider Kugelschalen maximal. Abbildung aus [1].

## Literatur

- [1] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*. De Gruyter Oldenbourg, 2009.
- [2] “Bravais-gitter.” <https://de.wikipedia.org/wiki/Bravais-Gitter>. Zugegriffen: 01.08.2022.
- [3] R. Gross, A. Marx, D. Einzel, and S. Geprägs, *Festkörperphysik*. de Gruyter, 2018.
- [4] “Bragg-gleichung.” <https://de.wikipedia.org/wiki/Bragg-Gleichung>. Zugegriffen: 01.08.2022.