

1 Bindungstypen

Die Bindungstypen unterscheiden sich vor allem durch die räumliche Verteilung der Atome. Man findet diese Grundtypen im Allgemeinen nicht in reiner, sondern in gemischter Form.

1. **Van-der-Waals-Kraft** bei Festkörpern aus Molekülen oder Edelgasatomen
2. **Ionenkristalle** Abgeschlossene Schalen, Elektronentransfer zwischen den Bindungspartnern
3. **kovalente Bindungen** Valenzelektronen zwischen den beteiligten Bindungspartnern lokalisiert
4. **metallische Bindungen** Valenzelektronen im Festkörper relativ gleichmäßig verteilt, starke 'Verschmierung' bewirkt Bindungskraft zwischen den Atomrümpfen und ermöglicht Leitfähigkeit

1.1 Van-der-Waals-Bindung

- Relevanz: neutrale Atome
- Schwach: $\sim 0.1\text{eV}/\text{Atom}$

Wir addieren das anziehende Van-der-Waals-Potential zum abstoßenden Term durch das Pauli-Prinzip und erhalten das Lennart-Jones-Potential:

$$\phi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Für die Bindungsenergie ergibt sich:

$$U_B = \frac{1}{2} \sum_m \phi_m = \frac{N}{2} \phi_m = 2N\epsilon \sum_{n \neq m} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

1.2 Ionenbindung

Wenn wir die Ionen als geladenen Kugeln betrachten ergibt sich für die Bindungsenergie:

$$\phi = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sim 3 - 10 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}} \quad (3)$$

Da die Ionen mit allen Nachbarn wechselwirken, erwarten wir im Festkörper eine noch stärkere Bindung.

1.3 Kovalente Bindung

Die Elektronen sind nicht kugelförmig um den Kern verteilt. Es ergeben sich zwei Zustände mit negativer und positiver Energieverschiebung, die als anti-bindend bzw. bindend bezeichnet werden. Bei gebundenen Zuständen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Protonen höher, als man klassisch erwarten würde. Für den nicht-bindenden Zustand ist sie null.

1.4 Hybridorbitale

Freie Kohlenstoffatome besitzen die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Zunächst erfolgt ein Übergang von der Konfiguration $2s^2 2p^2$ zu $2s 2p_x 2p_y 2p_z$, was energetisch ungünstiger ist. Nun bilden sich aus den Wellenfunktionen Linearkombinationen, die einen optimalen Überlapp mit benachbarten Atomen ermöglichen. Die frei werdende Bindungsenergie kompensiert den anfänglichen Energieverlust. Durch die lineare Überlagerung lassen sich vier gleichwertige Wellenfunktionen definieren, die vom Zentrum eines Tetraeders in alle vier Ecken weisen.

1.5 Metallische Bindungen

In Metallen sind die Valenzelektronen weitgehend delokalisiert, also gleichmäßig über den Kristall verteilt.

2 Molekülanregungen

2.1 Rotation

Für die Rotationszustände eines Moleküls gilt folgende Energie:

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} = \frac{J \cdot (J+1) \hbar^2}{2I} = hcB J(J+1) \quad (4)$$

mit dem Trägheitsmoment

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 \quad (5)$$

und der sogenannten Rotationskonstante

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (6)$$

Für den Abstand zwischen zwei Rotationsniveaus $n, n+1$ gilt:

$$\Delta E = (2 + 2n) hcB = (1 + n) \frac{\hbar^2}{I} \quad (7)$$

Er steigt also mit steigender Quantenzahl. Das Rotationsspektrum ist außerdem von den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Zuständen abhängig. Wenn diese ungefähr gleich sind, dann spiegeln die Intensitäten der Spektrallinien die Besetzungsdichten wieder. Diese ist proportional zur Boltzmann-Statistik:

$$\frac{\mu_j}{\mu_0} = (2J+1) \cdot e^{-\frac{hcB J(J+1)}{k_B T}} \quad (8)$$

Der Faktor $(2J+1)$ ergibt sich, da es sich bei dem Zustand mit der Quantenzahl J eigentlich um $(2J+1)$ Zustände handelt. Im unteren Bereich der Besetzung ist die Entartung dominant, im oberen Bereich der exponentielle Abfall. Die Abstände zwischen den Spektrallinien sind

dabei alle gleich, da gilt:

$$\Delta\Delta E = 2hcB = \frac{\hbar^2}{I} \quad (9)$$

Außerdem sind immer nur Übergänge zum nächstgelegenen Niveau möglich.

2.2 Vibration

Die Atome eines zweiatomigen, hantelförmigen Moleküls können auch gegeneinander schwingen. Die einfachste Näherung ist eine harmonische Schwingung. Für die Energieniveaus gilt:

$$E_\mu = \hbar\omega_0 \left(\mu + \frac{1}{2} \right) \quad (10)$$

Die Auswahlregeln für den harmonischen Oszillator sind $\Delta\nu = \pm 1$. Für die Kraftkonstante der Molekülbindung gilt:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (11)$$

2.3 Elektronische Anregungen

Eine molekulare Schwingung wird angeregt, wenn das Molekül ein Quant mit der Energie $E = h\nu$ absorbiert. Der direkteste Weg den Schwingungszustand eines Moleküls zu untersuchen, ist mithilfe der Infrarotspektroskopie, denn die zur Anregung notwendige Energie entspricht bei den meisten Verbindungen der Energie eines Photons im Infrarotbereich. Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und dem Molekül kann nur dann auftreten, wenn im Molekül bewegte elektrische Ladung zur Verfügung steht. Das ist immer dann der Fall, wenn das Molekül entweder ein veränderbares oder ein induzierbares Dipolmoment aufweist (**IR-aktiv**). In Molekülen mit Schwingungen symmetrisch zum Symmetriezentrum treten keine Änderungen des Dipolmomentes auf. Solche 'verbotenen' Schwingungen sind oft raman aktiv. Infrarot inaktiv sind beispielsweise Moleküle wie H_2, N_2, O_2 , sie sind aber raman aktiv, weil sich bei ihnen die Polarisierbarkeit ändert. In der Infrarotspektroskopie treten keine reinen Schwingungen auf. Die Energie, die zu einer Anregung einer Schwingung aufgebracht werden muss, reicht immer, um Rotationsübergänge von Molekülen hervorzurufen. Man spricht von Rotationsschwingungsspektren. Die Gesamtenergie kann man nun als Summe der Energie der Rotation und der Energie der Schwingung betrachten.

$$E_{ges} = E_{vib} + E_{rot} \quad (12)$$

$$E_{ges} = \left(\mu + \frac{1}{2} \right) h\mu + hc_0BJ(J+1) \quad (13)$$

Bei einem Schwingungsübergang ändern sich also gleichzeitig die Rotationsübergänge um $\Delta J \pm 1$. Wenn $\Delta J = +1$, spricht man vom R-Zweig. Bei $\Delta J = -1$ spricht man vom P-Zweig. Übergänge mit $\Delta J = 0$ sind verboten und werden Q-Zweig genannt. Für die Frequenz eines

Photons beim Übergang eines P-Zweiges gilt:

$$\omega_P = \frac{E_{1,j-1} - E_{0,j}}{\hbar} = \omega_0 + [J(J-1) - J(J+1)] \frac{\hbar^2}{2I} = \omega_0 - \frac{J\hbar^2}{I} \quad (14)$$

Bei einem Übergang des R-Zweiges ergibt sich:

$$\omega_R = \frac{E_{1,j+1} - E_{0,j}}{\hbar} = \omega_0 + [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \frac{\hbar^2}{2I} = \omega_0 + (J+1) \frac{\hbar^2}{I} \quad (15)$$

3 Struktur von Festkörpern

Kristalle zeichnen sich durch Translationssymmetrie aus:

$$\mathcal{U}(r) = \mathcal{U}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (16)$$

Die Translation wird durch den Gittervektor \mathbf{R} beschrieben.

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (17)$$

Die Vektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ bezeichnet man als Basisvektoren. Die Längen a, b, c der Basisvektoren bezeichnet man als Gitterkonstanten. Das Parallelepiped, das von den Basisvektoren aufgespannt wird, bezeichnet man als Einheitszelle. Die Wahl der Basisvektoren ist nicht eindeutig. Man unterscheidet primitive und nicht-primitive Einheitszellen. **Primitive Elementarzellen** sind die kleinstmöglichen Zellen und enthalten nur einen Gitterpunkt, den man meist als Ursprung der Elementarzelle wählt. Mit den zugrundeliegenden Basisvektoren können alle äquivalenten Raumpunkte erreicht werden. **Nicht-primitive Elementarzellen** enthalten mehr als einen Gitterpunkt. Ihre Basisvektoren erlauben nicht, alle äquivalenten Raumpunkte zu erreichen.

3.1 Kubische Kristalle

- Simple cubic
- Face centered cubic (fcc)
- Body centered cubic (bcc)

Diese unterscheiden sich durch Zahl und Anordnung der Gitterpunkte und somit auch durch ihre Packungsdichte. Die Kantenlänge des Würfels ist die Gitterkonstante a . Für die Packungsdichte gilt:

$$P = \frac{N \cdot V_{\text{Atom}}}{V_{\text{Elementarzelle}}} \quad (18)$$

3.1.1 Simple cubic

- Sechs nächste Nachbarn im Abstand a
- Zwölf übernächste Nachbarn im Abstand $\sqrt{2}a$

- Packungsverhältnis: 0.52
- Simple cubic mit einatomiger Basis kommt in der Natur nur sehr selten vor, man findet es häufiger bei Kristallen mit mehratomiger Basis.

3.1.2 Face centered cubic

- Edelmetalle und viele Legierungen besitzen diese Anordnung
- Die kubische Elementarzelle enthält vier Gitterpunkte
- Zwölf nächste Nachbarn im Abstand $\frac{a}{\sqrt{2}}$
- Sechs übernächste Nachbarn im Abstand a
- Packungsdichte von 0.74 (maximal). Es befinden sich 4 Kugeln in der Elementarzelle. Der größtmögliche Radius um die Atome ist $r = \frac{\sqrt{2}a}{4}$ und das Volumen der Elementarzelle ist a^3 . Es folgt:

$$P = \frac{N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3}{a^3} \approx 0.7405 \quad (19)$$

- Man könnte statt der kubischen (nicht primitiven) Elementarzelle auch einen Rhomboeder mit Kantenlänge $\frac{a}{\sqrt{2}}$ wählen, um eine primitive Einheitszelle zu bekommen.
- Beispiel: Diamant. Zweiatomige Basis mit Koordinaten $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Das Packungsverhältnis beträgt hier nur 0.34.

3.1.3 Body centered cubic

- Viele Alkalimetalle besitzen diese Struktur
- Die Elementarzelle enthält zwei Gitterpunkte
- Acht nächste Nachbarn im Abstand $\frac{a\sqrt{3}}{2}$
- Sechs übernächste Nachbarn im Abstand a
- Packungsverhältnis: 0.68
- Man könnte statt der kubischen (nicht primitiven) Elementarzelle auch einen Rhomboeder mit Kantenlänge $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ wählen, um eine primitive Einheitszelle zu bekommen.

3.2 Wigner-Seitz-Zelle

Die Wigner-Seitz-Zelle schließt den Raum ein, der dem ausgewählten Gitterpunkt näher ist als jedem anderen Gitterpunkt. Um sie zu konstruieren, wird zunächst ein Gitterpunkt mit seinen Nachbarn verbunden. Anschließend werden Mittelsenkrechten auf diesen Verbindungslinien eingezeichnet. Die so konstruierte Elementarzelle ist primitiv und besitzt die volle Gittersymmetrie.

4 Reziprokes Gitter

Detaillierte Kenntnisse über den Aufbau von Festkörpern wurden in erster Linie mit Beugungsexperimenten gewonnen. Man lässt Wellen auf die Probe fallen, die von den Atomen gestreut werden und beobachtet das Beugungsmuster. Davon kann auf die geometrische Anordnung der Atome geschlossen werden. Für diese Streuexperimente eignen sich Röntgenstrahlung, Elektronen, Neutronen oder leichte Atome. Die Stärke der Wechselwirkung bestimmt die Eindringtiefe. Elektronen oder Atomstrahlen eignen sich auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung vor allem zur Untersuchung von Oberflächen, Röntgen- und Neutronenstrahlen dagegen zur Untersuchung massiver Festkörper, da die Neutronen bei Atomen ohne magnetisches Moment ausschließlich an den Kernen gestreut werden. **Beugung** ist besonders dann stark ausgeprägt, wenn die Lichtwellenlänge und die charakteristische Länge des zu untersuchenden Objekts gleich lang sind. Setzen wir eine Wellenlänge von 1 \AA voraus, ergibt sich:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2\lambda^2 m} = \frac{\hbar^2}{2\text{\AA}^2 m} \quad (20)$$

Somit haben Neutronen bei dieser Wellenlänge eine deutlich geringere Energie als Lichtquanten oder Elektronen. Die Information über die Verteilung der Streuzentren steckt im Integral

$$\mathcal{A}(\mathbf{K}) = \int_{V_P} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} dV \quad (21)$$

wobei $\rho(\mathbf{r})$ die Streudichtevertelung ist und $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ der Streuvektor ist. Somit lässt sich über eine Fouriertransformation aus der Streudichtevertelung der Streuvektor rekonstruieren. Wir schreiben nun:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} \rho_{hkl} e^{i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}} \quad (22)$$

Für \mathbf{G}_{hkl} gilt weiter:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (23)$$

Die Vektoren $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ legen nun ein neues, schiefwinkliges Koordinatensystem fest. Aus der Bedingung

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (24)$$

folgt:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (25)$$

Somit folgt für die reziproken Gittervektoren:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_Z}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{V_Z}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{V_Z}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \end{aligned} \quad (26)$$

Für das Volumen im reziproken Raum gilt:

$$(\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{b}_3 = \frac{(2\pi)^3}{V_Z} \quad (27)$$

4.1 Brillouin-Zonen

Auch im reziproken Gitter lässt sich eine Wigner-Seitz Zelle konstruieren. Diese heißt erste Brillouin-Zone und spielt eine wichtige Rolle bei der Gitterdynamik. Brillouin-Zonen höherer Ordnung erhält man, indem man die nächsten Nachbarn gegen weiter entfernte tauscht.

4.2 Millersche Indize

Wir betrachten eine Gitterebene, deren Achsenabschnitte wir in Einheiten der Basisvektoren \mathbf{a}_i angeben. So erhalten wir beispielsweise 4, 2 und ∞ (wenn kein Achsenabschnitt auftritt). Nun bilden wir die Kehrwerte und erhalten $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0$. Nun multiplizieren wir diese 3 Zahlen mit einem Faktor m , der so gewählt wird, dass sich 3 ganze Zahlen ergeben. In unserem Fall ist $m = 4$ und wir erhalten für die Millerschen Indizes $(hkl) = (120)$. Mit dieser Notation kann man auch Richtungen angeben. Die $[hkl]$ -Richtung ist die Richtung des Vektors $[hkl] = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$. Bei kubischen Kristallen steht dieser Vektor senkrecht auf der $[hkl]$ -Ebene.

4.3 Experimentell Bestimmung der Kristall-Struktur

Die Intensität der gestreuten Strahlung ist proportional zur Streu-Amplitude.

$$\mathcal{I}(\mathbf{K}) \propto |\mathcal{A}(\mathbf{K})|^2 = \left| \int_{V_P} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} dV \right|^2 \quad (28)$$

Wenn wir nun die Entwicklung der Streudichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ nach den Basisvektoren des reziproken Gitters einsetzen, erhalten wir:

$$|\mathcal{A}(\mathbf{K})|^2 = \left| \sum_{h,k,l} \rho_{hkl} \int_{V_P} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} dV \right|^2 \quad (29)$$

Die Beträge mitteln sich bei der Integration weg, außer es gilt die Beugungsbedingung:

$$\mathbf{K} = \mathbf{G} \quad (30)$$

Hier nimmt die Exponentialfunktion den Wert 1 an, ein Ausdruck dafür, dass die Überlagerung der Streuwellen konstruktiv erfolgt. Bei endlichem Probenvolumen oder endlicher

Eindringtiefe ist die Streubedingung etwas aufgeweicht.

4.4 Ewald-Kugel und Bragg-Bedingung

Lässt man Strahlung mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_0 auf einen Kristall fallen, so tritt in den meisten Fällen keine Reflexion auf, da die Beugungsbedingung nicht erfüllt ist. Bei vorgegebener Einfallrichtung muss der Kristall passend ausgerichtet werden, und die Beobachtung in der richtigen Richtung erfolgen. Dazu stellt man das reziproke Gitter da und zeichnet den Vektor \mathbf{k}_0 so ein, dass sein Endpunkt in einem Punkt des Gitters liegt. Nun zieht man einen Kreis mit dem Radius k_0 um den Ursprung des Wellenvektors. So kennzeichnet man die Menge aller Streuvektoren $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ für elastische Streuung $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$. Die Streubedingung ist erfüllt, wenn die Ewald-Kugel einen Punkt des reziproken Gitters berührt. In diesem Fall tritt ein gebeugter Strahl in Richtung von \mathbf{k} mit Wellenvektor \mathbf{K} auf. Wird ein Reflex beobachtet, dann ist über die Beugungsbedingung auch der mitwirkende Gittervektor \mathbf{G} mit dem Zahlentripel (hkl) festgelegt. Dies bedeutet, dass die Streuung an einer periodischen Schwankung der Streudichte erfolgt, deren Periode gegeben ist durch:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \quad (31)$$

Ist θ der Winkel zwischen der Einfallrichtung der Welle und den Ebenen der streuenden Dichteschwankung, so gilt wegen $k_0 = k$ für den Betrag des Streuvektors:

$$K = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = 2k_0 \sin(\theta) = \frac{(4\pi \sin(\theta))}{\lambda} \quad (32)$$

Setzt man diese Beziehung und Gleichung 31 in Gleichung 30 ein, so erhält man die Bragg-Bedingung.

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (33)$$

5 Gitterdynamik

Für die Geschwindigkeit longitudinaler Wellen gilt in Kristallen

$$v_l = \frac{\omega}{q} \quad (34)$$

5.1 Gitterschwingungen

Liegt ein Wellenvektor q' außerhalb der ersten Brillouin-Zone, so lässt er sich durch Addition eines reziproken Gittervektors $\frac{2\pi p}{a}$ wieder in diese zurückführen, wobei p für eine ganze Zahl steht. Eine Welle, die in Richtung der positiven x-Achse läuft und deren Wellenvektor in der zweiten Brillouin-Zone liegt, besitzt nach Addition des reziproken Gittervektors $\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a}$ einen Wellenvektor, der in die entgegengesetzte Richtung zeigt. Somit ändert die Phasengeschwindigkeit $v = \frac{\omega}{q}$ ihr Vorzeichen. Die Gruppengeschwindigkeit $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial q}$ und damit der Energietransport ändert sich hingegen nicht. An der Grenze der Brillouin-Zone geht die Gruppengeschwindigkeit gegen null und es treten stehende Wellen auf.

5.2 Gitter mit mehratomiger Basis

Enthält die primitive Einheitszelle mehrere Atome, so treten neue Effekte auf. Nach dem Lösen der Wellengleichung finden wir nun zwei Lösungen, den optischen und den akkustischen Zweig. Die Gitterschwingungen einer linearen Kette mit ein- oder zweiatomiger Basis unterscheiden sich also schon in der Anzahl der Zweige. Der akkustische Zweig entspricht dem Verhalten einer einatomigen Kette. Dies lässt sich zeigen, indem man $M = M_1 = M_2$ annimmt und den Gitterabstand a durch $2a$ ersetzt.

Optischer Zweig Für $q \rightarrow 0$ erhalten wir für die Phasen u, v zweier Atome $\omega \approx 0$ und somit $u \approx v$. Für den optischen Zweig finden wir hingegen $\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1}$. Dies bedeutet, dass alle Atome mit der Masse M_2 in Gegenphase zu denen mit der Masse M_1 schwingen. Offensichtlich sind akkustische Gitterwellen bei langen Wellen $q \rightarrow 0$ identisch mit Schallwellen. Bei den optischen Wellen ist mit der gegenphasigen Auslenkung der Untergitter ein oszillierendes Dipolmoment verknüpft, wenn die schwingenden Atome entgegengesetzte Ladung tragen. Dadurch können die Schwingungen an elektromagnetische Wellen ankoppeln und bestimmen die optischen Eigenschaften im Infrarotbereich (Bezeichnung: infrarotaktiv). An der Grenze der Brillouin-Zone finden wir $\frac{v}{u} = 0$, abgängig vom betrachteten Zweig ist also das Untergitter der schweren oder der leichten Atome in Ruhe, während der andere Teil des Gitters schwingt. Für diese Gitterschwingungen verschwindet also das oszillierende Dipolmoment, auf Grund der gegenphasigen Schwingungen der Ionen in den benachbarten Zellen. Ist $M_1 \neq M_2$ so existiert an der Grenze der Brillouin-Zone eine **Frequenzlücke**. In der verbotenen Zone existieren keine Eigenschwingungen des Gitters.

Allgemein gilt, dass bei einer Basis mit n Atomen $3n$ Zweige existieren, 3 akkustische und $(3n-3)$ optische. Wie bei den akkustischen Zweigen, gilt auch bei den optischen, dass doppelt so viele transversale wie longitudinale Zweige existieren.

5.3 Experimentelle Bestimmung von Dispersionskurven

Aus der kohärenten elastischen Streuung am Gitter lässt sich über die statischen Struktur-faktoren die Anordnung der Atome herleiten. Um Auskunft über die Dynamik des Gitters zu erhalten, müssen wir die zeitlichen Veränderungen betrachten, die zu inelastischen Streuungen führen. Bei der elastischen Streuung haben wir die Bedingung aus Gleichung 30 verwendet. Die modifizierte Streubedingung lautet nun:

$$(\mathbf{K} \mp \mathbf{q}) = \mathbf{G} \quad (35)$$

Somit erhalten wir zwei Gleichungen. Die Energieerhaltung

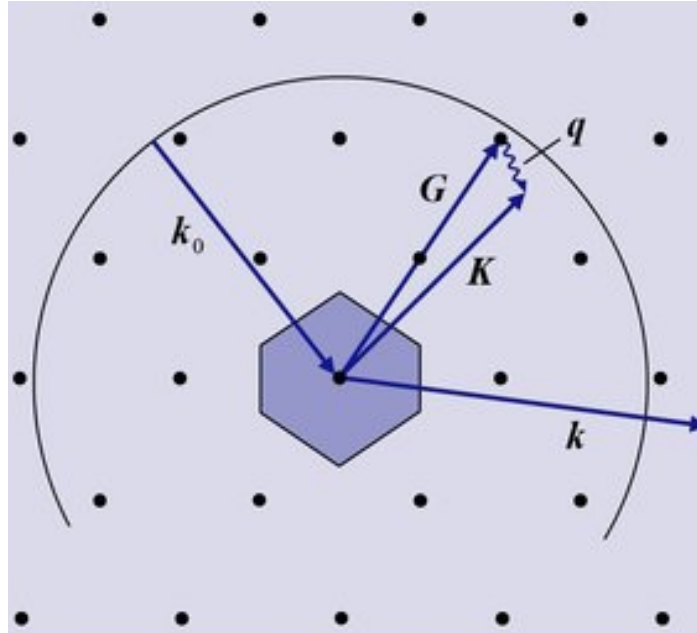
$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_{\mathbf{q}} \quad (36)$$

und die Quasi-Impulserhaltung

$$\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}_0 \pm \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G} \quad (37)$$

Die Interpretation dieser Gleichungen ist, dass ein einfallendes Röntgenquant, Elektron oder Neutron mit dem Gitter wechselwirkt und ein Schwingungsquant des Festkörpers, ein Phonon, erzeugt. Dieses besitzt die Energie $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ und den Impuls $\hbar\mathbf{q}$. Die Erhaltungssätze zeigen, dass

dieses entweder erzeugt, oder vernichtet werden kann. Im Impulssatz kann außerdem noch der Impuls $\hbar\mathbf{G}$ addiert werden, wobei \mathbf{g} für einen beliebigen Gittervektor steht. So wird beim Stoß ein Phonon erzeugt (oder vernichtet) und gleichzeitig erfolgt eine Bragg-Reflexion. Der Impuls $\hbar\mathbf{G}$ wird an den Kristall als ganzes übertragen, deswegen bezeichnet man $\hbar\mathbf{q}$ als Quasiimpuls. Der Impulsübertrag in dem Bild setzt sich aus dem Anteil $\hbar\mathbf{G}$ zusammen, den



das Gitter übernimmt und dem Quasiimpuls $\hbar\mathbf{q}$ des vernichteten Photons. Der Betrag des Wellenvektors vergrößert sich, und der Wellenvektor endet außerhalb der Kugel.

5.4 Spezifische Wärmekapazität

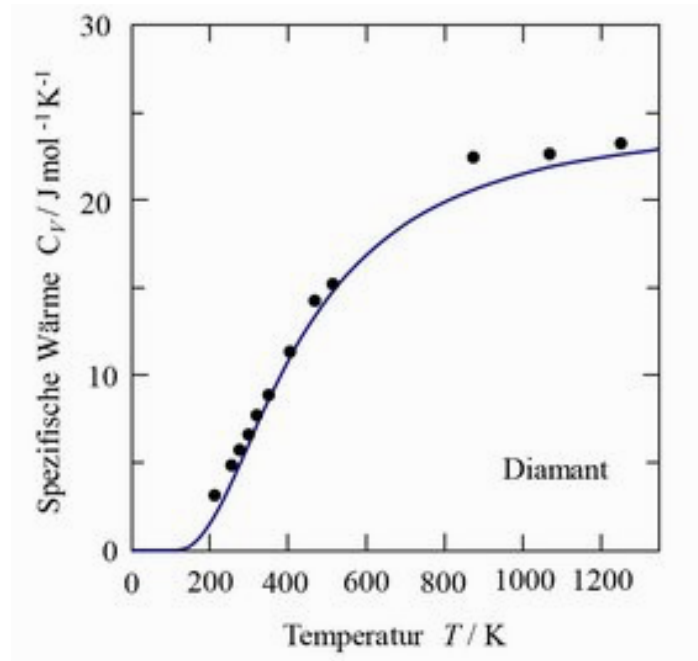
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (38)$$

$$C_P - C_V = \alpha_V^2 V T B \quad (39)$$

α_V ist der thermische Volumenausdehnungskoeffizient und B das Kompressionsmodul. Der typische Verlauf der spezifischen Wärme für einen Festkörper ist in Abbildung 5.4 zu sehen. Von tiefen Temperaturen kommend steigt die spezifische Wärme zunächst steil an und nähert sich dann einem konstanten Wert, der durch das **Dulong-Petit-Gesetz** $C_V = 3N_A k_B = 3R_m$ gegeben ist. Dieser Verlauf wurde von Einstein erklärt. Er nahm an, dass die Atome des Festkörpers als ungekoppelte, harmonische Oszillatoren mit einheitlicher Eigenfrequenz aufgefasst werden können. Die Energie der Oszillatoren ist dabei gequantelt. Die spezifische Wärme muss bei tiefen Temperaturen verschwinden, da die Energie nicht mehr ausreicht, um die Oszillatoren zu Schwingungen anzuregen. Dies ist das Einsteinsche Modell der spezifischen Wärme. Nun ist es aber so, dass die Atome untereinander gekoppelt sind.

5.4.1 Zustandsdichte der Phononen

Die endliche Größe eines Festkörpers und somit die endliche Zahl an Atomen schränkt die Zahl der möglichen Eigenschwingungen durch Randbedingungen ein. Man erhält periodische



Randbedingungen, wenn man einen makroskopischen Kristall endlicher Größe periodisch fortsetzt. Es entsteht ein unendlich ausgedehnter Gesamtkristall. Dies führt beispielsweise zu:

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{q_x L} \quad (40)$$

Die Periodizität ist gewährleistet, wenn gilt:

$$q_x = \frac{2\pi}{L} m_x \quad (41)$$

Für eine beliebige ganze Zahl m_x . Weiter gilt die Einschränkung:

$$-\frac{\mathcal{M}}{2} < m_i \leq \frac{\mathcal{M}}{2} \quad (42)$$

Wenn wir den Bewegungszustand der Atome am Rand festsetzen, z.B. als unbeweglich, erhalten wir feste Randbedingungen. Diese führen nun, im Gegensatz zu periodischen Wellen zu stehenden statt laufenden Wellen. Da bei stehenden Wellen die Periodizität durch die halbe Wellenlänge gegeben ist, gilt nun:

$$q_x = \frac{\pi}{L} m_x \quad (43)$$

und weiter

$$0 < m_i \leq \mathcal{M} \quad (44)$$

Da alle erlaubten Wellenvektoren in **einer** Elementarzelle liegen, ist ihre Dichte ρ_q im reziproken Raum durch das Verhältnis Anzahl N der erlaubten Zustände pro Volumen der

Elementarzelle des reziproken Gitters gegeben. Somit folgt:

$$\rho_q = \frac{\mathcal{N}}{(2\pi)^3/V_Z} = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (45)$$

Die Zustandsdichte im reziproken Raum hängt also nur vom Probenvolumen ab. Für niederdimensionale Systeme gilt:

$$\begin{aligned} \rho_q^{(1)} &= \frac{L}{2\pi} \\ \rho_q^{(2)} &= \frac{A}{(2\pi)^2} \end{aligned} \quad (46)$$

Nun ermitteln wir die Dichte der Zustände im Frequenzraum $D(\omega)$. Dazu betrachten wir die Anzahl der Zustände zwischen $S(\omega)$ und $S(\omega + d\omega)$. In dieser Schale müssen wir alle Zustände aufsummieren.

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = \rho_q \int_{\omega=const}^{\omega+d\omega=const} d^3q \quad (47)$$

Wir drücken das Volumenelement durch $d^3q = dq_{\perp} dS_{\omega}$ aus. Zum umformen von dq_{\perp} benutzen wir die Definition der Gruppengeschwindigkeit.

$$v_g = \left| \frac{d\omega}{d\mathbf{q}} \right| = |\text{grad}_{\mathbf{q}}\omega| = \left| \frac{d\omega}{dq_{\perp}} \right| \quad (48)$$

und somit:

$$|dq_{\perp}| = \frac{d\omega}{v_g} \quad (49)$$

Für die Zustandsdichte folgt:

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = \rho_q d(\omega) \int_{w=const} \frac{dS_{\omega}}{|\text{grad}_{\mathbf{q}}\omega|} = \frac{V}{(2\pi)^3} d\omega \int_{w=const} \frac{dS_{\omega}}{v_g} \quad (50)$$

Bei isotropen Festkörpern ist die Fläche konstanter Frequenz im reziproken Raum die Oberfläche einer Kugel, auf der die Gruppengeschwindigkeit konstant ist. Mit q als Radius dieser Kugel ergibt sich:

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = \rho_q d(\omega) \frac{4\pi q^2}{v_g} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q^2}{v_g} d\omega \quad (51)$$

Die Verteilung wird also stark von der Gruppengeschwindigkeit beeinflusst. Je flacher die Dispersionsrelation verläuft, umso dichter liegen die Zustände. Anzumerken bleibt, dass wir bisher nur die Zustandsdichte eines Zweiges betrachtet haben, am Ende muss zwangsläufig über alle Zweige summiert werden.

5.4.2 Spezifische Wärme in der Debye-Näherung

Für alle Wellenvektoren wird die Beziehung $\omega = vq$ vorausgesetzt, die eigentlich nur für große Wellenlängen gilt. Wir benutzen die Näherung des elastischen Kontinuums bis zu den höchsten Frequenzen. So vereinfacht sich die Zustandsdichte zu

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega \quad (52)$$

Auf Grund der begrenzten Zahl an Schwingungszuständen muss eine obere Abschnidefrequenz ω_{max} existieren. Diese wird über die Zahl der erlaubten Schwingungszustände pro Zweig definiert.

$$N = \int_0^{\omega_{max}} \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega \quad (53)$$

Es folgt für die Abschnidefrequenz:

$$\omega_{max} = v \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}} = \frac{v}{a} \sqrt[3]{6\pi^2} \quad (54)$$

wobei wir $\frac{V}{N} = a^3$ benutzen. Berücksichtigen wir alle drei Zweige, so ergibt sich:

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_D^3} d\omega \quad (55)$$

mit der Debye-Geschwindigkeit

$$\frac{3}{v_D^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \quad (56)$$

Für die innere Energie gilt nun einfach:

$$U = \int_0^{\omega_D} \hbar\omega \mathcal{D}(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle d\omega \quad (57)$$

wobei für den Bose-Einstein-Faktor gilt:

$$\langle n(\omega, T) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (58)$$

Er gibt bei harmonischen Oszillationen an, wie viele Energieniveaus im Mittel besetzt sind. In unserem Fall sagt er, wie viele Phononen mit der Frequenz ω pro erlaubten Schwingungszustand im Mittel besetzt sind. Für die innere Energie gilt nun:

$$U(T) = \frac{9N}{w_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (59)$$

Nun führen wir die Debye-Temperatur ein:

$$\begin{aligned} k_B \Theta &= \hbar \omega_D \\ x &= \frac{\hbar \omega}{k_B T} \\ x_D &= \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} = \frac{\Theta}{T} \end{aligned} \quad (60)$$

Damit folgt:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (61)$$

Dies ist die Debye-Formel. Für hohe Temperaturen geht $x \rightarrow 0$. Das Integral vereinfacht sich in diesem Fall:

$$\int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \int_0^{x_D} \frac{x^4 \cdot 1}{(1 + x - 1)^2} dx = \int_0^{x_D} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 \quad (62)$$

Setzen wir dies in Gleichung 61 ein, erhalten wir eine Übereinstimmung mit dem Dulong-Petit-Gesetz für die molare Wärmekapazität $C_V = 3N_A k_B = 3R_m$. Für tiefe Temperaturen geht die Integrationsgrenze $x_D \rightarrow \infty$. Man findet analytisch für das Integral:

$$\int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} \quad (63)$$

Damit ergibt sich für die molare Wärme:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 \quad (64)$$

Dies ist das T^3 -Gesetz für die spezifische Wärme von Festkörpern bei tiefen Temperaturen. Die Debye-Näherung ist gut für tiefe Temperaturen $T < \frac{\Theta}{100}$ und für hohe Temperaturen $T > \frac{\Theta}{5}$.

5.4.3 Spezifische Wärme niederdimensionaler Systeme

Für ein zweidimensionales System mit Zustandsdichte

$$\mathcal{D}^{(2)}(\omega) = \frac{A}{4\pi^2} \frac{2\pi q}{v_g} = \frac{A}{2\pi} \frac{q}{v_g} \quad (65)$$

erhalten wir für die Berechnung der spezifischen Wärme im Grenzfall niedriger Temperaturen

$$C_V \propto T^2 \quad (66)$$

5.5 Wärmetransport in Kristallen

In dielektrischen Kristallen wird die Wärme durch Gitterstöße, also Phononen transportiert. Wir unterscheiden zwischen der klassischen Wärmeleitung, bei der die Phononen durch die Probe diffundieren und der ballistischen Wärmeleitung, bei der sie ohne größere Wechselwirkung durch die Probe laufen.

5.5.1 Wärmeleitfähigkeit

Wenn die Phononen nicht wie in Wärmepulsexperimenten nahezu Stoßfrei die Probe durchqueren, sondern sich durch Diffusion ausbreiten, so wird der Energietransport durch den Temperaturgradienten bestimmt.

$$\mathbf{j} = -\Lambda \text{grad}T \quad (67)$$

wobei \mathbf{j} für die Wärmestromdichte und Λ für den Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit steht. Zur Beschreibung der Wärmeleitung stützen wir uns auf die Analogie zur kinetischen Gastheorie und betrachten die Phononen als ideales Gas.

$$\Lambda = \frac{1}{3}Cvl \quad (68)$$

C ist die spezifische Wärme des Gases, v die mittlere Geschwindigkeit der Atome und l die mittlere freie Weglänge. In dem wir diese Gleichung übernehmen, steht v nun für die Schallgeschwindigkeit im Kristall und l für die mittlere freie Weglänge der Phononen. Es treten bei Phononen zwei Streumechanismen auf. Entweder sie werden aneinander, oder an Defekten gestreut. Die mittleren freien Weglängen der unterschiedlichen Streumechanismen addieren sich invers.

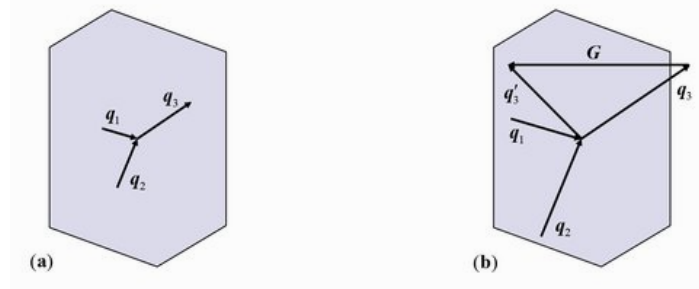
5.5.2 Phononenstöße

Wir machen die inelastischen 3-Phononen-Stöße für den Wärmewiderstand verantwortlich. Es gilt Energie- und Quasiimpulserhaltung.

$$\hbar\omega_1 \pm \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \quad (69)$$

$$\hbar\mathbf{q}_1 \pm \hbar\mathbf{q}_2 = \hbar\mathbf{q}_3 + \hbar\mathbf{G} \quad (70)$$

Je nach Vorzeichen wird beim Stoß ein Phonon erzeugt oder vernichtet. Wie bei der inelastischen Streuung von Wellen kann ein reziproker Gittervektor \mathbf{G} auftreten. Dieser spielt bei der Wärmeleitung eine wichtige Rolle. Wenn er an einem Streuprozess beteiligt ist, spricht man von einem Umklapp- oder U-Prozess. Ist er nicht beteiligt, spricht man von einem Normal- oder N-Prozess. Sind die Wellenvektoren der beteiligten Phononen relativ klein, so läuft der Prozess innerhalb der ersten Brillouin-Zone ab. Endet der resultierende Vektor \mathbf{q}_3 außerhalb der ersten Brillouin-Zone, so lässt sich durch Addition des reziproken Gittervektors \mathbf{G} ein Vektor \mathbf{q}'_3 finden, der innerhalb der ersten Brillouin-Zone endet. Beide Prozesse sind in Abbildung 5.5.2 dargestellt. Bei N-Prozessen bleibt die Summe der Quasiimpulse der beteiligten Phononen erhalten. Da durch die Stöße weder der Impulsfluss noch der damit verknüpfte Energiefluss beeinflusst wird, tragen diese Stöße nicht zum Wärmewiderstand bei. Gäbe es nur N-Prozesse, dann würde eine Verteilung heißer Phononen mit einem Gesamtimpuls \mathbf{P}



ohne Änderung von \mathbf{P} durch die Probe laufen, die Wärmeleitfähigkeit wäre unendlich groß. Bei Umklappprozessen liegt der Wellenvektor des resultierenden Phonons außerhalb der 1. Brillouin-Zone. Die Gruppengeschwindigkeiten der stoßenden Phononen und des resultierenden Phonons weisen unterschiedliche Vorzeichen auf, die Energie wird in die entgegengesetzte Richtung transportiert. Bei hohen Temperaturen dominieren Umklappprozesse, da die Wellenvektoren der meisten Phononen am Rand der Brillouin-Zone liegen und somit fast jeder Stoß zu einem Umklappprozess führt. Bei hohen Temperaturen $T > \Theta$ ist $l^{-1} \propto \omega_D T$. Die spezifische Wärme ist näherungsweise konstant, und so gilt:

$$\Lambda \propto \frac{1}{T} \quad (71)$$

Für mittlere Temperaturen $T \leq \Theta$ gilt dagegen:

$$\Lambda \propto e^{\frac{\Theta}{2T}} \quad (72)$$

Bei tiefen Temperaturen sterben Umklapp-Prozesse aus. Da die Wärmeleitfähigkeit aber wieder abnimmt, muss es einen weiteren Effekt geben, der den Wärmetransport begrenzt. Dies ist die Streuung an der Oberfläche des Körpers. Der Gesamtimpuls ändert sich ähnlich wie bei Umklappprozessen, und wir setzen den Probendurchmesser $d \approx l$.

$$\Lambda = C_V v d \propto T^3 d \quad (73)$$

Den Bereich, in dem die Wärmeleitfähigkeit von dem Probendurchmesser abhängt, bezeichnet man als Casimir-Bereich. Die mittlere freie Weglänge hängt hier auch von der Oberflächenbeschaffenheit ab. Bei gut polierten Oberflächen tritt Spiegelung auf, wodurch sich der Impuls parallel zur Oberfläche nicht ändert. Die mittlere freie Weglänge wird somit größer als die Propendicke.

6 Elektronen im Festkörper

6.1 Freies Elektronengas

In manchen Metallen lassen sich die elektronischen Eigenschaften gut auf das Verhalten freier Elektronen zurückführen. Die Elektronen bewegen sich in einem konstanten Potential, eine Barriere ist nur am Probenrand vorhanden. Ein Elektron mit der Energie E_F ist an den Festkörper gebunden, solange $E_F < W$ ist, wobei W die Potentialtiefe ist. Die Austrittsarbeit ist definiert als $\Phi = (W - E_F)$. Von einem Elektronengas oder **Fermi-Gas** spricht man, wenn sich die Leitungselektronen in guter Näherung wie ein klassisches Gas verhalten. Allerdings sind die Elektronen dem Pauli-Prinzip unterworfen. Diese Näherung geht auf A. Sommerfeld

zurück. Nun haben wir aber gesehen, dass Valenzelektronen die Atomrümpfe meiden. Diese Tatsache wird berücksichtigt, indem man ein Pseudopotential einführt. Dieses berücksichtigt, dass für Valenzelektronen die effektive Variation des Potentials wesentlich schwächer ist, als man zunächst vermutet. Die Leitungselektronen sehen nicht das nackte Coulomb-Potential, sondern das viel schwächere Pseudopotential. Diese starke Vereinfachung ist bei den Alkali- oder einfachen Metallen wie Kupfer, Silber, Gold sehr gut. Dort sind neben den delokalisierten freien s-Elektronen nur Elektronen in abgeschlossenen Schalen vorhanden. Dagegen ist die Annahme quasi-freier Elektronen bei vielen Übergangsmetallen nur bedingt erfüllt. Bei diesen Metallen tragen neben den s-Elektronen auch noch d- und/oder f-Elektronen in teilgefüllten Schalen bei.

6.1.1 Zustandsdichte

Wir setzen als Lösung der Schrödingergleichung für die Elektronen als Wellenfunktion eine ebene Welle an:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (74)$$

Für die Energieeigenwerte E freier Elektronen gilt:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (75)$$

Wir benutzen auch für die Elektronenwellenfunktion periodische Randbedingungen, so dass für die Wellenvektoren folgt:

$$k_i = \frac{2\pi}{L} m_i \quad (76)$$

Die Wellenvektoren sind wie bei den Phononen gleichmäßig im Impulsraum verteilt und haben die Dichte $\rho'_k = \frac{V}{(2\pi)^3}$. Nach dem Pauli-Prinzip kann jeder Zustand mit zwei Elektronen mit unterschiedlichen Spin-Richtungen besetzt werden, so dass für die Zustandsdichte im Impulsraum gilt:

$$\rho_k = \frac{2V}{(2\pi)^3} \quad (77)$$

Die Zustandsdichte $D(E)$ im Energieraum

$$\mathcal{D}(E)dE = \rho_k \int_E^{E+dE} d^3k = \frac{\rho_k}{\hbar} dE \int_{E=const} \frac{dS_E}{v_g} \quad (78)$$

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

$$\mathcal{D}(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{m}{\hbar k} 4\pi k^2 = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (79)$$

und für die elektronische Zustandsdichte pro Volumen $D(E) = \frac{\mathcal{D}(E)}{V}$:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (80)$$

Obwohl die Dichte von Zuständen von Elektronen und Phononen im reziproken Raum gleich ist, unterscheiden sich ihre Zustandsdichten aufgrund der unterschiedlichen Dispersionsrelationen.

Niedrigdimensionale Elektronensysteme Wir untersuchen Energiespektrum $E(k)$ und Zustandsdichte $D(E)$ für niederdimensionale Proben. Für die Zustandsdichte gilt:

$$\rho_k^{(\alpha)} = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^\alpha \quad (81)$$

Die Integration über die Oberfläche reduziert sich im zweidimensionalen auf ein Linienintegral, das im isotropen Raum den Wert $2\pi k$ ergibt. Es folgt:

$$D^{(2)}(E) = \frac{\rho_k^{(2)}}{A\hbar} \frac{2\pi k}{v_g} = \frac{m}{\pi\hbar^2} \quad (82)$$

Die Zustandsdichte eines zweidimensionalen Elektronengases ist energieunabhängig, also konstant.

6.1.2 Fermi-Energie

In einem Ensemble von Teilchen mit halbzahligem Spin ist das Pauli-Prinzip wirksam. Das bedeutet, dass die Besetzung der Zustände durch die Fermi-Dirac-Statistik bestimmt wird. Die Besetzungswahrscheinlichkeit wird daher durch die Fermi-Verteilung

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{k_B T}} + 1} \quad (83)$$

ausgedrückt. Das chemische Potential μ , stellt den Zusammenhang zwischen der freien Energie F und der Teilchenzahl N her:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (84)$$

Bei $T = 0$ sind also alle Zustände mit $E < \mu$ besetzt, wobei jeweils zwei Elektronen pro Zustand erlaubt sind. Die Energie, bis zu der die Zustände lückenlos gefüllt sind, bezeichnet man als Fermi-Energie. Da das chemische Potential die kleinste Energie angibt, die man braucht, um ein zusätzliches Elektron in das Fermi-Gas einzubringen, und dies bei $T = 0$ nur bei der Fermi-Energie geschehen kann, gilt $E_F = \mu(T = 0)$. Die Fermi-Energie ist durch die Elektronendichte $n = \frac{N}{V}$ festgelegt. Integriert man über alle besetzten Zustände, so erhält

man gerade die Teilchenzahl:

$$n = \frac{N}{V} = \int_0^\infty D(E) f(E, T=0) dE = \int_0^{E_F} D(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2E_F^{\frac{3}{2}}}{3} \quad (85)$$

Lösen wir diese Gleichung nach E_F auf, so sehen wir, dass die Fermi-Energie nur durch die Massen und Konzentration der Elektronen bestimmt ist:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (86)$$

Weiter definieren wir:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Fermi-Wellenvektor} \quad (87)$$

$$v_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Fermi-Geschwindigkeit} \quad (88)$$

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} \quad \text{Fermi-Temperatur} \quad (89)$$

Für die Zustandsdichte $D(E_F)$ an der Fermi-Kante gilt:

$$D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \quad (90)$$

Bei endlicher Temperatur werden unterhalb der Fermi-Kante Zustände frei und oberhalb von E_F Zustände besetzt, die am absoluten Nullpunkt unbesetzt waren. Es erfolgt eine 'Aufweichung' der Fermi-Kante mit einer Breite von etwa $2k_B T$. Es wird also nur ein Bruchteil der Elektronen der Größenordnung $\frac{T}{T_F}$ thermisch angeregt. Der Wert des chemischen Potentials ist durch die Bedingung $f(E, T) = \frac{1}{2}$ festgelegt und nimmt mit steigender Temperatur leicht ab. Solange $T \ll T_F$ ist, lässt sich die Temperaturabhängigkeit durch die Sommerfeld-Entwicklung

$$\mu(T) \approx E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (91)$$

ausdrücken. In unserem Modell freier Elektronen besitzt der Betrag des Fermi-Wellenvektors einen festen richtungsunabhängigen Wert. Die Elektronen sind bei $T = 0$ im Impuls-Raum innerhalb der **Fermi-Kugel** lokalisiert, deren Radius durch die Dichte der Elektronen bestimmt wird. Die Oberfläche der Kugel bezeichnet man als Fermi-Fläche.

6.2 Spezifische Wärme

Wir berechnen nun die innere Energie des Fermi-Gases, um damit die spezifische Wärme der Metallelektronen herzuleiten. Am absoluten Nullpunkt finden wir für die innere Energie pro

Volumen $u_0 = \frac{U}{V}$ den Ausdruck:

$$u_0 = \int_0^\infty ED(E)f(E, T=0)dE = \int_0^{E_F} ED(E)dE = \frac{3n}{5}E_F = \frac{3n}{5}k_B T_F \quad (92)$$

Auf Grund der hohen Fermi-Temperatur ist selbst bei $T = 0$ die innere Energie der Elektronen sehr viel größer als die eines klassischen Gases. Für die spezifische Wärme entscheidend ist aber der temperaturabhängige Anteil. Dieser entspricht dem Bruchteil der Elektronen, die die thermische Energie $k_B T$ aufnehmen kann, grob durch $\frac{T}{T_F}$ gegeben. Somit ist $\delta u(T) = u(T) - u_0 = nk_B T \cdot \frac{T}{T_F}$ und es folgt:

$$c_V^{el} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \approx \frac{2nk_B T}{T_F} \quad (93)$$

Verglichen mit einem klassischen Gas tritt also eine deutliche Reduktion der spezifischen Wärme um den Faktor $\frac{T}{T_F}$ auf. Um genauer zu Rechnen müssten wir das Fermi-Dirac-Integral

$$u = \int_0^\infty ED(E)f(E, T)dE \quad (94)$$

lösen, was analytisch nicht möglich ist. Eine Näherungslösung ergibt

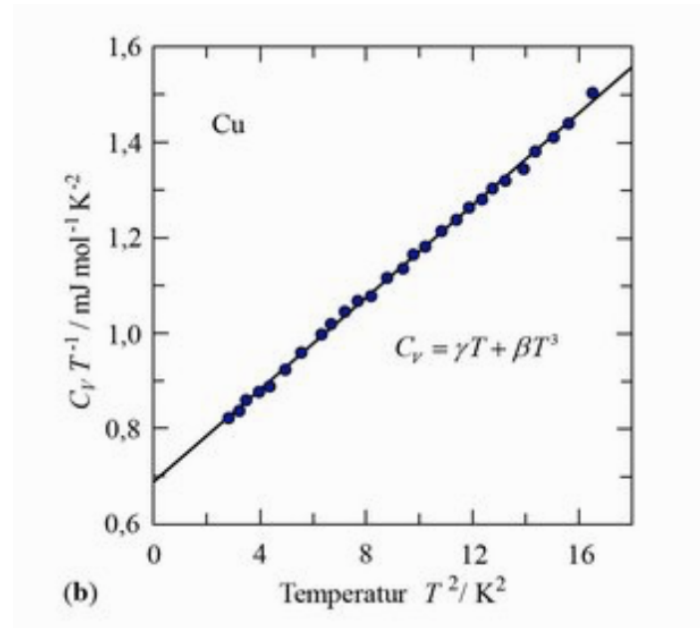
$$c_V^{el} \approx \frac{\pi^2 T}{3T_F} \frac{3nk_B}{2} = \gamma T \quad (95)$$

Der Faktor $\frac{\pi^2 T}{3T_F}$ gibt die Reduktion gegenüber der spezifischen Wärme eines klassischen Gases an. γ wird auch als Sommerfeld-Konstante bezeichnet und ist durch die Dichte und Masse der Elektronen festgelegt. Die **gesamte spezifische Wärme** pro Volumen eines Metalls setzt sich nun aus dem Beitrag der Elektronen und des Gitters zusammen:

$$c_V^{ges} = \gamma T + \begin{cases} 3n_A k_B & \text{für } T > \Theta \\ \beta T^3 & \text{für } T \ll \Theta \end{cases} \quad (96)$$

Bei hohen Temperaturen dominiert der Beitrag des Gitter, der durch das Dulong- Petit-Gesetz genähert wird. Bei tiefen Temperaturen trägt das Gitter den Term βT^3 zur spezifischen Wärme bei. Bei ungefähr 4K sind die Beiträge von Elektronen und Gitter gleich groß. Um die beiden Beiträge zu trennen, trägt man am Besten $\frac{c_V}{T}$ als Funktion von T^2 auf. Der Wert von γ lässt sich nun als Achsenabschnitt ablesen, aus der Steigung ergibt sich β . Dies ist in Abbildung 6.2 sichtbar. Diese Näherung ist bei einfachen Metallen sehr gut, doch bei Ag, Au und Pb ergeben sich teils größere Abweichungen. γ ist proportional zur Masse und zur Konzentration der Elektronen. Der Grund für die Abweichung ist, dass Elektronen als freie Teilchen behandelt wurden. In Wirklichkeit spüren die Leitunselektronen das periodische Potential des Gitters. Dies wird durch die Einführung einer thermischen effektiven Masse m^* berücksichtigt. Diese ist durch

$$\frac{m_t h^*}{m} = \frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{theo}} \quad (97)$$



definiert.

6.3 Elektronen im periodischen Potential

Das Modell freier Elektronen besteht durch seine Einfachheit, hat aber auch physikalische Grenzen. So würde man erwarten, dass immer wenn Elektronenschalen eines Elements nicht vollkommen aufgefüllt sind, sich die Elektronen dieser Schalen relativ frei bewegen können, und das Element einen metallischen Charakter besitzt. Dies ist aber offensichtlich bei Diamant nicht der Fall, der ein guter Isolator ist, obwohl die äußere Schale nur halb gefüllt ist. Bei Natrium finden wir erwartungsgemäß ein freies Elektron pro Atom. Bei Beryllium würden wir nun zwei freie Elektronen pro Atom erwarten, finden jedoch 0.2 positive Ladungsträger pro Atom. Wir müssen berücksichtigen, dass sich die Elektronen im periodischen Potential bewegen.

6.3.1 Bloch-Funktion

Wir beschreiben das Verhalten der Elektronen im periodischen Gitterpotential in der Einelektron-Näherung. Das Potential, das die Translationssymmetrie des Gitters besitzt, lässt sich wie die Streudichte in eine Fourier-Reihe nach reziproken Gittervektoren \mathbf{G} entwickeln.

$$\tilde{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{V}_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (98)$$

Nun wählen wir für die Wellenfunktion des betrachteten Elektrons den Ansatz:

$$\psi_{\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (99)$$

wobei die Koeffizienten $c_{\mathbf{k}}$ im Laufe der Rechnung bestimmt werden. Nun setzen wir die Potenzreihenentwicklung und den Ansatz für die Wellenfunktion in die Schrödingergleichung

ein. Wir erhalten das Ergebnis:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} \tilde{G}_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \quad (100)$$

Dieser Satz Gleichungen ist die Darstellung der Schrödinger-Gleichung im \mathbf{k} -Raum für ein Elektron, das sich in einem periodischen Potential bewegt. Für jeden Wellenvektor \mathbf{k} gibt es ein Gleichungssystem mit der Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ und dem dazugehörigen Eigenwert $E_{\mathbf{k}}$ als Lösung. Es treten nur noch Entwicklungskoeffizienten auf, die sich um reziproke Gittervektoren unterscheiden. Dies bedeutet, dass sich $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ aus ebenen Wellen zusammensetzt, deren Wellenvektoren \mathbf{k} sich ebenfalls um reziproke Gittervektoren \mathbf{G} unterscheiden. Die Entwicklung vereinfacht sich zu:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (101)$$

Dies bringen wir nun in die Form:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(\sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (102)$$

Der Ausdruck in Klammern ist die Fourier-Entwicklung einer gitterperiodischen Funktion. Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung für ein periodisches Potential sind also ebene Wellen, multipliziert mit einem gitterperiodischen Modulationsfaktor, den wir $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ nennen. Die Wellenfunktion können wir nun durch die Bloch-Funktion

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (103)$$

ausdrücken, wobei die Gitterperiodizität in der Beziehung

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (104)$$

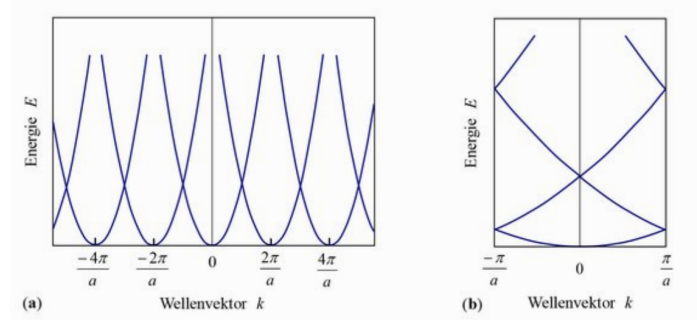
steckt. Die letzten beiden Gleichungen sind ein Spezialfall eines Theorems von F.Bloch. Es besagt, dass für jede beliebige Wellenfunktion, die die Schrödinger-Gleichung erfüllt, ein derartiger Wellenvektor \mathbf{k} existiert, dass die Translations um einen Gittervektor \mathbf{R} gleichwertig ist mit der Multiplikation um einen Phasenfaktor $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$.

6.3.2 Quasi-freie Elektronen

Wir nehmen zunächst an, dass die Amplitude des periodischen Potential so klein ist, dass wir $\tilde{V}_{\mathbf{G}} \approx 0$ setzen dürfen. Die Symmetrie des Gitters soll aber weiterhin periodische Lösungen erzwingen. Man spricht von einem leeren Gitter. Es folgt aus der Periodizität der Eigenwerte:

$$E_{\mathbf{K}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (105)$$

Es handelt sich um Parabeln, die im k -Raum um \mathbf{G} gegeneinander verschoben sind. Betrachten wir ein eindimensionales leeres Gitter mit der Gitterkonstanten a . Die reziproken Gittervektoren sind durch Vielfache von $g = \frac{2\pi}{a}$ gegeben. Bei der Reduktion auf die 1. Brillouin-Zone verschiebt man die Teile der Parabeln, die außerhalb der 1. Brillouin-Zone liegen, um einen reziproken Gittervektor, dass die innerhalb der ersten Zone liegen:



6.3.3 Energielücken

Anschaulich: Bewegt sich ein Elektron mit Wellenvektor \mathbf{k} entlang einer atomaren Kette, so wird es an jedem Atom gestreut. Erfüllt der Wellenvektor des Elektrons die Beugungsbedingung $\mathbf{K} = \mathbf{G}$, so erfährt das Elektron eine Bragg-Reflexion, bei der sich die Teilwellen konstruktiv überlagern. Da die reflektierte Welle in die andere Richtung läuft, gilt für den Streuvektor $\mathbf{K} = 2\mathbf{k}$. Es folgt:

$$k = \frac{K}{2} = \frac{G}{2} = \pm \frac{\pi}{a} \quad (106)$$

Für die resultierende Wellenfunktion ergeben sich zwei Möglichkeiten.

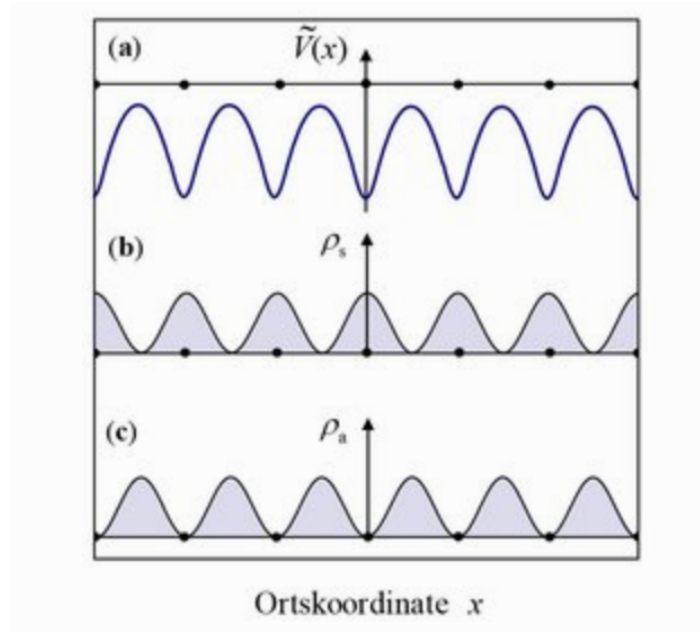
$$\begin{aligned} \psi_s &\propto \left(e^{\frac{igx}{2}} + e^{\frac{-igx}{2}} \right) \propto \cos\left(\frac{gx}{2}\right) \\ \psi_a &\propto \left(e^{\frac{igx}{2}} - e^{\frac{-igx}{2}} \right) \propto \sin\left(\frac{gx}{2}\right) \end{aligned} \quad (107)$$

Daraus resultiert eine räumlich modulierte Ladungsdichte:

$$\begin{aligned} \rho_s &= e|\psi_s|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) \\ \rho_a &= e|\psi_a|^2 \propto \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) \end{aligned} \quad (108)$$

Eine laufende Welle hätte dagegen eine konstante Ladungsdichte. Bei der Lösung ψ_s ist die dichte in Kernnähe gegenüber der laufenden Welle erhöht, bei ψ_a reduziert sie sich (6.3.3). Ist das Potential in Kernnähe abgesenkt, so führt dies, im Vergleich zur laufenden Welle im symmetrischen Fall zu einer Absenkung, im antisymmetrischen Fall zu einer Anhebung der Elektronenenergie. Da die Schrödinger-Gleichung an der Zonengrenze zwei Lösungen mit unterschiedlicher Energie besitzt, wird so das Auftreten einer Energielücke verständlich.

Formal: Beim eindimensionalen leeren Gitter schneiden sich bei $k_x = \frac{g}{2} = \frac{\pi}{a}$ zwei Parabeln, so dass dort zwei entartete Lösungen existieren, zu denen die Koeffizienten $c_{\mathbf{k}}$ und $c_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}$ gehören. Ist die periodische Störung schwach, so sollte der Hauptbetrag zur Wellenfunk-



tion von diesen beiden Beiträgen kommen. Wir schreiben die Schrödingergleichung für den Wellenvektor $(\mathbf{k} - \mathbf{G})$:

$$\left(E - \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2\right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \sum_{\mathbf{G}'} \tilde{V}_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \quad (109)$$

und lösen nach den Koeffizienten $c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ auf:

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \frac{\sum_{\mathbf{G}'} \tilde{V}_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'}}{E - \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2} \quad (110)$$

Wenn das Potential $\tilde{V}_{\mathbf{G}'}$ nur eine kleine Störung ist, dann ist der gesuchte Wert von E vergleichbar mit der Energie $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ der freien Elektronen. Die größte Abweichung von diesem Verhalten tritt auf, wenn der Nenner in der vorigen Gleichung verschwindet, also:

$$k^2 - |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 = 0 \quad (111)$$

Dies trifft am Rand der Brillouin-Zone also bei $\frac{\pi}{a}$ zu, wenn der reziproke Gittervektor den Wert $\mathbf{G} = 0$ annimmt. Dies bedeutet, dass die beiden Koeffizienten $c_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}$ und $c_{\mathbf{k}}$ einen sehr hohen Wert annehmen. Die restlichen Koeffizienten können vernachlässigt werden. Dies bezeichnet man als **Zwei-Komponenten-Näherung**. Somit haben wir nur noch zwei Gleichungen, die sich aus Gleichung 109 ergeben:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) c_{\mathbf{k}} + \tilde{V}_{\mathbf{g}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} = 0 \quad (112)$$

$$\left(\frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{g}|^2}{2m} - E \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} + \tilde{V}_{-\mathbf{g}} c_{\mathbf{k}} = 0 \quad (113)$$

Wir setzen Inversionssymmetrie und somit $\tilde{V}_{\mathbf{g}} = \tilde{V}_{-\mathbf{g}}$ voraus. Die Energieeigenwerte des leeren Gitters, benutzen wir als Abkürzung:

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}}^0 &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0 &= \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{g}|^2}{2m} \end{aligned} \quad (114)$$

Damit lassen sich die Eigenwerte der Gleichungen 112 und 113 ermitteln:

$$E_{s,a} = \frac{1}{2}(E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0 + E_{\mathbf{k}}^0) \mp \sqrt{\frac{1}{4}(E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0 - E_{\mathbf{k}}^0)^2 + \tilde{V}_{\mathbf{g}}^2} \quad (115)$$

An der Grenze der Brillouin-Zone bei $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{g}}{2}$ gilt $E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0 = E_{\mathbf{k}}^0$, weswegen sich Gleichung 115 zu

$$E_{s,a} = E_{\mathbf{k}}^0 \pm |\tilde{V}_{\mathbf{g}}| \quad (116)$$

vereinfacht. Für die Energiedifferenz folgt somit:

$$E_a - E_s = \delta E = 2|\tilde{V}_{\mathbf{g}}| \quad (117)$$

6.4 Energiebänder

7 Elektronische Transporteigenschaften

7.0.1 Elektronen als Wellenpakete

Inwieweit sind die klassischen Gleichungen wie das 2. Newtonsche Gesetz auf Elektronen anwendbar, wenn die Unschärferelation erfüllt sein muss? Wir beschreiben die zeitliche Entwicklung des Ortsvektors \mathbf{r} und des Wellenvektors \mathbf{k} eines Elektrons als Wellenpaket in Gegenwart eines äußeren elektrischen oder magnetischen Feldes $\boldsymbol{\varepsilon}$ bzw. \mathbf{B} . Die Geschwindigkeit des Wellenpaketes ist durch die Gruppengeschwindigkeit aus der Dispersionsrelation gegeben:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (118)$$

Hier steht n für den Index des betrachteten Bandes. Für freie Elektronen mit der parabelförmigen Dispersionsrelation $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ergibt sich die Gruppengeschwindigkeit $\mathbf{v}_g = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}$. Wirkt auf ein Elektron die Kraft \mathbf{F} , so ändert sich sein Wellenvektor und damit der Quasiimpuls $\hbar \mathbf{k}$ gemäß

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F} = -e [\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] \quad (119)$$

Dies ist die semiklassische **Bewegungsgleichung**. Wir setzen nun voraus, dass die angelegten Felder nicht so groß sind, dass Interband-Übergänge auftreten und sich der Bandindex n ändert. Wenn bei sehr hohen Feldstärken Übergänge zwischen den Bändern stattfinden, so spricht man vom elektrischen bzw. magnetischen Durchbruch. Für die Ableitung der Gruppengeschwindigkeit folgt:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \frac{\partial \mathbf{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \mathbf{F} \quad (120)$$

Somit erhalten wir für die kartesischen Komponenten v_i :

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} F_j = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} F_j \quad (121)$$

mit

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (122)$$

Mit Hilfe des Tensors der effektiven Masse 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 ist die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomrümpfen versteckt. Man spricht auch von der dynamischen Masse. Dieses Konzept wird als effektive Massennäherung bezeichnet. Für den Impuls folgt nun:

$$\hbar \mathbf{k} = [\mathbf{m}^*] \mathbf{v} \quad (123)$$

Wirkt auf ein freies Elektron eine Kraft, so wird es in Kraftrichtung beschleunigt. Bei den Kristallelektronen erfolgt die Beschleunigung nicht notwendigerweise in Kraftrichtung, der Betrag der Beschleunigung hängt zusätzlich von der Wellenzahl ab. Die Tensoren der reziproken effektiven Masse bzw. der effektiven Masse $\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij}$ und m_{ij}^* sind symmetrisch. Sie lassen sich daher auf die Hauptachsen transformieren. In isotropen Festkörpern sind alle Komponenten gleich groß, die effektive Masse ist dann ein Skalar. Die effektive Masse ist positiv in den Bandminima und negativ in den Maxima. Die Energieabhängigkeit der effektiven Elektronenmasse hat überraschende Folgerungen. Legt man an einen idealen Kristall ein elektrisches Gleichfeld \mathcal{E} an, so wirkt auf die Elektronen eine konstante Kraft $\mathbf{F} = -e\mathcal{E}$. Diese bewirkt eine gleichmäßige Bewegung der Elektronen im \mathbf{k} -Raum. Da sich die Wellenfunktion und der Energieeigenwert eines Kristallelektrons periodisch wiederholen, resultiert daraus im realen Raum eine periodische Geschwindigkeitsänderung. Damit verbunden ist eine oszillatorische Bewegung der Elektronen. Im Idealfall stoßfreier Elektronenbewegung gibt es also bei einem unendlich ausgedehnten Kristall keine Gleichstromleitfähigkeit. In einem perfekten Kristall würden Elektronen nur noch **Bloch-Oszillationen** ausführen. Anschaulich stellt man sich vor, dass Elektronen an der Grenze der Brillouin-Zone eine Bragg-Reflexion erfahren und sich ihre Bewegungsrichtung umkehrt. Die Elektronen bewegen sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes im \mathbf{k} -Raum mit konstanter Geschwindigkeit

$$|\mathbf{v}| = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \quad (124)$$

durch die Brillouin-Zone mit Ausdehnung $\frac{2\pi}{a}$. Für die Schwingungsdauer T_B folgt:

$$T_B = \frac{\frac{2\pi}{a}}{\frac{e\mathcal{E}}{\hbar}} = \frac{\hbar}{ae\mathcal{E}} \quad (125)$$

7.1 Elektronenbewegung in Bändern

Auch wenn die Bloch-Oszillationen nicht direkt in Erscheinung treten, so hat das Verhalten der Elektronen im periodischen Potential dennoch erhebliche Konsequenzen für eine Reihe von Eigenschaften, insbesondere den Stromtransport. Der Beitrag der einzelnen Elektronen zur Stromdichte \mathbf{j} hängt von ihrer Geschwindigkeit ab. Diese wiederum wird durch ihren Wellenvektor bestimmt.

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \quad (126)$$

Nun gehen wir von der Summe $\sum_{\mathbf{k}}$ zum Integral $\int \rho_{\mathbf{k}} d^3k$ über. Die Dichte der erlaubten Zustände im Impulsraum $\rho_{\mathbf{k}} = \frac{2V}{(2\pi)^3}$ haben wir bereits hergeleitet. Nur besetzte Zustände tragen zum Ladungstransport bei.

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(E, T) d^3k \quad (127)$$

Wir betrachten den Stromfluss am absoluten Nullpunkt. Dort ist die Fermi-Dirac-Verteilung eine Stufenfunktion, die besetzte von unbesetzten Zuständen trennt.

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{\text{besetzt}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d^3k = -\frac{e}{4\pi^3 \hbar} \int_{\text{besetzt}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) d^3k \quad (128)$$

Ohne äußeres Feld verschwindet der Stromfluss. Da das reziproke Gitter die Punktsymmetrie des realen Gitters besitzt, gilt in diesem Fall $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$. Damit folgt für die Geschwindigkeit eines Elektrons mit dem Wellenvektor $-\mathbf{k}$: $\mathbf{v}(-\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{-\mathbf{k}} E(-\mathbf{k}) = -\frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}(\mathbf{k})$. Elektronen mit entgegengesetzten Wellenvektoren laufen in entgegengesetzte Richtungen. Da ohne Feld für jedes Elektron mit Wellenvektor $+\mathbf{k}$ ein Elektron mit Wellenvektor $-\mathbf{k}$ zu finden ist, existiert für jedes Elektron mit Geschwindigkeit $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ ein Elektron mit Geschwindigkeit $-\mathbf{v}(\mathbf{k})$. Das Integral nimmt daher den Wert null an. Legt man ein elektrisches Feld an, so ändert sich bei einem vollbesetzten Band nichts an der Argumentation.

7.2 Transporteigenschaften

Das Drude-Modell beruht auf der Annahmen, dass sich die Bewegung der Elektronen mit Hilfe der kinetischen Gastheorie beschreiben lässt. Die Elektronen werden wie freie Teilchen behandelt, die sich mit der thermischen Geschwindigkeit \mathbf{v}_{th} bewegen und ständig mit den Atomrümpfen stoßen. Es gibt zwei wichtige Größen, die Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_d und die mittlere Stoß- und Relaxationszeit τ , die beide in die klassische Bewegungsgleichung für das Elektron eingehen:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathcal{E} - m \frac{\mathbf{v}_d}{\tau} \quad (130)$$

Der Term $m \frac{\mathbf{v}_d}{\tau}$ hat die Form einer Reibungskraft und berücksichtigt die hemmende Wirkung durch Stöße. Die Driftgeschwindigkeit $\mathbf{v}_d = (\mathbf{v} - \mathbf{v}_{th})$ spiegelt die vom Feld bewirkte zusätzliche Geschwindigkeit wider. Die Relaxationszeit τ ist die Zeit, mit der \mathbf{v}_d nach dem Abschalten des Feldes exponentiell dem Wert $\mathbf{v}_d = 0$ entgegen strebt. Im stationären Fall ist $\dot{\mathbf{v}} = 0$ und die Driftgeschwindigkeit nimmt den Wert

$$\mathbf{v}_d = -\frac{e\tau}{m}\mathcal{E} = -\mu\mathcal{E} \quad (131)$$

an. μ ist dabei die Beweglichkeit. Ist n die Dichte der Elektronen, so folgt für die Stromdichte:

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v}_d = \frac{ne^2\tau}{m}\mathcal{E} = ne\mu\mathcal{E} \quad (132)$$

und damit für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{j}{\mathcal{E}} = \frac{ne^2\tau}{m} = ne\mu \quad (133)$$

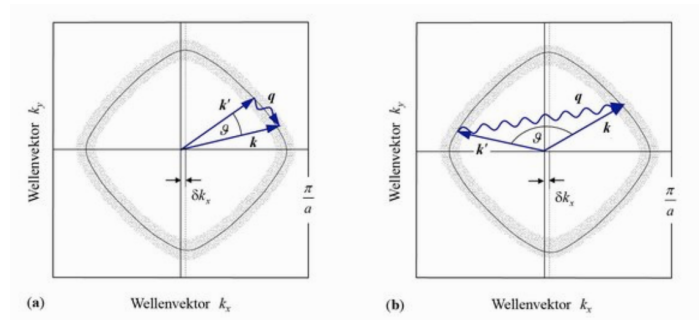
7.2.1 Elektron-Phonon-Streuung

Im Gegensatz zur Streuung an Defekten ist die Elektron-Phonon-Streuung inelastisch. Da $E_F \gg \hbar\omega_D$ ist, wird die Elektronenergie durch die Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons kaum verändert. Für die Wellenzahl der Elektronen gilt daher in guter Näherung $|\mathbf{k}| \approx |\mathbf{k}'|$. Also können hier nur Elektronen in naher Umgebung der Fermi-Flächen am Stoßprozess teilnehmen. Für den Wellenvektor gilt der Erhaltungssatz

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} + \mathbf{G} \quad (134)$$

wobei \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor ist. Das Vorzeichen von \mathbf{q} hängt davon ab, ob ein Phonon erzeugt oder vernichtet wird. Wie bei der Phonon-Phonon-Streuung können auch hier zwei Prozesse unterschieden werden: der Normalprozess ohne Beteiligung eines reziproken Gittervektors und der Umklapp-Prozess, bei dem $\mathbf{G} \neq 0$ ist. **Normalprozesse** wirken sich auf die elektrische Leitfähigkeit je nach Probentemperatur unterschiedlich stark aus. Wie in Abbildung 7.2.1 zu sehen, hängt der mittlere Streuwinkel θ der Elektronen von der Temperatur ab, da der mittlere Impulsübertrag von der Wellenzahl und damit von der Frequenz der dominanten Phononen bestimmt wird. Bei tiefen Temperaturen bewirkt jeder Streuprozess nur eine relativ kleine Winkeländerung. Daher sind viele Streueignisse nötig, bis ein Elektron von der Vorderseite der Fermi-Kugel die Rückseite erreicht. Die Zeit, bis der Übergang zur Rückseite abgeschlossen ist, hat somit die Bedeutung einer effektiven mittleren Stoßzeit. Diese Zeit ist relativ lang, da bei tiefen Temperaturen nur Phononen mit kleiner Wellenzahl beteiligt sind. Mit zunehmender Temperatur wächst der Streuwinkel an und die Normalprozesse werden immer effektiver, bis schließlich ein Stoß ausreicht. Zu einem **Umklapp-Prozess** kommt es, wenn der Wellenvektor des Elektrons nach dem Stoß mit dem Phonon, außerhalb der 1. Brillouin-Zone liegt. Hierfür ist ein Mindestimpuls des beteiligten Phonons erforderlich. Da aber die Fermi-Fläche in vielen Fällen in der Nähe der Brillouin-Zonengrenze liegt, kann der Impuls bzw. die Energie des benötigten Phonons, abhängig von der Form der Fermi-Fläche relativ klein sein. Umklapp-Prozesse können bei einer entsprechenden Form der Fermi-Fläche zu großen Richtungsänderungen führen, wenn der Impuls des beteiligten Phonons so klein ist, dass Normalprozesse nur kleine Winkeländerungen bewirken würden. Diese Prozesse sind

deshalb ein besonders effektiver Mechanismus zur Einstellung des stationären Gleichgewichts beim elektrischen Ladungstransport.



7.2.2 Wärmetransport in Metallen

Geht der Wärmetransport in erster Linie auf die Wirkung der Elektronen oder der Phononen zurück? Bei sehr tiefen Temperaturen, liefern die Elektronen den dominierenden Beitrag, da die spezifische Wärme der Elektronen linear mit der Temperatur abnimmt, die des Gitters jedoch mit T^3 abnimmt. Wenn wir den Beitrag der Phononen vernachlässigen, können wir für die elektronische Wärmeleitfähigkeit Λ_{el} wieder die Analogie zur kinetischen Gastheorie benutzen. Da der Wärmetransport, wie der Ladungstransport nur durch angeregte Elektronen an der Fermi-Oberfläche erfolgt, können wir die spezifische Wärme und die Fermi-Geschwindigkeit c_V^{el} in $\Lambda = \frac{1}{3}Cv l$ einsetzen:

$$\Lambda_{el} = \frac{1}{3}c_V^{el}vl = \frac{1}{3}\frac{\pi^2 nk_B^2 T}{mv_F^2}v_F l = \frac{\pi^2}{3}\frac{nk_B^2 \tau}{m}T \quad (135)$$

7.2.3 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Die Relaxationszeit τ wird durch die Streuung der Elektronen an Defekten, an Gitterschwingungen und an sich selber bestimmt. Wir spalten den elektrischen Widerstand $\rho = \frac{1}{\sigma}$ in zwei Teile auf. Der eine beruht auf Defektstreuung, der andere wird durch die thermische Bewegung des Gitters hervorgerufen.

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} = \rho_D + \rho_G = \frac{m}{ne^2\tau_D} + \frac{m}{ne^2\tau_G(T)} \quad (136)$$

Für $T \rightarrow 0$ tritt ein Temperaturunabhängiger Restwiderstand auf. Dieser wird nur durch Defekte hervorgerufen. Das **Restwiderstandsverhältnis** $\frac{\rho(300K)}{\rho(4.2K)}$ ist ein Maß für die Konzentration der streuenden Defekte und somit auch für die Reinheit des Materials. Bei hohen Temperaturen $T > \Theta$ dominiert die Streuung der Elektronen an Phononen. Für die inverse mittlere freie Weglänge gilt:

$$\frac{1}{l} = n\sigma_{st} \quad (137)$$

Der Streuquerschnitt σ_{st} ist für diesen Prozess ungefähr konstant. Die inverse mittlere freie Weglänge steigt mit der Phononendichte n proportional zur Temperatur an. Damit ist $\frac{1}{l} \propto T$. Die mittlere freie Stoßzeit hängt über $l = \tau v_F$ mit der mittleren freien Weglänge zusammen,

somit folgt für die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit:

$$\sigma \propto \tau_G \propto \frac{1}{T} \quad (138)$$

Bei genauer Betrachtung ergibt sich:

$$\sigma \propto \begin{cases} \text{const.} & \text{für } T \ll \Theta \\ T^5 & \text{für } T < \Theta \\ T & \text{für } T \gg \Theta \end{cases} \quad (139)$$

Wiedemann-Franzsches Gesetz Dieses empirische Gesetz beschreibt das Verhältnis zwischen thermischer Leitfähigkeit λ und elektrischer Leitfähigkeit σ als proportional zur Temperatur T , unabhängig von dem betrachteten Metall:

$$\frac{\lambda}{\sigma} = L \cdot T \quad (140)$$

Die Proportionalitätskonstante L heißt Lorenz-Zahl. Das Gesetz zeugt davon, dass in Metallen die Ladungsträger auch Träger von Wärmeenergie sind. Es gilt für im Vergleich zur Debye-Temperatur sehr tiefe und sehr hohe Temperaturen.