

D. Kip: Festkörperphysik, Wintersemester 2002/2003

1. Einführung

2. Kristalle

- 2.1 Kristallstrukturen
- 2.2 Bindungsarten
- 2.3 Reale Kristalle und Fehlorderungen
- 2.4 Kristallzüchtung

3. Strukturuntersuchungen

- 3.1 Teilchen- und Welleneigenschaften
- 3.2 Röntgenstrukturanalyse

4. Gitterdynamik

- 4.1 Gitterschwingungen
- 4.2 Spezifische Wärme
- 4.3 Thermische Ausdehnung
- 4.4 Wärmeleitung

5. Elektronen in Festkörpern

- 5.1 Freies Elektronengas
- 5.2 Bändermodell
- 5.3 Dynamische Eigenschaften

6. Halbleiter

- 6.1 Bandstruktur
- 6.2 Ladungstransport
- 6.3 Nichtgleichgewichtsreaktionen

7. Metalle und Legierungen

- 7.1 Polymorphismus
- 7.2 Metallische Legierungen
- 7.3 Zustandsdiagramme

8. Dielektrische Eigenschaften

- 8.1 Polarisierung und lokales Feld
- 8.2 Dielektrizitätskonstante
- 8.3 Optische Eigenschaften
- 8.4 Ferroelektrika
- 8.5 Untersuchungsmethoden

9. Magnetische Eigenschaften

- 9.1 Para- und Diamagnetismus
- 9.2 Ferromagnetismus
- 9.3 Ferri- und Antiferromagnetismus
- 9.4 Spingläser

1 Einführung

Ganz allgemein beschreibt die Festkörperphysik die Eigenschaften von Körpern im festen Aggregatzustand. Dies beinhaltet zum einen geordnete Strukturen wie den kristallinen Körper, aber auch ungeordnete Zustände wie etwa amorphe Stoffe oder Gläser. Im engeren Sinne beschäftigt sich die Festkörperphysik dagegen meist mit den Eigenschaften von Kristallen, die ganz wesentlich durch die elektronische Struktur bestimmt werden. Aktuelle Forschungsgebiete wie etwa die Halbleitertechnik, Mikroelektronik, Optoelektronik, Mikrosystemtechnik oder Anwendungen der Supraleitung sind nur durch die gezielte Nutzung von Erkenntnissen und Methoden der Festkörperphysik möglich geworden. Auch für die Optimierung technologischer Prozesse und für Fortschritte in der Entwicklung neuer Werkstoffe und Werkstoffigenschaften spielt die Festkörperphysik eine zentrale Rolle.

In dem sehr umfangreichen Gebiet der Festkörperphysik kann die vorliegende Vorlesung nur in begrenztem Umfang die Grundlagen und verwendeten Methoden behandeln. Nach einem Überblick über den kristallinen Zustand von Materie in Kap. 2 werden in Kap. 3 Grundlagen und Methoden der Strukturuntersuchung mit Röntgenstrahlung vorgestellt. Kap. 4 behandelt die dynamischen Eigenschaften des Kristallgitters, mit dessen Hilfe sich viele mechanische und thermische Eigenschaften von Kristallen beschreiben lassen. Anschließend wird in Kap. 5 das Modell des freien Elektronengases vorgestellt. Es folgt in den Kap. 6 und 7 ein kurzer Überblick über die Eigenschaften von Halbleitern, Metallen und Legierungen. In den letzten beiden Abschnitten wird in Kap. 8 auf die wichtigen dielektrischen, insbesondere optischen Eigenschaften und in Kap. 9 auf die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern eingegangen.

2 Kristalle

2.1 Kristallstrukturen

2.1.1 Raumgitter

Ein Raumgitter ist durch drei Translationsvektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ derart definiert, dass von einem Gitterpunkt jeder äquivalente andere Gitterpunkt durch eine Translation

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

erreicht werden kann. Die Vektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ heißen primitive Translationen und l_i sind ganze Zahlen.

Erst durch zusätzliche Angabe einer Basis, die jeden Gitterpunkt in gleicher Weise besetzt, entsteht die Kristallstruktur:

$$\text{Gitter} + \text{Basis} = \text{Kristallstruktur}$$

Die primitiven Translationen spannen als Volumen ein Parallelepiped auf. Das Volumen dieser Elementarzelle ist gegeben durch

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

Eine Elementarzelle enthält genau einen Gitterpunkt.

Eine weitere gebräuchliche Form der Elementarzelle ist die Wigner-Seitz-Zelle. Sie ist durch Ebenen begrenzt, die jeweils durch den halben Abstand eines Gitterpunktes zu seinen Nachbarn gehen und senkrecht auf diesen Verbindungslinien stehen.

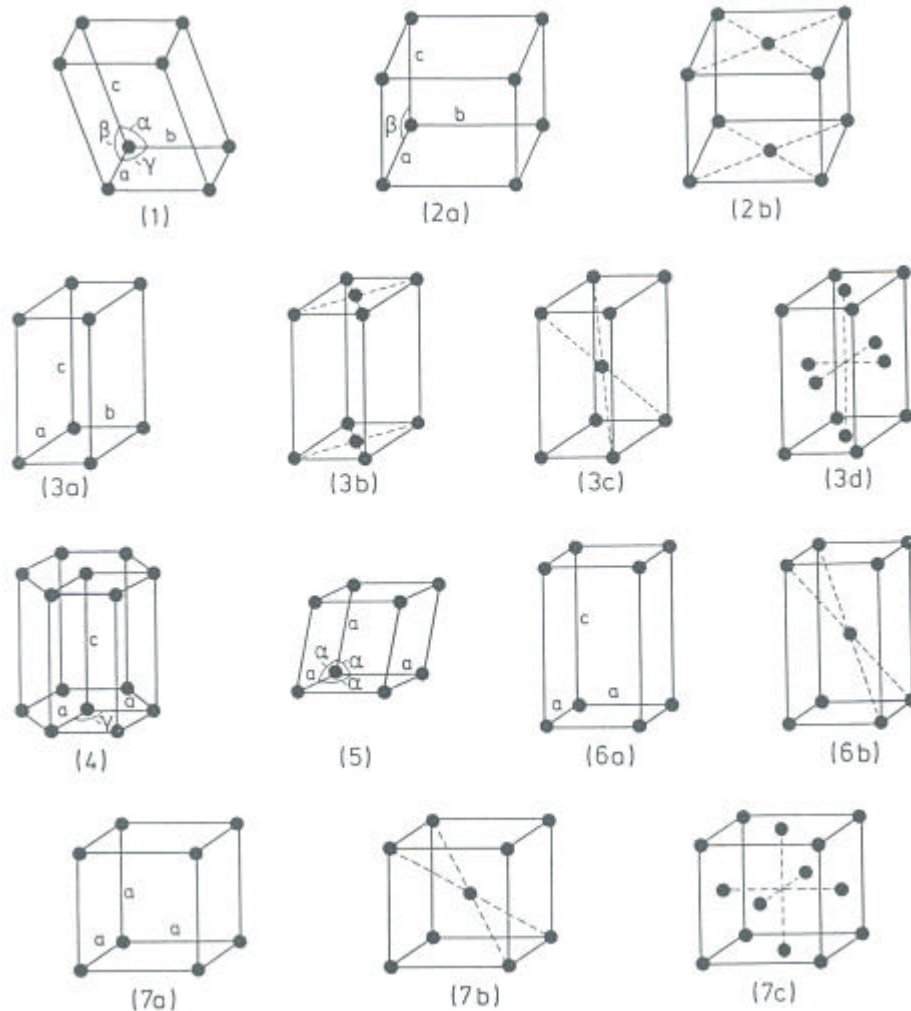
2.1.2 Kristallsysteme

Kristallgitter zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch Symmetrieeoperationen in sich selbst überführt werden können. Neben den schon behandelten Translationen \vec{R} sind dies weiter Drehungen um Achsen, die durch einen Gitterpunkt gehen, Spiegelungen an Ebenen durch einen Gitterpunkt sowie die räumliche Inversion. Die Inversion entspricht einer Drehung um 180° sowie einer Spiegelung senkrecht zur Drehachse.

Nach Bravais sind so im dreidimensionalen Raum nur 14 verschiedene Raumgitter ("Bravais-Gitter") möglich. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit sind diese 14 Raumgitter in 7 Kristallsysteme unterteilt:

1. Triklin: $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
2. Monoklin: $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
2 Gitterarten: (a) primitiv, (b) basiszentriert

3. (ortho-)Rhombisch: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 4 Gitterarten: (a) primitiv, (b) basiszentriert, (c) raumzentriert, (d) flächenzentriert
4. Hexagonal: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
5. Rhomboedrisch: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
6. Tetragonal: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 2 Gitterarten: (a) primitiv, (b) raumzentriert
7. Kubisch: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 3 Gitterarten: (a) primitiv, (b) raumzentriert / bcc, (c) flächenzentriert / fcc



Das durch die Achsenabschnitte a, b, c aufgespannte Volumen bildet die Einheitszelle. Nur für primitive Gitter ist die Einheitszelle gleich groß wie die Elementarzelle. Das kubisch primitive Gitter enthält $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ Gitterpunkt. Das kubisch flächenzentrierte Gitter enthält dagegen $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ Gitterpunkte.

1. Beispiel: Primitive Translationen der fcc-Struktur

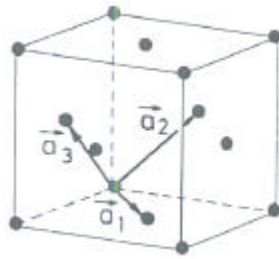


Fig. 1.5
 Primitive Translationen \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 eines fcc Gitters
 eingezeichnet in die zugehörige Einheitszelle

$$V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3| = \frac{a^3}{4}$$

2. Beispiel: Primitive Translationen der bcc-Struktur

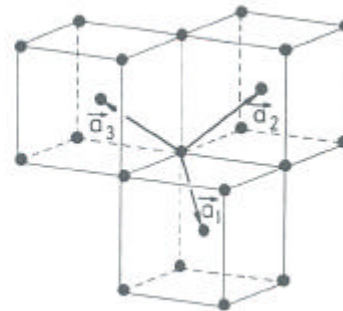


Fig. 1.6
 Primitive Translationen \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 eines
 bcc Gitters eingezeichnet in drei benachbarte
 Einheitszellen

$$V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3| = \frac{a^3}{2}$$

Natriumchloridstruktur

Die NaCl-Struktur ist kubisch flächenzentriert (fcc), die Basis besteht aus je einem Na- und Cl-Atom im Abstand der halben Raumdiagonale. Jedes Atom hat 6Nachbarn der jeweils anderen Sorte. Diese Zahl wird als Koordinationszahl bezeichnet.

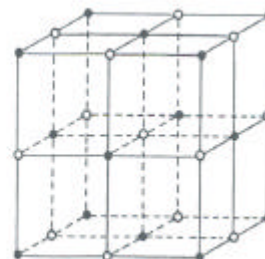


Fig. 1.10
 Natriumchloridstruktur

Cäsiumchloridstruktur

CsCl hat eine kubisch primitive Struktur mit einer Basis aus je einem Cs- und Cl-Atom. Das Cl-Atom ist entlang der halben Raumdiagonale verschoben. Die Koordinationszahl ist 8.

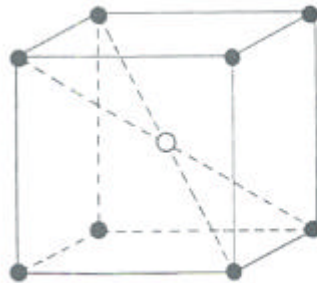


Fig. 1.11
Caesiumchloridstruktur

Diamantstruktur

Kohlenstoff, Silizium, Germanium und Zinn kristallisieren in der Diamantstruktur. Das Raumgitter ist kubisch flächenzentriert; die Basis besteht aus zwei gleichen Atomen, eines auf einem Eckpunkt sowie eines entlang der Raumdiagonale um ein Viertel ihrer Länge verschoben. Die Koordinationszahl ist 4. Jedes Atom bildet mit seinen nächsten Nachbarn Tetraeder aus.

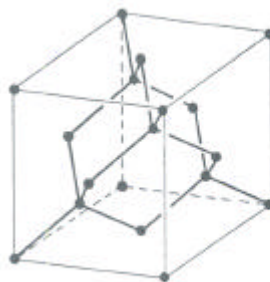


Fig. 1.7
Diamantstruktur

Hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp)

Hexagonal (primitive) Struktur mit einer Basis aus zwei Atomen bei $(0,0,0)$ und $(2/3,1/3,1/2)$. Die Koordinationszahl ist 12.

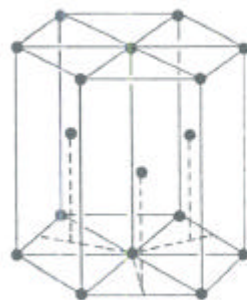


Fig. 1.8
Hexagonal dichteste Kugelpackung

2.1.3 Millersche Indizes

Ort und Lage von Kristallebenen sind durch die Angabe von drei Punkten festgelegt. Ist diese Ebene mit Gitterpunkten besetzt, so wird sie als Netzebene bezeichnet. Insbesondere für die Strukturanalyse ist die Kennzeichnung von Netzebenen durch die Millerschen Indizes (hkl) nützlich:

- Die Schnittpunkte der Ebenen mit den Achsen $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ werden in Einheiten der Gitterparameter bestimmt.
- Von diesen Zahlen werden die Kehrwerte gebildet und so erweitert, dass ganze Zahlen entstehen. Das Ergebnis (hkl) heißt Indizierung der Ebene.

Beispiel:

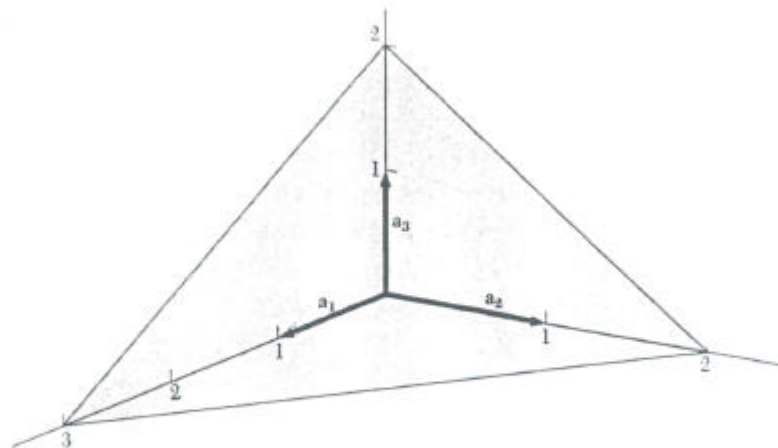


Bild 15 Diese Ebene schneidet die Achsen a_1, a_2, a_3 bei $3a_1, 2a_2, 2a_3$. Die Kehrwerte dieser Zahlen sind $1/3, 1/2, 1/2$. Die drei kleinsten ganzen Zahlen, die in demselben Verhältnis stehen, sind 2, 3, 3. Also sind die Millerschen Indizes dieser Ebene (233).

- Achsenabschnitte $3\bar{a}_1, 2\bar{a}_2, 2\bar{a}_3$
- Kehrwerte $1/3, 1/2, 1/2$
- ganze Zahlen 2, 3, 3
- Millersche Indizes (233)

Ebenen, welche aus Symmetriegründen gleichwertig sind, werden durch geschweifte Klammern bezeichnet: $\{100\}$ bezeichnet demnach die Würfeloberflächen von kubischen Kristallsystemen.

Richtungen in einem Kristall werden durch eckige Klammern bezeichnet, wobei jeweils kleinste ganze Zahlen verwendet werden. $[100], [010], [001]$ sind die drei Richtungen der Kristallachsen, $[111]$ ist eine Raumdiagonale, $[\bar{1}00]$ zeigt in $-a$ -Richtung.

In kubischen Systemen steht die Richtung $[hkl]$ immer senkrecht auf der Ebene (hkl).

2.1.4 Reziprokes Gitter

Für viele Anwendungen, insbesondere die Röntgenbeugung, ist die Definition eines reziproken Gitters hilfreich. Daher bestimmt man aus den primitiven Translationen $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ die Achsenvektoren $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ des reziproken Gitters:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\mathbf{p} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\mathbf{p} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\mathbf{p} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

$$\Leftrightarrow \vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\mathbf{p} \mathbf{d}_{ij}$$

Punkte im reziproken Gitter sind dann festgelegt durch

$$\vec{G} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$$

Jede Funktion $f(\vec{r})$, die gegenüber einer Translation um den Vektor \vec{R} invariant ist (d.h. $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$), lässt sich als Fourier-Reihe darstellen:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r})$$

Hierbei nutzt man aus, dass definitionsgemäß gilt

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = l 2\mathbf{p}, \quad l : \text{ganze Zahl}$$

Genauso wie eine mikroskopische Aufnahme das Kristallgitter zeigt, liefert die Röntgenbeugung ein Bild des reziproken Gitters (Kap. 3).

Die zentrale Zelle im reziproken Gitter wird Brillouin-Zone genannt. Man erhält sie, analog zur Wigner-Seitz-Zelle des realen Gitters, als kleinstes Volumen, das vollständig von den Ebenen eingeschlossen wird, die die vom Ursprung aus gezeichneten reziproken Gittervektoren in der Mitte senkrecht schneiden. Die Zonengrenzen liegen dann bei den Werten $q = \pm \mathbf{p} / a$, wobei a eine primitive Achse des Kristallgitters ist. Die Größe q wird als Wellenzahl bezeichnet, d.h. als Betrag eines Wellenvektors.

2.2 Bindungsarten

Übersicht verschiedener Kristallarten bzw. Bindungen:

- Ionenkristalle / Ionenbindung:
 Elektrostatische Bindung mit Bindungsenergien $E_{bind} \approx 6 - 10 \text{ eV}$, hohe Schmelzpunkte, große Packungsdichten, kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Beispiele: Alkalihalogenide
- Atomkristalle / Kovalente Bindung:
 Austauschwechselwirkung, ähnliche Bindungsenergie wie Ionenkristalle, hohe Schmelzpunkte, geringere Packungsdichte. Beispiele: Diamant, Silizium, Germanium

- Molekulkristalle und Edelkristalle / Van-der-Waals-Bindung:
 elektrostatische Bindung mit Bindungsenergien $E_{bind} \approx 0.1 - 0.2$ eV, niedrige Schmelzpunkte, geringe Härte. Beispiele: Edelgase, organische Verbindungen
- Metalle / Metallische Bindung:
 elektrostatische Bindung mit $E_{bind} \approx 1$ eV, große Packungsdichte, sehr gute Verformbarkeit, elektrisch leitend, weitgehend legierbar
- Wasserstoffbrückenbindung:
 Elektrostatische Bindung zwischen zwei negativen Ionen über ein Proton, Bindungsenergie $E_{bind} \approx 0.1 - 0.2$ eV (Ausnahme: HF mit $E_{bind} \approx 2.5$ eV). Beispiel: Eiskristalle

2.2.1 Ionenbindung

Elektrostatische Wechselwirkung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen. Bekanntestes Beispiel ist das Kochsalz NaCl: Natrium (Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s$) gibt das $3s$ -Elektron an Chlor ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) ab. Es entstehen die Ionen Na^+ , Cl^- mit abgeschlossenen Elektronenschalen. Die Ionenbindung hat keine Vorzugsrichtung.

Ionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen haben näherungsweise Kugelsymmetrie. Das Ion i befindet sich dann im Coulomb-Potential aller j weiteren Ionen:

$$U_i = \sum_{\substack{j \\ (j \neq i)}} \frac{\pm e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

r_{ij} : Abstand zwischen i -tem und j -tem Ion

Für einen Kristall mit N Ionenpaaren (d.h. $2N$ Ionen) gilt

$$U^c = N \sum_j \frac{\pm e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

Die Summe lässt sich mit r_0 als Abstand nächster Nachbarionen vereinfachen zu

$$r_{ij} = p_{ij} r_0$$

$$U^c = N \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \underbrace{\sum_j \frac{\pm 1}{p_{ij}}}_{= -a}$$

Hier ist a die Madelungkonstante. NaCl hat die Struktur fcc, d.h. ein Na^+ -Ion ist von sechs Cl^- -Ionen im Abstand r_0 umgeben. Auf den Flächendiagonalen befinden sich im Abstand $\sqrt{2} r_0$ zwölf weitere Na^+ -Ionen, auf den Raumdiagonalen im Abstand $\sqrt{3} r_0$ acht Cl^- -Ionen, weitere sechs Na^+ -Ionen im Abstand $2 r_0$ usw.:

$$a_{fcc} = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots = 1.747565$$

Weitere Konstanten sind

$$a_{kp} = 1.762675 \quad (\text{kubisch primitiv})$$

$$a_{zb} = 1.63806 \quad (\text{Zinkblende})$$

Neben der anziehenden Coulomb-Wechselwirkung U^c gibt es ein abstoßendes Potential U^B . Anschaulich rührt dies her von dem ab einem bestimmten Abstand einsetzenden Überlapp von (gefüllten) Elektronenschalen. Ein solcher Überlapp ist nach dem Pauli-Prinzip verboten; eine weitere Annäherung der Ionen erfordert daher die Anregung von Elektronen in energetische höhere Zustände. Dies führt zu einer Erhöhung der Gesamtenergie und damit zur Abstoßung.

Für die theoretische Beschreibung des Potentials U^B gibt es verschiedene Ansätze, z.B. Exponentialfunktionen oder Funktionen vom Typ $c \cdot r^{-n}$. Am meisten verbreitet ist das Born-Mayer-Potential

$$U_{ij}^B = B \exp(-r_{ij} / r)$$

B : Maß für die Stärke der Abstoßung

r : Maß für die Reichweite der Wechselwirkung

B und r sind ionenspezifische Konstanten. Da nun nächste Nachbarn sich nennenswert überlappen können gilt

$$U^B = N z B \exp(-r_0 / r)$$

z : Anzahl nächster Nachbarn bzw. Koordinationszahl

Das gesamte Wechselwirkungspotential U ist dann

$$U = -N \left(\frac{a e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} - z B \exp(-r / r) \right)$$

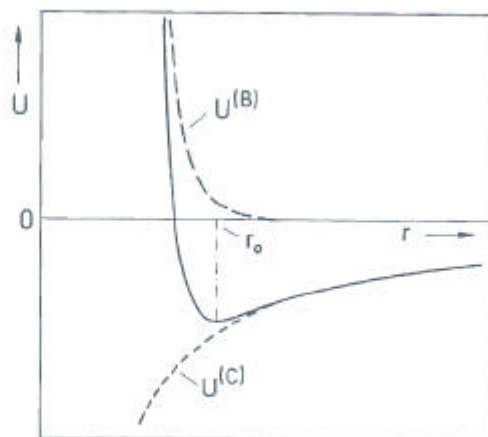


Fig. 1.24 Wechselwirkungspotential U eines Ionenkristalls in Abhängigkeit vom Ionenabstand r . $U^{(C)}$ ist die Coulomb-Energie; $U^{(B)}$ erfährt die abstoßende Wirkung des Born-Mayer-Potentials. r_0 ist der Gleichgewichtsabstand zwischen benachbarten Ionen

Im Gleichgewicht kompensieren sich anziehende und abstoßende Kräfte

$$-F = \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0$$

$$z B \exp(-r_0 / r) = \frac{r}{r_0} \frac{a e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0}$$

Dies ist die Bestimmungsgleichung für den Gleichgewichtsabstand r_0 . Umgekehrt erlaubt diese Gleichung bei bekanntem r_0 über die Messung der Kompressibilität k die Bestimmung der Konstanten B und r .

Die Bindungsenergie eines Ionenpaares (bezogen auf freie Ionen) ist

$$E_{bind} = -\frac{1}{N} U(r_0)$$

$$= \frac{a e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} - z B \exp(-r_0 / r)$$

$$= \frac{a e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{r}{r_0} \right)$$

Die Bindungsenergie wird dominiert durch die Coulomb-Energie, da für typische Kristalle stets $r \ll r_0$ gilt.

Zahlenbeispiel NaCl : $r = 0.32 \text{ \AA} , r_0 = 2.82 \text{ \AA}$

$$E_{bind,theo} = 7.92 \text{ eV}$$

$$E_{bind,exp} = 8.23 \text{ eV}$$

Dieses einfache Modell ergibt bereits eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Messwerten.

2.2.2 Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung beruht auf der teilweisen Überlappung von nicht abgeschlossenen Elektronenschalen. Entscheidend ist die sogenannte Austausch-Wechselwirkung, welche ein Resultat der quantenmechanischen Beschreibung ist und für die es keine klassische Erklärung gibt. Für eine theoretische Beschreibung muss die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung gelöst werden:

$$Hj = Ej$$

j : (zeitunabhängige) Wellenfunktion des Mehrteilchensystems

H : Hamilton-Operator

E : Energieeigenwerte

Im Gegensatz zur Ionenbindung (abgeschlossene Kugelschalen) gibt es hier nun eine starke Richtungsabhängigkeit der Bindung. Dies führt zu einer relativ niedrigen Koordinationszahl (z.B. 4 für Kohlenstoffatome) und damit zu einer relativ geringen Raumauffüllung.

Die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung ist sehr kompliziert, so dass Näherungslösungen notwendig sind. Die meisten Modelle benutzen hierzu eine Entwicklung der Wellenfunktion \mathbf{j} des Mehrteilchensystems nach den Atomeigenfunktionen \mathbf{j}_i der einzelnen Atome.

1. Beschreibung von \mathbf{j} als Linearkombination

$$\mathbf{j} = \sum_{j=1}^N c_j \mathbf{j}_j$$

LCAO-Methode (linear combination of atomic orbitals)

2. Beschreibung von \mathbf{j} durch Produktansätze (hier: zweiatomiges Molekül)

$$\mathbf{j} = c \left[\mathbf{j}_{a1} \mathbf{j}_{b2} + \mathbf{j}_{a2} \mathbf{j}_{b1} \right]$$

mit \mathbf{j}_{a1} : Elektron 1 an Atom a usw.

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung erfolgt durch Störungsrechnung. Für ein zweiatomiges Molekül (z.B. H_2) erhält man Lösungen der Form

$$U \cong 2U_0 + C \mp A$$

U_0 : Energie des ungestörten Atoms

C : Coulomb-Integral, beschreibt die elektrostatische WW

A : Austausch-Integral

Das Vorzeichen von A bewirkt eine Aufspaltung der Energiewerte in bindende ($-$) und nicht bindende ($+$) Zustände. Bindende Zustände haben stets antisymmetrische Wellenfunktionen; sie können beim Molekül H_2 mit zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt werden.

2.2.3 Van-der-Waals-Bindung

Bindungen zwischen Atomen bzw. Molekülen mit abgeschlossenen Elektronenschalen führen z.B. zu Edeltgaskristallen oder Molekülkristallen. Hierbei sind die einzelnen Kristallbausteine elektrisch neutral und kugelsymmetrisch. Entscheidend für die Bindung ist nun, dass die elektrische Neutralität nur im zeitlichen Mittel gilt. Tatsächlich hat man es aufgrund der Elektronenbewegung mit zeitlich fluktuierenden Dipolen zu tun. Diese fluktuierenden Dipole verschiedener Atome bzw. Moleküle sind über die Coulomb-Wechselwirkung korreliert, d.h. sie bilden gemeinsame Schwingungszustände aus.

Das Potential U^W der Van-der-Waals-Bindung lässt sich durch quantenmechanische Störungsrechnung 2. Ordnung bestimmen für ein System aus vier gekoppelten Oszillatoren:

$$U^W = \tilde{c} \frac{\bar{a}^2 U_I}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6} = -c \left(\frac{r}{r_0} \right)^6$$

- \bar{a} : Polarisierbarkeit des Atoms / Moleküls
- U_I : Ionisierungsenergie des Atoms / Moleküls
- \tilde{c} : dimensionslose Konstante ($\tilde{c} \gg 1$)
- c, r : empirische Konstanten

Eine einfache Betrachtung von fluktuierenden Dipolmomenten \mathbf{m} der Atome bzw. Moleküle führt bereits auf die r^{-6} -Abhängigkeit und die Größenordnung von DU . Das Molekül 1 habe zu einem Zeitpunkt das Dipolmoment \mathbf{m}_1 . Am Ort des Moleküls 2 wird das Feld

$$|E| \approx \frac{m_1}{4\pi \epsilon_0 r^3}$$

erzeugt, welches über die Polarisierbarkeit $\bar{a}_1 = \bar{a}_2 = \bar{a}$ ein Dipolmoment \mathbf{m}_2 induziert

$$\mathbf{m}_2 = \bar{a} |E| \approx \frac{m_1 \bar{a}}{4\pi \epsilon_0 r^3}$$

Für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung gilt dann

$$U^{Dipol} \approx -\frac{m_1 m_2}{r^3} = -\frac{\bar{a} m_1^2}{4\pi \epsilon_0 r^6}$$

Für den abstoßenden Term U^A bei der Van-der-Waals-Bindung findet man empirisch:

$$U^A = c \left(\frac{r}{r_0} \right)^{12}$$

Das gesamte Wechselwirkungspotential bezeichnet man als Lennard-Jones-Potential:

$$U^{LJ} = c \cdot \left(\left(\frac{r}{r_0} \right)^{12} - \left(\frac{r}{r_0} \right)^6 \right)$$

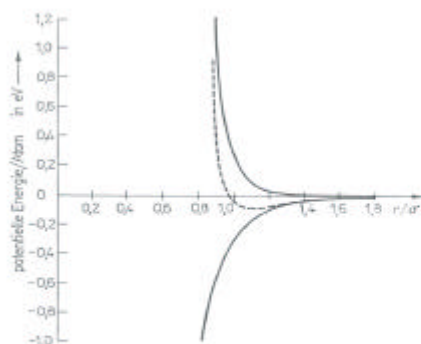


Abb. 2.11

Verlauf der potentiellen Energie von Edelgaskristallen als Funktionen von r/σ , berechnet für Argon mit $\gamma = 1,043 \cdot 10^{-2}$ eV. Der Gleichgewichtsabstand beträgt $r_0 = 1,122 \sigma$.

2.2.4 Metallische Bindung

Kennzeichnend für Metalle sind die quasifreien Elektronen, die dem Kristall als Ganzes zugeordnet sind. Pro Atom gibt es typischerweise ein bis zwei Elektronen. In diesem Elektronensee oder -gas sind die Ionenrümpfe ortsfest eingebettet.

Die Coulomb-Wechselwirkung steigt mit abnehmendem Abstand der Ionenrümpfe. Daher kristallisieren Metalle meist in dichten Packungen und haben hohe Koordinationszahlen.

Typische Bindungsenergien liegen bei 1 eV und sind damit geringer als für ionische oder kovalente Kristalle. Bei den Übergangsmetallen mit teilweise gefüllten *d*-Schalen kommen noch zusätzliche kovalente Bindungsanteile hinzu. Hier werden z.B. für Wolfram sehr hohe Bindungsenergien von 8.9 eV erreicht.

2.2.5 Wasserstoffbrücken

Ein Wasserstoffatom kann von zwei Atomen mit starken Kräften angezogen werden. Die Bindungsenergie einer solchen Wasserstoffbrücke liegt bei 0.1–0.2 eV. Das Wasserstoffatom verliert hierbei vollständig sein Elektron. Aufgrund der geringen Größe von H^+ sind nur zwei Nachbaratome möglich, die durch das H^+ -Ion in Form einer Brücke verbunden werden.

Bekanntestes Beispiel ist Eis. Hierbei werden H_2O -Moleküle in Tetraederform angeordnet: Jedes Sauerstoffatom ist über Wasserstoffbrücken mit vier weiteren Sauerstoffatomen verbunden.

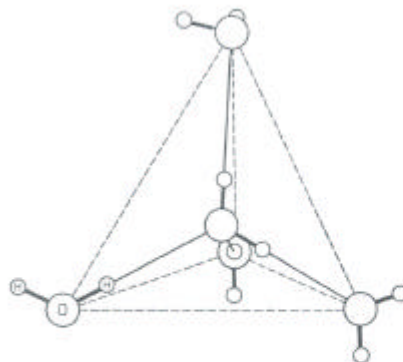


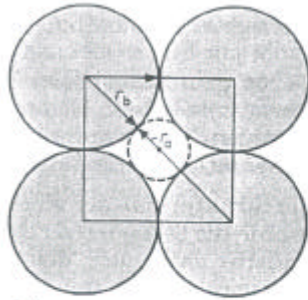
Abb. 2.12
Tetraedrische Anordnung von Wassermolekülen im Eis.
Die Bindungen zwischen Wasserstoffatomen und Sauerstoffatomen eines Moleküls sind als starke ausgezogene Linien gezeichnet, die Wasserstoffbrücken von H-Atomen zu den O-Atomen der Nachbarmoleküle als schwache ausgezogene Linien (nach SCHWABE, K.: Physikalische Chemie, Band 1. – Berlin: Akademie-Verlag 1973).

2.2.6 Atomradien

Abstände zwischen Kristallatomen können durch Röntgenbeugung mit einer relativen Genauigkeit von 10^{-5} bestimmt werden. Auch wenn die Ladungsverteilung keine starre Kugelschale darstellt, so ist doch die Ableitung von Ionenradien aus den Gitterkonstanten hilfreich. Hierbei ist es notwendig, je nach Bindungstyp selbstkonsistente Radien anzugeben, d.h. verschiedene Radien etwa für Ionen- oder kovalente Bindungen. Eine weitere notwendige Unterteilung erfolgt nach der Koordinationszahl der jeweiligen Kristallstrukturen.

Beispiel: NaCl: $r_{Na} = 0.98 \text{ \AA}$, $r_{Cl} = 1.81 \text{ \AA}$
 $r_{Na} + r_{Cl} = 2.79 \text{ \AA}$, gemessene Gitterkonstante $r_0 = 2.82 \text{ \AA}$

Aus den Größen der Ionenradien lässt sich mit guter Übereinstimmung die Kristallstruktur vorhersagen. Ausgangspunkt ist die Forderung, dass sich die jeweils größeren Ionen noch lückenlos berühren können. Der NaCl-Struktur entspricht einer Schnittebene eine 4er-Umgebung (d.h. Koordinationszahl 6 im Raum):



c)
 Abb. 2.4

Zur Herleitung der kritischen Ionenradienverhältnisse für bestimmte Koordinationszahlen

- a) Die sich berührenden Anionen bilden ein Quadrat der Kantenlänge $2r_b$ mit einer Diagonale $2(r_a + r_b)$, wobei r_a den Radius des im Zentrum liegenden Kations bedeutet.

Als Ergebnis für lückenloses Berühren erhält man

$$\frac{r_b}{r_a + r_b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 0.707$$

Zum Vergleich:

$$\frac{r_{Cl}}{r_{Cl} + r_{Na}} = \frac{1.81}{2.79} = 0.65$$

Für die verschiedenen Koordinationszahlen gilt

$$2: \quad \frac{\sqrt{3}}{2} \leq \frac{r_b}{r_a + r_b} \leq 1$$

$$3: \quad \sqrt{\frac{2}{3}} \leq \frac{r_b}{r_a + r_b} \leq \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$4: \quad \sqrt{\frac{1}{2}} \leq \frac{r_b}{r_a + r_b} \leq \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$6: \quad \sqrt{\frac{1}{3}} \leq \frac{r_b}{r_a + r_b} \leq \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$8: \quad \frac{r_b}{r_a + r_b} \leq \sqrt{\frac{1}{3}}$$

Beispiel CsCl: $r_{Cl} = 1.81 \text{ \AA}$, $r_{Cs} = 1.67 \text{ \AA}$

$$\frac{r_{Cl}}{r_{Cl} + r_{Cs}} = \frac{1.81}{3.48} = 0.52 \leq \frac{1}{\sqrt{3}}$$

CsCl kristallisiert also in der kubisch primitiven Struktur mit Koordinationszahl 8.

2.3 Reale Kristalle und Fehlernungen

Reale Kristalle enthalten immer auch Fehlernungen, d.h. Abweichungen von der strengen Periodizität in der Anordnung der Gitterbausteine.

Fehlernungen unterscheidet man nach ihrer Dimension. Übliche Punktdefekte sind unbesetzte Gitterplätze (Leerstellen), überschüssige Atome auf nicht regulären Gitterplätzen sowie Fremdatome. Linienhafte Kristallfehler sind z.B. Stufen- oder Schraubenversetzungen. Die Kristalloberfläche selbst sowie die Kleinwinkelkorn Grenzen bilden flächenhafte Kristallfehler.

Mit dem Begriff Störstellen werden ganz allgemein Punktdefekte bezeichnet. Solche Störstellen beeinflussen die Kristalleigenschaften ganz wesentlich. Vielfach sind Eigenschaften wie optische Absorption, Leitfähigkeit, mechanische und plastische Eigenschaften nur von Dotierungen mit Fremdatomen abhängig. Man unterscheidet hierbei zwischen intrinsischen Störstellen, bei denen Gitteratome Punktdefekte bilden, und extrinsischen Störstellen, die durch Fremdatome verursacht werden.

2.3.1 Leerstellen

Der einfachste Kristallfehler ist eine Gitterleerstelle, bei dem ein Gitterplatz unbesetzt bleibt. Ein solcher Kristallfehler wird als Schottky-Defekt bezeichnet.

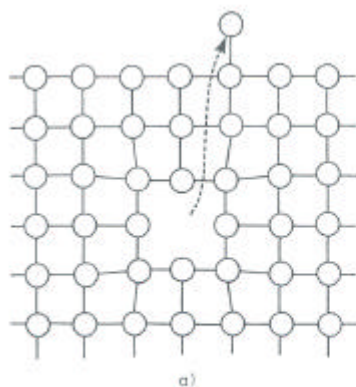


Abb. 4.1a
Entstehung eines Punktdefektes vom Schottky-Typ.

Ein Schottky-Defekt entsteht, indem ein Atom mit der Aktivierungsenergie e_v von einem regulären Gitterplatz an die Oberfläche des Kristalls transportiert wird. Durch eine leichte Verschiebung der Nachbaratome um die Leerstelle wird Energie frei, so dass e_v stets geringer als die Bindungsenergie E_{bind} des Atoms ist.

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind immer Leerstellen vorhanden, da mit der entstehenden Unordnung eine Zunahme der Entropie verbunden ist. Sei n die Anzahl der Leerstellen und N die Anzahl der zur Verfügung stehenden Gitterplätze, dann ist die Wahrscheinlichkeit W_s , einen Makrozustand mit n gleichwertigen Leerstellen zu erzeugen

$$W_s = \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

und die zugehörige Entropiezunahme ΔS

$$\Delta S = k_B \ln W_s$$

k_B : Boltzmann-Konstante

Mit der Bildung von Leerstellen ändert sich die Freie Energie F des Kristalls um

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta U - T \Delta S \\ &= n e_v - k_B T \ln W_s \end{aligned}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht muss die Freie Energie F und damit auch ihre Änderung ΔF ein Minimum annehmen:

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n} \right)_T = e_v - k_B T \ln \left(\frac{N-n}{n} \right) = 0$$

Hierbei wurde die Stirlingsche Näherungsformel $\ln x! = x \ln x - x$ benutzt, da in diesem Fall $x \gg 1$ gilt. Man erhält so

$$\ln \left(\frac{N-n}{n} \right) = \frac{e_v}{k_B T}$$

und mit der Abschätzung $n \ll N$ weiter

$$\frac{n}{N} = \exp(-e_v / k_B T)$$

In den meisten Metallen erhält man mit $e_v \approx 1$ eV und bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes ($T \approx 1000$ K) Leerstellenkonzentrationen von $10^{-3} - 10^{-4}$. Für andere Metalle wie Wolfram mit $e_v \approx 3.7$ eV sinkt n dagegen auf Werte von 10^{-10} . Bei Raumtemperatur ist die Konzentration entsprechend geringer; hohe Konzentrationen erzielt man hier durch rasches Abkühlen (Abschrecken) der Kristalle.

Eng verbunden mit Schottky-Defekten sind die sogenannten Farbzentren (meist F -Zentren). Hier ist in der Lücke eines negativen Ions ein Elektron eingefangen. Durch Dipolübergänge wird so insbesondere in Alkalihalogenid-Kristallen sichtbares Licht absorbiert. Solche eingefärbte Alkalihalogeniden lassen sich z.B. durch Röntgenbestrahlung oder durch Einbringen von überschüssigen Metallionen herstellen. So wird ein im Kaliumdampf erhitzter KCl-Kristall orange-rot: K-Ionen bauen sich im Kristall ein und erhöhen die Anzahl negativer Ionenleerstellen. Das Valenzelektron des K-Atoms wird in diesen Leerstellen eingefangen (Potentialtopf-Modell) und absorbiert Licht bei ca. 590 nm Wellenlänge.

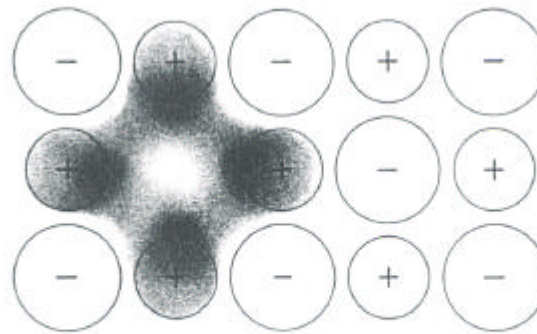


Bild 8 Ein *F*-Zentrum besteht aus einer Anionlücke und einem an die Leerstelle gebundenen überschüssigen Elektron. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Überschusselektrons ist groß in der Nähe der positiven Metallionen, die an die Leerstelle angrenzen.

2.3.2 Zwischengitterplätze

Wandert ein Atom von einem Gitterplatz in eine Lücke im Gitter, so entsteht ein Frenkel-Defekt.

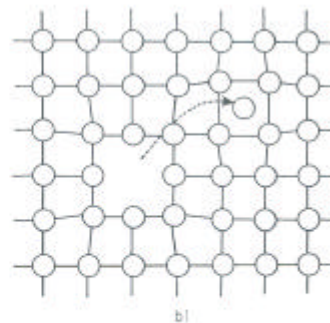


Abb. 4.1b
Entstehung eines Punktdefektes vom Frenkel-Typ.

Für die rein thermische Bildung solcher Punktdefekte erhält man in analoger Weise für die Wahrscheinlichkeit W_F

$$W_F = \frac{N!}{(N-n)! n!} \frac{N_Z!}{(N_Z-n)! n!}$$

Hier ist N_Z die Anzahl der verfügbaren Zwischengitterplätze. Der zweite Term beschreibt also die Anzahl der Möglichkeiten, die herausgelösten n Atome auf N_Z Plätzen zu verteilen.

Ist e_v' der Energieaufwand für die Erzeugung von Lücke und Zwischengitterplatz, so erhält man

$$n = \sqrt{N N_Z} \exp(-e_v' / 2k_B T)$$

Hierbei wurde wieder $n \ll N, N_Z$ benutzt.

Frenkel-Defekte sind besonders zahlreich in Kristallen mit vergleichsweise offener Struktur. Beispiele sind raumzentrierte Plätze in kubisch-flächenzentrierten Strukturen oder flächenzentrierte Plätze in kubisch-raumzentrierten Strukturen. In Metallen mit ihrer dichten Packung findet man dagegen kaum Frenkel-Defekte. Man kann sie aber durch Beschuss mit energiereichen Teilchen gezielt erzeugen.

2.3.3 Dotierungen / Fremdatome

Fremdatome oder Dotierungen können sowohl reguläre Gitterplätze als auch Zwischengitterplätze besetzen. Der Einbau auf Gitterplätzen ist umso wahrscheinlicher, je ähnlicher das Fremdatom dem regulären Gitteratom hinsichtlich Größe und Ladung ist. Zwischengitterplätze werden besonders von Atomen mit kleinem Radius besetzt.

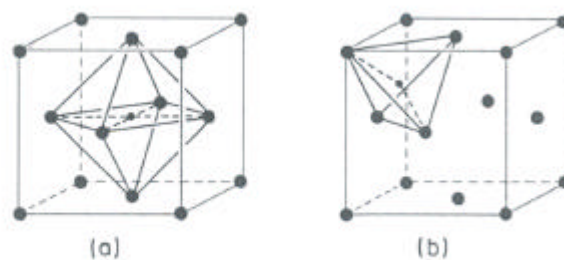


Fig. 1.36 Fremdatom auf einem Oktaederplatz (a) und Tetraederplatz (b) in einem fcc Gitter

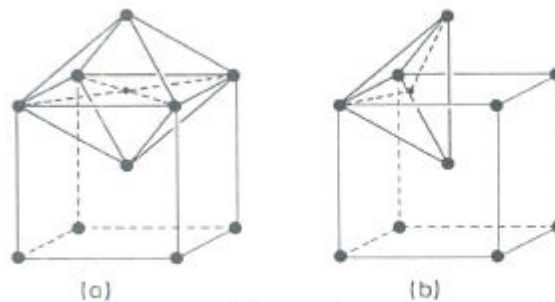


Fig. 1.37 Fremdatom auf Oktaederplatz (a) und Tetraederplatz (b) in einem bcc Gitter

2.3.4 Stufen- und Schraubenversetzungen

Es gibt zwei grundsätzliche Arten von eindimensionalen Defekten: Stufenversetzungen und Schraubenversetzungen.

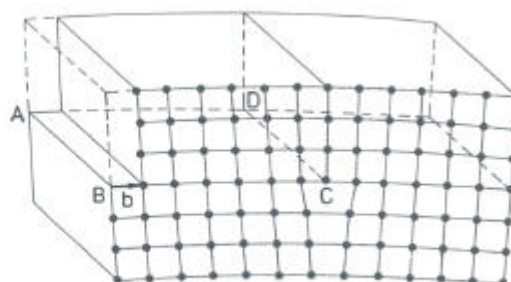


Fig. 1.39 Stufenversetzung. Der Burgers-Vektor \vec{b} steht senkrecht auf der Versetzungslinie CD.

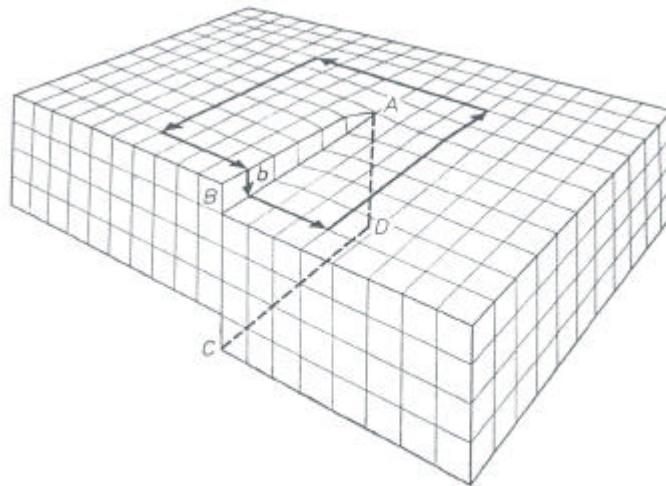


Abb. 4.13
Schematische Darstellung einer Schraubenversetzung.

Komplexere Arten von Versetzungen können als Kombination dieser beiden Grundtypen dargestellt werden.

Eine thermodynamische Betrachtung liefert als Resultat, dass ein Kristall im Minimum der Freien Energie keine Versetzungen enthält. Tatsächlich sind jedoch stets Versetzungen vorhanden, die z.B. bei der Kristallzüchtung an der Schmelzgrenzfläche entstehen. Diese Versetzungen können nur zum Teil an die Oberfläche diffundieren und behindern sich in ihrer Bewegung gegenseitig. Die plastischen Eigenschaften von Kristallen werden wesentlich durch die Wanderung von Versetzungen bestimmt.

2.3.5 Kleinwinkelkorngrenzen

Eine Aneinanderreihung von Stufenversetzungen bildet den bekanntesten zweidimensionalen Kristalldefekt, die Kleinwinkelkorngrenze. Sie wird charakterisiert durch den Öffnungswinkel θ benachbarter geordneter Kristallbereiche.

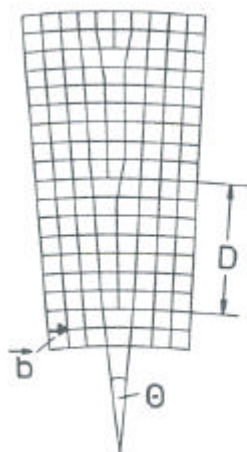


Fig. 1.48
Kleinwinkelkorngrenze

2.4 Kristallzüchtung

Einkristalle sind für die Festkörperforschung und für viele Anwendungen unentbehrlich. Fortschritte bei der Untersuchung von verunreinigten bzw. dotierten Proben sowie polykristallinen Materialien lassen sich oft nur durch vorherige Herstellung extrem sauberer Einkristalle erzielen. Anhand der möglichen Phasenumwandlungen bei der Herstellung lässt sich eine grobe Einteilung verschiedener Kristallzuchtverfahren machen

2.4.1 Lösungszüchtung

Ein Impfkristall hängt in einer gesättigten Lösung des abzuscheidenden Stoffes. Bei Abkühlung bzw. bei Verdunsten des Lösungsmittels wird die Löslichkeitsgrenze unterschritten; als Folge wächst am Impfkristall Material einkristallin auf.

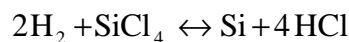
Hauptanwendung: Salze, organische Stoffe

Nachteil: Einschluss von Lösungsmitteln, unerwünschte Keimbildung

2.4.2 Züchtung aus der Gasphase

Material wird bei der Temperatur T_1 verdampft und kondensiert bei $T_2 < T_1$ an einem anderen Ort. Man unterscheidet zwischen geschlossenen Systemen und offenen Systemen, bei denen zusätzlich ein inertes Trägergas eingesetzt werden kann. Weiterhin können als Trägergas auch reaktive Komponenten wie z.B. H_2 oder J_2 eingesetzt werden (chemische Transportreaktion).

Beispiel: Epitaktische Abscheidung von Si



Bei $T > 1000$ °C verläuft die Reaktion nach rechts. Dieser Prozess hat große Bedeutung für die Mikroelektronik, bei der dünne Si-Schichten auf einem Si-Substrat abgeschieden werden.

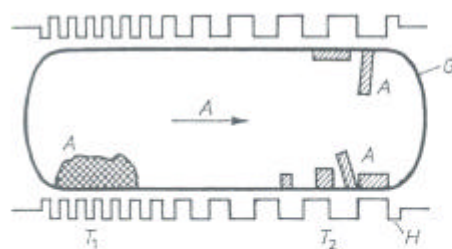


Abb. 2.43

Kristallzüchtung aus der Gasphase, geschlossenes System. In einem Quarzgefäß G befindet sich links polykristallines Ausgangsmaterial A. Durch Aufheizung auf die Temperatur T_1 verdampft A und kondensiert bei T_2 rechts einkristallin. Dabei ist $T_2 < T_1$, H — Heizung.

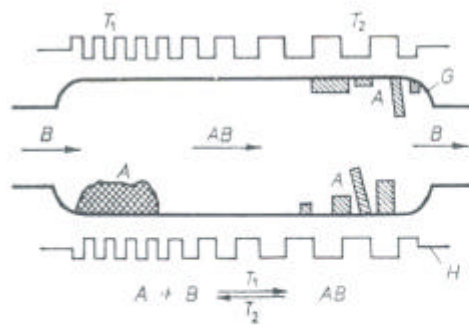


Abb. 2.44

Kristallzüchtung aus der Gasphase, offenes System. Gasförmige Komponenten B strömen über polykristallines Ausgangsmaterial A der Temperatur T_1 . Die hierbei entstehenden Reaktionsprodukte zersetzen sich bei der Temperatur T_2 . A scheidet sich einkristallin ab, B verläßt das Gefäß G.

2.4.3 Züchtung aus der Schmelze

Die Züchtung aus der Schmelze ist das wichtigste Verfahren für Wissenschaft und industrielle Anwendung. Es nutzt die direkte Umwandlung vom flüssigen in den festen Aggregatzustand. Ein Impfkristall taucht in die Schmelze; an der fest-flüssigen Phasenfront wächst dann der Kristall auf. Man unterscheidet verschiedene Verfahren, z.B.:

Nacken-Kyropoulos-Verfahren:

Der Impfkristall taucht vollständig in die Schmelze, beides kühlt langsam ab. Nachteil: große Verspannungen

Bridgeman-Stockbarger-Verfahren:

Der Impfkristall befindet sich am unteren Ende einer mit Schmelze gefüllten Ampulle, welche langsam von unten nach oben abgekühlt wird. Der Vorteil gegenüber dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren ist die gleichmäßigere Wachstumsfront.

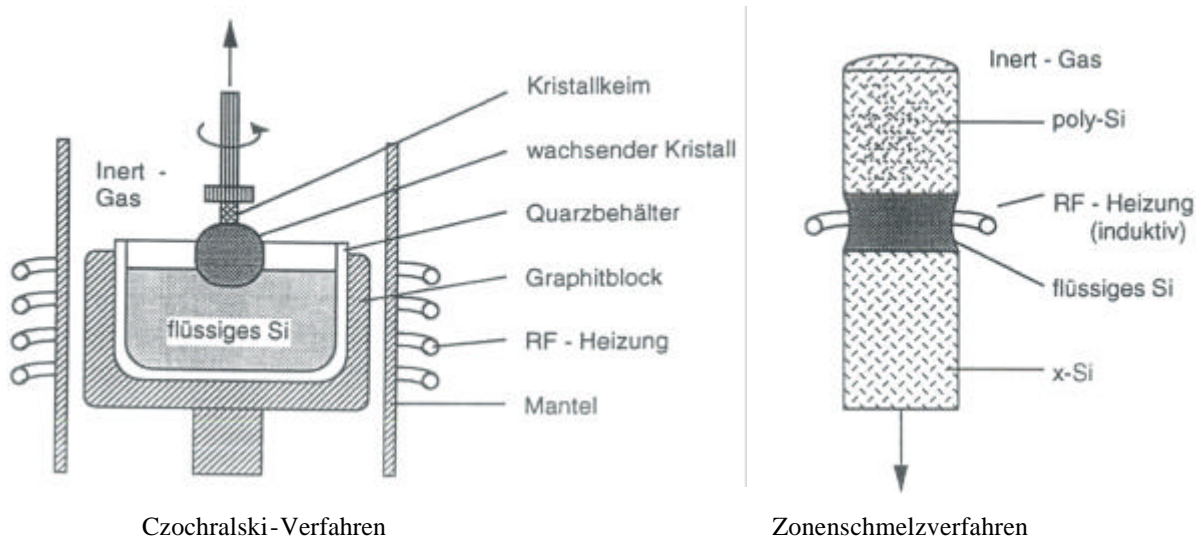
Czochralski-Verfahren:

Der Impfkristall wird unter Rotation von oben auf die Schmelzoberfläche abgesenkt. Es besteht ein kleiner Temperaturgradient an der Wachstumsfront. Der Impfkristall wird langsam (0.1-100 mm/h) aus der Schmelze herausgezogen. Die Rotation bewirkt eine gleichmäßige Temperaturverteilung und Durchmischung der Schmelze. Standardverfahren z.B. für Si, Ge und LiNbO_3 .

Beispiel: Si-Einkristalle

Durchmesser bis 30 cm, Länge größer 1 m, $T = 1415 \text{ }^\circ\text{C}$

Gewicht über 200 kg



Zonenschmelzverfahren:

Herstellung von Einkristallen aus polykristallinem Ausgangsmaterial. Ein Einkristall (z.B. Si) wird mit einem polykristallinen Zylinder verschmolzen. Durch ringförmiges Heizen der Verbindungszone und langsames Fortbewegen der Zone über den polykristallinen Bereich entstehen Einkristalle. Weiter ist ein Reinigungseffekt möglich, indem Verunreinigungen mit der flüssigen Zone nach oben verschoben werden.

Der Durchmesser der Kristalle wird durch die erforderliche Oberflächenspannung auf ca. 10 cm (Si) begrenzt. Der Hauptvorteil des Verfahrens ist die Möglichkeit, durch nachträgliche Behandlung extrem saubere Kristalle herzustellen.

2.4.4 Weitere Verfahren

Höchstdrucksynthese:

Umwandlung der Kristallstrukturen bei Änderung von Druck und/oder Temperatur.

Beispiel: Synthetischer Diamant

Umwandlung von Graphit in Diamant bei $p > 10^{10}$ Pa und $T \approx 2500$ °C

Hydrothermalsynthese:

Mischung aus Lösungs- und Gasphasenzüchtung. Lösungsmittel ist Wasser im überkritischen Zustand oberhalb des kritischen Punktes im Phasendiagramm. Dies bewirkt eine große Löslichkeit ansonsten kaum löslicher Stoffe. Anwendung z.B. zur Herstellung von Quarzkristallen.

3 Strukturuntersuchungen

3.1 Beugung elektromagnetischer Wellen an Kristallen

Wenn die Wellenlänge einer auf einen Kristall fallenden Welle die gleiche Größenordnung wie die Gitterkonstante hat, so kann die Welle am Kristallgitter gebeugt werden. Bei typischen Gitterkonstanten im Bereich einiger Angström trifft dies neben Materiewellen (z.B. Elektronen) auf die elektromagnetische Röntgenstrahlung zu. Die elektromagnetische Welle regt die Elektronen des Kristalls zu erzwungenen Schwingungen an, die dann wiederum Sekundärwellen emittieren. Falls diese anschließend konstruktiv miteinander interferieren, treten Beugungsmaxima in der Intensität auf.

Diese Beugungserscheinungen sollen in drei Schritten behandelt werden. Zunächst wird die Beugung an einer periodischen dreidimensionalen Anordnung von punktförmigen Streuzentren betrachtet. Anschließend wird zusätzlich berücksichtigt, dass an jedem Gitterpunkt eine unter Umständen mehratomige Basis mit einer ausgedehnten, also nicht punktförmigen Elektronenverteilung zur Streuung beiträgt. In einem letzten Schritt wird dann der Einfluss der von Null verschiedenen Kristalltemperatur und die damit vorhandenen Schwingungen der Gitterbausteine um ihre Gleichgewichtslage behandelt.

Wir betrachten im Folgenden die Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ an einem periodischen Gitter mit den primitiven Translationen \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 . Weiterhin sei angenommen, dass die Entfernungen von Röntgenquelle und Detektor vom beugenden Kristall so groß seien, dass man es mit parallelen Strahlenbündeln zu tun hat. Wenn \vec{s}_0 und \vec{s} die Einheitsvektoren von einfallender und gestreuter Welle sind, so erfolgt konstruktive Interferenz zweier durch \vec{a}_1 verbundener Gitterpunkte genau dann, wenn gilt

$$\vec{a}_1 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h_1 \lambda$$

h_1 : ganze Zahl

In einer Ebene, die die drei Vektoren \vec{a}_1 , \vec{s} und \vec{s}_0 enthält, lässt sich diese Beziehung leicht graphisch darstellen:

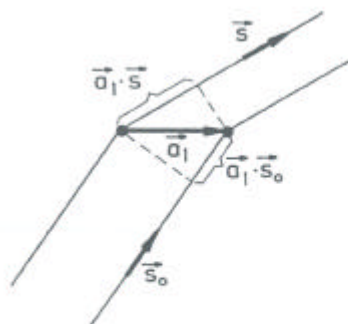


Fig. 1.17 Zur Herleitung der Laueschen Gleichungen

Aus der Abbildung wird auch sofort klar, dass die obige Gleichung für jede Richtung \vec{s} gilt, die man durch Rotation von \vec{s} um die Richtung von \vec{a}_1 erhält; die Gleichung beschreibt also einen Kegelmantel um \vec{a}_1 .

In analoger Weise erhält man ebenfalls konstruktive Interferenz bei Gitterpunkten, die durch Translationen \vec{a}_2 und \vec{a}_3 verbunden sind:

$$\vec{a}_2 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h_2 \mathbf{I}$$

$$\vec{a}_3 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h_3 \mathbf{I}$$

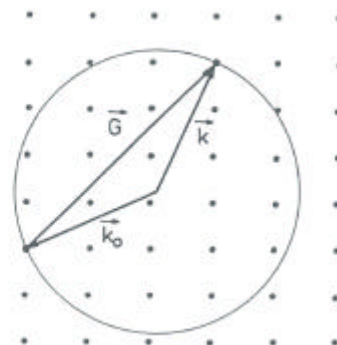
Diese drei Laueschen Gleichungen bilden eine hinreichende Bedingung für das Auftreten von Beugungsmaxima. Sie müssen jedoch stets zugleich erfüllt sein, d.h. die drei zugehörigen Kegelmantel müssen sich in einer einzigen Schnittgeraden schneiden. Die Laueschen Gleichungen sind daher nur für ganz bestimmte Einfallrichtungen \vec{s}_0 erfüllt.

Ist $\vec{G} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$ ein beliebiger Translationsvektor des reziproken Gitters, so lassen sich die Laueschen Gleichungen schreiben als

$$\vec{s} - \vec{s}_0 = \frac{\mathbf{I}}{2\mathbf{p}} \vec{G}$$

Diese Beziehung beschreibt die Impulserhaltung bei der Beugung am Kristallgitter, bei der sich der Betrag $|\hbar \vec{k}| = 2\mathbf{p} \hbar / \mathbf{I} = h / \mathbf{I}$ der elastisch gestreuten Photonen nicht ändert. Diese Gleichung lässt sich graphisch in Form einer sogenannten Ewald-Kugel darstellen.

Fig. 1.18
 Darstellung der elastischen Photonenstreuung im Raum eines zweidimensionalen reziproken Gitters nach Gl.(1.21) mit Hilfe der Ewald-Kugel. \vec{k}_0 bzw. \vec{k} sind die Wellenzahlvektoren von einfallendem bzw. gestreutem Photon. \vec{G} ist ein Vektor des reziproken Gitters.



Alternativ zu den Laueschen Gleichungen lässt sich die Beugung an einem Kristall auch durch die Braggsche Reflexionsbedingung beschreiben. Hierbei fällt die einfallende Welle unter einem Winkel \mathbf{u} auf eine Netzebenenschar mit dem Abstand

$$d_{hkl} = \frac{2\mathbf{p}}{\left| h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \right|}$$

Die Netzebene besitzt die Millerschen Indizes (hkl) .

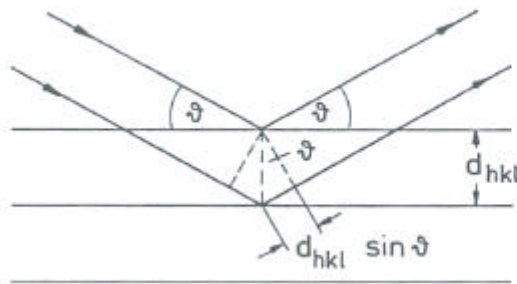


Fig. 1.20
 Bragg'sche Reflexion an einer Netzebene (s. Text)

Die Bragg'sche Reflexionsbedingung lautet dann

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

n : ganz Zahl (Beugungsordnung)

Hier ist n die Beugungsordnung. Die Gleichung lässt sich auch direkt aus den Laueschen Gleichungen herleiten.

Bisher wurden nur die Richtungen bestimmt, in die Röntgenstrahlen durch das periodische Gitter gebeugt werden können. Die Stärke der einzelnen Beugungsmaxima hängt jedoch entscheidend vom Aufbau der Basis und dem Streuvermögen der einzelnen Basisatome ab.

Im Folgenden sollen die an den in einer Elementarzelle enthaltenen Elektronen gestreuten Wellen aufsummiert werden. Hieraus erhält man einen sogenannten Strukturfaktor, der die Stärke der Beugung an einer bestimmten Netzebene (hkl) beschreibt.

Das Volumenelement der Elementarzelle sei dV und der Ortsvektor von einem Bezugspunkt zum Volumenelement sei \vec{r} . Dann ist die Phasendifferenz einer im Volumenelement dV gestreuten Welle, relativ zum Bezugspunkt, gegeben durch

$$j(\vec{r}) = k_0 \Delta s = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)$$



Fig. 1.21
 Zur Ermittlung des Strukturfaktors

Die Amplitude der gestreuten Welle ist proportional zur Summe über alle Elektronen in der Elementarzelle multipliziert mit ihrem jeweiligen Phasenwert, oder in integraler Schreibweise

$$F_{hkl} = \int_{V_{EZ}} n(\vec{r}) \exp(i\vec{j} \cdot \vec{r}) dV$$

$n(\vec{r})$: Elektronenzahldichte

F_{hkl} : Strukturfaktor

Mit der zuvor hergeleiteten Beziehung $\vec{s} - \vec{s}_0 = \mathbf{l} / 2\mathbf{p} \vec{G}$ können wir nun schreiben

$$F_{hkl} = \int_{V_{EZ}} n(\vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) dV$$

Der Ortsvektor \vec{r} wird weiter in der Form $\vec{r} = \vec{r}_i + \vec{R}$ aufgeteilt, wobei \vec{r}_i der Ortsvektor vom Bezugspunkt (z.B. ein bestimmtes Basisatom) zu den weiteren i Basisatomen ist und \vec{R} der Ortsvektor zur Elektronenhülle des jeweiligen Basisatoms:

$$F_{hkl} = \sum_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_i) \int n_i(\vec{R}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) dV$$

Die Integration erfolgt nun also über die Elektronenhülle der Basisatome und die Summe erfolgt über alle Atome der Basis.

Mit der Einführung des atomaren Streufaktors f_i des i -ten Atoms,

$$f_i = \int n_i(\vec{R}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) dV$$

erhalten wir dann

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_i)$$

Anschaulich beschreibt der atomare Streufaktor das Amplitudenverhältnis einer an einer ausgedehnten, realen Elektronenverteilung gestreuten Welle zu der an einer punktförmigen Quelle gestreuten Welle.

Legt man weiter eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung zugrunde (Kugelkoordinaten), so lassen sich bei der Integration über dV die Teilintegrationen über $d\mathbf{j}$ und $d\mathbf{u}$ ausführen. Man erhält so eine Darstellung für f_i , welche nur noch von der radialen Elektronendichte $n_i(R)$ abhängt:

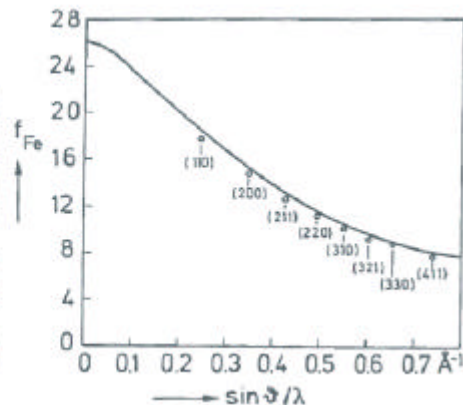
$$f_i = 4\mathbf{p} \int_0^\infty n_i(R) R^2 \frac{\sin(4\mathbf{p} R \sin \mathbf{u} / \mathbf{l})}{4\mathbf{p} R \sin \mathbf{u} / \mathbf{l}} dR$$

\mathbf{u} : Glanzwinkel (siehe Bragg-Bedingung)

Für die radiale Elektronendichte $n_i(R)$ benutzt man meist die Dichte freier Atome, wie man sie z.B. nach dem Hartree-Fock-Verfahren berechnen kann.

Fig. 1.22

Experimentelle atomare Streufaktoren von metallischem Eisen für die Bragg'sche Reflexion von Röntgenstrahlen einer Wellenlänge von $0,709 \text{ \AA}$ ($\text{MoK}\alpha$) an verschiedenen durch ihre Miller'schen Indizes gekennzeichneten Netzebenen. Der eingezeichneten theoretischen Kurve liegt eine nach dem Hartree-Fock-Verfahren berechnete Elektronenverteilung zugrunde (nach Batterman, B.W.; Chipman, D.R.; De Marco, J.J.: Phys.Rev. **122**(1961)68)



Nimmt man an, dass alle Z Elektronen des Atoms mit der Ordnungszahl Z am Ort $R = 0$ sitzen, d.h. $n_i(R) = \lim_{R \rightarrow 0} Z / (4/3 \pi R^3)$, so folgt unmittelbar als Ergebnis des obigen Integrals $f_i = Z$.

Es soll nun der Strukturfaktor für ein primitives Gitter berechnet werden. Es seien \mathbf{r}_i , \mathbf{s}_i und \mathbf{t}_i die Koordinaten der Basisatome relativ zum Bezugspunkt, so dass gilt

$$\vec{r}_i = \mathbf{r}_i \vec{a}_1 + \mathbf{s}_i \vec{a}_2 + \mathbf{t}_i \vec{a}_3$$

mit den primitiven Translationen $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ des Gitters. Der Gittervektor \vec{G} des reziproken Gitters lässt sich darstellen in der Form (ohne Herleitung)

$$\vec{G} = n \left(h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3 \right)$$

wobei n eine ganze Zahl ist und die bei der Bragg'schen Reflexionsbedingung eingeführte Beugungsordnung angibt. Damit folgt

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp(2\pi n i (h \mathbf{r}_i + k \mathbf{s}_i + l \mathbf{t}_i))$$

und für die Intensität des Beugungsreflexes gilt

$$I \sim |F_{hkl}|^2$$

Beispiel CsCl-Struktur: Die Koordinaten der Basisatome sind $\mathbf{r}_1 = \mathbf{s}_1 = \mathbf{t}_1 = 0$ und $\mathbf{r}_2 = \mathbf{s}_2 = \mathbf{t}_2 = 0.5$. Einsetzen liefert den Strukturfaktor

$$F_{hkl} = f_1 + f_2 \exp(\pi n i (h + k + l))$$

Betrachtet man die erste Beugungsordnung $n = 1$, so ist für gerade Summen der Millerschen Indizes $F_{hkl} = f_1 + f_2$, d.h. man erhält hohe Beugungsintensitäten, und für ungerade Summen ($h + k + l$) gilt $F_{hkl} = f_1 - f_2$, d.h. man erhält niedrige Beugungsintensitäten. Falls beide Basisatome darüber hinaus gleiche atomare Streufaktoren besitzen ($f_1 = f_2$), wie dies bei einem bcc-Gitter der Fall ist, so erfolgt völlige Auslöschung der Beugungsreflexe. In der folgenden Abbildung sind dann die Strahlen 1 und 2 bzw. 2 und 3 gerade um \mathbf{p} phasenverschoben.

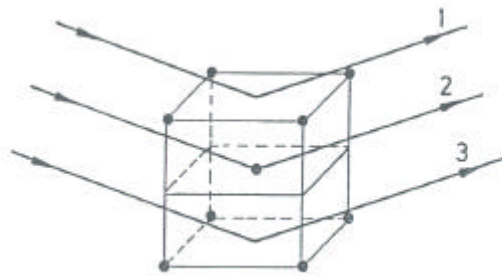


Fig. 1.23
 Zum Strukturfaktor eines bcc Gitters

Zum Schluss soll noch die Kristalltemperatur berücksichtigt werden, die zu einer momentanen Auslenkung $\vec{u}(t)$ der Basisatome aus ihrer Gleichgewichtslage \vec{r}_i führt. Man betrachtet daher den zeitlichen Mittelwert des Strukturfaktors

$$\overline{F_{hkl}} = \sum_i \overline{f_i \exp(i \vec{G} \cdot (\vec{r}_i + \vec{u}))} = \overline{\exp(i \vec{G} \cdot \vec{u})} \sum_i f_i \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r}_i)$$

Im zeitlichen Mittel ist der Strukturfaktor also um den Faktor $\overline{\exp(i \vec{G} \cdot \vec{u})}$ erniedrigt. Nach etwas Rechnen erhält man als Näherung

$$\overline{\exp(i \vec{G} \cdot \vec{u})} = \exp(-1/6 |\vec{G}|^2 \overline{u^2})$$

und damit eine Abnahme der Intensität des Röntgenreflexes von der Intensität I_0 bei der Temperatur $T = 0$ (starres Gitter) auf

$$I = I_0 \cdot \underbrace{\exp(-1/3 |\vec{G}|^2 \overline{u^2})}_{D_{hkl}(T)}$$

Den hier auftretenden Faktor $D_{hkl}(T)$ bezeichnet man als Debye-Waller-Faktor.

3.2 Röntgenstrukturanalyse

Sämtliche Verfahren zur Strukturanalyse sind durch die Braggsche Reflexionsbedingung vorgegeben. Bei den experimentellen Techniken ist aber zu beachten, dass für spezielle Werte von Wellenlänge λ und Netzebenenabstand d_{hkl} die Reflexionsbedingung im Allgemeinen nicht zu erfüllen ist. Bei feststehendem Kristall und monochromatischer Strahlung wird man daher keine Beugungsbilder beobachten. Es ist vielmehr notwendig, den Kristall entweder mit einem kontinuierlichen Wellenlängenspektrum zu bestrahlen, oder bei Verwendung von monochromatischer Strahlung den Einfallswinkel zu variieren. Aus diesen beiden Möglichkeiten leiten sich die verschiedenen praktizierten Verfahren der Röntgenstrukturanalyse wie das Laue-Verfahren, das Drehkristallverfahren und das Debye-Scherrer-Verfahren ab.

Neben der Verwendung von Röntgenstrahlung passender Wellenlänge ist auch die Verwendung von Elektronen zur Strukturanalyse gebräuchlich. Dabei führt der Zusammenhang $\lambda = h / p$ zwischen der de-Broglie-Wellenlänge λ und dem Impuls p der Elektronen auf eine Beziehung zwischen der kinetischen Energie E und der Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}$$

Hier ist m_e die Elektronenmasse und h das Plancksche Wirkungsquantum. Um Wellenlängen in der Größenordnung von einem Angström zu bekommen, sind allerdings Beschleunigungsspannungen von nur etwa 150 V notwendig. Die Eindringtiefe solcher langsamer Elektronen in Materie ist sehr gering. Aus diesem Grunde ist die Elektronenbeugung eine weit verbreitete Methode vorwiegend zur Untersuchung von Festkörperoberflächen. Im Unterschied zur Röntgenbeugung erfolgt die Wechselwirkung mit Materie dabei durch Coulomb-Kräfte sowohl mit den Hüllenelektronen als auch mit dem Kern.

Eine weitere Alternative stellt die Beugung von Neutronen dar. Aufgrund der deutlich höheren Masse des Neutrons gegenüber Elektronen sind hier nur Energien von etwa 0.1 eV erforderlich, wie sie etwa durch einen Kernreaktor in großer Intensität verfügbar sind. Die Streuung von Neutronen erfolgt durch die starke Wechselwirkung mit den Kernen der Gitteratome sowie bei magnetischen Materialien auch über die magnetischen Momente der Stoßpartner.

Laue-Verfahren

Das Laue-Verfahren ist die klassische Methode zur Bestimmung der Orientierung von Kristallen. Hierbei fällt ein kollimierter polychromatischer Röntgenstrahl auf eine fest stehende einkristalline Probe. Die abgebeugten Röntgenreflexe werden auf einer photographischen Platte hinter (oder bei Reflexionsgeometrie auch vor) dem Kristall detektiert. Aus dem kontinuierlichen Spektrum der einfallenden Welle ‚sucht‘ sich das Kristallgitter diejenige Wellenlänge heraus, bei der die Braggsche Reflexionsbedingung bei vorgegebenem Einfallswinkel und dem durch den Kristall festgelegten Netzebenenabstand erfüllt ist.

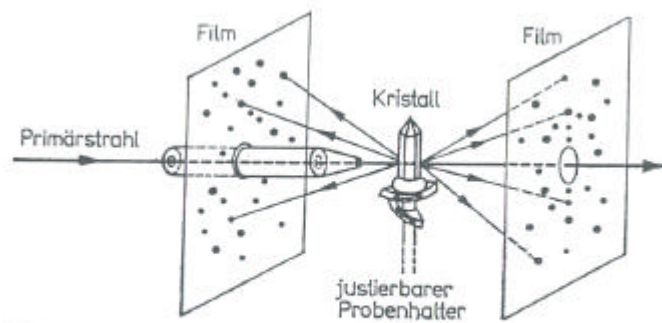


Abb. 3.16
Geometrie des Laue-Verfahrens

Die Röntgenreflexe erscheinen auf dem Film als Punkte. Strahlt man z.B. entlang einer der Hauptachsen des Kristalls ein, so lässt sich mit dem Laue-Verfahren auf einfache Art die Symmetrie des Kristalls bestimmen. In der Abbildung sieht man eine Aufnahme des tetragonalen Bariumtitanats BaTiO_3 . Dieser Kristall mit der Symmetrie $4mm$ hat neben zwei Spiegelebenen eine vierzählige Symmetrieachse, die sich in dem Beugungsbild wieder spiegelt. Zum Ausmessen der Gitterparameter des Kristalls ist das Laue-Verfahren dagegen weniger geeignet, da sich die beobachteten Reflexe nur schwer den in der Strahlung enthaltenen Wellenlängen zuordnen lassen.



Fig. 1.50
Laue-Diagramm eines Bariumtitanatkristalls
bei einem Strahlungseinfall in einer $[100]$ -
Richtung

Drehkristallverfahren

Beim Drehkristallverfahren verwendet man monochromatische Röntgenstrahlung, erlaubt aber nun eine Drehung des Einkristalls um eine feste Drehachse. Der Einfallswinkel u kann so variiert werden. Als Detektor wird entweder ein einzelnes Zählrohr bzw. ein Szintillationsdetektor verwendet, die sich jeweils in der Drehebene befinden und simultan um den Winkel $2u$ mitgedreht wird, oder aber es wird eine zylindrische Kammer verwendet, bei der von innen ein Röntgenfilm auf der Zylinderoberfläche anliegt. Das zweite Messverfahren bietet den Vorteil, dass Netzebenenabstände nicht nur in einer Ebene, die die Drehachse enthält, sondern im gesamten dreidimensionalen Raum bestimmt werden können.

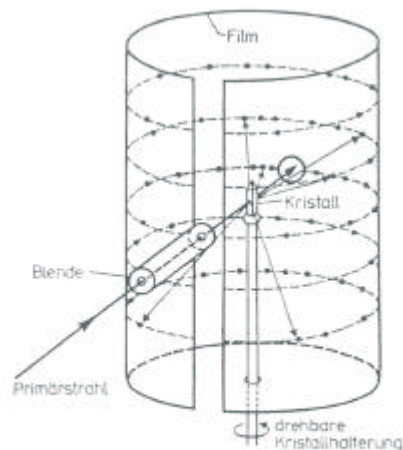


Abb. 3.21
Geometrie des Drehkristallverfahrens

Durch Ausmessen der Winkel zwischen einfallendem Strahl und den Schichtlinien bzw. den darauf liegenden einzelnen Reflexen lassen sich für einfache Kristallsysteme relativ leicht die zugehörigen Gitterparameter bestimmen. Weiterhin ist auch (aber mit teilweise sehr großem Aufwand) die Bestimmung der Positionen der einzelnen Basisatome möglich.

Debye-Scherrer-Verfahren

In vielen Fällen liegen die zu untersuchenden Proben nicht als große Einkristalle vor, sondern als polykristallines Material oder als Pulver. Ein solches feinpulvrige Ausgangsmaterial mit statistisch verteilter Orientierung der Netzebenen weist stets auch solche Richtungen auf, für die die Braggsche Reflexionsbedingung für eine bestimmte Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung erfüllt ist. Man füllt daher etwas Pulver der zu untersuchenden Probe in ein dünnes Glasröhrchen und bestrahlt dieses unter festem Winkel mit monochromatischer Röntgenstrahlung. Um das Röhrchen wird, meist in vollem Umfang von 360 Grad, ein Röntgenfilm platziert. Die einfallende Strahlung wird an passend orientierten Mikrokristallen unter dem Winkel 2θ abgebeugt, so dass auf dem Film Kreisringe bzw. Ausschnitte hiervon registriert werden, aus deren Öffnungswinkeln sich die Netzebenenabstände direkt bestimmen lassen.

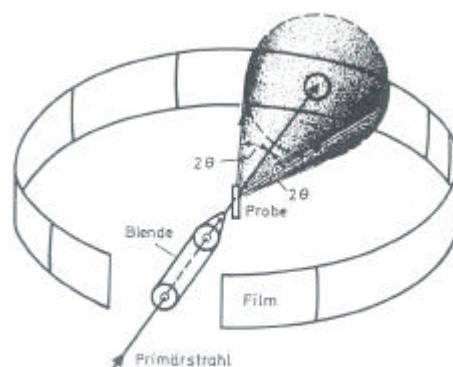


Abb. 3.22
Geometrie des Debye-Scherrer-Verfahrens

4 Gitterdynamik

4.1 Gitterschwingungen

Schwingungen der Gitteratome lassen sich als System von gekoppelten Oszillatoren beschreiben, das zu Eigenschwingungen angeregt werden kann. Es soll hier der einfache Fall betrachtet werden, bei dem sich eine Welle z.B. in einem kubischen System entlang einer der Würfelkanten ausbreitet. In diesem Fall schwingen immer ganze Netzebenen in Phase. Die Auslenkung kann dabei entweder parallel oder senkrecht zur Ausbreitungsrichtung bzw. zum Wellenvektor \vec{q} erfolgen. Damit lässt sich das Problem in einem eindimensionalen Bild beschreiben als lineare Kette gekoppelter Oszillatoren.

Weiterhin soll zunächst nur eine lineare Kopplung der einzelnen Gitteratome betrachtet werden. Dies ist für kleine Auslenkungen eine hinreichend gute Näherung. Erst später bei der Behandlung anharmonischer Effekte wie der thermischen Ausdehnung von Festkörpern werden nichtlineare Koppelterme eine wichtige Rolle spielen.

4.1.1 Einatomige Basis

Zunächst betrachten wir die Schwingung eines Gitters aus gleichartigen Atomen. Die Kraft auf eine Netzebene s , die durch die Verschiebung einer parallelen Ebene $s+n$ entsteht, ist proportional zur Differenz der Auslenkungen $u_s - u_{s+n}$. Mit der Kopplungskonstante f_n beträgt dann die gesamte auf die Ebene s wirkende Kraft

$$F_s = \sum_n f_n (u_{s+n} - u_s)$$

Betrachtet man weiter nur die Wechselwirkung nächster Nachbarn, d.h. $n = \pm 1$, und ist M die Masse eines Atoms der Netzebene, so lautet die zugehörige Bewegungsgleichung

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = f(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s)$$

Mit dem Lösungsansatz $u_{s\pm 1} = u \exp(\pm i(qa - \omega t))$, wobei u die Amplitude, q die Wellenzahl, a der Abstand benachbarter Netzebenen und ω die Kreisfrequenz der Schwingung ist, erhält man

$$\omega^2 M = f(2 - \exp(iqa) + \exp(-iqa)) = 2f(\cos(qa) - 1) = 4f \sin^2 \frac{qa}{2}$$

Für die Kreisfrequenz der sich im Kristall ausbreitenden Welle findet man also die Dispersionsbeziehung

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{f}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

Es stellt sich nun die Frage, welcher Bereich von q für elastische Wellen eine physikalische Bedeutung hat. Betrachtet man hierzu die Auslenkungen benachbarter Netzebenen

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{u \exp(i(s+1)qa)}{u \exp(isqa)} = \exp(iqa)$$

so wird klar, dass sich der sinnvolle Bereich der exp-Funktion mit der Phase qa auf das Intervall $-\pi \le qa \le \pi$ beschränkt. Eine größere Phasendifferenz als $\pm\pi$ macht physikalisch keinen weiteren Sinn, da diese stets durch Subtraktion von 2π auf das angegebene Intervall reduziert werden kann. Damit sind die möglichen Werte der Wellenvektoren q auf den Bereich der Brillouin-Zone beschränkt:

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

Werte von q außerhalb der Brillouin-Zone ergeben also nur Gitterbewegungen, die schon durch Werte innerhalb der Grenzen $\pm \pi/a$ beschrieben sind.

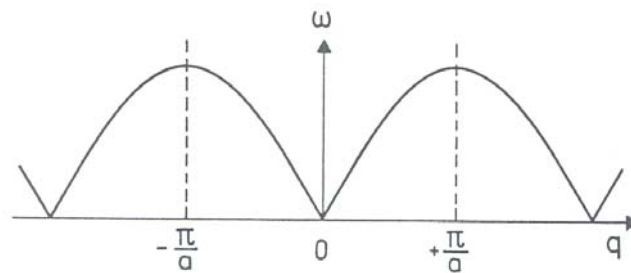


Fig. 2.3 Dispersionskurve für ein Kristallgitter mit einatomiger Basis

Für kleine Werte $q \ll 1/a$, d.h. für Wellenlängen die groß gegen den Abstand der Netzebenen sind, ist die Kreisfrequenz direkt proportional zur Wellenzahl

$$\omega = \sqrt{\frac{f a^2}{M}} q$$

Für diesen Fall verhält sich das Kristallgitter wie ein Kontinuum. Abweichungen hiervon treten umso stärker auf, je weiter sich die Wellenvektoren den Randwerten $\pm\pi/a$ der Brillouin-Zone annähern.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_s des Wellenpakets ist die Gruppengeschwindigkeit, d.h. die Geschwindigkeit des Energietransports im Medium:

$$v_s = d\omega / dq = \sqrt{\frac{f a^2}{M}} \cos \frac{qa}{2}$$

Für den Fall $q \ll 1/a$ ist v_s unabhängig von der Wellenzahl. Der Ausdruck für v_s entspricht dann gerade dem für die Ausbreitung einer longitudinalen Schallwelle. An den Rändern $\pm \pi/a$ ist die Gruppengeschwindigkeit also gleich Null. Man erhält so eine stehende Welle, bei der die benachbarten Netzebenen gerade gegenphasig schwingen.

An den Rändern der Brillouin-Zone wird die Kreisfrequenz maximal. Nimmt man für die Schallgeschwindigkeit im Festkörper den Wert $v_s = 4 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$ und einen Netzebenenabstand $d = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$ an, so erhält man

$$\omega_{\max} \approx v_s q = v_s \frac{\pi}{a} = 2\pi \times 10^{13} \text{ Hz}$$

Höhere Frequenzen als die hier abgeschätzte Größenordnung von ω_{\max} sind nicht möglich.

4.1.2 Zweiatomige Basis

Bei Kristallen mit mehr als einem Atom in der primitiven Einheitszelle treten weitere Gitterschwingungen auf. Im Folgenden sollen die Schwingungszustände eines Kristalls mit zwei verschiedenen Basisatomen untersucht werden. Dabei sollen sich entlang der Schwingungsrichtung die verschiedenen Atomsorten abwechseln, wie dies z.B. bei der NaCl-Struktur entlang der Raumdiagonale [111] der Fall ist. Atome mit der Masse M_1 liegen auf einer Netzebenenschar, und Atome mit der Masse M_2 liegen auf einer weiteren Netzebenenschar, die zwischen denen der ersten Schar symmetrisch angeordnet sind. Der Abstand innerhalb einer Netzebenenschar sei wieder a , d.h. zwischen verschiedenartigen Netzebenen also gerade $a/2$. Wie zuvor soll die Wechselwirkung wieder auf die nächsten Nachbarn beschränkt sein, so dass sich mit den Auslenkungen u und v sowie der Kopplungskonstante f die folgenden Bewegungsgleichungen ergeben:

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = f (v_s + v_{s+1} - 2u_s)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = f (u_{s+1} + u_s - 2v_s) =$$

Der zugehörige Lösungsansatz berücksichtigt verschieden große Amplituden u und v der beiden Atomsorten:

$$u_s = u \exp(i(s q a - \omega t))$$

$$v_s = v \exp(i(s q a - \omega t))$$

Einsetzen liefert ein lineares Gleichungssystem der Form

$$\begin{pmatrix} \omega^2 M_1 - 2f & f(1 + \exp(-iqa)) \\ f(1 + \exp(iqa)) & \omega^2 M_2 - 2f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0$$

Aus der Lösungsbedingung, dass die Koeffizientendeterminante gleich Null ist, folgt dann

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm f \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2}}$$

Es gibt also zu jedem Wellenvektor q zwei Frequenzen ω_+ und ω_- , die in der folgenden Abbildung dargestellt sind.

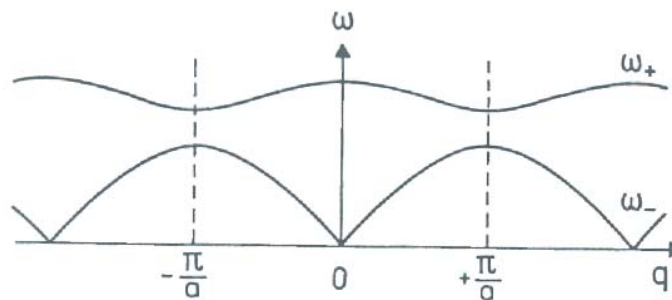


Fig. 2.5 Dispersionskurve für ein Kristallgitter mit einer zweiatomigen Basis

Es ist sinnvoll, den Verlauf der beiden Frequenzbänder für die Extremfälle $q = 0$ und $q = \pm \pi/a$ getrennt zu betrachten:

$$q=0: \quad \omega_+(0) = \sqrt{2f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

$$\omega_-(0) = 0$$

$$q = \pm \pi/a: \quad \omega_+ \left(\frac{\pi}{a} \right) = \sqrt{\frac{2f}{M_2}}$$

$$\omega_- \left(\frac{\pi}{a} \right) = \sqrt{\frac{2f}{M_1}}$$

Für den Fall unterschiedlicher großer Massen M_1 und M_2 ergibt sich also eine Frequenzlücke. Weiter findet man für das Amplitudenverhältnis die Werte $u/v = -M_2/M_1$ für ω_+ und $u/v = 1$ für ω_- . Im Frequenzband ω_+ schwingen die beiden Massen also entgegengesetzt; daher bezeichnet man dieses Band als optischen Zweig oder optische Gitterschwingung. Besonders in Ionen-Kristallen treten bei diesen Schwingungen starke elektrische Dipolmomente auf, die sich besonders gut durch das elektrische Feld einer Lichtwelle anregen lassen. Im Frequenzband ω_- schwingen dagegen beide Massen in gleicher Richtung. Dieses Band bezeichnet man als akustischen Zweig oder akustische Gitterschwingung.

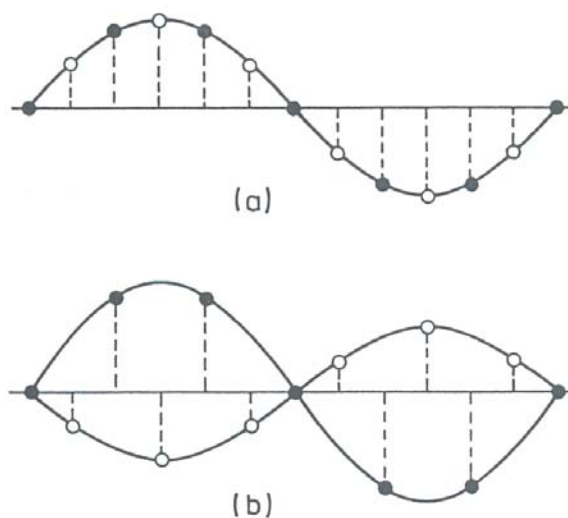


Fig. 2.6 Darstellung einer akustischen (a) und einer optischen Gitterschwingung (b)

Wie schon bei der einatomigen Basis gibt es auch bei der zweiatomigen Basis wieder transversale und longitudinale Schwingungszustände. Allgemein lässt sich zeigen, dass für eine aus p Atomen bestehende Basis $3p$ verschiedene Schwingungszustände möglich sind: 3 akustische Zweige und $3p-3$ optische Zweige. So hat z.B. Germanium mit zwei Atomen in der Einheitszelle sechs Zweige: einen longitudinal akustischen (LA), zwei transversal akustische (TA), einen longitudinal optischen (LO) und zwei transversal optische (TO) Zweige.

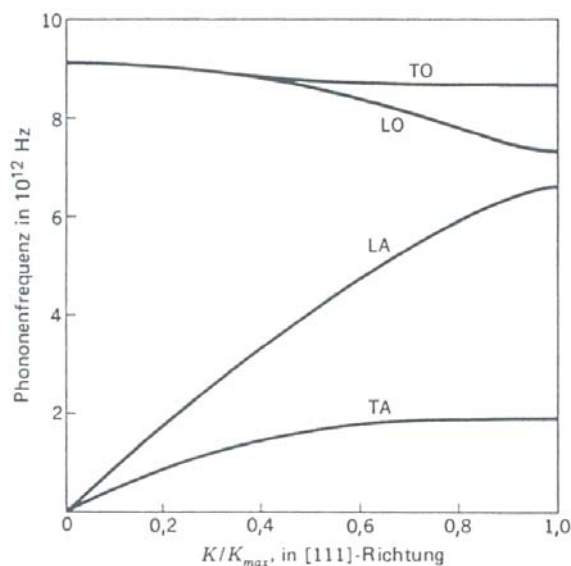


Bild 8a Phononendispersionsrelationen für Germanium in der [111]-Richtung bei 80 K. Die beiden TA-Phononenäste sind am Zonenrand $K_{\max} = (2\pi/a)(1/2\ 1/2\ 1/2)$ waagrecht. Die LO- und TO-Äste verschmelzen bei $K = 0$; auch das ist eine Folge der Kristallsymmetrie von Ge. Diese Ergebnisse wurden mit inelastischer Neutronenstreuung nach G. Nilsson und G. Nelin erhalten.

4.1.3 Phononenspektroskopie

Für die Messung von Phononenspektren $\omega(q)$ benutzt man häufig die inelastische Streuung thermischer Neutronen, aber auch die Raman-Streuung oder die Brillouin-Streuung. Thermische Neutronen sind deshalb besonders gut zur Streuung am Kristallgitter geeignet, da ihre De-Broglie-Wellenlänge λ_N etwa der Gitterkonstante a des Kristalls entspricht. Damit hat die zugehörige Wellenzahl k_N der Neutronen die Größenordnung der Brillouin-Zone, also $k_N \cong 2\pi/a$. Bei der Streuung ändert sich die Energie des Neutrons gerade um den Betrag $|\hbar\omega|$

$$\frac{(\hbar k_{0,N})^2}{2m_N} = \frac{(\hbar k_N)^2}{2m_N} \pm \hbar\omega$$

wobei $k_{0,N}$ und k_N die Wellenzahlen von einfallendem und gestreutem Neutron sind und m_N die Neutronenmasse ist. Die Impuls- bzw. Wellenzahlerhaltung fordert gleichzeitig

$$\vec{k}_{0,N} + \vec{G} = \vec{k}_N \pm \vec{q}$$

Da hier die inelastische Streuung betrachtet wird, liegen die Wellenzahlvektoren nun nicht mehr auf den Rändern der Ewald-Kugel. Je nachdem ob Phononen mit der Energie $\hbar\omega$ erzeugt oder vernichtet werden, liegt der Wellenvektor k_N der gestreuten Teilchen innerhalb oder außerhalb der Kugel mit dem Radius $k_{0,N}$.

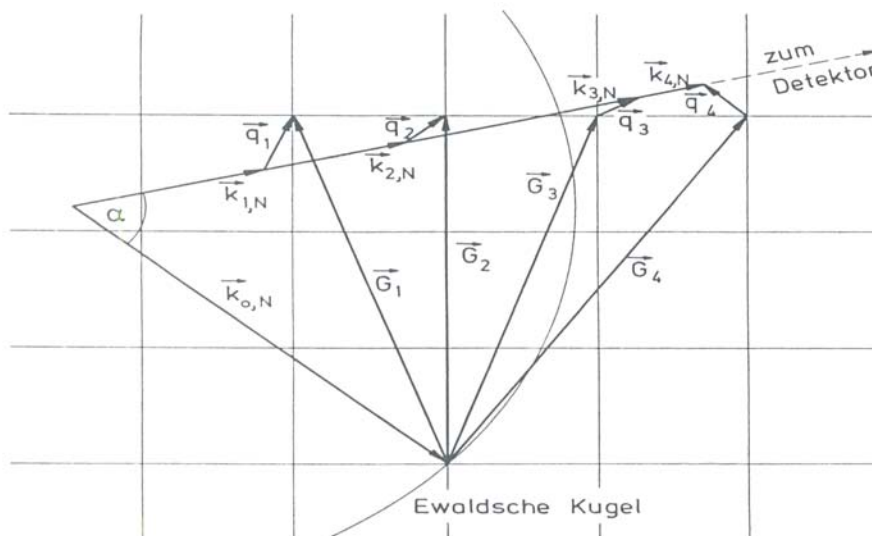


Fig. 2.13 Darstellung der inelastischen Neutronenstreuung im Raum eines zweidimensionalen reziproken Gitters nach Gl.(2.70). $\vec{k}_{0,N}$ ist der Wellenzahlvektor eines einfallenden Neutrons. $\vec{k}_{1,N}$, $\vec{k}_{2,N}$, $\vec{k}_{3,N}$ und $\vec{k}_{4,N}$ sind die Wellenzahlvektoren inelastisch gestreuter Neutronen. \vec{q}_1 und \vec{q}_2 sind die Wellenzahlvektoren zweier bei der Streuung erzeugter, \vec{q}_3 und \vec{q}_4 die zweier vernichteter Phononen. \vec{G}_1 , \vec{G}_2 , \vec{G}_3 und \vec{G}_4 sind Vektoren des reziproken Gitters.

Experimentell werden aus dem breiten Energiespektrum einer Neutronenquelle z.B. durch Bragg-Reflexion an einem Einkristall mit bekannter Gitterkonstante monochromatische Neutronen erzeugt. Diese treffen auf die Probe; analysiert wird die Intensität der unter einem bestimmten Winkel inelastisch gestreuten Neutronen. Dies geschieht mit Hilfe einer weiteren Bragg-Reflexion an einem zweiten Einkristall. Alternativ kann eine zeitaufgelöste Methode benutzt werden. Hierzu verwendet man so genannte Spallations-Neutronenquellen, welche

in kurzen intensiven Pulsen ein breites Energiespektrum an Neutronen emittieren. Durch Verwendung der Flugzeittechnik lässt sich dann über zeitaufgelöste Detektion der inelastisch gestreuten Neutronen jedem Zeitpunkt eine bestimmte Energie der einfallenden Neutronen zuordnen. Somit wird in einer einzigen Messung das gesamte Neutronenspektrum genutzt.

Auch Licht kann inelastisch an einem Kristallgitter gestreut werden. Je nachdem, ob bei der Wechselwirkung Phononen des optischen oder akustischen Astes erzeugt bzw. vernichtet werden, spricht man von Raman-Streuung oder von Brillouin-Streuung. Die Wellenlänge von sichtbarem und ultraviolettem Licht (einige 100 nm) ist um etwa drei Größenordnungen größer als die Gitterkonstante (einige Angström), dem entsprechend sind die Wellenvektoren von einfallender und gestreuter Lichtwelle klein gegen die Ausdehnung der Brillouin-Zone. In dem zur Streuung gehörenden Wellenvektordiagramm liegen daher auch die Wellenvektoren $\vec{k}_{0,ph}$, \vec{k}_{ph} von einfallender und gestreuter Lichtwelle innerhalb der Brillouin-Zone, und bei der Wechselwirkung ist kein reziproker Gittervektor beteiligt. Gleichzeitig liegen auch die Wellenvektoren q der beteiligten Phononen nahe dem Zentrum der Brillouin-Zone. Die Erhaltungssätze des Streuprozesses lauten daher

$$\begin{aligned}\omega_{0,ph} &= \omega_{ph} \pm \omega \\ \vec{k}_{0,ph} &= \vec{k}_{ph} \pm \vec{q}\end{aligned}$$

Hier sind $\omega_{0,ph}$ und ω_0 die Kreisfrequenzen von einfallender und gestreuter Lichtwelle. Mit Kreisfrequenzen des Lichts im Bereich von 10^{15} bis 10^{16} Hz und der zuvor abgeschätzten (maximalen) Kreisfrequenz der Phononen von $2\pi \times 10^{13}$ Hz liegt die relative Frequenzänderung im Bereich von wenigen Prozent. Ist α der Streuwinkel, so folgt aus der obigen Vektorbeziehung unmittelbar die Größe der Wellenzahl q des Phonons

$$q^2 = k_{0,ph}^2 + k_{ph}^2 - 2k_{0,ph}k_{ph} \cos \alpha$$

Je nachdem, ob Phononen erzeugt oder vernichtet werden, beobachtet man unter dem Winkel α Licht mit einer niedrigeren (Stokes-Linie) bzw. höheren Kreisfrequenz (Anti-Stokes-Linie).

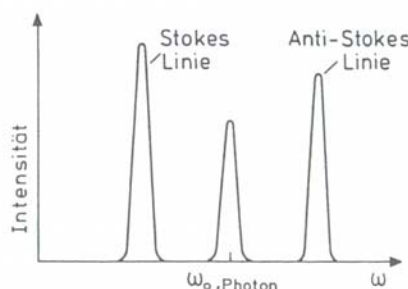


Fig. 2.15 Typisches Spektrum bei der Lichtstreuung an einem Einkristall (Raman-Streuung)

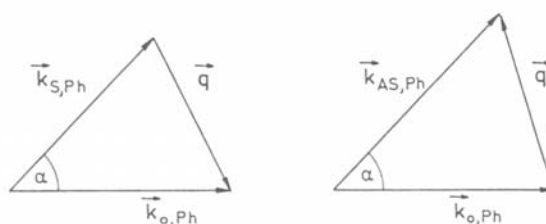


Fig. 2.16 Vektordiagramm zur Phononenanregung und -vernichtung bei der Raman-Streuung. $\vec{k}_{S,Ph}$ ist der Wellenzahlvektor einer Stokes-Linie, $\vec{k}_{AS,Ph}$ derjenige einer Anti-Stokes-Linie

4.2 Spezifische Wärme

4.2.1 Phononenstatistik

Die Energie einer Gitterschwingung ist gequantelt. Ein einzelnes Energiequant wird Phonon genannt; je nach Art der Anregung unterscheidet man weiter thermisch und optisch angeregte Phononen. Die Energie eines Schwingungszustandes mit der Frequenz ω_q ist

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

Der Term $\frac{1}{2} \hbar \omega$ ist die Nullpunktsenergie des Oszillators. Die Quanten- oder Besetzungszahl n gibt an, mit wie vielen Phononen ein bestimmter Schwingungszustand mit der Wellenzahl q besetzt ist. Um den Beitrag U der gesamten Schwingungszustände zur inneren Energie des Festkörpers, d.h. zur thermischen Energie des Festkörpers, angeben zu können, müssen wir über alle Energien E_n summieren und ferner berücksichtigen, dass für die Besetzungszahl der statistische Mittelwert \bar{n} benutzt werden muss:

$$U = \sum_q \bar{n} \hbar \omega_q$$

Die Summe muss hier über alle Wellenvektoren q und alle möglichen Polarisationszustände erfolgen. Die Nullpunktsenergie wurde hier vernachlässigt, da der Beitrag zu U gering ist. Den Mittelwert \bar{n} der Besetzungszahl erhält man nach der statistischen Quantenmechanik als Verteilung von n Quanten auf N unabhängige Oszillatoren bei der Temperatur T in Form einer Planck-Verteilung:

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp(\hbar \omega_q / k_B T) - 1}$$

Phononen unterliegen also als nicht unterscheidbare (Quasi-) Teilchen der Bose-Einstein-Statistik. Zur Planck-Verteilung gelangt man, wenn man vom Boltzmann-Faktor für die Verteilung von $n+1$ angeregten Oszillatoren zur Zahl der Oszillatoren im Zustand n ausgeht:

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = \exp(-\hbar \omega / k_B T)$$

Dann ist das Verhältnis von Oszillatoren im Zustand n zur Gesamtzahl aller Oszillatoren, d.h. die Besetzungswahrscheinlichkeit des Schwingungszustandes mit der Quantenzahl n gleich

$$\frac{N_n}{\sum_{s=0}^{\infty} N_s} = \frac{\exp(-\hbar \omega / k_B T)}{\sum_{s=0}^{\infty} \exp(-s \hbar \omega / k_B T)}$$

Die mittlere Besetzungszahl \bar{n} ist dann gegeben durch

$$\bar{n} = \frac{\sum_{s=0}^{\infty} s \exp(-s \hbar \omega / k_B T)}{\sum_{s=0}^{\infty} \exp(-s \hbar \omega / k_B T)}$$

Benutzt man die folgenden Summationen, wobei $x = \exp(-\hbar\omega/k_B T)$

$$\sum_s x^s = \frac{1}{1-x} \quad , \quad \sum_s s x^s = \frac{x}{(1-x)^2}$$

so erhält man die Planck-Verteilung

$$\bar{n} = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_q/k_B T) - 1}$$

4.2.2 Zustandsdichte

Mit der Planck-Verteilung lautet die thermische Energie des Festkörpers nun

$$U = \sum_q \frac{\hbar\omega_q}{\exp(\hbar\omega_q/k_B T) - 1}$$

Aufgrund der großen Anzahl von Frequenzen ω_q macht es Sinn, anstatt einer Summation über alle Frequenzen ω zu integrieren. Hierzu betrachtet man die Zustandsdichte $Z_i(\omega)$ für den Zweig i des Schwingungsspektrums. Der Beitrag U_i zur thermischen Energie lautet dann

$$U_i = \int_{\omega} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} Z_i(\omega) d\omega$$

Das Problem besteht nun darin, die Anzahl der Schwingungszustände $Z_i(\omega)d\omega$ im Frequenzintervall $d\omega$ zu bestimmen. Für die weitere Betrachtung ist entscheidend, dass reale Kristalle eine endliche Ausdehnung haben, die Anzahl der möglichen Wellenzahlen also ebenfalls beschränkt ist. Im Gegensatz zu den bisherigen Überlegungen in Abschnitt 4.1 muss man also endliche Ketten von Netzebenen berücksichtigen. Alternativ kann man ein unbegrenztes Medium betrachten mit der zusätzlichen Bedingung, dass sich die Lösungen nach einer großen Länge L periodisch wiederholen. Dies soll hier zunächst für ein eindimensionales Problem behandelt werden. Die Kette von N schwingenden Teilchen mit dem Abstand a bildet dann einen Kreis vom Umfang $L = N a$, wodurch die periodische Randbedingung sicher gestellt ist. Setzt man wieder Lösungen der Form

$$u_s = u \exp(-i s q a)$$

an und berücksichtigt die periodische Randbedingung $u_s = u_{s+N}$, also

$$N q a = 2\pi l \quad , \quad l=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

so erhält man als erlaubte Werte für q gerade N unabhängige Werte

$$q = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L}$$

Als Ergebnis findet man also, dass für jedes schwingende Atom gerade ein Schwingungszustand erlaubt ist. In dem Wellenzahlintervall $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ liegen also N Zustände, d.h. genau ein Zustand im Intervall $2\pi a/N = 2\pi/L$.

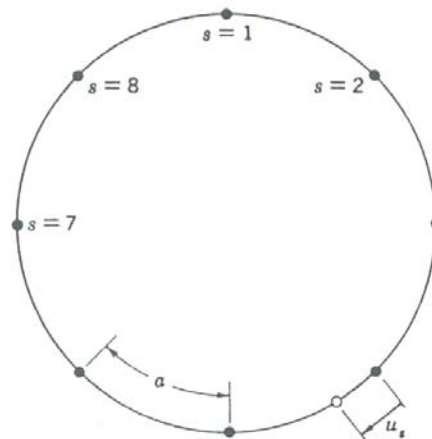


Bild 4 Gegeben sind N Teilchen auf einem Kreis. Die Teilchen können schwingen, als ob sie durch elastische Federn verbunden wären. In Grundsicherungen hat die Auslenkung u_s des Atoms s die Form $\sin sKa$ oder $\cos sKa$: Diese beiden Schwingungsformen sind voneinander unabhängig. Infolge der geometrischen Periodizität des Kreisrings lautet die Randbedingung $u_{N+s} = u_s$ für alle s . Also muß NKa ein ganzzahliges Vielfaches von 2π sein. Für $N = 8$ sind die erlaubten unabhängigen Werte von K gleich $0, 2\pi/8a, 4\pi/8a, 6\pi/8a$ und $8\pi/8a$. Der Wert $K = 0$ hat nur für die Kosinus-Glieder Bedeutung, da $\sin s0a = 0$. Der Wert $8\pi/8a$ hat ebenfalls nur für die Kosinus-Glieder Bedeutung, da $\sin s8\pi/8a = \sin s\pi = 0$. Die drei anderen Werte von K sind sowohl für Sinus- als auch für Kosinusschwingungen erlaubt, so daß sich insgesamt acht erlaubte Eigenschwingungen für die acht Teilchen ergeben. Die periodische Randbedingung führt also auf einen erlaubten Schwingungszustand pro Teilchen, genau wie die Randbedingung für feste Enden in Bild 3. Hätten wir die Schwingungszustände in der komplexen Form $\exp(isKa)$ angenommen, so würde die periodische Randbedingung zu den acht Zuständen mit $K = 0, \pm 2\pi/Na, \pm 4\pi/Na, \pm 6\pi/Na$ und $8\pi/Na$ führen, genau wie in Gleichung (14).

Wendet man entsprechend periodische Randbedingungen auf einen Würfel mit der Kantenlänge L an, so findet man genau einen Zustand bzw. eine Wellenzahl q im Volumen $(2\pi/L)^3$. Mit dem Volumen $V = L^3$ des Festkörpers ist also die Wellenzahldichte ρ_q im reziproken Raum gerade

$$\rho_q = \frac{V}{8\pi^3}$$

Die Anzahl der Zustände $Z_i(\omega) d\omega$ im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$ ist gleich der Wellenzahldichte ρ_q multipliziert mit dem Volumenintegral über d^3q im reziproken Raum:

$$Z(\omega) d\omega = \frac{V}{8\pi^3} \int_{\omega(\vec{q})}^{\omega(\vec{q})+d\omega(\vec{q})} d^3q$$

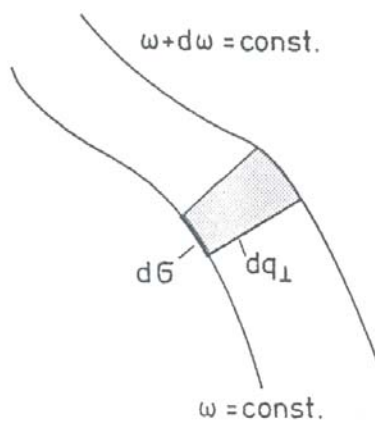


Fig. 2.7
 Zur Herleitung der Zustandsdichte in einem Zweig des Phononenspektrums für ein Frequenzintervall zwischen ω und $\omega + d\omega$ (s. Text)

Das Volumenelement d^3q lässt sich zerlegen in eine Fläche $d\sigma$, auf der $\omega(q)$ konstant ist, und eine hierzu senkrechte Richtung $d\rho_{\perp}$, d.h. $d^3q = d\sigma d\rho_{\perp}$. Benutzt man weiter die Darstellung der Gruppengeschwindigkeit in Form des Gradienten

$$|\text{grad}_{\vec{q}} \omega(\vec{q})| = \frac{d\omega(\vec{q})}{d\rho_{\perp}}$$

so lässt sich die Zustandsdichte schreiben als

$$Z(\omega) = \frac{V}{8\pi^3} \int_{\omega=\text{const.}} \frac{d\sigma}{|\text{grad}_{\vec{q}} \omega(\vec{q})|}$$

Zur Berechnung der Zustandsdichte benötigt man daher die Dispersionsrelation bzw. die Größe der Gruppengeschwindigkeit. Die Zustandsdichte ist dort besonders hoch, wo die Gruppengeschwindigkeit klein wird.

4.2.3 Debyesche Näherung

Da die exakte Berechnung der Zustandsdichte recht komplex ist, benutzt man zur theoretischen Vorhersage von Eigenschaften wie der Wärmekapazität die so genannte Debyesche Näherung. Dieses Verfahren ist allerdings auf Kristalle mit einer einatomigen Basis beschränkt. Dazu fasst man den Kristall als isotropes Kontinuum auf, begrenzt aber gleichzeitig die Anzahl der erlaubten Kreisfrequenzen auf $3N$. Die Brillouin-Zone wird im Debye-Modell also zu einer Kugel. Dies hat zur Folge, dass die Gruppen- bzw. Schallgeschwindigkeit, d.h. die Größe von $|\text{grad}_q \omega(q)|$, unabhängig von der Wellenzahl q ist und für jeden Zweig des Phononenspektrums einen konstanten Wert annimmt.

Ist v_L die Schallgeschwindigkeit für den longitudinalen Zweig und v_T die transversale Schallgeschwindigkeit, so erhält man die genäherte Zustandsdichte

$$Z(\omega) = Z_L(\omega) + Z_T(\omega) = \frac{V}{8\pi^3} \left(\int_{\omega=\text{const.}} \frac{d\sigma}{v_L} + \int_{\omega=\text{const.}} \frac{d\sigma}{v_T} \right) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \omega^2$$

Die Zustandsdichte steigt quadratisch mit der Kreisfrequenz an. Da die Anzahl der Zustände aber auf $3N$ begrenzt ist, muss es eine maximale Kreisfrequenz, die Debyesche Grenzfrequenz ω_D geben:

$$\int_0^{\omega_D} Z(\omega) d\omega = 3N \quad \Leftrightarrow \quad \omega_D = 3 \underbrace{\left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right)^{-1/3}}_{v_s^{-3}} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}$$

Hier ist v_s die mittlere Schallgeschwindigkeit. Die Zustandsdichte lässt sich nun darstellen als

$$Z(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2$$

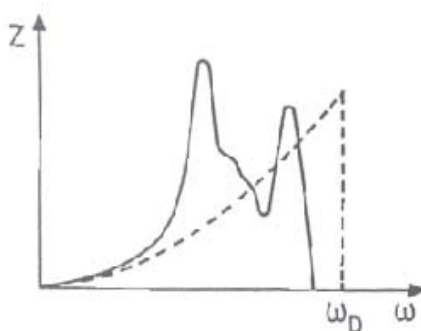


Fig. 2.8
 Zustandsdichte $Z(\omega)$ des Phononenspektrums von Wolfram nach der Gittertheorie (durchgezogene Kurve) und in der Debyeschen Näherung (gestrichelte Kurve)

Son

$$U = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1} \omega^2 d\omega$$

Das auftretende Integral lässt sich allerdings nur dann auswerten, wenn die exp-Funktion genähert werden kann. Dies ist gerade dann der Fall, wenn die Temperatur T groß ist gegen die Debye-Temperatur Θ_D mit $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D$, da dann wegen $\omega < \omega_D$ das Argument der exp-Funktion klein gegen eins ist. Entwickelt man die exp-Funktion bis zur ersten Ordnung, so lässt sich das Integral leicht lösen und man erhält

$$U = 3N k_B T$$

Die spezifische Wärmekapazität eines Festkörpers mit der Masse M ist gegeben durch

$$c = \frac{1}{M} \frac{dU}{dT}$$

Für die spezifische Wärmekapazität erhält man also für große Temperaturen $T \gg \Theta_D$

$$c = \frac{1}{M} 3N k_B$$

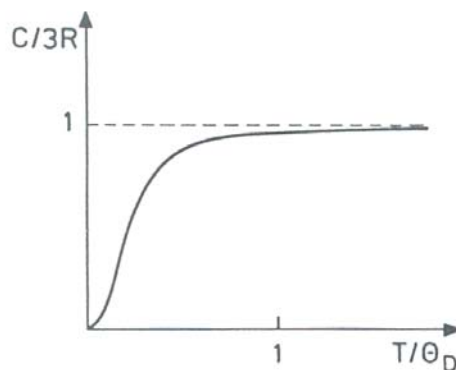


Fig. 2.9
 Molwärme C eines Festkörpers als Funktion der Temperatur in der Debyeschen Näherung. Θ_D ist die Debye-Temperatur, R die Gaskonstante.

Gebräuchlicher ist die Angabe der Wärmekapazität für ein Mol des Festkörpers (Molwärme), d.h. für N_A Teilchen, als Dulong-Petitsches Gesetz

$$C_m = 3 N_A k_B = 3R \approx 25 \text{ J / (mol K)}$$

Hier ist R die Gaskonstante. Für den anderen Grenzfall, dass die Temperatur klein gegen die Debye-Temperatur ist, lässt sich ebenfalls eine Näherung benutzen. Man erhält dann das Debyesche T^3 -Gesetz der Form

$$C_m = \frac{12\pi^2}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

Alternativ zur Debyeschen Näherung kann man oft auch ein von Einstein entwickeltes einfaches Näherungsverfahren benutzen. Dabei betrachtet man ein System aus $3N$ Oszillatoren, die alle die gleiche konstante Frequenz $\omega = \omega_0$ besitzen. Die Zustandsdichte ist in diesem Modell eine δ -Funktion. Die thermische Energie lautet dann einfach

$$U = \frac{3N \hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}$$

und für die spezifische Wärmekapazität gilt

$$c = \frac{3N k_B}{M} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega / k_B T)}{(\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1)^2}$$

Betrachtet man wieder den Grenzfall hoher Temperaturen, $k_B T \gg \hbar \omega$, so folgt hieraus das klassische Dulong-Petitsche Gesetz. Bei tiefen Temperaturen kann die Eins im Nenner vernachlässigt werden und man erhält einen exponentiellen Abfall der spezifischen Wärmekapazität mit der Temperatur. Das Einstein-Modell ist z.B. gut geeignet zur Beschreibung optischer Phononen, bei der $\omega(q)$ und damit auch die Zustandsdichte stark auf eine Frequenz konzentriert ist.

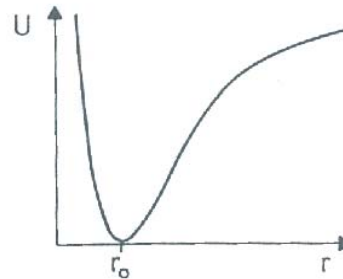
4.3 Thermische Ausdehnung

Bisher wurden bei der Behandlung von Gitterschwingungen nur harmonische Beiträge berücksichtigt, d.h. die potentielle Energie bei der Schwingung von Gitteratomen enthielt nur

quadratische Terme in der Auslenkung. Als direkte Folge hiervon sind die Eigenschwingungen der Phononen völlig entkoppelt. Um aber überhaupt ein thermisches Gleichgewicht des Festkörpers erreichen zu können, ist eine gegenseitige Wechselwirkung der Phononen erforderlich. Eine solche Wechselwirkung erhält man, wenn zusätzlich anharmonische Effekte in Form eines kubischen Potentialterms berücksichtigt werden. Mit der Auslenkung $\rho = x - x_0$ lautet das Potential dann allgemein

$$U(\rho) = a \rho^2 - b \rho^3$$

Fig. 2.11
 Wechselwirkungspotential U zwischen zwei benachbarten Gitteratomen als Funktion des gegenseitigen Abstands



Die jeweiligen Auslenkungen ρ erfolgen, entsprechend ihrer thermodynamischen Wahrscheinlichkeit, nach der Boltzmann-Verteilung, so dass man als Mittelwert erhält

$$\bar{\rho} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho \exp(-U(\rho)/k_B T) d\rho}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-U(\rho)/k_B T) d\rho}$$

Um das Integral auswerten zu können, kann angenommen werden, dass die Anharmonizität $b\rho^3$ klein ist gegen $k_B T$, so dass die exp-Funktion genähert werden kann:

$$\int \rho \exp(-U(\rho)/k_B T) d\rho \cong \int \exp(-a\rho^2/k_B T) \left(\rho + \frac{b\rho^4}{k_B T} \right) d\rho \cong \frac{b(k_B T)^{3/2}}{a^{5/2}} \frac{3}{4} \sqrt{\pi}$$

$$\int \exp(-U(\rho)/k_B T) d\rho \cong \int \exp(-a\rho^2/k_B T) \left(1 + \frac{b\rho^3}{k_B T} \right) d\rho \cong \frac{(k_B T)^{1/2}}{a^{1/2}} \sqrt{\pi}$$

Für die mittlere Auslenkung erhält man somit

$$\bar{\rho} = \frac{3b k_B T}{4a^2}$$

Mit der relativen Längenänderung $\bar{\rho}/x_0$ des Kristalls kann man nun den linearen Ausdehnungskoeffizienten α angeben

$$\alpha = \frac{d}{dT} \frac{\bar{\rho}}{x_0} = \frac{3b k_B}{4a^2 x_0}$$

In diesem einfachen Bild ist der Ausdehnungskoeffizient unabhängig von der Temperatur. Es wird aber unmittelbar klar, dass für Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt, also für $T \rightarrow 0$ die Wärmeausdehnung verschwinden muss.

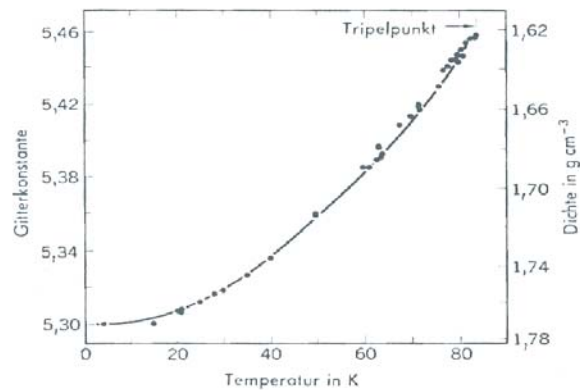


Bild 15 Gitterkonstante von festem Argon als Funktion der Temperatur.

4.4 Wärmeleitung

Anharmonische Effekte lassen sich, ganz analog zur nichtlinearen Optik, besonders anschaulich durch so genannte Drei-Phononen-Prozesse beschreiben. Dabei entsteht durch die Wechselwirkung zweier Phononen ein drittes, oder es werden beide Phononen in ein einziges umgewandelt. Die Anwesenheit eines Phonons verursacht eine periodische Deformation des Gitters, welche durch die anharmonische Wechselwirkung die elastischen Konstanten des Kristalls räumlich und zeitlich moduliert. Ein zweites Phonon spürt diese Modulation und wird daran gestreut; es stellt nach der Streuung das dritte Phonon dar.

Bei Drei-Phononen-Prozessen muss zum einen die Energie erhalten bleiben:

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$$

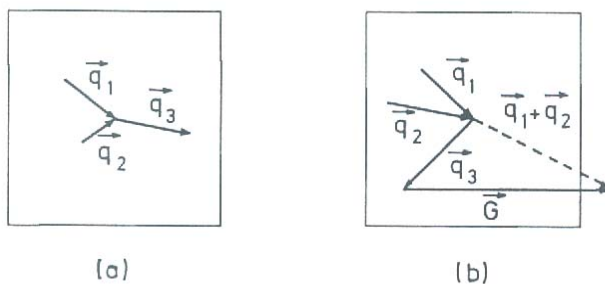


Fig. 2.10 Dreiphononen-Prozesse in einem zweidimensionalen quadratischen Gitter. Die Quadrate stellen die erste Brillouin-Zone dar. (a) Normalprozess, (b) Umklappprozess

Zum anderen gilt die Erhaltung des (Quasi-) Impulses, wobei hier eine elastische Streuung der Phononen in Form des reziproken Gittervektors \vec{G} berücksichtigt werden muss:

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G}$$

Die Größe von \vec{G} ist stets so zu wählen, dass alle q -Werte innerhalb der Brillouin-Zone liegen. Es ist nun eine prinzipielle Unterscheidung möglich, je nachdem ob der reziproke Gittervektor \vec{G} gleich oder ungleich Null ist. Im ersten Fall hat dies zur Konsequenz, dass das durch die Wechselwirkung entstehende Phonon 3 sich mehr oder weniger in die gleiche Richtung ausbreitet wie die Phononen 1 und 2. Diesen Prozess bezeichnet man als Normalprozess. Ist \vec{G} jedoch ungleich Null, so kommt es zu einem Umklappprozess, bei dem das Phonon 3 sich im Wesentlichen entgegengesetzt zu den Phononen 1 und 2 ausbreitet.

Diese Umklappprozesse sind für die Wärmeleitung in Festkörpern von entscheidender Bedeutung. Betrachtet man eine typische Situation, bei der die Enden eines Stabes auf zwei verschiedenen Temperaturen $T_1 \neq T_2$ gehalten werden, so wird unmittelbar klar, dass hierfür ein Gradient in der Phononenkonzentration erforderlich ist. Ein solcher Gradient ist aber nur möglich, wenn der Phononenfluss am heißen Ende bei seiner Ausbreitung zum kalten Ende hin abnimmt. Der zugehörige Impuls des Phononenfluss kann sich nur ändern, wenn der Gesamtimpuls der drei beteiligten Phononen nicht Null ist, d.h. $\vec{G} \neq 0$. Treten also verstärkt Umklappprozesse auf, so erhält man einen endlichen Wärmewiderstand. Im eindimensionalen Medium mit der Wärmeleitfähigkeit λ ist die Wärmestromdichte j gegeben durch

$$j = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

Geht man weiter von der Näherung einer konstanten Schallgeschwindigkeit v_s im Medium aus, so folgt aus der kinetischen Gastheorie die Beziehung

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho_m c v_s \Lambda$$

Hier ist ρ_m die Massendichte, c die spezifische Wärmekapazität und Λ die begrenzte freie Weglänge der Phononen infolge der Umklappprozesse. Bei sehr niedrigen Temperaturen reicht die Energie der beteiligten Phononen nicht aus, um Umklappprozesse zu bewirken. Die Wärmeleitfähigkeit wird dann durch Stöße der Phononen an Gitterdefekten bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit wird in diesem Fall durch das Debyesche T^3 -Gesetz für die spezifische Wärmekapazität c bestimmt.

Bei höheren Temperaturen kommt es zu Umklappprozessen; die spezifische Wärmekapazität c ist dann annähernd konstant. Aus der Abbildung erkennt man, dass hierfür der Betrag $|\vec{q}_{1,2}|$ der Stosspartner mindestens ein Viertel des Durchmessers der Brillouin-Zone betragen muss. Nur dann kann der resultierende Vektor $\vec{q}_1 + \vec{q}_2$ groß genug werden, so dass ein Gittervektor \vec{G} beteiligt sein muss, damit \vec{q}_3 innerhalb der Brillouin-Zone liegt. Einem Impuls von einem Viertel der Brillouin-Zone entspricht in der Debyeschen Näherung gerade eine Energie von $E = \hbar\omega_D/2 = k_B\Theta_D/2$. Da die mittlere freie Weglänge Λ der Phononen umgekehrt proportional zur ihrer Anzahl \bar{n} ist und diese Zahl der Bose-Statistik unterliegt gilt

$$\Lambda \propto \exp(\Theta_D/2T) - 1$$

Für niedrige Temperaturen $T \ll \Theta_D$ erhält man so eine Abhängigkeit $\Lambda \propto \exp(\Theta_D/2T)$, während für große Temperaturen $T \gg \Theta_D$ die Proportionalität $\Lambda \propto 1/T$ gilt.

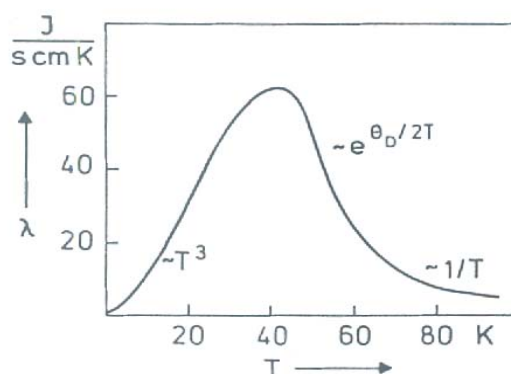


Fig. 2.12
 Wärmeleitfähigkeit λ von synthetischem Korund in Abhängigkeit von der Temperatur

5 Elektronen in Festkörpern

Die Eigenschaften von Metallen werden ganz wesentlich durch quasifreie Elektronen bestimmt. Metalle enthalten zwei Arten von Elektronen: Die Valenzelektronen, die in tief sitzenden Orbitalen an den Gitteratomen lokalisiert sind, und die praktisch frei beweglichen Leitungselektronen, die viele der bekannten Eigenschaften von Metallen bestimmen. Entscheidend für die Bewegung dieser Elektronen ist das Potential, in dem sie sich befinden. Dabei werden die positiv geladenen Atomrümpfe meist als ortsfest angenommen; sie bilden ein streng periodisches Potential. Um die Bewegung der vielen Elektronen in diesem Potential geeignet beschreiben zu können, wird oft die Vereinfachung des Ein-Elektron-Modells benutzt. Dabei wird die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen in Form eines gemittelten Potentials berücksichtigt, das für jedes Elektron gleich ist.

Die einfachste Form eines gemittelten Potentials ist ein über den gesamten Kristall konstantes Potential, das auf das Modell des freien Elektronengases führt. In diesem Modell lassen sich vergleichsweise einfach Eigenschaften wie die spezifische Wärme und Wärmeleitung von Metallen beschreiben. Macht man dagegen einen räumlich periodischen Ansatz für das Potential, berücksichtigt also die Ladungen der ortsfesten Atomrümpfe, so gelangt man zum Bändermodell. In diesem Modell lassen sich z.B. die elektrische Leitfähigkeit der verschiedenen Materialien wie Isolatoren, Halbleiter und Metalle gut erklären.

5.1 Freies Elektronengas

Beim Modell des freien Elektronengases behandelt man die Elektronen als Teilchen mit Wellencharakter, also als quantenmechanische Teilchen. Der Einfluss der Ionenrümpfe wird vernachlässigt. Für frei im Kristall bewegliche Elektronen erhält man ebene Wellen als Eigenzustände. Verwendet man weiter periodische Randbedingungen, so gelangt man zu normierbaren Eigenfunktionen.

Zur Berechnung der Zustandsfunktionen und Energieeigenwerte wird zunächst das eindimensionale Problem behandelt. Die Elektronen befinden sich in einem Potentialtopf der Breite L und dem Potential $U = 0$ im Intervall $[0, L]$; außerhalb ist das Potential unendlich hoch. Der Hamilton-Operator enthält die kinetische Energie

$$H = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen sind ebene Wellen

$$y_k = \exp(i k x)$$

$$y_k = \sin(k x) + \cos(k x)$$

mit den Eigenwerten

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

Das Potential habe periodische Randbedingungen

$$\mathbf{y}(0) = \mathbf{y}(L)$$

so dass wir normierte Lösungen erhalten

$$\mathbf{y}_n = A \sin(n\mathbf{p} x/L)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\mathbf{p}}{L} \right)^2$$

Jeder Energiezustand kann nach dem Pauli-Prinzip mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden.

Nun wird der Potentialtopf auf drei Dimensionen mit den Kantenlängen (a,b,c) erweitert. Der Hamilton-Operator lautet dann

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right)$$

und die periodischen Randbedingungen

$$\mathbf{y}(x, y, z) = \mathbf{y}(x + L, y, z) = \mathbf{y}(x, y + L, z) = \mathbf{y}(x, y, z + L)$$

Dies führt auf die folgenden Zustände und Energien

$$\mathbf{y}_n = A \sin(n_x \mathbf{p} x/L) \sin(n_y \mathbf{p} y/L) \sin(n_z \mathbf{p} z/L)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 \mathbf{p}^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

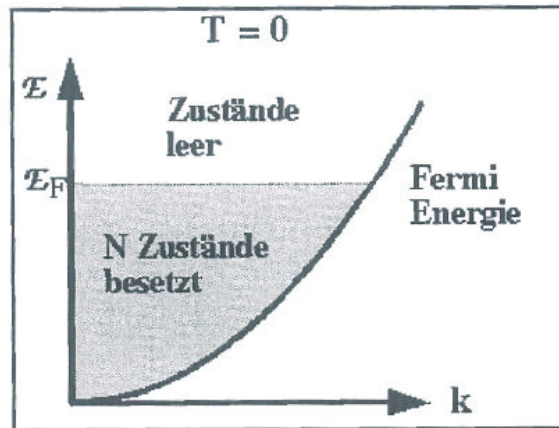
Alternativ kann man zur Beschreibung komplexe Zustände benutzen:

$$\mathbf{y}_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

$$\vec{k} = \frac{2\mathbf{p}}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

Wegen des endlichen Volumens $V = L^3$ sind die Zustände normierbar und die k -Werte lauten dann

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\mathbf{p}}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \end{aligned}$$



Dies sind die Basisfunktionen der Elektronen in einem Kristall der Kantenlänge L . Die Energie steigt quadratisch mit $|\vec{k}|$ an. Im Grundzustand für $T = 0$ sind N Elektronen auf die $N/2$ niedrigsten Energien verteilt. Die für $T = 0$ maximal mögliche Energie ist die Fermi-Energie E_F und die zugehörige Wellenzahl ist k_F . Die besetzten Zustände füllen also im reziproken Raum eine Kugel mit dem Volumen V_k aus:

$$V_k = \frac{4}{3} \pi k_F^3$$

Die Anzahl der Elektronen N in dieser Kugel ist wegen des Spins gleich der doppelten Zahl der Zustände. Das Zustandsvolumen ist wieder $V_z = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$, siehe Kap. 4.2.2. Daher gilt

$$N = 2 \frac{V_k}{V_z} = 2 \frac{\frac{4}{3} \pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V k_F^3}{3\pi^2}$$

Hieraus erhält man für den Kugelradius k_F und die Fermi-Energie E_F

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

Die Fermi-Energie hängt also von der Dichte N/V der Zustände ab. Häufig parametrisiert man die Fermi-Energie in der Form

$$k_B T_F = E_F$$

mit typischen Fermi-Temperaturen $T_F \gg 10^5$ K. Da übliche Temperaturen von Festkörpern stets klein gegen die Fermi-Temperaturen sind, braucht man bei der Größe von E_F die Temperatur meist nicht zu berücksichtigen.

Tab. 3.1 Elektronenzahldichte, Fermi-Energie und Fermi-Temperatur für freie Elektronen in einigen Metallen

	Wertigkeit	Elektronenzahldichte [10^{22}cm^{-3}]	Fermi-Energie [eV]	Fermi-Temperatur [K]
Li	1	4,70	4,72	54800
Rb	1	1,15	1,85	21500
Cu	1	8,45	7,00	81200
Au	1	5,90	5,51	63900
Be	2	24,20	14,14	164100
Zn	2	13,10	9,39	109000
Al	3	18,06	11,63	134900
Pb	4	13,20	9,37	108700

Zum Abschluss soll noch die Dichte der Zustände im Energieraum berechnet werden. Die Anzahl der Zustände mit Wellenzahlen kleiner k ist

$$N_k = \frac{V k^3}{3 \mathbf{p}^2}$$

Dann ist die Zustandsdichte im k -Raum

$$Z(k) = \frac{dN}{dk} = \frac{k^2}{\mathbf{p}^2} V$$

Ersetzen wir k durch die Energie $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ so erhalten wir

$$N_E = V \frac{(2mE)^{3/2}}{3\mathbf{p}^2 \hbar^3}$$

und damit die Zustandsdichte im Energieraum

$$Z(E) = \frac{dN_E}{dE} = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\mathbf{p}^2 \hbar^3} \sqrt{E}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmter Zustand der Energie E bei der Temperatur T besetzt ist, wird durch die Fermi-Verteilung angegeben

$$f_o(E, T) = \frac{1}{\exp((E - E_F) / k_B T) + 1}$$

Die Energie E beschreibt hier diskrete Energiewerte.

5.1.1 Thermische Energie der Elektronen

Nach der klassischen Theorie nach Drude, bei der die kinetische Energie wie bei Gasteilchen gerade gleich $3/2 N k_B T$ betragen sollte, würde man deutlich höhere Werte für die Energiezunahme bei Temperaturerhöhung erwarten, als experimentell beobachtet wird. Tatsächlich können nur solche Elektronen Energie aufnehmen, die im Bereich des Fermi-Niveaus liegen, da für alle anderen, energetisch tiefer liegenden Elektronen die benachbarten

Orbitale besetzt sind. Die gesamte Energie des Elektronengases wird beschrieben durch

$$U = \int_0^{\infty} E f_o(E, T) Z(E) dE$$

mit der Zustandsdichte Z und der Besetzungswahrscheinlichkeit f_o .

Für die Berechnung der spezifischen Wärme ist die Änderung von U mit der Temperatur T entscheidend. Daher formen wir den Ausdruck für U um:

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{\infty} E f_o(E, T) Z(E) dE \\ &= \int_0^{\infty} (E - E_F) f_o(E, T) Z(E) dE + E_F \underbrace{\int_0^{\infty} f_o(E, T) Z(E) dE}_{= N = \text{const.}} \end{aligned}$$

Hier wird ausgenutzt, dass die Gesamtzahl N der Elektronen bei jeder Temperatur konstant ist:

$$N = N(T) = N(0) = \int_0^{\infty} f_o(E, T) Z(E) dE = \int_0^{E_F} Z(E) dE$$

Die spezifische Wärmekapazität ist dann

$$\begin{aligned} c &= \frac{1}{M} \frac{dU}{dT} \\ &= \frac{1}{M} \int_0^{\infty} (E - E_F) Z(E) \frac{d}{dT} (f_o(E, T)) dE \end{aligned}$$

mit der Masse M des Festkörpers. Da nur Elektronen im Bereich des Fermi-Niveaus beitragen und die Zustandsdichte in diesem Bereich nahezu konstant ist, d.h. $Z(E) \approx Z(E_F)$, folgt

$$c = \frac{1}{M} Z(E_F) \int_0^{\infty} \frac{(E - E_F)^2}{k_B T^2} \frac{\exp((E - E_F)/k_B T)}{(\exp((E - E_F)/k_B T) + 1)^2} dE$$

Für das Integral gilt mit $x = (E - E_F) / k_B T$

$$\int_0^{\infty} \frac{e^x x^2}{(e^x + 1)^2} dx \cong \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x x^2}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\mathbf{p}^2}{3}$$

Für die Zustandsdichte $Z(E_F)$ erhält man durch Einsetzen den Wert

$$Z(E_F) = \frac{3N}{2 k_B T_F}$$

und damit die spezifische Wärmekapazität

$$c = \frac{1}{M} \frac{\mathbf{p}^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

Der Beitrag der Leitungselektronen zur molaren Wärme ist dann

$$C_m^e = \frac{p^2}{2} \frac{N_A}{N_G} N k_B \frac{T}{T_F}$$

mit der Anzahl der Mole N_A / N_G des Körpers. Vergleicht man diese Größe mit dem Beitrag der Phononen mit Hilfe der Abschätzung

$$C_m^e = \frac{p^2}{2} \frac{N_A}{N_G} \underbrace{N k_B}_R \frac{T}{T_F} \ll C_m = 3 R$$

so wird klar, dass für Temperaturen $T \ll T_F$ der phononische Anteil deutlich überwiegt. Erst bei sehr tiefen Temperaturen wird der elektrische Beitrag vergleichbar groß. Benutzt man für Phononen das Debyesche T^3 -Gesetz, so ist die gesamte Molwärme von der Form

$$C_{m, ges} = \frac{p^2}{2} \frac{N}{N_G} R \frac{T}{T_F} + \frac{12 p^2}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

$$= a \cdot T + b \cdot T^3$$

Trägt man also $C_{m, ges} / T$ auf gegen T^2 so erhält man eine Gerade.

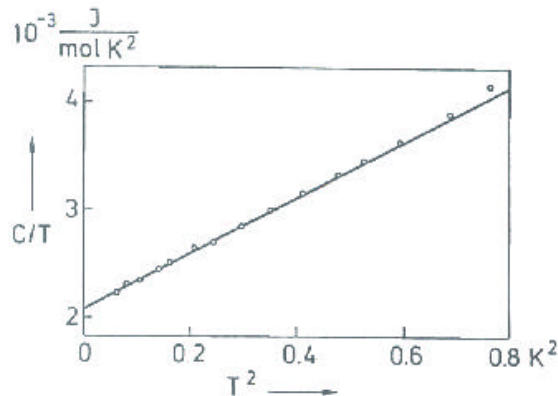


Fig. 3.1 Experimentelle Werte der Molwärme C von Kalium für tiefe Temperaturen. Aufgetragen ist C/T gegen T^2 (nach Lien, W.H.; Phillips, N.E.: Phys.Rev. 133A(1964)1370).

5.1.2 Wärmeleitung von Metallen

In Metallen überwiegt fast immer der Beitrag der Leitungselektronen zur Wärmeleitung. Benutzt wird wieder der aus der kinetischen Gastheorie bekannte Ansatz für die Wärmeleitfähigkeit

$$l = \frac{1}{3} r_m c v_s \Lambda$$

mit der Dichte $r_m = M / V$ und der spezifischen Wärmekapazität c .

Nur die Elektronen im Bereich der Fermi-Kante tragen zur Wärmeleitung bei, so dass man die Geschwindigkeit v_s durch die Fermi-Energie ausdrücken kann:

$$v_s = \sqrt{2m E_F}$$

Schreibt man weiter für die Elektronenzahldichte $n = N_e / V$ und die freie Flugzeit $t = L / v_s$ zwischen zwei Stößen, so erhält man für die Wärmeleitfähigkeit den Ausdruck

$$\mathbf{l} = \frac{\mathbf{p}^2}{3} \frac{nk_B^2 T t}{m}$$

Auch wenn in diesem einfachen Modell die Bandstruktur vernachlässigt wird, beschreibt dieser Ausdruck zumindest bei höheren Temperaturen die experimentellen Befunde richtig.

5.1.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wird hier zunächst im Bild freier Elektronen diskutiert. Elektrischer Strom beruht auf der Bewegung der freien Elektronen im Metall. Die Reaktion der Elektronen auf ein elektrisches Feld bestimmt den Zusammenhang von Strom und angelegter Spannung. Die Kraft auf ein (freies) Elektron im elektrischen Feld lautet

$$\vec{F} = m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \vec{E}$$

und bewirkt eine gleichmäßige Beschleunigung. Im Impulsraum gilt dann

$$\vec{k}(t) - \vec{k}(0) = -e/\hbar \vec{E} t$$

Ein einzelnes Elektron kann, außer direkt an der Fermi-Kante, nicht beschleunigt werden. Da die Felder auf alle Elektronen wirken, wird jedoch die gesamte Fermi-Kugel beschleunigt.

Elektronen werden so lange beschleunigt, bis sie bei Stößen mit dem Gitter ihre kinetische Energie in Form von thermischer Energie, d.h. zur Phononenanregung abgeben. Ist t die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen, so erreichen die Elektronen im Mittel den Impuls

$$d\vec{k} = -e/\hbar \vec{E} t$$

Die Fermi-Kugel wird also im k -Raum um $d\vec{k}$ verschoben. Für die Geschwindigkeit der Elektronen gilt

$$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m_e} = -\frac{e \vec{E} t}{m_e}$$

und damit folgt für die Stromdichte \vec{j}

$$\vec{j} = -e n \vec{v} = n e^2 t \vec{E} / m_e$$

mit n als Dichte der Leitungselektronen.

Die Proportionalitätskonstante ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit

$$\mathbf{s} = n e^2 \mathbf{t} / m_e$$

Entscheidend ist also die Zeit \mathbf{t} oder die freie Weglänge der Elektronen zwischen zwei Stößen. Letztere hat typische Werte von einigen hundert Angström und kann in hochreinen Metallen bei tiefen Temperaturen einige cm betragen. In der bisherigen Beschreibung wurde jedoch noch nicht berücksichtigt, dass die Zeit \mathbf{t} für Kristallelektronen durchaus verschieden sein kann und insbesondere von der Energie abhängt. Auch wurde für die Masse m die Masse freier Elektronen angesetzt, was nicht der wirklichen Situation entspricht. Im Abschnitt 5.3 soll daher ein verfeinertes Bild der elektrischen Leitfähigkeit entwickelt werden, welches die Bandstruktur der Metalle berücksichtigt.

Für das Verhältnis von Wärme- und elektrischer Leitfähigkeit erhält man das Wiedemann-Franz-Gesetz

$$\frac{\mathbf{l}}{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{p}^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

Beiträge zum spezifischen Widerstand \mathbf{r} liefern die Streuung an Phononen und die Streuung an Kristallfehlern

$$\mathbf{r} = \frac{1}{\mathbf{s}} = \mathbf{r}_{ph} + \mathbf{r}_{def}$$

Bei niedrigen Temperaturen tragen nur Kristalldefekte zum Widerstand bei. Erst bei höheren Temperaturen treten Stoßprozesse mit Phononen auf, wobei Energie- und Impulserhaltung gelten

$$E_k = E_{k'} \pm \hbar \mathbf{w}(\bar{q})$$

$$\bar{q} = \bar{k} - \bar{k}'$$

Praktisch werden nur Elektronen mit Energien in der Nähe der Fermi-Kante gestreut, da nur hier freie Zustände zur Verfügung stehen. Für die Elektronen ist die Streuung dabei nahezu elastisch ($E_{\bar{k}} \approx E_{\bar{k}'} \approx 10 \text{ eV} \gg k_B T$)

Die Zahl der Streuprozesse ist proportional zur Anzahl der Phononen

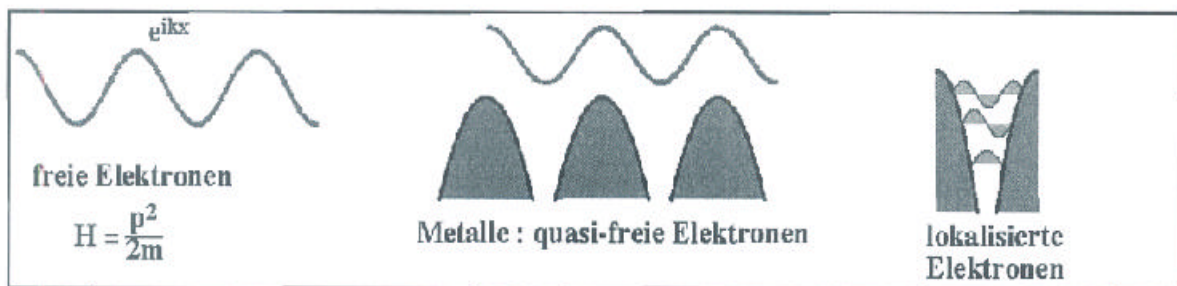
$$\mathbf{r}_{ph} \propto \bar{n} = \frac{1}{\exp(\hbar \mathbf{w} / k_B T) - 1} \approx \frac{1}{1 + \frac{\hbar \mathbf{w}}{k_B T} - 1} = \frac{k_B T}{\hbar \mathbf{w}}$$

Diese Näherung gilt für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur. Der elektrische Widerstand nimmt also mit der Temperatur zu.

5.2 Bändermodell

Das Modell des freien Elektronengases vernachlässigt die Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und den Atomrümpfen vollständig. Trotzdem sind verschiedene Eigenschaften wie Wärmekapazität oder Wärmeleitung mit diesem Modell gut erklärbar. Diskrepanzen mit der experimentellen Wirklichkeit treten aber insbesondere bei der Erklärung von elektrischer Leitfähigkeit, dem Halleffekt oder der Wärmekapazität bei sehr tiefen Temperaturen auf.

Die meisten Differenzen können durch Hinzunahme eines periodischen Potentials der Atomrümpfe erklärt werden. Während im Modell der freien Elektronen der Hamilton-Operator eine Funktion des Impulsoperators ist und die Eigenfunktionen daher nicht-lokalisierete ebene Wellen sind, dominiert für isolierte Atome die potentielle Energie den Hamilton-Operator. Dementsprechend sind die zugehörigen Eigenfunktionen lokalisiert. Ein realer Kristall befindet sich zwischen diesen beiden Extremen: Die kinetische Energie fördert die Delokalisierung, die potentielle Energie die Lokalisierung. Im folgenden Bändermodell nähert man sich dieser "Wirklichkeit" von der Seite der freien Elektronen und betrachtet das Coulomb-Potential der Atomrümpfe als Störung.



Ein räumlich periodischer Ansatz für das Potential im Kristall führt zum Bändermodell der Festkörper. Im Hamilton-Operator wird zusätzlich das periodische Potential $U(\vec{r})$ berücksichtigt:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \right) \mathbf{y}(\vec{r}) = E \mathbf{y}(\vec{r})$$

Sowohl das Potential als auch der gesamte Hamilton-Operator sind invariant gegen eine Translation \vec{R} im Kristallgitter. Man kann ganz allgemein zeigen, dass die Eigenfunktionen $\mathbf{y}(\vec{r})$ sich bei einer Translation um \vec{R} um einen konstanten Faktor $f(\vec{R})$ ändern:

$$\mathbf{y}(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{R}) \mathbf{y}(\vec{r})$$

woraus unmittelbar die folgende Beziehung folgt

$$f(\vec{R}_1 + \vec{R}_2) = f(\vec{R}_1) f(\vec{R}_2)$$

und damit die Lösungsfunktionen $f(\vec{R}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$ mit dem Wellenvektor \vec{k} der Elektronen.

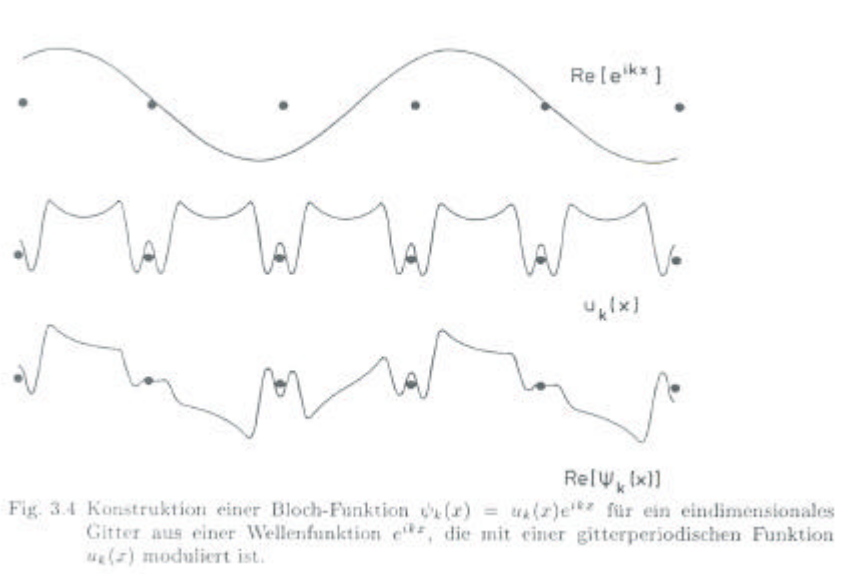
Damit erhält man das Blochsche Theorem

$$\mathbf{y}_k(\vec{r} + \vec{R}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \mathbf{y}_k(\vec{r})$$

bzw. die Bloch-Funktion

$$\mathbf{y}_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_k(\vec{r})$$

mit $u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r})$



Der Wellenvektor \vec{k} der Elektronen kann größer sein als die Ausdehnung der Brillouin-Zone. Er lässt sich aber durch Subtraktion eines reziproken Gittervektors auf den Bereich der Brillouin-Zone reduzieren. Die Darstellung der Energieeigenwerte der Elektronen erfolgt dann in Form eines reduzierten Energieschemas, bei dem jedem Wellenvektor \vec{k} mehrere Energiewerte zugeordnet werden.

Zur weiteren Beschreibung wird das periodische Gitterpotential als Fourier-Reihe entwickelt

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

Da $U(\vec{r})$ eine reelle Funktion ist, gilt für die Koeffizienten $U_{-\vec{G}} = U_{\vec{G}}^*$. Die Summe konvergiert relativ schnell, da die Größe der Koeffizienten $U_{\vec{G}}$ mit $|\vec{G}|^{-2}$ abnimmt.

Eine Eigenfunktion der Schrödinger-Gleichung für ein Potential mit periodischer Störung ist die allgemeine Bloch-Funktion

$$\mathbf{y}_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}}(\vec{k}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung liefert dann

$$\frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}'} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{G}' + \vec{k})^2 - E(\vec{k}) \right) u_{\vec{G}'}(\vec{k}) \exp(i(\vec{G}' + \vec{k}) \cdot \vec{r}) + \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'} \exp(i\vec{G}' \cdot \vec{r}) \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}}(\vec{k}) \exp(i(\vec{G}' + \vec{k}) \cdot \vec{r}) = 0$$

Diese Gleichung wird multipliziert mit $1/\sqrt{V} \exp(-i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r})$ und über das Volumen V integriert, wobei man folgende Beziehung ausnutzt

$$\frac{1}{V} \int_V \exp(i\vec{A} \cdot \vec{r}) dV = \mathbf{d}_{\vec{A},0}$$

Die obere Summe wird also aufgelöst für $\vec{G}' = \vec{G}$, die untere über \vec{G}' wird aufgelöst für $\vec{G}' = \vec{G} - \vec{G}'$, so dass gilt

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - E(\vec{k}) \right) u_{\vec{G}}(\vec{k}) + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G} - \vec{G}'} u_{\vec{G}'}(\vec{k}) = 0 \quad (*)$$

In der folgenden Näherung soll abgeschätzt werden, welche Koeffizienten $u_{\vec{G}}(\vec{k})$ in der obigen Summe dominieren. Für die Energieeigenwerte $E(\vec{k})$ werden dazu die Energien E_0 des ungestörten Problems eingesetzt und in der Summe nur die dominierenden Koeffizienten U_0 und $u_0(\vec{k})$ berücksichtigt:

$$u_{\vec{G}}(\vec{k}) = \frac{U_{\vec{G}} u_0(\vec{k})}{\hbar^2 / 2m \cdot (k^2 - (\vec{k} + \vec{G})^2)}$$

Große Werte $u_{\vec{G}}(\vec{k})$ bekommt man also dann, wenn der Nenner klein wird, wenn also gilt

$$k^2 \cong (\vec{k} + \vec{G})^2 \quad \Leftrightarrow \quad \vec{k} \cdot \frac{-\vec{G}}{2} \cong \left| \frac{\vec{G}}{2} \right|^2$$

Dies sind aber gerade solche Wellenvektoren \vec{k} , die auf dem Rand einer Brillouin-Zone liegen. Hierbei erhält man Brillouin-Zonen höherer als erster Ordnung, indem man die nächst größeren Gittervektoren \vec{G} zur Konstruktion heranzieht. Für \vec{k} -Werte in der Nähe der Grenzflächen der Brillouin-Zone wird also neben $u_0(\vec{k})$ nur der Koeffizient $u_{\vec{G}}(\vec{k})$ spürbar beitragen. Für diese beiden Werte wird daher die obige Gleichung (*) ausgewertet, wobei in der Summe über \vec{G}' ebenfalls nur diese beiden Koeffizienten berücksichtigt werden. Multipliziert man die so erhaltenen Gleichungen miteinander und setzt die Energie E_0 für das ungestörte Problem ein, erhält man als Resultat

$$E(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) \pm |U_{\vec{G}}|$$

Im Bereich der Grenzflächen der Brillouin-Zone kommt es also unter dem Einfluss des periodischen Potentials zu einer Aufspaltung der Energiewerte. Mit zunehmendem Abstand von den Grenzflächen gehen die Energiewerte wieder in die Werte der freien Elektronen über. Die Anzahl der möglichen \vec{k} -Werte ist gleich der Anzahl N der Elementarzellen. Berücksichtigt man weiter den Spin der Elektronen, so gibt es $2N$ mögliche Zustände, von denen bei der Temperatur $T = 0$ gerade alle bis zur Fermi-Energie E_F besetzt sind. In einem vollbesetzten Band ist zu jedem Impuls $\hbar k$ auch der entgegengesetzte Impuls vorhanden. Ein solches Band erlaubt daher auch keinen Stromfluss.

Anschaulich können im Bereich der Grenzflächen der Brillouin-Zone die Elektronenwellen am Kristallgitter Bragg-reflektiert werden. Dabei wird in einem eindimensionalen Bild die Ausbreitungsrichtung einer Elektronenwelle umgekehrt; es entstehen stehende Wellen. Die laufenden Wellen der Form $\exp(\pm i p x/a)$ lassen sich auf zwei verschiedene Arten zu Kosinus- bzw. Sinus-Funktionen kombinieren, also symmetrischen bzw. antisymmetrischen Wellenfunktionen ψ_{\pm} mit entsprechend unterschiedlichen Energieeigenwerten. Im ersten Fall erhält man eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich der positiven Atomrümpfe, im zweiten Fall eine niedrige. Da im ersten Fall die Nähe der Ionenrümpfe in die Coulomb-Energie mit eingeht, erhält man eine entsprechend erniedrigte Energie des Elektrons.

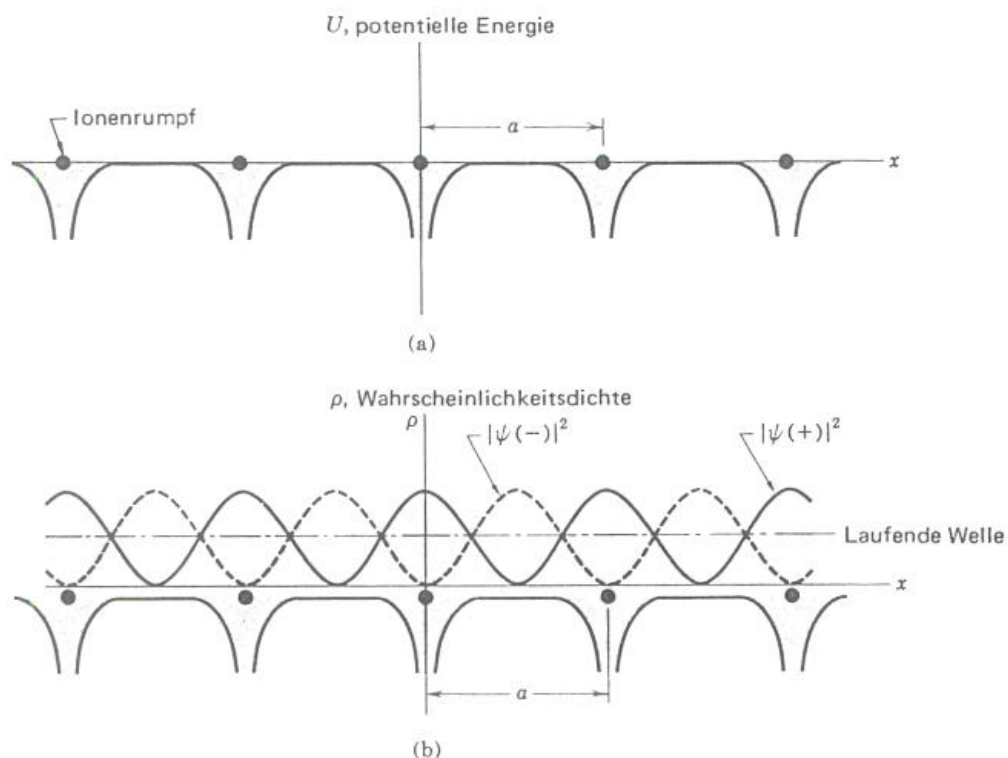


Bild 3 (a) Änderung der potentiellen Energie eines Leitungselektrons im Feld der Ionenrümpfe eines linearen Gitters. (b) Wahrscheinlichkeitsdichte ρ in diesem Gitter für $|\psi(-)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a$; $|\psi(+)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a$ und für eine laufende Welle. Die Wellenfunktion $\psi(+)$ führt zu einer Erhöhung der Ladungsdichte der Elektronen bei den Rümpfen der positiv geladenen Ionen und erniedrigt damit die potentielle Energie im Vergleich mit dem durchschnittlichen Potential, das eine laufende Welle sieht. Die Wellenfunktion $\psi(-)$ erhöht die Ladungsdichte in den Bereichen zwischen den Ionen und zieht Ladung von den Ionenrümpfen ab, dadurch wird die potentielle Energie im Vergleich zu der laufenden Welle erhöht. Dieses Bild ist der Schlüssel zum Verständnis des Ursprungs der Energielücke.

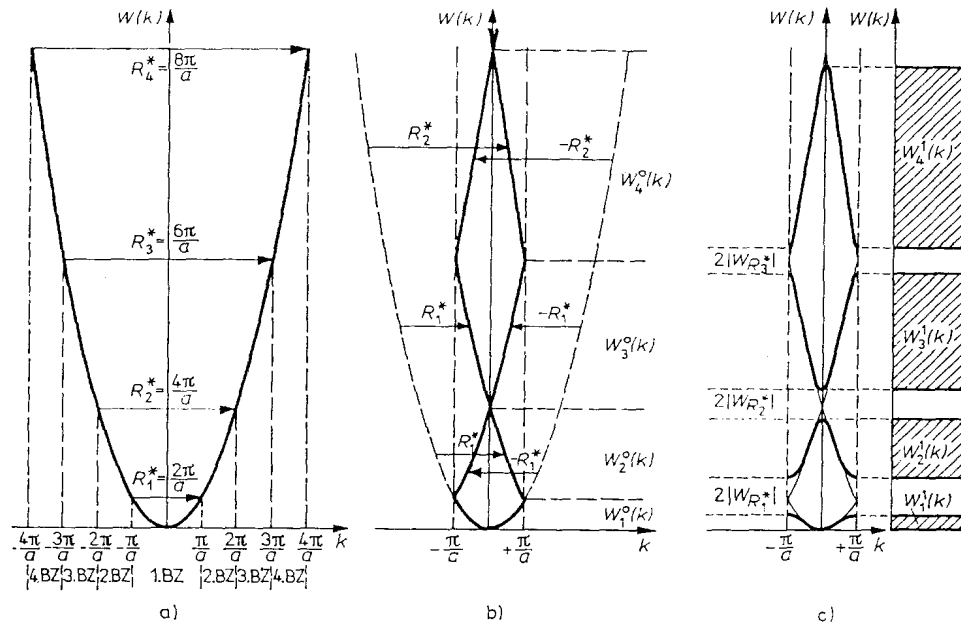


Abb. 6.34

- a) $W(k)$ -Abhängigkeit freier Elektronen im Eindimensionalen
- b) Reduktion der $W(k)$ -Beziehung aus a) auf die 1. Brillouin-Zone
- c) Veränderung der $W(k)$ -Funktion b) unter dem Einfluß des periodischen Gitterpotentials.

Die Existenz von Energiebändern lässt sich auch aus dem Blickwinkel zunächst völlig isolierter gebundener Zustände verstehen. Rückt man die einzelnen Metallionen immer näher zusammen, so beginnen die Elektronen von einem zum anderen Atom zu tunneln, d.h. ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einem bestimmten Atom wird auf die Zeit t begrenzt. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation führt dies auf eine Energieunschärfe von $\Delta E \approx \hbar/t$.

Eine Unterteilung der Festkörper in Isolatoren und Metalle hängt nun davon ab, ob es nur vollständig oder aber auch teilweise gefüllte Bänder im Kristall gibt, d.h. ob die Fermi-Kante in einer Energielücke oder in einem erlaubten Band liegt. Nur bei teilweise gefüllten Bändern ist eine Energieaufnahme der Elektronen in äußeren elektrischen Feldern und damit elektrische Leitfähigkeit möglich. Dagegen ist die Energielücke in Isolatoren zu groß, um durch übliche elektrische Felder überwunden zu werden.

Wenn pro Einheitszelle jeweils ein Elektron an ein Band abgegeben wird, so ist dieses genau halb gefüllt. In diesem Bereich ist die Näherung freier Elektronen recht gut. Die Fermi-Fläche liegt etwa in der Mitte des Bandes. Umfasst die Einheitszelle ein zweiwertiges oder zwei einwertige Atome, so ist das erste Band vollständig gefüllt. Die Fermi-Energie liegt dann gerade in der Bandlücke. Eine Fermi-Fläche liegt zwischen beiden Bändern ist gleichbedeutend mit einer vollständigen Bragg-Reflexion der Elektronen. Das Modell des freien Elektronengases ist nun nicht mehr anwendbar und man erhält entsprechend dem Bändermodell einen Isolator. Es stehen keine freien Impulszustände zur Verfügung, um Elektronen im elektrischen Feld zu beschleunigen. Im Falle von Halbleitern ist der Abstand der Energiebänder relativ klein, so dass einerseits durch thermische Anregung Ladungsträger in das nächste höhere (Leitungs-) Band angeregt werden können. Andererseits können freie Ladungsträger aber auch durch Verunreinigungen mit einer energetischen Lage in der Nähe der Bandkante erzeugt werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Fall eines Halbmetalls, bei dem sich zwei Bänder in der Nähe der Fermi-Kante überlappen und damit freie Ladungsträger (mit allerdings geringer Zustandsdichte) erzeugen.

Die bisherigen Modelle sind natürlich nur relativ einfache Näherungsverfahren zur Berechnung der Bandstruktur von Festkörpern. Für eine genaue Berechnung sind dagegen aufwendigere Modelle und numerische Lösungsverfahren notwendig. Ein Beispiel ist in der folgenden Abbildung für Magnesium gezeigt. Hierbei sind bestimmte Richtungen in der Brillouin-Zone in einer linearen Auftragung aneinander gereiht. Für das fcc- und bcc-Gitter sind diese Richtungen unten dargestellt.

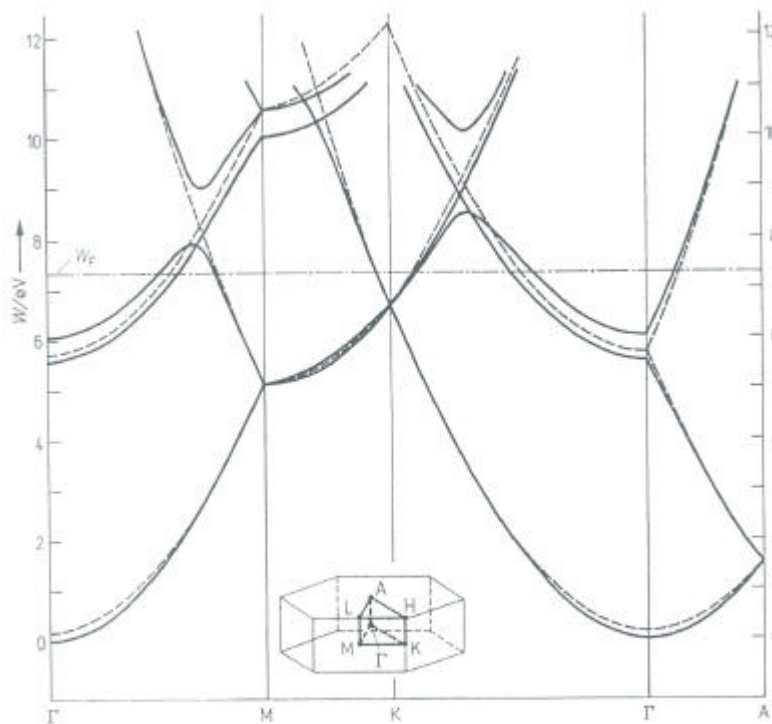


Abb. 6.35

Berechnete Bandstruktur von Magnesium entlang einiger ausgezeichneten Richtungen im k -Raum (nach TAUT, M.; ZIESCHE, P., Phys. Status solidi (b) 78 (1976) 169). Die entsprechende $W(k)$ -Beziehung nach dem Modell freier Elektronen ist für das „Magnesium-Leergitter“ gestrichelt eingezeichnet.

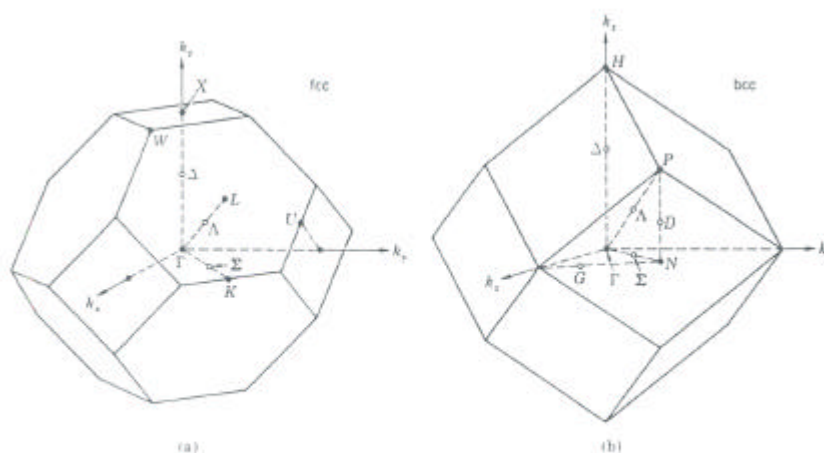


Bild 15 Standardbezeichnungen für Symmetriepunkte und -achsen der Brillouin-Zone im fcc- und bcc-Gitter. Die Zonenmitte liegt bei Γ . In (a) ist X der Grenzpunkt bei $(2\pi/a)$ (100) , L der Grenzpunkt bei $(2\pi/a)$ $(1/2, 1/2, 1/2)$; die Gerade Δ verbindet Γ und X . In (b) sind die entsprechenden Symbole H , P und Δ .

Für das freie Elektronengas erhält man eine quadratische Abhängigkeit der Energie vom Wellenvektor. Entsprechend sind in diesem Modell die Flächen konstanter Energie Kugelschalen im reziproken Raum. Aus dem Bändermodell ergibt sich aber eine Energieabsenkung an den Grenzen der Brillouin-Zone, und damit erhält man auch eine Abweichung von der Kugelgestalt für Elektronen mit Energien im Bereich der Fermi-Energie. Gleichzeitig sind aber gerade diese Elektronen für verschiedene Eigenschaften der Metalle verantwortlich, weshalb im Folgenden die Form dieser Fermi-Flächen genauer untersucht werden soll.

Betrachtet man als einfachstes Beispiel ein fcc-Gitter mit einem Leitungselektron pro Elementarzelle, so kann man die Größe der Fermi-Kugel mit dem Radius k_F vergleichen mit der Ausdehnung der Brillouin-Zone. Das Volumen der Elementarzelle beträgt in diesem Fall ein Viertel der Einheitszelle, also $a^3/4$ und ist gleich dem Kehrwert der Dichte N/V der Leitungselektronen. Damit erhält man für den Radius $k_F \gg 4.91/a$, während der kürzeste Abstand b_{min} der Brillouin-Zone des fcc-Gitters von den Oktaederflächen zum Mittelpunkt etwas größer ist

$$b_{min} = \frac{1}{2} \frac{2\mathbf{p}}{a} \sqrt{3} \approx \frac{5.44}{a}$$

d.h. die Fermi-Kugel der freien Elektronen liegt vollständig innerhalb der Brillouin-Zone. Durch den Einfluss des periodischen Potentials und der damit verbundenen Energieabsenkung der Elektronen im Bereich der Grenzflächen der Brillouin-Zone reicht die Fermi-Fläche aber tatsächlich bis an die Oktaederflächen heran.

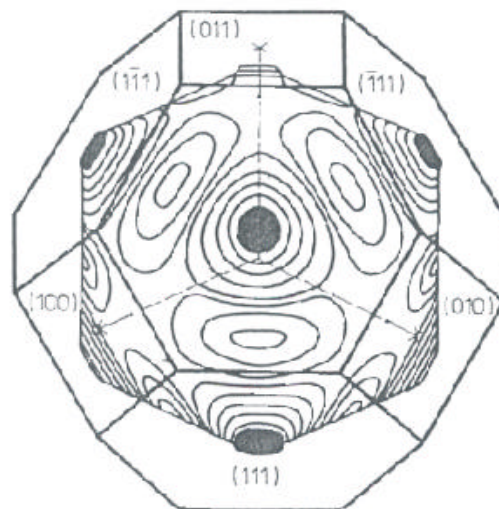


Abb. 8.36
 Fermi-Fläche von Kupfer.

Erhöht man die Anzahl der Leitungselektronen pro Elementarzelle, so können auch Zustände außerhalb der ersten Brillouin-Zone besetzt werden. Dies hängt im Wesentlichen von der Größe der Energielücke zwischen erstem und zweitem Band ab. Bei einer kleinen Energielücke werden z.B. in Richtung der Oktaederflächen zunächst Zustände im zweiten Band besetzt, bevor freie Zustände in anderen Richtungen im ersten Band aufgefüllt werden. Im reduzierten Energieschema liegt dann die Fermi-Energie entlang der L -Richtung im zweiten Band, entlang der X -Richtung aber noch im ersten Band.

5.3 Dynamische Eigenschaften

5.3.1 Bewegungsgleichung und effektive Masse

In diesem Abschnitt wird die Wirkung äußerer Kraftfelder auf die Bewegung der Elektronen untersucht. Hierzu geht man zweckmäßigerweise vom Wellenbild zum Teilchenbild über. Den Elektronen wird dazu eine von der Energie abhängige Teilchengeschwindigkeit zugeordnet. Um die Bewegung im Kraftfeld, insbesondere für Elektronen in der Nähe der Grenzflächen der Brillouin-Zone, richtig zu beschreiben, muss ihnen in Abhängigkeit des Impulses eine effektive Masse zugeordnet werden. Als Erwartungswert für die Teilchengeschwindigkeit erhält man

$$\vec{v} = \text{grad}_{\vec{k}} \mathbf{w}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})$$

Im Bereich der Grenzflächen der Brillouin-Zone verschwindet $\text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})$, d.h. die Wellenfunktionen der Elektronen beschreiben stehende Wellen. Wirkt nun eine äußere Kraft auf das Elektron, so wird ihm die Energie $dE(\vec{k})$ zugeführt

$$dE(\vec{k}) = \vec{F} \cdot \vec{v} dt = \text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot d\vec{k} = \hbar \vec{v} \cdot d\vec{k}$$

Durch die Wirkung der äußeren Kraft \vec{F} ändert sich also der Impuls des Elektrons um

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}$$

Für verschiedene Anwendungsfälle ist es zweckmäßig, die Form der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichung $\vec{F} = m \vec{a} = m \vec{v}$ beizubehalten. Damit gilt

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} (\text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})) = \frac{1}{\hbar^2} \text{grad}_{\vec{k}} \circ (\text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})) \cdot \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{m^*} \vec{F}$$

Das Zeichen \circ meint hier das dyadische Produkt und liefert für zwei n -komponentige Vektoren als Ergebnis eine $n \times n$ -Matrix, d.h. eine Tensorgröße. Für die so definierte effektive Masse m^* erhält man die Darstellung

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{d^2 E}{dk_x^2} & \frac{d^2 E}{dk_x dk_y} & \frac{d^2 E}{dk_x dk_z} \\ \frac{d^2 E}{dk_y dk_x} & \frac{d^2 E}{dk_y^2} & \frac{d^2 E}{dk_y dk_z} \\ \frac{d^2 E}{dk_z dk_x} & \frac{d^2 E}{dk_z dk_y} & \frac{d^2 E}{dk_z^2} \end{pmatrix}$$

Als direkte Folge müssen Kraft und Beschleunigung nicht mehr in dieselbe Richtung zeigen. Insbesondere kann für Elektronen in der Nähe der oberen Bandkante m^* auch ein negatives Vorzeichen haben, so dass die Beschleunigung der äußeren Kraft entgegengesetzt ist.

Mit Hilfe der effektiven Masse lauten nun Energie und Geschwindigkeit der Elektronen

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{m^*} \quad \text{und} \quad v(\vec{k}) = \frac{\hbar k}{m^*}$$

In einem großen Bereich der Brillouin-Zone hat die effektive Masse einen konstanten Wert, der der tatsächlichen Masse m des freien Elektrons entspricht. Erst im Bereich der Wendepunkte der Funktion $E(\vec{k})$, d.h. bei Annäherung an die Grenzflächen der Brillouin-Zone, wird die effektive Masse unendlich groß und kehrt anschließend ihr Vorzeichen um.

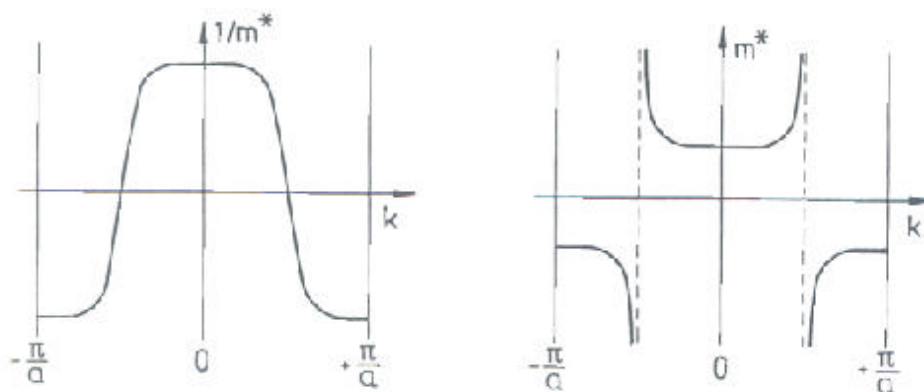


Fig. 3.24 Reziproke effektive Masse $1/m^*$ und effektive Masse m^* eines Kristallelektrons als Funktion der Wellenzahl k für eine Energiefunktion $E(k)$, die der Kurve 1 in Fig. 3.8 entspricht

5.3.2 Defektelektronen oder Löcher

In einem voll besetzten Band existiert zu jedem Elektron mit der Geschwindigkeit $\vec{v}(\vec{k})$ ein solches mit der Geschwindigkeit $-\vec{v}(\vec{k})$. Summiert man über alle Zustände, so ist die mittlere Geschwindigkeit gleich Null. Betrachtet man nun die elektrische Stromdichte in einem nur teilweise gefüllten Band, so lässt sie sich ausdrücken als Summe über die besetzten Zustände im Volumen V mit der Geschwindigkeit $\vec{v}(\vec{k})$, wobei der Faktor zwei den Elektronenspin berücksichtigt

$$\vec{j} = -e \frac{2}{V} \sum_{\vec{k} \text{ besetzt}} \vec{v}(\vec{k}) = e \frac{2}{V} \sum_{\vec{k} \text{ unbesetzt}} \vec{v}(\vec{k})$$

Ein elektrischer Strom lässt sich demnach auch als Bewegung von Defektelektronen oder Löchern mit positiver Ladung beschreiben. In diesem Bild sind entsprechend die Elektronenzustände unbesetzt. Neben dem Ladungsvorzeichen wechseln auch die Vorzeichen der effektiven Masse, $m_p^* = -m_e^*$, der Wellenvektoren, $\vec{k}_p = -\vec{k}_e$, sowie die Anregungsenergie $E_p(\vec{k}_p) = -E_e(\vec{k}_e)$.

5.3.3 Bewegung in magnetischen Feldern: Zyklotronfrequenz

Bewegt sich ein Elektron mit der Geschwindigkeit \vec{v} in einem magnetischen Feld \vec{B} , so wirkt auf das Elektron die Lorentzkraft

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e (\vec{v} \times \vec{B})$$

oder
$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{e}{\hbar^2} (\vec{B} \times \text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k}))$$

Wie auch im realen Raum, so bewegt sich das Elektron im \vec{k} -Raum auf einer Fläche konstanter Energie und senkrecht zu den magnetischen Feldlinien. Die Komponente \vec{k}_{\parallel} des Wellenzahlvektors des Elektrons in Richtung des magnetischen Feldes bleibt konstant. Das Elektron bewegt sich also auf der Schnittkurve der Fermi-Fläche mit der Ebene mit dem Normalenvektor $\vec{k}_{\parallel} / |\vec{k}_{\parallel}|$.

Die Bahnkurve des Elektrons kann geschlossen oder offen sein. Offene Bahnkurven erhält man unter anderem für nicht kubische Kristallsymmetrien. Bei einer geschlossenen Bahn durchläuft das Elektron periodisch die oben beschriebene Schnittkurve. Die Umlaufzeit hängt ab von der Orientierung des magnetischen Feldes und dem Vorzeichen des Vektors $\text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})$, entscheidend ist also ob die Energie (im reduzierten Energieschema) mit größer werdendem \vec{k} zu- oder abnimmt.

Die Umlaufzeit T erhält man, wenn man die obige Bewegungsgleichung über einen kompletten Umlauf integriert

$$dk = \frac{e}{\hbar^2} B \frac{dE}{dk_{\perp}} dt$$

Hier ist dE/dk_{\perp} die Komponente von $\text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})$ senkrecht zu B . Mit den Beziehungen $dA = \oint dk_{\perp} dk$, wobei dA ein Flächenelement in der Bahnebene zwischen den Energiewerten E und $E+dE$ ist, sowie der Umlaufzeit $T = \int dt$ erhält man als Ergebnis für die Zyklotronfrequenz ω_c

$$\omega_c = \frac{2\mathbf{p}}{T} = \frac{2\mathbf{p} e B}{\hbar^2} \frac{dE}{dA} = \frac{e B}{m^*}$$

Hier ist m^* die effektive Zyklotronmasse. Für freie Elektronen ist die Bahnkurve ein Kreis mit der Fläche $A = \mathbf{p} k^2$ und entsprechend $dE/dA = \hbar^2/(2\mathbf{p} m_e)$. Für die Zyklotronfrequenz erhält man dann $\omega_c = eB/m_e$ mit der Elektronenmasse m_e . Experimentell lässt sich die Zyklotronfrequenz durch Resonanzanregung in einem Hohlraumresonator messen. Hieraus erhält man die effektive Zyklotronmasse und daraus unter anderem die effektive Masse sowie Informationen über die Krümmung der Fermi-Flächen.

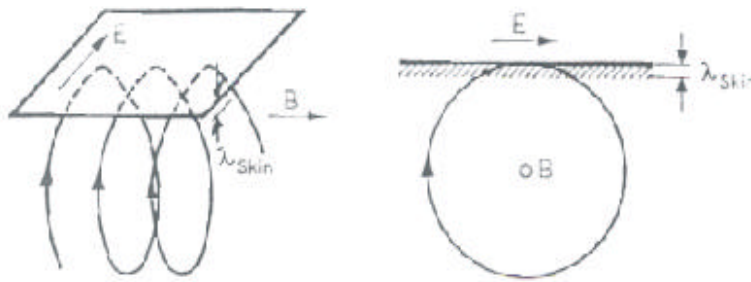


Abb. 8.30

Schematische Darstellung der Anordnung zur Messung der Zyklotronresonanz in einem Metall.

Die Messung der Zyklotronfrequenz geschieht durch Überlagerung eines statischen magnetischen Feldes und eines hochfrequenten elektrischen Feldes. Das magnetische Feld mit Stärken im Bereich von 0.01 bis 0.5 Tesla bewirkt die Kreisbahn der Elektronen. Stimmt die eingestrahlte Frequenz ω der Mikrowelle mit der Zyklotronfrequenz überein, $\omega = n\omega_c$, $n = 1, 2, 3, \dots$, so werden Elektronen phasenrichtig beschleunigt und die Leistung der Mikrowelle entsprechend absorbiert. Die Eindringtiefe des E -Feldes ist aufgrund des Skin-Effektes auf Tiefen l_{skin} von etwa 100 nm begrenzt. Bei Kreisbahnradien von ca. $10 \mu\text{m}$ führt dies auf eine Beschleunigungsstrecke von etwa $1 \mu\text{m}$. Voraussetzung für diese Art der Messung ist es, dass die Elektronen mehrere Umläufe machen, bevor sie durch Stöße relaxieren, dass also die Bedingung $\omega t \gg 1$ erfüllt ist. Dies kann durch genügend große magnetische Felder erreicht werden.

5.3.4 Hall-Effekt

Durch ein äußeres elektrisches Feld wird die Fermi-Kugel um den Vektor

$$d\vec{k} = -e/\hbar \vec{E} \tau$$

verschoben. Durch die elektrische Kraft \vec{F}_e bewegen sich die als freie Elektronen der effektiven Masse m^* beschriebenen Leitungselektronen mit der Driftgeschwindigkeit

$$\vec{v} = \frac{\tau}{m^*} \vec{F}_e = -\frac{e\tau}{m^*} \vec{E}$$

Diese führt auf eine Driftstromdichte der Elektronen

$$\vec{j} = -n e \vec{v}$$

Wirkt zusätzlich noch ein magnetisches Feld auf die Elektronen, so bewirkt die Lorentz-Kraft \vec{F}_l eine zusätzliche Beschleunigung senkrecht zur ursprünglichen Geschwindigkeit:

$$\vec{v} = \frac{\tau}{m^*} (\vec{F}_e + \vec{F}_l) = \frac{e\tau}{m^*} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

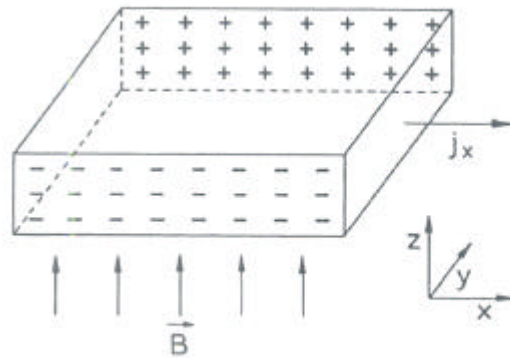


Fig. 3.33 Zur Veranschaulichung des Hall-Effekts, s. Text.

Zeigt das magnetische Feld $B = B_z$ in z -Richtung und schränkt man die Stromdichte $j = j_x$ auf eine Bewegung der Ladungsträger entlang der x -Richtung ein, so erhält man in kartesischen Koordinaten

$$E_y = -\frac{e\tau}{m^*} B E_x = -\frac{1}{ne} B j_x = R_H B j_x$$

mit der Hall-Konstante R_H . Durch die Bewegung der Elektronen baut sich entlang der y -Richtung ein transversales Hall-Feld auf, welches eine weitere Ablenkung durch das magnetische Feld unterdrückt. Im Gleichgewicht driften die Elektronen also entlang der x -Richtung. Durch die Messung der Hall-Konstante lässt sich zum einen über das Vorzeichen entscheiden, ob der Ladungstransport von Elektronen oder von Löchern getragen wird. Zum anderen ist die Größe direkt proportional zur Ladungsträgerkonzentration und damit der Hall-Effekt eine wichtige Untersuchungsmethode für Halbleiter-Kristalle.

6 Halbleiter

Ein Halbleiter unterscheidet sich von den echten Isolatoren durch den geringeren Energieabstand der Bandlücke. In Halbleitern können Elektronen bzw. Löcher durch thermische Anregung ins Leitungs- bzw. Valenzband gelangen. In einem ersten Abschnitt wird die Bandstruktur der technologisch bedeutsamen Halbleitermaterialien Silizium und Germanium diskutiert sowie auf einige wichtige Methoden zur Bestimmung der Bandverläufe hingewiesen.

Die elektrische Leitfähigkeit wird durch die Konzentration von frei beweglichen Ladungsträgern bestimmt. Dabei unterscheidet man Eigenleitung, bei der die Band-Band-Übergänge entscheidend sind, und die Störstellenleitung, bei der die Leitfähigkeit durch Anregung von Ladungsträgern aus sogenannten Akzeptor- oder Donatorniveaus mit energetischen Lagen nahe den Bandkanten erfolgt. Die Berechnung der Ladungsträgerkonzentrationen und der Lage des Fermi-Niveaus erfolgt im zweiten Abschnitt.

In einem letzten Abschnitt werden Nichtgleichgewichtsreaktionen besprochen, wie sie beim Aneinanderfügen von n - und p -leitenden Halbleitermaterialien auftreten.

6.1 Bandstruktur

Isolatoren und auch Halbleitern besitzen (bei $T = 0$) ein vollständig gefülltes Valenzband (VB) und ein vollständig leeres Leitungsband (LB). Die Fermi-Energie E_F liegt demnach in der Bandlücke E_g , die den energetischen Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband bezeichnet. Die Größe der Bandlücke ist aufgrund der thermischen Ausdehnung von Festkörpern temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur ab.

Bei endlichen Temperaturen ($T > 0$) erfolgt eine thermische Anregung von Elektronen ins Leitungsband; es entstehen gleichzeitig frei bewegliche Löcher im Valenzband. Die Anregungswahrscheinlichkeit ist proportional zum Boltzmann-Faktor $\exp(-E_g / k_B T)$:

$$\text{guter Isolator, } E_g = 4 \text{ eV:} \quad \exp(-E_g / k_B T) \approx 10^{-35} \quad (T = 300 \text{ K})$$

$$\text{Halbleiter PbTe, } E_g = 0.3 \text{ eV:} \quad \exp(-E_g / k_B T) \approx 10^{-5} \quad (T = 300 \text{ K})$$

Eine einfache Unterscheidung zwischen Isolatoren und Halbleitern ist über den spezifischen Widerstand möglich. Typische Halbleiter erreichen Werte von $10^{-2} - 10^9 \Omega\text{cm}$, während Isolatoren Werte größer $10^{14} \Omega\text{cm}$ aufweisen. Zu beachten ist hier, dass der spezifische Widerstand stark von der Temperatur abhängt und damit Halbleitereigenschaften zum Teil nur bei entsprechend hohen Temperaturen beobachtet werden. Eine alternative Einteilung ist über die Ladungsträgerkonzentration im Valenzband möglich. Die folgende Abbildung zeigt Werte für reine Materialien. Die tatsächliche Leitfähigkeit wird aber in vielen Fällen durch zusätzliche Dotierung, d.h. durch Störstellenleitung bestimmt.

Wird ein Halbleiter mit Licht bestrahlt, so können Photonen mit Energien größer als die Bandlücke absorbiert werden. Ladungsträger werden so optisch ins Leitungsband angeregt, wenn die Wellenlänge des Lichts ausreichend klein ist

$$\hbar \omega \geq E_g \quad \Leftrightarrow \quad \lambda \leq \frac{hc}{E_g}$$

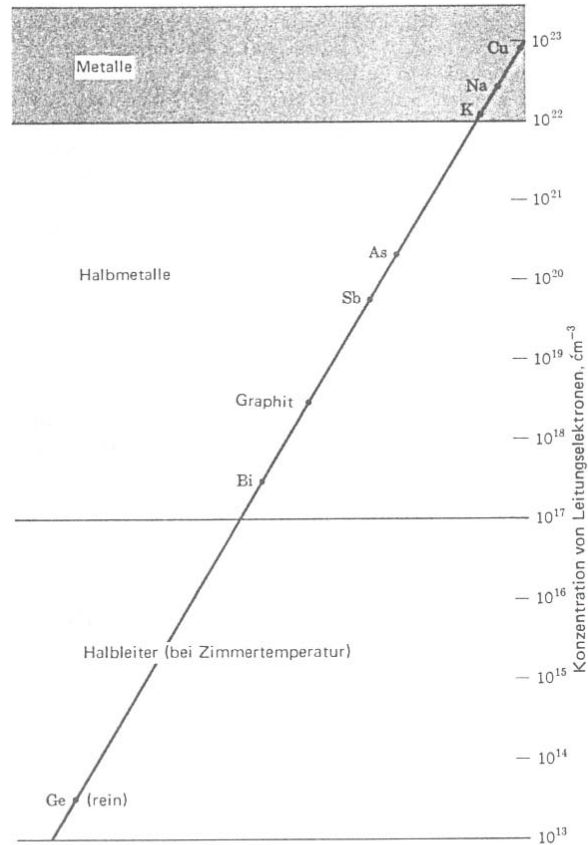


Bild 1 Ladungsträgerkonzentration in Metallen, Halbmetallen und Halbleitern. Der Bereich der Halbleiter kann durch Erhöhen der Konzentration der Fremdatome nach oben ausgedehnt werden. Der Bereich kann auch nach unten ausgedehnt werden und mischt sich eventuell mit dem Isolatorbereich.

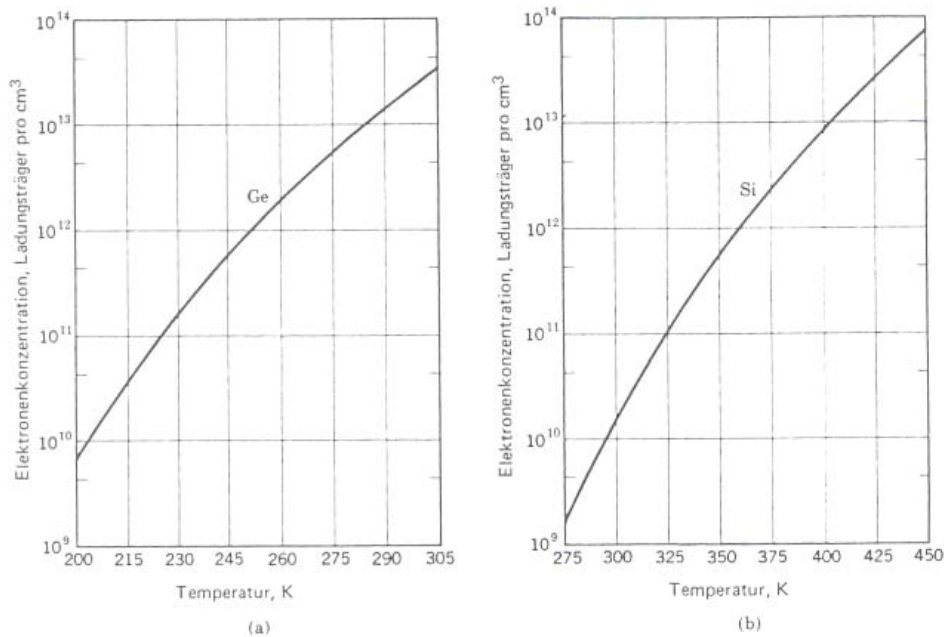


Bild 3 Elektronenkonzentration bei Eigenhalbleitung als Funktion der Temperatur in Germanium (a) und Silizium (b). Bei Eigenhalbleitung ist die Konzentration der Löcher gleich der Elektronenkonzentration. Da die Energielücke in Germanium (0,64 eV) kleiner ist als in Silizium (1,11 eV), ist die Elektronenkonzentration bei Eigenhalbleitung in Ge größer als in Si. (Nach W. C. Dunlap.)

Für Silizium mit einem Bandabstand $E_g = 1.14 \text{ eV}$ ($T = 300 \text{ K}$) beträgt die maximale Lichtwellenlänge $\lambda = 1.09 \text{ }\mu\text{m}$, für Germanium mit $E_g = 0.67 \text{ eV}$ ($T = 300 \text{ K}$) erhält man $\lambda = 1.85 \text{ }\mu\text{m}$. Durch diese Wellenlänge ist z.B. die spektrale Empfindlichkeit von Photodioden (Si, Ge) oder CCD-Arrays (Si) begrenzt, aber auch der Wirkungsgrad von Photovoltaik-Anlagen (Si).

Bei der optischen Anregung müssen Impuls- und Energieerhaltung erfüllt sein. Aufgrund des sehr kleinen Photonenimpulses k_{ph} wird der Impuls des angeregten Elektrons jedoch kaum geändert. Optische Übergänge verlaufen daher vertikal im $E(k)$ -Diagramm. Entscheidend für die optische Absorption ist die Form der Bandlücke. Bei einer direkten Bandlücke liegen sowohl das Maximum der Valenzbandkante als auch das Minimum der Leitungsbandkante bei dem Impulswert $k = 0$. Im Fall einer indirekten Bandlücke liegt dagegen das Minimum der Leitungsbandkante bei einem Impuls $k \neq 0$. Übergänge sind hier nur möglich, wenn ein Phononenimpuls q die Impulsänderung k_e des Elektrons kompensiert. Andererseits kann die Energie des Phonons vernachlässigt werden:

$$\text{Impulserhaltung} \quad k_{ph} = k_e + q \cong 0$$

$$\text{Energieerhaltung} \quad \hbar\omega = E_g + \hbar\omega_q \cong E_g$$

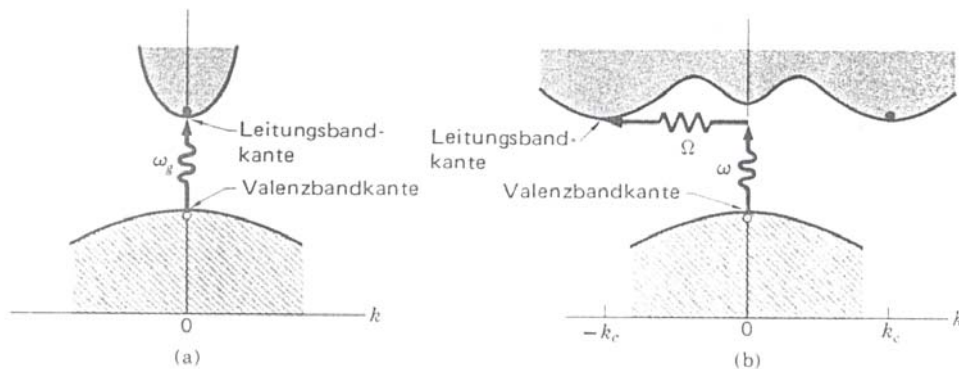


Bild 5 In (a) liegt der tiefste Punkt des Leitungsbandes bei demselben k -Wert wie der höchste Punkt des Valenzbandes. Ein direkter optischer Übergang ist eingezeichnet. Dabei ändert sich k nur unbedeutend, da das absorbierte Photon einen sehr kleinen Wellenvektor besitzt. Die Schwellenfrequenz ω_g für die Absorption durch direkte Übergänge bestimmt die Energielücke $E_g = \hbar\omega_g$. Am indirekten Übergang in (b) sind sowohl ein Photon als auch ein Phonon beteiligt, da die Bandkanten des Leitungs- und des Valenzbandes im k -Raum weit auseinander liegen. Die Schwellenergie für den indirekten Prozess in (b) ist größer als die tatsächliche Bandlücke. Die Absorptionsschwelle für den indirekten Übergang liegt bei $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$. Ω ist hier die Frequenz eines emittierten Phonons mit dem Wellenvektor $\mathbf{K} = -\mathbf{k}_c$. Bei höheren Temperaturen sind bereits Phononen vorhanden, wenn ein Phonon gemeinsam mit einem Photon absorbiert wird, so beträgt die Schwellenergie $\hbar\omega = E_g - \hbar\Omega$. Beachten Sie: Das Bild zeigt nur die Schwellenübergänge. Im allgemeinen können Übergänge zwischen fast allen Punkten der beiden Bänder auftreten, wenn die Wellenvektoren und Energie erhalten bleiben können.

Die Absorption von Photonen ist für direkte und indirekte Bandlücken möglich. Bei sehr niedrigen Temperaturen ist hierzu bei indirekter Bandlücke die Anregung von Phononen erforderlich, während bei höheren Temperaturen auch die Vernichtung von Phononen möglich ist. Die Emission von Photonen ist praktisch nur bei einer direkten Bandlücke möglich, da hier keine Phononen beteiligt sein müssen. Absorptionsprozesse sind auch möglich für Photonenenergien größer als der Bandabstand. Die angeregten Ladungsträger relaxieren unter Abgabe von Energie an Phononen in die Extrema der jeweiligen Bänder. Die optische Absorption erlaubt die präzise Bestimmung von E_g , insbesondere bei direkten Halbleitern. Bei indirekter Bandlücke ist die Absorptionskante dagegen leicht diffus.

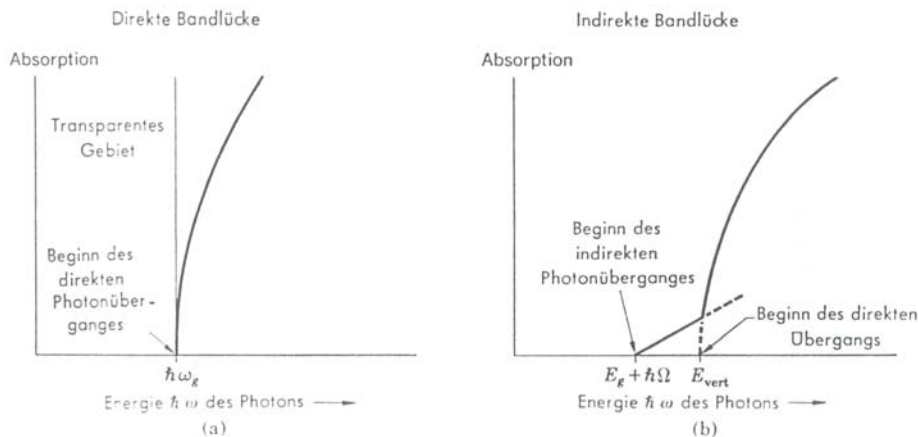


Bild 4 Optische Absorption in reinen Isolatoren am absoluten Nullpunkt. In (a) bestimmt die Absorptionsschwelle die Größe der Energielücke über $E_g = \hbar\omega_g$. In (b) ist die optische Absorption nahe der Schwelle geringer; bei $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$ wird ein Photon absorbiert und drei Teilchen erzeugt: ein freies Elektron, ein freies Loch und ein Phonon der Energie $\hbar\Omega$. In (b) bezeichnet die Energie E_{vert} die Schwelle für die Erzeugung eines freien Elektrons und eines freien Lochs, ohne daß ein Phonon beteiligt wäre. So ein Übergang wird vertikal genannt; er entspricht dem direkten Übergang in (a). Diese Darstellung zeigt nicht die Absorptionslinien, die manchmal beobachtet werden und knapp unter der Schwellenergie liegen. Diese Linien kommen von der Erzeugung eines gebundenen Elektron-Loch-Paares, das ein Exziton genannt wird.

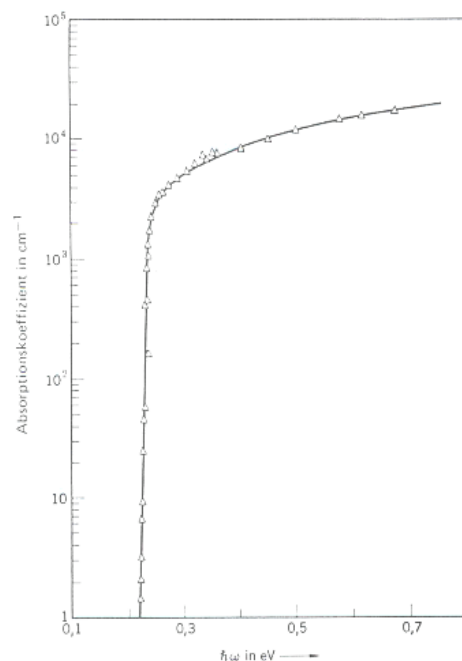
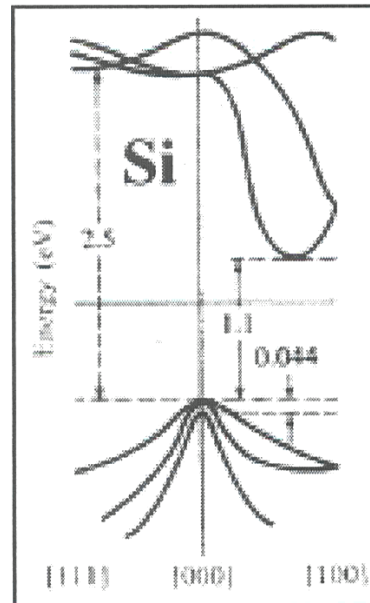
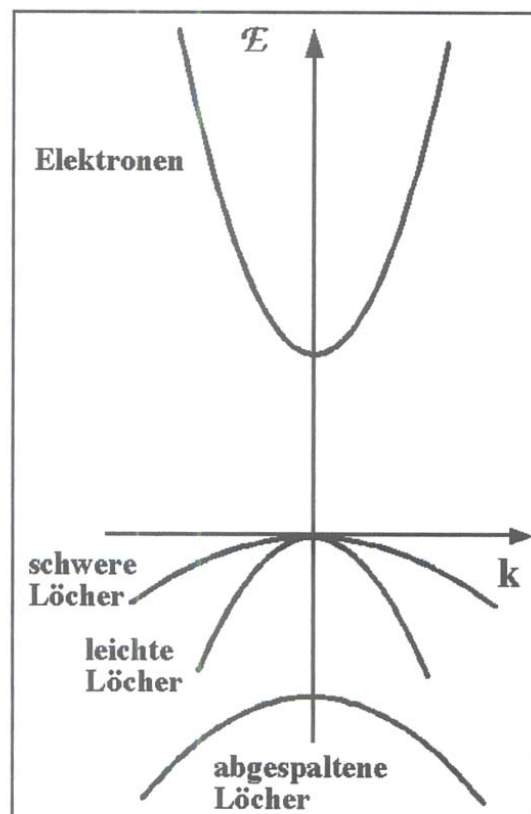


Bild 6 Optische Absorption in reinem Indiumantimonid InSB. Da sowohl Leitungs- als auch Valenzbandkante in der Mitte der Brillouin-Zone bei $k = 0$ liegen, ist der Übergang direkt. Bemerkenswert ist die scharfe Schwelle. (Nach G. W. Gobeli und H. Y. Fan.)

Im Folgenden sollen die Bandverläufe der technisch wichtigen Materialien Silizium und Galliumarsenid kurz erläutert werden. Silizium ist (wie Germanium) ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke $E_g = 1.14 \text{ eV}$ (Si) bei $T = 300 \text{ K}$. Die Valenzbandkante liegt bei $k = 0$ und ist entartet. Diese Entartung ist die Folge der Spin-Bahn-Kopplung der einzelnen Atome, d.h. sie beruht auf der Aufspaltung in die Zustände $P_{3/2}$ und $P_{1/2}$. Das $P_{3/2}$ -Niveau und das hieraus hervorgehende Band ist unter Berücksichtigung des Spins vierfach entartet ($m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$), das $P_{1/2}$ -Niveau ist zweifach entartet. Das $P_{1/2}$ entsprechende Band ist gegenüber $P_{3/2}$ wegen der Spin-Bahn-Kopplung um 0.044 eV abgesenkt.

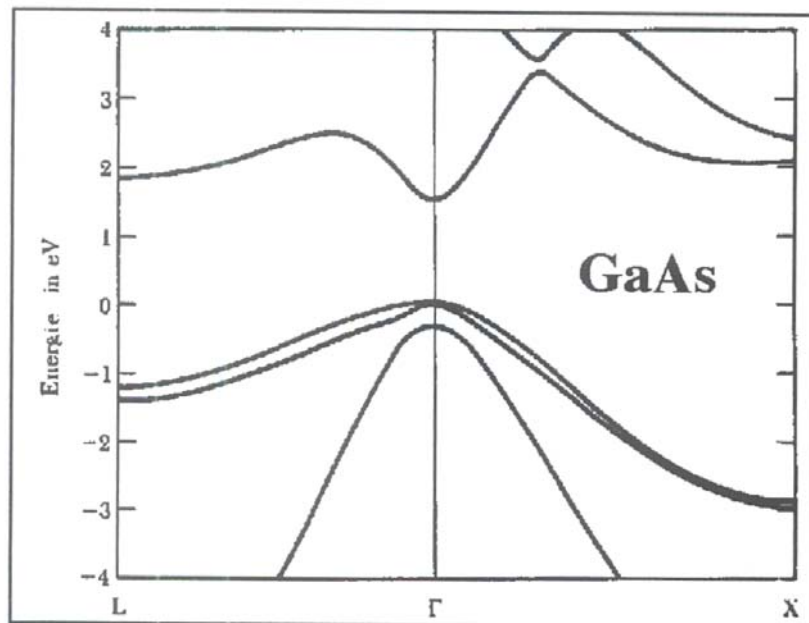


An der Valenzbandkante von Silizium (wie auch für Germanium) fallen zwei Bänder mit unterschiedlicher Krümmung zusammen; man spricht entsprechend von leichten und schweren Löchern. Die zugehörigen Energieflächen („Fermi-Flächen“) sind nahezu sphärisch, so dass eine Zyklotronresonanzmessung unabhängig von der Orientierung des Magnetfeldes ist. Der Begriff „schwer“ ist hier relativ zu den „leichten“ Löchern zu sehen; die schwere effektive Masse ist fast immer geringer als die Masse des freien Elektrons. Die Minima des Leitungsbandes in Silizium liegen entlang der sechs gleichwertigen [100]-Richtungen. Die Energieflächen sind Ellipsoide. Im Fall von Germanium liegen die entsprechenden Ellipsoide entlang der vier gleichwertigen [111]-Richtungen.



In den letzten Jahren entwickeltes poröses Silizium weist eine Nanostrukturierung auf und zeigt erhebliche Abweichungen zu einkristallinem Silizium. Aufgrund der Nanostrukturierung ändert sich die Bandstruktur hin zu einer direkten Bandlücke. Dementsprechend zeigt poröses Silizium Photolumineszenz; es lassen sich in diesem Material Licht emittierende Dioden (LED's) mit Wirkungsgraden von über 1% herstellen.

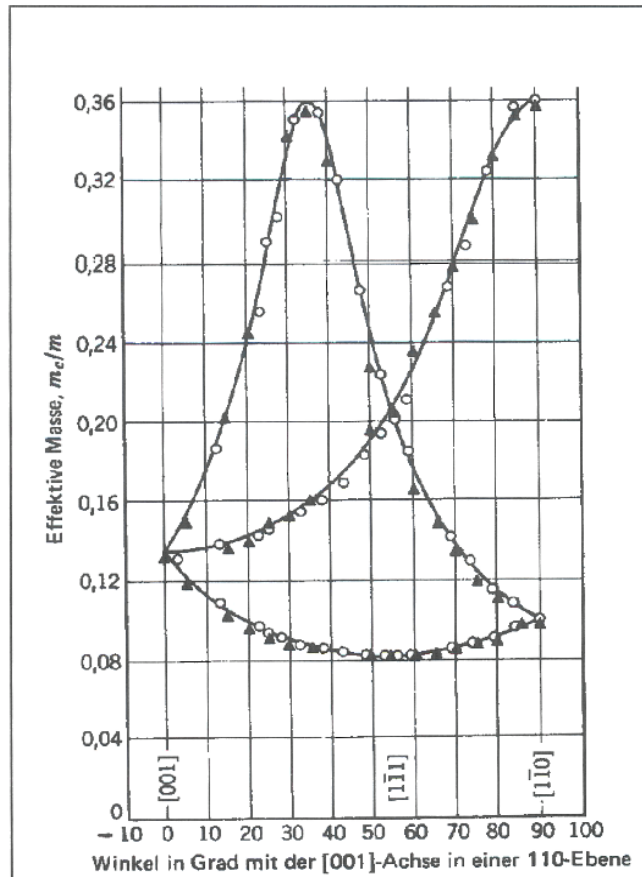
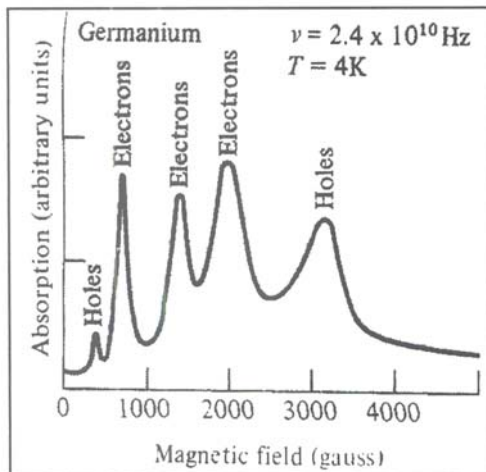
Galliumarsenid (GaAs) ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g = 1.43 \text{ eV}$ ($T = 300 \text{ K}$). Die Struktur des Valenzbandes ist ähnlich der von Silizium und Germanium, allerdings liegt nun das Minimum des Leitungsbandes ebenfalls bei der Wellenzahl $k = 0$. Daher ist in diesem Fall spontane Strahlungsemission ohne Beteiligung von Phononen möglich; dies erlaubt den Bau von Halbleiterlasern. Tatsächlich sind allerdings in Galliumarsenid die notwendigen Schwellstromdichten für den Laserbetrieb sehr hoch, so dass die thermische Belastung des Materials keine hohen Lebensdauern des Lasers erlaubt. Stattdessen verwendet man häufig Doppelheterostrukturen aus InGaAsP mit deutlich niedrigerer Schwellstromdichte.



Eine Bestimmung der Bandkrümmung bzw. der effektiven Masse der Ladungsträger ist über die Messung der Zyklotronresonanz möglich. Die effektive Zyklotronmasse m_c^* hängt von den effektiven Massen der Ladungsträger und dem Winkel ϑ zwischen der Richtung des Magnetfeldes und der Rotationsachse eines Ellipsoids der Fermi-Fläche ab:

$$\frac{1}{m_c^*} = \frac{\cos^2 \vartheta}{(m_t^*)^2} + \frac{\sin^2 \vartheta}{m_l^* m_l^*}$$

Hierbei sind m_t^* und m_l^* die effektiven transversalen und longitudinalen Massen bei Beschleunigung der Ladungsträger entlang der zugehörigen Hauptachsen des Ellipsoids. In Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes werden die den verschiedenen Bändern zuzuordnenden Resonanzen der Elektronen und Löcher beobachtet. Wird für eine bestimmte Resonanz das Magnetfeld konstant gehalten und der Winkel ϑ variiert, so lassen sich wie im folgenden Beispiel für Germanium die transversalen und longitudinalen effektiven Massen ermitteln.



6.2 Ladungstransport

6.2.1 Eigenleitung

In einem reinen Halbleiter wird die elektrische Leitfähigkeit durch die thermische Anregung von Ladungsträgern bestimmt. Die Elektronen- und Löcherdichten seien n und p mit den effektiven Massen m_e^* und m_p^* . Wählt man als Bezugspunkt $E = 0$ die Oberkante des Leitungsbandes, so erhält man für die Zustandsdichte der Elektronen im Leitungsband

$$Z_e(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_g}$$

und entsprechend für die Löcherdichte im Valenzband

$$Z_p(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{-E}$$

Die Ladungsträgerdichte ist gleich der Anzahl Ladungsträger N pro Volumen V . Die Größe N erhält man durch Integration des Produktes aus Zustandsdichte und Fermi-Verteilung über das zugehörige Energieintervall. Daher können die Ladungsträgerdichten geschrieben werden als

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_g}^{\infty} \sqrt{E - E_g} \frac{1}{\exp((E - E_F)/k_B T) + 1} dE$$

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^0 \sqrt{-E} \frac{1}{\exp((E_F - E)/k_B T) + 1} dE$$

Für den Fall der Eigenleitung hinterlässt jedes angeregte Elektron genau ein Loch im Valenzband, es gilt $n = p$. Macht man weiter die berechnete Annahme, dass das Fermi-Niveau E_F einen Energieabstand $\Delta E \gg k_B T$ von den beiden Bandkanten hat, so lässt sich die Fermi-Verteilung durch den Boltzmann-Faktor nähern und man erhält

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_g}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_g}}{\exp((E - E_F)/k_B T)} dE \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \frac{1}{\exp((E_g - E_F)/k_B T)} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{\exp(x)} dx \\ &= 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp(-(E_g - E_F)/k_B T) \end{aligned}$$

Eine entsprechende Gleichung ergibt sich für p . Nutzt man nun die Beziehung $n = p$ für Eigenleitung aus, so bekommt man als Ergebnis die Lage des Fermi-Niveaus

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_p^*}{m_e^*} \right)$$

Bei gleich großen effektiven Massen der Elektronen und Löcher liegt das Fermi-Niveau genau in der Mitte der Bandlücke. Ganz allgemein, d.h. nicht auf den Fall der Eigenleitung beschränkt, gilt die Beziehung

$$n \cdot p = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_p^*)^{3/2} \exp(-E_g/k_B T)$$

Betrachtet man anschließend wieder den Fall der Eigenleitung,

$$n = \sqrt{np} = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_p^*)^{3/4} \exp(-E_g/2k_B T) \propto \exp(-T_0/T)$$

so sieht man, dass die Ladungsträgerkonzentrationen exponentiell mit der Temperatur anwachsen.

6.2.2 Störstellenleitung

Technologische Bedeutung erhalten Halbleiter erst durch die Möglichkeit, durch geeignete Verunreinigungen („Dotierungen“) die Leitfähigkeit gezielt einstellen zu können.

Der Einbau von fünfwertigen Atomen (z.B. P, As, Sb) in z.B. Silizium, Germanium oder Galliumarsenid stellt ein überschüssiges Elektron für den Ladungstransport zur Verfügung. Die zugehörigen Störstellen bezeichnet man als Donatoren. Für das Entleeren dieser Donatoren durch Anregung des Elektrons ins Leitungsband ist nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie E_d erforderlich, d.h. die Lage des Störstellenniveaus $E_g - E_d$ liegt nur leicht unterhalb der Leitungsbandkante E_g , oder $E_d \ll E_g$.

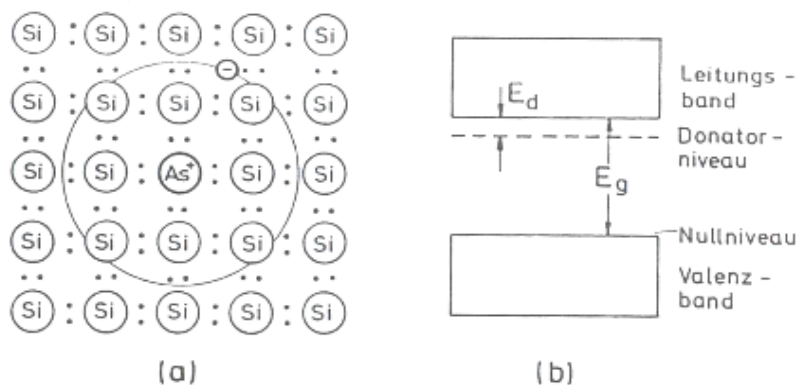


Fig. 3.35 (a) Schematische Darstellung der Wirkung eines As Atoms als Donator in einem Si Kristall, siehe Text. Der „Bohrsche Radius“ der Elektronenbahn ist nicht maßstabsgetreu; er ist in Wirklichkeit mehr als zehnmals so groß wie der gegenseitige Abstand der Si Atome. (b) Energetische Lage des Grundzustands eines Donators. E_d ist seine Ionisierungsenergie.

Die Größe von E_d lässt sich in Analogie zum Bohrschen Atommodell für das Wasserstoffatom abschätzen. Hierzu wird wieder die Masse des freien Elektrons durch die effektive Masse des Leitungselektrons ersetzt. Ferner wird angenommen, dass das Elektron über einen größeren Kristallbereich „verschmiert“ ist und daher statt der Vakuumpermeabilität ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante $\epsilon \epsilon_0$ des Halbleitermaterials Berücksichtigung findet. Die Werte für Silizium lauten $m_e^* = 0.3 m_e$ und $\epsilon = 11.7$. Für das Wasserstoffatom gilt

$$E_n = \frac{m_e e^4}{2 (4\pi \epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

und für die Ionisierungsenergie für $n = 1$ erhält man den bekannten Wert $E_1 = 13.6 \text{ eV}$. Daraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie der Störstelle in Silizium

$$E_d \approx E_1 \frac{m_e^*}{m_e} \frac{1}{\epsilon^2} \approx 30 \text{ meV}$$

Der zugehörige Bohrsche Radius macht Angaben zur Ausdehnung des (noch gebundenen) Leitungselektrons

$$r_d = \frac{4\pi \epsilon \epsilon_0 \hbar^2}{m_e^* e^2} = \epsilon \frac{m_e}{m_e^*} r_B \approx 20 \text{ \AA}$$

mit dem Bohrschen Radius $r_B = 0.53 \text{ \AA}$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons erstreckt sich also über viele Elementarzellen.

In analoger Form lassen sich auch dreiwertige Atome wie etwa B, Al, Ga oder In einbauen und erzeugen so Akzeptorstörstellen. Es entstehen nahezu frei bewegliche Löcher als Ladungsträger. Die energetische Lage ist knapp oberhalb der Valenzbandkante.

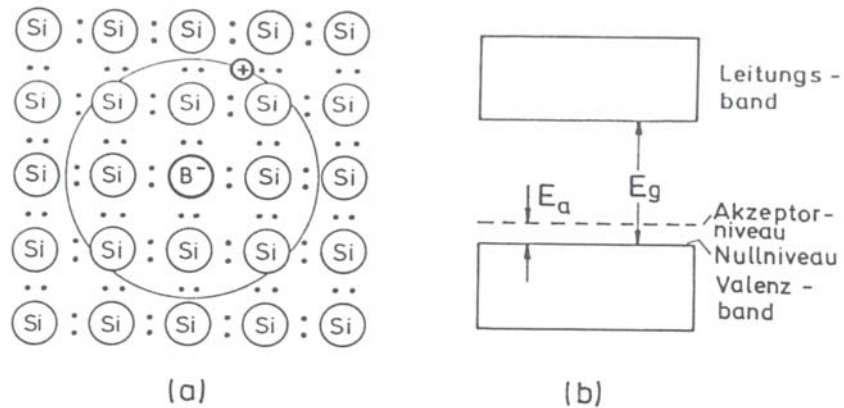


Fig. 3.36 (a) Schematische Darstellung der Wirkung eines B Atoms als Akzeptor in einem Si Kristall, siehe Text. (b) Lage des Grundzustands eines Akzeptors. E_a ist seine Ionisierungsenergie.

Baut man gleich viele Donatoren wie Akzeptoren in den Halbleiter ein, so heben sie sich in ihrer Wirkung gegenseitig auf – die von den Donatoren zur Verfügung gestellten Elektronen würden vollständig von den Akzeptorniveaus eingefangen. Eine Störstellenleitung erfordert also immer ungleiche Dotierungskonzentrationen. Bei dominierenden Donatoren erhält man Elektronenleitung und sogenannte n -Halbleiter, bei überwiegender Akzeptorstörstellen entsprechend p -Halbleiter mit Löcherleitung. Aufgrund der thermischen Anregung und der damit verbundenen Eigenleitung besitzt aber auch ein n -Halbleiter eine geringe Konzentration frei beweglicher Löcher. Diese bilden die sogenannten Minoritätsladungsträger, während die Elektronen die Majoritätsladungsträger darstellen. In einem p -Halbleiter sind die Verhältnisse gerade umgekehrt; hier bilden die Löcher die Majoritäts- und die Elektronen die Minoritätsladungsträger.

Für die Beschreibung des Ladungstransports unterscheidet man zwischen den Konzentrationen gefüllter und entleerter Donator- bzw. Akzeptorniveaus. Der Index „0“ bezeichnet dabei die neutrale, also entleerte Störstelle, die Indizes „+“ und „-“ geben das Ladungsvorzeichen gefüllter Störstellen an:

$$n_D = n_D^0 + n_D^+$$

$$n_A = n_A^0 + n_A^-$$

Die zu fordernde Ladungsneutralität ist dann gleichbedeutend mit

$$n + n_A^- = p + n_D^+$$

Gesucht wird wie auch bei der Eigenleitung nach der Lage des Fermi-Niveaus. Betrachtet man zunächst die Donatoren, so wird die Besetzung von entleerten und gefüllten Störstellen durch die Fermi-Verteilung bestimmt:

$$n_D^0 = n_D \frac{1}{\exp((E_g - E_d - E_F)/k_B T) + 1}$$

Da das Fermi-Niveau E_F in der Nähe der Leitungsbandkante liegt, kann die Eins im Nenner in diesem Fall nicht vernachlässigt werden. Die Dichte der entleerten Donatorniveaus ist dann

$$n_D^+ = n_D - n_D^0 = n_D \frac{1}{\exp(-(E_g - E_d - E_F)/k_B T) + 1}$$

In analoger Weise erhält man die Dichte der ionisierten Akzeptorniveaus

$$n_A^- = n_A - n_A^0 = n_A \frac{1}{\exp(-(E_F - E_a)/k_B T) + 1}$$

Hieraus und mit den zuvor abgeleiteten Gleichungen für die Dichten n und p bekommt man eine Bestimmungsgleichung für die Fermi-Energie E_F (n , p , n_A , n_D). Diese ist jedoch nur numerisch oder graphisch zu lösen. Daher soll hier der einfache Fall eines n -Halbleiters bei nicht zu hohen Temperaturen betrachtet werden. Dies erlaubt die Näherungen $n \gg p$ und $n_D \gg n_A$, die Bedingung zur Ladungsneutralität reduziert sich auf $n = n_D^+$. Als Ergebnis erhält man

$$E_F = E_g - E_d + k_B T \ln \left(\frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4n_D}{n_0(T)} \exp(E_d/k_B T)} - 1 \right) \right)$$

$$n = \frac{2n_D}{1 + \sqrt{1 + \frac{4n_D}{n_0(T)} \exp(E_d/k_B T)}}$$

mit der temperaturabhängigen Konstante

$$n_0(T) = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

Bei nicht zu hohen Temperaturen werden die Ausdrücke dominiert durch die Terme, welche die Exponentialfunktion enthalten, und man erhält als Näherung

$$E_F \approx E_g - \frac{1}{2} E_d + \frac{1}{2} k_B T \ln \left(\frac{n_D}{n_0(T)} \right)$$

$$n \approx \sqrt{n_D n_0(T)} \exp(-E_d/2k_B T)$$

Die Fermi-Energie liegt also für $T = 0$ in der Mitte zwischen dem Störstellenniveau und der Leitungsbandkante. Bei hohen Temperaturen macht sich die Eigenleitung mehr und mehr bemerkbar und das Fermi-Niveau wandert wieder in die Mitte der Bandlücke.

6.3 Nichtgleichgewichtsreaktionen

Für fast alle Anwendungen der Mikroelektronik werden Halbleiter benötigt, bei denen die Dotierung und damit das Ladungsvorzeichen der Majoritätsladungsträger sich räumlich ändern. Den einfachsten Fall eines inhomogenen Halbleiters erhält man, wenn ein p - und ein n -leitender Halbleiterbereich in direkten Kontakt miteinander gebracht werden. In einem solchen pn -Übergang diffundieren die jeweiligen Majoritätsladungsträger in den anderen Halbleiterbereich und rekombinieren dort mit den entgegengesetzt geladenen Majoritätsladungsträgern. Hierdurch nimmt die Dichte der freien Ladungsträger in der Kontaktschicht stark ab, man spricht von einer Verarmungsschicht. Auf der n -leitenden Seite bleibt ein Überschuss an positiv geladenen ionisierten Donatoren zurück, während in dem p -leitenden Bereich entsprechend negativ geladene, entleerte Akzeptorniveaus zurückbleiben. Als Folge baut sich ein Raumladungsfeld auf, welches der weiteren Diffusion von Majoritätsladungsträgern entgegengerichtet ist. Die Größe des Raumladungsfeldes hängt ab von der sich aufbauenden Diffusionsspannung V_D und der Breite der Verarmungsschicht.

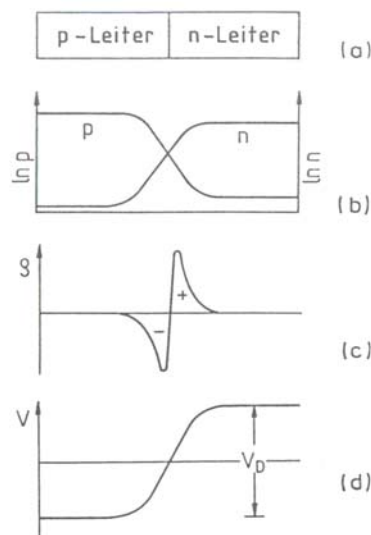


Fig. 3.38
 Elektronendichte n und Lochdichte p , elektrische Raumladungsdichte ρ sowie elektrostatisches Potential V in der Grenzschicht zwischen einem p - und n -Leiter

Betrachtet man das Bandschema eines pn -Übergangs, so kommt es beim Aneinanderfügen von p - und n -Bereich zu einer Verbiegung von Valenz- und Leitungsband. Die energetischen Lagen der Donator- und Akzeptorniveaus bleiben konstant, genauso wie die Größe der Bandlücke. Das Fermi-Niveau muss sich jedoch in den beiden Bereichen angleichen.

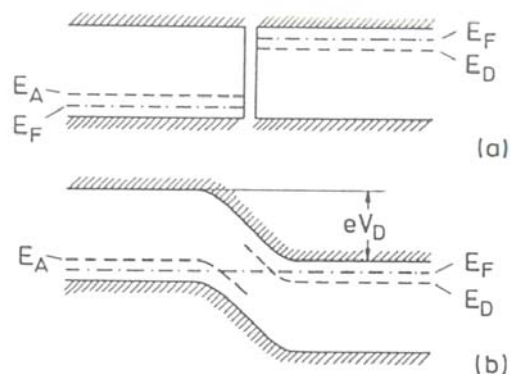


Fig. 3.39 Bänderschema eines p - n -Übergangs, siehe Text. E_F Fermi-Niveau, E_A Akzeptorniveau, E_D Donatorniveau, V_D Diffusionsspannung

Im thermischen Gleichgewicht fließen in einem pn -Übergang stets Ströme durch Löcher- und Elektronenleitung. Man unterscheidet dabei die Generationsströme $I_{e,g}$ und $I_{p,g}$ durch Minoritätsladungsträger, sowie die Rekombinationsströme $I_{e,r}$ und $I_{p,r}$ durch Majoritätsladungsträger. Die Größe der Rekombinationsströme wird bestimmt durch die Anzahl der Ladungsträger, deren Energie ausreicht, die Potentialbarriere eV_D des pn -Übergangs zu überwinden. Im Gleichgewicht, das heißt ohne eine äußere, an den pn -Übergang angelegte Spannung, gilt

$$I_{e,g}(0) + I_{e,r}(0) = 0 \quad \text{und} \quad I_{p,g}(0) + I_{p,r}(0) = 0$$

Hier meint (0) den spannungslosen Fall $U = 0$. Bei Anlegen einer elektrischen Spannung an den pn -Übergang wird das Gleichgewicht gestört; hierbei fällt die Spannung U fast vollständig an der Verarmungsschicht mit ihrer sehr geringen Leitfähigkeit ab. Im Folgenden werden der Sperrfall (Spannung $U < 0$) und der Durchlassfall (Spannung $U > 0$) betrachtet.

Bei negativer äußerer Spannung $U < 0$ gilt für die Rekombinations- und Generationsströme der Elektronen

$$I_{e,r}(U) = I_{e,r}(0) \exp(-e|U|/k_B T)$$

$$I_{e,g}(U) = I_{e,g}(0)$$

d.h. der Generationsstrom bleibt durch die Spannung unbeeinflusst. Der Gesamtstrom ist dann

$$I_e = I_{e,r}(U) + I_{e,g}(U) = I_{e,g}(0) (1 - \exp(-e|U|/k_B T))$$

Bei Anlegen einer negativen Spannung gilt also immer $I_e < I_{e,g}(0)$: Der pn -Übergang sperrt den Stromfluss. Im Fall einer positiven angelegten Spannung $U > 0$ gilt

$$I_e = I_{e,r}(0) \exp(eU/k_B T) + I_{e,g}(0) = I_{e,g}(0) (\exp(eU/k_B T) - 1)$$

Der Strom nimmt exponentiell mit der angelegten Spannung zu. Berücksichtigt man in beiden Fällen noch den Strombeitrag durch die Löcherleitung, so erhält man die beiden Gleichungen für den Sperr- und Durchlassfall:

$$I = I_e + I_p = (I_{e,g}(0) + I_{p,g}(0)) (1 - \exp(-e|U|/k_B T)) \quad , \quad U < 0$$

$$I = I_e + I_p = (I_{e,g}(0) + I_{p,g}(0)) (\exp(eU/k_B T) - 1) \quad , \quad U > 0$$

Die Gleichungen ergeben als Resultat die $I(U)$ -Kennlinie des pn -Übergangs, die auch als Diodenkennlinie bezeichnet wird.

7 Metalle

Die Einteilung von Festkörpern in Metalle, Halbleiter und Isolatoren erfolgt aufgrund einer Abgrenzung bestimmter Merkmale oder Stoffklassen. Diese Abgrenzung ist jedoch nicht scharf, was sich in Begriffen wie Halbmetall oder Halbisolator äußert. Weiterhin ist die Zuordnung eines Festkörpers zu einer Stoffklasse zum Teil abhängig von der Größe bestimmter Zustandsgrößen wie Druck oder Temperatur.

Die Hauptmerkmale eines Metalls sind zum einen eine hohe Elektronenkonzentration. Als Folge davon besitzen Metalle eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie eine hohe Reflexion von elektromagnetischen Wellen des infraroten und sichtbaren Spektrums. Zum anderen zeigen Metalle fast immer eine hervorragende plastische Verformbarkeit. Zu den typischen Eigenschaften gehört ein spezifischer Widerstand mit Werten im Bereich von 1 bis 100 $\mu\Omega\text{cm}$, der mit der Temperatur T anwächst. Metalle erfüllen das Ohmsche Gesetz $j = s E$, das Wiedemann-Franz-Gesetz $l / s T = \text{const.}$ und die Mattiessensche Regel mit einem endlichen Restwiderstand bei tiefen Temperaturen. Metalle zeigen Supraleitung bei sehr niedrigen Temperaturen sowie Elektronenemission bei sehr hohen Temperaturen. Weiter weist das Kristallgitter eine hohe Symmetrie sowie eine hohe Packungsdichte auf. Bei Raumtemperatur liegen etwa 75% aller Elemente im metallischen Zustand vor, die meisten davon als sogenannte Übergangsmetalle mit unvollständig gefüllten d -Schalen ($3d$, $4d$, $5d$). Die häufigsten Kristallgitter sind das kubisch raumzentrierte (krz), das kubisch flächenzentrierte (kfz) und die hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp).

Tabelle 8.1

Verbreitung des metallischen Zustandes bei Elementen

(M – Metall, Ü – Übergangsmetall, H – Halbleiter, I – Isolator, k – kubisch, kr – kubisch raumzentriert, kf – kubisch flächenzentriert, h – hexagonal, d – Diamantstruktur, tr – trigonal, t – tetragonal, r – rhombisch, m – monoklin)

M _h H																			I _h He								
M _{kr} Li																				M _h Be	H _h B	H _d C	I _d N	I _h O	I _k F	I _{kr} Ne	
M _{kr} Na																					M _h Mg	M _{kf} Al	H _d Si	H _k P	H _k S	I _t Cl	I _{kr} Ar
M _{kr} K	Ü _{kf} Ca	Ü _h Sc	Ü _h Ti	Ü _{kr} V	Ü _{kr} Cr	Ü _k Mn	Ü _{kr} Fe	Ü _h Co	Ü _{kf} Ni	M _{kf} Cu	M _h Zn	M _r Ga	H _d Ge	H _{tr} As	H _h Se	I _r Br	I _{kr} Kr										
M _{kr} Rb	Ü _{kf} Sr	Ü _h Y	Ü _h Zr	Ü _{kr} Nb	Ü _{kr} Mo	Ü _h Tc	Ü _h Ru	Ü _{kf} Rh	Ü _{kf} Pd	M _{kf} Ag	M _h Cd	M _t In	M _t H _d Sn	H _{tr} Sb	H _h Te	H _r I	I _{kr} Xe										
M _{kr} Cs	Ü _{kr} Ba	Ü _h La	Ü _h Hf	Ü _{kr} Ta	Ü _{kr} W	Ü _h Re	Ü _h Os	Ü _{kf} Ir	Ü _{kf} Pt	M _{kf} Au	M _{tr} Hg	M _h Tl	M _{kf} Pb	M _{tr} Bi	M _m Po	At	I _{kr} Rn										
M _{kr} Fr	Ü _{kr} Ra	Ü _{kf} Ac																									

Seltene Erden	Ü _{kf} Ce	Ü _h Pr	Ü _h Nd	Ü _h Pm	Ü _h Sm	Ü _{kr} Eu	Ü _h Gd	Ü _h Tb	Ü _h Dy	Ü _h Ho	Ü _h Er	Ü _h Tm	Ü _{kf} Yb	Ü _h Lu
Aktiniden	Ü _{kf} Th	Ü _r Pa	Ü _r U	Ü _r Np	Ü _{kf} Pu	Ü _h Am	Ü _h Cm	Ü _h Bk	Ü _h Cf	Ü _h Es	Ü _h Fm	Ü _h Md	Ü _h No	Ü _h Lw

Tabelle 8.2

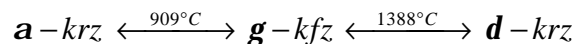
Bevorzugte Gittertypen bei Metallen, Abstände nächster Nachbarn, Koordinationszahlen, Raumerfüllung

Gittertyp	Abstände nächster Nachbarn			Koordinationszahl			Raumerfüllung
	d_1	d_2	d_3	K_1	K_2	K_3	
krz	$\frac{a}{2}\sqrt{3}$	a	$a\sqrt{2}$	8	6	12	0,68
kfz	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	a	$\frac{a}{2}\sqrt{6}$	12	6	24	0,74
hexagonal dichte Kugelpackung ($\frac{c}{a} = 1,633$)	a	$a\sqrt{2}$	$1,63 a$	12	6	2	0,74

7.1 Polymorphismus

Metalle können bei bestimmten Drücken oder Temperaturen reversibel ihren Gittertyp ändern. Diese Eigenschaft nennt man Polymorphismus. Verbunden damit ist im Allgemeinen auch eine Änderung ihrer makroskopischen, insbesondere mechanischen und chemischen Eigenschaften wie Härte, Elastizität und Korrosionsbeständigkeit.

Eisen (Fe) liegt in Abhängigkeit seiner Zustandsvariablen Druck und Temperatur in einer Vielzahl von Phasen vor. Bei Normaldruck kommt es zu einer Phasenumwandlung



Nur in der **a**-Phase zeigt Eisen ferromagnetische Eigenschaften. Bei einer Temperatur $T = 300 \text{ K}$ erfolgt ebenfalls eine Phasenumwandlung in Abhängigkeit des Drucks

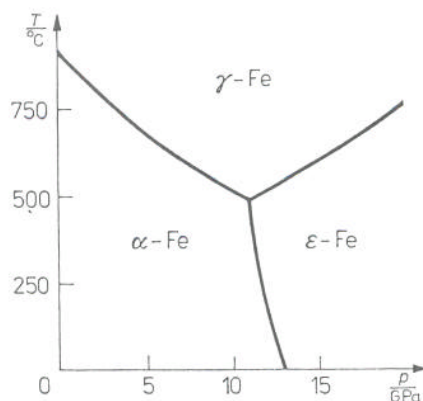
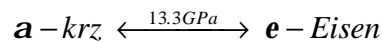
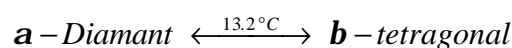


Abb. 8.1

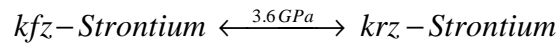
T, p -Polymorphismus des Eisens nach SCHUMANN, H.: Metallografie. — Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1975.

Ein weiteres Beispiel ist die Umwandlung von Zinn (Sn) bei Normaldruck



Bei niedrigen Temperaturen um den Gefrierpunkt ist Zinn chemisch nicht mehr stabil und beginnt zu zerfallen. Dieser Effekt ist als Zinnpest bekannt.

In Abhängigkeit der Zustandsvariablen ist auch ein Übergang vom Metall zum Halbleiter und umgekehrt möglich. Ein Beispiel ist die Umwandlung der Halbleiter Silizium und Germanium bei hohem Druck in metallische Phasen. Umgekehrt verschwindet bei den Metallen Calcium (Ca), Strontium (Sr) und Ytterbium (Yt) bei hohem Druck die Bandüberlappung; sie werden zu Halbleitern:



Im kubisch raumzentrierten Gitter wird Strontium zum Halbleiter.

7.2 Metallische Legierungen

Eine Legierung ist ein kompaktes Gemisch aus Metall/Metall bzw. Metall/Nichtmetall. Eine Legierung kann mehr als zwei Komponenten haben. Legierungen werden in drei Gruppen eingeteilt. Bei Kristallgemischen sind die Legierungspartner untereinander nicht mischbar, während in Mischkristallen zumindest eine unter Umständen auf bestimmte Konzentrationsbereiche eingeschränkte Mischbarkeit vorliegt. Intermetallische Verbindungen liegen dagegen nur für definierte Mischungsverhältnisse (Stöchiometrie) vor

7.2.1 Kristallgemische

Kristallgemische sind heterogene, polykristalline Legierungen aus zwei oder mehr Komponenten, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden. Hierbei fügen sich kleine Einkristalle mit typischen Korngrößen von 10 bis 100 μm lückenlos aneinander, es entsteht ein sogenanntes Gefüge. Die meisten wichtigen Legierungen sind Kristallgemische, da die Löslichkeit von Elementen mit Konzentrationswerten von meist unter 0.01% sehr gering ist. Kristallgemische zeigen isotrope Eigenschaften. Eine Anisotropie kann erreicht werden, wenn z.B. beim Erstarren der Legierung elektrische oder magnetische Felder angelegt werden oder durch nachträgliches Strecken oder Walzen des Werkstoffes.

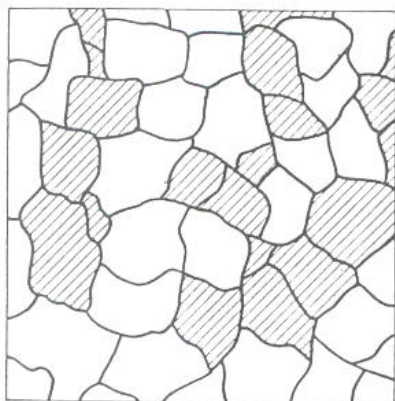


Abb. 8.3
Schnitt durch ein Kristallgemisch bei zwei
Legierungspartnern A und B.

Technologisch besonders interessant sind eutektische Legierungen mit einem vollständigen Übergang von der flüssigen in die feste Phase. Solche Legierungen besitzen ein sehr feinkörniges und gleichmäßiges Gefüge, einen niedrigen Schmelzpunkt und herausragende mechanische Eigenschaften.

7.2.2 Mischkristalle

Bei der Bildung von Mischkristallen unterscheidet man zwei Fälle. Bei Substitutionsmischkristallen baut sich die gelöste Komponente auf Gitterplätzen des Wirtskristalls ein. Die einzelnen Komponenten haben meist den gleichen Gittertyp und ähnliche Atomradien. Es liegen fast immer eine beschränkte Mischbarkeit und Mischungslücken vor. Bei einem Einlagerungsmischkristall erfolgt der Einbau von Atomen auf Zwischengitterplätzen. Dieser Fall tritt auf, wenn die Atomradien der gelösten Komponente klein sind und diese auf die freien Plätze im Wirtsgitter passen. Bei niedrigen Konzentrationen von A bestimmt die Komponente B die Gitterstruktur. Bei hohen Konzentrationen kann es zur Ausbildung von Überstrukturen kommen.

Tabelle 8.3
 Mischbarkeit metallischer Elemente

Li																			
u	Na																		
u	v	K																	
u	sm	m	Rb																
u	sm	m	m	Cs															
Alkalimetalle																			
Ag																			
m	Au																		
sm	m	Cu																	
sm	v	m	Mn																
u	sm	sm	m	Ni															
u	sm	sm	m	m	β Co														
u	sm	km	m	m	m	γ Fe													
v	m	m	v	m	m	m	Pt												
m	m	m	v	m	m	m	m	Pd											
Metalle mit kfz-Gitter																			
α Fe																			
m	V																		
m	m	Cr																	
m	m	m	Mo																
v	-	m	m	W															
v	m	v	m	m	Ta														
v	m	v	m	sm	m	Ti													
v	m	v	m	m	m	m	Nb												
v	v	v	v	v	sm	m	m	Zr											
Metalle mit krz-Gitter																			

u - im flüssigen und festen Zustand nicht mischbar
 km - Mischungslücken im flüssigen und festen Zustand
 m - im festen und flüssigen Zustand lückenlos mischbar
 sm - im festen Zustand Mischungslücke, Eutektikum
 v - intermetallische Verbindung

7.2.3 Intermetallische Verbindungen

Intermetallische Verbindungen besitzen feste Verhältnisse ihrer Bestandteile, aber sehr oft einen stark eingeschränkten Homogenitätsbereich. Dieser Kristalltyp hat besonders für die Halbleitertechnik große technologische Bedeutung. So zeigen viele III/V-Verbindungshalbleiter wie GaAs, InP oder GaP einen sehr scharf beschränkten Zustandsbereich um den Wert 50%.

Ein Beispiel für eine intermetallische Verbindung sind Laves-Phasen vom Typ AB_2 . Ein typischer Vertreter ist die Verbindung $MgCu_2$. Hierbei bilden die A-Atome ein Diamant-Gitter, in dem die B-Atome in Form von Tetraedern eingebettet sind. Jedes B-Atom hat sechs B-Atome als nächste Nachbarn und sechs A-Atome als nur geringfügig weiter entfernte übernächste Nachbarn.

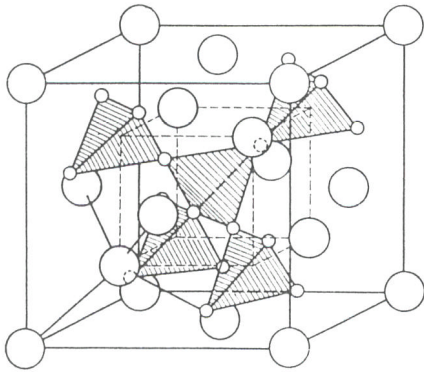


Abb. 8.4
 $MgCu_2$ -Typ (nach SCHULZE, G. E. R.):
 Metallphysik. — Berlin: Akademie-Verlag 1974).

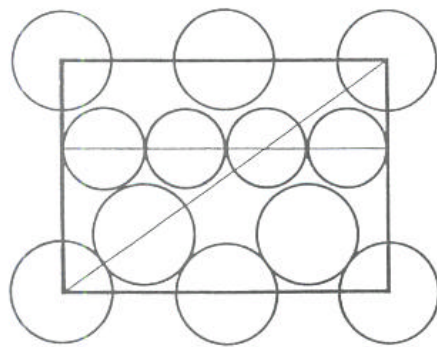


Abb. 8.5
 Schnitt durch die (110)-Ebene des $MgCu_2$ -
 Typs (nach SCHULZE, G. E. R.: Metall-
 physik. — Berlin: Akademie-Verlag
 1974).

In dem gezeigten (110)-Schnitt erkennt man die Anzahl nächster Nachbarn. Weiter lässt sich hieraus das ideale Radienverhältnis von $r_A/r_B = \sqrt{3/2} \approx 1.22$ ableiten. Ein anderes Beispiel für eine intermetallische Verbindung sind die Heusler-Legierungen. Bei dieser Verbindung sind vier kubisch flächenzentrierte Untergitter ineinander verschachtelt. Heusler-Legierungen sind technologisch aufgrund ihrer ferromagnetischen Eigenschaften von Bedeutung.

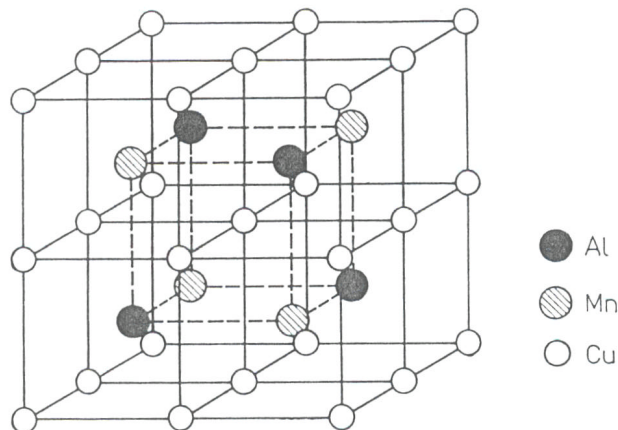


Abb. 8.6
 Struktur der Heuslerschen Legierung Cu_2AlMn (nach SCHULZE, G. E. R.: Metall-
 physik. — Berlin: Akademie-Verlag 1974).

7.3 Zustandsdiagramme

Für ein einzelnes Metall lassen sich die verschiedenen Modifikationen bzw. Phasen durch die zwei Zustandsgrößen Temperatur T und Druck p beschreiben. Für eine k -komponentige Legierung kommen als weitere Zustandsgrößen die Konzentrationen C_i der Einzelkomponenten hinzu:

$$C_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \times 100\%$$

Hier ist N_i die Anzahl der Bausteine der Komponente i , $i = 1, \dots, k$. Meist wird anstatt C_i die Größe N_i als Zustandsgröße benutzt.

Eine Legierung kann in verschiedenen Phasen \mathbf{j} vorliegen. Sie befindet sich im thermischen Gleichgewicht, wenn die Freie Enthalpie G ein Minimum einnimmt. Die Freie Enthalpie oder auch Gibbsches Potential ist die Summe aus innerer Energie U , der Verdrängungsarbeit pV und dem Produkt TS aus Temperatur und Entropie

$$G = U + pV - TS$$

Die Freie Enthalpie wird als Funktion der Zustandsgrößen geschrieben

$$G = G(p, T, N_i) = \sum_{\mathbf{j}} G^{(\mathbf{j})}(p, T, N_i)$$

Das totale Differential für die Phase \mathbf{j} lautet dann

$$dG^{(\mathbf{j})} = \left(\frac{\partial G^{(\mathbf{j})}}{\partial p} \right)_{T, N_i^{(\mathbf{j})}} dp + \left(\frac{\partial G^{(\mathbf{j})}}{\partial T} \right)_{p, N_i^{(\mathbf{j})}} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G^{(\mathbf{j})}}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_k} dN_i^{(\mathbf{j})}, \quad i \neq k$$

Für die Züchtung eines Festkörpers aus der Schmelze gilt recht gut die Näherung $dp = 0$ und $dT = 0$. Für den Wechsel der Teilchenzahl N_i beim Übergang aus der Phase \mathbf{j}_1 in die Phase \mathbf{j}_2 gilt

$$dG = \sum_i \left[\left(\frac{\partial G^{(\mathbf{j}_1)}}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_k} - \left(\frac{\partial G^{(\mathbf{j}_2)}}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_k} \right] dN_i, \quad i \neq k$$

oder $\mathbf{m}^{(\mathbf{j}_1)} = \mathbf{m}^{(\mathbf{j}_2)}$

Im Gleichgewicht hat das Chemische Potential \mathbf{m} jeder Komponente i unabhängig von der Phase \mathbf{j} den gleichen Wert. Bei K verschiedenen Komponenten und F Phasen gibt es insgesamt $2 + F(K - 1)$ Zustandsvariablen, für die $K(F - 1)$ Bestimmungsgleichungen über das Chemische Potential bei Phasenübergängen bestehen. Damit bleiben Z Variablen als Freiheitsgrade des Systems übrig. Die Gibbsche Phasenregel lautet

$$Z = 2 + K - F$$

Als Beispiel wird ein binäres System mit zwei Komponenten betrachtet. Das Phasendiagramm eines solchen Systems wird meist als Funktion der Zustandsgrößen Temperatur T und Konzentration C dargestellt für einen konstanten Druck $p = const.$ Berücksichtigt man daher den festen Druck nicht als Variable des Systems, so erhält man für die Bereiche konstanter einheitlicher Phase eine Fläche mit den zwei Freiheitsgraden T und C , für eine Phasengrenze einen Freiheitsgrad $T(C)$, und für den Tripelpunkt mit drei koexistierenden Phasen einen festen Zustand T_0, C_0 ohne weiteren Freiheitsgrad.

Zur Behandlung von Zustandsdiagrammen sollen einige Grundtypen diskutiert werden. Der einfachste Fall eines Zustandsdiagramms ist die vollständige Mischbarkeit sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand, ein so genanntes Linsendiagramm. Wichtig ist, dass bei Abkühlen der Schmelze bei jeder Temperatur zwischen den Schmelzpunkten T_A und T_B der reinen Komponenten A und B Schmelze und Festkörper unterschiedliche Zusammensetzung haben. In dem gezeigten Diagramm enthält der sich abscheidende Festkörper (Phase α) stets weniger B als in der Schmelze. Die Schmelze wird daher beim Aufwachsen des Kristalls mit der Komponente B angereichert; entsprechend ändert sich im weiteren Verlauf auch die Zusammensetzung des Festkörpers.

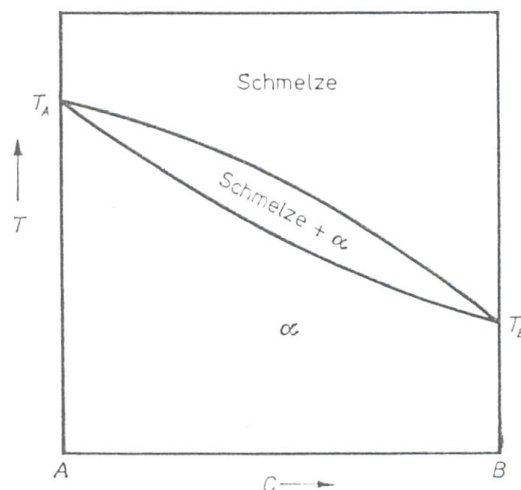


Abb. 8.15
Linsendiagramm.

Eine Messung von Phasendiagrammen kann über Aufheiz- und Abkühlkurven von Kristallen unterschiedlicher Zusammensetzung erfolgen.

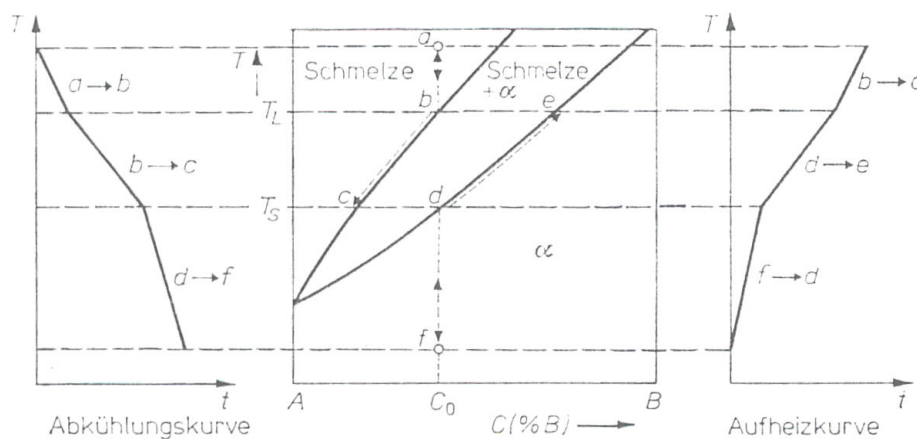


Abb. 8.16
Entstehung und Anwendung eines Zustandsdiagrammes.

Ein anderer einfacher Fall ist die vollständige Unmischbarkeit im festen und flüssigen Zustand (Abb. 8.13). Beim Abkühlen werden Kristalle der reinen Zusammensetzung A abgeschieden. Die Schmelze verarmt an der Komponente A, bis bei der Temperatur T_B die reine Komponente B erstarrt.

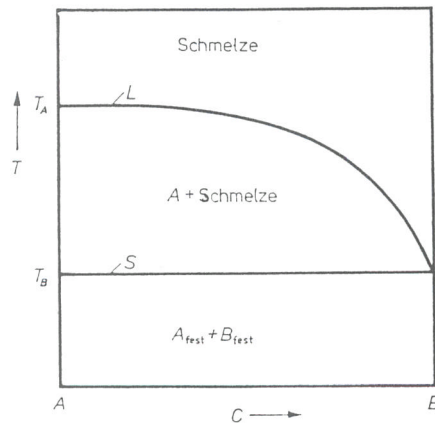


Abb. 8.13
 Vollständige Unmischbarkeit im festen Zustand.

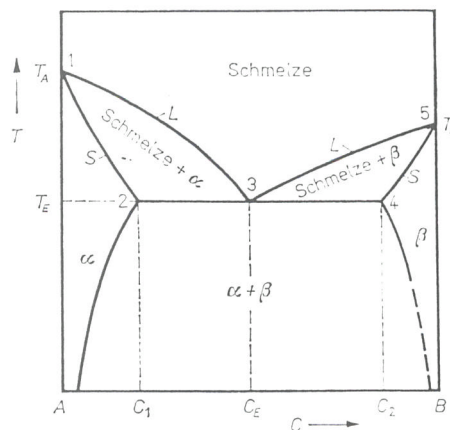


Abb. 8.14
 Mischungslücke im festen Zustand ($\alpha \triangleq$ A-reicher, $\beta \triangleq$ B-reicher Mischkristall).

Technologisch von besonderer Bedeutung sind so genannte eutektische Systeme mit einer Mischungslücke im festen Zustand (Abb. 8.14). Beim Abkühlen der Schmelze läuft das System in den eutektischen Tripelpunkt C_E , bei dem drei Phasen, die Schmelze mit der Zusammensetzung C_E , sowie die festen Phasen **a** und **b** koexistieren. In diesem Punkt fallen Liquiduskurve L und Soliduskurve S zusammen. Es bildet sich ein sehr feinkörniges Gefüge aus den Phasen **a** und **b**. Eutektika besitzen einen niedrigeren Schmelzpunkt als die der reinen Komponenten. Ein Beispiel ist Lötzinn mit der Zusammensetzung 67% Sn und 33% Pb mit dem Schmelzpunkt $T = 183 \text{ }^\circ\text{C}$.

8 Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften von Festkörpern werden durch die Dielektrizitätskonstante oder auch dielektrische Funktion ϵ beschrieben. Interessant ist dabei insbesondere die Frequenzabhängigkeit von ϵ , die unter anderem die optischen Eigenschaften der Materialien bestimmt. Die dielektrische Funktion ϵ beschreibt den Zusammenhang zwischen dielektrischer Verschiebung und elektrischem Feld:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \hat{\epsilon} \vec{E}$$

mit \vec{D} als elektrische Flussdichte und \vec{E} als elektrisches Wechselfeld der Frequenz ω . In dieser Darstellung ist $\hat{\epsilon}$ ein Tensor 2. Stufe; für isotrope Materialien wird ϵ zum Skalar.

Entscheidend für die Materialkonstante ϵ ist die Polarisierbarkeit eines Festkörpers. Für das Vakuum gilt $\epsilon = 1$ und für Festkörper wird $\epsilon \geq 1$. Die verschiedenen Beiträge zur Polarisierbarkeit eines Materials sind die elektronische Polarisation gebundener Elektronen, die ionische Polarisation und die Orientierungspolarisation vorhandener Dipole. Für Metalle und Halbleiter kommt noch eine Polarisation freier Ladungsträger hinzu.

8.1 Polarisation und lokales Feld

Entscheidend für die Polarisation eines Gitteratoms ist das lokale elektrische Feld am Ort des Atoms:

$$\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_{\text{Probe}}$$

Hier ist \vec{E}_{ext} ein äußeres Feld und \vec{E}_{Probe} das durch die Probe verursachte Feld mit

$$\vec{E}_{\text{Probe}} = \vec{E}_N + \vec{E}_L + \vec{E}(\vec{r})$$

wobei \vec{E}_N das Entelektrisierungsfeld durch Polarisation der Probe ist mit $\vec{E}_{\text{ext}} \uparrow \downarrow \vec{E}_N$. \vec{E}_L ist das Lorentz-Feld, das die Änderung des Feldes am Ort des Gitteratoms beschreibt, wenn man es aus der Probe herausnimmt. Ferner berücksichtigt $\vec{E}(\vec{r})$ das (Nah-) Feld am Ort des Gitteratoms und ist abhängig von der jeweiligen Kristallstruktur.

Das makroskopische Feld \vec{E} wird über die Elementarzelle gemittelt:

$$\vec{E} = \vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_N$$

Für \vec{E} gelten die Maxwell-Gleichungen. Für die elektrische Polarisation \vec{P} gilt die Beziehung:

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

$$\vec{P} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \vec{E} = c \epsilon_0 \vec{E}$$

mit der elektrischen Suszeptibilität c .

Für einen Festkörper mit N_V Teilchen pro Volumeneinheit erhält man mit der Polarisierbarkeit \mathbf{a} eines Teilchens das elektrische Dipolmoment \vec{p} und die Polarisation \vec{P} :

$$\vec{p} = \epsilon_0 \mathbf{a} \vec{E}_{\text{lokal}}$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 N_V \mathbf{a} \vec{E}_{\text{lokal}}$$

Die Größe des Entelektrisierungsfeldes \vec{E}_N ist abhängig von der jeweiligen Probengeometrie

$$\vec{E}_N = -\frac{1}{\epsilon_0} N \vec{P} \quad \text{mit} \quad N = \begin{cases} 1 & : \text{Ellipsoid} \\ 1/3 & : \text{Kugel} \\ 1 & : \text{dünne Scheibe} \perp \vec{E} \\ 0 & : \text{dünne Scheibe} \parallel \vec{E} \end{cases}$$

Für die Größe von \vec{E}_L ergibt sich aufgrund der Kugelsymmetrie mit $N = 1/3$ der Wert

$$\vec{E}_L = \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P}$$

Zur Berechnung des Nahfeldes $\vec{E}(\vec{r})$ führt man eine Summation über alle Ladungen des Gitters durch. Für isotrope Materialien mit kubisch primitiver, mit bcc oder fcc Gitterstruktur erhält man $\vec{E}(\vec{r}) = 0$. Das lokale Feld für isotrope oder kubische Materialien lautet damit

$$\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E} + \vec{E}_L = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P}$$

mit dem makroskopischen Feld \vec{E} . Damit erhält man für die Polarisation

$$\vec{P} = \epsilon_0 N_V \mathbf{a} \left(\vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \right)$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 \underbrace{\frac{N_V \mathbf{a}}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}}}_c \vec{E} = \epsilon_0 \mathbf{c} \vec{E}$$

oder

$$\mathbf{e} = \mathbf{c} + 1 = 1 + \frac{N_V \mathbf{a}}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}}$$

Durch Umstellen ergibt sich hieraus die Clausius-Mossottische Gleichung

$$\frac{1}{3} N_V \mathbf{a} = \frac{\mathbf{e} - 1}{\mathbf{e} + 2}$$

Die Gleichung gilt für quasi-statische elektrische Felder \vec{E} .

Für optische Felder entspricht diese Gleichung der Lorentz-Lorenz-Beziehung

$$\frac{1}{3} N_V \mathbf{a} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

wo für optische Frequenzen $\mathbf{e} = n^2$ gesetzt wird. Beide Beziehungen erlauben die Bestimmung der Polarisierbarkeit aus den Messwerten \mathbf{e} bzw. n .

8.2 Dielektrizitätskonstante

8.2.1 Elektrische Polarisation

Zur Beschreibung der elektronischen Polarisation wird das Oszillatormodell eines schwingenden Elektrons mit der Auslenkung x aus der Ruhelage $x_0 = 0$ betrachtet. Die zugehörige Bewegungsgleichung lautet

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + m_e \mathbf{b} \frac{dx}{dt} + m_e \mathbf{w}_0^2 x = -e \underbrace{E_{\text{lokal}}^0 \exp(-i \mathbf{w} t)}_{\substack{E_{\text{lokal}} \\ \text{anregende Kraft}}}$$

Hier ist m_e die Elektronenmasse, $\mathbf{b} = \mathbf{t}^{-1}$ die Dämpfungskonstante mit der Relaxationszeit \mathbf{t} und \mathbf{w}_0 die Resonanzfrequenz ohne Dämpfung. Die Lösung für die Auslenkung x lautet

$$x = -\frac{e}{m_e} \frac{1}{(\mathbf{w}^2 - \mathbf{w}_0^2) - i \mathbf{b} \mathbf{w}} E_{\text{lokal}}$$

Die komplexe Darstellung berücksichtigt eine Phasenverschiebung zwischen x und E_{lokal} . Das zugehörige Dipolmoment des Gitteratoms ist $p = -e x = \mathbf{e}_0 \mathbf{a} E_{\text{lokal}}$. Für die elektronische Polarisierbarkeit bekommt man als Ergebnis

$$\mathbf{a}_{el}(\mathbf{w}) = \frac{e^2}{\mathbf{e}_0 m_e} \frac{1}{(\mathbf{w}_0^2 - \mathbf{w}^2) - i \mathbf{b} \mathbf{w}}$$

Die dielektrische Funktion lautet danach

$$\begin{aligned} \mathbf{e} &= 1 + \frac{N_V \mathbf{a}_{el}(\mathbf{w})}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}(\mathbf{w})} \\ &= 1 + \frac{N_V e^2}{\mathbf{e}_0 m_e} \frac{1}{(\mathbf{w}_0^2 - \mathbf{w}^2) - i \mathbf{b} \mathbf{w} - \frac{1}{3} N_V \frac{e^2}{\mathbf{e}_0 m_e}} \\ &= 1 + \frac{N_V e^2}{\mathbf{e}_0 m_e} \frac{1}{(\mathbf{w}_1^2 - \mathbf{w}^2) - i \mathbf{b} \mathbf{w}} \end{aligned}$$

mit der durch die elektronische Polarisation abgeänderten Resonanzfrequenz

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \frac{1}{3} N_V \frac{e^2}{\epsilon_0 m_e}$$

Typische Resonanzfrequenzen liegen im UV-Bereich bei $\omega_1 \approx 10^{16}$ Hz. Bisher wurde nur eine einzelne Resonanzfrequenz berücksichtigt. Freie Atome besitzen immer mehrere Frequenzen ω_1 entsprechend den jeweiligen Elektronenübergängen. Für Festkörper hat man die Übergänge zwischen verschiedenen Bändern (Isolatoren) bzw. innerhalb von teilweise gefüllten Bändern (Metalle) zu berücksichtigen.

Die dielektrische Funktion ist komplex, berücksichtigt also eine Phasenverschiebung zwischen Polarisation und elektrischen Feld:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i \epsilon''(\omega)$$

mit
$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{N_V e^2}{\epsilon_0 m_e} \frac{(\omega_1^2 - \omega^2)}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + b^2 \omega^2}$$

und
$$\epsilon''(\omega) = \frac{N_V e^2}{\epsilon_0 m_e} \frac{b \omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + b^2 \omega^2}$$

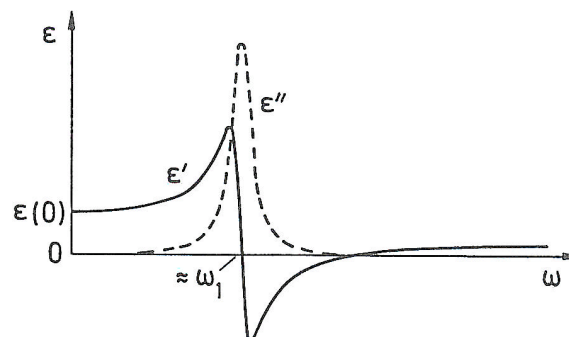


Fig. 4.2 Verlauf des Realteils ϵ' und des Imaginärteils ϵ'' der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω eines zeitlich periodischen elektrischen Feldes nach dem Oszillatormodell. Bei schwacher Dämpfung liegt die erste Nullstelle von ϵ' ungefähr bei der Resonanzfrequenz ω_1 . $\epsilon(0)$ ist die statische Dielektrizitätskonstante.

Für den Bereich der optischen Frequenzen ω_s im Bereich $\omega_s < \omega_1$ ist $\epsilon(\omega)$ gerade das Quadrat des komplexen Brechungsindex \tilde{n} :

$$\epsilon(\omega) = (\tilde{n}(\omega))^2$$

oder
$$\epsilon'(\omega) + i \epsilon''(\omega) = (n + i k)^2$$

Hier ist n der (reelle) Brechungsindex und k eine Dämpfungskonstante.

Betrachtet man eine ebene elektromagnetische Welle mit einer Ausbreitung entlang der z-Richtung:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\tilde{k}z) \exp(-i\omega t)$$

mit der komplexen Wellenzahl $\tilde{k} = 2\mathbf{p}\tilde{n}/l$, so folgt hieraus der Absorptionskoeffizient \mathbf{a} für die Dämpfung der Intensität $I \sim |E|^2$ der Welle:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(ikz) \exp\left(-\underbrace{\frac{2\mathbf{p}}{l}\mathbf{k}z}_{\mathbf{a}/2}\right) \exp(-i\omega t)$$

$$I(z) = I_0 \exp(-\mathbf{a}z)$$

8.2.2 Ionische Polarisation

Eine zusätzliche Polarisation bei Ionenkristallen erfolgt durch die Schwingung von verschiedenen Ionen des Kristalls, also durch die Anregung von optischen Phononen des Gitters.

Wie in Kapitel 3 wird eine zweiatomige Basis betrachtet, aber zusätzlich die Ladung der Ionen mit berücksichtigt. Die Gitterschwingung erzeugt dann ein elektrisches Feld E_{lokal} und damit eine zusätzliche zurücktreibende Kraft. Für den eindimensionalen Fall lauten die Bewegungsgleichungen für die Auslenkungen u_i

$$M_1 \frac{d^2 u_1}{dt^2} = -2f(u_1 - u_2) + qE_{\text{lokal}}$$

$$M_2 \frac{d^2 u_2}{dt^2} = +2f(u_1 - u_2) - qE_{\text{lokal}}$$

Durch Einführung der relativen Auslenkung $u = u_1 - u_2$ und der reduzierten Masse \mathbf{m}

$$\mathbf{m} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

erhält man die Bewegungsgleichung

$$\mathbf{m} \frac{d^2 u}{dt^2} + \mathbf{m}\omega_0^2 u = qE_{\text{lokal}}$$

Die Resonanzfrequenz ω_0 für neutrale Gitteratome liegt in der Größenordnung 10^{14} s^{-1} .

Gesucht ist nun die Größe von E_{lokal} in Abhängigkeit von der Auslenkung u . Die gesamte elektronische Polarisierung lautet

$$P_{el} = \epsilon_0 N_V (\mathbf{a}_{el}^{\text{pos.Ionen}} + \mathbf{a}_{el}^{\text{neg.Ionen}}) E_{\text{lokal}} = \epsilon_0 N_V \mathbf{a}_{el} E_{\text{lokal}}$$

und die ionische Polarisierung

$$P_{ion} = N_V q u$$

Damit gilt für die gesamte Polarisierung die Beziehung

$$P = P_{el} + P_{ion} = N_V (\epsilon_0 \mathbf{a}_{el} E_{\text{lokal}} + q u)$$

Für die weitere Beschreibung wird zwischen longitudinal optischen Wellen (LO) und transversal optischen Wellen (TO) unterschieden, da die jeweiligen Entelektrisierungsfelder verschieden sind und man daher ein unterschiedliches Resonanzverhalten der Schwingungen erhält. Für eine longitudinale optische Welle (LO) stehen die gleichmäßig polarisierten Netzebenen (,Scheiben') senkrecht zur Polarisierung \vec{P} .

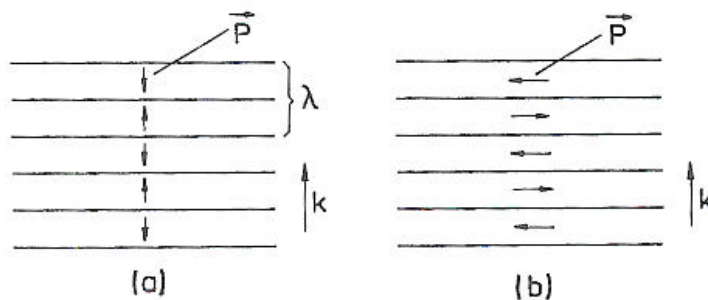


Fig. 4.3 Zur Herleitung der Eigenfrequenz einer longitudinalen und einer transversalen optischen Gitterschwingung bei einem Ionenkristall, siehe Text.

Das lokale Feld (mit $E_{\text{ext}} = 0$) lautet daher

$$E_{\text{lokal}} = -\frac{2}{3\epsilon_0} P = \frac{-\frac{2}{3\epsilon_0} N_V q u}{1 + \frac{2}{3} N_V \mathbf{a}_{el}}$$

Hieraus ergibt sich eine ionische Polarisierbarkeit

$$P_{ion} = \epsilon_0 \mathbf{a}_{ion} E_{\text{lokal}} = q u$$

$$\mathbf{a}_{ion} = \frac{q u}{\epsilon_0 E_{\text{lokal}}}$$

Für den statischen Fall $\mathbf{w} = 0$ mit $\dot{u} = \ddot{u} = 0$ erhält man die statische Auslenkung

$$u_{stat} = \frac{q E_{lokal}}{m \omega_0^2}$$

und hierüber die statische ionische Polarisierbarkeit

$$\mathbf{a}_{ion}(0) = \frac{q u_{stat}}{e_0 E_{lokal}} = \frac{q^2}{e_0 m \omega_0^2}$$

so dass das lokale Feld lautet

$$E_{lokal} = - \frac{m \omega_0^2}{q} \frac{\frac{2}{3} N_V \mathbf{a}_{ion}(0)}{1 + \frac{2}{3} N_V \mathbf{a}_{el}} u$$

Einsetzen in die Bewegungsgleichung liefert die Resonanzfrequenz der longitudinal optischen Schwingung

$$\omega_L = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\frac{2}{3} N_V \mathbf{a}_{ion}(0)}{1 + \frac{2}{3} N_V \mathbf{a}_{el}}}$$

wobei $\mathbf{a}_{el}(\mathbf{w} \approx \omega_0) = \mathbf{a}_{el}(0)$ der quasi-statische Wert für Frequenzen deutlich unterhalb der elektronischen Resonanz ω_1 ist.

Für eine transversale optische Welle (TO) liegt die Polarisation parallel zur Scheibenebene mit dem Entelektrisierungsfaktor $N = 0$. Das lokale Feld ist daher nun

$$E_{lokal} = \frac{1}{3 e_0} P$$

Eine analoge Rechnung wie zuvor liefert die transversale Resonanzfrequenz

$$\omega_T = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{ion}(0)}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}(0)}} < \omega_L$$

Bildet man den Quotienten ω_L^2 / ω_T^2 , so erhält man die Lyddane-Sachs-Teller-Relation:

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\mathbf{e}(0)}{\mathbf{e}(\omega_s)}$$

Hier meint $\omega_s \approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$ wieder optische Frequenzen, also den Bereich $\omega_L < \omega_s < \omega_1$.

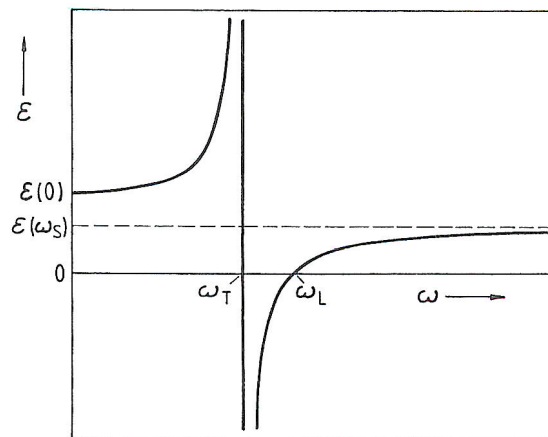


Fig. 4.4 Dielektrizitätskonstante ϵ eines Ionenkristalls nach Gl.(4.59)

8.2.3 Orientierungspolarisation

Sind im Kristall außerdem permanente elektrische Dipole vorhanden, so kommt es gegen die Gitterkräfte zu einer Ausrichtung der Dipole im äußeren elektrischen Feld. Eine theoretische Beschreibung ist i. Allg. kompliziert, da die genaue Beschreibung der Gitterkräfte schwierig ist. Bei hohen Temperaturen, d.h. wenn die Energie zur Ausrichtung der Dipole klein ist gegen die thermische Energie $k_B T$, folgt die zugehörige Suszeptibilität einem Curie-Gesetz

$$c_{dip}(0) = N_V \frac{p_{dip}^2}{3\epsilon_0 k_B} \frac{1}{T} = \frac{C}{T}$$

mit dem permanenten Dipolmoment p_{dip} und der Curie-Konstante C . Es sei t die notwendige Zeit zur Ausrichtung eines Dipols. Dann nimmt p_{dip} mit der Frequenz ω ab, d.h. es gibt eine Abschneidefrequenz $\tilde{\omega} \approx t^{-1}$.

Die zeitliche Entwicklung bei der Ausrichtung der Dipolmomente lässt sich durch den folgenden Relaxationsprozess für die ionische Polarisation P_{dip} beschreiben

$$\frac{dP_{dip}(\omega)}{dt} = \frac{P_{dip}(0) \exp(-i\omega t) - P_{dip}(\omega)}{t}$$

Hier ist $P_{dip}(0) \exp(-i\omega t)$ die Polarisation für $t \equiv 0$, d.h. für den Fall, dass die Polarisation dem elektrischen Feld instantan folgen kann („Sollwert“). Die tatsächliche Polarisation ist $P_{dip}(\omega)$ („Istwert“). Die Änderungsgeschwindigkeit \dot{P}_{dip} hängt also ab von der Differenz von Istwert und Sollwert und wird immer geringer, je weiter sie sich dem stationären Wert nähert.

Zusätzlich ist wie zuvor auch eine Phasenverschiebung zwischen anregendem Feld $E = E^0 \exp(-i\omega t)$ und der Polarisation zu berücksichtigen:

$$P_{dip}(\omega) = \epsilon_0 \left(c'_{dip}(\omega) + i c''_{dip}(\omega) \right) E^0 \exp(-i\omega t)$$

Einsetzen in die Differentialgleichung liefert über

$$-i\omega \left(c'_{dip}(\omega) + i c''_{dip}(\omega) \right) = \frac{c_{dip}(0) - \left(c'_{dip}(\omega) + i c''_{dip}(\omega) \right)}{t}$$

mit $P_{dip}(0) = \epsilon_0 c_{dip}(0) E^0$ die Größen des Real- und Imaginärteils der Suszeptibilität durch Orientierung von Dipolen

$$c'_{dip}(\omega) = \frac{1}{1 + \omega^2 t^2} c_{dip}(0)$$

$$c''_{dip}(\omega) = \frac{\omega t}{1 + \omega^2 t^2} c_{dip}(0)$$

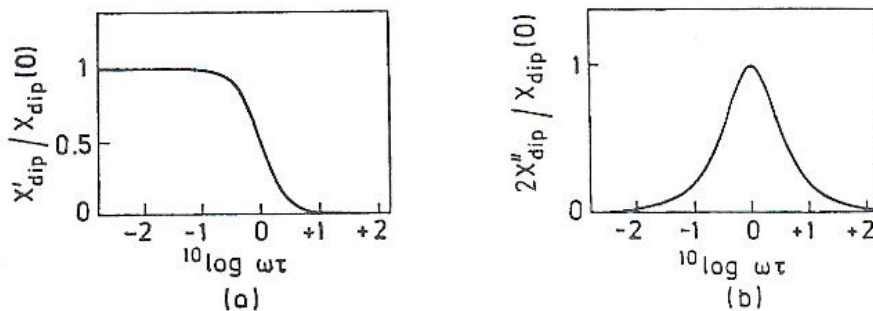


Fig. 4.7 Real- und Imaginärteil der elektrischen Suszeptibilität bei der Orientierungspolarisation, siehe Text.

Man beobachtet ein typisches Resonanzverhalten mit starker Absorption im Bereich $\omega = t^{-1}$.

$$\omega \ll t^{-1} : \quad c'_{dip}(\omega) = c_{dip}(0) \quad , \quad c''_{dip}(\omega) = 0 \quad \text{keine Phasenverschiebung}$$

$$\omega = t^{-1} : \quad c''_{dip}(\omega) = \frac{1}{2} c_{dip}(0) = c''_{dip}(\omega) \quad \text{maximale Verluste}$$

$$\omega \gg t^{-1} : \quad c'_{dip}(\omega) = c''_{dip}(\omega) = 0 \quad \text{keine Polarisation}$$

8.3 Optische Eigenschaften

8.3.1 Ionenkristalle

Eine Wechselwirkung mit optischen Photonen ist nur für transversale Phononen möglich. Aus der Bedingung zur Energieerhaltung folgt damit eine Kopplung mit infrarotem Licht, da die maximale Frequenz der Phononen bei etwa 10^{13} s^{-1} liegt. Weiter ergibt sich aus der Impulserhaltung, dass die beteiligten Phononen aus dem Zentrum der Brillouin-Zone stammen müssen.

Das lokale Feld ist die Summe aus dem makroskopischen Feld E und dem Lorentz-Feld

$$E_{\text{lokal}} = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P$$

Für die Polarisation des Ionenkristalls ergibt sich dann

$$P = \epsilon_0 N_V \mathbf{a}_{el} E_{\text{lokal}} + N_V q u$$

und mit
$$\mathbf{a}_{ion}(0) = \frac{q^2}{\epsilon_0 m \omega_0^2}$$

$$E_{\text{lokal}} = \frac{1}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}} E + \frac{1}{q} m \omega_0^2 \frac{N_V \mathbf{a}_{ion}(0)}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}} u$$

Dieses Feld wird in die Differentialgleichung eingesetzt

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} + m \omega_T^2 u = \frac{q}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}(0)} E$$

Die zugehörige Lösung lautet

$$u = \frac{q}{m} \frac{1}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}(0)} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} E$$

Der ionische Beitrag \mathbf{c}_{ion} zur Suszeptibilität ist dann

$$P_{ion} = N_V p_{ion} = N_V q u = \epsilon_0 \mathbf{c}_{ion} E$$

$$\mathbf{c}_{ion} = \frac{N_V q u}{\epsilon_0 E} = \frac{N_V q^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{1 - \frac{1}{3} N_V \mathbf{a}_{el}(0)} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

Durch Einführen des statischen Werts für $\omega = 0$ erhält man

$$\mathbf{c}_{ion} = \frac{\mathbf{c}_{ion}(0) \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

Die gesamte Dielektrizitätskonstante ist die Summe aus elektronischen und ionischen Beiträgen

$$\epsilon = 1 + \mathbf{c}_{el} + \mathbf{c}_{ion}$$

Der statische Wert für $\omega = 0$ und der dynamische Wert der Dielektrizitätskonstante lauten dann

$$\begin{aligned} \epsilon(0) &= 1 + \epsilon_{el}(0) + \epsilon_{ion}(0) \\ &= \epsilon(\omega_s) + \epsilon_{ion}(0) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= 1 + \epsilon_{el} + \frac{(\epsilon(0) - \epsilon(\omega_s)) \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \\ &= \epsilon(\omega_s) + \frac{(\epsilon(0) - \epsilon(\omega_s)) \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \end{aligned}$$

mit ω_s für die Frequenzen des sichtbaren Frequenzspektrums. Benutzt man weiter die Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung, so lässt sich die dielektrische Funktion schreiben als (siehe Abb. 4.4)

$$\epsilon = \epsilon(\omega_s) \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

Offensichtlich wird für $\omega_T < \omega < \omega_L$ die dielektrische Funktion negativ. Schreibt man ϵ als komplexen Brechungsindex in der Form

$$\epsilon = (n + i k)^2 \Rightarrow n = 0, \quad k = \sqrt{-\epsilon}$$

so wird als Ergebnis eine elektromagnetische Welle in diesem Frequenzbereich am Kristall vollständig reflektiert. Die Fresnel-Formeln liefern den zugehörigen Reflexionskoeffizient R für senkrechten Lichteinfall

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = 1$$

Für andere Frequenzbereiche $\omega < \omega_T$, $\omega > \omega_L$ gilt $\epsilon > 0$ und daher $n = \sqrt{\epsilon}$, $k = 0$.

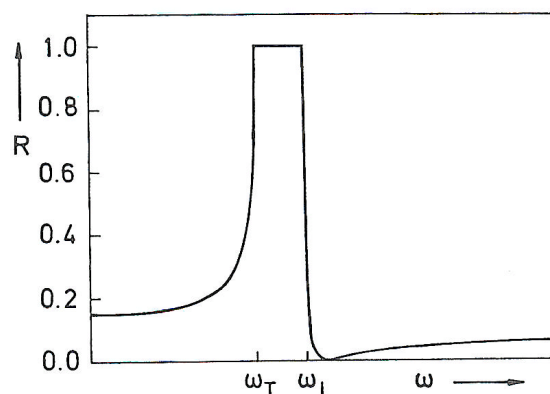


Fig. 4.5 Reflexionsvermögen eines Ionenkristalls im infraroten Spektralbereich ohne Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung. ω_T transversale und ω_L longitudinale optische Eigenfrequenz.

Berücksichtigt man zusätzlich eine Strahlungsdämpfung, so bedeutet dies eine hohe Absorption für $\omega \approx \omega_T$; die Reflexion R für $\omega_T < \omega < \omega_L$ wird in diesem Fall etwas kleiner als eins. Typische Zahlenwerte für ω_T , ω_L sowie die entsprechenden Wellenlängen sind:

$$\begin{aligned} \text{NaCl :} \quad \omega_T &= 3.1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \hat{=} \lambda_T = 60 \mu\text{m} \\ \omega_L &= 5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \hat{=} \lambda_L = 39 \mu\text{m} \\ \\ \text{MgO :} \quad \omega_T &= 7.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \hat{=} \lambda_T = 26 \mu\text{m} \\ \omega_L &= 14 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \hat{=} \lambda_L = 13.7 \mu\text{m} \end{aligned}$$

Diese Reflexionseigenschaften finden ihre Anwendung als Monochromator für infrarotes Licht durch Mehrfachreflexionen an den entsprechenden Kristalloberflächen.

8.3.2 Metalle und Halbleiter

In Metallen und Halbleitern sind nur Übergänge von besetzten in unbesetzte Zustände möglich. Hierbei unterscheidet man einerseits Interbandübergänge mit einer scharfen Absorptionskante bei der Energie $h\omega = E_g$ mit E_g als Energie des Bandabstandes (siehe Kap. 6.1). Andererseits sind für die optischen Eigenschaften bei Wellenlängen $\lambda = hc/E_g$ Intradbandübergänge entscheidend. Intradbandübergänge lassen sich als Beschleunigung eines Leitungselektrons durch ein makroskopisches Feld E verstehen. Die zugehörige Bewegungsgleichung lautet

$$m^* \frac{d^2 x}{dt^2} + m^* \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + 0 = -e E^0 \exp(-i\omega t)$$

mit m^* als effektive Masse, welche die Eigenschaften des Kristallgitters berücksichtigt, und τ als Zeitkonstante, die die Dämpfung durch Elektron-Phonon-Streuung enthält. Die Null verdeutlicht die Eigenschaft freier Elektronen, d.h. das Fehlen einer rücktreibenden Kraft. Als Lösung erhält man

$$x = \frac{e}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\omega/\tau} E$$

Die Polarisation bei N_L Leitungselektronen pro Volumeneinheit lautet

$$P_L = -e N_L x = -\frac{e^2 N_L}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\omega/\tau} E$$

Damit erhält man den Beitrag zur elektrischen Suszeptibilität

$$\epsilon_L = \frac{P_L}{\epsilon_0 E} = -\frac{e^2 N_L}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\omega/\tau}$$

Die gesamte dielektrische Funktion durch die Kristall- und Leitungselektronen ist dann

$$\begin{aligned} \epsilon &= 1 + \underbrace{c_{el}}_{\epsilon_{el}} + c_L \\ &= \epsilon_{el} \left(1 - \frac{e^2 N_L}{\epsilon_0 \epsilon_{el} m^* \omega^2 + i\omega/t} \right) \end{aligned}$$

Man erhält offensichtlich eine Nullstelle $\epsilon = 0$ bei der Frequenz

$$\omega = \omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N_L}{\epsilon_0 \epsilon_{el} m^*}}$$

Dies ist die Eigenfrequenz einer Longitudinalschwingung des Elektronengases. Dann ist

$$\epsilon = \epsilon_{el} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right)$$

Unterhalb der Plasmafrequenz ω_p ist $\epsilon < 0$, d.h. die Reflexion ist maximal mit $R = 1$.

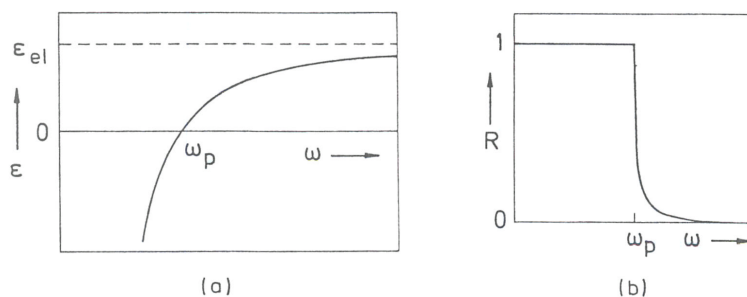


Fig. 4.9 (a) Dielektrizitätskonstante und (b) Reflexionsvermögen eines Metalls oder eines Halbleiters im Bereich der Plasmafrequenz ω_p

Für Frequenzen oberhalb von ω_p , d.h. gewöhnlich im ultravioletten Spektralbereich, werden Metalle durchlässig für elektromagnetische Wellen. Die Plasmafrequenz ω_p ist eine kollektive Schwingung der Leitungselektronen; die zugehörigen Energiequanten sind die Plasmonen mit typischen Energien $\hbar\omega_p \approx 10\text{eV}$. Eine Anregung von Plasmonen ist durch die Wechselwirkung mit schnellen Teilchen möglich.

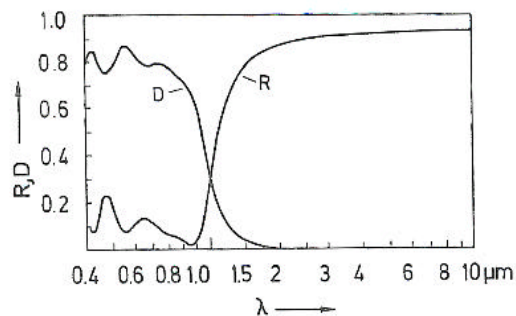


Fig. 4.11 Reflexionsvermögen R und Durchlässigkeit D einer $0,3\mu\text{m}$ dicken mit Sn dotierten In_2O_3 -Schicht für sichtbares und infrarotes Licht. Die Ladungsträgerkonzentration ist $1,3 \cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}$ (nach Köstlin, H.; Jost, R.; Lems, W.: Phys.Stat.Sol.(a)29(1975)87).

In Halbleitern kann die Dotierungskonzentration N_L über einen weiten Bereich variiert werden. Damit lässt sich die Plasmafrequenz über den Zusammenhang $\omega_p \sim \sqrt{N_L}$ so einstellen, dass dünne Halbleiterbeschichtungen zur Wärmeisolation genutzt werden können. Ein Beispiel ist das Material $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sb}$, welches eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich besitzt, aber gleichzeitig Wärmestrahlung effektiv reflektiert.

8.4 Ferroelektrika

Ferroelektrische Materialien bzw. Kristalle weisen auch ohne die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes eine spontane Polarisation P_s auf. In Analogie zu den Ferromagneten tritt auch für Ferroelektrika eine Hysterese auf. Wird ein ausreichend großes äußeres elektrisches Feld in Richtung der spontanen Polarisation angelegt, so klappt die spontane Polarisation um. Das zugehörige Feld E_k wird Koerzitivfeld genannt. Ferroelektrika zeigen unter anderem Eigenschaften wie den Pyroeffekt, den Piezoeffekt oder nichtlineare optische Effekte.

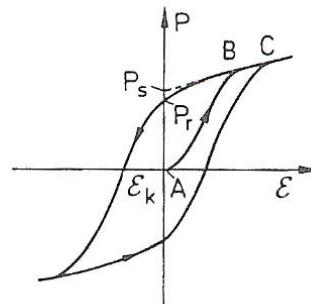


Fig. 4.14
 Hysteresekurve eines ferroelektrischen Kristalls, siehe Text.

Oberhalb der Curie-Temperatur T_c verlieren Ferroelektrika ihre typischen Eigenschaften und zeigen nur noch paraelektrisches Verhalten. Die Suszeptibilität folgt dann für $T > T_c$ einem Curie-Gesetz mit der paraelektrischen Konstante C_p :

$$c = \frac{C_p}{T - T_c}$$

Die Größe der spontanen Polarisation zeigt ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit und nimmt mit steigender Temperatur ab, d.h. $dP_s/dT < 0$. Bei Erwärmung oder Abkühlung eines ferroelektrischen Kristalls ändert sich somit die Oberflächenladungsdichte auf den Kristalloberflächen in Richtung der spontanen Polarisation. Diese Ladungen sind im stationären Fall durch freie Ladungen kompensiert, z.B. Ionen aus der Umgebungsluft. Bei einer schnellen Temperaturänderung folgt diese Ladungskompensation den veränderten Verhältnissen nicht instantan; als Folge bauen sich elektrische Spannungen auf. Dieser Effekt wird als Pyroeffekt bezeichnet und erlaubt durch die Messung des Vorzeichens der Spannung die Bestimmung der Richtung von P_s .

Ein Beispiel für ein Ferroelektrikum ist der Kristall BaTiO_3 (siehe auch Kap. 3.2). Bei der Temperatur $T_c = 128 \text{ °C}$ zeigt BaTiO_3 einen Phasenübergang von der kubischen paraelektrischen Hochtemperaturphase in die tetragonale ferroelektrische Phase. Beim Phasenübergang verschieben sich die Ti-Ionen und auch die Ba-Ionen relativ zum Sauerstoffgitter, verbunden mit einer Änderung der Gitterkonstante, so dass $c \neq a = b$ ist. Der

positive und negative Ladungsschwerpunkt fallen dann nicht mehr zusammen und man erhält permanente Dipole. Für die Orientierung von P_s gibt es sechs gleichwertige Richtungen; ausschlaggebend sind letztlich vorhandene Gitterfehler oder Verspannungen des Materials. Es kommt zur Ausbildung von größeren Domänen, die im Einzelfall durch Anlegen starker äußerer elektrische Felder einheitlich ausgerichtet werden können und so zu einem eindomänen („gepolten“) Kristall führen.

8.5 Untersuchungsmethoden

Eine Bestimmung der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ ist z.B. durch die Aufnahme von Absorptionsspektren, Reflexionsspektren oder durch Energieverlustspektroskopie mit Hilfe von Elektronen möglich. Bei allen Verfahren nutzt man aus, dass der Realteil und Imaginärteil der dielektrischen Funktion über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft sind:

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{H} \int_0^{\infty} \frac{x \epsilon''(x)}{x^2 - \omega^2} dx$$

$$\epsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{H} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon'(x) - 1}{x^2 - \omega^2} dx$$

Hier meint H den Hauptwert des Integrals ohne die Polstelle bei $x = \omega$, den man durch Anwendung des Residuensatzes gewinnt.

Für eine Bestimmung der dielektrischen Funktion kann z.B. die Aufnahme eines Reflexionsspektrums $R(\omega)$ über einen größeren Frequenzbereich genutzt werden. Eine solche Messung liefert dann über die Ausnutzung der Kramers-Kronig-Relationen die gesamte dielektrische Funktion.

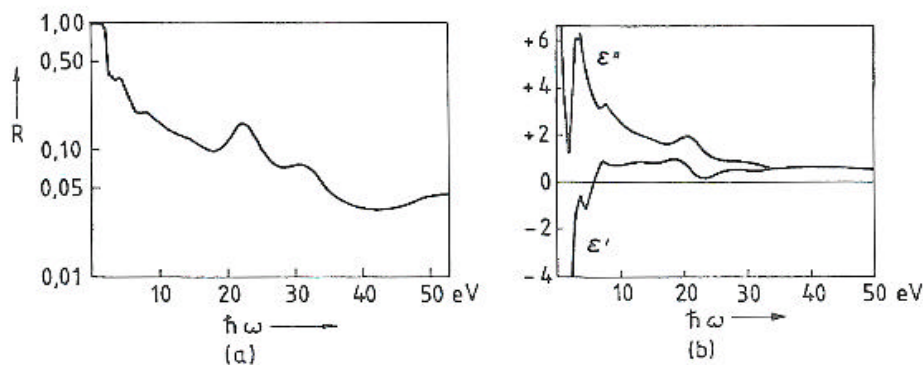


Fig. 4.19 Reflexionsspektrum von Gold (a) und die aus diesem Spektrum durch eine Kramers-Kronig-Analyse ermittelte spektrale Abhängigkeit des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion (b) (nach Cooper, B.R.; Ehrenreich, H.; Philipp, H.R.:Phys.Rev.138A(1965)494). (NB: Das Zusammenfallen von ϵ' und ϵ'' für $35 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 50 \text{ eV}$ ist nur zufällig. Für hohe ω sind die asymptotischen Werte 1 und 0.

Die Energieverlustspektroskopie als alternatives Verfahren hat den Vorteil, dass sie nicht von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben abhängt. Benutzt werden dünne Metallfolien, die mit Elektronen bestrahlt werden. Die Bremskraft dE/dx ist hier eine Funktion des Realteils des Kehrwerts der dielektrischen Funktion, $dE/dx = f(\epsilon^{-1})$. Über die Kramers-Kronig-Relationen kann man dann wiederum die gesamte dielektrische Funktion berechnen.

9 Magnetische Eigenschaften

Für die magnetischen Eigenschaften der Festkörper sind im Wesentlichen die Spin- und Bahnmomente der Elektronen verantwortlich. Einerseits ändern Magnetfelder die Materialeigenschaften, andererseits wird aber auch die magnetische Flussdichte durch das Material geändert.

Im Vakuum hängen Magnetfeld H und magnetische Flussdichte B über die magnetische Feldkonstante zusammen, $B = \mu_0 H$ mit $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Vs/Am. Materie kann zusätzlich magnetisiert werden, die Abweichungen werden durch die magnetische Permeabilität μ oder durch die magnetische Suszeptibilität χ ausgedrückt:

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu \mu_0 H = \mu_0 (1 + \chi_m) H$$

mit der Magnetisierung M . Typische Größen für die magnetische Suszeptibilität liegen im Bereich von 10^{-6} . Entsprechend dem Vorzeichen von χ_m unterscheidet man zwischen paramagnetischen Stoffen ($\chi_m > 0$), für die die Magnetisierung in Richtung der Flussdichte B zeigt, und diamagnetischen Materialien ($\chi_m < 0$), für die die beiden Größen entgegengesetzte Vorzeichen haben.

Beim Diamagnetismus werden atomare Kreisströme induziert, die aufgrund der Lenzschen Regel dem erregenden Feld entgegengesetzt sind. Paramagnetische Stoffe besitzen permanente, aber ungeordnete atomare Kreisströme bzw. magnetische Momente, die in einem äußeren Feld ausgerichtet werden und dieses verstärken. Eine weitere Art von magnetischen Materialien sind die Ferromagnete, bei denen aufgrund einer starken (Austausch-) Wechselwirkung vorhandene magnetische Momente miteinander gekoppelt sind.

9.1 Para- und Diamagnetismus

9.1.1 Isolatoren

Die magnetischen Momente eines Festkörpers sind an die Drehimpulse geladener Teilchen gekoppelt wie den Spin S , den Bahndrehimpuls L der Elektronen oder den Kernspin I . Für die magnetischen Eigenschaften spielt der Kernspin allerdings keine Rolle. Für einen Isolator sind nur Spin und Bahndrehimpuls gebundener Elektronen für das magnetische Verhalten verantwortlich.

Um die Eigenschaften zu diskutieren, wird die Änderung der Energie eines freien Atoms in einem in z -Richtung verlaufenden Feld $B_0 = B_z$ betrachtet. Eine quantenmechanische Störungsrechnung liefert für die Zusatzenergie im Feld B_0 die Energie

$$W_m = g \mu_B M_J B_0 + \frac{e^2}{8m_e} B_0^2 \sum_n \overline{(x_n^2 + y_n^2)}$$

Hier ist $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$ Am² das Bohrsche Magneton, $M_J = -J, \dots, J$ die magnetische Quantenzahl mit dem Gesamtdrehimpuls J und x_n, y_n die Bahnradien in x - und y -Richtung.

Der erste Term berücksichtigt die Ausrichtung von magnetischen Momenten und bewirkt den Paramagnetismus. Der zweite Term beschreibt die Induktion von magnetischen Momenten und führt zum Diamagnetismus.

Der Landésche Faktor g ist definiert als

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Die einzelnen Spins S und Bahndrehimpulse L von Elektronen in vollständig gefüllten Schalen sind antiparallel ausgerichtet und zeigen daher kein resultierendes magnetisches Moment. Nur Atome mit teilweise gefüllten Schalen zeigen Paramagnetismus.

Die Werte von S , L und J werden durch die Hundtschen Regeln bestimmt:

- (1) Der Spin S nimmt den größtmöglichen Wert an, der mit dem Pauli-Prinzip vereinbar ist. Energiegleiche Orbitale werden zunächst einfach besetzt.
- (2) Der Bahndrehimpuls L nimmt den größtmöglichen Wert an, der mit (1) vereinbar ist.
- (3) Der Gesamtdrehimpuls für weniger als halb gefüllte Schalen ist $J = |L - S|$, für halb gefüllte Schalen $J = S$ und für mehr als halb gefüllte Schalen $J = L + S$.

GROUND STATES OF IONS WITH PARTIALLY FILLED d - OR f -SHELLS, AS CONSTRUCTED FROM HUND'S RULES ^a										
d -shell ($l = 2$)					S	$L = \sum l_z $	J	SYMBOL		
n	$l_z = 2,$	$1,$	$0,$	$-1,$					-2	
1	↓					1/2	2	3/2	$J = L - S $	${}^2D_{3/2}$
2	↓	↓				1	3	2		3F_2
3	↓	↓	↓			3/2	3	3/2		${}^4F_{3/2}$
4	↓	↓	↓	↓		2	2	0		5D_0
5	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2		${}^6S_{5/2}$
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	4	$J = L + S$	5D_4
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	3	9/2		${}^4F_{9/2}$
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	3	4		3F_4
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	2	5/2		${}^2D_{5/2}$
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0		1S_0

Das magnetische Moment m_B bestimmt ganz allgemein die Änderung der Energie in einem äußeren Feld B_0 :

$$dE = -m_B dB_0 \quad \Leftrightarrow \quad m_B = -\frac{dE}{dB_0}$$

Für den Paramagnetismus ergeben sich dann magnetisches Moment und Magnetisierung

$$m_B = -g \mathbf{m}_B M_J$$

$$M_{para} = \sum m_B n(E) = -g \mathbf{m}_B \sum_{M_J} M_J n(E)$$

mit der Volumendicht $n(E)$ der Gitteratome mit der Energie E .

Da die magnetische Zusatzenergie E klein ist gegen die thermische Energie $k_B T$ gilt für gleichartige Gitteratome die Boltzmann-Statistik

$$n(E) = n_0 \frac{\exp(-E/k_B T)}{\sum_E \exp(-E/k_B T)}$$

mit der Volumendichte n_0 der Gitteratome und der magnetischen Energie $E = g \mathbf{m}_B M_J B_0$. Die paramagnetische Magnetisierung lautet dann

$$M_{para} = n_0 \frac{\sum_{M_J=-J}^{M_J=J} (-g \mathbf{m}_B M_J) \exp(-g \mathbf{m}_B M_J B_0 / k_B T)}{\sum_{M_J=-J}^{M_J=J} \exp(-g \mathbf{m}_B M_J B_0 / k_B T)}$$

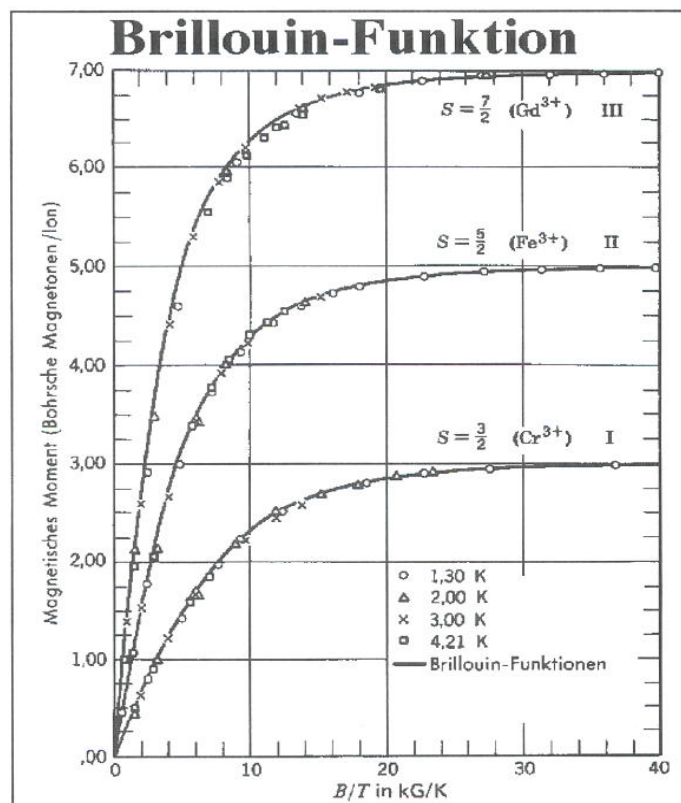
Nach Umformen der Summe erhält man als Ergebnis

$$M_{para} = n_0 g \mathbf{m}_B J B_J(\mathbf{a})$$

mit der Brillouin-Funktion $B_J(\mathbf{a})$

$$B_J(\mathbf{a}) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \mathbf{a}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} \mathbf{a}\right)$$

und
$$\mathbf{a} = \frac{g \mathbf{m}_B J B_0}{k_B T}$$



Für typische Bedingungen von $T \approx 300$ K und Feldern B_0 im Bereich einiger Tesla ist $\mathbf{a} \ll 1$ und die Brillouin-Funktion lässt sich entwickeln zu

$$B_J(\mathbf{a}) = \frac{J+1}{J} \frac{\mathbf{a}}{3}$$

Mit dieser Näherung gilt dann für den Paramagnetismus gebundener Elektronen

$$M_{para} = n_0 \frac{\mathbf{m}_0 g^2 J(J+1) \mathbf{m}_B^2}{3k_B T} B_0$$

$$c_{para} = n_0 \frac{\mathbf{m}_0 g^2 J(J+1) \mathbf{m}_B^2}{3k_B T} = n_0 \frac{\mathbf{m}_0 p^2 \mathbf{m}_B^2}{3k_B T}$$

mit der effektiven Magnetonezahl $p = g\sqrt{J(J+1)}$ (siehe auch nächste Abbildung).

Der Diamagnetismus von Materie ist stets vorhanden und beruht auf der Induktion von magnetischen Momenten

$$m_B = -\frac{dE}{dB_0} = -\frac{e^2}{4m_e} B_0 \sum_n \overline{(x_n^2 + y_n^2)}$$

$$c_{dia} = -n_0 \frac{\mathbf{m}_0 e^2}{6m_e} \sum_n \overline{r_n^2} \quad (\text{kugelsymmetrische Ladungsverteilung})$$

Hier ist $\overline{(x_n^2 + y_n^2)}$ der zeitlich gemittelte Bahnradius für die Bewegung senkrecht zum Feld B_0 ; für eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung gilt $\overline{(x_n^2 + y_n^2)} = 2/3 \overline{r_n^2}$ mit dem Bahnradius r_n des n -ten Elektrons. Die Berechnung von r_n erfolgt mit den aus der Atomphysik bekannten Methoden, z.B. mit dem Hartree-Fock-Verfahren. Für das Wasserstoffatom erhält man hier gerade den Bohrschen Radius, d.h. $\overline{r_n^2} = r_B^2$ mit $r_B = 0.53$ Angström. Eine grobe Näherung für Atome mit der Ordnungszahl Z ist $\overline{r_n^2} = Z r_B^2$. Typische Zahlenwerte für die diamagnetische Suszeptibilität liegen in der Größenordnung $c_{dia} = 10^{-6}$.

In Molekülen und Kristallen kommt es fast immer zu einer Absättigung der Spin- und Bahnmomente durch die Bindung, d.h. durch abgeschlossene Elektronenschalen. Daher wird in den meisten Fällen kein Paramagnetismus bei Festkörpern beobachtet. Ausnahmen stellen die $3d$ -Elemente (Eisenreihe) und die Seltenen Erden (Lanthanide, Ordnungszahl 55 bis 71) dar. Im ersten Fall zeigen die außen liegenden $3d$ -Elektronen eine starke Wechselwirkung mit den Nachbarionen, wodurch die LS -Kopplung aufgehoben wird und der Spin S sich im äußeren B -Feld ausrichten kann. Lanthanide besitzen eine nicht abgeschlossene $4f$ -Schale, die durch die außen liegenden $5s$ - bzw. $5p$ -Schalen abgeschirmt ist. Die Spin- und Bahnmomente der $4f$ -Elektronen werden daher durch die Bindung kaum beeinflusst. Lanthanide zeigen auch in Festkörpern ein den freien Atomen entsprechendes magnetisches Verhalten.

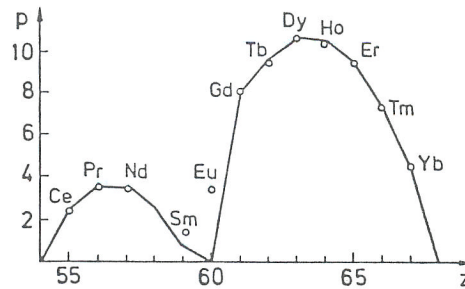


Fig. 5.2 Effektive Magnetonezahl p der dreiwertigen Ionen der seltenen Erden als Funktion der Elektronenzahl z . Punkte: Aus der paramagnetischen Suszeptibilität experimentell ermittelte Werte. Kurve: Unter Anwendung der Hund'schen Regeln nach Gl.(5.14) berechnete Werte.

9.1.2 Metalle

Die magnetischen Eigenschaften von Metallen werden zusätzlich durch die magnetischen Momente der freien Leitungselektronen bestimmt. Die Energie freier Elektronen lautet

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

In einem Magnetfeld ändert sich diese Energie durch die Ausrichtung des Elektronenspins parallel bzw. antiparallel zum B -Feld und durch die Rotation des Wellenvektors senkrecht zur Richtung von B_0 mit der Zyklotron-Frequenz $\omega_c = eB/m_e$. Diese Energie ist gequantelt mit

$$E_{\perp} = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_{\perp}^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Die zugehörigen Energieflächen (Zylinderflächen) auf der Fermi-Kugel werden als Landau-Niveaus bezeichnet. Die gesamte Energie im Magnetfeld B_0 lautet dann

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_z^2 + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c \pm \mathbf{m}_B B_0$$

Der zweite und dritte Term beschreiben jeweils wieder Dia- und Paramagnetismus. Zum Paramagnetismus tragen Leitungselektronen mit dem magnetischen Moment $m_B = \pm \mathbf{m}_B$ bei. Entscheidend ist die Differenz der Besetzungszahldichte n^+ und n^- der Elektronen mit parallelem bzw. antiparallelem Spin

$$M_{para} = (n^+ - n^-) \mathbf{m}_B$$

Beim Einschalten des Magnetfeldes spalten die Energiebänder auf mit einer Energiedifferenz von $\Delta E = 2 \mathbf{m}_B B_0$. Es kommt zum Umklappen von Spins im Energieintervall $[E_F - \mathbf{m}_B B_0, E_F]$, so dass beide Teilbänder jeweils wieder bis zur Fermi-Energie gefüllt sind. Die Differenz der Besetzungszahldichte ist dann

$$n^+ - n^- = \frac{1}{V} \int_{E_F - \mathbf{m}_B B_0}^{E_F} Z(E) dE$$

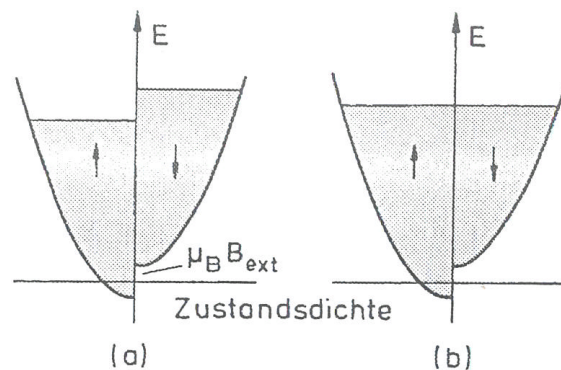


Fig. 5.5 Zur Erklärung des Paulischen Paramagnetismus, siehe Text.

Da die magnetische Energie $m_B B_0$ klein ist gegen E_F kann die Zustandsdichte über das Integrationsintervall als konstant angenommen werden. Mit der Elektronendichte $n_e = N/V$ und der Fermi-Temperatur $T_F = E_F/k_B$ (siehe Kap. 4) erhält man so

$$n^+ - n^- = n_e \frac{3m_B}{2k_B T_F} B_0$$

Der Paramagnetismus der Leitungselektronen lautet dann

$$M_{para} = n_e \frac{3m_B^2}{2k_B T_F} B_0$$

Dieses Ergebnis gilt aufgrund der Fermi-Energie exakt nur für $T = 0$; die Abweichungen für endliche Temperaturen sind allerdings sehr gering.

Für den Diamagnetismus der Leitungselektronen erhält man aus der theoretischen Physik das Ergebnis

$$c_{dia} = -\frac{1}{3} c_{para}$$

und damit als magnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen

$$c_e = c_{para} + c_{dia} = \frac{2}{3} c_{para} = n_e \frac{m_0 m_B^2}{k_B T_F}$$

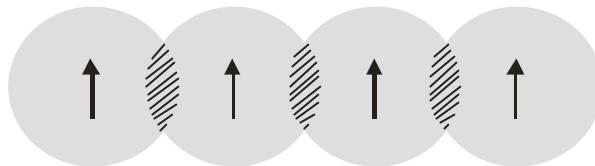
Bisher wurde die Bandstruktur der Leitungselektronen nicht berücksichtigt. Benutzt man statt der Masse freier Elektronen die reduzierte Masse m_e^* , so kommt es zu Abweichungen von dem obigen Faktor 1/3.

Die gesamte magnetische Suszeptibilität von Metallen kann sowohl positive als auch negative Werte einnehmen. Bei Kristallen mit abgeschlossenen Schalen dominiert für die gebundenen Elektronen der Diamagnetismus und für die freien Elektronen der Paramagnetismus. Beispiele für Metalle mit positiver magnetischer Suszeptibilität sind die Alkali-Metalle Li, Na und K und für negative magnetische Suszeptibilität die (Halb-) Edelmetalle Cu, Au und Ag.

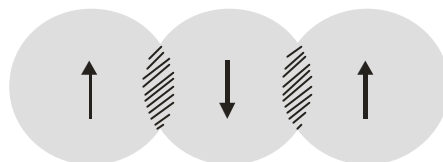
9.2 Ferromagnetismus

Ferromagnetische Materialien zeigen auch ohne äußeres Magnetfeld eine spontane Magnetisierung. Die Ursache hierfür ist eine starke Austauschwechselwirkung zwischen benachbarten magnetischen Momenten. Im Gegensatz zum Paramagnetismus ist hier die Austauschenergie E_A groß gegen die thermische Energie $k_B T$. Man unterscheidet zwischen einer direkten und einer indirekten Austauschwechselwirkung, je nachdem ob sich die Ortsfunktionen der gekoppelten magnetischen Momente überlappen oder nicht.

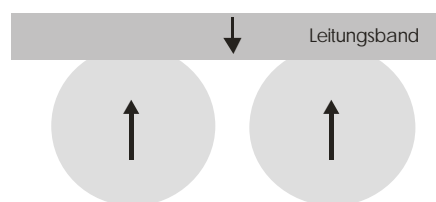
Eine direkte Wechselwirkung wird ermöglicht durch eine positive Kopplung benachbarter magnetischer Momente. Die gesamte Zustandsfunktion eines solchen Zustandes, also das Produkt aus Orts- und Spinfunktion, muss antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen sein. Da symmetrische bzw. antisymmetrische Ortsfunktion zu unterschiedlichen Energien führen beeinflusst die Spinorientierung ebenfalls die Energie des Systems.



Bei einer indirekten Wechselwirkung ist eine weitere Unterscheidung nötig, je nachdem ob die Kopplung über ein magnetisches Moment eines gebundenen Elektrons oder über ein Leitungselektron erfolgt. Im ersten Fall, dem so genannten Superaustausch, koppeln zwei magnetische Momente über ein weiteres diamagnetisches Moment. Ein Beispiel für ein solches Ferromagnetikum ist die Verbindung MnO mit NaCl-Struktur. Die Mn^{2+} -Ionen haben halb gefüllte $3d$ -Schalen und sind paramagnetisch, die O^{2-} -Ionen haben eine abgeschlossene $2p$ -Schale und zeigen diamagnetische Eigenschaften.



Eine andere indirekte Wechselwirkung ist die RKKY-Kopplung (Rudeman, Kittel, Kasuya, Yosida). Hier koppeln die magnetischen Momente zweier $4f$ -Elektronen über ein Elektron des Leitungsbandes. Als Besonderheit erhält man hier ein abstandsabhängiges Vorzeichen der Kopplungskonstante, welche z.B. für die nächsten Nachbar positiv und die übernächsten Nachbarn negativ sein kann. Dieses Verhalten wird später zur Erklärung von Spingläsern benutzt (siehe Kap. 9.4).



Die Magnetisierung eines Ferromagneten zeigt eine Hysterese mit der spontanen Magnetisierung $M(H=0) = M_s$ und dem Koerzitivfeld H_{ko} mit $M(H_{ko}) = 0$. Ein Ferromagnetikum zeigt üblicherweise unterschiedlich ausgerichtete Domänen. Die Bildung von vielen Domänen ist eine Folge der Minimierung der Energie. Ein Teil der Energie ist als Feldenergie außerhalb des Ferromagnetikums gespeichert; dieser Anteil geht durch die Ausbildung von antiparallelen Domänen oder solchen, die unter 45 Grad zueinander angeordnet sind, zurück. Gleichzeitig wird für die Bildung von Domänenwänden („Bloch-Wänden“) Energie benötigt.

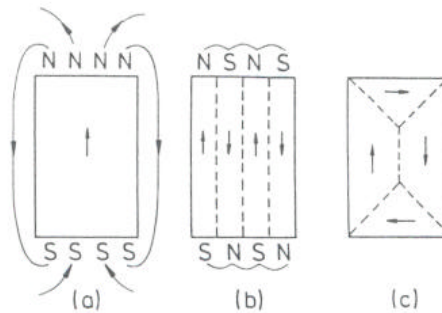


Fig. 5.16 Zur Ursache der Domänenstruktur eines Ferromagneten, siehe Text. (nach Kittel, C.: Rev.Mod.Phys.17(1949)541)

Die Größe der spontanen Magnetisierung ist temperaturabhängig und sinkt mit steigender Temperatur. Oberhalb der paramagnetischen Curie-Temperatur Θ folgt die magnetische Suszeptibilität wieder einem Curie-Gesetz

$$c = \frac{C}{T - \Theta}$$

mit der Curie-Konstante C . Die Temperatur Θ ist stets etwas größer als die Curie-Temperatur T_C , bei der der Festkörper einen Phasenübergang zweiter Ordnung (keine latente Wärme) in die paramagnetische Phase macht.

Eine einfache theoretische Beschreibung des Ferromagnetismus ist über die Molekularfeldnäherung möglich. Hierzu wird ein internes Feld B_A eingeführt, welches die Austauschwechselwirkung im Festkörper berücksichtigt. Nach Heisenberg hat die Austauschenergie E_A die Form

$$E_A = -2A \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

mit der Austauschkonstante A und den beiden Spinvektoren $\vec{S}_{1,2}$. Die Austauschenergie des i -ten Gitteratoms mit seinen Z nächsten Nachbarn ist dann

$$E_{A,i} = -2A \sum_{j=1}^Z \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i \approx -2ZA \overline{\vec{S}_j} \cdot \vec{S}_i$$

Hier ist $\overline{\vec{S}_j}$ das zeitliche Mittel der umgebenden Spins.

Die Magnetisierung bei $n_0 = N / V$ Gitteratomen pro Volumen ist

$$\vec{M} = -n_0 g \mathbf{m}_B \overline{\vec{S}_j}$$

Einsetzen liefert für die Austauschenergie die Darstellung

$$E_{A,i} = -(-g \mathbf{m}_B \vec{S}_i) \cdot \frac{2ZA\vec{M}}{n_0 g^2 \mathbf{m}_B^2}$$

Der erste Term ist gerade das magnetische Moment des i -ten Gitteratoms und der zweite Ausdruck hat die Dimension eines Magnetfeldes; er ist proportional zur Magnetisierung M und wird als Austauschfeld B_A bezeichnet

$$B_A = \mathbf{m}_0 g M$$

$$g = \frac{1}{\mathbf{m}_0} \frac{2ZA}{n_0 g^2 \mathbf{m}_B^2}$$

Hier ist γ die Molekularfeldkonstante. Das wirksame Feld am Ort des Gitteratoms ist dann

$$B_{eff} = B_0 + B_A = B_0 + \mathbf{m}_0 g M$$

Setzt man dieses Ergebnis in die zuvor beim der Herleitung des Paramagnetismus gefunden Beziehung für die Magnetisierung, so ist nun

$$M_{para} = n_0 g \mathbf{m}_B J B_J(\mathbf{a})$$

und
$$\mathbf{a} = \frac{g \mathbf{m}_B J B_{eff}}{k_B T} = \mathbf{a}(M)$$

Für diese Gleichung gibt es keine analytische, wohl aber eine graphische Lösung. Hierzu wird die zweite Gleichung nach M aufgelöst; als Ergebnis erhält man eine Geradengleichung. Beide Beziehungen werden in der Form $M(\mathbf{a})$ aufgetragen, wobei der Schnittpunkt der Kurven die Lösung $M(\mathbf{a})$ mit $\mathbf{a} = \mathbf{a}(B_0)$ darstellt.

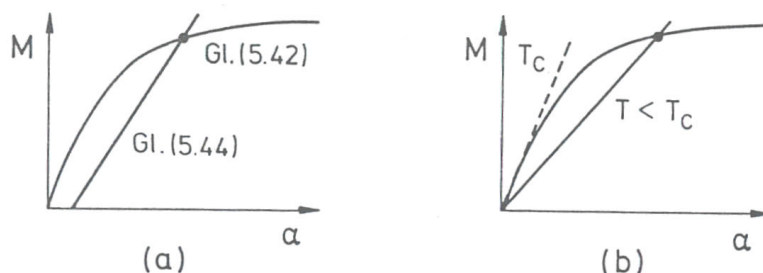


Fig. 5.10 Zur graphischen Bestimmung der Magnetisierung eines Ferromagnetikums nach Gln.(5.42,5.44) für $B_{ext} \neq 0$ (a) und $B_{ext} = 0$ (b).

Setzt man $B_0 = 0$, so erhält man die Größe der spontanen Magnetisierung. Für größere Temperaturen T nimmt die Steigung der Geraden zu; entsprechend wandert der Schnittpunkt beider Kurven zu kleineren Werten der spontanen Magnetisierung. Bei der Curie-Temperatur $T = T_C$ verschwindet die spontane Magnetisierung. In diesem Fall haben beide Kurven für kleine Werte von \mathbf{a} gleiche Steigung. Die Näherung für die Brillouin-Funktion für $\mathbf{a} \ll 1$ lautet

$$B_J(\mathbf{a}) = \frac{J+1}{J} \frac{\mathbf{a}}{3}$$

Setzt man daher beide Steigungen gleich,

$$\left[\frac{dM}{d\mathbf{a}} \right]_{\mathbf{a}=0} = n_0 g \mathbf{m}_B \frac{J}{J+1} = \left[\frac{k_B T}{\mathbf{m}_0 g \mathbf{m}_B J} \right]_{T=T_C}$$

so lässt sich hieraus die Curie-Temperatur berechnen

$$T_C = n_0 \frac{\mathbf{m}_0 g^2 J(J+1) \mathbf{m}_B^2}{3k_B} g$$

Die Curie-Temperatur T_C steigt also mit der Größe der Austauschenergie E_A bzw. Molekularfeldkonstante g an.

9.3 Ferri- und Antiferromagnetismus

Antiferromagnetika sind Festkörper mit zwei ferromagnetischen Untergittern benachbarter Gitteratome, die antiparallele Spinstellung haben und deren magnetische Momente gleich groß sind. Die resultierende spontane Magnetisierung ist daher gleich Null. Ferrimagnetika besitzen ebenfalls zwei Untergitter, allerdings sind nun die magnetischen Momente nicht gleich. Als Folge erhält man eine nicht verschwindende spontane Magnetisierung. Die Untergitter können hier aus gleichartigen oder auch aus verschiedenen Atomsorten bzw. Untergitter A und B bestehen.

Für die theoretische Beschreibung im Rahmen der Molekularfeldtheorie hat man nun zwei Austauschfelder B_A^A und B_A^B zu berücksichtigen

$$B_A^A = \mathbf{m}_0 g_{AA} M_A - \mathbf{m}_0 g_{AB} M_B$$

$$B_A^B = \mathbf{m}_0 g_{BB} M_B - \mathbf{m}_0 g_{BA} M_A$$

Hier sind g_{AA} , g_{BB} und $g_{AB} = g_{BA}$ die Molekularfeldkonstanten für die Austauschwechselwirkung innerhalb derselben Untergitter bzw. zwischen verschiedenen Untergittern. Für Ferrimagnetika gilt $g_{AA} \neq g_{BB}$ und für Antiferromagnetika ist $g_{AA} = g_{BB}$.