

I Anordnung von Atomen und Molekülen

1. Grundbegriffe

Kristall: Dreidimensionale periodische Anordnung von Atomen oder Atomgruppen; ist aus gleichbleibenden Strukturen aufgebaut.

Atome und Moleküle ordnen sich in der Regel in der festen Phase in einem Kristall an.

Die räumliche Anordnung wird durch Translationsvektoren beschrieben, welche drei Basisvektoren haben:

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

Die Koordinationszahl ist die Anzahl nächster Nachbaratome um ein gegebenes Atom.

Ein Parakristall ist ein "Kristall mit Verzerrungen". Er hat die gleichen Koordinationszahlen wie beim Kristall, jedoch keine langreichweitige Ordnung. Beispiele: Polymere, Proteinkristalle.

Polymere: Sehr große Moleküle (z.T. Tausende von Atomen)

Polykristalle bestehen aus regellosem Gefüge einzelner (Ein)kristalle.

Amorphe Materialien sind regellose Anordnungen der Struktureinheiten. Beispielsweise Flüssigkeiten, Schock-gekühlte Substanzen etc.

Vergleiche hierzu auch Röntgenbeugungsbilder der jeweiligen Kristalltypen!

2. Periodizität und Symmetrie

Wir betrachten unendlich ausgedehnte, perfekt streng periodische Kristalle.

Die Struktureinheit, auch Basis genannt, wird periodisch gemäß $\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ wiederholt. Die Wahl der Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 ist nicht eindeutig.

Das Kristall wird durch die Basis und das mathematische Rauggitter T beschrieben.

Als Struktureinheit oder Basis wird die Primitive Einheitszelle PEZ verwendet: Das ist das kleinstmögliche Volumen, welches periodisch wiederholt den ganzen Kristall beschreibt.

II Beugung am Kristallgitter

Im Allgemeinen nutzt man zur Erforschung von Kristallstrukturen die Beugung von Wellen aus, die mit Atomen in Wechselwirkung treten und deren Wellenlänge dem interatomaren Abstand entspricht. Größere Wellenlängen können die Einzelheiten von Strukturen atomarer Größe nicht auflösen, kleinere werden unter unpraktisch kleinen Winkeln gebeugt.

Die Kriterien für ein Beugungsmuster sind:

- $\lambda \sim$ Atomabstand d
- Strahlung muss elastisch gestreut werden, nicht absorbiert werden oder Energie verlieren

Die verwendeten Strahlungstypen sind:

1) Röntgenstrahlung

Die Röntgenstrahlung besteht aus Photonen der Energie $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

$$\lambda \approx \frac{1.24}{E \text{ (in keV)}} \text{ [in nm]}$$

Die Röntgenstrahlen streuen an der Elektronenverteilung

2) Neutronen

$$\lambda = \frac{h}{p} \text{ de Broglie Wellenlänge} \approx \frac{0.028}{\sqrt{E \text{ (in eV)}}} \text{ [nm]}$$

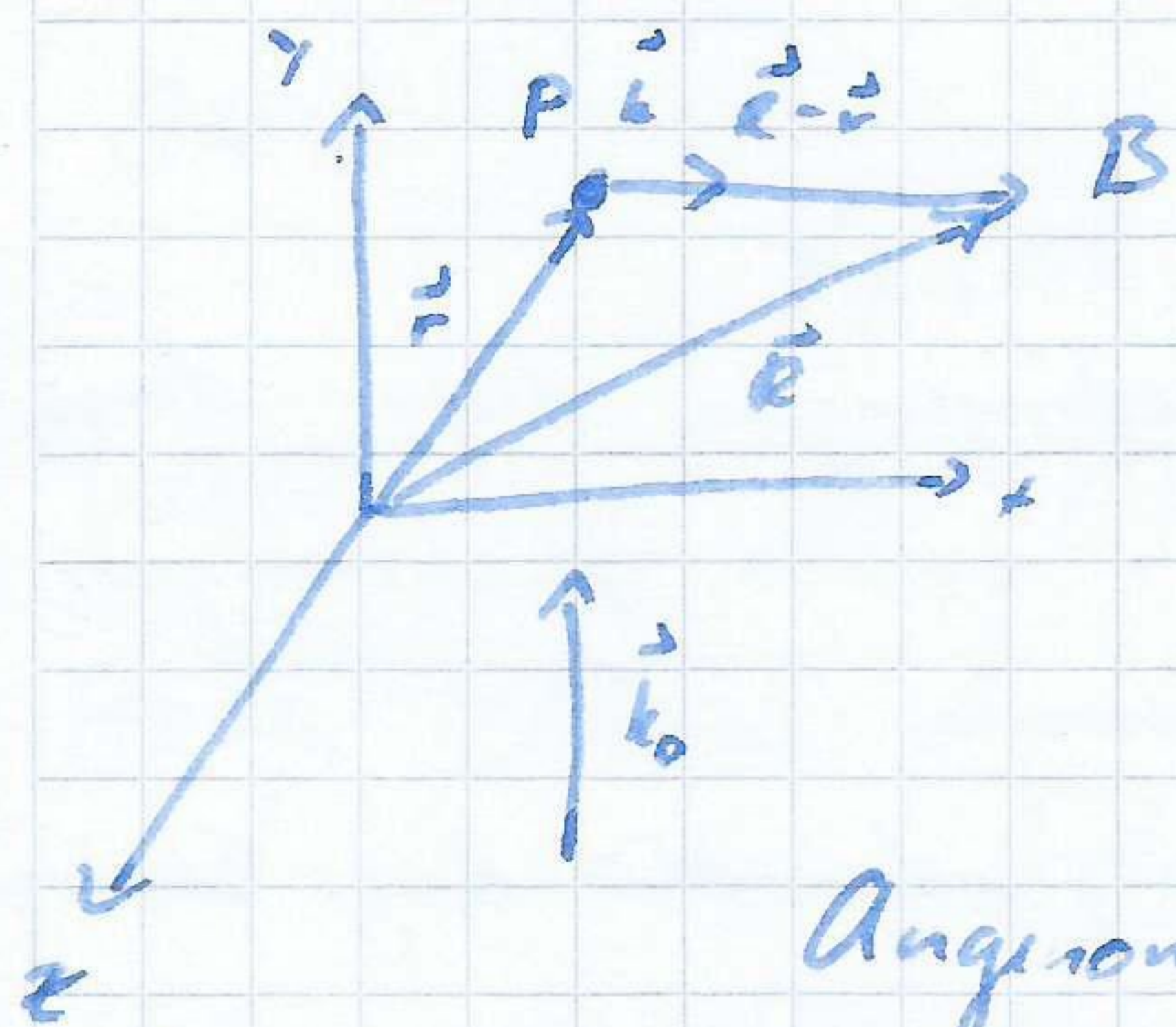
In unmagnetischen Kristallen streuen Elektronen an den Atomkernen; in magnetischen mit den magnetischen Elektronen aufgrund des magnetischen Momentes.

3) Elektronen

$$\lambda = \frac{h}{p} \approx \frac{1.2}{\sqrt{E \text{ (in eV)}}} \text{ [nm]}$$

Da Elektronen geladen sind reagieren sie sehr schnell und intensiv mit Materie und werden schnell absorbiert. Sie können in diesem Sinne nur für dünne Proben verwendet werden. Sie sind wichtig bei der Strukturanalyse von Oberflächen, dünnen Schichten und Kristallen und bei Gasen.

1. Streuung an einem einzelnen Streuzentrum



Sei das Streuzentrum P am Ort \vec{r} , der Beobachter B am Ort \vec{R} .

Sei \vec{k}_0 der Wellenvektor* der einfallenden Strahlung. $|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$ für Photonen.

Angenommen, von P aus streut sich eine Kugelwelle. Sei \vec{k} der Wellenvektor, der von P auf B zeigt. Angenommen, die Streuung ist elastisch und ohne Energieverlust, dann ist $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$. Somit ist \vec{k} auch gegeben. Für $|\vec{R}| \gg |\vec{r}|$ ist $|\vec{R} - \vec{r}| \approx |\vec{R}|$.

Die einfallende Welle lässt sich mit $A_E(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega t)}$ beschreiben. Ein Bruchteil f werde in P nach B gestreut. ($0 \leq |f| \leq 1$; $A, f \in \mathbb{C}$)

Die in B eintreffende Kugelwelle lässt sich beschreiben mit:

$$A_B(\vec{r}, t) = f \frac{A}{R} e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{R} - \omega t)} e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}}$$

$$= f A_0(R) e^{i(\Delta \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad \text{mit} \quad \Delta \vec{k} := \vec{k}_0 - \vec{k}$$

$$A_0(R) := \frac{A}{R} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}}$$

Für den Beobachter ist \vec{k} und \vec{R} konstant. Gemessen wird die Intensität $I = A^* A = |A|^2$.

2. Streuung an vielen periodisch angeordneten identischen Streuzentren

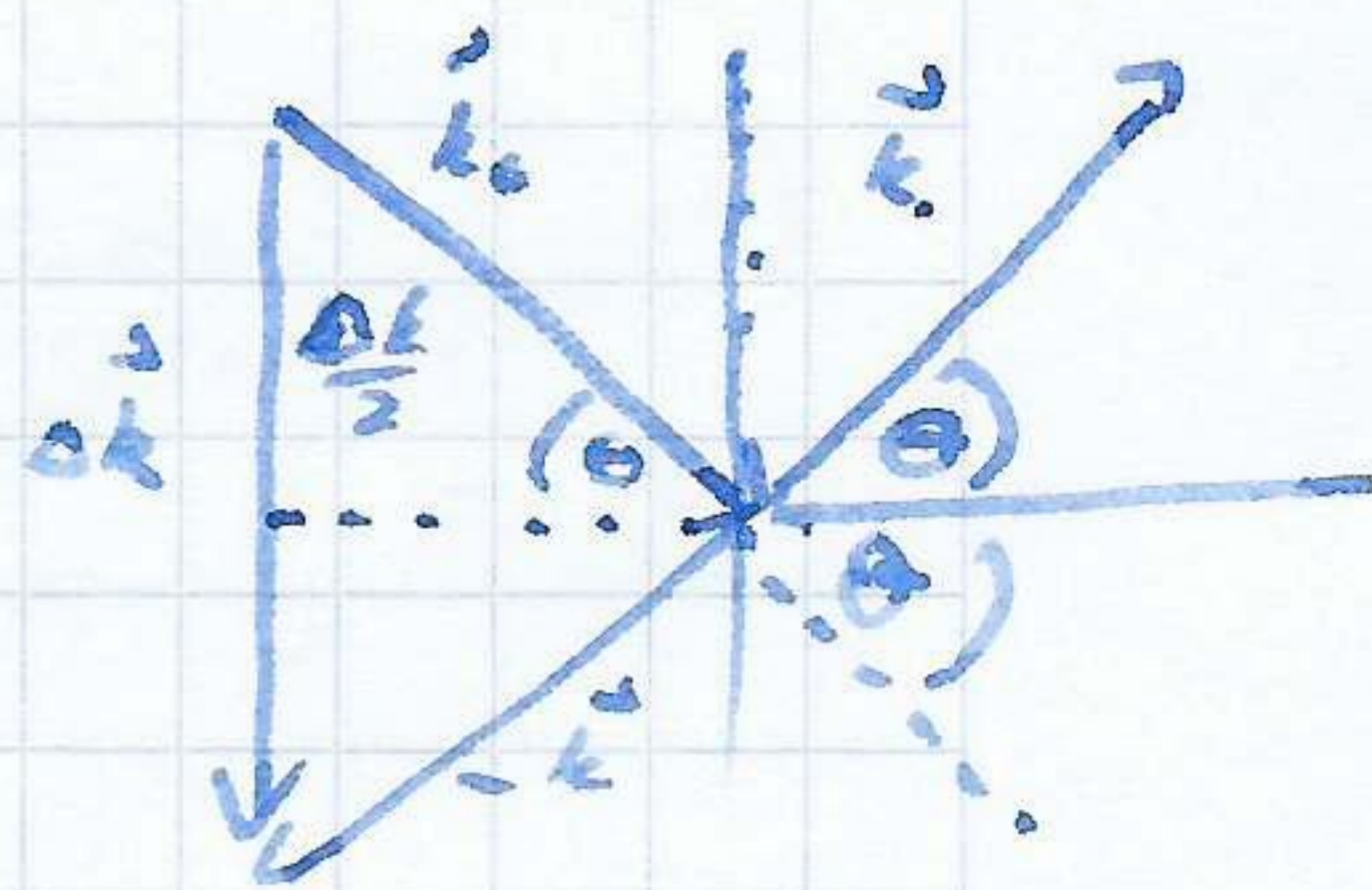
Sei $|n_i \cdot a_i|^{**} \ll R$. Bei vielen Streuzentren sieht der Beobachter die Überlagerung aller Kugelwellen, die von jedem Streuzentrum ausgehen.

Insofern: $A_{\text{tot}} = f A_0(R) e^{-i\omega t} \left(\sum_{n_1} e^{i n_1 \Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_1} \right) \left(\sum_{n_2} e^{i n_2 \Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_2} \right) \left(\sum_{n_3} e^{i n_3 \Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_3} \right)$

Interferenzmaxima treten dort auf, wo jeder Faktor maximal ist, also die einzelnen Summanden reell und +1 sind.

Daraus folgen die Laue-Gleichungen:

Es gilt zusätzlich: $\sin \theta = \frac{|\Delta \vec{k}|}{2|\vec{k}_0|}$



* Richtung, in die sich Welle bewegt.

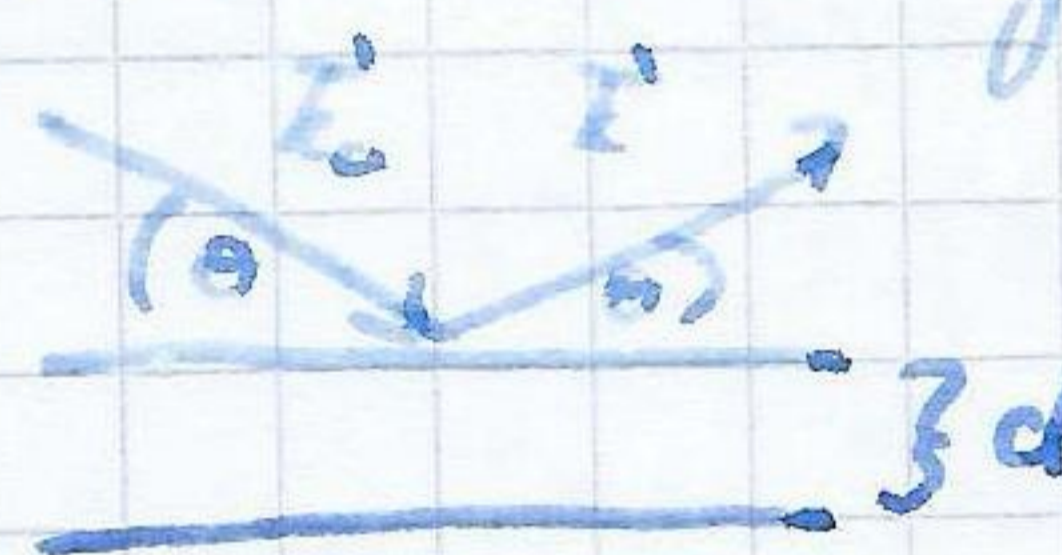
** n_i ganze Zahlen, a_i fundamentale Translationsvektoren

Lauw-Gleichungen: $\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi h$ wobei h, k, l ganze Zahlen sind.
 $\vec{a}_2 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi k$
 $\vec{a}_3 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi l$

Die Lauw-Gleichungen sind notwendige Bedingungen dafür, dass Interferenzmaxima auftreten. Sie legen fest, in welche Richtungen $\vec{k} = \vec{k}_0 - \Delta \vec{k}$ Interferenzmaxima auftreten können.

Die Breite der Intensitätsmaxima ist $\propto \frac{1}{N}$, wobei $N = \text{Anz. Streuzentren}$.
 $\rightarrow \delta$ -Peaks in der Intensität.

Die Lauw-Gleichungen sind äquivalent zur Bragg-Bedingung.



Bragg: $2d \sin \theta = N\lambda$ $|k| = |k_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$

Bragg-Reflexion tritt nur für $\lambda \leq 2d$ auf. Die Strahlen werden an Netzebenen "gespiegelt" (elastisch). Nur für bestimmte θ besitzen die parallelen reflektierten Strahlen die gleiche Phase, wodurch sich ein kräftiges Strahlenbündel ergibt.

3. Der Strukturfaktor

Der Strukturfaktor beinhaltet die innere Struktur einer Zelle und sagt aus, wie gross die Intensität der Interferenzmaxima ist. *

$$S(\Delta \vec{k}) = \sum_j f_j e^{i\Delta \vec{k} \cdot (x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3)}$$

Wobei jedes Atom in der PEZ am Ort $x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3$ ist und den Streufaktor f_j hat.

Mit den Lauw-Gln: $S(\Delta \vec{k}) = \sum_j f_j e^{2\pi i (x_j h + y_j k + z_j l)} \in \mathbb{Z}$

h, k, l lassen sich mit der Bragg-Bedingung herausfinden.

$$\Rightarrow A_{\text{rot}} = A_0(\vec{R}) e^{-i\omega t} \cdot S(\Delta \vec{k}) \cdot \sum_n e^{i\Delta \vec{k} \cdot \vec{r}_n}$$

In einem kubischen bcc-Gitter einer Atomsorte ist

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

* Und wie die Intensität durch die Lage der Atome in einer PEZ beeinflusst wird.

4. Der atomare Streufaktor (Atomformfaktor)

Der atomare Streufaktor kommt von der Elektronenverteilung im Atom.

$$f_j(\sigma\vec{k}) = \iiint n_j(\vec{r}) e^{i\sigma\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3r \quad \in \mathbb{C}$$

Wobei n_j die Elektronendichte im Atom j ist. Insofern ist $f_j(0) = Z_j$.

Haben Atome hohe Ordnungszahlen Z_j , sind die Streufaktoren f_j gross und bewirken hohe Streuintensitäten.

Für punktförmige Atome ist $f_j = Z_j$. Ist die Elektronenverteilung kugelsymmetrisch, ist f_j reell.

5. Einfluss der Temperatur, der Debye-Waller-Faktor

Der Debye-Waller-Faktor beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Streuintensität, da die Atome der Brownschen Bewegung unterliegen. Er trägt:

$$D(T) = e^{-\frac{\Delta k^2 k_B T}{m\omega_0^2}}$$

$$D(0) = e^{-\Delta k^2 \hbar / m\omega_0^2}$$

6. Das reziproke Gitter

Die Gleichung $\Delta k = h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2 + l \cdot \vec{b}_3$ (h, k, l aus Laue-Gln.) erfüllt die Laue-Bedingungen, wenn:

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

$$\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \text{Volumen des EZ}$$

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

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

\vec{b}_1, \vec{b}_2 und \vec{b}_3 spannen das reziproke Gitter auf: Lauten

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

Das reziproke Gitter ist der geometrische Ort aller Vektoren $\Delta \vec{k}$, die zu Interferenzmaxima führen können. (Der Strukturfaktor bestimmt auch mit, ob es ein Maximum gibt oder nicht.)

Ist $\Delta \vec{k} = \vec{G}_{hkl}$, dann sind die Laue-Gln. erfüllt.

Ein Beugungsbild ist ein Abbild des reziproken Gitters des Kristalls.

Jeder Vektor \vec{G}_{hkl} steht senkrecht auf den Netzebenen des realen Gitters mit den miller'schen Indizes (h, k, l) .

Jeder Punkt im reziproken Gitter entspricht einer möglichen Reflexion (Bragg) am Kristallgitter. Beugungsexperimente liefern uns die Punkte des reziproken Gitters, woraus sich das Kristallgitter rekonstruieren lässt.

7. Die Ewald'sche Kugel / Die Ewald-Konstruktion

Sei \vec{k}_0 gegeben und ende an einem Punkt des reziproken Gitters. Zieht man um einen Kreis mit Radius $|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$ vom "Startpunkt des Vektors" \vec{k}_0 , und schneidet die Kugel einen weiteren Punkt des reziproken Gitters, so ist die Strecke vom Mittelpunkt des Kreises zu diesem neuen Punkt unser Vektor \vec{k} zum Beobachter und $\Delta \vec{k} = \vec{k}$ ist zwischen den zwei Punkten.

8. Die Brillouin-Zonen im reziproken Raum

Die Oberfläche der Brillouin-Zone ist der geometrische Ort der Spitzen von \vec{k}_0 , welche die Bragg-Bedingungen erfüllen.

Weil $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$, liegen die Spitzen aller möglicher Paare (\vec{k}_0, \vec{k}) , die zu Reflexionen führen können, auf Mittelnormalen zu einem $\Delta \vec{k}$ des reziproken Gitters.

Die Brillouin-Zonen werden wie die Wigner-Seitz-Zelle gebildet. Sie sind auch für die Beschreibung von elektronischen und magnetischen Eigenschaften wichtig.

9. Experimentelle Methoden

Streuexperimente an Kristallen messen den reziproken Raum aus. Gesucht ist aber das reale Gitter. Das Problem ist aber, dass die Streuamplituden A ~~reelle~~ ^{komplexe} Zahlen sind, während die gemessenen Amplituden $I = A^* A = |A|^2$ reell sind. Aus der Intensität lässt es sich nicht eindeutig auf die Amplituden und damit auf die innere Struktur und Elektronenverteilung schließen.

Deshalb muss:

1. Strukturmodell bilden
2. Beugungsmuster ~~messen~~ berechnen
3. Beugungsmuster messen
4. Modell mit Messung vergleichen, Modell anpassen, bis 1 einfügt

Messverfahren sind:

1) Laue-Verfahren

Hierbei wird polychromatisches oder weißes Röntgenlicht an einem Einkristall gebeugt. Ein feststehender Einkristall wird von Röntgen- oder Neutronenstrahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum durchgestrahlt. Der Kristall beugt nur die diskreten Werte von λ , für die Netzebenen vorhanden sind, s.d. sie die Bragg-Bedingungen erfüllen.

Das Laue-Verfahren ist gut zum "Ausrichten" von Kristallen und Erkennen von Symmetrien.

2) Drehkristall-Verfahren

Beim Drehkristall-Verfahren wird ein Einkristall in einem monochromatischen Röntgen- oder Neutronenstrahl um eine feste Achse gedreht. Durch die Änderung des Winkels θ tritt nacheinander Reflexion an verschiedenen Netzebenen auf.

Das Drehkristall-Verfahren braucht monochromatisches Licht und Einkristalle.

3) Debye-Scherrer-Verfahren / Pulververfahren

Beim Pulververfahren durchstrahlt der einfallende monochromatische Strahl eine Probe, die sehr fein pulverisiert ist oder aus feinkörnigem polykristallinem Material besteht. Die "zufällig verteilten und unausgerichteten Netzebenen" geben Kreise als Interferenzmuster (Einzelne Maxima, Drehung um 360° um Strahlungsrichtung)

Das Debye-Scherrer-Verfahren benötigt keine Einkristalle!

III Bindungen im Kristall

Die elektrische Anziehung zwischen den Elektronen und den Atomkernen ist die dominante Kraft für den Zusammenhalt von Festkörpern.

Um den Zusammenhalt (Kohäsion) eines Festkörpers zu diskutieren, vergleichen wir seine Gesamtenergie ($E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}$) mit der Energie derselben Anzahl neutraler Atome. Ein Kristall kann nur dann stabil sein, wenn seine Gesamtenergie kleiner ist als diejenige der neutralen Atome zum Vergleich.

Die Differenz wird als Bindungsenergie E_B definiert.

Für neutrale Atome: $E_B := 0$

Totale Energie eines kondensierten Körpers: $E_B < 0$

Die Totale Gitterenergie* setzt sich zusammen aus potenzieller Energie, kinetischer Energie (v.a. für $T > 0$ und e^-) und der Nullpunktsenergie.

Die Haupttypen der Bindungen sind Van-Der-Waals-, ionische, metallische und kovalente Bindungen.

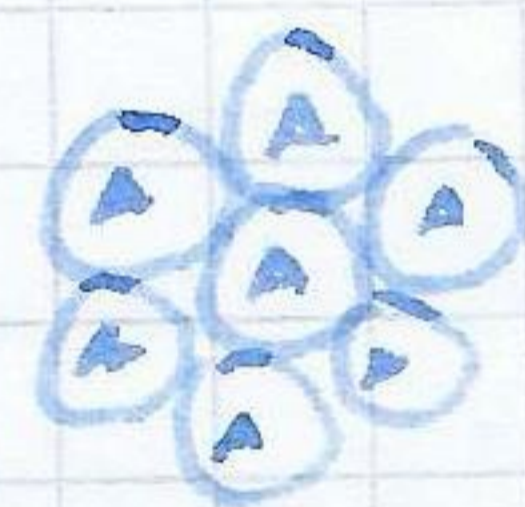
1. Van-der-Waals-Wechselwirkung

Aufgrund des Pauli-Prinzips ist keine vollständige Durchdringung von den Elektronenorbitalen möglich. Dies führt zu einer starken Abstoßung. (Deformationsenergie U_{def}). Anziehend ist das Van-der-Waals-Potential U_{vw} . Sollten Ionen das Gitter bilden, muss noch das Coulomb-Potential U_c berücksichtigt werden. Sei R der Abstand zweier Atome, A und $B > 0$

$$U_{\text{def}} \propto \frac{1}{R^{12}} \Rightarrow U_{\text{def}} = \frac{B}{R^{12}}$$

$$U_{\text{vw}} \propto \frac{1}{R^6} \Rightarrow U_{\text{vw}} = \frac{-A}{R^6}$$

$$U_c \propto \frac{1}{R}$$



kristallisiertes Argon

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{def}} + U_{\text{vw}} = -\frac{A}{R^m} + \frac{B}{R^n}$$

$$n = 12$$

$$m = 6 \text{ bei Van der Waals}$$

$$m = 1 \text{ bei Coulomb}$$

Der Gleichgewichtszustand befindet sich bei

$$R_0 = \sqrt[n-m]{\frac{nA}{mB}} \quad (\text{Stabil in einem Minimum: } \left. \frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial R} \right|_{R=R_0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 U_{\text{tot}}}{\partial R^2} \right|_{R=R_0} > 0 \quad n > m)$$

Aus R_0 lässt sich die Bindungsenergie berechnen:

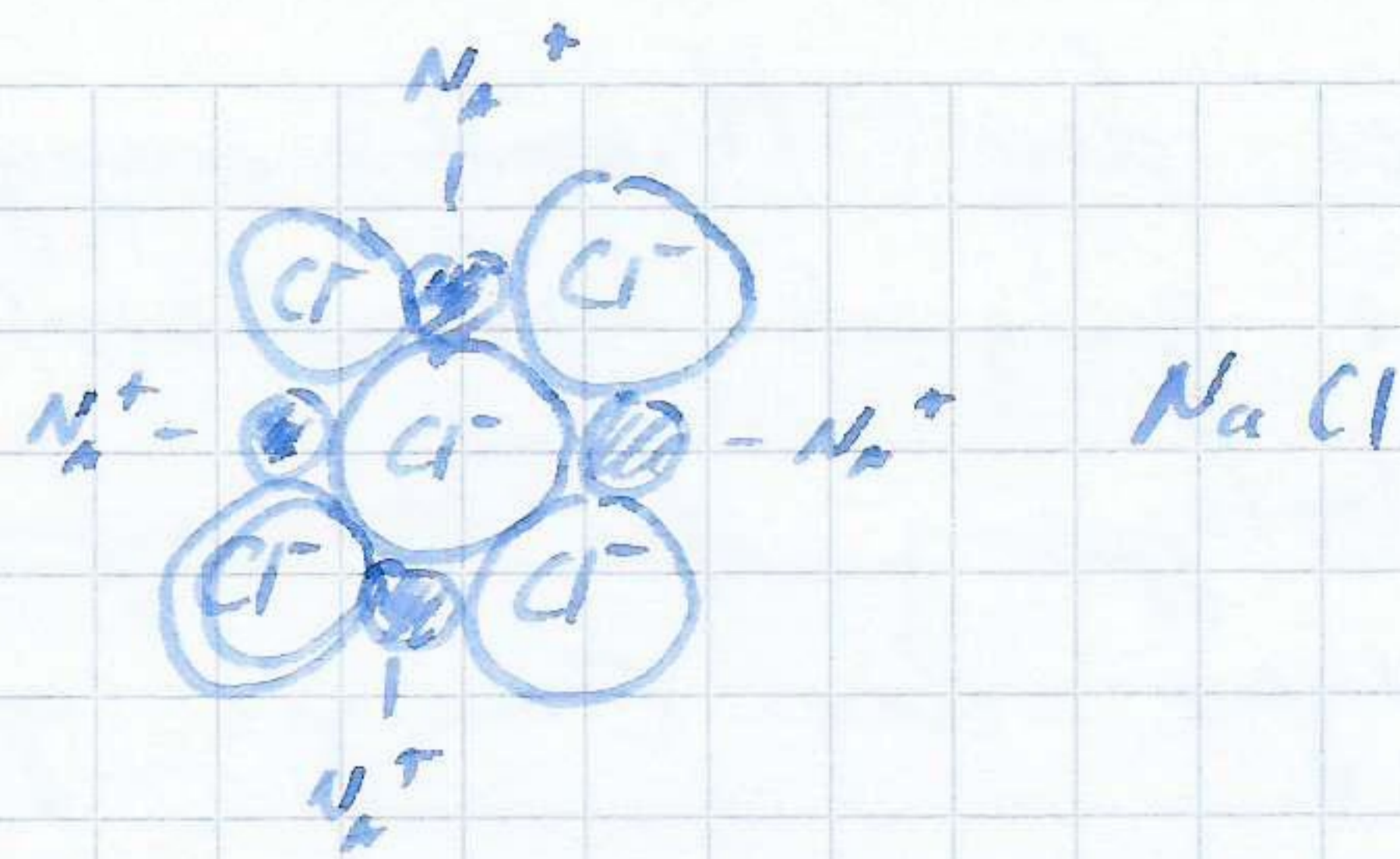
$$E_B = U_{\text{tot}}(R_0)$$

* Gitterenergie = Bindungsenergie

2. Ionenbindung

Die Bindungsenergie für 1 Ionenpaar wäre

$$U_{\text{Ist}} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{B}{R^{12}}$$



Zusammensummiert über N Ionenpaare:

$$U = N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \sum_j \frac{\pm^j}{r_j} + U_{\text{dy}} \quad \text{wobei } p_j := \frac{r_j}{R_0} \text{ der relative Abstand ist und}$$

das \pm durch die Ladungen bestimmt wird. (+ bei gleichnamigen Ladungen)

Die Information über Kristallstruktur liegt in der Madelung-Konstante

$$\alpha := \sum_j \frac{\pm^j}{p_j}. \quad \text{Somit ist die Bindungsenergie:}$$

$$E_B = U_{\text{Ist}} = -N \cdot \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}$$

Die Madelung-Konstante konvergiert sehr schlecht.

3. Van-der-Waals-Bindung

Die Van-der-Waals-Bindung ist ein quantenmechanischer Effekt.

Sie entsteht durch die Nullpunktsenergie/-schwingung. Sind zwei

Atome ∞ weit voneinander entfernt, ist die Gesamtenergie $E_{\text{tot},0} = 2 \cdot \frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \hbar \omega_0$. Sind die Atome hingegen nahe genug beieinander,

koppeln die Schwingungen und die Gesamtenergie E_{tot} ist angenähert

$$E_{\text{tot}} = \hbar \omega_0 - \left[\frac{\hbar \omega_0}{8} \cdot \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 m_e \omega_0^2 R^3} \right]^2 < \hbar \omega_0 = E_{\text{tot},0}$$

Somit ist eine Anziehung energetisch günstig und die Bindungsenergie $\propto \frac{1}{R^6}$.

4. Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung wird normalerweise von

zwei Elektronen mit antiparallelem Spin gebildet,

wobei je ein Elektron von jedem der beiden Atome

stammt. Bei nicht abgeschlossenen Schalen können sich die Elektronen

überlappen, ohne in höhere Energiezustände angeregt zu werden. Die kovalente

Bindung entspricht einem Elektronenorbital, welches sich über mehrere Atome

erstreckt.



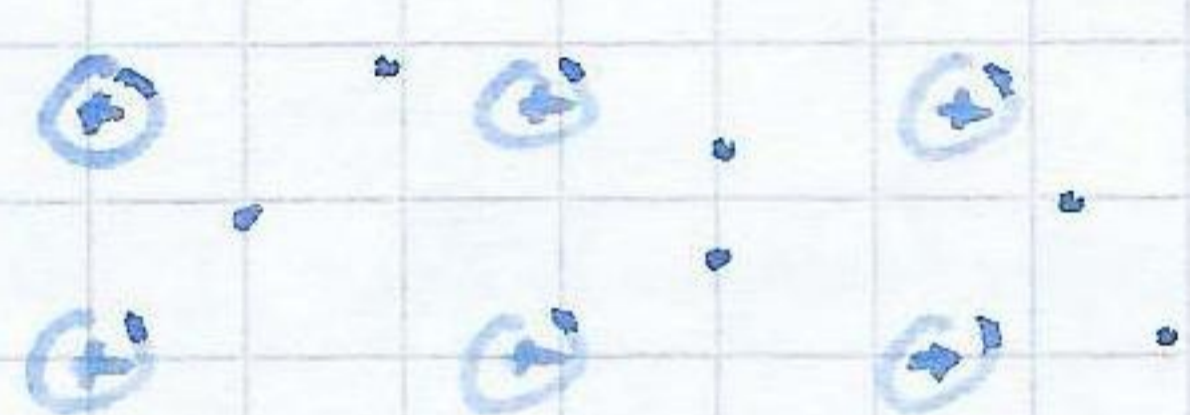
Diamantstruktur

Je mehr sich die zwei Topfpotenziale annähern oder überlagern (=Hybridisierung) desto tiefer wird die Energie des Systems. Der "Überlapp" führt zu einer symmetrischen Wellenfunktion. Zwei Wellenfkt. mit unterschiedlichem Vorzeichen stoßen sich ab, mit gleichem ziehen sie sich an ("bonding"-Orbital) Jede Linearkombination von e^- -Orbitalen der gleichen Energie löst ebenfalls die Schrödingergleichung.

Bei der Hybridisierung von Orbitalen kann in einer Kristallstruktur die geeignete Linearkombination von Orbitalen zu einer stärkeren Überlappung der Wellenfunktion ~~führen~~ der einzelnen Atome führen, weswegen die Energie gesenkt wird.

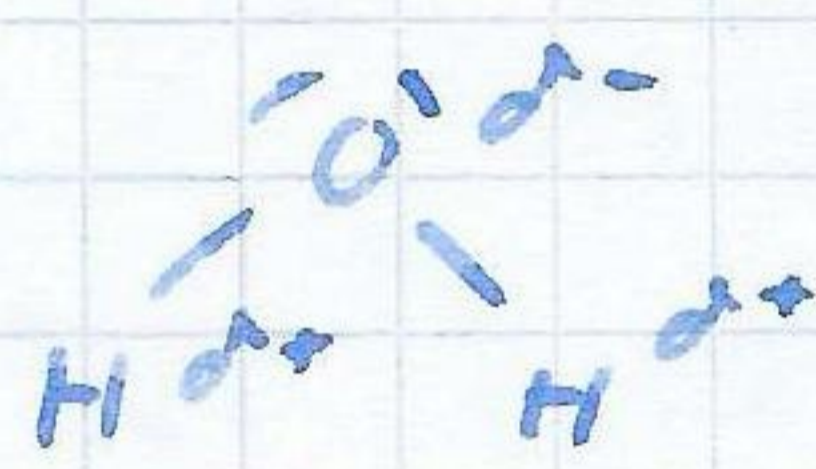
5. Die metallische Bindung

In ~~metallischen~~ Metallen delokalisieren die äussersten, schwach gebundenen Elektronen, d.h. sie können nicht mehr einzelnen Atomplätzen zugeordnet werden. Deshalb sind sie sehr beweglich, was zur metallischen Leitfähigkeit* führt. Die Elektronen können sich im Gitter nahezu frei bewegen, dies nennt man Elektronengas oder Elektronengaswolke. Im Metall bildet sich ein Gitter aus positiv geladenen Metallionen.



6. Wasserstoffbrücken

Ist Wasserstoff in einer kovalenten Bindung mit einem anderen Atom, kann es vorkommen, dass es polar gebunden ist, da ein elektronegativeres Atom die Elektronen näher an sich zieht. Sind mehrere solche Moleküle vorhanden, wirkt eine elektrostatische Kraft zwischen den "positiveren" H-Atomen und den "negativeren" anderen. Im Extremfall verliert das Wasserstoffatom sein Elektron vollständig an ein anderes Atom oder Molekül, die geringe Grösse des Protons, welches nun die Wasserstoffbrücke bildet, erlaubt nun zwei Atome als nächste Nachbarn.



7. Vergleich der Bindungstypen

<u>Bindungstyp</u>	<u>Beispiel</u>	<u>Bindungsenergie</u>
Ionisch	NaCl, LiF	≈ 9-10 eV
Kovalent	Diamant, Si	≈ 6 eV
Metallisch	Na, Fe, W	≈ 1-8 eV variiert stark!
Wasserstoffbrücken	H ₂ O, HF	≈ 0.5 eV
Van-der-Waals	Ar, Kr (Edelgas)	≈ 0.1 eV

* und hohe Wärmeleitfähigkeit

IV Phononen

1. Elastische Schwingungen im Gitter

1) Einatomige Basis

In 3D hätten wir 2 transversale und 1 longitudinale Schwingungsmöglichkeit.
Bei N Atomen hätten wir $3N$ mögliche Eigenschwingungen.

Betrachten wir eine eindimensionale lineare Federkette mit N durch Federn verbundenen Massenpunkten. Daraus schließt sich die Bewegungsgleichung für das n -te Atom: $m \ddot{\xi} = C(\xi_{n+1} + \xi_{n-1}) - 2C\xi_n$
wobei C die Federkonstante ist.

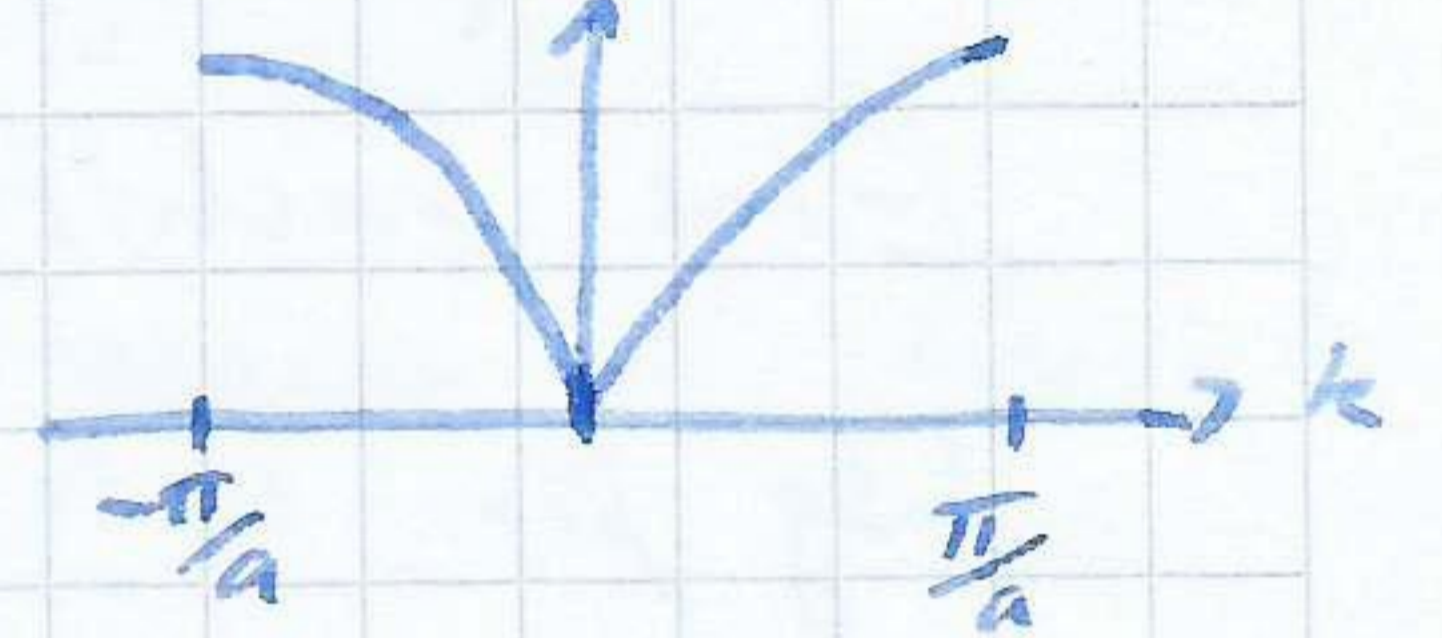
Für große N und kleine Atomabstände a wählt man den Lösungsansatz, $\xi(n, t)$ als Ebene Welle wie im kontinuierlichen Medium zu betrachten:

$$\xi(n, t) = \xi_n(t) = A_0 e^{i(kna - \omega t)} \quad \text{mit } k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{und } \omega = 2\pi f \quad *$$

$\rightarrow \omega$ lässt sich als $\omega(k)$ schreiben: $\omega(k) = 2\sqrt{\frac{C}{m}} \left| \sin\left(\frac{k \cdot a}{2}\right) \right|$ mit $\sqrt{\frac{C}{m}} = \omega_0$

Bei $k = \pm \frac{\pi}{a}$ ist die Gruppengeschwindigkeit $\frac{d\omega}{dk} = 0 \hat{=}$ stehende Welle

Die periodischen Randbedingungen besagen, dass im Grundgebiet (Lini: $n \cdot a$) beliebig viele Male wiederholt wird mit der Bedingung: $\xi_n = \xi_{n+N}$



Daraus folgt, dass $k = \frac{2\pi l}{aN}$, $l \in \mathbb{Z}$. Die k_l sind diskret verteilt mit Abständen $\frac{2\pi}{a} \cdot \frac{1}{N}$. Für $N \rightarrow \infty$ erhalten wir eine kontinuierliche Verteilung von k .

Die erste Brillouin-Zone enthält alle möglichen Gitterschwingungen:

$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq +\frac{\pi}{a}$ enthält N Eigenschwingungen

Zwei Gitterschwingungen, deren Wellenvektoren \vec{k} und $\vec{k} + \vec{G}$ sich um einen reziproken Gittervektor $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ unterscheiden, sind identisch.

Abschätzungen: $r_{\min} = 2a$ $\lambda_{\min} \approx 0.4 \text{ nm}$

Typischer Atomabstand $a \approx 0.4 \text{ nm}$

$c_s \approx 4000 \text{ m/s}$ Wellengeschw.

$\omega_0 \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$

* der Ort x wurde mit $x = n \cdot a$ ersetzt.

2) Lineare Federkette mit zweiatomiger Basis

Im Allgemeinen: $m_1 \neq m_2$, $c_1 \neq c_2$

Für $c = c_1 = c_2$: Indizes haben geändert: Alle ungeraden n haben Masse m_1 , alle geraden m_2 .

$$m_1 \ddot{\xi}_{2n+1} = c(\xi_{2n+2} + \xi_{2n}) - 2c\xi_{2n+1}$$

$$m_2 \ddot{\xi}_{2n} = c(\xi_{2n+1} + \xi_{2n-1}) - 2c\xi_{2n}$$

Der Ansatz hierbei ist wie für 2 ebene Ketten für m_1 resp. m_2 mit verschiedenen Amplituden:

$$\xi_{2n+1}(t) = X \exp(i[2n \pm 1] \frac{ka}{2} - i\omega t)$$

$$\xi_{2n}(t) = Y \exp(i 2n \frac{ka}{2} - i\omega t)$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} 2c - m_1 \omega^2 & -2c \cos(\frac{ka}{2}) \\ -2c \cos(\frac{ka}{2}) & 2c - m_2 \omega^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Eine nichttriviale Lösung gibt es, wenn $\det(M) = 0$

$$\text{Lsg für } \omega: \omega_{\pm}^2(k) = c \cdot \frac{1}{\mu} \pm c \sqrt{\frac{1}{\mu^2} - \frac{4 \sin^2(ka/2)}{m_1 m_2}} \quad \text{mit } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\text{Für } k \rightarrow 0: \quad \omega_+^2 = \frac{2c}{\mu} > 0 \quad \text{höchste vorkommende Frequenz}$$

$$\omega_-^2 = \frac{c}{\mu} k^2 a^2 \quad \omega_- \propto k^2$$

$$\omega_+(\pi/a) = \sqrt{2c/m_1} \quad \omega_-(\pi/a) = \sqrt{2c/m_2}$$

\Rightarrow Es kann ein "verbotenes" Frequenzband geben.

$$\frac{\partial \omega_{\pm}}{\partial k}(k = \pm \pi/a) = 0 \quad \Rightarrow \text{stehende Wellen}$$

Die Brillouin-Zone ist ^{halb} ~~doppelt~~ so groß wie im ^{einatomigen} eindimensionalen Fall.

3) Zustandsdichten

$$g(k) := \frac{\text{Anzahl Schwingungen}}{k\text{-Intervall}}$$

$$g(\omega) := \frac{\text{Anzahl Schwingungen}}{\text{Frequenzintervall}}$$

$$\int_{-\pi/a}^{\pi/a} g(k) dk = N$$

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = N \quad (2 \text{ Äste links und rechts})$$

$$\omega_{\max} = 2\omega_0$$

$$g(k) = \frac{a N}{2\pi} = \text{constant} \quad \text{da die Schwingungen gleichverteilt sind} \quad \left(\frac{1 \text{ Schwingung}}{2\pi/a N} \right)$$

$$g(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4\omega_0^2 - \omega^2}} = 2 \cdot \frac{dZ(k)}{d\omega} \cdot \frac{1}{\frac{d\omega}{dk}} \quad \text{Faktor 2, weil es 2 Äste hat}$$

$$Z(k) := \int_0^k g(k) dk = \frac{aN}{2\pi} k \quad \text{Anzahl Zustände im Intervall } [0, k]$$

$$Z(\omega) := \int_0^\omega g(\omega) d\omega = \int_0^\omega \frac{dZ}{d\omega} d\omega = \text{Anzahl Schwingungszustände } N$$

2. Phononen

1) Energie der Phononen

Die Energie einer Gitterschwingung oder elastischen Welle ist quantisiert. Das Energiequant einer elastischen Welle nennt man Phonon. Ein Phonon ist das kleinste Energiequant, welches eine Gitterschwingung der Frequenz ω aufnehmen oder abgeben kann. Schallwellen in Kristallen bestehen aus Phononen, Wärmeschwingungen in Kristallen sind thermisch angeregte Phononen.

Phononen sind "Quasiteilchen" - "Anregungen" mit wohldefinierter Energie-/Impuls-Beziehung. Ihre Energie ist: $E = \hbar\omega$

Jede Eigenschwingung der Frequenz ω kann beliebig viele Phononen aufnehmen; Der tiefstmögliche Energiezustand ist jedoch die Nullpunktschwingung ($\frac{1}{2}\hbar\omega$ in 3D, $\frac{1}{2}\hbar\omega$ in 1D)

Je höher die Energie (Anzahl Phononen), desto grösser die klassische Schwingungsamplitude.

Eine Energiezunahme entspricht einer "Phononerzeugung" eine Abnahme einer "Phononvernichtung". Phononen sind delokalisiert - sie lassen sich keinem bestimmten Ort zuweisen.

2) Impuls der Phononen

Ein Phonon hat keinen realen Impuls*. Es hat aber einen Quasiimpuls denn es benimmt sich so, als hätte es den Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. In Kristallen gibt es** Auswahlregeln für erlaubte Übergänge zwischen den Quantenzuständen, in welchen $\hbar\vec{k}$ auftritt.

Bei ~~elastischen~~ Stossprozessen muss neben der Energieerhaltung auch die Erhaltung des Quasi-Impulses beachtet werden:

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

Die Ursache der Quasi-Impuls-Erhaltung ist die diskrete Translations-symmetrie.

Der mittlere mechanische Impuls $\langle p \rangle = m \langle v \rangle = 0$. Der wahrscheinlichste Aufenthaltsort ändert sich nicht.

* ausser bei $E=0$

**...gilt es Impulserhaltungssätze im Sinne von Auswahlregeln...

3) Inelastische Streuprozesse

Bei einer inelastischen Streuung von beispielsweise Photonen an einem Kristall nimmt der Kristall Energie auf, das heißt es werden Phononen erzeugt. Für ein einzelnes erzeugtes Phonon gilt:

$$E - E' = \hbar \omega(\vec{k}) \quad \vec{k} - \vec{k}' = \vec{K} + \vec{G}$$

\vec{k} ist nicht eindeutig, da es beliebig viele Gittervektoren \vec{G} gibt, die Gitterschwingungen der verschiedenen \vec{k} sind aber äquivalent.

Beim Experiment gibt man \vec{k} vor und somit auch die Energie: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ bzw. $E = \hbar c k$. Gemessen werden k' und E' , womit schlussendlich $\omega(\vec{k})$ berechnet wird, welches Informationen zur Gitterdynamik (bspw. Wärmekapazität) enthält.

Inelastische Streuung ^{von Photonen} an akustischen Phononen (lin. Kette mit einatomiger Basis) nennt man Brillouin-Streuung; Inelastische Streuung von Photonen an optischen Phononen (bei mehratomiger Basis oder unterschiedliche c) als Raman-Streuung.

V Thermische Eigenschaften von Isolatoren

1. Wärmekapazität

Die Wärmekapazität eines Körpers gibt an, wie viel thermische Energie Q er bezogen auf die Temperaturänderung ΔT aufnimmt oder abgibt: $C = \frac{Q}{\Delta T}$

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik ist: $dQ = dU + dW$ wobei dQ = Änderung der Gesamtenergie, dU = Änderung der inneren Energie und dW = verrichtete Arbeit.

Die Wärmekapazität lässt sich für konstantes Volumen und für konstanten Druck beschreiben:

$$C_v := \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_V = \frac{dU}{dT}$$

$$C_p := \frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{dU}{dT} + \frac{dW}{dT} \geq C_v$$

Da für Festkörper das Volumen etwa gleich bleibt, gilt: $C_p \approx C_v$

Das Folgende gilt für Isolatoren ohne Leitungselektronen:

Der Boltzmann-Faktor ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand E_j bei der Temperatur T besetzt ist.

$$w(E_j) = \frac{\exp(-E_j/k_B T)}{\sum_{j=1}^{\infty} \exp(-E_j/k_B T)} < 1$$

Hier ist $E_j = (\frac{1}{2} + j) h \omega_0$, wobei das $\frac{1}{2}$ von der Nullpunktschwingung kommt.

Die mittlere Energie \bar{E}_{ω_0} beträgt $\bar{E}_{\omega_0} = \sum_{j=1}^{\infty} w(E_j) E_j$ (ein gewichtetes Mittel)

Die totale Energie aller ω_0 ist die innere Energie: $U(T) = \int_0^{\omega_0} \bar{E}_{\omega_0} dZ_{\omega_0}$ wobei dZ_{ω_0} die Anzahl Schwingungen im Intervall $[\omega_0, \omega_0 + d\omega_0]$ ist.

Zudem gilt: $dZ_{\omega_0} = S(\omega_0) d\omega_0$.

Mit der Beziehung $\omega = c_s \cdot k$ und $k_x L = n_x \cdot 2\pi$ (L = Länge einer EZ, analog für y - und z -Achse) lässt sich $S(\omega)$ beschreiben. Das Abzählen der Schwingungen in $[0, |k|] = Z(k)$ entspricht einer Kugel im Zahlenraum $\begin{matrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{matrix}$ mit dem Volumen

$$\frac{4}{3} \pi \left(\frac{|k| \cdot L}{2\pi} \right)^3 \cdot 3. \text{ Somit entspricht } Z(|k|) = \frac{4\pi L^3}{2\pi^2}, \text{ woraus folgt, dass } Z(\omega) = \frac{\omega^3 L^3}{2\pi^2 c_s^3}$$

$$\text{Daraus folgt, dass } S(\omega) = \frac{dZ(\omega)}{d\omega} = \frac{3}{2} \frac{\omega^2}{\pi^2} \cdot \frac{L^3}{c_s^3}.$$

Das maximale $Z_{\max} = 3N/4$ beim ω_{\max} , welches auch als Debye-Frequenz bezeichnet wird: $\omega_{\max} = 3 \sqrt{\frac{6\pi^2 N c_s^3}{L^3}} = 3 \sqrt{6\pi^2 S} c_s$, wobei S hier die Teilchendichte ist.

$$\text{Die minimale Wellenlänge ist } \lambda_{\min} = \frac{2\pi}{k_{\max}} \approx 1.6 \cdot 3 \sqrt{\frac{L^3}{N}} \approx 1.6 \cdot 3 \sqrt{S}$$

Die Debye-Temperatur Θ_D ist diejenige Temperatur, bei welcher alle möglichen Zustände gerade besetzt sind. Es gilt: $k_B \Theta_D = h \omega_D$

$$\text{So ergibt sich: } U(T) = 9N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$C_V(T) = 9N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{e^x - 1} dx$$

Typische Werte sind $c_s \approx 5000 \text{ m/s}$, $a \approx 0.2 \text{ nm}$, $k_{\max} \approx \frac{\pi}{a}$, $\omega_D \approx 8 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$, $\Theta_D \approx 600 \text{ K}$

Das Resultat für ω_D ist unabhängig vom Atomstand. Die Schallgeschwindigkeit im Material ist nicht konstant. Reale Körper haben bis zu 3

Schwingungsmoden: 1 Longitudinale und 2 Transversale. Die Schallgeschwindigkeit ist nur für kleine Schwingungen $\omega < \frac{\omega_D}{10}$ konstant, die Theorie ist also nur für $T < \frac{\Theta_D}{10}$ streng gültig.

$\omega_D, \Theta_D \propto c_s = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$, wobei E = Elastizitätsmodul. \Rightarrow Hook-Materialien

haben hohe ω_D, Θ_D .

$$\text{Für } T \rightarrow 0 \text{ ist } C_V(T) = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

$$\text{Für } T \rightarrow \infty \text{ ist } C_V = 3N k_B$$

Für den optischen Zweig kann man $S(\omega)$ mit $S(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E)$ annähern (Einstein-Modell).

2. Thermische Leitfähigkeit in Isolatoren

Die Wärmestromdichte in einem Festkörper ist $j = -\kappa (T_1 - T_2) = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{1}{A}$
 wobei κ die thermische Wärmeleitfähigkeit ist. $\vec{j} = -\kappa \vec{\nabla} T(\vec{r})$

Zum κ tragen in Isolatoren nur Phononen bei, bei Metallen auch die Leitungselektronen.

Ein idealer, defektfreier Kristall mit harmonischem Bindungspotential* hätte eine unendlich hohe Leitfähigkeit. Die Lebensdauer der Phononen wäre unendlich lang. In der Realität hat man „anharmonische Potentiale“, die Phononen können zerfallen, haben eine endliche Lebensdauer und Streuprozesse sind möglich. Es können auch zwei Phononen zusammenfallen und ein neues bilden und umgekehrt. Dabei gilt: $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{G} + \vec{k}_3$
 wobei \vec{k}_i die quasi-Impulse der Phononen sind. Das neue Phonon mit \vec{k}_3 muss in der ersten Brillouin-Zone sein.

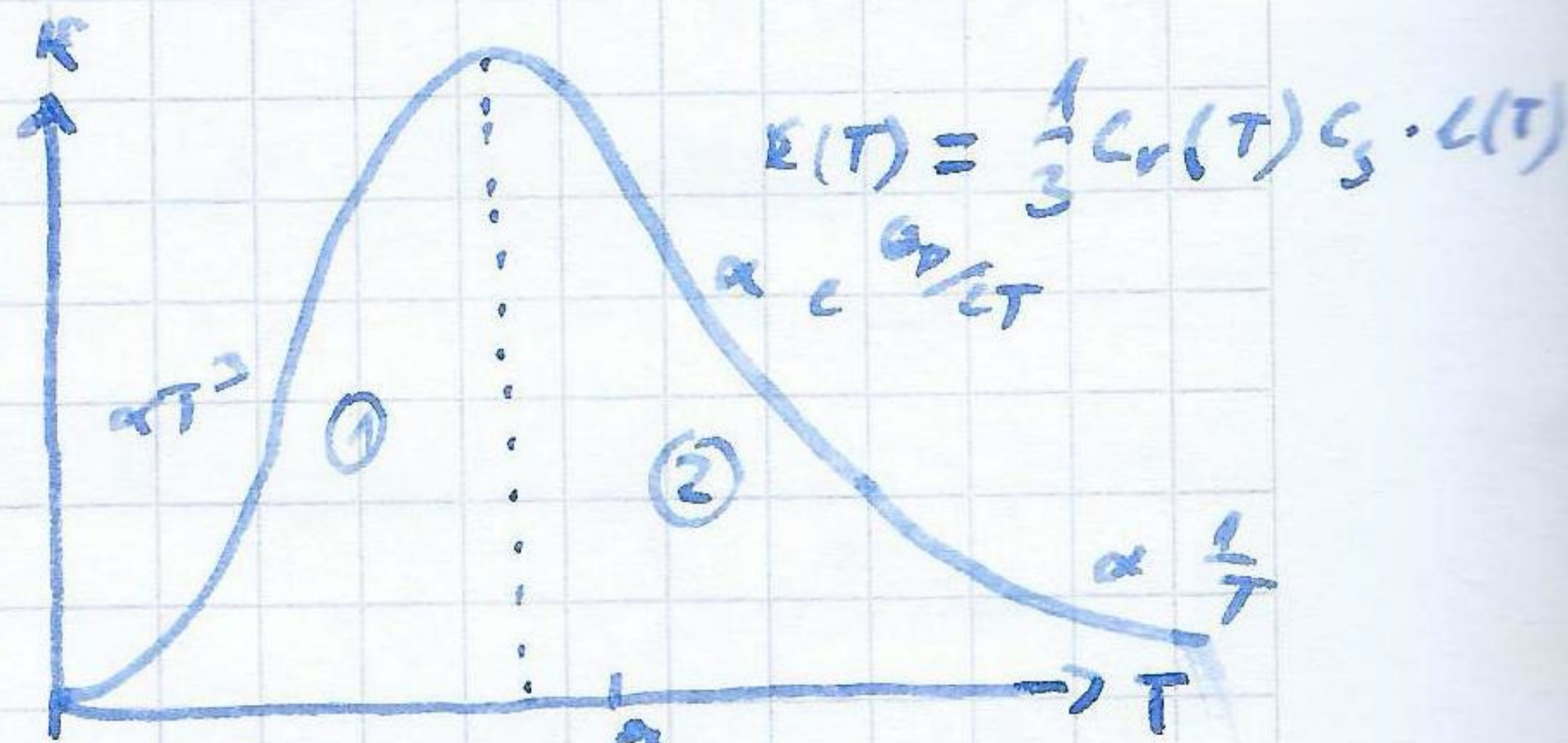
Mehr-Phonon-Prozesse kann man in Normalprozesse und Umklappprozesse unterteilen. Bei Normalprozessen ist $\vec{G} = \vec{0}$ und $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$ (normale Vektoraddition) Bei Umklappprozessen ist $\vec{G} \neq \vec{0}$, und \vec{k}_3 kann in die entgegengesetzte Richtung von \vec{k}_1 und \vec{k}_2 zeigen. Nur Umklapp-Prozesse tragen zum Wärmewiderstand bei.



Das einfachste Modell ist Phononen als ideales Gas zu betrachten.

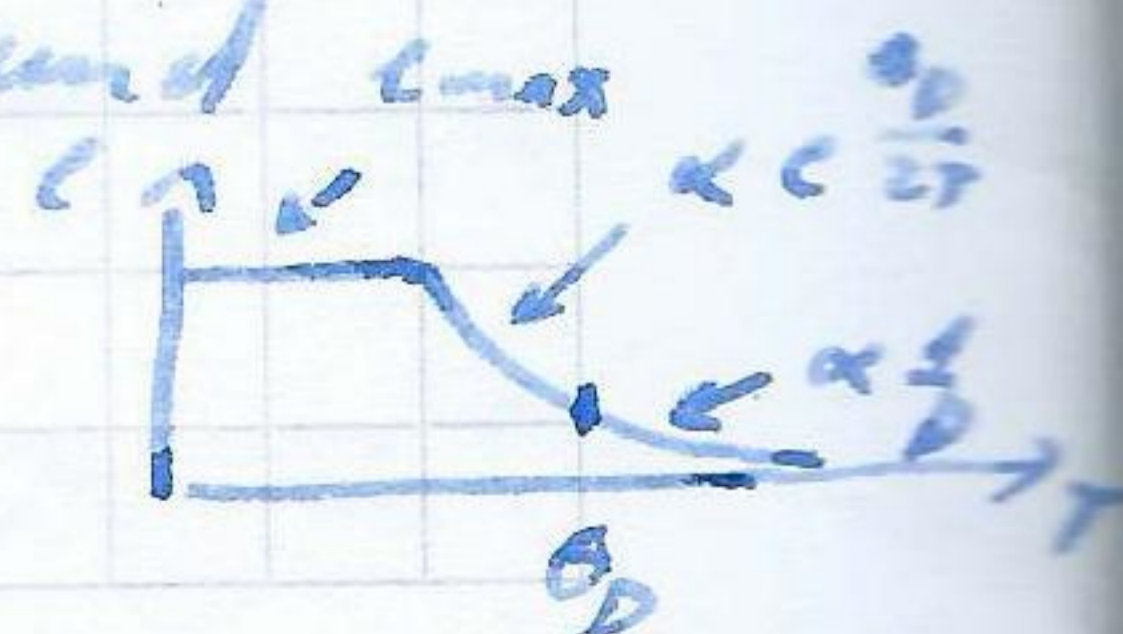
Dabei gilt: $\kappa_{\text{kin}} = \frac{1}{3} C \cdot c_s \cdot l$, wobei C = Wärmekapazität, c_s = Schallgeschwindigkeit und l = mittlere freie Weglänge zwischen 2 Stößen. Umklapp-Prozesse passieren nur, wenn $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$ aus der ersten Brillouin-Zone herausragt. Dann wird der neue Wellenvektor um \vec{G} reduziert.

Damit das passiert, müssen $|\vec{k}_1|$ und $|\vec{k}_2| \geq \frac{1}{2} |\kappa_{\text{max}}|$ sein. κ_{max} ist $\frac{\pi}{a}$. In der Debye-Theorie entspricht κ_{max} einer Temperatur T ungefähr größer als $\frac{\Theta_D}{2}$. Also dominieren Umklapp-Prozesse bei hohen $T > \frac{\Theta_D}{2}$, bei niedrigen Temperaturen werden sie jedoch unterdrückt.



Daraus folgt für die mittlere freie Weglänge $l \propto \exp(\Theta_D/2T) - 1$ $\begin{cases} \sim e^{\Theta_D/2T} & T \leq \Theta_D \text{ (1)} \\ \sim \frac{\Theta_D}{2T} & T \gg \Theta_D \text{ (2)} \end{cases}$

Für $T \ll \Theta_D$ divergiert l . Dort ist l begrenzt durch die Kristallgröße und den Abstand zwischen Fehlstellen und Verunreinigungen. l ist in diesem Bereich konstant = l_{max} .



*Ist ein Potential harmonisch, entspricht es der Parabel einer idealen Feder. Dies ist in der Realität nicht der Fall...

VI Elektronenzustände im Kristall

Das Problem hierbei ist es, die Schrödinger-Gleichung für $Z \gg N$ Elektronen zu lösen in einem periodischen Potenzial. Z ist hier die Anzahl der äußeren Elektronen pro Atom.

Nur die äußeren Elektronenzustände delokalisieren, die tiefliegenden Zustände bleiben etwa erhalten.

Das periodische Potential ist schwach, da die kinetische Energie der äußeren Elektronen viel größer ist als das Coulombpotential. Dies, weil die Kernladung durch gebundene, tiefer liegende Elektronenzustände abgeschirmt wird. Eine weitere Näherung zur Illustration wäre $V \equiv 0$ zu setzen. Dann hätten wir einen Kasten L^3 , gefüllt mit N Elektronen. Das wäre ein "freies Elektronengas".

1. Das freie Elektronengas

Die Abstoßung zweier Elektronen wäre eigentlich $\propto \frac{1}{r}$. Die Coulomb-Abstoßung zweier freier Elektronen wird jedoch bei vielen Elektronen im System "abgeschirmt." $V(r) \propto e^{-r/a}$ nimmt exponentiell ab statt mit $\frac{1}{r}$. (Ohne Herleitung) Dieses System können wir wie ein ungeladenes freies Gas von Fermionen behandeln.

Fermionen unterliegen dem Pauli-Prinzip: Höchstens zwei identische Fermionen können die gleiche Wellenfunktion besetzen. Eine WF, die mehr als ein Fermion beschreibt, ist unter Vertauschung der Teilchenpositionen antisymmetrisch. z.B. $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$. Zudem können 2 Fermionen nicht den gleichen Aufenthaltsort haben.

Die Lösungsstrategie für nicht wechselwirkende Fermionen ist zuerst die Schrödinger-Gleichung für 1 Fermion mit $V=0$. Die Mehrteilchenfunktion ist ein Produkt von Einteilchen-WF, antisymmetrisiert und normiert:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} (\Psi_A(\vec{r}_1) \Psi_B(\vec{r}_2) - \Psi_A(\vec{r}_2) \Psi_B(\vec{r}_1))$$

Die Gesamtenergie des Systems ist $E = E_A + E_B$

Die Besetzung der Einteilchen-WF ist 2 Fermionen pro Lösung.

Die Lösung der SG für 1 Teilchen bei $V=0$ ist $\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ mit $\hbar \omega = E$ und $\hbar \vec{k} = \vec{p}$

Daraus folgt: $E(\hbar) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$

Aus den periodischen Randbedingungen $e^{i(k_x x)} = e^{i(k_x x + k_x L)}$ folgt, dass im " \vec{k} -Raum" jeder Schwingungszustand \vec{k} das "Volumen" $(\frac{2\pi}{L})^3$ einnimmt.

$\vec{k} \equiv \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix}$, da $k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L} n_{x,y,z}$

Die Anzahl Schwingungen in $[0, \vec{k}]$ ist $Z(\vec{k}) = \frac{\text{Volumen Kugel mit Radius } |\vec{k}|}{\text{Volumen eines } \vec{k}\text{-Zustands}} \cdot 2$

Der Faktor 2 kommt wegen des Pauli-Prinzips, denn jedes \vec{k} kann zwei Elektronenzustände beschreiben. Somit ist $Z(\vec{k}) = \frac{k^3 L^3}{3\pi^2}$

Die Anzahl Zustände im Intervall $[0, E]$ ist mit $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = E$:

$$Z(E) = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e E}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Die elektronische Zustandsdichte $D(E)$ ist die Anzahl Elektronenzustände dZ im Intervall $[E, E+dE]$: $D(E) := \frac{dZ(E)}{dE} = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$

Die Anzahl Elektronen im Volumen L^3 ist $Z(k_F) = N$. k_F ist der maximale Wellenvektor, auch Fermi-Wellenvektor. Die maximale Energie, die Fermi-Energie, ist $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e}$, wobei $Z(E_F) = N$.

n_e ist die Elektronendichte: $n_e = \frac{N}{L^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$. k_F ist somit $k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n_e}$

Analog ist $E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n_e)^{2/3}$. Die Geschwindigkeit v_F der Elektronen an der Fermi-Grenze E_F ist $v_F = \frac{\hbar k_F}{m_e}$. Die Fermi-Temperatur $T_F = \frac{E_F}{k_B}$.

E_F und k_F hängen nicht von N und L ab, sondern von n_e !

Eine nützliche Beziehung ist: $D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F} = \frac{L^3 m_e}{\hbar^2} \sqrt{\frac{3}{\pi^2} n_e}$

Alle besetzten \vec{k} -Zustände liegen bei $T=0$ innerhalb der Fermi-Kugel mit scharfer Fermi-Kante mit Radius k_F .

E_F und k_F hängen nur von der Elektronendichte ab!

Freies Elektronengas für $T > 0$

Nur die Elektronen an der Fermi-Grenze können thermische Energie aufnehmen. Wir erwarten, dass die Elektronenzustände in der Nähe von $E_F \pm k_B T$ unverteilt werden.

Elektronen sind Fermionen und folgen der Fermi-Dirac Verteilung:

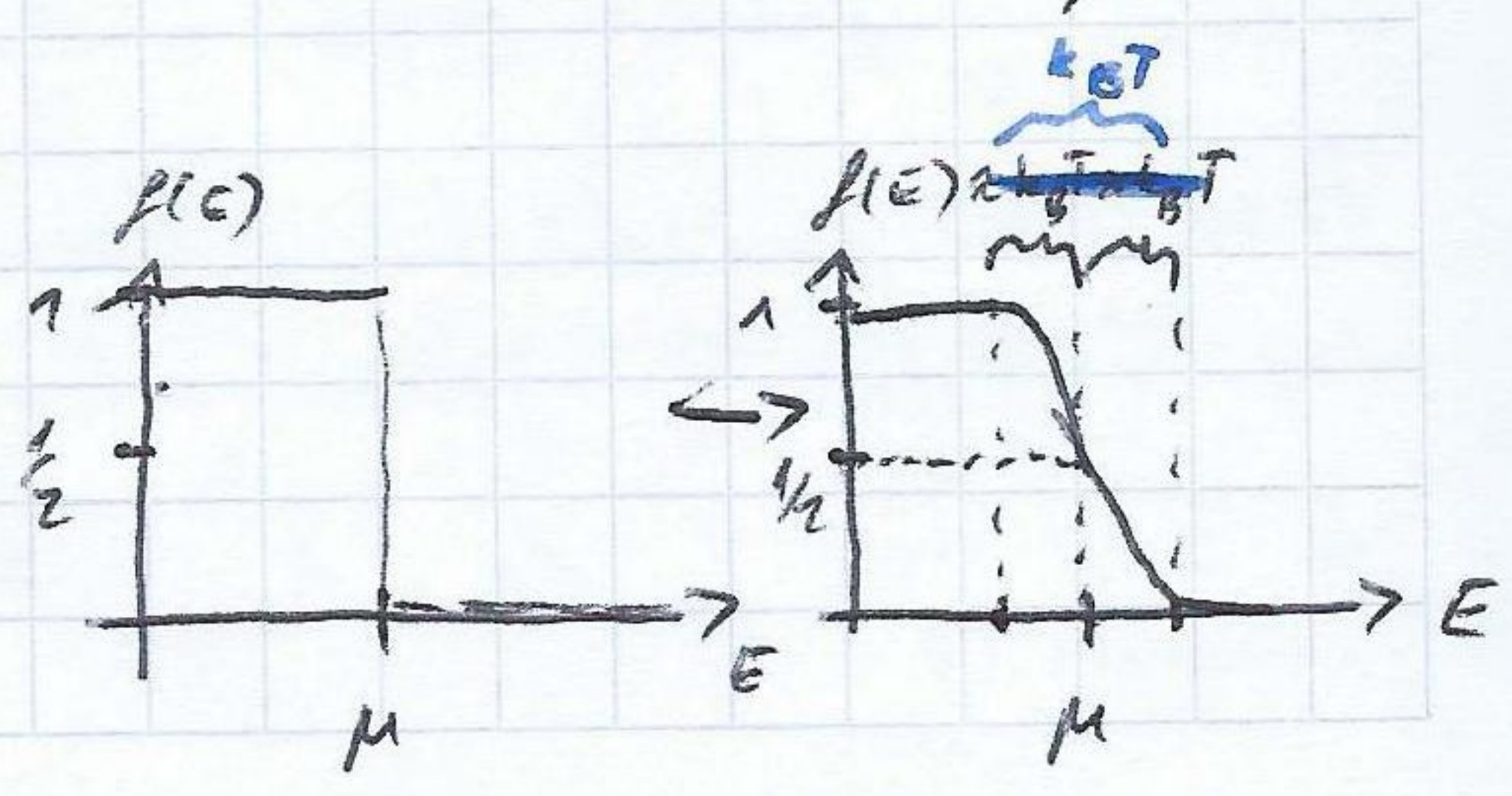
$w(E) = \left(\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1 \right)^{-1} \equiv f(E, T)$. μ entspricht dem chemischen Potential und ist zunächst ein festgelegender Parameter.

Bei $T=0$ ist $f(E, 0)$ eine Stufenfunktion: $f(E, 0) = \begin{cases} 1 & E \leq \mu \\ 0 & E > \mu \end{cases}$
 μ ist hier also $\mu = E_F$ [für $T=0$!]

Unabhängig von T ist $f(E=\mu, T) = \frac{1}{2}$

Für $T > 0$ erhalten wir ~~bei~~ $E=\mu$ eine

Verbreiterung der Stufenfunktion:



Mit steigenden Temperaturen senkt sich das Verhältnis μ/E_F .

Angewandt auf das freie Elektronengas im Festkörper fungiert $f(E)$ als Korrekturterm von der Zustandsdichte $D(E)$: $D(E) \rightarrow D(E) \cdot f(E, T)$

Die Fermikugel hat nun keinen scharfen Rand mehr.

μ wird aus der Gleichung $\int_0^{\infty} D(E) \cdot f(E, T) dE = N$ bestimmt.

μ entspricht der Energie, die man aufwenden ~~muss~~, bzw. frei wird, wenn ein Teilchen weggenommen oder hinzugefügt wird.

Spezifische Wärme des Elektronengases

Der einfachste Weg wäre, das Elektronengas als ideales Gas anzunehmen. Dann wäre $C = \frac{3}{2} k_B N$. Dies trifft jedoch nicht zu, da nur Teilchen in der Nähe von E_F Energie aufnehmen können. Unter Berücksichtigung, dass Elektronen bei E_F in einen höheren Zustand angehoben werden und tiefer gehen auf E_F , erhält man: $C = \frac{1}{3} \pi^2 D(E_F) k_B^2 T = \gamma T$ wobei γ Sommerfeld-Konstante genannt wird.

Die totale spezifische Wärme eines Metalls setzt sich nun aus dem Phononen- und Elektronenbeitrag zusammen: $C(T) = \gamma T + \beta T^3$
 γT , also das Elektronengas, dominiert für kleine Temperaturen.

2. Drude-Modell der elektrischen Leitfähigkeit

Definitionen: Die elektrische Stromdichte $\vec{j} = \sigma_{cl} \cdot \vec{E} = \frac{\vec{I}}{A}$; $|\vec{j}| = |n_e e v_D|$

σ_{cl} ist die elektrische Leitfähigkeit. $[\sigma_{cl}] = \frac{1}{\Omega \cdot m}$.

Der spezifische Widerstand ist $\rho_{cl} = \frac{1}{\sigma_{cl}}$ $[\rho_{cl}] = \Omega \cdot m$

v_D ist die Driftgeschwindigkeit der Elektronen.

Die Driftgeschwindigkeit v_D lässt sich nicht aus $m_e v_D = F_c = qE$ so berechnen, da somit die Elektronen ewig beschleunigt werden würden.

Stattdessen erfahren die Elektronen "viskose Reibung" durch Stoßprozesse aneinander, an Kristalldefekten, Phasen etc. So ergibt sich: $v_D(t) = v_D (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$

Und daraus: $v_D = -\frac{eE}{m_e} \tau$, $\sigma_{cl} = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e}$

Da die mittlere freie Weglänge \bar{l} durch vorangehende begrenzt ist, lässt sich sagen: $\bar{l} \sim v_F \cdot \tau \Rightarrow \sigma_{cl} = \frac{n_e e^2 \bar{l}}{v_F \cdot m_e}$

Bei $T=0$ ist \bar{l} durch Defekte bestimmt. Bei $T>0$ haben wir mehrere Stossprozessmöglichkeiten: Defekte und Phononen.

Nach der Matthiessen'schen Regel setzt sich der spezifische Widerstand ρ für mehrere voneinander unabhängige Stossprozesse aus der Summe der spezifischen Widerstände der einzelnen Stossprozesse zusammen:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2. \quad \text{Daraus folgt auch: } \frac{1}{\rho} = \sum_i \frac{1}{\rho_i}, \quad \frac{1}{\rho} = \sum_i \frac{1}{\rho_i}$$

3. Wärmeleitfähigkeit des Elektronengases

Für die Wärmeleitfähigkeit λ für Teilchen der Geschwindigkeit v , der spezifischen Wärme C pro Volumeneinheit und der mittleren freien Weglänge \bar{l} gilt: $\lambda = \frac{1}{3} C v \bar{l}$.

Für ein Fermi-Gas gilt: $C_d = j \cdot T$ mit $j = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(E_F)$

v ist hier v_F , da sich nur Elektronen nahe an der Fermi-Energie Wärme aufnehmen können. \bar{l} ist $v_F \cdot \tau$. Mit $D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F}$ und $E_F = \frac{1}{2} m_e v_F^2$ erhalten wir:

$$\lambda_d = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \frac{1}{m_e} \cdot \frac{N}{V} \cdot T \cdot \tau = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \frac{m_e}{m_e} T \tau^*$$

Das Wiedemann-Franz'sche Gesetz sagt aus, dass für Metalle bei nicht zu tiefen Temperaturen das Verhältnis von λ und σ direkt proportional zu T ist. Die Proportionalitätskonstante (Lorentz-Zahl L) ist universell gültig für alle Metalle:

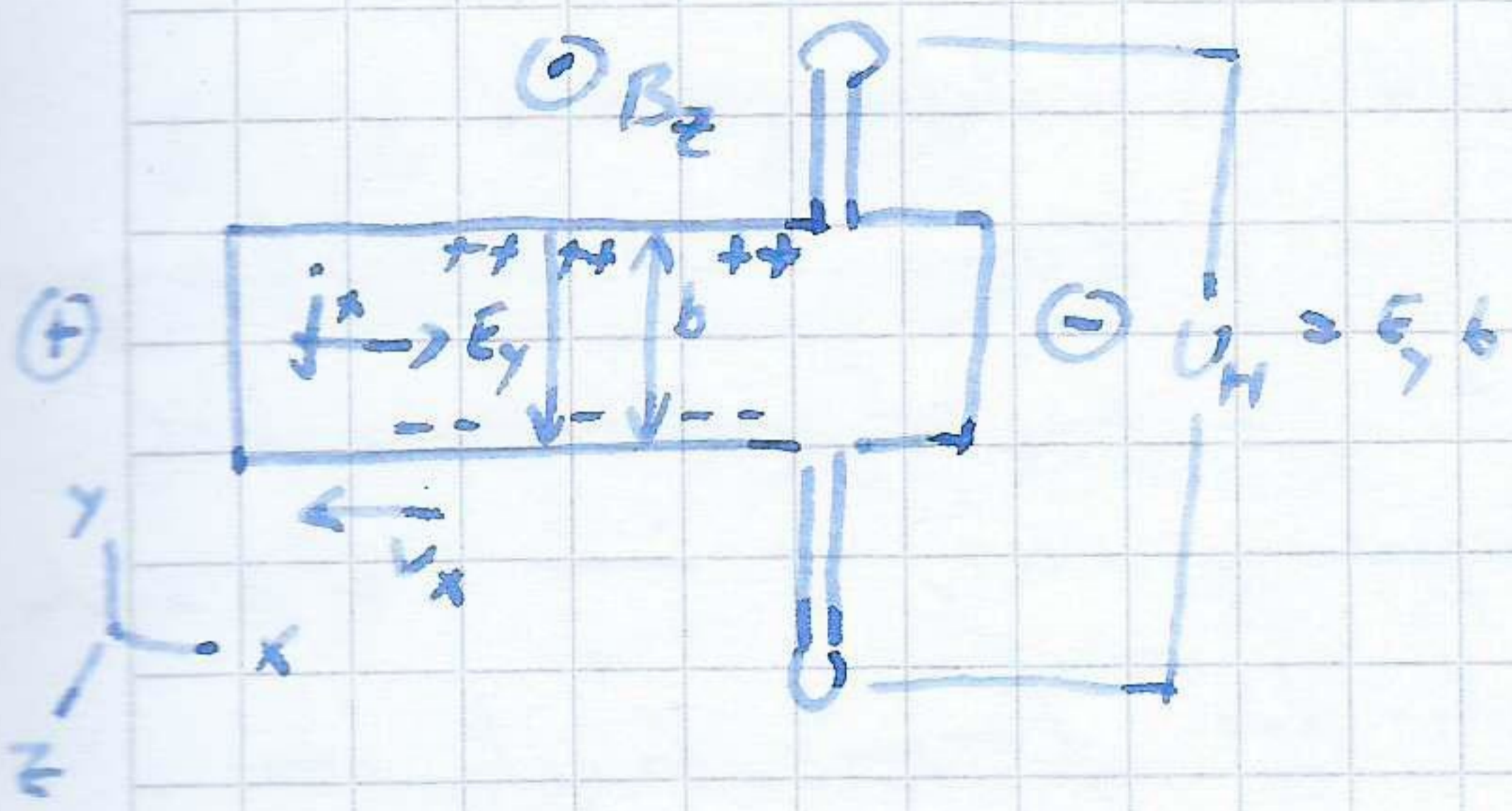
$$L := \frac{\lambda \sigma}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{K}^2}$$

Für tiefe Temperaturen nimmt der Wert für L ab, weil λ und σ durch unterschiedliche Stossprozesse bestimmt werden.

* Volumen, da $C = \frac{C_{el}}{V}$

4. Verhalten im Magnetfeld

1) Hall-Effekt



Der Hall-Effekt tritt bei einem stromdurchflossenen Leiter in einem stationären Magnetfeld B_z . Dabei entsteht im Leiter eine Spannung U_H .

Das E-Feld der Spannung kompensiert die auf die Elektronen wirkende Lorentzkraft: $\vec{F}_L = q\vec{v}_x \times \vec{B}$.

Das E-Feld \vec{E}_y zeigt in dieser Skizze in y-Richtung.

Die auf die Elektronen wirkende Coulombkraft \vec{F}_C ist $e \cdot \vec{E}_y$. Somit gilt:

$$|F_C| = |e \cdot E_y| = |F_L| = e \cdot v_x \cdot B_z. \text{ Mit } |j_x| = |n_e e \vec{v}_D| \text{ ergibt sich: } e E_y = \frac{B_z j_x}{n_e}$$

$$\Rightarrow E_y = B_z \frac{j_x}{n_e e}. \text{ Als } \frac{1}{n_e e} = \frac{E_y}{B_z j_x} \text{ definiert man die Hall-Konstante.}$$

Diese ist messbar.

2) Pauli-Spin-Suszeptibilität



Das effektiv gemessene Magnetfeld \vec{B} besteht aus dem angelegten Magnetfeld \vec{H} und der Magnetisierung des Materials \vec{M} : $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$. Die dimensionslose Suszeptibilität ist definiert als: $\chi = \frac{M}{H}$.

Nun besitzen Elektronen ein magnetisches Moment μ_B . Das führt zum Zeeman-Effekt: Ohne äußeres Magnetfeld ist die Energie eines Elektrons E_0 . In einem Magnetfeld hingegen spaltet sich diese in $E_0 \pm \mu_B H$ auf.

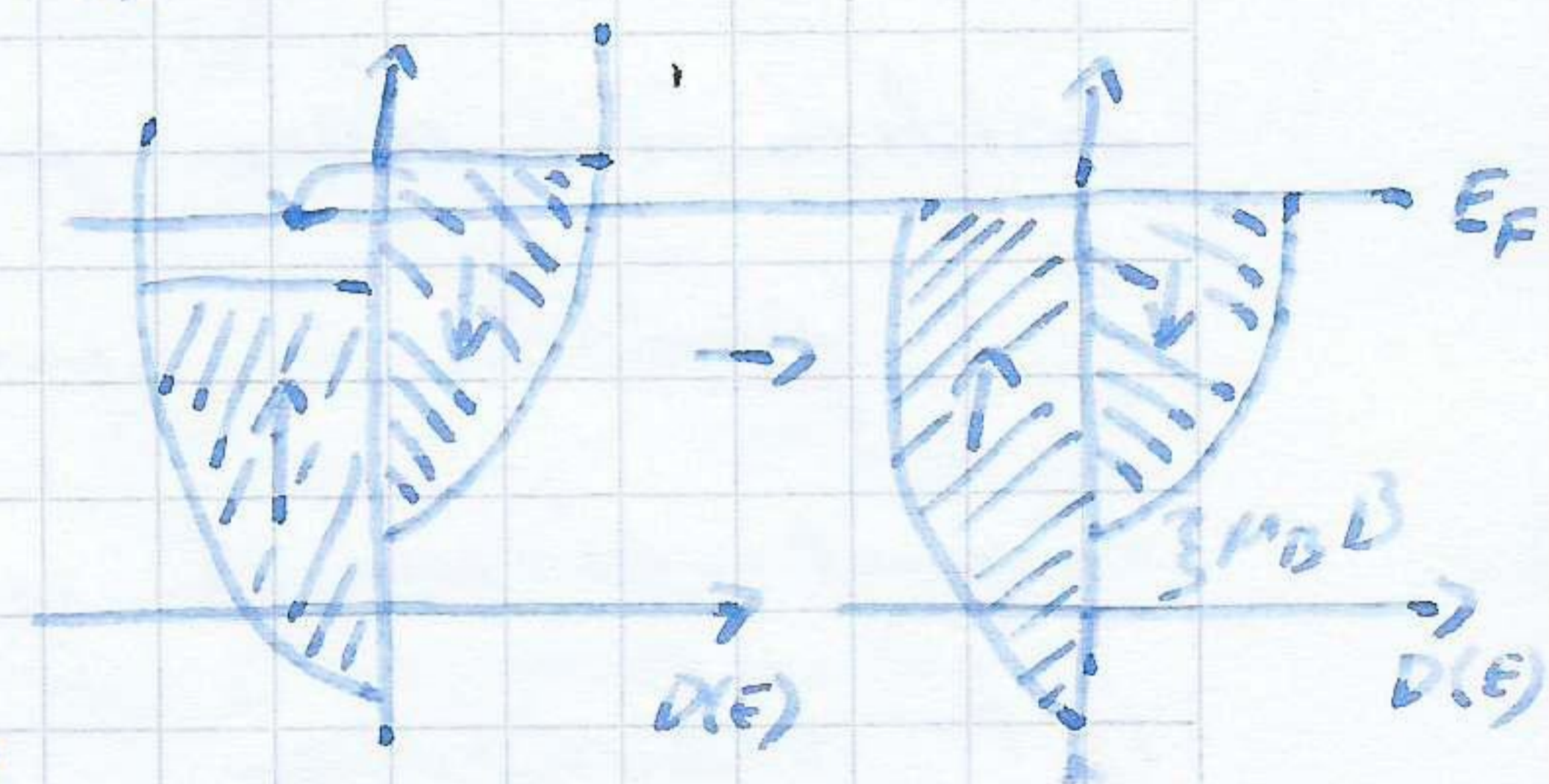
Man kann sagen, dass für die Zustandsdichte gilt: $D(E) = D_\uparrow(E) + D_\downarrow(E)$. Ohne Magnetfeld ist $D_\uparrow = D_\downarrow$. (Analog für N_\uparrow & N_\downarrow).

Die Netto-Magnetisierung ist $M = \frac{(N_\uparrow - N_\downarrow) \mu_B}{V}$

Im Magnetfeld ist jedoch $N_\uparrow > N_\downarrow$: Wegen der verschobenen Energieniveaus würde nun bei \downarrow ein Teil der Zustandsdichte über E_F liegen, bei \uparrow ein Teil darunter.

Freie Elektronen werden sich aber in den unteren dem E_F liegenden Teil von \uparrow verschieben, da es für sie ein günstigerer Energiezustand ist. Das resultiert darin, dass nun $N_\uparrow > N_\downarrow$ und somit $M \neq 0$.

$$M = \frac{\mu_B^2 B \cdot D(E_F)}{V}$$



3) Bahnen und Bahnquantisierung im Magnetfeld

Elektronbahnen im Magnetfeld

Fliegt ein freies Elektron durch ein Magnetfeld \vec{B} , welches parallel zur z-Achse liegt, so wird das Elektron in der x-y-Ebene eine Kreisbewegung machen. Ist $v_z \neq 0$ des Elektrons, macht es eine Spiraltbahn. Die Kreisbewegung erfolgt mit der Zyklotronfrequenz $\omega_c = \frac{eB}{m_e}$. Da sich der Geschwindigkeitsvektor \vec{v} dreht, wird sich die Fermi-Kugel im \vec{k} -Raum auch drehen, da $\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m_e}$, und zwar gleichförmig mit ω_c .

Bahnquantisierung

Da Elektronen in einem Magnetfeld Kreisbahnen ziehen, braucht es eine neue Randbedingung für die Wellenfunktion: Die Wellenfunktion muss bei einem Umlauf stetig sein.

Für die Energie $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2m_e} k_z^2 = E_{xy} + E_z$

hat das die Folge, dass $E_{xy} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2)$ sich wie ein quantenmechanischer harmonischer Oszillator verhalten muss. Es folgt:

$$E_{xy} = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_{xy} = \hbar \omega_c \cdot \left(\frac{1}{2} + n\right) \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}, \quad k_{xy} = k_x^2 + k_y^2$$

$\Rightarrow k_{xy} = \sqrt{2eB \left(\frac{1}{2} + n\right) / \hbar}$. Die homogene Verteilung der Elektronen im \vec{k} -Raum für $B=0$ geht über auf die Verteilung auf "Landau-Zylinder" mit Radien $k_{xy,n}$.

Viele Eigenschaften des freien Elektronengases hängen von $D(E_F)$ ab, welches wiederum von B abhängt. $D(E_F)$ wird maximal, wenn $E_F = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{\hbar e B}{m_e} \left(n + \frac{1}{2}\right)$. Für $\frac{1}{B} = \frac{\hbar e \left(n + \frac{1}{2}\right)}{m_e E_F}$ wird schnell ersichtlich, dass physikalische Größen, welche $D(E_F)$ enthalten, in $\frac{1}{B}$ periodisch sind (de Haas-van Alphen-Oszillation), denn nimmt n um 1 zu, nimmt $\frac{1}{B}$ mit $\frac{\hbar e}{m_e E_F} = \frac{1}{\Omega_B}$ zu. Diese Oszillation ist beobachtbar, falls $k_B T \ll \hbar \omega_c$, damit die Landau-Zylinder scharf bleiben (für $B=10T$, $T=12K$). Da ein Umlauf des Elektrons ohne Stöße stattfinden soll, muss $2\pi r \ll \bar{v}$ sein, was bei sehr reinen Materialien der Fall sein kann.

5) Elektronen im periodischen Potential des Kristallgitters

Das Argument hierbei ist es, die freien Elektronen wie Elektronen bei Diffraktionsexperimenten zu behandeln (Lau-gleichungen etc)

Wird die Welle z.B. zwischen zwei Gitterpunkten immer hin und her-reflektiert, bildet sie eine stehende Welle (da sie ja nicht weghommt.) Stehende Wellen bilden sich, wenn k am Rand der Brillouin-Zone liegt. Im eindimensionalen Fall eines Gitters mit der Gitterkonstante a ist $k = \frac{2\pi}{a}$ und $k = \frac{\pi}{a}$, und die Wellenfunktion lautet $\psi_{\pm} = C \cdot (e^{i\frac{\pi}{a}x} \pm e^{-i\frac{\pi}{a}x}) e^{i\omega t}$. Da die Ladungsdichte $\rho_{\pm}(x)$ proportional zu $|\psi_{\pm}|^2$ ist, folgt daraus, dass $\rho_{+} \propto \cos^2(\frac{\pi}{a}x)$ resp. $\rho_{-} \propto \sin^2(\frac{\pi}{a}x)$. An Gitterplätzen haben wir positiv- geladene Atomrümpfe. Ohne Rechnung können wir intuitiv sagen, dass $E_{+}(\frac{\pi}{a}) < E_{-}(\frac{\pi}{a})$ sein wird, da Elektronen zu den Rümpfen hingezogen sind.

$$V(\vec{r}) = 0$$

Bei einem freien Elektronengas wäre die Lösung der SG ebene Wellen der Form $\psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} e^{-i\omega t}$, wobei ω mit $\hbar\omega = E$ umschrieben werden kann. Die zugehörigen Energien $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ sind parabelförmig, die Verteilung im k -Raum ist eine Fermikugel.

Ist $V(\vec{r})$ periodisch in \vec{r} , so gilt $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T})$ mit $\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$.

Aufgrund des ~~Energie~~ periodischen Potentials gibt es Energieniveaus $E_{g,n}$ bei $k_n = \pm n \frac{\pi}{a}$ in 1dimensionalem Fall. Dort ist auch $\frac{\partial E}{\partial k} = 0$.

Die Energieniveaus entsprechen den Fourier-Koeffizienten von $V(\vec{r})$ (ohne Beweis) mit $V(x) = \sum V_n e^{in\frac{2\pi}{a}x}$ in eindimensionalen und $V(\vec{r}) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} V_{n_1, n_2, n_3} e^{i(n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) \cdot \vec{r}}$.

Die Energieniveaus sind $E_{g,1} = 2|V_1|$ in 1D und $E_{g,1,1,1} = 2|V_{111}|$ in 3D. Sie sind Richtungsunabhängig.

Diese Energieniveaus können als Energiebänder bezeichnet werden.

Es gilt: $\frac{\partial E}{\partial k} \Big|_{k = n\frac{\pi}{a}} = 0$. Die Anzahl möglicher ~~Energie~~ Zustände pro Band beträgt $2N$. Dessen Breite ist $\frac{2\pi}{a}$.

Nach dem Bloch-Theorem ist für periodische Potentiale $V(\vec{r})$ der Ortsanteil der Wellenfunktion die Lösung der SG. Es gilt: $\psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ was als Bloch-Welle bezeichnet wird. Dabei weist $u_k(\vec{r})$ die gleiche Periodizität auf wie $V(\vec{r})$: $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$. $u_k(\vec{r})$ hängt nur von

\vec{r} und der Wahl von \vec{E} ab, denn der zeitabhängige Teil $e^{-i\omega t}$ mit $\omega = \frac{E(k)}{\hbar}$ umgeschrieben werden kann.

Da u_k auch periodisch in a ist, können alle Elektronenzustände, welche innerhalb der 1. Brillouinzone liegen, so umgeschrieben werden, dass sie zu einem k -Wert innerhalb der 1. BZ liegen ($\hat{=}$ zurückklappen). Im Gegensatz zu den Umklappprozessen wird bei Bloch-Wellen bei der schnellen Variation der ebenen Wellen beim Zurückklappen der Vorfaktor $u'(L)$ übergewälzt. Als Resultat ist die Welle $u_{k+\vec{G}}(x) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$ real, \vec{r} kann kleiner als a sein.

Flächen konstanter Energie:	1D	Punkte
	2D	Linien
	3D	Flächen

VII Metalle, Halbleiter und Isolatoren

1) Metalle

Bei Metallen haben wir kein periodisches Potential, das Elektronengas ist frei. Beim freien Elektronengas gibt es immer Stromleitung, wenn ein \vec{E} -Feld angelegt ist, denn mögliche Zustände oberhalb der Fermienergie sind besetzt. Da jedes Energieband $2N$ Elektronenzustände fassen kann, schneidet die E_F ein Energieband bei Materialien mit einer ungeraden Anzahl freien Elektronen pro Einheitszelle. Es gibt freie unbesetzte Zustände direkt über der Fermienergie.

Mott-Isolatoren sind Materialien, die eigentlich nach dem Bändermodell leiten sollten, sich aber als Isolatoren erweisen. Bei ihnen ist der Atomabstand zu groß, um Energiebänder zu bilden und die Elektronenkonzentration zu klein.

2) Bandisolator

Das Kriterium für einen Bandisolator ist, dass es ein voll besetztes Band hat, welches vom nächsthöchsten, unbesetzten Band durch die Energielücke E_g getrennt ist. Dabei ist $E_g > 2eV$. Zwischen zwei Ez müsste man also ein \vec{E} -Feld mit $|\vec{E}| = \frac{2V}{0,4\mu m} = 5 \cdot 10^3 \frac{V}{\mu m}$ anlegen, um ein Elektron von einem Ez wegzuziehen.

Die Fermi-Energie bei Bandisolatoren liegt normalerweise mitten in der Bandlücke.

3) Halbleiter

Halbleiter sind "Isolatoren" mit $E_g \leq 2\text{eV}$. Wenn die Bandlücke in Isolatoren hinreichend klein ist, genügt die thermische Energie $k_B T$, um einige Energiezustände über E_g in freie Zustände des nächsthöheren Bandes anzuheben. Die Anzahl bzw. Wahrscheinlichkeit dafür bestimmt die Fermi-Dirac Verteilung. Die Wahrscheinlichkeit der Besetzung ist proportional zur Anzahl der Ladungsträger im oberen Energieband. Die Anzahl Ladungsträger in Halbleitern ist in der Regel sehr klein im Vergleich zu Metallen.

Auders als bei Metallen ($\propto T^{-1}$ für $T \gg \Theta_D$, $\propto T^{-5}$ $T \ll \Theta_D$) ist die elektrische Leitfähigkeit σ bei Halbleitern proportional zu $e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$. Der spezifische Widerstand $\rho = \sigma^{-1}$ sinkt also bei höheren Temperaturen (\approx mehr Elektronen im Leitungsband).

4) Löcher und "effektive Masse"