

Kapitel 17

Die Dynamik des Kristallgitters

17.1 Einführende Bemerkungen

Bei allen bisher durchgeführten Untersuchungen wurde das Kristallgitter nur in Form des gitterperiodischen Kristallpotentials berücksichtigt. Die Voraussetzung dafür war, daß man annahm, daß die Gitterionen keinerlei Bewegung um ihre Gitterpositionen ausführen (*rigid lattice approximation*). Damit beschränkt sich die Gültigkeit der bisher vorgestellten Methoden auf Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt $T = 0$ K und auf die Vernachlässigung jeglicher dynamischer Wechselwirkung zwischen Gitterionen und Elektronen.

Wollen wir in der Theorie weiterkommen und dynamische Phänomene, wie elektrische oder Wärmeleitfähigkeit, behandeln, so ist es daher erforderlich, eine geeignete Beschreibung der Dynamik des Kristallgitters zu formulieren. Hierzu ist es offensichtlich notwendig, die Bewegung der einzelnen Gitterionen zu erfassen, welche ganz allgemein als Schwingung um ihre Ruhelage beschrieben werden kann. Diese Schwingung wird einerseits durch die Wechselwirkung zwischen den Gitterionen beeinflußt (Coulomb-Wechselwirkung), nicht zu vergessen ist aber auch der Einfluß der Elektronen, welche sich einerseits locker zwischen den Gitterpunkten bewegen können, andererseits aber auch an diese gebunden sind.

17.2 Die klassische Behandlung der Gitterschwingungen

17.2.1 Die harmonische Näherung

Man betrachtet hierzu das Ionengitter innerhalb eines Grundgebietes mit zyklischen Randbedingungen. Die Zahl der WSZ innerhalb dieses Gebietes sei gleich N und die Gitterionen haben Gleichgewichtslagen, welche durch die Raumvektoren

$$\mathbf{R}_{n\alpha} = \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_\alpha \quad (17.1)$$

beschrieben werden.

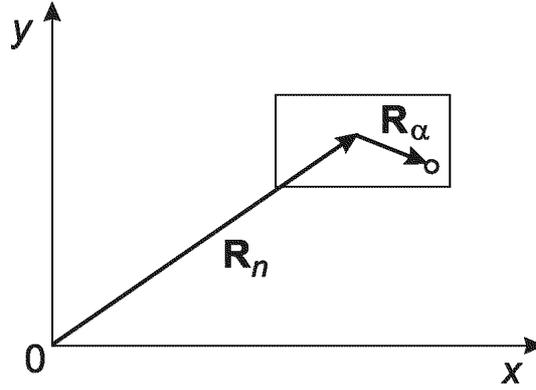


Abbildung 17.1: Räumliche Position der Gitterionen.

\mathbf{R}_n zeigt dabei von einem willkürlich gewählten Ursprung zum Zentrum der n -ten WSZ. \mathbf{R}_α zeigt von diesem Zentrum zum Gitterion α in dieser Zelle. Besteht die Basis aus r Ionen, so läuft der Index α von 1 bis r , während der Index n von 1 bis N läuft. Die momentane Auslenkung des Ions mit den Indizes n und α aus seiner Gleichgewichtslage wird durch einen Auslenkungsvektor $\mathbf{s}_{n\alpha}(t)$ beschrieben, dessen Komponenten durch den weiteren Index $i = x, y, z$ gekennzeichnet werden.

Hat das α -te Basis-Ion die Masse M_α , so erhält man die kinetische Energie des Systems als

$$T(t) = \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \left(\frac{d s_{n\alpha i}}{dt} \right)^2 ; \quad n = 1, \dots, N; \quad \alpha = 1, \dots, r; \quad i = 1, 2, 3. \quad (17.2)$$

Entwickelt man die potentielle Energie nach steigenden Potenzen der Verschiebungen $s_{n\alpha i}(t)$, so ergibt sich der Ausdruck

$$W(t) = W(\mathbf{R}_{n\alpha}) + \sum_{n\alpha i} \left(\frac{\partial W(\mathbf{x})}{\partial s_{n\alpha i}} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{R}_{n\alpha}} s_{n\alpha i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \left(\frac{\partial^2 W(\mathbf{x})}{\partial s_{n\alpha i} \partial s_{n'\alpha' i'}} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{R}_{n\alpha}} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'} + \dots \quad (17.3)$$

In dieser Entwicklung steht \mathbf{x} für alle aktuellen Ionenpositionen zum Zeitpunkt t , und $\mathbf{x} = \mathbf{R}_{n\alpha}$ bedeutet, daß alle Ionen ihre Gleichgewichtslagen einnehmen. Das erste Glied von (17.3) entspricht der potentiellen Energie des Gitters im Gleichgewicht und wurde bereits als Kristallpotential in den bisherigen Rechnungen berücksichtigt. Das zweite Glied enthält als Entwicklungskoeffizienten die Kräfte, welche auf die in ihren Gleichgewichtslagen befindlichen Ionen wirken. Dementsprechend muß

$$\left(\frac{\partial W(\mathbf{x})}{\partial s_{n\alpha i}} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{R}_{n\alpha}} = 0$$

gelten, und dieser zweite Term ist Null. Für das dritte Glied führt man die vereinfachte Schreibweise

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \left(\frac{\partial^2 W(\mathbf{x})}{\partial s_{n\alpha i} \partial s_{n'\alpha' i'}} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{R}_{n\alpha}} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'} \quad (17.4)$$

ein, wobei die Matrix Φ die Dimension $3rN$ hat. Alle Terme höherer Ordnung in der Entwicklung (17.3) werden vernachlässigt (*harmonische Näherung*).

Aus der für ein konservatives System geltenden Bedingung

$$\frac{d}{dt} [T(t) + W(t)] = 0$$

ergibt sich unter Verwendung von (17.2)–(17.4) und unter Berücksichtigung der aus (17.4) folgenden Symmetriebedingung

$$\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} = \Phi_{n'\alpha' i'}^{n\alpha i} \quad (17.5)$$

die folgende Newton'sche Bewegungsgleichung für das $n\alpha$ -te Ion in der i -Richtung:

$$M_\alpha \ddot{s}_{n\alpha i} = - \sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} s_{n'\alpha' i'}. \quad (17.6)$$

Damit kann man das Matricelement $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ wie folgt interpretieren: es handelt sich dabei um die Kraft in i -Richtung auf das Ion (n, α) , welche ausgeübt wird, wenn das Ion (n', α') in die Richtung i' um eine Einheit verschoben wird.

Zeitlich periodische Lösungen der Gleichungen (17.6) findet man durch den Ansatz

$$s_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{n\alpha i} e^{-i\omega t}, \quad (17.7)$$

welcher in (17.6) eingesetzt zur Eigenwertgleichung

$$\omega^2 u_{n\alpha i} = \sum_{n'\alpha' i'} D_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} u_{n'\alpha' i'} \quad (17.8)$$

mit der Koeffizientenmatrix

$$D = \frac{\Phi}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \quad (17.9)$$

führt. Glg. (17.8) ist eine Eigenwertgleichung für die symmetrische reelle Matrix D . Zusätzlich folgt unmittelbar aus der Tatsache, daß an den Gleichgewichtsstellen $\mathbf{R}_{n\alpha}$ ein Potentialminimum vorliegt (und nicht ein Maximum oder ein Sattelpunkt), daß die Matrix D auch *positiv definit* ist. Dementsprechend müssen die $3rN$ Eigenwerte ω_j^2 positive, reelle Zahlen sein, und damit sind auch die Eigenfrequenzen $\sqrt{\omega_j^2}$ positiv und reell¹.

¹Anmerkung: negative reelle Eigenwerte für die ω_j^2 können auch aus physikalischen Gründen ausgeschlossen werden, weil die daraus folgenden imaginären Werte für die ω_j gemäss dem Ansatz (17.7) zu asymptotisch gegen Null gehenden oder unbegrenzt steigenden Lösungen für die $s_{n\alpha i}(t)$ führen würden. In beiden Fällen würden also keine harmonischen Gitterschwingungen beschrieben.

Zu jedem Eigenwert ω_j ($j = 1, \dots, 3rN$) gehört ein Eigenvektor $\mathbf{u}^{(j)}$ mit jeweils $3rN$ Komponenten, welcher die j -te *Normalschwingung* des Ionensystems beschreibt.

Bisher wurde die Translationssymmetrie des Gitters noch nicht explizite berücksichtigt. Die Vektoren \mathbf{R}_n sind aber offensichtlich Translationsvektoren des Punktgitters, und damit dürfen die Elemente der Matrix Φ nicht von den n und n' einzeln abhängig sein, sondern nur von deren Differenz, also:

$$\Phi_{n\alpha i}^{\alpha' i'} = \Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n - n'). \quad (17.10)$$

- Es kann nun für die Komponenten des Eigenvektors $u_{n\alpha i}$ ein *Bloch-Ansatz* gemacht werden, welcher dieser Translationssymmetrie Rechnung trägt:

$$u_{n\alpha i} = c_{\alpha i} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n}. \quad (17.11)$$

Einsetzen von (17.11) in (17.8) ergibt unter Berücksichtigung von (17.9)

$$\omega^2 c_{\alpha i} = \sum_{\alpha' i'} \left[\sum_{n'} \frac{\Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n' - n)}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})} \right] c_{\alpha' i'}. \quad (17.12)$$

Da die Summation über n' bei festem n erfolgt, kann man die in (17.12) auftretende Summe über n' in eine über $(n' - n)$ umwandeln, und man erhält mittels der Definition der *dynamischen Matrix*

$$D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_n \frac{\Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n)}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (17.13)$$

die Eigenwertgleichung

$$\omega^2 c_{\alpha i} = \sum_{\alpha' i'} D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) c_{\alpha' i'}. \quad (17.14)$$

Damit konnte das früher aufgefundene System (17.8) von $3rN$ Gleichungen ($3rN$ Oszillatoren) auf ein System von $3r$ Gleichungen reduziert werden.

Beachten Sie dabei folgendes: für jeden Blochvektor \mathbf{q} ergeben sich aus Glg. (17.14) $3r$ Eigenfrequenzen ω_j . Wie bereits bei den Bloch'schen Elektronenzuständen besprochen (s. Kap. 1 dieses Skriptums), genügt es, die Vektoren \mathbf{q} *auf die erste Brillouinzone zu beschränken*, und zusätzlich gelten auch die Born-van Karman'schen (oder periodischen) Randbedingungen, welche aus der ursprünglich *kontinuierlichen* Variablen \mathbf{q} eine *quasi-kontinuierliche* Variable machen. Weiters wurde im Kap. 1 gezeigt, daß es innerhalb einer BZ genauso viele diskrete Vektoren \mathbf{q} gibt wie Einheitszellen im Kristallvolumen (Grundgebiet) Ω , also N . Wenn man also die gesamten Eigenfrequenzen des Kristalls wissen will, muß man die Eigenwertgleichung (17.14) N mal lösen, d. h. man kommt wieder auf insgesamt $3rN$ Eigenwerte.

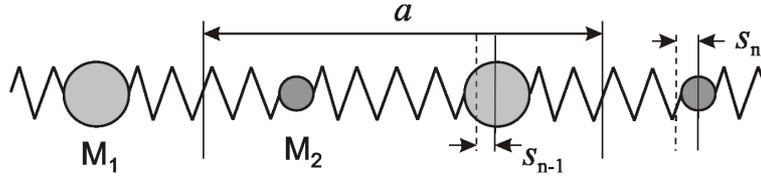


Abbildung 17.2: Geometrie der zweiatomigen linearen Kette

Zu jedem der $3r$ Eigenwerte ω_j von Glg. (17.14) gehört ein entsprechender Eigenvektor $\mathbf{c}^{(j)}$ mit $3r$ Komponenten, wobei all diese Größen als Funktionen des Vektors \mathbf{q} aufzufassen sind:

$$\omega_j = \omega_j(\mathbf{q}) \quad \text{und} \quad \mathbf{c}^{(j)} = \mathbf{c}^{(j)}(\mathbf{q}). \quad (17.15)$$

Jeder dieser $3r$ Eigenvektoren kann auf Eins normiert werden, und wegen der Symmetrie der Matrix D kann stets ein orthogonales Eigenvektorsystem

$$\sum_{\alpha i} c_{\alpha i}^{(j)} c_{\alpha i}^{(j')} = \delta_{jj'} \quad (17.16)$$

gefunden werden.

Mit den Gleichungen (17.7), (17.11) und (17.15) ergibt sich die Auslenkung des $n\alpha$ -ten Gitterions im Normalschwingungszustand $|j, \mathbf{q} \rangle$ in i -Richtung als

$$s_{n\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} e^{-i\omega_j(\mathbf{q})t}. \quad (17.17)$$

Man bezeichnet die Funktion $\omega_j(\mathbf{q})$ als die *Dispersionsrelation* der j -ten Gitterschwingung. $\hbar\omega$ ist dabei eine Energie und \mathbf{q} ein Vektor des reziproken Raumes. Damit spielt $\omega_j(\mathbf{q})$ für die Gitterschwingungen dieselbe Rolle, die $E_n(\mathbf{k})$ für die Elektronen gespielt hat.

Beachten Sie aber das folgende wichtige Faktum:

- Während bei der Bandstruktur der Elektronen bei $E_n(\mathbf{k})$ der Index n unbeschränkt viele ganzzahlige Werte annehmen kann (= ∞ viele Bänder), ist die „Bandstruktur der Gitterschwingungen“ auf $3r$ Zweige (Bänder) beschränkt.

17.2.2 Beispiel 1: die zweiatomige lineare Atomkette

Eine „Atomkette“ sei aus Atomen mit den abwechselnd verschiedenen Massen M_1 und M_2 (mit $M_1 > M_2$) zusammengesetzt, wobei die Gitterkonstante a dem zweifachen Abstand zwischen den Ruhelagen der einzelnen Massen entspricht (Abb. 17.2). Wir haben es also mit einer Folge von eindimensionalen Einheitszellen zu tun, wobei sich in jeder Zelle 2 Atome befinden ($r=2$). Dementsprechend besteht das homogene lineare Gleichungssystem (17.14)

aus 2 Gleichungen, und wir erwarten für jeden Bloch-,vektor“ q zwei Eigenfrequenzen und die entsprechenden Eigenvektoren, welche jeweils aus 2 Komponenten bestehen.

Weiters wird angenommen, daß die Kräfte zwischen den Atomen gleich sind und so schnell abnehmen, daß nur die nächsten Nachbarn betroffen sind². Bezeichnen wir mit f die Federkonstante, so gelten die Bewegungsgleichungen ($M_1 > M_2$):

$$\begin{aligned} M_1 \frac{\partial^2 s_n^{(1)}}{\partial t^2} &= -f \left(2s_n^{(1)} - s_n^{(2)} - s_{n-1}^{(2)} \right) \\ M_2 \frac{\partial^2 s_n^{(2)}}{\partial t^2} &= -f \left(2s_n^{(2)} - s_{n+1}^{(1)} - s_n^{(1)} \right) \end{aligned} \quad (17.18)$$

mit dem Lösungsansatz:

$$\begin{aligned} s_n^{(1)}(q) &= \left(\frac{c_1(q)}{\sqrt{M_1}} \right) \exp \left\{ i \left[q \left(n - \frac{1}{4} \right) a - \omega(q)t \right] \right\} \\ s_n^{(2)}(q) &= \left(\frac{c_2(q)}{\sqrt{M_2}} \right) \exp \left\{ i \left[q \left(n + \frac{1}{4} \right) a - \omega(q)t \right] \right\}, \end{aligned} \quad (17.19)$$

d. h. die erste bzw. die zweite Masse schwingen mit den Amplituden

$$A_1 = \frac{c_1(q)}{\sqrt{M_1}} \quad \text{bzw.} \quad A_2 = \frac{c_2(q)}{\sqrt{M_2}}. \quad (17.20)$$

Setzt man diesen Ansatz in (17.18) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} -\omega^2 \sqrt{M_1} c_1 &= -\frac{2f}{\sqrt{M_1}} c_1 + \frac{2f}{\sqrt{M_2}} c_2 \cos \frac{qa}{2} \\ -\omega^2 \sqrt{M_2} c_2 &= -\frac{2f}{\sqrt{M_2}} c_2 + \frac{2f}{\sqrt{M_1}} c_1 \cos \frac{qa}{2} \end{aligned} \quad (17.21)$$

mit der Lösbarkeitsbedingung

$$\begin{vmatrix} \frac{2f}{M_1} - \omega^2 & -\frac{2f}{\sqrt{M_1 M_2}} \cos \frac{qa}{2} \\ -\frac{2f}{\sqrt{M_1 M_2}} \cos \frac{qa}{2} & \frac{2f}{M_2} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (17.22)$$

Daraus ergibt sich die Dispersionsrelation

$$\omega_{\pm}^2(q) = f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm f \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2}}, \quad (17.23)$$

²Wir machen eine sogenannte *nearest-neighbor approximation*.

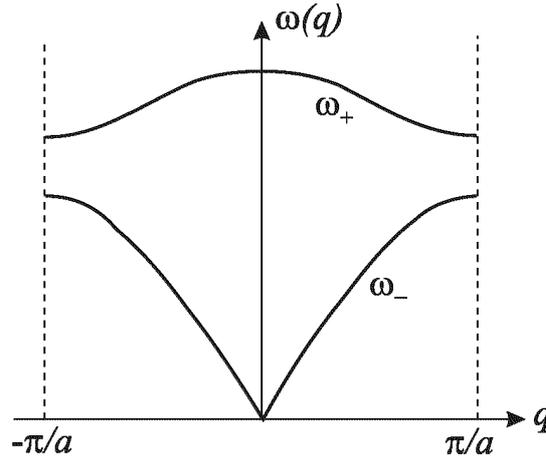


Abbildung 17.3: Dispersionsgesetz für die zweiatomige lineare Atomkette. ω_- ist der akustische und ω_+ der optische Schwingungszweig.

mit den beiden Lösungszweigen (Bändern) $\omega_-(q)$ und $\omega_+(q)$, welche die Eigenschaften

	$q = 0$	$q = \pi/a$	
ω_+^2	$\frac{2f(M_1+M_2)}{M_1M_2}$	$\frac{2f}{M_2}$	optisch
ω_-^2	0	$\frac{2f}{M_1}$	akustisch

(17.24)

haben. Wie auch aus Abb. 17.3 zu ersehen ist, beschreibt die Dispersionsrelation (17.23) zwei Energiebänder, welche durch einen ‘verbotenen’ Bereich voneinander getrennt sind. Die beiden Zweige werden der *optische* und der *akustische* Schwingungszweig genannt. Eine Erklärung für diese Bezeichnung findet man, wenn man aus (17.21) das Amplitudenverhältnis zweier benachbarter Teilchen bestimmt:

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_\pm = -\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \frac{2f \cos(qa/2)}{\omega_\pm^2 M_1 - 2f}. \quad (17.25)$$

Für den langwelligen Grenzfall $q \rightarrow 0$ erhält man

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_- = +\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_+ = -\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (17.26)$$

bzw. für die Schwingungsamplituden (17.20)

$$\left(\frac{A_1}{A_2}\right)_- = 1 \quad \text{und} \quad \left(\frac{A_1}{A_2}\right)_+ = -\frac{M_2}{M_1}. \quad (17.27)$$

In diesem Fall schwingen die Massen M_1 und M_2 im Falle des energetisch tieferen Bandes ($\omega=\omega_-$) gleichsinnig, was für Schallwellen (akustische Wellen) typisch ist. Im Gegensatz dazu kann das energetisch höhere Band leicht

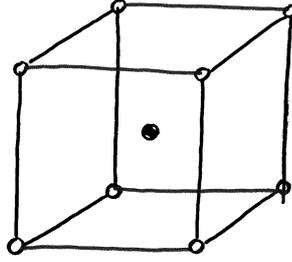


Abbildung 17.4: Die Einheitszelle eines CsCl-Kristalls: ein Cs-Atom im Zentrum ist von acht Cl-Atomen umgeben, welche an den Würfecken sitzen.

optisch angeregt werden: dies ist die Ursache für die Namensgebung „akustisch“ bzw. „optisch“ für das „untere“ bzw. „obere“ Schwingungsband.

17.2.3 Beispiel 2: Gitterschwingungen eines Kristalls mit CsCl-Struktur

In diesem Abschnitt möchte ich Ihnen ein etwas realistischeres Beispiel bieten als die eindimensionale Atomkette, nämlich die Physik der Gitterschwingungen eines dreidimensionalen Kristalls mit einer sog. *Caesiumchlorid* (CsCl)-Struktur. Die Einheitszelle (s. Abb. 17.4) ist sehr einfach, nämlich eine bcc-Zelle, wobei ein Atom der Sorte A (z.B. ein Cs-Atom) im Zentrum des Kubus sitzt und von acht Atomen der Sorte B (z.B. acht Cl-Atomen) umgeben ist, welche die Eckpunkte des Kubus besetzen.

Wie bereits ausführlich diskutiert, wird in diesem Fall die in Glg. (17.13) definierte *dynamische Matrix* $3r$ Zeilen und Spalten haben, was mit $r = 2$ eine 6×6 -Matrix ergibt:

$$D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_n \frac{\Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n)}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (17.28)$$

mit $\alpha, \alpha' = 1, 2$ und $i, i' = x, y, z$. Die Summation über die realen Gittervektoren \mathbf{R}_n wird nun wieder reduziert, indem angenommen wird, daß jedes Atom nur mit seinen nächsten bzw. übernächsten Nachbarn wechselwirkt. Zusätzlich soll von der einfachen Modellvorstellung ausgegangen werden, daß die Kraftkonstanten $\Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n)$ richtungsunabhängig und auch unabhängig von den wechselwirkenden Atomen sind:

$$D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) = \sum_{nN} \frac{\gamma_1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} + \sum_{nnN} \frac{\gamma_2}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n},$$

wobei „ nN “ *nearest neighbors* und „ nnN “ *next-nearest neighbors* bedeutet. Aus der Abb. 17.5 geht hervor, daß jedes Atom 8 nächste Nachbarn der anderen Atomsorte sowie 6 zweitnächste Nachbarn derselben Atomsorte hat. Die

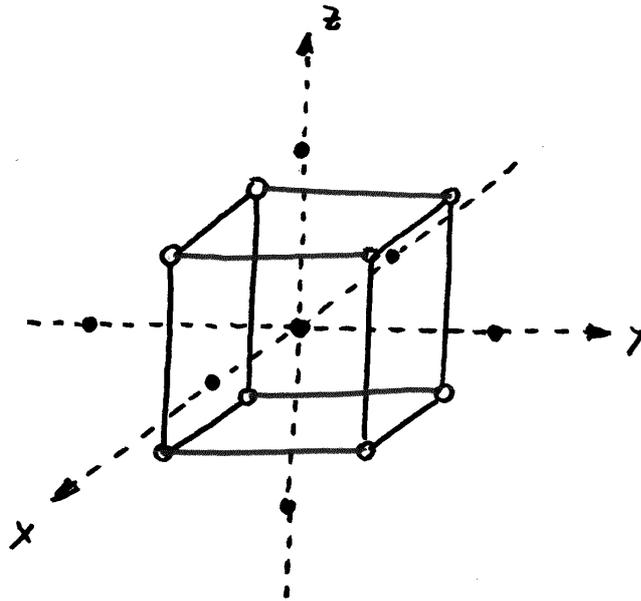


Abbildung 17.5: Die nächsten und die übernächsten Nachbarn im CsCl-Kristall.

Stärke dieser Wechselwirkungen wird im Sinne eines linearen Kraftgesetzes durch die Konstanten γ_1 und γ_2 angegeben.

Es ist klar, daß zumindest die zweite Näherung unphysikalisch ist, weil es sicherlich einen Unterschied der Wechselwirkungsstärke ausmacht, ob zwei Caesium-Atome oder zwei Chlor-Atome oder ein Cs-Atom mit einem Cl-Atom wechselwirken.

Trotz dieser beträchtlichen Vereinfachungen ist die analytische Auswertung der Elemente der dynamischen Matrix recht mühsam, und ich möchte sie deshalb hier nicht im Detail vorführen³; das Ergebnis lautet

$$D(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} r_x/M_1 & 0 & 0 & -\sigma_{C_x C_y C_z} & \sigma_{S_x S_y C_z} & \sigma_{S_x C_y S_z} \\ 0 & r_y/M_1 & 0 & \sigma_{S_x S_y C_z} & -\sigma_{C_x C_y C_z} & \sigma_{C_x S_y S_z} \\ 0 & 0 & r_z/M_1 & \sigma_{S_x C_y S_z} & \sigma_{C_x S_y S_z} & -\sigma_{C_x C_y C_z} \\ -\sigma_{C_x C_y C_z} & \sigma_{S_x S_y C_z} & \sigma_{S_x C_y S_z} & r_x/M_2 & 0 & 0 \\ \sigma_{S_x S_y C_z} & -\sigma_{C_x C_y C_z} & \sigma_{C_x S_y S_z} & 0 & r_y/M_2 & 0 \\ \sigma_{S_x C_y S_z} & \sigma_{C_x S_y S_z} & -\sigma_{C_x C_y C_z} & 0 & 0 & r_z/M_2 \end{pmatrix} \quad (17.29)$$

³Eine exakte Ableitung der Elemente der dynamischen Matrix finden Sie in folgendem Buch: I. Johnston, G. Keeler, R. Rollins, and S. Spicklemire, *Solid State Physics Simulations*, Wiley and Sons, New York, 1996, p. 48-52.

mit den Abkürzungen

$$c_x \equiv \cos(\pi q_x) \quad s_x \equiv \sin(\pi q_x) \quad c_{2x} \equiv \cos(2\pi q_x) \quad \text{usw.}$$

sowie

$$\sigma \equiv \frac{8}{3}\gamma_1(M_1M_2)^{-1/2} \quad \text{und} \quad r_x \equiv \frac{8}{3}\gamma_1 + 2\gamma_2(1 - c_{2x}) \quad \text{usw.}$$

Die Interpretation der Abb. 17.6 macht keine Schwierigkeiten, wenn man diese Ergebnisse mit dem Schwingungsspektrum für die lineare Atomkette (Abb. 17.3) vergleicht: in beiden Fällen hat die Einheitszelle 2 Basisatome, und es gibt in beiden Fällen eine Aufspaltung in *akustische* und in *optische* Schwingungszweige, wobei die allgemeine und streng erfüllte Regel gilt, daß alle akustischen Bänder am Gammapunkt der Brillouinzone bei der Energie Null starten, während alle optischen Bänder bei einem höheren Energiewert beginnen. Auch in einem anderen Punkt stimmen die Ergebnisse der Atomkette und des CsCl-Kristalls überein: für alle akustischen Bänder gilt, daß beide Atomsorten *gleichsinnig* schwingen, während die Atome A und B in optischen Schwingungszuständen *gegensinnig* schwingen.

Da es sich beim CsCl-Beispiel um ein schwingendes System im dreidimensionalen Raum handelt, gibt es dreimal so viele Schwingungs-Freiheitsgrade wie bei der eindimensionalen Atomkette, d.h. das Schwingungsspektrum des CsCl-Kristalls enthält 3 akustische und 3 optische Zweige. Auch diese Aussage ist in Strenge richtig, unbeschadet der Tatsache, daß - wie es bei Eigenwertproblemen häufig vorkommt - *Energieentartungen* auftreten: aus diesem Grund haben die Schwingungs-Bandstrukturen von CsCl in den hochsymmetrischen Richtungen [100] und [111] scheinbar nur 2 akustische bzw. 2 optische Bänder.

Nun fehlt nur noch eine kurze Diskussion der in der Beschreibung von Abb. 17.6 enthaltenen Begriffe *longitudinale* und *transversale* Schwingungsbänder. Diese Begriffe sind Ihnen sicherlich aus der allgemeinen Schwingungsphysik bekannt: bei einer longitudinalen Schwingung bewegen sich die Teilchen *in Richtung des Ausbreitungsvektors* der Welle (der Ausbreitungsvektor ist natürlich der jeweilige Blochvektor \mathbf{q}), während die Bewegung der Teilchen im Falle einer transversalen Schwingung rechtwinkelig zu \mathbf{q} erfolgt.

Bevor nun zur Illustration experimentell und theoretisch ermittelte Gitterschwingungs-Bandstrukturen realer Kristalle gezeigt werden, erfolgt noch eine abschließende Bemerkung zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen: wie Sie aus dem CsCl-Beispiel entnehmen können, habe ich noch nichts darüber gesagt, wie man für einen gegebenen Kristall die Kraftkonstanten $\Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n)$ berechnen kann. Tatsächlich können diese Größen mittels moderner Programme für die *elektronische* Bandstruktur numerisch erhalten werden.

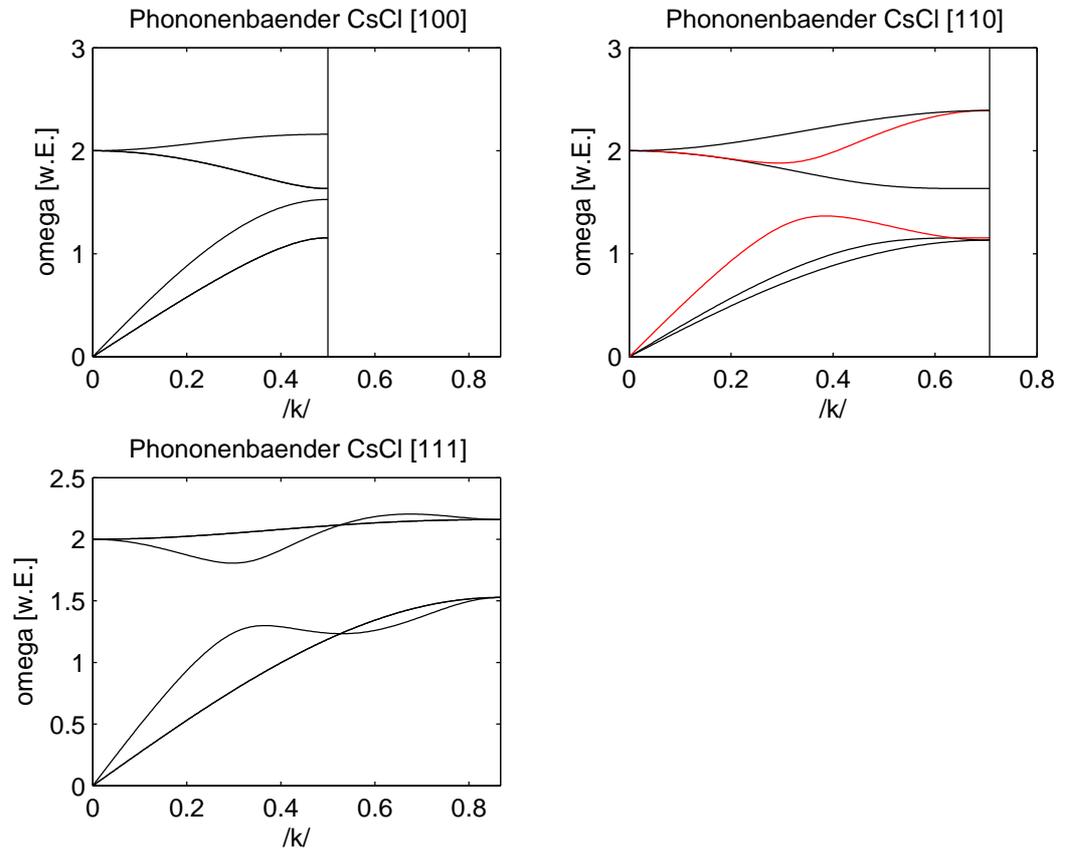


Abbildung 17.6: Die Schwingungs-Bandstrukturen im CsCl-Kristall für Blochvektoren \mathbf{q} entlang der Richtungen [100], [110] und [111] in der BZ. Parameter: Verhältnis der Atommassen $M_2:M_1 = 2$, Verhältnis der Kraftkonstanten $\gamma_2:\gamma_1 = 0.5$. Im Diagramm für [110] sind die *longitudinalen* Schwingungsbänder rot und die *transversalen* Bänder schwarz gezeichnet. Beachten Sie die 2-fache Bandentartung in den Diagrammen für [100] und [111].

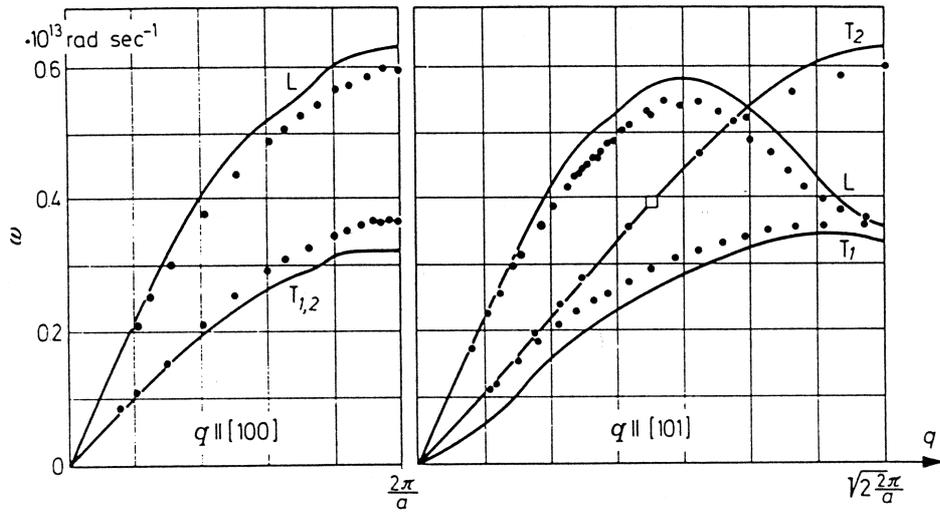


Abbildung 17.7: Dispersionsrelation der Gitterschwingungen für Aluminium. Vergleich Theorie – Experiment. Der Punkt, welcher durch ein Quadrat angezeigt ist, dient zur Skalierung der theoretischen Berechnungen.

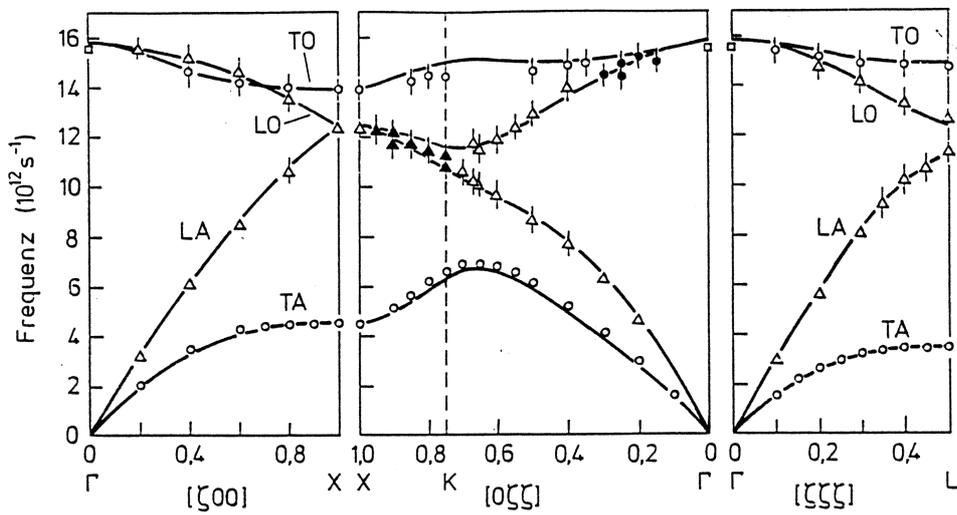


Abbildung 17.8: Dispersionsrelation der Gitterschwingungen für Silizium. Vergleich Experiment–Theorie (Dolling and Cowley). Die transversalen Zweige sind zweifach entartet.

17.3 Zweite Quantisierung der Gitterschwingungen; die Phononen

Entsprechend den Gleichungen (17.2) bis (17.4) kann die Hamiltonfunktion für das schwingende Gitter wie folgt angegeben werden:

$$H = \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \left(\frac{ds_{n\alpha i}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'}. \quad (17.30)$$

Eine allgemeine Auslenkung $s_{n\alpha i}(t)$ kann als Linearkombinationen der speziellen Lösungen (17.17) in der Form

$$s_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \sum_{j, \mathbf{q}} \beta_{j, \mathbf{q}} c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} e^{-i\omega_j(\mathbf{q})t}$$

angeschrieben werden. Faßt man die Entwicklungskoeffizienten $\beta_{j, \mathbf{q}}$ und die harmonischen zeitlichen Exponentialfunktionen zu den allgemeinen, zeitabhängigen Koeffizienten $Q_j(\mathbf{q}, t)$ zusammen, definiert man also

$$\beta_{j, \mathbf{q}} e^{-i\omega_j(\mathbf{q})t} \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} Q_j(\mathbf{q}, t),$$

so ergibt sich

$$s_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{N M_\alpha}} \sum_{j, \mathbf{q}} Q_j(\mathbf{q}, t) c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n}. \quad (17.31)$$

Die Auslenkungen sind reell, und es ist daher zu fordern, daß

$$c_{\alpha i}^{*(j)}(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}, t) = c_{\alpha i}^{(j)}(-\mathbf{q}) Q_j(-\mathbf{q}, t) \quad (17.32)$$

erfüllt ist, was wiederum zu

$$\begin{aligned} c_{\alpha i}^{*(j)}(\mathbf{q}) &= c_{\alpha i}^{(j)}(-\mathbf{q}) \\ Q_j^*(\mathbf{q}, t) &= Q_j(-\mathbf{q}, t) \end{aligned} \quad (17.33)$$

führt. Aus der Definition des reziproken Gitters folgt weiters

$$\sum_n \exp \{i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_n\} = N \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'), \quad (17.34)$$

mit

$$\Delta(\mathbf{q}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{q} = 0; \quad \mathbf{q} = \mathbf{K}_m \\ 0 & \end{cases}.$$

Setzt man nun (17.31) in (17.30) ein und drückt die Hamiltonfunktion nur durch die Koeffizienten $Q_j(\mathbf{q}, t)$ aus, so ergibt sich für die Gesamtenergie H

nach einiger Rechnung (s. Anhang 17.5 zu diesem Kapitel) die Hamiltonfunktion

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j, \mathbf{q}} \left[\frac{\partial Q_j^*(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_j(\mathbf{q}, t)}{\partial t} + \omega_j^2(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}, t) Q_j(\mathbf{q}, t) \right]. \quad (17.35)$$

Aufgrund der hier durchgeführten Transformation ist die Hamiltonfunktion in $3rN$ Einzelbeiträge zerfallen. Die gekoppelten Einzelschwingungen konnten somit in entkoppelte Kollektivschwingungen zerlegt werden. Jede dieser Schwingungen ist ein Repräsentant des Gesamtschwingungszustandes des Gitters.

Aus der zur Hamiltonfunktion (17.35) gehörenden Lagrange-Funktion kann unmittelbar der zu Q_j kanonisch adjungierte Impuls P_j bestimmt werden:

$$P_j(\mathbf{q}, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_j^*(\mathbf{q}, t)} = \dot{Q}_j(\mathbf{q}, t) \quad (17.36)$$

und es folgt weiter:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j, \mathbf{q}} [P_j^*(\mathbf{q}, t) P_j(\mathbf{q}, t) + \omega_j^2(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}, t) Q_j(\mathbf{q}, t)] , \quad (17.37)$$

und aus der Hamiltonschen Gleichung folgt

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial Q^*} \implies \frac{\partial^2 Q_j(\mathbf{q}, t)}{\partial t^2} = -\omega_j^2(\mathbf{q}) Q_j(\mathbf{q}, t)$$

bzw.

$$\frac{\partial^2 Q_j(\mathbf{q}, t)}{\partial t^2} + \omega_j^2(\mathbf{q}) Q_j(\mathbf{q}, t) = 0. \quad (17.38)$$

Die Gleichung (17.38) ist offensichtlich identisch der Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators der Frequenz $\omega_j(\mathbf{q})$.

Nunmehr kann der Übergang zu einer quantenmechanischen Beschreibung unmittelbar vollzogen werden. Die Orts- und Impulskoordinaten Q und P sind dabei als Operatoren aufzufassen, welche den bekannten Vertauschungsrelationen

$$[\hat{Q}_j(\mathbf{q}), \hat{P}_{j'}(\mathbf{q}')] = i\hbar \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \delta_{j, j'} \quad (17.39)$$

gehorden. Man definiert nun aus diesen Operatoren neue Operatoren der Form

$$\begin{aligned} \hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{j\mathbf{q}}}} \left[\omega_{j\mathbf{q}} \hat{Q}_j^\dagger(\mathbf{q}) - i\hat{P}_j(\mathbf{q}) \right] \\ \hat{b}_{j\mathbf{q}} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{j\mathbf{q}}}} \left[\omega_{j\mathbf{q}} \hat{Q}_j(\mathbf{q}) + i\hat{P}_j^\dagger(\mathbf{q}) \right]. \end{aligned} \quad (17.40)$$

Schreibt man nun (17.35) unter Verwendung dieser Operatoren um, indem man zunächst deren Produkt bestimmt:

$$\begin{aligned} \hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{j\mathbf{q}} = & \\ & \frac{1}{2\hbar\omega_{j\mathbf{q}}} \left\{ \omega_{j\mathbf{q}}^2 \hat{Q}_j^\dagger(\mathbf{q}) \hat{Q}_j(\mathbf{q}) + \hat{P}_j(\mathbf{q}) \hat{P}_j^\dagger(\mathbf{q}) - \hbar\omega_{j\mathbf{q}} + \right. \\ & \left. i\omega_{j\mathbf{q}} \left[\hat{Q}_j(-\mathbf{q}) \hat{P}_j(-\mathbf{q}) - \hat{Q}_j(\mathbf{q}) \hat{P}_j(\mathbf{q}) \right] \right\} \end{aligned}$$

und

$$\hat{H} = \sum_{j,\mathbf{q}} \hbar\omega_{j\mathbf{q}} \left(\hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) - \sum_{j,\mathbf{q}} i\omega_{j\mathbf{q}} \left[\hat{Q}_j(-\mathbf{q}) \hat{P}_j(-\mathbf{q}) - \hat{Q}_j(\mathbf{q}) \hat{P}_j(\mathbf{q}) \right].$$

Der zweite Term hebt sich nach der Summation über \mathbf{q} weg und es verbleibt der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_{j,\mathbf{q}} \hbar\omega_{j\mathbf{q}} \left(\hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right). \quad (17.41)$$

Entsprechend den Ergebnissen von Kapitel 6 über die zweite Quantisierung kann man das Produkt $\hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{j\mathbf{q}}$ als *Teilchenzahloperator* interpretieren:

$$\hat{n}_{j\mathbf{q}} = \hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{j\mathbf{q}}. \quad (17.42)$$

Er gibt an, wieviele Quasiteilchen, welche wir *Phononen* nennen wollen, in einem Zustand sind, welcher durch einen Wellenzahlindex \mathbf{q} und durch den Zweigindex j gekennzeichnet ist. Aus (17.39) folgen die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} \left[\hat{b}_{j'\mathbf{q}'}^\dagger, \hat{b}_{j\mathbf{q}} \right] &= \left[\hat{b}_{j'\mathbf{q}'}^\dagger, \hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \right] = 0 \\ \left[\hat{b}_{j\mathbf{q}}, \hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \right] &= \delta_{j,j'} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}, \end{aligned} \quad (17.43)$$

welche die neuen Teilchen als *Bose-Teilchen* charakterisieren.

Definiert man den Vakuumzustand $|0\rangle$ des Systems aus der Wirkung des Operators $\hat{b}_{j\mathbf{q}}$ auf diesen Zustand, d.h., gilt

$$\hat{b}_{j\mathbf{q}} |0\rangle \stackrel{!}{=} 0, \quad (17.44)$$

so ist $\hat{b}_{j\mathbf{q}}$ ein *Vernichtungsoperator* eines Phonons mit dem Impuls \mathbf{q} im Schwingungszweig j . Demnach ist der Operator mit der Wirkung

$$\hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger |0\rangle = |1_{j\mathbf{q}}\rangle,$$

ein *Erzeugungsoperator* für ein Phonon (j, \mathbf{q}) . Ein Zustand, welcher durch n Phononen (j, \mathbf{q}) charakterisiert ist, kann dann durch n -fache Anwendung des Erzeugungsoperators auf den Vakuumzustand gewonnen werden:

$$|n_{j\mathbf{q}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{j\mathbf{q}}!}} \left(\hat{b}_{j\mathbf{q}}^\dagger \right)^n |0\rangle. \quad (17.45)$$

Die Gesamtenergie des Systems folgt schließlich unmittelbar aus der Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned}\hat{H}|\psi\rangle &= \sum_{j\mathbf{q}} \hbar\omega_{j\mathbf{q}} \left(\hat{n}_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) |\psi\rangle \\ &= E|\psi\rangle \\ &= \sum_{j\mathbf{q}} \hbar\omega_{j\mathbf{q}} \left(n_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) |\psi\rangle\end{aligned}$$

oder

$$E = \sum_{j,\mathbf{q}} \hbar\omega_{j\mathbf{q}} \left(n_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right). \quad (17.46)$$

Der Operator der Auslenkung eines Gitterions (n, α) ist nun mit Hilfe der Operatoren \hat{b} und \hat{b}^\dagger durch Vernichtung und Erzeugung von Phononen erklärbar. Hierzu formt man zunächst um⁴:

$$\begin{aligned}\hat{b}_{-\mathbf{q}j}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{-\mathbf{q}j}}} \left[\omega_{-\mathbf{q}j} \hat{Q}_j^\dagger(-\mathbf{q}) - i\hat{P}_j(-\mathbf{q}) \right] \\ \hat{b}_{\mathbf{q}j} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{q}j}}} \left[\omega_{\mathbf{q}j} \hat{Q}_j(\mathbf{q}) + i\hat{P}_j^\dagger(\mathbf{q}) \right]\end{aligned}$$

Weiters folgt

$$\begin{aligned}\hat{b}_{j\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}j}^\dagger &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{j\mathbf{q}}}} \left[\omega_{\mathbf{q}j} \hat{Q}_j(\mathbf{q}) + i\hat{P}_j^\dagger(\mathbf{q}) + \omega_{j\mathbf{q}} \hat{Q}_j(\mathbf{q}) - i\hat{P}_j^\dagger(\mathbf{q}) \right] \\ &= \sqrt{\frac{2}{\hbar}} \omega_{\mathbf{q}j} \hat{Q}_j(\mathbf{q}).\end{aligned}$$

Daraus folgt durch Einsetzen in (17.31):

$$\hat{s}_{n\alpha i}(t) = \sum_{j\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{N M_\alpha 2\omega_{j\mathbf{q}}}} c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) \left[\hat{b}_{\mathbf{q}j} + \hat{b}_{-\mathbf{q}j}^\dagger \right] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}. \quad (17.47)$$

Daraus erkennt man, daß die Auslenkung eines bestimmten Gitterions durch eine kollektive Erzeugung und Vernichtung von Phononen beschrieben werden kann.

⁴Neben den Relationen (17.33) gilt für die Phononenfrequenzen das Kramer'sche Theorem (1.62): $\omega_{-\mathbf{q},j} = \omega_{\mathbf{q},j}$.

17.4 Energieinhalt der Gitterschwingungen

Ich denke, es ist nun an der Zeit, das unterschiedliche Verhalten von (fermionischen) Elektronen und (bosonischen) Phononen im Zusammenhang mit ihrer „Besetzungs-Physik“ zu diskutieren. Der Einfachheit halber wollen wir dabei von nicht-wechselwirkenden Teilchen ausgehen.

Die Gesamtenergie einer Zahl wechselwirkungsfreier Blochelektronen in einem Kristall kann durch die Gleichung

$$E = \sum_j \sum_{\mathbf{q}}^{BZ} \epsilon_{j,\mathbf{q}} n_{j,\mathbf{q}} \quad (17.48)$$

beschrieben werden, wobei die $\epsilon_{j,\mathbf{q}}$ die Energieniveaus angeben, welche von den Elektronen besetzt werden können. Jedes Energieniveau gehört zu einem Energieband j und einem (diskreten!) Blochvektor \mathbf{q} in der ersten Brillouinzone. Jeder Zustand $|j, \mathbf{q}\rangle$ kann gemäß dem Pauliprinzip nur *keinmal* oder *einmal* besetzt werden, d.h., jede Besetzungszahl $n_{j,\mathbf{q}}$ kann nur die Werte 0 oder 1 haben.

Als wichtige Nebenbedingung gilt für den Elektronenfall, daß die Gesamtzahl N_e der Elektronen im Kristall unveränderlich ist⁵, wenn also gilt:

$$\sum_j \sum_{\mathbf{q}} n_{j,\mathbf{q}} \stackrel{!}{=} N_e. \quad (17.49)$$

Trotz der Tatsache, daß die Zahl der „Energieträger“ im Kristall beschränkt ist, kann die Gesamtenergie des Systems (zumindest theoretisch) beliebig hoch werden, weil ja die Elektronen *beliebig viele Energiebänder* zur Verfügung haben.

Nun ist aber bekannt, daß das Besetzungsmuster der Elektronen (zumindest im zeitlichen Mittel) nicht willkürlich ist, sondern von der absoluten Temperatur des Kristalls abhängt: die *mittleren* Besetzungszahlen $\bar{n}_{j,\mathbf{q}}$ gehorchen der Fermi-Dirac'schen Verteilungsfunktion

$$\bar{n}_{j,\mathbf{q}}(T) = \{\exp[(\epsilon_{j,\mathbf{q}} - \mu(T))/k_B T] + 1\}^{-1} \quad (17.50)$$

mit $\mu(T)$ als dem chemischen Potential des Elektronengases (s. Kapitel 2 dieses Skriptums).

Die Gesamtenergie des Elektronensystems als Funktion der Temperatur ergibt sich also gemäß den Gleichungen (17.48) und (17.50) zu

$$E(T) = \sum_j \sum_{\mathbf{q}}^{BZ} \epsilon_{j\mathbf{q}} \left[\frac{1}{\exp((\epsilon_{j\mathbf{q}} - \mu(T))/k_B T) + 1} \right], \quad (17.51)$$

⁵Das gilt natürlich nur dann, wenn die Elektronen den Kristall nicht verlassen können.

woraus für den Elektronen-Grundzustand für $T = 0$ K der bekannte Ausdruck

$$E(0) = E_0 = \sum_j \sum_{\mathbf{q}}^{BZ} \epsilon_{j,\mathbf{q}} \Theta(\epsilon_F - \epsilon_{j,\mathbf{q}}). \quad (17.52)$$

folgt, nämlich der lückenlos gefüllte Fermibereich mit der *surface energy* ϵ_F .

Die Gesamtenergie einer Zahl wechselwirkungsfreier Phononen in einem Kristallgitter gehorcht hingegen der Gleichung (17.46)

$$E = \sum_{j,\mathbf{q}} \hbar \omega_{j\mathbf{q}} \left(n_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right), \quad (17.53)$$

wobei die $\omega_{j,\mathbf{q}}$ die Eigenschwingungs-Frequenzen eines „Schwingungsteilchens“ (Phonons) im j -ten Phononenband für den Blochvektor \mathbf{q} bedeuten. Die beiden wichtigsten Unterschiede zur Elektronenphysik bestehen nun darin, daß

- jeder Phononenzustand $|j, \mathbf{q}\rangle$ *beliebig oft* besetzt werden kann (keine Pauli-Einschränkung), und daß
- daher nicht die Gesamtzahl der Phononen beschränkt ist, sondern die Zahl der zur Verfügung stehenden Phononen-Zustände: wie Sie aus den vorhergehenden Abschnitten bereits wissen, gilt

$$\sum_j \sum_{\mathbf{q}} 1 \stackrel{!}{=} 3rN. \quad (17.54)$$

In diesem Fall ist eine (theoretisch!) beliebig hohe Gesamtenergie dadurch möglich, daß die endlich vielen Phononenbänder von immer mehr Phononen besetzt werden.

Bei einer bestimmten absoluten Temperatur T werden die zeitlich gemittelten phononischen Besetzungszahlen $\bar{n}_{j,\mathbf{q}}$ durch die Boseverteilung bestimmt:

$$\bar{n}_{j\mathbf{q}} = [\exp \{ \hbar \omega_{j\mathbf{q}} / (k_B T) \} - 1]^{-1}, \quad (17.55)$$

und unter Verwendung dieser Gleichung lautet die Gesamtenergie des schwingenden Systems bei der Temperatur T :

$$E(T) = \sum_j \sum_{\mathbf{q}}^{BZ} \hbar \omega_{j\mathbf{q}} \left[\frac{1}{\exp(\hbar \omega_{j\mathbf{q}} / k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right]. \quad (17.56)$$

Wie sehen hier die Grenzwerte für sehr kleine und sehr große Temperaturen aus?

Für $T = 0$ K *gibt es überhaupt keine Phononen*, und die Energie des Kristallgitters ergibt sich aus den Nullpunktsenergien aller - nicht angeregten - Oszillatoren:

$$E(0) = E_0 = \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar \omega_{j\mathbf{q}}}{2}. \quad (17.57)$$

In Grenzfalle für hohe Temperaturen, also im Fall $k_B T \gg \hbar \omega_{j\mathbf{q}}$,⁶ ergibt sich aus Gleichung (17.57) durch Entwicklung der Exponentialfunktion der Ausdruck

$$E(T) \approx \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{j\mathbf{q}} \left[\frac{1}{1 + (\hbar \omega_{j\mathbf{q}}/k_B T) + \dots - 1} + \frac{1}{2} \right] = E_0 + 3rN \cdot k_B T : \quad (17.58)$$

Jeder der rN Oszillatoren trägt in erster Näherung in bezug auf jede der drei Raumkoordinaten zur Gesamtenergie den Energiebeitrag $k_B T$ bei (Gesetz von Dulong und Petit).

Unter Verwendung von

$$c_v \equiv \frac{dE(T)}{dT}$$

ergibt sich mittels (17.58) für die spezifische Wärme der bekannte Ausdruck

$$c_v = 3rNk_B, \quad (17.59)$$

d.h., c_v ist material- und temperatur-unabhängig; dieses Ergebnis für hohe Temperaturen ist experimentell gut bestätigt (s. Abb. 17.9).

Für kleine Temperaturen ergeben die Experimente starke Abweichungen vom Dulong-Petit-Gesetz: c_v wird mit abnehmender Temperatur kleiner mit dem Grenzverhalten

$$c_v(T = 0) = 0.$$

Die Ursache dafür sind *Quanteneffekte*, die im folgenden genauer untersucht werden.

⁶Wegen der endlichen Anzahl von Phononenbändern existieren solche Temperaturen.

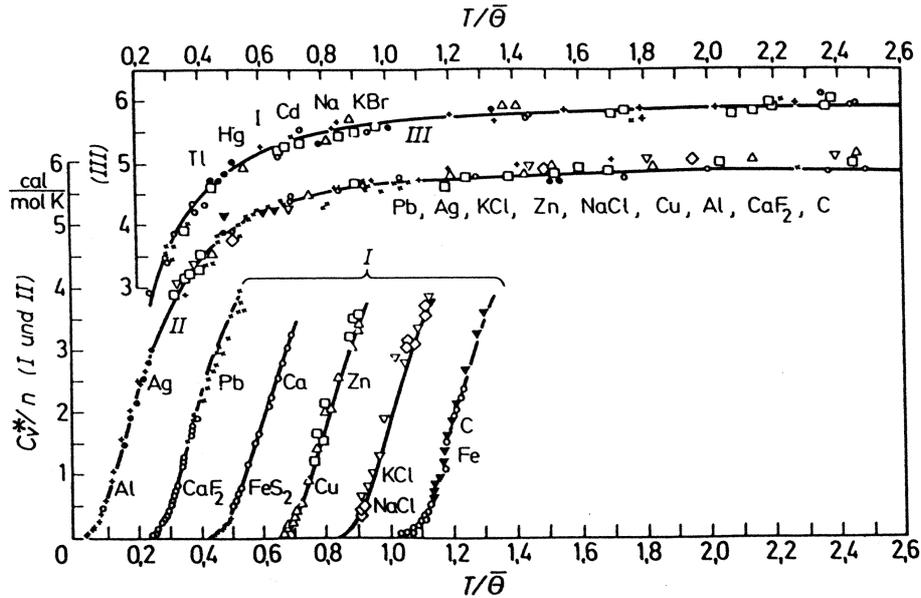


Abbildung 17.9: Verifizierung des Gesetzes von Dulong und Petit, sowie die experimentelle Prüfung der Debyeschen Theorie.

17.4.1 Die Phononen-Zustandsdichte

Ebenso wie man für die Elektronenzustände in einem kristallinen Festkörper eine *Zustandsdichte* $N(E)$ definieren kann [s. Kapitel 2 dieses Skriptums („Sommerfeld-Theorie“)], kann auch den phononischen Energiezuständen $\hbar\omega_{j\mathbf{q}}$ eine *Phononen-Zustandsdichte* $Z(\omega)$ zugeordnet werden.

Der Formelapparat ist natürlich den entsprechenden Gleichungen aus dem Kapitel 2 sehr ähnlich. Man geht wieder von einer Größe $\nu(\omega)$ aus, welche die Gesamtzahl aller (phononischen) Frequenzniveaus von Null bis zu einer Frequenz ω bedeutet:

$$\nu(\omega) = \sum_{j=1}^{3r} \sum_{\mathbf{q}}^{(BZ)} \Theta(\omega - \omega_{j\mathbf{q}}). \quad (17.60)$$

Der Zusammenhang zwischen dieser Funktion und der Zustandsdichte lautet

$$\nu(\omega) = \int_{\omega'}^{\omega} d\omega' Z(\omega') \quad (17.61)$$

bzw.

$$Z(\omega) = \frac{d}{d\omega} \nu(\omega). \quad (17.62)$$

Während meiner LV *theoretische Festkörperphysik* habe ich mittels einfacher Computer-Animationen an den zwei Beispielen Cu und Si gezeigt, wie man aus den entsprechenden Bandstrukturen mittels relativ simpler Algorithmen die Funktionen $\nu(\epsilon)$ und $N(\epsilon)$ gewinnen kann. Genau dieselben Algorithmen

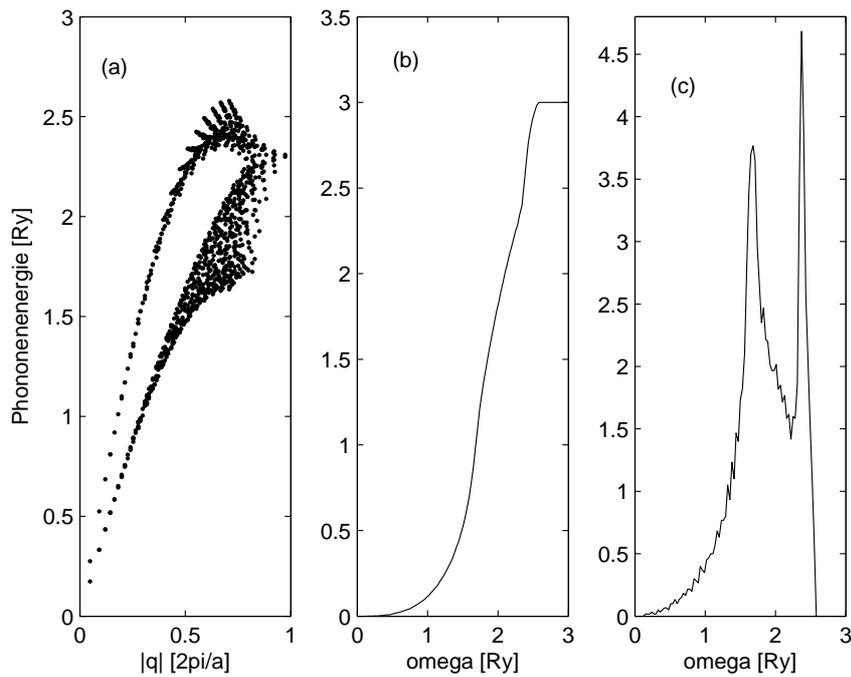


Abbildung 17.10: Numerische Berechnung der phononischen Zustandsdichte $Z(\omega)$ für einen bcc-Kristall. Parameter: Verhältnis der Kraftkonstanten zwischen übernächsten und nächsten Nachbarn $\gamma_2 : \gamma_1 = 0.5$. (a) Die „aufsummierte“ Bandstruktur, (b) die Funktion $\nu(\omega)$, (c) die Zustandsdichte $Z(\omega)$.

führen auch beim entsprechenden Phononen-Problem zum Ziel. Dies ist in den Abbildungen 17.10 a-c für das Schwingungsproblem eines bcc-Kristalls dargestellt.

Vor einer Diskussion dieser Ergebnisse soll nun die Frage erörtert werden, wie weit man derartige Rechnungen *analytisch* durchführen kann. Die folgenden Ausführungen basieren auf Arbeiten von A. Einstein und dem holländischen Physiker P. Debye⁷.

Unter der Annahme, daß die 3 akustischen und die $3(r-1)$ optischen Phononenbänder für den gesamten \mathbf{q} -Bereich klar separiert sind (also nirgends *band crossings* zwischen diesen Bandtypen stattfinden, gilt

$$\nu(\omega) = \underbrace{\sum_{j=1}^3 \sum_{\mathbf{q}}^{(BZ)} \Theta(\omega - \omega_{j\mathbf{q}})}_{\nu_{akustisch}(\omega)} + \underbrace{\sum_{j=4}^{3r} \sum_{\mathbf{q}}^{(BZ)} \Theta(\omega - \omega_{j\mathbf{q}})}_{\nu_{optisch}(\omega)}. \quad (17.63)$$

Für die entsprechenden Zustandsdichten gilt natürlich, daß ihre Integrationen über ω die Zahl der in den jeweiligen Bändern enthaltenen Phononenzustände

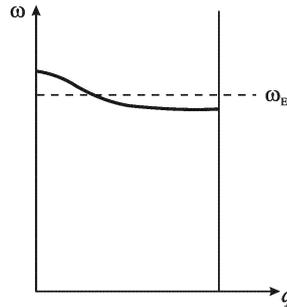
⁷Peter Debye (1884-1966), Nobelpreis für Chemie 1936 ... *for his contributions to the study of molecular structure.*

ergeben muß:

$$\int d\omega Z_{akustisch}(\omega) \stackrel{!}{=} 3N \quad \text{bzw.} \quad \int d\omega Z_{optisch}(\omega) \stackrel{!}{=} 3(r-1)N. \quad (17.64)$$

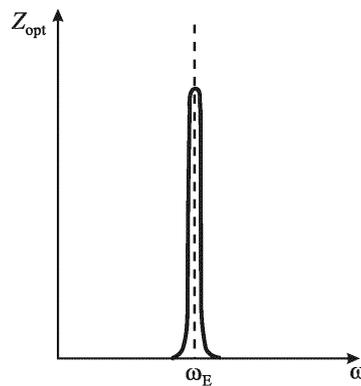
17.4.2 Einstein-Näherung für optische Phononen

Für die meist sehr flachen Bänder der optischen Phononen liegt es nahe, dem Vorschlag von A. Einstein zu folgen und diese durch eine einzige Frequenz ω_E zu repräsentieren:



D.h.: die Zustandsdichte ist Null für $\omega \neq \omega_E$ und ∞ groß für $\omega = \omega_E$. Die Erfüllung der Bedingung (17.64) ist gegeben durch

$$Z_{optisch}(\omega) \approx 3(r-1)N \cdot \delta(\omega - \omega_E), \quad (17.65)$$



wobei der 'Einstein-Frequenz' ω_E eine entsprechende 'Einstein-Temperatur' Θ_E zugeordnet werden kann:

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}. \quad (17.66)$$

17.4.3 Debye-Näherung für akustische Phononen

Wenn man sich die 3 akustischen Phononenbänder verschiedener Materialien ansieht, so fallen - wie bereits erwähnt - die beiden folgenden Aspekte auf:

- Alle akustischen Bänder starten mit der Frequenz $\omega = 0$.

- Alle akustischen Bänder zeigen für kleine $|\mathbf{q}|$ ⁸ eine lineare Dispersion, d.h.

$$\omega_{j\mathbf{q}}^{\text{akustisch}} \approx s_j |\mathbf{q}| \quad \text{für } |\mathbf{q}| < q_{BZ}. \quad (17.67)$$

Die Steigung⁹ s_j ist i.a. für die drei akustischen Bänder ($j=1,2,3$) verschieden.

P. Debye hat nun vorgeschlagen, die obigen Aussagen *approximativ* zu verallgemeinern, und zwar in folgender Weise:

1. Die lineare Dispersion gilt innerhalb der gesamten Brillouinzone, wobei für alle drei akustischen Bänder und für alle Richtungen im q -Raum nur eine (mittlere) Schallgeschwindigkeit gilt:

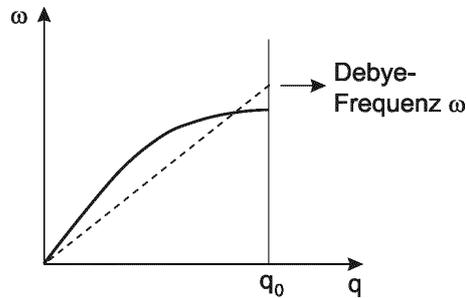
$$\omega_{j,\mathbf{q}} \approx s |\mathbf{q}|. \quad (17.68)$$

2. Die Brillouinzone mit ihrer bisweilen komplizierten Oberfläche wird durch die *volumsgleiche Kugel* mit dem Radius q_0 ersetzt:

$$V_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \stackrel{!}{=} \frac{4\pi q_0^3}{3} \quad \text{mit } \Omega = N \Omega_0$$

ergibt

$$q_0 = \left(6\pi^2 \frac{N}{\Omega} \right)^{1/3}. \quad (17.69)$$



Die im obigen Diagramm definierte „Debye-Frequenz“ ist durch den Ausdruck

$$\omega_D = s q_0 = \left(6\pi^2 s^3 \frac{N}{\Omega} \right)^{1/3} \quad (17.70)$$

gegeben, woraus die 'Debye-Temperatur' Θ_D

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \quad (17.71)$$

⁸In Vergleich mit der Größe der Brillouinzone.

⁹Wie Sie sofort erkennen, hat s die Einheit einer Geschwindigkeit, die man physikalisch als die Ausbreitungsgeschwindigkeit der jeweiligen transversalen oder longitudinalen Schallwelle interpretieren kann.

folgt.

Nach all diesen Vorarbeiten ist es nun nicht mehr schwierig, die phononische Zustandsdichte *nach der Debye'schen Näherung* $Z_D(\omega)$ zu berechnen:

Ausgehend von der entsprechenden Gleichung für die Funktion $\nu(\omega)$

$$\nu_D(\omega) = 3 \sum_{\mathbf{q}}^{BZ-Kugel} \Theta(\omega - sq) = 3 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} 4\pi \int_{q=0}^{q_0} dq q^2 \Theta(\omega - sq)$$

bzw.

$$\nu_D(\omega) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \left[\text{Min} \left(q_0, \frac{\omega}{s} \right) \right]^3 \quad (17.72)$$

führt die Ableitung dieser Gleichung nach ω unmittelbar zur „Debye'schen Zustandsdichte“

$$Z_{akustisch}(\omega) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \frac{3\omega^2}{s^3} \Theta(sq_0 - \omega). \quad (17.73)$$

Wenn man diese Zustandsdichte über alle Frequenzen ω integriert, ergibt sich

$$\int_{\omega=0}^{\infty} d\omega Z_{akustisch}(\omega) = \frac{\Omega}{2\pi^2} \frac{3}{s^3} \int_0^{q_0 s} d\omega \omega^2 = 3N,$$

d.h. die Debye'sche Formel erfüllt exakt die Bedingung (17.64) für die 3 akustischen Phononenbänder.

Nutzen der Näherungen von Einstein und Debye

Wenn Sie die vorangegangenen Abschnitte über die Berechnung der phononischen Zustandsdichte $Z(\omega)$ kritisch betrachten, so werden Sie vermutlich den folgenden Einwand erheben: *Was haben die Näherungsformeln von Einstein (für die optischen Phononen) bzw. von Debye (für die akustischen Phononen) für einen Sinn, wenn es - wie in der Abb. 17.10 dokumentiert - kein großes numerisches Problem ist, die Funktion $Z(\omega)$ direkt aus den theoretisch ermittelten phononischen Bandstrukturen zu berechnen?*

Dieser Einwand wiegt umso schwerer, als es in sehr vielen Fällen praktisch unmöglich ist, z. B. die 3 akustischen Bänder mit ihrer oft beträchtlich unterschiedlichen Dispersion für die longitudinalen und transversalen Zweige sowie ihrer großen Anisotropie bzgl. der Richtung des \mathbf{q} -Vektors durch eine Schallgeschwindigkeit s zu beschreiben, wie es die Debye'sche Theorie verlangt. Darüber hinaus ist der lineare Dispersionsansatz für $|\mathbf{q}| \rightarrow BZ$ oft eine sehr schlechte Näherung.

Sehen Sie sich von diesem Gesichtspunkt aus noch einmal die Phononen-Bandstrukturen für CsCl (Abb. 17.6) oder für Al (Abb. 17.7) bzw. für Si (Abb. 17.8) an.

Die folgende Abb. 17.11 zeigt die Zustandsdichte $Z(\omega)$ für Si, wobei die volle Kurve direkt aus der Bandstruktur Abb. 17.8 ermittelt wurde. Die strichliert gezeichnete Debye-„Näherung“ wurde für eine mittlere Schallgeschwindigkeit der akustischen Phononen von $s = 1167 \text{ m/s}$ berechnet, was einer Debye-Frequenz von $13.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ entspricht.

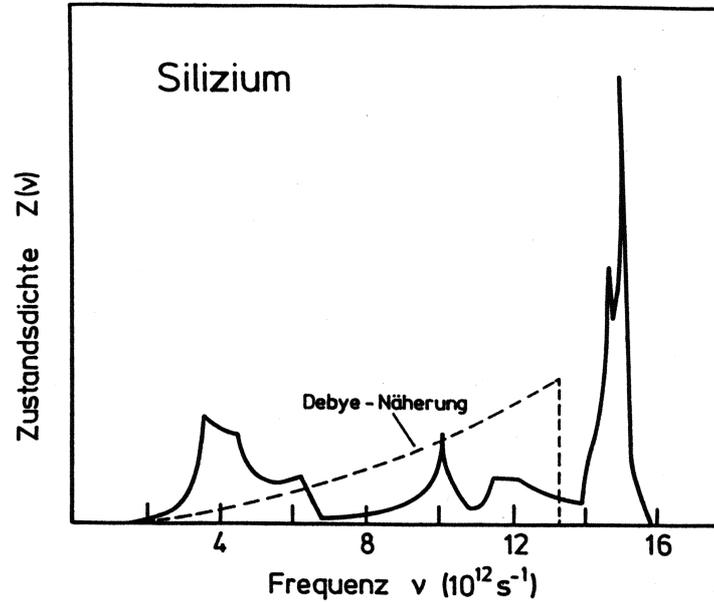


Abbildung 17.11: Phononen-Zustandsdichte in Silizium.

Es ist offensichtlich, daß die Debye-Kurve mit der Realität wenig zu tun hat.

Die analytischen Näherungen $Z_{optisch}(\omega)$ [Glg. (17.65)] und $Z_{akustisch}(\omega)$ [Glg. (17.73)] haben aber einen Vorteil, auf Grund dessen es sich lohnt, sich mit Ihnen zu beschäftigen: mit ihrer Hilfe ist es möglich, wichtige Größen wie die Gesamtenergie des oszillierenden Gitters bzw. die daraus ableitbare spezifische Wärme analytisch zu behandeln. Dies soll im folgenden Abschnitt gezeigt werden.

17.4.4 Die spezifische Wärme der Phononen

Die Kenntnis der Zustandsdichte im Falle der akustischen (17.73) bzw. der optischen Phononen (17.65) ermöglicht nun eine relativ einfache Berechnung der Gesamtenergie der Gitterschwingungen bzw. der entsprechenden spezifischen Wärme.

Es ist unmittelbar einsichtig, daß es die Zustandsdichte ermöglicht, die „Gesamtenergie minus Nullpunktsenergie“ gemäß Glg. (17.56) über ein ω -Integral

auszudrücken:

$$E(T) - E_0 = \sum_j \sum_{\mathbf{q}}^{(BZ)} \frac{\hbar\omega_{j\mathbf{q}}}{\exp(\hbar\omega_{j\mathbf{q}}/k_B T) - 1} = \int_{\omega=0}^{\infty} d\omega \frac{\hbar\omega Z(\omega)}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (17.74)$$

Aus dieser Gleichung erhält man unmittelbar für die optischen Phononenbänder in der Einstein-Näherung

$$[E(T) - E_0]_{\text{optisch}} = 3(r-1)N\hbar \int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega \delta(\omega - \omega_E)}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} = \frac{3(r-1)N\hbar\omega_E}{\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1}. \quad (17.75)$$

Daraus folgt die *spezifische Wärme eines Festkörpers in der Einsteinschen Näherung* als

$$c_v^E \equiv \frac{dE_E}{dT} = 3(r-1)Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (17.76)$$

mit den Grenzfällen

$$T \rightarrow \infty \quad c_v^E = 3(r-1)Nk_B,$$

(also wieder Dulong-Petit) sowie

$$T \rightarrow 0 \quad c_v^E = 3(r-1)Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{-\Theta_E/T}. \quad (17.77)$$

Die entsprechende Rechnung für die akustischen Phononen in der Debye-Näherung ergibt unter Verwendung der Gleichungen (17.73) und (17.74)

$$[E(T) - E_0]_{\text{akustisch}} = 3 \frac{\hbar\Omega}{2\pi^2 s^3} \int_0^{s q_0} d\omega \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (17.78)$$

Die folgenden Rechenschritte sind elementar (Transformation der Integrationsvariablen $\hbar\omega/(k_B T) \rightarrow x$) ergibt das Resultat

$$[E(T) - E_0]_{\text{akustisch}} = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_{x=0}^{\Theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (17.79)$$

Daraus folgt (wieder nach einiger Rechenarbeit) die *spezifische Wärme eines Festkörpers in der Debyeschen Näherung* als

$$c_v^D \equiv \frac{dE_D}{dT} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_{x=0}^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (17.80)$$

Als Grenzfälle dieser Gleichung für hohe Temperaturen ($T \rightarrow \infty$) ergibt sich

$$c_v^D = 3Nk_B,$$

also abermals Dulong-Petit'sche Gesetz, und für kleine Temperaturen ($T \rightarrow 0$) erhält man

$$c_v^D = \frac{12}{5}\pi^4 Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3. \quad (17.81)$$

17.4.5 Diskussion der Ergebnisse

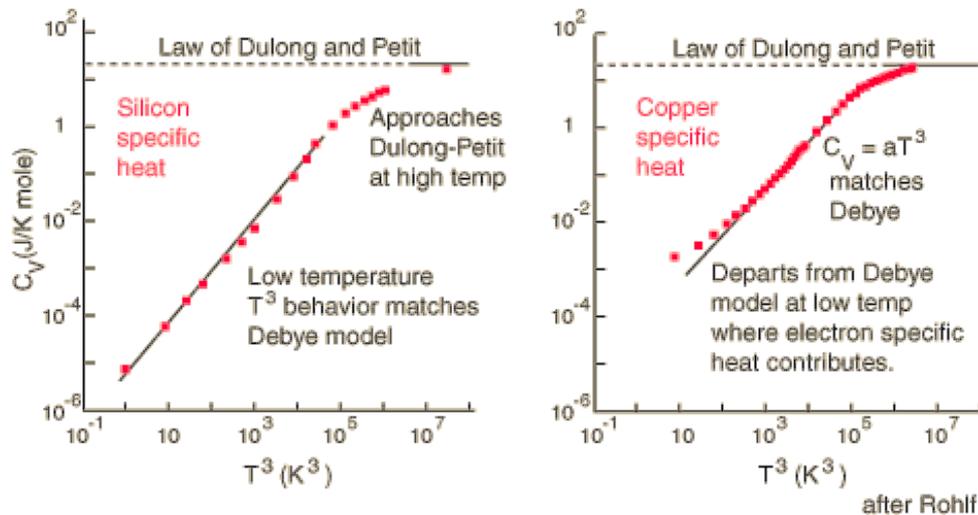
Die Näherungsformel für die spezifische Wärme akustischer Phononen nach der Theorie von Debye hält einer experimentellen Überprüfung durchaus stand: dies wird durch die Abb. 17.9 eindrucksvoll dokumentiert, und auch die folgende Abbildung, in der ein Vergleich der Kurven c_v^D mit experimentellen Werten für Silizium und Kupfer gezeigt wird.

Auch bei Festkörpern, welche mehr als 1 Atom pro Einheitszelle aufweisen (und bei denen es daher akustische und optische Phononenzweige gibt), werden für kleine Temperaturen hauptsächlich die niederenergetischen Teile der akustischen Schwingungszustände angeregt sein. Es ist daher klar, daß das Wärmeverhalten aller kristallinen Festkörper für $T \rightarrow 0K$ besser durch die Debye-Kurve ($c_v^D \propto T^3$) als durch die Einstein-Kurve beschrieben wird. Diese Interpretation wird durch das Experiment voll bestätigt.

Zum Abschluß soll hier daran erinnert werden, daß das Ionengitter eines Metalles nur einen Beitrag zur gesamten spezifischen Wärme liefert; ein weiterer Beitrag kommt von Elektronengas (lt. Skriptum *Theoretische Festkörperphysik*, Kap. 2.6.2):

$$c_{\Omega}^{el}(T) = \frac{\pi^2}{3\Omega} N^{band}(E_F) k_B^2 T, \quad (17.82)$$

wobei $N^{band}(E_F)$ die elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante bedeutet, die man mittels entsprechender Bandstrukturrechnungen erhalten kann. D.h.: für sehr kleine Temperaturen dominiert der 'Elektronenterm' ($\propto T$), für mittlere Temperaturen dominiert der (akustische) Phononenterm ($\propto T^3$):



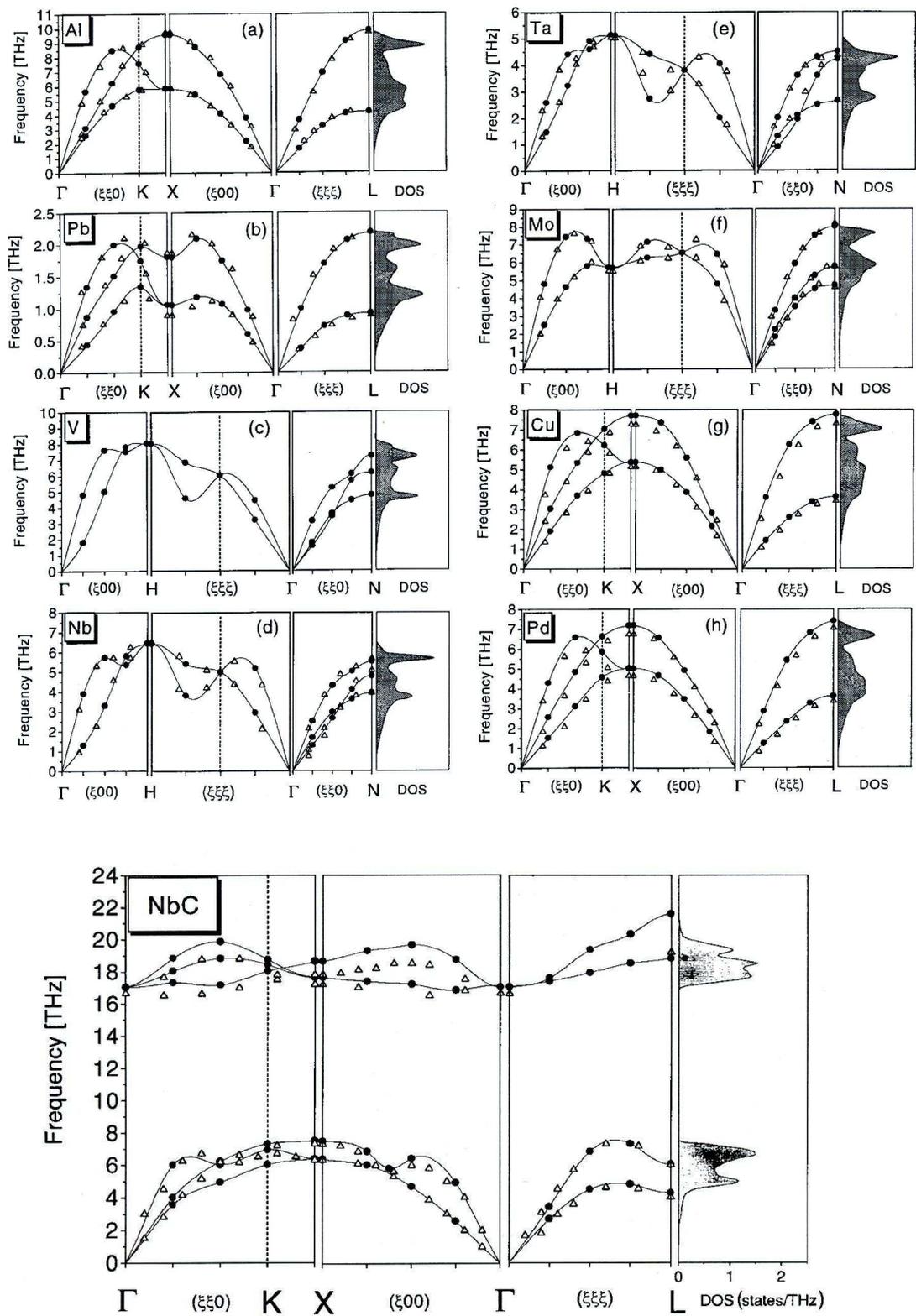


Abbildung 17.12: Berechnete und per Neutronen-Streuexperimente gemessene Phononen-Dispersion. S.Y. Savrasov (1996).

17.5 Anhang: Die Hamiltonfunktion als Funktion kollektiver Parameter

Ausgehend von den Gleichungen für die Hamiltonfunktion eines schwingenden Gitters (17.30)

$$H = T + W = \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \left(\frac{ds_{n\alpha i}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'}.$$

und dem Ausdruck (17.31) für die Auslenkung des $(n\alpha)$ -ten Ions entlang der kartesischen Koordinatenrichtung i

$$s_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{N M_\alpha}} \sum_{j, \mathbf{q}} Q_j(\mathbf{q}, t) c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n}$$

soll nun die Hamiltonfunktion als Funktion der *kollektiven* Auslenkungen $Q_j(\mathbf{q}, t)$ dargestellt werden.

Setzt man die $s_{n\alpha i}(t)$ in den Anteil T (kinetische Energie) der Hamiltonfunktion ein, so erhält man

$$\begin{aligned} T &= \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \left(\frac{ds_{n\alpha i}}{dt} \right)^2 = \\ &= \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \sum_{j, \mathbf{q}} \sum_{j', \mathbf{q}'} \frac{1}{N M_\alpha} \frac{\partial Q_j^*(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_{j'}(\mathbf{q}', t)}{\partial t} c_{\alpha i}^{*(j)}(\mathbf{q}) c_{\alpha i}^{(j')}(\mathbf{q}') e^{i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_n} \\ &= \sum_{\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \sum_{j, \mathbf{q}} \sum_{j', \mathbf{q}'} \frac{1}{N M_\alpha} N \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \frac{\partial Q_j^*(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_{j'}(\mathbf{q}', t)}{\partial t} c_{\alpha i}^{*(j)} c_{\alpha i}^{(j')} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{jj'} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\partial Q_j^*(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_{j'}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \sum_{\alpha i} c_{\alpha i}^{*(j)} c_{\alpha i}^{(j')} \end{aligned}$$

bzw.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{j, \mathbf{q}} \frac{\partial Q_j^*(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_j(\mathbf{q}, t)}{\partial t},$$

wobei der Übergang von der vorletzten zur letzten Gleichung unter Verwendung der Orthogonalitätsrelation (17.16) der Eigenvektoren \mathbf{c}^j erfolgt.

Für den Anteil W (potentielle Energie) ergibt sich

$$\begin{aligned} 2W &= \sum_{n\alpha i} \sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} \frac{1}{N \sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \sum_{j\mathbf{q}} \sum_{j'\mathbf{q}'} Q_j(\mathbf{q}, t) Q_{j'}(\mathbf{q}', t) \\ &\quad \times c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) c_{\alpha' i'}^{(j')} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{n'}}. \end{aligned}$$

Die beiden Exponentialterme können in der Form

$$e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{n'}} = e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{R}_{n'} - \mathbf{R}_n)}$$

geschrieben werden, was eine Umformung des potentiellen Energie-Ausdrucks in

$$2W = \sum_{\rho} \sum_{\alpha i} \sum_{\alpha' i'} \Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{R}_{\rho}) \frac{1}{N\sqrt{M_{\alpha}M_{\alpha'}}} \sum_{j\mathbf{q}} \sum_{j'\mathbf{q}'} Q_j(\mathbf{q}, t) Q_{j'}(\mathbf{q}', t) \\ \times \underline{c_{\alpha i}^{(j)}(\mathbf{q}) c_{\alpha' i'}^{(j')}(\mathbf{q}') e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{\rho}}} \underbrace{\sum_n e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_n}}_{=N\delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'}}$$

ermöglicht. Weiters erhält man

$$2W = \sum_{\alpha i} \sum_{\rho\alpha' i'} \Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{R}_{\rho}) \frac{1}{N\sqrt{M_{\alpha}M_{\alpha'}}} \sum_{jj'\mathbf{q}'} Q_j(-\mathbf{q}', t) Q_{j'}(\mathbf{q}', t) \\ \times \underline{c_{\alpha i}^{(j)}(-\mathbf{q}') c_{\alpha' i'}^{(j')}(\mathbf{q}') e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{\rho}}}.$$

Die unterstrichenen Teile der obigen Gleichung entsprechen der linken Seite der Gleichung (17.12) und sind demnach äquivalent mit

$$\omega_{j'}^2(\mathbf{q}') c_{\alpha i}^{(j')}(\mathbf{q}'),$$

was zu

$$2W = \sum_{\alpha i} \sum_{jj'\mathbf{q}'} Q_j(-\mathbf{q}', t) Q_{j'}(\mathbf{q}', t) \underbrace{\sum_{\alpha i} c_{\alpha i}^{(j)}(-\mathbf{q}') c_{\alpha i}^{(j')}(\mathbf{q}')}_{=\delta_{j,j'}} \omega_{j'}^2(\mathbf{q}')$$

führt. Berücksichtigt man abschließend noch die Eigenschaft (17.33)

$$Q_j(-\mathbf{q}', t) = Q_j^*(\mathbf{q}', t),$$

so erhält man für den Anteil der potentiellen Energie an der Hamiltonfunktion das Ergebnis

$$W = \frac{1}{2} \sum_j \sum_{\mathbf{q}} Q_j^*(\mathbf{q}, t) Q_j(\mathbf{q}, t) \omega_j^2(\mathbf{q}).$$

Das Endergebnis (17.35) ergibt sich durch Addition der Anteile der kinetischen und der potentiellen Energie zu

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j,\mathbf{q}} \left[\frac{\partial Q_j^*(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \frac{\partial Q_j(\mathbf{q}, t)}{\partial t} + \omega_j^2(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}, t) Q_j(\mathbf{q}, t) \right].$$

Kapitel 18

Theorie und Experiment

18.1 Einführung

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen sowie die Vor- und Nachteile von Experimenten beschrieben werden, die dazu dienen, wichtige elektronische bzw. phononische Eigenschaften von kristallinen Festkörpern zu messen.

Es folgt nun ein Überblick über die wichtigsten Themen dieses Kapitels:

Im folgenden Abschnitt 20.2 werden die Grundlagen der *de Haas-van Alphen-Methode* behandelt, die seit vielen Jahren bei der experimentellen Bestimmung der Fermifläche in metallischen Festkörpern eine wichtige Rolle spielt.

Im Abschnitt 20.3 wird eine knappe Einführung in die Grundlagen von *Streuexperimenten* geboten, wobei Ihnen einiges schon aus früheren Lehrveranstaltungen bekannt sein wird. Als wichtige Anwendung inelastischer Prozesse wird im Abschnitt 20.4 von Neutronen-Streuexperimenten die Rede sein, die eine Hauptrolle bei der *Phononenspektroskopie*, d. h. der Messung der Energie-Impuls-Dispersion akustischer und optischer Phononen, spielen.

Abschnitt 20.5 behandelt die gegenwärtig wohl bedeutendsten Streuexperimente im Zusammenhang mit einer experimentellen Überprüfung von Elektronen-Bandstrukturen in Festkörpern: die *winkelaufgelöste Photoemissions-Spektroskopie* bzw. die *winkelaufgelöste inverse Photoemissions-Spektroskopie*.

Eine Reihe anderer Methoden, welche Aufschlüsse über das Polarisations- bzw. Korrelationsverhalten des wechselwirkenden Elektronengases geben, wie z. B. die *inelastische Röntgen-Spektroskopie* oder die *Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie*, werden in den dafür vorgesehenen Lehrveranstaltungen¹ vorgestellt.

Eine wichtige Rolle spielen in der Gegenwart und sicherlich auch in der Zukunft jene experimentellen Methoden, die eine mehr oder weniger direkte

¹z. B.: 515.471 Elektronentheorie des Festkörpers, 2 VO WS

Messung von Observablen ermöglichen, die nicht nur auf den *Eigenenergien*, sondern auch auf den *Eigenfunktionen* der Blochelektronen beruhen. Die bedeutendste derartige *wave-function-related quantity* ist zweifellos die *Impulsverteilung der Elektronen im Festkörper*, zu deren experimenteller Bestimmung seit vielen Jahren die *Compton-Streuung (Compton scattering spectroscopy) CS* sowie die *Positronen-Annihilation (positron annihilation spectroscopy PAS)* verwendet werden.

18.2 Der de Haas-van Alphen–Effekt

Dieses Verfahren beruht auf einer Beobachtung von de Haas und van Alphen (1930), daß die Magnetisierung von Wismut bei der Siedetemperatur von Wasserstoff (14.2 K) bei hohen Magnetfeldern als Funktion von H Oszillationen zeigt (de Haas-van Alphen–Effekt dHvA). In weiterer Folge hat man in vielen Metallen eine solche oszillatorische Abhängigkeit von H bzw. von $1/H$ auch bei anderen Meßgrößen wie der Suszeptibilität $\chi = dM/dH$, der Magnetostriktion, der elektrischen Leitfähigkeit usw. festgestellt (Beispiele hierzu finden Sie in der Abb. 18.1). Die Erklärung für diese Phänomene wurde erst im Jahre 1952 von Onsager gegeben.

Eine typische Versuchsanordnung zur Messung des De Haas-van Alphen-Effekts ist in Abb. 18.2 dargestellt: eine magnetisierbare Probe erfährt ein Drehmoment, welches proportional zu ihrem magnetischen Moment ist. Variiert man das wirkende Magnetfeld, so vollführt die Probe wegen des dHvA-Effekts eine oszillatorische Drehbewegung, welche induktiv gemessen werden kann.

Grundsätzlich beruht der dHvA-Effekt auf dem quantenmechanischen Verhalten von Elektronen im homogenen Magnetfeld. Im einfachsten Fall freier Elektronen hat man die Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\psi\rangle = \frac{1}{2m} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - e \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (18.1)$$

zu lösen, wobei bekanntlich das Vektorpotential \mathbf{A} über

$$\mathbf{B} = \text{rot} \mathbf{A}$$

mit dem Vektor der magnetischen Kraftflußdichte zusammenhängt². Im Falle eines homogenen Magnetfeldes in z -Richtung gilt

$$\mathbf{A}(x, y, z) = \begin{pmatrix} 0 \\ Bx \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{wegen} \quad \mathbf{B} = \text{rot} \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix}.$$

²Es werden im folgenden konsequent SI-Einheiten verwendet, d.h. B in Vs/m^2 (Tesla), e in As, und die magnetische Feldstärke H in A/m . Es gilt der Zusammenhang $\mathbf{H} = \mu \mathbf{B}$ mit der Permeabilitätskonstanten μ in Vs/Am .

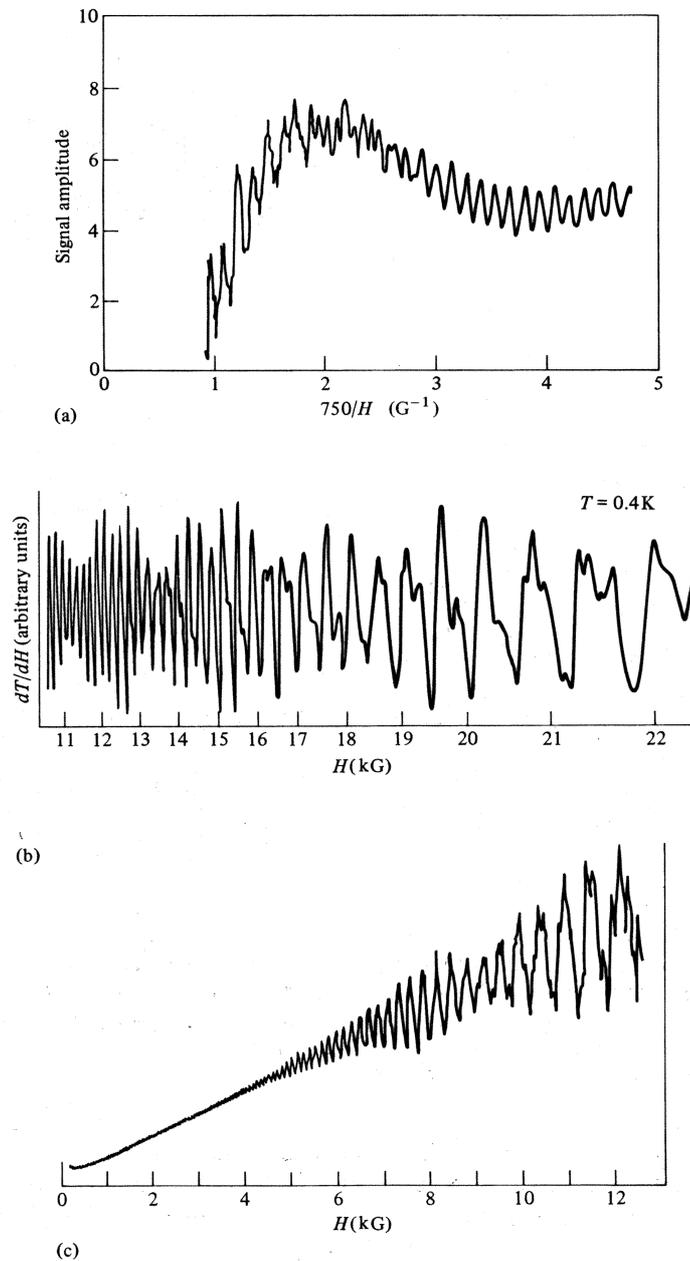


Abbildung 18.1: Oszillationen aufgrund des de Haas-van Alphen Effekts in: a) Schalldämpfung in Wolfram (C.K. Jones und J.A. Rayne) als Funktion von H^{-1} , b) dT/dH als Funktion des Feldes H in Antimon (B.D. McCombe und G. Seidel) und c) Magnetwiderstand von Gallium als Funktion des Feldes H bei 1.3 K.

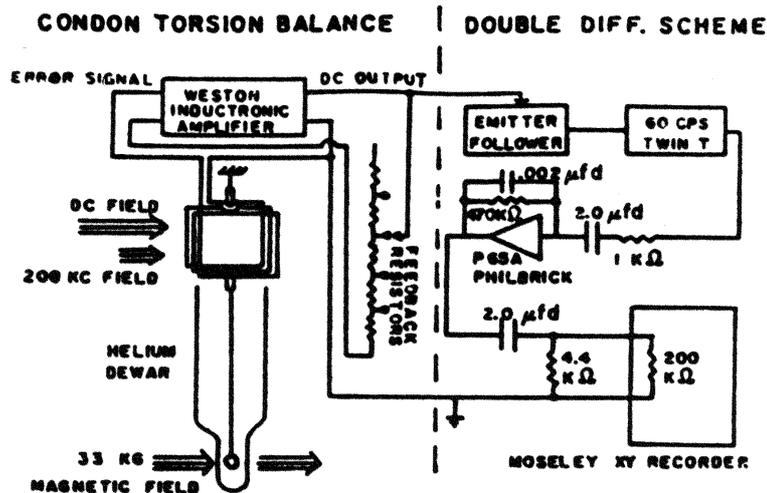


Abbildung 18.2: Schema einer Versuchsanordnung zur Messung des dHvA-Effekts.

Unter diesen Umständen hat der Hamilton-Operator in (18.1) die Form

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{m} Bx \frac{\partial}{\partial y} + \frac{e^2}{2m} B^2 x^2.$$

Unter Verwendung des Separationsansatzes

$$\psi(x, y, z) = e^{i(k_y y + k_z z)} \varphi(x)$$

erhält man nach einiger Rechnung für $\varphi(x)$ die Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi'' + \frac{e^2 B^2}{2m} \left(x - \frac{\hbar}{eB} k_y \right)^2 \varphi = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \varphi,$$

welche mit der Definition der *Zyklotronresonanz*

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \tag{18.2}$$

sowie mit den Abkürzungen

$$x_0 \equiv \frac{\hbar}{eB} k_y \quad \text{und} \quad \tilde{E} \equiv E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

in die Form

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi'' + \frac{m\omega_c^2}{2} (x - x_0)^2 \varphi = \tilde{E} \varphi$$

übergeht. Dies ist offenbar die Schrödingergleichung eines eindimensionalen harmonischen Oszillators mit der Frequenz ω_c und der Ruhelage x_0 . Die Lösung dieses Problems lautet bekanntlich

$$\tilde{E}_n = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{bzw.}$$

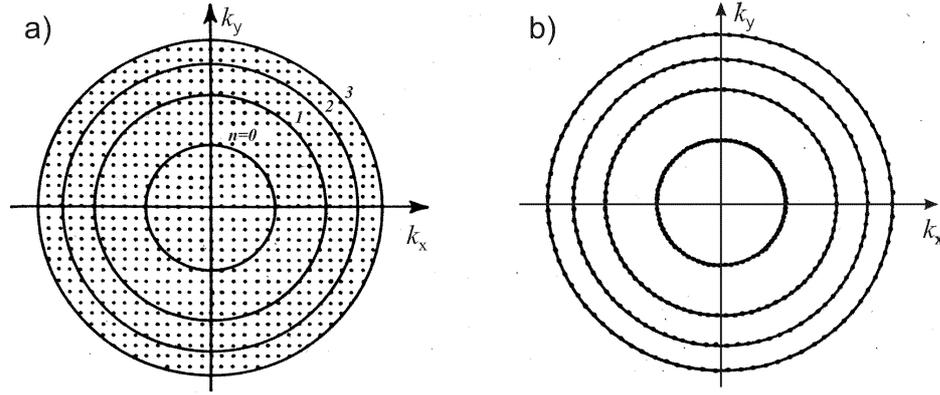


Abbildung 18.3: Verteilung der \mathbf{k} -Zustände des freien Elektronengases, (a) ohne Magnetfeld, (b) mit Magnetfeld in z -Richtung. J.M. Ziman, *Theory of Solids*, Cambridge (1969).

$$E_{n,k_z} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Dieses Ergebnis ist plausibel: in Richtung des Magnetfeldes (parallel zur z -Achse) tritt keine Lorentzkraft auf, und das Elektron zeigt in bezug auf die z -Komponente des Wellenzahlvektors die typische Energiedispersion eines freien Teilchens. Senkrecht zum Magnetfeld (also in der xy -Ebene) wird die Teilchenenergie in Portionen $\hbar\omega_c$ gequantelt (*Bahnquantelung*), wobei die Energie durch die eine Quantenzahl n bestimmt wird. D. h.: für einen festen Wert von k_z haben alle Elektronenzustände, welche in der $k_x - k_y$ -Ebene auf Kreisen mit den Radien

$$\hbar\omega_c n = \frac{\hbar^2 k_{L,n}^2}{2m} \quad \longrightarrow \quad k_{L,n} = \sqrt{\frac{2m\omega_c}{\hbar}} n = \sqrt{\frac{2eB}{\hbar}} n \quad (18.3)$$

mit $n = 1, 2, \dots$ liegen, dieselbe Energie

$$E_{n,k_z} - E_0 = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_{L,n}^2}{2m}, \quad (18.4)$$

wobei $E_0 = \hbar\omega_c/2$ die Nullpunktsenergie ist. Der in (18.3) vorkommende Index L erinnert an einen der wesentlichen Autoren, die sich mit dieser Theorie beschäftigt haben, nämlich an L. D. Landau (1908–1968). Man sagt: alle Elektronen mit der Energie E_{n,k_z} gehören zur n -ten Landau-Stufe.

Sehr wichtig ist nun die Frage, wie hoch der Entartungsgrad der Energie E_{n,k_z} ist, d.h. wieviele Elektronen derselben Energie auf dem n -ten Landau-Kreis liegen. Die Beantwortung dieser Frage ist nicht schwierig, wenn man die Abb. 18.3 betrachtet, in welcher die \mathbf{k} -Zustände auf der $k_x - k_y$ -Ebene dargestellt sind, und zwar (a) ohne und (b) mit einem Magnetfeld in z -Richtung.

Nimmt man als Grundgebiet für die Elektronen einen Kubus mit der Seitenlänge L an, so sind die freien Elektronenzustände ohne Magnetfeld

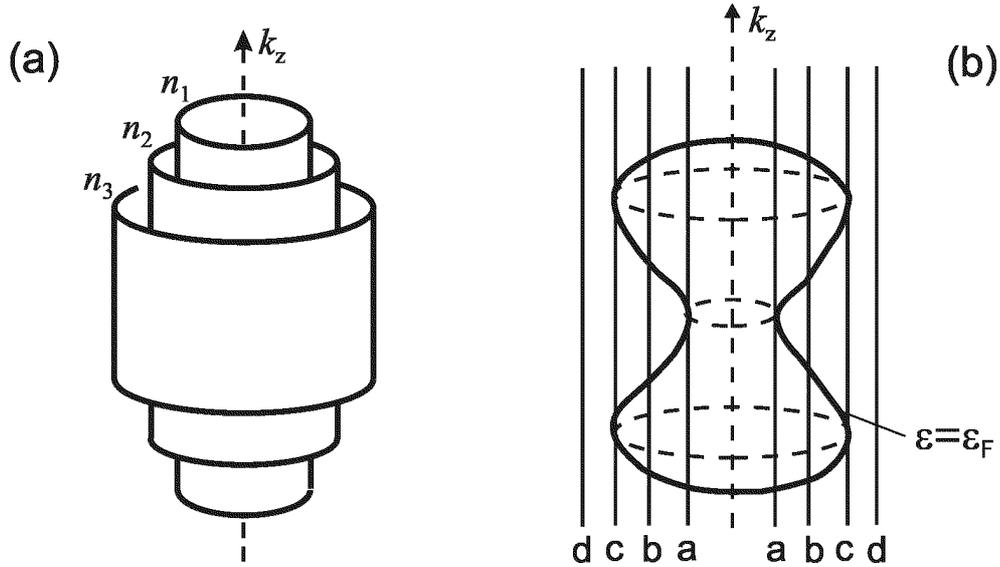


Abbildung 18.4: Die Landau-Zylinder: Verteilung der \mathbf{k} -Zustände des freien Elektronengases mit Magnetfeld in z -Richtung.

gleichmässig verteilt wie in Abb. 18.3 (a), und zwar mit einer Flächendichte $(L/2\pi)^2$. Bei Einschalten des Magnetfeldes (b) formieren sich alle Zustände, welche ursprünglich zwischen dem $(n - 1)$ ten und n ten Landau-Kreis lagen, auf dem Kreis mit Radius $k_{L,n}$. Der Entartungsgrad Z_n der n -ten Landau-Stufe beträgt demnach

$$Z_n = 2 [(k_{L,n}^2 - k_{L,n-1}^2) \pi] \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 = 2 \frac{2\pi eB}{\hbar} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 = \frac{2eL^2B}{h}. \quad (18.5)$$

Es ergibt sich also für alle Landaustufen derselbe energetische Entartungsgrad (für eine magnetische Kraftflußdichte von 0.1 Tesla und einer Probe von 1 cm Kantenlänge erhält man $Z_n = Z \approx 10^{10}$).

Sieht man sich nun die Verteilung der quantenmechanisch zur Verfügung stehenden freien Elektronenzustände im dreidimensionalen \mathbf{k} -Raum an, so erhält man die Abb. 18.4 (a) bzw. 18.5: alle Zustände liegen auf den konzentrisch um die k_z -Achse liegenden *Landau-Zylindern* mit den Radien $k_{L,n}$ gemäss Glg. (18.3).

Nun kommt der Fermibereich des Elektronengases hinzu, also jener Bereich im \mathbf{k} -Raum, der von den Elektronen bei $T=0$ K lückenlos besetzt wird. In der Abb. 18.6 sind die okkupierten Zustände rot markiert: sie liegen einerseits auf den Landau-Zylinderflächen, andererseits im Inneren bzw. auf der Fermifläche (die im Fall des freien Elektronengases natürlich eine Fermikugel ist).

Der entscheidende Punkt ist nun in den Diagrammen 18.6 und 18.7 dargestellt: wie in vielen Experimenten der Metallphysik spielen auch bei den Reaktionen des Elektronengases auf ein Magnetfeld die Elektronen nahe oder

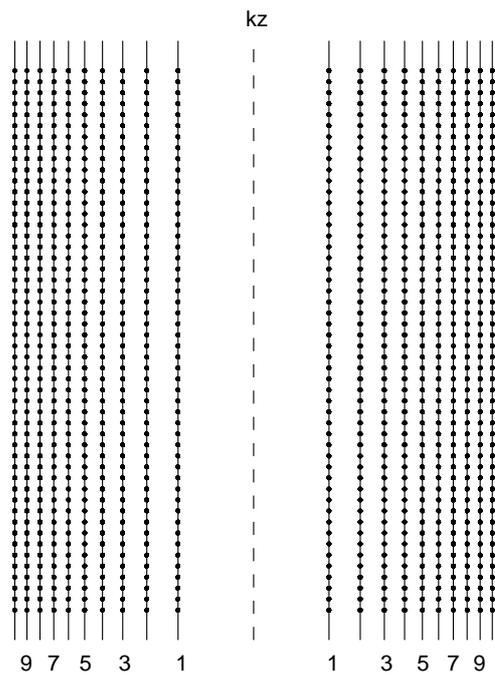


Abbildung 18.5: Querschnitt durch die Landau-Zylinder: Verteilung der möglichen \mathbf{k} -Zustände des freien Elektronengases mit Magnetfeld in z -Richtung. Die quantenmechanisch möglichen Zustände sind schwarz markiert.

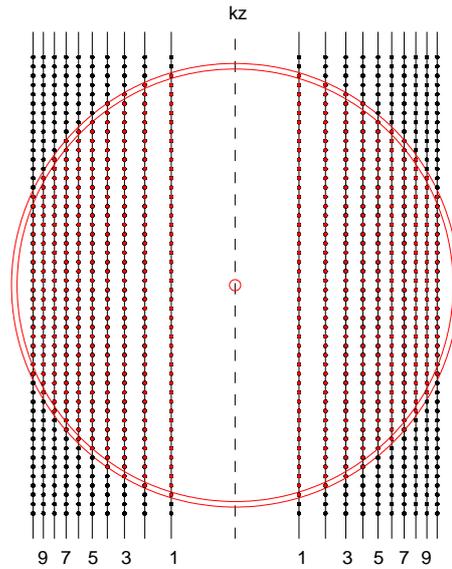


Abbildung 18.6: Querschnitt durch die Landau-Zylinder plus Fermikugel: Verteilung der okkupierten \mathbf{k} -Zustände des freien Elektronengases mit Magnetfeld in z -Richtung. Die okkupierten Zustände sind rot, nicht nicht-okkupierten schwarz markiert.

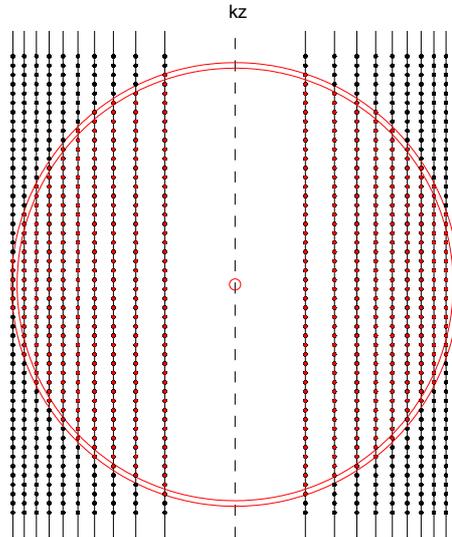


Abbildung 18.7: Querschnitt durch die Landau-Zylinder plus Fermikugel: wegen der schleifenden Berührung der Fermifläche durch den äußersten Landau-Zylinder sind maximal viele „Fermi-Elektronen“ am physikalischen Prozess beteiligt.

auf der Fermifläche („Fermi-Elektronen“) die entscheidende Rolle, einfach deshalb, weil diese Elektronen am leichtesten angeregt werden können. Aus der Abb. 18.6 ersehen Sie nun, dass nur wenige Fermielektronen gleichzeitig „Landau-Elektronen“ sind; dementsprechend ist die *response* des Elektronensystems bei einer solchen Magnetfeldstärke relativ gering.

Ganz anders sieht die Sache aus, wenn die Magnetfeldstärke ein wenig erhöht wird und die Radien der Landau-Zylinder gemäß Glg. (18.3) ansteigen: bei passender Feldstärke kommt es zu einem *schleifenden Berühren* zwischen dem äußersten Zylinder und der Fermi-Kugel. In diesem Fall können weit mehr Elektronen magnetisch angeregt werden als vorhin, und das Meßsignal wird maximal groß sein.

Man kann diese Situation aber auch so beschreiben: eine maximale *response* erhält man immer dann, wenn irgendein Landau-Zylinder die Fermikugel genau einschließt, d.h., *wenn seine Zylinderfläche mit der größten Schnittfläche der Fermikugel (A_{extrem}) genau übereinstimmt.*

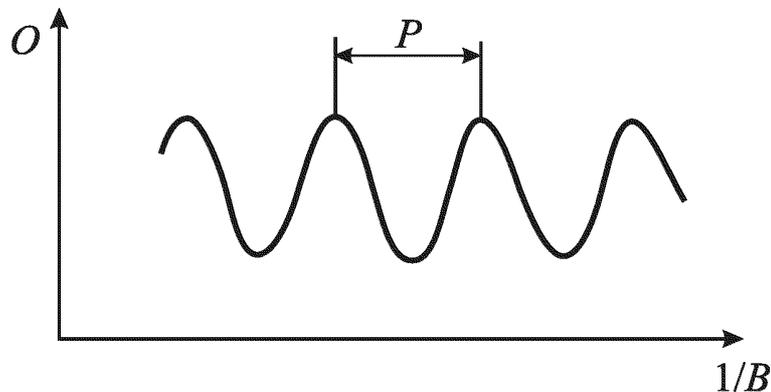
Es gilt also die folgende Bedingung für ein maximales Meßsignal:

$$\pi k_{L,n}^2 \stackrel{!}{=} A_{extrem}$$

bzw. mit Glg. (18.3)

$$\left(\frac{1}{B}\right)_n = n \frac{2\pi e}{\hbar A_{extrem}}. \quad (18.6)$$

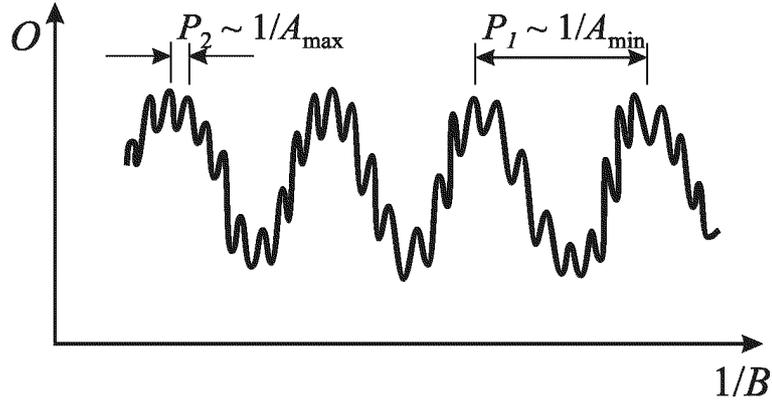
Man erkennt sofort, daß die Erfüllung dieser Bedingung 'oszillatorisch' erfolgt, nämlich stets dann, wenn $1/B$ sich um den konstanten Faktor $\frac{2\pi e}{\hbar A_{extrem}}$ ändert. Man erhält also (schematisch) das Ergebnis



wobei O eine geeignete Observable (Magnetisierung, Suszeptibilität, etc.) darstellt. P ist die *de Haas-van Alphen-Periode* und ν die *de Haas-van Alphen-Frequenz*

$$P_j = \frac{2\pi e}{\hbar A_{extrem}^{(j)}} \quad \nu_j = \frac{\hbar}{2\pi e} A_{extrem}^{(j)}. \quad (18.7)$$

Weist eine allgemeinere Fermifläche senkrecht zur eingestellten k_z -Richtung mehrere Extremalflächen (maximale oder auch minimale, s. Abb. 18.4 (b)), so stellt das dHvA-Signal eine Überlagerung von mehreren Oszillationen dar, wobei die Perioden umgekehrt proportional zu den Extremalflächen sind:



Auf ein Problem bei *de Haas-van Alphen* (dHvA)-Experimenten soll abschließend noch hingewiesen werden: es ist bekannt, daß es bei Probertemperaturen über dem absoluten Nullpunkt gemäß der Fermi-Dirac-Statistik zu einer „Aufweichung“ der Fermikante kommt. Dieser Effekt ist quantitativ proportional zur mittleren thermischen Energie der Elektronen

$$E_{therm}^{el} \propto k_B T$$

und führt zu einer „Auswaschung“ der periodischen Meßkurven, welche umso stärker ausfällt, je größer E_{therm}^{el} im Vergleich zur Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Landau-Niveaus ist. Da dieser energetische Abstand (s. Gleichungen auf S. 303)

$$\Delta E_L = \hbar \omega_c = \frac{\hbar e B}{m}$$

beträgt, ergibt sich als Bedingung für ein „gutes“ dHvA-Experiment

$$E_{therm}^{el} < \Delta E_L \quad \longrightarrow \quad k_B T < \frac{\hbar e B}{m} \quad \longrightarrow \quad T < \frac{\hbar e}{k_B m} B. \quad (18.8)$$

Als entsprechende Zahlengleichung erhält man wegen

$$\frac{\hbar e}{k_B m} = 1.34 \quad \text{Kelvin/Tesla}$$

die Bedingung

$$T[\text{Kelvin}] < 1.34 B[\text{Tesla}]. \quad (18.9)$$

Bei dHvA-Messungen werden heutzutage Kraftflußdichten in der Größenordnung von 10 Tesla verwendet. Sie ersehen daraus, daß zuverlässige dHvA-Resultate nur bei kleinen Meßtemperaturen (≤ 10 K) zu erwarten sind.³

³Typische Meßtemperaturen liegen lt. einer Reihe aktueller Publikationen deutlich unter diesem Wert, nämlich im Bereich von einigen Zehn Milli-Kelvin.

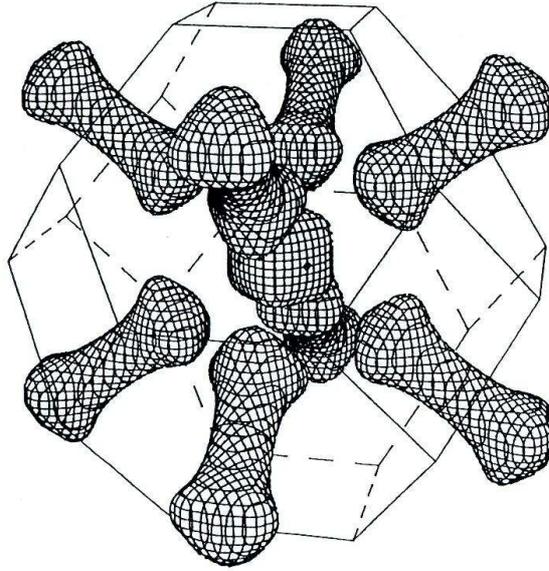


Abbildung 18.8: Löcherbereiche *hole sheets* der Fermifläche von Th, d. h., die schraffiert dargestellten Volumina sind von Elektronen unbesetzt (daher von *holes* besetzt): der *rounded cube* im Zentrum der BZ ist von acht *dumbbells* umgeben.

18.2.1 Fermi surface of Th within Local-Density Functional Theory

Um Ihnen das Wechselspiel von Theorie und Experiment in bezug auf die Untersuchung von Fermiflächen in Metallen zu dokumentieren, habe ich eine Arbeit mit dem obigen Titel ausgewählt, welche von M. Higuchi, H. Yamagami und A. Hasegawa 1994 veröffentlicht wurde [Journal of the Physical Society of Japan **63**, 4463 (1994)].

Diese Autoren haben die Fermifläche von fcc Thorium theoretisch aus Bandstruktureregebnissen berechnet, welche auf Basis eines voll-relativistischen APW-Programms erhalten wurden. Die Fermifläche ist recht kompliziert und besteht aus drei Element-Typen, von denen zwei in der Abb. 18.8 dargestellt sind, nämlich dem im Zentrum der BZ befindlichen *rounded cube* sowie aus den insgesamt acht, aus der BZ hinausragenden *dumbbells* (Hanteln).

Wie können diese theoretischen Resultate am einfachsten mit den Ergebnissen von dHvA-Experimenten verglichen werden? Wie Sie wissen, enthält ein dHvA-Profil ein oder mehrere Perioden P_j , welche mittels Glg. (18.7) sofort in die entsprechenden extremen Querschnittsflächen $A_{extrem}^{(j)}$ durch die Fermibereiche umgerechnet werden können.

Diese Flächen (gewöhnlich in Einheiten $(2\pi/a)^2$ mit a als der Gitterkonstanten des Kristalls) können mit einigem rechnerischen Aufwand auch aus

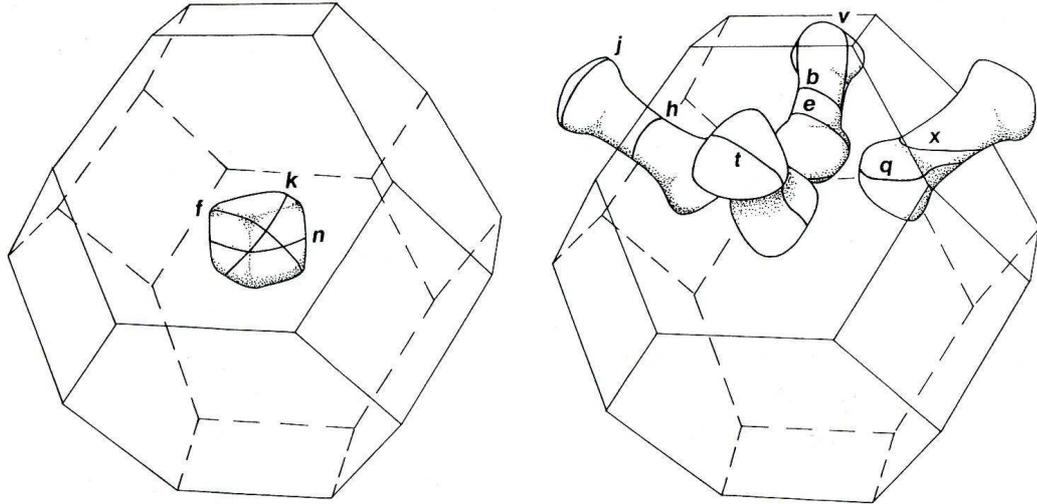


Abbildung 18.9: Links: Extremalbahnen n , f und k auf dem Kubus, welche auf Ebenen senkrecht zu $[100]$, $[110]$ und $[111]$ liegen. Rechts: Extremalbahnen auf den *dumbbells*, welche auf Ebenen senkrecht zu $[100]$ (q und x), zu $[110]$ (b , e und t), bzw. zu $[111]$ (h , j und v) liegen.

den Bandstrukturdaten gewonnen werden. Der Vergleich der theoretischen mit experimentellen *area*-Werten ist, wie die folgende Tabelle zeigt, qualitativ durchaus ok, quantitativ gibt es allerdings beträchtliche Differenzen, insbesondere was die *dumbbell areas* betrifft ⁴:

sheet direction	orbit	extremal areas in $(2\pi/a)^2$			
		exp-1	exp-2	theory	
cube	$[100]$	n	22.1	22.1	22.5
	$[110]$	f	25.1	24.7	25.7
	$[111]$	k	25.1	25.2	25.4
dumbbell	$[110]$	b	13.5	13.5	8.9
	$[110]$	e	20.0	19.8	15.4
	$[111]$	h	10.9	10.9	6.7
	$[111]$	j	22.4	22.4	17.9
	$[100]$	q			18.7

exp-1 = Boyle and Gold, Phys. Rev. Lett. 22, 461 (1969)
 exp-2 = Schirber, Schmidt, Koelling, Phys. Rev. B 16, 4235 (1977)
 theory = Higuchi, Yamagami, Hasegawa, J. Phys. Soc. of Japan 63, 4463 (1994)

⁴Leider habe ich für Thorium nur alt-ehrwürdige experimentelle Daten finden können.

18.2.2 Angle-resolved de Haas-van Alphen study of SrRuO₃

Diese Arbeit von C.S. Alexander, S. McCall, P. Schlottmann und J.E. Crow [Phys. Rev. B **72**, 024415 (2005)] zeigt eindrucksvoll den aktuellen Standard von dHvA-Messungen am Beispiel von SrRuO₃-Einkristallen. Dieser ferromagnetische Festkörper interessiert einerseits wegen seiner „Verwandtschaft“ mit dem Supraleiter SrRuO₄, und andererseits wegen der Tatsache, daß dieses Material für die Theoretiker (Bandstrukturleute) eine echte Herausforderung darstellt: Es kommt nämlich durch die *4d*-Elektronen des Rutheniums zu stark-korrelierten schmalen Energiebändern in der Nähe der Fermienergie, was eine sichere Bestimmung von E_F mittels konventioneller Bandstrukturmethoden auf LSDA-Basis schwierig macht. Es darf Sie daher nicht überraschen, wenn auch bei diesem Material noch keineswegs eine befriedigende Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen vorliegt.

Meine Motivation, die Arbeit von Alexander *et al.* in dieses Skriptum aufzunehmen, kommt aber vor allem daher, daß die experimentelle Seite von dHvA-Experimenten in diesem *paper* durch sehr klare Diagramme dokumentiert ist.

Betrachten Sie die Abb. 18.10: die obere Zeichnung (a) zeigt die gemessene Magnetisierungskurve von SrRuO₃ für eine bestimmte Ausrichtung des Magnetfeldes als Funktion der Kraftflußdichte (in Einheiten Tesla). Die auftretenden dHvA-Oszillationen sind ab etwa 12 Tesla deutlich zu erkennen. Als nächsten Schritt werden die erhaltenen Meßwerte - wie beim dHvA-Verfahren üblich - in einem Diagramm mit $1/B$ -Abszisse dargestellt (kleines Bild im Diagramm (a)).

Wie Sie wissen, geht es um die Perioden in dieser Kurve, d.h., der nächste Schritt ist eine Frequenzanalyse mittels einer *fast Fourier transform*⁵; die erhaltene *Frequenzverteilung* (wobei die dHvA-„Frequenzen“ die Einheiten Tesla bzw. Kilo-Tesla haben) ist in den Bildern (b) der Abb. 18.10 zu sehen⁶, wobei vor allem die beiden Extremalflächen A und D starke Signale zeigen. Was man diesem Ergebnis ebenfalls entnehmen kann, ist die Tatsache, daß die dHvA-Oszillationen bei so komplizierten Systemen wie SrRuO₃ keineswegs harmonisch sein müssen: man erkennt deutlich daß Auftreten von Oberschwingungen (im Diagramm mit 2A bzw. 2B markiert).

⁵Zu den Themen FFT und Frequenzanalyse usw. siehe z.B. meine Numerik-Skripten.

⁶Bitte beachten Sie: die Abzisse der Frequenzverteilung bedeutet keineswegs, daß beim dHvA-Experiment Magnetfelder bis zu 12000 Tesla verwendet wurden!

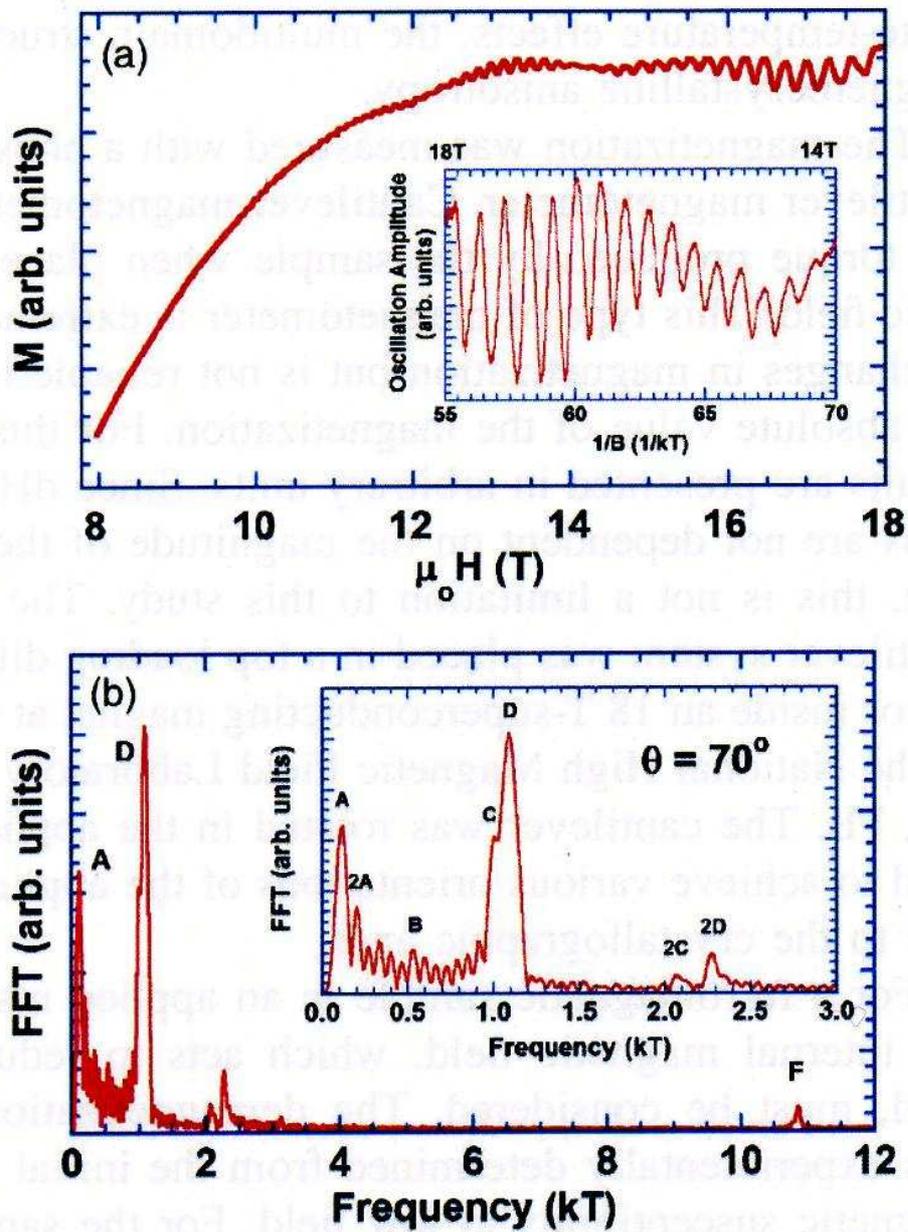


Abbildung 18.10: (a) Magnetisierungskurve von SrRuO_3 , aufgenommen bei 30 mK. Die kleinere Zeichnung zeigt die dHvA-Oszillationen als Funktion von $1/B$ nach Subtraktion der Hintergrund-Magnetisierung. (b) Frequenzspektrum der dHvA-Oszillationen.

18.3 Streuexperimente

18.3.1 Einführung

Elektromagnetische Wellen und Materiewellen, welche mit den Kristallbausteinen in Wechselwirkung treten, werden am Kristallgitter gebeugt, *sofern ihre Wellenlänge von der Größenordnung der Gitterkonstanten der Kristalle ist*. Die wichtige Frage, welche Wellen diese Bedingung erfüllen, wird in der Abb. 18.11 beantwortet, wo die Wellenlängen des elektromagnetischen Spektrums dem typischen Gitterkonstanten-Bereich von Festkörpern (0.1 nm bis 0.7 nm) gegenübergestellt werden. Offenbar erfüllen die Röntgenstrahlen diese Bedingung.

Etwas schwieriger ist diese Frage für Materiewellen zu beantworten. Der Ausgangspunkt dieser Diskussion ist natürlich die *de Broglie*-Beziehung, welche jedem Teilchen vom Impuls p eine Wellenlänge λ zuordnet:

$$\lambda = h/p. \quad (18.10)$$

Für nicht-relativistische Teilchen besteht zwischen ihrer kinetischen Energie E , ihrer Masse m und ihrem Impuls p der Zusammenhang

$$p = \sqrt{2mE}, \quad (18.11)$$

und man erhält für die Wellenlänge

$$\lambda = h/\sqrt{2mE}. \quad (18.12)$$

Betrachten wir nun im besonderen als wichtigstes „Geschoßteilchen“ ein Elektron, so ergibt sich aus Glg. (18.12) die Relation

$$\lambda[\text{nm}] \approx \frac{1.2}{\sqrt{E[\text{eV}]}}. \quad (18.13)$$

Auch für den Fall der Elektronenstrahlen gibt Abb. 18.11 Informationen über den brauchbaren Energiebereich für Streuprozesse mit einem Kristallgitter.

Demnach haben Elektronenstrahlen mit Teilchenenergien zwischen einigen und ca. 150 Elektronenvolt Wellenlängen im Kristallgitterbereich. Solche niederenergetischen Elektronen haben im Festkörper eine nur geringe Reichweite bzw. Eindringtiefe und sind daher besonders zur Untersuchung dünner Oxidschichten an den Oberflächen von Metallen geeignet.

Was nun die Art der Wechselwirkungsprozesse betrifft, haben die Röntgenstrahlen Interaktionen mit den Hüllenelektronen der Gitteratome, während Elektronenstrahlen sowohl mit den Hüllenelektronen als auch mit den Kernen der Gitteratome wechselwirken.

Eine weitere Art von Materiewellen kann unter Verwendung von Neutronen realisiert werden, wobei die Streuung dieser Teilchen im Kristall ausschließlich durch Wechselwirkung mit den Kernen der Gitteratome erfolgt. Genaueres zu den Neutronenstrahlen siehe den Abschnitt 20.4 über die inelastische Neutronenstreuung.

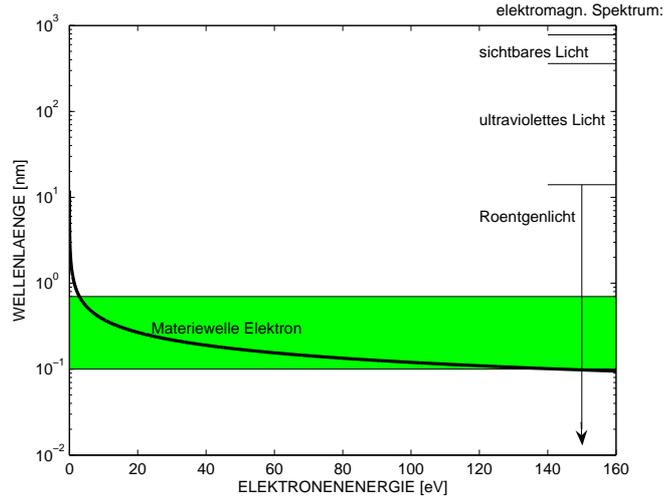


Abbildung 18.11: „Brauchbare“ elektromagnetische Strahlung bzw. Elektronenstrahlung für Streuprozesse mit einem Kristallgitter. Der markierte Bereich umfaßt die Gitterkonstanten vieler Metalle, Halbleiter und Isolatoren (H. Sormann 2007).

18.3.2 Die elastische Streuung

Um zu einer theoretischen Beschreibung zu gelangen, betrachtet man die Beugungserscheinungen monochromatischer Strahlen an einer dreidimensionalen, periodischen Anordnung punktförmiger Streuzentren. Um Gesetzmäßigkeiten erarbeiten zu können, geht man davon aus, daß am Beobachtungsort ein Intensitätsmaximum auftritt, wenn alle Gangunterschiede der an den einzelnen Gitterpunkten gestreuten Strahlen ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge λ dieser Strahlung sind. Weiters seien Quelle und Beobachtungsort weit vom Kristall entfernt, sodaß man parallele Strahlenbündel voraussetzen kann.

Wird die gegenseitige Lage zweier Gitterpunkte durch den Basisvektor \mathbf{a}_1 der Einheitszelle (s. Kap. 1 dieses Skriptums) beschrieben, so erhält man gemäß Abb. 18.12 eine maximale Verstärkung, wenn

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h_1 \lambda \quad (18.14)$$

gilt. Hierbei sind \mathbf{s}_0 und \mathbf{s} Einheitsvektoren in Richtung des einfallenden bzw. des gestreuten Strahls, und h_1 ist eine beliebige ganze Zahl.

Die Bedingung (18.14) gilt analog auch für die beiden weiteren Basisvektoren, welche die Einheitszelle definieren:

$$\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h_2 \lambda, \quad (18.15)$$

$$\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h_3 \lambda. \quad (18.16)$$

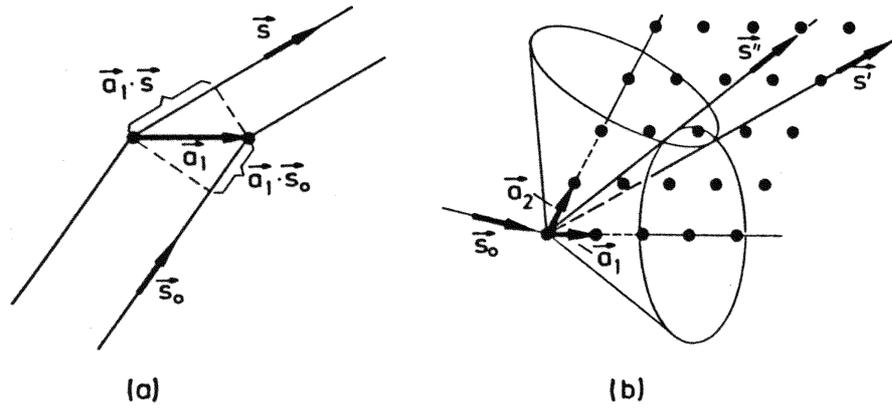


Abbildung 18.12: Zur Bestimmung der Laue'schen Gleichungen.

Sind alle Bedingungen (18.14)-(18.16) simultan erfüllt, so tritt für jeden primitiven Translationsvektor

$$\mathbf{R}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

ein Gangunterschied

$$(n_1 h_1 + n_2 h_2 + n_3 h_3) \lambda$$

in der Größe eines ganzzahligen Vielfachen der eingestrahlten Wellenlänge λ auf.

- In diesem Fall findet also zwischen der Streustrahlung jedes Kristallgitterpunktes eine *konstruktive Interferenz* statt, was bei der großen Anzahl von Gitterpunkten zu einem massiven Intensitätsmaximum am Beobachtungsort führt.

Die Gleichungen (18.14)-(18.16) werden als *Laue'sche Gleichungen* bezeichnet⁷.

Wie die Abb. 18.12 (b) zeigt, lassen sich diese Gleichungen bei gegebenem λ nicht für jede beliebige Einfallsrichtung \mathbf{s}_0 *simultan* erfüllen. In Abb. 18.12 a ist nur eine spezielle Richtung \mathbf{s} des gestreuten Strahls dargestellt. Die Gl. (18.14) sagt aber aus, daß die Richtungen der Streustrahlung mit einem Intensitätsmaximum auf einem Kegelmantel liegen, dessen Achse in Richtung von \mathbf{a}_1 verläuft, wobei der Öffnungswinkel von h_1 abhängt.

Nimmt man nun den Richtungskegel hinzu, welcher durch die zweite Laue'sche Gleichung (18.15) bestimmt wird, so liegen die möglichen Streurichtungen für Intensitätsmaxima auf den Schnittgeraden der beiden Kegelmäntel.

⁷Man kann ohne Übertreibung sagen, daß mit dem berühmten Röntgenlicht-Beugungs-Experiment von 1911, das von Max von Laue (1879-1960; Nobelpreis 1914) vorgeschlagen und von Walter Friedrich und Paul Knipping durchgeführt wurde, die Ära der modernen Festkörperphysik begonnen hat.

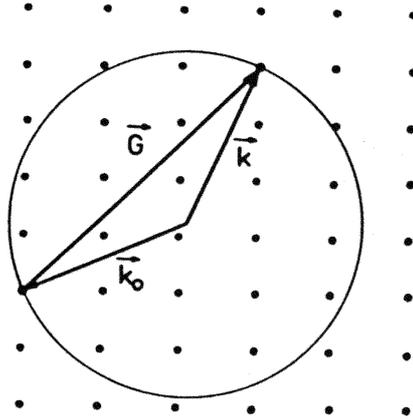


Abbildung 18.13: Zur Konstruktion der Ewald-Kugel im reziproken Raum.

Diese werden aber im allgemeinen nicht mehr auf dem durch Gl. (18.16) beschriebenen *dritten* Streukegel liegen.

Die drei Laue'schen Gleichungen können zur Vektorbeziehung

$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = \frac{\lambda}{2\pi} (h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3) \quad (18.17)$$

zusammengefaßt werden, wobei \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 , \mathbf{b}_3 die Basisvektoren der reziproken Einheitszelle sind. Der Beweis dafür ist leicht zu führen, wenn man die obige Gleichung nacheinander mit den Vektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 multipliziert. Die Linearkombination rechts vom Gleichheitszeichen stellt den reziproken Gittervektor

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

des Kristalls dar. Durch die Einführung der Wellenzahlvektoren

$$\mathbf{k}_0 = 2\pi \mathbf{s}_0 / \lambda \quad \text{und} \quad \mathbf{k} = 2\pi \mathbf{s} / \lambda \quad (18.18)$$

erhält man schließlich die kompakte Formulierung

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}. \quad (18.19)$$

Da sich bei dem Streuprozess (18.19) wegen Glg. (18.18) der Impulsbetrag und damit auch die kinetische Energie des mit dem Gitter wechselwirkenden Teilchens (Photon, Elektron, ...) nicht ändert, wird durch die obigen Formeln offenbar ein *elastischer* Streuprozess beschrieben. Die Änderung des Impulsvektors $\hbar \mathbf{k} - \hbar \mathbf{k}_0$ wird vom Kristallgitter aufgenommen, wobei Glg. (18.19) eine Auswahlregel für die Änderung der Wellenzahlvektoren im reziproken Raum darstellt. Graphisch läßt sich dies durch die *Ewald-Kugel* (Abb. 18.13) darstellen:

Von einem beliebigen Gitterpunkt des reziproken Gitters als Koordinatenursprung des reziproken Raumes trägt man den Vektor $-\mathbf{k}_0$ ab. Der Endpunkt

dieses Vektors ist der Mittelpunkt einer Kugel vom Radius $r = 2\pi/\lambda$. Ein Beugungsreflex tritt dann auf, wenn auf der Oberfläche der *Ewald-Kugel* ein zweiter Gitterpunkt zu liegen kommt. Diese Bedingung läßt sich durch eine geeignete Veränderung der Richtung von \mathbf{k}_0 (= Einfallrichtung der Strahlung) bzw. durch eine Änderung ihrer Wellenlänge stets herstellen.

Man kann aber die Glg. (18.17) auch anders interpretieren.

Zu diesem Zweck geht man von der Tatsache aus, daß die Atome in einem Kristall auf bestimmten Ebenen angeordnet sind, die man *Netzebenen* nennt. Der Normalabstand zwischen zwei benachbarten parallelen Netzebenen heißt der *Netzebenen-Abstand* d . Die räumliche Orientierung einer Netzebenenschar wird durch ihren Normalenvektor \mathbf{G} bestimmt, wobei dieser Vektor nichts anderes ist als irgendein Vektor des reziproken Gitters (ausgenommen der Nullvektor):

$$\mathbf{G}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 .$$

Eine wichtige Rolle spielt in diesem Zusammenhang der *betragskleinste reziproke Gittervektor* $\mathbf{g} \parallel \mathbf{G}$, der erhalten werden kann, wenn die Integer-Koeffizienten n_1 , n_2 und n_3 durch Division durch eine Integer-Konstante n auf ein Tripel von teilerfremden Integerzahlen reduziert werden können:

$$\frac{\mathbf{G}_{n_1, n_2, n_3}}{n} = \frac{n_1}{n} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{n} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{n} \mathbf{b}_3 = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + \ell \mathbf{b}_3 \equiv \mathbf{g}_{h, k, \ell} .$$

Die Integerzahlen h , k und ℓ heißen *Miller'sche Indizes*.

- Es gibt nun eine einfache Konstruktionsregel für die dem Koordinatenursprung O nächstliegende Netzebene vom Typus (h, k, ℓ) : man errichtet von O aus die drei Vektoren

$$\frac{\mathbf{a}_1}{h} \quad \frac{\mathbf{a}_2}{k} \quad \frac{\mathbf{a}_3}{\ell} . \quad (18.20)$$

Die durch die Endpunkte dieser Vektoren bestimmte Ebene ist die gesuchte Netzebene (h, k, ℓ) , und ihr Normalabstand von O ist der Netzebenen-Abstand d .

Um zu beweisen, daß der Vektor $\mathbf{g}_{h, k, \ell}$ normal auf dieser Ebene steht, definiert man die beiden Vektoren

$$\mathbf{u} = (\mathbf{a}_1/h - \mathbf{a}_2/k) \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{v} = (\mathbf{a}_2/k - \mathbf{a}_3/\ell) .$$

Es ist klar, daß beide Vektoren auf der Netzebene liegen; man kann nun leicht zeigen, daß der Vektor \mathbf{g} senkrecht auf dem Vektor \mathbf{u} steht:

$$\begin{aligned} \mathbf{g} \cdot \mathbf{u} &= (h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + \ell \mathbf{b}_3) \cdot (\mathbf{a}_1/h - \mathbf{a}_2/k) \\ &= \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_1 - (h/k) \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_2 + (k/h) \mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_1 - \\ &\quad \mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_2 + (\ell/h) \mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{a}_1 - (\ell/k) \mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{a}_2 \\ &= \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_1 - \mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_2 = 0 . \end{aligned}$$

Der Beweis für $\mathbf{g} \cdot \mathbf{v}$ geht analog. Damit ist klar, daß $\mathbf{g}_{h, k, \ell}$ normal auf den Netzebenen vom Typ (hkl) steht.

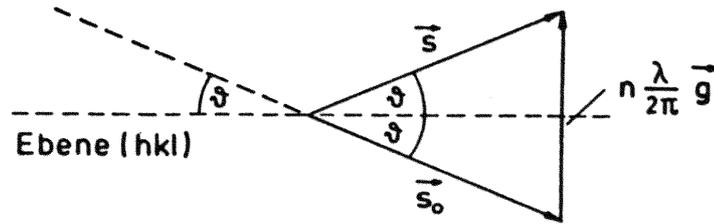


Abbildung 18.14: Bragg'sches Reflexionsgesetz.

- Der Normalabstand der Netzebene vom Ursprung O ergibt sich aus dem inneren Produkt eines der Vektoren (18.20) mit dem Einheitsvektor von \mathbf{g} :

$$d_{h,k,\ell} = \frac{\mathbf{a}_1}{h} \cdot \frac{\mathbf{g}_{h,k,\ell}}{|\mathbf{g}_{h,k,\ell}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{g}_{h,k,\ell}|}. \quad (18.21)$$

Setzt man nun

$$\mathbf{G} = n\mathbf{g} = n(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3), \quad (18.22)$$

so ergibt sich durch Einsetzen in die Laue'sche Vektorgleichung (18.17) der Ausdruck

$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = \frac{n\lambda\mathbf{g}}{2\pi}. \quad (18.23)$$

Diese drei Vektoren bilden ein gleichschenkeliges Dreieck, wobei \mathbf{g} auf der Netzebene (hkl) senkrecht steht (Fig 18.14). Der Winkel ϑ , den der einfallende Strahl mit der Netzebene bildet, ist gleich dem Winkel zwischen dem gebeugten Strahl und dieser Netzebene. Einfallender und gebeugter Strahl und die Flächennormale \mathbf{g} liegen zudem in einer Ebene. Der Sinus des Einfallswinkels ergibt sich zu

$$\sin \vartheta = \frac{1}{2} \frac{n\lambda|\mathbf{g}|}{2\pi}. \quad (18.24)$$

Setzt man Glg. (18.21) in diesen Ausdruck ein, so ergibt sich die berühmte *Bragg'sche Reflexionsbedingung*⁸

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda, \quad (18.25)$$

welche von diesem Autor ursprünglich auf anderem Wege hergeleitet wurde.

Sie wissen, daß das von Laue-Experiment zwei wichtige Beweise geliefert hat: (1) den Beweis, daß die 1895 entdeckten *Röntgen'schen Strahlen* „beugungsfähig“ und demnach Teil des elektromagnetischen Spektrums sind, und

⁸Der bisher einmalige Fall, daß sich Vater und Sohn einen Physik-Nobelpreis teilten. 1915 ging der Preis zur Hälfte an William Henry Bragg (1862-1942) und zur Hälfte an William Lawrence Bragg (1890-1971) „for analysis of crystal structure by means of X-rays“.

(2) daß kristalline Festkörper tatsächlich aus kleinsten Teilchen (Atomen) aufgebaut sind.

Die weitere historische Entwicklung verlief ebenso spektakulär: das „von Laue-Experiment“ und die Weiterentwicklung dieser Idee führte letztlich zu einem der wichtigsten experimentellen Verfahren der Festkörperphysik, nämlich zur Röntgenstrukturanalyse.

Ich möchte hier nicht im Detail auf die klassischen Verfahren der Röntgenstrukturanalyse (Drehkristallverfahren von Bragg und Bragg, Pulver-Verfahren von Debye und Scherrer usw.) eingehen, sondern nur von einer wichtigen Anwendung dieser Verfahren sprechen, nämlich der experimentellen Bestimmung von Gitterkonstanten.

Dabei geht es im Prinzip darum, unter Verwendung der Formel (18.25) aus den gemessenen „Glanzwinkeln“ ϑ die Abstände d_{hkl} der Gitterebenen und daraus die maximal 3 Gitterkonstanten des Kristalls zu bestimmen. Voraussetzung für ein solches Experiment ist allerdings die Kenntnis der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlen. Am Anfang der Röntgenphysik, also am Beginn des 20. Jahrhunderts, war die Intention übrigens genau umgekehrt: man hoffte, mit „natürlichen“ Kristallgittern mit bekannten Gitterkonstanten die Wellenlängen der Röntgen'schen X-Strahlen bestimmen zu können.

In Laufe der Zeit hat man dann gelernt, die Wellenlängen von Röntgenstrahlen auch mit optischen Gittern mit hoher Genauigkeit zu messen: man braucht dazu äußerst feine Beugungsgitter (≈ 2000 Striche pro mm), und arbeitet mit streifendem Einfall. Dementsprechend ist heute die Bestimmung der Gitterkonstanten jedes beliebigen kristallinen Festkörpers mit hoher Präzision möglich.

Nun kommt die entsprechende Frage an den Theoretiker: *Kann man mit den heute zur Verfügung stehenden hochentwickelten Bandstrukturmethoden die Gitterkonstante eines kristallinen Festkörpers auch einfach ausrechnen?*

Die Antwort ist, wie so oft: „Ja, aber“ Wenn sich Atome zu einem Kristall zusammenschließen, tun sie das immer in der Weise, daß das entstehende System eine möglichst geringe Gesamtenergie enthält. Das bedeutet, daß sowohl die realisierte Kristallstruktur als auch die Größe der Einheitszelle diesem Grundprinzip der Natur entspricht. Wenn ein modernes Bandstrukturverfahren nicht nur die Energien und Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen berechnen kann, sondern auch die jeweilige Gesamtenergie des aus Elektronen und Gitteratomen bestehenden Festkörpers, ist es natürlich möglich, die Inputgröße „Gitterkonstante“ solange zu variieren, bis die Gesamtenergie des Kristalls ein Minimum ist. Es müssen einem aber dabei zwei Dinge klar sein:

- Alle Näherungen, die die verwendete Bandstrukturmethode enthält, wirkt sich auch auf die *berechneten* Gitterkonstanten aus.

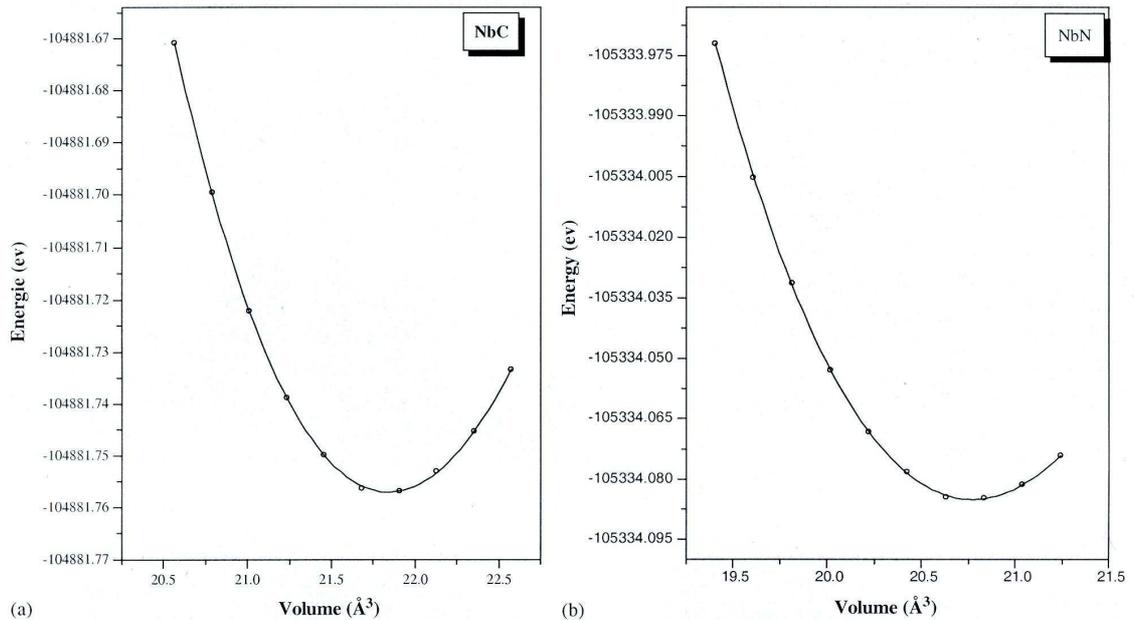


Abbildung 18.15: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstanten für (a) NbC und (b) NbN, berechnet mit einem LDA-Kristallpotential.

- Die verwendeten Bandstrukturmethoden sind üblicherweise $T \rightarrow 0K$ -Methoden, d.h., jede Temperaturabhängigkeit der Gesamtenergie, insbesondere im Zusammenhang mit der Gitterdynamik (Phononen!), bleibt unberücksichtigt. Aus diesem Grund können z. B. allein mit Bandstrukturrechnungen keine theoretischen Aussagen darüber gemacht werden, bei welcher Temperatur ein Phasenübergang eines Kristalls von einer Struktur in eine andere Struktur zu erwarten ist.

Nichtsdestoweniger sind theoretische Bestimmungen energetisch optimaler Gitterkonstanten heute schon Routine, und ich möchte Ihnen im folgenden zwei interessante Beispiele dazu zeigen.

Gitterkonstanten der Verbindungen NbC und NbN - Amriou et al., 2003

Das Diagramm 18.15 zeigt die Abhängigkeit der Gesamtenergie vom Volumen der Einheitszelle (und damit von der Gitterkonstanten) (a) für NbC und (b) für NbN. In beiden Fällen ergeben LAPW-Rechnungen glatte Kurven mit ausgeprägten Minima. Hier sehen Sie auch, warum derartige Rechnungen erst seit wenigen Jahren durchgeführt werden können: die relativen Änderungen der Gesamtenergie in der Umgebung des Minimums sind außerordentlich klein!

Es folgt nun eine kurze Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse:

	NbC			NbN		
	LDA	GGA	exp	LDA	GGA	exp
Gitterkonst. (Å)	4.43	4.49	4.470	4.363	4.430	4.390

Wie Sie sehen, ist die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Gitterkonstanten recht zufriedenstellend. Interessant ist auch der Vergleich mit den theoretischen Ergebnissen, welche mittels eines LDA-Kristallpotentials und eines GGA-Kristallpotentials erhalten wurden⁹.

Die Gitterkonstante von Americium - Penicaud, 2005

Americium ist ein Transuran mit der Ordnungszahl 95 aus der Serie der Aktiniden. Die Bedeutung dieses Metalls für den Menschen ist gering, für den Festkörperphysiker ist es von einigem Interesse, weil dieses Metall in einer ganzen Reihe von Konfigurationen kristallisieren kann: in dhcp-, fcc, fc orthorhombisch, und primitiv orthorhombisch.

Der Autor dieser Studie hat für all diese Möglichkeiten die Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstanten berechnet, wobei er das FPLAPW-Programm WIEN2k einsetzte. Die Ergebnisse sind in der Abb. 18.16 zusammengefaßt.

Literatur:

T. Amriou, B. Bouhafs, H. Aourag, B. Khelifa, S. Bresson, and C. Mathieu, *FP-LAPW investigations of electronic structure and bonding mechanism of NbC and NbN compounds*, Physica B **325**, 46 (2003).

M. Penicaud, *Localization of 5f electrons and phase transitions in americium*, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 257 (2005].

⁹Das Kürzel GGA steht für *Generalized Gradient Approximation*: dabei handelt es sich gewissermaßen um eine Weiterentwicklung von LDA.

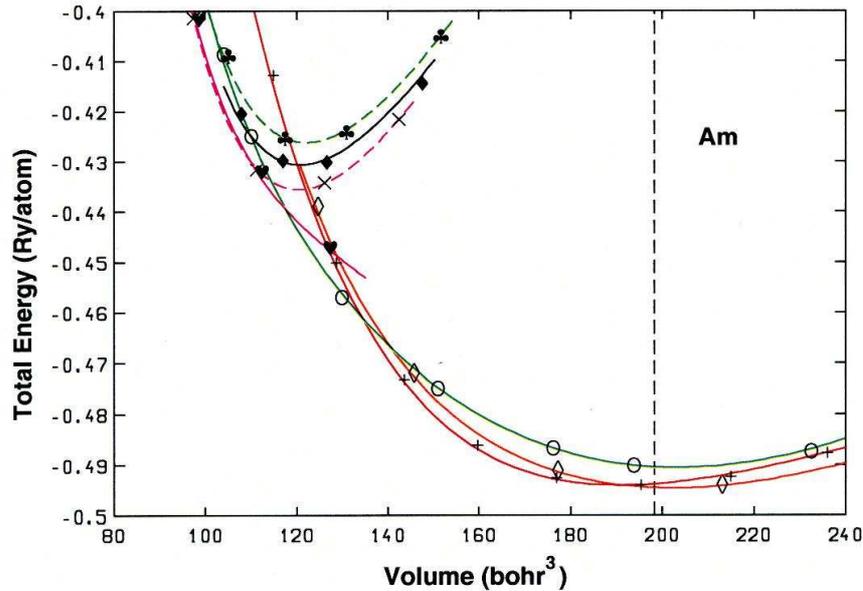


Abbildung 18.16: Gesamtenergie als Funktion des Volumens der Einheitszelle für verschiedene Kristallstrukturen: (weiße Raute)=dhcp, (+)=fcc, (weißer Kreis)=fc orthorhombisch, (schwarzes Herz)=primitiv rhombisch. Die strichlierte Linie bezeichnet das Volumen der Einheitszelle bei Raumtemperatur.

18.3.3 Der Strukturfaktor

Durch Glg. (18.17) and Glg. (18.25) werden nur die Richtungen beschrieben, in welche Strahlen gegebenenfalls ausgesandt werden können. Die Intensität der Reflexe hängt maßgeblich von der Art der Streuzentren im Kristall und von der Proben temperatur ab.

Auch wenn wir auch in diesem Abschnitt ein starres Gitter ($T = 0$ K) voraussetzen, ist die bisherige Modellvorstellung, nach der sich im Zentrum jeder Einheitszelle des Kristalls ein punktförmiges Streuzentrum befindet, eine zu starke Vereinfachung. In Wahrheit gibt es in der Einheitszelle eine Elektronendichte-Verteilung $n(\mathbf{r})$, d.h. es gibt eine bestimmte räumliche Verteilung der Streuzentren¹⁰.

Wenn nun zwei Strahlen des einlaufenden Parallelstrahlenbündels an zwei Punkten mit dem Abstand \mathbf{r} im Inneren der Einheitszelle eine Richtungsänderung von \mathbf{s}_0 auf \mathbf{s} erfahren (s. Abb. 18.17), haben die auslaufenden Strahlen einen Gangunterschied von

$$\mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0).$$

¹⁰Es wird weiterhin angenommen, daß die Diagnosteteilchen ausschließlich oder zumindest hauptsächlich mit den Kristall-Elektronen wechselwirken.

Die entsprechende Phasendifferenz¹¹ lautet

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \quad (18.26)$$

und eine Kombination dieser Gleichung mit (18.17) ergibt

$$\varphi(\mathbf{r}) = \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}. \quad (18.27)$$

Dann lautet die Amplitude der Streustrahlung $F_{\mathbf{G}}$ in eine durch die Laue'schen Gleichungen gegebenen Richtung \mathbf{G}

$$F_{\mathbf{G}} = \int_{\Omega_0} d^3r n(\mathbf{r}) e^{i\varphi(\mathbf{r})} = \int_{\Omega_0} d^3r n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}. \quad (18.28)$$

Diese Größe, die man als den *Strukturfaktor* bezeichnet, ist mathematisch der zum reziproken Gittervektor \mathbf{G} gehörende Fourierkoeffizient der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$.

Um ein *Gefühl* für den Strukturfaktor zu bekommen, soll diese Größe im folgenden für drei Fälle diskutiert werden:

1. Kehren wir zurück zum sehr einfachen Modell, daß alle (Z) Elektronen der Einheitszelle sich im Zentrum der Zelle am Ort $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ befinden. Das bedeutet

$$n(\mathbf{r}) = Z \delta(\mathbf{r}),$$

was lt. Glg. (18.28) den Strukturfaktor

$$F_{\mathbf{G}} = Z$$

ergibt: man erhält in jede durch \mathbf{G} bestimmte „Laue-Richtung“

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_0 + \frac{\lambda}{2\pi} \mathbf{G}$$

die maximale Intensität.

2. Im äußersten Gegensatz zum Fall 1 soll nun (physikalisch ebenso unrealistisch) eine gleichmäßige Verteilung der Z Elektronen über die Einheitszelle angenommen werden:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{Z}{\Omega_0}.$$

Einsetzen in die Glg. (18.28) ergibt

$$F_{\mathbf{G}} = \frac{Z}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d^3r e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = Z \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{0}}.$$

Durch die gleichmäßige Verteilung der Streuzentren im Kristall kommt nur der Primärstrahl (für $\mathbf{G}=\mathbf{0}$) durch.

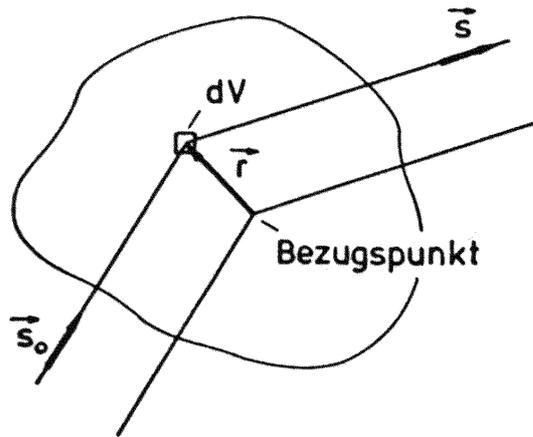


Abbildung 18.17: Zur Bestimmung des Strukturfaktors.

3. Ein realistischeres Modell geht davon aus, daß sich in der Einheitszelle an verschiedenen Orten $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ Atome befinden („Basisatome“). Jedes Atom ist Zentrum einer Elektronendichteverteilung $n_i(\mathbf{z})$, wobei der Vektor \mathbf{z} der Ortsvektor vom Atomzentrum zu einem Punkt der Elektronenverteilung ist.

Damit erhält man für Gl. (18.28) den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 F_{\mathbf{G}} &= \sum_i \int d^3z n_i(\mathbf{z}) \exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_i + \mathbf{z})] \\
 &= \sum_i \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) \int d^3z n_i(\mathbf{z}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{z}), \quad (18.29)
 \end{aligned}$$

worin man

$$f_i = \int d^3z n_i(\mathbf{z}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{z}) \quad (18.30)$$

als den *atomaren* Streufaktor des i -ten Atoms bezeichnet. (Wieder trifft diese Analyse nicht nur für Elektronen- und Röntgenstrahlung zu; bei Neutronen, welche ja nur der Kernstreuung unterliegen, ist der atomare Streufaktor nicht von den Elektronen des Streuatoms, sondern nur von dessen Kerneigenschaften abhängig.)

Nimmt man zur Berechnung der f_i eine kugelsymmetrische Verteilung der Elektronen um den Atomkern an, so wird Glg. (18.30) zu

$$f_i = \int_{z=0}^{\infty} \int_{\cos \Theta=-1}^1 \int_{\Phi=0}^{2\pi} dz d(\cos \Theta) d\Phi z^2 n_i(z) e^{iGz \cos \Theta} \quad (18.31)$$

¹¹Phasendifferenz = Verhältnis von Gangunterschied zu Wellenlänge in Einheiten 2π .

mit Θ als dem Winkel zwischen \mathbf{z} und \mathbf{G} . Die Integration über Φ und Θ ergibt

$$\begin{aligned} f_i &= 2\pi \int_{z=0}^{\infty} dz z^2 n_i(z) \frac{e^{iGz} - e^{-iGz}}{iGz} \\ &= 4\pi \int_{z=0}^{\infty} dz z^2 n_i(z) \frac{\sin(Gz)}{Gz}. \end{aligned} \quad (18.32)$$

Nach Glg. (18.24) gilt aber

$$|\mathbf{G}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta,$$

sodaß man für den atomaren Strukturfaktor schließlich das Ergebnis

$$f_i = 4\pi \int_{z=0}^{\infty} dz z^2 n_i(z) \frac{\sin(4\pi z \frac{\sin \vartheta}{\lambda})}{4\pi z \frac{\sin \vartheta}{\lambda}}. \quad (18.33)$$

erhält.

Man sieht also, daß der atomare Streufaktor eine Funktion des Glanzwinkels ist, sofern man mit Elektronen- bzw. Röntgenstrahlen arbeitet. Auch dieses Ergebnis ist insbesondere für die Neutronenstreuung, wegen der anderen physikalischen Natur des Streuprozesses, *nicht* gültig.

18.3.4 Der Debye-Waller Faktor

beschreibt den Einfluß der Kristalltemperatur auf die Intensität der Streureflexe.

Ist $\mathbf{s}(t)$ die momentane Auslenkung des Gitteratoms aus seiner Ruhelage auf Grund der thermischen Bewegung, so erhält man für den zeitlichen Mittelwert des Strukturfaktors:

$$\begin{aligned} \overline{F_{\mathbf{G}}} &= \sum_i f_i \overline{\exp [i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_i + \mathbf{s}_i(t))]} \\ &= \left[\sum_i f_i \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) \right] \overline{\exp [i\mathbf{G} \cdot \mathbf{s}_i(t)]}, \end{aligned} \quad (18.34)$$

wobei $\mathbf{G} \cdot \mathbf{s}_i(t)$ als klein gegen 1 angenommen werden kann. Dementsprechend folgt in guter Näherung

$$\overline{\exp [i\mathbf{G} \cdot \mathbf{s}_i(t)]} \approx 1 + i \overline{[\mathbf{G} \cdot \mathbf{s}_i(t)]} - \frac{1}{2} \overline{[\mathbf{G} \cdot \mathbf{s}_i(t)]^2}. \quad (18.35)$$

Schwingen die Gitteratome unabhängig voneinander um ihre Ruhelagen, so gilt

$$\overline{\mathbf{G} \cdot \mathbf{s}_i(t)} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \overline{[\mathbf{G} \cdot \mathbf{s}_i(t)]^2} = G^2 \overline{s^2(t) \cos^2 \Theta}, \quad (18.36)$$

wobei Θ der Winkel zwischen \mathbf{G} und $\mathbf{s}(t)$ ist. Mit dem Mittelwert von $\cos^2 \Theta$ über eine Kugel

$$\overline{\cos^2 \Theta} = \frac{1}{3} \quad (18.37)$$

erhält man

$$\overline{\exp [i \mathbf{G} \cdot \mathbf{s}_i(t)]} = 1 - \frac{1}{6} G^2 \overline{s^2(t)} = \exp \left[-\frac{1}{6} G^2 \overline{s^2(t)} \right], \quad (18.38)$$

und daraus folgt schließlich für den Strukturfaktor

$$\overline{F_{\mathbf{G}}} = \left[\sum_i f_i \exp(i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) \right] \cdot \exp \left[-\frac{1}{6} G^2 \overline{s^2(t)} \right] \quad (18.39)$$

und für die entsprechende Strahlintensität

$$I_{\mathbf{G}} \sim | \overline{F_{\mathbf{G}}} |^2 = I_0 \exp \left[-\frac{1}{3} G^2 \overline{s^2(t)} \right] = I_0 D_{\mathbf{G}}(T) \quad (18.40)$$

mit dem *Debye-Waller Faktor* $D_{\mathbf{G}}(T)$.

$D_{\mathbf{G}}$ nimmt mit steigender Temperatur ab, da das mittlere Auslenkungsquadrat $\overline{s^2(t)}$ der Gitteratome zunimmt. Damit wird auch offensichtlich, daß durch die thermischen Schwingungen der Gitteratome die Reflexe *nicht* verbreitert werden, es nimmt lediglich die Intensität der Reflexe ab. Die verlorengegangene Energie erscheint zwischen den Reflexen als diffuser Untergrund.

Ergo: eine möglichst tiefe Experimentiertemperatur.

Die Literatur zum Thema *Debye-Waller-Faktor* (DWF) macht es einem nicht immer leicht, insbesondere deshalb, weil nicht einmal die Begriffe eindeutig sind: während in manchen Arbeiten - wie auch in diesem Skriptum - der gesamte Exponentialterm

$$\exp \left[-\frac{G^2 \overline{s^2(t)}}{3} \right]$$

als DWF bezeichnet wird, diskutieren andere Autoren unter diesem Namen das (temperaturabhängige) mittlere Auslenkungsquadrat

$$\left[\overline{s^2(t)} \right] (T).$$

Die oben erwähnte Zunahme dieser Größe mit steigender absoluter Temperatur kann sowohl theoretisch als auch experimentell gezeigt werden. Die folgende kleine Tabelle zeigt Ergebnisse von $\left[\overline{s^2(t)} \right] (T)$ für Cu und Pt¹²:

Als Beilage zu diesem Abschnitt erhalten Sie die Darstellung eines Posters, welches von den Autoren M. Schowalter und A. Rosenauer (Uni Bremen)

¹²Theorie: F.D. Vila, J.J. Rehr, H.H. Rossner, and H.J. Krappe, *cond-mat/0702397v1* (2007); Experiment: E.A. Stern, B.A. Bunker, and S.M. Heald, *Phys. Rev. B* **21**, 5521 (1980).

Tabelle 18.1: Debye-Waller-Faktoren in Einheiten 10^{-2} \AA^2 .

	T [K]	LDA	GGA	hGGA	Expt
Cu	190	5.58	6.79	5.80	5.57 ± 0.05
	300	8.22	10.45	8.56	7.99 ± 0.16
Pt	190	3.23	3.91	3.23	3.22 ± 0.05
	300	4.98	6.08	4.90	4.83 ± 0.05

sowie J.T. Titantah und D. Lamoen (Uni Antwerpen) für eine Fachtagung produziert wurde¹³.

Diese Arbeit mit dem Titel *Calculation of Debye-Waller temperature factors for GaAs* zeigt die Arbeitsschritte, welche erforderlich sind, die Temperaturabhängigkeit des mittleren Auslenkungsquadrats der Gitterteilchen zu berechnen (diese Größe wird hier als *static correlation function of the displacement* bezeichnet).

Ich präsentiere Ihnen dieses Poster auch deshalb, weil es - zumindest meiner Meinung nach - ein Musterbeispiel dafür ist, wie ein exzellentes Poster aussehen soll!

18.4 Phononenspektroskopie

Die Aufgabenstellung dieses Kapitels besteht in der Beschreibung experimenteller Methoden zur Bestimmung der Dispersionsrelation für Phononen. Aus der Kenntnis der funktionalen Zusammenhänge zwischen der Frequenz ω und dem Wellenzahlvektor \mathbf{q} von Gitterschwingungen lassen sich Rückschlüsse auf die Wechselwirkungskräfte zwischen den Gitteratomen eines Kristalles ziehen.

Eine besonders erfolgreiche Methode zur experimentellen Bestimmung der Dispersionsrelation ist die Untersuchung der inelastischen Streuung bestimmter Teilchen (Materieteilchen oder Photonen) am Kristallgitter, wobei die einfallenden Teilchen Phononen mit der Wellenzahl \mathbf{q} und der Energie $\hbar\omega$ erzeugen oder vernichten können. Ist \mathbf{k}_0 der Wellenzahlvektor des einfallenden und \mathbf{k} der des gestreuten Teilchens, so ergibt sich gemäß dem Erhaltungssatz der Wellenzahlvektoren

$$\mathbf{k}_0 + \mathbf{G} = \mathbf{k} \pm \mathbf{q} \quad (18.41)$$

bzw. gemäß dem Energieerhaltungssatz

$$\frac{\hbar^2 k_0^2}{2M} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \pm \hbar\omega \quad \text{bzw.} \quad \hbar\omega_{0,photon} = \hbar\omega_{photon} \pm \hbar\omega, \quad (18.42)$$

mit M als der Masse des einfallenden Teilchens. Natürlich gehen diese Gleichungen für $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ und $\omega = 0$ in die entsprechenden Beziehungen für die elastische Streuung über.

¹³Sie können dieses Poster von der Website dieser Lehrveranstaltung herunterladen.

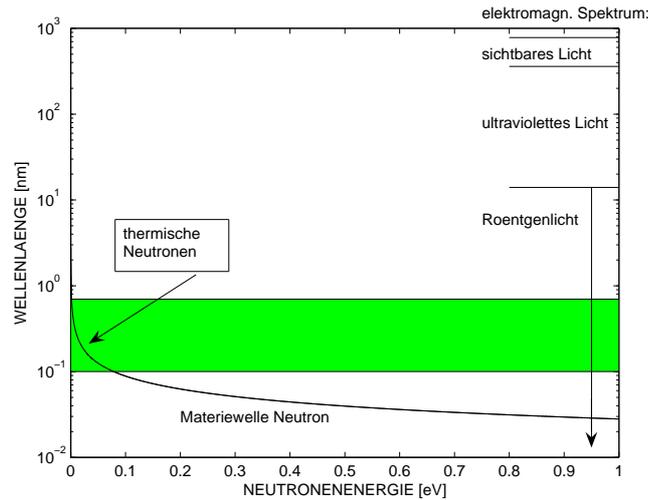


Abbildung 18.18: „Brauchbare“ niederenergetische (thermische) Neutronenstrahlung für inelastische Streuprozesse mit einem Kristallgitter. Der markierte Bereich umfaßt die Gitterkonstanten vieler Metalle, Halbleiter und Isolatoren (H. Sormann 2007).

Wieder stellt sich nun die Frage, welche Strahlen für eine Phononenspektroskopie, also für die experimentelle Ermittlung der Dispersionsrelation $\omega = \omega(\mathbf{q})$ in Frage kommt. Da die Streuprozesse am Kristallgitter stattfinden, kämen auch für dieses Experiment Röntgenstrahlen bzw. Elektronenstrahlen in Frage, insoweit es um deren Wellenlängen geht. Die Sache sieht aber anders aus, wenn man den energetischen Aspekt betrachtet: Meßgröße ist die Phononen-Energie, die auch für die energiereicheren optischen Phononen nicht mehr als (größenordnungsmäßig) 0.1 eV beträgt. Für Elektronenwellen mit einer Wellenlänge von z.B. 0.5 nm beträgt die Teilchenenergie 36 eV (s. Abb. 18.11), d.h. der zu erwartende Meßeffect ist nur etwa 0.3 Prozent. Noch problematischer ist es für die Röntgenstrahlen, die bei einer Wellenlänge von 0.5 nm eine Photonenenergie von 2480 eV haben, sodaß der Meßeffect nur 0.004 Prozent ausmacht.

Was tun? Gesucht werden Strahlen, welche möglichst im Wellenlängenbereich der Kristallgitter (lt. Abb. 18.18 zwischen 0.1 und 1 nm) eine deutlich kleinere Teilchenenergie haben als die Elektronenstrahlen. Realisieren läßt sich das gemäß Glg. (18.12) durch eine größere Teilchenmasse: niederenergetische (thermische) *Neutronenstrahlen* z. B. aus dem thermischen Spektrum von Kernreaktoren haben diese Eigenschaft, wie aus der Abb. 18.18 hervorgeht. Die Masse eines Neutrons ist 1836 mal die Elektronenmasse.

Die Folge der obigen Analyse war eine jahrzehntelange Dominanz inelastischer Neutronenstreuexperimente bei der experimentellen Bestimmung von Phononenbändern.

Nun hat jedoch seit etwa 1990 für alle Gebiete der Experimentalphysik, die Röntgenstrahlen als *Diagnosemittel* für Strukturuntersuchungen verwenden,

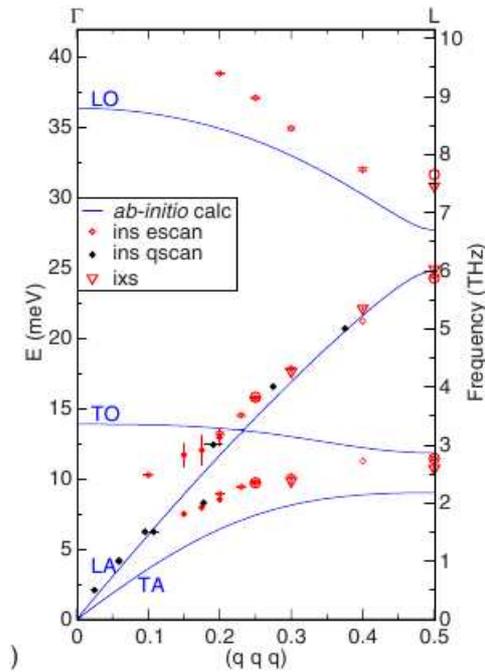


Abbildung 18.19: Phononendispersion in CaC_6 entlang der $(1\ 1\ 1)$ Richtung, gemessen sowohl mittels unelastischer Neutronenstreuung (ins) als auch mittels unelastischer Röntgenstreuung (ixs). Energie der Röntgenphotonen = 17794 eV, Energieauflösung = 3.0 ± 0.2 meV.

eine neue Ära begonnen, und zwar durch die Verwendung der bei Ringbeschleunigern auftretenden Synchrotronstrahlung. Der UV und Röntgenanteil dieser Strahlung zeichnet sich durch Brillanz- und Intensitätswerte aus, die Zehnerpotenzen über konventionellen UV- und Röntgenquellen liegen. Als Konsequenz kann man heute in der Röntgenstrukturanalyse eine atemberaubende Energieauflösung erreichen, die seit einigen Jahren einen Einsatz dieser Methode auch dort erlaubt, wo es früher kaum möglich war.

So wird z.B. von einem der wichtigsten Erzeuger von Synchrotronstrahlung in Europa, der *European Synchrotron Radiator Facility ESRF* in Grenoble, eine Röntgenstrahlung mit einer Photonenenergie von ca. 20000 eV mit einer *energy resolution* von einigen meV (!) angeboten. Wenn Sie bedenken, dass der energetische Messbereich bei der Phononenanalyse in einer Größenordnung von 40 meV liegt, werden Sie sofort erkennen, dass diese Röntgenquelle eine ganz ernstzunehmende Alternative zur Neutronen-Spektroskopie darstellt. Ein gutes Beispiel dafür stellt die Abbildung (18.19) aus einer Arbeit von d'Astuto et al.¹⁴ dar, in der beeindruckend gezeigt wird, wie gut INS- und IXS-Ergebnisse bei der Messung von Phononenbändern übereinstimmen.

¹⁴M. d'Astuto, M. Calandra, N. Bendiab, G. Louprias, F. Mauri, S. Zhou, J. Graf, A. Lanzara, N. Emery, C. Herold, P. Lagrange, D. Petitgrand, and M. Hoesch, *Phonon dispersion and low-energy anomaly in CaC_6 from inelastic neutron and x-ray scattering experiments*, Phys. Rev. B **81**, 104519 (2010).

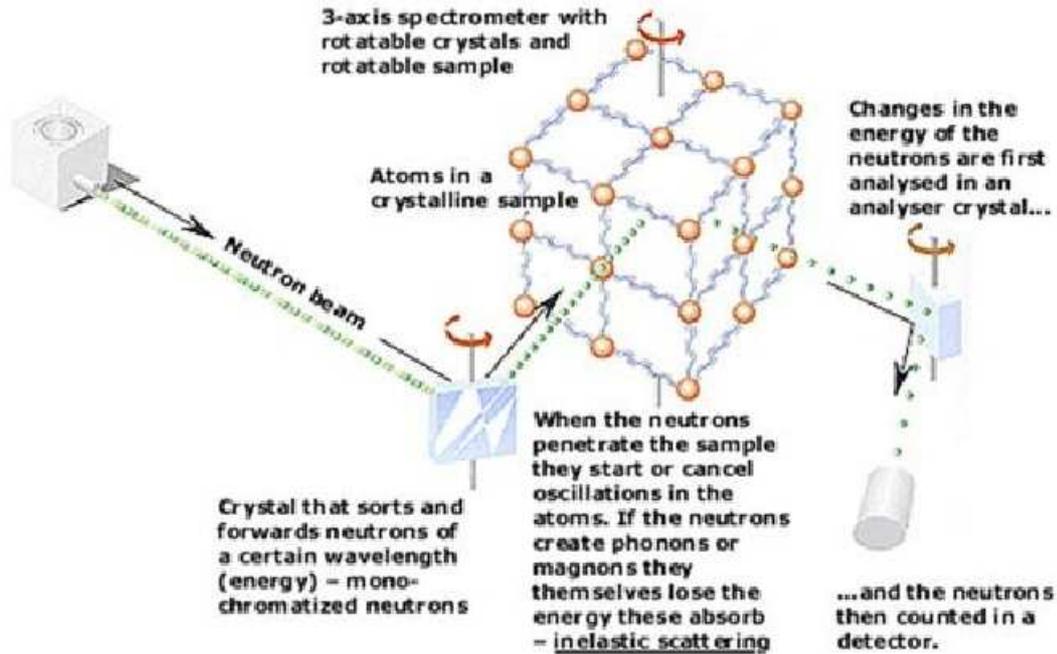


Abbildung 18.20: Schema eines Experimentes zur inelastischen Neutronenstreuung (Quelle: *Quantum Materials Group, Florida State University*). Erklärung im Text.

Es ist also mit Sicherheit zu erwarten, dass inelastische Röntgenstreuexperimente in der Zukunft eine bedeutende Rolle in der Phononenphysik spielen werden.

18.4.1 Inelastische Neutronenstrahlung

Das in der Abb. (18.20) dargestellte Schema eines inelastischen Neutronenstreuexperimentes zeigt alle Elemente einer solchen Anlage: den Neutronenstrahl, den drehbaren Monochromator-Kristall, das (ebenfalls drehbare) Untersuchungsobjekt, den Energieanalyse-Kristall und den Neutronenzähler. Durch die Drehbarkeit des target-Kristalls kann die Impulsrichtung der einfliegenden Neutronen variiert werden, und die entsprechende Energieänderung (durch Phononen-Erzeugung bzw. Vernichtung) bestimmt werden.

Die Streuung der Neutronen erfolgt ausschließlich durch Wechselwirkung mit den Kernen der Gitteratome. Das Streuvermögen der Atomkerne gegenüber Neutronen ist hier aber nicht systematisch von der Ordnungszahl (wie etwa bei den Röntgenstrahlen) abhängig und sie kann für benachbarte Elemente sehr unterschiedlich sein.

Der Zusammenhang zwischen den Vektoren aus Gl. (18.41) im Raum des reziproken Gitters ist in Abb. 18.21 wieder unter Verwendung der Ewaldkugel dargestellt. $\mathbf{k}_{0,N}$ ist der Wellenzahlvektor des einfallenden Neutrons, und $\mathbf{k}_{1,N}$, $\mathbf{k}_{2,N}$, $\mathbf{k}_{3,N}$ u. $\mathbf{k}_{4,N}$ sind Wellenzahlvektoren inelastisch gestreuter

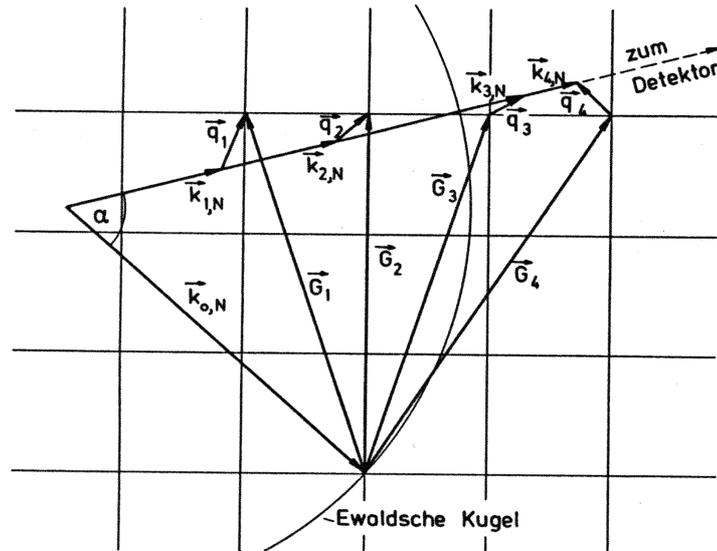


Abbildung 18.21: Darstellung der inelastischen Streuung im Raum eines zwei-dimensionalen reziproken Gitters.

Neutronen. \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 sind die Wellenzahlvektoren von zwei bei den Streuprozessen erzeugten, und \mathbf{q}_3 und \mathbf{q}_4 von zwei bei den Streuprozessen vernichteten Phononen. Typisch für die inelastische Streuung ist, daß die Wellenzahlvektoren der gestreuten Neutronen *nicht* auf der Ewald Kugel liegen. Diese befinden sich innerhalb der Kugel bei Phononenerzeugung und außerhalb der Kugel bei Phononenvernichtung.

Wie bereits erwähnt, erfolgt die Durchführung des Streuexperimentes gewöhnlich in der Weise, daß man die vom Kernreaktor gelieferten Neutronen durch Braggsche Reflexion an einem Einkristall (dem *Monochromator*) monochromatisiert (Abb. 18.22 a). Damit erhält man Neutronen mit dem Wellenzahlvektor $\mathbf{k}_{0,N}$. Diese Neutronen richtet man auf die zu untersuchende einkristalline Probe von zumeist großer Masse. Die aus der Probe unter einem Winkel α austretenden Neutronen mit den Wellenzahlvektoren \mathbf{k}_N werden dann mit Hilfe eines zweiten Einkristalles (des *Analysatorkristalls*) durch Bragg-Reflexion analysiert. Man erkennt unmittelbar, daß unter Verwendung dieser Methode nur eine sehr geringe Zahl der an sich zur Verfügung stehenden Neutronen auch tatsächlich zur Messung verwendet werden. Dies führt zu langen Experimentierzeiten und fordert eine sehr gute Stabilität der Meßapparatur.

Wesentlich günstiger ist die Benützung einer gepulsten Neutronenquelle (Abb. 18.22 b). Hier wird unter Verwendung der Flugzeittechnik fast das gesamte Neutronenspektrum bei einer einzelnen Messung ausgenützt. Die Energie der Neutronen berechnet sich hier aus der Flugzeit im Spektrometer und ihrer mit Hilfe des Analysators ermittelten Energie nach der Streuung in der Probe. (\implies dies erfordert allerdings lange Flugwege der Neutronen, da sonst die Flugzeit nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann.

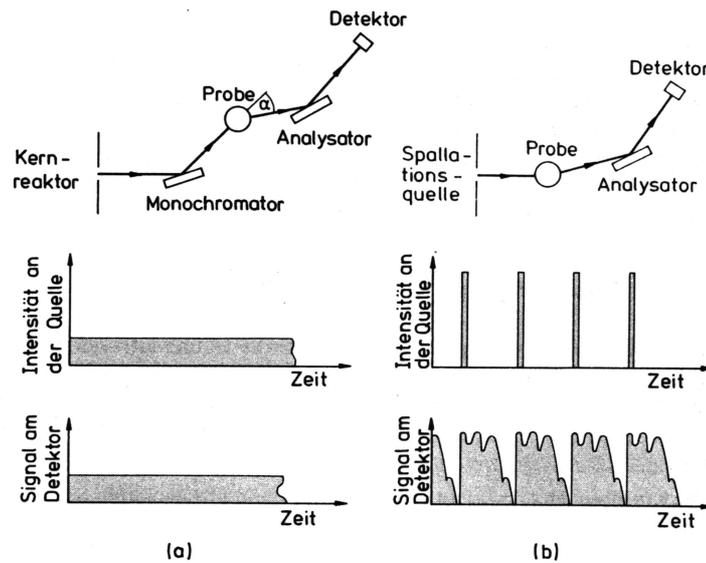


Abbildung 18.22: Darstellung von experimentellen Anordnungen zur Untersuchung der Neutronenstreuung an Einkristallen. a) für Neutronen aus einem Kernreaktor und b) aus einer gepulsten Quelle (etwa einer Spallationsquelle).

Ich habe Ihnen bereits am Ende des Kapitels 17 (Gitterschwingungen) an etlichen Beispielen demonstriert, wie gut die gemessenen mit berechneten Phononenbändern übereinstimmen. Weitere Beispiele in dieser Richtung sehen Sie in der Abbildung 18.23.

Zum Abschluss noch ein technischer Aspekt, nämlich die Einheiten betreffend, welche man bei publizierten Phononen-Bandstrukturen findet: die Energien werden gewöhnlich in meV angegeben, die entsprechenden Frequenzen in THz ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$), oder - was reichlich obskur ist - in *inversen* cm.

Die Zusammenhänge lauten wie folgt:

$$1 \text{ THz} \implies 4.14 \text{ meV} \quad \text{bzw.} \quad 1 \text{ THz} \implies 33 \text{ cm}^{-1}.$$

Achtung: weitere Informationen zum Thema "Phononen" finden Sie auf der Website dieser Lehrveranstaltung.

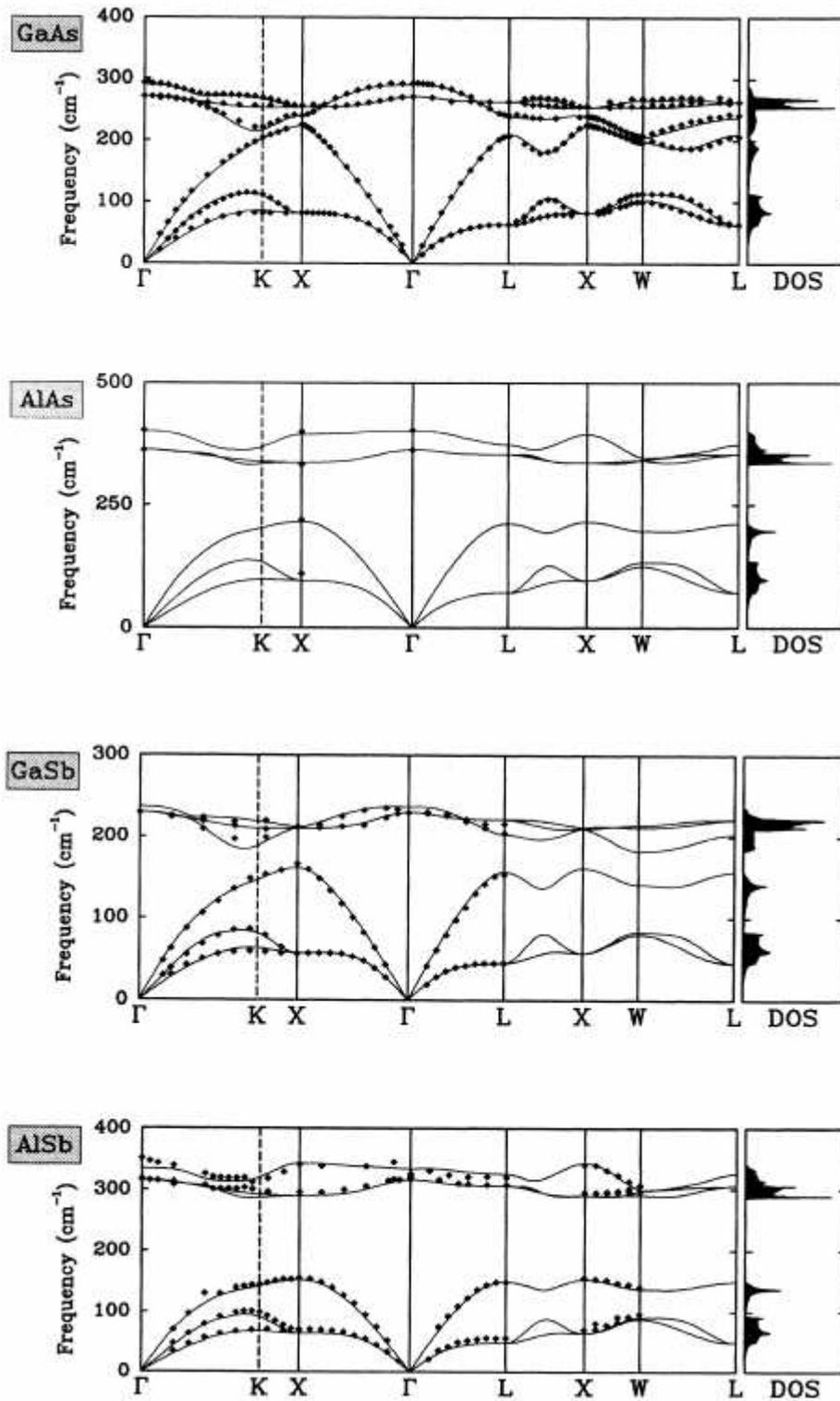


Abbildung 18.23: Berechnete Phononendispersion und Zustandsdichte für binäre Halbleiter. Quelle: P. Giannozzi, St. de Gironcoli, P. Pavone, and St. Baroni, *Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors*, Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991). Experimentelle Werte s. Zitate 11, 30-32 aus diesem paper.

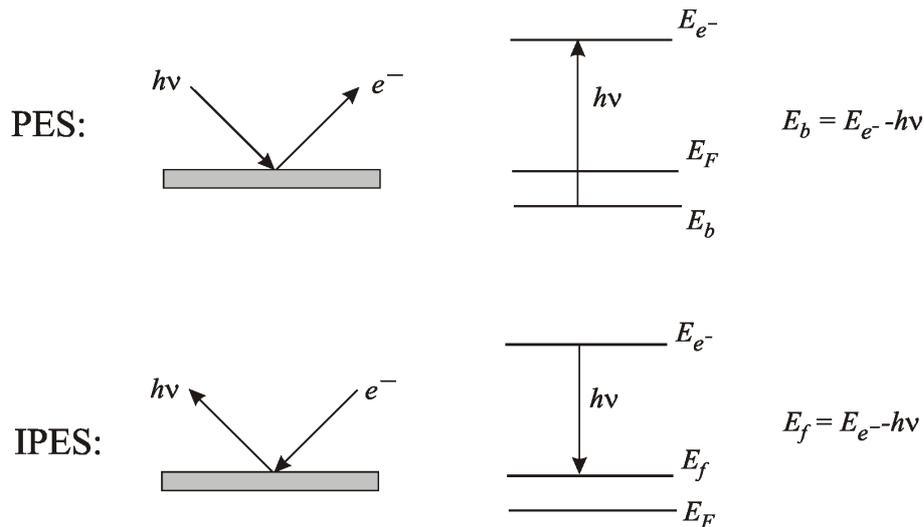


Abbildung 18.24: Schematische Darstellung von PES und IPES.

18.5 Photoemissions-Spektroskopie

18.5.1 Einleitung

Mit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter und mit der damit verbundenen Fragestellung, ob es sich bei diesen Materialien noch um Metalle im üblichen Sinn handelt (also um Fermiflüssigkeiten mit üblicher Bandstruktur), hat die Technik der Photoemissionsspektroskopie einen ungeahnten Aufschwung genommen. Es handelt sich dabei heute um die wahrscheinlich wichtigste Methode zur experimentellen Bestimmung von Bandstrukturen und Fermiflächen.

Grundsätzlich geht diese Methode davon aus, daß auf den Festkörper eingestrahlte Photonen dazu führen, daß angeregte Elektronen emittiert werden. Man ist mit diesem Verfahren, das man daher Photoelektronenspektroskopie *photoemission spectroscopy* (PES) nennt, in der Lage, direkt die Energieniveaus und Symmetrien elektronischer Zustände im Festkörper zu bestimmen. Von besonderem Interesse sind dabei natürlich wieder die äußersten Valenzelektronen, da diese die chemischen und physikalischen Eigenschaften weitgehend bestimmen. Ganz besonders wichtig ist die damit gegebene Möglichkeit, die Dispersionsrelation $E(\mathbf{k})$, also die Form und Lage der Energiebänder, *experimentell* zu untersuchen: damit war zum ersten Mal eine „Punkt-für-Punkt“-Kontrolle theoretischer Bandstrukturergebnisse Realität geworden.

In der Abb. 18.24 finden Sie im oberen Bild ein aufs Äußerste vereinfachtes Schema der optischen Anregung und des zugehörigen PES-Experimentes: Photonen mit der Energie $h\nu$ werden auf den Festkörper eingestrahlt. Dadurch können Elektronen in den besetzten Energiebändern E_b (also unterhalb der Fermienergie E_F) zur Energie E_{e^-} angeregt werden. Die Messung dieser Energie erlaubt es dann bei Kenntnis von $h\nu$ auf die Energie des entsprechen-

enden *okkupierten* Bandzustandes zu schließen. Beachten Sie, daß in diesem Schema die „Bandenergie“ E_b *relativ zur Fermienergie* betrachtet wird, also ein negatives Vorzeichen hat.

Im unteren Bild dieser Abbildung ist die zu PES inverse experimentelle Situation dargestellt: im IPES Experiment werden Elektronen der Energie E_e auf den Festkörper eingestrahlt, welche sich dann in eines der unbesetzten Bänder oberhalb der Fermienergie E_F „einnisten“ können (Bandenergie E_f , wieder ab der Fermienergie betrachtet, also $E_f > 0$); die bei diesem Prozess freiwerdende Energie wird über ein Lichtquant der Energie $h\nu$ ausgestrahlt.

Noch immer sehr schematisch, aber doch etwas realistischer sind die Verhältnisse in der Abb. 18.25 dargestellt¹⁵. Der entscheidende Punkt gegenüber den Gleichungen in Abb. 18.24 ist der, daß die Photoelektronen noch nicht „frei“ sind, wenn sie die Fermienergie überwunden haben: um den Kristall über dessen Oberfläche zu verlassen, muß zusätzlich noch eine Austrittsarbeit ϕ (typische Werte in Metallen: 4-5 eV) geleistet werden, was naturgemäß die gemessene kinetische Energie der emittierten Photoelektronen um dieses ϕ verringert:

$$E_{kin} = h\nu - \phi - |E_B|. \quad (18.43)$$

Die in Abb. 18.25 enthaltene Größe V_0 , also der energetische Abstand zwischen der unteren Valenzbandkante E_0 und dem Vakuum-Niveau E_V , wird als „inneres Potential“ des Kristalls bezeichnet.

Messgröße ist also die Verteilung der kinetischen Energien der Photoelektronen, wobei es klar ist, dass die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Elektronen einer bestimmten Energie E_{kin} von der elektronischen Zustandsdichte (DOS) abhängt, die am entsprechenden *Anregungsort* vorliegt. Das gemessene E_{kin} -Spektrum beschreibt also im Prinzip die Zustandsdichte $N(E)$ der besetzten Elektronenzustände im Festkörper.

- Beachten Sie, dass bei einem derartigen Experiment nur die kinetischen Energien der Photoelektronen analysiert werden, ohne Berücksichtigung ihrer Streuwinkel (==> Impulse).
- Erinnern Sie sich an eine Methode zur experimentellen Bestimmung der elektronischen Zustandsdichte, die ich in der LV "Theoretische Festkörperphysik", Kap. 2, unter dem Namen *soft x-ray spectroscopy* besprochen habe.

Welche Probleme treten bei einer solchen Messung auf?

¹⁵Diese sehr klare Grafik stammt aus dem Buch von S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1995). Gefunden habe ich diese Abbildung als Zitat bei A. Damascelli, *Physica Scripta* **T109**, 61 (2004). Ich möchte hier die Gelegenheit nutzen, Ihnen die Arbeiten, vor allem die Übersichtsartikel von Andrea Damascelli von der University of British Columbia in Vancouver, Canada, nachdrücklich zu empfehlen. Einige dieser *review articles* finden Sie auf der Website dieser LV.

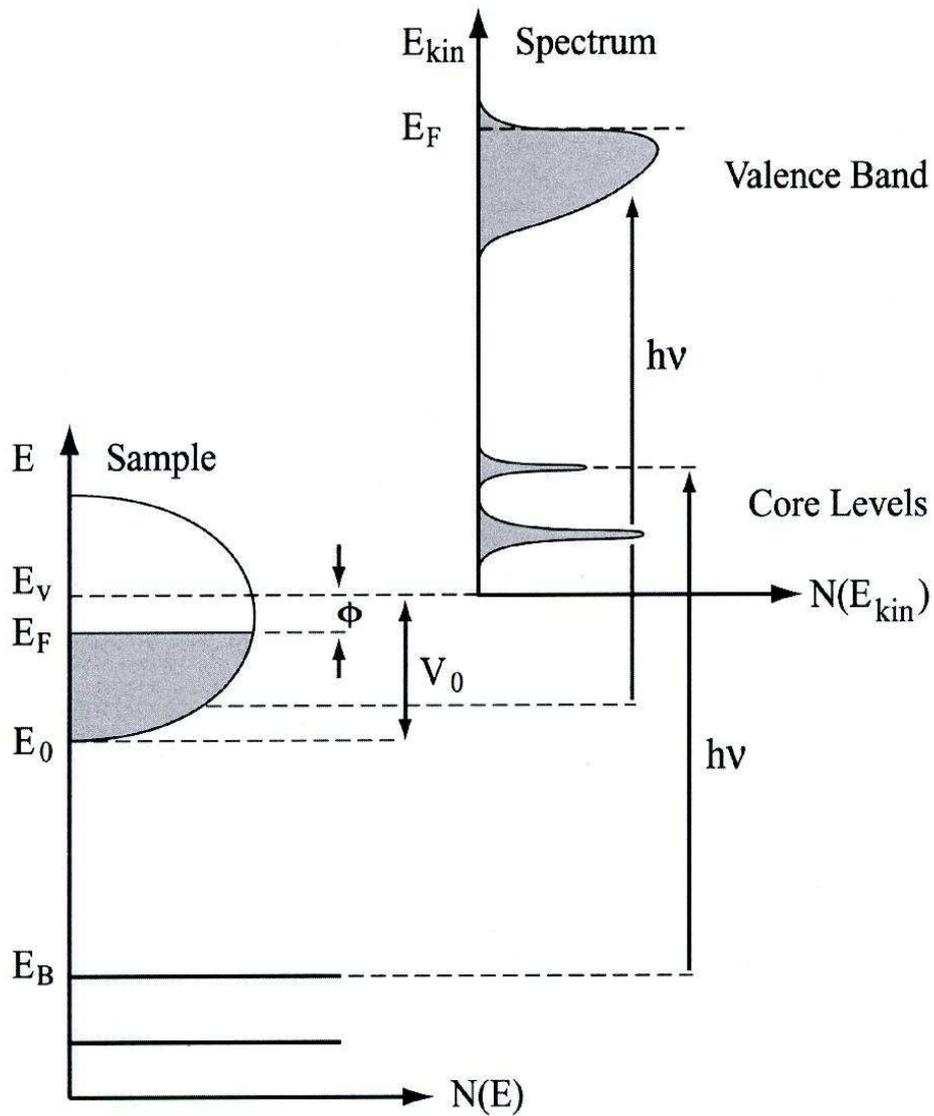


Abbildung 18.25: Energetics of the photoemission process: the electron energy distribution produced by the incoming photons, and measured as a function of the kinetic energy E_{kin} of the photoelectrons (right), is more conveniently expressed in terms of the binding energy E_B (left) when one refers to the density of states in the solid ($E_B = 0$ at E_F).

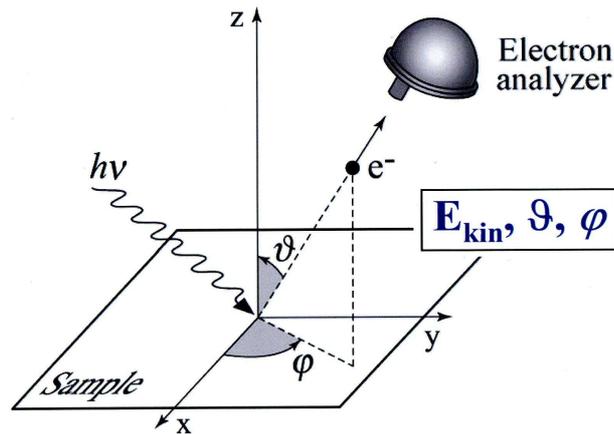


Abbildung 18.26: Geometrie eines ARPES Experiments (schematisch, nach A. Damascelli, 2004): gemessen werden die kinetischen Energien und die Emissionsrichtung der Photoelektronen. Daraus läßt sich bei Kenntnis der Photonenenergie und der Austrittsarbeit auf Bindungsenergie und Wellenzahlvektor des Elektrons im Kristall schließen.

Das im Diagramm 18.25 dargestellte E_{kin} -Spektrum zeigt eine sehr brauchbare Abbildung der Zustandsdichte in Kristall; dennoch sind signifikante Unterschiede zu sehen, insbesondere eine Verbreiterung der $\approx \delta$ -förmigen *core peaks* der DOS sowie eine Aufweichung der Fermikante im Valenzbereich. Die Ursachen dafür können vielfältig sein: es könnte sich um thermische Effekte handeln, oder auch um Vielteilcheneffekte (d.h. um Konsequenzen der Elektron-Elektron-Korrelation). Zusätzlich kann es zu Verfälschungen des $E(kin)$ -Spektrums durch *nicht-strahlende* Energieverluste der Photoelektronen auf Grund von plasmonischen Anregungen des Elektronengases bzw. phononischen Anregungen des Kristallgitters kommen.

Ein ernstes Problem aller Photoemissionsmethoden besteht darin, dass nur Photoelektronen den Weg aus dem Metall ins Vakuum schaffen, die relativ nahe an der Metalloberfläche liegen, d.h., dass diese Methoden hauptsächlich Informationen aus oberflächennahen Bereichen des Festkörpers liefern und weniger aus dem *bulk*-Bereich.

18.5.2 Angle-resolved photoemission

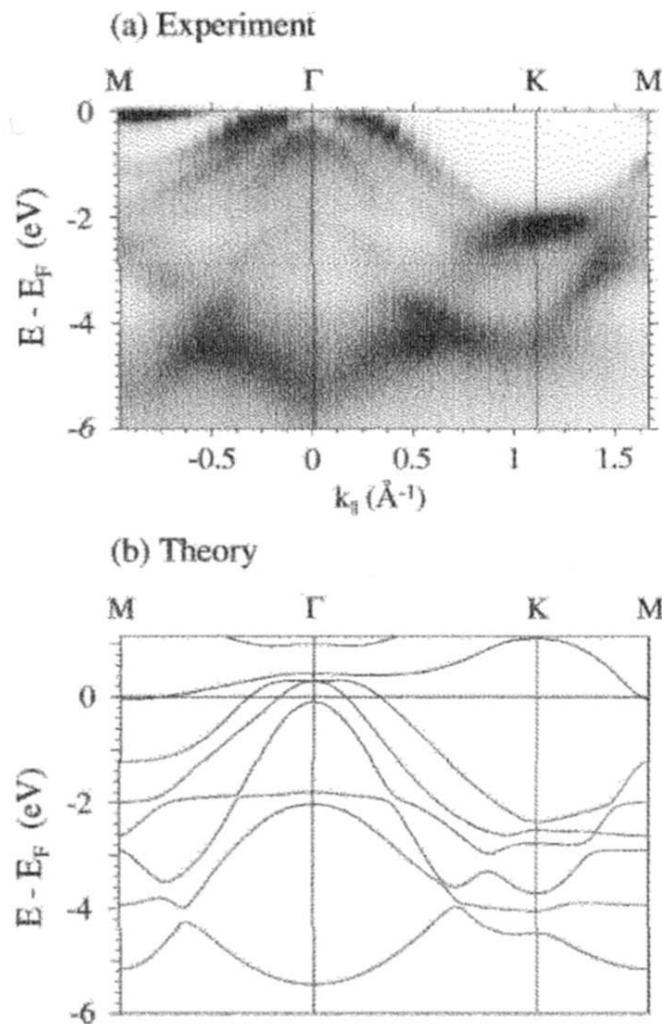
Obwohl die Details der folgenden Überlegungen relativ kompliziert sind, sind die Prinzipien dieser Messmethode einfach zu verstehen. Als Basis dafür diene die Abb. 18.26.

Bisher wurden die Photoelektronen nur bzgl. ihrer kinetischen Energie analysiert. Eine moderne ARPES-Apparatur ermöglicht zusätzlich die Bestimmung der Austrittsrichtung der emittierten Elektronen durch Messung der Winkel ϑ und φ . Eine solche *winkelaufgelöste* Photoemissions-Spektroskopie

ermöglicht also die simultane Messung der Energien und der zugehörigen Blochvektoren der Photoelektronen.

Auf diese Weise kann man im Prinzip ein *energy-k mapping* der gemessenen Photoelektronen durchführen, also die Zahl der Photoelektronen für bestimmte Bindungsenergien (=Blochennergien) und bestimmte Blochvektoren \mathbf{k} grafisch darstellen.

Ein schönes Beispiel für eine solche Untersuchung sind die beiden folgenden Diagramme: das Bild (a) zeigt die gemessenen ARPES Daten für Titantellurid als Verteilung der Photoelektronen-Häufigkeit im Wellenzahl-Energieraum, und darunter das entsprechende theoretische Bandstruktur-Ergebnis (aus R. Rossnagl et al., PRB **63**, 125104 (2001)):



Abgesehen davon, dass bereits die Tatsache sehr eindrucksvoll ist, dass man die Elektronenbandstruktur eines kristallinen Materials quasi abfotografieren kann, stellt sich sofort die Frage, warum die ARPES-Bandstruktur so unscharf ist. Es ist offenbar nicht möglich, die zahlreichen Details des theoretischen Ergebnisses auch nur annähernd wiederzugeben.

Als Ursache dafür könnte man annehmen, dass die experimentelle Bestimmung der Impulse (\mathbf{k} -Vektoren) bzw. der Bindungsenergien nur mit einer beschränkten Auflösung (*resolution*) möglich ist. Das ist natürlich richtig, stellt aber nur einen Teil der Antwort dar. Es kommt noch ein Effekt dazu, der physikalisch viel interessanter ist:

Ohne Beweis soll hier festgestellt werden, dass die physikalische Grösse, die in der obigen Abb. (a) dargestellt ist, die *Spektralfunktion der Einteilchen-Green-Funktion eines Blochelektrons* ist, wobei gilt:

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \Im G_e(\mathbf{k}, \omega). \quad (18.44)$$

Die Spektralfunktion $A(\mathbf{k}, \omega)$ entspricht (abgesehen vom Faktor $-1/\pi$) dem Imaginärteil der voll wechselwirkenden Greenfunktion $G_e(\mathbf{k}, \omega)$. Diese Funktion ist die Hauptdarstellerin meiner LV *Elektronentheorie des Festkörpers*, und ich werde mich daher hier nicht auf Details einlassen, sondern nur versuchen, einen wichtigen Aspekt von Gl. (18.44) zu erklären.

Vernachlässigt man alle Korrelationseffekte der miteinander wechselwirkenden Elektronen, so hat die entsprechende *nicht-wechselwirkende* Greenfunktion eines Blochelektrons im Zustand $|n, \mathbf{k}\rangle$ die Form

$$G_{n,\mathbf{k}}^0(\mathbf{k}, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n,\mathbf{k}})}{\omega - \epsilon_{n,\mathbf{k}} - i\eta} + \frac{\Theta(\epsilon_{n,\mathbf{k}} - \epsilon_F)}{\omega - \epsilon_{n,\mathbf{k}} + i\eta}. \quad (18.45)$$

Mittels der bekannten Rechenregel

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega \pm i\eta} = P \frac{1}{\omega} \mp i\pi \delta(\omega)$$

kann Gl. (18.45) leicht in den Real- und Imaginärteil aufgespalten werden, und man erhält

$$\begin{aligned} A_{n,\mathbf{k}}^0(\mathbf{k}, \omega) &= -[\Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n,\mathbf{k}}) - \Theta(\epsilon_{n,\mathbf{k}} - \epsilon_F)] \delta(\omega - \omega_{n,\mathbf{k}}) \\ &= \text{sign}(\epsilon_{n,\mathbf{k}} - \epsilon_F) \delta(\omega - \omega_{n,\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (18.46)$$

D.h., die Spektralfunktion der unkorrelierten Elektronen ist im gesamten (\mathbf{k}, ω) -Raum gleich Null, nur an die quantenmechanischen Energiepositionen $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$ der Elektronen hat sie den Wert \pm unendlich.

Werden Korrelationseffekte innerhalb des Elektronengases in die Theorie einbezogen, ergibt sich für die Greenfunktion

$$G_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{n,\mathbf{k}}^0 - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (18.47)$$

mit $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ als der (komplexwertigen) *Selbstenergiefunktion* des Elektronengases. In diesem Fall ergibt sich nach kurzer Rechnung die Spektralfunktion

$$A_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\Im \Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega - \epsilon_{n,\mathbf{k}}^0 - \Re \Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2 + \Im \Sigma(\mathbf{k}, \omega)^2}. \quad (18.48)$$

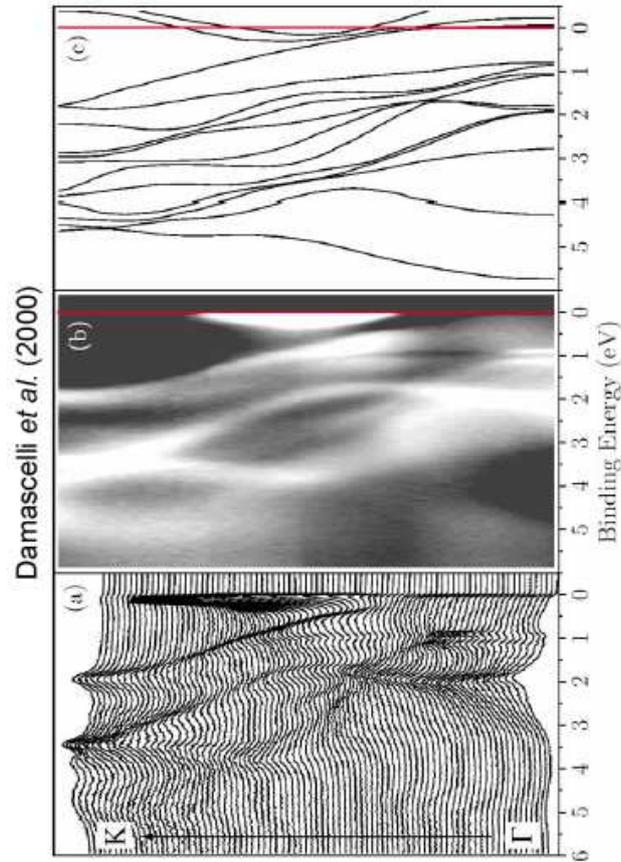


Abbildung 18.27: Bandstruktur von $2\text{H-Nb}_6\text{Se}_2$ entlang der ΓK -Linie:
 (c, top): konventionelle Bandstrukturrechnung
 (b, middle): $\mathbf{k} - \epsilon$ mapping mittels ARPES: *white* means a high intensity of $A(\mathbf{k}, \omega)$
 (a, bottom): ARPES, *line-by-line scan*: in dieser Darstellung können die maxima der A -profile gut lokalisiert werden.

Das bedeutet: als Konsequenz der Elektron-Elektron-Korrelation hat das ARPES-Signal an jedem Punkt im $(\mathbf{k}; \omega)$ -Raum endliche Werte, wobei an den Anregungspunkten $(\mathbf{k}, \epsilon_{n,\mathbf{k}})$ Maximalwerte auftreten.

Diese Maxima können besonders genau studiert werden, wenn man den (\mathbf{k}, ω) -Raum linienweise scannt, wie es in exemplarischer Weise im folgenden Beispiel gezeigt wird¹⁶: das untersuchte Material heisst $2\text{H-Nb}_6\text{Se}_2$, ein Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 7.2 K. Die nun zu beschreibende ARPES-Messung wurde bei 20 K, also in der normal-metallischen Phase, durchgeführt; die wichtigsten Ergebnisse finden Sie auf der Abb. 18.27.

In nächsten Beispiel möchte ich Ihnen die Lokalisierung einzelner Bandstrukturpunkte aus einer ARPES *line-by-line* Messung zeigen, wobei ich bewusst

¹⁶A. Damascelli, (2000) unpublished; Fussnote 15

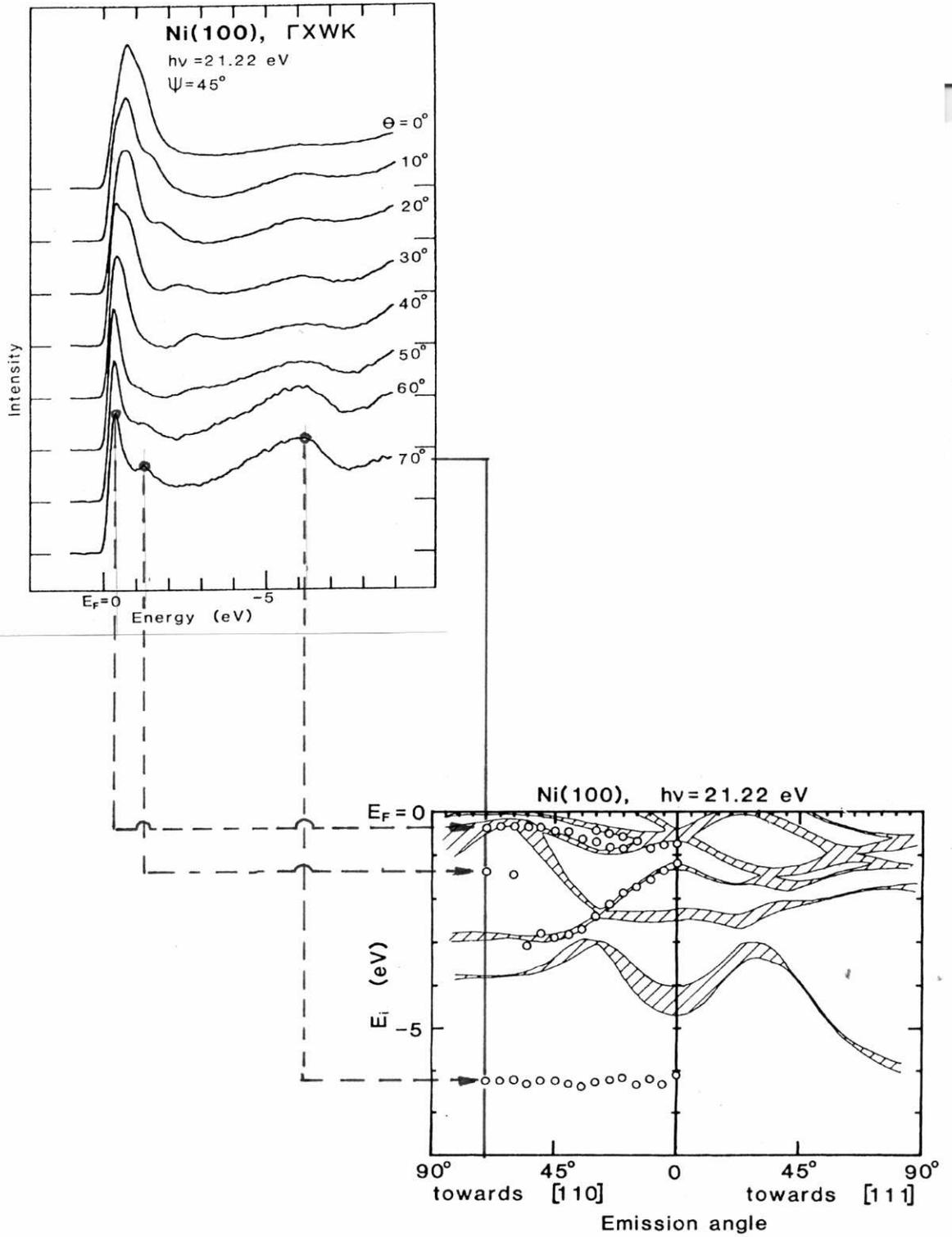


Abbildung 18.28: Demonstration, wie man aus einer Reihe von ARPES *line-by-line*-Kurven Bandstrukturpunkte gewinnen kann (Details s. Text).

auf eine ältere Arbeit zurückgreife, in der das besonders gut dokumentiert ist: die beiden Diagramme, die ich in der Abb. 18.28 zusammengestellt habe, stammen aus H. Martensson and P.O. Nilsson, *Investigation of the electronic structure of Ni by angle-resolved uv photoelektron spectroscopy*, Phys. Rev. **30**, 3047 (1984).

Links oben in dieser Abbildung sehen Sie acht ARPES-Kurven (= Kurven der Spektralfunktion der Elektronen-Greenfunktion) für verschiedene Energien (Abszisse) und verschiedene Emissionsrichtungen der Photoelektronen (Winkel in Grad = Blochvektor). Die Energieskala ist so normiert, dass direkt die $E - E_F$ abgelesen werden können, und die Winkel Θ lassen sich eindeutig auf Punkte der \mathbf{k}_{110} -Achse abbilden.

Wie Sie wissen, können die Maxima der Spektralkurven als Energien der Blochelektronen angesehen werden und sollten im Idealfall Punkte der Nickel-Bandstruktur sein¹⁷. Die Abb. (18.28) zeigt Ihnen, wie's gemacht wird.

Die Bandstruktur rechts unten zeigt nun als schraffierte Bereiche die theoretischen Werte, allerdings um die experimentelle Energie-Unsicherheit verbreitert, und die Kreise sind die ARPES-Punkte.

Natürlich reicht dieser einzige Befund nicht aus, um ein gültiges Urteil abzugeben, aber einige Aspekte können schon erkannt werden:

1. Nicht wenige der gemessenen ARPES-Energien passen gut bis sehr gut zu den theoretisch erhaltenen Energiebändern.
2. Manche theoretischen Energiebänder kommen im ARPES-Experiment überhaupt nicht vor.
3. Nicht wenige der gemessenen ARPES-Energien haben keinerlei Beziehung zum theoretischen Ergebnis.

ad (1): Fein!

ad (2): Möglicherweise haben die Streuprozesse, die diese Energien ergeben würden, Übergangs-Matrixelemente, die Null bzw. nahe Null sind (vgl. Fermi's *golden rule*).

ad (3): das dispersionslose ARPES-Band, ca. 6 eV unter der Fermienergie, wird von vielen Autoren als *Satellitenband* bezeichnet. Über den physikalischen Hintergrund dieses Bandes wird seit Jahrzehnten heftig diskutiert. Ich bin kein Spezialist für diese Detailfrage, habe mich aber in der neueren Literatur umgesehen, um Ihnen zumindest die kontroversiellen Meinungen mitteilen zu können:

¹⁷Hier wurde Ni paramagnetisch gerechnet, es wurde also nicht berücksichtigt, dass dieses Metall ein Ferromagnet ist.

- *ARPES-Messungen sind notorisch surface-sensitive.* Diese Eigenschaft wird noch dadurch verstärkt, dass die meisten derartigen Experimente mit relativ weichen Photonen durchgeführt werden: die Ergebnisse von Rosnagl et al. (s. Abb. auf S. 342) wurden mit $h\nu = 19.5$ eV erzielt, die von Damascelli et al. (Abb. 18.27) mit 21.3 eV, und die älteren ARPES-Resultate von Martensson und Nilsson (Abb. 18.28) mit 21.2 eV.

D.h.: man arbeitet mit UV-Strahlen, die eine sehr geringe Eindringtiefe in den Festkörper haben. Es ist also verständlich, dass man Abweichungen von konventionellen Bandstrukturechnungen, die in der Regel reine *bulk*-Rechnungen sind, mit Oberflächeneffekten erklären will.

Frage: warum nimmt man nicht härtere Photonen, z.B. echte Röntgenphotonen von z.B. einigen Tausend eV Energie, um tiefer in den Kristall vorzudringen?

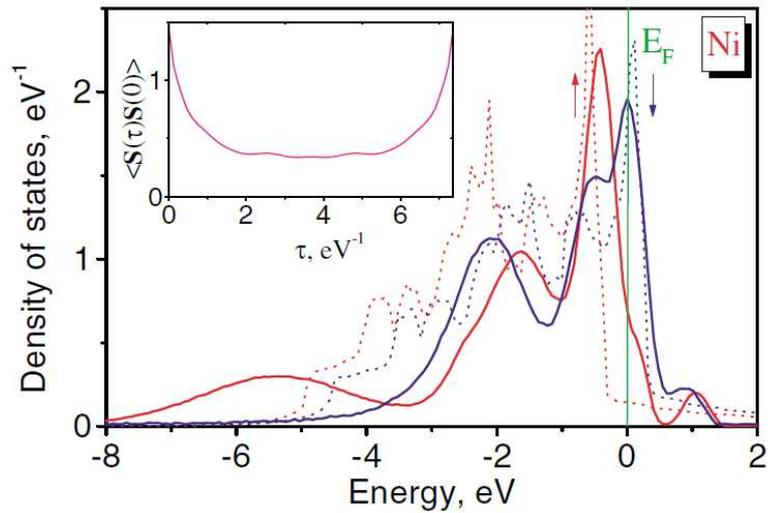
Antwort: (1) mit steigender Energie der verwendeten Photonen nehmen Energie- und Impulsauflösung der ARPES-Ergebnisse stark ab, und (2) energiearme Photonen haben sehr kleine Eigenimpulse, die man bei der Auswertung der ARPES-Daten vernachlässigen kann.

- *ARPES-Messungen sind sensitive to many-body effects.* Bandstrukturechnungen, die auf der DFT und der LDA oder GGA beruhen, berücksichtigen Elektron-Elektron-Korrelationen nur sehr mangelhaft. Gerade bei Materialien wie Nickel kommt es aber innerhalb der nur teilweise besetzten 3d-Bänder zu sehr starken Wechselwirkungen, zu deren Beschreibung man bessere (aufwändigere) Theorien brauchte. Solche Theorien, die anstelle der bekannten Schrödingergleichung die *Quasipartikel-Gleichung* lösen, gibt es, z.B. die sog. GW-Methode¹⁸ oder die DMF-Methode¹⁹

Die GW-Methode verringert deutlich die Differenzen zwischen der theoretischen und der ARPES-Bandstruktur von Nickel, kann aber das Satellitenband nicht beschreiben, zum Unterschied von der DMF-Methode, wo zumindest bei der elektronischen Zustandsdichte ein Effekt errechnet werden kann, wie in einem einschlägigen paper von A.I. Lichtenstein, M.I. Katnelson, and G. Kotliar, *Finite-Temperature Magnetism of Transition Metals: An ab initio Dynamical Mean-Field Theory*, Phys. Rev. Lett. **87**, 067205 (2001), zu entnehmen ist:

¹⁸GW bedeutet einfach, dass diese Methode auf einer Kombination einer Greenfunktion (G) und einem sog. effektiven Potential (W) beruht (L. Hedin, J. Phys.: Condens. Matter **11**, R489 (1999)).

¹⁹die *Dynamical Mean Field*-Methode, A. Georges and G. Kotliar, Rev. Mod. Physics **68**, 13 (1996).



In diesem Bild sehen Sie die DOS von ferromagnetischen Nickel ($E_F = 0$), und zwar die *spin-up* DOS in rot und die *spin-down* DOS in blau. Die punktierten Kurven bedeuten konventionelle LSDA-Ergebnisse, die vollen Kurven geben die Resultate einer kombinierten LSDA+DMFT-Rechnung.

Wie Sie sehen, gibt allein die volle rote Kurve eine deutlich erhöhte DOS mit einem Maximum bei ca. 5 eV unter der Fermienergie (also etwa dort, wo lt. ARPES-Ergebnis der *satellite peak* sein müsste).

18.5.3 Die Bedeutung von ARPES und IARPES

Im folgenden möchte ich Ihnen einige Beispiele aus der Literatur geben, die zeigen, wie stark der Einfluß von ARPES-Messungen auf die Entwicklung der Festkörperphysik war und ist. Ich lasse im folgenden alle Details bzgl. Experimentiertechnik beiseite und konzentriere mich auf die Ergebnisse und deren Interpretation.

Wie gut sind die traditionellen Bandstruktur-Ergebnisse mit LDA-Potential?

Lange Zeit waren Bandstrukturrechnungen mit Kristallpotentialen auf LDA-Basis Standard. Allerdings gab es schon seit den 70er-Jahren des vorigen Jahrhunderts die ersten ernsten Zweifel über die Richtigkeit derartiger Ergebnisse, genährt z.B. durch die Messung optischer Absorptionskanten an Halbleitern und Isolatoren, *die stets eine viel größere Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband ergaben als die LDA-Bandstrukturrechnungen*. Ein paar Beispiele sollen das belegen:

Material	B a n d l u e c k e [eV]		
	LDA	GWA	Exp.
C	4.09	5.48	5.48
Si	0.59	0.95	1.17 (1.28 in Abb. 18.27)
Ge	0.00	0.66	0.74
Sn	-0.30		0.10
GaAs	0.42	1.40	1.52
InP	0.43		1.42
CdS	0.77	1.98	2.58
CaO	3.49	6.02	7
NiO	0.45	1.1	4.3

Exp. und LDA aus: Johnson and Ashcroft, PRB 58, 15548 (1998)
 GWA aus: Schilfgaarde et al., PRB 74, 245125 (2006)

Das sind ganz ordentliche Unterschiede! Wie ARPES bzw. IARPES-Messungen an Silizium zu den LDA-Bandstrukturen passen, sehen sie in Abb. 18.29.

Zum ersten muß man allerdings kritisch anmerken, daß auch die durch verschiedene Experimente erhaltenen *band gaps* nicht sehr gut übereinstimmen. In der obigen Tabelle sind z.B. für die Bandlücke in Silizium Meßwerte von 1.17 eV und 1.28 eV angegeben. Den letzten Wert habe ich einem *paper* von Ortega und Himpsel (PRB 47, 2130 (1993)) entnommen, und zwar aus der Abb. 6 b dieser Arbeit²⁰. Zusätzlich muß noch gesagt werden, daß *band gaps*

²⁰Ich habe diesen Wert einfach durch Ausmessen dieses Diagramms erhalten, einer Methode, die allerdings nicht sehr genau ist.

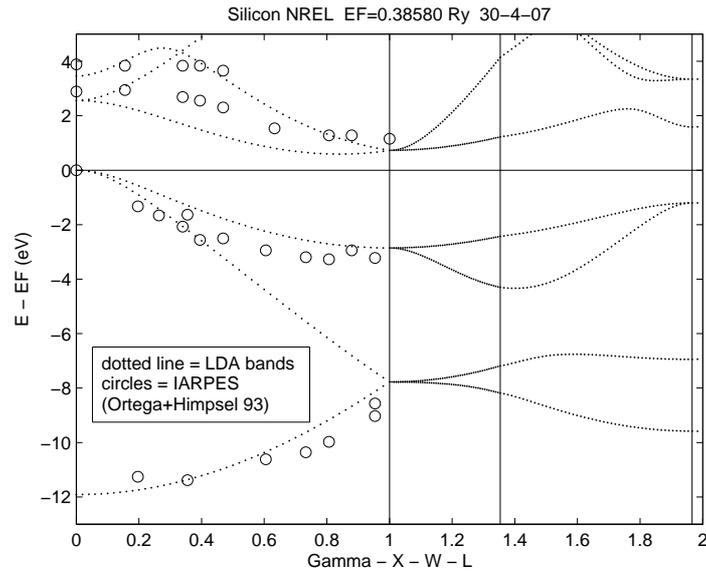


Abbildung 18.29: LDA-Bandstruktur in Si (Sormann 2005) im Vergleich mit IARPES-Werten von Ortega und Himpfel, Phys. Rev. B **47**, 2130 (1993), Fig. 6 b.

eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit aufweisen: es gibt Publikationen, die für das *band gap* von Si für Temperaturen von 0 K bis 300 K einen Anstieg von E_g von 1.17 eV bis auf 1.29 eV angeben.

Ist LDA → GWA die Lösung aller Probleme?

Vielleicht erinnern Sie sich: im Abschnitt 16.4 dieses Skriptums habe ich ganz kurz²¹ über die Weiterentwicklung der LDA-Methodik in Richtung der sog. *Quasiteilchen-Rechnung* sowie über deren wichtigste Näherung, die GWA (GW Approximation), gesprochen. Ohne hier auf die Details dieser numerisch ausserordentlich aufwändigen Methode einzugehen, sind in der Tabelle auf der vorigen Seite auch die entsprechenden GWA-Resultate für die Bandlücken enthalten, und diese sind sehr erfreulich, denn sie passen - wie Sie sehen - *sehr häufig* besser zu den experimentellen Werten!

Allerdings muss auch gesagt werden, dass die GWA doch nicht die Methode ist, welche alle Unstimmigkeiten zwischen theoretisch ermittelten und ARPES-gemessenen Bandstrukturen bereinigt. Dies soll in den folgenden Beispielen demonstriert werden.

²¹Genauereres dazu siehe meine LV *Elektronentheorie des Festkörpers*.

- Das *narrowing band* Problem

ist nicht etwa mit exotischen Materialien verbunden, sondern tritt bereits bei so simplen Kristallen wie dem Natrium-Metall auf. Ausserdem ist der hier auftretende Effekt keineswegs neu, sondern bereits seit der Anfangszeit der ARPES-Technik bekannt:

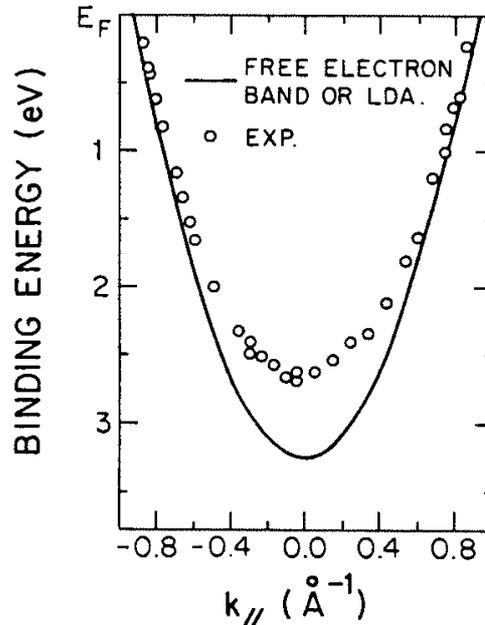


Fig.: Measured quasiparticle dispersion compared to calculated Na band structure. Theory: W.Y. Ching and J. Callaway, Phys. Rev. B **11**, 1324 (1975); Experiment: I. Lyo and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **60**, 1558 (1988).

Das Bild zeigt den besetzten Bereich des (parabelförmigen) 3s-Valenzbandes von Na gemäss einer einfachen *free electron* (Sommerfeld-)Rechnung, und zum Vergleich das ARPES-Ergebnis von Lyo und Plummer aus dem Jahr 1988.

Zur allgemeinen Überraschung zeigten diese Ergebnisse aus Experiment und Theorie eine signifikante Differenz: die gemessene Bandbreite erwies sich um ca. 18 Prozent (!) kleiner als das Sommerfeld-Ergebnis. Dieses *band narrowing* wurde der Tatsache zugeschrieben, dass die Sommerfeld-Theorie sämtliche Elektron-Elektron-Korrelationen vernachlässigt. Dementsprechend war zu erwarten, dass aufwändigere Theorien wie z.B. die GWA eine Verminderung der 3s-Bandbreite ergibt.

Ohne nun auf alle Details dieses Problems einzugehen, muss aber leider gesagt werden, dass die seither publizierten GW-Ergebnisse durchaus kontroversiell sind: manche zeigen dieses *band narrowing*, manche tun's nicht, manche Rechnungen führen sogar zu einer Verbreiterung des Bandes gegenüber dem Sommerfeld-Resultat.

Es kommt aber noch unangenehmer: im Laufe des letzten Jahrzehnts wurden Arbeiten veröffentlicht, in welchen das *band narrowing* bei Na (und anderen Alkalimetallen) prinzipiell in Zweifel gezogen, sondern als Folge einer *fehlerhaften Auswertung der Photoemissionsdaten* betrachtet wird (s. Yasuhara, Yoshinaga, and Higuchi, *Why is the Bandwidth of Sodium Observed to be Narrower in Photoemission Experiments?*, Phys. Rev. Lett. **83**, 3250 (1999)):

Why is the Bandwidth of Sodium Observed to be Narrower in Photoemission Experiments?

H. Yasuhara, S. Yoshinaga, and M. Higuchi

Department of Physics, Graduate School of Sciences, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan
(Received 13 May 1999)

The experimentally predicted narrowing in the bandwidth of sodium is interpreted in terms of the nonlocal self-energy effect on quasiparticle energies of the electron liquid. The calculated self-energy correction is an increasing function of the wave number variable. The usual analysis of angle-resolved photoemission experiments assumes the final-state energies on the nearly free-electron-like model and hence incorrectly ascribes the nonlocal self-energy correction to the final-state energies to occupied-state energies, seemingly leading to a narrowing in the bandwidth.

• Erfolge bei Kupfer ...

Damit Sie nun nicht glauben, dass moderne theoretische und experimentelle Methoden wie die GWA und die ARPES keinen Fortschritt bei den elektronischen Bandstrukturen gebracht hätten, möchte ich im folgenden Beispiel durchaus das Gegenteil demonstrieren, und zwar an Hand zweier Diagramme aus wichtigen papers von Marini et al. aus den Jahren 2001 und 2002.

In diesen Abbildungen werden theoretisch ermittelte Bandstrukturen (LDA und GWA) für das Kupfermetall mit experimentellen ARPES-Ergebnissen verglichen, wobei das obere Diagramm sehr starke Abweichungen zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen zeigt.

Im unteren Diagramm sieht man hingegen deutlich, dass sich die Grundstruktur der Bandstruktur zwar nicht ändert, dass aber quantitativ die GW-Ergebnisse deutlich näher an den experimentellen (ARPES-)Werten liegen als die DFT-LDA-Energien:

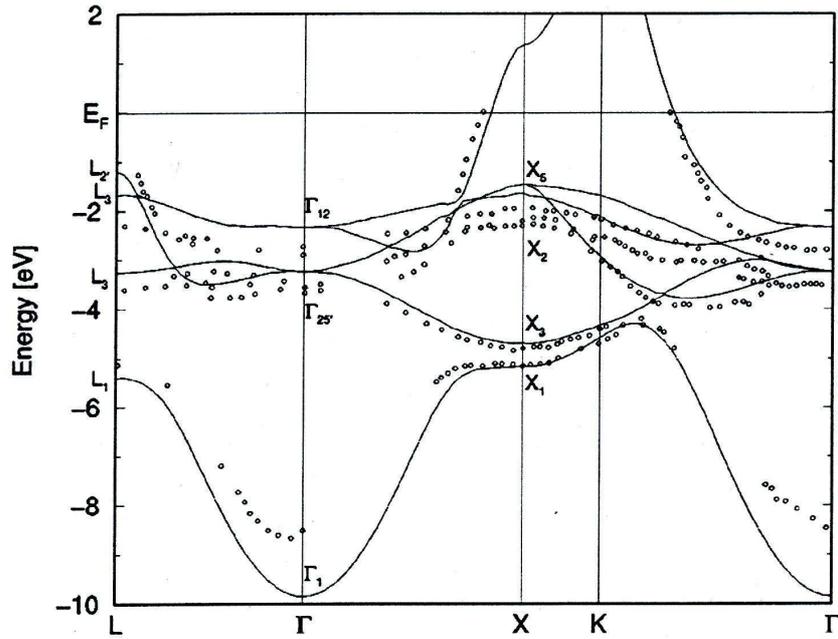


Fig.: Bulk copper DFT-LDA band structure (solid line), compared with photoemission data (points).
 Theory: Marini et al., Phys. Rev. B **64**, 195125 (2001),
 experiment: Courths and Hüfner, Phys. Rep. **112**, 53 (1984).

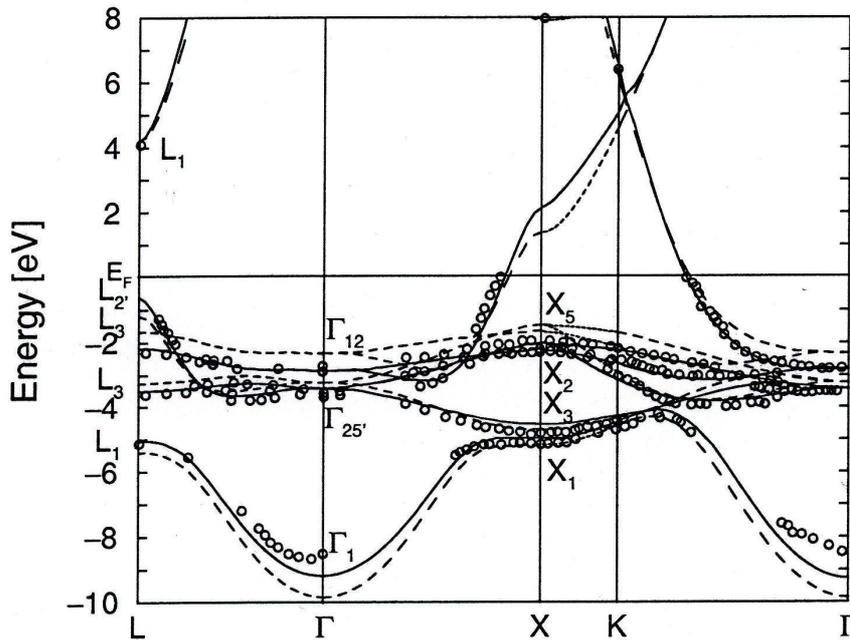


Fig.: Solid line: GW results for the bulk copper band structure, compared with the DFT-LDA results (dashed line), and with experimental photoemission data.
 Theory: Marini et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 016403 (2002),
 experiment: Courths and Hüfner, Phys. Rep. **112**, 53 (1984).

Zum Schluss ein noch ernsteres Problem ...

Noch viel dramatischer als beim Si oder Cu waren und sind die Erfahrungen, welche die Bandstruktur-Theoretiker bei bestimmten anderen Gruppen kristalliner Festkörper wie z.B. bei den Übergangsmetalloxiden oder den 1986 entdeckten Hochtemperatur-Supraleitern machen mußten: sie erlebten dort buchstäblich den Zusammenbruch der konventionellen Bandstruktur-Methodik!

Eines der berühmtesten Beispiele soll am Ende dieses Skriptums stehen: das kristalline Nickeloxid NiO. Wie es sich für ein Metalloxid gehört, verhält sich dieses Material wie ein typischer Isolator mit einer experimentell eruierten beträchtlichen Bandlücke (optische Absorptionsmessung) von ≈ 4 eV. Wie üblich, ergibt eine LDA-Bandstrukturrechnung einen viel zu kleinen Wert für dieses *gap*, und man muß *beyond LDA*-Methoden wie LDA+U bzw. GW verwenden, um wenigstens in die Nähe der experimentellen Werte zu kommen:

	EXP	LDA	LDA+U	GW
NiO	4.0, 4.3	0.3	3.1	3.7
MnO	3.8-4.2	1.0	3.5	4.2

Noch viel problematischer stellt sich die Situation dar, wenn man die mittels ARPES gemessene Bandstruktur von NiO mit theoretischen LDA-Ergebnissen vergleicht²² (s. Abb. 18.30). Die Linien im oberen Diagramm gehören zu einer nicht-magnetischen (paramagnetischen) LDA-Rechnung, und die Punkte mit verschiedenen Symbolen sind die ARPES-Resultate. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist miserabel!

Eine Chance auf Verbesserung könnte darin bestehen, daß die Bandstrukturrechnung nicht berücksichtigt hat, was experimentell bekannt ist, nämlich daß der Grundzustand von NiO *anti-ferromagnetisch* ist. Bezieht man diese Tatsache in die LDA-Rechnung ein, so ergibt sich die theoretische Bandstruktur, welche im unteren Bild der Abb. 18.30 zu sehen ist. Wie Sie bemerken, gibt es zwar einige Verbesserungen, diese sind aber eher marginal.

Im Jahr 2005 haben Li et al.²³ versucht, die Situation dadurch zu verbessern, daß sie die NiO-Bandstruktur mit einer aufwändigen *quasiparticle* (QP)-Rechnung durchführten. Die Ergebnisse dieser Studie sind in der Abb. 18.31 zusammengefaßt: links die Ergebnisse einer konventionellen Bandstrukturrechnung [anstelle der LDA eine *generalized gradient approximation* (GGA), die nicht viel bringt], und rechts die QP-GW-Resultate. Hier

²²Z.X. Shen, R.S. List, D.S. Dessau, B.O. Wells, O. Jepsen, A.J. Arko, R. Bartlett, C.K. Shih, F. Parmigiani, J.C. Huang, and P.A.P. Lindberg, Phys. Rev. B **44**, 3604 (1991).

²³J. Li, G.M. Rignanese, and S.G. Louie, *Quasiparticle energy bands of NiO in the GW approximation*, Phys. Rev. B **71**, 193102 (2005).

zeigen sich durchaus deutliche Verbesserungen im Verhältnis von Theorie und Experiment (vor allem was den Abstand zwischen den Valenz- und Leitungsbändern betrifft), aber im Bereich der okkupierten Elektronenzustände ist die Übereinstimmung zwischen den ARPES-Messungen und der GW-Rechnung nach wie vor sehr unbefriedigend.

Die Ursache eines so spektakulären Versagens nicht nur der LDA(GGA)-Methode, sondern auch so hochentwickelter Methoden wie der GWA läßt die Vermutung zu, daß bei den besprochenen Materialien die Korrelation zwischen den Kristallelektronen so stark ist, daß die sog. *one-particle approximation*, auf der alle genannten Rechnungen beruhen, an ihre Grenzen stößt. Vermutlich müssen bei derartigen *strongly correlated materials* ganz neue Konzepte entwickelt werden, bei denen der Vielteilchen-Aspekt der Problematik noch stärker berücksichtigt wird.

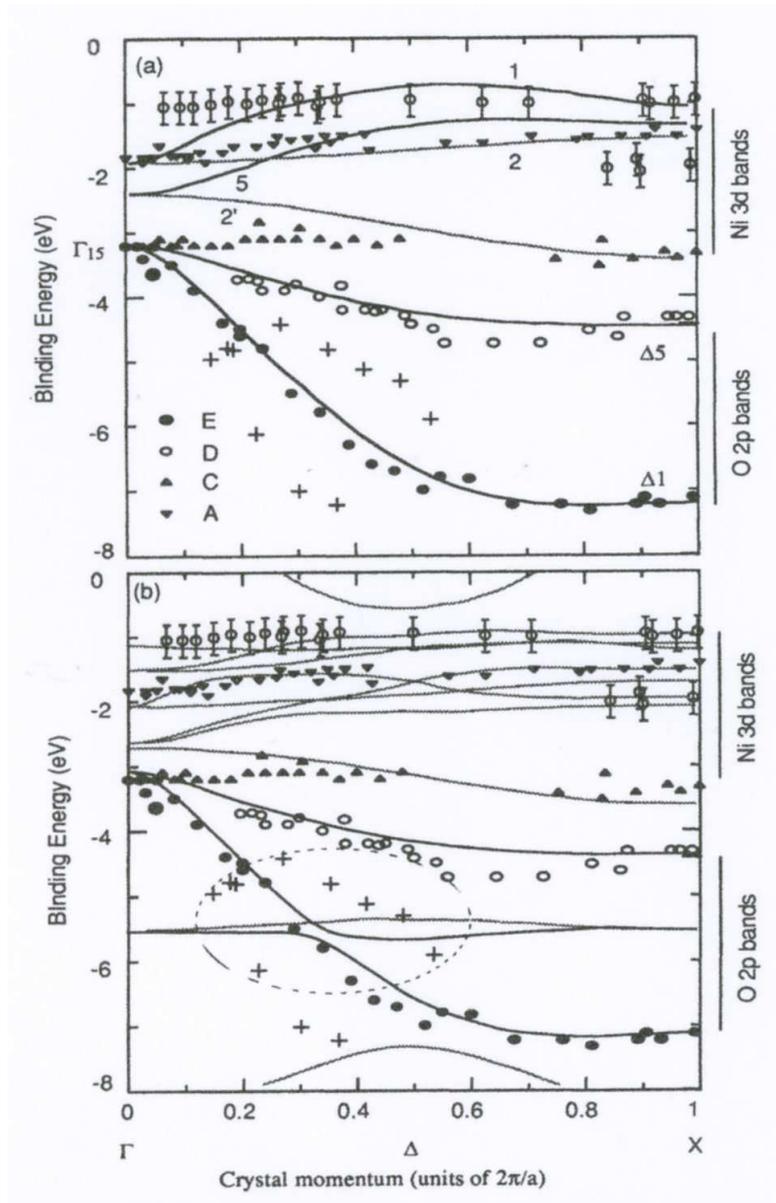


Abbildung 18.30: LDA-Bandstruktur und ARPES-Meßpunkte für NiO entlang der ΓX -Richtung. (oben) paramagnetisch, (unten) antiferromagnetisch. Erläuterung s. Text.

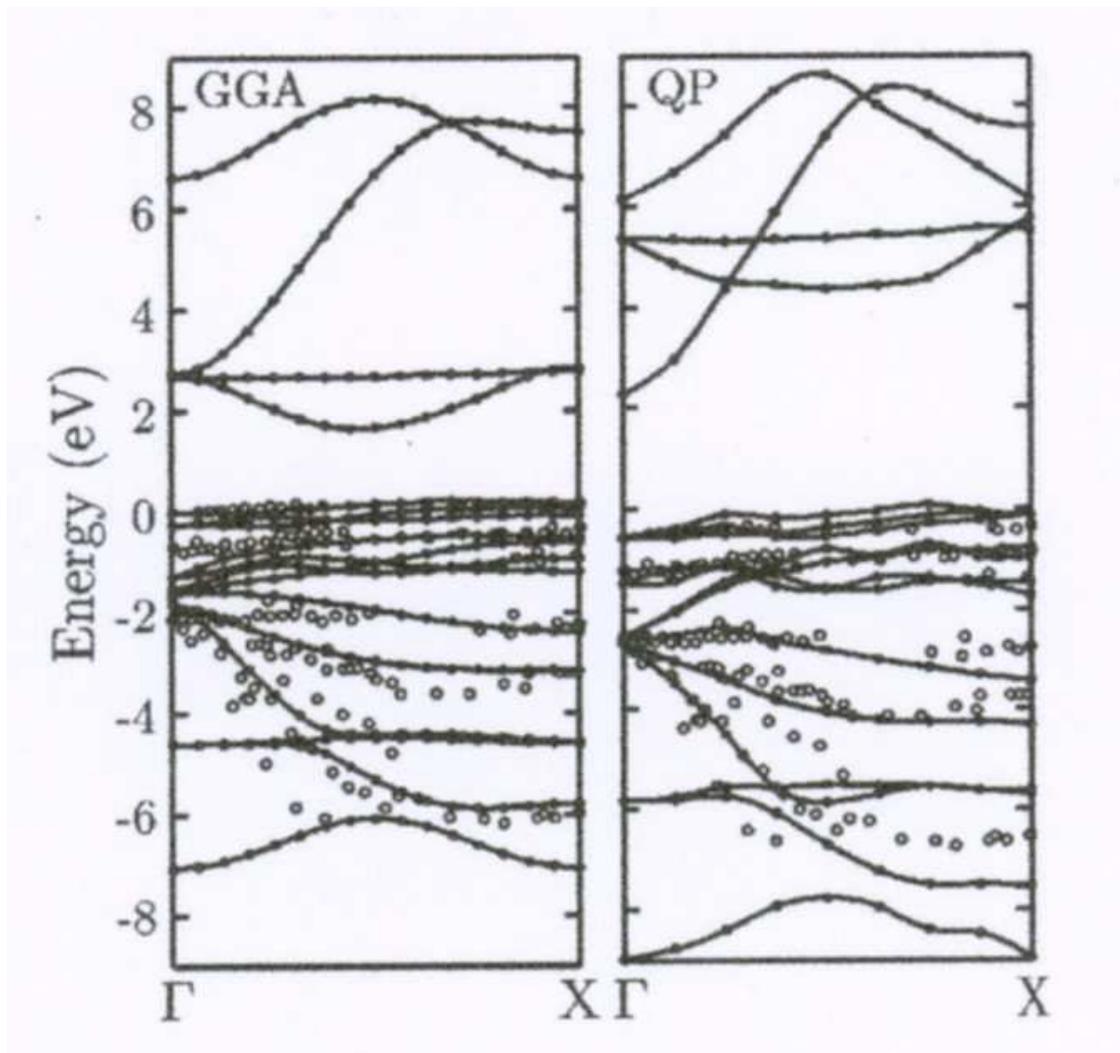


Abbildung 18.31: (Links) GGA- und (rechts) QP-GW-Bandstruktur und ARPES-Meßpunkte für NiO entlang der Γ X-Richtung. Erläuterung s. Text.

Inhaltsverzeichnis

1	Symmetrieeigenschaften des idealen Kristalls	1
1.1	Das ideale Kristallgitter	1
1.2	Symmetrien und Gruppen	4
1.3	Die Wigner–Seitz–Zelle – eine spezielle Einheitszelle	10
1.4	Das reziproke Gitter	12
1.5	Periodische Randbedingungen	13
1.6	Integrationsregeln	15
1.6.1	Fourierentwicklung gitterperiodischer Funktionen	16
1.7	Quantenmechanische Beschreibung von Kristallen	17
1.8	Symmetrieoperationen der Raumgruppe	19
1.9	Das Bloch’sche Theorem	22
1.10	Die elektronische Bandstruktur	24
1.11	Symmetrien der Bandstruktur	27
2	Die Valenzelektronen eines Metalles im Sommerfeld – Modell	30
2.1	Die Lösung der Schrödinger – Gleichung	30
2.2	Verteilung der \mathbf{k} -Zustände bezüglich ihrer Energie für $T = 0$ K	31
2.3	Die Zustandsdichte des Elektronengases	33
2.4	Emissionsspektren weicher Röntgenstrahlen	34
2.5	Verteilung der \mathbf{k} -Zustände bzgl. ihrer Energie für $T > 0$ K	35
2.6	Die Sommerfeld – Entwicklung	38
2.6.1	Analytische Näherung für $\mu(T)$	39
2.6.2	Die spezifische Wärme des Elektronengases	39
2.7	Grenzen des Sommerfeld – Modelles	43
2.8	Appendix: Die Ableitung der Sommerfeld-Formel (2.20)	46
3	Freie Valenzelektronen im idealen Kristallgitter; reduzierte Energieschemata	49
3.1	Einleitung	49
3.2	Das reduzierte Energieschema	51
3.3	Reduzierte Energieschemata von 2D und 3D Gittern	52
3.3.1	Das einfach-kubische Gitter	53
3.3.2	Das bcc und das fcc Gitter	59

4	Prototypen: E-Bandstruktur und DOS	65
4.1	Elektronen-Bandstrukturen	65
4.1.1	Relativistische Effekte: bcc Wolfram W $Z=74$	75
4.2	DOS: Zustandsdichten der Elektronen	77
5	Aufspaltung der Energiebänder; Grenzfall fast freier Elektronen	82
5.1	Allgemeines	82
5.2	Störungstheorie erster Ordnung	83
5.3	Störungstheorie zweiter Ordnung	83
5.4	Störungstheorie erster Ordnung für entartete Zustände	85
6	Die zweite Quantisierung	88
6.1	Transformation der Vielteilchen – Schrödingergleichung aus dem Orts– in den Teilchenzahlraum	89
6.2	Einführung von Feldoperatoren	101
6.3	Das Schrödinger– und das Heisenbergbild	103
7	Das Fermionenfeld in der Darstellung der zweiten Quantisierung	106
8	Das Hartree – Fock Verfahren	112
8.1	Ein Variations-Ansatz	112
8.2	Physikalische Bedeutung des Hartree – Fock – Potentials	118
8.2.1	Der Hartree – Term des Potentials	119
8.2.2	Der Fock – Term des Potentials	120
8.3	Plausibilitätserklärung zu den Begriffen direkter Term und Austauschterm	121
8.4	Anwendung des Hartree-Fock-Verfahrens auf das Modell freier Elektronen (Jellium Modell)	122
8.4.1	Die exakte Lösung der Hartree-Fock-Gleichung	122
8.4.2	Die physikalische Bedeutung des Austauschterms	126
8.4.3	Die Slater-Näherung für das Austauschpotential	128
8.5	Grundlagen der Dichtefunktional-Theorie	130
8.6	Versagen des Hartree-Fock-Verfahrens	140
8.6.1	Energie-Wellenzahl-Dispersion und Bandbreite	140
8.6.2	Zustandsdichte	142
8.6.3	Gründe für das Versagen der Hartree-Fock-Theorie	145
9	Bandstrukturmethoden	
	Entwicklung nach ebenen Wellen (PW-Methode)	146
9.1	Allgemeines	146
9.2	Die Ebene-Wellen-Basis	147
9.3	Nachteile der Entwicklung nach ebenen Wellen	149
9.3.1	Die Konvergenz der Energiebänder	149
9.3.2	Die Konvergenz der Wellenfunktionen	151
9.3.3	Zur Benennung von Elektronenbändern	154

10 Entwicklung nach orthogonalisierten ebenen Wellen (OPW - Methode).	157
10.1 Einleitung	157
10.2 Definition der Core – Funktionen	157
10.3 Orthogonalitätseigenschaften der Core-Funktionen	160
10.4 Die orthogonalisierte ebene Welle (OPW)	160
10.5 Die Säkularmatrix der OPW – Methode	162
10.6 Anwendung der OPW – Methode auf Lithium	164
11 Die Pseudopotential-Methode	170
11.1 Pseudopotentiale auf OPW-Basis	170
11.2 Eine allgemeine Bedingung für Pseudopotentiale	174
11.3 Pseudopotentiale der OPW-Familie	175
11.4 Allgemeine Pseudopotentiale	176
11.5 Anhang: Eindeutigkeitsfragen	182
12 Zellen-Methoden	183
12.1 Grundidee der Zellen-Methoden	183
12.2 Das muffin-tin Konzept	185
13 Die APW – Methode	188
13.1 Einleitung	188
13.2 Das Variationsverfahren	189
13.3 Das APW-Eigenwertproblem	191
13.3.1 Anwendbarkeit der <i>muffin-tin</i> -Näherung	193
13.4 Anhang: Die APW-Matrixelemente	201
14 Die Methode der Green’schen Funktionen (KKR–Methode)	205
14.1 Einführung	205
14.2 Das KKR-Variationsprinzip	207
14.3 Die Säkulargleichung für das <i>muffin-tin</i> Potential	207
14.3.1 KKR-Säkulargleichung aus der Streutheorie	213
14.4 Praktische Anwendung der KKR-Methode	215
14.4.1 Konvergenzverhalten	215
14.4.2 KKR: eine sehr leistungsfähige Methode	216
14.5 ’Potentialfreie Form’ der KKR-Matrixelemente	219
15 Linearisierte Zellen-Methoden	222
15.1 Die linearisierte APW-Methode LAPW	222
15.1.1 Die Full-Potential (FP)-LAPW-Methode - Relativistische Effekte	228
15.1.2 Realisationen der FP-APW-Methode	229
15.2 Die <i>linear muffin-tin orbital</i> Methode	231

16 Kristallpotential und Fermifläche	234
16.1 Vorbemerkungen	234
16.2 Grundsätzliches	234
16.3 Näherungsweise Bestimmung des Kristallpotentials	235
16.4 Selbstkonsistente Bandstruktur-Rechnungen	236
16.4.1 Das Prinzip der Quasiteilchen-Rechnung	244
16.5 Fermiflächen im reduzierten k-Raum	246
17 Die Dynamik des Kristallgitters	267
17.1 Einführende Bemerkungen	267
17.2 Die klassische Behandlung der Gitterschwingungen	267
17.2.1 Die harmonische Näherung	267
17.2.2 Beispiel 1: die zweiatomige lineare Atomkette	271
17.2.3 Beispiel 2: Gitterschwingungen eines Kristalls mit CsCl- Struktur	274
17.2.4 Gitterschwingungen realer Kristalle	278
17.3 Zweite Quantisierung der Gitterschwingungen; die Phononen .	280
17.4 Energieinhalt der Gitterschwingungen	284
17.4.1 Die Phononen-Zustandsdichte	287
17.4.2 Einstein-Näherung für optische Phononen	289
17.4.3 Debye-Näherung für akustische Phononen	289
17.4.4 Die spezifische Wärme der Phononen	292
17.4.5 Diskussion der Ergebnisse	294
17.5 Anhang: Die Hamiltonfunktion als Funktion kollektiver Para- meter	296
18 Theorie und Experiment	299
18.1 Einführung	299
18.2 Der de Haas-van Alphen-Effekt	300
18.2.1 Fermi surface of Th within Local-Density Functional Theory	309
18.2.2 Angle-resolved de Haas-van Alphen study of SrRuO ₃ .	311
18.3 Streuexperimente	313
18.3.1 Einführung	313
18.3.2 Die elastische Streuung	314
18.3.3 Der Strukturfaktor	322
18.3.4 Der Debye-Waller Faktor	325
18.4 Phononenspektroskopie	327
18.4.1 Inelastische Neutronenstrahlung	330
18.5 Photoemissions-Spektroskopie	334
18.5.1 Einleitung	334
18.5.2 Angle-resolved photoemission	337
18.5.3 Die Bedeutung von ARPES und IARPES	345