

4. Gitterschwingungen und Phononen

4.1 Die eindimensionale Kette

Das Gitter eines Festkörpers ist dadurch definiert dass die Atome sich an der Stelle befinden, welche die Gesamtenergie der Anordnung minimiert. Dies ist deshalb die Position, die sie - abgesehen von der Nullpunktsbewegung - am absoluten Nullpunkt einnehmen. Bei endlichen Temperaturen hingegen können sie aus dieser Position ausgelenkt sein und damit eine höhere Energie besitzen. Die rücktreibende Kraft des Potentials führt dann zu einer Oszillationsbewegung.

Wir entwickeln das Potential eines einzelnen Atoms in der Zeichnung Umgebung seiner Ruhelage als

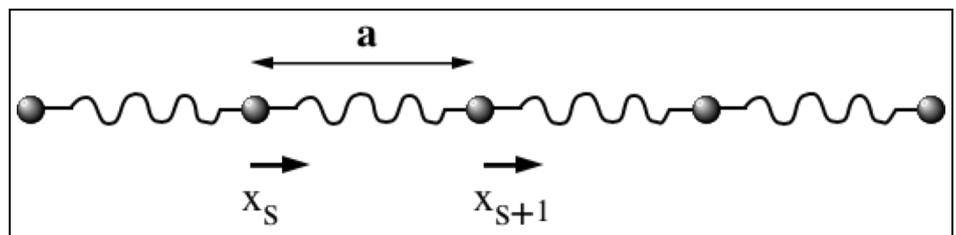
$$U = U_0 + U_1 x + U_2 x^2 + \dots ,$$

wobei x die Auslenkung aus der Ruhelage x_0 bezeichnet. Die Ruhelage ist aber gerade dadurch definiert dass der lineare Term verschwindet, sodass gilt $U_1 = 0$. Die Kraft, welche auf das Atom wirkt ist demnach

$$F = - dU/dx = -2 U_2 x .$$

Diese Form entspricht dem Hooke'schen Gesetz.

Als einfachstes Modell für die Bewegung von Atomen in einem Festkörper betrachten wir zunächst die eindimensionale



Kette. Die darin enthaltenen Atome seien über Federn aneinander gekoppelt. Wichtig ist nun aber, dass in der Kette die Kraft, die auf ein Atom wirkt, nicht nur von seiner eigenen Position, sondern auch von der seiner Nachbaratome abhängt. Für eine einatomige Basis gilt

$$M \ddot{x}_s = C(x_{s+1} + x_{s-1} - 2 x_s) ,$$

wobei C die Kraftkonstante und M die atomare Masse beschreibt.

Da ein Atom mehrere nächste Nachbarn besitzt wirkt die Auslenkung eines Atoms aus der Ruhelage immer auch auf mehrere andere Atome. Dies führt dazu dass die Auslenkung nicht auf einem Atom lokalisiert bleiben kann. Wir suchen jetzt die Eigenfunktionen dieser Bewegungsgleichungen, also diejenigen Lösungen dieser Bewegungsgleichung, die eine harmonische Zeitabhängigkeit aufweisen. Wir machen den Ansatz

$$x_s = X_0 \exp(i k s a) \exp(-i \omega t) ,$$

Zeichnung

also eine harmonische ebene Welle. Durch Einsetzen in die Bewegungsgleichung erhalten wir

$$- M \omega^2 x_s = C(\exp(i k a) + \exp(-i k a) - 2) x_s .$$

Wir dividieren durch $- M x_s$ und ersetzen die Exponentialfunktionen durch die trigonometrischen und erhalten

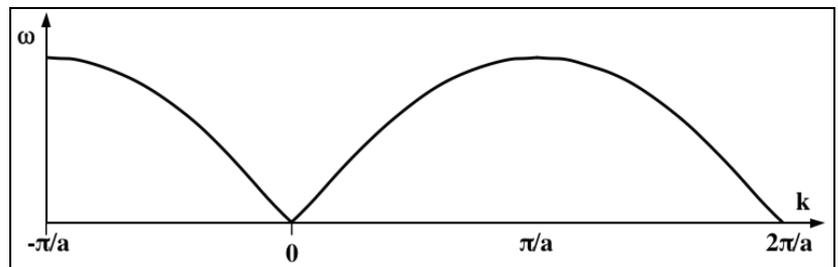
$$\omega^2 = 2(C/M)(1 - \cos(k a)) = 4(C/M) \sin^2(ka/2) .$$

Daraus erhalten wir

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| .$$

Jedes Wertepaar (k, ω) charakterisiert eine Gitterschwingung. Innerhalb der harmonischen Näherung sind diese Schwingungen unabhängig voneinander. In einem unendlichen Kristall sind diese Werte kontinuierlich. In einem endlichen Kristall gibt es $3N$ diskrete Moden, wobei N die Anzahl der Einheitszellen des Kristalls darstellt.

Die Beziehung zwischen k und ω , welche als Dispersionsrelation bezeichnet wird, ist in der nebenstehenden Figur eingezeichnet. Für kleine Wellenvektoren, also grosse Wellenlängen geht die Frequenz gegen Null. Hier gilt:



$$\omega \approx \sqrt{\frac{C}{M}} |ka| .$$

Die Atome schwingen hier praktisch in Phase. Anders sieht es beim Wellenvektor $k = \pi/a$ aus. Hier sind benachbarte Atome gerade in Gegenphase. Wenn wir zu noch grösseren Wellenvektoren, also kürzeren Wellenlängen gehen, so wird die Auslenkungsdifferenz zwischen benachbarten Atomen wieder kleiner. Dies äussert sich auch in der Frequenz, wie man in der Dispersionsrelation erkennen kann. Offenbar ist die Frequenzabhängigkeit periodisch in k , mit Periode $2\pi/a$. Dies ist eine direkte Konsequenz des periodischen Gitters: Es ist physikalisch nicht möglich, Schwingungen zu unterscheiden, deren Wellenvektor sich um $2\pi/a$ unterscheidet. Anders ausgedrückt: die Position zweier Atome ist identisch wenn ihre Phasendifferenz $\pi/2$ oder $5\pi/2$ ist.

Physikalisch von Bedeutung ist

Folie Wellen / Sampling Theorem

deshalb nur der Bereich zwischen $-\pi/2a < k < \pi/2a$. Bei der Einführung des reziproken Gitters haben wir den Bereich $-\pi/2a \leq k \leq \pi/a$ als die erste Brillouin-Zone kennengelernt.

Wir bestimmen die Gruppengeschwindigkeit als die Ableitung

$$v_G = d\omega/dk = a \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \right|.$$

Für sehr kleine Wellenvektoren, d.h. sehr grosse Wellenlängen geht die Frequenz linear gegen null. In diesem Bereich ist die Gruppengeschwindigkeit offenbar konstant. In diesem Bereich ist die Wellenlänge sehr viel grösser als die Gitterkonstante, sodass die diskrete Natur des Gitters hier keine Rolle spielt. Wir können die Schwingungen der Kristalle in diesem Bereich deshalb auch gut mit Hilfe eines kontinuierlichen Modells beschreiben. In diesem Bereich gibt es keine Dispersion, d.h. die Phasengeschwindigkeit und die Gruppengeschwindigkeit sind gleich.

Dies ist der Bereich der akustischen Wellen. Typische Schallgeschwindigkeiten in Festkörpern liegen bei $v_G \approx 4000$ m/sec. Mit einer typischen Einheitszellen-Grösse von $2 \cdot 10^{-10}$ m wird die Wellenlänge $\lambda_{\text{Min}} = 4 \cdot 10^{-10}$ m. Damit erhalten wir eine maximale Schwingungsfrequenz $\nu_{\text{Max}} \approx v_G/\lambda_{\text{Min}} = 10^{13}$ Hz.

An den Grenzen der ersten Brillouin-Zone hingegen, bei $k=\pi/a$, geht die Gruppengeschwindigkeit gegen null, d.h. es wird keine Energie mehr transportiert. Dies lässt sich leicht verstehen wenn wir berücksichtigen dass an diesem Punkt die Bragg-Bedingung erfüllt ist: In der allgemeinen Beziehung

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

setzen wir $d=a$, $n=1$, $\theta=\pi/2$ und erhalten

$$2 a = \lambda = 2\pi/k \quad \text{oder} \quad k = \pi/a$$

Das bedeutet dass die einfallende Welle am Gitter sehr effizient reflektiert wird. Die einfallende Welle und die reflektierte Welle bilden zusammen eine stehende Welle bei der die um eine Elementarzelle getrennten Atome jeweils um 180° ausser Phase sind.

Die hier betrachtete Bewegung entlang der Kette ist nicht die einzige Möglichkeit. Zusätzlich gibt es die Möglichkeit dass die Atome senkrecht zur Kette ausgelenkt werden. Da ein Atom drei Freiheitsgrade besitzt gibt es pro Atom 3 Arten von Gitterschwingungen, nämlich ein in Richtung der Kette und zwei senkrecht dazu. Die bisher behandelte wird als longitudinal bezeichnet, die andern beiden als transversal.

4.2 Kontinuumsmechanik: Spannung und Dehnung

Für den Übergang zu dreidimensionalen Körpern betrachten wir zunächst die klassische Kontinuumsmechanik. Man beschreibt die Veränderung eines Volumenelementes unter dem Einfluss äusserer Kräfte mit Hilfe der drei Grössen Dehnung, Scherung und Kompression. Jede dieser Veränderung kann als das Resultat einer äusseren Kraft dargestellt werden. Bei der Dehnung ist dies die Spannung

Folie: Dehnung, Scherung, Kompression

$$\sigma_D = F_D/A ,$$

also die Normalkraft pro Flächeneinheit. Bei der Scherung ist die entsprechende Grösse die Scherspannung

$$\sigma_S = F_S/A ,$$

also die parallele Kraft pro Flächeneinheit. Die Kompression ist das Resultat eines isotropen Drucks.

Für kleine Auslenkungen gilt auch in Festkörpern eine verallgemeinerte Version des Hooke'schen Gesetzes

$$\sigma_D = C \Delta l/l$$

für die Dehnung, mit C dem Elastizitätsmodul. Für die Scherung gilt analog

$$\sigma_S = G \Delta x / l$$

und für die Kompression

$$p = - B \Delta V/V .$$

In allen drei Fällen ist also die Reaktion des Körpers linear im äusseren Feld.

Dies ist allgemein der Fall in der Nähe des Gleichgewichts, da dies der erste Term in der Taylorreihe darstellt. Für grössere Auslenkungen wird die Reaktion nichtlinear; dies entspricht auf der Stufe der Gitterschwingungen dem Auftreten anharmonischer Effekte: in beiden Fällen spielen die Terme der Ordnung >2 in der Taylorreihe des Potentials eine Rolle. Die Reaktion des Körpers bleibt zunächst elastisch, d.h. der Körper geht nach Abklingen der äusseren Einwirkungen in den ursprünglichen Zustand zurück, aber für noch stärkere Kräfte folgt eine plastische Reaktion, also eine irreversible Verformung. Auf mikroskopischer Ebene

Zeichnung elastischer / plastischer Bereich

entsprechen elastische Verformungen einer entsprechenden Verformung auf atomarer Ebene, während bei plastischen Verformungen Bindungen gebrochen werden.

Für das Verständnis der Gitterschwingungen können wir uns auf den elastischen Bereich beschränken. Um eine allgemeine Verformung zu beschreiben muss man jedem Punkt P des Körpers in seiner Ruhelage einen Punkt P' des deformierten Körpers zuordnen. Der Vektor $u = (\xi, \eta, \zeta)$, der diese Translation beschreibt hängt selber von der Position im Raum ab. Es ist sinnvoll, ihn in verschiedene Komponenten aufzuteilen. Seit Helmholtz benutzt man dafür eine Verschiebung (Translation), eine Rotation, und drei orthogonale Dehnungen. Wir interessieren uns hier nur für die letztere Komponente. Sie wird durch den Dehnungs- oder Verzerrungstensor \tilde{e}

$$\tilde{e} = \begin{pmatrix} e_{xx} & \frac{1}{2}e_{xy} & \frac{1}{2}e_{xz} \\ \frac{1}{2}e_{xy} & e_{yy} & \frac{1}{2}e_{yz} \\ \frac{1}{2}e_{xz} & \frac{1}{2}e_{yz} & e_{zz} \end{pmatrix}$$

beschrieben. Dies ist ein symmetrischer Tensor mit 6 unabhängigen Elementen. Die Diagonalelemente

$$e_{xx} = d\xi/dx; \quad e_{yy} = d\eta/dy; \quad e_{zz} = d\zeta/dz$$

beschreiben wie die Verschiebung parallel zur entsprechenden Koordinate entlang der Achse zunimmt. Die Ausserdiagonalelemente

$$e_{xy} = e_{yx} = d\xi/dy + d\eta/dx; \quad e_{yz} = e_{zy} = d\eta/dz + d\zeta/dy; \quad e_{xz} = e_{zx} = d\xi/dz + d\zeta/dx$$

beschreiben die Zunahme der Verschiebung parallel zu einer Richtung senkrecht zur Verschiebung. Die Faktoren $\frac{1}{2}$ werden z.T. auch in die Definition der Tensorelemente einbezogen. Der zugehörige antisymmetrische Tensor beschreibt eine Rotation.

Mit Hilfe dieses Tensors kann der Dehnungsanteil der Verformung im linearen Bereich geschrieben werden als

$$\dot{u}(\dot{r}) = \tilde{e} \cdot \dot{r}$$

Wie bei jedem symmetrischen Tensor zweiter Stufe existiert ein ausgezeichnetes Koordinatensystem in dem dieser Tensor diagonal wird. Die Diagonalelemente in dieser Form geben gerade die Dehnung in Achsenrichtung an. Ein Punkt, der auf einer der Hauptachsen liegt, bleibt also auch unter der Dehnung auf dieser Achse. Dies bedeutet insbesondere, dass in diesem Koordinatensystem keine Scherdehnung auftritt; diese wird durch die Ausserdiagonalelemente beschrieben. Die Beschreibung einer Verformung als Dehnung oder Scherung ist somit abhängig vom Koordinatensystem. Die Spur dieses

Tensors, also die Summe der Diagonalelemente beschreibt gerade die relative Volumenänderung. Allgemein ist die Spur unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems, wie es für eine Volumenänderung sein sollte. Der Tensor selber ist natürlich auch vom Ort abhängig, stellt also ein Tensorfeld dar.

Neben dem Dehnungs-, resp. Verzerrungstensor benötigen wir eine weitere wichtige Grösse, den Spannungstensor $\vec{\sigma}$. Wie oben gezeigt können in jeder Achsenrichtung eine Zug- und zwei Scherspannungen existieren. Insgesamt erhalten wir damit die 9 Komponenten eines Tensors zweiter Stufe. Aus der Bedingung dass der Körper statisch sein soll ergeben sich drei Symmetriebedingungen, nämlich dass $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$. Die 6 verbleibenden Elemente bilden einen symmetrischen Tensor

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

Die Spur dieses Tensors gibt wiederum den isotropen Anteil der äusseren Kraft an, also den hydrostatischen Druck.

4.3 Wellenausbreitung in einem anisotropen Kontinuum

Die Erweiterung des Hooke'schen Gesetzes auf drei Dimensionen ergibt nun eine lineare Beziehung zwischen dem Spannungs- und dem Dehnungstensor. Sie wird geschrieben als

$$\vec{\sigma} = \vec{C} \cdot \vec{\epsilon} ,$$

wobei das verallgemeinerte Elastizitätsmodul \vec{C} einen Tensor vierter Stufe darstellt. Die 82 Elemente eines Tensors vierter Stufe werden aber durch Symmetriebeziehungen stark reduziert. So enthalten ja die Tensoren $\vec{\sigma}$ und $\vec{\epsilon}$ nur je 6 Elemente.

Ausserdem ist \vec{C} selbst ein symmetrischer Tensor, wodurch die maximale Anzahl unabhängiger Elemente auf 21 absinkt.

Folie C_{ik} (kubisch)

Man schreibt diese Elemente üblicherweise in der Basis der 6 unabhängigen Elemente der Tensoren zweiter Stufe, hier am Beispiel des Elastizitätstensors für einen kubischen Kristall.

In einem Kristall mit Symmetrie sinkt die Zahl unabhängiger Elemente weiter, bis auf ein Minimum von 3 in einem kubischen System, resp. 2 im isotropen Fall.

Folie Kristallsysteme

Der elastische Tensor bestimmt nun die Wellenausbreitung im Festkörper. Er ersetzt die skalare Kraftkonstante der 1-dimensionalen Bewegungsgleichung.

Dies ist die Bewegungsgleichung für den Fall dass in einem kubischen Kristall eine Kraft in x-Richtung wirkt. Eine Lösung dafür erhalten wir durch den Ansatz einer ebenen Welle

Folie Bewegungsgleichung

$$\xi_1 = \xi_0 \exp(i(kx - \Omega t)),$$

also einer Longitudinalwelle in x-Richtung. Für die Geschwindigkeit dieser Welle erhält man

$$v_l = (C_{11}/\rho)^{1/2},$$

also das analoge zur eindimensionalen Welle: die Geschwindigkeit ist jetzt gleich der Wurzel aus dem Quotienten von Elastizitätsmodul und Dichte. Für den Fall einer Transversalwelle in y-Richtung wird die Geschwindigkeit zu

$$v_t = (C_{44}/\rho)^{1/2}.$$

Hier übernimmt also anstelle des Elements C_{11} dasjenige Element des Elastizitätstensors die Funktion der Kraftkonstanten, welche die Ausserdiagonalelemente von Dehnungs- und Spannungstensor miteinander koppelt. Dies ist eine direkte Konsequenz davon dass eine Transversalwelle Scherspannungen erzeugt, während bei einer reinen Longitudinalwelle nur Schubspannungen auftreten.

Für jeden Wellenvektoren existieren drei linear unabhängige Polarisationen. Im allgemeinen sind die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der drei Polarisationen unterschiedlich, wie in diesem Fall einer Welle in Richtung (110).

Folie L/T

Diese Behandlung der Schwingungen mit Hilfe der Kontinuumsmechanik ist möglich solange die Wellenlängen gross

Folie Netzebenen

sind im Vergleich zur Grösse der Einheitszelle. In einem dreidimensionalen Gitter findet man die gleiche Art von Schwingungen. Allerdings werden hier nicht mehr einzelne Atome ausgelenkt wie im eindimensionalen Fall, oder Volumenelemente wie im kontinuierlichen Fall, sondern ganze Netzebenen. Die Eigenmoden des dreidimensionalen Gitters bestehen aus der Auslenkung von Netzebenen entweder parallel oder senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Allerdings stimmt dies nur dann exakt wenn der Wellenvektor parallel zu einer Symmetrieachse des Gitters liegt - beim kubischen Gitter beispielsweise entlang der (100), (110), oder (111) Richtung. Im allgemeinen Fall bewegen sich die Gitteratome weder senkrecht noch parallel zur Ausbreitungsrichtung, sondern besitzen sowohl longitudinale wie auch transversale Komponenten. Dies führt auch dazu, dass der Energietransport nicht in Richtung des Wellenvektors läuft.

Weil für jede Ausbreitungsrichtung andere Komponenten des Elastizitätstensors die Schallgeschwindigkeit bestimmen ist die Schallgeschwindigkeit in einem Kristall

Folie: Ausbreitungsrichtung

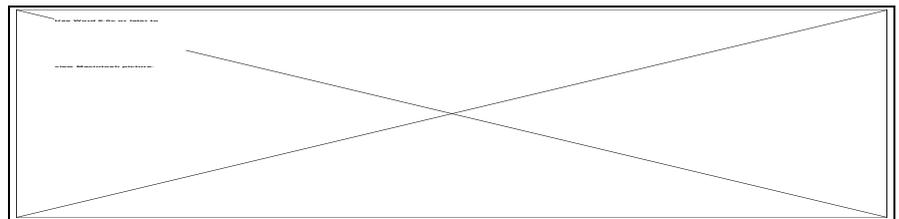
anisotrop. In der Figur stellt die Kurve für eine bestimmte Frequenz ω die Länge des zugehörigen Wellenvektors k als Funktion der Richtung dar. Die Schallgeschwindigkeit $v_G = d\omega/dk = \omega/k$ ist indirekt proportional zur Länge dieser Vektoren. Diese Kurve, die man sich als dreidimensionale Oberfläche im Raum vorstellen muss, wird deshalb als „Langsamkeitsoberfläche“ bezeichnet. Die Ausbreitungsrichtung des Schalls steht senkrecht auf dieser Fläche. Dies zeigt dass auch die Richtung der Schallausbreitung nicht parallel zum Wellenvektor ist, ausser bei speziellen Richtungen mit hoher Symmetrie.

Seit neuestem kann man die Schallausbreitung in einem Festkörper direkt sichtbar machen. Dazu regt man mit einem Laser an einer Stelle eines Kristalls kurzfristig akustische Schwingungen an und beobachtet auf der Rückseite des Kristalls die dadurch induzierten Auslenkungen. Man sieht deutlich wie die Anisotropie des Kristalls zu einer nichtsphärischen Schallausbreitung führt.

Folie: Schallausbreitung im Festkörper

4.4 Zweiatomige Basis

Wir betrachten als nächstes den Fall von zwei unterschiedlichen Atomen pro Elementarzelle. Dieser Fall hat keine Entsprechung im Kontinuums-Modell.



Für die beiden Atomsorten gelten die Bewegungsgleichungen

$$M_1 \ddot{u}_s = C(v_s + v_{s-1} - 2 u_s) , \quad M_2 \ddot{v}_s = C(u_{s+1} + u_s - 2 v_s) .$$

Als Lösungsansatz wählen wir

$$u_s = U_0 \exp(i k s a) \exp(-i \omega t) , \quad v_s = V_0 \exp(i k (s - \frac{1}{2}) a) \exp(-i \omega t) .$$

Wir betrachten also eine Welle bei der die beiden Atomsorten unterschiedlich stark, jedoch mit der gleichen Frequenz und dem gleichen Wellenvektor ausgelenkt werden (sonst wäre es keine Welle). Durch Einsetzen erhalten wir

$$- M_1 \omega^2 U_0 = 2 C V_0 \cos(k a/2) - 2 C U_0$$

$$- M_2 \omega^2 V_0 = 2 C U_0 \cos(k a/2) - 2 C V_0 .$$

Diese Gleichungen sind homogen und linear und wir haben drei Unbekannte (ω , U_0 , V_0). Eine Lösung existiert nur wenn die Determinante des Gleichungssystems verschwindet, d.h.

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -2C \cos(ka/2) \\ -2C \cos(ka/2) & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

oder

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2 C (M_1 + M_2) \omega^2 + 4 C^2 (1 - \cos^2(ka/2)) = 0 =$$

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2 C (M_1 + M_2) \omega^2 + 4 C^2 (\sin^2(ka/2)) = 0 \quad .$$

Wir betrachten dies als eine quadratische Gleichung für ω^2 . Die allgemeine Lösung ist

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

Wir betrachten zunächst den Grenzfall grosser Wellenlängen, also $ka \ll 1$. Dann können wir die Frequenz annähern als

$$\begin{aligned} \omega^2 &\approx C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{k^2 a^2}{M_1 M_2}} \approx \\ &C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) - \frac{k^2 a^2}{2 M_1 M_2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right] = \\ &C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) - \frac{k^2 a^2}{2(M_1 + M_2)} \right] \end{aligned}$$

Für das negative Vorzeichen erhalten wir

$$\omega_a^2 \cong \frac{1}{2} k^2 a^2 C / (M_1 + M_2) \quad \text{oder} \quad \omega_a \cong k a \sqrt{\frac{C}{2(M_1 + M_2)}}$$

Dies entspricht genau dem Resultat das wir erwarten würden, wenn beide Massen identisch wären, jeweils mit der Masse $(M_1 + M_2)/2$. Die Amplituden werden dann zu

$$- M_1 \omega^2 U_0 = 2 C V_0 - 2 C U_0$$

$$- M_2 \omega^2 V_0 = 2 C U_0 - 2 C V_0 .$$

Da $\omega \rightarrow 0$ muss die Auslenkung der beiden Massen etwa identisch sein,

$$U_0 \cong V_0 .$$

Diese Schwingung entspricht somit weitgehend

Zeichnung akustischer Ast

dem Fall identischer Massen.

Der zweite Lösungsast ergibt sich aus dem +-Zeichen der Frequenz. Wir erhalten

$$\omega_0^2 \cong 2C(1/M_1 + 1/M_2)$$

Interessant ist dass hier die Frequenz hoch ist, auch für sehr kleine Wellenvektoren. Dies wird erst verständlich wenn wir uns auch die Auslenkungen anschauen. Es gilt

$$- M_1 2C(1/M_1 + 1/M_2) U_0 = 2 C V_0 - 2 C U_0$$

$$- M_2 2C(1/M_1 + 1/M_2) V_0 = 2 C U_0 - 2 C V_0$$

oder

$$U_0/V_0 \cong -M_2/M_1 ,$$

d.h. die beiden Atomsorten **Folie Opt. / akustische Schwingungen** bewegen sich gegenphasig und die Frequenz ist gegeben durch die Kraftkonstante und die reduzierte Masse. Wir haben also wiederum eine Art stehende Welle vorliegen. Diese Art von Schwingungen unterscheidet sich aber wesentlich von den Schwingungen die wir aus dem einatomigen Gitter kennen, insbesondere wenn die beiden Atomsorten unterschiedlich geladene Ionen darstellen: in diesem Fall wird im Kristall ein oszillierendes elektrisches Dipolmoment angeregt. Dieser Schwingungstyp wird deshalb als optischer Ast bezeichnet. Im Gegensatz dazu wird der niederfrequente Ast akustischer Ast genannt.

Interessant ist auch die Frequenz am Rand der Brillouin-Zone. Für $k = \pi/a$ erhalten wir

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

sodass

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_1}, \frac{2C}{M_2} .$$

Die Amplituden sind gegeben durch

$$M_1 \omega^2 U_0 = 2 C U_0$$

$$M_2 \omega^2 V_0 = 2 C V_0 .$$

Dies ergibt für $\omega^2 = 2C/M_1$

$$2 C U_0 = 2 C U_0$$

$$2 C M_2 / M_1 V_0 = 2 C V_0 .$$

oder

$$V_0 = 0, U_0 = \text{beliebig}$$

Für $\omega^2 = 2C/M_2$ erhalten wir analog

$$U_0 = 0, V_0 = \text{beliebig} .$$

Offenbar schwingen die beiden Atomsorten hier unabhängig voneinander. Je eine Atomsorte wird nicht ausgelenkt. Wie die Dispersionsrelationen zeigen gibt es einen Bereich zwischen den beiden Zweigen, wo keine Schwingungsfrequenzen auftreten. Dieser sogenannte "verbotene" Bereich hängt von den unterschiedlichen Massen ab.

Folie Dispersionsrelationen

Wenn die beiden Massen identisch sind verschwindet dieser verbotene Bereich, die beiden Äste berühren sich am Rand der Brillouin-Zone. Diese Situation entspricht aber gerade dem Fall einer zweiatomigen Basis, also einem nicht-primitiven Gitter. Das bedeutet dass die erste Brillouinzone eigentlich doppelt so gross ist, wenn wir das primitive Gitter im direkten Raum betrachten. Durch die Wahl eines nicht primitiven Gitters wird ein Teil des Kurvenverlaufs gefaltet und erscheint als optischer Ast.

4.5 Phononen

Wie beim harmonischen Oszillator können die Gitterschwingungen in diskrete Zustände angeregt werden. Die Energie der entsprechenden Zustände beträgt

$$E = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega .$$

Die ganze Zahl n indiziert die Anzahl Phononen in dieser Mode. Der Term $\frac{1}{2}$ zeigt an, dass immer eine Nullpunktsenergie existiert.

Gemäss der Beziehung von deBroglie kann man den Phononen einen Impuls $p = \hbar k$ zuordnen. Es ist aber wichtig zu realisieren, dass es sich hierbei nicht um einen physikalischen Impuls der Gitteratome handelt.

Wie man sich leicht überzeugen kann ist dieser für alle Anregungen gleich null, ausser wenn $k = 0$. Es ist aber trotzdem nützlich, diese Grösse als Impuls zu betrachten und man bezeichnet sie häufig als Kristallimpuls. Auf diese Weise kann man z.B. inelastische Streuung von Photonen

Zeichnung Welle

erklären, bei denen die Impulserhaltung gilt sofern man den Kristallimpuls des gestreuten Phonons berücksichtigt.

Phononen können angeregt werden durch inelastische Neutronenstreuung. Bekanntlich wechselwirken Neutronen mit den Atomkernen. Die Impulserhaltung fordert

$$\vec{k} + \vec{G} = \vec{k}' \pm \vec{K} ,$$

wobei \vec{k} , \vec{k}' die Wellenvektoren des einfallenden, resp. gestreuten Neutrons bezeichnen, \vec{G} einen Gittervektor, und \vec{K} den Wellenvektor eines Phonons. Der Gittervektor kann immer so gewählt werden dass \vec{K} in der ersten Brillouin Zone liegt. Das Vorzeichen ist positiv wenn ein Phonon erzeugt, negativ wenn eines vernichtet wird. Natürlich muss gleichzeitig die Energieerhaltung gewährleistet sein, d.h. die Energie des Phonons muss vom Neutron aufgenommen, resp. abgegeben werden.

Die gleichzeitige Änderung von Energie und Impuls kann dazu benutzt werden, die oben skizzierten Dispersionsrelationen zu messen. Dafür sind langsame Neutronen ideal geeignet, da sowohl ihr Impuls, wie auch ihre Energie im Bereich der Phononen liegen. Eine solche Messung benutzt z.B. ein sog. Dreiachsenspektrometer.

Diese drei Achsen entsprechen dem **Folie Dreiachsenspektrometer** Monochromator, welcher Energie und Impuls der einfallenden Neutronen bestimmt, der Probe, wo die inelastische Streuung stattfindet, sowie dem Analysator, wo Energie und Impuls der gestreuten Neutronen gemessen werden. Wie bereits im Falle der einatomigen Basis erwähnt erhält man jeweils drei unterschiedliche Phononenarten, einen longitudinalen Ast, bei dem die Atome in Richtung des Wellenvektors ausgelenkt werden, sowie zwei transversale Äste, bei denen die Auslenkung senkrecht zum Wellenvektor ist. Die Frequenz aller drei Äste ist i.a. verschieden. Aufgrund der Kristallsymmetrie können aber die beiden transversalen Äste entartet sein. Diese Messpunkte stellen die Dispersionsrelation von Al dar, im rechten Bild für den Fall wo der Wellenvektor parallel zur 101 Richtung ist, also zu einer Flächendiagonale der Einheitszelle, im linken Bild parallel zur x-Achse, wo die Kristallsymmetrie verlangt, dass die beiden Transversalwellen entartet sind.

Im Fall einer Zweiatomigen Basis kommen **Folie Dispersion in KBr** zusätzlich drei optische Phononenzweige dazu.

Natürlich kann ein Material beliebig viele Atome pro **Folie Naphthalin** Einheitszelle enthalten. Allgemein kommen pro Atom drei zusätzliche Phononenzweige dazu.. Dies ist hier für Naphthalin gezeigt.

4.6 Energie der Gitterschwingungen

Wir möchten zunächst den Energieinhalt einer einzelnen Gitterschwingung bei der Temperatur T berechnen. Dafür gehen wir aus von der Boltzmann-Verteilung, welche das Verhältnis der Besetzungszahlen zweier benachbarter Zustände beschreibt

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

Die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Zustand mit n Phononen ist damit

$$N_n / \sum_s N_s = \exp(-n \hbar\omega/k_B T) / \sum_s \exp(-s \hbar\omega/k_B T)$$

und die mittlere Anregung

$$\langle n \rangle = \sum_s s N_s / \sum_s N_s = \sum_s s \exp(-s \hbar\omega/k_B T) / \sum_s \exp(-s \hbar\omega/k_B T) .$$

Wir benutzen die Abkürzung $x = \exp(-\hbar\omega/k_B T)$, sodass

$$\langle n \rangle = \sum_s s x^s / \sum_s x^s$$

Wir benutzen folgende Summenformeln:

$$\sum_s x^s = \text{geometrische Reihe} = 1/(1-x) ;$$

$$\sum_s s x^s = x \frac{d}{dx} \sum_s x^s = x \frac{d}{dx} (1/(1-x)) = x/(1-x)^2$$

und damit

$$\sum_s s x^s / \sum_s x^s = (x/(1-x)^2) / (1/(1-x)) = x/(1-x)$$

Damit erhalten wir für die mittlere Anregung

$$\langle n \rangle = x/(1-x) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1} .$$

Dies ist die Planck-Verteilung. Die mittlere Energie einer Gitterschwingung beträgt damit

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1} .$$

Für hohe Temperaturen, $T \gg \hbar\omega/k_B$ können wir die Exponentialfunktion entwickeln und erhalten

$$\langle n \rangle = \frac{k_B T}{\hbar \omega}$$

d.h. die mittlere Phononenzahl ist - bei hohen Temperaturen - proportional zur Temperatur. Dies stimmt auch überein mit dem semiklassischen Äquipartitionsprinzip.

Um die gesamte in Kristallschwingungen gespeicherte Energie zu berechnen müssen wir über sämtliche Schwingungsfreiheitsgrade summieren. Wie bereits erwähnt gehören zu jedem Wellenvektor 3 Polarisationsfreiheitsgrade. Insgesamt müssen im Kristall pro Atom 3 Schwingungsmoden existieren. Die Summe über alle Freiheitsgrade wird am besten als Integral über eine kontinuierliche Verteilung geschrieben

$$U = \int d\omega D_\lambda(\omega) \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1} ,$$

wobei $D_\lambda(\omega)$ die Zustandsdichte bezeichnet, also die Anzahl Zustände deren Energie zwischen ω und $\omega + d\omega$ liegt. Für die Berechnung dieser Grösse betrachten wir zunächst die Zustandsdichte im k-Raum.

Dazu verlangt man, dass die Schwingungen im direkten Raum **Zeichnung Zustände im k-Raum** periodisch sind, mit einer Periode $L = N a$, $N \gg 1$. Dies bedeutet, dass im reziproken Raum nur Wellenvektoren mit $k_{x,y,z} = \pm 2n\pi/L$ mit $n = 0, 1, \dots, N$ vorkommen können. Die Zustandsdichte (pro Polarisation) im k-Raum wird damit

$$\frac{1}{(2\pi/L)^3} = V/(8\pi^3)$$

mit $V = L^3$ dem Volumen des betrachteten Kristallvolumens. Die Dichte ist somit konstant und proportional zum Volumen des Kristalls.

Die gesamte Zahl von Zuständen, deren Wellenvektor kleiner als k ist ergibt sich damit aus der konstanten Dichte multipliziert mit dem Volumen einer Kugel mit Radius k zu

$$N(k) = (L/2\pi)^3 (4\pi k^3/3) = k^3 V/(6\pi^2)$$

Die Zustandsdichte im Frequenzraum erhalten wir durch Ableitung nach ω

$$D(\omega) = dN(\omega)/d\omega = dN(k)/dk dk/d\omega = V k^2/2\pi^2 dk/d\omega$$

Wir können also die Zustandsdichte und damit den Energieinhalt und die spezifische Wärme berechnen wenn wir die Dispersionrelation $\omega(k)$ kennen.

4.7 Debye-Modell der Spezifischen Wärme

Die Debye-Näherung besteht in der Annahme einer konstanten Schallgeschwindigkeit v_S , was für die Dispersionsrelation

$$\omega = v_S k \quad \text{oder} \quad k = \omega/v_S$$

ergibt.

Dies ist offensichtlich eine gute Näherung für kleine Wellenvektoren, wo die Schallgeschwindigkeit konstant ist. Wir erwarten Abweichungen wenn kurze Wellenlängen relevant sind.

Zeichnung Dispersionsrelation

Mit dieser Näherung wird die Zustandsdichte

$$D(\omega) = V \omega^2 / (2\pi^2 v_S^3)$$

Im Debye-Modell wird ausserdem angenommen, dass v_S und damit die Zustandsdichte im k -Raum isotrop sei. Damit kommen alle Wellenvektoren vor, welche kleiner sind als der Maximalwert k_D . Diese Kugel ersetzt somit im Debye-Modell die erste Brillouin-Zone. Ihre Grösse ist durch die Anzahl der Moden gegeben, welche gerade gleich der Anzahl N_Z der Atome im Kristall sein muss :

$$N_Z = (L/2\pi)^3 (4\pi k_D^3/3) = (L k_D)^3 / (6\pi^2)$$

sodass

$$k_D = (6\pi^2 N_Z)^{1/3} / L = (6\pi^2 N_Z / V)^{1/3}$$

wobei $V = L^3$ das Kristallvolumen darstellt. Die zugehörige Grenzfrequenz beträgt

$$\omega_D = v_S (6\pi^2 N_Z / V)^{1/3}$$

Diese ist somit (sinnvollerweise) nur von der Dichte N_Z/V , und nicht von der Anzahl Zellen oder dem Kristallvolumen abhängig. Im Debye-Modell ist die Zustandsdichte also gegeben durch

$$D(\omega) = V \omega^2 / (2\pi^2 v_S^3) \quad \text{für} \quad \omega < \omega_D$$

$$D(\omega) = 0 \quad \text{für} \quad \omega > \omega_D .$$

Die gesamte Energie der Gitterschwingungen erhalten wir durch Integration über sämtliche Frequenzen und Polarisationen als

$$U = \int d\omega D(\omega) \langle E(\omega) \rangle = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar\omega =$$

$$\int_0^{\omega_D} d\omega V \omega^2 / (2\pi^2 v_S^3) \hbar\omega / (\exp(\hbar\omega / (k_B T)) - 1) .$$

Falls die Schallgeschwindigkeit nicht von der Polarisation abhängt können wir die gesamte Energie erhalten indem wir mit der Anzahl 3 der Polarisationen multiplizieren.

$$U = 3V\hbar / (2\pi^2 v_S^3) \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^3 / (\exp(\hbar\omega / (k_B T)) - 1)$$

Wir substituieren

$$x = \hbar\omega / (k_B T) \quad \text{oder} \quad \omega = x k_B T / \hbar \quad \text{und} \quad d\omega = dx k_B T / \hbar$$

Damit wird

$$U = 3V k_B^4 T^4 / (2\pi^2 v_S^3 \hbar^3) \int_0^{x_D} dx x^3 / (e^x - 1)$$

Wir definieren die Debye-Temperatur

$$\theta = \hbar\omega_D / k_B = \hbar v_S / k_B (6\pi^2 N_Z / V)^{1/3} .$$

Diese gibt die Temperatur an, unterhalb derer sich bei der spezifischen Wärme Quanteneffekte bemerkbar machen.

Sie ist proportional zur Schallgeschwindigkeit des Materials und somit höher für harte Materialien. Typische Metalle haben Debye Temperaturen die nahe bei der Raumtemperatur liegen. Das Maximum wird erreicht beim Diamant, während die Edelgase, welche Van der Waals Kristalle bilden, eine relativ niedrige Debye-Temperatur haben.

Folie: Debye-Temperaturen

Mit dieser Definition wird

$$x_D = \theta / T = \hbar v_S / (k_B T) (6\pi^2 N_Z / V)^{1/3}$$

oder

$$(\theta / T)^3 = (\hbar v_S / (k_B T))^3 (6\pi^2 N_Z / V) .$$

Wir multiplizieren die Energie mit der rechten Seite dieser Gleichung und dividieren durch die linke Seite.

$$U = 9k_B T N_Z (T/\theta)^3 \int_0^{x_D} dx x^3 / (e^x - 1) .$$

4.8 Spezifische Wärme im Debye-Modell

Praktisch misst man nie den gesamten Energieinhalt, sondern die Änderung der Temperatur pro zugeführte Energieeinheit, resp. die spezifische Wärme, d.h. die Änderung der Energie pro Temperatureinheit. Wenn wir diese mit Hilfe der klassischen Mechanik berechnen erhalten wir einen Wert von rund $3RT = 25 \text{ kJ/MolK}$, unabhängig vom Material. Tatsächlich findet man experimentell für viele Materialien einen Wert in dieser Größenordnung, wie hier für Germanium und Silizium gezeigt. Für tiefere Temperaturen $T < \theta$ hingegen fällt die spezifische Wärme stark ab und geht gegen Null. Dies ist ein Effekt der Quantenmechanik, den man mit einem relativ einfachen Modell gut beschreiben kann.

Folie spezifische Wärme

Die spezifische Wärme ist gegeben durch die Ableitung nach der Temperatur

$$\begin{aligned} c_V &= dU/dT = d/dT 3V\hbar/(2\pi^2v_S^3) \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^3 / (\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1) . \\ &= 3V\hbar^2/(2\pi^2v_S^3 k_B T^2) \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^4 \exp(\hbar\omega/(k_B T)) / (\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1)^2 . \\ &= 9 k_B N_Z (T/\theta)^3 \int_0^{x_D} dx x^4 e^x / (e^x - 1)^2 . \end{aligned}$$

Für hohe Temperaturen (d.h. kleines x) können wir diesen Ausdruck annähern durch

$$c_V = 9 k_B N_Z (T/\theta)^3 \int_0^{x_D} dx x^2 = 3 k_B N_Z = 3 R = 24.94 \text{ J/KMol}^{-1} ,$$

d.h. dem klassischen Wert. In diesem Bereich sind alle Gitterschwingungen vollständig angeregt und die Quantisierung spielt keine Rolle mehr.

Wie die Figur zeigt nähert sich die Molwärme für hohe Temperaturen dem klassischen Wert an. Für niedrige Temperaturen erhält man aber wesentlich tiefere Werte, welche für $T \rightarrow 0$ gegen Null gehen.

Folie spez. Wärme nach Debye

4.9 Das T^3 Gesetz

Für kleine Temperaturen finden wir eine gute Näherung für die Energie indem wir die obere Grenze des Integrals $x_D = \theta/T$ gegen unendlich gehen lassen.

$$U = 9k_B T N_Z (T/\theta)^3 \int_0^{\infty} dx x^3 / (e^x - 1) .$$

Für die Integration benutzen wir dass

$$\sum_s 1/a^s = 1/(a-1)$$

indem wir setzen $a = e^x$. Damit wird

$$\int_0^{\infty} dx x^3 / (e^x - 1) = \int_0^{\infty} dx x^3 \sum_s e^{-sx} = \sum_s \int_0^{\infty} dx x^3 e^{-sx} .$$

Für das Integral finden wir in einer Tabelle

$$\int dx x^m e^{ax} = e^{ax} \sum_{r=0, m} (-1)^r m! x^{m-r} / ((m-r)! a^{r+1}) .$$

Für $m=3$, $a = -s$ erhalten wir

$$\int dx x^3 e^{-sx} = e^{-sx} \sum_{r=0, 3} (-1)^r m! x^{3-r} / ((3-r)! a^{r+1}) .$$

An der oberen Grenze des Integrals (∞) verschwinden alle Terme. An der unteren Grenze ($x=0$) verschwinden ebenfalls alle Terme ausser $r=3$. Damit wird

$$\int_0^{\infty} dx x^3 e^{-sx} = 6/s^4$$

und

$$\int_0^{\infty} dx x^3 / (e^x - 1) = 6 \sum_s 1/s^4 = \pi^4/15 ,$$

wobei für die Summe wiederum auf eine Formelsammlung verwiesen werden muss.

Damit wird die Energie

$$U = 3\pi^4/5 k_B T N_Z (T/\theta)^3$$

und die Wärmekapazität

$$c_V = dU/dT = 12\pi^4/5 k_B N_Z (T/\theta)^3 = 234 k_B N_Z (T/\theta)^3$$

Diese Form ist als Debye'sches T^3 Gesetz oder Debye'sche T^3 Näherung bekannt.

Die Daten auf der Folie zeigen die spezifische Wärme von Argon bei tiefen

Folie Ar bei tiefen Temperaturen

Temperaturen. Offenbar ist die Näherung in diesem Fall recht gut erfüllt. Dies mag zunächst erstaunen, ist das Modell doch relativ einfach und wurde insbesondere die Tatsache dass die Schallgeschwindigkeit an der Oberfläche der Brillouin-Zone gegen Null geht überhaupt nicht berücksichtigt. Die Moden in diesem Bereich sind aber gerade die mit den höchsten Energien und deshalb bei tiefen Temperaturen praktisch nicht mehr angeregt.

Man kann das T^3 Gesetz auch mit Hilfe eines noch einfacheren Modells herleiten. Dazu nimmt man an, dass alle Moden, deren Phononenenergie klein ist gegenüber der thermischen Energie, $\hbar\omega < k_B T$ vollständig angeregt sind, alle Moden mit höherer Energie gar nicht. Für die Wellenvektoren bedeutet dies: Alle Moden mit Wellenvektor

$$k < k_T = k_B T / \hbar v_S$$

sind vollständig angeregt sind, alle kürzwelligeren Moden gar nicht. Vollständig angeregt sind alle Moden bei der Debye-Temperatur θ , bei einer beliebigen Temperatur T ist die relative Anzahl angeregter Moden damit gleich $(T/\theta)^3$.

Da die Gesamtenergie bei vollständig angeregten Moden dem klassischen Wert von $3 N_Z k_B T$ entspricht, ist die Energie in diesem Modell

$$U = 3 N_Z k_B T (T/\theta)^3 .$$

Die spezifische Wärme wird damit

$$c_V = dU/dT = 12 N_Z k_B (T/\theta)^3 .$$

Die T^3 -Abhängigkeit spiegelt also einfach wieder, dass die Anzahl der Moden in einer Kugel des k -Raumes proportional zur dritten Potenz des Radius dieser Kugel ist.

Im Debye-Modell hatten wir angenommen, dass die Zustandsdichte konstant sei. Einstein hat

Zeichnung Zustandsdichte

ein noch einfacheres Modell aufgestellt, wo alle Phononen die gleiche Energie haben; hier ist die Zustandsdichte also eine δ -Funktion. Im allgemeinen Fall kann die Funktion relativ kompliziert sein. Man erhält sie indem man das Volumen zwischen den beiden Flächen mit Frequenz ω und $\omega+d\omega$ im k -Raum berechnet. Das allgemeine Resultat lautet

$$D(\omega) = V/(2\pi)^3 \int dS_{\omega}/v_g ,$$

wobei dS_{ω} das Flächenelement darstellt und v_g die Gruppengeschwindigkeit.

Das Integral läuft über die gesamte Iso-Frequenzfläche mit Frequenz ω .

Folie Iso-Frequenzfläche

Die Zustandsdichte hat offenbar immer dann Singularitäten wenn die Gruppengeschwindigkeit gegen Null geht, wie z.B. im obigen Modell an der Grenze der Brillouin-Zone.

Folie Singularitäten

4.10 Anharmonische Effekte

Bisher haben wir im Potential der einzelnen Atome nur den quadratischen Term berücksichtigt. Dies hat eine Reihe von Konsequenzen für die Resultate:

- * Wir erhalten Wellen, die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind. Es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den Moden
- * Das Volumen des Kristalls ist temperatur-unabhängig, d.h. der Wärmeausdehnungskoeffizient verschwindet.
- * Die elastischen Konstanten sind nicht abhängig von Druck und Temperatur und sind identisch für adiabatische oder isotherme Bedingungen.
- * Die spezifische Wärme nähert sich für hohe Temperaturen dem klassischen Wert an.

Zeichnung: harmonisches / anharmonisches Potential

Wenn anharmonische Terme vorkommen koppeln diese die Phononen aneinander. Sie führen damit zu Phonon-Phonon-Streuung, Summenerzeugung etc. Auch die Wärmeausdehnung ist ein Effekt der Anharmonizität im Kristall. Sie ist proportional zum dritter-Ordnungs Term des Potentials, dem niedrigsten Term, welcher die Symmetrie des Potentials stört: er sorgt dafür, dass bei höher angeregten Zuständen der Schwerpunkt bei grösseren Distanzen liegt.

Das Potential und damit der Wärmeausdehnungskoeffizient sind in

Zeichnung: Ausdehnungsellipsoid

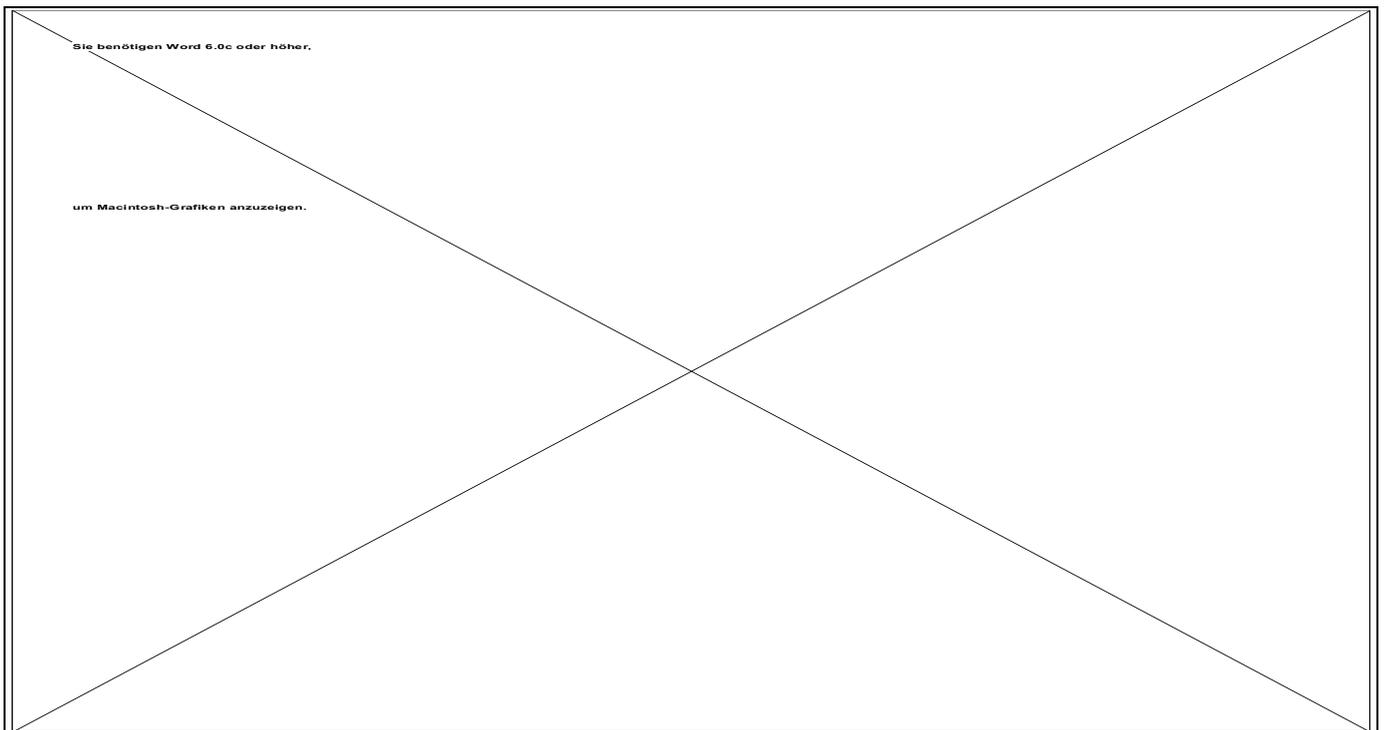
Kristallen im allgemeinen anisotrop. Eine Kugel mit Radius r wird durch eine Temperaturerhöhung deshalb in ein Ellipsoid verformt. Ein Punkt (x, y, z) geht durch die Erwärmung in den Punkt $(x+dx, y+dy, z+dz)$ über, wobei die Verschiebung (dx, dy, dz) gegeben ist durch

$$\frac{d}{dT} \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

und der symmetrische ($\beta_{12} = \beta_{21}$) Tensor (β) den linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten darstellt. Wie üblich lässt sich dieser Tensor in einem Koordinatensystem schreiben, in dem er diagonal wird. Die entsprechenden Richtungen sind gegeben durch die Symmetrie des Kristalls und die Diagonalelemente heißen Hauptausdehnungskoeffizienten β_i .

Falls in einem Kristall Symmetrieachsen vorhanden sind, müssen die Hauptachsen entlang der Symmetrieachsen orientiert sein.

Ist die Zähligkeit dieser Achsen > 2 , so **Zeichnung: Symmetrieachsen / Hauptachsen** müssen die Hauptwerte senkrecht zu dieser Achse identisch sein. In einem kubischen Kristall sind die drei Koeffizienten deshalb aus Symmetriegründen identisch.



4.11 Wärmeleitung

Ein wirklicher Wärmetransport durch Phononen kann nur stattfinden wenn die Phononen selber ein thermisches Gleichgewicht mit den übrigen Freiheitsgraden erreichen. Wir müssen deshalb die Wechselwirkungen betrachten, die ein solches Gleich-

gewicht erzeugen können. Ohne diese Prozesse stellt sich im Kristall keine Temperaturverteilung ein.

Zeichnung: Temperaturverteilung

Wechselwirkungen finden z.B. statt, wenn das Gitter nicht ideal ist. Man bezeichnet dies als Stösse der Phononen mit Gitterfehlern.

Die Stösse der Phononen mit statischen Gitterfehlern führen nicht nur zu Änderung der Energie, die Frequenz des einlaufenden und auslaufenden Phonons sind identisch. Interessanterweise führen auch Dreiphononenprozesse,

Zeichnung Stoss mit Gitterfehler

$$\dot{\mathbf{k}}_1 + \dot{\mathbf{k}}_2 = \dot{\mathbf{k}}_3 ,$$

bei denen die Impulserhaltung gilt, nicht zu einem thermischen Gleichgewicht oder einem Wärmewiderstand. Verantwortlich dafür sind die sogenannten Umklapp-Prozesse, wo

$$\dot{\mathbf{k}}_1 + \dot{\mathbf{k}}_2 = \dot{\mathbf{k}}_3 + \dot{\mathbf{G}}$$

Dies geschieht immer dann wenn der resultierende Wellenvektor aus der ersten Brillouin-Zone herausragt. Wie wir gesehen haben sind solche Wellenvektoren physikalisch ohne Bedeutung und der Impuls ist immer nur modulo einen Vektor des reziproken Gitters definiert. Prozesse, bei denen $\dot{\mathbf{G}}=0$ ist werden N- oder Normal-Prozesse genannt.

Folie Umklapp-Prozesse

Gemäss der kinetischen Gastheorie ist die Wärmeleitung K eines Mediums gegeben durch

$$K = 1/3 C v \ell ,$$

wobei C die spezifische Wärme der Phononen ist, v deren Geschwindigkeit, und ℓ die mittlere freie Weglänge. Diese wird in erster Linie bestimmt durch die Streuung an Kristallfehlern und anderen Phononen. Bei hohen Temperaturen dominiert die Phonon-Phonon Streuung. Bei der Phonon-Phonon Streuung tragen nur U-Prozesse wesentlich bei.

Diese finden nur dann statt wenn der resultierende Wellenvektor $|\dot{\mathbf{k}}_1 + \dot{\mathbf{k}}_2|$

Zeichnung: Bedingung für U-Prozesse

länger ist als der Radius der ersten Brillouin-Zone. Phononen, die diese Bedingung erfüllen haben relativ hohe Energien von der Grössenordnung $k_B \theta/2$. Bei niedrigen Temperaturen sind nur wenige solche Phononen vorhanden. Ihre Zahl nimmt gemäss

Boltzmann mit $\exp(-\theta/2T)$ ab. Wir erwarten deshalb, dass die mittlere freie Weglänge in diesem Bereich proportional zur Anzahl Phononen ist, deren Energie grösser ist als die halbe Debye-Energie. Damit ist

$$1/\ell \sim \langle \# \text{ Phononen mit Energie } > \theta/2 \rangle \approx (D(\omega_D/2) / (e^{\hbar\omega_D/(2k_B T)} - 1)) ,$$

und damit

$$\ell = (e^{\hbar\omega_D/(2k_B T)} - 1) / (D(\omega_D/2))$$

oder, mit der Debye-Temperatur

$$\theta = \hbar\omega_D/k_B \text{ und } D(\omega_D/2) \sim \omega_D^2$$

$$\ell \sim (e^{\theta/2T} - 1) / \theta^2 .$$

Für hohe Temperaturen $T \gg \theta$ wird die mittlere freie Weglänge damit indirekt proportional zur Temperatur

$$\ell \sim 1/T .$$

Für einfache Kristalle findet man auch tatsächlich eine Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit, welche proportional zu $1/T$ läuft. Wenn die Kristalle komplexer werden, und insbesondere unterschiedliche Atome enthalten, wird das Phononenspektrum zu kompliziert als dass es noch mit dem hier verwendeten einfachen Modell behandelt werden könnte. Die $1/T$ Abhängigkeit stimmt ebenfalls nicht bei amorphen Materialien, wie z.B. Quarzglas. In diesem Fall ist schon das Konzept eines Phonons etwas fragwürdig, da die Bindungsstärke von Atom zu Atom variiert und die mittlere freie Weglänge aufgrund der hohen Defektdichte praktisch nur noch einer Bindungslänge entspricht. In diesem Fall dominiert die Streuung an statischen Gitterfehlern über die Phononen-Phononen Streuung und unsere obigen Annahmen stimmen nicht mehr.

Folie: 1/T Verhalten

Für niedrige Temperaturen $T \ll \theta$ wird

$$\ell \sim e^{1/T} .$$

Zeichnung: Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge

Die mittlere freie Weglänge nimmt also mit abnehmender Temperatur zu. Oberhalb der Debye-Temperatur ist diese Zunahme linear in der Temperatur, unterhalb wird sie exponentiell. Dies gilt solange Phonon-Phonon Streuung den dominanten Beitrag dar-

stellt. Wenn der Beitrag der Kristallfehler dominant wird, wird die freie Weglänge temperaturunabhängig. Streuprozesse finden dann nur noch an Kristallfehlern und an der Oberfläche statt, wo ebenfalls Kristallfehler vorhanden sind. Bei gut polierten Oberflächen können Phononen aber elastisch gestreut werden, sodass die mittlere freie Weglänge gross gegenüber den Kristalldimensionen wird. Phononen breiten sich dann ballistisch, also ohne Streuung im Kristall aus.

Ein Beitrag zur Streuung kann auch die Isotopenverteilung sein: unterschiedliche Massen der Gitteratome wirken für Phononen genau wie Gitterfehler und führen zu Streuung. Diese Effekte können recht gross sein, auch bei geringen Anteilen 'falscher' Isotope. In Diamant, z.B., wo in natürlicher Häufigkeit ca 1% der Atome ^{13}C Isotope sind, kann die Wärmeleitfähigkeit nochmals stark gesteigert werden wenn die Diamanten aus isotopenreinem Kohlenstoff erzeugt werden.

Folie: Isotopen / T^3

Die Wärmeleitfähigkeit hängt nicht nur von der freien Weglänge ab, sondern auch von der Wärmekapazität. Bei tiefen Temperaturen, wo die freie Weglänge temperaturunabhängig wird, erwarten wir somit ein ähnliches Verhalten wie bei der Wärmekapazität, die mit der dritten Potenz der Temperatur abnimmt.

Folie: Übersicht Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

$$K \sim (T/\theta)^3 .$$

Grob gilt also

$$T > \theta : \ell \sim 1/T , K \sim 1/T , c_V \sim \text{konstant}$$

$$T_L < T < \theta : \ell \sim e^{1/T} , K \sim e^{1/T} , c_V \sim T$$

$$T < T_L : \ell \sim d , K \sim T^3 , c_V \sim T^3$$