

4 Gitterdynamik

4.1 Gitterschwingungen

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

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

4.1.1 Einatomige Basis

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

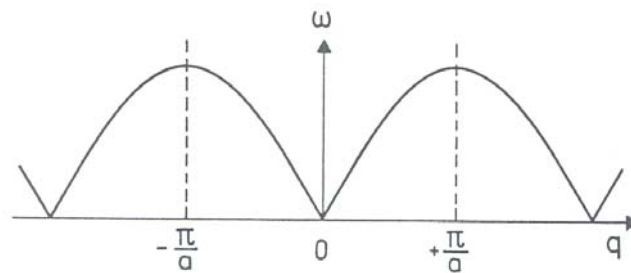


Fig. 2.3 Dispersionskurve für ein Kristallgitter mit einatomiger Basis

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.1.2 Zweiatomige Basis

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

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

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

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

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

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

Einsetzen liefert ein lineares Gleichungssystem der Form

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

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

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

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

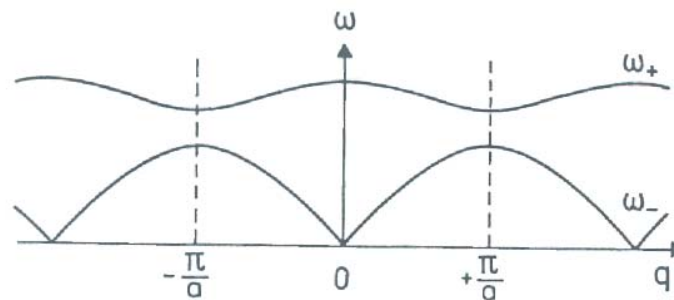


Fig. 2.5 Dispersionskurve für ein Kristallgitter mit einer zweiatomigen Basis

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

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

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

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

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

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

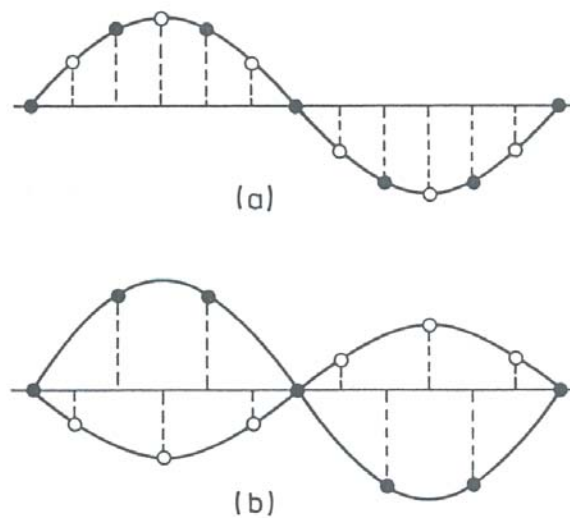


Fig. 2.6 Darstellung einer akustischen (a) und einer optischen Gitterschwingung (b)

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

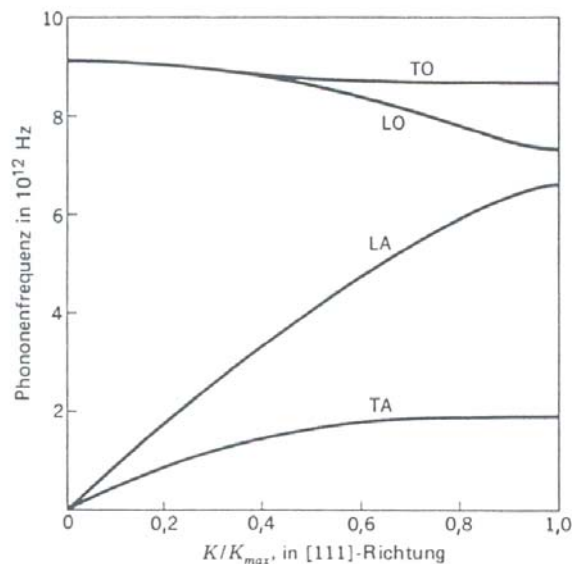


Bild 8a Phononendispersionsrelationen für Germanium in der [111]-Richtung bei 80 K. Die beiden TA-Phononenäste sind am Zonenrand $K_{\max} = (2\pi/a)(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ waagrecht. Die LO- und TO-Äste verschmelzen bei $K = 0$; auch das ist eine Folge der Kristallsymmetrie von Ge. Diese Ergebnisse wurden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

4.1.3 Phononenspektroskopie

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

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

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

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

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

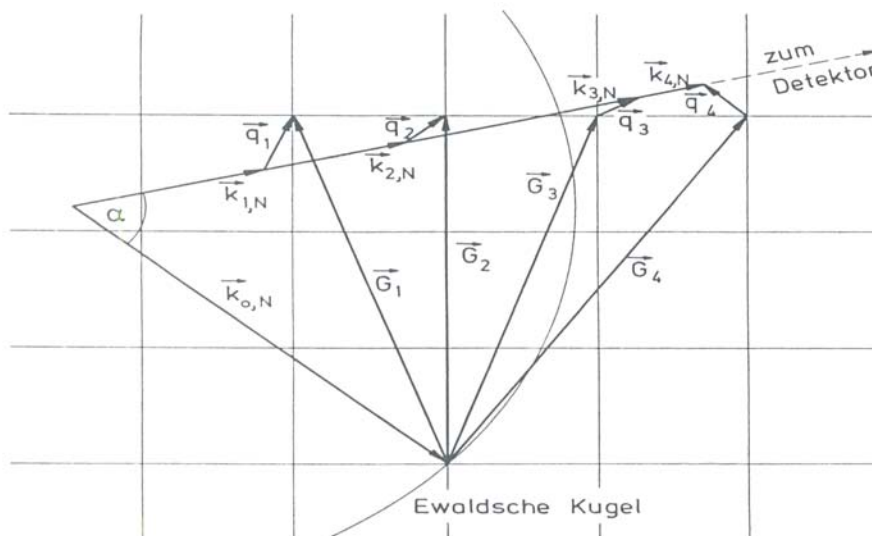


Fig. 2.13 Darstellung der inelastischen Neutronenstreuung im Raum eines zweidimensionalen reziproken Gitters nach Gl.(2.70). $\vec{k}_{0,N}$ ist der Wellenzahlvektor eines einfallenden Neutrons. $\vec{k}_{1,N}$, $\vec{k}_{2,N}$, $\vec{k}_{3,N}$ und $\vec{k}_{4,N}$ sind die Wellenzahlvektoren inelastisch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

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

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

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

$$\omega_{0,ph} = \omega_{ph} \pm \omega$$

$$\vec{k}_{0,ph} = \vec{k}_{ph} \pm \vec{q}$$

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

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

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

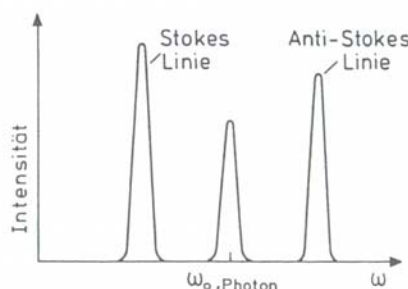


Fig. 2.15 Typisches Spektrum bei der Lichtstreuung an einem Einkristall (Raman-Streuung)

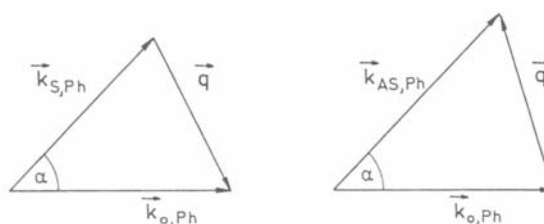


Fig. 2.16 Vektordiagramm zur Phononenanregung und -vernichtung bei der Raman-Streuung. $\vec{k}_{S,Ph}$ ist der Wellenzahlvektor einer Stokes-Linie, $\vec{k}_{AS,Ph}$ derjenige einer Anti-Stokes-Linie

4.2 Spezifische Wärme

4.2.1 Phononenstatistik

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

so erhält man die Planck-Verteilung

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

4.2.2 Zustandsdichte

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

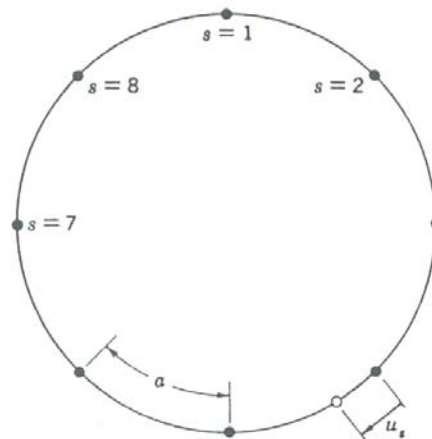


Bild 4 Gegeben sind N Teilchen auf einem Kreis. Die Teilchen können schwingen, als ob sie durch elastische Federn verbunden wären. In Grundsicherungen hat die Auslenkung u_s des Atoms s die Form $\sin sKa$ oder $\cos sKa$: Diese beiden Schwingungsformen sind voneinander unabhängig. Infolge der geometrischen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

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

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

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

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

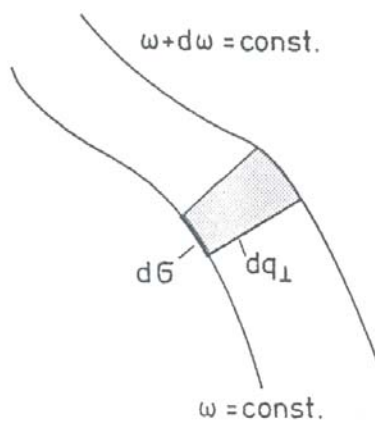


Fig. 2.7
 Zur Herleitung der Zustandsdichte in einem Zweig des Phononenspektrums für ein Frequenzintervall zwischen ω und $\omega + d\omega$ (s. Text)

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

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

so lässt sich die Zustandsdichte schreiben als

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

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

4.2.3 Debyesche Näherung

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

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

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

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

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

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

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

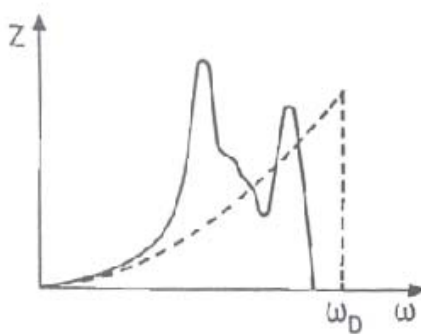


Fig. 2.8
 Zustandsdichte $Z(\omega)$ des Phononenspektrums von Wolfram nach der Gittertheorie (durchgezogene Kurve) und in der Debyeschen Näherung (gestrichelte Kurve)

Son

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

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

$$U = 3N k_B T$$

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

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

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

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

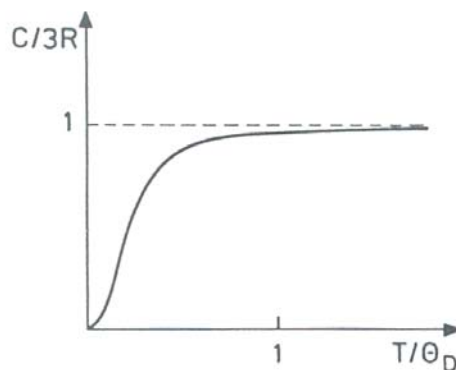


Fig. 2.9
 Molwärme C eines Festkörpers als Funktion der Temperatur in der Debyeschen Näherung. Θ_D ist die Debye-Temperatur, R die Gaskonstante.

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

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

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

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

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

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

und für die spezifische Wärmekapazität gilt

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

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

4.3 Thermische Ausdehnung

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

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

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

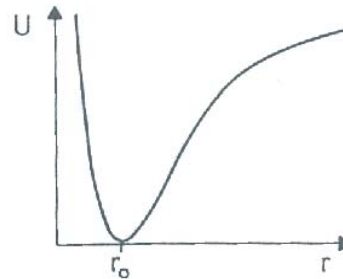


Fig. 2.11
 Wechselwirkungspotential U zwischen zwei benachbarten Gitteratomen als Funktion des gegenseitigen Abstands

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

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

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

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

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

Für die mittlere Auslenkung erhält man somit

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

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

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

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

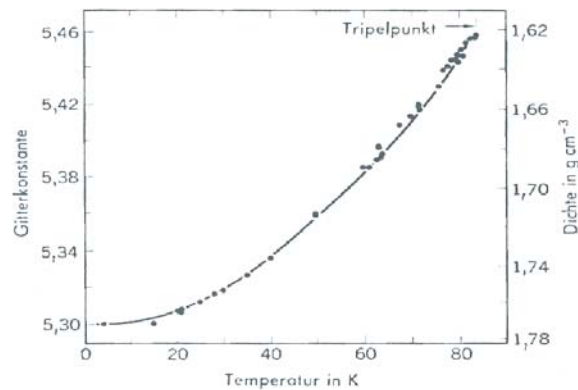


Bild 15 Gitterkonstante von festem Argon als Funktion der Temperatur.

4.4 Wärmeleitung

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

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

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

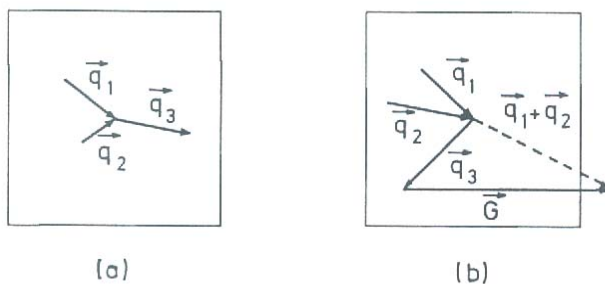


Fig. 2.10 Dreiphononen-Prozesse in einem zweidimensionalen quadratischen Gitter. Die Quadrate stellen die erste Brillouin-Zone dar. (a) Normalprozess, (b) Umklappprozess

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

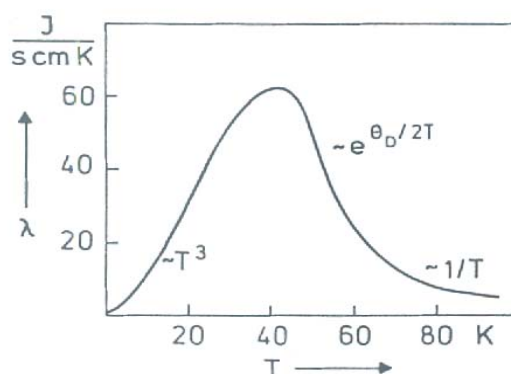


Fig. 2.12
 Wärmeleitfähigkeit λ von synthetischem Korund in Abhängigkeit von der Temperatur