

Prof. Dr. Peter Michler, Universität Stuttgart

Fortgeschrittene Molekül- und Festkörperphysik

Stuttgart, Wintersemester 2014 / 2015

Revision: 15. Februar 2020

Für Hinweise auf Druckfehler und Kommentare jeder Art bin ich dankbar.¹

¹Henri Menke, henrimenke@gmail.com

Inhaltsverzeichnis

- 8 Elektronische Transporteigenschaften** 1
 - 8.4 Die effektive Massennäherung 1
 - 8.5 Löcher 4
 - 8.6 Boltzmann-Gleichung und Relaxationszeit-Näherung 8
 - 8.7 Elektronen im Magnetfeld 10
 - 8.7.1 Zyklotronresonanz 10
 - 8.7.2 Landau-Niveaus 13
 - 8.7.3 Zustandsdichte im Magnetfeld 15
 - 8.7.4 Hall-Effekt 16
 - 8.7.5 Quanten-Hall-Effekt 19
 - 8.7.6 Quantentheorie des Quanten-Hall-Effekts 21
- 9 Halbleiter** 29
 - 9.1 Daten einiger wichtiger Halbleiter 29
 - 9.2 Vergleich: Direkte und indirekte Halbleiter 31
 - 9.3 Undotierte Halbleiter 33
 - 9.4 Dotierte Halbleiter 35
 - 9.5 Leitfähigkeit und Beweglichkeit 39
 - 9.6 Inhomogene Halbleiter 42
 - 9.6.1 p-n-Übergang 42
 - 9.6.2 Metall-Halbleiter-Kontakt 49
 - 9.6.3 Halbleiter-Heterostrukturen 51
 - 9.6.4 Bauelemente basierend auf einem p-n-Übergang 53
- 10 Supraleiter** 57
 - 10.1 Grundphänomene 57
 - 10.2 Grundkenntnisse über Supraleitung 59
 - 10.3 Londonsche Gleichungen 62
 - 10.4 Cooper-Paare und BCS-Theorie 65
 - 10.5 Messung der Energielücke 71
 - 10.6 Supraleiter zweiter Art 75
 - 10.7 Hochtemperatur-Supraleiter 76
- 11 Festkörpermagnetismus** 79
 - 11.1 Bezeichnungen und Begriffe 79
 - 11.2 Klassifizierung 80
 - 11.3 Diamagnetismus 82
 - 11.4 Paramagnetismus 85
 - 11.5 Paulische Spinsuszeptibilität 88
 - 11.6 Ferromagnetismus 89
 - 11.6.1 Klassische Molekularfeldtheorie 90
 - 11.6.2 Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten Elektronen 92

11.7	Heisenberg-Modell	93
11.7.1	Antiferromagnetismus	100
11.7.2	Ferrimagnetismus	100
12	Magnetische Resonanz	103
12.1	Einführung	103
12.2	Kernspinresonanz	104
12.2.1	Eindimensionale FFT-NMR	106
12.2.2	Chemische Verschiebung	108
12.2.3	Magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung	109
12.2.4	Indirekte Kernspin-Kernspin-Kopplung	111
12.2.5	Bewegungsgleichungen	113
12.3	Doppelresonanzverfahren	116
13	Dielektrische und optische Eigenschaften	121
13.1	Dielektrische Funktion und optische Messungen	121
13.2	Lokales Feld	122
13.3	Elektrische Polarisierung in Isolatoren	124
13.3.1	Elektrische Polarisierbarkeit	124
13.3.2	Ionenpolarisation	126
13.3.3	Optische Phononen	128
13.3.4	Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und optischen Phononen	129
13.3.5	Phonon-Polariton	130
13.3.6	Orientierungspolarisation	131
13.3.7	Ferroelektrizität	133
13.3.8	Exzitonen	134
13.3.9	Quantentheorie der Exzitonen	135
13.4	Optische Eigenschaften freier Ladungsträger	140
13.4.1	Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Metallen	140
13.4.2	Longitudinale Schwingungen des Elektronengases: Plasmonen	141
14	Nanostrukturen	143
14.1	Einleitung	143
14.2	Abbildungstechnik	144
14.3	Zustandsdichten	147
14.4	Elektronische Zustandsdichten	150
14.5	Elektrischer Transport in einer Dimension - Leitfähigkeitsquantisierung	151
Literatur		155

8.4 Die effektive Massennäherung

Wir nehmen im Folgenden die Elektronen im Festkörper als Materiewellenpakete mit Wellenvektoren aus der nächsten Umgebung von \mathbf{k} an. Wir entwickeln die Wellenfunktion nach Blochwellen. Zur Erinnerung: Blochwellen treten in einem periodischen Potential auf. Sie setzen sich zusammen aus einer ebenen Welle multipliziert mit einer periodischen Funktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, also $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \ell)$. Eine Blochwelle hat also die Form

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

Um eine Lokalisierung der Welle zu erzwingen wird sie mit einem Gauß-förmigen Wellenpaket $\sim e^{E_n(\mathbf{k})t/\hbar}$ mit $E_n(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / (2m)$ überlagert. Die Wellenfunktion des Wellenpakets lautet dann

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \sum_{k-\Delta k/2}^{k+\Delta k/2} c(k) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - E_n(\mathbf{k})t/\hbar)},$$

mit der Gruppengeschwindigkeit

$$\mathbf{v}_g(\mathbf{k}) = \frac{d\omega(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}. \quad (8.15)$$

Diese spiegelt den Einfluss des Kristalls über die Dispersionsrelation $E(\mathbf{k})$, d.h. die Bandstruktur wieder. Für freie Elektronen mit parabelförmiger Dispersionsrelation ergibt sich die Gruppengeschwindigkeit $\mathbf{v}_g = \hbar\mathbf{k}/m$.

Andererseits ist der Energieübertrag $dE(\mathbf{k})$ in einem Feld gegeben durch

$$dE(\mathbf{k}) = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} dt \quad (8.16)$$

mit (8.15) folgt

$$\boxed{\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}} \quad (8.17)$$

Nun lässt sich die Bewegungsgleichung für \mathbf{k} -Vektoren im Impulsraum aus (8.15) ableiten:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{v}_g}{dt} &= \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \right) \mathbf{F} \\ \Rightarrow \mathbf{F} &= \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}} \cdot \frac{d\mathbf{v}_g}{dt} \end{aligned} \quad (8.18)$$

Die Gleichung (8.18) hat die Form des zweiten Newtonschen Gesetzes. Damit definieren wir die *effektive Masse* m^* :

$$\boxed{m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}}} \quad (8.19)$$

Die effektive Masse ist proportional zur Krümmung des Energiebandes (zweite Ableitung der Energie). Die Definition lässt sich erweitern auf anisotrope Energieflächen:

$$\boxed{\frac{1}{m_{i,j}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}} \quad (8.20)$$

Material	m^*/m
Cu, Au, Ag	≈ 1
Alkalimetalle	$\approx 0.85 \dots 1.1$
Pt, Ni, Fe, Co	≈ 10
Ge, Si	$\approx 0.1 \dots 0.4$
InSb	≈ 0.014

► 1 Einige Zahlenwerte für m^*/m .

Falls die Energieflächen Paraboloiden sind, folgt, dass m^* konstant ist. Paraboloiden erhält man auch bei der Lösung der simplifizierten Schrödingergleichung, das heißt es ist kein Potential vorhanden:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \nabla_i^2 + E \right) \psi = 0.$$

In m_i^* ist die Wirkung des periodischen Potentials bereits enthalten, da

$$E_{n,i} = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i^*}. \quad (8.21)$$

Die effektive Masse kann dann eingeführt werden, wenn sich Elektronen in einem periodischen Kristallfeld unter dem Einfluss sich langsam ändernder Felder bewegen. Wichtig ist, dass die Felder sich langsam ändern, denn man kann dann ihr Potential über eine Gitterzelle als konstant annehmen und so die oben erwähnte Entwicklung nach Blochwellen rechtfertigen. Für eine ausführliche Herleitung und den Beweis siehe Haken [1, S. 133].

Bemerkung: Für große Wellenvektoren \mathbf{k} sind Abweichungen zu erwarten. \rightarrow

Aus der Definition folgt, dass m^* groß ist, wenn die Krümmung klein ist. Die Begründung ist einfach: Ist die Krümmung klein, dann ist das Band schmal und somit die Austauschwechselwirkung klein, also die Elektronen sind nahe am Atom. Dies führt zu großer Trägheit, also ist m^* groß.

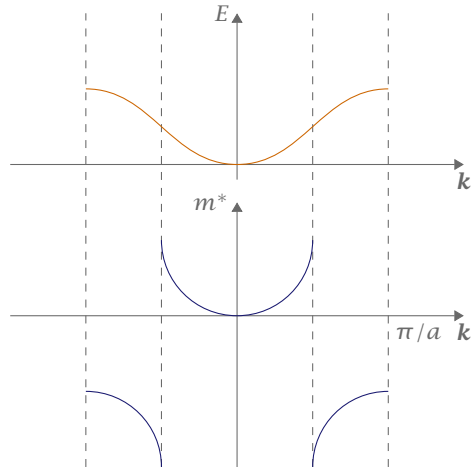
Diskussion: Eine Kraft (z.B. ein elektrisches Feld) führt zu einer Zunahme von \mathbf{k}

$$d\mathbf{k} = \frac{1}{\hbar} e\mathbf{E} dt.$$

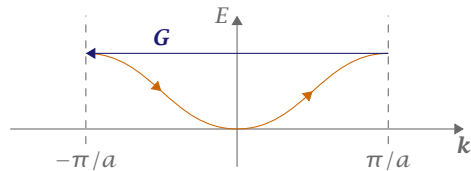
Dies treibt die Elektronen näher in den Bereich von π/a wo Braggreflexion stattfindet, z.B. mit $\mathbf{k} = \frac{1}{2}\mathbf{G}_{100}$. Daraus resultiert eine Impulszunahme in Gegenrichtung und m^* wird negativ. In einem konstanten äußeren Feld \mathbf{E} würde ein Festkörperelektron somit eine permanente Pendelbewegung ausführen. Die Erfahrung zeigt, dass ein Strom fließt, der gegeben ist durch die mittlere Bewegung der Elektronen in Feldrichtung. Die Ursache dafür ist die Streuung der Elektronen an Phononen und Gitterfehlern.

- k -Zuwachs auf kleinen Wert $\mathbf{k}_{\text{stationär}}$ beschränkt.
- e^- bei kleinen k (teilgefüllte Bänder)
- Volle Bänder kein Strom

\rightarrow



► 1 Zusammenhang von Dispersion (oben) und effektiver Masse (unten). Für abnehmende Bandkrümmung nimmt die effektive Masse zu. Am Wendepunkt ist die Bandkrümmung null, somit divergiert die effektive Masse. Da die Krümmung danach negativ wird (es handelt sich schließlich um einen Wendepunkt, bei dem die Krümmung das Vorzeichen wechselt) wird auch die effektive Masse negativ.



► 2 Im reduzierten Zonenschema werden die Elektronen von π/a nach $-\pi/a$ zurück gefaltet, da am Zonenrand Braggreflexion statt findet und sich ihre Bewegungsrichtung umkehrt. Es stellt sich also eine Oszillation zwischen den Zonenrändern ein.

Die zuvor erwähnte Pendelbewegung heißt *Blochoszillation* (Abbildung 2).

Folgen die Elektronen einem äußeren Feld E so wird ihre Bewegung beschrieben durch die Bewegungsgleichung

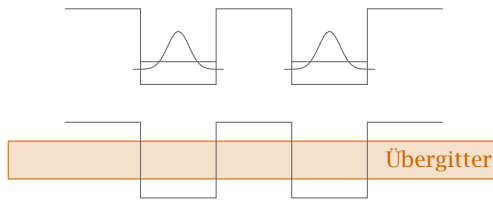
$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = eE.$$

Die Lösung ist trivial und somit erfolgt die Bewegung des Elektrons durch die Brillouin-Zone mit konstanter Geschwindigkeit

$$|\dot{\mathbf{k}}| = \frac{eE}{\hbar} = \text{const.}$$

Für die Pendelbewegung ergibt sich die Periode

$$T_B = \frac{2\pi/a}{eE/\hbar} = \frac{h}{aeE}$$



► 3 Halbleiter-Übergitter ermöglichen die Beobachtung von Blochoszillationen.

und die daraus abgeleitete *Blochfrequenz*

$$\omega_B = \frac{2\pi}{T_B} = \frac{eEa}{\hbar}. \quad (8.22)$$

Dies entspricht einer periodischen Geschwindigkeit im k -Raum, als auch im reellen Raum.

Die Voraussetzung für eine stabile Pendelbewegung wäre, dass keine Streuprozesse innerhalb von T_B statt finden, also

$$\omega_B T_2 \leq 1 \quad (8.23)$$

mit der Streuzeit T_2 mit Phononen und Gitterelektronen. Diese ist winzig verglichen mit der Periodendauer der Blochoszillationen und liegt im Bereich von Picosekunden. Es ist daher völlig unmöglich, dass die Elektronen in realen Kristallen die Zonenränder ohne Streuprozesse erreichen können. Das folgende Beispiel verdeutlicht dies.

► *Beispiel* Sei das äußere Feld $E = 1 \text{ kV m}^{-1}$ und die Gitterkonstante $a = 2 \text{ \AA}$. Dann ergibt sich eine Periodendauer der Blochoszillationen von $T_B = 20 \text{ ns}$, also eine Frequenz von $\nu_B = 50 \text{ MHz}$. Setze man für die mittlere Geschwindigkeit die Fermi-Geschwindigkeit $\bar{v} \approx 10^6 \text{ m s}^{-1}$ ein, ergibt sich eine Auslenkung der Pendelbewegung von $\delta x = 5 \text{ mm}$. ◀

Jedoch ist es in Halbleiter-Übergittern möglich, dass die Elektronen die Zonenränder stoßfrei erreichen. Diese Übergitter haben Gitterkonstanten von circa 100 \AA . Die Frequenzen der Blochoszillationen liegen also im Bereich von Terahertz (Abbildung 3).

8.5 Löcher

In der Halbleiterphysik und der Festkörperphysik spielen Eigenschaften von unbesetzten Zuständen in einem sonst gefüllten Band eine wichtige Rolle.

Der Formalismus der zweiten Quantisierung erlaubt es uns den Begriff der Defektelektronen oder Löcher elegant einzuführen. Wir gehen dazu von einem gefüllten Valenzband, beschrieben durch den Index V , aus. Die Wellenfunktion Φ des gefüllten Valenzbandes mit N Moden setzt sich zusammen aus

$$\Phi_V \equiv \hat{a}_{k_1,V}^\dagger \hat{a}_{k_2,V}^\dagger \cdots \hat{a}_{k_N,V}^\dagger \Phi_0$$

wobei Φ_0 den Vakuumzustand darstellt. Entfernen wir ein Elektron im Zustand k aus dem Band, so schreiben wir

$$\Phi_k = \hat{a}_{k,V} \Phi_V.$$

Die dabei entstehende Fehlstelle können wir wiederum als Quasiteilchen sehen und ordnen diesem die Bezeichnung „Loch“ (engl.: *hole*) zu. Offensichtlich entspricht die Vernichtung eines Elektrons der Erzeugung eines Lochs und wir können die Transformation

$$\hat{a}_{k,V} = \hat{d}_k^\dagger, \quad \hat{a}_{k,V}^\dagger = \hat{d}_k$$

einführen, wobei \hat{d}_k^\dagger der Erzeuger und \hat{d}_k der Vernichter eines Lochs im Zustand k ist.

Elektronen im Festkörper werden durch den Hamiltonoperator des Hubbard-Modells beschrieben.

$$H = \sum_{lm} E(l|m) \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_m + \frac{1}{2} \sum_{lm'l'} V(lm|m'l') \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_{l'}.$$

Dabei vereint $E(l|m)$ die kinetische Energie des Elektrons und die Energie durch ein externes Potential, während $V(lm|m'l')$ die Coulomb-Wechselwirkung beinhaltet. Nun lassen wir die Indizes nur über die Quantenzahlen des Valenzbandes laufen, wenden die obige Transformation auf Defektelektronen an und sortieren die Operatoren um. Nach einiger Rechnung ergibt sich mit der Ersetzung der Quantenzahlen des Valenzbandes durch Wellenvektoren der Blochwellen

$$H = E_V - \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k},V} \hat{d}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{d}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} W(\mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4 | \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2) \hat{d}_{\mathbf{k}_1}^\dagger \hat{d}_{\mathbf{k}_2}^\dagger \hat{d}_{\mathbf{k}_3} \hat{d}_{\mathbf{k}_4}.$$

Dabei ist E_V die Energie des vollen Valenzbandes, der zweite Term gibt die Energie der Defektelektronen ohne Paarwechselwirkung an und der dritte Term ist die Coulomb-Wechselwirkung der Löcher. Es scheint, als ob die Defektelektronen eine negative und somit unphysikalische Energie hätten. Entwickelt man jedoch $E_{\mathbf{k},V}$ um $k = 0$ erhält man

$$E_{\mathbf{k},V} = E_{0,V} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}.$$

Lässt man die Wechselwirkung der Defektelektronen außer acht und vernachlässigt die konstante Energieverschiebung E_V erhält man den Hamiltonoperator der Defektelektronen

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \hat{d}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{d}_{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - E_{0,V} \right).$$

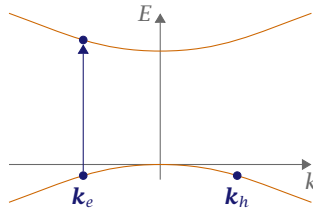
Defektelektronen verhalten sich also wie massive Teilchen mit effektiver Masse m^* . Um zu verstehen, warum sich die Defektelektronen verhalten als hätten sie positive Elementarladung, berechnen wir ihre Ladungsdichte. Dazu schreiben wir die Feldoperatoren $\hat{\psi}(\mathbf{x})$ als Entwicklung nach den Blochfunktionen.

$$\hat{\varrho}(\mathbf{x}) = e\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\hat{\psi}(\mathbf{x}) = e \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x})\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x})\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{a}_{\mathbf{k}'}$$

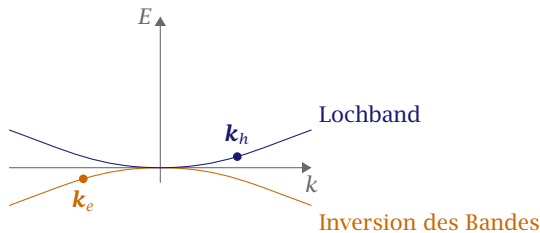
wir setzen die Transformation auf Defektelektronen ein, nutzen die Antikommutatorrelationen um die Operatoren zu vertauschen, tauschen die Indizes und erhalten so

$$\hat{\varrho}(\mathbf{x}) = e \sum_{\mathbf{k}} |\varphi(\mathbf{k})|^2 - e \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{x})\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\hat{d}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{d}_{\mathbf{k}'}$$

Der erste Term ist offensichtlich die Ladungsdichte des vollen Valenzbandes und muss von den positiven Kernen der Gitterbausteine kompensiert werden, damit der gesamte Kristall



- 4 Wird ein Elektron mit Wellenvektor k_e aus dem Valenzband ins Leitungsband geschickt entsteht eine Fehlstelle mit Wellenvektor $-k_e$.



- 5 Anstelle von Löchern im Band kann man sich auch ein zusätzliches Lochband definieren, das aus der Inversion des eigentlichen Bandes entsteht.

neutral ist. Der zweite Term ist vollkommen analog zur Ladungsdichte der Elektronen in der Zeile darüber, jedoch mit einem negativen Vorzeichen für die Ladung. Es bliebe noch zu zeigen, dass der Erwartungswert eine positive Ladungsdichte ergibt. Dazu und für die ausführliche Rechnung verweisen wir auf Haken [1, S. 147-152].

Es ist interessant zu sehen, dass die Ladungsumkehr der Defektelektronen durch die mathematischen Vertauschungsrelationen ihrer Operatoren folgt. Die Ladungsumkehr ist jedoch nicht nur ein mathematischer Trick, sondern kann im Rahmen des anomalen Hall-Effekts in Halbleitern nachgewiesen werden.

Eigenschaften

Im Folgenden werden Löcher den Index h erhalten (engl.: *hole*) und Elektronen den Index e .

1. Wellenvektor:

$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e \quad (8.24)$$

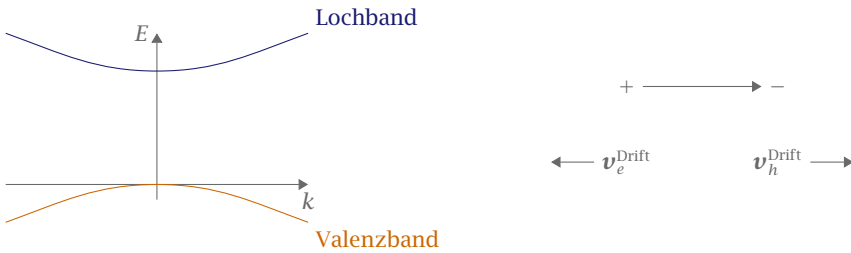
Der Gesamtwellenvektor in einem gefüllten Band ist $\sum \mathbf{k} = 0$. Fehlt ein Elektron mit \mathbf{k}_e ist der Gesamtwellenvektor des System $-\mathbf{k}_e$. Unser Arbeitsbegriff ist

Das Loch ist eine andere Beschreibung für ein Band mit fehlenden Elektronen.

2. Energie:

$$\varepsilon_h(\mathbf{k}_h) = -\varepsilon_e(\mathbf{k}_e) \quad (8.25)$$

Je tiefer im Band das fehlende Elektron sitzt, desto größer ist die Energie des Systems.



► 6 Legt man an einen Kristall ein elektrisches Feld an, so driften die Elektronen und Löcher in entgegengesetzte Richtungen. Beide Arten von Ladungsträgern tragen also zum Stromtransport bei und ihr Beitrag addiert sich.

Die Energie des Lochs hat das entgegengesetzte Vorzeichen zur Energie des fehlenden Elektrons

$$\varepsilon_e(\mathbf{k}_e) = \varepsilon_e(-\mathbf{k}_e) = -\varepsilon_h(\mathbf{k}_e) = -\varepsilon_h(\mathbf{k}_h) .$$

Dies folgt aus der Symmetrie des Bandes.

3. Geschwindigkeit:

$$\mathbf{v}_h(\mathbf{k}_h) = \mathbf{v}_e(\mathbf{k}_e) \quad (8.26)$$

Die Ableitung ist offensichtlich

$$\begin{aligned} \nabla_k \varepsilon_h(\mathbf{k}_h) &= \nabla_k \varepsilon_e(\mathbf{k}_e) \\ \mathbf{v}_h &= \mathbf{v}_e \end{aligned}$$

4. Masse

$$m_h^* = -m_e^* \quad (8.27)$$

Wie auch im Falle von Elektronen ist die effektive Masse umgekehrt proportional zur Krümmung des Bandes, vgl. (8.20).

5. Kraft:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_h \times \mathbf{B}) \quad (8.28)$$

Diese Beziehung folgt aus der Bewegungsgleichung (8.17):

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_e}{dt} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_e \times \mathbf{B})$$

mit $\mathbf{k}_e = -\mathbf{k}_h$ und $\mathbf{v}_e = \mathbf{v}_h$ folgt unmittelbar (8.28). Die Bewegungsgleichung eines Lochs ist die eines Teilchens mit positiver Ladung e .

Ausblick: Beim Stromtransport bewegen sich Elektronen und Löcher in entgegengesetzte Richtungen, da sich Elektronen an der Unterkante des Leitungsbandes und die Löcher sich an der Oberkante des Valenzbandes aufhalten. Ihr Strombeitrag addiert sich.

8.6 Boltzmann-Gleichung und Relaxationszeit-Näherung

In unserer bisherigen makroskopischen Beschreibung galt $\sigma = e\mu n$ und damit für die Mobilität der Ladungsträger

$$\mu = \frac{e}{m} \bar{\tau} = \frac{v_D}{E}$$

mit der gemittelten Relaxationszeit $\bar{\tau}$ und der Driftgeschwindigkeit v_D . Für eine mikroskopische Beschreibung betrachten wir nun die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$. Diese beschreibt die Ladungsträger am Ort \mathbf{r} zur Zeit t in den Zuständen \mathbf{k} .

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird die Verteilungsfunktion der Elektronen durch die *Fermi-Dirac-Statistik* beschrieben.

$$f_0(E(\mathbf{k})) = \frac{1}{e^{(E(\mathbf{k})-\mu)/k_B T} + 1}.$$

Nichtgleichgewichtsverhalten (Einschalten einer Störung)

Betrachten wir eine kleine Störung der Gleichgewichtsverteilung. Sei δf dazu eine kleine Auslenkung aus der Gleichgewichtsverteilung f_0 :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f_0 + \delta f.$$

Nach Abschalten der Störung relaxiert die Verteilung exponentiell zurück ins Gleichgewicht mit einer Proportionalität $\delta f \sim \exp(-t/\tau)$. Damit schreiben wir den Stoßzahloperator als

$$\left. \frac{d\delta f}{d\tau} \right|_{\text{Stöße}} = -\frac{\delta f}{\tau}. \quad (8.29)$$

Diese Näherung heißt *Relaxationszeitnäherung* mit der Relaxationszeit τ .

Im stationären Gleichgewicht ist die Verteilung f lokal zeitunabhängig, also

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0.$$

Außerdem ist die Gleichgewichtsverteilung f_0 sowieso zeitunabhängig, sonst wäre sie ja nicht im Gleichgewicht

$$\frac{df}{dt} = \underbrace{\frac{df_0}{dt}}_{=0} + \frac{d\delta f}{dt} = \frac{d\delta f}{dt}.$$

Daraus ergibt sich in Relaxationszeitnäherung

$$\left. \frac{d}{dt} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \right|_{\text{Stöße}} = \left. \frac{d}{dt} \delta f \right|_{\text{Stöße}} = -\frac{\delta f}{\tau}.$$

Setzen wir nun diese Annahmen in die Boltzmann Transportgleichung ein so ergibt sich

$$\left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{Stöße}} = \underbrace{\frac{\partial f}{\partial t}}_{=0} + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \dot{\mathbf{r}}}_{(a)} + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \dot{\mathbf{k}}}_{(b)}.$$

Der Term (a) heißt Diffusionsterm, da er den Populationsgradient mit der Geschwindigkeit $\dot{\mathbf{r}}$ transportiert. Ähnlich dazu heißt (b) Kraftterm. Da hier die Kraft durch ein angelegtes Feld bestimmt wird nennt man (b) manchmal auch Feldterm.

Schreiben wir die Gradienten aus und setzen die Lorentzkraft des elektromagnetischen Feldes ein erhalten wir die *Boltzmann-Gleichung in Relaxationszeitnäherung*.

$$-\frac{\delta f}{\tau} = \mathbf{v} \operatorname{grad}_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{k}} \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} f, \quad (8.30)$$

$$\boxed{-\frac{\delta f}{\tau} = \mathbf{v} \operatorname{grad}_{\mathbf{r}} f - \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} f}. \quad (8.31)$$

Sei die Störung δf nun infinitesimal, so kann man die Auslenkung aus dem Gleichgewicht vernachlässigen

$$f = f_0 + \delta f \approx f_0.$$

Damit wurde die Boltzmann-Gleichung in Relaxationszeitnäherung linearisiert..

$$\boxed{\delta f = -\tau \left[\mathbf{v} \operatorname{grad}_{\mathbf{r}} f_0 - \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} f_0 \right]} \quad (8.32)$$

Gesucht ist die Nichtgleichgewichtsverteilung unter Einfluss eines homogenen elektrischen Feldes \mathbf{E} . Wir nehmen einen stationären isotropen Anfangszustand im Gleichgewicht an. Für diesen stationären Zustand gilt $\partial_t f = 0$. Außerdem hängt f dann nicht vom Ort ab, d.h. $\operatorname{grad}_{\mathbf{r}} f = 0$. Setzen wir diese Annahmen in die linearisierte Boltzmann-Gleichung ein

$$\begin{aligned} \delta f &= \tau \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} f_0, \\ f(\mathbf{k}) &= f_0(\mathbf{k}) + \tau \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} f_0. \end{aligned} \quad (8.33)$$

Gleichung (8.33) hat Ähnlichkeit mit einer Taylorentwicklung von $f_0(\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k})$ um den Punkt $\Delta\mathbf{k} = 0$ (in einem linearisierten Problem), also

$$f_0(\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}) \approx f_0(\mathbf{k}) + \Delta\mathbf{k} \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}).$$

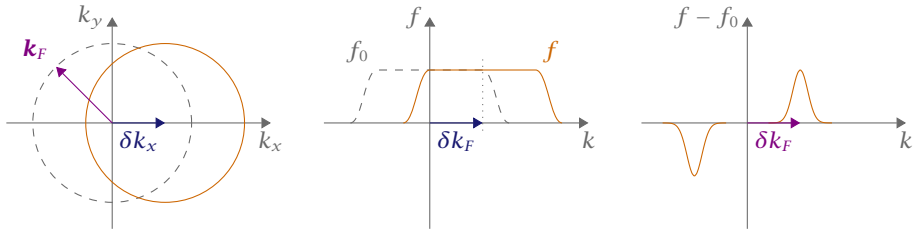
Dies benutzen wir um die Nichtgleichgewichtsverteilung durch die Gleichgewichtsverteilung anzunähern.

$$f(\mathbf{k}) \approx f_0 \left(\mathbf{k} + \frac{e}{\hbar} \tau \mathbf{E} \right). \quad (8.34)$$

Die sich unter dem Einfluss eines äußeren Feldes \mathbf{E} und der Wirkung von Stößen einstellende stationäre Verteilung lässt sich somit als eine um $e\tau\mathbf{E}/\hbar$ verschobene Gleichgewichts-Fermi-Verteilung darstellen.

Die Änderung der Fermi-Verteilung $f(E(\mathbf{k}))$ gegenüber der Gleichgewichtsverteilung f_0 ist nur in der Umgebung der Fermi-Energie bzw. des Fermi-Radius k_F merklich von Null verschieden (Abbildung 7).

Merke: Nur Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie sind in Metallen für den Stromtransport relevant.



► 7 Im Text wurde die Nichtgleichgewichtsverteilung, die durch ein elektrisches Feld erzeugt wird durch eine verschobene Gleichgewichtsverteilung angenähert. Graphisch ergibt sich dann natürlich eine Verschiebung der Fermi-Kugel und der Verteilungen im k -Raum. Die Abweichung vom Gleichgewicht ist nur im Überhang von f und f_0 von Null verschieden und für kleine δk_F scharf lokalisiert.

Vergleich mit dem Drude-Modell:

Drude	parabolisches Band	
$\sigma = \frac{e^2 \tau}{m} n$	$\sigma = \frac{e^2 \tau (E_F)}{m^*} n$	(8.35)
$\mu = \frac{e \tau}{m} n$	$\mu = \frac{e \tau (E_F)}{m^*}$	

8.7 Elektronen im Magnetfeld

Die Fermi-Flächen sind Flächen konstanter Energie im k -Raum und trennen für $T = 0$ die besetzten von den unbesetzten Zuständen. Die experimentelle Bestimmung der Fermi-Flächen (also des Elektronengases) wird vor allem mit Messungen in Magnetfeldern durchgeführt. Hier werden verschiedene Effekte ausgenutzt, zum Beispiel die Zyklotronresonanz, der De-Haas-van-Alphén-Effekt, der Shubnikov-de-Haas-Effekt oder der Magnetowiderstand.

8.7.1 Zyklotronresonanz

Die Probe wird im statischen Magnetfeld mit Mikrowellen bestrahlt. Die Frequenz der Mikrowelle wird durchgestimmt und es tritt ein Absorptionsmaximum bei der Zyklotronfrequenz in Erscheinung.

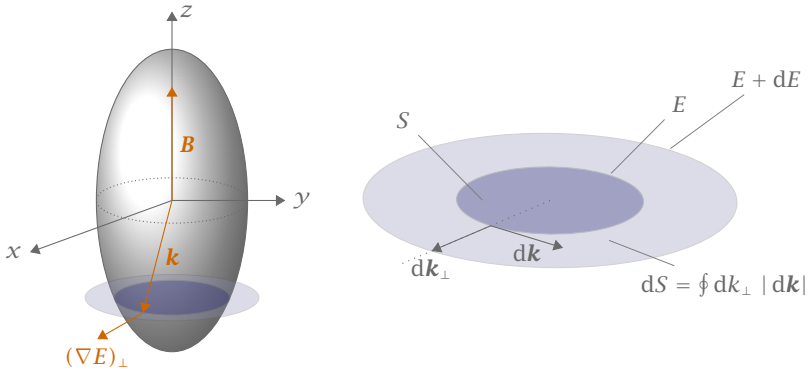
Für Elektronen im Festkörper unter Einfluss eines externen Feldes gelten die Gleichungen (8.15) und (8.17).

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_m(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_m(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_m(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad (8.15)$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F} = -e[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_m(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]. \quad (8.17)$$

Setzt man (8.15) in (8.17) ein erhält man

$$d\mathbf{k} = -\frac{e}{\hbar^2} [\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}] dt. \quad (8.37)$$



► 8 Im Magnetfeld bewegen sich Elektronen auf den Fermi-Flächen. Links: Umlaufbahnen im Falle, dass die Fermi-Fläche ein Rotationsellipsoid ist. Rechts: Bestimmung von $d\mathbf{k}$ und $d\mathbf{k}_\perp$ in der Bahnebene S . Nach Hunklinger [2].

Die Bedeutung dieser Gleichungen ist, dass sich Elektronen im Magnetfeld auf Flächen konstanter Energie bewegen, denn $d\mathbf{k}$ steht auf Grund des Kreuzprodukts senkrecht auf $\nabla_{\mathbf{k}}E$ und somit ist $d\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}E = 0$.

Die Trajektorien der Elektronen mit der Fermi-Energie E_F liegen auf der Fermi-Fläche. In vielen Fällen ist dies auf Grund der Symmetrie der Fermi-Flächen längs einer geschlossenen Bahn. In Abbildung 8 verläuft die Bahn orthogonal zum Magnetfeld. Das Kreuzprodukt in (8.37) führt dazu, dass nur die Komponente von $\nabla_{\mathbf{k}}E$ senkrecht zum Magnetfeld einen Beitrag liefert. Es gilt also

$$|\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}| = B(\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}))_\perp \equiv B \frac{dE}{dk_\perp}.$$

Durch Integration in (8.37) erhält man die Umlaufzeit \tilde{T} , die ein Elektron für einen Bahnlauf benötigt.

$$\tilde{T} = \oint dt = \frac{\hbar^2}{eB} \oint \frac{|d\mathbf{k}|}{|dE/dk_\perp|} = \frac{\hbar^2}{eB} \oint \frac{dk_\perp}{dE} |d\mathbf{k}|.$$

Für die Querschnittsfläche S im k -Raum gilt

$$dS = \oint dk_\perp |d\mathbf{k}|.$$

Einsetzen liefert die Umlaufzeit mit

$$\tilde{T} = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{dS}{dE}. \quad (8.38)$$

Wie man sieht wird die Umlaufzeit durch die Energieabhängigkeit der im k -Raum von der Bahn eingeschlossenen Schnittfläche S bestimmt.

Für das freie Elektronengas findet man unabhängig vom Wellenvektor

$$\frac{dS}{dE} = \frac{2\pi m}{\hbar^2}. \quad (8.39)$$

Also besitzen alle Elektronen die gleiche Umlaufzeit mit der Umlauffrequenz ω_c , wobei man diese einfach aus der Überlegung $F_{\text{Lorentz}} = F_{\text{Zentripetal}}$ erhält. Die *Zyklotronfrequenz* ist gegeben durch

$$\omega_c = \frac{eB}{m}. \quad (8.40)$$

Für Elektronen im Festkörper gilt

$$m \rightarrow m^*.$$

Achtung Die Zyklotronmasse m_c^* ist nicht mit der dynamischen Masse m^* aus (8.20) identisch. m_c^* wird durch die Lage der Bahn auf der Fermi-Fläche bestimmt und nicht durch einen elektrischen Zustand.

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*}. \quad (8.41) \quad \times$$

Ergänzungen: ▶ Die Elektronenbahnen im realen Raum sind Spiralen, da auch die z-Komponente des Wellenvektors berücksichtigt werden muss.

- ▶ Stimmen Zyklotron- und Mikrowellenfrequenz überein, so werden die Elektronen beschleunigt und nehmen aus dem elektrischen Feld Energie auf. Man erhält ein Absorptionsmaximum.
- ▶ In Metallen treten Komplikationen durch den Skin-Effekt auf. Elektromagnetische Wellen können nur bis zur Eindringtiefe δ in das Material eindringen. Die Eindringtiefe ist gegeben durch

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega \sigma}}.$$

Daraus ergibt sich, dass das umlaufende Elektron nur an der Probenoberfläche mit dem E -Feld in Berührung kommt. Der Energieeintrag oder -austrag bestimmt sich je nach Phasenlage. Nicht nur bei ω_c erscheint ein Maximum, sondern auch wenn zwischen zwei Durchläufen eine ganzzahlige Anzahl von Perioden der elektromagnetischen Schwingung verstreicht. Es ergibt sich eine Serie von Maxima.

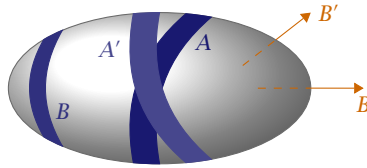
- ▶ Scharfe Resonanzen treten nur dann auf, wenn ein Elektron mehrere Umläufe ungestört vollenden kann, d.h. es muss die Bedingung erfüllt sein

$$\omega_c T \gg 1 \quad (T: \text{mittlere Stoßzeit}).$$

Dazu sind hohe Frequenzen, hohe B -Felder, tiefe Temperaturen und reine Proben (keine Defekte) notwendig.

- ▶ Sind die effektiven Massen der Elektronen nicht gleich ergibt sich ein Unterschied in den Umlauffrequenzen ω_c . Dieser äußert sich in der Absorption von verschiedenen Frequenzen. Man erwartet folglich keine scharfe Absorption. Diese wird dennoch beobachtet, wofür es zwei Gründe gibt.

1. Nur Elektronen an der Fermi-Fläche können Energie aufnehmen und tragen zur Absorption bei durch Anregung in unbesetzte Zustände.



► 9 Die beiden Bahnen A und A' sind Extremalbahnen. Zu ihnen gehören die Magnetfelder B , bzw. B' . Die Bahn B erfüllt die Bedingung für eine Extremalbahn nicht. Nach Hunklinger [2].

2. Das Signal kommt von Elektronen, die mit annähernd der gleichen Frequenz umlaufen. Dies ist dann der Fall, wenn die Umlaufzeiten stationär sind, bezüglich kleiner Änderungen der Komponente des Wellenvektors in Richtung des Magnetfeldes. Das heißt, die Querschnittsfläche S hat ein Extremum. Diese Bahnen nennt man *Extremalbahnen*. -o

8.7.2 Landau-Niveaus

Die Elektronenbahnen in einem äußeren Magnetfeld sind quantisiert. Um dies zu sehen betrachten wir quasifreie Elektronen mit der effektiven Masse m^* . Der Spin wird vernachlässigt, da er lediglich einen Zusatzterm in der Energie darstellt.

Die stationäre Schrödingergleichung lautet

$$H\psi = E\psi.$$

In der quantenmechanischen Beschreibung wird des Magnetfeld \mathbf{B} über das Vektorpotential \mathbf{A} nach dem Prinzip der minimalen Kopplung im Hamiltonoperator berücksichtigt. Die stationäre Schrödingergleichung lautet dann

$$\frac{1}{2m^*} (-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2\psi = E\psi. \quad (8.42)$$

Zeige das Magnetfeld nun in z -Richtung, also $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, wobei das Vektorpotential $\mathbf{A} = (0, xB, 0)$ gewählt wurde. Der von Landau gewählte Ansatz ist eine in y - und z -Richtung ebene Welle

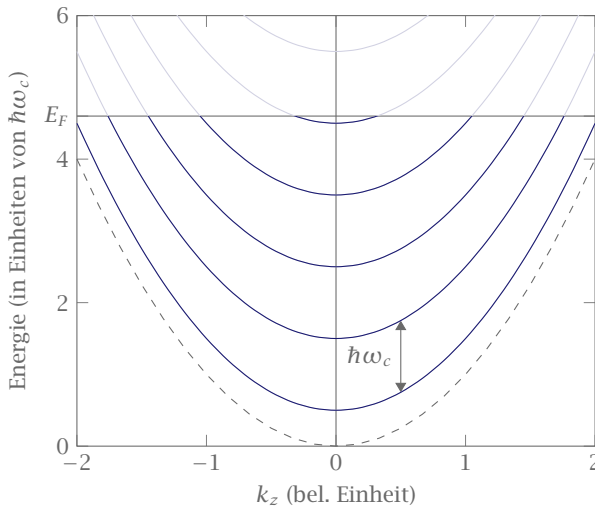
$$\psi = \tilde{\psi}(x)e^{-i(k_y y + k_z z)}.$$

Die Energieniveaus ergeben sich damit zu

$$E = E_\ell + E(k_z) = \left(\ell + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}. \quad (8.43)$$

Der Spin-Beitrag wäre zusätzlich $\pm \frac{1}{2}g_S\mu_B B$, wird aber, wie oben erwähnt, vernachlässigt. Mit $\ell \geq 0$ ergeben sich die Landau-Niveaus. Für die ausführliche Rechnung siehe Hunklinger [2].

Die parabelförmigen Bänder freier Elektronen spalten im B -Feld in Sublevel auf, die als Landau-Niveaus bezeichnet werden. Die Energieaufspaltung zwischen den Subleveln ist gerade $\delta E = \hbar\omega_c$. Bei einer typischen Fermi-Temperatur von $T_F = 5 \cdot 10^4$ K ist eine große Zahl von Landau-Niveaus besetzt.



► 10 Die Elektronenenergie im Magnetfeld ist um $\hbar\omega_c(\ell + 1/2)$ nach oben verschoben. Die gestrichelte Referenzkurve gibt die Energie freier Elektronen an. Die Zustände der verschobenen Bänder sind bis zur Fermi-Energie E_F besetzt. Nach Hunklinger [2].

Bohrsches Korrespondenzprinzip

Im Grenzfall großer Quantenzahlen (bei E_F) gehen die klassische und die quantenmechanische Beschreibung ineinander über. Die Elektronen bewegen sich in der x, y -Ebene auf Kreisbahnen mit klassischem Bahnradius r_ℓ , der durch die Amplitude des linearen Oszillators gegeben ist

$$\frac{1}{2}m^*\omega_c^2 r_\ell^2 = \left(\ell + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c, \quad (8.44)$$

$$r_\ell^2 = \left(\ell + \frac{1}{2}\right)\frac{2\hbar}{m^*\omega_c}. \quad (8.45)$$

Da offensichtlich die Bahnradien mit ℓ quantisiert sind muss auch der von der Bahn umschlossene magnetische Fluss Φ quantisiert sein.

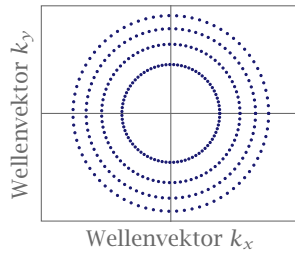
$$\Phi_\ell = \pi r_\ell^2 B = \left(\ell + \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{e}. \quad (8.46)$$

Im k -Raum durchlaufen die Elektronen Kreisbahnen mit quantisiertem k_ℓ und schließen definierte Flächen S_ℓ ein. Die klassische Umlaufgeschwindigkeit ist gegeben durch $v_\ell = \omega_c r_\ell$, die semiklassische durch $v_\ell = \hbar k_\ell$. Gleichsetzen und Einsetzen des Bahnradius liefert

$$k_\ell^2 = \left(\ell + \frac{1}{2}\right)\frac{2m^*\omega_c}{\hbar}. \quad (8.47)$$

Die von der Kreisbahn im k -Raum eingeschlossene Fläche berechnet man leicht mit $S_\ell = \pi k_\ell^2$. Setzt man wiederum k_ℓ ein erhält man

$$S_\ell = \left(\ell + \frac{1}{2}\right)\frac{2\pi eB}{\hbar}. \quad (8.48)$$



► 11 Die ursprünglich gitterförmig angeordnete Zustände sind durch das äußere Magnetfeld auf Kreisringe mit Quantenzahl ℓ beschränkt. Der Radius r ist nach (8.45) proportional zu $\sqrt{\ell}$.

Für die Fläche im Ortsraum gilt $A_\ell = \pi r_\ell^2 = (2\ell + 1)\pi\hbar/eB$ oder in Abhängigkeit von S_ℓ ausgedrückt

$$A_\ell = \left(\frac{\hbar}{eB}\right)^2 S_\ell. \quad (8.49)$$

Mit steigendem Magnetfeld verengen sich im Ortsraum die Kreise ($A_\ell \sim 1/B$), während sie sich im Impulsraum vergrößern ($S_\ell \sim B$).

Auf einem Kreis mit der Quantenzahl ℓ kondensieren die Zustände, die sich ohne Magnetfeld in der k_x, k_y -Ebene in dem Kreisring befinden, der durch die Bedingung

$$k_{\ell-1/2}^2 < k_\ell^2 < k_{\ell+1/2}^2$$

festgelegt ist, vgl. Abbildung 11. Die eingeschlossene Kreisfläche ist unabhängig von der Quantenzahl

$$\Delta S_\ell = \frac{2\pi m^* \omega_c}{\hbar}.$$

Die Zustandsdichte in einer quadratischen Probe mit Kantenlänge L ist gegeben durch

$$\varrho_k = \frac{L^2}{4\pi^2}.$$

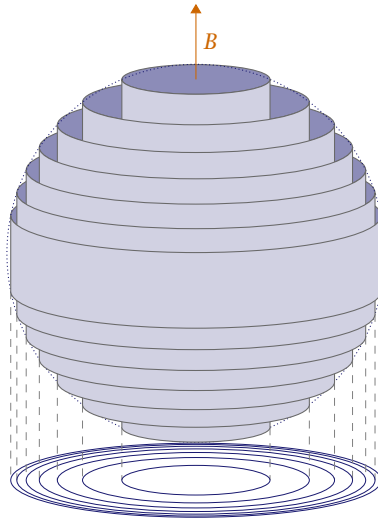
Der Entartungsgrad der Landau-Niveaus ist damit

$$g_\ell = \frac{L^2}{2\pi} \frac{m^* \omega_c}{\hbar} = \frac{c}{\hbar} L^2 B. \quad (8.50)$$

In drei Dimensionen haben die Zustände noch eine freie k_z Richtung. Daher kann man die Fermi-Flächen als Zylinder darstellen, die sogenannten Landau-Röhren, wie sie in Abbildung 12 dargestellt sind.

8.7.3 Zustandsdichte im Magnetfeld

In zweidimensionalen Systemen geht der Translationsfreiheitsgrad in z -Richtung, also entlang des Magnetfeldes, verloren und wir erhalten eine vollständige Quantisierung der Zustände. Nach (8.43) sind dann alle Zustände quantisiert. Die Zustandsdichte ist in zweidimensionalen Systemen konstant. Die vollständige Quantisierung führt zu einer Aufspaltung



► 12 Die Landau-Röhren des freien Elektronengases werden durch die Fermi-Kugel eingegrenzt. Unterhalb ist die zweidimensionale Projektion abgebildet. Nach Hunklinger [2].

dieser Konstanten in eine Reihe von δ -Funktionen mit Gewicht g_e . In dreidimensionalen Systemen führt die Quantisierung zu einer Überlagerung von Zustandsdichten wie sie im eindimensionalen Fall ($D \sim \sqrt{1/E}$) anzutreffen sind und es treten sogenannte Van-Hove-Singularitäten im Abstand von $\hbar\omega_c$ auf. Es ändert sich zwar die Verteilung der Zustände, nicht aber deren Anzahl, weshalb die ausgefüllte Fläche in Abbildung 13 rechts der Fläche unter der gestrichelten Kurve entspricht.

Im zweidimensionalen Fall vergrößert sich mit zunehmendem Feld der Abstand zwischen den Landau-Niveaus. Wird das Magnetfeld erhöht, steigt die Fermi-Energie E_F mit dem obersten besetzten Zustand an. Gleichzeitig wächst der Entartungsgrad, sodass in den unteren Niveaus immer mehr Elektronen Platz finden. Die Besetzung des obersten Niveaus nimmt daher stetig ab. Ist es vollständig entleert, so springt die Fermi-Energie abrupt auf das darunterliegende Niveau.

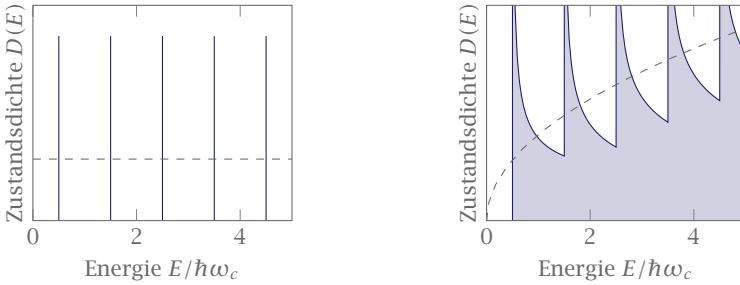
Immer wenn

$$N = \ell g_e \quad (8.51)$$

erfüllt ist (bei $T = 0\text{K}$) gibt es nur volle oder leere Bänder, wobei N die Anzahl der Elektronen und ℓ die Anzahl der besetzten Niveaus ist.

8.7.4 Hall-Effekt

Der klassische Hall-Effekt erlaubt im Prinzip die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration in einer Probe. Die folgende Herleitung dient der Vorbereitung der Ableitung des Quanten-Hall-Effekts.



► 13 Elektronische Zustandsdichte für ein zweidimensionales System (links) und ein dreidimensionales (rechts). Die gestrichelte Linie deutet jeweils die Zustandsdichte ohne Magnetfeld an. Nach Hunklinger [2].

Im Drude-Modell nimmt man an, dass sich die Bewegung der Elektronen mit der kinetischen Gastheorie beschreiben lässt. Die Elektronen im Fermi-Gas werden als quasi-freie Teilchen behandelt. Ein Elektron driftet also in einem äußeren Feld \mathbf{E} mit der Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_d . Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen des Elektrons mit den Atomrümpfen des Festkörpers ist die Relaxationszeit τ . Damit lautet die Bewegungsgleichung des Drude-Modells

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E} - m \frac{\mathbf{v}_d}{\tau}.$$

Liegt ein zusätzliches Magnetfeld an, muss die Lorentzkraft ebenfalls berücksichtigt werden. Da dies bei Hall-Messungen der Fall ist ändert sich die Bewegungsgleichung dahingehend, dass $e\mathbf{E}$ durch $e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ ersetzt wird.

$$m^* \dot{\mathbf{v}} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_d \times \mathbf{B}) - m^* \frac{\mathbf{v}_d}{\tau}. \quad (8.52)$$

Wir legen das \mathbf{B} -Feld exemplarisch in z -Richtung an und betrachten den stationären Fall $\dot{\mathbf{v}} = 0$. Die zufälligen Stöße mit den Atomrümpfen führen dazu, dass sich die Bewegung der Elektronen ähnlich wie beim Random-Walk wegmittelt und nur der Beitrag der Driftgeschwindigkeit zurückbleibt.

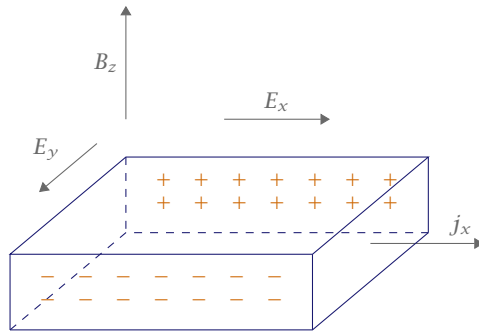
$$\begin{aligned} v_{d,x} &= -\frac{e\tau}{m^*} (E_x + v_{d,y}B), \\ v_{d,y} &= -\frac{e\tau}{m^*} (E_y + v_{d,x}B), \\ v_{d,z} &= -\frac{e\tau}{m^*} E_z. \end{aligned} \quad (8.54)$$

Die vorliegenden Gleichungen (8.54) können als Matrix-Vektor-Multiplikation geschrieben werden, also $\mathbf{v}_d = \mathbf{A}(B) \cdot \mathbf{E}$. Wir wollen dies jedoch nicht direkt für \mathbf{v}_d machen, sondern setzen noch

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v}_d$$

ein und erhalten damit

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{1 + \frac{e^2\tau^2}{m^{*2}} B^2} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{e\tau}{m^*} B & 0 \\ \frac{e\tau}{m^*} B & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \frac{e^2\tau^2}{m^{*2}} B^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (8.55)$$



► 14 Skizze zum Hall-Effekt. Wir betrachten eine quaderförmigen Leiter. Das Magnetfeld liegt in z -Richtung an, der Strom fließt in x -Richtung.

Hier haben wir außerdem die Abkürzung $\sigma_0 = ne^2\tau/m^*$ für die Leitfähigkeit ohne Magnetfeld eingesetzt.

Wir betrachten im Folgenden einen flachen Stab wie in der Skizze in Abbildung 14. Dabei nehmen wir an, dass kein Strom in z -Richtung fließt, also

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}. \quad (8.56)$$

Die Leitwerte werden mit der Zyklotronfrequenz $\omega_c = eB/m^*$ ausgedrückt

$$\sigma_{xx} = \frac{ne}{B} \frac{\omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \quad \text{und} \quad \sigma_{xy} = -\frac{ne}{B} \frac{\omega_c^2 \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2}. \quad (8.57)$$

Man kann zeigen, dass die Matrix σ eine Inverse besitzt was uns ein Umstellen der Gleichung nach dem E -Feld ermöglicht. Die Inverse bezeichnen wir dabei mit ϱ , da sie einem Widerstand entspricht.

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varrho_{xx} & \varrho_{xy} \\ -\varrho_{xy} & \varrho_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix}. \quad (8.58)$$

Die auftretenden Widerstände sind durch

$$\varrho_{xx} = \frac{B}{ne} \frac{1}{\omega_c \tau} = \frac{m^*}{ne^2\tau} \quad \text{und} \quad \varrho_{xy} = -\frac{B}{ne}$$

gegeben. Die Komponente ϱ_{xx} entspricht dem üblichen Ausdruck für den spezifischen Widerstand, ϱ_{xy} ist die Verknüpfung mit dem *Hall-Widerstand*.

Bemerkung: In anisotropen Medien treten auch die Größen ϱ_{yy} und ϱ_{yx} auf. In isotropen Materialien und bei der hier gewählten Richtung des Magnetfeldes ist jedoch $\varrho_{xx} = \varrho_{yy}$ und $\varrho_{yx} = -\varrho_{xy}$. ↪

Wie oben erwähnt fließt der Strom nur in x -Richtung und es gilt somit $j_y = 0$. Damit folgt aus (8.58)

$$E_y = -\frac{e\tau}{m} B E_x. \quad (8.59)$$

Metall	Li	Cu	Al
Wertigkeit	1	1	3
R_H (e^- /Atom)	0.8	1.5	-0.9

► 2 Hall-Koeffizienten ausgewählter Metalle.

Im Magnetfeld baut sich also ein elektrisches Feld in y -Richtung auf, das man als *Hall-Feld* bezeichnet. Die Ursache dieses Feldes ist die Ablenkung der Elektronen durch die Lorentzkraft beim Anlegen eines Magnetfeldes in z -Richtung. Im stationären Gleichgewicht kompensiert die resultierende elektrische Kraft des Hall-Feldes gerade die Lorentzkraft ($F_L = F_{\text{Hall}}$).

Der Stromfluss in x -Richtung ist bei der vorgegeben Geometrie durch

$$j_x = \sigma_0 E_x \quad (8.60)$$

gegeben. Einsetzen in (8.58) ergibt das Hall-Feld

$$E_y = -\frac{1}{ne} B j_x = R_H B j_x \quad (8.61)$$

mit der *Hall-Konstante*

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = -\frac{1}{ne}. \quad (8.62)$$

Bemerkung: 1. Da E_x , j_x und B Messgrößen sind, lässt sich R_H und somit die Elektronendichte direkt bestimmen.

- Die Interpretation der experimentell ermittelten Daten ist häufig schwierig, da R_H von B , T und der Probenpräparation abhängt. Dies führt zu abweichenden Werte sowie Vorzeichenänderungen da meist mehrere Bänder (vgl. Alkali-, Erdalkalimetalle) bzw. Löcher zum Ladungstransport beitragen. Einige Hall-Konstanten sind in Tabelle 2 angegeben.

Wenn Elektronen und Löcher oder verschiedene Bänder zum Stromtransport beitragen muss dies berücksichtigt werden, es ergibt sich:

$$R_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2}. \quad (8.63)$$

Hierbei stehen n und p für die Dichte und μ_n und μ_p für die Beweglichkeit der Elektronen bzw. Löchern. Je nach Dichte und Beweglichkeit der Ladungsträger kann also $R_H < 0$ oder $R_H > 0$ sein.

8.7.5 Quanten-Hall-Effekt

Beschränkt man das Elektronengas des Festkörpers auf zwei Dimensionen, so treten bei Hall-Messungen mit hohen Magnetfeldern bei tiefen Temperaturen interessante Effekte auf. Das zweidimensionale Elektronengas lässt sich mit Hilfe von Halbleiter-Heterostrukturen

oder Feldeffekttransistoren realisieren, mehr dazu später im Kapitel über Halbleiter. Sei das zweidimensionale Elektronengas, ähnlich wie in Figur 14 in einem dünnen Film der Kantenlänge L und Dicke d befindlich. Wir streben die Berechnung des Hall-Widerstands

$$R_y = \left| \frac{\varrho_{xy}}{d} \right| \quad (8.64)$$

an. Wie in Abbildung 11 gezeigt werden die ehemals gleichmäßig im k -Raum verteilten Elektronen durch das Magnetfeld auf Kreise gezwungen. Die Energien dieser Zustände sind durch (8.43) gegeben. In der Probe sind keine teilbesetzten Niveaus vorhanden, wenn N Elektronen gerade auf p voll besetzte Niveaus verteilt sind. Damit gilt

$$N = nL^2d = pg_e = p \frac{e}{h} L^2 B. \quad (8.65)$$

mit dem Entartungsgrad g_e , welcher folglich gegeben ist durch

$$g_e = \frac{e}{h} L^2 B.$$

In vollbesetzten Landau-Niveaus tritt keine Elektronenstreuung auf, die Stoßzeit τ ist also unendlich. Somit ergibt sich für den Leitwert (8.58) und den Widerstand (8.59) in x -Richtung $\sigma_{xx} = 0$ und $\varrho_{xx} = 0$.

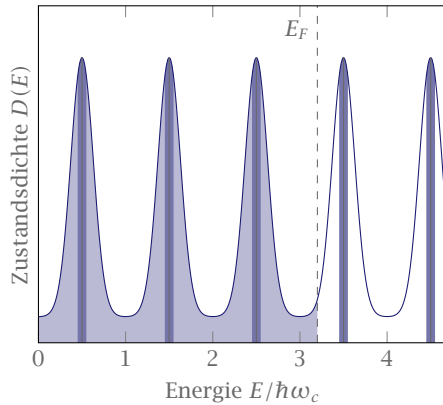
Der Strom wird nicht durch das elektrische Längsfeld $E_x = 0$ durch die Probe getrieben, sondern durch das Hall-Feld E_y . Der Hall-Widerstand $R_y = B/ned$ sollte linear mit der Magnetfeldstärke ansteigen und kann für Magnetfelder, deren Werte durch die Gleichung (8.65) vorgegeben sind, den Wert

$$R_y = \frac{\varrho_{xy}}{d} = \frac{h}{pe^2} = \frac{25\,812.807\,572\,\Omega}{p}$$

annehmen.

Experimente zeigen, dass wie erwartet R_x bei den durch (8.65) angegebenen Magnetfeldern auf Null abfällt. Dahingegen weist R_y lange Plateaus auf. Diese Phänomen bezeichnet man als *Quanten-Hall-Effekt* [3] und wurde von Klaus von Klitzing entdeckt, der 1985 dafür mit dem Nobelpreis in Physik geehrt wurde.

Betrachten wir einmal Abbildung 15 und konzentrieren uns nur auf die Peaks. Erhöhen wir das Magnetfeld so wandern die Peaks nach rechts und ab und zu wird einer der Peaks die Fermi-Energie überstreichen. Sitzt der Peak genau auf der Fermi-Energie drückt sich dies in einem Extremum des Querwiderstands aus. Dies bezeichnet man auch als *Shubnikov-de-Haas-Oszillationen*. Beim Quanten-Hall-Effekt hingegen zeigt der Querwiderstand Stufen statt Oszillationen. Wie ist dies erklärbar? In realen Proben sind die Elektronen des Fermi-Gases nicht quasi-frei, sondern wechselwirken mit Störstellen und erfahren durch sie eine Lokalisierung. Betrachten wir nochmals Abbildung 15 und sehen uns die Einfärbung unter der Kurve an. Die dunkelblauen gefärbten Bereiche entsprechen delokalisierten Zuständen, die hellblauen lokalisierten. Wäre die Zustandsdichte wie in Abbildung 13 eine Reihe von Delta-Peaks, so würde die Fermi-Energie immer nach Entleerung eines Niveaus zum darunterliegenden springen. Hier wird jedoch die Fermi-Energie von den lokalisierten Zuständen festgehalten. In den Bereichen der delokalisierten Zustände ist die Stoßzeit tatsächlich unendlich. Da die lokalisierten Elektronen keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern ist dort der Längswiderstand



► 15 Zustandsdichte eines zweidimensionalen Elektronengases. Die delokalisierten Zustände sind dunkelblau, die lokalisierten hellblau hinterlegt.

$R_x = 0$ und der Querwiderstand $R_y = \text{const.}$ In den Bereichen delocalisierter Elektronen erhalten wir die Sprünge zwischen den Plateaus.

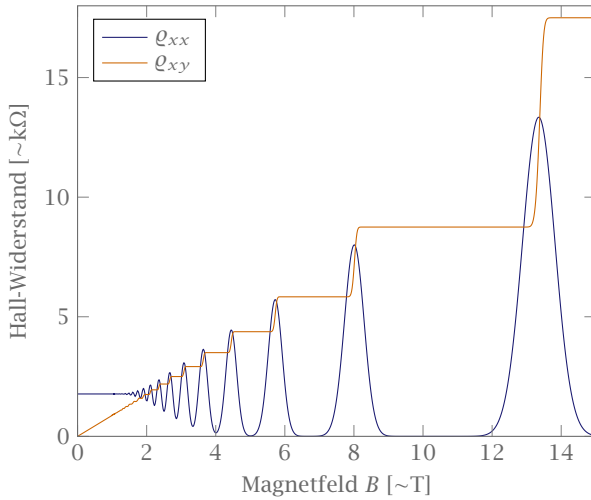
Weiterhin wollen wir noch das *Randkanal-Bild* besprechen. Im Inneren der Probe durchlaufen die Elektronen ihre geschlossenen Zyklotronbahnen und tragen daher nichts zum Ladungstransport bei. Anders sieht es jedoch am Rand der Probe aus. Dort steigt das Potential steil zum Vakuumpotential hin an und es entstehen eindimensionale *Randkanäle* (Abb. 16). Die Elektronen werden von der Potentialbarriere am Rand reflektiert und bewegen sich auf Grund des Magnetfelds in einer Hüpfbewegung fort. Diese bezeichnet man auch als „skipping orbits“. Jeder der Randkanäle trägt zum Ladungstransport in Form des Leitwertquantums $G_Q = 2e^2/h$, unter Berücksichtigung der Spinartung der Landau-Levels, bei. Für hohe Magnetfelder ist dies jedoch nicht mehr wohldefiniert, da zusätzlich die Entartung der Landau-Levels durch das Magnetfeld berücksichtigt werden muss.

In Abbildung 17 (rechts) kann man die Landau-Niveaus in einer realen Probe sehen. Die Fluktuationen, die das Fermi-Niveaus schneiden führen zu geschlossenen Orbits in der Probe. Erhöht man jetzt das Magnetfeld, so lösen sich die beiden inneren Randkanäle langsam auf und werden auch zu Orbits, vgl. Hunklinger [2, S. 373, Bild 9.40].

Seit dem 1.1.1990 wird der Querwiderstand, der beim Quanten-Hall-Effekt auftritt für das Widerstandsnormale benutzt, welches auf $25\,812.807\,\Omega$ fixiert ist.

8.7.6 Quantentheorie des Quanten-Hall-Effekts

Beim Quanten-Hall-Effekt handelt es sich um einen topologischen Quanten-Effekt. Daher benötigen wir etwas topologischen Jargon bevor wir mit der Herleitung starten können. Diese ist aus Ando [4] übernommen und an einigen Stellen etwas ausgeführt.



► 16 Bei tiefen Temperaturen zeigen sich im Hall-Widerstand ϱ_{xy} Plateaus, im elektrischen Widerstand ϱ_{xx} hingegen Peaks.

8.7.6.1 Berry-Phase

Sei $\mathbf{R}(t)$ die Vektorrepräsentation eines Satzes zeitabhängiger Parameter im Parameterraum. Der Hamiltonoperator des System hängt von diesen Parametern ab und wird deshalb $H[\mathbf{R}(t)]$ geschrieben, gleiches gilt für die Eigenzustände $|n, \mathbf{R}(t)\rangle$. Das System erfüllt eine stationäre Schrödingergleichung

$$H[\mathbf{R}(t)] |n, \mathbf{R}(t)\rangle = E_n[\mathbf{R}(t)] |n, \mathbf{R}(t)\rangle .$$

Für eine adiabatische Zeitentwicklung ab einem Zeitpunkt $t = 0$ gilt

$$H[\mathbf{R}(t)] |n, t\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |n, t\rangle ,$$

wobei die zeitabhängigen Zustände $|n, t\rangle$ durch

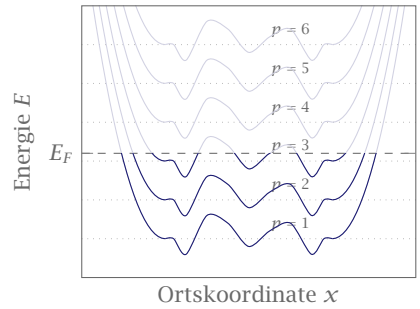
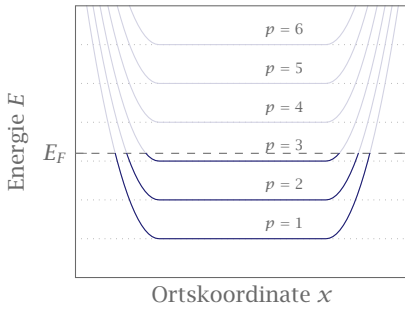
$$|n, t\rangle = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' L[\mathbf{R}(t')]\right) |n, \mathbf{R}(t)\rangle$$

mit

$$L[\mathbf{R}(t)] = i\hbar \dot{\mathbf{R}}(t) \langle n, \mathbf{R}(t) | \nabla_{\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}(t)\rangle - E_n[\mathbf{R}(t)]$$

ausgedrückt werden. Die Wahl von $L_n[\mathbf{R}(t)]$ mag eventuell etwas seltsam erscheinen wird aber klar, sobald wir die Zustände $|n, t\rangle$ in die zeitabhängige Schrödingergleichung einsetzen.

$$\begin{aligned} H[\mathbf{R}(t)] |n, t\rangle &= i\hbar \frac{d}{dt} |n, t\rangle \\ &= i\hbar \frac{d}{dt} \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' L_n[\mathbf{R}(t')]\right) |n, \mathbf{R}(t)\rangle \right] \end{aligned}$$



► 17 In einer idealen Probe steigen die Landau-Niveaus steil an zum Rand der Probe hin (links). In einer realen Probe finden allerdings Streuprozesse mit den Defekten des Gitters statt, sodass die Landau-Niveaus gestört sind (rechts).

Hier muss offensichtlich die Produktregel angewendet werden.

$$\begin{aligned}
 H[\mathbf{R}(t)] |n, t\rangle &= i\hbar \left[\frac{d}{dt} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' L_n[\mathbf{R}(t')]\right) \right] |n, \mathbf{R}(t)\rangle \\
 &\quad + i\hbar \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' L_n[\mathbf{R}(t')]\right) \frac{d}{dt} |n, \mathbf{R}(t)\rangle
 \end{aligned}$$

Im zweiten Term fügen wir eine Eins in der Form $1 = |n, \mathbf{R}(t)\rangle \langle n, \mathbf{R}(t)|$ ein.

$$\begin{aligned}
 &= -L_n[\mathbf{R}(t)] \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' L_n[\mathbf{R}(t')]\right) |n, \mathbf{R}(t)\rangle \\
 &\quad + i\hbar \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' L_n[\mathbf{R}(t')]\right) i\hbar \dot{\mathbf{R}}(t) \nabla_R |n, \mathbf{R}(t)\rangle
 \end{aligned}$$

Wir identifizieren $|n, t\rangle = \exp(\dots) |n, \mathbf{R}(t)\rangle$.

$$\begin{aligned}
 &= -i\hbar \dot{\mathbf{R}}(t) \langle n, \mathbf{R}(t) | \nabla_R |n, \mathbf{R}(t)\rangle |n, t\rangle + E_n[\mathbf{R}(t)] |n, t\rangle \\
 &\quad + i\hbar \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' L_n[\mathbf{R}(t')]\right) |n, \mathbf{R}(t)\rangle i\hbar \dot{\mathbf{R}}(t) \langle n, \mathbf{R}(t) | \nabla_R |n, \mathbf{R}(t)\rangle \\
 &= \cancel{-i\hbar \dot{\mathbf{R}}(t) \langle n, \mathbf{R}(t) | \nabla_R |n, \mathbf{R}(t)\rangle |n, t\rangle} + E_n[\mathbf{R}(t)] |n, t\rangle \\
 &\quad + \cancel{i\hbar |n, t\rangle \dot{\mathbf{R}}(t) \langle n, \mathbf{R}(t) | \nabla_R |n, \mathbf{R}(t)\rangle} \\
 &= E_n[\mathbf{R}(t)] |n, t\rangle
 \end{aligned}$$

Die zeitabhängigen Zustände erfüllen also eine stationäre Schrödingergleichung. Mit der Form von $L_n[\mathbf{R}(t)]$ kann man $|n, t\rangle$ schreiben als

$$|n, t\rangle = \exp\left(-\int_0^t dt' \dot{\mathbf{R}}(t') \langle n, \mathbf{R}(t') | \nabla_R |n, \mathbf{R}(t')\rangle\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_n[\mathbf{R}(t')]\right) |n, \mathbf{R}(t)\rangle,$$

wobei die erste Exponentialfunktion die wegababhängige Phase beschreibt, die zweite hingegen eine konstante Phase. Widmen wir uns dem ersten Term. Wir fahren \mathbf{R} auf einer *geschlossenen*

Kurve C im Parameterraum von $t = 0$ bis $t = T$ durch, sodass $\mathbf{R}(0) = \mathbf{R}(T)$. Die *Berry-Phase* $\gamma_n[C]$ dieser Kurve ist definiert als

$$\gamma_n[C] = i \int_0^T dt' \dot{\mathbf{R}}(t') \cdot \langle \mathbf{n}, \mathbf{R}(t') | \nabla_{\mathbf{R}} | \mathbf{n}, \mathbf{R}(t') \rangle .$$

Dies lässt sich in ein Kurvenintegral überführen.

$$\gamma_n[C] = i \oint_C d\mathbf{R} \cdot \langle \mathbf{n}, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | \mathbf{n}, \mathbf{R} \rangle .$$

Mit der Ersetzung $\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = -i \langle \mathbf{n}, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | \mathbf{n}, \mathbf{R} \rangle$ folgt

$$\gamma_n[C] = - \oint_C d\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) .$$

Nun wenden wir noch den Satz von Stokes an, führen also das Kurvenintegral in ein Integral über die von der Kurve eingeschlossene Fläche über

$$\begin{aligned} \gamma_n[C] &= - \int_S d\mathbf{S} \cdot (\nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R})) \\ &= - \int_S d\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_n(\mathbf{R}) . \end{aligned}$$

Im vorliegenden Abschnitt haben wir also einige wichtige Größen definiert. Zum einen den Berry-Zusammenhang

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = -i \langle \mathbf{n}, \mathbf{R} | \nabla_{\mathbf{R}} | \mathbf{n}, \mathbf{R} \rangle$$

und die damit über Rotation verbundene Berry-Krümmung

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) .$$

Damit ist die Berry-Phase definiert als

$$\gamma_n[C] = - \int_S d\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_n(\mathbf{R}) .$$

8.7.6.2 Topologische Invariante

Die topologische Invariante des Quanten-Hall-Effekts wird TKNN-Invariante genannt, nach den Autoren Thouless, Kohmoto, Nightingale, und den Nijs [5]. Um diese abzuleiten berechnen wir die Leitfähigkeit eines $L \times L$ großen zweidimensionalen Elektronensystems. Das elektrische Feld liege in y -Richtung, das magnetische Feld in z -Richtung an. Wir behandeln das elektrische Feld störungstheoretisch. Es ist gegeben durch das externe Potential $V = -eEy$. Die Zustandskorrektur in erster Ordnung stationärer Störungstheorie lautet

$$|n\rangle_E = |n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | -eEy | n \rangle}{E_n - E_m} |m\rangle .$$

Wir berechnen nun den Erwartungswert der Stromdichte entlang der x -Achse unter dem gestörten Zustand.

$$\begin{aligned}
 \langle j_x \rangle_E &= \sum_n f(E_n) \left\langle n \left| E \frac{e v_x}{L^2} \right| n \right\rangle_E \\
 &= \sum_n f(E_n) \left(\langle n | + \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | - e E y | m \rangle}{E_n - E_m} \langle m | \right) \frac{e v_x}{L^2} \left(|n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | - e E y | n \rangle}{E_n - E_m} |m\rangle \right) \\
 &= \sum_n f(E_n) \left[\underbrace{\left\langle n \left| \frac{e v_x}{L^2} \right| n \right\rangle}_{\sim \langle j_x \rangle_{E=0}} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | - e E y | n \rangle}{E_n - E_m} \left\langle n \left| \frac{e v_x}{L^2} \right| m \right\rangle \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | - e E y | m \rangle}{E_n - E_m} \left\langle m \left| \frac{e v_x}{L^2} \right| n \right\rangle + \mathcal{O}(E_n^{-2}) \right]
 \end{aligned}$$

Wir vernachlässigen die Terme zweiter Ordnung und erhalten

$$= \langle j_x \rangle_{E=0} + \frac{1}{L^2} \sum_n f(E_n) \left[\sum_{m \neq n} \frac{\langle m | - e E y | n \rangle \langle n | e v_x | m \rangle}{E_n - E_m} + \frac{\langle n | - e E y | m \rangle \langle m | e v_x | n \rangle}{E_n - E_m} \right].$$

Dabei ist v_x die Geschwindigkeit der Elektronen entlang der x -Achse und $f(E_n)$ die Fermi-Verteilungsfunktion. In der Geschwindigkeit v_x ist die Wirkung des Magnetfeldes enthalten, welches die Elektronen in x -Richtung ablenkt. Wir bedienen uns noch eines Tricks um y durch v_y auszudrücken. Dazu sehen wir uns die Heisenberg-Bewegungsgleichung von y an.

$$\frac{d}{dt} y = v_y = -\frac{i}{\hbar} [y, H].$$

Betrachten wir davon das Matrixelement der rechten Seite

$$\begin{aligned}
 \left\langle m \left| \frac{1}{i\hbar} [y, H] \right| n \right\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \langle m | y H - H y | n \rangle \\
 &= \frac{1}{i\hbar} (\langle m | y E_n | n \rangle - \langle m | E_m y | n \rangle) \\
 &= \frac{1}{i\hbar} (E_n - E_m) \langle m | y | n \rangle.
 \end{aligned}$$

Dies ist äußerst nützlich, weil damit

$$\langle m | v_y | n \rangle = \frac{1}{i\hbar} (E_n - E_m) \langle m | y | n \rangle.$$

Dann können wir im Erwartungswert der Stromdichte die Matrixelemente von y ersetzen durch Ausdrücke mit v_y .

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{L^2} \sum_n f(E_n) \left[\sum_{m \neq n} \frac{\langle m | - e E y | n \rangle \langle n | e v_x | m \rangle}{E_n - E_m} + \frac{\langle n | - e E y | m \rangle \langle m | e v_x | n \rangle}{E_n - E_m} \right] \\
 &= -\frac{i\hbar e^2 E}{L^2} \sum_n \sum_{m \neq n} f(E_n) \frac{\langle n | v_x | m \rangle \langle m | v_y | n \rangle - \langle n | v_y | m \rangle \langle m | v_x | n \rangle}{(E_n - E_m)^2}.
 \end{aligned}$$

Ohne ein elektrisches Feld in y -Richtung bewegen sich die Elektronen nicht fort. Es kann also auch keine Ablenkung in x -Richtung stattfinden und wir können ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\langle j_x \rangle_{E=0} = 0$ setzen. Damit erhalten wir für die Leitfähigkeit in x -Richtung

$$\sigma_{xy} = \frac{\langle j_x \rangle_E}{E} = -\frac{i\hbar e^2}{L^2} \sum_n \sum_{m \neq n} f(E_n) \frac{\langle n | v_x | m \rangle \langle m | v_y | n \rangle - \langle n | v_y | m \rangle \langle m | v_x | n \rangle}{(E_n - E_m)^2}.$$

Nehmen wir den Leiter als einfachen Festkörper an, so wissen wir, dass die Elektronenwellenfunktionen in diesem periodischen Potential durch Blockwellen gegeben sind. Von weiter oben kennen wir die Identität

$$\langle m | v_y | n \rangle = \frac{1}{i\hbar} (E_n - E_m) \langle m | y | n \rangle .$$

Außerdem wissen wir, dass Blochwellen in Ortsdarstellung wie folgt aussehen

$$\langle \mathbf{r} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} .$$

Daraus lässt sich leicht erkennen, dass

$$r_\mu u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = i \frac{\partial}{\partial k_\mu} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mu \in \{x, y, z\} \quad \text{also } r_\mu \triangleq \{x, y, z\} .$$

Setzen wir dies in unsere Identität von oben ein so gilt

$$\langle u_{m,\mathbf{k}'} | v_\mu | u_{n,\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\hbar} (E_{n,\mathbf{k}} - E_{m,\mathbf{k}'}) \left\langle u_{m,\mathbf{k}'} \left| \frac{\partial}{\partial k_\mu} \right| u_{n,\mathbf{k}} \right\rangle .$$

Damit können wir die Leitfähigkeit umschreiben, wobei die Zustände $|m\rangle$ und $|n\rangle$ in Blochwellen $|u_{m,\mathbf{k}'}\rangle$ und $|u_{n,\mathbf{k}}\rangle$ entwickelt werden.

$$\begin{aligned} \sum_n \sum_{m \neq n} f(E_n) \frac{\langle n | v_x | m \rangle \langle m | v_y | n \rangle - \langle n | v_y | m \rangle \langle m | v_x | n \rangle}{(E_n - E_m)^2} \\ = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_n \sum_{m \neq n} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} f(E_{n,\mathbf{k}}) \left[\langle u_{n,\mathbf{k}} | \partial_{k_x} | u_{m,\mathbf{k}'} \rangle \langle u_{m,\mathbf{k}'} | \partial_{k_y} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle \right. \\ \left. - \langle u_{n,\mathbf{k}} | \partial_{k_y} | u_{m,\mathbf{k}'} \rangle \langle u_{m,\mathbf{k}'} | \partial_{k_x} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle \right] \end{aligned}$$

Wir können die Spektralzerlegung der Eins identifizieren. Außerdem möchten wir den Differentialoperator, der davor steht nach links wirken lassen. Dazu müssen wir uns kurz ansehen, was passiert wenn wir diesen adjungieren.

$$\partial_x \triangleq \frac{i}{\hbar} p_x \implies \partial_x^\dagger = -\partial_x .$$

Damit

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\hbar^2} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} f(E_{n,\mathbf{k}}) \left[\langle u_{n,\mathbf{k}} | \partial_{k_x} \sum_m \sum_{\mathbf{k}'} | u_{m,\mathbf{k}'} \rangle \langle u_{m,\mathbf{k}'} | \partial_{k_y} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle \right. \\ \left. - \langle u_{n,\mathbf{k}} | \partial_{k_y} \sum_m \sum_{\mathbf{k}'} | u_{m,\mathbf{k}'} \rangle \langle u_{m,\mathbf{k}'} | \partial_{k_x} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle \right] \\ = \frac{1}{\hbar^2} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} f(E_{n,\mathbf{k}}) \left[(\partial_{k_x} \langle u_{n,\mathbf{k}} |) (\partial_{k_y} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle) - (\partial_{k_y} \langle u_{n,\mathbf{k}} |) (\partial_{k_x} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle) \right] . \end{aligned}$$

Wenden wir nun noch die Produktregel rückwärts an, so ergibt sich schließlich die Leitfähigkeit zu

$$\sigma_{xy} = -\frac{ie^2}{\hbar L^2} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} f(E_{n,\mathbf{k}}) \left[\partial_{k_x} \langle u_{n,\mathbf{k}} | \partial_{k_y} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle - \partial_{k_y} \langle u_{n,\mathbf{k}} | \partial_{k_x} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle \right] .$$

Mit der vorigen Definition des Berry-Zusammenhangs schreiben wir diesen für Blochwellen

$$\mathbf{a}_n(\mathbf{k}) = -i \langle u_{n,\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle$$

Damit reduziert sich die Leitfähigkeit zu

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{\hbar L^2} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} f(E_{n,\mathbf{k}}) \left[\frac{\partial a_{n,y}(\mathbf{k})}{\partial k_x} - \frac{\partial a_{n,x}(\mathbf{k})}{\partial k_y} \right].$$

Nun führen wir die Summe über \mathbf{k} in ein Integral gemäß der Ersetzung

$$\sum_{\mathbf{k}} f(E_{n,\mathbf{k}}) \rightarrow \left(\frac{L}{2\pi} \right)^2 \int_{\text{BZ}} dk_x dk_y$$

wobei wir uns auf die erste Brillouin-Zone beschränken. Zur Erinnerung, das Integral geht nur über k_x und k_y weil die Geometrie in z -Richtung eingeschränkt ist.

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} \underbrace{\sum_n \int_{\text{BZ}} \frac{dk_x dk_y}{2\pi} \left[\frac{\partial a_{n,y}(\mathbf{k})}{\partial k_x} - \frac{\partial a_{n,x}(\mathbf{k})}{\partial k_y} \right]}_{\nu} = \nu \frac{e^2}{h}.$$

Das ν , das wir hier definiert haben kann offensichtlich zerlegt werden in $\nu = \sum_n \nu_n$, wobei jedes ν_n den Beitrag des n -ten Bandes angibt. In ν_n identifizieren wir die Berry-Phase

$$\begin{aligned} \nu_n &= \int_{\text{BZ}} \frac{dk_x dk_y}{2\pi} \left[\frac{\partial a_{n,y}(\mathbf{k})}{\partial k_x} - \frac{\partial a_{n,x}(\mathbf{k})}{\partial k_y} \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{\text{BZ}} d^2k \nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{a}_n(\mathbf{k}) \\ &= \frac{1}{2\pi} \oint_{\partial \text{BZ}} d\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}_n(\mathbf{k}) \\ &= -\frac{1}{2\pi} \gamma_n[\partial \text{BZ}]. \end{aligned}$$

Die Brillouin-Zone kann mit periodischen Randbedingungen als Torus aufgefasst werden, $\text{BZ} = \mathbb{T}^2$. Da der Torus aber keinen Rand hat wäre das Integral über ∂BZ immer null. Dies setzt allerdings voraus, dass $\mathbf{a}_n(\mathbf{k})$ überall in der Brillouin-Zone wohldefiniert ist. Hat $\mathbf{a}_n(\mathbf{k})$ also Singularitäten in der Brillouin-Zone, so wird ν endlich. Dies ist immer der Fall, da wir keine glatte Eichung der Berry-Vektorpotentials über die gesamte Brillouin-Zone finden können [6].

Der Phasenfaktor beim Umrunden der Brillouin-Zone muss daher ein Vielfaches von 2π sein, daher

$$\gamma_n[\partial \text{BZ}] = 2\pi m \quad \text{mit} \quad m \in \mathbb{Z}.$$

Daraus folgt also, dass $\nu_n \in \mathbb{Z}$, folglich muss auch $\nu \in \mathbb{Z}$ und damit gilt

$$\sigma_{xy} = \nu \frac{e^2}{h} \quad \text{mit} \quad \nu \in \mathbb{Z}$$

Die Leitfähigkeit in Querrichtung nimmt also nur ganzzahlige Vielfache von e^2/h an.

Die ganze Zahl ν ist die topologische Invariante und wird TKNN-Invariante genannt. Das Quanten-Hall-System ist ein topologischer Isolator, welches die Zeitumkehrsymmetrie bricht.

9 Halbleiter

Halbleiter sind von überragender Bedeutung für die Elektronik, Optoelektronik und Photonik. Sie besitzen ein hohes Potential für Quantentechnologien. Es folgen einige Beispiele.

In der Elektronik finden Halbleiter ihren Einsatz in der Silizium-Technologie zur Herstellung von Prozessoren, Speicherchips und Detektoren.

In den Bereichen Optoelektronik und Photonik, sowie Quantentechnologien kommen Halbleiter vor allem in Form von Lichtquellen zum Einsatz. Ein sehr bekanntes Beispiel ist der Halbleiter-Laser, bei welchen das aktive Material, welches den Laserübergang macht, ein Halbleiter ist. In der optischem Nachrichtentechnik kommen Halbleiter-Laser der Wellenlängen 1.3 μm und 1.5 μm zum Einsatz. Das Schreiben und Lesen von optischen Datenträgern, wie CD, DVD oder BluRay erfolgt ebenfalls mittels eines Halbleiter-Lasers. Ohne explizite Beispiele kommen Halbleiter-Laser ebenfalls zum Einsatz in der Laser-Display-Technologie, der Sensortechnik und der Medizintechnik.

Halbleiter können benutzt werden um Einzel-Photonen-Lichtquellen zu realisieren. Auf diesen bauen viele Verfahren der Quantenkryptographie auf, sowie Elemente des Quantencomputers im Allgemeinen.

Kürzlich erst mit dem Nobelpreis geehrt und mittlerweile sehr verbreitet sind Halbleiter in Form von LEDs (Leuchtdioden, von engl.: *light-emitting diode*). Die mannigfaltigen Einsatzgebiete erstrecken sich über die Beleuchtung von Anzeigeelementen, Ampeln und Scheinwerfern bis hin zur Raumbeleuchtung. Der Nobelpreis in Physik 2014 wurde vergeben für die Entwicklung der blauen und weißen LED.

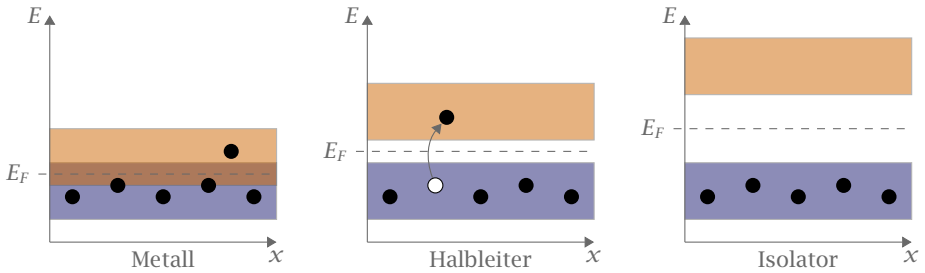
Besondere Eigenschaften

Die elektrische Leitfähigkeit σ ist stark temperaturabhängig (exponentiell) und kann durch geringfügige Materialzusätze um viele Größenordnungen variiert werden. Besonders charakteristisch und wichtig für viele Anwendungen ist die Bandlücke zwischen dem vollen Valenzband (Abk.: VB) und dem leeren Leitungsband (Abk.: LB) (volles Valenzband und leeres Leitungsband gilt nur bei $T = 0\text{ K}$).

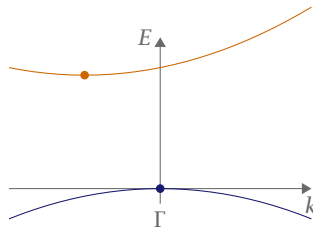
9.1 Daten einiger wichtiger Halbleiter

Im Folgenden betrachten wir zwei Arten von Halbleitern: Element-Halbleiter und Verbindung-Halbleiter.

Typische *Element-Halbleiter* sind Silizium (Si) oder Germanium (Ge). Eine Mischung der *s*- und *p*-Wellenfunktion führt zu einem tetraedrischen Bindungsorbital (sp^3). Im Gleichgewichtsabstand spalten sie auf in ein bindendes und antibindendes Orbital. In bindenden Orbitalen



► 18 Das Bändermodell. Das Leitungsband ist orange, das Valenzband blau dargestellt. Schwarz ausgefüllte Kreise sind Elektronen, weiß ausgefüllte Kreise sind Defektstellen.



► 19 Indirekte Halbleiter zeichnen sich dadurch aus, dass das Minimum des Leitungsbandes nicht über dem Maximum des Valenzbandes liegt.

ist das Valenzband voll, in antbindenden ist das Leitungsband leer. Die Energielücke ist temperaturabhängig, da sich mit wachsender Temperatur der Gitterabstand auf Grund der thermischen Ausdehnung vergrößert.

Die beiden bereits genannten Element-Halbleiter, Silizium und Germanium, haben anisotrope Energiebänder, d.h. die Energieflächen der Leitungselektronen sind nicht in alle Richtungen gleich, sondern es gilt

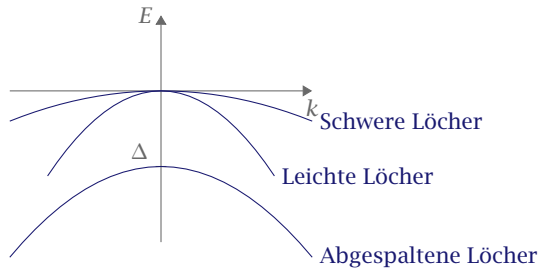
$$E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_t^*} + \frac{k_z^2}{2m_l^*} \right) = \text{const} \tag{9.1}$$

mit der transversalen Masse m_t^* und der longitudinalen Masse m_l^* .

Bei Silizium und Germanium handelt es sich um indirekte Halbleiter, d.h. die Extrema der Bänder, also das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes liegen am Γ -Punkt nicht übereinander, vgl. Abbildung 19.

	$T = 0 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$
$E_g(\text{Si})$	1.17 eV	1.12 eV
$E_g(\text{Ge})$	0.75 eV	0.67 eV

► 3 Energien der Bandlücken von Silizium (Si) und Germanium (Ge) bei $T = 0 \text{ K}$ und Raumtemperatur $T = 300 \text{ K}$.



► 20 Vereinfachtes Bild der Valenzbandstruktur and der Valenzbandkante.

Aus (8.20) wissen wir, dass die effektive Masse eines Teilchen reziprok zur Krümmung des Bandes ist. In Figur 20 ist angedeutet, dass bei $k = 0$ zwei Bänder zusammen fallen. Da sie jedoch außer an diesem Punkt mit unterschiedlicher Krümmung verlaufen lassen sich den Löchern unterschiedliche effektive Massen zuordnen. Das Band mit der geringeren Krümmung beherbergt die schweren Löcher (heavy holes, hh), das andere Band mit der größeren Krümmung die leichten Löcher (light holes, lh). Die effektiven Massen der beiden Lochtypen können durch Zyklotronresonanz bestimmt werden. Weiterhin gibt es das Band, dessen Energie durch Spin-Bahn-Kopplung um Δ abgesenkt ist. Die Ladungsträger dieses Bandes bezeichnet man als abgespaltene Löcher (split-off holes, soh).

In der Nähe der Valenzbandkante können die Bänder als kugelförmig angenommen werden, weshalb eine effektive Masse pro Band zur Beschreibung ausreicht. Die Bänder sind also gegeben durch

$$E_V(hh) \simeq -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}^*}, \quad E_V(lh) \simeq -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}^*}, \quad E_V(soh) \simeq -\Delta - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{soh}^*}.$$

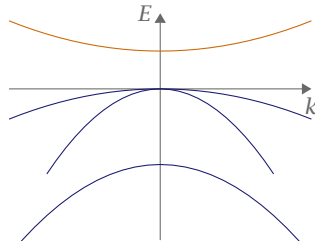
Als *Verbindungs-Halbleiter* bezeichnen wir Halbleiter, die durch Verbindung mehrerer Elemente zum Halbleiter werden. Verbindungen von Elementen der III. und V. Hauptgruppe, wie GaAs, InP, $\text{Al}_x\text{G}_{1-x}\text{As}$, InSb, oder InAs haben gemischt ionisch-kovalente Bindungen. Verbindungen von Elementen der III. und IV. Hauptgruppe, wie ZnSe, ZnS, CdTe, oder $\text{Zn}_x\text{S}_{1-x}\text{Se}$ haben einen stärkeren ionischen Anteil als III-V-Halbleiter.

Weiter oben wurden bereits indirekte Halbleiter besprochen. Kommen wir nun zu direkten Halbleitern. Hier liegt das Minimum des Leitungsbandes direkt überhalb des Maximums des Valenzbandes, wie in Abbildung 21.

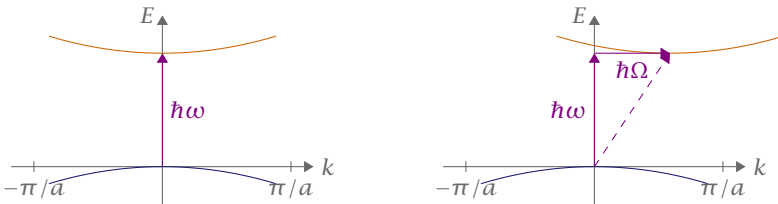
Nehmen wir an GeP und AlSb besitzen indirekte Bandlücken. Die Elektronen haben eine sphärische Energiefläche, die Löcher sind ähnlich wie bei Ge, Si.

9.2 Vergleich: Direkte und indirekte Halbleiter

Als *direkte Absorption* bezeichnet man den Prozess, bei dem ein Photon ein Elektron direkt in das Leitungsband anheben kann, was sich im Bänderdiagramm als senkrechter Übergang



► 21 Bei direkten Halbleiter liegt das Minimum des Leitungsbandes direkt überhalb des Maximums des Valenzbandes.



► 22 Bei direkten Halbleitern kann der Interband-Übergang einfach durch Absorption eines Photons der richtigen Energie stattfinden (links). Bei indirekten Halbleitern ist dies nicht möglich. Der Übergang muss durch ein Phonon unterstützt werden (rechts).

auszeichnet. Direkte Übergänge finden bei direkten Halbleitern begünstigt statt, da die Extrema der Bänder direkt übereinander liegen. Auch bei indirekten Halbleitern kann direkte Absorption statt finden. Allerdings muss hier die Energie des Photons weitaus größer sein als die Bandlücke. Mit *indirekter Absorption* bezeichnet man eine durch Phononen unterstützte Absorption. Um zum Beispiel bei indirekten Halbleitern einen Übergang vom Valenzband-Maximum zum Leitungsband-Minimum zu erhalten muss der Pfeil im Bänderdiagramm „quer“ gehen. Dieser Querpfeil ist zusammengesetzt aus einem vertikalen und einem horizontalen Pfeil. Der vertikale Anteil ist wie bei direkten Übergängen das Photon, der horizontale Anteil wird durch ein Phonon beigetragen. Das Phonon sei nun gegeben durch seine Frequenz Ω und seinen Impuls Q , das Photon wird beschrieben durch die Frequenz ω und den Impuls k . Das Minimum des Leitungsband liege bei k_m gegenüber dem Valenzband-Maximum bei 0. Damit indirekte Absorption statt finden kann müssen die beiden Bedingungen erfüllt sein

$$\begin{aligned} \hbar\omega \pm \hbar\Omega &= E_g, \\ \hbar k \pm \hbar Q &= \hbar k_m. \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeit für den indirekten Prozess ist weitaus geringer als für den direkten, da das Elektron an das Phonon koppeln muss.

Für optische Übergänge müssen die Energie- und Impulserhaltung erfüllt sein, das heißt es muss gelten

$$k_e^{VB} + k_{\text{photon}} = k_e^{LB}.$$

Abschätzung:

$$k_{\text{Photon}} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{500 \text{ nm}}$$

$$k_{\text{Rand d. BZ}} = \frac{\pi}{a} = \frac{\pi}{0.5 \text{ nm}}$$

$$\frac{k_{\text{Photon}}}{k_{\text{Rand d. BZ}}} = 10^{-3}$$

Im $E(\mathbf{k})$ -Diagramm zeigt sich dies als senkrechter Übergang.

Damit überhaupt ein optischer Übergang stattfinden kann muss die Energie des absorbierten Photons mindestens die Energie der Bandlücke überwinden, also $\hbar\omega \geq E_L - E_V = E_g$. Daher sind viele Halbleiter im nahen Infraroten transparent, da die Energie der Photonen nicht ausreicht um ein Elektron über die Bandlücke zu heben.

In indirekten Halbleitern sind Übergänge nur mit Phononenbeteiligung möglich (Impulserhaltung). Wegen der sehr vieler kleineren Übergangswahrscheinlichkeiten sind indirekte Halbleiter nicht geeignet für effiziente Lichtemitter (z.B. Halbleiter-Laser oder EPO).

9.3 Undotierte Halbleiter

Beim Halbleiter tragen Elektronen und Löcher zum Stromtransport bei. Nach (7.24) und (7.25) gilt

$$\sigma = |e|(n\mu_n + p\mu_p) \quad (9.2)$$

mit den Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher μ_n und μ_p und den Volumenkonzentrationen der Elektronen und Löcher n und p .

Intrinsische Halbleiter besitzen freie Elektronen und Löcher durch thermische Anregung über die Energielücke. Die Ladungsträgerkonzentrationen in Leitungs- und Valenzband erhalten wir durch Integration der Zustandsdichte mal der Verteilungsfunktion über die Energie. Die Verteilungsfunktion $f(E, T)$ ist natürlich durch die Fermi-Dirac-Statistik gegeben. Da diese exponentiell gegen Null abfällt können wir, statt die Integration bis zur Leitungsbandoberkante auszuführen, die obere Integrationsgrenze auch unendlich setzen. Gleiches gilt für die Löcher. Es gilt also

$$n = \int_{E_L}^{\infty} D_L(E) f(E, T) dE, \quad (9.3)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} D_V(E) (1 - f(E, T)) dE \quad (9.4)$$

mit den Zustandsdichten D_V des Valenzbandes und D_L des Leitungsbandes. Die Verteilung der Löcher ist durch $1 - f(E, T)$ gegeben, da diese durch unbesetzte Elektronenzustände entstehen. Die Zustandsdichten sind bekannt als

$$D_L(E) = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E - E_L} \quad (E > E_L), \quad (9.5)$$

$$D_V(E) = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_V - E} \quad (E < E_V). \quad (9.6)$$

Die beiden Bänder sind durch die Energielücke getrennt, das heißt für $E_V < E < E_L$ existieren gar keine Zustände.

Anmerkung: In der Halbleiterphysik nennt man das chemische Potential μ oft Fermi-Niveau E_F . ↪

Da die „Aufweichungszone“ der Fermi-Funktion ($\approx 2k_B T \approx 50 \text{ meV}$) bei üblichen Temperaturen klein ist gegen den Bandabstand ($\approx 1 \text{ eV}$) lässt sich innerhalb der Bänder die Fermi-Funktion durch die Boltzmann-Besetzungswahrscheinlichkeit annähern.

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/(k_B T)} + 1} \approx e^{-(E-E_F)/(k_B T)} \ll 1 \quad \text{für } E - E_F \gg 2k_B T.$$

Mit dieser Form der Verteilungsfunktion und der Zustandsdichte aus (9.5) können wir das Integral aus (9.3) berechnen.

$$n = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} e^{E_F/k_B T} \int_{E_L}^{\infty} \sqrt{E - E_L} e^{-E/k_B T} dE.$$

Mit der Substitution $X_L = (E - E_L)/k_B T$ ergibt sich

$$n = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (k_B T)^{3/2} e^{-(E_L-E_F)/k_B T} \int_0^{\infty} X_L^{1/2} e^{-X_L} dX_L.$$

Das Integral lässt sich leicht analytisch lösen, siehe dazu Gross und Marx [7], und wir erhalten die Ladungsträgerkonzentrationen

$$n = N_{\text{eff}}^L e^{-(E_L-E_F)/k_B T} \quad \text{mit} \quad N_{\text{eff}}^L = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (9.7)$$

$$p = N_{\text{eff}}^V e^{(E_V-E_F)/k_B T} \quad \text{mit} \quad N_{\text{eff}}^V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (9.8)$$

wobei hier die effektiven Zustandsdichten N_{eff} eingeführt wurden.

Anmerkung: Bei hohen Ladungsträgerdichten (Dotierung) kann diese Näherung nicht mehr verwendet werden. Man spricht dann von entarteten Halbleitern. ↪

Bilden wir das Produkt von n und p aus (9.7) und (9.8), so fällt die Abhängigkeit von der Fermi-Energie weg. Mit der Definition der Bandlücke $E_g = E_L - E_V$ gilt

$$np = N_{\text{eff}}^L N_{\text{eff}}^V e^{-E_g/k_B T} = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_n^* m_p^*)^{3/2} e^{-E_g/k_B T}. \quad (9.9)$$

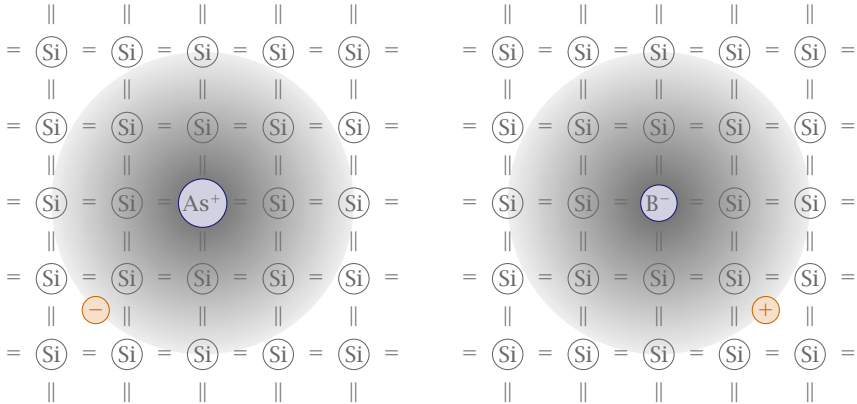
Das Produkt von n und p ist also vollständig charakterisiert durch die effektiven Massen der Ladungsträger und die Energielücke des Halbleiters. Die Bedingung $np = \text{const}$ wird in Anlehnung an die Thermodynamik als *Massenwirkungsgesetz* bezeichnet.

Da bei einem intrinsischen Halbleiter die Elektronen im Leitungsband ausschließlich aus dem Valenzband stammen gilt die Neutralitätsbedingung

$$n = p = \sqrt{N_{\text{eff}}^L N_{\text{eff}}^V} e^{-E_g/2k_B T} \quad (9.10)$$

	E_g [eV]	n [cm ⁻³]
Ge	0.67	$2.4 \cdot 10^{13}$
Si	1.1	$1.5 \cdot 10^{10}$
GaAs	1.43	$5 \cdot 10^7$

► 4 Intrinsische Ladungsträgerdichten bei $T = 300\text{ K}$.



► 23 Zwei dotierte Silizium-Gitter. Im linken Bild ist das Gitter mit einem As^+ dotiert. Dieses bringt ein zusätzliches Elektron ein und wird daher Donator genannt. Im rechten Bild wird ein B^- eingebracht, welches ein Elektron bindet und daher eine Fehlstelle erzeugt, weshalb es Akzeptor genannt wird.

Für $T = 300\text{ K}$ sind einige intrinsische Ladungsträgerdichten in Tabelle 4 aufgetragen.

Mit Ladungsneutralität $n = p$ kann man die Lage des Fermi-Niveaus selbstkonsistent bestimmen. Dazu setzt man (9.7) und (9.8) gleich und löst nach E_F auf.

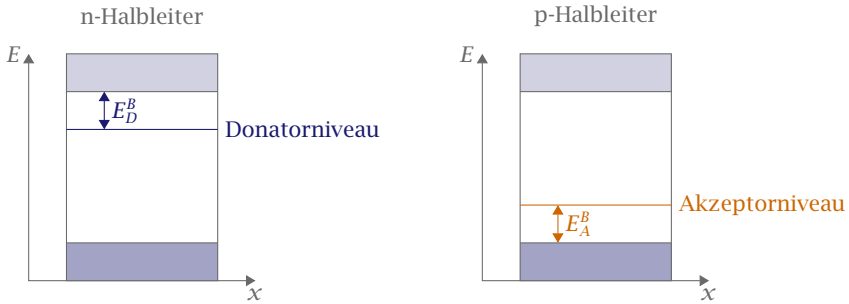
$$E_F = \frac{E_L + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_{\text{eff}}^L}{N_{\text{eff}}^V} \right) = \frac{E_L + E_V}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_p^*}{m_n^*} \right). \quad (9.11)$$

9.4 Dotierte Halbleiter

Dotierte Halbleiter sind technologisch wichtig. Praktisch alle Bauelemente sind dotiert.

Man setzt einen substitutionellen Donator, z.B. Phosphor (5-wertig) auf einen Gitterplatz im Silizium-Gitter (4-wertig). Das fünfte nicht für die Bindung zum Silizium benötigte Elektron bewegt sich praktisch wasserstoffartig um das positive Phosphor-Zentrum. Wir lösen das Wasserstoffproblem unter Berücksichtigung des anwesenden Festkörpers. Damit ergibt sich die Donator-Rydberg-Energie

$$E_n = \frac{m_e^*/m_0}{\epsilon^2} E_n^H$$



► 24 Störstellenniveaus in Halbleitern. Bei einem n-Halbleiter liegt die Grundzustandsenergie der Donatoren direkt unter der Leitungsbandkante. Die Ionisierungsenergie ist E_D^B . Der Grundzustand der Akzeptoren liegt überhalb der Valenzbandkante. Die Ionisierungsenergie der Löcher beträgt E_A^B .

wobei E_n^H die Energie-Niveaus des Wasserstoff-Atoms sind. Für $n = 1$ ergibt sich das Grundzustandsniveaus des Donator-/Akzeptoratoms. In Abbildung 24 ist dies skizziert.

Die Bindungsenergie der zusätzlichen Ladungsträger an die Rumpfe der Fremdatome ist relativ gering, sodass bereits Raumtemperatur ausreicht um die Coulomb-Wechselwirkung zu überwinden und den Ladungsträger vom Rumpf zu lösen. Dieser zusätzliche freie Ladungsträger kann dann zur Leitfähigkeit beitragen. Handelt es sich bei dem Ladungsträger um ein zusätzliches Elektron so bezeichnet man das Dotier-Atom als *Donator*, handelt es sich hingegen um ein zusätzliches Loch spricht man von einem *Akzeptor*.

Abschätzung:

$$\begin{aligned}
 m_e^* &\approx 0.01 \dots 0.5 m_0 \\
 \epsilon &\approx 7 \dots 12 \\
 E_D^B &\approx 7 \dots 50 \text{ meV} \quad \rightarrow
 \end{aligned}$$

Mit der obigen Definition von Donator und Akzeptor kann eine Elektron im Leitungsband entweder aus dem Valenzband oder aus einem Donatorniveau stammen. Demnach entspricht eine Loch im Valenzband entweder einem Elektron im Leitungsband oder einem ionisierten Akzeptorniveau.

Für intrinsische Halbleiter wurde die Neutralitätsbedingung (9.10) abgeleitet, die die Ladungsträgerdichte im thermischen Gleichgewicht angibt. Da nun aber dotierte Halbleiter vorliegen müssen die durch die Dotierung zusätzlich eingebrachten Akzeptoren und Donatoren berücksichtigt werden. Da die eingebrachten Akzeptoren und Donatoren jeweils mit einem Elektron oder Loch besetzt werden können spalten wir die Dichte in einen neutralen und einen geladenen Anteil

$$N_D = N_D^0 + N_D^+ \quad \text{und} \quad N_A = N_A^0 + N_A^- .$$

Die Neutralitätsbedingung (9.10) muss daher modifiziert werden, damit die zusätzlichen Akzeptoren und Donatoren berücksichtigt werden.

$$n + N_A^- = p + N_D^+ . \tag{9.12}$$

Bereits zuvor haben wir aus dieser Neutralitätsbedingung die Fermi-Energie E_F berechnet. Dies wollen wir nun auch für dotierte Halbleiter tun.

Wie oben angegeben ist die Gesamtkonzentration der Donatoren und Akzeptoren durch N_D und N_A gegeben. Die Konzentrationen der ionisierten Donatoren und Akzeptoren sind N_D^+ und N_A^- .

Für die Besetzung der Donatoren mit Elektronen gilt nach (9.3)

$$N_D^0 = \int D_D(E) f_D^0(E) dE \quad (9.13)$$

$$D_D(E) = N_D \delta(E - E_D) \quad (9.14)$$

$$f_D^0(E) = g_i \frac{1}{e^{(E_D - E_F)/k_B T} + 1} \quad (9.15)$$

mit g_i dem Entartungsgrad der i -ten Störstelle. Der Entartungsfaktor berücksichtigt die Entartung der Störstellenniveaus. Bei einfachen Donatoren kann ein Elektron mit Spin nach oben oder nach unten eingebaut werden. Das heißt, wir haben doppeltes statistisches Gewicht $g_i = 2$. Dieser Faktor wird im Folgenden vernachlässigt. Gleiches gilt für die Besetzung der Akzeptoren mit Löchern.

Das heißt, wir können die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Störstelle nicht ionisiert ist, also neutral ist durch die Fermi-Dirac-Statistik ausdrücken.

$$N_D^0 = N_D \left[1 + e^{(E_D - E_F)/k_B T} \right]^{-1} \quad (9.16)$$

$$N_A^0 = N_A \left[1 + e^{(E_F - E_A)/k_B T} \right]^{-1} \quad (9.17)$$

Um eine Aussage über den Einfluss der Störstellen auf die Leitfähigkeit zu machen berechnen wir die Zahl der freien Elektronen als Funktion der Temperatur. Da dies im Falle von Donatoren und Akzeptoren nur numerisch möglich ist beschränken wir uns auf n-dotierte Halbleiter wo fast keine Akzeptoren vorliegen und diese daher vernachlässigt werden können ($N_D \gg N_A$). Weiter oben wurden einige relevante Beziehungen aufgezählt, die der Übersicht halber hier nochmals zusammengefasst sind.

$$n = N_{\text{eff}}^L e^{-(E_L - E_F)/k_B T}, \quad (9.7)$$

$$N_D = N_D^0 + N_D^+,$$

$$N_D^0 = N_D \left[1 + e^{(E_D - E_F)/k_B T} \right]^{-1}. \quad (9.16)$$

Freie Elektronen können nur von Donatoren oder aus dem Valenzband stammen, d.h.

$$n = N_D^+ + p. \quad (9.18)$$

Zur Vereinfachung sagen wir, dass der Hauptteil von den Donatoren kommt, d.h. $N_D^+ \gg p$, also

$$n \approx N_D^+ = N_D - N_D^0.$$

Damit folgt mit (9.16)

$$n \approx N_D \left(1 - \frac{1}{1 + e^{(E_D - E_F)/k_B T}} \right). \quad (9.19)$$

Wir stellen die Gleichung (9.7) nach der Fermi-Energie E_F um und erhalten

$$\left(\frac{n}{N_{\text{eff}}^L}\right) e^{E_D/k_B T} = e^{E_F/k_B T},$$

setzt man dies nun im Nenner von (9.19) ein so erhält man

$$n = \frac{N_D}{1 + \frac{n}{N_{\text{eff}}^L} e^{E_d/k_B T}} \quad \text{mit} \quad E_d = E_L - E_D.$$

weiterhin multiplizieren wir mit dem Nenner der rechten Seite durch und bringen N_D ebenfalls auf die linke Seite, sodass

$$\frac{n^2}{N_{\text{eff}}^L} e^{E_d/k_B T} + n - N_D = 0.$$

Dies ist offensichtlich eine quadratische Gleichung in n , die man lösen kann. Die Lösung lautet

$$n \approx 2N_D \left(1 + \sqrt{1 + 4 \frac{N_D}{N_{\text{eff}}^L} e^{E_d/k_B T}}\right)^{-1}. \quad (9.20)$$

Nun werden wir drei Grenzfälle von (9.20) diskutieren.

1. Für kleine Temperaturen $k_B T \ll E_d$ kommt es zur sogenannten *Störstellenreserve*. Dabei ist T so klein, dass

$$4 \frac{N_D}{N_{\text{eff}}^L} e^{E_d/k_B T} \gg 1$$

und es ergibt sich

$$n = \sqrt{N_D N_{\text{eff}}^L} e^{-E_d/2k_B T}. \quad (9.21)$$

Das heißt, dass im Temperaturbereich der Störstellenreserve die thermische Energie nicht ausreicht um alle Donatoren zu ionisieren. Wie beim intrinsischen Halbleiter hängt die Elektronenkonzentration exponentiell von der Temperatur ab, vgl. (9.10). Allerdings geht hier statt der verhältnismäßig riesigen Bandlücke E_g die Donatorionisationsenergie E_d ein.

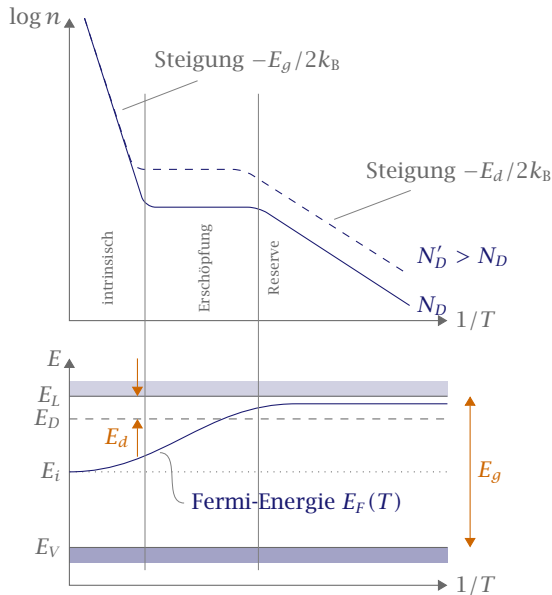
2. Für mittlere Temperaturen findet die sogenannte *Störstellenerschöpfung* statt. Da die Temperatur nun höher ist als bei der Störstellenreserve erhalten wir

$$4 \frac{N_D}{N_{\text{eff}}^L} e^{E_d/k_B T} \ll 1$$

und es ergibt sich

$$n = N_D = \text{const}. \quad (9.22)$$

Das bedeutet, dass alle Donatoren ionisiert sind und die Elektronendichte im Leitungsband maximal ist. Weil keine weiteren Donatoren mehr ionisiert werden können spricht man von Erschöpfung. Wir haben weiterhin angenommen, dass die Temperatur noch so niedrig ist, dass die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband vernachlässigt werden kann.



► 25 Oben ist die Abhängigkeit der Elektronenkonzentration im Leitungsband des n-Halbleiters von der Temperatur für verschiedene Donatorkonzentrationen N_D und N'_D dargestellt, wobei $N'_D > N_D$. E_g ist die Breite der Bandlücke und E_d die Ionisierungsenergie der Donatoren. Unten ist die Lage des Fermi-Niveaus in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Ganz klar sind E_L und E_V die Leitungs- und Valenzbandkanten, E_D die Lage des Donatorniveaus und E_i die Fermi-Energie des intrinsischen Halbleiters.

3. Für hohe Temperaturen erreichen wir den *intrinsischen Bereich*. Nun können Elektronen aus dem Valenzband die Bandlücke überwinden und bald ist die Elektronendichte im Leitungsband durch die angeregten Elektronen dominiert. Da sich die Störstellen jetzt nicht mehr bemerkbar machen sieht der n-Halbleiter aus, als wäre er intrinsisch.

$$n \sim e^{-E_g/2k_B T} \quad (9.23)$$

Die verschiedenen Bereiche sind zusammen mit der Fermi-Energie in Abbildung 25 dargestellt. Die Elektronenkonzentration kann durch Hall-Messungen bestimmt werden.

9.5 Leitfähigkeit und Beweglichkeit

Weiter oben haben wir bereits den Begriff der Leitfähigkeit für Halbleiter verallgemeinert

$$\sigma = |e|(n\mu_n + p\mu_p) . \quad (9.24)$$

Aus der Elektrodynamik ist bekannt, dass für die Stromdichte

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (9.25)$$

gilt.

Um ein besseres Verständnis der Eigenschaften des Halbleiters zu bekommen werden wir die wichtigen Größen stets mit denen eines Metalls vergleichen.

Beginnen wir mit den Beweglichkeiten der Ladungsträger. Wie bereits bekannt tragen im Metall nur diejenigen Elektronen zur Leitfähigkeit bei, die sich nahe der Fermi-Kante befinden, daher galt dort

$$\mu = \frac{e}{m^*} \tau(E_F)$$

Die Zahl der Stöße pro Zeiteinheit ist proportional zum Streuquerschnitt Σ und der Geschwindigkeit der Elektronen, die im Metall durch die Fermi-Geschwindigkeit gegeben ist.

$$\frac{1}{\tau} \sim \Sigma \cdot v(E_F) \implies \Sigma \sim \frac{1}{\tau}.$$

Im Halbleiter tragen dahingegen alle freien Ladungsträger im Valenz- und Leitungsband bei, weshalb μ_n und μ_p als Mittelwerte über die von den Elektronen und Löchern besetzten Zustände im unteren Leitungsband und oberen Valenzband berücksichtigt werden müssen. Dies erfordert eigentlich eine Behandlung mit der Boltzmann-Gleichung der kinetischen Gas-Theorie. Wir beschränken uns hier aber nur auf eine qualitative Diskussion der Streuprozesse. Im Gegensatz zum Metall müssen wir nun den Mittelwert der Geschwindigkeit betrachten.

$$\frac{1}{\tau} \sim \Sigma \cdot \langle v \rangle. \quad (9.26)$$

Dabei ist $\langle v \rangle$ im Gegensatz zu Metallen als thermischer Mittelwert über alle Elektronen- und Löcher-Geschwindigkeiten zu betrachten. Nach dem Gleichverteilungssatz der kinetischen Gas-Theorie gilt

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}}$$

womit offensichtlich

$$\langle v \rangle \sim \sqrt{T}. \quad (9.27)$$

Kommen wir nun auf den Streuquerschnitt Σ zurück. Wir betrachten nun zwei mögliche Streuprozesse der Ladungsträger und zwar mit Phononen und Störstellen. Die Streuung der Ladungsträger untereinander wird auf Grund ihrer geringen Dichte vernachlässigt. In Metallen ist der Streuquerschnitt proportional zur Stoßzeit welche sich auf Grund von $v(E_F) = \text{const}(T)$ ganz einfach zusammensetzt

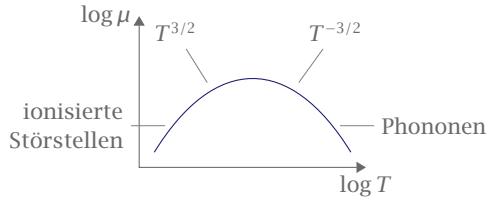
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{Phonon}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Stör}}}.$$

Für die Streuung an Phononen gilt im Metall

$$\tau_{\text{Phonon}} \sim \frac{1}{T} (T \gg \Theta) \implies \Sigma_{\text{Phonon}} \sim T$$

und damit

$$\boxed{\mu \sim \frac{1}{T}} \quad \text{sowie} \quad \sigma \sim \frac{1}{T}. \quad (9.28)$$



► 26 Qualitativer Temperaturverlauf der Beweglichkeit der Ladungsträger in einem Halbleiter. Für kleine Temperaturen ist die Beweglichkeit von der Streuung an den Störstellen, für große Temperaturen durch die Streuung an Phononen dominiert.

Im Halbleiter gilt für die Streuung an Phononen ebenfalls

$$\Sigma_{\text{Phonon}} \sim T.$$

Allerdings folgt mit (9.26) und dem Gleichverteilungssatz

$$\frac{1}{\tau_{\text{Phonon}}} \sim \Sigma_{\text{Phonon}} \cdot \sqrt{T} \sim T^{3/2}$$

und es folgt für die Beweglichkeit

$$\mu_{\text{Phonon}} \sim \frac{1}{T^{3/2}}. \quad (9.29)$$

Zusätzlich möchten wir noch die Streuung an ionisierten Donatoren und Akzeptoren, also geladenen Störstellen betrachten. Dazu benutzen wir die Formel für die Rutherford-Streuung

$$\Sigma_{\text{Stör}} \sim \langle v \rangle^{-4}.$$

Mit dem Gleichverteilungssatz (9.27) folgt für die Stoßzeit (9.26)

$$\frac{1}{\tau_{\text{Stör}}} \sim \frac{N_{\text{Stör}}}{T^{3/2}}.$$

Damit ist auch die Mobilität gegeben mit

$$\boxed{\mu \sim T^{3/2}}. \quad (9.30)$$

Zusätzlich können in piezoelektrischen Halbleitern (z.B. III-V- und II-VI-Halbleitern) noch Beiträge von Streuung an Phononen herrühren, die mit einer Polarisation behaftet sind, was sich in piezoelektrischer Streuung und Streuung an optischen Phononen ausdrückt.

In modernen Halbleiter-Bauelementen werden Felder $> 10^5 \text{ V m}^{-1}$ erreicht. Das Ohmsche Gesetz gilt dann nicht mehr und v_D ist nicht mehr proportional zur Feldstärke

$$v_D \sim E \quad \text{bis ca. } 2 \cdot 10^3 \text{ V m}^{-1} \text{ (GaAs, Si, Ge)}$$

Ladungsträger werden im äußeren Feld entlang der Energiebänder $E(\mathbf{k})$ beschleunigt, bis sie die Energie (bezogen auf E_F) optischer Phononen mit hoher Zustandsdichte (etwa 60 meV

bei Si, 36 meV bis GaAs) erreichen. Dies führt zur Anregung optischer Phononen und die Driftgeschwindigkeit v_D sättigt.

Eine weitere Besonderheit bei direkten Halbleitern (GaAs, InP, GaN) ist, dass ab einer kritischen Feldstärke Elektronen in Seitentäler (L, X) gestreut werden. Es resultiert ein negativer differentieller Widerstand, das bedeutet in den Seitentälern ist die effektive Masse größer.

Für noch größere Felder führt dies zum sogenannten Lawinendurchbruch. Das heißt, die beschleunigten Elektronen gewinnen so viel Energie, dass sie weitere Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband anregen können.

9.6 Inhomogene Halbleiter

Das Verständnis von inhomogenen Halbleitern ist Voraussetzung zum Verständnis der technischen Anwendung von Halbleitern. Inhomogen bedeutet hierbei, dass die chemische Zusammensetzung des Halbleiters über seine Ausdehnung variiert.

9.6.1 p-n-Übergang

Im Folgenden betrachten wir abrupte Übergänge, also sprunghafte Änderungen in der Dotierung. Die Dotieratome werden dabei künstlich eingebracht durch Diffusion oder Lithographie.

In Abbildung 27 ist die Ausgangssituation für die Behandlung des p-n-Übergangs dargestellt. Dabei bezeichnen E_L^p und E_L^n die Energie der Leitungsbandkanten und E_V^p und E_V^n die Lage der Valenzbandkanten des p- bzw. n-Halbleiters in genügend großer Entfernung zum Übergang. E_F^p und E_F^n steht für die Lage der Fermi-Niveaus. Diese liegt abhängig von der Dotierung bei Zimmertemperatur entweder knapp überhalb des Akzeptorniveaus oder knapp unterhalb des Donatorniveaus. Bringt man p- und n-Halbleiter in Kontakt so gleichen sich die Fermi-Niveaus an. Dies geschieht durch Ladungsträgerausgleich. Ladungsträger diffundieren aus Gebiet höherer Konzentration in das niedrigerer Konzentration. Es fließen also Löcher vom p- in den n-Halbleiter und Elektronen vom n- in den p-Halbleiter. Unten in Abbildung 27 ist zu erkennen, dass sich dadurch eine Spannung aufbaut. Der Prozess provoziert eine Bandverbiegung, die Anlass zu Strömen gibt, die der Diffusion entgegen wirken. Aus der Verbiegung von E_L folgt ein Strom von Elektronen nach links, aus der Verbiegung von E_V folgt ein Strom von Löchern nach rechts. Die Verbiegung kann durch das ortsabhängige Potential $\tilde{V}(x)$ beschrieben werden.

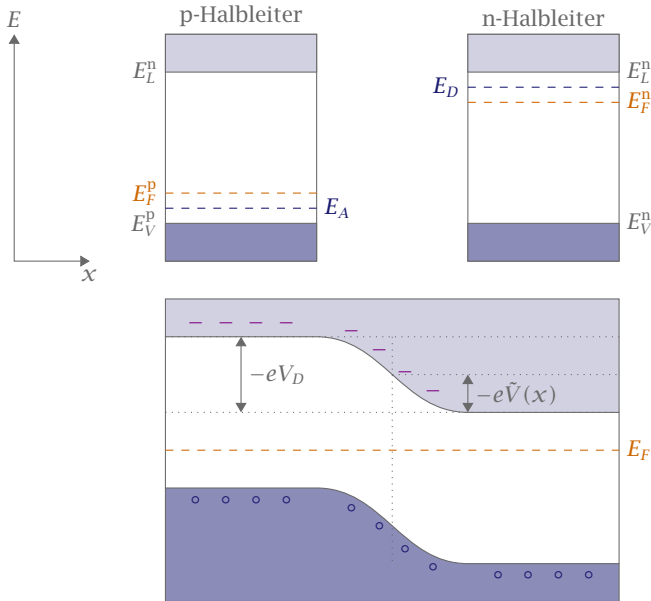
Wir sind interessiert an der *Diffusionsspannung* V_D , die sich zwischen den Halbleitern aufbaut. Die Diffusionsspannung ist durch die Differenz $E_F^n - E_F^p$ der beiden Fermi-Niveaus der dotierten Kristalle gegeben, also

$$eV_D = E_F^n - E_F^p.$$

Aus dem Abschnitt über undotierte Halbleiter wissen wir nach (9.7) und (9.8), dass

$$N_D = N_{\text{eff}}^L e^{-(E_L - E_F^p)/k_B T},$$

$$N_A = N_{\text{eff}}^V e^{(E_V - E_F^p)/k_B T}.$$



► 27 Oben ist die Ausgangssituation für unseren p-n-Übergang aufgezeigt. Eingezeichnet sind ein p- und ein n-Halbleiter mit den entsprechenden Störstellenniveaus.

Stellen wir beides jeweils nach E_F um und setzen dies ein in $eV_D = E_F^n - E_F^p$ so erhalten wir

$$eV_D = E_L - k_B T \ln \left(\frac{N_{\text{eff}}^L}{N_D} \right) - E_V - k_B T \ln \left(\frac{N_{\text{eff}}^V}{N_A} \right).$$

Im Beispiel der Störstellenschöpfung gilt

$$n \approx N_D \quad (9.22)$$

und damit

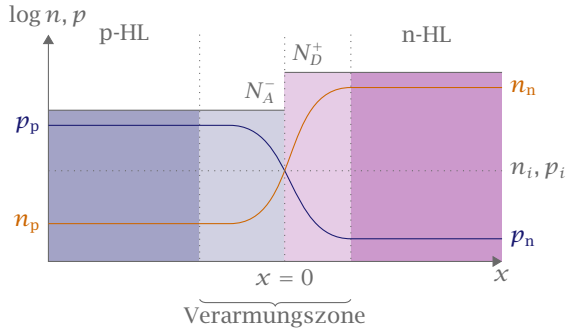
$$eV_D = E_g - k_B T \ln \left(\frac{N_{\text{eff}}^L N_{\text{eff}}^V}{N_D N_A} \right).$$

Da die Bandlücke E_g weitaus größer ist als die thermische Energie bei Raumtemperatur können wir in erster Näherung

$$eV_D = E_g$$

setzen.

Die Ladungsträger, die sich im durch ihre Dotierung vorgegebenen Gebiet aufhalten heißen *Majoritätsladungsträger*. Also sind Elektronen im n-Gebiet und Löcher im p-Gebiet Majoritätsladungsträger. Diffundieren sie in das jeweils andere Gebiet heißen sie *Minoritätsladungsträger*. Im Folgenden erhalten alle Ladungsträger deshalb einen Index, der anzeigt in welchen Gebiet sie sich befinden, also z.B. n_n für Elektronen im n-Gebiet.



► 28 Bringt man einen p- und einen n-Halbleiter zusammen, so diffundieren die freien Ladungsträger in das Gebiet niedriger Konzentration. Am Kontakt treffen aber Elektronen auf Löcher und rekombinieren. Die Ladung der ionisierten Dotieratome kann dann mangels freier Ladungsträger lokal nicht mehr kompensiert werden und es baut sich eine Raumladung auf.

In großer Entfernung vom Übergang gilt

$$n_n \approx N_D^+ \approx N_D \quad \text{bzw.} \quad p_p \approx N_A^- \approx N_A .$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt

$$n_p \cdot p_p = n_n \cdot p_n = n_i \cdot p_i .$$

Bei üblichen Dotierungen ist die Majoritätsladungsträgerdichte sehr viel größer, die Minoritätsladungsträger sehr viel kleiner als die intrinsische Ladungsträgerdichte im Übergangsbereich. Wie bereits erwähnt wird der Potentialverlauf durch $-e\tilde{V}(x)$ beschrieben. Wir können die Bandverbiegung daher schreiben als

$$\begin{aligned} E_L^p(x) &= E_L - e\tilde{V}(x) , \\ E_V^p(x) &= E_V - e\tilde{V}(x) . \end{aligned}$$

Eingesetzt in (9.7) und (9.8) erhalten wir

$$n(x) = N_{\text{eff}}^L \exp\left(-\frac{E_L - e\tilde{V}(x) - E_F}{k_B T}\right) , \quad (9.31a)$$

$$p(x) = N_{\text{eff}}^V \exp\left(-\frac{E_F - E_V + e\tilde{V}(x)}{k_B T}\right) . \quad (9.31b)$$

Dieser Verlauf ist in Abbildung 28 schematisch dargestellt. Für die Skizze wurde angenommen, dass $N_D > N_A$. Die Störstellen sind alle völlig ionisiert und die Dichte der Ladungsträger folgt dem Massenwirkungsgesetz

$$n(x)p(x) = \text{const} .$$

In der *Verarmungszone* wird die Ladung der ionisierten Donatoren und Akzeptoren nicht mehr durch die freien Ladungsträger kompensiert. Es resultiert der Aufbau einer *Raumladung*. Für deren Raumladungsdichte gilt

$$\varrho(x) = e[N_D^+ - n_n(x) + p_n(x)], \quad x > 0 \triangleq \text{n-Gebiet}, \quad (9.32)$$

$$\varrho(x) = -e[N_A^- + n_p(x) - p_p(x)], \quad x < 0 \triangleq \text{p-Gebiet}. \quad (9.33)$$

Aus der Elektrodynamik wissen wir, dass wir das Potential $\tilde{V}(x)$ des elektrischen Feldes über die Poisson-Gleichung aus der Ladungsdichte erhalten können

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tilde{V}(x) = -\frac{\varrho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}. \quad (9.34)$$

Die Lösung muss über ein selbstkonsistentes Verfahren erfolgen, weil die Raumladungsdichte selbst vom Potentialverlauf abhängt. In der Raumladungszone ist die Konzentration freier Ladungsträger gering und wird daher vernachlässigt. Wir machen die Näherung, dass der Verlauf von $\varrho(x)$ durch einen rechteckigen Verlauf ersetzt wird. Dies nennt man *Schottky-Modell*. Damit gehen die Gleichungen (9.32) und (9.33) über in

$$\varrho(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < -d_p \\ -eN_A & \text{für } -d_p < x < 0 \\ eN_D & \text{für } 0 < x < d_n \\ 0 & \text{für } d_n < x \end{cases} \quad (9.35)$$

Dabei sind d_n und d_p die Dicken der Raumladungszone. Für den n-leitenden Teil der Raumladungszone ($0 < x < d_n$) lösen wir die Poisson-Gleichung.

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tilde{V}(x) = -\frac{eN_D}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (9.36)$$

$$E_x = -\frac{\partial U(x)}{\partial x} = -\frac{eN_D}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (d_n - x) \quad (9.37)$$

$$\tilde{V}(x) = \tilde{V}_n(\infty) - \frac{eN_D}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} (d_n - x)^2 \quad (9.38)$$

Der schematische Verlauf all dieser Größen, also $\varrho(x)$, $E(x)$ und $\tilde{V}(x)$, ist in Abbildung 29 dargestellt.

Damit der p-n-Kontakt nach außen hin neutral ist sollten sich die positive und die negative Raumladung wegheben. Wir multiplizieren daher die Raumladungsdichte mit der Dicke der Raumladungszone und erhalten für die Neutralitätsbedingung

$$N_D d_n = N_A d_p. \quad (9.39)$$

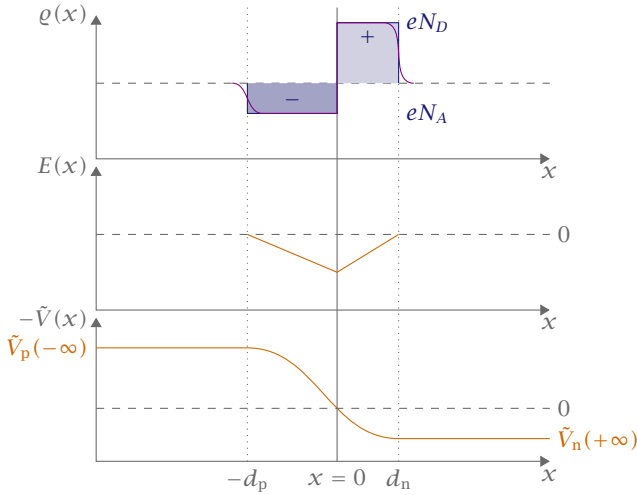
Aus (9.39) und der Stetigkeit von $\tilde{V}(x)$ bei $x = 0$ erhält man

$$\frac{e}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} (N_D d_n^2 + N_A d_p^2) = \tilde{V}_n(\infty) - \tilde{V}_p(\infty) = V_D.$$

Damit lassen sich die Dicken d_p und d_n berechnen

$$d_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r V_D}{e} \frac{N_A/N_D}{N_A + N_D}}, \quad (9.40)$$

$$d_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r V_D}{e} \frac{N_D/N_A}{N_A + N_D}}. \quad (9.41)$$



► 29 Im Schottky-Modell werden die Ladungsdichten in der Raumladungszone durch Rechtecke genähert (realistischer Verlauf in violett). Unterhalb sind der Verlauf des elektrischen Feldes und der Potentialverlauf aufgetragen.

► **Beispiel** Typische Werte für die Bandlücke und die Störstellenkonzentrationen sind $eV_D = E_g = 1 \text{ eV}$ und $N_A = N_D = 10^{20} \dots 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Damit ergeben sich für die Dicke der Raumladungszonen und die daraus resultierenden Feldstärken $d_n = d_p = 1 \mu\text{m} \dots 10 \text{ nm}$ und $E = 10^6 \text{ V m}^{-1} \dots 10^8 \text{ V m}^{-1}$ ◀

Ströme im p-n-Übergang

Wie bereits erklärt fließen die Ladungsträger jeweils in Gebiete niedrigerer Konzentration. Folglich fließen Elektron in Richtung p-Gebiet, Löcher in Richtung n-Gebiet. Am Kontakt treffen sich Elektronen und Löcher und rekombinieren. Das Fließen der Elektronen und Löcher zum Kontakt zum Ausgleich der Konzentration wird als **Diffusionsstrom** (Rekombinationsstrom) bezeichnet.

$$j^d = j_n^d + j_p^d = e \left(D_n \frac{\partial n}{\partial x} - D_p \frac{\partial p}{\partial x} \right) . \quad (9.42)$$

Das Fehlen von freien Ladungsträgern in der Verarmungszone bewirkt, dass die Ladung der Dotieratome nicht mehr kompensiert werden kann. Da diese ortsfest sind und nicht diffundieren können erzeugen sie ein elektrisches Feld, welches auf die freien Ladungsträger wirkt. Das Feld ist so gerichtet, dass der daraus resultierende Strom der Ladungsträger dem Diffusionsstrom entgegen gerichtet ist. Diesen Strom nennt man **Feldstrom** (Generationsstrom). Im thermodynamischen Gleichgewicht werden ständig Elektron-Loch-Paare gebildet, wobei die Elektronen und Löcher sofort über die p-n-Schicht fließen.

$$j^f = j_n^f + j_p^f = e(n\mu_n + p\mu_p)E_x . \quad (9.43)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht kompensieren sich die Ströme

$$j^d + j^f = 0. \quad (9.44)$$

Dies gilt auch für die Elektronen- und Löcher-Ströme einzeln. Mit (9.42) und (9.43) und

$$E_x = - \frac{\partial \tilde{V}(x)}{\partial x}$$

gilt demnach für die Elektronen

$$D_n \frac{\partial n}{\partial x} = n \mu_n \frac{\partial \tilde{V}(x)}{\partial x}. \quad (9.45)$$

Setzen wir nun noch für $n(x)$ die Boltzmann-Verteilung aus (9.31a) ein

$$n(x) = N_{\text{eff}}^L \exp \left[- \left(\frac{E_L - e\tilde{V}(x) - E_F}{k_B T} \right) \right] \quad (9.46)$$

deren Ableitung nach x durch

$$\frac{\partial n}{\partial x} = n \frac{e}{k_B T} \frac{\partial \tilde{V}(x)}{\partial x} \quad (9.47)$$

gegeben ist, so finden wir, dass die Transportgrößen über die Einstein-Beziehung verknüpft sind.

$$\begin{aligned} D_n &= \frac{k_B T}{e} \mu_n \\ D_p &= \frac{k_B T}{e} \mu_p \end{aligned} \quad (9.48)$$

Ist die Raumladungszone dünn und die Rekombinationsrate klein, so können wir annehmen, dass der Rekombinationsstrom von Elektronen und Löchern in der Raumladungszone vernachlässigt werden kann und die Diffusionslänge ist viel größer als die Dicke der Raumladungszone

$$L_D \gg d_n + d_p.$$

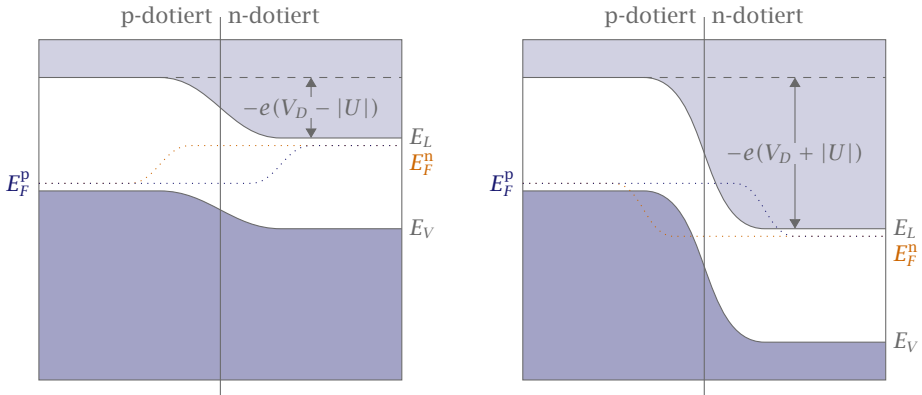
Elektronen und Löcher können also bis ins umgekehrt dotierte Gebiet laufen. Dann hängt die Stärke des Stroms nicht mehr vom Potentialverlauf ab, da außerhalb der Raumladungszone das Potential konstant ist. Allerdings bleibt dennoch eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Gebieten, gegen die die Ladungsträger anlaufen müssen. Die Höhe der Barriere ist eV_D . Damit die Ladungsträger über die Barriere springen können müssen sie genügend thermische Energie haben. Der Strom der Ladungsträger, die die Barriere überwinden können ist also proportional zu einem Boltzmann-Faktor.

$$j^d \sim e^{-eV_D/k_B T}$$

Mit (9.44) finden wir

$$|j^d| = |j^f| = a(T) e^{-eV_D/k_B T} \quad (9.49)$$

mit dem Vorfaktor $a(T)$, der schwach von der Temperatur abhängt.



► 30 p-n-Kontakt unter äußerer Spannung. Es stellen sich Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher ein (gepunktet). In Durchlassrichtung verringert eine angelegte Spannung die Potentialdifferenz (links), in Sperrrichtung wird die Potentialdifferenz erhöht (rechts).

Der p-n-Übergang unter äußerer Spannung

Eine äußere Spannung stört das Gleichgewicht von Feld- und Diffusionsstrom. Die Gleichgewichtsthermodynamik ist nicht mehr anwendbar. Eine angelegte Spannung U fällt hauptsächlich in der Raumladungszone ab, da dort wenig Ladungsträger vorhanden sind und damit der Widerstand groß ist. Der restliche Halbleiter ist nahezu feldfrei und wir schreiben deshalb

$$\tilde{V}_n(\infty) - \tilde{V}_p(-\infty) = V_D - U. \tag{9.50}$$

Konvention Eine positive Spannung ist der Diffusionsspannung entgegengerichtet. Eine positive Polung bei p und eine negative Polung bei n entspricht der Durchlassrichtung. Der umgekehrte Fall ist die Sperrrichtung. ✕

In der Raumladungszone sind die Ladungsträger nicht im Gleichgewicht, d.h. sie haben kein gemeinsames Fermi-Niveau. Falls aber die Elektronen, bzw. Löcher untereinander im Gleichgewicht sind gibt es ein Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen E_F^n und der Löcher E_F^p .

Wir interessieren uns nun für den Einfluss der angelegten Spannung auf den Diffusions- und den Feldstrom. Der Feldstrom wird in erster Näherung nicht beeinflusst. Jeder Ladungsträger innerhalb der Raumladungszone wird abgesaugt und durchquert die Raumladungszone. Für die Elektronen gilt also

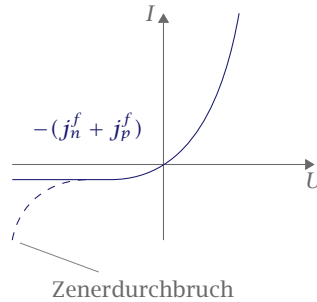
$$j_n^f(U) = j_n^f(0).$$

Der Diffusionsstrom ändert sich, da die Potentialbarriere geändert wird von V_D auf $V_D - U$.

$$j_n^d(U) = a(T)e^{-e(V_D-U)/k_B T} = j_n^d(0)e^{eU/k_B T}.$$

Feld- und Diffusionsstrom fließen entgegengesetzt, also gilt für den gesamten Strom der Elektronen

$$j_n(U) = j_n^d(U) - j_n^f = j_n^f e^{eU/k_B T} - j_n^f = j_n^f (e^{eU/k_B T} - 1).$$



► 31 **Strom-Spannungs-Kennlinie einer p-n-Diode.** Idealiert bleibt der Strom in Sperrrichtung konstant. In der Realität kommt es jedoch zum Zenerdurchbruch.

wobei $|j_n^d(0)| = |j_n^f(0)|$.

Zählen wir nun noch den Strom von Elektronen und Löchern zusammen, da beide zum Ladungstransport beitragen, so gilt für die gesamte Stromdichte

$$j(U) = (j_n^f + j_p^f) \left(e^{eU/k_B T} - 1 \right) = j_S \left(e^{eU/k_B T} - 1 \right) . \quad (9.51)$$

In Abbildung 31 ist der Strom über die Spannung aufgetragen. Dieses Diagramm nennt man auch *Strom-Spannungs-Kennlinie*. Legt man eine Spannung in Durchlassrichtung an, so wächst der Strom gemäß (9.51) exponentiell an. In Sperrrichtung fließt höchstens der Feldstrom j_S . Erhöht man die Spannung in Sperrrichtung jedoch sehr stark so setzt der sogenannte *Zener-Durchbruch* ein. Dabei tunneln Elektronen vom Valenzband des p-dotierten Gebietes in das Leitungsband des n-dotierten Gebietes, da die Leitungsbandkante unter die Valenzbandkante verschoben wird, vgl. Abbildung 30 rechts.

Die Berechnung von $(j_n^f + j_p^f)$ ist etwas aufwändiger. Wir verweisen daher nur auf Ibach und Lüth [8, S. 435-439]. Dort findet man

$$j(U) = \left(\frac{eD_p}{L_p} p_n + \frac{eD_n}{L_n} n_p \right) \left(e^{eU/k_B T} - 1 \right) \quad (9.52)$$

mit den Diffusionslängen der Elektronen und Löcher

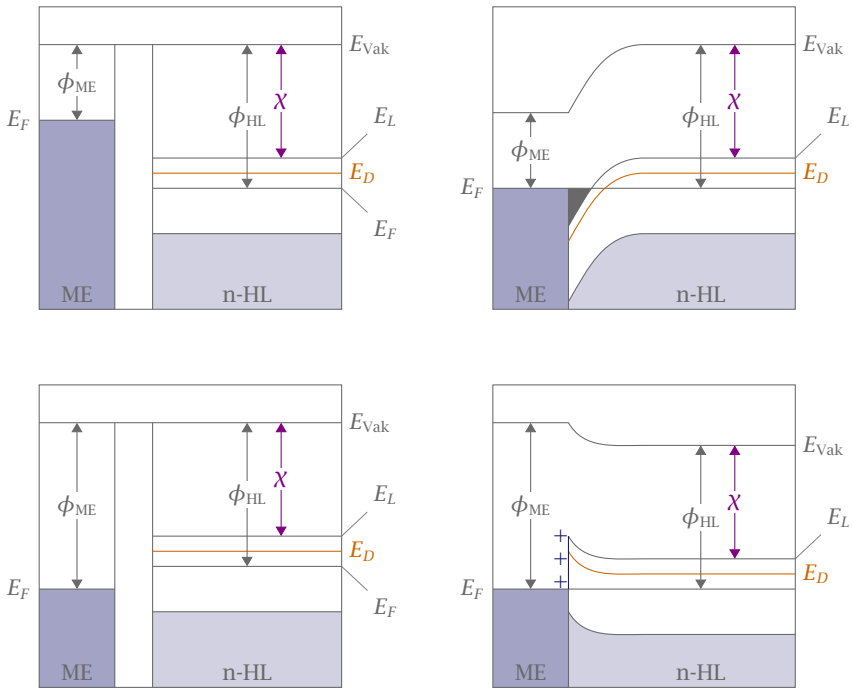
$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$$

mit der mittleren Lebensdauer der Elektronen τ_n , bzw. der Löcher τ_p .

9.6.2 Metall-Halbleiter-Kontakt

Um ein Elektron aus einem Material zu lösen muss es ins Vakuum befördert werden. Die dazu notwendige Energie heißt Austrittsarbeit und ist gegeben durch die Differenz von Fermi-Niveau und Vakuum-Niveau, also

$$\phi = E_{\text{Vak}} - E_F .$$



► 32 **Kontakt von Metall und n-Halbleiter.** In der oberen Zeile ist die Situation dargestellt, dass das Fermi-Niveau des Metalls über dem des n-Halbleiters liegt, unten sieht man den umgekehrten Fall. Links ist jeweils die Konfiguration vor, rechts bei Kontakt abgebildet. Nach Hunklinger [2].

Die *Elektronenaffinität* ist definiert als der Abstand der unteren Leitungsbandkante zum Vakuum-Niveau.

$$\chi = E_{\text{Vak}} - E_L.$$

Metall und Halbleiter haben unterschiedliche Austrittsarbeiten ϕ_{ME} und ϕ_{HL} . Liegt das Fermi-Niveau des Metalls höher als das des Halbleiters, also $\phi_{\text{ME}} > \phi_{\text{HL}}$, so können Elektronen ungehindert vom Metall in den Halbleiter fließen. Die Leitfähigkeit wird lediglich durch die Eigenschaften des Festkörpers limitiert, was sich als ohmscher Widerstand ausdrückt. Daher nennt man diese Art des Kontakts *Ohmscher Kontakt*.

Liegt das Fermi-Niveau des Metalls jedoch tiefer als das des Halbleiters, also $\phi_{\text{ME}} < \phi_{\text{HL}}$, fließen Elektronen vom Halbleiter ins Metall. Dadurch bildet sich am Kontakte eine Verarmungszone, die durch den Mangel von freien Ladungsträgern einen großen Widerstand aufweist. Es entsteht eine Potentialbarriere der Höhe ϕ_B . Der Kontakt wirkt blockierend und wird *Schottky-Kontakt* genannt.

Si	$\phi_B = 0.27 \phi_{ME} - (0.55 \pm 0.22 \text{ eV})$
GaAs	$\phi_B = 0.075 \phi_{ME} - (4.49 \pm 0.24 \text{ eV})$

► 5 Experimentelle Daten zur Schottky-Barriere.

Idealer Fall

Wir nehmen an, dass die Höhe der Potentialbarriere ϕ_B einfach durch die Differenz der Austrittsarbeiten und den Abstand des Fermi-Niveaus von der Leitungsbandkante berechnet werden kann. Es bilden sich daher keine Grenzflächenzustände am Metall-Halbleiter-Kontakt. Für diesen Kontakt gelten einige Grundregeln:

1. Ohne Kontakt wird die gegenseitige Energieanordnung durch das gemeinsame Vakuumniveau vermittelt.
2. Mit Kontakt ist das Fermi-Niveau in beiden Materialien durchgehend konstant.
3. Die Majoritäten bestimmen die Ausgleichsprozesse an der Grenzfläche. Daher wird die Barrierenhöhe ϕ_B zwischen dem metallischen Fermi-Niveau und der Bandkante der Majoritätsträger gerechnet.

Realer Fall

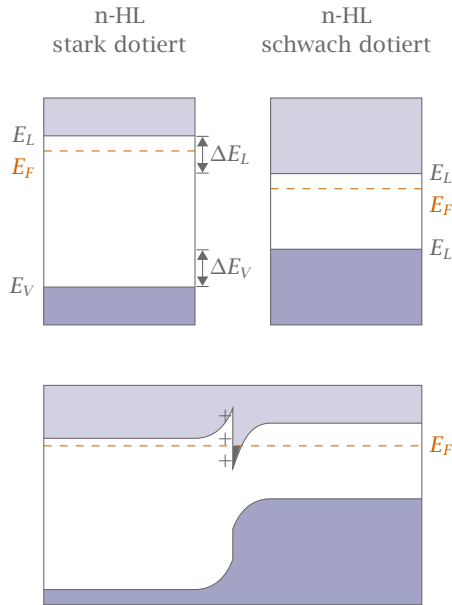
Am Metall-Halbleiter-Kontakt bilden sich Grenzflächenzustände mit hoher Dichte aus. Diese bestimmen die Lage des Fermi-Niveaus. Dies führt zur Ausbildung einer Barriere, der sogenannten *Schottky-Barriere*. Diese ist die für den Metall-Halbleiter-Übergang charakteristische Größe.

9.6.3 Halbleiter-Heterostrukturen

Durch Epitaxie-Verfahren lassen sich Halbleiter unterschiedlicher Typen in dünnen Schichten aufeinander auftragen. Diese Strukturen nennt man auf Grund der verschiedenen Zusammensetzung *Halbleiter-Heterostrukturen*. Bringt man nun zwei Halbleiter mit verschiedener Bandlücke zusammen, so bilden sich Banddiskontinuitäten durch die Differenzen der Bandkanten ΔE_L und ΔE_V sowie Bandverbiegungen aus. In Abbildung 33 ist der Kontakt zweier n-Halbleiter dargestellt.

► *Beispiel* Für den Hetero-Kontakt von GaAs/Ge gilt $\Delta E_V = 0.45 \text{ eV}$ und $\Delta E_L = 0.28 \text{ eV}$. ◀

An der Grenzfläche entsteht ein zweidimensionales Elektronengas, was durch die dunkle Färbung in Abbildung 33 angedeutet ist. Es ist interessant zu sehen, dass, da sich die Ladungsträger bevorzugt im Quantentrog versammeln, die Dichte freier Ladungsträger im schwächer dotierten Gebiet höher ist. Dies ist auch von Vorteil für die Leitfähigkeit der Struktur, da diese durch Stöße mit Störstellen begrenzt ist. Sind jedoch durch die schwächere Dotierung weniger Störstellen vorhanden steigt die Leitfähigkeit.



► 33 Bringt man einen stark und einen schwach dotierten Halbleiter zusammen, so stellt sich ebenfalls eine Bandverbiegung ein, die ein zweidimensionales Elektronengas an der Grenzfläche erzeugt.

Die Energiezustände im Quantentrog können wir folgt beschrieben werden

$$E_j(k_x, k_y) = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_{xy}^*} + E_j. \quad (9.53)$$

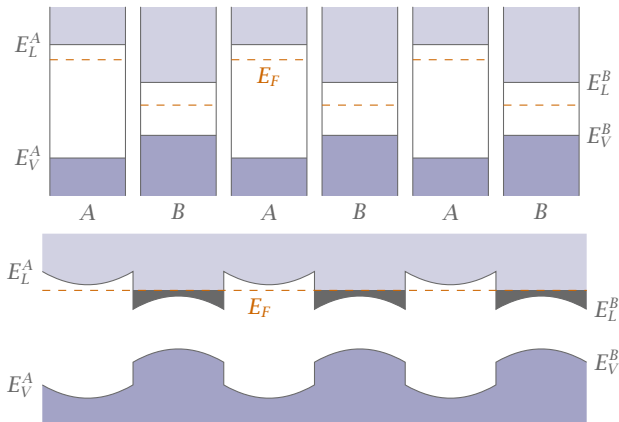
Es tauchen die effektiven Massen in der x, y -Ebene m_{xy}^* und die transversale Energie E_j auf. Wir haben angenommen, dass der Kontakt in der x, y -Ebene stattfindet und das Elektronengas in z -Richtung eingeschränkt ist. Im Falle eines unendlichen Potentialtopfs gilt für die Energien E_j

$$E_j = \frac{\hbar^2 \pi^2 j^2}{2m_z^* d_z^2} \quad \text{mit } j = 1, 2, 3. \quad (9.54)$$

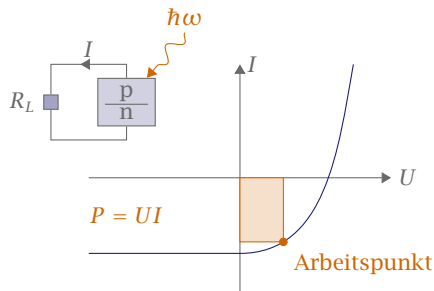
mit der Breite d_z des Potentialtopfs.

Halbleiter-Heterostrukturen dürfen auch aus mehr als zwei Schichten bestehen. Ordnet man zum Beispiel Halbleiter der Typen A und B periodisch aneinander so ergibt sich eine Struktur wie in Figur 34. Dabei entsteht ein sogenanntes **Übergitter**. Die Elektronen halten sich natürlich bevorzugt in den Potentialtöpfen des Halbleiters B auf.

Ist der Abstand zwischen den Potentialtöpfen klein ($< 100 \text{ \AA}$) so überlappen die Wellenfunktionen und es bilden sich wiederum Energiebänder, sogenannte **Minibänder**, aus. Das bedeutet eine weitere Bandstruktur überlagert die ursprüngliche Bandstruktur des Festkörpers.



► 34 Verlauf der Bänder in einer alternierenden Halbleiter-Heterostruktur. Im Übergitter entstehen Quantentröge mit einem zweidimensionalen Elektronengas.



► 35 Graph einer Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle. Der optimale Arbeitspunkt ist gefunden, wenn die orange schraffierte Fläche maximal ist. Oben links ist der schematische Schaltkreis eingezeichnet.

9.6.4 Bauelemente basierend auf einem p-n-Übergang

Solarzelle Das Funktionsprinzip der Solarzelle beruht darauf, dass ein Photon geeigneter Energie ein Elektron-Loch-Paar erzeugen kann. Geschieht dies in der Raumladungszone, so werden Elektron und Loch durch das herrschende elektrische Feld getrennt. Es fließt also ein zusätzlicher Strom I_L in Richtung des Feldstroms. Dies drückt sich natürlich im Gesamtstrom aus

$$I = I_S \left(e^{eU/k_B T} - 1 \right) - I_L. \quad (9.55)$$

Typische Werte bei einer Fläche von 4 cm^2 sind $I_L \approx 100 \text{ mA}$ und $I_S \approx 1 \text{ mA}$.

Liegt so eine Spannung an, dass sich alle Strom gerade kompensieren zu $I = 0$, so spricht man von der Leerlaufspannung. Man kann (9.55) leicht nach U umstellen und findet

$$I = 0 \Rightarrow U_L \approx \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{I_L}{I_S} \right).$$

Amorphes Si ~ 10%
Polykrist. Si ~ 15%
Kristallines Si ~ 20%
GaAs (3 Schichten) ~ 25%

► 6 Typische Wirkungsgrade von Solarzellen abhängig vom Material.

Typisch sind hier $U_L \approx 0.5 \text{ V}$.

Schließt man die Solarzelle kurz, d.h. $U = 0$, so fließt trotzdem ein Strom, der durch I_L gegeben ist. Man nennt diesen Strom Kurzschlussstrom. Da I_L von der Anzahl der absorbierten Photonen abhängt gilt offensichtlich

$$U = 0 \Rightarrow I \approx I_L \sim \text{Bleuchtungsstärke} .$$

Die Betriebsbedingungen müssen so gewählt werden, dass die Fläche des Rechtecks (siehe Abbildung 35) minimal wird. Es gilt die Faustregel $U \approx 80\% U_L$. Der Verbrauchswiderstand R_L muss an die Solarzelle angepasst werden. Da die zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares notwendige Energie von der Energielücke abhängt erzielen verschiedene Materialien unterschiedliche Wirkungsgrade bei Einstrahlung von Sonnenlicht. Einige Wirkungsgrade sind in Tabelle 6 dargelegt.

Photodiode Das Prinzip ist ähnlich der Solarzelle und verwendet denselben Mechanismus. Werden Photonen absorbiert, so setzt ein Strom I_L ein, der die Kennlinie konstant nach unten verschiebt. Die Spannung die in R_L abfällt ändert sich dann natürlich. Um das Signal von der Leerlaufspannung zu unterscheiden wird die Diode vorgespannt. Dies macht man am besten in Sperrrichtung, da hier die Kennlinie konstant ist und Fluktuation zu keinen Abweichungen des Stromes führen.

Leuchtdioden Eine Leuchtdiode funktioniert quasi wie eine Photodiode, nur umgekehrt. Statt ein Photon zu absorbieren werden ein Elektron und ein Loch in einem strahlenden Übergang rekombiniert. Wir betreiben dazu den Halbleiter in Durchlassrichtung. Bei direkten Halbleiter liegen die Extrema der Bänder übereinander, sodass strahlende Übergänge ohne Beteiligung von Phononen möglich sind.

Halbleiterlaser (p-n-Übergang in Durchlassrichtung) Wie bei der Leuchtdiode benutzen wir die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares in der Raumladungszone unter Ausendung eines Photons. Damit jedoch Laseraktivität stattfinden kann benötigen wir eine Besetzungsinversion. Das sich die Elektronen und Löcher an den Bandkanten aufhalten muss für eine Inversion gelten

$$f(E = E_L) > f(E = E_V) . \tag{9.56}$$

Die Wahrscheinlichkeiten sind durch die Fermi-Verteilungen gegeben

$$f(E_L) = \left[1 + e^{(E_L - E_F^p)/k_B T} \right]^{-1}$$

$$f(E_V) = \left[1 + e^{(E_V - E_F^p)/k_B T} \right]^{-1}$$

Man findet leicht, dass (9.56) genau dann erfüllt ist wenn

$$E_F^p - E_F^p > E_L - E_V = E_g . \quad (9.57)$$

Die Quasi-Fermi-Niveaus müssen also in den Bändern liegen, was durch sehr starke Dotierung erreicht werden kann.

10

Supraleiter

10.1 Grundphänomene

In einem Metall ist die Leitfähigkeit durch Stöße der Elektronen mit Phononen limitiert. Daraus schließt man, dass widerstandsfreie Leitung erst beim absoluten Nullpunkt stattfinden kann. In Experimenten zeigte sich jedoch, dass dies bereits bei höheren Temperaturen einsetzt. Als Erster entdeckte H. K. Onnes im Jahr 1911 das Phänomen der Supraleitung bei Quecksilber.

Supraleiter haben eine kritische Temperatur unterhalb derer widerstandsfreie Leitung möglich ist. Der Verlauf des spezifischen Widerstandes über die Temperatur ist ein Abbildung 36 zu sehen.

Zum Nachweis, dass ein Supraleiter Strom (nahezu) widerstandsfrei transportiert induzieren wir einen Dauerstrom in einem supraleitenden Ring (Figur 37). Wir kühlen dazu zunächst den Ring unter seine Sprungtemperatur $T < T_C$. Dann ziehen wir einen Magneten durch den Ring, was nach Biot-Savart eine Strom induziert.

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}.$$

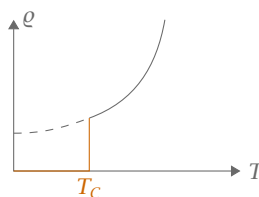
Bei einem endlichem Widerstand würde der induzierte Strom als

$$I(t) = I_0 e^{-Rt/L} \quad (10.1)$$

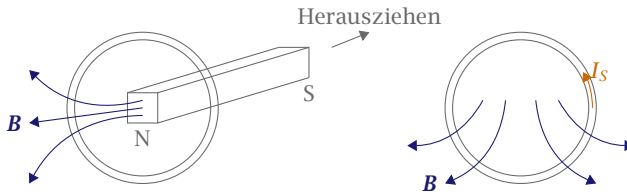
abklingen mit dem Widerstand R und der Induktivität L des Rings. Bei einem Supraleiter mit dem spezifischen Widerstand $\varrho = 10^{-24} \Omega \text{ m}$ ist die Abklingzeit jedoch größer als fünf Jahre.

Meißner-Ochsenfeld-Effekt

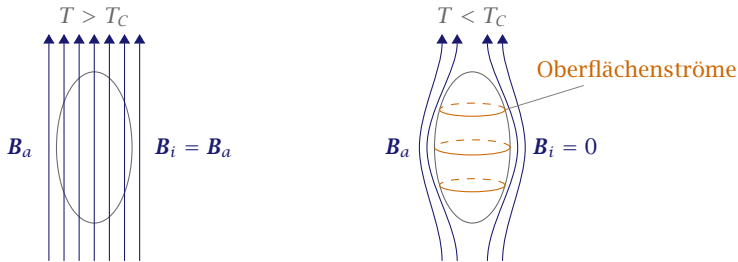
Ein Supraleiter hat wie ein idealer Leiter einen Widerstand von $R = 0$. Nun stellt sich die Frage ob der Supraleiter mehr kann als ein idealer Leiter. Dazu betrachten wir das Verhalten im Magnetfeld. Wir denken uns dazu einen idealen Leiter, der unterhalb der Sprungtemperatur



► 36 Spezifischer Widerstand eines Supraleiters in Abhängigkeit der Temperatur.



- 37 Zur Erzeugung eines Dauerstromes wird ein supraleitender Ring zunächst unter seine Sprungtemperatur gekühlt und dann durch Herausziehen eines Magneten ein Strom induziert.



- 38 Durchflutung eines Leiters nach dem Meißner-Ochsenfeld-Effekt

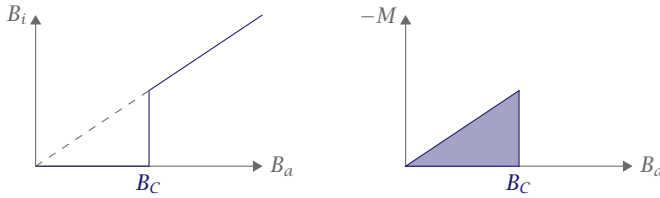
T_C den Widerstand $R = 0$ hat. Sein Verhalten vergleichen wir mit dem, was man für einen Supraleiter beobachtet.

Werden der ideale Leiter und der Supraleiter erst abgekühlt und dann ein äußeres Magnetfeld angelegt, so verdrängen beide das Feld aus dem Inneren, da an der Probenoberfläche Ströme induziert werden, die das Feld abschirmen. Die Ströme fallen mangels Widerstand nie ab und das Magnetfeld kann nicht eindringen. Schaltet man das Feld wieder ab, so stellt sich der Anfangszustand wieder ein.

Nun schalten wir zuerst das Magnetfeld an und kühlen den idealen Leiter und den Supraleiter erst danach unter die Sprungtemperatur. Bei hoher Temperatur kann das Feld beide Leiter durchfluten, da die Abschirmströme abfallen. Das Feld bleibt konstant und die Temperatur wird abgesenkt. Da sich das Feld nicht ändert werden keine weiteren Abschirmströme induziert und das Feld durchflutet den idealen Leiter weiterhin. Schalten wir das Feld nun ab, so werden Ströme induziert (gemäß der Lenzschen Regel), die ein entgegengesetztes Magnetfeld aufbauen. Beim Supraleiter sieht es anders aus. Wird dieser bei aktivem Feld unter die Sprungtemperatur gekühlt, so wird das Feld verdrängt. Schalten wir das Feld beim Supraleiter wieder ab, so stellt sich der Anfangszustand wieder ein.

Es zeigt sich also, dass der Endzustand des idealen Leiters nach dem Zyklus „Feld anlegen“ und „Abkühlen“ von der Reihenfolge dieser Operationen abhängt, während es beim Supraleiter keine Rolle spielt.

Die Magnetfeldverdrängung bei der Sprungtemperatur wird *Meißner-Ochsenfeld-Effekt* genannt.



► 39 Verlauf des inneren Magnetfeldes B_i (links) und der Magnetisierung (rechts) in Abhängigkeit des äußeren Feldes B_a . Überhalb des kritischen Feldes B_C bricht die Verdrängung zusammen und der Normalzustand tritt wieder ein.

Ein Supraleiter verdrängt angelegte Magnetfelder, da die induzierten Oberflächenströme nicht abfallen und ein Gegenfeld aufbauen, das dem äußeren Feld

$$\mathbf{B}_a = \mu_0 \mathbf{H}$$

entgegenwirkt. Im Inneren verschwindet das Feld durch die Magnetisierung \mathbf{M} des Supraleiters und es gilt

$$\mathbf{B}_i = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 (\mathbf{H} + \chi \mathbf{H}) = \mu_0 \mathbf{H} (1 + \chi) = 0$$

Damit dies erfüllt ist muss

$$\chi = -1 \quad (10.2)$$

sein. Ein Supraleiter ist also ein idealer Diamagnet. Wird das äußere Feld erhöht, so bricht die Abschirmung bei einem kritischen Feld B_C zusammen und es folgt ein Übergang in den Normalzustand (Figur 39).

Empirisch ergibt sich für das kritische Feld in Abhängigkeit von der Temperatur

$$B_C(T) = B_C(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right]. \quad (10.3)$$

B_C umfasst hierbei externe Felder B_a und interne Felder B_i . Das innere Feld B_i wird aufgebaut wenn der Supraleiter von einem Strom durchflossen wird. Bei einem Draht mit Radius R_0 ist B_i an der Oberfläche

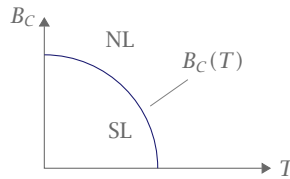
$$B_i = \frac{\mu_0 I_0}{2\pi R_0}$$

Es muss gelten $B_i + B_a \leq B_C(T)$, das heißt die supraleitende Phase stellt sich nur im Bereich unter der Kurve in Abbildung 40 ein.

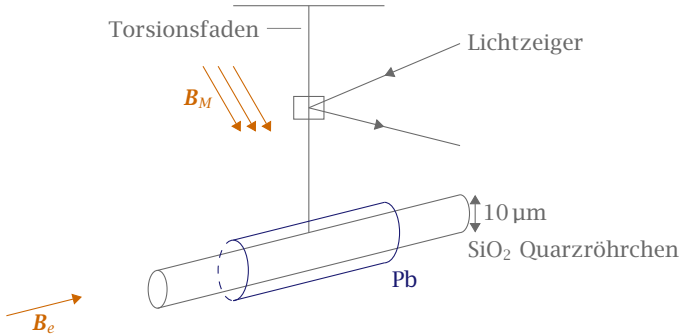
Supraleitung kann durch zu hohen Strom unterbrochen werden. Es gibt einen Grenzstrom $I > I_C$ bei dem die Supraleitung verschwindet. ($I_C = 5 \dots 200 \text{ A}$ für $T = 0 \text{ K}$).

10.2 Grundkenntnisse über Supraleitung

Hier werden nun einige Fakten zusammengestellt, die teilweise später noch eine weitergehende Erklärung erhalten. Elementsupraleiter sind vor allem Nichtübergangsmetalle sowie einige Übergangsmetalle mit nicht gefüllten inneren Schalen. Ferromagneten sind keine Supraleiter.



► 40 Verlauf des kritischen Feldes in Abhängigkeit der Temperatur. Unterhalb der Kurve befindet sich der Supraleiter im supraleitenden Zustand, überhalb im normalleitenden.



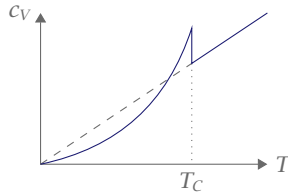
► 41 Versuchsaufbau von Doll und Nähbauer zur Feldquantisierung

Verbindungs-Supraleiter haben eine höhere Sprungtemperatur. Die Sprungtemperatur von Element-Supraleitern befindet sich im Bereich von $T_C \leq 10\text{K}$ für Verbindungs-Supraleiter hingegen $T_C \geq 20\text{K}$. Hochtemperatur-Supraleiter kommen bis $T_C \approx 135\text{K}$. T_C ist mit der Masse der Gitterbausteine verknüpft.

$$T_C \sim \frac{\text{const}}{\sqrt{m}}. \quad (10.4)$$

Diese Tatsache bezeichnet man als *Isotopieeffekt*. Die Wechselwirkung, die bei der Supraleitung auftritt muss etwas mit der Masse der Atomrümpfe zu tun haben. Phononen spielen also eine Rolle.

Bei der Messung sehr kleiner Abschirmströme stellte sich heraus, dass sie gequantelt sind. Siehe dazu das Experiment von Doll und Nähbauer in Abbildung 41. Dabei wird eine Quarzröhrchen in einen supraleitenden Hohlzylinder aus Blei gesetzt. Bei $T > T_C$ wird B_e eingeschaltet, wobei B_e auch durch die Röhrchenmitte geht. Dann wird abgekühlt auf $T < T_C$, sodass die Feldverdrängung aus dem supraleitenden Bleizylinder stattfindet, nicht jedoch aber aus dem Quarzröhrchen. Wird nun B_e ausgeschaltet wird das Feld im Quarzröhrchen eingefroren, da die Feldlinien nicht aus dem Quarzröhrchen austreten können. Der magnetische Fluss ist $\Phi_e = B_e A$ mit der Querschnittsfläche A des Röhrchens ($\approx 7.5 \text{ \AA}$). Der Bleizylinder mit dem Quarzröhrchen wirkt nun als magnetischer Dipol μ im Feld B_M und erfährt ein Drehmoment $\mathbf{D} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$. Im Prinzip ist eine statische Magnetisierung möglich, die es erlaubt Φ_e zu bestimmen.



► 42 Die spezifische Wärme im Supraleiter folgt einer exponentiellen Abhängigkeit. Überhalb der Sprungtemperatur geht sie wieder in den normalleitenden Zustand über, der gestrichelt eingezeichnet ist. Da bei tiefen Temperaturen der Beitrag der Phononen zur spezifischen Wärme vernachlässigbar ist, ist hier nur der Beitrag der Elektronen $\sim \gamma T$ eingezeichnet.

Die dynamische Methode ist jedoch sehr viel empfindlicher. Hier wird ein Wechselfeld $B_M = B_{M,z} \sin \omega t$ angelegt und die Resonanzamplitude der so erzwungenen Torsionsschwingung bestimmt. Daraus lässt sich dann berechnen Φ_e .

Es zeigt sich dass der Fluss quantisiert ist und zwar mit

$$\Phi_e = n\Phi_0 = n \frac{h}{2e} \quad (10.5)$$

Das elementare Flussquant ist h/e . Hier ist der Fluss jedoch proportional zu $h/2e$. Daraus schließt man, dass die Abschirmströme nicht von Einzelelektronen, sondern von Elektronen-Paaren mit der Ladung $2e$, den sogenannten Cooper-Paaren, getragen werden.

Auch die spezifische Wärme hat im Supraleiter einen anderen Verlauf als im Normalleiter. Für Normalleiter gilt $C_e(\text{NL}) \sim T$ mit $C = \gamma T + \alpha T^3$, wobei der Term γT der Beitrag der Elektronen und αT^3 der Beitrag der Phononen ist. Beim Supraleiter beobachtet man eine exponentielle Abhängigkeit

$$C_e(\text{SL}) \sim e^{-\Delta/k_B T} . \quad (10.6)$$

Dies lässt vermuten, dass die Anregung der Elektronen über eine Energielücke erreicht wird. Bei der Sprungtemperatur springt die spezifische Wärme vom exponentiellen Verlauf auf den Verlauf der normalleitenden Phase (siehe Figur 42). Es handelt sich also um einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Dabei tritt keine latente Wärme auf aber ein Sprung in c_V . Der Sprung folgt daraus, dass die Entropie der Elektronen im supraleitenden Zustand kleiner als im normalleitenden ist, $S(\text{SL}) < S(\text{NL})$. Der supraleitende ist also ein geordneter Zustand.

Theoretischer Überblick

Ein theoretisches Verständnis der Phänomene, die mit der Supraleitung verbunden sind, wird auf verschiedene Arten gewonnen. Es gibt den Ansatz über phänomenologische Gleichungen zu denen die Londonschen Gleichungen (Ergänzungen zu den Maxwellgleichungen) (1930) und die Landau-Ginzburg-Gleichungen (1950) gehören. Vollständig ist jedoch nur die Quantentheorie des Supraleiters nach Bardeen, Cooper und Schrieffer.

Bevor wir jedoch in die mathematische Beschreibung der Supraleitung starten erinnern wir uns kurz was wir überhaupt von einer Theorie erwarten. Sie muss in jedem Fall die folgenden experimentellen Tatsachen erklären:

1. Unterhalb der Sprungtemperatur T_C gehen gewisse Stoffe vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand über.
2. Im supraleitenden Zustand ist die Leitfähigkeit unendlich und damit der elektrische Widerstand null.
3. Die magnetische Induktion im Inneren ist im supraleitenden Zustand, unabhängig von der Vorgeschichte, null.

Es ist außerdem wichtig, dass der verschwindende Widerstand und die Feldverdrängung unabhängige Eigenschaften sind.

10.3 Londonsche Gleichungen

Zu den Maxwell'schen Gleichungen fügten die Gebrüder London zwei Materialgleichungen hinzu mit denen wir uns nun beschäftigen.

Die Elektronen des Fermi-Gases in einem Leiter bewegen sich gemäß der Bewegungsgleichung des Drude-Modells

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E} - m \frac{\mathbf{v}_d}{\tau} .$$

Für den idealen Leiter mit spezifischem Widerstand $\varrho = 0$ wird der Stoßterm/Reibungsterm $m\mathbf{v}_d/\tau$ in den klassischen Bewegungsgleichungen vernachlässigt.

$$m\dot{\mathbf{v}} = -e\mathbf{E} . \quad (10.7)$$

Für die Stromdichte gilt allgemein

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v} . \quad (10.8)$$

Durch differenzieren und einsetzen von (10.7) folgt die 1. Londonsche Gleichung

$$\boxed{\frac{d\mathbf{j}_S}{dt} = \frac{n_S e_S^2}{m_S} \mathbf{E}} . \quad (10.9)$$

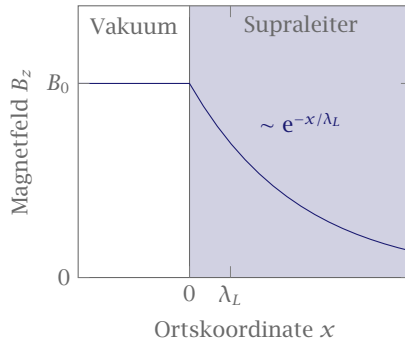
Der Index S steht für Suprastrom. Wichtig ist, dass im Gegensatz zum ohmschen Gesetz ($\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$) nicht die Stromdichte, sondern ihre zeitliche Ableitung proportional zur elektrischen Feldstärke ist. Für $E = 0$ ist $\partial_t j = 0$ und damit $j = \text{const}$, d.h. ein einmal angeworfener Strom fließt auch ohne angelegtes Feld. Einsetzen von (10.9) in die Maxwell'sche Gleichung $\text{rot } \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}$ liefert

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m_S}{n_S e_S^2} \text{rot } \mathbf{j}_S + \mathbf{B} \right) = 0 \quad (10.10)$$

Die Gleichung besagt, dass der Magnetfluss durch eine beliebige Fläche innerhalb der Probe zeitlich unveränderlich ist. Da nach dem Meißner-Effekt in einem Supraleiter aber das Magnetfeld und nicht nur seine zeitliche Ableitung verschwindet, muss der Klammerausdruck selbst verschwinden.

$$\boxed{\text{rot } \mathbf{j}_S = -\frac{n_S e_S^2}{m_S} \mathbf{B}} \quad (10.11)$$

Dies ist die 2. Londonsche Gleichung.



► 43 Das Magnetfeld wird nicht komplett abgeschirmt, sondern fällt im Inneren des Supraleiters ab. Der exponentielle Abfall wird durch λ_L bestimmt.

Da Abschirmströme auch die Präsenz von Magnetfeldern erfordern muss das Magnetfeld etwas eindringen. Betrachte dazu

$$\operatorname{rot} \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}_S .$$

Wir bilden auf beiden Seiten die Rotation und ersetzen ($\operatorname{rot} \operatorname{rot} = -\nabla^2$).

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B} = \mu_0 \operatorname{rot} \mathbf{j}_S .$$

Auf der rechten Seite setzen wir die 2. Londonsche Gleichung (10.11) ein und es ergibt sich

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{\mu_0 n_S e_S^2}{m_S} \mathbf{B} = 0 . \quad (10.12)$$

Für einen Supraleiter im Halbraum $x > 0$ und das Magnetfeld in z -Richtung lässt sich die Gleichung lösen mit

$$B_z(x) = B_0 e^{-x/\lambda_L} \quad (10.13)$$

$$j_{S,y} = j_{S,0} e^{-x/\lambda_L} \quad (10.14)$$

mit der Londonschen Eindringtiefe

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_S}{\mu_0 n_S e_S^2}} . \quad (10.15)$$

Die Londonsche Eindringtiefe (Abbildung 43) ist für reale Supraleiter in der Größenordnung $\lambda \approx 15 \text{ nm}$.

Falls die Probendicke sehr viel kleiner als die Eindringtiefe ist $d \ll \lambda_L$ so durchdringt das Feld den Supraleiter. Der Meißnereffekt ist nicht vollständig (Supraleiter zweiter Art).

Aus den Londonschen Gleichungen lassen sich sogleich Schlussfolgerungen für eine mikroskopische Theorie ziehen. Wir wissen, dass wir aus einem Vektorpotential \mathbf{A} eine elektrisches und ein magnetisches Feld erhalten können

$$\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A} , \quad \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} .$$

Zusätzlich gilt in Coulomb-Eichung

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0 .$$

Wir setzen dies in die Materialgleichungen (10.9) und (10.10) ein, wobei wir $\Lambda = m_s / (n_s e_s^2)$ abkürzen.

$$\begin{aligned} \Lambda \frac{\partial \mathbf{j}_s}{\partial t} &= - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \\ \Lambda \operatorname{rot} \mathbf{j}_s &= - \operatorname{rot} \mathbf{A} \end{aligned}$$

Aus beiden Gleichungen folgt durch Vergleich (oder aufintegrieren)

$$\Lambda \mathbf{j}_s = - \mathbf{A} .$$

Um einen besseren Einblick in die Bedeutung dieser Beziehung zu erhalten sehen wir uns die Definition der Wahrscheinlichkeitsstromdichte der Quantentheorie an. Mit minimaler Kopplung an das Magnetfeld gilt

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = \underbrace{\frac{e\hbar}{2mi} [\psi^*(\mathbf{x}) \nabla \psi(\mathbf{x}) - \psi(\mathbf{x}) \nabla \psi^*(\mathbf{x})]}_{\mathbf{j}_1} - \underbrace{\frac{e^2}{m} \mathbf{A} \psi^*(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x})}_{\mathbf{j}_2} .$$

Im Rahmen der Feldquantisierung sind natürlich $\psi^*(\mathbf{x})$ und $\psi(\mathbf{x})$ durch die entsprechenden Feldoperatoren $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})$ und $\hat{\psi}(\mathbf{x})$ zu ersetzen. Sodann wird auch $\mathbf{j}(\mathbf{x})$ zu einem Operator $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{x})$, der einen Erwartungswert besitzt.

$$\langle \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{x}) \rangle = \langle \Phi | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{x}) | \Phi \rangle .$$

Ist kein Vektorpotential \mathbf{A} , also kein Magnetfeld, vorhanden, so verschwindet die Stromdichte im Grundzustand, da der Ausdruck \mathbf{j}_1 in eckigen Klammern Null ergibt. Wäre der Klammerausdruck \mathbf{j}_1 auch mit Magnetfeld weiterhin Null, so wäre die Bedingung $\Lambda \mathbf{j}_s = -\mathbf{A}$ identisch erfüllt. Die Stromdichte würde sich nämlich dann reduzieren auf

$$\langle \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{x}) \rangle = - \frac{e^2}{m} \mathbf{A} \langle \Phi | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\psi}(\mathbf{x}) | \Phi \rangle = - \frac{e^2}{m} \mathbf{A} \langle \hat{n} \rangle .$$

wobei die Stromdichte proportional zum Vektorpotential \mathbf{A} und dem Produkt $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\psi}(\mathbf{x})$, das die Teilchendichte wiedergibt, ist. Diese Forderung ist jedoch unsinnig, weil sie jeden Leiter zum Supraleiter machen würde. In der Realität beeinflusst ein Vektorpotential die Elektronenwellenfunktionen und der Ausdruck \mathbf{j}_1 in Klammern liefert einen Beitrag. Damit \mathbf{j}_1 auch bei einem eingeschalteten Magnetfeld Null bleibt müssen die Elektronenwellenfunktionen eine Starrheit besitzen, also bei Anlegen eines Magnetfeldes unverändert bleiben. Diese Starrheit wäre gewährleistet, wenn der Grundzustand durch eine *Energielücke* vom angeregten Zustand getrennt wäre, die durch die Stärke des Magnetfeldes erst überwunden werden müsste. Die Theorie der Energielücke hat sich als sehr erfolgreich herausgestellt und wurde experimentell verifiziert.

10.4 Cooper-Paare und BCS-Theorie

Es folgt eine kurze Zusammenfassung der bisherigen Erkenntnisse, die in die Theorie einfließen müssen.

1. Es gibt eine kritische Temperatur T_C , einen kritischen Strom I_C und ein kritisches Feld B_C bei dem die Supraleitung verschwindet.
2. Der eingefrorene Fluss ist mit $h/2e$ quantisiert.
3. $T_C \sim 1/\sqrt{m}$
4. c_V zeigt einen Sprung bei T_C und exponentielles Verhalten für $T < T_C$.

Die kurze Antwort für all diese Forderungen wäre

aus 2. Elektronen-Paare sind für die Supraleitung verantwortlich.

aus 3. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander ist phononischer Natur.

aus 4. Supraleitung ist mit einer Energielücke verbunden.

Bei einer attraktiven Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen ist der Grundzustand des Fermi-Gases nicht mehr stabil und die Energie dieser zwei Elektronen wird abgesenkt. Wie kann es zur einer attraktiven Wechselwirkung kommen?

Diese Frage wurde von Fröhlich 1950 beantwortet, indem er eine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen quantenfeldtheoretisch begründete. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems aus Elektronen und Phononen kann zerlegt werden in die unabhängigen Anteile der jeweiligen Dynamik und einen Wechselwirkungsterm

$$H = H_0 + H_{\text{WW}} .$$

Die beiden Bestandteile lauten

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \hbar \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} + \sum_{\mathbf{w}, \sigma} \hbar \omega_{\mathbf{w}} b_{\mathbf{w}}^\dagger b_{\mathbf{w}} ,$$

$$H_{\text{WW}} = \hbar \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{w}, \sigma} \left(g_{\mathbf{w}} b_{\mathbf{w}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{w}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} + g_{\mathbf{w}}^* b_{\mathbf{w}}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{w}, \sigma} \right) .$$

mit den Elektronenoperatoren $a_{\mathbf{k}, \sigma}$, den Phononenoperatoren $b_{\mathbf{w}}$ und den Kopplungskonstanten $g_{\mathbf{w}}$. Wir haben dabei angenommen, dass durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen der Spin nicht geändert wird. Nun wird der Hamiltonoperator ins Heisenbergbild transformiert wobei alle zuvor zeitunabhängigen Operatoren durch ihre zeitabhängigen Partner ersetzt werden, was durch eine Tilde über dem Operator symbolisiert wird. Stellt man die Heisenberg-Bewegungsgleichungen für den Phononen-Erzeugungsoperator auf so ergibt sich

$$\dot{\tilde{b}}_{\mathbf{w}}^\dagger = \frac{i}{\hbar} [\tilde{H}, \tilde{b}_{\mathbf{w}}^\dagger] = i \sum_{\mathbf{k}, \sigma} g_{\mathbf{w}} e^{i(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{w}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{w}})t} \tilde{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{w}, \sigma}^\dagger \tilde{a}_{\mathbf{k}, \sigma} .$$

Wären die Operatoren klassische Amplituden, so würde dies bedeuten, dass sich die Phononenamplitude in Abhängigkeit der Elektronenbewegung ändert. Anschaulich könnte man sagen, dass ein durch das Gitter laufende Elektron dieses polarisiert indem es die positiven Ionen aus ihrer Ruhelage auslenkt. Diese Ionenverschiebung wirkt natürlich zurück

auf die Elektronenbewegung. Dazu betrachtet man einen allgemeinen Operator \tilde{A} , der aus Elektronenoperatoren besteht und stellt auch dessen Heisenberg-Bewegungsgleichung auf

$$\dot{\tilde{A}} = i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{w}, \sigma} \left(g_{\mathbf{w}} [\tilde{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{w}, \sigma}^\dagger \tilde{a}_{\mathbf{k}, \sigma}, \tilde{A}] \tilde{b}_{\mathbf{w}} e^{i(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{w}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{w}})t} + g_{\mathbf{w}}^* \tilde{b}_{\mathbf{w}}^\dagger [\tilde{a}_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger \tilde{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{w}, \sigma}, \tilde{A}] e^{-i(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{w}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{w}})t} \right).$$

Wir integrieren nun die Bewegungsgleichung für $\tilde{b}_{\mathbf{w}}^\dagger$, wobei wir annehmen, dass die Wechselwirkung von Elektronen mit Phononen schwach ist und wir deshalb $\tilde{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{w}, \sigma}^\dagger \tilde{a}_{\mathbf{k}, \sigma}$ für die Zeitintegration als konstant ansehen können. Das Resultat für $\tilde{b}_{\mathbf{w}}^\dagger$ setzen wir in die Bewegungsgleichung für \tilde{A} ein. Nach langer Rechnung und Rücktransformation ins Schrödingerbild, siehe Haken [1, S. 275-281], kann man in dieser Bewegungsgleichung

$$\dot{\tilde{A}} = \frac{i}{\hbar} [H_0, A] + \frac{i}{\hbar} [H_{\text{WW}}^{\text{eff}}, A]$$

identifizieren. Dabei gilt für die effektive Wechselwirkung

$$H_{\text{WW}}^{\text{eff}} = \hbar \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{w} \\ \sigma, \sigma'}} |g_{\mathbf{w}}|^2 \frac{\omega_{\mathbf{w}}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{w}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})^2 - \omega_{\mathbf{w}}^2} a_{\mathbf{k}+\mathbf{w}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger a_{\mathbf{k}'+\mathbf{w}, \sigma'} a_{\mathbf{k}, \sigma} \\ + \hbar \sum_{\mathbf{k}, \sigma} a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} \left[\sum_{\mathbf{w}} |g_{\mathbf{w}}|^2 \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{w}} - \omega_{\mathbf{w}}} \right].$$

Der zweite Summand stellt die Selbstenergie des Elektrons im Gitter dar, was sich in einer Energieverschiebung ausdrückt, die durch eine effektive Masse berücksichtigt werden kann. Der erste Summand beinhaltet jedoch eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Diese können wir auf die Form

$$H_{\text{El-El}} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{w} \\ \sigma, \sigma'}} v_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{w}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{w}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger a_{\mathbf{k}'+\mathbf{w}, \sigma'} a_{\mathbf{k}, \sigma}$$

bringen. Damit können wir den Hamiltonoperator der Supraleitung hinschreiben

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{w} \\ \sigma, \sigma'}} v_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{w}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{w}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger a_{\mathbf{k}'+\mathbf{w}, \sigma'} a_{\mathbf{k}, \sigma}.$$

Hier ist nicht mehr ersichtlich, dass die Elektron-Elektron-Wechselwirkung tatsächlich durch ein Phonon stattfindet. Cooper fand jedoch 1956, dass auch für diesen Hamiltonoperator eine anziehende Kraft zwischen zwei Elektronen mit antiparallelen Spins möglich ist. Wir bauen daher die Zustände durch Erzeugung von Paaren mit entgegengesetztem Spin und Wellenvektor aus dem Vakuumzustand auf

$$\Phi = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger) \Phi_0.$$

Die Herleitung dieses Zustandes ist nicht ganz trivial und kann bei Haken [1, S. 281-289] nachvollzogen werden. Dort ist auch dargelegt wie man den Energieerwartungswert des Zustandes Φ berechnet. Dieser lautet

$$E = 2 \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}' v_{\mathbf{k}}^2 - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'}$$

mit der Abkürzung $2V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = (v_{\mathbf{k},-\mathbf{k}',\mathbf{k}'-\mathbf{k}} + v_{-\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{k}-\mathbf{k}'})$. Eine Minimierung des Energieerwartungswertes führt auf die Energielückengleichung, deren Lösung näherungsweise durch

$$\Delta \approx 2\hbar\omega e^{-2/(D(E_F)V_0)}$$

gegeben ist mit der Zustandsdichte $D(E)$ der Elektronen und der konstanten Näherung $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = V_0$ des Matrixelements der Wechselwirkung.

Vereinfachte Betrachtung

Die quantenfeldtheoretische Behandlung der Elektron-Gitter-Elektron-Wechselwirkung ist aufwändig. Daher wenden wir uns der anschaulichen Interpretation zu. Ein Elektron polarisiert das Gitter und es entsteht eine positive Ladungswolke, die ein anderes Elektron anziehen kann. Erst nach einem Viertel der Ionen-Schwingungszeit bildet sich die höchste positive Ladungsdichte aus. Das erste Elektron ist nach dieser Zeit schon ca. 100 nm weiter entfernt. Die Elektron-Elektron-Coulomb-Wechselwirkung mit einem zweiten Elektron ist klein und die attraktive Wechselwirkung überwiegt.

Die Elektronen tauschen im Gitter virtuelle Phononen aus. Man kann dafür eine Impulsbetrachtung vornehmen. Die Elektronen haben vor dem Austausch die Impulse \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 . Für die Impulse nach dem Stoß gilt folglich

$$\mathbf{k}'_1 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \quad \mathbf{k}'_2 = \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}.$$

Da die Impulserhaltung weiterhin gelten muss folgt aus der Gesamtimpulserhaltung

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 = \mathbf{K} \quad (10.16)$$

Die folgenden Betrachtungen gelten für $T = 0$ K. Für die beiden Elektronen sind nur Zustände oberhalb von E_F zugänglich, da alle Zustände unterhalb der Fermi-Energie besetzt sind, also der Energiebereich E_F bis $E_F + \hbar\omega_D$ wobei ω_D die Debye-Frequenz ist. Im k -Raum bedeutet das

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2(k_F + \delta k)^2}{2m} &= E_F + \hbar\omega_D \\ \Rightarrow \delta k &= \frac{m\omega_D}{\hbar k_F} \end{aligned}$$

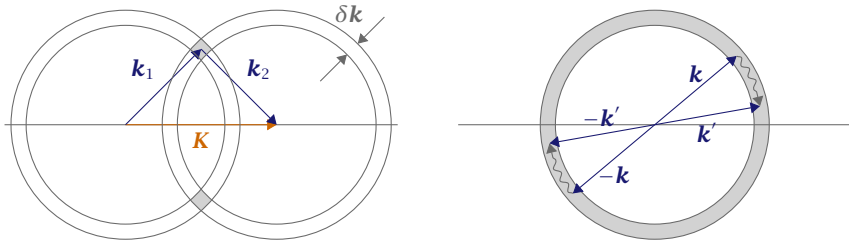
Die Zustände halten sich also in einer Kugelschale der Dicke δk auf.

Bei vorgegebenem \mathbf{K} können nur Elektronenpaare in den in Abbildung 44 schraffierten Bereichen die Impulserhaltung erfüllen. Am wahrscheinlichsten ist dies für $\mathbf{K} = 0$. Für ein Cooper-Paar gilt

$$\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2 \quad (10.17)$$

Betrachten wir die Zwei-Teilchen-Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ des Cooper-Paars. Wir wählen einen Ansatz ebener Wellen

$$\psi = A e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}_2} = A e^{i\mathbf{k}_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} = A e^{i\mathbf{k} \mathbf{r}}$$



► 44 Die beiden Elektronen im k -Raum (zweidimensionale Projektion). Links ist eine Skizze zur Illustration der Impulserhaltung abgebildet. Rechts sieht man einen typischen Streuprozess zweier Elektronen in einem Cooper-Paar.

mit der Relativkoordinate $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Die Lösung der Schrödingergleichung ist eine Superposition solcher Paarzustände.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{k=k_F}^{k_F+\delta k} A_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (10.18)$$

dabei ist $|A_k|^2$ ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ein spezielles Paar im Zustand $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ zu finden. Die Schrödingergleichung lautet

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \tilde{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (10.19)$$

Hier hat $\tilde{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ zwei Anteile. Zum einen die attraktive Wechselwirkung durch Phononenaustausch und zum anderen die Coulomb-Abstoßung. Für eine ausführliche Herleitung der Energieabsenkung siehe Hunklinger [2], Gross und Marx [7] und Ibach und Lüth [8]. Nach Hunklinger [2] ergibt sich

$$\Delta E = E - 2E_F = \frac{2\hbar\omega_D}{1 - e^{4/(\tilde{V}_0 D(E_F))}} \approx -2\hbar\omega_D e^{-4/(\tilde{V}_0 D(E_F))} \quad (10.20)$$

wobei \tilde{V}_0 das konstante Matricelement der Wechselwirkung ist. Die Energieänderung ist negativ, d.h. die Energie der Cooper-Paare wird reduziert. An der Oberfläche des Fermi-Sees bilden sich Zwei-Elektronenzustände, deren Energie um den Wert δE gegenüber der Energie der freien Elektronen bei $T = 0\text{ K}$ abgesenkt ist.

Bemerkung: 1. Die Gleichung (10.20) erlaubt eine Erklärung der scheinbar paradoxen Beobachtung, dass gute Metalle wie Silber oder Kupfer *nicht* supraleitend sind. Die Elektronen koppeln nur schwach an die Phononen.

2. Elektronen sind Fermionen, die Gesamtwellenfunktion muss also antisymmetrisch sein. Die Wellenfunktion (10.18) ist symmetrisch bezüglich Elektronenaustausch. Wir wählen also den Spinanteil antisymmetrisch.

$$(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow) \quad (\text{Singulett-Paar, } S = 0)$$

Dieses verhält sich nach außen hin wie ein Boson. Es ist also ein gemeinsamer quantenmechanischer Grundzustand möglich.

3. Falls die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen nicht isotrop ist, können auch andere Fälle auftreten, z.B.
 - ▶ Suprafluides ^3He : Triplett $S = 1$ Ortswellenfunktion p -artig und antisymmetrisch.
 - ▶ Hochtemperatur-Supraleiter: Ortswellenfunktion d -artig.
4. Die Ausdehnung eines Cooper-Paares beträgt 100 nm bis 1000 nm. Das bedeutet, dass sich zwischen den beiden Elektronen eines Cooper-Paares Millionen andere aufhalten.

BCS-Grundzustand: Die theoretische Beschreibung des Gesamtzustandes ist mathematisch sehr aufwändig [2, 7, 8]. Im Energiespektrum des Supraleiters tritt eine Energielücke Δ auf. Diese ist eng mit der Bindungsenergie der Cooper-Paare verbunden.

$$\Delta = 2\hbar\omega_D \exp\left[-\frac{2}{\tilde{V}_0 D(E_F)}\right]$$

Die minimale Energie, die nötig ist um ein Cooper-Paar aufzubrechen beträgt

$$\delta E_{\min} = 2\Delta, \quad (10.21)$$

da beim Aufbrechen immer zwei ungepaarte Elektronen erzeugt werden müssen. Angeregte Elektronen werden im Allgemeinen als Quasi-Teilchen (teils Elektron-, teils Loch-Charakter) bezeichnet. Der gemeinsame Grundzustand der Cooper-Paare ist von den Zuständen der Quasiteilchen durch die Energielücke getrennt.

Bei endlicher Temperatur sind nicht alle Elektronen an der Fermi-Fläche gepaart, denn durch thermische Anregung werden Cooper-Paare aufgebrochen und damit Quasiteilchen erzeugt. Für $T \rightarrow T_C$ geht $\Delta \rightarrow 0$. Aus der Theorie folgt

$$\Delta(0) = 1.764 k_B T_C. \quad (10.22)$$

Cooper-Paare sind der quantenmechanische Grundzustand. Sie beteiligen sich daher nicht an der spezifischen Wärme und am Wärmetransport. Die Quasiteilchen sind dafür zuständig.

Stromfluss im Supraleiter

Für die Suprastromdichte gilt nach (10.8)

$$\mathbf{j}_S = -n_S e \mathbf{v}.$$

Der Quasi-Impuls ist mit dem realen Impuls verknüpft über

$$m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}'.$$

Setzen wir für \mathbf{v} die Suprastromdichte ein, so finden wir, dass jedes einzelne Elektron in einem Cooper-Paar damit bei Stromfluss eine Änderung seines \mathbf{k} -Vektors um

$$\frac{1}{2}\mathbf{k}' = -\frac{m}{n_S e \hbar} \mathbf{j}_S \quad (10.23)$$

erfährt. Für ein Cooper-Paar im Stromfluss bedeutet das

$$(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow) \rightarrow \left(\mathbf{k} + \frac{1}{2}\mathbf{k}'\uparrow, -\mathbf{k} + \frac{1}{2}\mathbf{k}'\downarrow \right).$$

Der Strom wird im Supraleiter durch die Schwerpunktsbewegung des Cooper-Paars hervorgerufen. Für die Wellenfunktion gilt dann

$$\psi_{\text{CP}}(\mathbf{k}') = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} \psi_{\text{CP}}(0)$$

mit der Schwerpunktskoordinate \mathbf{R} . Bei Stromfluss ändert sich die Wellenfunktion des Cooper-Paars nur um einen Phasenfaktor. Alle Cooper-Paare erhalten denselben Impulszuwachs. Wir haben also ein kohärentes quantenmechanisches System, denn alle Cooper-Paare besitzen die gleiche Phase und wir haben *eine* Wellenfunktion für die Beschreibung.

Eine Änderung des Zustands durch inelastische Elektronenstreuung (z.B. mit Phononen) kann nur durch Aufbrechen mindestens eines Cooper-Paares zustande kommen. Was inelastische Elektronen-Stöße angeht, so sind diese als Ursache für Ladungsträgerrelaxation nicht mit einer Energieaufnahme verknüpft ist, die Anregungen über 2Δ hinaus ermöglicht.

Betrachte nun ein Elektron des Cooper-Paares bei Stromfluss. Dann gilt für seine Bewegung

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \frac{1}{2}\mathbf{k}'$$

Damit ändert sich auch seine Energie, die sich aufspalten lässt in einen Teil ohne Stromfluss E_0 und einen Teil, der durch Stromfluss verursacht wird.

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\mathbf{k} + \frac{\mathbf{k}'}{2} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\underbrace{\mathbf{k}^2}_{\sim E_0} + \mathbf{k}\mathbf{k}' + \underbrace{\frac{1}{4}\mathbf{k}'^2}_{\text{klein}} \right)$$

Wir nehmen an, dass $|\mathbf{k}'| \ll k_F$, damit wir den letzten Summand auf Grund seines geringen Beitrags vernachlässigen können. Die Energiezunahme wird also nur durch den zweiten Summand bestimmt und beträgt bei $k = k_F$

$$\delta E' = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 k_F k'}{m} \quad (10.24)$$

Damit der supraleitende Zustand zusammenbricht muss gelten $2\delta E' > 2\Delta$, also

$$2\delta E' = \frac{\hbar^2 k_F k'}{m} = \frac{2\hbar k_F}{en_S} j_S \geq 2\Delta.$$

Hier haben wir für k' wieder den Suprastrom eingesetzt. Stellen wir nach diesem um, erhalten wir den kritischen Strom, bei dem die Supraleitung zusammenbricht

$$j_C \approx \frac{en_S \Delta}{\hbar k_F}. \quad (10.25)$$

Da der Strom mit dem Magnetfeld verknüpft ist über (10.11) muss es auch ein kritisches Magnetfeld geben bei dem die Supraleitung zusammenbricht. Eine Herleitung für dessen Form findet sich bei Hunklinger [2]

$$B_C = \mu_0 \lambda_L j_C. \quad (10.26)$$

Der kritischer Strom, die kritische Magnetfeldstärke und die Energielücke sind direkt miteinander verknüpft, unabhängig davon ob die Stromdichte durch Abschirm- oder Transportströme hervorgerufen wird.

Bei endlicher Temperatur $T < T_C$ werden Cooper-Paare aufgebrochen. Beim Aufbrechen werden Phononen ausgesendet, wodurch wiederum Cooper-Paare gebildet werden können. Im Gleichgewicht heben sich die beiden Prozesse auf. Warum verursachen thermisch angeregte Quasi-Teilchen aber keine Verluste? Im statischen Zustand sind die elektrischen Felder kurzgeschlossen. Die Quasiteilchen werden daher nicht beschleunigt und tragen nicht zum Stromtransport bei.

Bemerkung: Diese Argumentation gilt nicht beim Anlegen von Wechselspannung, da in diesem Fall entsprechend den 1. Londonschen Gleichungen ein elektrisches Feld existiert. Die Quasiteilchen werden beschleunigt, wechselwirken mit dem Gitter und rufen Verluste hervor.

Verlustfreie Leitung nur bei Gleichstrom

→

10.5 Messung der Energielücke

Wenden wir uns nun dem wichtigsten experimentellen Resultat zu, das die vorgestellte Theorie belegt. Die Theorie sagt die Existenz einer Energielücke zwischen supraleitendem Zustand und normalleitendem Zustand voraus. Diese Energielücke wollen wir nun messen.

Intuitiv würde man zur Messung einer solchen Energielücke Mikrowellen- und Infrarotexperimente vorschlagen. Eingestrahlte Wellen werden abhängig von ihrer Energie dann entweder absorbiert oder transmittiert entsprechend der folgenden Regeln

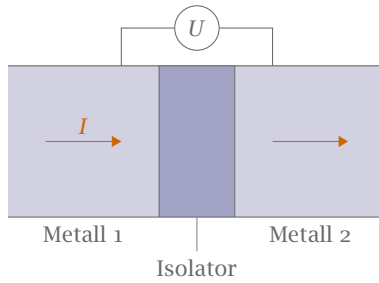
- ▶ $\hbar\omega < 2\Delta$ Strahlung wird nicht absorbiert,
- ▶ $\hbar\omega > 2\Delta$ Strahlung wird absorbiert.

Diese Messungen sind sehr schwer durchzuführen, da die Energielücke nicht der einzige Absorptionsprozess im Material ist. Die Ergebnisse reproduzieren die BCS-Theorie jedoch sehr gut.

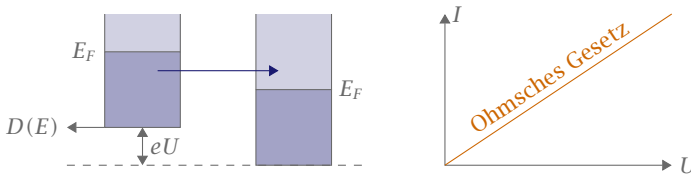
Im Folgenden gehen wir deshalb auf die Tunnel-Kontakt-Spektroskopie bei $T = 0\text{K}$ ein. Dabei werden zwei Metalle zusammengebracht, sind jedoch durch eine dünne Isolatorschicht getrennt. Durch die Ausdehnung der Elektronenwellenfunktion vom einen Metall bis ins andere findet ein Tunnelprozess statt. Diesen kann man verstärken indem man eine Spannung anlegt. Der prinzipielle Aufbau ist in Figur 45 skizziert.

Sind Metall 1 und 2 in Abbildung 45 Normalleiter, so verschiebt sich die Fermi-Energie linear mit der angelegten Spannung. Die Tunnelwahrscheinlichkeit (im mV-Bereich) ist unabhängig von der Spannung. Eine Skizze des Tunnelprozesses und der Strom-Spannungs-Charakteristik ist in Abbildung 46 zu sehen.

Ist das Metall 1 ein Supraleiter und Metall 2 ein Normalleiter müssen wir beachten, dass die besetzten von den freien Zuständen durch eine Energielücke Δ getrennt sind. Im supraleitenden Zustand befinden sich die Elektronen in gebundenen Cooper-Paar-Zuständen. Damit



► 45 Tunnelkontakt. Zwei Metallschichten sind durch einen Isolator getrennt. Der Spannungsabfall bei gegebenem Strom I zwischen den beiden Metallen kann gemessen werden.



► 46 Handelt es sich bei den beteiligten Metallen um Normalleiter findet ein bekannter ohmscher Kontakt statt.

Elektronen vom Normalleiter in den Supraleiter tunneln können muss die Spannung über die Energielücke angehoben werden, also $eU > \Delta$, denn für $U < U_0$ gibt es im Supraleiter keine freien Zustände bei $T = 0\text{K}$ und der Strom verbleibt $I = 0$. Werden Cooper-Paare bei endlicher Temperatur $T < T_C$ aufgebrochen so können die so entstandenen Quasi-Teilchen tunneln. Abbildung 47 zeigt das Energieschema und den Tunnelstrom.

Sind die beiden Metalle 1 und 2 Supraleiter ergeben sich Phänomene, die als Josephson-Effekte¹ bekannt sind. Eine Skizze zum Aufbau eines Josephson-Kontakts ist in Abbildung 48 gezeigt.

Falls die Isolatorschicht sehr dünn ist ($\sim 1\text{ nm}$), reicht die Wellenfunktion des einen Supraleiters merklich in den Bereich des anderen Supraleiters. Dies führt zu einer Kopplung der Supraleiter. Die makroskopische Wellenfunktion des BCS-Zustands lautet

$$\psi = \psi_0 e^{i\varphi(r)} = \sqrt{n_S} e^{i\varphi(r)}, \tag{10.27}$$

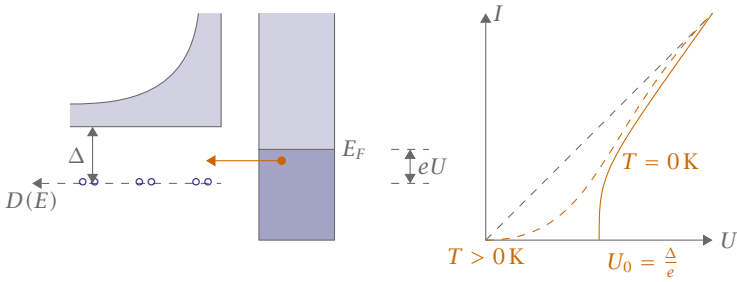
wobei

$$\psi\psi^* = |\psi_0|^2 = n_S \tag{10.28}$$

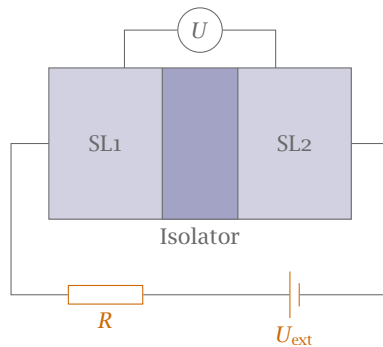
Die Funktion $\varphi(r)$ beschreibt eine Phase und besitzt über makroskopische Entfernungen einen wohldefinierten Wert. Sind die Supraleiter voneinander getrennt erfüllen die Wellenfunktionen der Supraleiter separate Schrödingergleichungen

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\psi}_1 &= H_1\psi_1 \\ i\hbar\dot{\psi}_2 &= H_2\psi_2 \end{aligned}$$

¹Josephson-Effekte vorhergesagt 1962, Nobelpreis 1973



► 47 Kontakt eines Supraleiters und eines Normalleiters. Die offenen Kreise stehen für Cooper-Paare. Ein Stromfluss kann nur stattfinden, wenn eU so groß ist, dass Elektronen in den Supraleiter tunneln können.



► 48 Beschaltung eines Josephson-Kontakts von zwei Supraleitern.

mit den Eigenwerten E_1 und E_2 . Für gekoppelte Supraleiter betreiben wir Störungstheorie

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\psi}_1 &= E_1\psi_1 + \kappa\psi_2 \\ i\hbar\dot{\psi}_2 &= E_2\psi_2 + \kappa\psi_1 \end{aligned} \quad (10.29)$$

mit dem Kopplungsparameter κ . Falls die Supraleiter aus dem gleichen Material sind gilt $n_{S1} = n_{S2} = n_S$ und $E_1 = E_2$. Falls die Spannung an der Isolationschicht abfällt gilt

$$E_2 - E_1 = -2eU. \quad (10.30)$$

Man setzt (10.27) in (10.29) ein und man lässt eine zeitliche Entwicklung der Dichte n_S und der Phase φ zu. Trennen von Real- und Imaginärteil liefert

$$\dot{n}_{S1} = \frac{2\kappa}{\hbar} \sqrt{n_{S1}n_{S2}} \sin(\varphi_2 - \varphi_1), \quad \dot{n}_{S2} = -\frac{2\kappa}{\hbar} \sqrt{n_{S1}n_{S2}} \sin(\varphi_2 - \varphi_1), \quad (10.31)$$

$$\dot{\varphi}_1 = \frac{\kappa}{\hbar} \sqrt{\frac{n_{S1}}{n_{S2}}} \cos(\varphi_2 - \varphi_1) - \frac{E_1}{\hbar}, \quad \dot{\varphi}_2 = \frac{\kappa}{\hbar} \sqrt{\frac{n_{S1}}{n_{S2}}} \cos(\varphi_2 - \varphi_1) + \frac{E_2}{\hbar}. \quad (10.32)$$

Die Differenz der beiden letzten Gleichungen ist

$$\hbar(\dot{\varphi}_2 - \dot{\varphi}_1) = -(E_2 - E_1) = 2eU \quad (10.33)$$

Herrscht zwischen den Tunnelkontakten keine Spannung, so ist offensichtlich

$$\hbar(\dot{\varphi}_1 - \dot{\varphi}_2) = 0 .$$

Daraus folgt natürlich sofort

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \text{const} .$$

Dies bedeutet konstante Argumente in den Winkelfunktionen in (10.31) und damit

$$\dot{n}_{S1} = -\dot{n}_{S2} .$$

Der Strom sollte zwischen den beiden Supraleitern fließen wobei n_{S1} und n_{S2} konstant sind, sonst würde eine Aufladung der Supraleiter erfolgen.

$$I_S = I_j \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \quad (10.34)$$

Es fließt ein Gleichstrom durch den Tunnelkontakt und an der Isolatorschicht fällt keine Spannung ab. Dies ist der *Josephson-Gleichstrom-Effekt*. Der kritische Strom I_j hängt von der Dichte n_S der Cooper-Paare, der Kontaktfläche A (typisch 0.1 cm^2) und von κ ab. Normalerweise liegt der kritische Strom in der Gegend von $I_j \approx 1 \text{ mA}$.

Erhöht man U_{ext} so springt bei I_j die Spannung am Kontakt auf einen endlichen Wert

$$E_2 - E_1 = -2eU .$$

Integration von (10.33) liefert

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{2eU}{\hbar} t + \varphi_0 = \omega_j t + \varphi_0 . \quad (10.35)$$

Einsetzen von (10.35) in (10.34) liefert

$$I_{\text{CP}}^{\approx} = I_j \sin(\omega_j t + \varphi_0) \quad (10.36)$$

mit Kreisfrequenz

$$\omega_j = \frac{2eU}{\hbar} \quad (10.37)$$

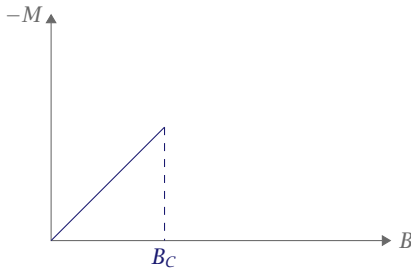
Dies ist der *Josephson-Wechselstrom-Effekt*.

► **Beispiel** Bei einer Spannung von $U = 100 \mu\text{V}$ liegt die Frequenz bei $\nu = 48 \text{ GHz}$. Nach (10.37) ist die Beziehung nur von e/h abhängig. Wenn e/h bekannt ist, kann man ein Spannungsnormal mit hoher Präzision erzeugen. ◀

Bringt man Josephson-Kontakte ins Magnetfeld kommt es zu einer makroskopischen Quanteninterferenz. Ein durch einen supraleitenden Kreis mit zwei Kontakten hindurchtretendes Magnetfeld bewirkt, dass der Suprastrom Interferenzeffekte als Funktion der Magnetfeldintensität zeigt. Dieser Effekt wird genutzt für empfindliche Magnetometer, sogenannte SQUIDS², mit denen Magnetfelder bis 10^{-14} T zuverlässig detektiert werden können.

²Superconductive Quantum Interference Device

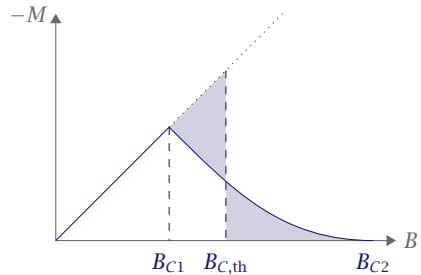
Supraleiter 1. Art



idealer Diamagnet

$$M = -B$$

Supraleiter 2. Art



\leftarrow Meissner-Phase $B = 0$ \rightarrow
 \leftarrow Shubnikov-Phase $B \neq 0$ \rightarrow
 \leftarrow supraleitend (bei Flusswirbel Verankerung) \rightarrow

► 49 Vergleich von Supraleitern erster und zweiter Art.

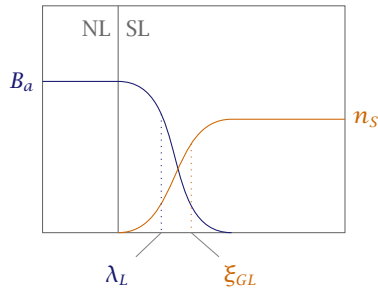
10.6 Supraleiter zweiter Art

Bisher haben wir angenommen, dass Supraleiter bis zu einer kritischen Feldstärke B_{C1} supraleitend sind und darüber in den normalleitenden Zustand übergehen. Dieses Verhalten wird so für Supraleiter erster Art gefunden. Es gibt allerdings auch Supraleiter zweiter Art. Für geringe Magnetfelder verhalten sie sich genau wie Supraleiter erster Art. Wird die Feldstärke jedoch über B_{C1} erhöht bricht die Supraleitung nicht sofort zusammen, das Feld kann aber trotzdem teilweise eindringen. Dieses teilweise Eindringen bezeichnet man als *Shubnikov-Phase*. Erst überhalb der zweiten kritischen Feldstärke B_{C2} wird ein Supraleiter zweiter Art wieder normalleitend. Dabei kann B_{C2} bis zu $100 \cdot B_{C1}$ sein. Der Rekord liegt bei $B_{C2} = 60 \text{ T}$. Dies ist nützlich für die technischen Nutzung.

Warum gibt es Supraleiter zweiter Art? Die Erklärung hierfür gibt die Betrachtung der Grenzfläche zwischen Normalleiter und Supraleiter im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie (thermodynamische Betrachtung). Essenziell gibt es zwei „Gegenspieler“. Zum einen verkleinern Grenzflächen die *Kondensationsenergie*, da dort die Cooper-Paar-Dichte reduziert ist. Zum anderen leistet der Supraleiter bei Anlegen eines Magnetfeldes *Verdrängungsarbeit*. Grenzflächen reduzieren die Verdrängungsarbeit, da dort diese Energie nicht aufgebracht werden muss. Aus der Ginzburg-Landau-Theorie erhält man

$$\Delta E_{\text{Grenz}} = \Delta E_{\text{Kon}} - \Delta E_{\text{Verdräng}} = (\xi_{GL} - \lambda_L) A \frac{B_{C,+k}^2}{2\mu_B}. \quad (10.38)$$

Die Kohärenzlänge ξ_{GL} , spiegelt die charakteristische Länge wieder, über die sich die Wellenfunktion ändern kann. Ist $\xi_{GL} > \lambda$, so ist ΔE_G immer positiv und die Ausbildung von Grenzflächen wird unterdrückt. Es handelt sich um einen Supraleiter erster Art. Ist hingegen



► 50 Verlauf des Magnetfeldes und der Cooper-Paar-Dichte in der Nähe der Grenzfläche von Normalleiter und Supraleiter.

$\xi_{GL} < \lambda$ so wird die Ausbildung von Grenzflächen günstiger und es liegt ein Supraleiter zweiter Art vor.

Aus einer genaueren Rechnung kann man den Ginzburg-Landau-Parameter κ erhalten für den gilt

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_{GL}} .$$

Mit seiner Hilfe kann man exakt zwischen Supraleitern erster und zweiter Art unterscheiden.

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \rightarrow \text{Supraleiter 1. Art ,}$$

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \rightarrow \text{Supraleiter 2. Art .}$$

Das Eindringen von B erfolgt durch dünne Flussschläuche. Jeder Flussschlauch trägt ein Flussquant $\phi = h/2e$. In perfekten Kristallen ordnen sich die Flussschläuche regelmäßig an. Man nennt das entstehende Muster *Abrikosov-Struktur*.

10.7 Hochtemperatur-Supraleiter

Der wichtigste Fortschritt in der Erforschung der Hochtemperatur-Supraleitung wurde von J. G. Bedouoz und K. A. Müller in Form von BaLuCuO mit $T_C = 30\text{ K}$ geliefert. Ihre Entdeckung wurde 1986 mit dem Nobelpreis geehrt.

Die CuO_2 -Ebenen der Materialien in Tabelle 7 stehen senkrecht zur c -Achse und sind für die Ausbildung der Supraleitung verantwortlich. Die bisher gefundenen Materialien sind spröde. Die Kohärenzlänge ξ_{GL} ist mit $\approx 1\text{ nm}$ sehr klein. Die Ursache für Hochtemperatur-Supraleitung ist noch nicht geklärt, es werden magnetische Wechselwirkungen vermutet.

BaLuCuO	$T_C = 30 \text{ K}$	
$\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$	$T_C = 36 \text{ K}$	(LBCO)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	$T_C = 90 \text{ K}$	(YBCO)
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	$T_C = 120 \text{ K}$	(TBCO)
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$	$T_C = 138 \text{ K}$	

► 7 Einige Hochtemperatur-Supraleiter und ihre Sprungtemperaturen.

11

Festkörpermagnetismus

Es gibt verschiedene Arten von magnetischen Erscheinungen.

Diamagnetismus Es liegen keine ungepaarten Elektronen in Atomen, Ionen oder Molekülen des Materials vor.

Paramagnetismus Es existieren isolierte ungepaarte Elektronen in Atomen, Ionen oder Molekülen des Materials. Ihre Ausrichtung erfolgt parallel zum äußeren Magnetfeld. Wird das äußere Magnetfeld entfernt bricht das innere Magnetfeld durch thermische Bewegung wieder zusammen.

Ferromagnetismus Die magnetischen Momente einzelner Teilchen sind nicht unabhängig voneinander. Durch Kopplung findet eine parallele Ausrichtung innerhalb kleiner Bereiche (Weissche Bezirke) statt.

Ferrimagnetismus Es gibt zwei Arten von magnetischen Zentren, die nicht unabhängig sind. Die Spinnomente gleichartiger Zentren richten sich parallel aus, die verschiedener antiparallel. Es findet daher eine (partielle) Auslöschung der magnetischen Momente statt.

Antiferromagnetismus Die magnetischen Momente richten sich spontan antiparallel aus. Ein idealer Antiferromagnet hat also kein magnetisches Moment. Mit steigender Temperatur ergibt sich das Verhalten eines Ferrimagneten, überhalb der Néel-Temperatur das eines Paramagnets.

Allgemein gilt, dass die Bahnbewegung und der Spin der Elektronen durch ein magnetisches Moment μ verknüpft sind. Des weiteren können die magnetischen Momente durch ein äußeres Magnetfeld B_a ausgerichtet werden. Der Beitrag der Kerne zum magnetischen Moment ist vergleichsweise klein und spielt in der Festkörperphysik nur in besonderen Fällen eine Rolle, zum Beispiel in der Tieftemperaturphysik, der Kernspinspektroskopie und der Quantenphysik mit einzelnen Elektronen im Festkörper. Das Kernmagneton ist ungefähr

$$\mu_k \sim 10^{-3} \mu_e$$

mit dem magnetischen Moment μ_e des Elektrons, auch Bohrsches Magneton genannt.

11.1 Bezeichnungen und Begriffe

Zwischen der magnetischen Feldstärke ($A\ m^{-1}$) und der magnetischen Induktion ($V\ s\ m^{-2}$) besteht im materiefreien Raum der folgende Zusammenhang

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad \text{mit } \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}.$$

Im materieverfüllten Raum werden durch das Magnetfeld Dipole induziert (Diamagnetismus) oder vorhandene permanente Dipole parallel zum Feld ausgerichtet (Paramagnetismus). Das resultierende magnetische Moment pro Volumeneinheit ist die Magnetisierung \mathbf{M} (A m^{-1}). Die Magnetisierung \mathbf{M} liefert einen zusätzlichen Beitrag zur magnetischen Induktion.

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} .$$

Sei das äußere Feld durch $\mathbf{H} = \mathbf{B}_a / \mu_0$ gegeben, dann gilt

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_a + \mu_0 \mathbf{M} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) . \quad (11.1)$$

Die Magnetisierung \mathbf{M} ist als das magnetische Moment pro Volumeneinheit definiert

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{m}}{V} = N \frac{\bar{\boldsymbol{\mu}}}{V} = n \bar{\boldsymbol{\mu}} \quad (11.2)$$

mit der Zahl der magnetischen Dipole N , der Anzahldichte n der Dipole und dem mittleren Dipolmoment $\bar{\boldsymbol{\mu}}$. Die magnetischen Eigenschaften einer Probe werden durch die magnetische Suszeptibilität χ bestimmt

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} . \quad (11.3)$$

Die Suszeptibilität χ ist im Allgemeinen ein Tensor. Im Weiteren nehmen wir jedoch isotrope Materialien an und können χ als Skalar verwenden. Die magnetische Permeabilität ist definiert als

$$\mu_r = 1 + \chi .$$

Wir gehen nicht auf das lokale Magnetfeld ein, das tatsächlich am Ort des magnetischen Dipols herrscht. Das lokale Feld unterscheidet sich nämlich aus zwei Gründen. Zum einen gibt es das Entmagnetisierungsfeld, welches abhängig von der Probenform ist und das Feld im Inneren des Festkörpers verändert

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_a - N \mathbf{M}$$

mit dem probenformabhängigen Entmagnetisierungsfaktor N . Im Beispiel eines langen Drahtes ist $N = 0$. Desweiteren beeinflussen benachbarte magnetische Momente das lokale Feld. Die Beziehung

$$\mathbf{B}_{\text{lok}} \approx \mathbf{B} \approx \mathbf{B}_a$$

gilt dabei für Dia- und Paramagnete, aber nicht im elektrischen Fall und nicht für Ferromagnete.

11.2 Klassifizierung

Weiter oben wurden bereits die verschiedenen Formen des Magnetismus vorgestellt. Auf einige wollen wir hier näher eingehen.

	M_S [G] (bei 300 K)	T_C [K]
Fe	1707	1043
Co	1400	1388
Ni	485	627

► 8 Beispielwerte für die Sättigungsmagnetisierung M_S und die Curie-Temperatur T_C eines Ferromagneten.

Diamagnetismus Der Diamagnetismus zeichnet sich durch ein induziertes magnetisches Moment \mathbf{M} aus, welches dem Magnetfeld entgegen gerichtet ist. Daher werden Diamagnetische Stoffe aus einem inhomogenen Magnetfeld verdrängt. Für die spezifische diamagnetische Suszeptibilität gilt

$$\chi_{\text{dia}} < 0, \quad |\chi_{\text{dia}}| \ll 1 \quad (\approx 10^{-6})$$

und ist unabhängig von der Temperatur und dem angelegten Magnetfeld. Der Diamagnetismus ist eine allgemeine Eigenschaft aller Stoffe, er wird bei para- und ferromagnetischen Stoffen lediglich durch andere Erscheinungen überdeckt.

Paramagnetismus Beim Paramagnetismus ist das induzierte magnetische Moment dem Feld gleichgerichtet. Vorhandene permanente Dipole werden ebenfalls parallel zum Feld ausgerichtet. Deshalb werden paramagnetische Stoffe in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen. Für die spezifische paramagnetische Suszeptibilität gilt

$$\chi_{\text{para}} > 0, \quad |\chi_{\text{dia}}| < |\chi_{\text{para}}| \ll 1 \quad (\approx 10^{-4} \dots 10^{-5})$$

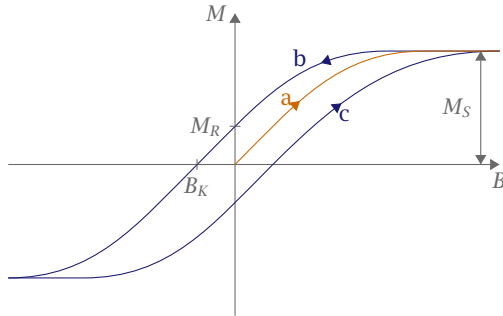
und ist unabhängig vom angelegten Magnetfeld. Sie ist jedoch temperaturabhängig und folgt dem Curieschen Gesetz

$$\chi_{\text{para}}(T) = \frac{\text{const}}{T}.$$

Ferromagnetismus Im Gegensatz zu den beiden vorherigen hängt beim Ferromagneten die Magnetisierung von der Vorgeschichte des Materials ab. Für die spezifische ferromagnetische Suszeptibilität gilt

$$\chi_{\text{ferro}} > 0, \quad |\chi_{\text{ferro}}| \gg 1$$

und hängt von der Temperatur und dem angelegten Magnetfeld ab. Wird der Ferromagnet über die Curie-Temperatur erhitzt, so verliert er seine ferromagnetischen Eigenschaften und wird paramagnetisch. In einem äußeren Feld ist die Magnetisierung \mathbf{M} dem Feld \mathbf{H} gleichgerichtet. Ist das Material vollkommen entmagnetisiert (durch Ausglühen) so nimmt \mathbf{M} zunächst linear mit dem angelegten Feld \mathbf{B}_a zu (Kurve a in Abb. 51) und geht in Sättigung über, wobei M_S die Sättigungsmagnetisierung bezeichnet. Wird \mathbf{B}_a reduziert, so wird \mathbf{M} nicht Null bei $B_a = 0$, sondern es verbleibt ein Remanenzfeld M_R . Um $\mathbf{M} = 0$ zu erreichen, muss ein Koerzitivfeld B_K angelegt werden. Die Fläche zwischen den Kurven (Kurven b und c in Abb. 51) gibt die aufzuwendende Energie an, um einen gesamten Magnetisierungszyklus zu durchlaufen. Einige Beispielwerte für die Sättigungsmagnetisierung und die Curie-Temperatur sind in Tabelle 8 aufgelistet.



► 51 Hysteresekurve eines Ferromagneten.

11.3 Diamagnetismus

Nach der ersten Hundschen Regel ist der Gesamtdrehimpuls von vollen Schalen und Unterschalen Null. Sind also alle Schalen eines Atoms gefüllt kann es kein permanentes magnetisches Moment haben. Ein magnetisches Moment μ wird durch ein angelegtes Feld H induziert. Nach der Lenzschen Regel wirkt das induzierte Dipolmoment seiner Ursache entgegen und richtet sich antiparallel zu H aus.

Die Herleitung der spezifischen diamagnetischen Suszeptibilität über eine klassische und eine quantenmechanische Behandlung liefern dasselbe Resultat

$$\chi_{\text{dia}} = -\frac{n\mu_0 e^2}{6m_e} Z \langle r^2 \rangle$$

wobei Z die Elektronenzahl, $\langle r^2 \rangle$ das mittlere Abstandsquadrat der Elektronen und m_e die Elektronenmasse ist.

Klassische Herleitung Zur klassischen Herleitung betrachten wir das Larmor-Theorem für die Präzession eines Elektrons im Magnetfeld. Die Larmor-Frequenz ist gegeben durch

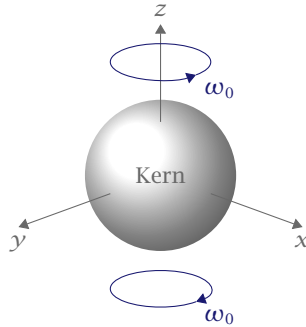
$$\omega_L = \frac{eB}{2m} . \quad (11.4)$$

Wir nehmen an, dass die Elektronen den Atomkern mit der Frequenz ω_0 umkreisen, aber mit unterschiedlicher Chiralität. Schalten wir nun das Magnetfeld ein, so werden rechtslaufende Elektronen um ω_L beschleunigt und linkslaufende um ω_L abgebremst. Da es keinen Widerstand gibt fließt der Strom solange wie das Feld eingeschaltet ist. Die Larmor-Präzession von z -Elektronen ist also gleichbedeutend mit einem elektrischen Zusatzstrom I , der sich wie folgt berechnet

$$I = \text{Ladung} \times \text{Umläufe pro Zeiteinheit} = -Ze \left(\frac{\pi}{2} \frac{eB}{2m_e} \right) . \quad (11.5)$$

Für das magnetische Moment gilt

$$\mu = I \cdot A . \quad (11.6)$$



► 52 Veranschaulichung zum Larmorschen Theorem. Die verschiedenen Elektronen umkreisen den Kern mit unterschiedlicher Chiralität.

Auf einer Schleife mit dem Radius ϱ wie dem Elektronenorbit gilt $A = \pi \varrho^2$. Damit haben wir

$$\mu = -\frac{Ze^2B}{4m_e} \langle \varrho^2 \rangle \quad (11.7)$$

wobei $\langle \varrho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$ das mittlere Abstandsquadrat des Elektrons senkrecht zur Feldachse des Kerns ist. Das mittlere Abstandsquadrat beinhaltet natürlich alle Raumrichtungen

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle .$$

Auf Grund der Kugelsymmetrie gilt jedoch $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$ und damit

$$\langle r^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle \varrho^2 \rangle$$

was durch Einsetzen in (11.7)

$$\mu = -\frac{Ze^2B}{6m_e} \langle r^2 \rangle$$

ergibt. Mit $Z = n\mu_0$ gilt dann für die spezifische diamagnetische Suszeptibilität

$$\chi_{\text{dia}} = -\frac{n\mu_0 e^2}{6m_e} Z \langle r^2 \rangle . \quad (11.8)$$

Quantenmechanische Herleitung Die quantenmechanische Herleitung verläuft wie immer weniger willkürlich und nachvollziehbarer. Betrachten wir den kinetischen Anteil des N -Teilchen Hamiltonoperators mit minimaler Kopplung an das Magnetfeld

$$H_{\text{Kin}} = \frac{1}{2m} \sum_i (\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}_i)^2 .$$

Unter Annahme eines homogenen Feldes in Coulomb-Eichung ($\text{div} \mathbf{A} = 0$) gilt $\mathbf{A} = -\mathbf{r} \times \mathbf{B}/2$ und damit

$$H_{\text{Kin}} = \frac{1}{2m} \sum_i \left(\mathbf{p}_i + \frac{e}{2} \mathbf{r}_i \times \mathbf{B} \right)^2 .$$

He	-24	Li ⁺	-88	F ⁻	-1181
Ne	-85	Na ⁺	-767	Cl ⁻	-3042
Ar	-246	K ⁺	-1835	Br ⁻	-4437
Kr	-362	Rb ⁺	-2765	J ⁻	-6360
Xe	-552	Cs ⁺	-4412	Mg ²⁺	-541

► 9 Molare diamagnetische Suszeptibilität χ_{dia} (in $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) verschiedener Edelgase und einiger ausgewählter Ionen, nach Hunklinger [2].

Sei nun das Magnetfeld in z -Richtung ausgerichtet.

$$H_{\text{kin}} = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \frac{e}{2m} \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)_z B_z + \frac{e^2 B_z^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2).$$

Wir identifizieren $L_i^z = (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)_z$ und erhalten für die spezifische Suszeptibilität

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{\partial E}{\partial B_z} = -\frac{\partial \langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\partial B_z} = \underbrace{-\mu_B \langle \varphi | \sum_i L_i^z | \varphi \rangle}_{\text{Paramagnetismus}} - \underbrace{\frac{e^2 B_z}{4m} \langle \varphi | \sum_i x_i^2 + y_i^2 | \varphi \rangle}_{\text{Diamagnetismus}}$$

Wir verwenden auch hier die Kugelsymmetrie des Problems, um den diamagnetischen Term zu vereinfachen

$$\langle \varphi | x_i^2 | \varphi \rangle = \langle \varphi | y_i^2 | \varphi \rangle = \frac{1}{3} \langle \varphi | \mathbf{r}_i^2 | \varphi \rangle$$

und damit

$$\chi_{\text{dia}} = -\frac{n\mu_0 e^2}{6m_e} \sum_i \langle \varphi | \mathbf{r}_i^2 | \varphi \rangle = -\frac{n\mu_0 e^2}{6m_e} Z \langle \mathbf{r}^2 \rangle. \quad (11.8)$$

Wie bereits zu Beginn des Kapitels bemerkt ist $\chi_{\text{dia}} < 0$, nicht abhängig von der Temperatur. Zusätzlich sehen wir jetzt, dass χ_{dia} proportional zur Elektronenzahl Z ist. Im Prinzip sind alle Substanzen diamagnetisch, wenn man sie auf ihre inneren Schalen reduziert. Edelgaskristalle sind immer diamagnetisch, da bei Edelgasen alle Schalen gefüllt sind. Daher sind die diamagnetischen Eigenschaften gut messbar. Die Gleichung (11.8) gilt nicht für kovalente oder gemischt kovalent-ionische Festkörper, weil sich dort die Bindungselektronen bevorzugt zwischen den Atomrümpfen aufhalten und durch diese Anisotropie die Kugelsymmetrie verletzt wird.

In Metallen hat man zudem freie Elektronen. Eine zusätzliche Behandlung derer führt auf den Landau-Diamagnetismus, dessen Herleitung extrem aufwändig ist und daher hier ausgelassen wird.

$$\chi_{\text{dia}} = \frac{-n\mu_0 \mu_B^2}{2E_F} \left(\frac{m_e}{m^*}\right)^2 = -\frac{1}{3} \mu_0 \mu_B^2 D(E_F) \left(\frac{m_e}{m^*}\right)^2 \quad (11.9)$$

mit der effektiven Masse m^* der Elektronen. Ist $m^* = m_e$, so kompensiert der Landau-Magnetismus zu einem Drittel den Pauli-Paramagnetismus der freien Elektronen, siehe dazu später den Abschnitt zu Paramagnetismus.

11.4 Paramagnetismus

Paramagnetismus kann auftreten, wenn Gitterbausteine mit nicht abgeschlossener Elektronenkonfiguration vorhanden sind. Der Gesamtspin ist dann ungleich Null. Beispiele sind ungepaarte Elektronen in organischen Radikalen, Ionen seltener Erden (z.B. Ho^{3+}), Übergangsmetallionen (z.B. Cr^{3+}) oder Metalle (z.B. Na).

Quantenmechanik des Drehimpulses

Ist J der Gesamtdrehimpuls, dann ist das magnetische Moment μ über die Relation

$$\mu = -g\mu_B J \quad (11.10)$$

mit ihm verknüpft, wobei g der *Landé-Faktor* und μ_B das Bohrsche Magneton ist. Der Landé-Faktor ist formal definiert als

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (11.11)$$

mit den Quantenzahlen des Gesamtdrehimpulses J , des Bahndrehimpulses L und des Spins S . Wählt man z als ausgezeichnete Richtung der Drehimpulsalgebra gilt

$$J_z = \hbar m_J, \quad m_J = -J, -J+1, \dots, J. \quad (11.12)$$

Folglich hat das magnetische Moment in z -Richtung dieselben diskreten Einstellmöglichkeiten

$$\mu_z = -g_J \mu_B m_J. \quad (11.13)$$

Die potentielle Energie eines Dipols in einem äußeren Magnetfeld ist gegeben durch

$$E_{\text{pot}} = -\mu \cdot \mathbf{B}. \quad (11.14)$$

Zeigt das Magnetfeld in z -Richtung, also $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$, dann gilt

$$E_{\text{pot}} = -\mu_z B_z = g_J \mu_B m_J B_z. \quad (11.15)$$

Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität wird durch die thermische Besetzung der Energieniveaus bestimmt.

Zur Berechnung des mittleren magnetischen Moments bilden wir den Ensemble-Mittelwert von μ_z mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung

$$\bar{\mu}_z = \frac{\sum_{m_J} \mu_z e^{-E_{\text{pot}}/k_B T}}{\sum_{m_J} e^{-E_{\text{pot}}/k_B T}} = g_J \mu_B \frac{\sum_{m_J} m_J e^{-(g_J \mu_B m_J B_z)/k_B T}}{\sum_{m_J} e^{-(g_J \mu_B m_J B_z)/k_B T}}. \quad (11.16)$$

Die Ausführung der Summe ist nicht sonderlich schwierig, aber zu lang um sie hier zu präsentieren, weshalb wir hier nur das Ergebnis zeigen

$$\bar{\mu}_z = g_J \mu_B J \mathcal{B}(x) \quad (11.17)$$

mit

$$x = \frac{g_J \mu_B J B_z}{k_B T}. \quad (11.18)$$

Hier ist $\mathcal{B}(x)$ die *Brillouin-Funktion*

$$\mathcal{B}(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right). \quad (11.19)$$

Die Magnetisierung ist damit gegeben durch

$$M = n\bar{\mu}_z = n g \mu_B J \mathcal{B}(x). \quad (11.20)$$

Der Überschuss der parallelen gegenüber den antiparallelen magnetischen Momenten ist verantwortlich für den Paramagnetismus.

Für sehr tiefe Temperaturen ist $k_B T \ll g \mu_B J B$ und damit geht $x \sim 1/k_B T \rightarrow \infty$. Geht x in (11.19) gegen unendlich, so geht $\mathcal{B}(x) \rightarrow 1$. Das heißt, dass alle Momente in Feldrichtung ausgerichtet sind, also die Sättigungsmagnetisierung tritt ein. Ist jedoch $g \mu_B J B \ll k_B T$, so tritt der entgegengesetzte Fall mit $x \ll 1$ ein. Entwickelt man die Brillouin-Funktion mit Hilfe von

$$\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \mathcal{O}(x^2)$$

dann ergibt sich für das magnetische Moment

$$\bar{\mu}_z = \frac{g^2 \mu_B J (J+1) B}{3 k_B T}$$

und damit das *Curie-Gesetz* für die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{n \bar{\mu}_z \mu_0}{B} = \frac{n \mu_0 g^2 J (J+1) \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{n \mu_0 p^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (11.21)$$

mit der effektiven Magnetonenzahl $p = g \sqrt{J(J+1)}$.

Diskussion

Im Fall von reinem Spinmagnetismus liefert nur der Spin einen Beitrag zum magnetischen Moment und der Bahndrehimpuls verschwindet.

$$L = 0, \quad J = S = \frac{N}{2}, \quad g_S = 2$$

wobei N die Anzahl der Spins ist. Führt man das Material in Sättigungsmagnetisierung über, so gilt

$$M = n g \mu_B J = n 2 \mu_B \frac{N}{2} = N n \mu_B$$

woraus sich die Zahl der Spins N ermittelt lässt.

In seltenen Erden werden die magnetischen Momente von den Elektronen der $4f$ -Schale verursacht, wie in $[K, L, M, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^*, 5s^2, 5p^6]$. Die $4f$ -Elektronen werden jedoch von den weiter außen liegenden $5s$ - und $5p$ -Elektronen abgeschirmt. Daher passen die experimentellen Werte für die effektive Magnetonenzahl p_{exp} gut zu den theoretischen Werten p_{theo} , vergleiche Tabelle 10.

Ionen 3^+ , 300 K	x	L	S	J	p_{exp}	p_{theo}
Cenium Ce^{3+}	1	3	1/2	5/2	2.4	2.54
Holonium Ho^{3+}	10	6	2	8	10.4	10.6

► 10 Drehimpulse und effektive Magnetonzahlen einiger Ionen seltener Erden.

In Übergangsmetallen wie Salzen der Eisengruppe [$K, L, 3s^2p^6d^x$] werden die d -Elektronen nicht abgeschirmt, weshalb der Beitrag des Bahndrehimpulses ausgelöscht wird. Als Beispiel berechne man die effektive Magnetonzahl von Cr^{3+} :

$$\text{Cr}^{3+} \quad x = 3 \quad L = 3 \quad S = \frac{3}{2} \quad J = \frac{3}{2}$$

$$p_{\text{theo}} = 0.77 \quad p_{\text{exp}} = 3.8$$

Falls aber nur der Spinmagnetismus berücksichtigt wird ergibt sich $p_{\text{theo}} = 3.87$, was sehr nahe am experimentellen Wert von $p_{\text{exp}} = 3.8$ liegt. Hier ist also allein der Spin verantwortlich für den Paramagnetismus, obwohl die Atome einen Bahndrehimpuls $L \neq 0$ haben. Der Grund sind stark inhomogene elektrische Kristallfelder. Diese kommen bei seltenen Erden nicht zur Wirkung, da die f -Schale sehr gut durch die $5s^2, 5p^6$ -Elektronen abgeschirmt ist. Im Kristall wirkt ein elektrisches Feld auf die Elektronenkonfiguration und auf den Bahndrehimpuls, nicht jedoch auf den Spin. Die Wechselwirkung mit den Kristallfeld kann sogar die Energie der LS -Kopplung übertreffen und diese aufbrechen. L_z ist dann keine konstante der Bewegung mehr

$$\tilde{L}_z = 0 \rightarrow \mu_L = 0$$

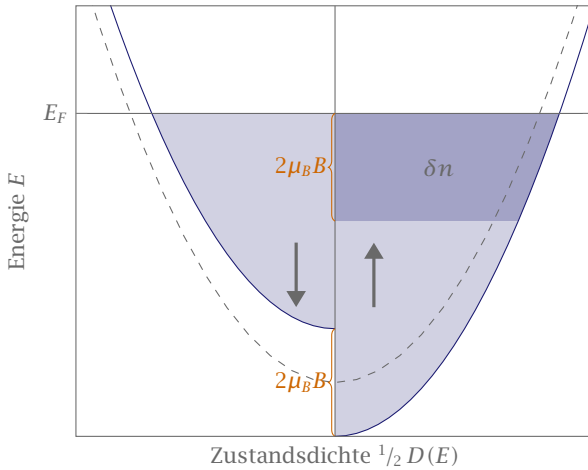
und allein der Spinmagnetismus bewirkt Paramagnetismus.

Noch komplizierter wird die Lage für magnetische Ionen mit d - bzw. f -Elektronen in Metallen. Die Legierung CuMn ist metallisches Kupfer mit einer geringen Konzentration an Mangan. Mangan hat die Konfiguration $3d^54s^2$, der Grundzustand ist ${}^6S_{5/2}$. In diesem Fall sind die paramagnetischen Eigenschaften wie erwartet. Verwendet man anstatt Kupfer Aluminium für die Legierung, also AlMn, dann verschwinden die magnetischen Eigenschaften vollständig. Die Ursache ist die starke Wechselwirkung der d -Elektronen mit den delokalisierten s -Elektronen von Aluminium. Dies führt zu einer Hybridisierung der Zustände und der Unterdrückung der lokalen magnetischen Momente.

Anwendungen

Die Messung der Magnetisierung, bzw. der Suszeptibilität wird in der Tieftemperaturphysik zur Temperaturmessung herangezogen. Typische Materialien sind Cer-Magnesium-Nitrat (CMN), welches Temperaturmessung bis auf wenige Millikelvin erlaubt. Die Antwort dieses Materials auf Temperaturänderung ist jedoch sehr langsam. Metalle wie PdFe oder AuEr eignen sich besser, da sie eine bessere Wärmeleitfähigkeit besitzen und sich das Temperaturgleichgewicht schneller einstellen kann.

SQUID-Magnetometer erlauben Suszeptibilitätsmessungen mit hoher Empfindlichkeit und Genauigkeit.



► 53 Es findet eine Verschiebung der Zustandsdichte mit unterschiedlicher Spinrichtung im Magnetfeld statt. Auf der linken Seite ist das magnetische Moment antiparallel auf der rechten Seite parallel zum Magnetfeld. Die Elektronen in der dunkelblau eingefärbten Fläche bewirken die beobachtete Magnetisierung. Nach Hunklinger [2].

Für Temperaturen kleiner als 10 mK trägt der Kern zum magnetischen Moment bei, obwohl

$$\mu_K \sim \frac{1}{1000} \mu_e .$$

11.5 Paulische Spinsuszeptibilität

Wir möchten die temperaturabhängige paramagnetische Suszeptibilität des freien Elektronengases erhalten. Das Elektron im Magnetfeld hat zwei mögliche Einstellungen. Die Energieaufspaltung der beiden Niveaus ist

$$\delta E = g \mu_B B . \quad (11.22)$$

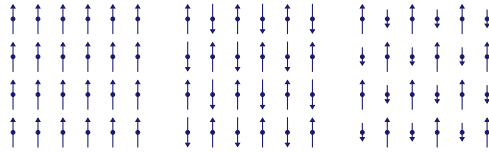
Mit $g = 2$ gilt $\delta E = 2 \mu_B B$. Aus dem Curiegesetz (11.21) folgt

$$\chi'_p = \frac{n \mu_0 \mu_B^2}{k_B T} \quad (11.23)$$

Setzt man Zahlenwerte für Natrium bei Zimmertemperatur ein, so ergibt sich $\chi'_{\text{Na}} = 6.9 \cdot 10^{-4}$. Der experimentelle Wert ist mit $\chi'_{\text{Na}} = 8.6 \cdot 10^{-6}$ jedoch um Größenordnungen zu klein. Dies liegt daran, dass die Fermi-Statistik eine klassische Besetzung der beiden Zustände verhindert. Ähnlich wie bei der spezifischen Wärme trägt nur ein Bruchteil der Spins zur Magnetisierung bei.

Da $\mu_B B \ll E_F$ ist die Verschiebung der Zustände klein. Die Zustandsdichte kann im Bereich $E_F \pm \mu_B B$ als konstant angenommen werden.

$$\delta n = \frac{1}{2} D(E_F) \mu_B B \cdot 2 \quad (11.24)$$



► 54 Skizze der drei Grundformen des Ferromagnetismus, in der Mitte der Antiferromagnetismus und rechts der Ferrimagnetismus. Für eine Erklärung siehe Text. Nach Hunklinger [2].

Wegen der kleinen Verschiebung sind auch die Magnetisierung und die Suszeptibilität klein.

$$M = \delta n \mu_B = D(E_F) \mu_B^2 B = \frac{3n \mu_B^2 B}{2k_B T_F}$$

$$\chi_p = \mu_0 D(E_F) \mu_B^2 \quad (11.25)$$

Aus dem Vergleich von (11.23) und (11.25) folgt

$$\frac{\chi_p}{\chi_p'} = \frac{3}{2} \frac{T}{T_F} \quad (11.26)$$

Die Reduktion gegenüber der klassischen Rechnung ist also ein Faktor $\sim T/T_F$ (siehe spezifische Wärme). Leitungselektronen besitzen gleichzeitig auch diamagnetische Eigenschaften, die auf die Bahnbewegung zurückgehen. Falls $m_{\text{eff}} = m_0$ und (11.9)

$$\chi = \chi_p - \chi_d = \boxed{\frac{2}{3} \mu_0 D(E_F) \mu_B^2} \quad (11.27)$$

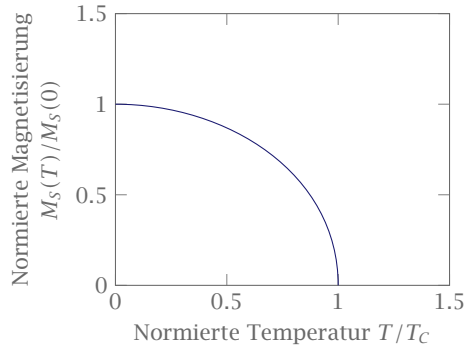
11.6 Ferromagnetismus

Ferromagnetische Materialien zeigen eine spontane Magnetisierung M_S , d.h. die magnetischen Momente sind auch ohne äußeres Feld ausgerichtet. Man unterscheidet drei Grundformen:

- Ferromagnetismus
- Antiferromagnetismus
- Ferrimagnetismus

Eine Skizze der Anordnung der magnetischen Momente ist in Abbildung 54 zu sehen. Dies ist jedoch nur eine zweidimensionale Projektion. Im Dreidimensionalen können die Strukturen viel komplizierter sein durch Verkippungen oder Spiralen.

Bei $T = 0\text{K}$ bilden sich im Ferromagneten Domänen von Momenten gleicher Ausrichtung aus. Diese Domänen nennt man Weißsche Bezirke. Von einem Bezirk zum nächsten wechselt die Ausrichtung der Momente. Die Grenzflächen dazwischen heißen Blochwände. Durch ein externes Magnetfeld kann man die Änderung der Polung eines Bezirkes erzwingen, was als Barkhausen-Sprung bezeichnet wird. Innerhalb eines Bezirkes stellt sich die Sättigungsmagnetisierung M_S ein. Schwache Magnetfelder können eine hohe Magnetisierung hervorrufen durch Drehung, bzw. Ausrichtung und Vergrößerung der Magnetisierungsrichtung der Domänen.



► 55 Schematischer Verlauf der spontanen Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur.

Ferromagnetismus ist eine Kristalleigenschaft und beruht auf kollektiven Phänomenen, im Gegensatz zu Para- und Diamagnetismus wo die magnetischen Momente völlig unabhängig voneinander sind.

Jedoch können die mikroskopischen Ursachen für das gleiche phänomenologische Verhalten unterschiedlich sein. Die korrekte mikroskopische Beschreibung gestaltet sich schwierig da Eielektronen- und Mehrelektronenaspekte berücksichtigt werden müssen, wenn auch in allen Fällen die Austauschwechselwirkung die Ursache für die Ausrichtung der magnetischen Momente ist.

11.6.1 Klassische Molekularfeldtheorie

In der Molekularfeldtheorie werden wechselwirkende Teilchen als freie Teilchen im effektiven Potential eines externen Feldes behandelt. Das externe Feld wird dabei als konstant angesehen, womit eine lokale Veränderung des Feldes durch die Teilchen vernachlässigt wird. Damit reduzieren wird das Vielteilchenproblem auf eine Einteilchenproblem im externen Feld, in unserem Fall das Aufatom im Molekularfeld \mathbf{B}_M .

Wir nehmen an, dass das Molekularfeld \mathbf{B}_M proportional zur Magnetisierung ist

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_a + \mathbf{B}_M = \mathbf{B}_a + \lambda \mu_0 \mathbf{M} . \quad (11.28)$$

Das Molekularfeld \mathbf{B}_M ist kein reales Magnetfeld, sondern nur ein formales Hilfsfeld, das die nicht-magnetischen Wechselwirkungen des Aufatoms mit allen anderen Atomen beschreibt. Wie bereits erwähnt wird so ein komplexes Vielteilchenproblem auf ein Einteilchenproblem zurückgeführt.

Mit diesem Formalismus wollen wir die spontane Magnetisierung $M_S(T)$ berechnen, die ohne ein äußeres Feld auftritt. Die Magnetisierung ist bei tiefen Temperaturen nahezu temperaturunabhängig und erst bei $T = T_C$ kommt es zu einem steilen Abfall. Oberhalb von T_C verschwindet die spontane Magnetisierung es liegt die paramagnetische Phase vor. Die

Gleichung (11.20) beschreibt die Magnetisierung im paramagnetischen Fall. Liegt die ferromagnetische Phase vor, so ist das Molekularfeld wirksam und die magnetischen Momente werden ausgerichtet. Daher ersetzen wir das ursprünglich äußere Feld in der Brillouin-Funktion in (11.20) durch das Molekularfeld $B_M = \lambda\mu_0 M_S$. Wir erhalten also

$$M_S = n g \mu_B J \mathcal{B}(x) \quad \text{mit} \quad x = \frac{g \mu_B J \lambda \mu_0 M_S}{k_B T}. \quad (11.29)$$

Die implizite Form dieser Gleichung berücksichtigt sämtliche Rückkopplungseffekte. Die Gleichung besitzt nur Lösungen für Temperaturen, die kleiner als die kritische Temperatur T_C sind und liefert den Ausdruck für die ferromagnetische Curie-Temperatur T_C

$$T_C = \frac{n g^2 J(J+1) \mu_B^2 \mu_0 \lambda}{3 k_B} = C \lambda \quad (11.30)$$

mit der *Curie-Konstante* C .

Am Beispiel von Eisen werden wir nun das Molekularfeld und die Molekularfeldkonstante berechnen. Bei Metallen mit $3d$ -Elektronen dominieren die Spinbeiträge und die Bahndrehimpulse können vernachlässigt werden. Für die effektive Magnetonenzahl gilt also

$$p^2 = g^2 S(S+1).$$

Für Eisen ist $S = 1$ und die Teilchenzahldichte $n = 8.5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Die Molekularfeldkonstante λ ergibt sich damit zu $\lambda \approx 1000$. Mit einer spontanen Magnetisierung von $M_S = 1.75 \cdot 10^6 \text{ A m}^{-1}$ folgt für das Molekularfeld $B_M = \lambda \mu_0 M_S \approx 2000 \text{ T}$. Dabei wird nochmals deutlich, dass es sich um ein theoretisches Hilfsfeld handelt. Echte Magnetfelder von dieser Größenordnung sind nicht realisierbar. Das Dipolfeld, das am Ort des Bezugsatoms von den benachbarten Spins hervorgerufen wird kann ebenfalls berechnet werden

$$\frac{\mu_0 \mu_B}{a^3} \approx 0.1 \text{ T}.$$

Man sieht, dass das Molekularfeld mit seinen 2000 T um einiges größer ist als das Feld der benachbarten Spins mit 0.1 T. Die magnetischen Momente werden also durch Kräfte ausgerichtet, die ihren Ursprung nicht in der magnetischen Wechselwirkung zwischen den Spins haben.

Wenden wir uns nun dem Übergang in die paramagnetische Phase zu. Wie bereits erwähnt geht der Ferromagnet für $T > T_C$ in einen Paramagneten über. Allerdings verschwindet die Wechselwirkung, die in der ferromagnetischen Phase zur Ausrichtung der Spins führt nicht plötzlich, sondern trägt auch in der paramagnetischen Phase noch zur Verstärkung des äußeren Feldes bei. Für eine Beschreibung modifizieren wir das Curie-Gesetz, indem wir einen Rückkopplungsterm hinzufügen. Damit geht $\mu_0 M = \chi B_a = C B_a / T$ über in

$$\mu_0 M = \frac{C}{T} (B_a + B_M) = \frac{C}{T} (B_a + \lambda \mu_0 M). \quad (11.31)$$

Daraus folgt unmittelbar das für ferromagnetische Materialien in der paramagnetischen Phase gültige *Curie-Weiss-Gesetz*

$$\chi_p = \frac{\mu_0 M}{B_a} = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (11.32)$$

mit der paramagnetischen Curie-Temperatur Θ . Aus dieser Form erwarten wir einen steilen Anstieg der Suszeptibilität, der bei $T = \Theta$ in einer Singularität endet. Nach (11.30) sollte $T_C = \Theta$ sein, was aber für reale Systeme nicht beobachtet werden kann. Für Nickel findet man zum Beispiel $T_C = 630 \text{ K}$ und $\Theta = 649 \text{ K}$. Diese Abweichungen resultieren aus Fluktuationen bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung.

11.6.2 Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten Elektronen

Eine Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten Elektronen ist vor allem bei ferro- und antiferromagnetischen Isolatoren wie CrBr_3 , EuO oder EuS vorzufinden. Wir wollen damit klären warum es zu paralleler bzw. antiparalleler Ausrichtung der Spins kommt.

Wir konstruieren dazu ein einfaches Modell zweier Ionen a und b mit zwei Elektronen mit dem Ortsvektor \mathbf{r}_i und dem Spin S_i . Die Wellenfunktion der Elektronen lässt sich als Produkt aus einer Ortswellenfunktion und einer Spinfunktion darstellen. Abhängig von der Symmetrie der Ortswellenfunktion sind die beiden Spins entweder parallel oder antiparallel orientiert. Die Beschreibung der Ortswellenfunktion geschieht durch den Ansatz von Heitler und London

$$\begin{aligned}\Psi_S &= N_S[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)], \\ \Psi_A &= N_A[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)].\end{aligned}$$

Die Indizes S und A stehen für symmetrisch und antisymmetrisch. Der symmetrischen Ortswellenfunktion ordnet man den einzigen antisymmetrischen Spinzustand, das Singulett zu, der antisymmetrischen Ortswellenfunktion die drei Triplett-Zustände. Seien die Normierungskonstanten

$$N_S \approx N_A \equiv N,$$

sodass

$$\int \Psi^* \Psi \, dV_1 \, dV_2 = 1.$$

Wir berechnen mit diesem Ansatz die potentielle Energie des Grundzustandes. Voraussetzung ist, dass das Wechselwirkungspotential $\tilde{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ symmetrisch unter Austausch der Elektronen ist, also $\tilde{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \tilde{V}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$. Damit ist die potentielle Energie für den symmetrischen und den antisymmetrischen Zustand ähnlich

$$\begin{aligned}U_{S,A} &= 2N^2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\tilde{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) \, dV_1 \, dV_2 \\ &\quad \pm 2N^2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\tilde{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2) \, dV_1 \, dV_2.\end{aligned}$$

Das positive Vorzeichen gilt für den symmetrischen Zustand, das negative für den antisymmetrischen. Der Beitrag zur kinetischen Energie ist bei den beiden Zuständen kaum zu unterscheiden. Somit ist die Differenz der Energieeigenwerte wesentlich durch die Differenz $U_S - U_A$ gegeben. Wir definieren damit die Austauschkonstante J

$$J = E_S - E_A \approx 4N^2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\tilde{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2) \, dV_1 \, dV_2. \quad (11.33)$$

Das Vorzeichen von J hängt von der Form der Wellenfunktion und des Potentials ab. Für $J > 0$ findet eine parallele Ausrichtung der Spins statt, für $J < 0$ eine antiparallele. Das Potential $\tilde{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ kann in drei Teile zerlegt werden

$$\tilde{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \tilde{V}_i(\mathbf{r}_1) + \tilde{V}_i(\mathbf{r}_2) + \tilde{V}_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1)$$

wobei

$$\tilde{V}_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

Die ersten zwei Summanden beschreiben die Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen, der dritte Summand die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Der Coulomb-Term \tilde{V}_{ee} liefert einen positiven Beitrag zur Austauschkonstante J , d.h. die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen versucht die Spins parallel auszurichten. Die Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen ist attraktiv und bewirkt eine negativen Beitrag zur Austauschkonstante J . Das Vorzeichen von J hängt also von der relativen Größe aller Beiträge ab. Auf Grund des Pauli-Verbots sind die Ortswellenfunktionen in eindeutiger Weise mit dem Spinwellenfunktionen verknüpft. Die auftretenden Energien können also auch mit Spinzuständen ausgedrückt werden.

11.7 Heisenberg-Modell

Die Austauschenergie zweier Elektronen i und j kann in der Form

$$U = -J\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j \quad (11.34)$$

geschrieben werden, gerade so, als ob es eine direkte Kopplung zwischen den Richtungen der Spins gäbe. Der allgemeinste Hamiltonoperator lautet

$$H_{\text{Spin}} = - \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j. \quad (11.35)$$

Die Summation erfolgt über alle Atome i und alle Nachbarn j . Die $\hat{\mathbf{S}}_i$ und $\hat{\mathbf{S}}_j$ sind Spin-Operatoren und die J_{ij} sind Austauschkoeffizienten.

Um den Zusammenhang von J mit λ , bzw. C in der Molekularfeldtheorie besser zu verstehen berechnen wir die potentielle Energie, die ein Spin in Molekularfeldtheorie besitzt und vergleichen das Ergebnis mit der Austauschenergie.

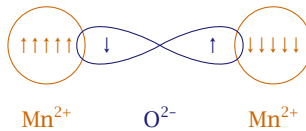
Mit den Ergebnissen des vorherigen Abschnitts folgt für die potentielle Energie

$$U = -\boldsymbol{\mu}_B \mathbf{B}_{\text{eff}} = g\mu_B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_{\text{eff}} \stackrel{(11.28)}{\approx} \mu_0 g \mu_B \lambda \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{M}. \quad (11.36)$$

Dabei haben wir für \mathbf{B}_{eff} aus (11.28) das äußere Feld \mathbf{B}_a vernachlässigt und nur das Molekularfeld $\mathbf{B}_M = \lambda\mu_0\mathbf{M}$ eingesetzt.

Um die Austauschenergie zu berechnen ersetzen wir den Operator \mathbf{S}_j durch seinen Erwartungswert $\langle \mathbf{S}_j \rangle$. Der Zusammenhang zwischen \mathbf{M} und dem Erwartungswert $\langle \mathbf{S}_j \rangle$ ist gegeben durch

$$\mathbf{M} = -ng\mu_B \langle \mathbf{S}_j \rangle.$$



► 56 Der Spinaustausch findet nicht direkt statt, sondern wird von einem Mangan-Ion zum anderen über den Sauerstoff übertragen.

Wir beschränken außerdem die Wechselwirkung auf z nächste Nachbarn. Wir ersetzen \mathbf{S}_j in (11.34) durch den Erwartungswert und setzen den Zusammenhang mit der Magnetisierung ein

$$U = -zJ\mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle = \frac{zJ}{n g \mu_B} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{M}. \quad (11.37)$$

Aus dem Vergleich von (11.36) mit (11.37) erkennt man

$$\lambda = \frac{zJ}{n \mu_0 g^2 \mu_B^2}. \quad (11.38)$$

Aus dem Curie-Weiß-Gesetz (11.32) erhalten wir einen Zusammenhang der Molekularfeldkonstante mit der Curie-Temperatur und mit der Definition der Curie-Konstante (11.21) folgt

$$J = \frac{3k_B T_C}{zS(S+1)} \quad (11.39)$$

wobei der Gesamtdrehimpuls J durch den Spin S ersetzt wurde, da bei Ferromagneten der Bahnbeitrag unterdrückt ist.

Die Austauschenergie ist also vergleichbar mit der thermischen Energie am Phasenübergang.

Nicht in allen Fällen wechselwirken die Ionen direkt miteinander, d.h. es tritt nicht immer ein Überlapp der Elektronenhüllen der Spin-tragenden Ionen auf. Im Beispiel von MnO in Abbildung 56 wird die Austauschwechselwirkung von den zwischen den Mangan-Ionen liegenden O_2^- vermittelt. Dies wird als *Superaustausch* bezeichnet.

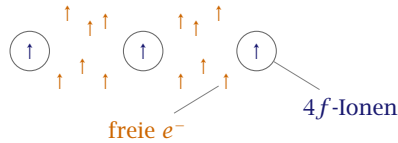
Bei seltenen Erden beobachtet man einen indirekten Austausch. Die $4f$ -Elektronen tragen die magnetischen Momente wobei der Überlapp ihrer Wellenfunktionen gering ist. Die Kopplung erfolgt über die Leitungslektronen. Das magnetische Moment des Aufatoms richtet die Spins der Leitungslektronen in der Umgebung aus und diese orientieren die Spins der benachbarten Ionen. Das Potential dieser *RKKY-Wechselwirkung* (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yosida) lautet

$$U_{\text{RKKY}} \sim \frac{1}{r^3} \cos^2 k_F r$$

und hat eine große Reichweite. Es bewirkt abhängig vom Abstand eine parallele oder antiparallele Ausrichtung.

Austausch-Wechselwirkung im freien Elektronengas

Für Eisen, Kobalt und Nickel kann das oben diskutierte Konzept zwischen lokalisierten magnetischen Momenten nicht verwendet werden. Kollektive Eigenschaften der dreidimensionalen Elektronen spielen eine wichtige Rolle. Dazu kombinieren wir das Bändermodell



► 57 Die Leitungselektronen (orange) vermitteln den Spinaustausch zwischen den 4f-Elektronen der Ionen (dunkelblau).

und die Austausch-Wechselwirkung. Betrachte dazu zwei Elektronen mit parallelem Spin. Als Ansatz wählen wir eine antisymmetrische Überlagerung von ebenen Wellen, da sich ebene Wellen zur Beschreibung des Elektronengases anbieten und die Tatsache, dass Elektronen vorliegen das Pauli-Prinzip impliziert, weshalb wir antisymmetrisieren müssen.

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= N \left(e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_2} - e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_2} e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_1} \right) \\ &= N e^{i(\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2\mathbf{r}_2)} \left[1 - e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \right]\end{aligned}\quad (11.40)$$

Die Wahrscheinlichkeit Elektron 1 in dV_1 und Elektron 2 in dV_2 zu finden ist gegeben durch

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 dV_1 dV_2 = |N|^2 \{1 - \cos[(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)]\} dV_1 dV_2 \quad (11.41)$$

Die Wahrscheinlichkeit zwei Elektronen mit gleichem Spin am gleichen Ort zu finden verschwindet also für beliebige Wellenvektoren, ohne dass die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt wurde.

Greift man ein Elektron mit vorgegebener Spinrichtung heraus so ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen mit der gleichen Spinrichtung in der Nachbarschaft reduziert. Dies bewirkt ein Austauschloch mit einem Radius von ca. 1 bis 2 Å. Die Abschirmung der Atomrümpfe durch freie Elektronen ist nicht mehr so effizient. Es findet eine Reduktion der Energie des Auelektrons statt, die Bindungsenergie wird erhöht. Eine Parallelstellung von Spins führt daher zu einem Energiegewinn. Der Korrelationseffekt wirkt wie eine kollektive Austauschwechselwirkung mit positivem J .

Der „Gegenspieler“ der abgesenkten Austauschenergie ist die Zunahme in kinetischer Energie der Elektronen. Die quantitative Beschreibung des Band-Ferromagnetismus erfolgte durch E. C. Stoner und E. P. Wohlfahrt, siehe Gross und Marx [7, S. 703] und Hunklinger [2, S. 532].

Spinwellen, Magnonen

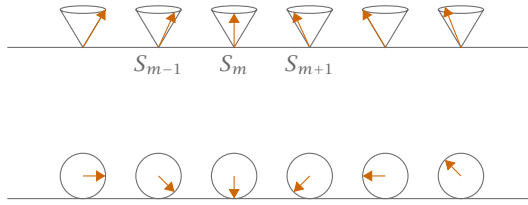
Aus dem Hamiltonoperator (11.35) kann man sich leicht klar machen, dass im Grundzustand eines Ferromagneten mit $J > 0$ alle Spins parallel ausgerichtet sind. Gleichung (11.37) gibt uns eine Abschätzung für die Energie, die zum Umklappen eines Spins nötig ist.

$$U = -zJS_i \langle S_j \rangle . \quad (11.37)$$

Gehen wir von einer linearen Kette von Spins aus, also einer Koordinationszahl von $z = 2$. Außerdem betrachten wir die beiden Konfigurationen

$$U_1 \triangleq \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow ,$$

$$U_2 \triangleq \uparrow\downarrow\uparrow\uparrow ,$$



► 58 Schematische Darstellung eines Magnons, das entlang einer Kette propagiert. Oben ist die perspektivische Darstellung der Präzession gezeigt, unten eine Draufsicht auf die Kegel.

die sich durch einen umgeklappten Spin unterscheiden. Nach (11.37) gilt für die Energien

$$\begin{aligned} U_1 &= -zJS_1S_2 = -zJS^2 = -2JS^2, \\ U_2 &= -zJS_1(-S_1) = zJS^2 = 2JS^2. \end{aligned}$$

Die Energiedifferenz der beiden Konfiguration ist also

$$\delta E = U_1 - U_2 = 2zJS^2 = 4JS^2$$

Sei außerdem $J \approx k_B T_C$, dann ist

$$\delta E = 2zk_B T_C S^2. \quad (11.42)$$

Derartige Einspinanregungen werden weit unterhalb von T_C kaum erzeugt. Energetisch günstiger ist die Anregung einer kollektiven Präzessionsbewegung wie in Abbildung 58. Die Anregung von Spinwellen ist möglich. Dabei präzedieren die Spins mit gleichem ω und festem Winkel zwischen \mathbf{S}_m und \mathbf{S}_{m+1} . Wir führen im Folgenden eine klassische Behandlung des Problems durch.

Wie bei den Phononen ist auch hier die Amplitude der Auslenkung quantisiert, sodass jedem Magnon die Energie $\hbar\omega$ zugeschrieben werden kann. Die Anregung eines Magnons entspricht dem Umklappen eines Spin $1/2$.

Als Modell wählen wir eine lineare Kette von identischen Spins. Als Vorzugsrichtung wählen wir die z -Richtung. Falls ein Spin mit dem magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}$ aus der z -Richtung ausgelenkt wird tritt ein Drehmoment auf, das den Spin in die Vorzugsrichtung zurücktreibt

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_M \quad (11.43)$$

mit $\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B \mathbf{S}$. Damit können wir die Bewegungsgleichung aufstellen

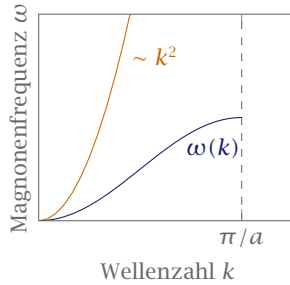
$$\hbar \frac{d\mathbf{S}}{dt} = -g\mu_B \mathbf{S} \times \mathbf{B}_M. \quad (11.44)$$

Wir berücksichtigen nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn, womit sich die Austauschwechselwirkung auf

$$U_m = -J\mathbf{S}_m(\mathbf{S}_{m-1} + \mathbf{S}_{m+1})$$

reduziert. Nach (11.14) gilt aber ebenfalls

$$U_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_M = g\mu_B \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{B}_M.$$



► 59 **Dispersionsrelation von Magnonen.** Die dunkelblau Kurve ist die nach (11.48) tatsächlich berechnete Dispersion, die orange Kurve ist die Näherung nach (11.49).

Wir identifizieren \mathbf{B}_M durch Vergleich als

$$\mathbf{B}_M = \left(\frac{-J}{g\mu_B} \right) (\mathbf{S}_{m-1} + \mathbf{S}_{m+1}) . \quad (11.45)$$

Nun setzen wir dieses \mathbf{B}_M (11.45) in die Bewegungsgleichung (11.44) ein und erhalten damit

$$\frac{d\mathbf{S}_m}{dt} = \frac{J}{\hbar} \mathbf{S}_m \times (\mathbf{S}_{m-1} + \mathbf{S}_{m+1}) . \quad (11.46)$$

Für kleine Auslenkungen in x - und y -Richtung eignet sich ein Ansatz einer laufenden Welle mit Wellenzahl k und Amplitude A .

$$\begin{aligned} S_{m,x} &= A \cos(mka - \omega t) \\ S_{m,y} &= A \sin(mka - \omega t) \\ S_{m,z} &= \sqrt{S^2 - A^2} \end{aligned} \quad (11.47)$$

Setze den Lösungsansatz (11.47) in die Bewegungsgleichung (11.46) ein. Wir erhalten daraus die Dispersionsrelation

$$\omega = \frac{2JS}{\hbar} [1 - \cos(ka)] = \frac{4JS}{\hbar} \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) . \quad (11.48)$$

Diese lässt sich für kleine Wellenvektoren k um $k = 0$ entwickeln und liefert in der zweiten Ordnung

$$\omega = \frac{JS}{\hbar} a^2 k^2 . \quad (11.49)$$

Führt man eine ähnliche Rechnung für ein kubisches Gitter statt einer linearen Kette durch, so findet man

$$\omega = \frac{JS}{\hbar} \sum_{i=1}^z [z - \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_i)] ,$$

wobei die Koordinationszahl z noch frei wählbar ist.

Quantisierung der Spinwelle (analog wie bei Phononen) Die Energie einer Mode der Frequenz ω_k mit n_k Magnonen ist gegeben durch die Energieniveaus eines harmonischen Oszillators

$$E_k = \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k . \quad (11.50)$$

Die Anregung eines Magnons entspricht dem Umklappen eines Spin $1/2$.

Thermodynamik der Magnonen Die Zahl der angeregten Magnonen bestimmt den Temperaturverlauf der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen. Bei $T = 0$ lässt sich die Magnetisierung mit (11.20) ausdrücken, wobei die Brillouin-Funktion für $T = 0$ gegen Eins geht. Setzen wir zusätzlich $J = S$, da es in unserem Modell keinen Bahndrehimpuls gibt, dann gilt

$$M_S(0) = n g \mu_B S . \quad (11.51)$$

Dies entspricht der Sättigungsmagnetisierung.

Jedes Magnon entspricht dem Umklappen eines Spins, also der Reduktion des Gesamtpins um \hbar und der Reduktion der Magnetisierung um $g \mu_B$ unabhängig von der Magnonenenergie $\hbar \omega$. Damit können wir den Temperaturverlauf als Abweichung von der Sättigungsmagnetisierung durch angeregte Magnonen angeben

$$M_S(T) = M_S(0) - g \mu_B n_{\text{mag}} \quad (11.52)$$

mit der Zahl der angeregten Magnonen pro Volumen n_{mag} .

Berechnung von n_{mag} Das Vorgehen ist dasselbe wie bei Phononen in Kapitel 5. Die Magnondichte ist also gegeben durch

$$n_{\text{mag}} = \int D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle d\omega$$

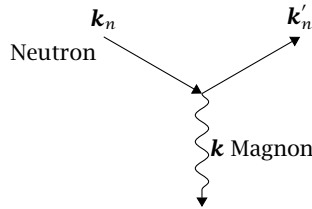
mit der Zustandsdichte

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q^2}{v_g} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{J S a^2} \right)^{3/2} \sqrt{\omega}$$

und der Bose-Einstein-Statistik $\langle n(\omega, T) \rangle$. Nach einiger aufwändiger Rechnung, die im Buch von Hunklinger [2] nachvollzogen werden kann, ergibt sich

$$\boxed{\frac{M_S(0) - M_S(T)}{M_S(0)} \sim T^{3/2}} . \quad (11.53)$$

Dies ist das *Blochsche $T^{3/2}$ -Gesetz*.



► 60 Feynman-Diagramm der Neutron-Magnon-Streuung.

Nachweis der Magnonen Man weist Magnonen über Neutronenstreuexperimente nach, denn ein Neutron sieht zwei Aspekte eines Kristalls. Zum einen die Verteilung der Kerne und zum anderen die Verteilung der magnetischen Momente, da das magnetische Moment des Neutrons mit dem magnetischen Moment der Atome des Festkörpers wechselwirkt. Der Wirkungsquerschnitt der Neutron-Elektron-Wechselwirkung ist ungefähr von der Ordnung des Wirkungsquerschnitts der Neutron-Kern-Wechselwirkung. Für den Streuprozess gelten Energie- und Impulserhaltung

$$\mathbf{k}_n = \mathbf{k}'_n + \mathbf{k} + \mathbf{G},$$

$$\frac{\hbar^2 k_n^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k_n'^2}{2M_n} + \hbar\omega_k.$$

Das Feynman-Diagramm der Streuung ist in Abbildung 60 zu sehen. Um die Magnonendispersionsrelation von der Phononendispersionsrelation zu trennen heizt man den Kristall über T_C auf, da überhalb von T_C die Spinwellenanregungen verschwinden.

Ferromagnetische Domänen Die freie Energie der Probe wird durch die Bildung von Domänen minimiert. Die freie Energie setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen. Einen Beitrag liefert in jedem Fall die schon oft erwähnte Austauschenergie mit

$$E_1 = -J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2.$$

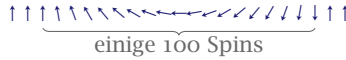
Ein weiterer Beitrag stammt von der magnetischen Energie

$$E_2 = \frac{1}{2} \int \mathbf{H}\mathbf{B} dV.$$

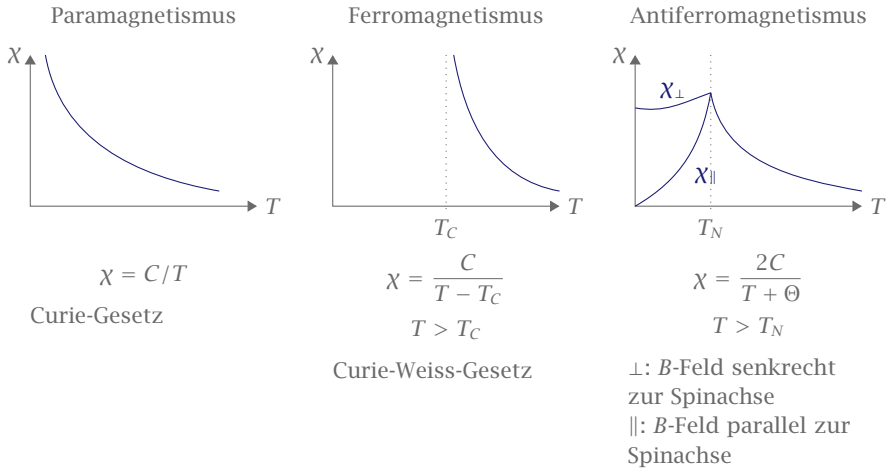
Einen weiteren Beitrag liefert die Anisotropieenergie. Dieser etwas seltsame Begriff steht für die Variation der Austauschenergie in nicht-isotropen Kristallen. Man findet dort experimentell Richtungen leichter und schwerer Magnetisierung.

Die Austauschenergie ist in Kristallen richtungsabhängig, da das Überlappintegral der Wellenfunktion richtungsabhängig ist. Der realisierte Zustand ist der, für den die Summe aller zuvor genannten Beiträge minimal wird.

Blochwände Von einem Weißschen Bezirk zum anderen wechselt die Magnetisierung nicht abrupt, sondern es findet ein stetiger Übergang der Magnetisierung statt. Die Spins sind über eine Strecke von ca. 100 Spins kontinuierlich rotiert, vergleiche auch Abbildung 61. Die Blochwände „kosten“ Energie, da die Spins nicht alle in eine leichte Richtung stehen.



- 61 Der Übergang von einem Weisschen Bezirk zum nächsten findet stetig statt.



- 62 Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur für die verschiedenen Formen des Magnetismus.

11.7.1 Antiferromagnetismus

Bevor wir mit dem Kapitel Magnetismus abschließen kommen wir noch zu den beiden unbekannteren Formen des Ferromagnetismus.

Antiferromagnetismus kann experimentell bei MnO beobachtet werden. Unterhalb der Néel-Temperatur T_N erhält man in der Neutronenbeugungsaufnahme unterschiedliche Reflexe abhängig von der Feldrichtung. Für MnO findet man eine Néel-Temperatur von $T_N = 116\text{ K}$. Darunter misst man abhängig von der Feldrichtung die Gitterkonstanten $a_1 = 4.45\text{ \AA}$ und $a_2 = 8.85\text{ \AA}$. Es sind also zwei unterschiedliche Mn-Untergitter vorhanden.

11.7.2 Ferrimagnetismus

Der Name Ferrimagnetismus leitet sich daher ab, dass diese Form des Magnetismus bei Ferriten beobachtet wird. Ferrite besitzen eine kompliziert aufgebaute Elementarzelle. Die Ionen der Metalle sitzen auf nicht äquivalenten Gitterplätzen, wobei die Spins des einen Untergitters parallel zu einer der Kanten der Elementarzelle, die Spins des anderen Untergitters entgegengesetzt ausgerichtet sind. Ferrimagnetismus tritt auf, wenn die Austauschkonstante zwischen zwei benachbarten magnetischen Momenten unterschiedlicher Sorte negativ ist. Dann sind nämlich die Spins der einen Ionen-Sorte denen der anderen entgegengesetzt.

Eigenschaften: Hysterese, M_S , T_C , aber die Sättigungsmagnetisierung M_S ist sehr klein.

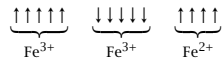
Ferrite: $\text{MeFe}_2\text{D}_4 = (\text{Me}^{2+}\text{D}^{2-}) (\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-})$, Me: zweiwertiges Metall.

Magnetit: $\text{Fe}_3\text{O}_4 = (\text{Fe}^{2+}\text{D}^{2-}) (\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-})$, $T_2 = 858 \text{ K}$.

Fe^{2+} $3d^6$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ 4 Spins/Ion

Fe^{3+} $3d^5$ $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ 5 Spins/Ion

Man erwartet für Fe_3O_4 : $14\mu_B$, Messung $\sim 4\mu_B$



12

Magnetische Resonanz

12.1 Einführung

Die magnetische Resonanzspektroskopie benützt die Spins und magnetischen Momente von Elektronen und Kernen als Sonden zum Studium von elektronischen Strukturen, Defekten in Festkörpern, dynamischen Prozessen und chemischen Strukturen von Molekülen.

In diesem Kapitel werden wir verschiedene Techniken zur Resonanzspektroskopie kennen lernen. Grob gesagt werden wir die Folgenden betrachten:

- ▶ Kernspinresonanz (NMR)
- ▶ Kernquadrupolresonanz (NQR)
- ▶ Elektronenspinresonanz (ESR)
- ▶ Ferromagnetische Resonanz (FMR)

Die Grundideen sind sehr einfach, moderne NMR-Methoden sind jedoch in der Zwischenzeit sehr fortgeschritten und sehr speziell. Für die beiden einfacheren Verfahren, ESR und NMR, können wir hier in wenigen Sätzen die Grundprinzipien erläutern.

Damit Elektronenspinresonanz möglich ist benötigen wir mindestens einen ungepaarter Spin, bzw. ein ungepaartes magnetisches Moment in der Probe. Allgemeiner könnte man sagen, wir brauchen $S \neq 0$. Radikale haben beispielsweise $S = 1/2$, Triplettzustände haben $S = 1$, Übergangsmetallionen haben $S = 1/2 \dots 5/2$ und seltene Erden haben $S = 1/2 \dots 7/2$.

Die Kernspinresonanz benötigt einen Kernspin $I \neq 0$, wie man ihn beispielsweise im Wasserstoff-Isotop ${}^1_1\text{H}$ mit $I = 1/2$ findet. Es hat eine natürliche Häufigkeit von 99.89%. Das Kohlenstoff-Isotop ${}^{13}_6\text{C}$ mit $I = 1/2$ hat eine Häufigkeit von 1.1%. Der Gesamtdrehimpuls eines Atomkerns ist die Summe der Eigendrehimpulse der Nukleonen und ihrer Bahndrehimpulse. Diesen Gesamtdrehimpuls nennt man Kernspin I . Die meisten Atomkerne besitzen ein oder mehrere stabile Isotope mit $I \neq 0$. Der Kernspin kann halb- oder ganzzahlig sein, je nachdem ist der Kern ein Fermion oder ein Boson.

Fundamentale Eigenschaften des Drehimpulses

Bevor wir mit den Resonanzphänomenen beginnen können müssen wir nochmals einige Eigenschaften des Drehimpulses rekapitulieren.

Für ein Elektron mit Spin S , Bahndrehimpuls L und Gesamtdrehimpuls $J = L + S$ gilt

$$|\hbar S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar, \quad |\hbar J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar.$$

Ähnliches gilt für den Kernspin I

$$|\hbar I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar.$$

Mit dem Spin ist immer ein magnetisches Dipolmoment μ verknüpft. Bei Elektronen ist dieses Moment antiparallel zum Drehimpuls wie durch das Minus-Vorzeichen deutlich gemacht wird

$$\boldsymbol{\mu}_S = -g_S \mu_B \mathbf{S},$$

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g_J \mu_B \mathbf{J}.$$

Dabei ist μ_B das Bohrsche Magneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}.$$

Das magnetische Moment des Kerns ist parallel zum Kernspin ausgerichtet, daher das positive Vorzeichen

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_I \mu_K \mathbf{I}.$$

Hier ist μ_K das Kernmagneton

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_{\text{prot}}} = \frac{\mu_B m_e}{m_{\text{prot}}}.$$

Wir sind noch nicht auf die Vorfaktoren g eingegangen. Diese bezeichnet man als Landé-Faktor. Dieser berechnet sich allgemein nach

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Die relativistische Quantentheorie sieht für das Elektron einen Landé-Faktor von $g_S = 2$ vor. Messungen haben jedoch $g_S = 2.002$ ergeben. Die Kern- g -Faktoren liegen im Bereich $-4.255 \leq g_I \leq 5.95$.

Wählt man die z -Richtung als Vorzugsrichtung, so gilt für die Drehimpulse in diese Richtung

$$J_z \hbar = m_J \hbar \quad \text{mit} \quad m_J = -J, -J+1, \dots, J.$$

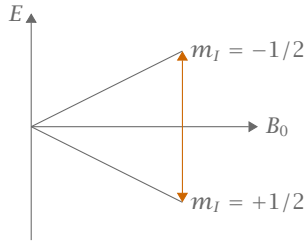
12.2 Kernspinresonanz

Atomkerne haben ein magnetisches Moment

$$\boldsymbol{\mu} = g_I \mu_K \mathbf{I} = \gamma \hbar \mathbf{I} \tag{12.1}$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis

$$\gamma = \frac{g_I \mu_K}{\hbar}. \tag{12.2}$$



► 63 Aufspaltung der Energie für $I = 1/2$ von z.B. ^1H -Kernen im Magnetfeld.

Das Kernmagneton hat den Wert $\mu_K = 0.505 \cdot 10^{-26} \text{ A m}^2$. Im homogenen Magnetfeld $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$ spalten die Energieniveaus eines Systems mit Kernspin in einzelne quantisierte Niveaus auf. Die Wechselwirkungsenergie mit einem Magnetfeld ist gegeben durch

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 .$$

Wählt man $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{\mathbf{z}}$, so gilt

$$U = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar B_0 I_z .$$

Wir wissen, dass I_z die Quantenzahlen m_l annehmen kann. Setzen wir dies noch in die Wechselwirkungsenergie ein, so gilt

$$\boxed{U_{m_l} = -m_l g_I \mu_K B_0} . \quad (12.3)$$

In Abbildung 63 findet sich ein Beispiel für die Aufspaltung der Energieniveaus von ^1H -Kernen mit $I = 1/2$ im Magnetfeld.

Wir können die Energie, die wir für einen Übergang zwischen den zwei Aufspaltungen benötigen mit Hilfe der Einstein-Planck-Beziehung durch eine Frequenz ω_0 ausdrücken.

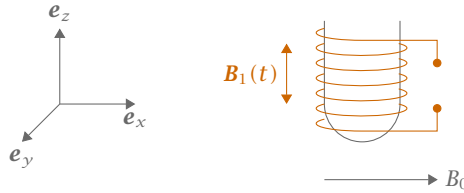
$$\begin{aligned} \hbar \omega_0 &= \gamma \hbar B_0 = g_I \mu_K B_0 \\ \omega_0 &= \gamma B_0 \end{aligned} \quad (12.4)$$

Daraus ergibt sich für Protonen in einem Feld von $B_0 = 1 \text{ T}$

$$\nu = 42.58 \text{ MHz} .$$

Die NMR benützt magnetische Dipolübergänge zwischen den in einem Magnetfeld aufgespaltenen Energieniveaus. NMR wird vor allem an Protonen, das heißt Wasserstoff-Kernen (^1H) durchgeführt. Wasserstoff ^1H kommt in praktisch allen organischen Molekülen vor und ist in chemisch relevanten Gruppen wie CH_3 , CH_2 oder COOH anwesend. Die OH-Gruppe ist Strukturbestandteil vieler Moleküle.

Für die NMR benötigt man hauptsächlich ein starkes, homogenes Magnetfeld B_0 (bis 22.3 T) zur Ausrichtung der magnetischen Momente und eine sehr monochromatische elektromagnetische Strahlung bei der Frequenz $\hbar \omega_0 = g_I \mu_K B_0$. Deshalb gibt man üblicherweise die Probe in ein Reagenzglas was in eine Spule eingeführt wird. Spule und Reagenzglas befinden



► 6.4 Prinzip-Schema zur Messung der Kernspin-Resonanz.

sich im homogenen Feld B_0 . Durch die Spule wird nun das Wechselfeld $B_1(t)$ angelegt, siehe Abbildung 6.4.

$$B_1(t) = e_x 2B_1 \cos \omega_0 t . \quad (12.5)$$

Die Spule dient gleichzeitig als Sender und Empfänger. Zunächst wird der Übergang bei

$$f_0 = \frac{g_I \mu_K}{h} B_0 \quad (12.6)$$

angeregt. Für Protonen ist $f_0 = 42.576 \text{ MHz T}^{-1}$. Für ein Magnetfeld mit $B_0 = 22.3 \text{ T}$ erwarten wir als Resonanz bei $f_0 = 950 \text{ MHz}$. Um die Messgenauigkeit zu erhöhen benötigen wir einen Leistungsverstärker bei f_0 (10 W bis 1 kW) und ein hochempfindliches Nachweissystem für sehr kleine in der Spule induzierte Spannungen

$$U_{\text{ind}}(t) = U_{\text{ind}} \cos(2\pi f_0 t + \varphi) .$$

Die für genaue Messungen erforderliche Homogenität von B_0 sollte bei $\Delta B_0/B_0 \leq 10^{-9}$ liegen für ein Volumen von $35 \mu\text{l}$ ($\varnothing = 1 \text{ mm}$).

12.2.1 Eindimensionale FFT-NMR

In der NMR messen wir nicht die Präzession eines einzelnen Kernspin, sondern an einer Probe mit einer großen Zahl von (identischen) Molekülen. Was wir also aufnehmen ist des Ensemble-Mittel des Kernspins. Ein typisches Probenvolumen ist von der Größenordnung $35 \mu\text{l}$ ($3.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$). Bei einer Konzentration von z.B. 1 mmol l^{-1} hat man bei diesem Volumen eine Stoffmenge von 35 nmol vorliegen, d.h. $2.1 \cdot 10^{16}$ Moleküle in der Probe.

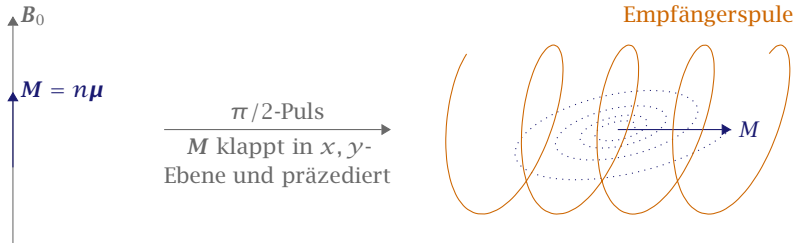
Nach der Anregung des Kernspinsystems durch einen kurzen Hochfrequenzimpuls hat man in der Probe ein präzedierendes magnetisches Moment

$$M_x(t) = M_0 \cos \omega_0 t e^{-t/T_2} .$$

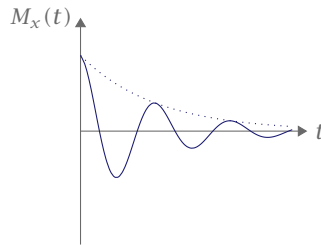
Die Präzessionsfrequenz ω_0 ist durch die Betriebsfrequenz des Spektrometers gegeben

$$f_0 = \omega_0 / (2\pi) .$$

Die Betriebsfrequenz ist in der Regel ca. $f_0 = 950 \text{ MHz}$.



► 65 Durch einen $\pi/2$ -Puls wird M in die x, y -Ebene umgeklappt und präzediert um die B_0 -Achse, bzw. z -Achse. Die rotierende Magnetisierung induziert einen Strom in der Empfängerspule. Die Magnetisierung relaxiert mit der Relaxationszeit T_2 zurück auf die B_0 -Achse.



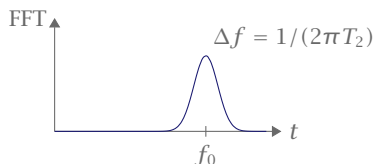
► 66 Die Magnetisierung präzediert in der x, y -Ebene, relaxiert jedoch wieder zurück in ihre Ausgangsstellung. Daher ist die Oszillation mit einem exponentiellen Abfall eingehüllt.

In der Empfängerspule wird durch das präzedierende magnetische Moment eine Spannung $U(t)$ induziert, wie auch in Abbildung 65 angedeutet

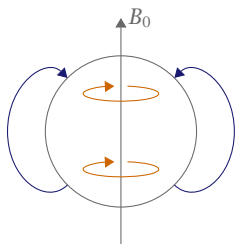
$$U(t) = U_0 \cos \omega_0 t e^{-t/T_2} \quad (12.7)$$

Mit der Magnetisierung relaxiert natürlich auch die Induktionsspannung. Dieses Signal wird als FID (Free Induction Decay) bezeichnet. Das Frequenzspektrum erhält man durch eine Fourier-Transformation von $U(t)$.

Für kleine Moleküle sind die T_2 -Zeiten sehr lange, die Spektrallinien sind daher sehr schmal. Für eine Relaxationszeit von $T_2 \sim 1$ s ist zum Beispiel $\Delta f \sim 1/(2\pi T_2) \sim 160$ MHz. Bei einer Spektrometerfrequenz von $f_0 = 400$ MHz hat man dann eine Auflösung von $\Delta f/f_0 \approx$



► 67 Die Fourier-Transformation des FID-Signals macht die Resonanzfrequenz f_0 eindeutig sichtbar. Das Signal ist um die Resonanzfrequenz herum verbreitert mit der Linienbreite Δf .



► 68 Die diamagnetische Abschirmung bewirkt die chemische Verschiebung.

$4 \cdot 10^{-10}$. Die NMR ist also eine hochauflösende Spektroskopie. Kleinste Unterschiede der Kerne können quantitativ bestimmt werden. Die NMR ist für die chemische Analyse von Molekülen von großer Bedeutung.

12.2.2 Chemische Verschiebung

Misst man den spektralen Bereich eines Isotops (z.B. ^1H , ^{13}C) mit hoher Auflösung, so findet man meist nicht nur eine Resonanzlinie, sondern praktisch so viele wie unterscheidbare Kerne in der Probe vorhanden sind. Dies nutzt man zur Strukturaufklärung von Molekülen.

► **Beispiel** Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, hat drei Gruppen von Protonen, nämlich CH_3 , CH_2 und OH , also drei Gruppen von Linien. Die relativen Intensitäten sind $3 : 2 : 1$, was offensichtlich von der Anzahl der Protonen abhängt. ◀

Für die Resonanz nach Gleichung (12.6) ist nicht das angelegte Feld, sondern das lokale Feld des Kerns maßgeblich. Durch Anlegen von B_0 wird im Molekül ein Strom induziert und damit ein magnetisches Moment der Elektronen erzeugt, das dem äußeren Feld nach der Lenzschen Regel entgegenwirkt. Man spricht von der diamagnetischen Abschirmung. Das effektive Feld ist also um das induzierte Feld abgeschwächt. Dieses ist proportional zum angelegten Feld und es gilt

$$B_{\text{eff}} = B_0 - B_{\text{ind}} = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma) \quad (12.8)$$

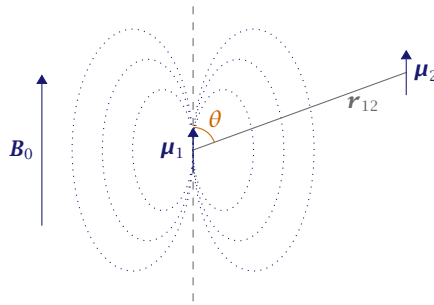
mit der Abschirmkonstanten σ . Der Term σB_0 heißt *chemische Verschiebung*.

Die Abschirmkonstante σ hängt von der Dichte und dem Bindungszustand der Elektronen in der Nähe des Kerns ab. Im allgemeinen Fall ist σ ein Tensor $\boldsymbol{\sigma}$. Dies ist insbesondere im Festkörper zu beachten. Durch die Abschirmung verändert sich natürlich die Resonanzbedingung (12.6) und es gilt

$$h\nu = g_I \mu_k B_{\text{lok}} = g_I \mu_k B_0(1 - \sigma) . \quad (12.9)$$

Das induzierte Feld kann auch am Ort des betrachteten Kerns gleichgerichtet sein, wie es z.B. bei Benzol der Fall ist. Die chemische Verschiebung wird gegenüber der Resonanzfrequenz ν_0 eines Standards in ppm^1 gemessen. Für B_{Standard} benutzt man Tetramethylsilan $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS)

¹parts per million



► 69 Skizze zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Ein Dipol μ_1 im Ursprung erzeugt ein Feld, in dessen Einfluss sich μ_2 bewegt.

welches zwölf äquivalente Protonen hat. Es gilt

$$\delta = \frac{B_{\text{Standard}} - B_{\text{Probe}}}{B_{\text{Standard}}} \cdot 10^6 \quad [\text{ppm}].$$

Die chemische Verschiebung muss nicht zwingend gegen den Nullpunkt gemessen werden, da dies messtechnisch schwer möglich ist. Misst man die chemische Verschiebung in einer unbekannt Probe, so kann man aus ihr Rückschlüsse auf die vorhandenen Molekülbindungen und Gruppen ziehen.

12.2.3 Magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Ein magnetischer Dipol μ_1 im Ursprung des Koordinatensystems erzeugt ein Feld. Aus der Elektrodynamik ist bekannt, dass dieses Feld durch

$$\mathbf{B}_{\mu_1}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r})\boldsymbol{\mu}] \quad (12.10)$$

gegeben ist. Ein zweiter Dipol μ_2 am Ort $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{12}$ spürt dieses Magnetfeld. Die Wechselwirkungsenergie berechnet sich mit $W_{12} = -\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{B}_{\mu_1}$ zu

$$W = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \boldsymbol{\mu}_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_1 \mathbf{r}_{12})(\boldsymbol{\mu}_2 \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^5} \right). \quad (12.13)$$

Siehe auch Abbildung 69 zur besseren Veranschaulichung.

Diese Wechselwirkungsenergie muss bei der ESR und NMR berücksichtigt werden. Für die magnetischen Dipolmomente μ_I und μ_S lassen sich alle Kombinationen der Momente von Kern und Spin

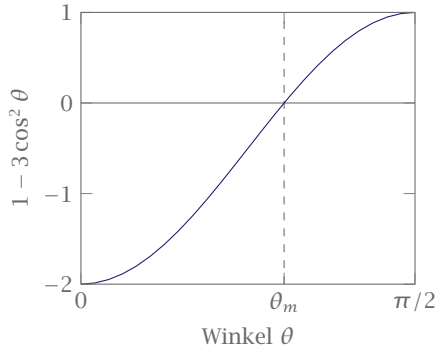
$$\mu_I = g_I \mu_k I, \quad (\text{Kern})$$

$$\mu_S = g_e \mu_B S, \quad (\text{Spin})$$

verwenden. Die verschiedenen Kombinationen tragen verschiedene Namen, die in Tabelle 11 aufgelistet sind.

μ_1	μ_2	Effekt
<i>S</i>	<i>S</i>	ESR-Feinstruktur
<i>S</i>	<i>I</i>	ESR-Hyperfeinstruktur
<i>I</i>	<i>I</i>	NMR-Feinstruktur

► 11 Namen der verschiedenen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.



► 70 Bei $\theta_m \approx 54^\circ$ liegt der „magische Winkel“, bei dem die Dipol-Dipol-Wechselwirkung gerade Null wird.

Nehmen wir an, beide Dipole wären durch ein starkes Magnetfeld entlang der z -Achse ausgerichtet. Es bleiben in (12.13) nur die z -Komponenten der Terme übrig. Es gilt

$$\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \mathbf{r}_{12}}{|\mathbf{r}_{12}|} = \mu_1 \cos \theta .$$

Der zweite Term wird damit zu

$$\frac{3}{r_{12}^2} (\boldsymbol{\mu}_1 \mathbf{r}_{12}) (\boldsymbol{\mu}_2 \mathbf{r}_{12}) = \frac{3}{r_{12}^2} \mu_1 \cos^2 \theta r_{12}^2 \mu_2 = 3 \cos^2 \theta \mu_1 \mu_2 .$$

Damit bleibt für die Wechselwirkungsenergie

$$W = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{12}^3} \mu_1 \mu_2 [1 - 3 \cos^2 \theta] . \quad (12.14)$$

Betrachten wir nun die direkte Kernspin-Kernspin-Kopplung. Sei der Kern A im Zustand m_I und der Kern B befinde sich im Abstand \mathbf{r}_{12} zu Kern A . Das Feld, das der Kern A am Ort des Kerns B erzeugt hängt von der Richtung θ der Kernverbindungsline zur Feldrichtung \mathbf{B}_0 ab. Die z -Komponente hat den Wert

$$B_A = -\frac{\mu_0}{4\pi} \underbrace{g_I \mu_k m_I}_{\mu_I} \frac{1}{r_{12}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) . \quad (12.15)$$

Wir nehmen an, der Kern A sei ein Proton mit $I = 1/2$. Es gibt also zwei Einstellmöglichkeiten $m_I = \pm 1/2$. Der Kern B sieht ein effektives Feld $B_0 \pm B_A$. Für den Kern B existieren zwei



► 71 Die Anzahl der Linien, die im Signal sichtbar sind entspricht der Multiplizität des jeweiligen Kerns.

Resonanzfelder mit Abstand $2B_A$, das Resonanzsignal wird ein Dublett. Den Energieabstand der beiden Linien des Dubletts nennt man J , die Spin-Spin-Kopplungskonstante. Die gleiche Überlegung gilt umgekehrt auch für Kern B .

Für ein HD-Molekül gilt zum Beispiel

$$I_D = 1, \quad m_I = 1, 0, -1$$

$$I_H = 1/2, \quad m_I = -1/2, 1/2$$

Die Anzahl der Linien entspricht der Multiplizität $2I + 1$, siehe dazu Abbildung 71.

Für einen Kernabstand von $r_{12} = 0.2 \text{ nm}$ erhält man für B_A typische Werte von $B_A \sim 10^{-4} \text{ T}$.

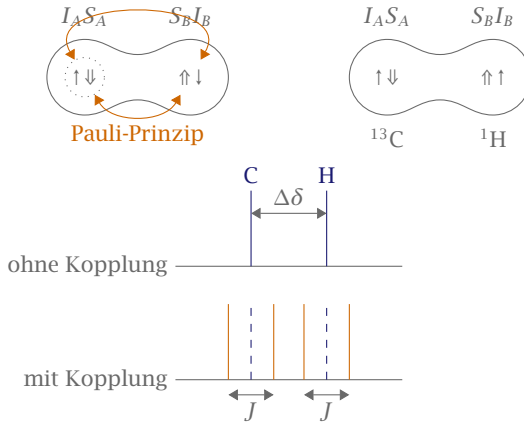
In flüssiger oder gasförmiger Phase ändert sich jedoch normalerweise der Winkel θ zwischen den wechselwirkenden Kernen relativ zu B_0 rasch im Vergleich zur Kernspin-Resonanzfrequenz. Der Term $(1 - 3 \cos^2 \theta)$ wird daher im Zeitmittel Null, das Magnetfeld wird ebenfalls $B_{\text{Kern}} = 0$. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird ausgemittelt, man nennt dies Bewegungsverschmälnerung. Große biologische Moleküle bewegen sich langsamer und es findet eventuell keine vollständige Ausmittlung statt.

12.2.4 Indirekte Kernspin-Kernspin-Kopplung

Die indirekte Kernspin-Kernspin-Kopplung wird durch die Bindungselektronen zwischen den Kernspins vermittelt. Sie wird nicht durch die Bewegung ausgemittelt und ist unabhängig von B_0 . Die Grundlage dafür ist die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Kern und Elektronen. Die indirekte Kernspin-Kernspin-Kopplung ist um den Faktor 10^2 bis 10^4 kleiner als die direkte Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung.

In Abbildung 72 ist die indirekte Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung der ^{13}C - ^1H -Bindung zu sehen. Beide Kerne haben den Spin $I_A = I_B = 1/2$. Der Spin S_B des Bindungselektrons von ^1H steht antiparallel zum Spin S_A des Bindungselektrons von ^{13}C auf Grund des Pauli-Prinzips. Es gibt zwei Ausrichtungsmöglichkeiten für I_B , wobei $\uparrow \downarrow$ energetisch günstiger als $\uparrow \uparrow$ ist, wie es aus der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung folgt. Der Energieabstand zwischen den beiden Einstellungen wird wieder mit der Spin-Spin-Kopplungskonstante J in s^{-1} gemessen. Ohne Kopplung gibt es für die separaten ^{13}C - und ^1H -Kerne jeweils eine NMR-Resonanzlinie. Diese Linie spaltet jedoch durch die von den Bindungselektronen vermittelte indirekte Kernspin-Kernspin-Kopplung in zwei Linien mit Abstand J auf. Es gilt zu beachten, dass die beiden Kernspins durch die indirekte Wechselwirkung nicht in einer antiparallelen Ausrichtung

Indirekte Kernspin-Kernspin WW



► 72 Zwei Kerne A und B haben den Kernspin I_A und I_B und den Elektronenspin S_A und S_B der Bindungselektronen. Der Kernspin I_A polarisiert den Elektronenspin S_A . Nach dem Pauli-Prinzip muss dann S_B dem entgegengesetzt stehen. Damit ist eine antiparallele Ausrichtung von I_B zu I_A energetisch günstiger (oben links). Die Einstellung zweier paralleler Kernspins ist weniger günstig (oben rechts) weil dann z.B. I_B und S_B parallel sind. Da zwei Einstellungen möglich sind spalten die ehemals separaten Linien in zwei Linien auf (unten).

Kerne	Molekül	J [s^{-1}]
H–H	H_2	276
H–C	CH_4	125
H...H	H–C–H	–(10...15)
	H–C–C–H	5...8

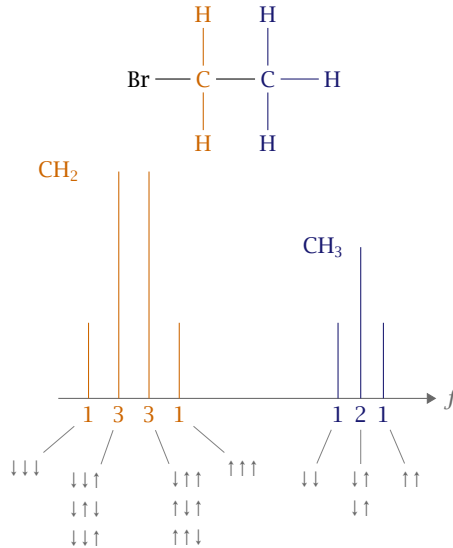
► 12 Spin-Spin-Kopplungskonstanten unterschiedlicher Bindungen.

fixiert werden. Die beiden Konfigurationen, die parallele und antiparallele Ausrichtung, treten gleich häufig auf, unterscheiden sich aber in ihrer Energie.

Die über die Bindungselektronen vermittelte Wechselwirkung zwischen zwei Protonen kann auch noch über mehrere Bindungen hinweg messbar sein. Einige Zahlenwerte sind in Tabelle 12 gegeben.

In Abbildung 72 wurde gezeigt, dass zwei Kerne A und B in zwei Dubletts mit gleicher Intensität aufspalten. Der Linienabstand in den Dubletts ist durch die Spin-Spin-Kopplungskonstante J gegeben. Die Mitten der Dubletts sind durch die chemische Verschiebung voneinander getrennt. Ist nun die chemische Verschiebung nicht mehr viel größer als J , so kommt es zur Überlagerung. Die Linienhöhen sind dann nicht mehr gleich. Überlagern sich die Linien gerade so, dass nur eine Linie zurück bleibt nennt man diese Kerne äquivalent.

Chemische Äquivalenz liegt vor, wenn die Überlagerung der Linien auf Grund derselben chemischen Verschiebung zustande kommt. Von *magnetischer Äquivalenz* spricht man, wenn



► 73 Die beiden isolierten Gruppen CH_2 und CH_3 würden jeweils nur eine Linie hervorrufen. Wenn sie jedoch innerhalb eines Moleküls (oben) verbaut sind können sie miteinander wechselwirken. Dabei wechselwirkt die CH_2 -Gruppe mit den drei Protonen der CH_3 -Gruppe. Mit jedem weiteren Proton, das in der Wechselwirkung berücksichtigt wird kommt eine weitere Aufspaltung hinzu, d.h. im Falle der Wechselwirkung mit drei Protonen $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ (unten). Die Höhe der Linien bestimmt sich aus der Anzahl der verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten für die jeweilige Konfiguration und entspricht der jeweiligen Zeile des Pascalschen Dreiecks. Für vier Linien nehmen wir die dritte Zeile des Pascalschen Dreiecks 1 3 3 1. Analog für die CH_3 -Gruppe.

die beiden Kerne im Magnetfeld dieselbe Winkelabhängigkeit der Wechselwirkung haben.

Die indirekte Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung zwischen mehreren Kernen führt zur charakteristischen Aufspaltung und Multiplizitäten.

In CH_2 - oder CH_3 -Gruppen liegen mit den Protonen des Wasserstoffs nur äquivalente Kerne vor, weshalb man bei NMR-Spektroskopie der isolierten Gruppen nur eine Resonanzlinie findet. Anders sieht es jedoch aus, wenn CH_2 - und CH_3 -Gruppen innerhalb eines Moleküls wechselwirken können. Dieses Szenario ist in Abbildung 73 dargestellt.

12.2.5 Bewegungsgleichungen

Im Magnetfeld wirkt auf den Drehimpuls $\hbar I$ ein Drehmoment $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0$. Nach dem Drehimpulssatz gilt

$$\hbar \frac{dI}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0, \quad (12.16)$$

bzw. für das damit verbundene magnetische Moment $\boldsymbol{\mu}$ nach (12.1)

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\gamma} \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0. \quad (12.17)$$

Mit \mathbf{M} als magnetisches Moment pro Volumen $\mathbf{M} = n\boldsymbol{\mu}$.

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_0. \quad (12.18)$$

Betrachten wir nun Kerne im statischen Feld in z -Richtung $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{\mathbf{z}}$. Im thermischen Gleichgewicht ist die Magnetisierung entlang dieses Feldes ausgerichtet und es ist

$$\Rightarrow M_x = M_y = 0. \quad (12.19)$$

Die Magnetisierung eines Spinsystems mit $I = 1/2$ ist durch den Besetzungsunterschied $n_1 - n_2$ des oberen und unteren Niveaus gegeben

$$M_z = (n_1 - n_2)\mu. \quad (12.20)$$

Das Verhältnis der Besetzungszahlen ist durch den Boltzmannfaktor

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-2 \frac{\mu B_0}{k_B T}} \quad (12.21)$$

gegeben.

Die Gleichgewichtsmagnetisierung ist gegeben durch

$$M_0 = n\mu \tanh\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}\right). \quad (12.22)$$

Wir nehmen an, dass falls die Magnetisierungskomponente M_z sich nicht im thermischen Gleichgewicht befindet sie mit der Relaxationszeit T_1 zurück ins Gleichgewicht relaxiert.

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (12.23)$$

Man nennt T_1 die longitudinale Relaxationszeit oder Spin-Gitter-Relaxationszeit. Die Differentialgleichung (12.23) lässt sich mit einem Separationsansatz lösen.

$$\begin{aligned} \int_0^{M_z} \frac{dM'_z}{M_0 - M'_z} &= \frac{1}{T_1} \int_0^t dt' \\ \ln \frac{M_0}{M_0 - M_z} &= \frac{t}{T_1} \\ M_z(t) &= M_0[1 - e^{-t/T_1}] \end{aligned} \quad (12.24)$$

Die dominante Spin-Gitter-Wechselwirkung paramagnetischer Ionen in Kristallen erfolgt über die von Phononen bewirkte Modulation des elektrischen Kristallfeldes. Setzt man (12.23) in die Bewegungsgleichungen (12.18) ein, so findet man

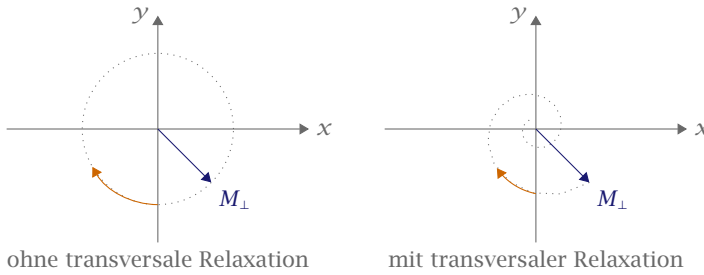
$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_0)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (12.25)$$

Falls in einem statischen Feld $B_0 \hat{\mathbf{z}}$ die transversalen Magnetisierungskomponenten M_x, M_y anfangs nicht Null sind, werden sie auf null abnehmen, da sie im thermischen Gleichgewicht null sein müssen. Die transversale Relaxation ist gegeben durch

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_0)_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (12.26)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_0)_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (12.27)$$

mit der transversalen Relaxationszeit T_2 . Die Gleichungen (12.25)–(12.27) sind die Blochgleichungen.



► 74 Präzession der Magnetisierung in der x, y -Ebene bei einem homogenen Magnetfeld in z -Richtung. Links ist der im Text besprochene Fall ohne transversale Relaxation gezeigt. Berücksichtigt man die transversale Relaxation, so nimmt die Magnetisierung in Querrichtung ab.

Diskussion einfacher Spezialfälle

Betrachten wir zunächst die Bewegung für ein homogenes Magnetfeld in z -Richtung $\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$ und vernachlässigen die Relaxationsprozesse. Die Blochgleichungen lauten dann

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma B_0 M_y \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma B_0 M_x \\ \frac{dM_z}{dt} &= 0\end{aligned}\quad (12.28)$$

Diese gekoppelten Differentialgleichungen kann man leicht lösen.

$$\begin{aligned}M_x(t) &= M_\perp \cos \omega_0 t \\ M_y(t) &= -M_\perp \sin \omega_0 t \quad \text{mit } \omega_0 = \gamma B_0 \\ M_z(t) &= M_z = \text{const}\end{aligned}\quad (12.29)$$

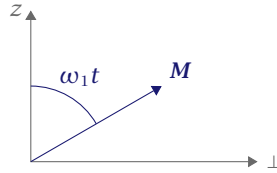
Die Magnetisierung $\mathbf{M}(t)$ präzediert also mit der Larmorfrequenz ω_0 um die Richtung von \mathbf{B}_0 . Der Betrag der „Quermagnetisierung“ M_\perp ist konstant. Die Bewegung der Magnetisierung in der x, y -Ebene ist in Abbildung 74 links dargestellt.

Wir haben bisher nur besprochen, wie die Magnetisierung aus einer Lage quer zum Feld wieder in die Gleichgewichtslage relaxiert, jedoch haben wir den Auslenkungsprozess aus dem Gleichgewicht bisher vernachlässigt. Wie bringt man also das magnetische Moment $\mathbf{M}(t)$ aus der Ruhelage entlang des Feldes \mathbf{B}_0 „quer“ zum Feld \mathbf{B}_0 ? Man macht dies indem man über eine Spule ein kleines Magnetfeld $B_1(t)$ in x -Richtung anlegt, welches mit der Frequenz ω_0 oszilliert.

$$B_{1,x} = 2B_1 \cos \omega_0 t .$$

Das gesamte Feld ist damit eine Überlagerung aus dem Wechselfeld und dem homogenen Feld

$$\mathbf{B}(t) = \begin{pmatrix} 2B_1 \cos \omega_0 t \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} .$$



► 75 Nach Transformation ins mit ω_0 rotierende Koordinatensystem, rotiert M mit $\omega_1 t$.

Die Blochgleichungen in Vektorschreibweise lauten damit

$$\dot{\mathbf{M}}(t) = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} = \gamma \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 2B_1 \cos \omega_0 t \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \gamma \begin{pmatrix} M_y B_0 \\ 2B_1 M_z \cos \omega_0 t - M_x B_0 \\ -2B_1 M_y \cos \omega_0 t \end{pmatrix}. \quad (12.30)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist eine Spiralbewegung der Magnetisierung auf der Blochkugel vom Nordpol hinunter zum Äquator und weiter zum Südpol. Die formale Behandlung erfolgt am besten im rotierenden Koordinatensystem, welches mit der Larmorfrequenz ω_0 um die z -Achse rotiert.

Wir benötigen nur die Lösung aus der Skizze in Abbildung 75. Unter dem Einfluss von B_1 rotiert die Magnetisierung mit der Rabi-Frequenz $\omega_1 = \gamma B_1$ ($f_1 = \omega_1 / (2\pi)$) von der z -Achse in der Querrichtung

$$\begin{aligned} M_{\perp}(t) &= M_0 \sin \omega_1 t \\ M_z(t) &= M_0 \cos \omega_1 t \end{aligned} \quad (12.31)$$

Nach welcher Zeit $\tau_{\pi/2}$ ist die Magnetisierung quergestellt?

$$\omega_1 \tau_{\pi/2} \stackrel{!}{=} \pi/2 \Rightarrow \tau_{\pi/2} = \frac{\pi}{2\omega_1} = \frac{\pi}{4\pi f_1} = \frac{1}{4f_1} \quad (12.32)$$

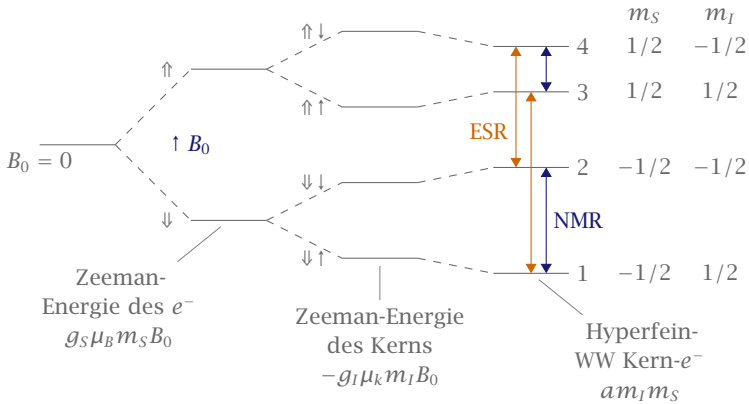
12.3 Doppelresonanzverfahren

Mit Hilfe von sogenannten Doppelresonanzverfahren kann man die Empfindlichkeit und spektrale Auflösung der kennengelernten Resonanzverfahren erhöhen. Im Folgenden werden wir zwei dieser Verfahren kennen lernen.

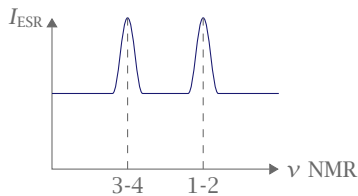
ENDOR

Die Abkürzung **ENDOR** steht nicht wie vielleicht vermutet für den Heimatplaneten der Ewoks im Science-Fiction-Epos Star Wars, sondern für *electron nuclear double resonance* oder auf Deutsch Elektron-Kern-Doppel-Resonanz.

Die Elektron-Kern-Doppel-Resonanz kann am besten anhand des Wasserstoffatoms erläutert werden. Das Wasserstoffatom besteht aus einem Elektron und einem Proton. Im Magnetfeld spaltet das System in vier Zustände auf, die wir mit $\uparrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow$, $\downarrow\downarrow$ und $\downarrow\uparrow$ bezeichnen. Der doppelt gestrichene Pfeil steht für den Elektronenspin, der andere für den Kernspin. In Abbildung 76 ist das Energieniveauschema des Wasserstoffatoms gezeigt. Die Übergänge



► 76 Energieniveauschema des Wasserstoffatoms in einem äußeren Magnetfeld zur Erläuterung des ENDOR-Verfahrens. Die Übergänge, die in den verschiedenen Verfahren ausgenutzt werden sind eingezeichnet.



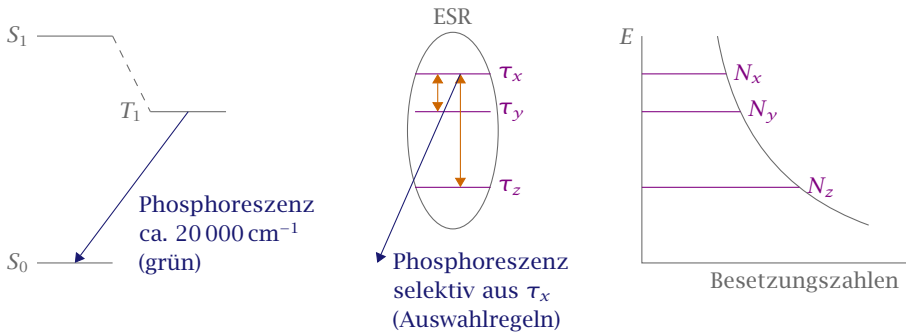
► 77 Treiben wir die NMR-Übergänge, so erfährt die ESR-Absorption bei diesen Frequenzen ihre Maxima.

des ESR- und NMR-Spektrums sind farbig eingezeichnet. Im ESR-Spektrum sind diejenigen Übergänge mit $\Delta m_s = \pm 1$ erlaubt, für NMR diejenigen mit $\Delta m_l = \pm 1$.

Nimmt man das reine ESR-Spektrum auf, so sind die Linien durch die Wechselwirkungen mit anderen Kernen inhomogen verbreitert. Ein reines NMR-Spektrum hat hingegen eine geringe Nachweisempfindlichkeit, da für NMR immer sehr viele Spins notwendig sind.

Bei ENDOR kombiniert man beide Verfahren und geht wie folgt vor. Man sättigt zunächst einen der ESR-Übergänge, wir wählen 1-3, d.h. die Intensität der Linie nimmt ab, da durch Einstrahlung resonanter Mikrowellen die Besetzung in 1 und 3 teilweise angeglichen wird. Gleichzeitig treibt man mit resonanter Strahlung den NMR-Übergang 3-4. Es wird also die Besetzung, die mittels ESR in 3 getrieben wurde von dort nach 4 gebracht. Dadurch sinkt die Besetzung in 3 wieder und das ESR-Absorptionssignal steigt an wie in Abbildung 77 skizziert. Aus der Linienbreite kann man die Hyperfein-Wechselwirkung ermitteln.

Vereinfacht gesagt: Wir treiben mit ESR von 1 nach 3. Dieser Übergang sättigt irgendwann weil die Besetzung in 1 und 3 sich angleicht. Treiben wir mit NMR dann von 3 nach 4 vermindern wir die Besetzung in 3 und der ESR Übergang findet wieder statt.



► 78 Energieniveauschema für $B_0 = 0$ bei ODMR.

ODMR

Ein anderes Doppelresonanzverfahren ist der optische Nachweis der magnetischen Resonanz (*ODMR*, nach engl.: *optically detected magnetic resonance*). Man verwendet die Intensität eines im optischen Spektralbereich liegenden Elektronenübergangs um Elektronenspin- oder Kernspinübergänge nachzuweisen. Die ESR- oder NMR-Übergänge werden durch entsprechende resonante Mikrowellenstrahlung angeregt.

Wir diskutieren die Funktionsweise anhand eines Beispiels aus der Molekülphysik. Organische Moleküle haben einen metastabilen Triplett-Zustand T_1 . Dieser liegt in etwa $20\,000\text{ cm}^{-1}$ über dem Grundzustand in den Emission mit langer Lebensdauer, sogenannte Phosphoreszenz, stattfinden kann. Durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung der magnetischen Momente von Kern und Elektron kommt es zu einer Nullfeldaufspaltung der drei möglichen Spinzustände² ($m_s = -1, 0, 1$). Aus nicht weiter spezifizierten Symmetriegründen ist die Emission aus den magnetischen Unterzuständen τ_x , τ_y und τ_z in den Grundzustand S_0 nicht gleich. Wird während der Beobachtung der Phosphoreszenz die Population in einen Unterzustand größerer Emissionswahrscheinlichkeit gepumpt, so nimmt die Phosphoreszenz zu. So können wir durch Beobachtung der Veränderung der Emission Elektron-Resonanz nachweisen.

Die Phosphoreszenzintensität des Prozesses in Abbildung 78 ist also von der strahlenden Übergangswahrscheinlichkeit K_x und von den zugehörigen Besetzungen N_x abhängig

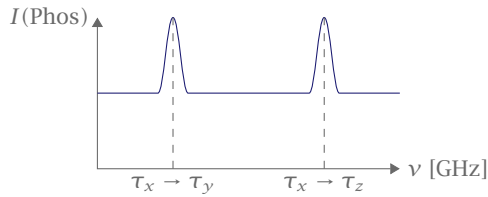
$$I(\text{Phos}) \sim K_x \cdot N_x$$

Die Besetzungszahl N_x wird bei Sättigung der ESR-Übergänge erhöht, folglich nimmt $I(\text{Phos})$ zu.

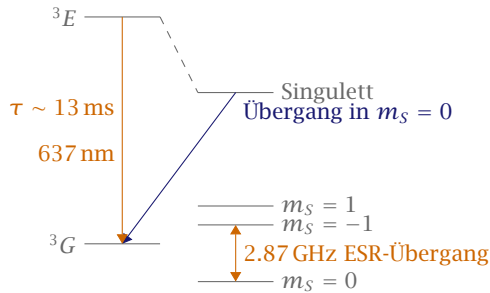
Ein weiteres Anwendungsbeispiel der ODMR ist das Stickstoff-Fehlstellenzentrum (NV-Zentrum, von engl. *nitrogen vacancy*) im Diamant. Dieses hat $S = 1$ und besitzt ein Triplett im Grund- und angeregten Zustand.

Aus dem angeregten Zustand heraus gibt es zwei Möglichkeiten, wie auch in Figur 80 eingezeichnet. Zum einen kann ein strahlender Übergang mit 637 nm in den Grundzustand

²Die explizite Rechnung kann bei Haken und Wolf [9, S. 409 ff.] nachvollzogen werden.



► 79 Erhöhen wir durch Treiben eines ESR-Übergangs die Besetzung im emissionsstarken Unterzustand, so beobachten wir eine Zunahme der Intensität in der Phosphoreszenz.



► 80 Aus dem metastabilen Singulett eines NV-Zentrums ist der Fluoreszenz-Übergang von $m_S = 0$ in den $m_S = 0$ Grundzustand möglich. Entvölkert man $m_S = 0$ im Singulett nimmt die Fluoreszenz ab.

stattfinden oder ein strahlungsloser Übergang zum metastabilen Singulett. Vom $m_S = 0$ Zustand des metastabilen Singulett ist ein optischer Übergang zum $m_S = 0$ Grundzustand möglich. Entvölkert man durch Treiben des in Abbildung 80 hervorgehobenen ESR-Übergangs das $m_S = 0$ Niveau des Singulett so wird die Fluoreszenz erniedrigt. Dies macht sich in unserem ODMR-Signal bemerkbar.

Durch Kombination von ODMR und konfokaler Mikroskopie wird die Detektion von nur einem NV-Zentrum ermöglicht. Damit ist die Beobachtung der Manipulation eines einzelnen Spins möglich. Dies findet Anwendungen in den Quanteninformationstechnologien und Anwendungen als Magnetfeldsensor.

13

Dielektrische und optische Eigenschaften

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Feldern und Festkörpern lässt sich mikroskopisch und makroskopisch beschreiben. Die Betrachtungsweisen sollen verknüpft werden.

13.1 Dielektrische Funktion und optische Messungen

Wirkt auf einen Isolator ein elektrisches Feld E so gilt für die Polarisation P

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (13.1)$$

mit der dielektrischen Suszeptibilität χ . Diese ist im Allgemeinen ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe, bei kubischen Kristallen und amorphen Festkörpern ist χ ein Skalar.

$$\varepsilon = 1 + \chi \quad (13.2)$$

ist der Dielektrizitätstensor. Die dielektrische Flussdichte, bzw. die dielektrische Verschiebung ist gegeben durch

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \varepsilon E. \quad (13.3)$$

Die Größen D und E sind im Allgemeinen zeitabhängig. Wir machen eine Zerlegung in die spektralen Anteile mit Hilfe der Fourier-Transformation.

$$\begin{aligned} E(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \\ D(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} D(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \end{aligned} \quad (13.4)$$

wobei $D(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) E(\omega)$.

In zeitlich veränderlichen Feldern gilt die Maxwellsche Gleichung

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (13.5)$$

Nehmen wir zusätzlich das Ohmsche Gesetz $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ an und formen um, so erhalten wir

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E}(\omega) - i\omega \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}(\omega) = \tilde{\sigma} \mathbf{E}(\omega) \quad (13.6)$$

mit $\tilde{\sigma} = \sigma - i\omega \varepsilon_0 \varepsilon$ als frequenzabhängige verallgemeinerte Leitfähigkeit. Umgekehrt kann man auch

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}(\omega) = -i\varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}(\omega) \omega \mathbf{E}(\omega) = -i\omega \mathbf{D}(\omega) \quad (13.7)$$

schreiben mit $\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon(\omega) + i\sigma/(\varepsilon_0\omega)$ als verallgemeinerte Dielektrizitätskonstante. Beide Beschreibungen sind austauschbar, da sich die Unterscheidung zwischen freien und gebundenen Ladungen bei Wechselfeldern vermischt.

Der Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität sind über eine *Kramers-Kronig-Relation* miteinander verknüpft. Für die dielektrische Funktion $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ lautet die Kramers-Kronig-Relation

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (13.8)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (13.9)$$

wobei \mathcal{P} für den Hauptwert des Integrals steht.

Die dielektrische Funktion beschreibt die Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit dem Festkörper. Es ist daher nicht verwunderlich, dass ein Zusammenhang mit den beiden optischen Größen Brechungsindex n' und Absorptionskoeffizient κ besteht.

$$\varepsilon' + i\varepsilon'' = (n' + i\kappa)^2. \quad (13.10)$$

Damit folgt sofort

$$\varepsilon' = n'^2 - \kappa^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = 2n'\kappa. \quad (13.11)$$

Die Reflektivität bei senkrechtem Einfall ist gegeben durch

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2 = \frac{(n' - 1)^2 + \kappa^2}{(n' + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (13.12)$$

13.2 Lokales Feld

Wir wenden uns der Frage zu welches Feld an einem bestimmten Atom im Isolator herrscht, wenn wir ein äußeres Feld an die Probe anlegen. Legen wir ein elektrisches Feld an, so verschieben sich die Elektronen relativ zum Atomkern und die Atome werden polarisiert. Ihr Dipolmoment lässt sich ausdrücken durch

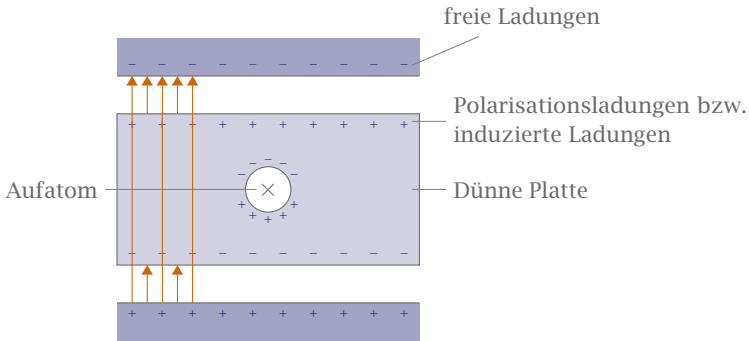
$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \alpha \mathbf{E} \quad (13.13)$$

mit der atomaren Polarisierbarkeit α . Im Festkörper wirkt nicht nur das von außen angelegte Feld \mathbf{E}_a , sondern auch die Felder der benachbarten Atome. Das Feld am Ort des Atoms bezeichnen wir mit \mathbf{E}_{lok} . Das makroskopische Feld \mathbf{E} , das in die Maxwell-Gleichungen eingeht ist der Mittelwert über die lokal variierenden Felder. Wir wollen eine Verknüpfung zwischen dem lokalen Feld \mathbf{E}_{lok} und dem äußeren Feld \mathbf{E}_a herstellen. Vernachlässigen wir alle permanenten Dipolmomente, so zeigen alle induzierten Dipolmoment in Feldrichtung und mikroskopisch gilt

$$\mathbf{P} = n\mathbf{p} = n\varepsilon_0\alpha\mathbf{E}_{\text{lok}}.$$

Makroskopisch gilt hingegen nach (13.1)

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0\chi\mathbf{E}.$$



► 81 Dünne dielektrische Platte im Plattenkondensator. Das Feld im Spalt zwischen Elektrode und Platte wird durch die Polarisationsladungen abgeschwächt. Das Feld in der Kugel um das Aufatom ist größer als das in der Platte darum.

Aus dem Vergleich der beiden Ausdrücke für die Polarisation folgt offensichtlich

$$\chi \mathbf{E} = n \alpha \mathbf{E}_{\text{lok}} .$$

Den Zusammenhang zwischen den Feldern leitet man über folgende Zerlegung des lokalen Feldes her

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_a + \mathbf{E}_D + \mathbf{E}_L + \mathbf{E}_K \quad (13.14)$$

Um die Bedeutung der vier Beiträge zu verstehen betrachten wir eine dünne dielektrische Platte im Plattenkondensator. Innerhalb der Platte denken wir uns einen kugelförmigen Bereich um das Aufatom an dem wir die Dipol-Dipol-Wechselwirkung betrachten wollen. Der restliche Bereich der Platte wird mit den Mittelwerten der Felder beschrieben.

Die induzierten Ladungen auf der Oberfläche der Platte bewirken ein Feld

$$\mathbf{E}_D = -\frac{1}{\epsilon_0} \mathbf{P} . \quad (13.15)$$

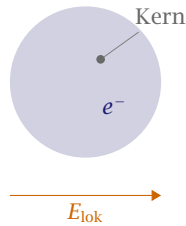
das dem äußeren Feld entgegengerichtet ist. Im allgemeinen Fall hängt dieses *Depolarisationsfeld* von der Geometrie der Probe ab, d.h.

$$\mathbf{E}_D = -f \frac{1}{\epsilon_0} \mathbf{P} \quad (13.16)$$

mit dem Depolarisationsfaktor f . Wie man schon aus (13.15) sieht ist der Depolarisationsfaktor für eine dünne Platte $f = 1$. Eine Kugel hat den Depolarisationsfaktor $f = 1/3$ und ein langer dünner Zylinder $f = 0$. Um zu geometrieunabhängigen Aussagen zu kommen fasst man das äußere Feld \mathbf{E}_a und das Depolarisationsfeld \mathbf{E}_D zum makroskopischen Feld $\mathbf{E} = \mathbf{E}_a + \mathbf{E}_D$ zusammen.

Nun kommen wir zu dem kugelförmigen Bereich um das Aufatom herum. Betrachte dazu eine geladene Kugel mit Radius R . Das *Lorentz-Feld* \mathbf{E}_L wird durch die Polarisation der Kugeloberfläche hervorgerufen.

$$\mathbf{E}_L = \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} . \quad (13.17)$$



► 82 Durch das lokale Feld E_{lok} wird die Ladungswolke verschoben.

Innerhalb der Kugel um das Atom liegen weitere Nachbaratome, die ebenfalls einen Einfluss auf das Feld am Atom haben. Dieser Einfluss der Nachbaratome hängt von der Kristallstruktur ab. Der Beitrag der Nachbaratome kompensiert sich weitestgehend und das resultierende *Kristall-Feld* E_K ist klein. Für eine kubische Anordnung der Nachbaratome verschwindet E_K sogar.

Das Endergebnis für das lokale Feld in kubischer Anordnung ist die Lorentz-Beziehung

$$\boxed{\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}} \quad (13.18)$$

Aus den Beziehungen $\chi \mathbf{E} = n\alpha \mathbf{E}_{\text{lok}}$ und $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$ folgt mit (13.18)

$$\chi = \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3}} \quad (13.19)$$

Ohne Berücksichtigung des lokalen Feldes wäre $\chi = n\alpha$, und mit $\epsilon = 1 + \chi$ folgt die Clausius-Mosotti-Beziehung

$$\boxed{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n\alpha}{3}} \quad (13.20)$$

13.3 Elektrische Polarisation in Isolatoren

13.3.1 Elektrische Polarisierbarkeit

Die optischen Eigenschaften von Festkörpern werden durch Interbandübergänge und Intra-bandübergänge bestimmt. Ein einfaches klassisches Oszillatormodell ergibt schon eine gute Beschreibung.

Nehmen wir dazu an, dass das lokale Feld mit

$$E_{\text{lok}}(t) = E_{\text{lok}}^0 e^{-i\omega t}$$

oszilliert. Die Ladungswolke wird durch die einfallende elektromagnetische Welle zu einer harmonischen Schwingungen angeregt. Die Bewegungsgleichung ist der eines getriebenen harmonischen Oszillators ähnlich

$$m\ddot{x} + \underbrace{m\gamma\dot{x}} + m\omega_0^2 x = -eE_{\text{lok}} \quad (13.21)$$

Dämpfung durch Energieabstrahlung

mit der Resonanzfrequenz des ungedämpften Oszillators ω_0 und der Dämpfungskonstante γ . Die stationäre Lösung ist

$$x(t) = -\frac{e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_{\text{lok}} . \quad (13.22)$$

Mit der Bewegung ist das Dipolmoment $p = -ex$ verknüpft, aus dem wir mit $p = \epsilon_0 \alpha E_{\text{lok}}$ (13.13) die Polarisierbarkeit erhalten können

$$\alpha = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} . \quad (13.23)$$

Weiterhin ist zu beachten, dass das mittlere makroskopische Feld E sich von E_{lok} unterscheidet durch

$$E_{\text{lok}} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} = E - \frac{nex}{3\epsilon_0} . \quad (13.24)$$

Setzen wir diese Form des lokalen Feldes (13.24) in die Bewegungsgleichung (13.21) ein, so ändert sich diese zu

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + \left(m\omega_0^2 - \frac{ne^2}{3\epsilon_0} \right) x = -eE . \quad (13.25)$$

Daraus ergibt sich mit $\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + P(\omega)/\epsilon E$ der Zusammenhang

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\underbrace{\omega_0^2 - \frac{ne^2}{3\epsilon_0 m}}_{\omega_1^2} - \omega^2 - i\gamma\omega} . \quad (13.26)$$

Das lokale Feld, das von den Nachbarn hervorgerufen wird führt also zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz

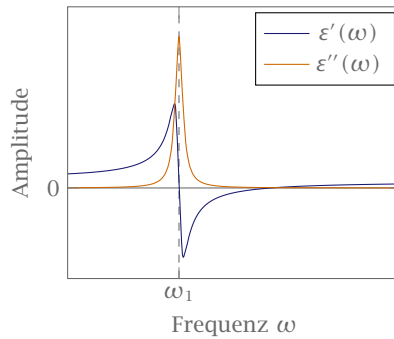
$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} . \quad (13.27)$$

Nehmen wir eine Zerlegung der komplexen dielektrischen Funktion $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ in Real- und Imaginärteil vor, so lauten diese

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\omega_1^2 - \omega^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} , \quad (13.28)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} . \quad (13.29)$$

Der schematische Verlauf der beiden ist exemplarisch in Abbildung 83 zu sehen. Bei resonanter Anregung ist $\epsilon''(\omega)$ nur in der Umgebung von ω_1 ungleich Null.



► 83 Schematischer Verlauf der dielektrischen Funktion.

In Atomen, bzw. Festkörpern existieren mehrere Resonanzfrequenzen, die sich unterschiedlich stark auf die Polarisation auswirken. Daher müssen wir unsere dielektrische Funktion abändern zu

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2 - iy'_k \omega} \quad (13.30)$$

mit der Oszillatorstärke f_k . Diese kann experimentell angepasst werden und ist durch das Matrixelement des jeweiligen Übergangs bestimmt. Das gleiche Frequenzverhalten findet man auch in einer quantenmechanischen Rechnung.

In Festkörpern hängt die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Übergang ab vom Matrixelement des Übergangs, von der elektronischen Zustandsdichte der Anfangs- und Endzustände (kombinierte Zustandsdichte). Außerdem können auch Phononen-assistierte Prozesse beitragen. Daher erhält man ein komplexes Spektrum, bestimmt durch die Energielücken, also kritische Punkte der Zustandsdichte, d.h. durch die Bandstruktur des Festkörpers.

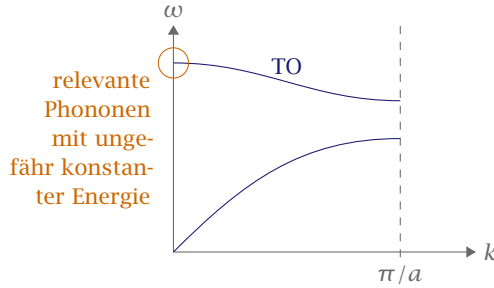
13.3.2 Ionenpolarisation

Im Rahmen der mikroskopischen Beschreibung kann die Wechselwirkung von Infrarotstrahlung mit den Ionen eines Gitters als Stoß zwischen Photonen und optischen Phononen beschrieben werden. Da Photonen keine Ruhemasse besitzen ist ihr Quasiimpuls klein. Beim Stoß gilt die Quasiimpulserhaltung, deshalb können am Stoß nur Phononen mit kleinen Wellenzahlen teilnehmen. Da die Dispersionskurve im Bereich $k \approx 0$ nahezu konstant verläuft (siehe Abbildung 84) haben alle Phononen etwa die gleiche Frequenz.

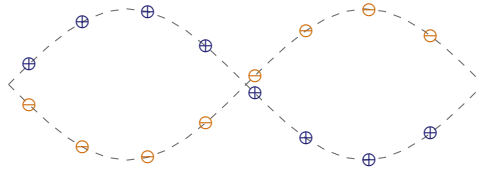
Die einzige Schwingung, bei der keine Propagation stattfindet aber dennoch $\omega \neq 0$ hat ist diejenige bei der die verschiedenen Ladungsträger gegeneinander schwingen.

Eigenschwingungen von Ionenkristallen

Es wirken elastische und elektrische Kräfte (vgl. Kapitel Gitterschwingungen) auf die Ionen der beiden Untergitters. Es sind u_1, u_2 die Auslenkungen der Massen M_1 und M_2 . Im lokalen



► 84 Beim Stoß mit Photonen können nur optische Phononen mit kleinen Wellenvektoren teilnehmen (oranjer Kreis), da der Quasiimpuls von Photonen durch ihre fehlende Ruhemasse sehr klein ist. Im eingekreisten Bereich ist die Dispersionsrelation nahezu konstant.



► 85 Die Ionen \oplus sind in Gegenphase zu den Ionen \ominus . Für eine makroskopische Beschreibung reicht es ein Ionenpaar herauszugreifen, da sich alle Ionenpaare gleich verhalten.

elektrischen Feld folgen die Auslenkungen den Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}_1 + 2Cu_1 - 2Cu_2 &= qE_{\text{loek}}, \\ M_2 \ddot{u}_2 + 2Cu_2 - 2Cu_1 &= -qE_{\text{loek}}. \end{aligned} \quad (13.31)$$

Wir interessieren uns für die Relativbewegung der beiden Untergitter zueinander und führen dazu neue Variablen ein und zwar die Relativkoordinate u

$$u = u_2 - u_1$$

und die reduzierte Masse μ

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}.$$

Damit reduzieren sich unsere ursprünglich zwei Bewegungsgleichungen zu einer

$$\mu \ddot{u} + \mu \omega_0^2 u = qE_{\text{loek}} \quad (13.32)$$

mit der Resonanzfrequenz $\omega_0^2 = 2C/\mu$, falls nur elastische Kräfte wirksam sind. Dies ist wieder die Bewegungsgleichung eines getriebenen linearen harmonischen Oszillators. Wir fügen noch einen Dämpfungsterm mit der Dämpfungskonstante γ ein. Dieser berücksichtigt die Dämpfung durch Energieabstrahlung und die Kopplung der Phononen untereinander (Anregung höherer Moden). Damit wird (13.32) zu

$$\mu \ddot{u} + \mu \gamma \dot{u} + \mu \omega_0^2 u = qE_{\text{loek}}. \quad (13.33)$$

Für das lokale Feld setzen wir eine harmonische Schwingung $E_{\text{lok}}(t) = E_{\text{lok}}^0 e^{-i\omega t}$ an und erhalten damit die stationäre Lösung

$$u(t) = \frac{q}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - iy\omega} E_{\text{lok}}(t) . \quad (13.34)$$

13.3.3 Optische Phononen

Vor der Diskussion von (13.34) betrachten wir die Natur der Gitterschwingungen, um den Einfluss der lokalen elektrischen Felder auf das Schwingungsspektrum zu studieren. Die Bewegung der Ionen erzeugt ein oszillierendes Dipolmoment $p(t) = qu(t)$ und eine oszillierende Polarisation $p(t) = nqu(t)$. Die Gesamtpolarisation der Probe ist damit gegeben durch

$$p(t) = \underbrace{nqu(t)}_{\text{ionischer Anteil}} + \overbrace{n\varepsilon_0 \alpha E_{\text{lok}}(t)}^{\text{elektronischer Anteil}} \quad (13.35)$$

Die Bewegung der Ionen unterscheidet sich maßgeblich in transversaler und longitudinaler Richtung. Dies hat natürlich auch Auswirkungen auf die Propagation transversaler und longitudinaler Wellen. Falls kein äußeres Feld anliegt ist die atomare Auslenkung bei longitudinal optischen Phononen parallel zum Wellenvektor. \mathbf{E} und \mathbf{P} sind senkrecht zur Knotenebene. In diesem Fall ist der Depolarisationsfaktor $f = 1$ und es folgt

$$E_{\text{lok}}^{\ell} = E_D + E_L = -\frac{P_{\ell}}{\varepsilon_0} + \frac{P_{\ell}}{3\varepsilon_0} = -\frac{2}{3} \frac{P_{\ell}}{\varepsilon_0} \quad (13.36)$$

Das lokale Feld wirkt der relativen Auslenkung $u = u_1 - u_2$ der Untergitter entgegen und versucht die Auslenkung zu reduzieren. Es entspricht also einer zusätzlichen rücktreibenden Kraft.

Bei transversal optischen Phononen liegt kein Entelektrisierungsfeld an, da E_{lok} und \mathbf{P} parallel zur Scheibenoberfläche sind

$$E_{\text{lok}}^t = E_D + E_L = 0 + \frac{P_t}{3\varepsilon_0} = \frac{P_t}{3\varepsilon_0} \quad (13.37)$$

Das lokale Feld hat gegenüber longitudinal optischen Wellen ein entgegengesetztes Vorzeichen und wirkt den rücktreibenden Kräften entgegen. Das Material wird „weicher“.

Kennen wir das lokale Feld können wir mit (13.34) und (13.35) die Frequenz der longitudinalen und transversalen Phononen bestimmen. Unter Vernachlässigung der Dämpfung in (13.34) findet man

$$\omega_t^2 = \omega_0^2 - \frac{nq^2}{3\varepsilon_0\mu} \frac{1}{1 - n\alpha/3} , \quad (13.38)$$

$$\omega_{\ell}^2 = \omega_0^2 - \frac{2nq^2}{3\varepsilon_0\mu} \frac{1}{1 - 2n\alpha/3} . \quad (13.39)$$

Das elektrische Feld hebt also die Frequenz der longitudinalen Schwingungen an und senkt die der transversalen ab, d.h. $\omega_{\ell} > \omega_t$. Gitterverzerrung und Polarisation sind in Ionenkristallen eng miteinander verknüpft.

13.3.4 Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und optischen Phononen

Longitudinal optische Phononen wechselwirken nicht mit elektromagnetischen Wellen, da die Felder senkrecht aufeinander stehen. Transversal optische Phononen wechselwirken jedoch, da die Felder parallel sind. Im Infraroten können wir direkte Absorption erreichen. Die dielektrische Funktion lautet

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}$$

wobei E das mittlere makroskopische Feld ist. Eliminiere nun $E_{\text{lok}}(t)$ und $u(t)$ in (13.35) mit Hilfe von (13.18) und (13.34) dann ergibt sich das Monster

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \underbrace{\frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3}}}_{\text{elektronischer Anteil}} + \frac{nq^2}{\varepsilon_0 \mu} \underbrace{\left(\frac{1}{1 - \frac{n\alpha}{3}} \right)^2 \frac{1}{\omega_0^2 - \frac{nq^2}{3\varepsilon_0 \mu (1 - n\alpha/3)} - \omega^2 - iy\omega}}_{\text{Ionenbeitrag}}. \quad (13.40)$$

Die Resonanz tritt hier nicht bei ω_0 , sondern bei ω_t auf.

Glücklicherweise lässt sich die Gleichung etwas umschreiben

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\omega_t^2 (\varepsilon_{\text{stat}} - \varepsilon(\infty))}{\omega_t^2 - \omega^2 - iy\omega}. \quad (13.41)$$

Dies bedarf etwas an Erklärung. $\varepsilon(\infty)$ und $\varepsilon_{\text{stat}}$ stehen für die Grenzwerte des Ionenbeitrags für hohe und tiefe Frequenzen. $\varepsilon_{\text{stat}}$ beinhaltet den Ionen- und Elektronenanteil.

Bemerkung: „ ∞ “ weist nicht auf unendlich hohe Werte, sondern auf Frequenzen hin, die groß gegen die Frequenz der Ionenresonanz sind, d.h. $\varepsilon(\infty)$ spiegelt die elektronische Polarisation im Grenzfall kleiner Frequenzen wieder. ∞

Natürlich zerlegen wir auch diese dielektrische Funktion $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ wieder in Real- und Imaginärteil.

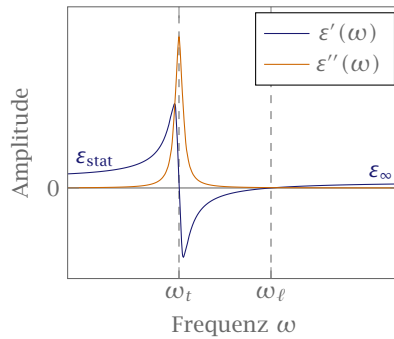
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_{\text{stat}} - \varepsilon_\infty) \omega_t^2 (\omega_t^2 - \omega^2)}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (13.42)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_{\text{stat}} - \varepsilon_\infty) \omega_t^2 \gamma \omega}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (13.43)$$

Division von (13.38) und (13.39) ergibt die *Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung*

$$\frac{\omega_\ell^2}{\omega_t^2} = \frac{\varepsilon_{\text{stat}}}{\varepsilon_\infty}. \quad (13.44)$$

Sie zeigt, dass dielektrische und elastische Eigenschaften sind eng miteinander verknüpft. Man sieht, dass $\varepsilon_{\text{stat}}$ sehr groß wird, wenn sich die Eigenfrequenz der transversalen optischen Phononen stark verringert.



► 86 Schematischer Verlauf der dielektrischen Funktion. Die Nullstellen von $\varepsilon'(\omega)$ liegen bei ω_ℓ und in der Nähe von ω_t .

13.3.5 Phonon-Polariton

Transversal optische Phononen können direkt an elektromagnetische Wellen ankoppeln. Eine Mischung der beiden Wellentypen heißt Polariton.

Als Beispiel betrachten wir eine elektromagnetische Welle, die mit einer transversal optischen Welle wechselwirkt. Beide Wellen laufen in x -Richtung und sind in y -Richtung polarisiert. Für die Polarisation des Phonons nehmen wir

$$\mathbf{P}_t = \hat{\mathbf{y}} P_0 e^{-i(\omega t - k_t x)}$$

an. Die elektromagnetische Welle wird durch die Wellengleichung

$$c^2 \nabla^2 E = \varepsilon(\omega) \ddot{E} \quad (13.45)$$

beschrieben. Deren Lösung ist nach unseren Voraussetzungen

$$\mathbf{E} = \hat{\mathbf{y}} E_0 e^{-i(\omega t - k_t x)}.$$

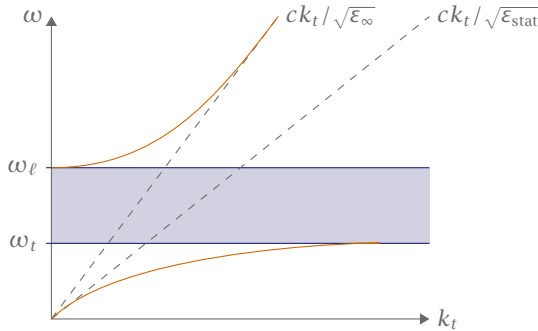
Setzen wir die Lösung ein, so erhalten wir die bekannte Dispersionsrelation

$$\omega^2 = \frac{1}{\varepsilon(\omega)} c^2 k_t^2. \quad (13.46)$$

Benutzen wir nun $\varepsilon(\omega)$ aus (13.41) und vernachlässigen die Dämpfung und setzen außerdem (13.46) ein

$$\omega^2 \left[\varepsilon_\infty + \frac{\omega_t^2 (\varepsilon_{\text{stat}} - \varepsilon_\infty)}{\omega_t^2 - \omega^2} \right] = c^2 k_t^2. \quad (13.47)$$

Betrachten wir noch zwei Grenzfälle dieser Gleichung. Ist $\omega \ll \omega_t$ bleibt nur $\omega = ck_t / \sqrt{\varepsilon_{\text{stat}}}$ zurück. Für kleine Frequenzen breitet sich die Welle also mit einer durch die statische Dielektrizitätskonstante gegebenen Geschwindigkeit aus. Ähnliches gilt für große Frequenzen $\omega \gg \omega_t$, dann bleibt nur $\omega = ck_t / \sqrt{\varepsilon_\infty}$. Der Mischzustand bei $\omega = \omega_t, \omega_\ell$ wird Polariton genannt. Treffen elektromagnetische Wellen im verbotenen Bereich mit $\omega_t < \omega < \omega_\ell$ auf die Probe werden sie totalreflektiert.



► 87 Dispersionsrelation des Polaritons (orange). Die Dispersionskurven der Phononen verlaufen waagrecht (dunkelblau), die Dispersionskurven des Lichts sind für zwei Grenzfälle eingezeichnet (gestrichelt). Der verbotene Bereich ist hellblau hinterlegt.

13.3.6 Orientierungspolarisation

Statische Polarisation

Bisher hatten wir nur induzierte Dipolmomente betrachtet und den Fall, dass ein permanentes Dipolmoment vorhanden ist vernachlässigt. Ein statisches Feld bewirkt eine Vorzugsorientierung, da die potentielle Energie im Feld gegeben ist durch

$$U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -pE \cos \theta$$

und immer minimiert wird.

Eine typische experimentelle Bedingung ist dabei $\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} \ll k_B T$, sodass nur eine partielle Ausrichtung stattfindet. Wir berechnen den thermischen Mittelwert

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{pE}{3k_B T}.$$

Für $pE \ll k_B T$ folgt damit die Langevin-Debye-Gleichung

$$P_0 = np \langle \cos \theta \rangle = np \frac{pE}{3k_B T}. \quad (13.48)$$

Der Temperaturverlauf der mit dieser Polarisation verbundenen Suszeptibilität entspricht dem Curie-Gesetz bei der Magnetisierung. Im Festkörper können die Moleküle manchmal auch in der festen Phase noch umorientiert werden. Voraussetzung dafür ist, dass es keine kovalenten Bindungen gibt und die Moleküle näherungsweise kugelförmig sind.

In Festkörpern können die Bausteine im Allgemeinen nicht wirklich frei rotieren, sondern nehmen bevorzugte diskrete Orientierungen ein. Falls es zwei diskrete Einstellmöglichkeiten zum Feld gibt (parallel und antiparallel), so zeigt sich in der Rechnung (siehe Magnetismus):

$$P_0 = np \tanh \frac{pE}{k_B T} \approx \boxed{\frac{np^2 E}{k_B T}} \quad (13.49)$$

Dynamische Polarisation

Wir haben die Wechselwirkungen mit einem statischen Feld betrachtet. Nur legen wir ein Wechselfeld, d.h. eine elektromagnetischen Welle an. Die Dynamik der Orientierungsprozesse bestimmt die Reaktion des Systems. Ähnlich wie bei der Magnetisierung nehmen wir eine Relaxation ins Gleichgewicht an

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P(t) - P_0(t)}{\tau}. \quad (13.50)$$

Dabei ist τ die Relaxationszeit und $P_0(t)$ der Wert, den P bei instantaner Relaxation ($\tau \rightarrow 0$) in einem Wechselfeld einnehmen würde. Bei sprunghaftem Einschalten des Feldes relaxiert die Polarisation gemäß

$$P(t) = P_0 [1 - e^{-t/\tau}]. \quad (13.51)$$

Die Relaxationszeit, d.h. die Reorientierungszeit der Dipole ist thermisch aktiviert (Sprung über die Potentialbarriere). Der einfachste Ansatz für ein periodisches Wechselfeld ist

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t}.$$

Die Polarisation wird dieser Anregung folgen

$$P(t) = P(\omega) e^{-i\omega t},$$

gleiches gilt für den Gleichgewichtswert

$$P_0(t) = P_0(0) e^{-i\omega t}.$$

Dabei bezeichnet man $P_0(0)$ als statische dipolare Suszeptibilität ($\omega = 0$).

Setze diese Ansätze nun in (13.50) ein und verwende $P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(t)$, dann erhält man die dipolare Suszeptibilität

$$\chi_d(\omega) = \frac{\chi_d(0)}{1 - i\omega\tau} \quad (13.52)$$

Daraus können wir die dielektrische Funktion erhalten. Dazu müssen wir aber noch die Beträge der Ionen und Elektronen addieren.

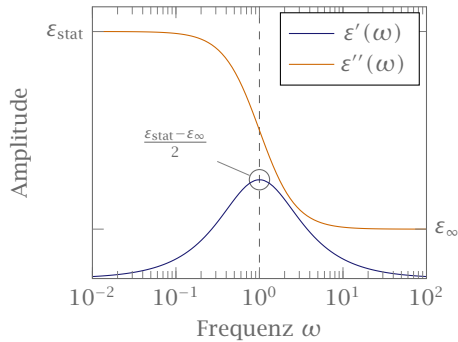
$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_d(\omega) + \chi_{\text{ion}}(\omega) + \chi_e(\omega). \quad (13.53)$$

Der Beitrag $\chi_d(\omega)$ der permanenten Dipole ist nur im Mikrowellenbereich von Bedeutung. Wir können daher χ_e und χ_{ion} als konstant annehmen und erhalten für Mikrowellenfrequenzen

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_{\text{ion}}(\omega) + \chi_e(\omega) + \frac{\chi_d(0)}{1 - i\omega\tau} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{\text{stat}} - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau} \quad (13.54)$$

Die Größen ε_∞ und $\varepsilon_{\text{stat}}$ sind wie im vorherigen Kapitel definiert. Wir teilen die komplexe Größe $\varepsilon(\omega)$ noch in Real- und Imaginärteil und erhalten damit die Debye-Gleichungen

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{\text{stat}} - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{(\varepsilon_{\text{stat}} - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned} \quad (13.55)$$



► 88 Schematischer Verlauf der dielektrischen Funktion gegeben durch die Debye-Gleichungen.

13.3.7 Ferroelektrizität

Ähnlich wie sich in den ferromagnetischen Materialien eine spontane Magnetisierung einstellt, stellt sich in pyroelektrischen Kristallen eine spontane elektrische Polarisation ein. Als *ferroelektrisch* bezeichnet man Kristalle, wenn die spontane Polarisation durch ein genügend starkes, der Polarisation entgegengerichtetes Feld umgeklappt werden kann. Eine spontane Polarisation tritt nur auf, wenn der Kristall eine Vorzugsachse besitzt. Besitzt der Kristall mehrere solcher Achsen müssen diese durch mechanische Deformation gleichgerichtet werden. Kristalle, die bei Deformation eine elektrische Polarisation erhalten nennt man *piezoelektrisch*. Oberhalb einer kritischen Temperatur T_c verschwindet die Polarisation und die Kristalle werden *paraelektrisch*. Für $T > T_c$ gilt das Curie-Weiss-Gesetz

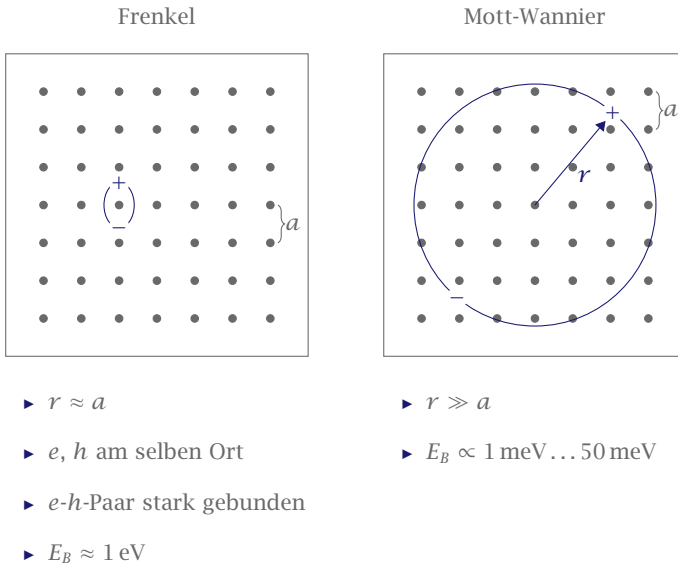
$$\epsilon_{\text{stat}} = \frac{C}{T - \Theta}, \quad T > T_c \quad (13.57)$$

mit der materialspezifischen Konstante C und der paraelektrischen Curie-Temperatur Θ . Ferromagnetismus und Ferroelektrizität haben sehr große phänomenologische Ähnlichkeit aber unterschiedliche mikroskopische Ursachen. Ferromagnetismus ist ein Phasenübergang 2. Ordnung, Ferroelektrizität eine Phasenübergang 1. oder 2. Ordnung.

Man unterscheidet zwei Mechanismen. Zum einen gibt es Übergänge, die mit einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang verbunden sind, d.h. die Ausrichtung von vorhandenen Dipolen verschwindet, die Dipole selbst bleiben aber erhalten. Man findet dieses Verhalten bei Hydrogenphosphaten wie KH_2PO_4 (KDP-Typ).

Bei der anderen Klasse werden Dipole am Phasenübergang durch Verschiebung von Ionen erst erzeugt. Wenn die auslenkende Kraft, die auf ein Ion auf Grund des lokalen elektrischen Feldes wirkt, schneller mit der Verschiebung ansteigt als die lineare elektrische Rückstellkraft kommt es zur *Polarisationskatastrophe*. Die Auslenkung bleibt aber trotzdem endlich wegen zusätzlicher nichtlinearer Kräfte. Materialien dieser Klasse sind Perowskite wie BaTiO_3 , SrTiO_3 oder LiNbO_3 .

Ferroelektrika finden Anwendungen in der Technik. Da die Dielektrizitätskonstante nach (13.57) temperaturabhängig ist finden sich verschiedene Anwendungsgebiete bei verschie-



▶ 89 Vergleich von Frenkel- und Mott-Wannier-Exzitonen.

denen Temperaturen. Für Temperaturen überhalb der kritischen Temperatur $T > T_c$ ist ϵ_{stat} sehr groß. Ferroelektrika eignen sich dann als Dielektrika in Kondensatoren. Unterhalb der kritischen Temperatur $T < T_c$ findet man große piezoelektrische Konstanten. Diese Materialien eignen sich als piezoelektrische Aktuatoren für große elektro-optische Effekte, wie Frequenzverdopplung.

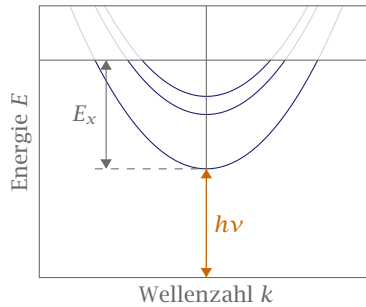
13.3.8 Exzitonen

Strahlt man Photonen mit einer Energie etwas kleiner als die Bandlücke ein, kann es zu einer speziellen elektrisch neutralen Anregung, bei der Elektron und Loch nicht vollständig voneinander getrennt werden, kommen. Auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung ziehen sich Elektron und Loch an und bilden eine Einheit, ein *Exziton*.

Voraussetzung ist, dass beide Ladungsträger sich mit der gleichen Gruppengeschwindigkeit bewegen. Dies ist an den kritischen Punkten der Elektronenbänder der Fall.

Man unterscheidet zwei Exzitonen-Grundtypen. Zum einen die *Frenkel-Exzitonen*, welche in Alkalihalogeniden wie NaCl oder KCl, Molekülkristallen oder Edelgaskristallen auftreten. Zum anderen die *Mott-Wannier-Exzitonen*, die in Halbleitern wie GaAs, Si oder Ge angeregt werden können.

Frenkel-Exzitonen Auf Grund der Coulomb- und Austausch-Wechselwirkung J findet eine Energieübertrag zwischen den Ionen (z.B. Cl^- bei NaCl) statt. Dies ermöglicht den Transport



► 90 Energieschema der Exzitonen. Im Grundzustand des Kristalls (unterer Rand des Graphen) sind keine Exzitonen vorhanden. Wurde ein Exziton angeregt, so zerlegt sich dessen Bewegung in Relativ- und Schwerpunktsbewegung.

von Anregungsenergie durch den Festkörper. Frenkel-Exzitonen besitzen in der Regel starke Wechselwirkung mit Licht.

Mott-Wannier-Exzitonen Aus der Schrödingergleichung lässt sich für parabolische, nicht-entartete, isotrope Leitungs- und Valenzbänder eine effektive-Masse-Gleichung für die Wellenfunktion der Mott-Wannier-Exzitonen ableiten

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{|r_e - r_h|} \right) \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = (E_{\text{Ges}} - E_g) \psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h). \quad (13.58)$$

Die Einführung von Relativ- und Schwerpunktskoordinaten führt zu einer Faktorisierung in zwei Gleichungen. Die Energieeigenwerte spalten ebenfalls in zwei Anteile auf

$$E_{\text{Ges}} = E_g + \overbrace{\frac{\hbar^2 K^2}{2M}}^{\text{Schwerpunktsbewegung}} - \underbrace{\frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{m_{\text{red}}}{m_0} \right) \frac{R_y}{n^2}}_{\text{Relativbewegung}} \quad (13.59)$$

mit $K = k_e + k_h$ und $M = m_e + m_h$. Die reduzierte Masse m_{red} ist gegeben durch

$$\frac{1}{m_{\text{red}}} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}.$$

13.3.9 Quantentheorie der Exzitonen

Im Rahmen einer Quantenfeldtheorie des Festkörpers kann man die Eigenschaften der Exzitonen auf intuitive Weise ableiten. Im Folgenden wollen wir dies für die beiden bereits vorgestellten Exzitonen-Typen tun. Die Ausführungen sind dem Buch von Haken [1] entnommen.

Exzitonen mit großem Bahnradius (Wannier-Exzitonen)

Gehen wir aus von einem gefüllten Valenzband. Außerdem befindet sich im Valenzband eine Anzahl von Defektelektronen, im Leitungsband eine Zahl von Elektronen. Elektronen und Defektelektronen wechselwirken miteinander gemäß dem Hamiltonoperator

$$\begin{aligned}
 H_{\text{tot}} = & W_{\text{voll}} + \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_L} + E_{0,L} \right) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_V} - E_{0,V} \right) d_{\mathbf{k}}^\dagger d_{\mathbf{k}} \\
 & - \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_4} d_{\mathbf{k}_3}^\dagger d_{\mathbf{k}_2} \{ W(\begin{smallmatrix} k_1 & k_2 \\ L & V \end{smallmatrix} | \begin{smallmatrix} k_3 & k_4 \\ V & L \end{smallmatrix}) - W(\begin{smallmatrix} k_2 & k_1 \\ V & L \end{smallmatrix} | \begin{smallmatrix} k_3 & k_4 \\ V & L \end{smallmatrix}) \} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_3} a_{\mathbf{k}_4} W(\begin{smallmatrix} k_1 & k_2 \\ L & L \end{smallmatrix} | \begin{smallmatrix} k_3 & k_4 \\ L & L \end{smallmatrix}) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} d_{\mathbf{k}_3}^\dagger d_{\mathbf{k}_4}^\dagger d_{\mathbf{k}_1} d_{\mathbf{k}_2} W(\begin{smallmatrix} k_1 & k_2 \\ V & V \end{smallmatrix} | \begin{smallmatrix} k_3 & k_4 \\ V & V \end{smallmatrix}) .
 \end{aligned}$$

Der erste Term ist die Energie des gefüllten Valenzbandes. Der zweite und dritte Term beschreibt die kinetische Energie der Elektronen im Leitungsband, bzw. Defektelektronen im Valenzband. Als Nächstes folgen die Wechselwirkungsterme. Dazu sollten wir zunächst klarstellen, wie die Matrixelemente definiert sind.

$$W(\begin{smallmatrix} k_1 & k_2 \\ j_1 & j_2 \end{smallmatrix} | \begin{smallmatrix} k_3 & k_4 \\ j_3 & j_4 \end{smallmatrix}) = \int d^3 \mathbf{x} \int d^3 \mathbf{x}' \varphi_{\mathbf{k}_1, j_1}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\mathbf{k}_2, j_2}^*(\mathbf{x}') \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \varphi_{\mathbf{k}_3, j_3}(\mathbf{x}') \varphi_{\mathbf{k}_4, j_4}(\mathbf{x}) .$$

Die obere Reihe in W bezieht sich also auf die \mathbf{k} -Vektoren, während die untere Reihe den Bandindex angibt, also $j_i \in \{L, V\}$ für Leitungs- und Valenzband. In der zweiten Zeile ist also die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem Defektelektron angegeben, wobei in der geschweiften Klammer zwei Matrixelemente auftreten. Das erste beschreibt die Coulombsche Wechselwirkung, das zweite die Coulombsche Austauschwechselwirkung. Die beiden letzten Zeilen beschreiben die Wechselwirkung der Elektronen im Leitungsband, bzw. Defektelektronen im Valenzband untereinander. Für eine detaillierte Herleitung des Hamiltonoperators siehe Haken [1].

Für diesen Hamiltonoperator gilt es die Schrödingergleichung zu lösen.

$$H_{\text{tot}} \Phi = E \Phi .$$

Dabei machen wir für Φ den Ansatz, dass sich nur ein Elektron im Leitungsband und ein Defektelektronen im Valenzband befindet. Diesen Zustand erhalten wir durch Anwenden der entsprechenden Operatoren auf die Wellenfunktion des vollen Valenzbandes Φ_V .

$$a_{\mathbf{k}_1}^\dagger d_{\mathbf{k}_2}^\dagger \Phi_V .$$

Da Elektronen und Defektelektronen, wie bereits im Hamiltonoperator notiert, miteinander wechselwirken werden Streuprozesse dazu führen, dass Elektron und Defektelektron ihre Zustände \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 nicht beibehalten. Daher summieren wir über alle möglichen \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 und gewichten die Terme mit Koeffizienten $c_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$.

$$\Phi = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} c_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1}^\dagger d_{\mathbf{k}_2}^\dagger \Phi_V .$$

Dieser Zustand, mit einem Elektron im Leitungsband und einem Defektelektronen im Valenzband wird *Exziton* genannt.

Da in diesem Zustand nur ein Elektron im Leitungsband und ein Defektelektron im Valenzband ist fallen die beiden letzten Zeilen des Hamiltonoperators direkt weg. Mathematisch gesehen werden einfach zwei Vernichtungsoperatoren auf einen Zustand mit nur einem Erzeuger angewendet, was Null ergibt. Wir verschieben die Energie E in der Schrödingergleichung um W_{voll} , damit wir diesen Term nicht weiter berücksichtigen müssen. Wir können nun der Hamiltonoperator in einen kinetischen und einen Wechselwirkungsterm zerlegen.

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{kin}} + H_{\text{El-D}}$$

Der kinetische Anteil der daraus resultierenden Schrödingergleichung ist offensichtlich

$$H_{\text{kin}}\Phi = \sum_{k_1, k_2} c_{k_1, k_2} \left(\frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_L} + \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_V} + \text{const} \right) a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger \Phi_V \quad \text{mit} \quad \text{const} = E_{0,L} - E_{0,V} .$$

Der Wechselwirkungsanteil kann umgeschrieben werden und es ergibt sich

$$H_{\text{El-D}}\Phi = - \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} c_{k_3, k_4} a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger \Phi_V \{ W(\begin{smallmatrix} k_1 & k_4 \\ L & V \end{smallmatrix} | \begin{smallmatrix} k_2 & k_3 \\ V & L \end{smallmatrix}) - W(\begin{smallmatrix} k_3 & k_1 \\ V & L \end{smallmatrix} | \begin{smallmatrix} k_2 & k_3 \\ V & L \end{smallmatrix}) \} .$$

Nehmen wir uns das erste Matrixelement vor, so gilt, wie oben beschrieben:

$$W(\begin{smallmatrix} k_1 & k_4 \\ L & V \end{smallmatrix} | \begin{smallmatrix} k_2 & k_3 \\ V & L \end{smallmatrix}) = \int d^3 \mathbf{x} \int d^3 \mathbf{x}' \varphi_{k_1, L}^*(\mathbf{x}) \varphi_{k_4, V}^*(\mathbf{x}') \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \varphi_{k_2, V}(\mathbf{x}') \varphi_{k_3, L}(\mathbf{x}) .$$

Für die Bandfunktionen $\varphi_{k,j}(\mathbf{x})$ setzen wir die entsprechenden Blochwellenfunktionen

$$\varphi_{k,j}(\mathbf{x}) = u_{k,j}(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$$

ein. Wir entwickeln die gitterperiodische Funktion $u_{k,j}(\mathbf{x})$ in \mathbf{k} um Null herum. Da wir Exzitonen mit großen Bahnradius betrachten werden nur kleine Werte von \mathbf{k} relevant sein. Wir behalten deshalb nur die führende Ordnung $\mathbf{k} = 0$ der Entwicklung und erhalten so

$$W(\begin{smallmatrix} k_1 & k_4 \\ L & V \end{smallmatrix} | \begin{smallmatrix} k_2 & k_3 \\ V & L \end{smallmatrix}) = \int d^3 \mathbf{x} \int d^3 \mathbf{x}' e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}} e^{-i\mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{x}'} \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}'} e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{x}} |u_{0,L}(\mathbf{x})|^2 |u_{0,V}(\mathbf{x}')|^2 .$$

Da, wie bereits erwähnt, nur kleine Werte von \mathbf{k} eine Rolle spielen können wir die Exponentialfunktionen über eine Gitterzelle als konstant ansehen. Dies erlaubt uns das Integral über die Gitterzellen zu mitteln. Die Blochfunktionen sind über V auf Eins normiert und liefern daher den Faktor $1/V^2$.

$$W(\begin{smallmatrix} k_1 & k_4 \\ L & V \end{smallmatrix} | \begin{smallmatrix} k_2 & k_3 \\ V & L \end{smallmatrix}) \approx \frac{1}{V^2} \int d^3 \mathbf{x} \int d^3 \mathbf{x}' e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}} e^{-i\mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{x}'} \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}'} e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{x}} .$$

Es bleibt noch das zweite Matrixelement im Wechselwirkungsterm: $W(\begin{smallmatrix} k_3 & k_1 \\ V & L \end{smallmatrix} | \begin{smallmatrix} k_2 & k_3 \\ V & L \end{smallmatrix})$. Dieses stellt eine Austauschwechselwirkung dar, die auf Grund des großen Abstandes jedoch komplett vernachlässigt werden darf.

Wir nehmen für die Wellenfunktion des Zwei-Teilchen-Systems

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{k_1, k_2} c_{k_1, k_2} \frac{1}{V} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}_1 - i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}_2}$$

an. Multiplizieren wir die beiden Terme des Hamiltonoperators mit

$$\frac{1}{V} e^{ik_1 \cdot \mathbf{x}_1 - ik_2 \cdot \mathbf{x}_2}$$

und nutzen die Identitäten der Exponentialfunktion

$$k^2 e^{ik \cdot \mathbf{x}} = -\nabla^2 e^{ik \cdot \mathbf{x}}$$

und der Delta-Distribution

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{ik \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')} = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$$

aus, so erhalten wir die Gleichung

$$\left(\text{const} - \frac{\hbar^2}{2m_L} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_V} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \right) \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = E\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$$

welche gerade die Form einer Zwei-Teilchen-Schördingergleichung mit Coulombwechselwirkung hat. Dieses Problem ist uns bekannt und wir können es in Schwerpunkt- und Relativkoordinaten zerlegen. Die weitere Diskussion des Ergebnisses erfolgte bereits oben.

Frenkel-Exzitonen

Nehmen wir an, dass Elektron und Defektelektron nicht weit voneinander entfernt, sondern stark am gleichen Gitterplatz lokalisiert sind, so bietet es sich an die Teilchen statt durch Blochfunktionen durch Wannierfunktionen zu beschreiben. Diese sind gegeben durch

$$w_{\ell,j}(\mathbf{x}) \equiv w_j(\mathbf{x} - \boldsymbol{\ell}) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-ik \cdot \boldsymbol{\ell}} \underbrace{e^{ik \cdot \mathbf{x}} u_{k,j}(\mathbf{x})}_{\text{Blochfunktion}}$$

wobei $\boldsymbol{\ell}$ der Lokalisierungsart ist. Der Index $j \in \{L, V\}$ bezeichnet wie im vorigen Abschnitt das Band. Wir entwickeln die Feldoperatoren nach den Wannierfunktionen:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}) &= \sum_{\boldsymbol{\ell}} a_{\ell,V} w_V(\mathbf{x} - \boldsymbol{\ell}) + \sum_{\boldsymbol{\ell}} a_{\ell,L} w_L(\mathbf{x} - \boldsymbol{\ell}), \\ \psi^\dagger(\mathbf{x}) &= \sum_{\boldsymbol{\ell}} a_{\ell,V}^\dagger w_V^*(\mathbf{x} - \boldsymbol{\ell}) + \sum_{\boldsymbol{\ell}} a_{\ell,L}^\dagger w_L^*(\mathbf{x} - \boldsymbol{\ell}). \end{aligned}$$

Der Hamiltonoperator kann in einen kinetischen Term und einen Wechselwirkungsterm zerlegt werden, also

$$H = H_0 + H_{\text{WW}}.$$

Durch Einsetzen der nach den Wannierfunktionen entwickelten Feldoperatoren können die beiden Teile in zweiter Quantisierung geschrieben werden.

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{\boldsymbol{\ell}, m} a_{\ell,L}^\dagger a_{m,L} H_{\ell,m,L} + \sum_{\boldsymbol{\ell}, m} a_{\ell,V}^\dagger a_{m,V} H_{\ell,m,V}, \\ H_{\text{WW}} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell_1, \ell_2, \ell_3, \ell_4 \\ j_1, j_2, j_3, j_4}} a_{\ell_1, j_1}^\dagger a_{\ell_2, j_2}^\dagger a_{\ell_3, j_3} a_{\ell_4, j_4} \hat{W} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 & \ell_4 \\ j_1 & j_2 & j_3 & j_4 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

mit den Matrixelementen

$$H_{\ell,m,j} = \int d^3x w_j^*(\mathbf{x} - \boldsymbol{\ell}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right\} w_j(\mathbf{x} - \mathbf{m}),$$

$$\hat{W} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 & \ell_4 \\ j_1 & j_2 & j_3 & j_4 \end{pmatrix} = \int d^3x \int d^3x' w_{j_1}^*(\mathbf{x} - \boldsymbol{\ell}_1) w_{j_2}^*(\mathbf{x}' - \boldsymbol{\ell}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} w_{j_3}(\mathbf{x}' - \boldsymbol{\ell}_3) w_{j_4}(\mathbf{x} - \boldsymbol{\ell}_4).$$

Wir benötigen noch zwei weitere Abkürzungen. Die Energie der Elektronen im Leitungsband ist gegeben durch ihre kinetische Energie und außerdem durch ihre Coulombwechselwirkung mit dem vollen Valenzband.

$$H_{\ell,m,L}^{\text{eff}} = H_{\ell,m,L} + \delta_{\ell,m} \left\{ \sum_{\ell'} \hat{W} \begin{pmatrix} \ell' & \ell & \ell & \ell' \\ v & l & l & v \end{pmatrix} - \hat{W} \begin{pmatrix} \ell & \ell & \ell & \ell \\ v & l & l & l \end{pmatrix} \right\}.$$

Da Defektelektronen im Leitungsband gleichbedeutend sind mit fehlenden Elektronen im Valenzband ist ihre Energie durch den negativen Beitrag der fehlenden Elektronen im Valenzband gegeben.

$$H_{\ell,m,D}^{\text{eff}} = -H_{\ell,m,V}$$

Mit diesen Umformungen lautet der gesamte Hamiltonoperator

$$H = \sum_{\ell,m} H_{\ell,m,L}^{\text{eff}} a_{\ell}^{\dagger} a_m + \sum_{\ell,m} H_{\ell,m,D}^{\text{eff}} d_{\ell}^{\dagger} d_m$$

$$- \sum_{\ell,\ell'} a_{\ell'}^{\dagger} a_{\ell} d_{\ell}^{\dagger} d_{\ell'} \hat{W} \begin{pmatrix} \ell' & \ell' & \ell & \ell \\ v & l & l & v \end{pmatrix}$$

$$+ \sum_{\ell,\ell'} a_{\ell'}^{\dagger} a_{\ell} d_{\ell'}^{\dagger} d_{\ell} \hat{W} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \ell' & \ell \\ v & l & l & l \end{pmatrix} + \sum_{\ell} H_{\ell,\ell,V}$$

wobei sich alle Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren auf das Leitungsband beziehen, d.h. a_{ℓ}^{\dagger} erzeugt ein Elektron am Ort ℓ im Leitungsband. In der ersten Zeile sind die unabhängigen Bewegungen der Elektronen und Defektelektronen dargestellt. In der zweiten Zeile findet sich einfach die Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Defektelektronen. Die erste Summe in der letzten Zeile beinhaltet den Term

$$a_{\ell'}^{\dagger} a_{\ell} d_{\ell'}^{\dagger} d_{\ell} = a_{\ell'}^{\dagger} d_{\ell'}^{\dagger} a_{\ell} d_{\ell}.$$

Dieser Term beschreibt die Vernichtung eines Elektron-Loch-Paares am Ort ℓ und dessen erneute Erzeugung am Ort ℓ' . Dieser Term ist also so etwas wie eine Bewegung des gebundenen Exzitons. Beim allerletzten Term handelt es sich um die konstante Energie aller anderen wechselwirkungsfreien Elektronen des Valenzbandes.

Beim Frenkel-Exziton sollen Elektron und Defektelektron stark aneinander gebunden sein. Nicht alle Terme des Hamiltonoperators sind dieser Forderung zuträglich. Die beiden unabhängigen Bewegungsterme der Elektronen und Defektelektronen können das Exziton auseinanderreißen. Sie sollten also klein sein. Der dritte Term hingegen fördert die Anziehung der beiden Ladungen und verstärkt die Bindung. Der vierte Term schließlich ist, wie bereits erwähnt, der Paartransport von Elektron und Defektelektron.

Ein Elektron, bzw. Defektelektron, bewegt sich nach der ersten Zeile des Hamiltonoperators genau dann wenn $\ell \neq \mathbf{m}$. Dies ist dann gegeben, wenn der Überlapp der Wannierfunktionen an Ort ℓ und \mathbf{m} klein ist. Auch wenn keine Transport der einzelnen Ladungsträger mehr möglich ist, so bewegt sich das Exziton doch als ganzes. Dieser Transport ist einzig und allein durch die Größe des Matrixelements $\hat{W} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \ell' & \ell \\ v & l & l & v \end{pmatrix}$ gegeben.

13.4 Optische Eigenschaften freier Ladungsträger

In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns mit Wechselwirkungen von elektromagnetischen Wellen mit den freien Ladungsträgern in Metallen und stark dotierten Halbleitern. In teilbesetzten Bändern sind Intradbandübergänge möglich.

Wir wollen die dielektrische Funktion herleiten. Dazu betrachten wir die eindimensionale Bewegung eines Elektrons im periodischen Feld. Die Differentialgleichung dafür lautet

$$m^* \ddot{u} + \frac{m^* \dot{u}}{\tau} = -eE(t). \quad (13.60)$$

Es existiert keine rücktreibende Kraft, daher ist $\omega_0 = 0$. Weiterhin ist τ die Stoßzeit und $\sigma = ne^2\tau/m^*$ die Leitfähigkeit. Das periodische Feld folgt der Dynamik $E(t) = E_0 e^{-i(\omega t - kx)}$. Die Rechnung verläuft wie bei (13.22) und für die dielektrische Funktion folgt

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \underbrace{\chi_{\text{el}}}_{\text{geb. } e^-} - \underbrace{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*}}_{\text{freie } e^- \text{ aus (13.60)}} \frac{1}{\omega^2 + i\omega/\tau}. \quad (13.61)$$

Die mittlere Stoßzeit der Elektronen in Metallen mittlerer Reinheit liegt bei Zimmertemperatur in der Größenordnung von 10^{-14} s. Die Dämpfung kann bei optischen Frequenzen vernachlässigt werden (für eine Rechnung mit Dämpfung siehe Gross und Marx [7]). Für optische Frequenzen können wir (13.61) vereinfachen

$$\varepsilon(\omega) = \underbrace{\varepsilon_\infty}_{\text{Beitrag der geb. } e^-} - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*} \frac{1}{\omega^2} = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (13.62)$$

mit der *Plasmafrequenz*

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}. \quad (13.63)$$

13.4.1 Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Metallen

Für elektromagnetische Wellen gilt die Wellengleichung (13.45). Setzen wir eine ebene Welle der Form $E(t) = E_0 e^{-i(\omega t - kx)}$ an, erhalten wir die Dispersionsbeziehung

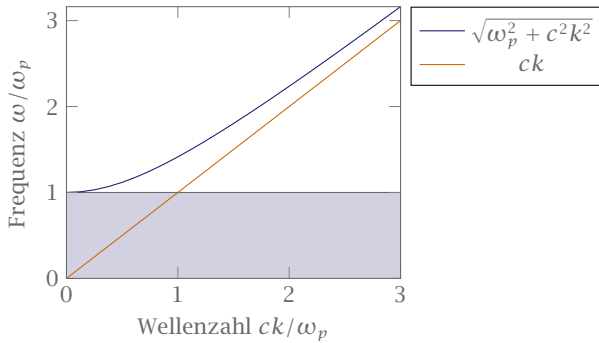
$$\varepsilon(\omega) \omega^2 = c^2 k^2. \quad (13.64)$$

Setzen wir nun die in (13.62) gefundene dielektrische Funktion für optische Frequenzen in (13.64) ein, so folgt

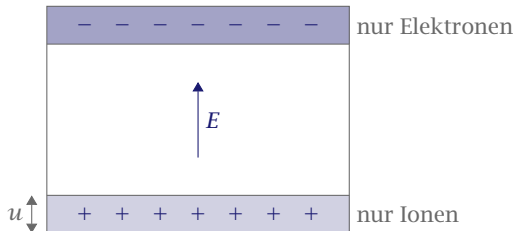
$$\varepsilon_\infty \omega^2 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) = c^2 k^2. \quad (13.65)$$

In dieser Funktion treten zwei Bereiche mit unterschiedlichen Eigenschaften auf. Im Bereich $\omega < \omega_p$ ist offensichtlich $k^2 < 0$, also die Wellenzahl komplex. Es ist keine Ausbreitung von Wellen möglich. Für $\varepsilon(\omega) < 0$ findet also Totalreflexion statt. Im Bereich $\omega > \omega_p$ ist hingegen immer $\varepsilon(\omega) > 0$. Wenn wir (13.65) dann nach ω umstellen finden wir

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_\infty}. \quad (13.66)$$



► 91 Dispersionsrelation von elektromagnetischen Wellen in Metallen. Der verbotene Bereich, in dem keine Propagation von Wellen möglich ist, ist hellblau hinterlegt.



► 92 Im Grenzfall $k \rightarrow 0$ schwingen alle Elektronen und Ionen gegeneinander. Die Auslenkung u der beiden gegeneinander bewirkt eine Flächenladung des Überhangs und damit ein elektrisches Feld.

13.4.2 Longitudinale Schwingungen des Elektronengases: Plasmonen

Im Gas freier Elektronen sind longitudinale Schwingungen möglich, die allerdings nicht an elektromagnetische Wellen ankoppeln. Das liegt daran, dass die Felder senkrecht aufeinander stehen. Ein Durchstrahlen von Metallfilmen mit Elektronen führt zur Anregung von Plasmaschwingungen. Im Grenzfall $k \rightarrow 0$ schwingen alle Elektronen und Ionen gegeneinander und es baut sich eine Auslenkung u wie in Abbildung 92 auf. An den Rändern der Probe baut sich durch den Überhang der durch die Auslenkung entsteht eine Flächenladung auf.

Die Flächenladung verursacht ein elektrisches Feld

$$E = \frac{neu}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} \quad (13.67)$$

ϵ_∞ berücksichtigt auch die Polarisierbarkeit der Rumpf-Elektronen. Die Bewegungsgleichung der freien Elektronen (ohne Dämpfung) lautet

$$nm\ddot{u}(t) = -neE(t) = -\frac{n^2 e^2 u(t)}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} \quad (13.68)$$

oder

$$\ddot{u} + \omega_p^2 u = 0.$$

Dies entspricht einem harmonischer Oszillator mit der Plasmafrequenz ω_p . Die gleiche Schwingungsfrequenz erhält man auch aus (13.62) mit $\varepsilon(\omega = \omega_p) = 0$. Wie bei den Phonon-Polaritonen stellt auch hier die Frequenz der longitudinalen Schwingung eine untere Grenze für die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen dar.

Die Plasmaschwingungen sind kohärente, kollektive Anregungen aller Elektronen des Fermigases. Die Anregungen sind quantisiert mit $\hbar\omega_p$ und werden Plasmonen genannt.

14 Nanostrukturen

14.1 Einleitung

In niederdimensionalen Systemen ist die Ausdehnung des Systems entweder in einer, in zwei oder in drei zueinander orthogonalen Richtungen eingeschränkt. Man unterscheidet daher zwischen drei verschiedenen Gruppen von Strukturen. Ist das System nur in einer Richtung eingeschränkt, so spricht man von Quantenfilmen (2D-Struktur). Wir haben bereits einige Vertreter dieser Gruppe in Form von Halbleiter-Heterostrukturen, wie z.B. AlGaAs/GaAs/AlGaAs, kennen gelernt. Ein weiterer Vertreter dieser Gruppe sind die Graphene. Ein in zwei Dimensionen eingeschränktes System nennt man Quantendraht (1D-Struktur). Quantendrähte sind z.B. Halbleiter-Heterostrukturen, Nanoröhrchen aus Kohlenstoff oder leitfähige Polymere. Ist ein System in drei Dimensionen eingeschränkt bleibt nur noch ein einziger Punkt im Raum übrig an dem es sich befinden kann. Diese nulldimensionalen Systeme nennt man Quantenpunkte. In Halbleiter-Heterostrukturen entstehen „Quantum dots“ entweder selbstorganisiert oder chemisch synthetisiert. Quantenpunkte können auch in der Form von metallischen Nanoteilchen auftreten.

Im Folgenden beschränken wir uns auf Nanostrukturen, die aus eingeschränkten periodischen Festkörpern erzeugt werden.

Herstellungstechniken

Die Herstellung von Nanostrukturen gliedert sich in zwei Kategorien. Beim Top-down-approach dienen große Strukturen als Ausgangspunkt. Mit Hilfe von lithographischen Techniken und Ätztechniken werden im Nanomaßstab Strukturen erzeugt. Damit sind Strukturgrößen im Bereich von 30 nm bis 50 nm erzielbar. Der Bottom-up-approach nutzt Wachstum und Selbstorganisation aus, um Nanostrukturen aus atomaren und molekularen Vorläuferprodukten aufzubauen. Die Strukturgrößen liegen im Bereich von 50 nm.

Eine Herausforderung ist die Verbindung beider Techniken. Dies erlaubt die Herstellung von komplexen Systemen auf allen Längenskalen.

Eine Reduktion der Dimensionalität führt natürlich zu einer Änderung der physikalischen Eigenschaften der Systeme. Dies beinhaltet optische, magnetische, elektrische und thermische Eigenschaften.

Oberflächeneffekte

Wir bilden das Verhältnis der Zahl der Atome an der Oberfläche zu der im Volumen, z.B. für eine Kugel mit Radius r und Atomabstand a

$$\frac{N_0}{N_V} = \frac{4\pi r^2}{a^2} \cdot 3a^3 \cdot 4\pi r^3 = \frac{3a}{r} \quad (14.1)$$

Bei einem Radius von $r = 6a \sim 1 \text{ nm}$ ist bereits die Hälfte aller Atome an der Oberfläche. Eine mögliche Anwendung ist die Gasspeicherung, dabei wird ein Gasmolekül an der Oberfläche absorbiert. Eine andere Anwendung ist die Katalyse. Die Oberfläche hat einen drastischen Einfluss auf die Stabilität der Nanoteilchen da dort die Bindungsenergie reduziert ist. Die Schmelztemperatur der Nanoteilchen ist geringer.

Auf Langenskalen von Nanometern sind Quantisierungseffekte relevant. Fundamentale elektronische und vibronische Anregungen sind quantisiert und prägen damit die wichtigsten Eigenschaften von nanostrukturierten Materialien. Ein typischer Größenbereich ist 1 nm bis 100 nm.

Quantenbeschränkung

Nach der Heisenbergschen Unschärferelation gilt

$$\Delta p_x \approx \frac{\hbar}{\Delta x}.$$

Die Beschränkung in x -Richtung verleiht dem Teilchen eine zusätzliche Energie

$$E_{\text{Confinement}} = \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2}.$$

Diese Confinement-Energie wird signifikant, wenn sie vergleichbar mit der kinetischen Energie des Teilchens auf Grund seiner thermischen Bewegung in x -Richtung wird.

$$E_{\text{Confinement}} \approx \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} > \frac{1}{2} k_B T.$$

Folglich sind Quantengrößeneffekte wichtig

$$\Delta x \leq \sqrt{\frac{\hbar^2}{m k_B T}},$$

$$\Delta x \leq \frac{\hbar}{p_x} = \lambda_{\text{de Broglie}}.$$

14.2 Abbildungstechnik

Es gibt zwei Gruppen von Abbildungstechniken. Zum einen gibt es die *Fokaltechniken* bei denen Sondenteilchen mit Linsen auf die Probe fokussiert werden. Die optische Auflösung ist entweder durch die Heisenbergsche Unschärferelation oder äquivalent durch die Beugung begrenzt. Es gilt für die Auflösung d

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

mit der numerischen Apertur $\sin \theta$ und der Wellenlänge λ des verwendeten Teilchens.

Zur anderen Gruppe gehören die *Rastertechniken*. Bei der Rastersondentechnik wird eine winzige Sonde ganz nahe an die Probe gebracht und damit die Oberfläche abgetastet. Die Auflösung wird durch die effektive Reichweite der Wechselwirkung zwischen der Sonde

und der zu untersuchenden Struktur bestimmt. Zusätzlich zur Abbildung liefern Raster- und Fokaltechniken Informationen über elektrische, vibronische, magnetische und optische Eigenschaften.

Eine wichtige Rastertechnik ist die Elektronenmikroskopie, von der es verschiedene Realisierungen gibt. Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchdringt ein Elektronenstrahl die Probe und wird dahinter auf eine Detektorplatte fokussiert. Um eine Näherung für die Auflösungsgrenze zu ermitteln beginnen wir mit Abbes Gesetz

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} .$$

Für die Wellenlänge setzen wir die de-Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/(m_e v)$ des Elektrons ein. Die Geschwindigkeit v des Elektrons ist als Funktion der Beschleunigungsspannung V der Elektronenquelle durch den Energieerhaltungssatz $q_e V = m_e v^2/2$ gegeben. Damit erhalten wir $\lambda = h/\sqrt{2m_e q_e V} \approx 1.23 \text{ nm}/\sqrt{V}$. Somit gilt

$$d \approx \frac{0.6 \text{ nm}}{\sin \theta \sqrt{V}} .$$

Linsenfehler begrenzen die Auflösung praktisch zu $d \sim 0.1 \text{ nm}$.

Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) unterscheidet sich von der TEM dahingehend, dass der Elektronenstrahl die Probe nicht durchdringen muss. Die Energie der Elektronenstrahlen sind im Bereich von 100 V bis 100 kV. Es erfolgt die Detektion der rückgestreuten Elektronen und der Sekundärelektronen. Die Auflösung ist dabei 1 nm.

Für die optische Spektroskopie verwendet man ein herkömmliches Mikroskop. Dieses arbeitet im Bereich sichtbaren Lichts weshalb die Auflösung bei 200 nm bis 400 nm liegt. Einzelne Nanostrukturen können anhand verschiedener Effekte untersucht werden, wie Lichtstreuung, Absorption oder Lumineszenz. Voraussetzung ist, dass man ein einzelnes Objekt im Gesichtsfeld des Mikroskops hat.

In Dipolnäherung erhalten wir durch Fermis Goldene Regel die Übergangswahrscheinlichkeit für die Absorption

$$W_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle j | \mathbf{e} \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | i \rangle|^2 \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) \quad (14.2)$$

und für die Emission

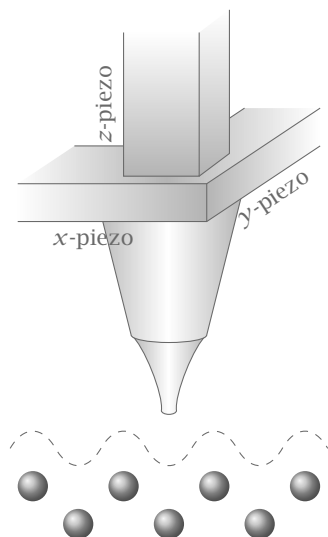
$$W_{j \rightarrow i} = \underbrace{\frac{2\pi}{\hbar} |\langle j | \mathbf{e} \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_j + \hbar\omega)}_{\text{stimulierte Emission}} + \underbrace{\frac{4\alpha\omega_{ji}^3}{c^2} |\langle j | \mathbf{r} | i \rangle|^2}_{\text{spontane Emission}} \quad (14.3)$$

mit der Feinstrukturkonstante α und der Bohrschen Frequenz $\omega_{ji} = (E_j - E_i)/\hbar$.

Beispiele zu Rastersondentechniken

Bei Rastersondentechniken wird eine Sonde nahe an die Oberfläche gebracht und an ihr entlang gezogen. Die Wechselwirkung der Sonde mit der Oberfläche lässt Rückschlüsse auf die Topographie zu.

Beim Rastertunnelmikroskop (STM) wird eine Spitze bis auf ca. 1 nm in die Nähe der Probe gebracht. Piezoelektrische Elemente bestimmen die Position der Spitze bis auf wenige



► 93 Schemazeichnung eines Rastertunnelmikroskops (STM).

Picometer genau, siehe dazu auch Figur 93. Die Probe wird auf die Spannung V gelegt und der Tunnelstrom I der zwischen Spitze und Probe fließt wird gemessen. Der Strom ist proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit

$$T \sim \exp\left(-2z\sqrt{2m\phi/\hbar^2}\right) \quad (14.4)$$

dabei ist z der Abstand zwischen Spitze und Probe (1 nm), ϕ ist die effektive Barrierenhöhe des Tunnelprozesses und m die Masse des Elektrons. Im Rückkopplungsmodus wird der Strom I durch die Änderung der Spitzenhöhe z konstant gehalten (≤ 1 nm). Man erhält so Informationen über die Topologie der Oberfläche. Mit dem STM können außerdem Atome manipuliert werden. Der STM-Tunnelstrom I liefert als Funktion der Vorspannung V räumliche und spektroskopische Informationen. Bei $T = 0$ K ist die Ableitung des Tunnelstroms nach der Vorspannung

$$\frac{dI}{dt} \sim T \sum_j |\psi_j(\mathbf{r}_t)|^2 \delta(E_F + eV - E_j). \quad (14.5)$$

Die Ableitung ist proportional zur Zustandsdichte der tunnelnden Elektronen bei der Energie $E_F + eV$, gewichtet mit der Dichte ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort \mathbf{r}_t der STM-Spitze.

Bei der Rasterkraftmikroskopie (AFM) wird die Kraft zwischen Spitze und Probe gemessen und ist damit geeignet für leitende und isolierende Proben. Die Spitze ist auf einem elastischem Cantilever angebracht, dessen Auslenkung Δz mit einem Laser gemessen wird. Im Kontaktmodus wird die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche gebracht und an der Oberfläche entlang gezogen. Die Auslenkung ist proportional zur Kraft

$$F = C\Delta z$$

und liefert so Informationen über die Topographie. Es gibt auch einen kontaktfreien Modus (tapping mode) bei dem Informationen über langreichweitige Kräfte zwischen Probe und Spitze gesammelt werden. Der Cantilever oszilliert nahe seiner Resonanzfrequenz ω_0 knapp über der Probe, angetrieben durch eine Kraft mit der Amplitude F_ω . Dies entspricht einem getriebenen harmonischen Oszillator

$$|z_\omega| = \frac{F_\omega}{C} \frac{\omega_0^2}{\left[(\omega^2 - \omega_0^2) + \left(\frac{\omega\omega_0}{Q} \right) \right]^{1/2}} \quad (14.6)$$

mit der Güte Q der Resonators und der Kraftkonstante C des Oszillators.

Bei der Resonanzfrequenz $\omega = \omega_0$ ist die Auslenkung z_ω um Q -mal größer als bei niedrigen Frequenzen. Damit ist die Detektion von sehr kleinen Kräften möglich. Mögliche Kräfte zwischen Spitze und Probe sind van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte oder auch magnetische Kräfte. Die Wechselwirkung verschiebt die Resonanzfrequenz ω_0 und/oder modifiziert Q . Diese Änderung wird aufgezeichnet.

14.3 Zustandsdichten

Die Zustandsdichte im reziproken Raum ist gegeben durch das Volumen im Realraum geteilt durch das Volumen im k -Raum. Für die unterschiedlich dimensionalen Fälle ergibt sich damit

$$D_k^{0D} = \delta(k - k_0) \quad (14.7)$$

$$D_k^{1D} = \frac{L}{2\pi} \quad (14.8)$$

$$D_k^{2D} = \frac{A}{4\pi^2} = \frac{L^2}{4\pi^2} \quad (14.9)$$

$$D_k^{3D} = \frac{V}{(2\pi)^3} = \frac{L^3}{8\pi^3} \quad (14.10)$$

Generell ist die Zustandsdichte definiert als

$$D(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \omega(\mathbf{k})) .$$

Diese Summe kann man in ein Integral überführen nach der Regel

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{L^d}{(2\pi)^d} \int d^d k .$$

In drei Dimensionen ergibt sich damit

$$D^{3D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta(\omega - \omega(\mathbf{k})) d^3 k .$$

Eine Eigenschaft der Delta-Distribution ist

$$\int \delta(g(x)) dx = \sum_n \int \frac{\delta(x - x_n)}{|g'(x_n)|} dx = \sum_n \frac{1}{|g'(x_n)|} .$$

Sind die Nullstellen kontinuierlich verteilt, so kann man diese Summe in ein Integral überführen

$$\int \delta(g(\mathbf{k})) d^3k = \int_{S_n} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}_n} g(\mathbf{k}_n)|} d\mathbf{k}_n \quad \text{mit} \quad S_n = \{\mathbf{k}_n : g(\mathbf{k}_n) = 0\} .$$

Wenden wir dies auf unsere Zustandsdichten an und nehmen an, dass

$$\omega(\mathbf{k}) = v_g |\mathbf{k}| ,$$

sodass $|\nabla_{\mathbf{k}_n} g(\mathbf{k}_n)| = v_g$ ist, so erhalten wir

$$D^{3D}(\omega) d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} d\omega \int \delta(\omega - \omega(\mathbf{k})) d^3k \stackrel{(6.2)}{=} \frac{V}{(2\pi)^3} d\omega \int \frac{dS_\omega}{v_g} \quad (14.11)$$

wobei S_ω die Fläche ist auf der $\omega = \omega(\mathbf{k})$.

In isotropen Festkörpern ist die Oberfläche konstanter Frequenz eine Kugelfläche auf der die Gruppengeschwindigkeit konstant ist.

$$D^{3D}(\omega) d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} d\omega \frac{4\pi k^2}{v_g} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{k^2}{v_g} d\omega \sim k^2 \quad (14.12)$$

$$D^{2D}(\omega) d\omega = \frac{A}{(2\pi)^2} d\omega \frac{2\pi k}{v_g} = \frac{A}{2\pi} \frac{k}{v_g} d\omega \sim k \quad (14.13)$$

$$D^{1D}(\omega) d\omega = \frac{L}{2\pi} d\omega \frac{2}{v_g} = \frac{L}{\pi v_g} d\omega \sim 1 \quad (14.14)$$

Spezifische Wärme in Nanostrukturen

In drei Dimensionen gilt das Debyesche T^3 -Gesetz mit der Debye-Temperatur Θ

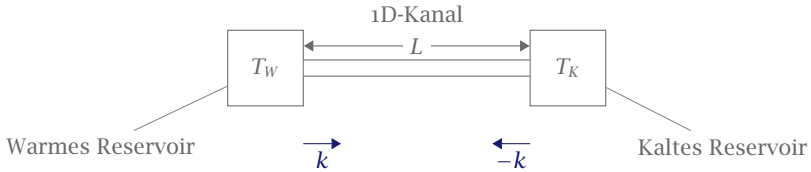
$$C_V \sim \begin{cases} T^3 & T < \Theta \\ C_V = \text{const} & T \gg \Theta \end{cases} .$$

Typische Energien der quantisierten Schwingungsmoden sind bei Zimmertemperatur kleiner als $k_B T$, die Ausnahme sind aller kleinste Strukturen. Schwingungen sind auch in Richtung eingeschränkter Probendimension angeregt. Die thermischen Eigenschaften von Nanostrukturen und großen Proben sind ähnlich.

Bei tiefen Temperaturen, also $k_B T < \hbar \omega_{\text{phonon}}$ sind die Schwingungsanregungen in Richtung der eingeschränkten Geometrie eingefroren (für die Rechnung mit der 1D und 2D Zustandsdichte siehe Kapitel 6). Die Wärmekapazität ergibt sich dann zu

$$2D: C_V \sim T^2$$

$$1D: C_V \sim T$$



► 94 Schematischer Verlauf eines eindimensionalen Leiters der Länge L . Wärme wird über den eindimensionalen Kanal vom warmen Reservoir ins kalte transportiert. Die Pfeile mit k und $-k$ stellen gegenläufig propagierende Phononen dar.

Wärmetransport in eindimensionalen Strukturen

Der Energiefluss von der warmen zur kalten Seite durch die Probe in Abbildung 94 ist gegeben durch

$$J = \frac{1}{L} \sum_k \hbar \omega_k v_k . \quad (14.15)$$

Dabei ist v_k die Gruppengeschwindigkeit der Phononen. Die Summe läuft über alle thermisch angeregten Phononen.

Wir können die Summe auf ein Integral über alle Zustände erweitern, müssen dann aber die mittleren Besetzungen der Phononen abhängig von der Temperatur und deren Zustandsdichte berücksichtigen.

$$J = \frac{1}{L} \sum_i \int_0^\infty D_i^{1D} \hbar \omega_i v_{g,i} [\langle n_W(\omega, T) \rangle - \langle n_K(\omega, T) \rangle] dk \quad (14.16)$$

Der Index i steht für den Phononenzweig. D^{1D} ist die eindimensionale Zustandsdichte und $v_{g,i}$ die Gruppengeschwindigkeit der Phononen. Die Verteilungsfunktion ist gegeben durch die Bose-Einstein-Statistik

$$\langle n(\omega, T) \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} .$$

Wir machen nun den Übergang von k nach ω . Dabei wird nur eine Mode betrachtet.

$$J = \frac{1}{L} \frac{L}{2\pi} \int_0^\infty \hbar \omega v_g \underbrace{\frac{\partial n}{\partial T} \Delta T}_{(*)} \underbrace{\frac{dk}{d\omega}}_{v_g} d\omega , \quad (14.17)$$

wobei $(*)$ der erste Term der Taylorentwicklung ist. Um das Integral berechnen zu können substituieren wir $x = \beta \hbar \omega$.

$$G = \frac{J}{\Delta T} = \frac{k_B^2 T}{h} \sum_i \int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \sum_i \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{h} = N_i G_0 . \quad (14.18)$$

Da der Verbindungssteg vier verschiedene Schwingungen ausführen kann, nämlich eine Dilatations-, eine Torsions- und zwei Biegeschwingungen ist $N_i = 4$. Jede Mode liefert denselben Leitwert.

$$G_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h} = (9.46 \cdot 10^{-13} \text{ WK}^{-2}) T \quad (14.19)$$

Bemerkung: Im allgemeinen Fall muss man noch den Transmissionskoeffizienten τ , der die Kopplung zwischen Verbindungssteg und Wärmebad charakterisiert berücksichtigen

$$G_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h} \tau \quad (14.20)$$

Die Eindimensionalität ist beobachtbar:

$$\lambda_{\text{therm}} \geq \text{Querdimension der Probe} .$$

Nebenrechnung: Für die Energie von Schwingungen gilt

$$E = h\nu = h \frac{v_{\text{ph}}}{\lambda} .$$

Die thermische Energie ist gegeben durch

$$E_{\text{therm}} = k_B T .$$

Gleichsetzen der beiden und Umstellen nach T liefert

$$\Rightarrow T = \frac{h v_{\text{ph}}}{\lambda k_B} .$$

Angenommen der Steg über den die Wärme fließt ist schmaler als $\lambda/2$, dann folgt für die kritische Temperatur

$$w < \frac{\lambda}{2} \text{ Stegbreite} \Rightarrow T_c \leq \frac{h v_{\text{ph}}}{2\lambda k_B} .$$

Für einen Steg der Breite $w = 200 \text{ nm}$ und eine Phasengeschwindigkeit der Phononen $v_{\text{ph}} = 6000 \text{ m s}^{-1}$ folgt für die kritische Temperatur $T_c \approx 0.8 \text{ K}$. ~

14.4 Elektronische Zustandsdichten

Für freie Elektronen gilt

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m}$$

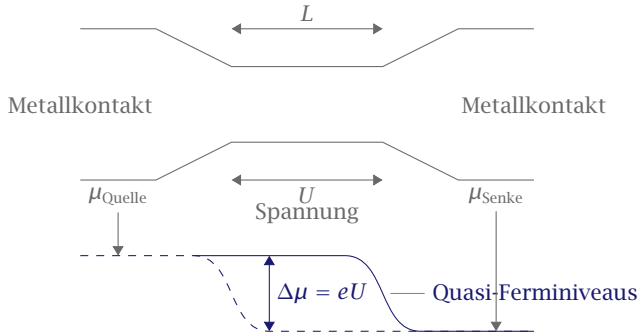
mit (14.12) wäre die dreidimensionale Zustandsdichte

$$D^{3D}(E) dE = \frac{V}{2\pi^2 \hbar} \frac{k^2}{v_g} dE$$

$$D^{3D}(E) = \frac{(2m)^{3/2} \sqrt{E}}{4\pi^2 \hbar^3} V .$$

Für die Zustandsdichte pro Volumen unter Beachtung des Spins gilt also

$$D^{3D}(E) = \frac{(2m)^{3/2} \sqrt{E}}{2\pi^2 \hbar^3} . \quad (14.21)$$



► 95 Schematische Darstellung eines eindimensionalen Leiters. Der Verlauf des Fermi-Niveaus für die Elektronen der Quelle ist durchgezogen, für die Elektronen der Senke gestrichelt dargestellt.

Die analoge Überlegung gilt für zwei, eine und null Dimensionen. Mit (14.13) und (14.14):

$$D^{2D}(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \quad (14.22)$$

$$D^{1D}(E) = \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \quad (14.23)$$

$$D^{0D}(E) = 2\delta(E - E_0) \quad (14.24)$$

Ein Beispiel für ein zweidimensionales System wäre ein Metallfilm der Dicke d in z -Richtung. Für ein Elektron in diesem System wählt man für die Lösung der Schrödingergleichung den Ansatz

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}} \underbrace{\sin\left(\frac{j\pi z}{d}\right)}_{\text{stehende Welle}} \underbrace{e^{ik_x x} e^{ik_y y}}_{\text{ebene Welle}}.$$

Aus den Randbedingungen folgt, dass sich in z -Richtung eine stehende Welle mit Wellenlänge $\lambda_z = 2d/j$ bilden muss, wobei $j \in \mathbb{N}$ als Subbandindex bezeichnet wird.

Die Energieeigenwerte sind

$$E = \frac{j^2 \hbar^2}{8md^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_j + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (14.25)$$

mit \mathbf{k} in der x - y -Ebene, also $k^2 = k_x^2 + k_y^2$.

14.5 Elektrischer Transport in einer Dimension – Leitfähigkeitsquantisierung

Auf Grund von zunehmender Miniaturisierung von Bauelementen ist dieser Effekt auch von technologischer Bedeutung.

Ein Metallleiter hat eindimensionale Eigenschaften, wenn die Fermi-Wellenlänge λ_F in der Größenordnung des Durchmessers des Drahtes liegt, dabei ist bei Metallen typischerweise

$\lambda_F = 5 \text{ \AA}$. Eine weitere Annahme ist, dass die mittlere freie Weglänge größer als die Länge der Probe ist, sodass es keine Streuprozesse gibt. Der Transport ist dann ballistisch. Es findet kein Spannungsabfall entlang des Leiters statt, jedoch beim Übergang zu den Elektroden.

Die Berechnung des Stromtransportes erfolgt analog zur thermischen Leitfähigkeit in einer Dimension. Wir gehen zunächst davon aus, dass der Kanal nur einen transversalen Energieeigenwert $E_{i,j}$ zulässt. Für den Stromtransport entlang des Kanals gilt analog zu (14.15)

$$I = \frac{1}{L} \sum_k e v_k = \frac{1}{L} \int D_k^{1D} e v(\mathbf{k}) \left[f\left(E + \frac{eU}{2}\right) - f\left(E - \frac{eU}{2}\right) \right] dk. \quad (14.26)$$

Mit der Beziehung

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$$

kann man das Integral von k auf E umschreiben. Wir setzen außerdem $D^{1D}(k) = L/\pi$ ein

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{L} \frac{L}{\pi} \int_0^\infty e \frac{dE}{dk} dk \frac{1}{\hbar} \left[f\left(E + \frac{eU}{2}\right) - f\left(E - \frac{eU}{2}\right) \right] \\ &= \frac{2\pi}{L} \int_0^\infty \underbrace{\left[f\left(E + \frac{eU}{2}\right) - f\left(E - \frac{eU}{2}\right) \right]}_{eU} dE \\ &= \frac{2e^2}{h} U \end{aligned}$$

Die Klammer entspricht nur dann eU , wenn der Übergang zu den Anschlusselektroden kurz gegenüber L ist, vergleiche dazu am besten Abbildung 95.

Damit gilt für den elektrischen Leitwert

$$G_Q = \frac{I}{U} = \frac{2e^2}{h}$$

und für den elektrischen Widerstand

$$R_Q = \frac{h}{2e^2}.$$

Daran sehen wir, dass ein perfekt durchlässiger eindimensionaler Leiter einen endlichen Leitwert hat, der sich durch fundamentale Konstanten ausdrücken lässt. Wir bezeichnen diese beiden Werte als *Leitwertquantum*, bzw. *Widerstandsquantum*.

Index

— A —

Abrikosov-Struktur, 76
Absorption
 direkt, 31
 indirekt, 32
Akzeptor, 36

— B —

Berry-Phase, 24
Blochfrequenz, 4
Blochoszillation, 3
Blochsches $T^{3/2}$ -Gesetz, 98
Boltzmann-Gleichung in
 Relaxationszeitnäherung
 linearisiert, 9
Boltzmann-Gleichung in
 Relaxationszeitnäherung, 9
Brillouin-Funktion, 86

— C —

Chemische Verschiebung, 108
Chemische Äquivalenz, 112
Curie-Gesetz, 86
Curie-Konstante, 91
Curie-Weiss-Gesetz, 91

— D —

Depolarisationsfeld, 123
Diffusionsspannung, 42
Diffusionsstrom, 46
Donator, 36

— E —

effektive Masse, 1
Elektronenaffinität, 50
Element-Halbleiter, 29
ENDOR, 116
Energielücke, 64
Extremalbahnen, 13
Exziton, 134, 137

— F —

Feldstrom, 46

Fermi-Dirac-Statistik, 8
Ferroelektrizität, 133
Fokaltechniken, 144
Frenkel-Exzitonen, 134

— H —

Halbleiter-Heterostrukturen, 51
Hall-Feld, 19
Hall-Konstante, 19
Hall-Widerstand, 18

— I —

Intrinsischer Bereich, 39
Isotopieeffekt, 60

— J —

Josephson-Gleichstrom-Effekt, 74
Josephson-Wechselstrom-Effekt, 74

— K —

Kondensationsenergie, 75
Kramers-Kronig-Relation, 122
Kristall-Feld, 124

— L —

Landé-Faktor, 85
Leitwertsquantum, 152
Lorentz-Feld, 123
Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung, 129

— M —

Magnetische Äquivalenz, 112
Majoritätsladungsträger, 43
Massenwirkungsgesetz, 34
Meißner-Ochsenfeld-Effekt, 58
Minibänder, 52
Minoritätsladungsträger, 43
Mott-Wannier-Exzitonen, 134

— O —

ODMR, 118
Ohmscher Kontakt, 50

— P —

Paraelektrizität, 133

- Piezoelektrizität, 133
- Plasmafrequenz, 140
- Polarisationskatastrophe, 133
- Q —
- Quanten-Hall-Effekt, 20
- R —
- Randkanal, 21
- Randkanal-Bild, 21
- Rastertechniken, 144
- Raumladung, 45
- Relaxationszeitnäherung, 8
- RKKY-Wechselwirkung, 94
- S —
- Schottky-Barriere, 51
- Schottky-Kontakt, 50
- Schottky-Modell, 45
- Shubnikov-de-Haas-Oszillationen, 20
- Shubnikov-Phase, 75
- Strom-Spannungs-Kennlinie, 49
- Störstellenschöpfung, 38
- Störstellenreserve, 38
- Superaustausch, 94
- U —
- Übergitter, 52
- V —
- Verarmungszone, 45
- Verbindungs-Halbleiter, 31
- Verdrängungsarbeit, 75
- W —
- Widerstandsquantum, 152
- Z —
- Zener-Durchbruch, 49
- Zyklotronfrequenz, 12

Literatur

- [1] H. Haken. *Quantenfeldtheorie des Festkörpers*. 1. Aufl. B.G. Teubner, 1973. ISBN: 978-3-519-03025-X.
- [2] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2007. ISBN: 978-3-486-57562-0.
- [3] K. von Klitzing, G. Dorda und M. Pepper. „New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance“. *Phys. Rev. Lett.* 45 (6 Aug. 1980), S. 494-497.
- [4] Y. Ando. „Topological Insulator Materials“. *Journal of the Physical Society of Japan* 82.10 (2013), S. 102001.
- [5] D. J. Thouless et al. „Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential“. *Phys. Rev. Lett.* 49 (6 Aug. 1982), S. 405-408.
- [6] B. A. Bernevig und T. L. Hughes. *Topological Insulators and Topological Superconductors*. 1. Aufl. Princeton University Press, 2013.
- [7] R. Gross und A. Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012. ISBN: 978-3-486-71294-0.
- [8] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik – Einführung in die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2009. ISBN: 978-3-540-85795-2.
- [9] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. 5. Aufl. Springer Verlag, Okt. 2005. ISBN: 3-540-30314-6.
- [10] H. Haken und H. C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik*. 8. Aufl. Springer Verlag, 2004. ISBN: 978-3-642-62142-0.
- [11] C. Kittel und S. Hunklinger. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2013. ISBN: 978-3-486-59755-4.
- [12] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer, 2010. ISBN: 978-3-642-03910-2.