

4. Gitterschwingungen und Phononen

4.1. Die eindimensionale Kette

4.1.1. Gekoppelte Schwingungen

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

Wir diskutieren dies im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung, d.h. wir betrachten die Bewegung der Kerne in einem effektiven Potenzial, welches durch die Abhängigkeit der elektronischen Energie von den Kern-Koordinaten gegeben ist. Die rücktreibende Kraft des Potenzials führt dann zu einer Oszillationsbewegung. Das Potenzial ist gegeben durch die Bindungsenergie des Systems, d.h. durch die kinetische Energie der Elektronen, der Anziehung zwischen den Kernen und Elektronen, sowie der Abstoßung zwischen Elektronen und zwischen Kernen.

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

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

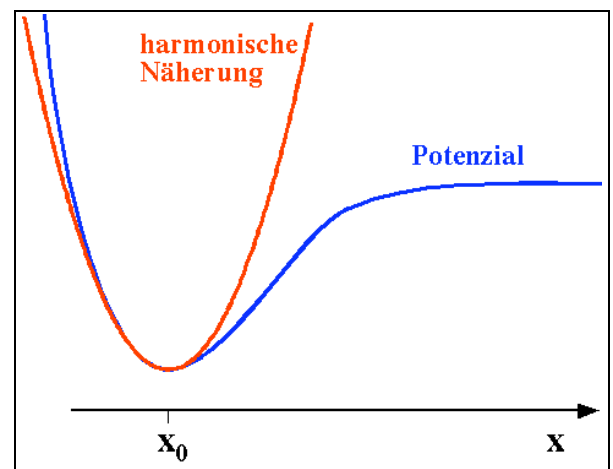
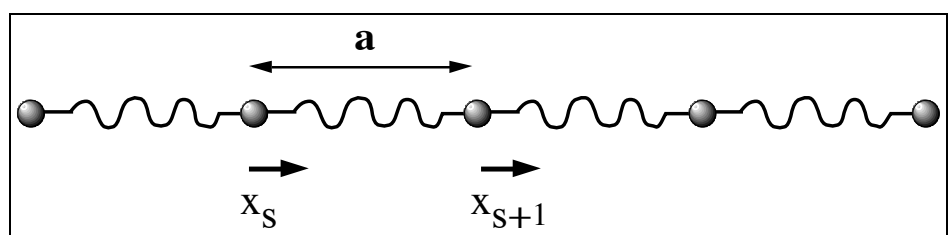
wobei x die Auslenkung aus der Ruhelage x_0 bezeichnet. Die Ruhelage ist aber gerade dadurch definiert, dass der lineare Term verschwindet, sodass gilt $U_1 = 0$. Die Kraft, welche auf das Atom wirkt ist demnach

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

Diese Form entspricht dem Hooke'schen Gesetz.

In einem Festkörper sind die Auslenkungen der einzelnen Atome nicht unabhängig voneinander: die Auslenkung eines Atoms erzeugt auch eine Kraft auf die benachbarten Atome.

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



eindimensionale Kette. Die darin enthaltenen Atome seien über Federn aneinander gekoppelt, wobei wir nur Kräfte zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigen. Dadurch ist die Kraft, die auf ein Atom wirkt, nicht nur von seiner eigenen Position, sondern auch von der seiner Nachbaratome abhängig; man erhält eine Reihe von gekoppelten Oszillatoren. Für eine einatomige Basis, d.h. eine Kette aus identischen Atomen, lautet die Bewegungsgleichung

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

wobei C die Kraftkonstante und M die atomare Masse beschreibt.

Da ein Atom mehrere nächste Nachbarn besitzt wirkt die Auslenkung eines Atoms aus der Ruhelage immer auch auf mehrere andere Atome. Dies führt dazu, dass die Auslenkung nicht auf einem Atom lokalisiert bleiben kann. Mathematisch hat man ein System von N gekoppelten Differentialgleichungen (pro Freiheitsgrad). Um diese zu lösen muss man die Eigenmoden bestimmen.

Wir suchen jetzt die Eigenfunktionen dieser Bewegungsgleichungen, also diejenigen Lösungen, die eine harmonische Zeitabhängigkeit aufweisen. Wir machen den Ansatz

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

also eine harmonische ebene Welle mit Wellenvektor k , Amplitude X_0 und Kreisfrequenz ω . a bezeichnet den Abstand zwischen nächsten Nachbarn und $s a$ die Ruhelage des Atoms mit Index s .

4.1.2. Normalkoordinaten und Dispersionsrelation

Die neu eingeführten Variablen beziehen sich nicht mehr auf einzelne Atome, sondern auf die Gesamtheit der Atome. Sie zeichnen sich durch ihre harmonische Zeitabhängigkeit aus und werden als Normalkoordinaten bezeichnet.

Offenbar ist

$$x_{s-1} = x_s \exp(-i k a) \qquad x_{s+1} = x_s \exp(i k a) .$$

Durch Einsetzen von x_{s-1} , x_s , x_{s+1} in die Bewegungsgleichung erhalten wir

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

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

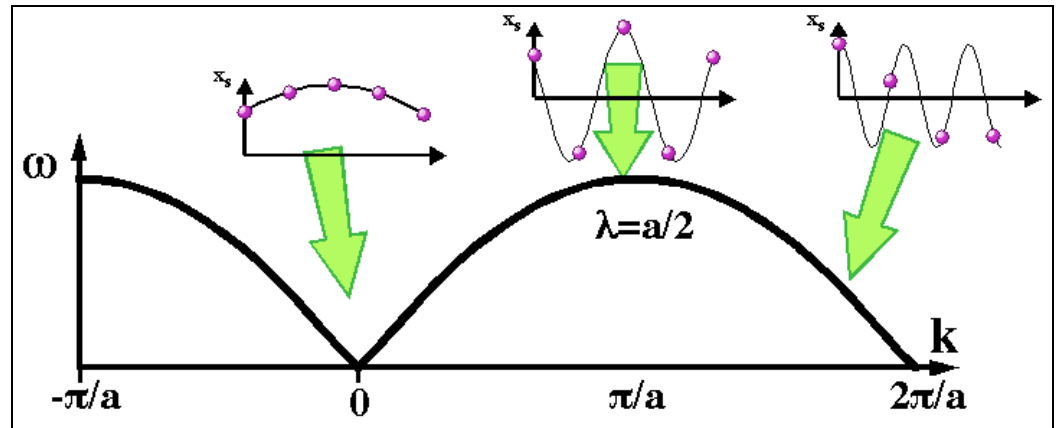
$$\omega^2 = 2(C/M)(1 - \cos(k a)) = 4(C/M) \sin^2(ka/2) .$$

Daraus erhalten wir

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

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

Die Beziehung zwischen dem Wellenvektor k und der Schwingungsfrequenz ω , welche als Dispersionsrelation bezeichnet wird, ist in der nebenstehenden Figur eingezeichnet. Für kleine Wellenvektoren, also große Wellenlängen geht die Frequenz gegen Null. Im linearen Bereich gilt:



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

d.h. die Frequenz ist direkt proportional zum Wellenvektor.

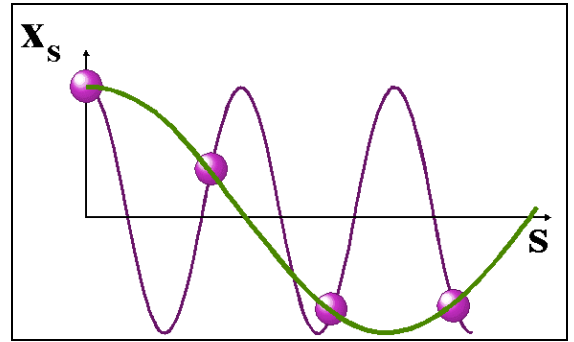
Die Phasendifferenz zwischen benachbarten Atomen beträgt $\exp(-i k a)$. Für kleine Wellenzahlen ist somit die Phasendifferenz klein, d.h. benachbarte Atome schwingen hier praktisch in Phase

Anders sieht es beim Wellenvektor $k = \pi/a$ aus. Hier ist $\exp(-i k a) = -1$, d.h. benachbarte Atome schwingen in Gegenphase. Die Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k = 2a$ entspricht der doppelten Länge der Einheitszelle, d.h. übernächste Nachbarn schwingen in Phase.

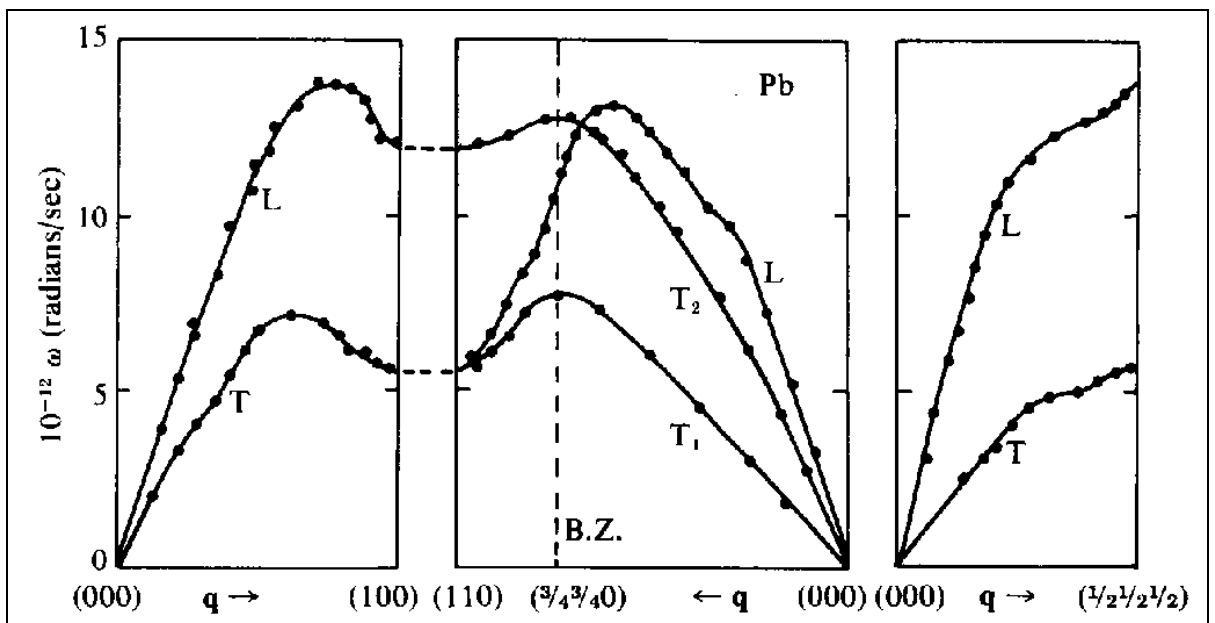
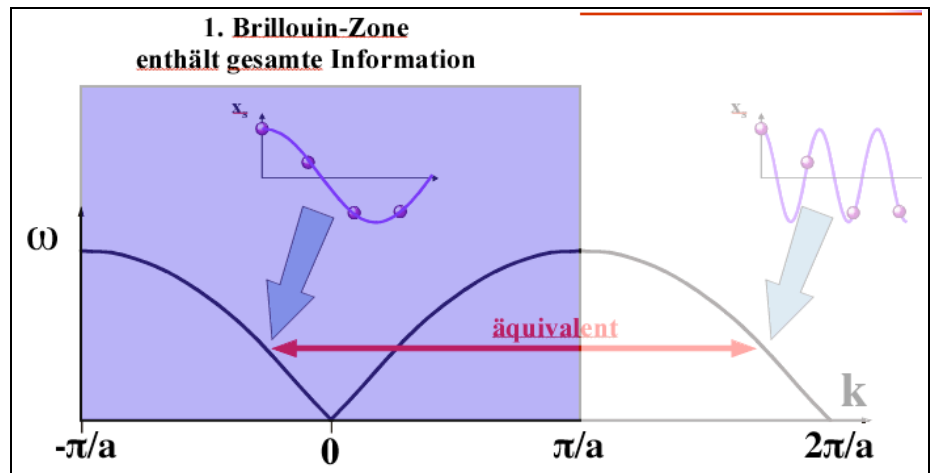
4.1.3. Brillouin-Zone

Wenn wir zu noch größeren Wellenvektoren, also kürzeren Wellenlängen gehen, so wird die Auslenkungsdifferenz zwischen benachbarten Atomen wieder kleiner. Dies äußert sich auch in der Frequenz, wie man in der Dispersionsrelation erkennen kann. Offenbar ist die Frequenzabhängigkeit periodisch in k , mit Periode $2\pi/a$. Dies liegt daran, dass wir die Auslenkung von Kernen, also diskreten Punktpartikeln betrachten.

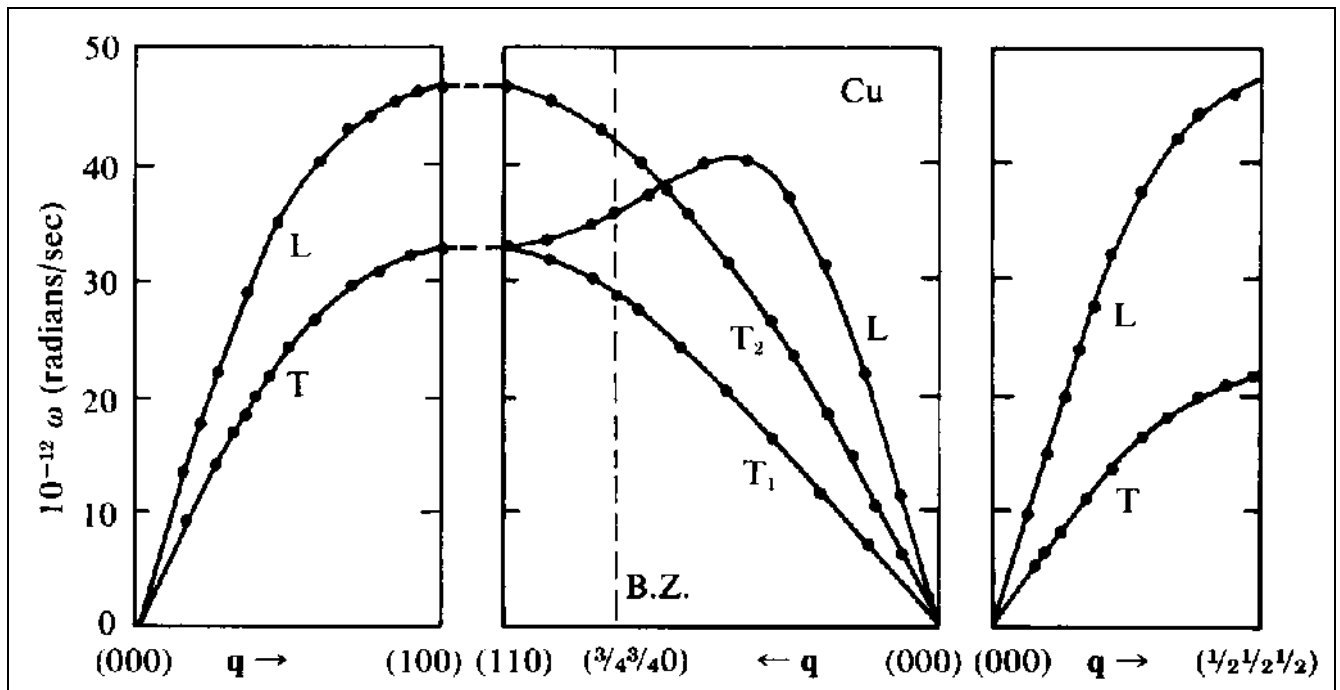
Da die Amplitude der Schwingung nur an den Kernorten definiert ist, ist es physikalisch nicht möglich, Schwingungen zu unterscheiden, deren Wellenvektor sich um $2\pi/a$ unterscheidet. Anders ausgedrückt: die Position eines Atoms mit einer Phase von $5\pi/2$ ist identisch zur Position mit einer Phase $\pi/2$. Ein solches Beispiel ist in der Figur dargestellt: Die Wellenvektoren der violetten und der grünen Kurve unterscheiden sich um $2\pi/a$. Wie in der Figur gezeigt erzeugen sie die gleichen atomaren Auslenkungen. Dies wird auch als Abtasttheorem oder Nyquisttheorem bezeichnet. Es muss z.B. bei der Digitalisierung von Messdaten berücksichtigt werden.



Bezogen auf die Dispersionsrelation der Gitterschwingungen bedeutet dies, dass nur der Bereich zwischen $-\pi/a < k < \pi/a$ betrachtet werden muss. Bei der Einführung des reziproken Gitters haben wir den Bereich $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ als die erste Brillouin-Zone kennengelernt.



Die Dispersionsrelation der Gitterschwingungen kann durch gleichzeitige Messung von Wellenvektor und Frequenz, u.a. mit unelastischer Röntgenstreuung gemessen werden – hier am Beispiel von Blei.



Die Dispersion von Kupfer sieht ähnlich aus. Da Kupferatome leichter sind, sind die entsprechenden Schwingungsfrequenzen jedoch höher.

4.1.4. Gruppengeschwindigkeit und Phasengeschwindigkeit

Die Beziehung zwischen Frequenz und Wellenzahl ergibt direkt die Phasengeschwindigkeit

$$v_P = \omega/k = 2 \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| / k ,$$

sowie die Gruppengeschwindigkeit aus der Steigung

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

Für sehr kleine Wellenvektoren, d.h. sehr große Wellenlängen geht die Frequenz linear gegen null. In diesem Bereich gibt es keine Dispersion, d.h. die Phasengeschwindigkeit und die Gruppengeschwindigkeit sind gleich und konstant,

$$v_P = v_G = d\omega/dk = a \sqrt{\frac{C}{M}} .$$

In diesem Bereich ist die Wellenlänge sehr viel größer als die Gitterkonstante, sodass die diskrete Natur des Gitters hier keine Rolle spielt. Wir können die Schwingungen der Kristalle in diesem Bereich deshalb auch gut mit Hilfe eines kontinuierlichen Modells beschreiben.

Dies ist der Bereich der akustischen Wellen. Typische Schallgeschwindigkeiten in Festkörpern liegen bei $v_S \approx 4000$ m/sec. Mit einer typischen Einheitszellen-Größe von $5 \cdot 10^{-10}$ m wird die Wellenlänge $\lambda_{\min} = 10^{-9}$ m. Damit erhalten wir eine maximale Schwingungsfrequenz $\nu_{\max} \approx v_S/\lambda_{\min} = 4 \cdot 10^{12}$ Hz.

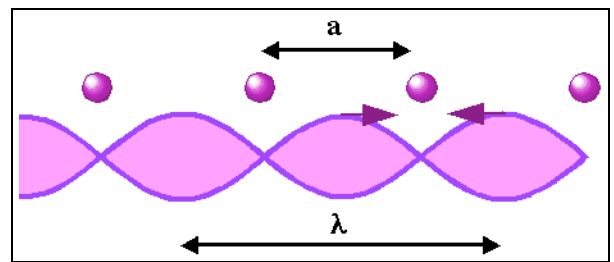
An den Grenzen der ersten Brillouin-Zone hingegen, bei $k=\pi/a$, geht die Gruppengeschwindigkeit gegen null, d.h. es wird keine Energie mehr transportiert. Dies lässt sich leicht verstehen wenn wir berücksichtigen, dass an diesem Punkt die Bragg-Bedingung erfüllt ist: In der allgemeinen Beziehung

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

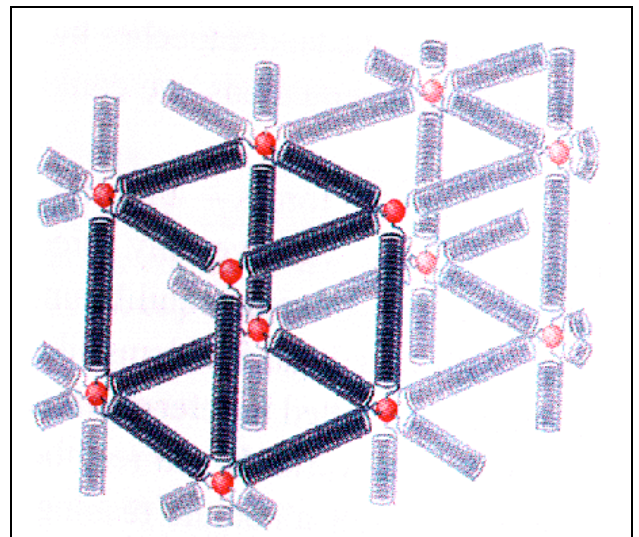
setzen wir $d=a$, $\theta=\pi/2$ und erhalten

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

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



Die hier betrachtete Bewegung entlang der Kette ist nicht die einzige Möglichkeit. Zusätzlich gibt es die Möglichkeit, dass die Atome senkrecht zur Kette ausgelenkt werden. Da ein Atom drei Freiheitsgrade besitzt gibt es pro Atom 3 Arten von Gitterschwingungen, nämlich ein in Richtung der Kette und zwei senkrecht dazu. Die bisher behandelte wird als longitudinal bezeichnet, die anderen beiden als transversal; beide haben im Allgemeinen unterschiedliche Dispersionsrelationen. In einem Kristall hängt die Ausbreitungsgeschwindigkeit außerdem von der Ausbreitungsrichtung ab. Um einen besseren Einblick in die Schallausbreitung in anisotropen Medien zu erhalten soll im nächsten Kapitel zunächst der kontinuierliche Grenzfall diskutiert werden.



4.2. Kontinuumsmechanik

4.2.1. Spannung und Dehnung

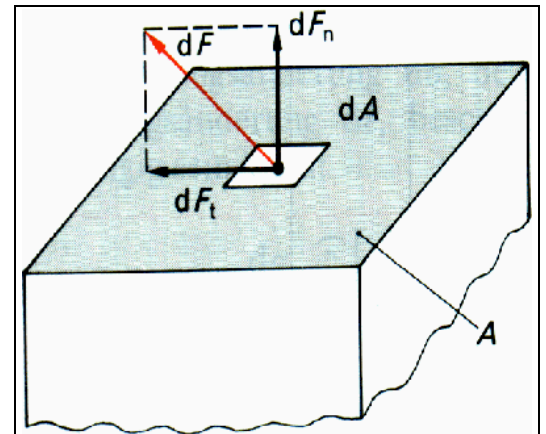
Für den Übergang zu dreidimensionalen Körpern betrachten wir zunächst die klassische Kontinuumsmechanik. Man beschreibt die Veränderung eines Volumenelementes unter dem Einfluss äußerer Kräfte mit Hilfe der drei Größen Dehnung, Scherung und Kompression. Jede dieser Veränderung kann als das Resultat einer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

Spannung ist definiert als Kraft pro Fläche,

$$S = dF/dA \quad [S] = \text{N} / \text{m}^2 .$$

Eine allgemeine Spannung kann zerlegt werden in eine Normalspannung σ und eine Tangential- (Schub-) Spannung:

$$S = \sigma + \tau = \frac{dF_n}{dA} + \frac{dF_t}{dA} .$$



Bei der Normalspannung kennzeichnet man die Richtung mit einem Index, bei der Schubspannung die Fläche mit einem Index, die Richtung mit einem zweiten. An einem Würfel findet man somit

$$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$$

$$\tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yz}, \tau_{yx}, \tau_{zx}, \tau_{zy}$$

Aus Symmetriegründen gilt $\tau_{\alpha\beta} = \tau_{\beta\alpha}$, so dass noch drei unabhängige Schubspannungen bleiben.

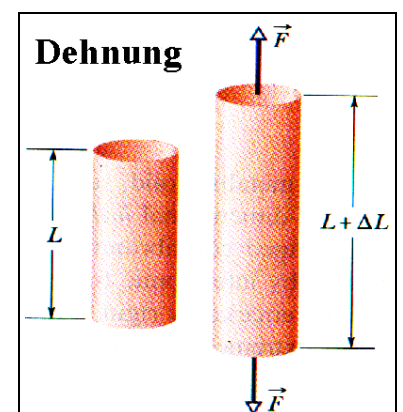
Kein Körper ist absolut starr. Deshalb erzeugen Spannungen Verformungen. Bei den elastischen Verformungen unterscheidet man zwischen Dehnungen ε (rechte Winkel bleiben erhalten) und Schiebungen oder Scherungen γ , welche Winkeländerungen im Bogenmaß beschreiben.

Eine Dehnung ist definiert als die relative Längenänderung

$$\varepsilon = (l - l_0) / l_0 = \Delta l / l_0 .$$

4.2.2. Elastische Konstanten

Spannung und Dehnung sind voneinander abhängig. In den weitaus meisten Körpern existiert zudem für niedrige Spannungen

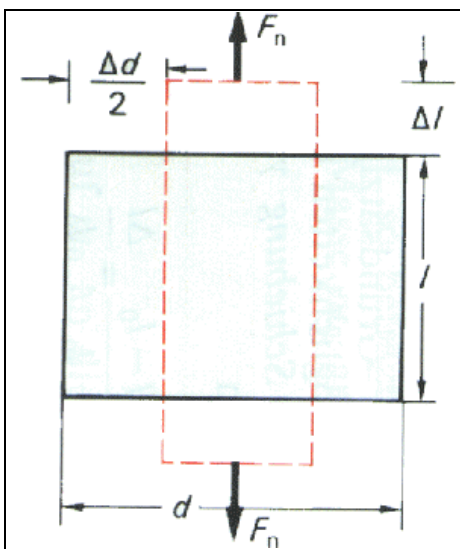


ein Bereich, in dem eine lineare Beziehung gilt, welche für Federn als Hooke'sche Gesetz bekannt ist:

$$\sigma = E \varepsilon, \quad [E] = \text{N m}^{-2}$$

wobei die Proportionalitätskonstante E als Elastizitätsmodul bezeichnet wird.

Elastizitätsmodule stellen wichtige technische Größen dar und sind deshalb von vielen Materialien bestimmt worden. Für Metalle liegen sie im Bereich von 10^{11} N/m^2 .



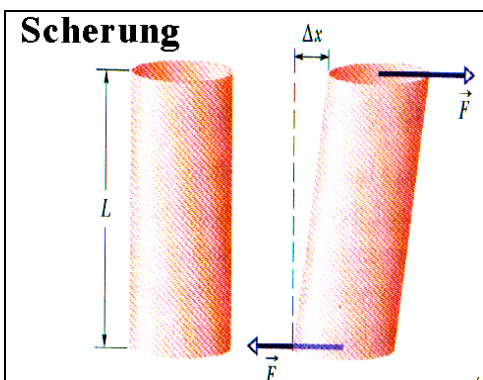
Eine Normalspannung erzeugt nicht nur eine Längenänderung Δl , sondern auch eine Querdehnung $\varepsilon_q = \Delta d/d$. Diese Querdehnung ε_q ist proportional zur Längsdehnung ε , es gilt $\varepsilon_q = -\mu \varepsilon$, mit der Querdehnungszahl μ .

Diese dimensionslose Zahl wurde liegt typischerweise im Bereich von ~ 0.3 .

Werkstoff	Elastizitäts-Modul E in GN/m ²
Eis	9,9
Blei	17
Al (rein)	72
Glas	76
Gold	81
Messing (kaltverf.)	100
Kupfer (kaltverf.)	126
V2A-Stahl	195

Werkstoff	Querdehnungszahl ν
Eis	0,33
Blei	0,44
Al (rein)	0,34
Glas	0,17
Gold	0,42
Messing (kaltverf.)	0,38
Kupfer (kaltverf.)	0,35
V2A-Stahl	0,28

4.2.3. Scherung



In analoger Weise kann man Scherungen behandeln. Scherung ist definiert als die Winkeländerung

$$\alpha = \sin^{-1} \Delta x/L .$$

Scherung ist proportional zur Schubspannung τ :

$$\tau = G \alpha ,$$

und die Proportionalitätskonstante G wird als Schubmodul bezeichnet.

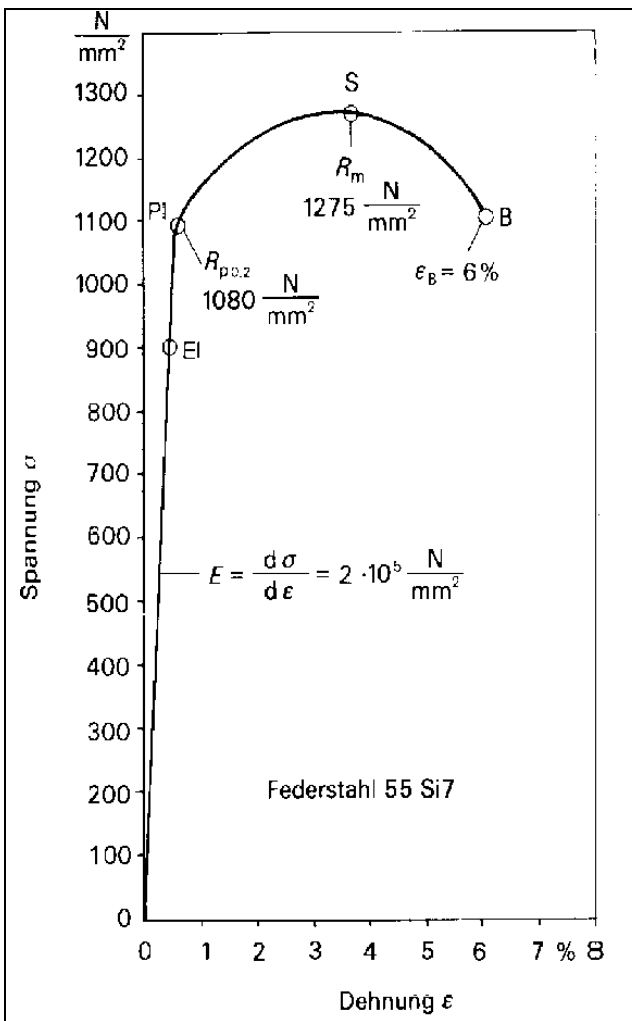
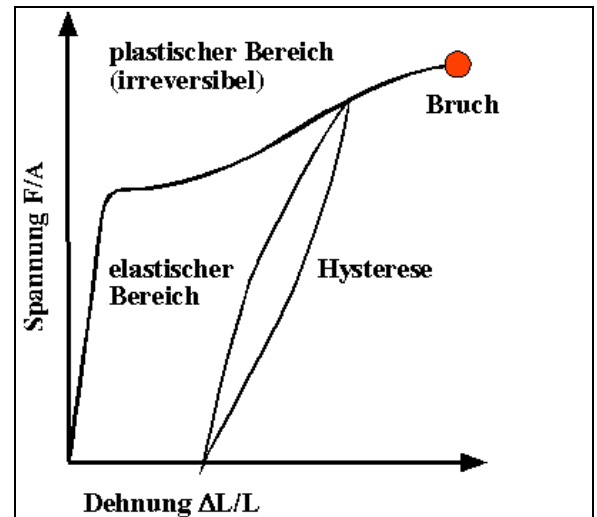
Die Schubmodule von vielen Materialien sind gemessen worden. Sie sind von ähnlicher Größenordnung wie die Elastizitäts- und Kompressionsmodule.

Werkstoff	Schub-Modul G in GN/m^2
Eis	3,7
Blei	5,5 bis 7,5
Al (rein)	27
Glas	33
Gold	28
Messing (kaltverf.)	36
Kupfer (kaltverf.)	47
V2A-Stahl	80

4.2.4. Unelastisches Verhalten

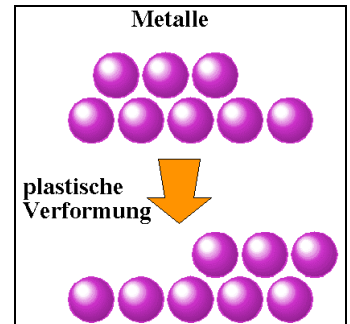
Die elastischen Eigenschaften können für geringe Auslenkungen mit Hilfe des verallgemeinerten Hooke'schen Gesetzes dargestellt werden, d.h. durch eine lineare Beziehung zwischen Spannung und Formänderung. Dies ist allgemein der Fall in der Nähe des Gleichgewichts, da man das lineare Kraftgesetz aus dem ersten nichtverschwindenden Term der Taylorreihe erhält. Für größere Auslenkungen wird die Reaktion nichtlinear; dies entspricht auf der Stufe der Gitterschwingungen dem Auftreten anharmonischer Effekte: in beiden Fällen spielen die Terme der Ordnung >2 in der Taylorreihe des Potentials eine Rolle.

Während die Einzelheiten differieren findet man in den meisten Materialien ein Verhalten das qualitativ etwa so aussieht: Das Hooke'sche Gesetz, d.h. eine lineare Beziehung zwischen Spannung und Dehnung, gilt für geringe Dehnungen.

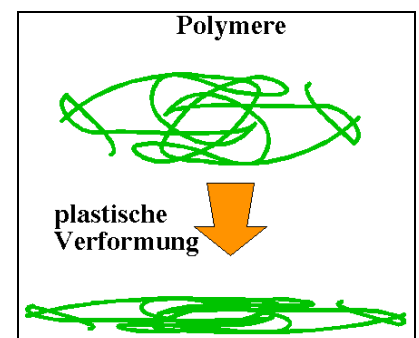


Danach folgt ein elastisch-plastischer Bereich bis P_1 . In diesem Bereich ist die Beziehung nichtlinear, der Körper geht nach Abklingen der äußeren Einwirkungen jedoch in den ursprünglichen Zustand zurück. Für noch größere Kräfte folgt eine plastische Reaktion, also eine irreversible Verformung.

Auf mikroskopischer Ebene entsprechen elastische Verformungen einer entsprechenden Verformung auf atomarer Ebene, während bei plastischen Verformungen Bindungen gebrochen werden. Welcher Art diese Änderungen sind hängt von der Art des Materials ab. Bei Metallen können die Atome relativ leicht gegeneinander verschoben werden.



Bei kovalent gebundenen Materialien, wie z.B. Polymeren, werden Bindungen nur schwer gebrochen. Die Moleküle haben jedoch die Freiheit, um einzelne Einfachbindungen zu rotieren und so ihre Form zu ändern. Eine plastische Verformung führt hier deshalb zu einer Verstreckung der Moleküle.

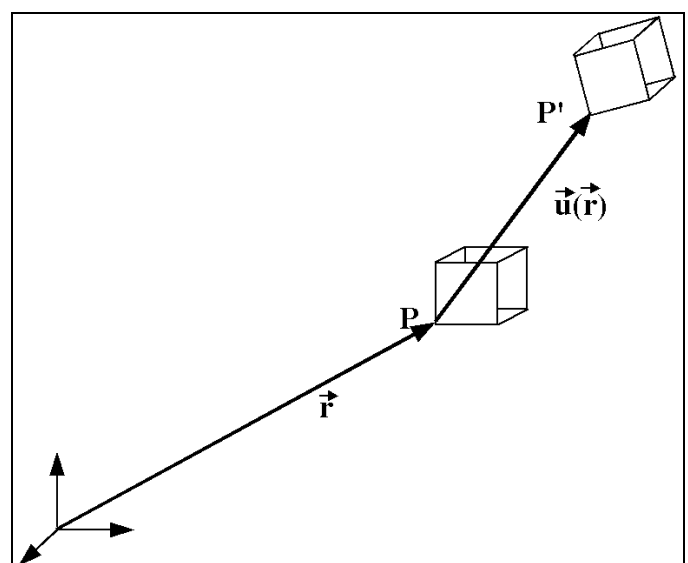


4.2.5. Dehnungstensor

Für das Verständnis der Gitterschwingungen können wir uns auf den elastischen Bereich beschränken. Hingegen müssen wir das obige Modell noch dahingehend erweitern, dass die elastischen Konstanten in einem kristallinen Material richtungsabhängig sind. Da die interatomaren Potenziale von der Richtung abhängen, erzeugen auch Spannungen unterschiedliche Verformungen je nach der Richtung in der sie bezüglich dem Kristallgitter wirken.

Um eine allgemeine Verformung zu beschreiben muss man jedem Punkt P des Körpers in seiner Ruhelage einen Punkt P' des deformierten Körpers zuordnen. Der Vektor $\vec{u}(\vec{r}) = (\xi(\vec{r}), \eta(\vec{r}), \zeta(\vec{r}))$, der diese Translation beschreibt hängt selber von der Position im Raum ab.

Es ist sinnvoll, ihn in verschiedene Komponenten aufzuteilen. Seit Helmholtz benutzt man dafür eine Verschiebung (Translation), eine Rotation, und drei orthogonale Dehnungen. Die Translation selber, d.h. der konstante



Anteil von \vec{u} , wie auch die Rotation ändern die elastische Energie des Systems nicht. Diese

wird (in linearer Näherung) nur von der ersten Ableitung von \vec{u} bestimmt, welche als Dehnung beschrieben werden kann. Diese wird durch den Dehnungs- oder Verzerrungstensor $\vec{\epsilon}$

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

beschrieben. Dieser symmetrische Tensor besitzt 6 unabhängige Elemente. Die Diagonalelemente

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

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

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

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

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

$$\vec{u}(\vec{r}) = \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} ,$$

wobei die Verschiebung bei $\vec{r} = 0$ als Translation behandelt wird.

Wie bei jedem symmetrischen Tensor zweiter Stufe existiert ein ausgezeichnetes Koordinatensystem in dem dieser Tensor diagonal wird. Die Diagonalelemente in dieser Form geben gerade die Dehnung in Achsenrichtung an. Ein Punkt, der auf einer der Hauptachsen liegt, bleibt also auch unter der Dehnung auf dieser Achse. Dies bedeutet insbesondere, dass in diesem Koordinatensystem keine Scherdehnung auftritt; diese wird durch die Außerdiagonalelemente beschrieben. Die Beschreibung einer Verformung als Dehnung oder Scherung ist somit abhängig vom Koordinatensystem. Die Spur dieses Tensors, also die Summe der Diagonalelemente beschreibt gerade die relative Volumenänderung. Allgemein ist die Spur unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems, wie es für eine Volumenänderung sein sollte. Der Tensor selber ist auch vom Ort abhängig, stellt also ein Tensorfeld dar.

4.2.6. Spannungstensor

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

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

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

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

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

wobei das verallgemeinerte Elastizitätsmodul \vec{C} einen Tensor vierter Stufe darstellt. Die 81 Elemente eines Tensors vierter Stufe werden aber durch Symmetriebeziehungen stark reduziert. So enthalten ja die Tensoren $\vec{\sigma}$ und $\vec{\epsilon}$ nur je 6 Elemente.

Außerdem ist \vec{C} selbst ein symmetrischer Tensor, wodurch die maximale Anzahl unabhängiger Elemente auf 21 absinkt. In einem Kristall mit Symmetrie sinkt die Zahl unabhängiger Elemente weiter, bis auf ein Minimum von 3 in einem kubischen System, resp. 2 im isotropen Fall.

CRYSTAL SYSTEM	POINT GROUPS	ELASTIC CONSTANTS
Triclinic	all	21
Monoclinic	all	13
Orthorhombic	all	9
Tetragonal	C_4, C_{4h}, S_4 $C_{4v}, D_4, D_{4h}, D_{2d}$	7 6
Rhombohedral	C_3, S_6 C_{3v}, D_3, D_{3d}	7 6
Hexagonal	all	5
Cubic	all	3

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

<p>kubische Systeme</p> $C_{11} = C_{xxxx} = C_{yyyy} = C_{zzzz}$ $C_{12} = C_{xxyy} = C_{yyzz} = C_{zzxx}$ $C_{44} = C_{xyxy} = C_{yzyz} = C_{zxzx}$
--

4.2.7. Wellenausbreitung in einem anisotropen Kontinuum

Der elastische Tensor bestimmt die Wellenausbreitung im Festkörper. Er ersetzt die skalare Kraftkonstante der 1-dimensionalen Bewegungsgleichung. Dadurch wird die Auslenkung zu einem Vektor (ξ, η, ζ) , und die Wellengleichung ebenfalls zu einer Tensorgleichung. Für einen kubischen Kristall kann sie geschrieben werden als

$$\rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial z} \right)$$

und analog für die Komponenten η und ζ .

Eine Lösung dafür erhalten wir durch den Ansatz einer ebenen Welle

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

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

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

also das analoge zur eindimensionalen Welle: die Geschwindigkeit ist jetzt gleich der Wurzel aus dem Quotienten von Elastizitätsmodul und Dichte.

Für den Fall einer Transversalwelle in y-Richtung wird die Geschwindigkeit zu

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

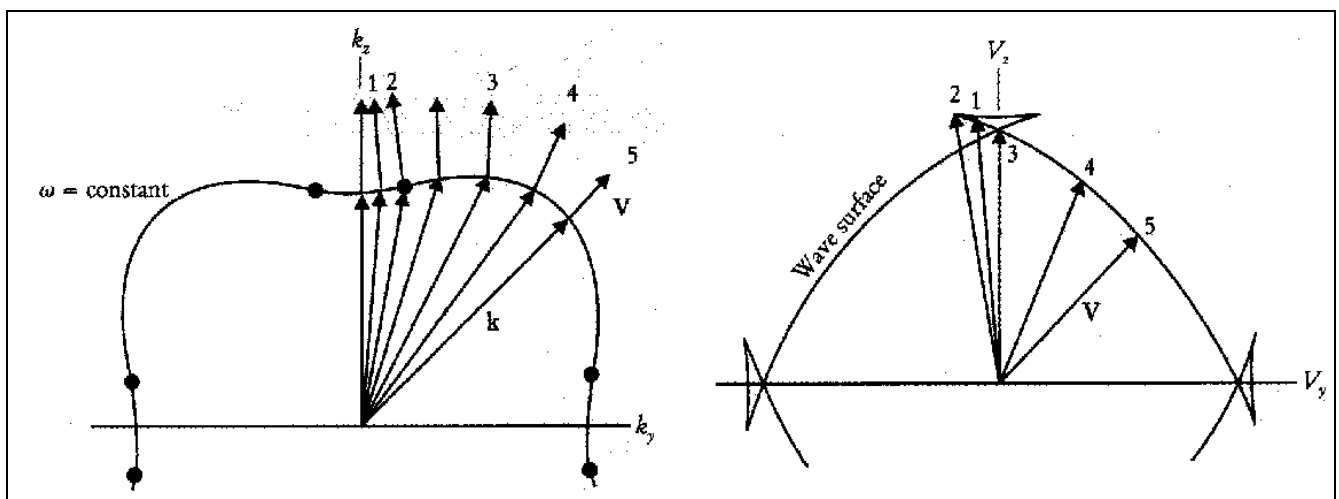
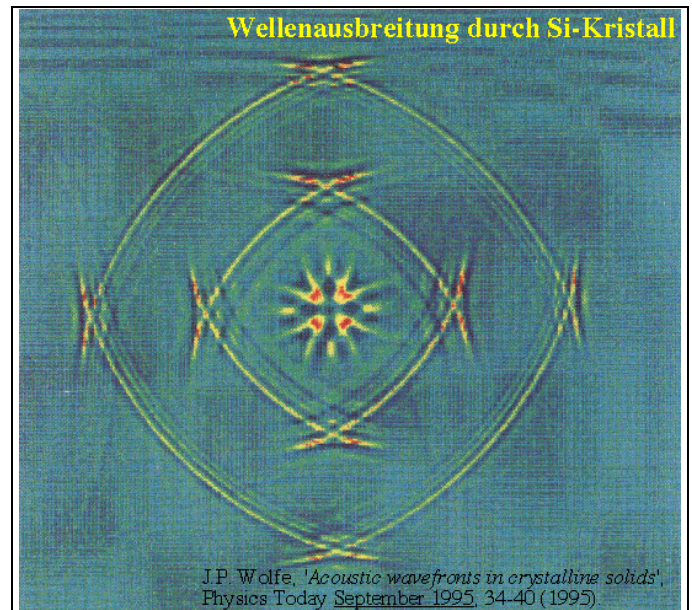
Hier übernimmt also anstelle des Elements C_{11} dasjenige Element des Elastizitätstensors die Funktion der Kraftkonstanten, welche die Außerdiagonalelemente von Dehnungs- und Spannungstensor miteinander koppelt. Dies ist eine direkte Konsequenz davon, dass eine Transversalwelle Scherspannungen erzeugt,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

Für jeden Wellenvektoren existieren drei linear unabhängige Polarisierungen. Im allgemeinen sind die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der drei Polarisierungen unterschiedlich. Die Energieausbreitung, d.h. die Gruppengeschwindigkeit, ist auch im Allgemeinen nicht parallel zum Wellenvektor; dies ist nur der Fall wenn gewisse Symmetriebedingungen erfüllt sind.

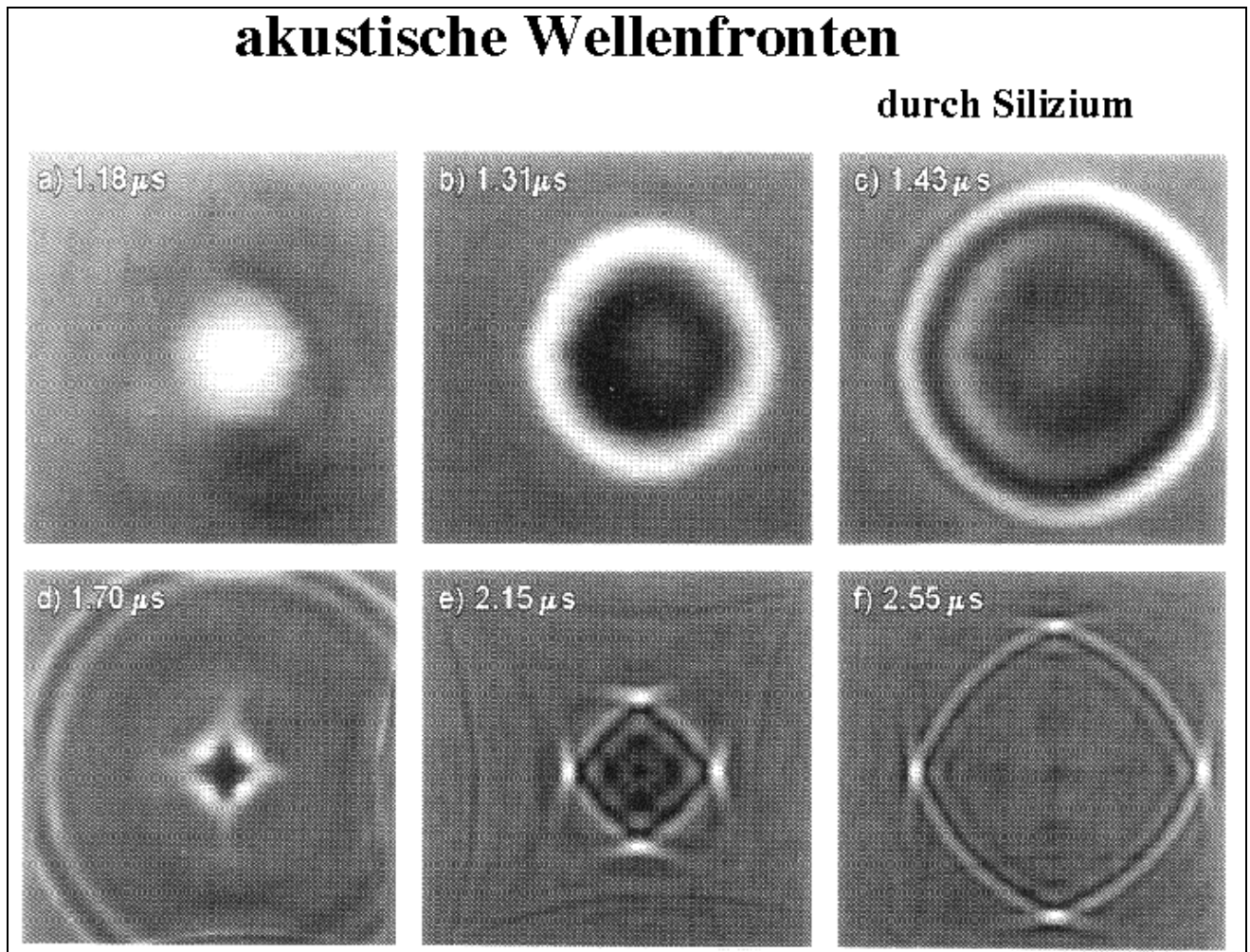
4.2.8. Abbildung von Schallwellen

Seit neuestem kann man die Schallausbreitung in einem Festkörper direkt sichtbar machen (J.P. Wolfe, 'Acoustic wavefronts in crystalline solids', Physics Today September 1995, 34-40 (1995)). Dazu regt man mit einem Laser an einer Stelle eines Kristalls kurzfristig akustische Schwingungen an und beobachtet auf der Rückseite des Kristalls die dadurch induzierten Auslenkungen. Man sieht deutlich wie die Anisotropie des Kristalls zu einer nichtsphärischen Schallausbreitung führt.

Um dies zu verstehen kann man zunächst sog. „Langsamkeitsoberflächen“ betrachten,



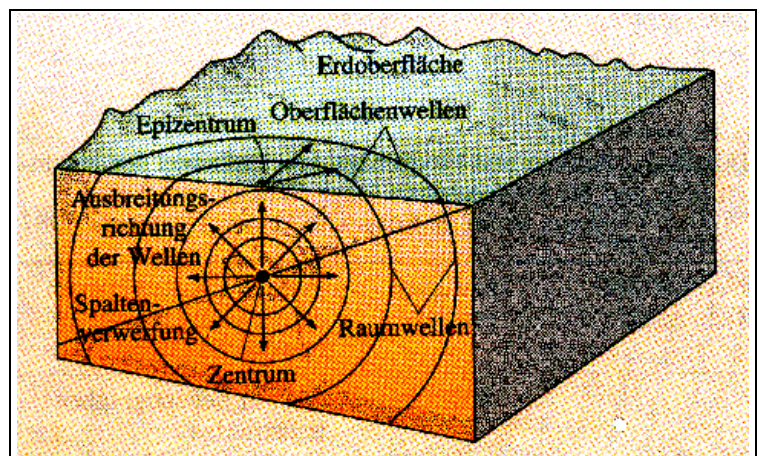
d.h. Oberflächen konstanter Frequenz im k -Raum. Die Gruppengeschwindigkeit entspricht immer einem Vektor, welcher senkrecht auf einer solchen Oberfläche steht. Die rechte Hälfte der Figur stellt die Wellenfront dar, welche dadurch zustande kommt, dass man die Gruppengeschwindigkeitsvektoren verbindet. Diese Überschneidungen der Wellenfronten, welche auch im experimentellen Bild beobachtet werden konnten, sind eine Konsequenz der kristallinen Struktur; bei isotropen Festkörpern, wie z.B. Glas, können sie nicht beobachtet werden.



Um die Wellenfronten experimentell sichtbar zu machen muss man zunächst eine kurze Störung an den Kristall anlegen und die Wellen nachher zeitlich und räumlich aufgelöst beobachten. In diesem Fall wurden die Beobachtungen mit Hilfe piezoelektrischer Transducer an Si durchgeführt.

4.2.9. Seismische Wellen

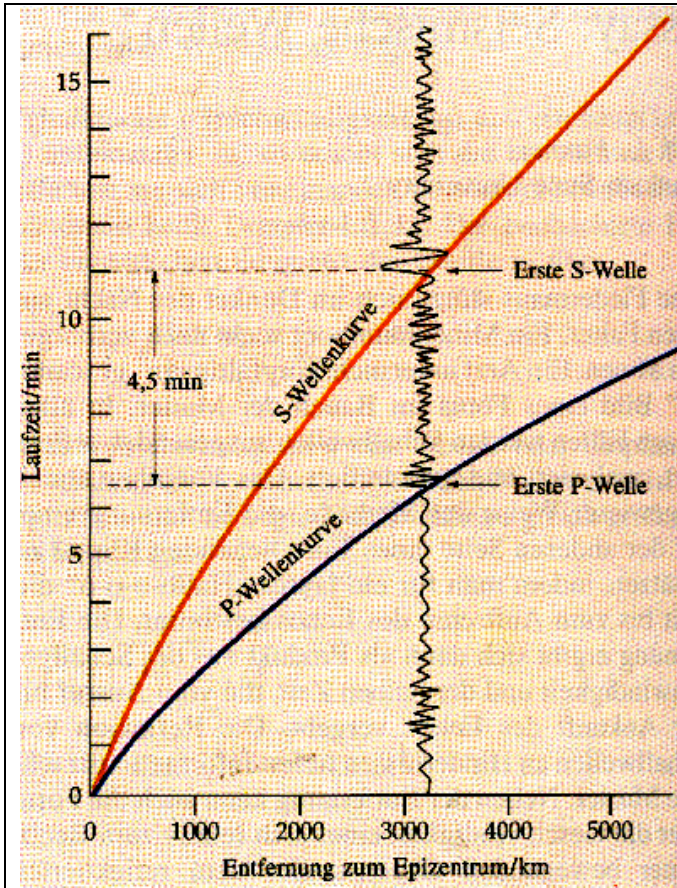
Sowohl longitudinale Druck- als auch transversale Scherwellen spielen bei Erdbeben eine Rolle. Die sogenannten P- (Primär-) und S- (Sekundär-) Wellen breiten sich im Volumen aus. P-Wellen sind Longitudinalwellen (wie Schallwellen), S-Wellen sind Schwerwellen. Love-Wellen sind Torsionswellen, welche sich an der Oberfläche ausbreiten. Rayleigh-Wellen sind ebenfalls Oberflächenwellen, sie gleichen aber Meereswellen.



Da der Elastizitätsmodul immer größer ist als das Schermodul erwarten wir für longitudinale Druckwellen eine höhere Ausbreitungsgeschwindigkeit als für transversale Scherwellen.

Elastische Konstanten

Werkstoff	Elastizitäts-Modul E in GN/m ²	Schub-Modul G in GN/m ²
Eis	9,9	3,7
Blei	17	5,5 bis 7,5
Al (rein)	72	27
Glas	76	33
Gold	81	28
Messing (kaltverf.)	100	36
Kupfer (kaltverf.)	126	47
V2A-Stahl	195	80

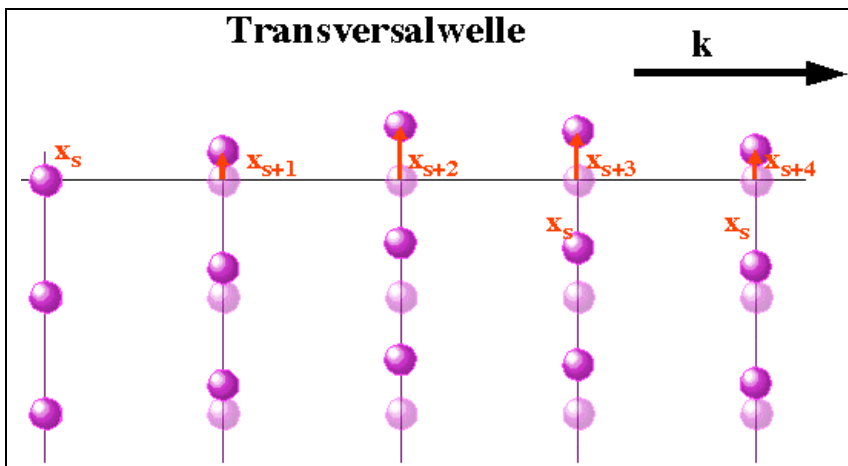
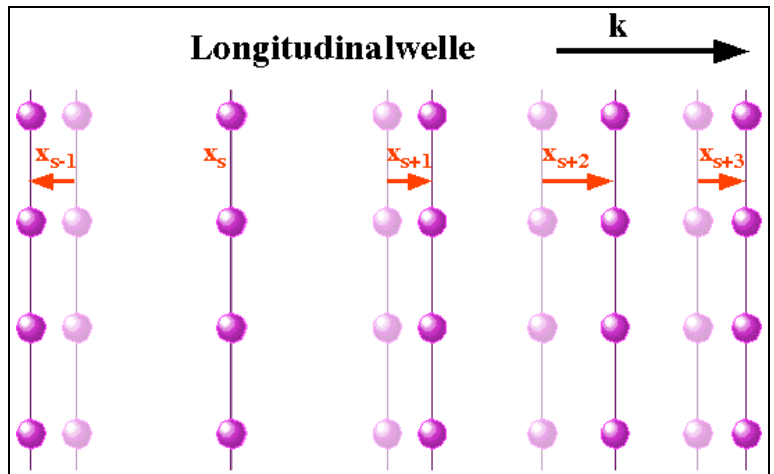


Diese Erwartung wird durch experimentelle Befunde gestützt: Die Primärwellen, welche als erste bei einer Messstation eintreffen, sind Druckwellen, während die später eintreffenden Sekundärwellen Scherwellen sind. Die höhere Schallgeschwindigkeit für Longitudinalwellen beobachtet man auch bei Kristallen.

4.3. Schwingungen in diskreten Systemen

4.3.1. Richtungsabhängigkeit

Diese Behandlung der Schwingungen mit Hilfe der Kontinuumsmechanik ist möglich solange die Wellenlängen groß sind im Vergleich zur Größe der Einheitszelle. In einem dreidimensionalen Gitter findet man die gleiche Art von Schwingungen. Allerdings werden hier nicht mehr einzelne Atome ausgelenkt wie im eindimensionalen Fall, oder Volumenelemente wie im kontinuierlichen Fall, sondern ganze Netzebenen.

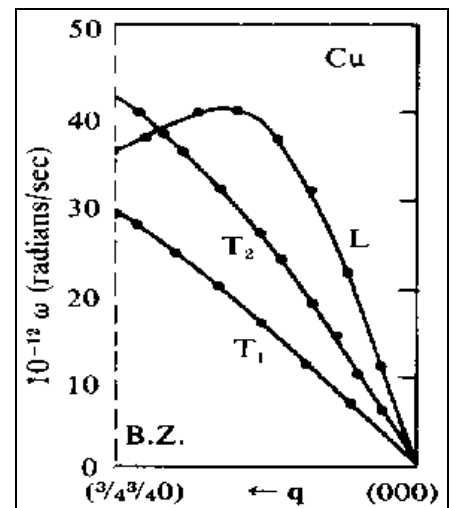


Die Eigenmoden des dreidimensionalen Gitters bestehen aus der Auslenkung von Netzebenen entweder parallel oder senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Allerdings stimmt dies nur dann exakt wenn der Wellenvektor parallel zu einer Symmetrieachse des Gitters liegt - beim kubischen Gitter beispielsweise entlang der (100), (110), oder (111) Richtung. In diesem symmetrischen Fall

steht der Wellenvektor (z. B. $\vec{k} = [100]$) jeweils senkrecht auf der entsprechenden Netzebene (z. B. (100)).

Im allgemeinen gehören zu jedem Wellenvektor eine longitudinale und zwei transversale Moden, deren Dispersion unterschiedlich sein kann. Die Frequenz der transversalen Moden liegt immer unterhalb der Frequenz der longitudinalen Moden, wie im Fall kontinuierlicher Systeme.

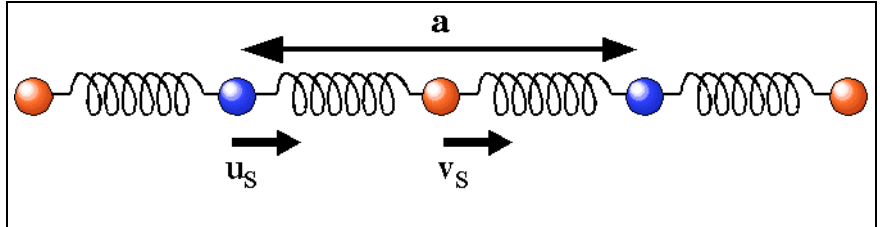
Im allgemeinen Fall bewegen sich die Gitteratome weder senkrecht noch parallel zur Ausbreitungsrichtung, sondern besitzen sowohl longitudinale wie auch transversale Komponenten. Dies führt auch dazu, dass der Energietransport nicht in Richtung des Wellenvektors läuft, wie bereits im Rahmen der Kontinuumsmechanik diskutiert.



Für die folgende Diskussion werden wir longitudinale Schwingungen diskutieren. Die Ergebnisse sind jedoch direkt auf transversale Schwingungen übertragbar.

4.3.2. Zweiatomige Basis

Wir betrachten als nächstes den Fall von zwei unterschiedlichen Atomen pro Elementarzelle. Dieser Fall hat keine Entsprechung im Kontinuumsmodell. Wir bezeichnen die Auslenkung der blauen Atome mit u_s und die Auslenkung der roten Atome mit v_s , wobei s den Index der entsprechenden Elementarzelle darstellt. Die beiden Massen seien M_1 und M_2 .



Für die beiden Atomsorten gelten die Bewegungsgleichungen

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

Die Kraftkonstante C ist abhängig von der „Feder“, also vom interatomaren Potenzial; wir nehmen hier an, dass beide Wechselwirkungen gleich seien.

Als Lösungsansatz wählen wir eine ebene Welle mit Wellenvektor k und Frequenz ω :

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

Wir betrachten also eine Welle bei der die beiden Atomsorten unterschiedlich stark, jedoch mit der gleichen Frequenz und dem gleichen Wellenvektor ausgelenkt werden (sonst wäre es keine Welle). Die Ortsabhängigkeit von v_s berücksichtigt die Tatsache, dass sich diese Atome in der Mitte der Einheitszelle befinden. Durch Einsetzen erhalten wir

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

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

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

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

oder

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

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

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

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

Offenbar erhalten wir also 2 unterschiedliche Lösungen, d.h. 2 unterschiedliche Frequenzen pro Wellenvektor!

4.3.3. Große Wellenlängen

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

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

Für das negative Vorzeichen erhalten wir

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

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

$$- M_1 \omega^2 U_0 = 2 C V_0 - 2 C U_0 \quad - M_2 \omega^2 V_0 = 2 C U_0 - 2 C V_0 \quad .$$

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

$$U_0 \approx V_0 \quad .$$

Diese Schwingung entspricht somit weitgehend dem Fall identischer Massen. Bei kleinen Wellenzahlen sind die beiden Massen praktisch in Phase, die Auslenkungen benachbarter Atome (unterschiedlichen Typs) sind praktisch gleich.

4.3.4. Optischer Ast

Der zweite Lösungszweig ergibt sich aus dem +Zeichen der Frequenz. Wir erhalten für große Wellenlängen

$$\omega_o^2 \cong 2 C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

Interessant ist, dass hier die Frequenz hoch ist, auch für sehr kleine Wellenvektoren. Sie sind sogar höher als die maximale Frequenz für eine einatomige Basis. Dies wird verständlich wenn wir uns auch die Auslenkungen anschauen. Es gilt

$$- M_1 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) U_0 = 2 C V_0 - 2 C U_0$$

$$- M_2 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) V_0 = 2 C U_0 - 2 C V_0$$

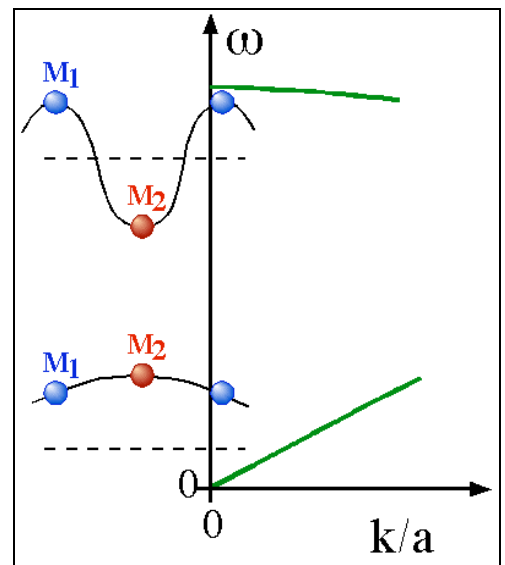
oder

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

d.h. die beiden Atomsorten bewegen sich gegenphasig. Die Frequenz ist gegeben durch die Kraftkonstante und die reduzierte Masse für diese Bewegung. Wir haben also wiederum eine Art stehende Welle vorliegen. Die Wellenlänge dieser Schwingungen ist groß, da identische Atome praktisch in Phase schwingen. Trotzdem sind benachbarte Atome außer Phase, da es sich um unterschiedliche Atomsorten handelt.

Diese Art von Schwingungen unterscheidet sich aber wesentlich von den Schwingungen die wir aus dem einatomigen Gitter kennen, insbesondere wenn die beiden Atomsorten unterschiedlich geladene Ionen darstellen: in diesem Fall wird im Kristall ein oszillierendes elektrisches

Dipolmoment angeregt. Dieser Schwingungstyp kann dadurch an optische Felder ankoppeln und wird deshalb als optischer Ast bezeichnet. Im Gegensatz dazu wird der niederfrequente Ast akustischer Ast genannt.



4.3.5. Verhalten am Zonenrand

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

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

sodass

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_1} \quad \text{oder} \quad \frac{2C}{M_2} .$$

Sofern die beiden Massen unterschiedlich sind erhalten wir somit auch am Zonenrand zwei unterschiedliche Frequenzen.

Die Amplituden sind gegeben durch

$$M_1 \omega^2 U_0 = 2 C U_0 \qquad M_2 \omega^2 V_0 = 2 C V_0 .$$

Dies ergibt für $\omega^2 = 2C/M_1$

$$2 C U_0 = 2 C U_0 \qquad 2 C (M_2 / M_1) V_0 = 2 C V_0 .$$

oder

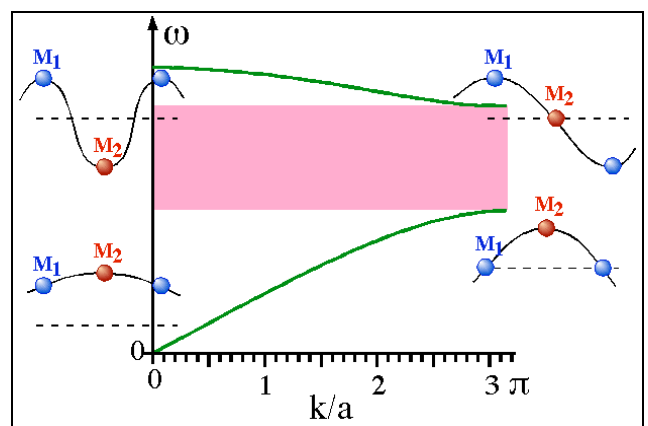
$$V_0 = 0, U_0 = \text{beliebig}$$

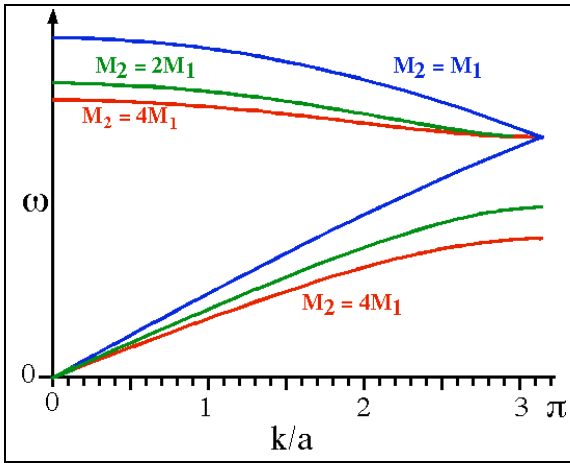
Für $\omega^2 = 2C/M_2$ erhalten wir analog

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

Offenbar schwingen die beiden Atomsorten hier unabhängig voneinander. Je eine Atomsorte wird nicht ausgelenkt.

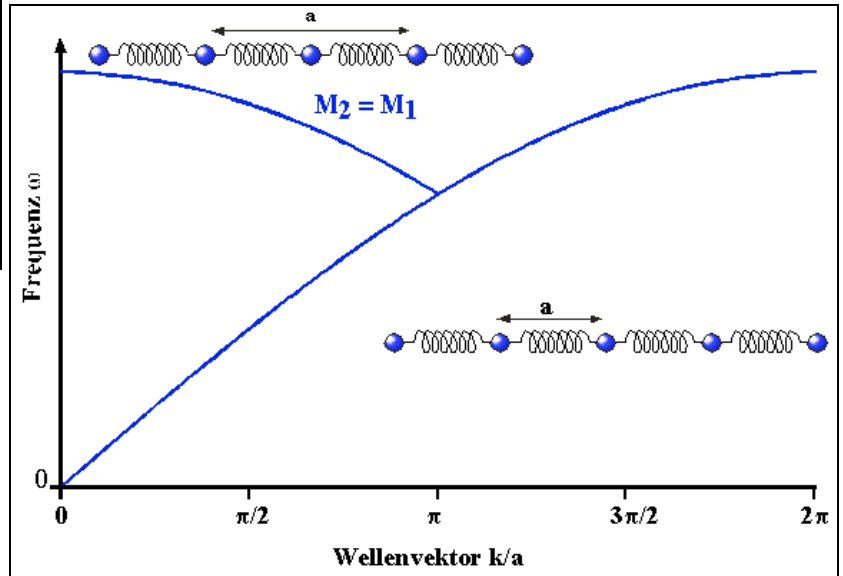
Aus den Dispersionsrelationen folgt, dass am Zonenrand der akustische Ast seine maximale Frequenz erreicht, der optische Ast seine minimale Frequenz. Zwischen den beiden Zweigen existiert eine Lücke, d.h. ein Bereich in dem keine Schwingungsfrequenzen auftreten. Dieser sogenannte "verbotene" Bereich hängt von den unterschiedlichen Massen ab.





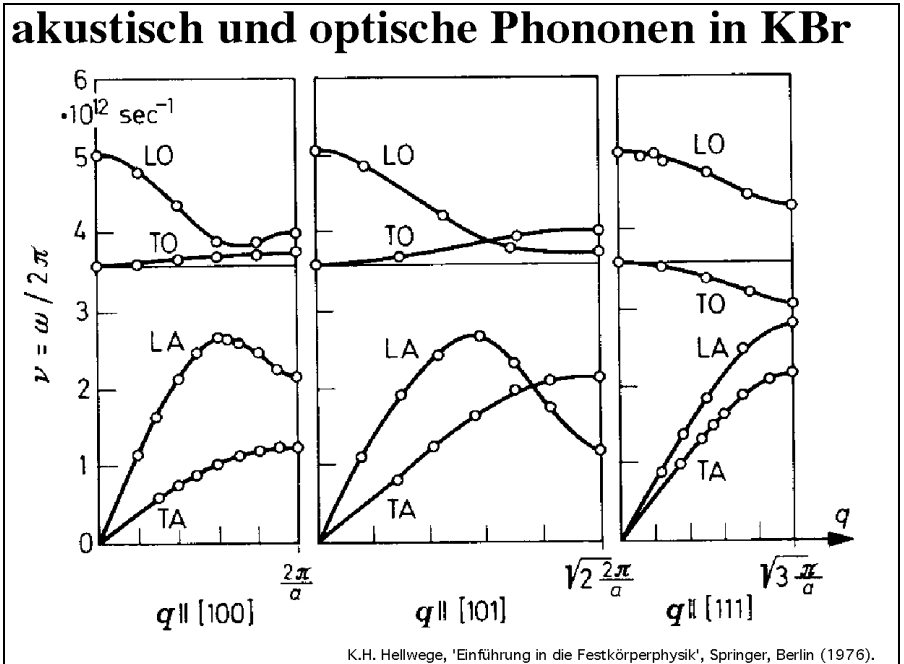
Das bedeutet, dass die erste Brillouin-Zone eigentlich doppelt so groß ist, wenn wir das primitive Gitter im direkten Raum betrachten. Durch die Wahl eines nicht primitiven Gitters wird ein Teil des Kurvenverlaufs gefaltet und erscheint als optischer Ast. Je größer der Unterschied zwischen den Massen wird, desto weiter öffnet sich die Lücke zwischen den beiden Bändern.

Wenn die beiden Massen identisch sind verschwindet dieser verbotene Bereich, die beiden Äste berühren sich am Rand der Brillouin-Zone. Diese Situation entspricht aber gerade dem Fall einer zweiatomigen Basis, also einem nicht-primitiven Gitter.



Außerhalb der Brillouinzone setzt sich das Muster periodisch fort: $\vec{\omega}(\vec{q} + \vec{G}) = \vec{\omega}(\vec{q})$.

Ein typisches Beispiel ist KBr. Die kubische Struktur führt zu einem relativ einfachen Phononenspektrum mit der minimalen Anzahl von Ästen: longitudinal und transversal akustisch, longitudinal und transversal optisch. Die vier Äste zeigen allerdings einen etwas anderen Verlauf als in der hier diskutierten, stark vereinfachten Theorie. Insbesondere sind die Maxima der akustischen Äste und die Minima der optischen Äste nicht immer am Rand der Brillouinzone.

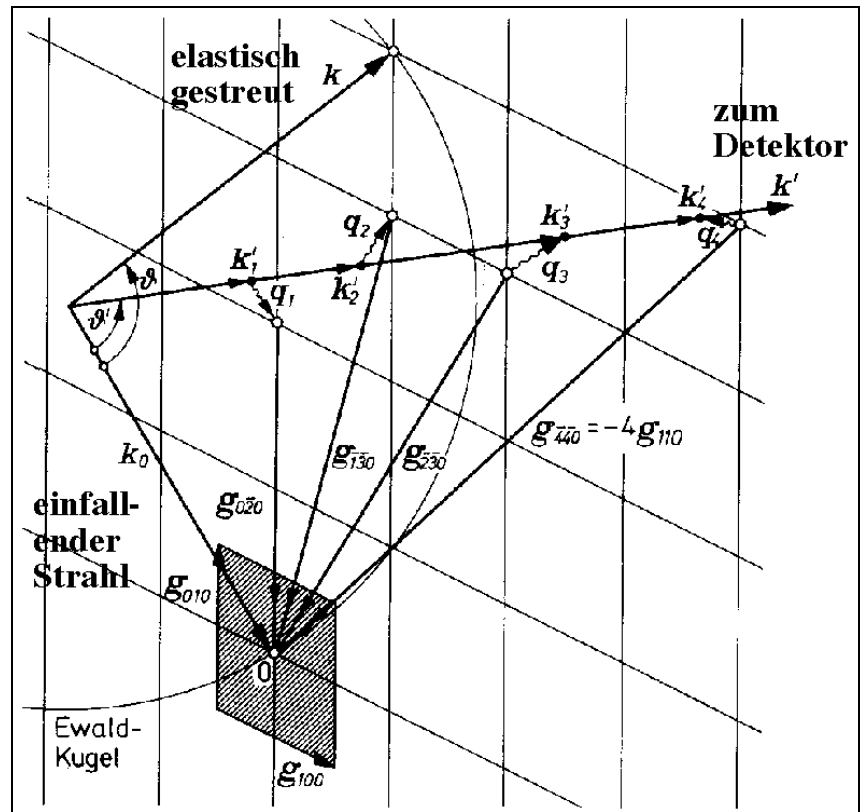


4.3.6. Inelastische Streuung

Phononen können durch inelastische Streuprozesse erzeugt, resp. vernichtet werden. Dies kann durch inelastische Röntgenstreuung oder durch Neutronenstreuung geschehen. Bekanntlich wechselwirken Neutronen mit den Atomkernen. Die Impulserhaltung fordert

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

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



Die gleichzeitige Erhaltung von Impuls und Energie ist nicht mit allen Sonden leicht zu erreichen. Die Energie eines Phonons liegt bei etwa $0 \dots 10^{12}$ Hz, die Wellenlänge bei etwa > 1 nm. Elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge von 1 nm besitzen eine Frequenz von $\nu = c/\lambda = 3 \cdot 10^{17}$ Hz; diese ist also um mehrere Größenordnungen zu hoch. Inelastische Streuexperimente mit sichtbarem Licht können Phononen erzeugen und vernichten. Handelt es sich um ein optisches Phonon, so spricht man von Ramanstreuung, bei einem akustischen Phonon von Brillouinstreuung. Bei sichtbarem Licht ist die Wellenlänge sehr viel größer als eine Einheitszelle und damit der Impuls der Photonen sehr viel kleiner als der kleinste Kristallimpuls. Deshalb erhält man damit keine Richtungsinformation.

4.3.7. Phononenspektroskopie mit Neutronen

Neutronen mit einer Temperatur von 300 K (sog. thermische Neutronen) hingegen besitzen eine Energie von kT , entsprechend einer Frequenz $\nu = kT/h = 0.7 \cdot 10^{13}$ Hz. Der Impuls beträgt

$$p = \sqrt{2mE} = \sqrt{2mkT} = \sqrt{2 \cdot 1.7 \cdot 10^{-27} \cdot 4.1 \cdot 10^{-21}} \frac{\text{mkg}}{\text{s}} = 3.7 \cdot 10^{-24} \frac{\text{mkg}}{\text{s}} .$$

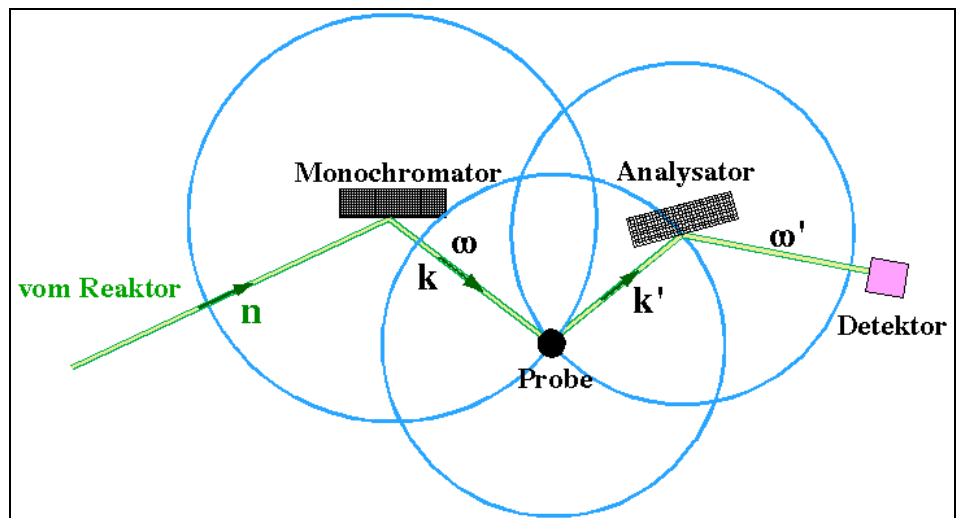
Dies entspricht einer Wellenlänge von

$$\lambda = h/p = 6.6 \cdot 10^{-34} / 3.7 \cdot 10^{-24} \text{ m} = 0.18 \text{ nm} ,$$

also gerade die richtige Größenordnung. Neutronen sind deshalb für die Messung von Gitterschwingungen ideal geeignet, da bei der Beugung von Neutronen Energie und Impuls gleichzeitig erhalten werden können.

Eine solche Messung benutzt z.B. ein sog. Dreiachsenspektrometer.

Diese drei Achsen entsprechen dem Monochromator, welcher Energie und Impuls der einfallenden Neutronen bestimmt, der Probe, wo die inelastische Streuung stattfindet, sowie dem Analysator, wo Energie und Impuls der gestreuten Neutronen gemessen werden. Wie bereits im Fall der einatomigen Basis er-



wähnt erhält man jeweils drei unterschiedliche Phononenarten, einen longitudinalen Ast, bei dem die Atome in Richtung des Wellenvektors ausgelenkt werden, sowie zwei transversale Äste, bei denen die Auslenkung senkrecht zum Wellenvektor ist.

4.4. Phononen und spezifische Wärme

Bisher haben wir die Dispersion, also die Beziehung zwischen Frequenz und Wellenlänge der Gitterschwingungen diskutiert. Jetzt werden wir uns mit der Amplitude der Schwingung beschäftigen, sowie mit der Energie, welche in den Schwingungen gespeichert ist.

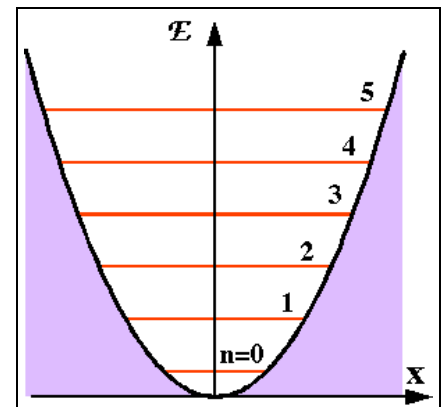
4.4.1. Phononen

Die Anregungen der Gitterschwingungen, also ihre Amplituden, werden durch die Quantenstatistik bestimmt.

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

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

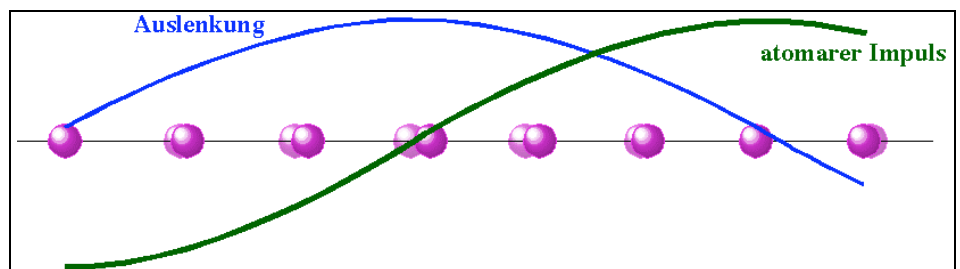
Die ganze Zahl n indiziert die Anregung dieser Mode. Man verwendet in diesem Zusammenhang gerne ein Teilchenbild, in dem ein Anregungsquant als Phonon bezeichnet wird. n bezeichnet dann die Zahl der Phononen in der entsprechenden Mode. Der Term $\frac{1}{2}$ zeigt an, dass immer eine Nullpunktsenergie existiert, d.h. die Energie im Grundzustand ist höher als die reine potenzielle Energie.



Phononen haben in vielen Beziehungen einen Teilchencharakter. Sie besitzen eine Energie $\hbar\omega$, einen Impuls $\hbar\vec{k}$, und einen Spin $S=1$, d.h. es handelt sich um Bosonen.

Zu jeder Eigenschwingung mit Wellenvektor \vec{k} und Kreisfrequenz ω gehört somit eine temperaturabhängige Zahl von Phononen. Gemäß der Beziehung von de Broglie kann man den Phononen einen Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ zuordnen. Es ist aber wichtig zu realisieren, dass es sich hierbei nicht um einen physikalischen Impuls der Gitteratome handelt.

Wie man sich leicht überzeugen kann ist dieser für alle Anregungen gleich null, außer wenn $k = 0$. Es ist aber trotzdem nützlich, diese Größe als Impuls zu betrachten und man bezeichnet sie häufig als Kristallimpuls. Auf diese Weise kann man z.B. inelastische Streuung von Photonen erklären, bei denen die Impulserhaltung gilt sofern man den Kristallimpuls des gestreuten Phonons berücksichtigt.

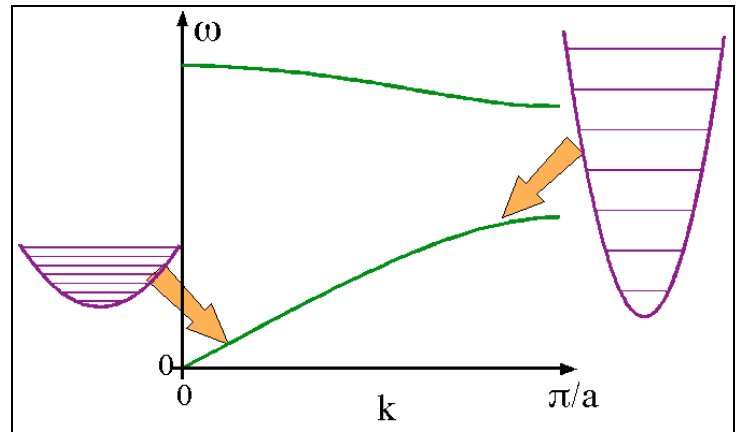


4.4.2. Energie der Gitterschwingungen

Der Energieinhalt eines Kristalls setzt sich aus unterschiedlichen Beiträgen zusammen. Einer dieser Beiträge ist die Energie der Gitterschwingungen. Diese berechnen wir als Summe über alle Schwingungsfreiheitsgrade. Alle Gitterschwingungen bei unterschiedlichen Wellenvektoren sind unabhängig voneinander. Zunächst bestimmen wir deshalb den Energieinhalt einer einzelnen Gitterschwingung bei der Temperatur T.

Dafür gehen wir aus von der Boltzmann-Verteilung, welche das Verhältnis der Besetzungszahlen zweier benachbarter Zustände beschreibt

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



Die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Zustand mit n Phononen ist damit

$$p_n = N_n / \sum_s N_s = \exp\left(-n \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) / \sum_s \exp\left(-s \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

und die mittlere Anregung

$$\langle n \rangle = \sum_s s p_s = \sum_s s N_s / \sum_s N_s = \sum_s s \exp\left(-s \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) / \sum_s \exp\left(-s \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right).$$

Wir benutzen die Abkürzung $x = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$, sodass

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

Wir benutzen folgende Summenformeln:

$$\sum_s x^s = \text{geometrische Reihe} = \frac{1}{1-x} ;$$

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

und damit

$$\langle n \rangle = \sum_s s x^s / \sum_s x^s = \frac{x}{(1-x)^2} / \frac{1}{1-x} = \frac{x}{1-x}$$

Damit erhalten wir für die mittlere Anregung

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

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

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

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

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

d.h. die mittlere Phononenzahl ist - bei hohen Temperaturen - proportional zur Temperatur.

Für die mittlere Energie erhalten wir entsprechend

$$\langle E \rangle = k_B T ,$$

in Übereinstimmung mit dem semiklassischen Äquipartitionsprinzip.

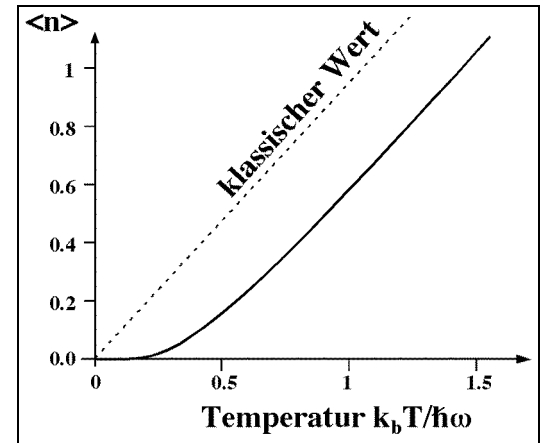
4.4.3. Zustandsdichte

Um die gesamte in Kristallschwingungen gespeicherte Energie zu berechnen müssen wir über sämtliche Schwingungsfreiheitsgrade summieren. Wie bereits erwähnt gehören zu jedem Wellenvektor 3 Polarisationsfreiheitsgrade. Insgesamt müssen im Kristall pro Atom 3 Schwingungsmoden existieren.

Die Summe über alle Freiheitsgrade wird am besten als Integral über eine kontinuierliche Verteilung geschrieben

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

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

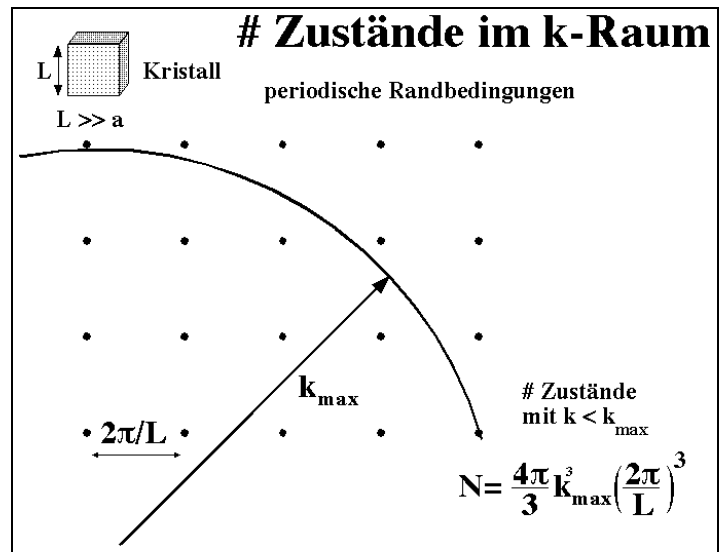


Dazu führt man periodische Randbedingungen ein, d.h. man verlangt, dass die Schwingungen im direkten Raum periodisch sind, mit einer Periode $L = N a$, $N \gg 1$. Diese Periode entspricht z.B. der Größe des Kristalls.

Dies bedeutet, dass im reziproken Raum nur Wellenvektoren mit $k_{x,y,z} = \pm 2n\pi/L$ mit $n = 0, 1, \dots, N$ vorkommen können. Die Zustandsdichte (pro Polarisation) im k -Raum wird damit

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

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



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

$$N(k_{\max}) = (L/2\pi)^3 (4\pi k_{\max}^3/3) = k_{\max}^3 V/(6\pi^2).$$

Die Zustandsdichte im Frequenzraum erhalten wir durch Ableitung nach ω

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

wobei wir den Index $_{\max}$ nicht mehr geschrieben haben. Wir können also die Zustandsdichte und damit den Energieinhalt und die spezifische Wärme berechnen, wenn wir die Dispersionsrelation $\omega(k)$ kennen.

4.4.4. Debye-Modell

Ein besonders einfaches und erfolgreiches Modell für die Zustandsdichte ist dasjenige von Debye. Es beruht auf der Annahme einer konstanten Schallgeschwindigkeit v_s , was für die Dispersionsrelation

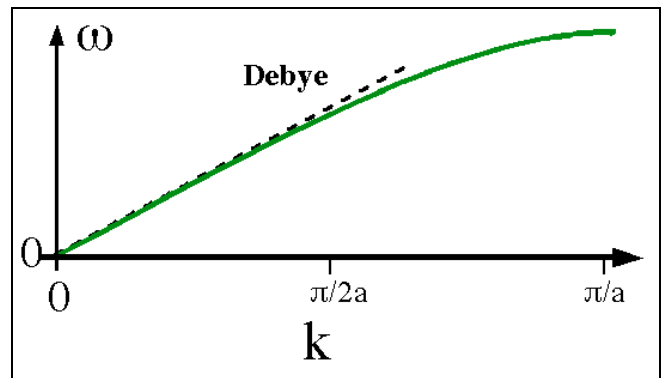
$$\omega = v_s k \quad \text{oder} \quad k = \frac{\omega}{v_s} \quad \rightarrow \quad \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{v_s}$$

ergibt.

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

Mit dieser Näherung wird die Zustandsdichte

$$D(\omega) = V \frac{k^2}{2\pi^2} \frac{dk}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} V$$



Die Zustandsdichte wächst somit quadratisch mit der Frequenz.

Im Debye-Modell wird außerdem angenommen, dass v_s und damit die Zustandsdichte im k -Raum isotrop sei. Wie wir bereits bei der klassischen Diskussion der Gitterschwingungen gesehen hatten gibt es aber einen maximalen Wert für den Wellenvektor, der physikalisch sinnvoll ist, und der dem Rand der ersten Brillouinzone entspricht. An diesem Punkt sinkt die Zustandsdichte auf 0. Die Form der Brillouinzone wird im Debye Modell durch eine Kugel ersetzt, wobei der Radius k_D der Kugel so gewählt wird, dass die Zahl der Moden innerhalb dieser Kugel der Zahl der Moden im Kristall entspricht, d.h. (ohne Berücksichtigung der Polarisation) gleich der Anzahl N_z der Atome im Kristall:

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

sodass

$$k_D = \frac{\sqrt[3]{6\pi^2 N_z}}{L} = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N_z}{V}}$$

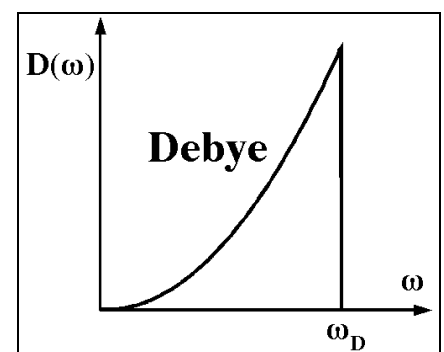
wobei $V = L^3$ das Kristallvolumen darstellt. Die zugehörige Grenzfrequenz beträgt

$$\omega_D = v_s \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N_z}{V}}$$

Diese ist somit (sinnvollerweise) nur von der Dichte N_z/V (Zahl der Atome pro Volumen), und nicht von der Anzahl Zellen oder dem Kristallvolumen abhängig.

Im Debye-Modell ist die Zustandsdichte also gegeben durch

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



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

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

$$U = \int d\omega D(\omega) \langle E(\omega) \rangle = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1} .$$

Im Rahmen des Debye-Modells nehmen wir außerdem an, dass die Schallgeschwindigkeit nicht von der Polarisation abhängt. Dann können wir die gesamte Energie erhalten indem wir mit der Anzahl 3 der Polarisationsfreiheitsgrade multiplizieren.

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

Wir substituieren für das Verhältnis aus Phononen-Energie zu thermischer Energie

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

Damit wird die gesamte Energie

$$U = \frac{3Vk_B^4 T^4}{2\pi^2 v_s^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} .$$

Die obere Integrationsgrenze $x_D = \theta/T$ bezeichnet das Verhältnis aus der Debye-Energie und der thermischen Energie.

4.4.5. Debye-Temperatur

Wir definieren die Debye-Temperatur

$$\theta = \hbar\omega_D / k_B = \frac{\hbar v_s}{k_B} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N_z}{V}} ,$$

d.h. als Temperaturäquivalent der Debye-Frequenz. Diese gibt die Temperatur an, unterhalb derer sich bei der spezifischen Wärme Quanteneffekte bemerkbar machen. Für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur sind alle Moden angeregt, da ja oberhalb der Debye-Frequenz keine Moden existieren.

Debye-Temperatur und Wärmeleitfähigkeit																							
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne		
344	1440																2230					75	
0.85	2.00															0.27	1.29						
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar		
158	400	Tieftemperaturgrenze von θ , in Kelvin														428	645					92	
1.41	1.56	Wärmeleitzahl bei 300 K, in $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$														2.37	1.48						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
91	230	360	420	380	630	410	470	445	450	343	327	320	374	282	90		72						
1.02		0.16	0.22	0.31	0.94	0.08	0.80	1.00	0.91	4.01	1.16	0.41	0.60	0.50	0.02								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn _w	Sb	Te	I	Xe						
56	147	280	291	275	450		600	480	274	225	209	108	200	211	153		64						
0.58		0.17	0.23	0.54	1.38	0.51	1.17	1.50	0.72	4.29	0.97	0.82	0.67	0.24	0.02								
Cs	Ba	La _β	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
38	110	142	252	240	400	430	500	420	240	165	71.9	78.5	105	119									
0.36		0.14	0.23	0.58	1.74	0.48	0.88	1.47	0.72	3.17		0.46	0.35	0.08									
Fr	Ra	Ac																					
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
			0.11	0.12	0.16		0.13		200		210				120	210							
								0.11	0.11	0.11	0.16	0.14	0.17	0.35	0.16								
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							
			163		207																		
			0.54		0.28	0.06	0.07																

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

Mit dieser Definition wird

$$x_D = \theta/T = \frac{\hbar v_S}{k_B T} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N_Z}{V}}$$

oder

$$\left(\frac{\theta}{T}\right)^3 = \left(\frac{\hbar v_S}{k_B T}\right)^3 \frac{6\pi^2 N_Z}{V}$$

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

$$U = 9k_B T N_Z \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 x_D \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

4.4.6. Spezifische Wärme im Debye-Modell

Praktisch misst man nie den gesamten Energieinhalt, sondern die Änderung der Temperatur pro zugeführte Energieeinheit, resp. die spezifische Wärme, d.h. die Änderung der Energie pro Temperatureinheit:

$$c_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \frac{3V\hbar}{2\pi^2v_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} .$$

$$= \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2v_s^3k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^4 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2}$$

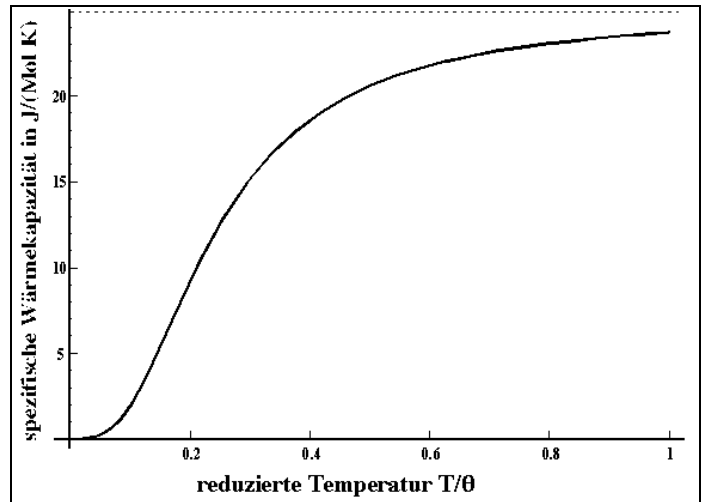
$$= 9 k_B N_Z \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} dx x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} .$$

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

$$c_V = 9 k_B N_Z \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} dx x^2 = 3 k_B N_Z .$$

Bezogen auf ein Mol erhalten wir

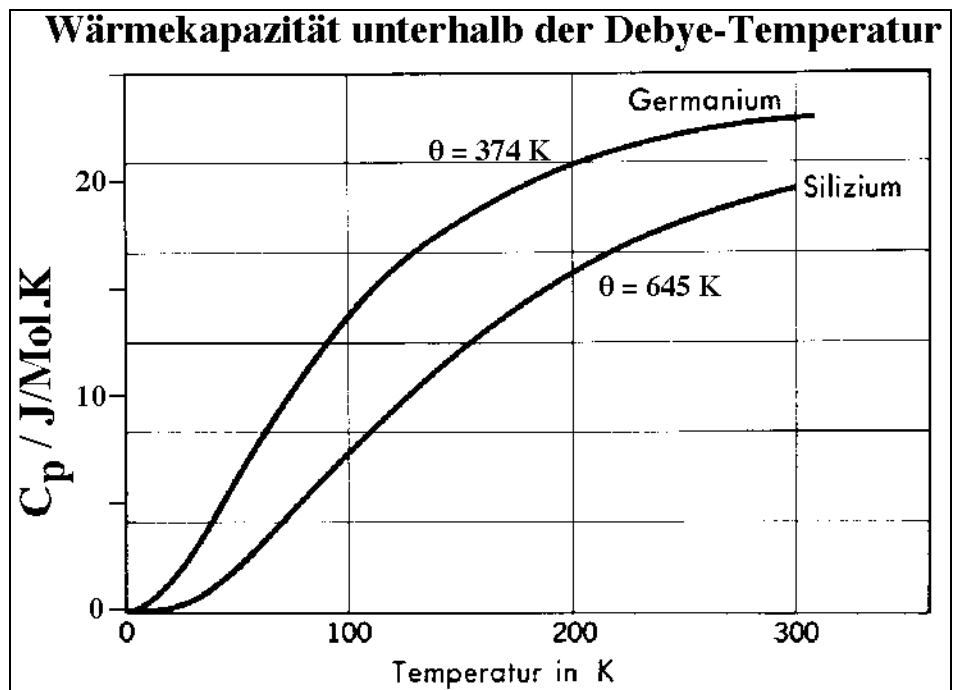
$$c_V = 3 R = 24.94 \frac{\text{J}}{\text{Mol K}} .$$



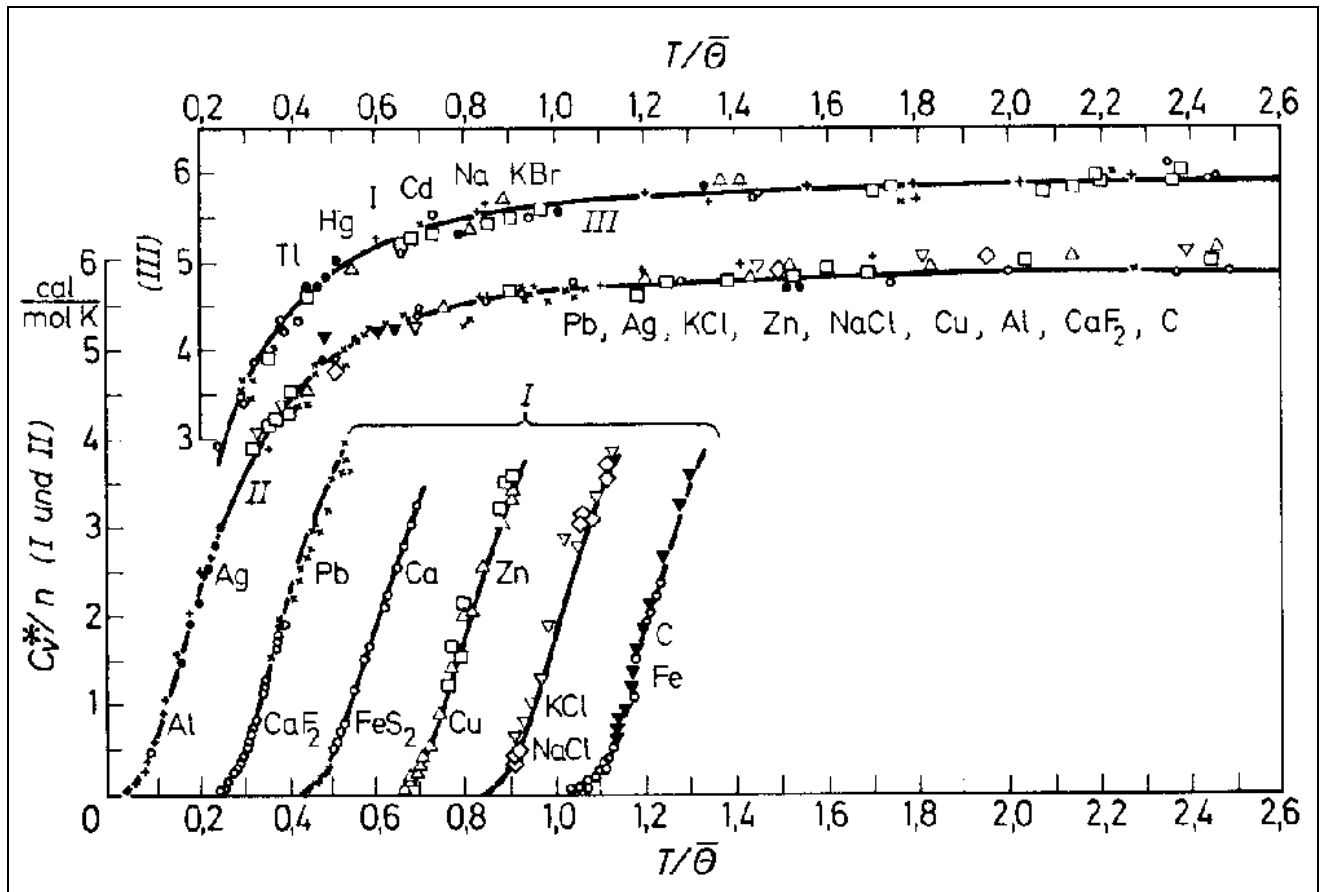
Dies entspricht auch dem Resultat der klassischen Mechanik, unabhängig vom Material.

Tatsächlich findet man experimentell für viele Materialien einen Wert in dieser Größenordnung, wie hier für Germanium und Silizium gezeigt. In diesem Bereich sind alle Gitterschwingungen vollständig angeregt und die Quantisierung spielt keine Rolle mehr.

Für tiefere Temperaturen $T < \theta$ hingegen fällt die spezifische Wärme stark ab und



geht gegen Null. Dies ist ein Effekt der Quantenmechanik, der durch das Debye-Modell gut reproduziert wird.



Viele Materialien zeigen eine Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, welche recht gut mit dem Debye-Modell übereinstimmt. Die Kurven I wurden hier der Übersichtlichkeit halber in horizontaler Richtung, die Kurven III in vertikaler Richtung verschoben. Wie die Figur zeigt nähert sich die Molwärme für hohe Temperaturen dem klassischen Wert an. Für niedrige Temperaturen erhält man aber wesentlich tiefere Werte, welche für $T \rightarrow 0$ gegen Null gehen.

4.4.7. Das T^3 Gesetz

Für kleine Temperaturen finden wir eine gute Näherung für die Energie indem wir die obere Grenze des Integrals $x_D = \theta/T$ gegen unendlich gehen lassen: für $x \gg 1$ wird der Integrand wegen der Exponentialfunktion sehr klein und der Fehler, den wir durch die erweiterte Integrationsgrenze machen, vernachlässigbar. Wir erhalten

$$U = 9k_B T N_z \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} .$$

Für die Integration benutzen wir, dass

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

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

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

Für das Integral finden wir in einer Tabelle

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

Für $m=3$, $a = -s$ erhalten wir

$$\int dx x^3 e^{-sx} = e^{-sx} \sum_{r=0}^3 \frac{(-1)^r 6x^{3-r}}{(3-r)! (-s)^{r+1}}.$$

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

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

und

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

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

Damit wird die Energie

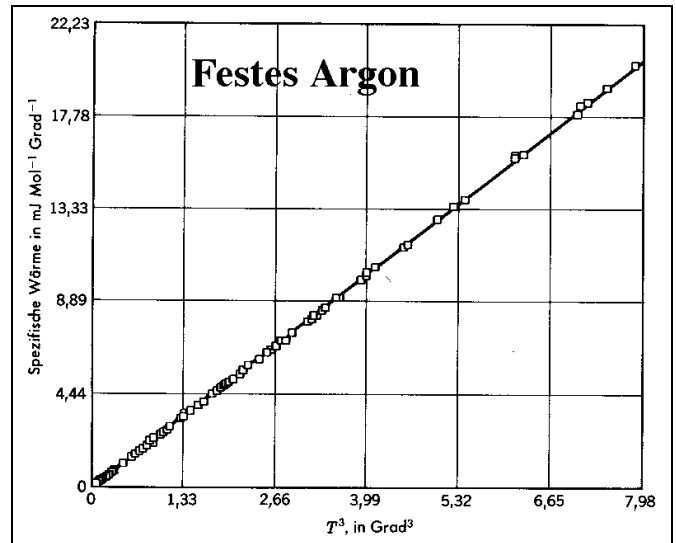
$$U = 3\pi^4/5 k_B T N_z \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

und die Wärmekapazität

$$c_V = dU/dT = 12\pi^4/5 k_B N_z \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = 234 k_B N_z \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

Diese Form ist als Debye'sches T^3 Gesetz oder Debye'sche T^3 Näherung bekannt. Es kann qualitativ leicht interpretiert werden: bei einer Temperatur T sind diejenigen Moden aktiviert, deren Schwingungsfrequenz kleiner sind als kT/\hbar .

Ein schönes Beispiel für dieses T^3 Verhalten wird von Argon geliefert. Die gute Übereinstimmung mag zunächst erstaunen, ist das Modell doch relativ einfach und vernachlässigt insbesondere die Tatsache, dass die Schallgeschwindigkeit an der Oberfläche der Brillouin-Zone gegen Null geht überhaupt nicht berücksichtigt. Die Moden in diesem Bereich sind aber gerade die mit den höchsten Energien und deshalb bei tiefen Temperaturen praktisch nicht mehr angeregt. Der Temperaturbereich, der hier gezeigt wird, liegt um mehr als eine Größenordnung unterhalb der Debye-Temperatur ($\theta_{Ar} = 92K$).



4.4.8. Vereinfachtes Modell

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

$$k < k_T = \frac{k_B T}{\hbar v_s}$$

sind vollständig angeregt sind, alle kurzwelligeren Moden gar nicht. Die maximale Wellenzahl ist proportional zur Frequenz und damit zur Temperatur.

Wie wir bereits diskutiert hatten ist die Zahl der Moden, deren Wellenzahl kleiner ist als ein Maximalwert k_T gegeben durch die Zahl der Punkte im Innern der entsprechenden Kugel im reziproken Raum und damit zur dritten Potenz von k_T . Bei Temperaturen weit oberhalb der Debye-Temperatur θ sind alle Moden vollständig angeregt; die Zahl der angeregten Moden beträgt dann $3 N_Z$ und die Energie entspricht dem klassischen Grenzwert $3 N_Z k_B T$. Bei Temperaturen unterhalb der Debye-Temperatur sollte die Zahl der angeregten Moden mit $\left(\frac{T}{\theta}\right)^3$ abnehmen. Damit beträgt die Energie in diesem Modell

$$U = 3 N_Z k_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 .$$

Die spezifische Wärme wird damit

$$c_V = dU/dT = 12 N_Z k_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 .$$

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

4.4.9. Das Einstein-Modell

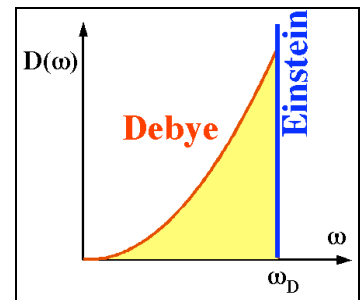
Im Debye-Modell hatten wir angenommen, dass die Zustandsdichte im k -Raum konstant sei. Einstein hat ein noch einfacheres Modell aufgestellt, wo alle Phononen die gleiche Energie haben.

Hier ist die Zustandsdichte also eine δ -Funktion. Die Energie wird dann

$$U = 3 N \bar{n} \hbar \omega = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} .$$

Damit wird die Wärmekapazität

$$c_V = \frac{dU}{dT} = 3 N k \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{\left(e^{\hbar\omega/kT} - 1 \right)^2} .$$



Wir betrachten zunächst den Grenzfall $kT \gg \hbar\omega$. Dann kann die Exponentialfunktion entwickelt werden und wir erhalten

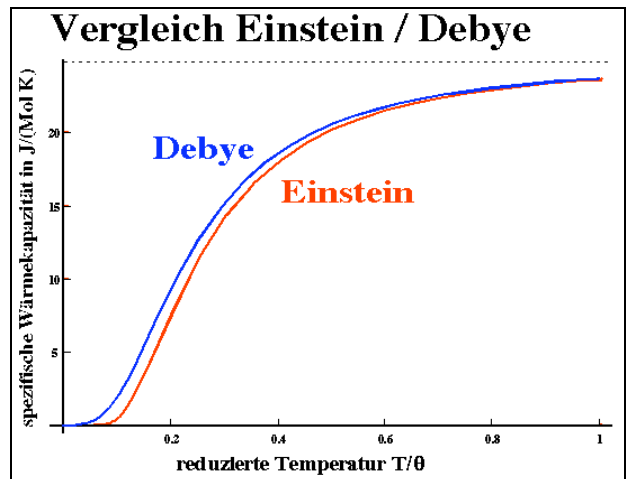
$$c_V = 3Nk = 3R/\text{Mol} ,$$

d.h. das klassische Dulong-Petit'sche Gesetz. Bei hohen Temperaturen ergibt die Einstein'sche Näherung also das gleiche Resultat wie die Debye-Näherung.

Bei tiefen Temperaturen, $kT \ll \hbar\omega$ kann die 1 gegenüber der Exponentialfunktion vernachlässigt werden. Wir erhalten

$$c_V \sim \frac{1}{T^2} e^{-\hbar\omega/kT},$$

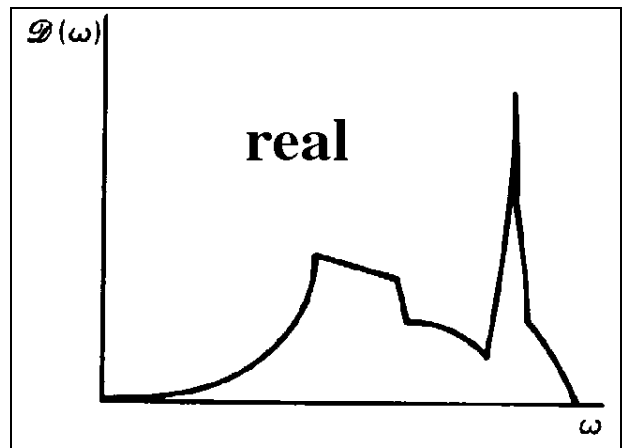
also einen exponentiellen Abfall. Bei tiefen Temperaturen passen die experimentellen Resultate besser auf die Theorie von Debye, da die Zustandsdichte der Phononen niedriger Energie besser durch die Debye-Theorie beschrieben wird. Das Einstein Modell ist besser geeignet für die Beschreibung optischer Phononen, wo die Zustandsdichte stärker auf eine Frequenz konzentriert ist.



4.4.10. Reale Zustandsdichten

Die einfachen Modelle, die wir bisher diskutiert haben, können die Realität nicht exakt wiedergeben. Die wirklichen Zustandsdichten enthalten immer Singularitäten. Wie diese zustande kommen kann man bereits anhand des einfachen Modells der linearen Kette diskutieren, welches am Anfang dieses Kapitels eingeführt wurde. Dort lautete die Dispersionsrelation

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



Die Zustandsdichte wird dann (in 1D)

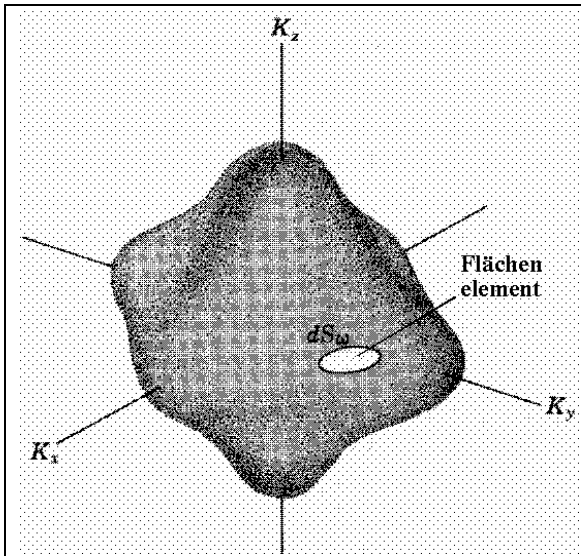
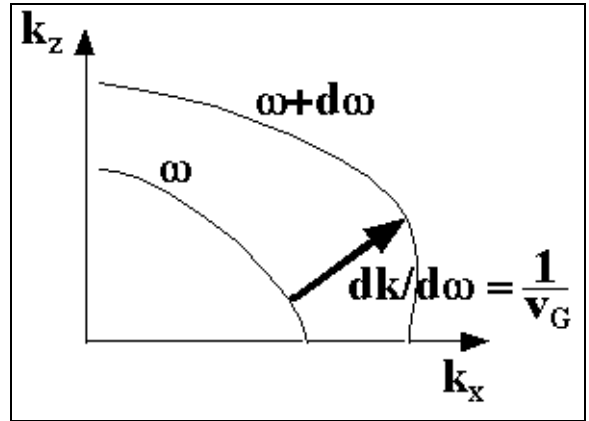
$$D(\omega) \sim dk/d\omega = 1/(d\omega/dk) = \sqrt{\frac{M}{C}} \frac{1}{a \cos\left(\frac{ka}{2}\right)}.$$

Offenbar erhält man eine Divergenz an der Zonengrenze, wo $k \rightarrow \pi/a$, d.h. wo die Gruppengeschwindigkeit verschwindet.

In drei Dimensionen erhält man die Zustandsdichte wiederum am einfachsten im k-Raum. Da hier die Zustandsdichte konstant ist benötigt man lediglich das Volumen zwischen den beiden Flächen mit Frequenz ω und $\omega+d\omega$.

Der Abstand zwischen den beiden Isofrequenzflächen bei ω und $\omega+d\omega$ beträgt $dk/d\omega = 1/v_g$. Damit wird die Zustandsdichte

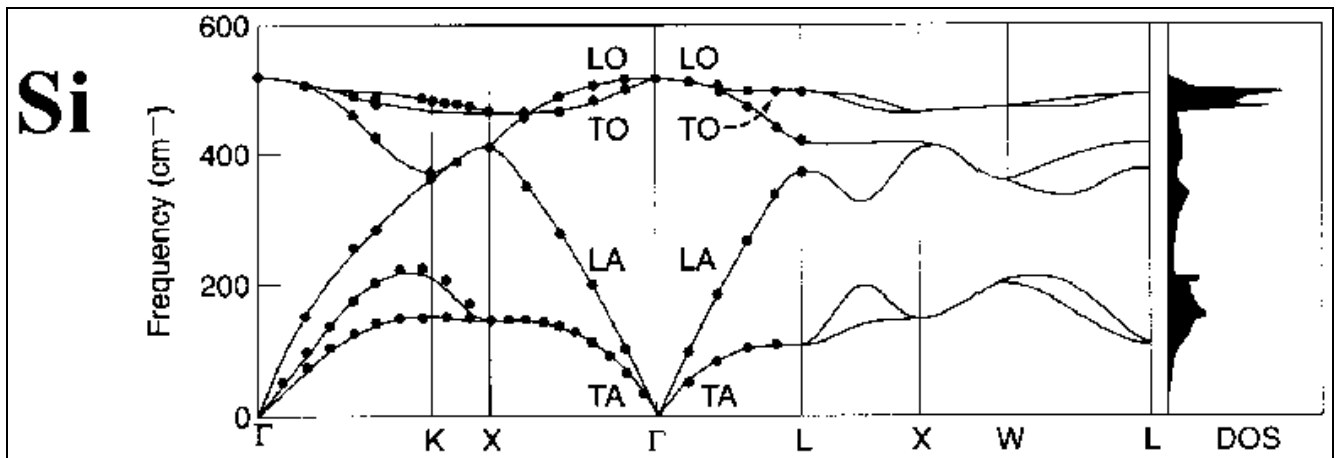
$$D(\omega) = V/(2\pi)^3 \int dS_\omega / v_g ,$$



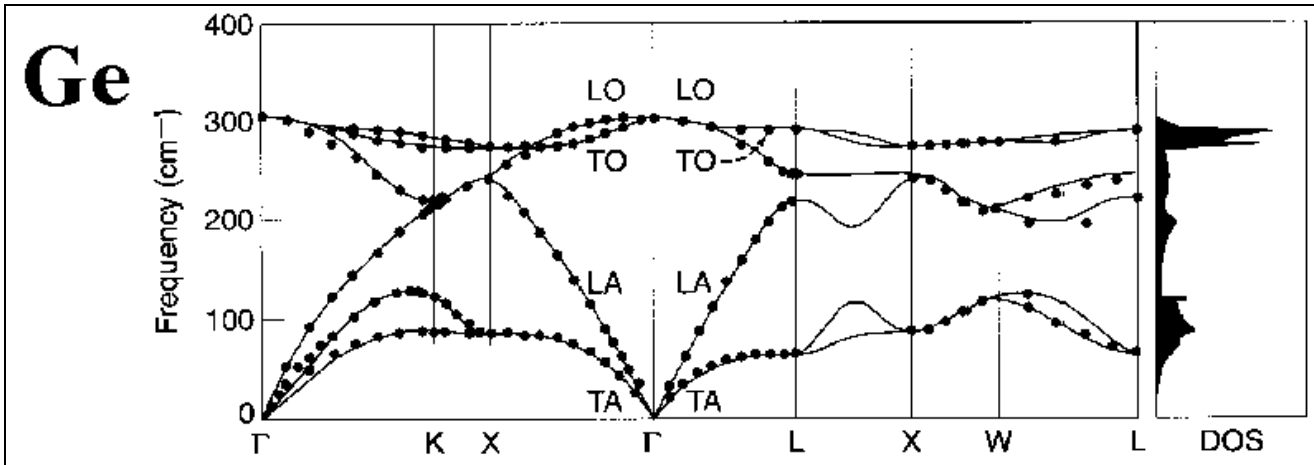
wobei dS_ω das Flächenelement darstellt und v_g

die Gruppengeschwindigkeit für die entsprechende Frequenz. Das Integral läuft über die gesamte Isofrequenzfläche.

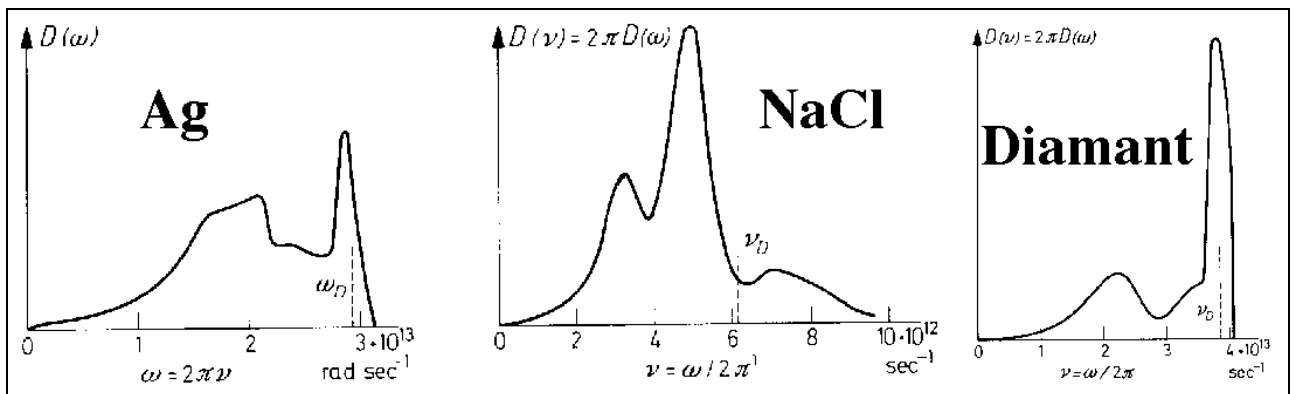
Auch in drei Dimensionen hat die Zustandsdichte offenbar immer dann Singularitäten wenn die Gruppengeschwindigkeit gegen Null geht, wie z.B. im obigen Modell an der Grenze der Brillouin-Zone. Solche Fälle treten in realen Systemen recht häufig auf.



Hier sind als Beispiel die Dispersionsrelationen für Si dargestellt. Die Projektion der Linien auf die vertikale Achse ergibt die Zustandsdichte. Offensichtlich tritt bei den optischen Phononen eine sehr hohe Zustandsdichte auf.



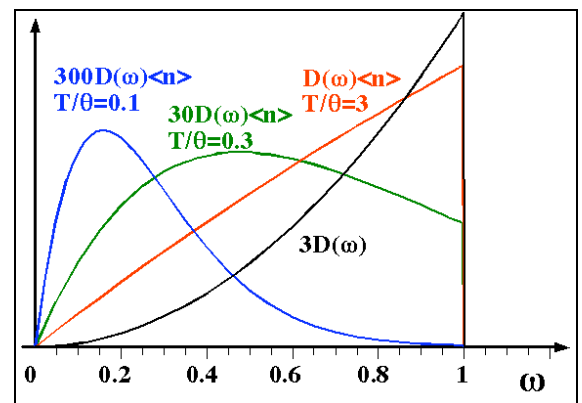
Die Zustandsdichte von Germanium sieht sehr ähnlich aus, da die beiden Materialien die gleiche Struktur besitzen. Ge hat die größere Atommasse und deshalb die niedrigeren Schwingungsfrequenzen.



Hier sind drei weitere Beispiele von Zustandsdichten typischer Festkörper dargestellt. Diamant besitzt offenbar eine sehr hohe Zustandsdichte bei den höchsten Frequenzen. Einstein hatte sein Modell anhand dieses Systems untersucht; hier ist die Übereinstimmung mit am besten.

Der Grund für den guten Erfolg des Debye Modells bei tiefen Temperaturen trotz dieser großen Differenzen in der Zustandsdichte liegt darin, dass diese Divergenzen bei tiefen Temperaturen kaum mehr angeregt werden.

Die abnehmende Bedeutung der Phononen hoher Frequenz sieht man z.B. wenn man das Produkt aus Zustandsdichte (hier im Debye-Modell) und Besetzungszahl als Funktion der Frequenz darstellt. Je tiefer die Temperatur desto tiefer die Frequenz, bei der diese Funktion ihr Maximum aufweist.



4.5. Anharmonische Effekte

4.5.1. Potenzial

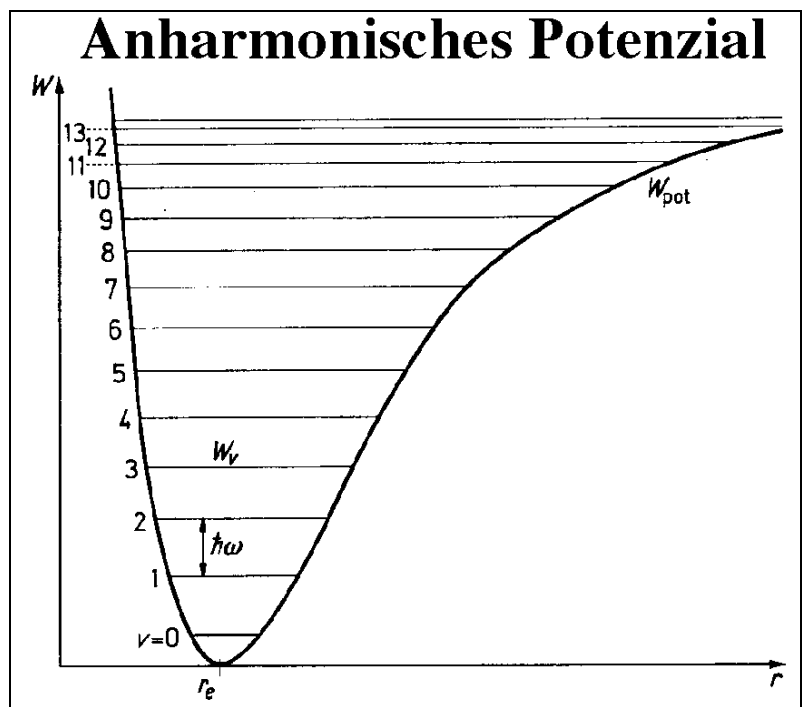
Bisher haben wir im Potenzial der Atompositionen nur den quadratischen Term berücksichtigt. Dies hat eine Reihe von Konsequenzen für die Resultate:

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

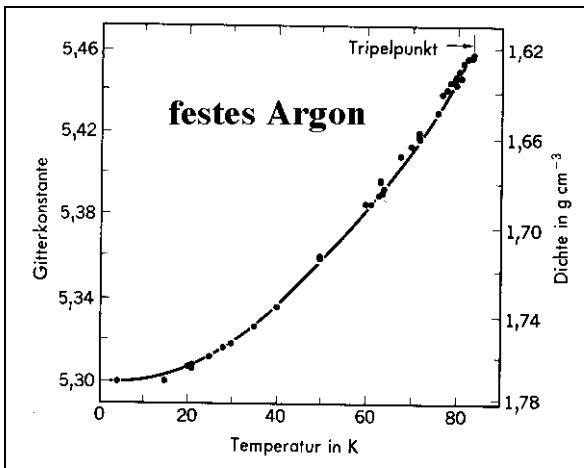
Echte Potenziale sind aber nie über den ganzen Bereich harmonisch. Während die harmonische Näherung in der Nähe des Gleichgewichts, d.h. für kleine Auslenkungen, eine gute Näherung darstellt, findet man für höhere Anregungen immer eine Abweichung. Typischerweise wird das Potenzial dann für kleinere Abstände steiler, für größere flacher. Somit verschiebt sich die mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach außen.

Die oben erwähnten Punkte werden alle ungültig:

- Anharmonische Terme koppeln die Phononen
- Wärmeausdehnung.
- Die elastischen Konstanten werden abhängig von Druck und Temperatur.



4.5.2. Wärmeausdehnung



Die Wärmeausdehnung ist proportional zum Term dritter Ordnung des Potentials, dem niedrigsten Term, welcher die Symmetrie des Potentials stört: er sorgt dafür, dass bei höher angeregten Zuständen der Schwerpunkt bei größeren Distanzen liegt. Der Effekt soll hier nicht quantitativ diskutiert werden; es sollen aber einige Aspekte der Symmetrie diskutiert werden.

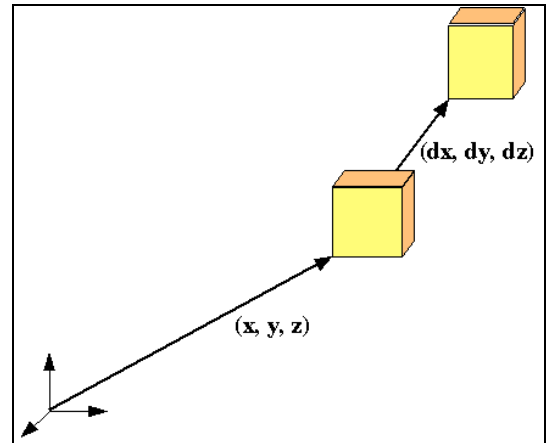
Das Potenzial und damit der Wärmeausdehnungskoeffizient sind in Kristallen im allgemeinen anisotrop. Eine Kugel mit Radius r wird durch eine Temperaturerhöhung deshalb in ein Ellipsoid ver-

formt.

Ein Punkt (x, y, z) geht durch die Erwärmung in den Punkt $(x+dx, y+dy, z+dz)$ über, wobei die Verschiebung (dx, dy, dz) gegeben ist durch

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

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



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

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

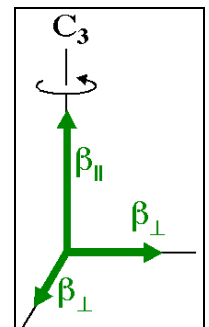


Tabelle 12.1. *Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten*

Kristall	Symmetrie	β_{\perp} β_1	β_{\parallel} β_2	— β_3	Einheit
NaCl	kub.	40	—	—	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
CaF ₂	kub.	19	—	—	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Cd	hexag.	17	49	—	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Zn	hexag.	14	55	—	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Kalkspat	trigonal	—6	26	—	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Quarz	trigonal	19	9	—	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Kunststoff *	axial ($D_{\infty h}$)	79,8	73,5	—	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Aragonit	rhomb.	10	16	33	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Chrysoberyll	rhomb.	6,0	6,0	5,2	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

* Polystyrol, auf die fünffache Länge verstreckt.

In der Tabelle sind einige Wärmeausdehnungskoeffizienten für axial symmetrische wie auch für nichtaxiale Systeme zusammengestellt.

4.6. Wärmeleitung

4.6.1. Grundlagen

Wir betrachten Transport von Wärme ohne Massentransport. Dies kommt dadurch zustande,



dass an einem Ende eines geschlossenen Behälters (resp. Festkörpers) die Teilchen erwärmt werden, am anderen Ende gekühlt. Dadurch bewegen sich gleich viele Teilchen nach links wie nach rechts, so dass kein Massentransport stattfindet. Die Teilchen, welche sich nach rechts bewegen, haben jedoch im Durchschnitt die höhere Energie, so dass ein Energietransport nach rechts stattfindet.

Die Wärmeleitung in Kristallen kann im Rahmen eines Modells beschrieben werden, welches an die kinetische Gastheorie angelehnt ist. Die Phononen stellen Atome des Gases dar. Gemäß der kinetischen Gastheorie ist die Wärmeleitung K eines Mediums gegeben durch

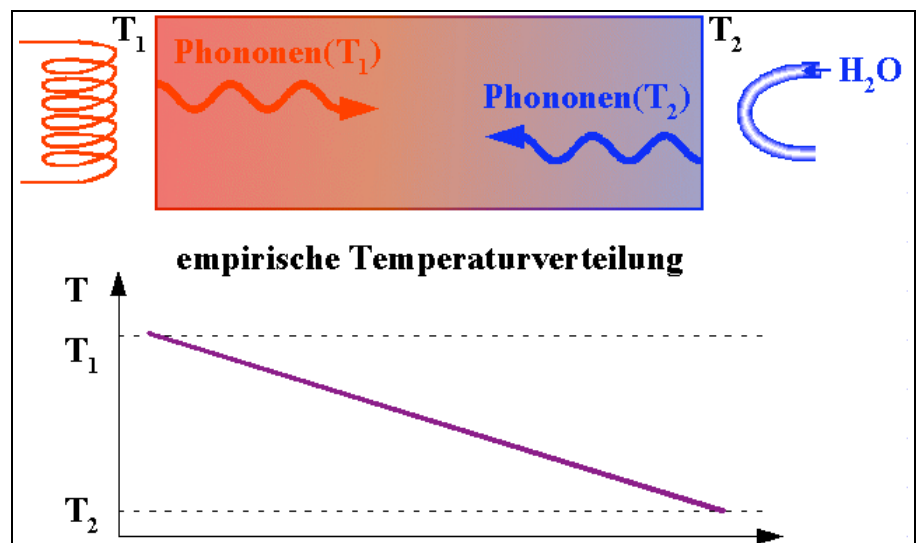
$$K = 1/3 C v \ell,$$

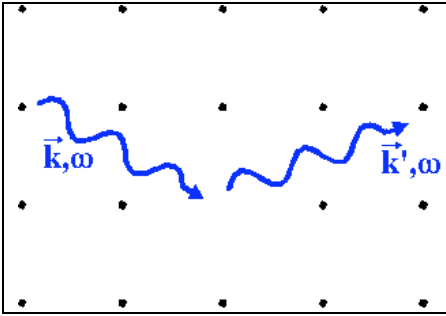
wobei C die spezifische Wärme der Phononen ist, v deren Geschwindigkeit, und ℓ die mittlere freie Weglänge. Diese wird in erster Linie bestimmt durch die Streuung an Kristallfehlern und anderen Phononen.

4.6.2. Stöße von Phononen

Ein wirklicher Wärmetransport durch Phononen kann nur stattfinden wenn die Phononen selber ein thermisches Gleichgewicht mit den übrigen Freiheitsgraden erreichen.

Wir müssen deshalb die Wechselwirkungen betrachten, die ein solches Gleichgewicht erzeugen können. Ohne diese Prozesse stellt sich im Kristall keine Temperaturverteilung ein. Gleichzeitig erzeugen solche Prozesse einen Widerstand für den Wärmefluss.





Wechselwirkungen finden z.B. statt, wenn das Gitter nicht ideal ist. Man bezeichnet dies als Stöße der Phononen mit Gitterfehlern. Solche Prozesse können qualitativ leicht verstanden werden, in Analogie zur Optik: ein Gitterfehler ändert den Wellenwiderstand, d.h. die Brechzahl des Mediums. An solchen Stellen werden Wellen (teilweise) reflektiert.

Die Stöße der Phononen mit statischen Gitterfehlern führen nicht zu einer Änderung der Energie, die Frequenz des einlaufenden und auslaufenden Phonons sind identisch. Sie bewirken deshalb keine Thermalisierung der Energie. Interessanterweise führen auch Dreiphononenprozesse,

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3,$$

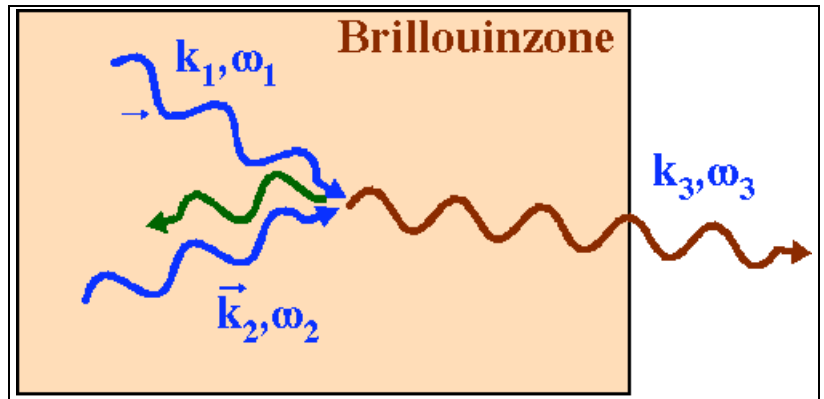
bei denen die Impulserhaltung gilt, nicht zu einem thermischen Gleichgewicht oder einem Wärmewiderstand.

Das Gleichgewicht mit dem Gitter wird erst erreicht durch die so genannten Umklapp-Prozesse, wo

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G},$$

und \vec{G} einen Vektor des reziproken Gitters darstellt.

Dies geschieht immer dann wenn der resultierende Wellenvektor aus der ersten Brillouin-Zone herausragt. Wie wir gesehen haben sind solche Wellenvektoren physikalisch ohne Bedeutung und der Impuls ist immer nur modulo eines Vektors des reziproken Gitters definiert. Reicht die Summe von zwei Wellenvektoren einlaufender Phononen über die Brillouinzone hinaus, so entspricht der physikalische Impuls des resultierenden Phonons nicht dieser mathematischen Summe, sondern einem Wellenvektor innerhalb der Brillouinzone,



welcher sich von der Summe um einen Gittervektor \vec{G} unterscheidet. Prozesse, bei denen $\vec{G}=0$ ist werden N- oder Normalprozesse genannt.

Offensichtlich können solche Prozesse im Rahmen des einfachen Modells, welches wir zu Beginn dieses Kapitel diskutiert hatten, nicht stattfinden, da bei einer monotonen Beziehung $\omega(k)$ die Energie nicht erhalten bliebe. Solche Umklappprozesse können jedoch auftreten

wenn anharmonische Terme verschiedene Phononenzweige koppeln. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten solcher Prozesse ist deshalb stark systemabhängig. Es ist jedoch möglich, einige allgemeine Aussagen über die Temperaturabhängigkeit zu machen.

4.6.3. Freie Weglänge

Bei hohen Temperaturen dominiert die Phonon-Phonon Streuung, wobei nur U-Prozesse wesentlich beitragen. Diese finden nur dann statt wenn der resultierende Wellenvektor $|\vec{k}_1 + \vec{k}_2|$ länger ist als der Radius der ersten Brillouin-Zone. Phononen, die diese Bedingung erfüllen, haben relativ hohe Energien von der Größenordnung $k_B \theta/2$. Bei niedrigen Temperaturen sind nur wenige solche Phononen vorhanden. Ihre Zahl nimmt gemäß Boltzmann mit $\exp(-\theta/2T)$ ab. Wir erwarten deshalb, dass die inverse mittlere freie Weglänge in diesem Bereich proportional zur Anzahl Phononen ist, deren Energie größer ist als die halbe Debye-Energie:

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

und damit

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

oder, mit der Debye-Temperatur

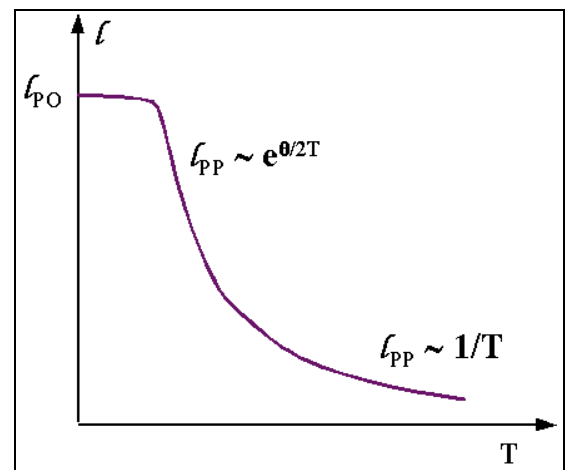
$$\theta = \hbar\omega_D/k_B \text{ und } D(\omega_D/2) \sim \omega_D^2$$

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

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

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

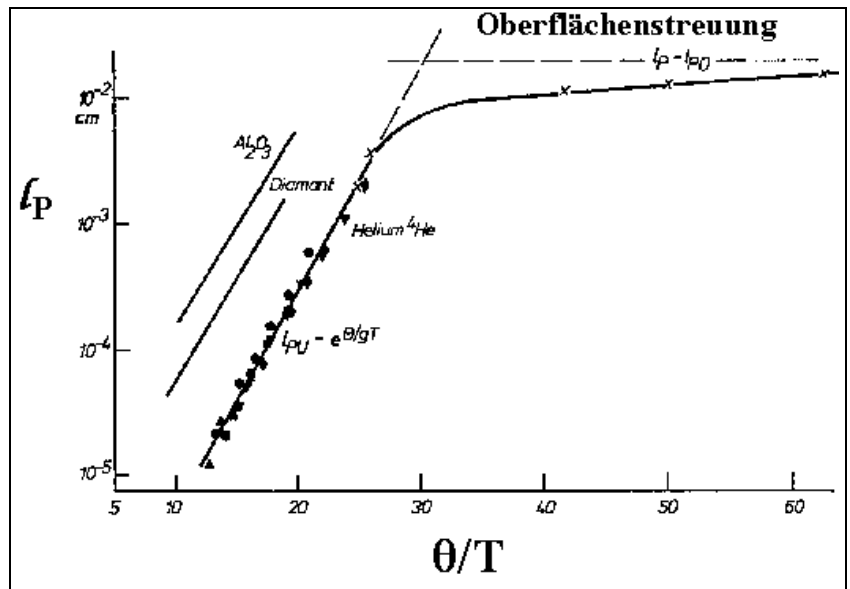
Für einfache Kristalle findet man auch tatsächlich eine Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit, welche proportional zu $1/T$ läuft. Wenn die Kristalle komplexer werden, und insbesondere unterschiedliche Atome enthalten, wird das Phononenspektrum komplizierter und das hier verwendete einfache Modell reicht für eine korrekte Beschreibung nicht mehr aus.



Unterhalb der Debye-Temperatur ($T \ll \theta$) wächst die mittlere freie Weglänge exponentiell mit $1/T$,

$$l \sim e^{1/T}$$

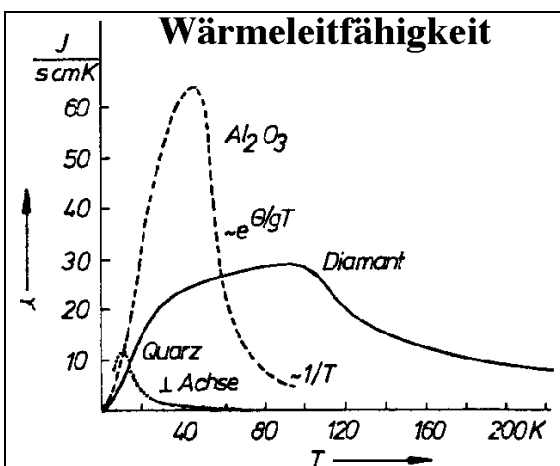
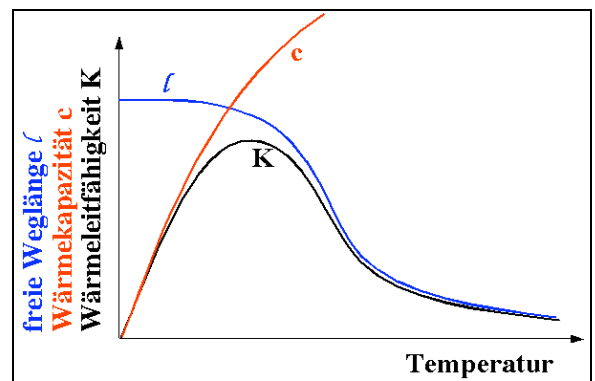
Dies ist in der Figur für einige einfache Beispiele gezeigt. Die exponentielle Zunahme gilt solange Phonon-Phonon Streuung den dominanten Beitrag darstellt. Wenn der Beitrag der Kristallfehler dominant wird, wird die freie Weglänge temperatur-unabhängig. Streuprozesse finden dann nur noch an Kristallfehlern und an der Oberfläche statt, wo ebenfalls Kristallfehler vorhanden sind. Bei gut polierten Oberflächen können Phononen aber elastisch gestreut werden, sodass die mittlere freie Weglänge groß gegenüber den Kristalldimensionen wird. Phononen breiten sich dann ballistisch, also ohne Streuung im Kristall aus.



Die $1/T$ Abhängigkeit stimmt ebenfalls nicht bei amorphen Materialien, wie z.B. Quarzglas. In diesem Fall ist schon das Konzept eines Phonons etwas fragwürdig, da die Bindungsstärke von Atom zu Atom variiert und die mittlere freie Weglänge aufgrund der hohen Defektdichte praktisch nur noch einer Bindungslänge entspricht. In diesem Fall dominiert die Streuung an statischen Gitterfehlern über die Phononen-Phononen Streuung und unsere obigen Annahmen stimmen nicht mehr.

4.6.4. Wärmeleitung

Zur Wärmeleitfähigkeit trägt neben der freien Weglänge vor allem auch die Wärmekapazität bei. Da diese bei niedrigen Temperaturen abnimmt wird auch die Wärmeleitfähigkeit wieder geringer.



Typischerweise findet man deshalb ein Maximum der Wärmeleitfähigkeit.

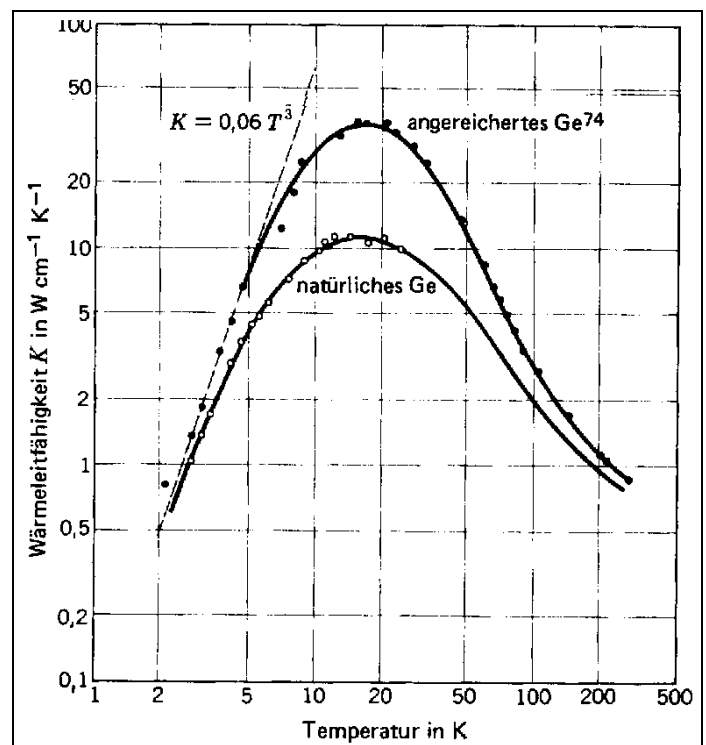
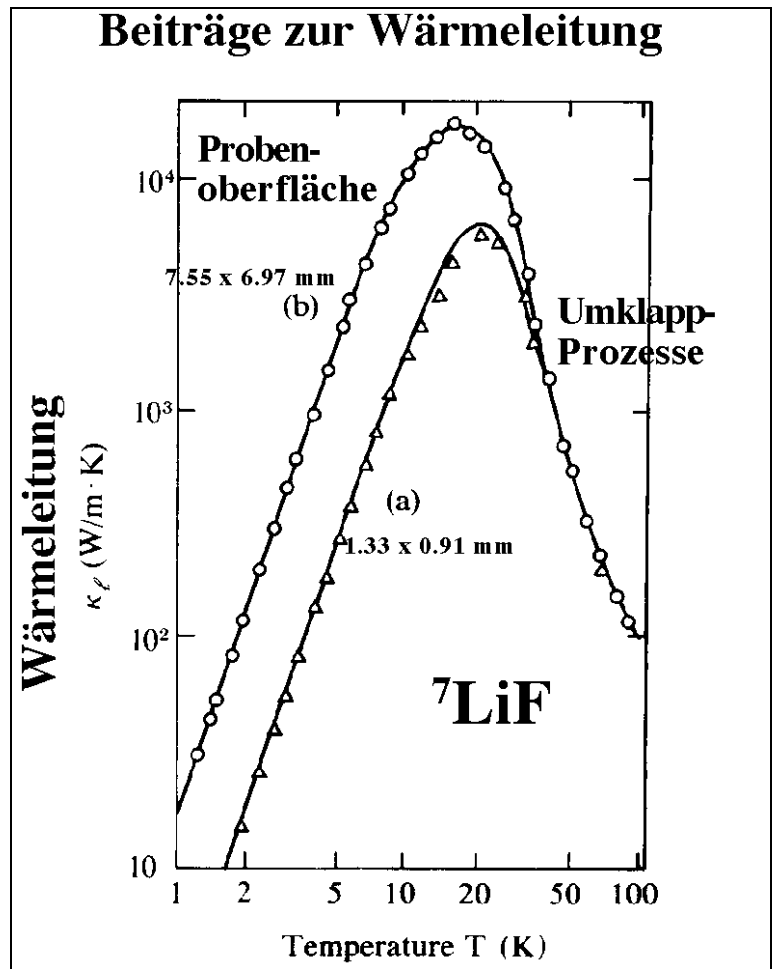
Wird die freie Weglänge vergleichbar mit den Dimensionen der Probe so wird die Phononenausbreitung ballistisch und die Wärmeleitung abhängig von den Dimensionen der Probe. In diesem Beispiel wurde die mittlere freie Weglänge einerseits durch tiefe Temperaturen und einen guten Kristall erhöht, andererseits wurde der Probenkristall isotonenrein gemacht, um Streuprozesse aufgrund der statistischen Massenverteilung zu reduzieren. Die Tatsache, dass die beiden Kristalle unterschiedliche Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten aufweisen deutet darauf hin, dass die mittlere freie Weglänge größer ist als die Dimensionen des Kristalls. Deshalb werden im kleineren Kristall die Phononen rascher gestreut.

4.6.5. Isotopeneffekte

Ein Beitrag zur Streuung kann auch die Isotopenverteilung sein: unterschiedliche Massen der Gitteratome wirken für Phononen genau wie Gitterfehler und führen zu Streuung.

Diese Effekte können recht groß sein, auch bei geringen Anteilen 'falscher' Isotope. In Diamant, z.B., wo in natürlicher Häufigkeit ca. 1% der Atome ^{13}C Isotope sind, kann die Wärmeleitfähigkeit nochmals stark gesteigert werden wenn die Diamanten aus isotonenreinem Kohlenstoff erzeugt werden.

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



pazität, die mit der dritten Potenz der Temperatur abnimmt.

$$K \sim \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 .$$

Diese Beziehung wird z.B. für zwei unterschiedliche Germaniumkristalle gefunden. Insbesondere beim reinen ^{74}Ge Kristall, wo Streuprozesse an Fehlstellen selten sind, passt diese Beziehung sehr gut.

Grob gilt also

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

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

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