

# 4 Gitterschwingungen und Phononen

Die Struktur 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 quantenmechanischen Unschärfe - am absoluten Nullpunkt einnehmen. Bei endlichen Temperaturen hingegen führen sie Schwingungsbewegungen um diese Gleichgewichtspositionen durch und besitzen damit eine höhere Energie.

Dieses Kapitel befasst sich mit mechanischen Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage. Diese sind wichtig für das Verständnis von vielen Materialeigenschaften, wie z.B. die spezifische Wärme, Leitfähigkeit für Elektrizität, Schall und Wärme, oder die Volumenausdehnung. Auch die Supraleitung (Kap. 9) kann nur über die Schwingungen der Gitteratome verstanden werden. Darüber hinaus beobachtet man den Effekt von Schwingungen in der Wechselwirkung mit unterschiedlichen Arten von Strahlung, wie z.B. infrarotem Licht oder thermischen Neutronen.

## 4.1 Grundlagen

### 4.1.1 Gleichgewichtsumgebung

In diesem Kapitel wird die Position  $\vec{r}$  der Atome nicht mehr als fest angenommen, sondern als variabel. Dabei soll jedes Atom eine Gleichgewichtsposition  $\vec{r}_0$  haben, aber gegenüber dieser Gleichgewichtsposition Auslenkungen  $\vec{x}$  erfahren,

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_0 + \vec{x}(t),$$

wobei diese im Mittel verschwinden,  $\langle \vec{x} \rangle = 0$ . Diese Auslenkungen sind klein im Vergleich zu typischen Abständen zwischen nächsten Nachbarn.

Die Diskussion erfolgt auf er Basis 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 Schwingung. Das Potenzial ist gegeben durch die Bindungsenergie des Systems, d.h. durch die kinetische Energie der Elektronen und die Coulomb-Energie der Kerne und Elektronen.

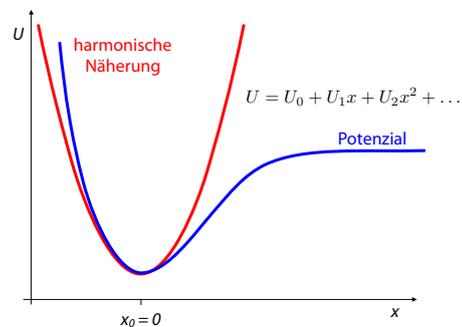


Abbildung 4.1: Potenzialverlauf und harmonische Näherung.

Wir diskutieren zunächst ein eindimensionales System und entwickeln das Potenzial eines einzelnen Atoms in der Umgebung seiner Ruhelage als

$$U = U_0 + U_1x + U_2x^2 + \dots,$$

wobei  $x$  die Auslenkung aus der Ruhelage bezeichnet. Die Ruhelage ist aber gerade dadurch definiert, dass die Energie minimal ist. Somit muss der lineare Term verschwinden,

$$\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x=0} = U_1 = 0.$$

Die Kraft, welche auf das Atom wirkt, ist demnach in niedrigster Ordnung

$$F = -\frac{dU}{dx} = -2xU_2.$$

Diese Form entspricht dem Hooke'schen Gesetz. In der Festkörperphysik wird dies als die harmonische

Näherung bezeichnet. Wir verwenden sie für den größten Teil dieses Kapitels. Wenn die höheren Terme ( $U_3, \dots$ ) relevant werden, spricht man von anharmonischen Effekten. Diese werden in Kapitel 4.5 angesprochen.

### 4.1.2 Die eindimensionale Kette

Auch bei Schwingungen hat die Periodizität des Gitters einen entscheidenden Einfluss: die Atome schwingen nicht unabhängig voneinander, sondern sie führen kollektive Bewegungen durch, an denen sämtliche Atome des Kristalls beteiligt sind. Interessanterweise können diese Bewegungen jedoch in sehr guter Näherung analytisch berechnet werden.

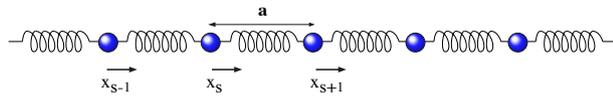


Abbildung 4.2: Eindimensionale Kette.

Das einfachste mögliche Modell für die Schwingung von Atomen in einem Gitter ist das einer eindimensionalen Kette, welche aus identischen Atomen besteht, welche durch identische Wechselwirkungen aneinander gekoppelt sind. Die interatomaren Kräfte sind nur vom Abstand zu den direkten Nachbarn abhängig.  $x_s$  beschreibt hier die Auslenkung des  $s$ -ten Atoms aus der Ruhelage.

Durch die Federn wird die Kraft auf ein Atom abhängig von der Position des Nachbaratoms. Die Bewegungsgleichungen der einzelnen Atome sind deshalb miteinander gekoppelt. Damit lautet die Bewegungsgleichung für das Atom an Position  $s$

$$M\ddot{x}_s = C(x_{s+1} + x_{s-1} - 2x_s), \quad (4.1)$$

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 Differenzialgleichungen (pro Freiheitsgrad). Um diese zu lösen, muss man die Eigenvektoren des Systems bestimmen. Diese werden als Eigenmoden bezeichnet.

Aus der Translationssymmetrie des Systems folgt, dass die Eigenfunktionen ebene Wellen sein müssen, welche sich entlang der Kette ausbreiten. Ein sinnvoller Ansatz ist damit

$$x_s = X_0 e^{i(ksa - \omega t)}. \quad (4.2)$$

Hier ist  $k$  die Wellenzahl (mit Dimension  $[k] = \text{m}^{-1}$ ),  $X_0$  die Amplitude und  $\omega$  die Kreisfrequenz,  $a$  bezeichnet den Abstand zwischen nächsten Nachbarn und  $sa$  die Gleichgewichtsposition des Atoms mit Index  $s$ .

### 4.1.3 Normalkoordinaten und Dispersionsrelation

Die neu eingeführten Eigenmoden beziehen sich nicht mehr auf einzelne Atome, sondern auf die Gesamtheit der Atome. Sie zeichnen sich durch ihre harmonische Zeitabhängigkeit aus und werden auch als Normalkoordinaten bezeichnet. Die Auslenkung der einzelnen Atome lassen sich damit schreiben als

$$x_{s-1} = x_s e^{-ika} \quad x_{s+1} = x_s e^{ika}.$$

Durch Einsetzen von  $x_{s-1}$ ,  $x_s$ ,  $x_{s+1}$  in die Bewegungsgleichung (4.1) erhalten wir

$$\begin{aligned} -M\omega^2 x_s &= C(e^{ika} + e^{-ika} - 2)x_s \\ &= 2C(\cos(ka) - 1)x_s \end{aligned}$$

Wir dividieren durch  $-Mx_s$  und erhalten

$$\omega^2 = 2\frac{C}{M}(1 - \cos(ka)) = 4\frac{C}{M}\sin^2\frac{ka}{2}.$$

Damit wird die Eigenfrequenz

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

Jedes Wertepaar  $(k, \omega)$  charakterisiert eine Eigenmode der Gitterschwingung. Innerhalb der harmonischen Näherung sind die 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.

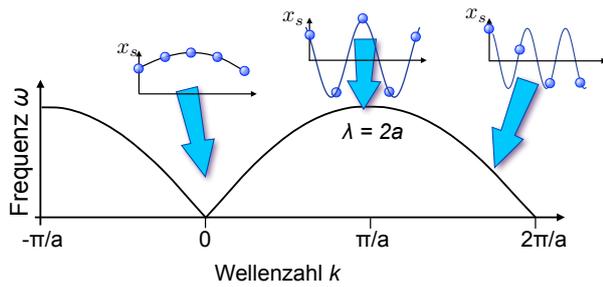


Abbildung 4.3: Dispersion der eindimensionalen Kette.

Meist betrachtet man die Schwingungsfrequenz  $\omega$  als Funktion der Wellenzahl  $k$ . Abb. 4.3 zeigt die Dispersionsrelation  $\omega(k)$ . Für kleine Wellenzahlen, 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 zur Wellenzahl. Daraus folgt für die Schallgeschwindigkeit

$$v_s = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\omega}{k} = a\sqrt{\frac{C}{M}}$$

Die Phasendifferenz zwischen benachbarten Atomen beträgt  $e^{-ika}$ . 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  $e^{-ika} = -1$ , 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.

#### 4.1.4 Brillouin-Zone

Mit weiter zunehmenden Wellenvektoren, also kürzeren Wellenlängen, wird der Unterschied zwischen den Auslenkungen benachbarter Atome wieder kleiner. Dies äußert sich auch in der Frequenz, wie man in der Dispersionsrelation ( $\rightarrow$  Abb. 4.3) erkennen kann. Offenbar ist die Frequenzabhängigkeit periodisch in  $k$ , mit Periode  $2\pi/a$ . Dies liegt daran, dass

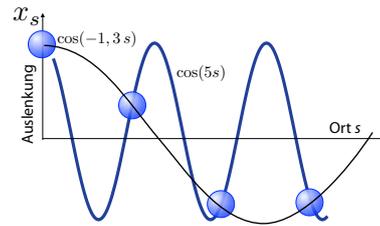


Abbildung 4.4: 2 Schwingungen mit unterschiedlichen Wellenzahlen, welche die gleiche Auslenkung der Atome ergeben.

die Auslenkung die Position von Kernen beschreibt, also von diskreten Punktpartikeln.

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 Abb. 4.4 dargestellt: Die Wellenvektoren der violetten und der schwarzen Kurve unterscheiden sich um  $2\pi/a$ . Wie in Abb. 4.4 gezeigt, erzeugen sie die gleichen atomaren Auslenkungen. Diese Beziehung wird auch als Abtasttheorem oder Nyquist-Theorem bezeichnet. Es muss z.B. bei der Digitalisierung von Messdaten berücksichtigt werden.

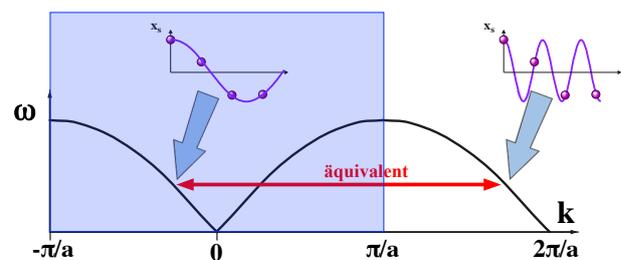


Abbildung 4.5: Die 1. Brillouin-Zone enthält die gesamte Information.

Bezogen auf die Dispersionsrelation  $\omega(k)$  der Gitterschwingungen bedeutet dies, dass nur der Bereich zwischen  $-\pi/a < k < \pi/a$  betrachtet werden muss. Wie bei der Einführung des reziproken Gitters in Kapitel 2.5.6 diskutiert, wird dieser Bereich als erste Brillouin-Zone bezeichnet.

Die Dispersionsrelation der Gitterschwingungen

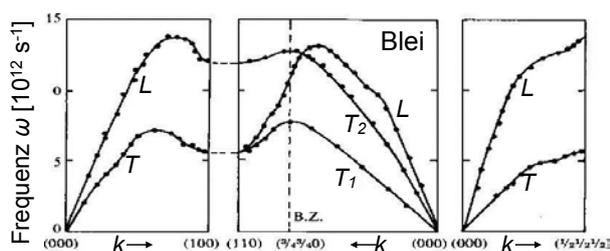


Abbildung 4.6: Dispersionsrelationen von Blei.

$\omega(\vec{k})$  kann durch gleichzeitige Messung von Wellenvektor  $\vec{k}$  und Frequenz  $\omega$ , u.a. mit unelastischer Röntgenstreuung gemessen werden. Abb. 4.6 zeigt als Beispiel die Dispersionsrelationen von Blei, welches in einem fcc-Gitter kristallisiert. In diesem, wie auch in vielen anderen Fällen, enthält die Darstellung mehrere Richtungen innerhalb der ersten Brillouin-Zone. Details zu den verschiedenen Kurven werden in Kapitel 4.3 diskutiert und die Messmethoden werden in Kapitel 4.3.7 beschrieben.

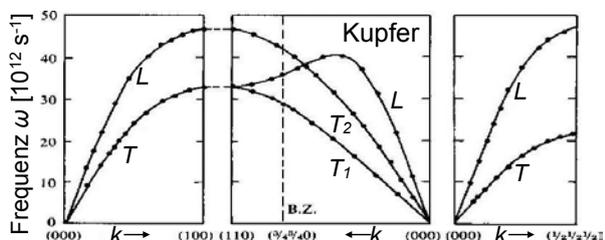


Abbildung 4.7: Dispersionsrelationen von Kupfer.

Die Dispersion von Kupfer (siehe Abb. 4.7) sieht ähnlich aus. Beide Metalle kristallisieren in einem fcc Gitter. Da Kupferatome leichter sind ( $m_{Cu}=63,5$ ;  $m_{Pb}=207,2$ ), sind die entsprechenden Schwingungsfrequenzen jedoch höher. Man erhält jeweils einen longitudinalen und zwei transversale Äste, wobei die transversalen Schwingungen je nach Ausbreitungsrichtung entartet sein können.

### 4.1.5 Gruppengeschwindigkeit und Phasengeschwindigkeit

Die Beziehung zwischen Frequenz und Wellenzahl ergibt direkt die Phasengeschwindigkeit

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

sowie die Gruppengeschwindigkeit aus der Steigung

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

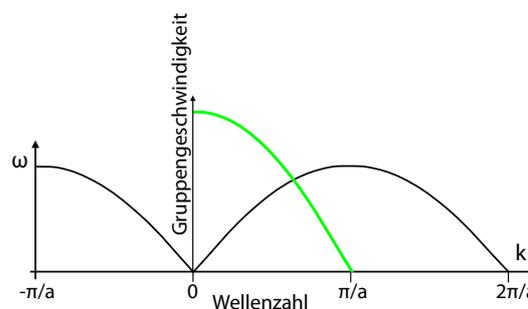


Abbildung 4.8: Dispersion von Frequenz und Gruppengeschwindigkeit.

Abb. 4.8 zeigt den Verlauf für den Bereich  $0 < k < \pi/a$ . Für sehr kleine Wellenvektoren, d.h. sehr große Wellenlängen geht die Frequenz linear gegen null. In diesem Bereich sind die Phasengeschwindigkeit und die Gruppengeschwindigkeit gleich und konstant,

$$v_P(k \rightarrow 0) = v_G(k \rightarrow 0) = a\sqrt{\frac{C}{M}}.$$

In diesem Bereich ist die Wellenlänge sehr viel größer als die Gitterkonstante, sodass die diskrete Natur des Gitters hier keine Rolle spielt. Schwingungen in diesem Bereich können auch gut mit Hilfe von kontinuierlichen Modellen beschrieben werden, welche die atomare Struktur der Materie nicht explizit berücksichtigen ( $\rightarrow$  Kap. 4.2). Wellen mit großen Wellenlängen sind z.B. wichtig bei der Schallausbreitung. Typische Schallgeschwindigkeiten in Festkörpern liegen bei  $v_s \approx 4000$  m/sec.

Mit einer typischen Einheitszellen-Größe von  $a \approx 5 \cdot 10^{-10}$  m wird die minimale Wellenlänge an den

Grenzen der ersten Brillouin-Zone, d.h. bei  $k = \pi/a$ ,  $\lambda_{min} = 2a \approx 10^{-9}$  m. Dies entspricht der maximalen Schwingungsfrequenz

$$v_{max} \approx \frac{v_s}{\lambda_{min}} = 4 \cdot 10^{12} \text{ Hz.}$$

Am Rand der Brillouin-Zone geht die Gruppengeschwindigkeit gegen null,

$$v_G(k = \frac{\pi}{a}) = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{\frac{\pi}{a}} = 0,$$

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: Die allgemeine Beziehung für die Bragg-Bedingung

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

wird für  $d = a$ ,  $\theta = \pi/2$  zu

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

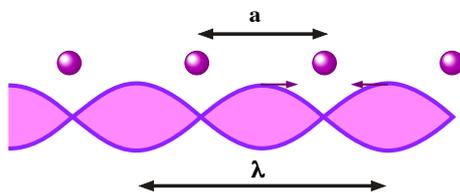


Abbildung 4.9: Reflexion einer Welle, welche die Bragg-Bedingung  $\lambda = 2a$  erfüllt.

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  $180^\circ$  außer Phase sind. Stehende Wellen transportieren aber keine Energie.

#### 4.1.6 Transversalschwingungen

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 eine in Richtung der Kette und zwei senkrecht dazu. Die bisher behandelte Schwingung wird als longitudinal bezeichnet, die anderen beiden als transversal.

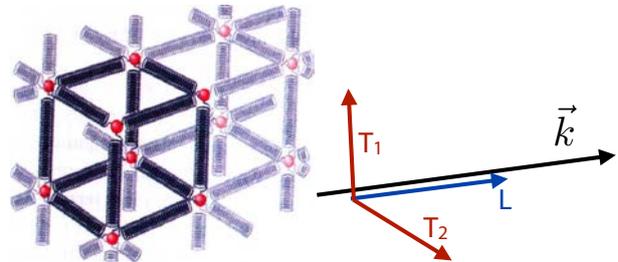


Abbildung 4.10: Federmodell in 3D; longitudinale und transversale Moden.

Das gleiche gilt in 3 Dimensionen. Dort haben die beiden Transversalschwingungen im Allgemeinen unterschiedliche Dispersionsrelationen. In einem Kristall hängt die Ausbreitungsgeschwindigkeit außerdem von der Ausbreitungsrichtung ab. In den beiden Abbildungen 4.6 und 4.7 sind für Wellenvektoren in Richtung (1,1,0) jeweils zwei transversale Äste erkennbar, während sie für die Richtungen (1,0,0) und (1,1,1) jeweils entartet sind.

## 4.2 Kontinuumsmechanik

Um einen besseren Einblick in die Schallausbreitung in anisotropen Medien zu erhalten, soll in diesem Kapitel zunächst der kontinuierliche Grenzfall diskutiert werden.

### 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 als eine Kombination von Verschiebung, Dehnung (Änderung der Längen) und Scherung (Änderung der Winkel).

Die äußeren Kräfte auf das Volumenelement werden jeweils auf die Fläche normiert, auf die sie wirken.

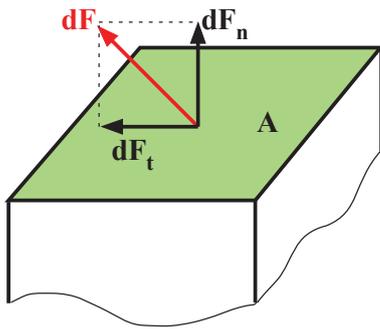


Abbildung 4.11: Spannung = Kraft pro Fläche.

Den Quotienten bezeichnet man als Spannung

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

Eine allgemeine Spannung kann zerlegt werden in eine Normalspannung  $\sigma$  und eine Tangential- (Schub-) Spannung  $\tau$ :

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

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

$$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z \quad \tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yz}, \tau_{yx}, \tau_{zx}, \tau_{zy}.$$

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  $\varepsilon$  (rechte Winkel bleiben erhalten) und Schiebungen oder Scherungen  $\gamma$ , welche Winkeländerungen beschreiben.

Eine Dehnung ist definiert als die relative Längenänderung

$$\varepsilon = \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0} = \frac{\Delta\ell}{\ell_0}.$$

#### 4.2.2 Elastische Konstanten

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

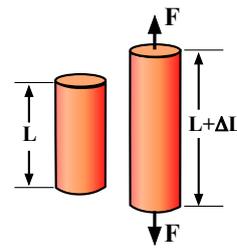


Abbildung 4.12: Dehnung = relative Längenänderung.

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

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

wobei die Proportionalitätskonstante  $E$  als Elastizitätsmodul bezeichnet wird.

(Werk-)Stoff	Elastizitätsmodul $E$ in $\text{GNm}^{-2}$
Eis	9,9
Blei	17
Al (rein)	72
Glas	76
Gold	81
Messing (kaltverf.)	100
Kupfer (kaltverf.)	126
V2A-Stahl	195

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

Eine Normalspannung erzeugt nicht nur eine Längenänderung  $\Delta\ell$ , sondern auch eine Querdehnung  $\varepsilon_q = \Delta d/d$ , wie in Abb. 4.13 gezeigt. Diese Querdehnung  $\varepsilon_q$  ist proportional zur Längsdehnung  $\varepsilon$ , es gilt  $\varepsilon_q = -\mu\varepsilon$ , mit der Querdehnungszahl  $\mu$ .

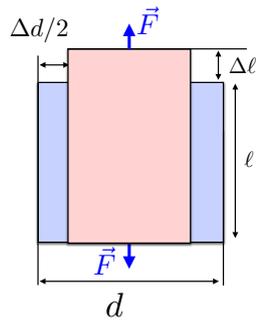


Abbildung 4.13: Querdehnung: der blaue Körper wird durch die Kraft  $\vec{F}$  zum roten Körper verformt.

(Werk-)Stoff	Querdehnungszahl $\mu$
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

Diese dimensionslose Zahl liegt typischerweise im Bereich von  $\sim 0.3$ .

### 4.2.3 Scherung

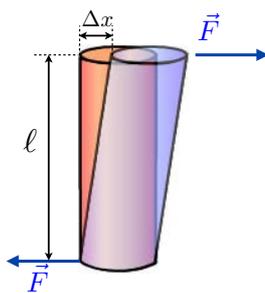


Abbildung 4.14: Scherung.

In analoger Weise kann man Scherungen behandeln. Abb. 4.14 zeigt eine Scherung für einen Zylinder. Sie ist quantifiziert durch die Winkeländerung

$$\alpha = \sin^{-1} \frac{\Delta x}{\ell}$$

Im linearen Bereich ist die Scherung proportional zur Schubspannung  $\tau$ :

$$\tau = G\alpha,$$

und die Proportionalitätskonstante  $G$  wird als Schubmodul bezeichnet.

(Werk-)Stoff	Schubmodul $G$ in $\text{GNm}^{-2}$
Eis	3,7
Blei	5,5 - 7,5
Al (rein)	27
Glas	33
Gold	28
Messing (kaltverf.)	36
Kupfer (kaltverf.)	47
V2A-Stahl	80

Die Schubmodule von vielen Materialien sind gemessen worden. Sie sind von ähnlicher Größenordnung wie die Elastizitäts- und Kompressionsmodule, aber immer etwas kleiner.

### 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 nicht verschwindenden 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. In diesem Bereich ist die Beziehung nichtlinear, der

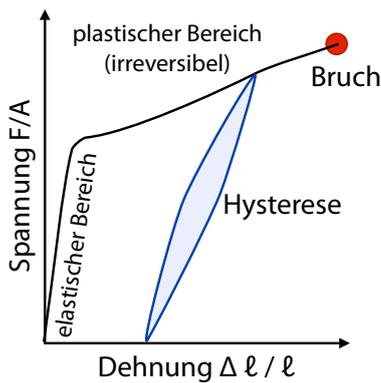


Abbildung 4.15: Elastische vs. plastische Verformung.

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.

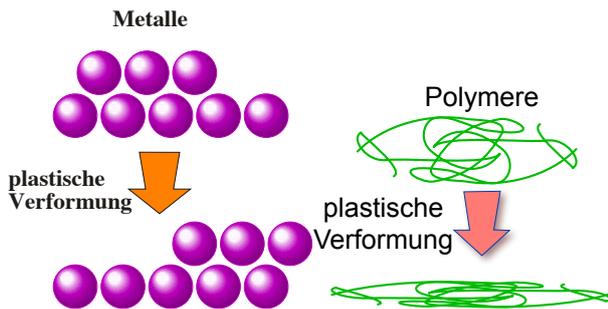


Abbildung 4.16: Mikroskopische Prozesse bei der Verformung eines Metalls (links) und Polymers (rechts).

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 ist nur der elastische Bereich relevant. Hingegen muss das obige Modell noch dahingehend erweitert werden, dass die elastischen Konstanten in einem kristallinen Material richtungsabhängig sind. Da die interatomaren Potentiale von der Richtung abhängen, erzeugen auch Spannungen unterschiedliche Verformungen je nach der Richtung in der sie bezüglich dem Kristallgitter wirken.

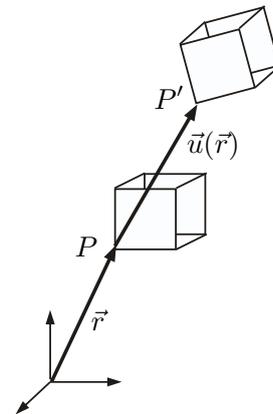


Abbildung 4.17: Tensorielle Beschreibung der Verformung.

Um eine allgemeine Verformung zu beschreiben, muss jedem Punkt  $P$  des Körpers in seiner Ruhelage ein Punkt  $P'$  des deformierten Körpers zugeordnet werden. Der Vektor

$$\vec{u}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \xi(\vec{r}) \\ \eta(\vec{r}) \\ \zeta(\vec{r}) \end{pmatrix},$$

der diese Translation beschreibt, hängt selber von der Position  $\vec{r}$  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. Translation und Rotation beziehen sich auf den gesamten Körper, sind also nicht vom Ort  $\vec{r}$  abhängig und 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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} e_{xy} &= e_{yx} = \frac{d\xi}{dy} + \frac{d\eta}{dx} \\ e_{yz} &= e_{zy} = \frac{d\eta}{dz} + \frac{d\zeta}{dy} \\ e_{zx} &= e_{xz} = \frac{d\xi}{dz} + \frac{d\zeta}{dx} \end{aligned}$$

beschreiben die Zunahme der Verschiebung parallel zu einer Richtung senkrecht zur Verschiebung. Die Faktoren 1/2 werden z.T. auch in die Definition der Tensorelemente einbezogen. Der zugehörige antisymmetrische Tensor beschreibt eine Rotation. Die Elemente des Dehnungstensors sind dimensionslos und in allen relevanten Fällen  $\ll 1$ .

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

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

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  $\overleftrightarrow{\sigma}$ . Wie oben gezeigt, können in jeder Achsenrichtung eine Zug- und zwei Scherspannungen existieren. Insgesamt ergibt dies 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

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

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

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \overleftrightarrow{C} \cdot \overleftrightarrow{e},$$

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

Außerdem ist  $\overleftrightarrow{C}$  selbst ein symmetrischer Tensor, wodurch die maximale Anzahl unabhängiger Elemente auf 21 absinkt. In einem Kristall mit Symmetrie sinkt die Zahl unabhängiger Elemente weiter,

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

Tabelle 4.1: Anzahl unabhängiger Tensorelemente in Kristallen unterschiedlicher Symmetrie.

wie in Tabelle 4.1 gezeigt. In einem kubischen System bleiben 3 unabhängige Elemente:

$$\begin{aligned} c_{11} &= c_{xxxx} = c_{yyyy} = c_{zzzz} \\ c_{12} &= c_{xxyy} = c_{yyzz} = c_{zzxx} \\ c_{44} &= c_{xyxy} = c_{yzyz} = c_{zxzx} \end{aligned}$$

Man schreibt diese Elemente üblicherweise in der Basis der 6 unabhängigen Elemente der Tensoren zweiter Stufe.

#### 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  $\vec{u} = (\xi, \eta, \zeta)$  und die Wellengleichung ebenfalls zu einer Tensorgleichung. Für einen kubischen Kristall kann die entsprechende Bewegungsgleichung geschrieben werden als

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

und analog für die Komponenten  $\eta$  und  $\zeta$ .

Eine Lösung dafür erhalten wir durch den Ansatz einer ebenen Welle

$$\xi_1 = \xi_0 e^{i(kx - \Omega t)}$$

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

$$v_l = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}},$$

analog 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

$$v_t = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}.$$

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 Normalspannungen auftreten.

Für jeden Wellenvektor existieren drei linear unabhängige Polarisierungen, entsprechend drei Raumrichtungen. Im allgemeinen sind die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der drei Polarisierungen unterschiedlich.

#### 4.2.8 Abbildung von Schallwellen

Die Energieausbreitung, d.h. die Gruppengeschwindigkeit, ist in einem anisotropen Festkörper nicht parallel zum Wellenvektor; dies ist nur der Fall, wenn gewisse Symmetriebedingungen erfüllt sind.

Seit einigen Jahren kann man die Schallausbreitung in einem Festkörper direkt sichtbar machen[20]. Dazu regt man mit einem Laser oder einem piezoelektrischen Transducer an einer Stelle eines Kristalls kurzfristig akustische Schwingungen an und beobachtet auf der Rückseite des Kristalls die dadurch induzierten Auslenkungen. Abb. 4.18 zeigt als Beispiel eine solche Messung an Silizium. Man sieht deutlich, wie die Anisotropie des Kristalls zu einer nichtsphärischen Schallausbreitung führt.

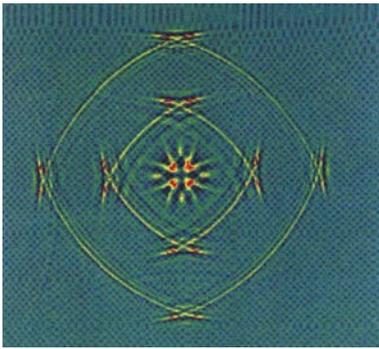


Abbildung 4.18: Experimentell gemessene Wellenfronten in Si. Die drei Wellenfronten entsprechen unterschiedlichen Zeiten von 1,76, 2,04 und 2,42  $\mu\text{s}$ . [20]

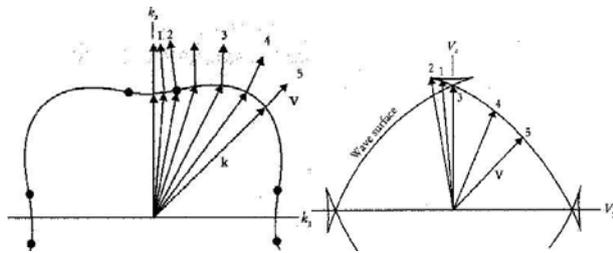


Abbildung 4.19: Links: Oberfläche konstanter Frequenz im  $k$ -Raum und zugehörige Gruppengeschwindigkeitsvektoren. Rechts: Wellenfront und Ausbreitungsrichtung.

Um dies zu verstehen, kann man zunächst sog. „Langsamkeitsoberflächen“ betrachten, d.h. Oberflächen konstanter Frequenz im  $k$ -Raum. Die Gruppengeschwindigkeit ist gegeben als Ableitung nach dem  $k$ -Vektor. Deshalb muss der entsprechende Vektor senkrecht auf einer solchen Oberfläche stehen. Wie in der linken Hälfte von Abb. 4.19 gezeigt, stehen diese Vektoren im Allgemeinen nicht parallel zum Wellenvektor  $\vec{k}$ ; die Ausbreitungsrichtung ist damit nicht parallel zum Wellenvektor.

Die rechte Hälfte von Abb. 4.19 stellt die Wellenfront dar, welche dadurch zustande kommt, dass man die Gruppengeschwindigkeitsvektoren verbindet. Diese Überschneidungen der Wellenfronten, welche auch im experimentellen Bild 4.18 beobachtet werden, sind eine Konsequenz der kristallinen

Struktur; bei isotropen Festkörpern, wie z.B. Glas, können sie nicht beobachtet werden.

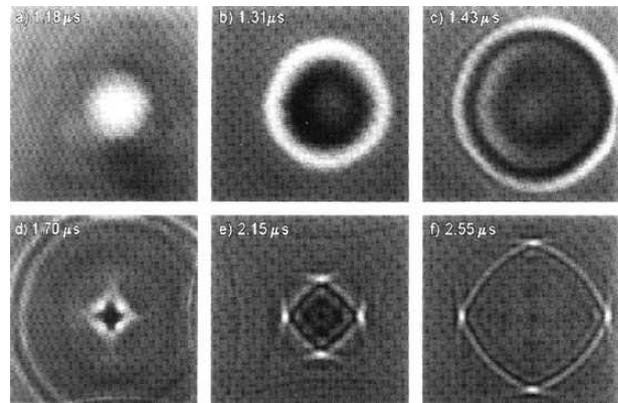


Abbildung 4.20: Wellenfronten zu unterschiedlichen Zeiten.

Abb. 4.20 zeigt ein weiteres Beispiel, bei dem die Messung mit Hilfe piezoelektrischer Transducer an Si durchgeführt. In der oberen Zeile sieht man zunächst eine beinahe sphärische Longitudinalwelle eintreffen, in der unteren Zeile zu längeren Zeiten treffen die Teile der Wellenfront ein, welche einem größeren Winkel entsprechen. Sie zeigen eine deutlich nichtsphärische Transversalwelle.

#### 4.2.9 Seismische Wellen

Sowohl longitudinale Druck- als auch transversale Scherwellen spielen bei Erdbeben eine Rolle. Allerdings ist in diesem Fall das Medium in diesem Fall nicht kristallin.

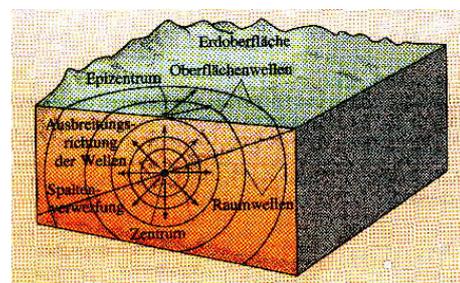


Abbildung 4.21: Seismische Wellen.

Die sogenannten P- (Primär-) und S- (Sekundär-) Wellen breiten sich im Volumen aus. P-Wellen sind

Longitudinalwellen (wie Schallwellen), S-Wellen sind Schwerewellen. 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.

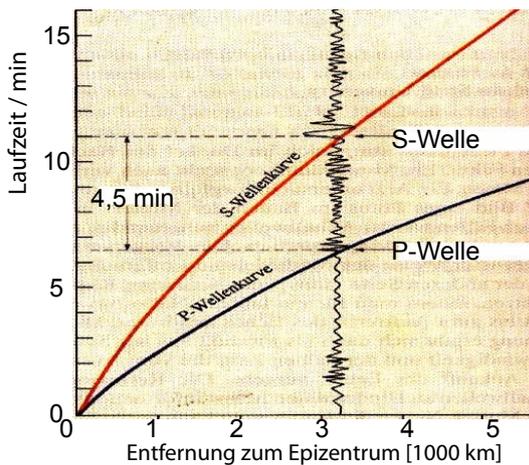


Abbildung 4.22: Primär- und Sekundärwellen bei Erdbeben.

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 dreidimensionalen Systemen

Die Behandlung der Schwingungen mit Hilfe der Kontinuumsmechanik ist möglich, solange die Wellenlängen groß sind im Vergleich zur Größe der Einheitszelle. Wir betrachten jetzt wieder diskrete Systeme, erweitern die Diskussion aber auf drei Dimensionen. Bei  $N$  Atomen pro Einheitszelle erwarten wir  $3N$  Freiheitsgrade und damit  $3N$  Eigenmoden. Dies können grundsätzlich in  $N$  longitudinale und  $2N$  transversale Moden aufgeteilt werden.

#### 4.3.1 Richtungsabhängigkeit

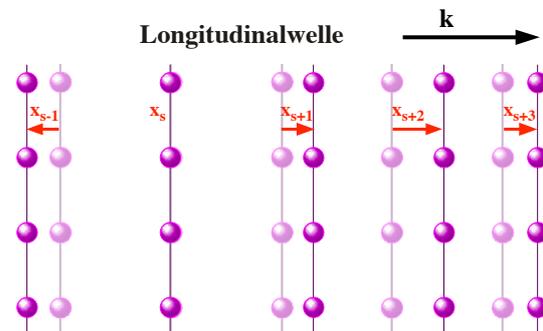


Abbildung 4.23: Longitudinalwelle.

In einem dreidimensionalen Gitter findet man im Wesentlichen die gleiche Art von Schwingungen wie bei der Kette. Allerdings werden hier nicht mehr einzelne Atome ausgelenkt wie im eindimensionalen Fall, oder Volumenelemente wie im kontinuierlichen Fall, sondern ganze Netzebenen. Abb. 4.23 zeigt die Netzebenen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Für diese gilt, dass alle darin enthaltenen Atome die gleiche Auslenkung zeigen. Im Fall von Abb. 4.23 ist diese Auslenkung parallel zur Ausbreitungsrichtung  $\vec{k}$ , d.h. es handelt sich um eine Longitudinalwelle.

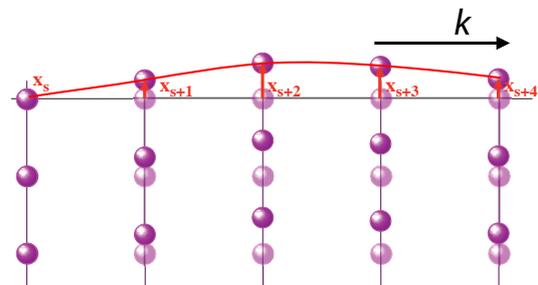


Abbildung 4.24: Transversalwelle.

Abb. 4.24 zeigt die entsprechende Situation für eine Transversalwelle. Hier ist die Auslenkung parallel zur Netzebene, senkrecht zur Ausbreitungsrichtung  $\vec{k}$ . 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 beispiels-

weise 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)). Wir behandeln hier nur diesen Fall.

Wie im eindimensionalen Fall nehmen wir an, dass die Kraft auf eine ausgelenkte Netzebene proportional sei zur Auslenkung der Ebene gegenüber ihren Nachbar-Ebenen. In diesem Fall können wir eine harmonische Bewegungsgleichung hinschreiben,

$$M \frac{d^2 x_s}{dt^2} = C(x_{s+1} + x_{s-1} - 2x_s),$$

bei der die Masse  $M$  und die Kraftkonstante  $C$  beide proportional sind zur Zahl der Atome in der Netzebene. Somit kann die Gleichung durch die Zahl der Atome dividiert werden und  $M$  und  $C$  sind dann pro Atom zu rechnen, analog zum Kapitel 4.1. Damit wird auch die Bewegungsgleichung wieder durch eine ebene Welle gelöst, analog zu (4.2):

$$x_s = X_0 e^{i(ksq - \omega t)}.$$

Hier stellt  $q$  den Abstand zwischen den Netzebenen dar.

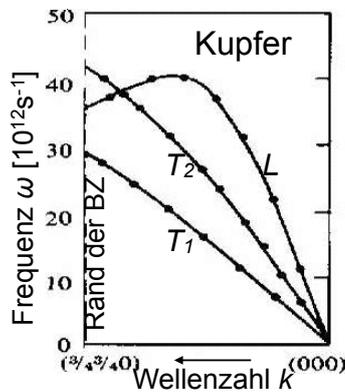


Abbildung 4.25: Dispersion von Kupfer: longitudinale und transversale Zweige.

Im Allgemeinen gehören zu jedem Wellenvektor  $\vec{k}$  eine longitudinale und zwei transversale Moden, deren Dispersion unterschiedlich sein kann. Abb. 4.25 zeigt als entsprechendes Beispiel die Dispersion von Kupfer in (110) Richtung. Die Frequenz der transversalen Moden liegt für große Wellenlängen immer

unterhalb der Frequenz der longitudinalen Moden, wie im Fall kontinuierlicher Systeme.

Im Allgemeinen 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

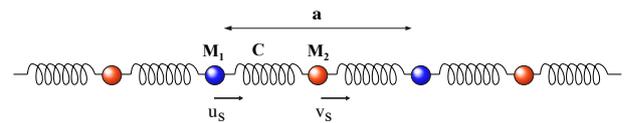


Abbildung 4.26: Eindimensionale Kette mit 2 Atomen pro Elementarzelle.

Wir betrachten als nächstes den Fall von zwei unterschiedlichen Atomen pro Elementarzelle, wie in Abb. 4.26 gezeigt. Dieser Fall hat keine Entsprechung im Kontinuums-Modell. Wir bezeichnen die Auslenkung der blauen Atome (Masse  $M_1$ ) mit  $u_s$  und die Auslenkung der roten Atome Masse  $M_2$ ) mit  $v_s$ , wobei  $s$  den Index der entsprechenden Elementarzelle darstellt. Jedes dieser Atome steht jeweils für eine Netzebene.

Wie in Kapitel 4.1.2 sollen nur die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn eine Rolle spielen (siehe Abb. 4.26). Für die beiden Atomsorten gelten die Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}_s &= C(v_{s-1} + v_s - 2u_s) \\ M_2 \ddot{v}_s &= C(u_{s+1} + u_s - 2v_s). \end{aligned} \quad (4.3)$$

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

Ein Lösungsansatz, der die Symmetrie des Problems berücksichtigt, ist eine ebene Welle mit Wellenvektor  $k$  und Frequenz  $\omega$ :

$$u_s = U_0 e^{iks} e^{-i\omega t} \quad v_s = V_0 e^{ik(s+\frac{1}{2})a} e^{-i\omega t}.$$

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. Einsetzen in die Bewegungsgleichung (4.3) ergibt

$$\begin{aligned} -M_1 \omega^2 U_0 &= 2CV_0 \cos \frac{ka}{2} - 2CU_0 \\ -M_2 \omega^2 V_0 &= 2CU_0 \cos \frac{ka}{2} - 2CV_0. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Diese Gleichungen sind homogen und linear und wir haben drei Unbekannte ( $\omega, U_0, V_0$ ), mit  $k$  als Parameter. Eine Lösung existiert nur dann, wenn die Determinante des Gleichungssystems verschwindet, d.h.

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

oder

$$\begin{aligned} M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 \\ + 4C^2 (1 - \cos^2 \frac{ka}{2}) &= 0 \end{aligned}$$

Wir betrachten dies als eine quadratische Gleichung für  $\omega^2$  und ersetzen  $1 - \cos^2 \frac{ka}{2} \rightarrow \sin^2 \frac{ka}{2}$ . Die allgemeine Lösung ist

$$\begin{aligned} \omega^2 &= C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \\ &\pm C \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{ka}{2}}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

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 kann der Sinus durch sein Argument ersetzt werden:

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

Für  $ka \ll 1$  ist der zweite Term unter der Wurzel klein gegen den ersten und die Wurzel kann entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \omega^2 &\approx C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \\ &\pm C \left[ \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} - \frac{\frac{k^2 a^2}{2M_1 M_2}}{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \right] \\ &= C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \\ &\pm C \left[ \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} - \frac{k^2 a^2}{2(M_1 + M_2)} \right]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Das negative Vorzeichen ergibt

$$\omega_a^2 \approx \frac{C}{2} \frac{k^2 a^2}{M_1 + M_2}$$

oder

$$\omega_a \approx ka \sqrt{\frac{C}{2(M_1 + M_2)}} = k \frac{a}{2} \sqrt{\frac{C}{(M_1 + M_2)/2}}.$$

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 erhalten wir aus (4.4):

$$\begin{aligned} -M_1 \omega^2 U_0 &= 2C(V_0 - U_0) \\ -M_2 \omega^2 V_0 &= 2C(U_0 - V_0). \end{aligned}$$

Für  $\omega_a \rightarrow 0$  verschwindet die linke Seite und die Auslenkungen der beiden Massen müssen somit

identisch sein,  $U_0 \approx V_0$ . Diese Schwingung entspricht somit weitgehend dem Fall identischer Massen. In diesem Grenzfall kleiner Wellenzahlen sind die beiden Massen praktisch in Phase, die Auslenkungen benachbarter Atome (unterschiedlichen Typs) sind praktisch gleich.

### 4.3.4 Optischer Ast

Der zweite Lösungsast ergibt sich aus dem positiven Vorzeichen in Gl. (4.6). Für große Wellenlängen, d.h.  $ka \ll 1$ , kann der dritte Term in der Klammer vernachlässigt werden und die Frequenz wird

$$\omega_o^2 \approx 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right). \quad (4.7)$$

Interessant ist, dass hier die Frequenz hoch ist, auch für sehr kleine Wellenvektoren. Sie ist sogar höher als die maximale Frequenz für eine einatomige Basis. Dies wird verständlich wenn man sich die Auslenkungen ansieht. Setzt man in Gl. (4.4) die Lösung (4.7) für die Frequenz ein und bildet den Grenzfall  $\cos(ka/2) \rightarrow 1$ , so findet man

$$\begin{aligned} -M_1 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) U_0 &= 2C(V_0 - U_0) \\ -M_2 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) V_0 &= 2C(U_0 - V_0). \end{aligned}$$

Division der beiden Gleichungen ergibt

$$\frac{U_0}{V_0} = -\frac{M_2}{M_1},$$

d.h. die beiden Auslenkungen haben entgegengesetztes Vorzeichen. Das bedeutet, dass sich die beiden Atomsorten gegenphasig bewegen. Die Frequenz ist gegeben durch die Kraftkonstante und die reduzierte Masse für diese Bewegung. Das Resultat ist eine stehende Welle, aber 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 im einatomigen Gitter auftreten, insbesondere wenn die beiden

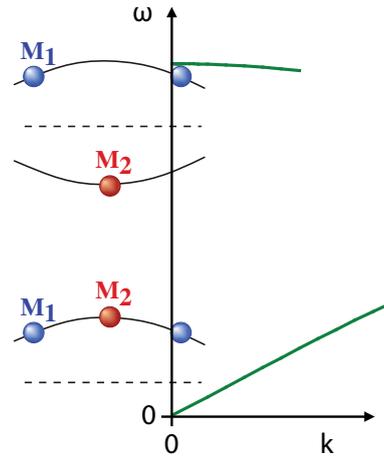


Abbildung 4.27: Auslenkung der Atome im akustischen und optischen Ast.

Atomsorten unterschiedlich geladene Ionen darstellen: in diesem Fall wird im Kristall ein oszillierendes elektrisches Dipolmoment angeregt. Dieser Schwingungstyp kann dadurch an elektromagnetische Felder ankoppeln und wird deshalb als optischer Ast bezeichnet. Im Gegensatz dazu schwingen beim niederfrequenten Ast die Atome einer Einheitszelle in Phase, so dass durch die Auslenkung kein Dipolmoment angeregt wird. Dieser Ast wird deshalb akustischer Ast genannt.

### 4.3.5 Verhalten am Zonenrand

Der zweite Grenzfall ist derjenige kurzer Wellenlängen, bei denen die Wellenzahl den Rand der ersten Brillouin-Zone erreicht. Für  $k = \pi/a$ , d.h.  $\lambda = 2a$  und  $\sin ka/2 = 1$  ergibt sich aus (4.5)

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

sodass

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

Sofern die beiden Massen unterschiedlich sind, erhalten wir somit auch am Zonenrand zwei unterschiedliche Frequenzen. Die Amplituden ergeben sich aus (4.4) für den Spezialfall  $ka \rightarrow \pi$ , d.h.  $\cos(ka/2) \rightarrow 0$ :

$$\begin{aligned} M_1 \omega^2 U_0 &= 2CU_0 \\ M_2 \omega^2 V_0 &= 2CV_0. \end{aligned}$$

Dies ergibt für  $\omega^2 = 2C/M_1$

$$2CU_0 = 2CU_0 \quad 2C \frac{M_2}{M_1} V_0 = 2CV_0$$

oder

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

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

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

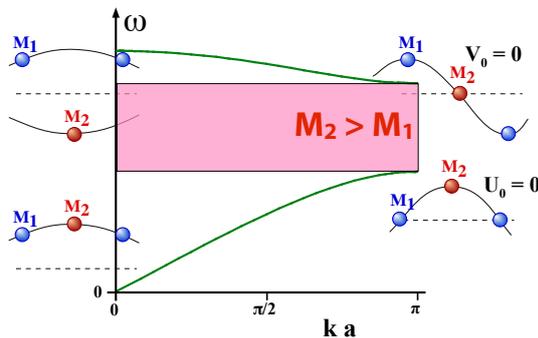


Abbildung 4.28: Auslenkung der Atome im akustischen und optischen Ast.

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

Abb. 4.29 zeigt die Abhängigkeit der Schwingungsamplituden für den akustischen und den optischen Zweig als Funktion der Wellenzahl. Bei großen Wellenlängen sind die beiden Amplituden für den akustischen Zweig gleich, im optischen Zweig sind sie gegeben durch das Verhältnis  $M_1/M_2$ . Damit bleibt der Schwerpunkt in Ruhe. Mit abnehmender Wellenlänge divergiert das Amplitudenverhältnis. In der Figur ist  $U_0/V_0$  gezeigt; hier divergiert der akustische

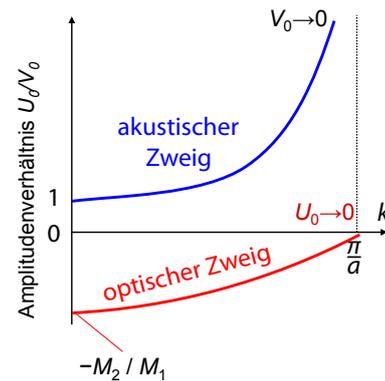


Abbildung 4.29: Schwingungsamplituden für den akustischen und den optischen Zweig als Funktion der Wellenzahl.

Zweig, während der optische Zweig gegen Null geht. Betrachtet man das Verhältnis  $V_0/U_0$  divergiert entsprechend der optische Zweig.

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. Wie in Abb. 4.30 gezeigt, hängt die Breite dieses "verbotenen" Bereichs von den unterschiedlichen Massen ab. 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.

Das bedeutet, dass die erste Brillouin-Zone eigentlich doppelt so groß ist, wenn man das primitive Gitter im direkten Raum betrachtet. Durch die Wahl eines nicht primitiven Gitters wird ein Teil des Kurvenverlaufs gefaltet und erscheint als optischer Ast.

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

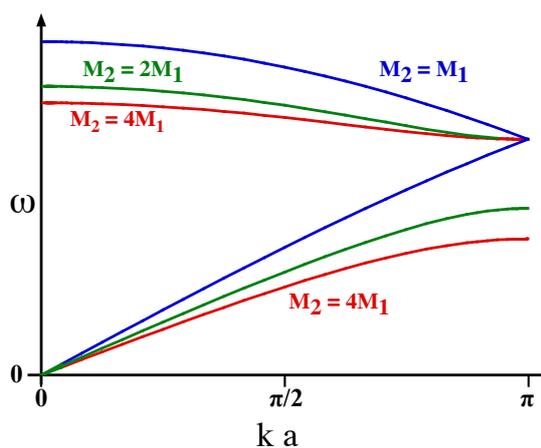


Abbildung 4.30: Einfluss des Massenverhältnisses auf den akustischen und optischen Ast.

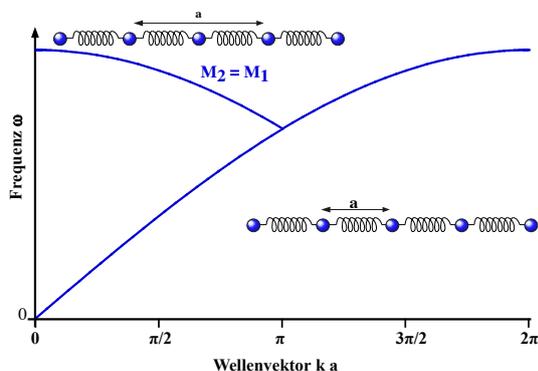


Abbildung 4.31: Faltung der Dispersionsrelation bei Verdoppelung der Einheitszelle.

### 4.3.6 Beispiele

Für eine einatomige Einheitszelle wie Kupfer findet man drei akustische und keine optischen Moden. Abb. 4.32 zeigt die entsprechenden Dispersionskurven für drei unterschiedliche Richtungen im  $k$ -Raum.

Ein typisches Beispiel für eine Elementarzelle mit zwei unterschiedlichen Atomen ist KBr. Abbildung 4.33 zeigt sein Spektrum. Die kubische Struktur führt zu einem relativ einfachen Schwingungsspektrum mit der minimalen Anzahl von Ästen: longitudinal und transversal akustisch, longitudinal und transversal optisch. Die einzelnen Äste zeigen allerdings einen etwas anderen Verlauf als in der hier dis-

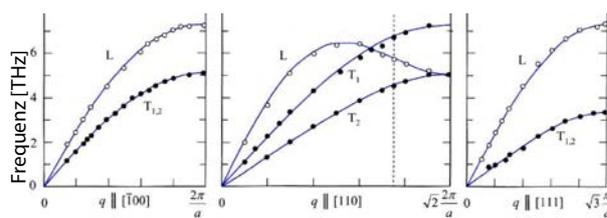


Abbildung 4.32: Phononenspektrum für Kupfer.

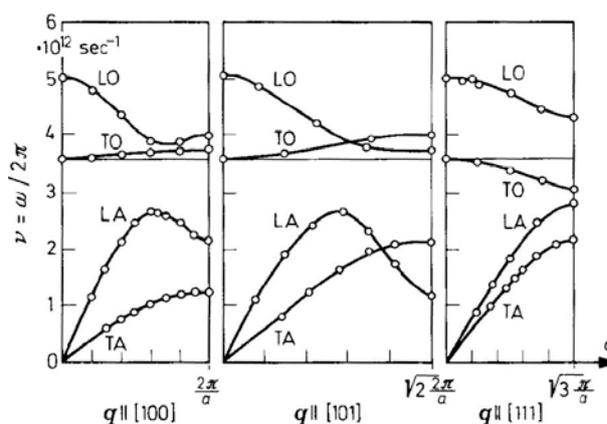


Abbildung 4.33: Dispersion der Schwingungsmoden in KBr.

kutierten, stark vereinfachten Theorie. Insbesondere hängt der Verlauf von der Richtung von  $\vec{k}$  ab, da die Kräfte nicht isotrop sind. Außerdem liegen die Maxima der akustischen Äste und die Minima der optischen Äste nicht immer am Rand der Brillouinzone. Dies liegt einerseits daran, dass das Gitter nicht primitiv ist, zum anderen an der Art der Wechselwirkungen. Eine genaue Analyse der Dispersionskurven erlaubt dementsprechend Rückschlüsse auf die interatomaren Wechselwirkungen.

Enthält die Elementarzelle  $N$  Atome, so gibt es  $3N$  Freiheitsgrade und dementsprechend  $3N$  Moden. Dabei gibt es immer 3 akustische Moden. Es bleiben deshalb  $3N - 3$  optische Moden. Abb. 4.34 zeigt als Beispiel das Schwingungsspektrum von  $\text{CuInS}_2$ . Auf Grund der relativ großen Elementarzelle erhält man eine große Zahl von optischen Schwingungen.

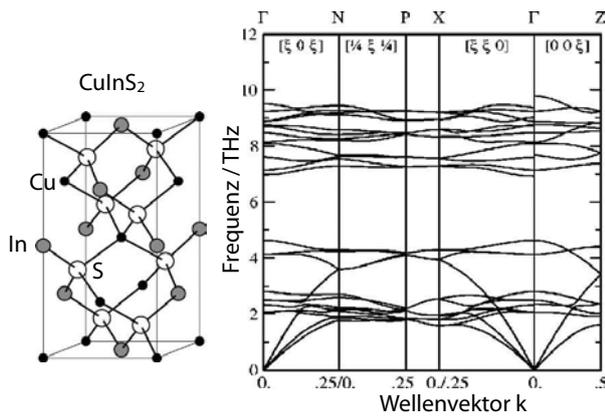


Abbildung 4.34: Phononenspektrum für CuInS<sub>2</sub>.

### 4.3.7 Absorptionsmessung

Eine Möglichkeit, die Schwingungsfrequenzen von optischen Phononen zu messen, ist die resonante Anregung mit elektromagnetischer Strahlung. Die Frequenzen von Gitterschwingungen liegen im Bereich von 0 bis  $10^{13}$  Hz. Damit ist die minimale Wellenlänge etwa  $\lambda = c/v = 3 \cdot 10^8 / 10^{13} \text{ m} = 30 \mu\text{m}$ . Diese Wellenlänge gehört zum infraroten Bereich. Bei der Absorptionsmessung wird elektromagnetische Strahlung absorbiert und somit die Energie des entsprechenden Photons in Schwingungsenergie des Gitters umgewandelt.

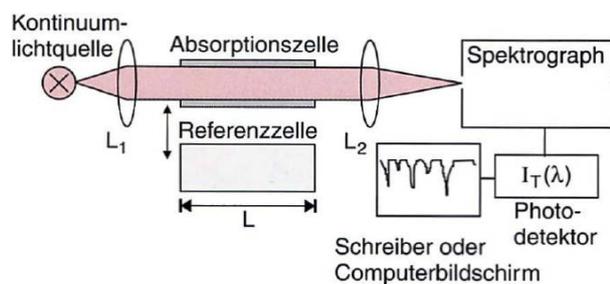


Abbildung 4.35: Prinzip der Infrarotspektroskopie.

Abb. 4.35 zeigt, wie mittels Infrarotspektroskopie Schwingungsfrequenzen gemessen werden können. Dafür wird ein Lichtstrahl (meist von einer breitbandigen Lichtquelle) durch die Probe geschickt. Hinter der Probe wird das Licht spektral aufgeteilt und die transmittierte Leistung als Funktion der Wellenlänge gemessen. Um Artefakte zu reduzieren, wird meist mit einer Messung an einer bekannten Referenzzelle

verglichen.

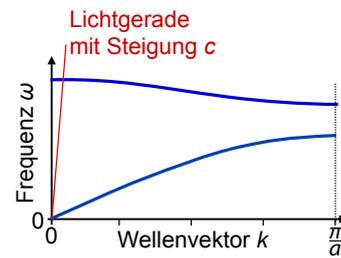


Abbildung 4.36: Vergleich der Dispersion von Phononen und Schwingungsmoden.

Ob die Strahlung absorbiert wird, hängt nicht nur von der Frequenz ab, sondern bei der Absorption muss auch der Impuls erhalten bleiben. Dies führt zu einer Bedingung für die Wellenzahlen, respektive die Wellenlängen. Die Wellenlängen von optischer oder infraroter Strahlung ( $\approx \mu\text{m}$ ) sind sehr groß im Vergleich zur Größe einer Einheitszelle ( $\approx \text{nm}$ ). Für Photonen gilt allgemein die Dispersionsrelation  $\omega = kc$ , (für Brechungsindex  $n = 1$ ). Wie in Abb. 4.36 angedeutet, ist damit die Phasengeschwindigkeit (d.h. die Steigung der Kurve) bei Photonen sehr viel größer als bei Gitterschwingungen, wo die Phasengeschwindigkeit auf  $< 5000 \text{ m/s}$  beschränkt ist. Impulserhaltung bei der Absorption oder Emission von Photonen kann damit nur gewährleistet werden, wenn der Quasi-Impuls der Schwingungen nahe bei 0 liegt. Somit koppelt ein infrarotes Feld nur an Schwingungsmoden mit  $k \approx 0$  an. Außerdem muss diese Mode ein elektrisches Dipolmoment besitzen. Es kommen deshalb nur optische Moden mit  $k \approx 0$  in Frage.

### 4.3.8 Inelastische Lichtstreuung

Photonen im sichtbaren Bereich können auch an Gitterschwingungen gestreut werden, wie in Abb. 4.37 gezeigt. Dies wird als inelastische Lichtstreuung bezeichnet. Im Gegensatz zur Absorption wird bei diesen Prozessen das Photon nicht vernichtet, aber seine Energie und / oder sein Impuls wird verändert, wobei die Differenz an die Gitterschwingungen abgegeben wird. Da für die einzelnen Streuprozesse jeweils Energie und Impuls erhalten bleiben müssen,

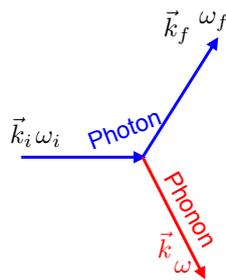


Abbildung 4.37: Inelastische Lichtstreuung.

ist es praktisch, die Gitterschwingungen durch elementare Anregungsquanten zu beschreiben, welche jeweils eine Einheit Energie von  $\hbar\omega$  und Impuls  $\hbar k$  enthalten. Diese Quasiteilchen werden als Phononen bezeichnet ( $\rightarrow$  Kap. 4.4.2).

Man unterscheidet unterschiedliche Arten von solchen Streuprozessen:

- Raman<sup>1</sup>-Streuung = Streuung an bzw. Anregung von optischen Phononen
- Brillouin<sup>2</sup>-Streuung = Streuung an bzw. Anregung von akustischen Phononen

Bei einem solchen Streuprozess wird, wie in Abb. 4.37 gezeigt, ein Photon mit Wellenvektor  $\vec{k}_i$  und Frequenz  $\omega_i$  gestreut in den Zustand  $(\vec{k}_f, \omega_f)$ , unter Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons mit Wellenvektor  $\vec{k}$  und Frequenz  $\omega$ . Damit Energie und Impuls erhalten bleiben, muss gelten

$$\begin{aligned}\vec{k}_i &= \vec{k}_f + \vec{k} \\ \omega_i &= \omega_f + \omega\end{aligned}$$

Die Energien von Photonen ( $\approx eV$ ) und Phononen ( $\approx meV$ ) unterscheiden sich um etwa 3 Größenordnungen. Man benötigt deshalb eine relativ hohe Energieauflösung bei der Messung der gestreuten Photonen, um die Energie der Phononen bestimmen zu können.

Abb. 4.38 zeigt ein mittels Brillouin-Streuung gemessenes Spektrum von SbSi. Hier wird mit einem Laser angeregt und die Änderung der Energie der gestreuten Photonen gemessen. Die horizontale Achse

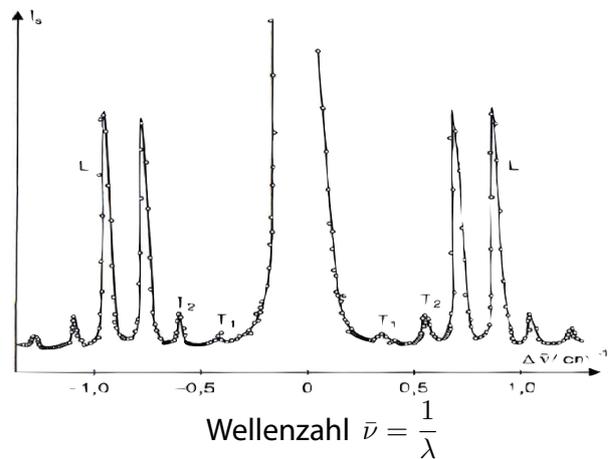


Abbildung 4.38: Brillouin-Spektrum von SbSi.

ist in Einheiten der Wellenzahl  $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \omega/(2\pi c)$  skaliert.

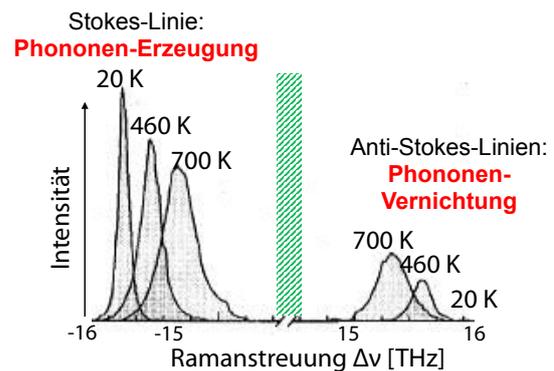


Abbildung 4.39: Raman-Streuung an Silizium.

Abb. 4.39 zeigt ein Raman-Spektrum von Silizium. Es kann jeweils die Erzeugung eines Phonons gemessen werden, oder die Vernichtung. Bei der Erzeugung eines Phonons wird jeweils die Energie des einfallenden Photons reduziert. Dieser Prozess wird als Stokes-Streuung bezeichnet. Bei der Vernichtung eines Phonons wird die Energie des Photons entsprechend höher. Dieser Prozess wird als Anti-Stokes Streuung bezeichnet.

Im Zentrum des Spektrums, d.h. bei  $\omega = 0$ , befindet sich der sog. Rayleigh<sup>3</sup>-Peak. Hier wird die Energie

<sup>1</sup>Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) Nobelpreis 1930

<sup>2</sup>Léon Nicolas Brillouin (1889 - 1969)

<sup>3</sup>John William Strutt = Lord Rayleigh (1842-1919) Nobelpreis 1904

der Photonen nicht geändert, es handelt sich also um elastische Streuung. Damit sollte aus der Impulserhaltung auch  $\vec{k}_f = \vec{k}_i$  folgen, also Vorwärtsstreuung. Die Tatsache, dass dies beim Rayleigh-Peak nicht der Fall ist, ist ein weiterer Beleg für die begrenzte Gültigkeit des Modells idealer Kristalle: Voraussetzung für die Impulserhaltung ist die Translations-symmetrie. Diese ist aber in realen Kristallen nicht streng gültig, sondern durch Defekte etc. gestört. Es tritt also auch elastisch gestreutes Licht im abgelenkten Strahl auf: Dies ist der Rayleigh-Peak.

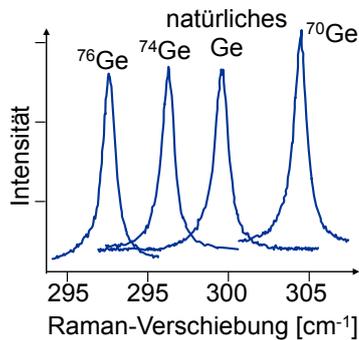


Abbildung 4.40: Raman-Streuung an Germanium mit unterschiedlichen Atommassen.

Abb. 4.40 zeigt, wie sich die Raman-Linie als Funktion der atomaren Massen verschiebt. Die gemessene Verschiebung passt relativ gut zur theoretischen Erwartung, dass

$$\omega \propto \sqrt{\frac{C}{M}},$$

dass sie also indirekt proportional zur Wurzel aus der Atommasse sein sollte. Natürliches Germanium (OZ = 32) hat eine Atommasse von 72,63.

### 4.3.9 Inelastische Röntgen-Streuung

Phononen können auch durch inelastische Streuprozesse von Röntgen-Photonen oder von Neutronen erzeugt, resp. vernichtet werden. In diesem Fall sind die Wellenvektoren größer als die erste Brillouin-Zone und die Streuprozesse führen zur Änderung des Gitterimpulses.

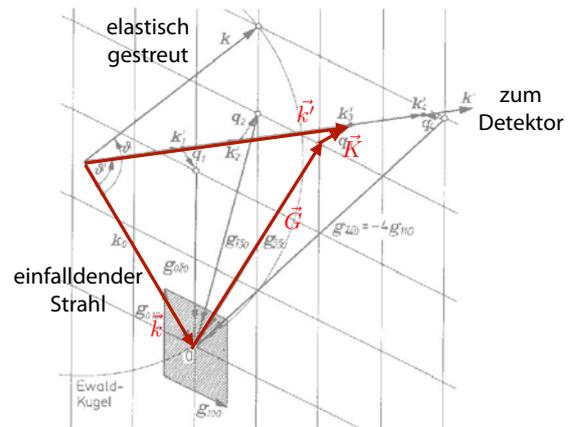


Abbildung 4.41: Impulse beim inelastischen Streuprozess.

Die Impulserhaltung fordert in diesem Fall für die Streuung

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

wobei  $\vec{k}$ ,  $\vec{k}'$  die Wellenvektoren des einfallenden und des gestreuten Teilchens (Photonen oder Neutronen) bezeichnen,  $\vec{G}$  einen Gittervektor, und  $\vec{q}$  den Wellenvektor eines Phonons, welches beim Streuprozess erzeugt wurde. Der Gittervektor kann immer so gewählt werden, dass  $\vec{q}$  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 gestreuten Teilchen aufgenommen, resp. abgegeben werden.

Die gleichzeitige Erhaltung von Impuls und Energie ist nicht mit allen Sonden leicht zu erreichen. Die Frequenz eines Phonons liegt bei etwa  $0 \dots 10^{12}$  Hz, die Wellenlänge bei  $\approx 1$  nm. Elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge von 1 nm (also Röntgenstrahlung) besitzen eine Frequenz von  $\nu = c/\lambda = 3 \cdot 10^{17}$  Hz; diese ist also um mehrere Größenordnungen höher als die der Phononen. Bei inelastischer Streuung mit Photonen ändert sich die Frequenz um die Phononenfrequenz. Für die Messung dieser Verschiebung muss also eine sehr geringe Energieverschiebung gemessen werden.

Gemäß Gleichung (2.7) ist die Streuamplitude

$$F(\Delta\vec{k}) \propto \int dV n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}}.$$

Für zeitabhängige Strukturen mit

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_0 + \vec{x}(t),$$

wird dies zu

$$F(\Delta\vec{k}, t) \propto e^{-i\omega_i t} \int dV n(\vec{r}(t)) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}(t)},$$

mit  $\omega_i$  der Frequenz der einfallenden Strahlung. Wird die Auslenkung  $\vec{x}(t)$  durch Gitterschwingungen verursacht, kann sie geschrieben werden als

$$\vec{x}(t) = \sum_q \vec{X}_q e^{-i(\vec{q}\cdot\vec{r}_0 - \omega_q t)}.$$

Der Wellenvektor der Gitterschwingungen wird hier mit  $\vec{q}$  bezeichnet. Damit wird die Streuamplitude

$$\begin{aligned} F(\Delta\vec{k}, t) &\propto e^{-i\omega_i t} \sum_m e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}_m} \\ &- \sum_m \sum_q i\Delta\vec{k}\cdot\vec{X}_q e^{-i(\Delta\vec{k}\mp\vec{q})\cdot\vec{r}_m} e^{-i(\omega_i\pm\omega_q)t}. \end{aligned}$$

Hier bezeichnet der Index  $m$  die Atome der Einheitszelle. Der erste Term entspricht einer Welle bei der gleichen Frequenz wie die einlaufende Welle, beschreibt also die elastische Streuung. Beim zweiten Term ist die Frequenz der Welle um die Frequenz der Gitterschwingung verschoben - dies entspricht der inelastischen Streuung. Dieser liefert nur dann wesentliche Beiträge, wenn die Summe der Vektoren

$$\Delta\vec{k} \pm \vec{q} = \vec{G}$$

einem Vektor des inversen Gitters entspricht. Ausgedrückt durch die Wellenvektoren von einlaufender und gestreuter Welle, wird dies zu

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \pm \vec{q} + \vec{G}.$$

Die Frequenzen der inelastisch gestreuten Komponenten sind

$$\omega_f = \omega_i \pm \omega(\vec{q}).$$

Diese beiden Ausdrücke entsprechen der Erhaltung von Impuls und Energie.

### 4.3.10 Phononenspektroskopie mit thermischen Neutronen

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

$$\begin{aligned} p &= \sqrt{2m\mathcal{E}} = \sqrt{2mk_B T} \\ &= \sqrt{2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-27} \cdot 4,1 \cdot 10^{-21}} \frac{\text{mkg}}{\text{s}} \\ &= 3,7 \cdot 10^{-24} \frac{\text{mkg}}{\text{s}}. \end{aligned}$$

Dies entspricht einer Wellenlänge von

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{3,7 \cdot 10^{-24}} \text{m} = 0,18 \text{nm}.$$

Diese Werte für Frequenz (Energie) und Wellenlänge (Impuls) kann man vergleichen mit den Wellenzahlen und Energien von optischen und akustischen Phononen. Die Wellenlänge von thermischen Neutronen entspricht offenbar einer typischen Gitterkonstanten. Die Energie von Phononen kann man abschätzen aus der Schallgeschwindigkeit

$$v_S = \frac{d\omega}{dk} \approx \frac{\omega}{k}.$$

Somit wird die maximale Frequenz

$$\begin{aligned} \omega_{max} &\approx k_{max} v_S = \frac{\pi}{a} v_S \\ &\approx \frac{3}{2 \cdot 10^{-10}} 3000 \text{s}^{-1} \approx 5 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Dies entspricht einer Energie von

$$\mathcal{E}_{max} = \hbar \omega_{max} \approx 5 \cdot 10^{21} \text{J} \approx 30 \text{meV}.$$

Dies liegt sehr nahe bei der thermischen Energie von

$$k_B T \approx 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \text{J} \approx 26 \text{meV}$$

bei Raumtemperatur.

Für eine Messung mit thermischen Neutronen benutzt man z.B. ein sog. Dreiachsenspektrometer. Abb. 4.42 zeigt schematisch ein solches Spektrometer. Die drei Achsen entsprechen (i) dem Monochromator, welcher Energie und Impuls der einfallenden

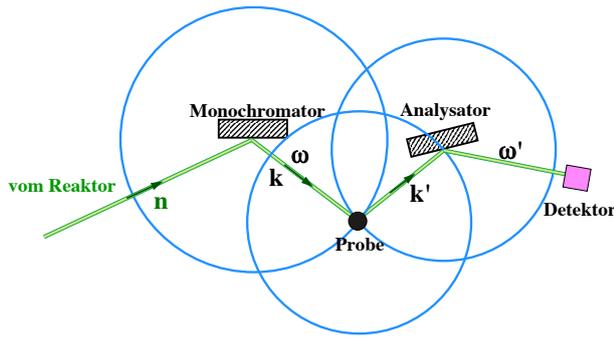


Abbildung 4.42: 3-Achsen Neutronenspektrometer.

Neutronen bestimmt, (ii) der Probe, wo die inelastische Streuung stattfindet, sowie (iii) dem Analysator, wo Energie und Impuls der gestreuten Neutronen gemessen werden. Das Spektrum enthält pro Atom der Einheitszelle jeweils drei Phononenäste, insgesamt also  $3N$ . Die ersten drei sind akustische Phononen, die weiteren  $3N - 3$  optische.

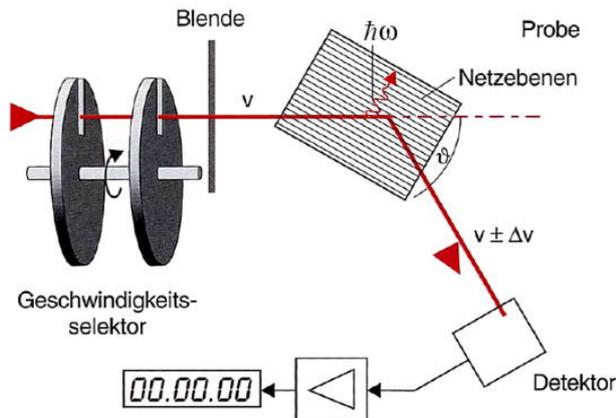


Abbildung 4.43: Flugzeit-Spektrometer für Neutronen.

Abb. 4.43 zeigt eine andere Möglichkeit, den Streuquerschnitt als Funktion von Impuls- und Energieübertrag zu messen. Die beiden Chopper lassen nur Neutronen mit einer bestimmten Geschwindigkeit durch und erzeugen so einen monochromatischen Neutronenstrahl. Der Energieübertrag kann durch die Messung der Ankunftszeit auf dem Detektor bestimmt werden. Der Impulsübertrag ist gegeben durch den Impulssatz

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G} \pm \vec{K}.$$

Hier stellen  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$  die Wellenvektoren des einfallenden und gestreuten Neutrons dar,  $\vec{G}$  einen Vektor des reziproken Gitters und  $\vec{K}$  den Wellenvektor des erzeugten oder vernichteten Phonons.

Die kinetische Energie der Neutronen ist

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2m_N} = \frac{\hbar^2 \vec{k}_N^2}{2m_N}.$$

Durch den Energieübertrag ändert die kinetische Energie auf

$$\frac{\hbar^2 \vec{k}_f^2}{2m_N} = \frac{\hbar^2 \vec{k}_i^2}{2m_N} \pm \hbar\omega.$$

Diese Verschiebung wird jeweils als Funktion des Wellenvektors gemessen, oder es wird bei einem festen Wellenvektor der Energieübertrag gemessen.

## 4.4 Phononen und spezifische Wärme

Der bisherige Teil des Kapitels behandelt die Dispersion, also die Beziehung zwischen Frequenz und Wellenlänge der Gitterschwingungen. Das aktuelle Unterkapitel befasst sich mit der Amplitude der Schwingung, sowie der Energie (Wärme), welche in den Schwingungen gespeichert ist.

### 4.4.1 Spezifische Wärme

Die Wärmekapazität  $C$  eines Körpers ist definiert als die Wärmemenge, welche notwendig ist, um seine Temperatur um ein Grad zu erhöhen,

$$C = \frac{dQ}{dT},$$

mit  $Q$  als Wärme. Bezogen auf die Masse  $m$  des Körpers definiert man die spezifische Wärmekapazität

$$c = \frac{C}{m} = \frac{dQ}{m dT}.$$

Im Allgemeinen muss dabei spezifiziert werden, ob der Druck oder die Temperatur konstant gehalten



Abbildung 4.44: Spezifische Wärme für unterschiedliche Stoffe.

wird, also ob es sich um  $C_p$  oder  $C_v$  handelt. Der Unterschied ist für Festkörper jedoch sehr gering.

Nach dem Gleichverteilungssatz der Thermodynamik ist diese Energie gleichmäßig in allen Freiheitsgraden des Körpers verteilt. Es gilt für jeden Freiheitsgrad im thermischen Gleichgewicht

$$\langle \text{Energie} \rangle = \frac{1}{2} k_B T.$$

Für kinetische Energie gilt damit

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T.$$

Der Faktor 3 berücksichtigt, dass die Bewegung in den 3 Raumrichtungen unabhängig ist und diese deshalb einzeln zum Energieinhalt beitragen.

Bei einem harmonischen Oszillator sind die mittlere kinetische und potentielle Energie gleich. Insgesamt entspricht dies zwei Freiheitsgraden mit der jeweils mittleren Energie von  $k_B T/2$  pro Raumrichtung. Für die innere Energie  $U$  folgt daher:

$$U = 3Nk_B T$$

und für die Wärmekapazität

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk_B = 3\tilde{n}R$$

mit  $\tilde{n}$  der Anzahl Mol. Die spezifische Wärmekapazität pro Mol wird damit

$$c_{V,m} = 3R \approx 24,9 \frac{\text{J}}{\text{Mol} \cdot \text{K}}.$$

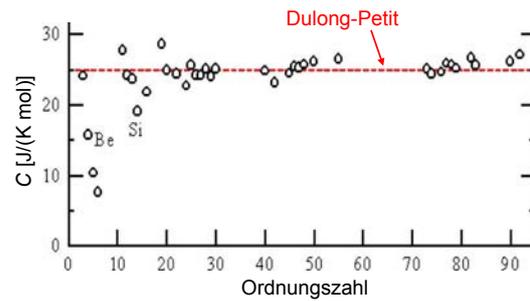


Abbildung 4.45: Molare spezifische Wärme für Elemente.

Dies wird als Gesetz von Dulong-Petit<sup>4</sup> bezeichnet.

Wie Abb. 4.45 zeigt, ist dies eine brauchbare Näherung für viele Elemente bei hohen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen findet man jedoch erhebliche Abweichungen: in vielen Fällen sinkt die Wärmekapazität gegen Null. Um diesen Befund zu erklären, benötigt man eine quantenmechanische Beschreibung der Gitterschwingungen.

#### 4.4.2 Phononen

Die Anregungen der Gitterschwingungen, also ihre Amplituden, werden durch die Quantenstatistik bestimmt. Wir betrachten die gleichen Normalschwingungen wie bisher, benutzen aber die Quantenmechanik, um ihre Anregungen zu berechnen. Der wesentliche Unterschied zwischen klassischen und quantenmechanischen harmonischen Oszillatoren liegt darin, dass bei klassischen Oszillatoren alle Amplituden möglich sind, während bei quantenmechanischen Oszillatoren eine minimale Anregung existiert und nur diskrete Anregungszustände möglich sind.

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

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

<sup>4</sup>Pierre Louis Dulong (1785 – 1838) und Alexis Thérèse Petit (1791 - 1820).

Die ganze Zahl  $n = 0, 1, \dots$  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  $1/2$  zeigt an, dass immer eine Nullpunktenergie existiert, d.h. die Energie im Grundzustand ist höher als die minimale potenzielle Energie. Neben der Energie  $\hbar\omega$  besitzen die Phononen einen Impuls  $\hbar k$ , und einen Spin  $S = 1$ , d.h. es handelt sich um Bosonen.

Zu jeder Eigenschwingung mit Wellenvektor  $\vec{k}$  und Kreisfrequenz  $\omega$  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. Ein Phonon besitzt keinen physikalischen Impuls, da Gitterschwingungen nur Relativbewegungen darstellen. Ein über  $p = \hbar k$  definierter Impuls ist auch nicht eindeutig, denn  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$  ist zu  $\vec{k}$  äquivalent.

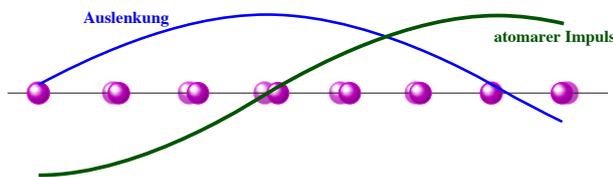


Abbildung 4.46: Auslenkung und Impuls der Gitteratome.

Wie man sich leicht überzeugen kann, ist der physikalische Impuls, d.h. die Summe über die Impulse aller schwingenden Atome, 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 Phononen erklären, bei denen die Impulserhaltung gilt, sofern man den Kristallimpuls des gestreuten Phonons berücksichtigt.

### 4.4.3 Energie pro Gitterschwingung

Der Energieinhalt eines Kristalls setzt sich aus unterschiedlichen Beiträgen zusammen. Einer dieser Bei-

träge 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  $T$ . Abb. 4.47 zeigt zwei solche Oszillatoren.

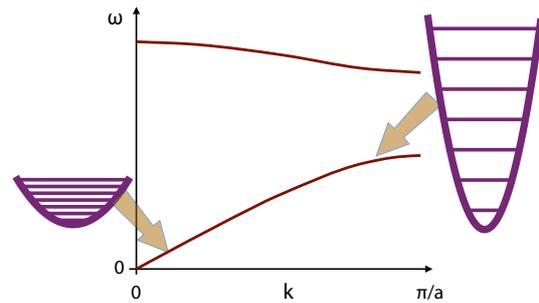


Abbildung 4.47: Zwei unabhängige Phononenfreiheitsgrade.

Die Energie einer Gitterschwingung ist quantisiert:

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

Die Energie kann auch über die Auslenkung ausgedrückt werden:

$$\mathcal{E}(k) = \frac{1}{4}m\omega^2 u_0^2,$$

mit  $u_0$  als Amplitude der Auslenkung. Dieser Ausdruck kann auch nach der Amplitude aufgelöst werden:

$$u_0^2 = \frac{4\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right).$$

Die Phononen ("Schallteilchen") im Kristall können, ähnlich wie die Photonen bei der Schwarzkörperstrahlung, thermisch angeregt werden. Zu jeder Eigenschwingung mit vorgegebenem Wellenvektor und Frequenz gehört somit eine temperaturabhängige Zahl von Phononen. Phononen sind Bosonen, die der Bose-Einstein-Statistik unterliegen.

Analog zur Herleitung des Planck'schen Strahlungsgesetzes geht man aus von der Boltzmann-

Verteilung, welche das Verhältnis der Besetzungszahlen  $N_n$  zweier benachbarter Zustände beschreibt:

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = e^{-\hbar\omega/k_B T}.$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Zustand mit  $n$  Phononen ist damit

$$p_n = \frac{N_n}{\sum_s N_s} = \frac{e^{-n\hbar\omega/k_B T}}{\sum_s e^{-s\hbar\omega/k_B T}}.$$

Für Besetzungswahrscheinlichkeiten gilt  $0 \leq p_n \leq 1$  und  $\sum_s p_s = 1$ . Daraus bestimmen wir den Erwartungswert für  $n$ , also die mittlere Anregung:

$$\langle n \rangle = \sum_s s p_s = \frac{\sum_s s N_s}{\sum_s N_s} = \frac{\sum_s s e^{-s\hbar\omega/k_B T}}{\sum_s e^{-s\hbar\omega/k_B T}}.$$

Wir benutzen die Abkürzung  $x = e^{-\hbar\omega/k_B T}$ , sodass

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_s s x^s}{\sum_s x^s}.$$

Der Nenner entspricht einer geometrischen Reihe:

$$\sum_{s=0}^{\infty} x^s = \frac{1}{1-x}.$$

Der Zähler kann durch Ableitung in einen entsprechenden Ausdruck umgeformt werden:

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

Damit ist die mittlere Anregung

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{\sum_s s x^s}{\sum_s x^s} = \frac{\frac{x}{(1-x)^2}}{\frac{1}{1-x}} = \frac{x}{1-x} \\ &= \frac{e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \end{aligned}$$

Dies ist die Planck-Verteilung. Die mittlere Energie einer Gitterschwingung (oberhalb der Nullpunktenergie) beträgt damit

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}.$$

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

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

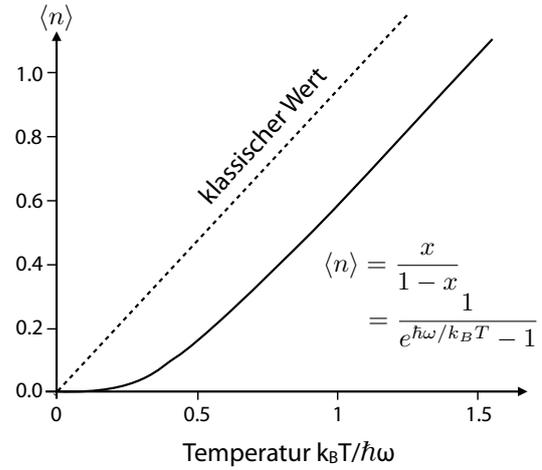


Abbildung 4.48: Erwartungswert der Phononenzahl bei tiefer Temperatur.

d.h. die mittlere Phononenzahl ist - bei hohen Temperaturen - proportional zur Temperatur. Dies entspricht dem klassischen Resultat.

Für die mittlere Energie erhalten wir entsprechend

$$\langle \mathcal{E} \rangle = k_B T,$$

in Übereinstimmung mit dem semiklassischen Äquipartitionsprinzip.

#### 4.4.4 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.

Wir betrachten hier den kontinuierlichen Grenzfall, in dem die Summe über alle Freiheitsgrade zu einem Integral über eine kontinuierliche Verteilung wird. Im Frequenzraum berechnet man die Energie als Integral über alle Moden:

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

Hier bezeichnet  $D_\lambda(\omega)$  die Zustandsdichte, also die Anzahl Zustände deren Frequenz zwischen  $\omega$  und

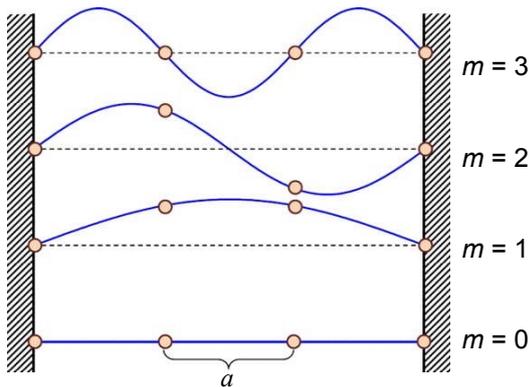


Abbildung 4.49: Schwingungsmode in einer linearen Kette.

$\omega + d\omega$  liegt. Für die Berechnung dieser Größe betrachten wir zunächst die Zustandsdichte im  $k$ -Raum.

Die Anzahl der Schwingungsmode ist abhängig von den Randbedingungen. Abb. 4.49 zeigt den Fall der festen Randbedingungen. Hier ist die Zahl der unterscheidbaren Mode  $N - 1$ , wenn man die fixen Atome an den Enden der Kette mitrechnet.

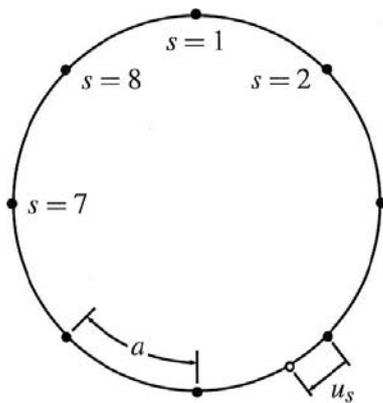


Abbildung 4.50: Lineare Kette mit periodischen Randbedingungen.

Meist verwendet man aber periodische Randbedingungen, d.h. man verlangt, dass die Schwingungen im direkten Raum periodisch sind,  $u_s = u_{s+N}$ , mit einer Periode  $L = Na$ , wobei  $N \gg 1$ . Diese Periode entspricht z.B. der Größe des Kristalls. Man 'biegt' also den Kristall in einer höheren Dimension zu einem Ring, wie in Abb. 4.50 gezeigt. Dies ist ein nützliches Hilfsmittel, welches die mathematische

Behandlung vereinfacht, auch wenn es nicht der physikalischen Wirklichkeit entspricht.

Pro Intervall  $\Delta k = 2\pi/L$  existiert ein erlaubter  $k$ -Wert; bis zu einem maximalen Wert  $k$  sind es somit

$$Z = \frac{k}{2\pi/L} = \frac{L}{2\pi}k.$$

Die Zustandsdichte im Frequenzraum ist somit

$$D(\omega) = 2 \frac{dZ}{d\omega} = 2 \frac{dZ}{dk} \left| \frac{dk}{d\omega} \right| = \frac{L}{\pi} \left| \frac{dk}{d\omega} \right|.$$

Der Faktor 2 berücksichtigt, dass negative und positive  $k$ -Werte die gleichen Schwingungsfrequenzen aufweisen. Das Betragszeichen sorgt dafür, dass die Zahl der Mode immer positiv ist.

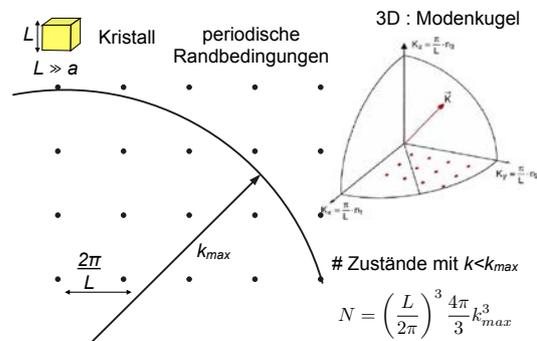


Abbildung 4.51: Zustände im  $k$ -Raum.

Im 3D reziproken Raum treten Wellenvektoren mit den Komponenten

$$k_{x,y,z} = \pm \frac{2n_{x,y,z}\pi}{L}$$

mit  $n_{x,y,z} = 0, 1, \dots, N$  auf. Der Abstand zwischen 2 Werten beträgt somit wiederum  $\Delta k = 2\pi/L$ . Die Zustandsdichte (pro Polarisation) im  $k$ -Raum wird damit

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

mit  $V = L^3$  dem Volumen des betrachteten Kristalls. Die Dichte (im  $k$ -Raum) ist somit konstant und proportional zum Volumen des Kristalls.

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

Kugel mit Radius  $k_{max}$  zu

$$\begin{aligned} N(k_{max}) &= D(k) \frac{4\pi}{3} k_{max}^3 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} k_{max}^3 \\ &= k_{max}^3 \frac{V}{6\pi^2}. \end{aligned}$$

Die Zustandsdichte im Frequenzraum ist gegeben durch die Ableitung nach  $\omega$ :

$$D(\omega) = \frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{dN(k)}{dk} \frac{dk}{d\omega} = V \frac{k^2}{2\pi^2} \frac{dk}{d\omega}, \quad (4.8)$$

wobei der Index  $_{max}$  weggelassen wurde. Die Zustandsdichte und damit der Energieinhalt und die spezifische Wärme können damit berechnet werden, wenn die Dispersionsrelation  $\omega(k)$  bekannt ist.

#### 4.4.5 Debye-Modell

Die Dispersionsrelationen können experimentell bestimmt werden, oder sie können berechnet werden. Ein besonders einfaches und erfolgreiches Modell für die Zustandsdichte ist dasjenige von Debye<sup>5</sup>. Es beruht auf der Annahme einer konstanten Schallgeschwindigkeit  $v_s$ , was für die Dispersionsrelation

$$\omega = v_s k \quad \text{oder} \quad k = \frac{\omega}{v_s}$$

und damit

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{v_s}$$

ergibt. Am Rand der Brillouin-Zone, wo die Schallgeschwindigkeit gegen 0 geht, divergiert die Zustandsdichte.

Wie in Abb. 4.52 gezeigt, ist dies eine gute Näherung für akustische Phononen und kleine Wellenvektoren, wo die Schallgeschwindigkeit konstant ist. Abweichungen sind zu erwarten, wenn kurze Wellenlängen und optische Phononen relevant sind.

Mit dieser Näherung wird die Zustandsdichte

$$D(\omega) = V \frac{k^2}{2\pi^2} \frac{dk}{d\omega} = V \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_s^3}, \quad (4.9)$$

<sup>5</sup>Peter Debye (1884 – 1966) Nobelpreis 1936

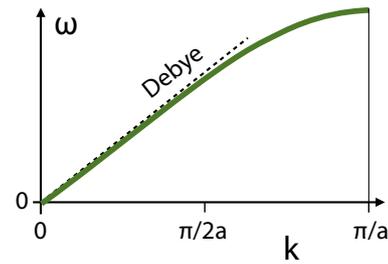


Abbildung 4.52: Vereinfachte Dispersion im Debye-Modell.

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 bereits bei der klassischen Behandlung der Gitterschwingungen diskutiert, 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  $N$  der Atome im Kristall:

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} k_D^3 = \frac{(Lk_D)^3}{6\pi^2}$$

sodass

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

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

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

und wird als Debye-Frequenz bezeichnet. Sie ist somit (sinnvollerweise) nur von der Dichte  $N/V$  (Zahl der Atome pro Volumen) abhängig, und nicht von der Anzahl Zellen oder dem Kristallvolumen.

Im Debye-Modell ist die Zustandsdichte also

$$D(\omega) = \begin{cases} V \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} & \text{für } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{für } \omega > \omega_D \end{cases}$$

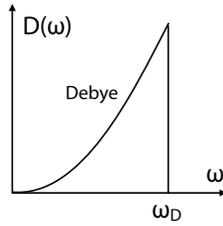


Abbildung 4.53: Zustandsdichte im Debye-Modell.

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

$$\begin{aligned}
 U &= \int d\omega D(\omega) \langle \mathcal{E}(\omega) \rangle \\
 &= \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar \omega \\
 &= \frac{\hbar V}{2\pi^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^2}{v_s^3} \frac{\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (4.10)
 \end{aligned}$$

Im Rahmen des Debye-Modells nehmen wir außerdem an, dass die Schallgeschwindigkeit  $v_s$  nicht von der Polarisation abhängt. Dann können wir die gesamte Energie erhalten, indem wir den Ausdruck (4.10) mit der Anzahl 3 der Polarisationsfreiheitsgrade multiplizieren.

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

Die Integration wird übersichtlicher, wenn man das Verhältnis aus Phononen-Energie  $\hbar\omega$  zu thermischer Energie  $k_B T$  substituiert als

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad \text{oder} \quad \omega = x \frac{k_B T}{\hbar}$$

und

$$d\omega = dx \frac{k_B T}{\hbar}.$$

Damit wird das Integral

$$\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} = \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

und die Energie

$$U = \frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2 v_s^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (4.11)$$

#### 4.4.6 Debye-Temperatur

Die obere Integrationsgrenze

$$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta}{T}$$

bezeichnet das Verhältnis aus der Debye-Energie  $\hbar\omega_D$  und der thermischen Energie. Hier bezeichnet  $\theta$  die Debye-Temperatur

$$\theta = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_s}{k_B} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}, \quad (4.12)$$

d.h. das Temperaturäquivalent der Debye-Frequenz. Unterhalb dieser Temperatur machen sich bei der spezifischen Wärme Quanteneffekte bemerkbar. Für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur sind alle Moden angeregt, da ja oberhalb der Debye-Frequenz keine Moden existieren.

Gemäß Gleichung (4.12) ist die Debye-Temperatur proportional zur Schallgeschwindigkeit des Materials und somit höher für harte Materialien. Wie in Tabelle 4.2 gezeigt, haben Metalle Debye-Temperaturen, die nahe bei der Raumtemperatur liegen. Das Maximum wird erreicht beim Diamant, während die Edelgase, welche Van der Waals Kristalle bilden und damit relativ weich sind, eine relativ niedrige Debye-Temperatur haben. Das gleiche gilt für die Alkalimetalle, welche sehr weich sind.

Mit dieser Definition wird

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

oder

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

Einsetzen dieses Ausdrucks in (4.11) ergibt die gespeicherte Energie

$$U = 9k_B T N \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (4.13)$$

wobei  $x = \hbar\omega/k_B T$ .

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 $\theta$ , in Kelvin										428	645				92
1.41	1.56	Wärmeleitfähigkeit bei 300 K, in $W\ cm^{-1}\ K^{-1}$										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 <sub>w</sub>	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 <sub><math>\beta</math></sub>	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	
									200		210				120	210	
			0.11	0.12	0.16		0.13		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										

Tabelle 4.2: Debye-Temperatur der Elemente.

4.4.7 Spezifische Wärme im Debye-Modell

und (4.12), resp.

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. Der Ausgangspunkt ist der Ausdruck (4.11) für die thermische Energie,

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

Damit wird

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \frac{3V\hbar}{2\pi^2v_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \\ &= \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2v_s^3k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}. \end{aligned}$$

Mit Hilfe von

$$\omega = x \frac{k_B T}{\hbar}, \quad d\omega = dx \frac{k_B T}{\hbar}$$

$$\theta^3 = \left( \frac{\hbar v_s}{k_B} \right)^3 \frac{6\pi^2 N}{V}$$

erhält man

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2v_s^3k_B T^2} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^5 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ &= \frac{3Vk_B}{2\pi^2} \left( \frac{k_B}{v_s\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ &= 9k_B N \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}. \end{aligned}$$

Für hohe Temperaturen (d.h. kleines  $x$ ) kann die Exponentialfunktion genähert werden als  $e^x \approx 1 + x$  (im Nenner), respektive 1 im Zähler. Damit wird die

Wärmekapazität

$$C_V \approx 9k_B N \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} dx x^2$$

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

Bezogen auf ein Mol, d.h.  $N \rightarrow N_L$  erhält man

$$c_V = 3R \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{MolK}}.$$

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

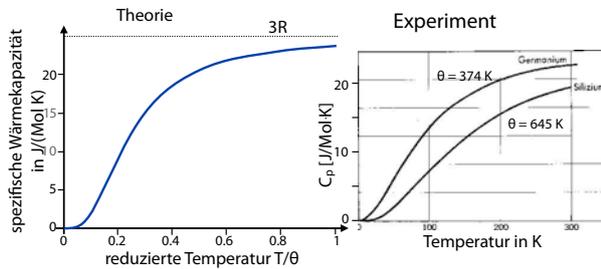


Abbildung 4.54: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im Debye-Modell und im Experiment.

Tatsächlich findet man experimentell für viele Materialien einen Wert in dieser Größenordnung, sofern die Temperatur genügend hoch ist. Abb. 4.54 zeigt den Verlauf für Germanium und Silizium. Ab etwa 300 K 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, wie in Abb. 4.54 gezeigt. 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. Abb. 4.55 fasst eine große Zahl von Messdaten zusammen. Die Kurven I wurden hier der Übersichtlichkeit halber in horizontaler Richtung, die Kurven III in vertikaler Richtung verschoben. Wie Abb. 4.55 zeigt, nähert

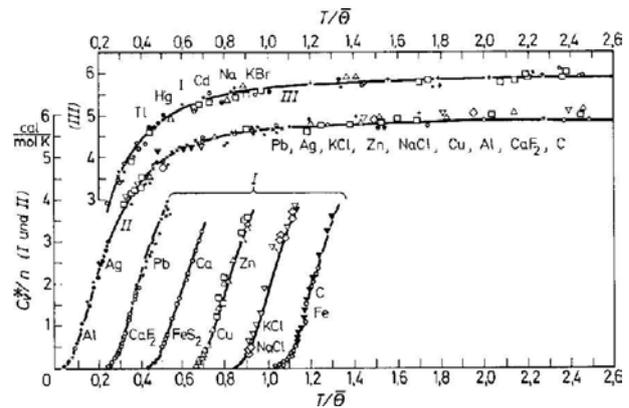


Abbildung 4.55: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme für verschiedene Materialien.

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.

#### 4.4.8 Das $T^3$ Gesetz

Für niedrige Temperaturen,  $T \ll \theta$  oder  $x \gg 1$  kann der Ausdruck (4.13) für die Energie  $U$  weiter vereinfacht werden, indem man die obere Grenze  $x_D = \theta/T$  des Integrals gegen unendlich gehen lässt: für  $x \gg 1$  wird der Integrand wegen der Exponentialfunktion sehr klein und der Fehler, der durch die erweiterte Integrationsgrenze entsteht, vernachlässigbar. Damit wird aus (4.13)

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

Für die Integration hilft die Summenformel für die geometrische Reihe

$$\sum_s \frac{1}{a^s} = \frac{1}{a-1}$$

mit  $a = e^x$ . 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 findet man in einer Tabelle

$$\int_0^\infty dx x^m e^{-sx} = e^{-sx} \sum_{r=0}^m \frac{(-1)^r m! x^{m-r}}{(m-r)! a^{r+1}}.$$

Für  $m = 3, a = -s$  erhalten wir

$$\int_0^\infty dx x^3 e^{-sx} = e^{-sx} \sum_{r=0}^3 \frac{(-1)^r 6x^{3-r}}{(3-r)! (-s)^{r+1}}.$$

An der oberen Grenze des Integrals ( $x \rightarrow \infty$ ) verschwindet die Exponentialfunktion. An der unteren Grenze ( $x = 0$ ) verschwinden alle Terme in der Summe, außer  $r = 3$ . Damit wird

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

und

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

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

Damit wird die Energie

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

und die Wärmekapazität

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{12\pi^4}{5} k_B N \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 = 234 k_B N \left( \frac{T}{\theta} \right)^3.$$

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  $k_B T / \hbar$  ( $\rightarrow$  4.4.9).

Ein schönes Beispiel für dieses  $T^3$  Verhalten wird von Argon geliefert, wie in Abb. 4.56 gezeigt. Die gute Übereinstimmung mag zunächst erstaunen, ist das Modell doch relativ einfach. So widerspricht z.B. die Annahme einer konstanten Schallgeschwindigkeit der Tatsache, dass die Schallgeschwindigkeit an der Oberfläche der Brillouin-Zone gegen Null geht. Die Moden in diesem Bereich sind aber gerade die mit den höchsten Energien und deshalb bei tiefen

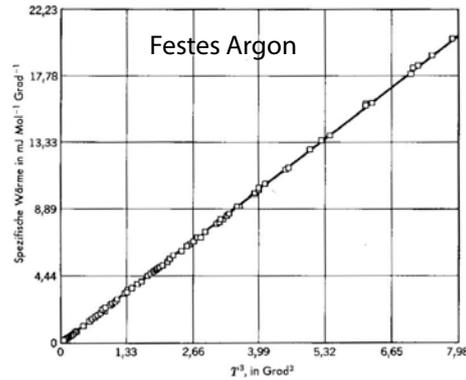


Abbildung 4.56: Wärmekapazität von festem Argon bei tiefer Temperatur.

Temperaturen praktisch nicht mehr angeregt. Der Temperaturbereich, der hier gezeigt wird, liegt um mehr als eine Größenordnung unterhalb der Debye-Temperatur von Argon ( $\theta_{Ar} = 92K$ ). Das Debye'sche  $T^3$ -Gesetz ist oft gut für  $T < \Theta_D/50$  anwendbar, denn bei tiefen Temperaturen werden nur langwellige akustische Phononen angeregt.

#### 4.4.9 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, alle kurzwelligeren (d.h. höherfrequenten) 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  $\theta$  sind alle

Moden vollständig angeregt; die Zahl der angeregten Moden beträgt dann  $3N$  und die Energie entspricht dem klassischen Grenzwert  $3Nk_B T$ . Bei Temperaturen unterhalb der Debye-Temperatur sollte die Zahl der angeregten Moden mit  $(T/\theta)^3$  abnehmen. Damit beträgt die Energie in diesem Modell

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

Die Wärmekapazität wird damit

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 12Nk_B \left( \frac{T}{\theta} \right)^3.$$

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.

#### 4.4.10 Das Einstein-Modell

Im Debye-Modell hatten wir angenommen, dass die Zustandsdichte im  $k$ -Raum konstant sei. Einstein<sup>6</sup> hat ein noch einfacheres Modell aufgestellt, wo alle Phononen die gleiche Energie haben.

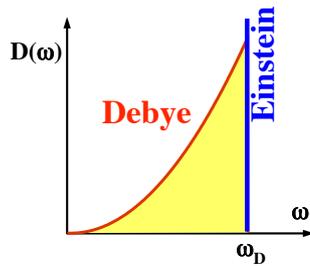


Abbildung 4.57: Vergleich der Zustandsdichten in den Modellen von Einstein und Debye.

Hier ist die Zustandsdichte also eine  $\delta$ -Funktion. Die Energie wird dann

$$U = 3N \langle n \rangle \hbar \omega = \frac{3N \hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}.$$

<sup>6</sup>Albert Einstein (1879 - 1955) Nobelpreis 1921

Damit wird die Wärmekapazität

$$c_V = \frac{dU}{dT} = 3Nk_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / k_B T}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2}. \quad (4.14)$$

Auch hier kann man eine reduzierte Temperatur  $\Theta_e = \hbar \omega / k_B$  einführen und erhält

$$c_V = 3R \left( \frac{\Theta_e}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_e / T}}{(e^{\Theta_e / T} - 1)^2}. \quad (4.15)$$

Wir betrachten zunächst den Grenzfall  $k_B T \gg \hbar \omega$ , d.h.  $T \gg \Theta_e$ . Dann kann die Exponentialfunktion entwickelt werden und wir erhalten

$$c_V = 3Nk_B = \frac{3R}{\text{Mol}},$$

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,  $k_B T \ll \hbar \omega$ , kann die 1 in (4.14) gegenüber der Exponentialfunktion vernachlässigt werden. Wir erhalten

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

also einen exponentiellen Abfall.

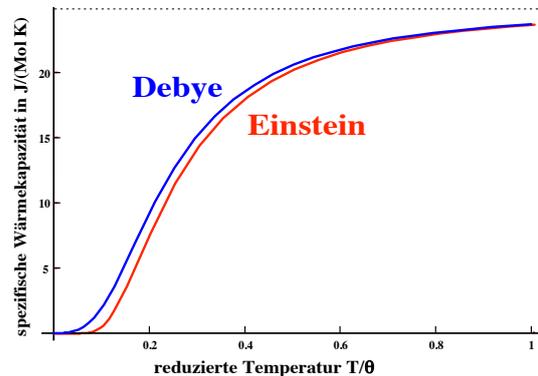


Abbildung 4.58: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme in den Modellen von Einstein und Debye.

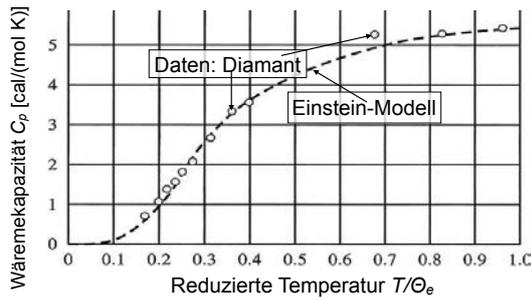


Abbildung 4.59: Vergleich der Zustandsdichten in den Modellen von Einstein und Debye.

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. Abb. 4.59 vergleicht als Beispiel die Vorhersage des Einstein-Modells mit den Daten für Diamant.

### 4.4.11 Reale Zustandsdichten

Die einfachen Modelle, die wir bisher diskutiert haben, können die Realität nicht exakt wiedergeben. Die wirklichen Zustandsdichten enthalten z.B. immer Singularitäten: wenn die Gruppengeschwindigkeit gegen null geht,  $v_g = d\omega/dk \rightarrow 0$ , wie z.B. meistens am Rand der Brillouin-Zone, dann geht nach Gleichung (4.8) die Zustandsdichte gegen unendlich:

$$D(\omega) = V \frac{k^2}{2\pi^2} \frac{dk}{d\omega} = V \frac{k^2}{2\pi^2} \frac{1}{v_g} \rightarrow \infty.$$

Beim Modell der linearen Kette, z.B., ist die Dispersionsrelation

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

Die Zustandsdichte wird dann (in 1D)

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

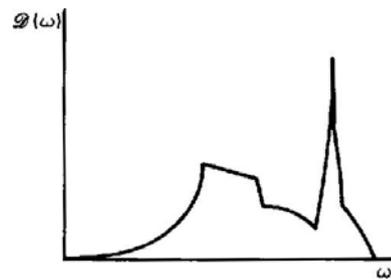


Abbildung 4.60: Reale Zustandsdichte.

einer Kette mit  $N = 36$  Einheitszellen

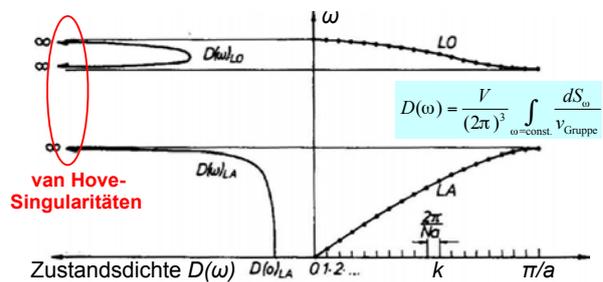


Abbildung 4.61: Zustandsdichte mit Singularitäten für ein einfaches Modell.

Offenbar erhält man eine Divergenz an der Zonen-  
grenze, wo  $k \rightarrow \pi/a$ , d.h. wo die Gruppengeschwindigkeit verschwindet. Diese Divergenzen werden als Van Howe<sup>7</sup> Singularitäten bezeichnet. Abb. 4.61 zeigt als Beispiel die Zustandsdichte eines einfachen Modells aus 36 Zellen.

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  $\omega$  und  $\omega + d\omega$ . Es ist für jeden Zweig der Dispersionsrelation einzeln auszurechnen.

Der Abstand im  $k$ -Raum zwischen den beiden Isofrequenzflächen bei  $\omega$  und  $\omega + d\omega$  beträgt

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{v_G}.$$

Damit wird die Zustandsdichte

$$D(\omega) = \frac{V}{8\pi^3} \int dS_\omega \frac{1}{v_G},$$

<sup>7</sup>Léon Charles Van Hove (1924 - 1990)

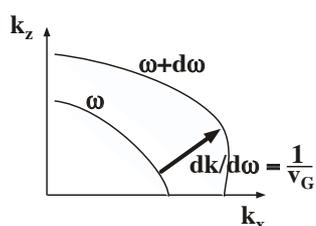


Abbildung 4.62: Abstand zwischen Iso-Frequenzflächen.

wobei  $dS_\omega$  das Flächenelement darstellt und  $v_G$  die Gruppengeschwindigkeit für die entsprechende Frequenz.

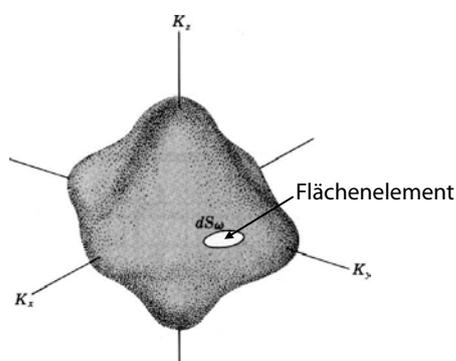


Abbildung 4.63: Isfrequenzfläche in 3D.

Das Integral läuft über die gesamte Isfrequenzfläche ( $\rightarrow$  Abb. 4.63). Die Gruppengeschwindigkeit kann an den Rändern der BZ  $=0$  werden. Dann wird der Integrand singulär (van Hove-Singularität). Dieses Ergebnis wird auch bei den elektronischen Bändern gebraucht.

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.

#### 4.4.12 Beispiele und Diskussion

Abb. 4.64 zeigt als Beispiel die Dispersionsrelationen für Si und Ge. Die Projektion der Linien auf die vertikale Achse ergibt die Zustandsdichte, welche am rechten Rand gezeigt ist (DOS = density of

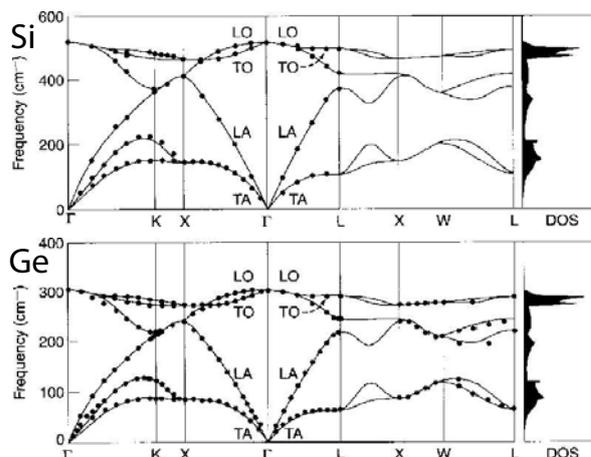


Abbildung 4.64: Dispersion und Zustandsdichte für Si und Ge.

states). Offensichtlich tritt bei den optischen Phononen eine sehr hohe Zustandsdichte auf. Die beiden Zustandsdichten sehen sehr ähnlich aus, da die beiden Materialien die gleiche Struktur besitzen. Ge hat die größere Atommasse und deshalb die niedrigeren Schwingungsfrequenzen.

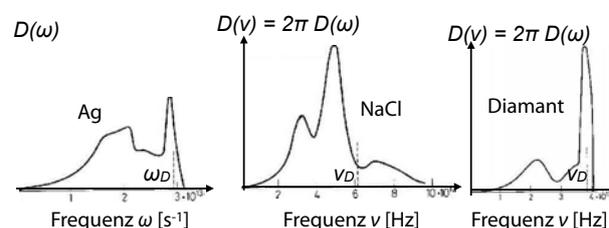


Abbildung 4.65: Zustandsdichten für Silber, Kochsalz und Diamant.

Abb. 4.65 zeigt drei weitere Beispiele von Zustandsdichten typischer Festkörper. 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 die Moden im Bereich der Divergenzen bei tiefen Temperaturen kaum mehr angeregt werden.

Die abnehmende Bedeutung der Phononen hoher Frequenz sieht man z.B., wenn man die Anzahl Pho-

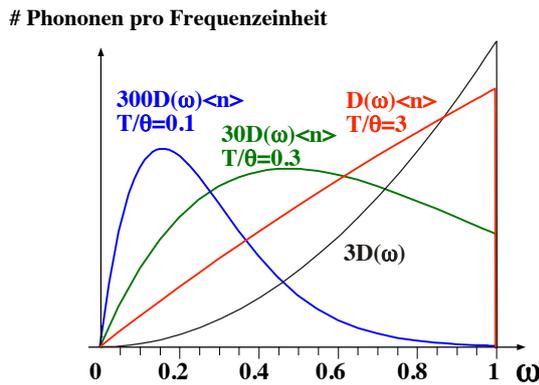


Abbildung 4.66: Anregungsdichte bei unterschiedlichen Temperaturen.

nonen pro Frequenzintervall betrachtet. Diese erhält man als Produkt aus Zustandsdichte  $D(\omega)$  und Besetzungszahl  $\langle n \rangle$ . Abb. 4.66 zeigt diese Größen für das Debye-Modell. Es zeigt, dass mit abnehmender Temperatur die maximale Zahl der Phononen pro Frequenzintervall bei immer tieferen Frequenzen auftritt.

## 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 harmonische Wellen, die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind. Es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den Moden.
- Das Volumen des Kristalls ist nicht temperaturabhängig, 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. Abb. 4.67 zeigt ein typisches Potenzial. In der Nähe des Minimums kann es als

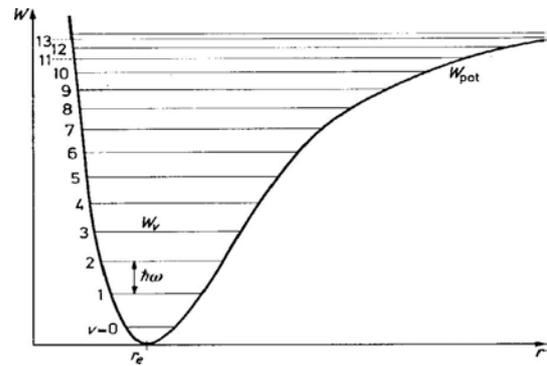


Abbildung 4.67: Anharmonisches Potenzial.

Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$U(x) = U_0 + \frac{1}{2}u_2x^2 - \frac{1}{6}u_3x^3 + \dots$$

Während die harmonische Näherung in der Nähe des Gleichgewichts, d.h. für kleine Auslenkungen  $x$ , 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. So können z.B. 2 Phononen addiert werden zu einem höher-energetischen Phonon,  $\omega_3 = \omega_2 + \omega_1$ .
- Körper dehnen sich mit zunehmender Temperatur aus (Wärmeausdehnung).
- Die elastischen Konstanten werden abhängig von Druck und Temperatur.

### 4.5.2 Wärmeausdehnung

Tatsächlich zeigen die meisten Festkörper eine Wärmeausdehnung, d.h. das Volumen nimmt mit der Temperatur zu.

Die Wärmeausdehnung ist proportional zum Term dritter Ordnung des Potenzials, dem niedrigsten Term, welcher die Symmetrie des Potenzials stört: er sorgt dafür, dass bei höher angeregten Zuständen

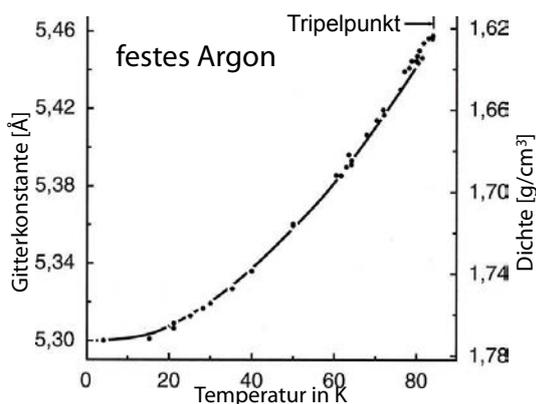


Abbildung 4.68: Wärmeausdehnung von festem Argon.

der Schwerpunkt bei größeren Distanzen liegt. Abb. 4.68 zeigt als Beispiel die Wärmeausdehnung von festem Argon. Der Effekt soll hier nicht quantitativ diskutiert werden; es sollen aber einige Aspekte der Symmetrie diskutiert werden.

Das Potenzial und damit der Wärmeausdehnungskoeffizient ist in Kristallen im allgemeinen anisotrop. Eine Kugel wird durch eine Temperaturerhöhung deshalb in ein Ellipsoid verformt.

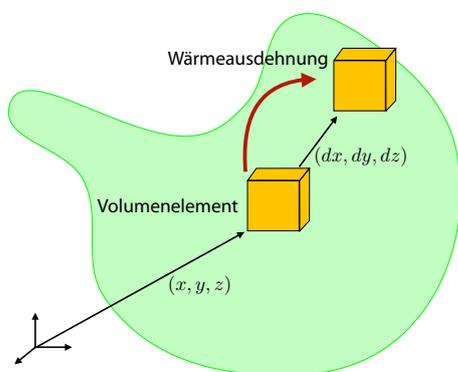


Abbildung 4.69: Wärmeausdehnung.

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 ( $\beta$ ) 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  $\beta_i$ .

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

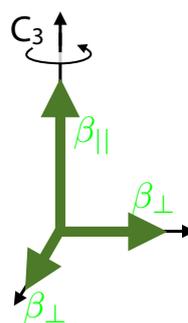


Abbildung 4.70: Orientierung der Hauptwerte bei Symmetrie.

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 und die Wärmeausdehnung isotrop.

Kristall	Symmetrie	$\beta_{\perp}$ $\beta_1$	$\beta_{\parallel}$ $\beta_2$	— $\beta_3$
NaCl	kub.	40	—	—
CaF <sub>2</sub>	kub.	19	—	—
Cd	hexag.	17	49	—
Zn	hexag.	14	55	—
Kalkspat	trigonal	—6	26	—
Quarz	trigonal	19	9	—
Kunststoff*	axial ( <i>D<sub>∞h</sub></i> )	79,8	73,5	—
Aragonit	rhomb.	10	16	33
Chrysoberyll	rhomb.	6,0	6,0	5,2

\* Polystyrol, auf die fünffache Länge verstreckt.

Tabelle 4.3: Thermische Ausdehnungskoeffizienten für unterschiedliche Materialien. Einheiten:  $10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

Tabelle. 4.3 zeigt einige Wärmeausdehnungskoeffizienten für axial symmetrische wie auch für nichtaxiale Systeme.

Für praktische Anwendungen ist es oft ausreichend,

von einer linearen Ausdehnung auszugehen. Eine Länge  $\ell$  ändert sich damit mit der Temperatur  $T$  wie

$$\ell(T) = \ell_0(1 + \alpha_p(T - T_0)).$$

Hier stellt  $\ell_0$  die Referenzlänge bei der Temperatur  $T_0$  dar. Der lineare Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p$  ist somit

$$\alpha_p = \frac{1}{\ell_0} \frac{\partial \ell}{\partial T}.$$

Dehnt sich der Körper in alle 3 Richtungen gleich stark aus, so ändert sich das Volumen um

$$\begin{aligned} \frac{V - V_0}{V_0} &= \frac{\Delta V}{V} = \frac{(\ell + \Delta\ell)^3 - \ell^3}{\ell^3} \\ &= \frac{\ell^3 + 3\ell^2\Delta\ell + \dots - \ell^3}{\ell^3} \approx 3\frac{\Delta\ell}{\ell}. \end{aligned}$$

Die relative Änderung des Volumens entspricht somit dem dreifachen der Änderung der Längen.

Die temperaturabhängige Ausdehnung kann als Mittel über die Besetzung der Zustände berechnet werden:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-U(x)/k_B T} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-U(x)/k_B T} dx}.$$

Für ein harmonisches Potenzial gilt aus Symmetriegründen  $\langle x \rangle = 0$ , unabhängig von der Temperatur. Bei einem anharmonischen Potenzial hingegen wird für niedrige Temperaturen

$$\langle x \rangle = \frac{1}{2} \frac{u_3}{u_2^2} k_B T.$$

Dies entspricht einem linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten proportional zu  $u_3$ , d.h. zum Koeffizient dritter Ordnung im Potenzial, also zum ersten nichtharmonischen Term.

## 4.6 Wärmeleitung

Wärme ist nicht ortsgebunden, sondern sie breitet sich diffusionsartig aus, bis alle miteinander in Kontakt stehenden Bereiche eines Systems die gleiche Temperatur aufweisen ( $\rightarrow$  0<sup>ter</sup> Hauptsatz der Thermodynamik). Obwohl die mikroskopische Ursache dafür als zufällige Bewegung atomarer Teilchen verstanden werden kann, erfolgt der makroskopische Transport gerichtet und deterministisch.

### 4.6.1 Grundlagen

Wärmeenergie kann durch Strahlung, Leitung oder Strömung (Konvektion) transportiert werden; hier wird nur die Wärmeleitung behandelt. Diese erfolgt nur in Materie, ist aber nicht mit deren makroskopischer Bewegung verbunden, sondern nur mit Energieübertragung durch Stöße. Dieses Kapitel behandelt nur die Wärmeleitung in Isolatoren. In Metallen liefern die Elektronen den wichtigsten Beitrag zur Wärmeleitung. Da dieser in Isolatoren entfällt, dominiert in diesem Fall der Beitrag der Gitterschwingungen.

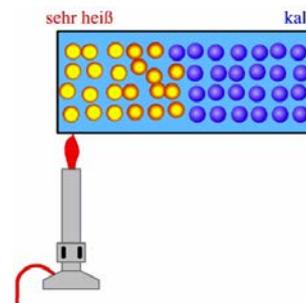


Abbildung 4.71: Wärmeleitung.

Wärmetransport tritt dann auf, wenn die Temperatur nicht homogen ist. Er ist so gerichtet, dass er zu einer Verringerung des Temperaturgefälles führt. Dabei werden wir zwischen stationären und nichtstationären Problemen unterscheiden. Stationäre Probleme werden durch inhomogene Randbedingungen charakterisiert, nichtstationäre durch eine inhomogene Anfangsbedingung. Inhomogene Randbedingungen können durch Wärmequellen wie z. B. Heizdrähte erzeugt werden.



Abbildung 4.72: Gasmodell der Wärmeleitung: Energietransport ohne Massentransport.

Bei der Wärmeleitung in einem Festkörper findet ein Transport von Wärme ohne Massentransport statt. Dies kommt dadurch zustande, dass an einem Ende eines geschlossenen Behälters (resp. Festkörpers) die Teilchen erwärmt werden, am anderen Ende gekühlt ( $\rightarrow$  Abb. 4.72). 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.

### 4.6.2 Wärmeleitfähigkeit

Die transportierte Wärmemenge ist

$$Q = C \Delta T$$

mit der Wärmekapazität  $C$  und der Temperaturdifferenz  $\Delta T$ .

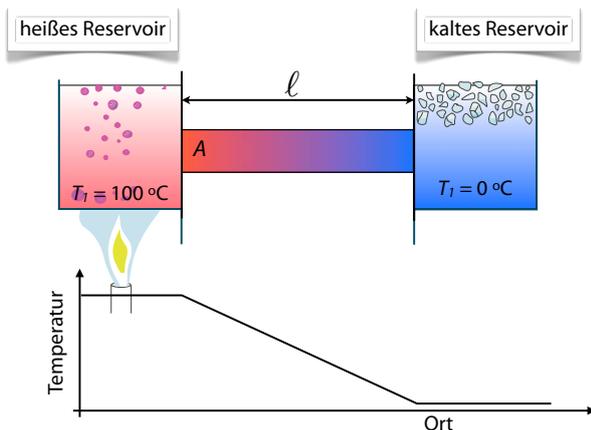


Abbildung 4.73: Wärme wird über einen Stab zwischen 2 Wärmereservoirien übertragen.

In einem 1D Wärmeleiter mit Querschnittsfläche  $A$

und Länge  $\ell$  ( $\rightarrow$  Abb. 4.73) kann man den Wärmestrom  $I = dQ/dt$  schreiben als

$$I \propto \lambda A \frac{T_2 - T_1}{\ell}.$$

In 3 Dimensionen, in differenzieller Form, wird dies zu

$$\vec{j} = -\lambda \vec{\nabla} T.$$

Hier ist die Wärmestromdichte  $\vec{j}$  die transportierte Wärmemenge  $Q$  pro Zeit  $\tau$  und Querschnittsfläche  $A$ :

$$j = \frac{Q}{A \tau} = \frac{C \Delta T}{A \tau}.$$

Material	$\lambda/W/(m \cdot K)$
Aluminium	237
Beton	0,19–1,3
Blei	353
Eis	0,592
Eisen	80,4
Glas	0,7–0,9
Gold	318
Holz (Eiche)	0,15
Holz (Kiefer)	0,11
Kupfer	401
Luft (27 °C)	0,026
Silber	429
Stahl	46
Wasser (27 °C)	0,609

Tabelle 4.4: Wärmeleitkoeffizienten für unterschiedliche Materialien.

Hier stellt

$$\lambda \quad [\lambda] = \frac{W}{m K}$$

den spezifischen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten des Materials dar. Sein Kehrwert ist der spezifische Wärmewiderstand. Tabelle 4.4 zeigt einige typische Werte für unterschiedliche Materialien. Daraus sieht man unter anderem, dass Metalle weitaus bessere Wärmeleiter sind als Isolatoren. Dort spielen offensichtlich weitere Prozesse eine Rolle als die hier diskutierten Gitterschwingungen.

Die Wärmeleitung durch Gitterschwingungen 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 der Wärmeleitkoeffizient  $\lambda$  gegeben durch

$$\lambda = \frac{1}{3} C v \ell,$$

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

Kristall	$T, ^\circ\text{C}$	$C, \text{J cm}^{-3} \text{K}^{-1}$	$K$	$\bar{\chi}' \text{ cm}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\ell, \text{in } \text{\AA}$
Quarz <sup>a</sup>	0	2,00	0,13		40
	-190	0,55	0,50		540
NaCl	0	1,88	0,07		23
	-190	1,00	0,27		100

<sup>a</sup>parallel zur optischen Achse

Abbildung 4.74: Freie Weglängen  $\ell$ , berechnet aus den Wärmeleitkoeffizienten  $\lambda$ .

### 4.6.3 Stöße von Phononen

Ein wirklicher Wärmetransport durch Phononen kann nur stattfinden, wenn die Phononen selber ein thermisches Gleichgewicht mit den übrigen Freiheitsgraden erreichen. Gleichzeitig begrenzen Stöße die freie Weglänge der Phononen und reduzieren damit die Wärmeleitfähigkeit.

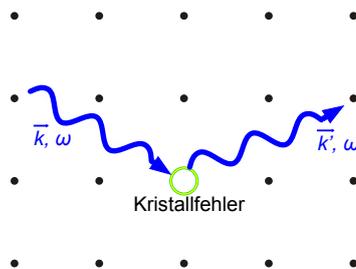


Abbildung 4.75: Streuung eines Phonons an einem Gitterfehler.

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

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

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

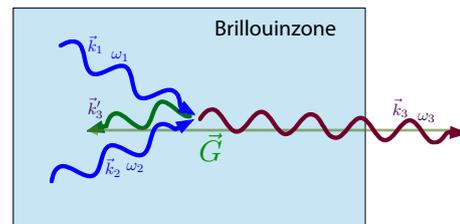


Abbildung 4.76: Umklapp-Prozess.

Dies geschieht immer dann, wenn der resultierende Wellenvektor  $\vec{k}_3$  aus der ersten Brillouin-Zone herausragt. Wie in Kap. 4.1.4 diskutiert, 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  $\vec{k}'_3 = \vec{k}_3 - \vec{G}$  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.

Umklapp-Prozesse können im Rahmen des einfachen Modells, welches wir zu Beginn dieses Kapitels diskutiert hatten, nicht stattfinden, da bei einer monotonen Beziehung  $\omega(k)$  die Energie nicht erhalten bliebe. Solche Umklapp-Prozesse 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.

#### 4.6.4 Freie Weglänge

Bei hohen Temperaturen wird die freie Weglänge vor allem durch die Phonon-Phonon Streuung begrenzt, wobei nur U-Prozesse wesentlich beitragen. Diese finden nur dann statt, wenn der resultierende Wellenvektor  $\vec{k}_3 = |\vec{k}_1 + \vec{k}_2|$  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:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_D/2k_B T} - 1} \approx e^{-\hbar\omega_D/2k_B T} = e^{-\Theta_D/2T}.$$

Die inverse mittlere freie Weglänge sollte in diesem Bereich proportional zur Anzahl Phononen sein, deren Energie größer ist als die halbe Debye-Energie:

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

und damit

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

oder, mit der Debye-Temperatur  $\theta$  und der Zustandsdichte  $D(\omega)$  aus Gl. (4.9)

$$\theta = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad \text{und} \quad D\left(\frac{\omega_D}{2}\right) \propto \omega_D^2 \propto \theta^2$$

wird die freie Weglänge

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

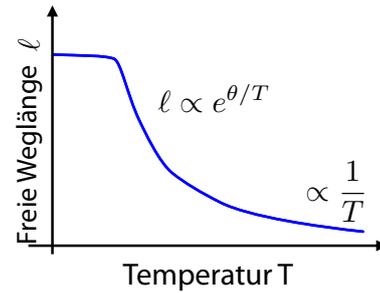


Abbildung 4.77: Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge.

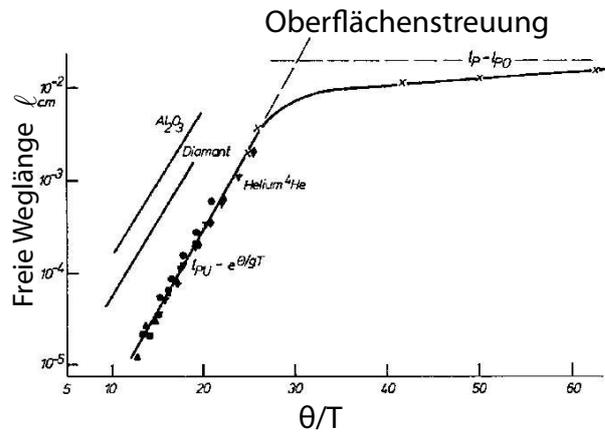


Abbildung 4.78: Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge.

Für hohe Temperaturen  $T \gg \theta$  wird die mittlere freie Weglänge damit indirekt proportional zur Temperatur,  $\ell \propto 1/T$ . Da in diesem Bereich die Wärmekapazität nicht stark variiert, erwartet man eine Wärmeleitfähigkeit  $\lambda \propto 1/T$ .

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

$$\ell \propto e^{\theta/2T}.$$

Dies ist in Abb. 4.78 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 temperaturunabhängig. Die entspricht dem horizontalen Bereich der Kurve in Abb. 4.78 für  $\theta/T > 30$ . Streuprozesse finden dann nur noch an Kristallfehlern und an

der Oberfläche statt, wo ebenfalls Kristallfehler vorhanden sind.

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.

### 4.6.5 Wärmeleitkoeffizient

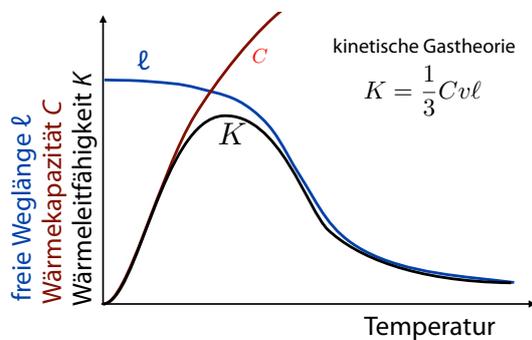


Abbildung 4.79: Beiträge zur Wärmeleitung.

Zur Wärmeleitfähigkeit trägt neben der freien Weglänge vor allem auch die Wärmekapazität  $C$  bei. Nach der kinetischen Gastheorie kann der Wärmeleitkoeffizient  $\lambda$  geschrieben werden als das Produkt

$$\lambda = \frac{1}{3} C v l,$$

Da bei niedrigen Temperaturen,  $T \ll \theta$  die Wärmekapazität abnimmt,  $C \propto T^3$ , wird auch die Wärmeleitfähigkeit wieder geringer, wie in Abb. 4.79 gezeigt.

Bei Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur ist die Wärmekapazität  $C \approx 3R$  konstant und trägt nicht mehr zur Temperaturabhängigkeit bei, während die freie Weglänge abnimmt. Typischerweise findet man deshalb ein Maximum der Wärmeleitfähigkeit, wie in Abb.4.80 für drei Beispiele dargestellt. Für einfache Kristalle findet man bei hohen Temperaturen tatsächlich eine Proportionalität

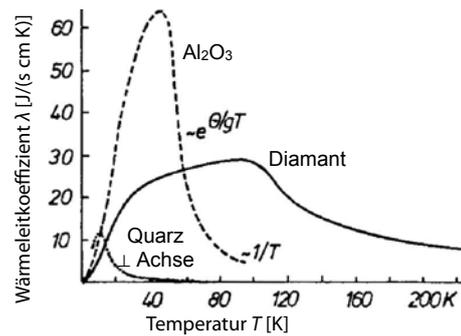


Abbildung 4.80: Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitkoeffizienten.

zu  $1/T$ , wie in diesem einfachen Modell erwartet. 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.

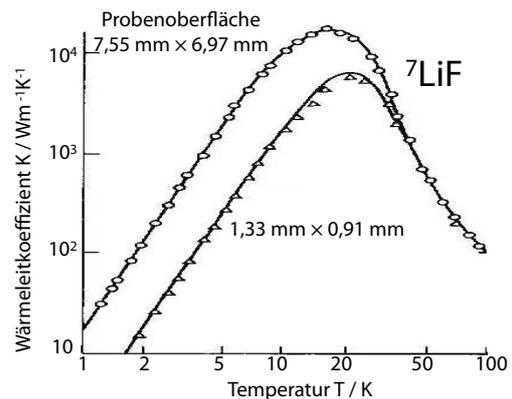


Abbildung 4.81: Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitkoeffizienten in unterschiedlichen Proben.

Wird die freie Weglänge vergleichbar mit den Dimensionen der Probe, so wird die Phononenausbreitung ballistisch und die Wärmeleitung abhängig von den Dimensionen der Probe. Abb. 4.81 zeigt ein Beispiel, bei dem die mittlere freie Weglänge durch tiefe Temperaturen und einen guten Kristall erhöht wurde. Darüber hinaus wurde der Probenkristall isotoopenrein gemacht, um Streuprozesse aufgrund der statistischen Massenverteilung zu reduzieren. Die Tatsache, dass die beiden Kristalle unter-

schiedliche Wärmeleitkoeffizienten aufweisen, deutet darauf hin, dass die mittlere freie Weglänge durch die Dimensionen des Kristalls begrenzt wird. Bei gut polierten Oberflächen können Phononen aber elastisch gestreut werden, sodass die mittlere freie Weglänge groß gegenüber den Kristalldimensionen wird.

#### 4.6.6 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  $^{13}\text{C}$  Isotope sind, kann die Wärmeleitfähigkeit nochmals um  $> 50\%$  gesteigert werden wenn die Diamanten aus isotopenreinem Kohlenstoff erzeugt werden.

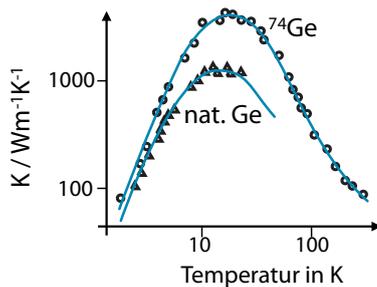


Abbildung 4.82: Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitkoeffizienten in Proben mit unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung.

Abb. 4.82 zeigt als ähnliches Beispiel Daten von Germanium in unterschiedlichen Zusammensetzungen. Im Bereich der maximalen Leitfähigkeit leitet die isotopenreine Probe etwa doppelt so gut wie die Probe natürlicher Häufigkeit.

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

$$\lambda \propto \left(\frac{T}{\theta}\right)^3.$$

Abb. 4.82 zeigt dieses Verhalten für zwei unterschiedliche Germaniumkristalle. Insbesondere beim reinen  $^{74}\text{Ge}$  Kristall, wo Streuprozesse an Fehlstellen selten sind, passt diese Beziehung sehr gut.