

Inhalt

Einleitung	3
1 Kristallsymmetrie	4
1.1 Punkttransformationen und Translationen	4
1.2 Raumgruppen und Bravais-Gitter	5
1.3 Spezielle Kristallgitter	6
1.4 Fourier-Transformation	7
2 Elektronen- und Gittereigenschaften	9
2.1 Näherung der unveränderlichen Ionen	9
2.2 Born-Oppenheimer-Näherung	9
2.3 Thermodynamische Potenziale	12
3 Gitterschwingungen	16
3.1 Elastische Schwingungen	16
3.2 Lineare Kette	18
3.3 Phononen	19
3.4 Phonon-Phonon-Wechselwirkung	27
3.5 Wärmekapazität	31
3.6 Elastische Eigenschaften	34
4 Elektronenzustände	37
4.1 Kristallelektronen	37
4.2 Bandstruktur	40
4.3 Freie Elektronen	41
4.4 Fermi-Statistik	42
4.5 Effektive-Masse-Näherung	44
5 Teilchen- und Feldoperatoren	48
5.1 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren	48
5.2 Feldoperatoren	50
5.3 Zeitabhängige Feldoperatoren	51
5.4 Quantenfeldtheorie	52
5.5 Quantisierung des Schrödinger-Feldes	54
5.6 Quantisierung elektromagnetischer Felder	55
6 Hartree-Fock-Näherung	59
6.1 Hartree-Fock-Gleichungen	59
6.2 Homogenes Elektronengas	61
7 Dichtefunktionaltheorie	63
7.1 Hohenberg-Kohn-Theorem	64
7.2 Kohn-Sham-Gleichungen	65
7.3 Austausch-Korrelations-Funktional	67
7.4 Grundzustandseigenschaften der Kristalle	68
8 Elektrische Eigenschaften	73
8.1 Kristallelektronen im elektrischen Feld	73
8.2 Ladungsträgerdichte perfekter Kristalle	74
8.3 Ladungsträgerdichte dotierter Halbleiter	76
8.4 Bilanzgleichungen	77
8.5 Elektrische Leitfähigkeit	80
8.6 Boltzmann-Gleichung	81

8.7 Elektron-Phonon-Wechselwirkung	83
8.8 Elektronenstreuung	86
8.9 Beweglichkeit	90
9 Optische Eigenschaften	92
9.1 Elektron-Photon-Wechselwirkung	92
9.2 Interbandübergänge	94
9.3 Exzitonen	98
10 Dielektrische Eigenschaften	103
10.1 Optische Konstanten	104
10.2 Dispersion	106
10.3 Dispersionsrelationen	111
11 Kollektive Anregungen	113
11.1 Plasmaschwingungen	113
11.1 Polaritonen	115
11.1 Debyesche Feldabschirmung	118
12 Magnetische Eigenschaften	119
12.1 Landau-Niveaus	119
12.2 Magnetisierung	122
12.3 Hall-Effekt	124
12.4 Planarer Hall-Effekt	126
12.5 Quanten-Hall-Effekt	130

Einleitung

Die hier behandelten physikalischen Eigenschaften der Festkörper entstehen durch die Bindungen der Atome untereinander und durch ihre Anordnung. Die starke Entwicklung der Festkörperphysik im vergangenen Jahrhundert, die zu wichtigen Anwendungen unter anderem in der Informations- und Kommunikationstechnologie geführt hat, beruht auf der Entwicklung von Herstellungsprozessen, die zu Festkörpern mit wohldefinierter atomarer Struktur und Zusammensetzung geführt hat. Die Festkörpereigenschaften wurden zuerst mit phänomenologischen Modellen, etwa dem Ohmschen Gesetz mit der Drude-Näherung für die elektrische Leitfähigkeit, der Debye-Näherung für die Wärmekapazität, dem Wiedemann-Franz-Gesetz für die Wärmeleitfähigkeit oder dem Curie-Gesetz für den Paramagnetismus, beschrieben. Heute werden Festkörpereigenschaften, z.B. von optoelektronischen und Halbleiterbauelementen, von Festkörper-Lasern, Ferromagnetika, Supraleitern und Katalysatoren, sowie spezieller Nanostrukturen, auf quantentheoretischer Grundlage verständlich. Durch die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie sind parameterfreie quantitative Berechnungen von Festkörpereigenschaften zu wichtigen Hilfsmitteln in der Festkörperforschung geworden.

Grundlage der hier dargestellten theoretischen Festkörperphysik sind quantentheoretische Methoden, die auf Systeme vieler gebundener Atome angewendet werden, und die mit äußeren elektrischen oder magnetischen Feldern, mit Photonen, Neutronen usw. in Wechselwirkung treten. Aus dem großen Gebiet der Festkörperphysik werden hier die grundlegenden Eigenschaften abgeleitet und moderne Forschungsgebiete behandelt, die an der Technischen Universität Berlin vertreten sind. Dazu genügt es, sich im Wesentlichen auf kristalline Festkörper zu beschränken, wie sie in Kristallen und Heterostrukturen bis hin zu Quantenpunkten zu finden sind. Andere Systeme, wie z.B. organische Molekülkristalle, amorphe Festkörper, Gläser, Keramiken und Polymere, werden nicht behandelt.

Die Struktur der Kristalle hängt eng mit dem Bindungstyp der Atome zusammen. Typische Vertreter der Valenzkristalle sind Diamant, Silicium, Germanium und die Verbindungshalbleiter GaAs, InSb, ZnS und andere. Sie haben die Koordinationszahl vier, denn ihre Atome gehen mit vier nächsten Nachbarn eine kovalente Verbindung ein. Daraus ergibt sich das Diamantgitter bzw. die Zinkblende- oder die Wurtzitstruktur. Bei den Ionenkristallen der Alkalihalogenide und Erdalkalichalkogenide entsteht die Bindung der Ionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen durch die elektrostatische Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen. Bei der NaCl-Struktur z.B., ist die Koordinationszahl sechs. Die Bindung der Metalle kommt dadurch zustande, dass die Valenzelektronen ein über den Kristall verteiltes Elektronengas bilden, das die positiv geladenen Metallionen aufgrund der Austauschwechselwirkung zusammenhält. Es bilden sich dabei dichteste Kugelpackungen der Atome mit der Koordinationszahl zwölf. Feste Edelgase und Molekülkristalle entstehen durch die relativ schwache van der Waals Bindung zwischen den Atomen bzw. Molekülen mit gesättigten Bindungen. Die vier Bindungstypen stellen eine Klassifizierung dar, und reale Kristalle sind in verschiedenen Mischformen anzutreffen.

Ausgangspunkt der quantentheoretischen Beschreibung der Festkörper sind hier die Atome, die aus unveränderlichen Atomkernen und Elektronen bestehen und als geladene Massenpunkte mit Spin behandelt werden. Sie unterliegen der Coulomb-Wechselwirkung und dem Einfluss äußerer elektromagnetischer Felder und Photonen. Die Lösung so komplizierter Aufgaben gelingt nur mit Hilfe von Näherungen. In der Born-Oppenheimer-Näherung lassen sich die Zustände der Atomkerne und die der Elektronen getrennt behandeln und das Elektronensystem gehorcht – anders als bei Atomen und Molekülen – in guter Näherung einem Einelektronenmodell. Manche Eigenschaften können mit Hilfe von Quasiteilchen interpretiert werden. Dazu zählt das Modell der effektiven Masse der Elektronen, der Phononen, Exzitonen, Plasmonen und anderer kollektiver Anregungen. Bei Verfeinerung der Modelle treten die Quasiteilchen miteinander in Wechselwirkung. Dazu zählen z.B. die Phonon-Phonon-Wechselwirkung, die zur Wärmeleitung führt, die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die die elektrische Leitfähigkeit verursacht, und die Elektron-Photon-Wechselwirkung, die die optischen und optoelektronischen Eigenschaften bestimmt.

1 Kristallsymmetrie

Kristalle lassen sich als große Moleküle auffassen, deren Atome regelmäßig angeordnet sind, so dass sie durch Symmetrietransformationen in sich übergeführt werden können. Man unterscheidet dabei Punkttransformationen S von Translationen \mathbf{R} . Sei $f(\mathbf{r})$ eine beliebige, ortsabhängige Kristalleigenschaft, so gilt $f(S\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r})$ und die Menge aller Symmetrietransformationen (S, \mathbf{r}) bildet eine Gruppe, wobei die Verknüpfung durch Hintereinanderausführung erklärt wird. Speziell bilden auch die Punkttransformationen S und die Translationen \mathbf{R} jeweils eine Gruppe für sich.

1.1 Punkttransformationen und Translationen

Die Punkttransformationen S mit $f(S\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})$ bilden eine Gruppe, die Punktgruppe genannt wird. Sie lassen sich durch 3×3 -Matrizen im Ortsraum darstellen: $S = (S_{ij})$. Sei $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$, so gilt für den transformierten Vektor $\mathbf{r}' = S\mathbf{r}$ mit $x'_i = \sum_j S_{ij}x_j$. Die Punkttransformationen verändern den Abstand zum Aufpunkt nicht: $|S\mathbf{r}| = |\mathbf{r}|$. Daraus ergibt sich die Bedingung $S^T S = E$ oder $S^T = S^{-1}$, wobei E die Einheitsmatrix und S^T die transponierte Matrix bezeichnen, und es folgt $\det(S) = \pm 1$. Die Punkttransformationen mit $\det(S) = 1$ heißen Drehungen und die mit $\det(S) = -1$ Drehinversionen, denn letztere lassen sich als Produkt aus einer Drehung und der Inversion $I = -E$ darstellen. Speziell sind Spiegelungen an einer Ebene auch Drehinversionen, denn sie lassen sich als Produkt einer Drehung um 180° um eine Achse senkrecht zur Ebene und der Inversion erzeugen: $(x, y, -z) = -(-x, -y, z)$, wobei die z -Achse senkrecht zu Ebene gewählt wurde.

- Wegen $S^T(S - E) = E - S^T$ folgt $\det(S^T) \det(S - E) = -\det(S - E)$. Gilt nun $\det(S) = +1$, so folgt $\det(S - E) = 0$, sodass die Gleichung $(S - E)\mathbf{r} = 0$ eine Lösung $\mathbf{r} \neq 0$ besitzt, die $S\mathbf{r} = \mathbf{r}$ erfüllt. Damit beschreibt S eine Drehung und \mathbf{r} bezeichnet die Drehachse. Aus $S^T(S + E) = E + S^T$ folgt andererseits $\det(S) \det(S + E) = \det(E + S)$. Gilt nun $\det(S) = -1$, so folgt $\det(S + E) = 0$, sodass die Gleichung $(S + E)\mathbf{r} = 0$ eine Lösung $\mathbf{r} \neq 0$ besitzt, die $S\mathbf{r} = -\mathbf{r}$ erfüllt. Damit beschreibt S eine Drehinversion, wobei \mathbf{r} wiederum die Richtung der Drehachse angibt. ■

Das kleinste Volumen, das periodisch aneinandergereiht den Kristall ergibt, heißt Elementarzelle. Sie hat die Form eines Parallelepipeds und wird durch die drei Basisvektoren des Gitters $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ aufgespannt. Der Gittervektor

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad \text{mit} \quad n_i = \text{ganze Zahlen} \quad (1.1)$$

zählt dann die verschiedenen Elementarzellen ab, und jede Kristalleigenschaft $f(\mathbf{r})$ muss mit \mathbf{R} periodisch sein $f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r})$, wobei die Elementarzelle das Periodizitätsgebiet kennzeichnet. Das Volumen der Elementarzelle ist $\Omega = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$. Da die Vektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ im allgemeinen weder orthogonal noch normiert sind, definiert man die Basisvektoren des reziproken Gitters

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\Omega} \quad \text{für} \quad (i, j, k) \text{ zyklisch} \quad \text{mit} \quad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (1.2)$$

Der Bereich, der von den Vektoren $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ aufgespannt wird, heißt reduzierter Bereich und hat das Volumen $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3) = 8\pi^3/\Omega$. Das reziproke Gitter wird dann durch die reziproken Gittervektoren

$$\mathbf{G} = g_1\mathbf{b}_1 + g_2\mathbf{b}_2 + g_3\mathbf{b}_3 \quad \text{mit} \quad g_i = \text{ganze Zahlen} \quad (1.3)$$

beschrieben und es gilt

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{R} = 2\pi n_i, \quad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{G} = 2\pi g_i, \quad \mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi(n_1 g_1 + n_2 g_2 + n_3 g_3) = 2\pi g, \quad (1.4)$$

wobei g eine ganze Zahl bezeichnet.

1.2 Raumgruppen und Bravais-Gitter

Die allgemeinen Symmetrieoperationen eines Kristalles bilden die Raumgruppe und bestehen aus Kombinationen von Punkttransformationen S und Translationen \mathbf{R} . Die Symmetrie der Kristalle wird dann in der Form geschrieben

$$(S, \mathbf{R}) f(\mathbf{r}) = f(S\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

wobei (S, \mathbf{R}) ein Element der Raumgruppe bezeichnet und die Verknüpfung durch

$$(S_1, \mathbf{R}_1)(S_2, \mathbf{R}_2) = (S_1 S_2, S_1 \mathbf{R}_2 + \mathbf{R}_1) \quad (1.6)$$

gegeben ist. Einselement ist $(E, \mathbf{0})$ und das inverse Element ist $(S, \mathbf{R})^{-1} = (S^{-1}, -S^{-1}\mathbf{R})$. Betrachtet man die spezielle Verknüpfung $(S, \mathbf{0})(S^T, \mathbf{R}) = (E, S\mathbf{R})$, so folgt, dass für jede Drehung S mit \mathbf{R} auch $S\mathbf{R}$ eine Translation sein muß. Daraus läßt sich zeigen, dass als mögliche Drehwinkel φ nur die Winkel $\varphi = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ und 180° in Frage kommen.

- Zum Beweis möge die Drehung D um den Winkel φ drehen, und die Translationen \mathbf{R} und $\mathbf{R}' = D\mathbf{R}$ sind ganzzahlige Linearkombinationen der drei Basisvektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ des Gitters, sodass die Drehmatrix D in dieser Basis ganzzahlig sein muss. Somit ist auch die Spur $\text{Sp}(D)$ ganzzahlig, die sich jedoch bei einer affinen Transformation A auf ein kartesisches Koordinatensystem mit der z -Achse in Richtung der Drehachse nicht ändert: $\text{Sp}(ADA^{-1}) = \text{Sp}(D)$. Wegen

$$ADA^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad A = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

folgt somit $\text{Sp}(D) = 2 \cos \varphi + 1$, sodass $2 \cos \varphi$ ganzzahlig sein muß. Aus der Bedingung $2 \cos \varphi = 2, 1, 0, -1, -2$ ergeben sich die fünf möglichen Drehwinkel zu $0, \pi/3, \pi/2, 2\pi/3$ und π . ■

Mit Hilfe der möglichen Drehungen D_2 ($\varphi = 180^\circ$), D_3 ($\varphi = 120^\circ$), D_4 ($\varphi = 90^\circ$) und D_6 ($\varphi = 60^\circ$) mit $D_n^n = E$ und der Inversion I mit $I^2 = E$ können somit alle Punktgruppen beschrieben werden, die in den Raumgruppen vorkommen. Insgesamt lassen sich daraus 32 Punktgruppen konstruieren.

Bei der Aufstellung aller möglichen Raumgruppen muss beachtet werden, dass es Symmetrietransformationen (S, \mathbf{r}) gibt, bei denen \mathbf{r} kein Gittervektor, also keine ganzzahlige Linearkombination aus den $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, sondern ein bestimmter Bruchteil eines Gittervektors in Richtung der Drehachse ist. Sei $S^n = E$, so muss gelten

$$(S, \mathbf{r})^n = (S^n, S^{n-1}\mathbf{r} + S^{n-2}\mathbf{r} + \dots + S\mathbf{r} + \mathbf{r}) = (E, \mathbf{R}), \quad (1.7)$$

wobei \mathbf{R} ein Gittervektor ist. Diese Elemente der Raumgruppen heißen Schraubungen wenn S eine Drehung ist und Gleitspiegelungen wenn S eine Drehinversion ist. Aus den 32 Punktgruppen lassen sich mit den Translationen, Schraubungen und Gleitspiegelungen insgesamt 230 mathematisch mögliche Raumgruppen herleiten.

In der Kristallographie teilt man die 32 Punktgruppen in 7 Kristallsysteme ein, aus denen sich 14 Bravais-Gitter bilden lassen. Die sieben Kristallsysteme werden definiert indem man eine Einheitszelle aus den drei Kristallachsen $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ mit den Winkeln $\alpha = \angle \mathbf{b}, \mathbf{c}$, $\beta = \angle \mathbf{c}, \mathbf{a}$, $\gamma = \angle \mathbf{a}, \mathbf{b}$ konstruiert. Die Kristallsysteme sind definiert durch: ($a = |\mathbf{a}|$, $b = |\mathbf{b}|$, $c = |\mathbf{c}|$)

Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F.

Die letzte Spalte gibt an, welche Punkte der Einheitszelle mit Atomen besetzt sind. Dabei bezeichnet P ein primitives Gitter, bei dem Atome nur an den acht Ecken der Einheitszelle sitzen. I kennzeichnet ein innenzentriertes Gitter, bei dem sich zusätzlich ein Atom im Mittelpunkt der Einheitszelle befindet. F ist das flächenzentrierte Gitter mit Atomen an den acht Ecken und sechs Flächenmittelpunkten. C bezeichnet ein Gitter mit Atomen an den acht Ecken und in den Mitten zweier gegenüberliegender Flächen. Dadurch ergeben sich die 14 Bravais-Gitter. Bildet man zu jedem Bravais-Gitter die möglichen Punktgruppen, die die Einheitszelle invariant lassen, und fügt zu jeder Punktgruppe die Translationen und, falls möglich, die Schraubungen oder Gleitspiegelungen hinzu, so lassen sich alle 230 Raumgruppen zusammenstellen.

1.3 Spezielle Kristallgitter

i) Die metallische Bindung entsteht durch die Valenzelektronen der Atome, die in Form eines Elektronengases die positiv geladenen kugelförmigen Metallionen zusammenhalten. Deshalb haben viele Metalle Kristallgitter, die dichtesten Kugelpackungen entsprechen. Ag, Au, Cu, Pt z.B. kristallisieren im kubisch flächenzentrierten Gitter mit der Koordinationszahl 12, d.h. jedes Atom hat 12 gleichweit entfernte nächste Nachbarn. Eine andere dichteste Kugelpackung, ebenfalls mit der Koordinationszahl 12, haben Be, Mg, Ti, Zn, Cd, Co mit dem hexagonalen Gitter, während Li, Na, K und W ein kubisch innenzentriertes Gitter mit der Koordinationszahl 8 besitzen.

ii) Die Bindung der Ionenkristalle, z.B. der Alkalihalogenide, entsteht durch die Coulomb-Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen. Das Steinsalzgitter der meisten Alkalihalogenide, z.B. NaCl, besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern für jede Atomsorte, die um den Vektor $a/2(1, 0, 0)$ gegeneinander verschoben sind, wobei a die Würfelkante der Einheitszelle bezeichnet. Die eine Atomsorte (Na) befindet sich an der Stelle $(0, 0, 0)$ und die andere (Cl) an der Stelle $a/2(1, 0, 0)$. Jedes Atom hat sechs nächste Nachbarn der anderen Sorte im Abstand $d = a/2$, zwölf zweite Nachbarn in Abstand $a/\sqrt{2}$ und acht dritte Nachbarn. NaCl hat eine Gitterkonstante von $a = 5,63926 \text{ \AA}$.

iii) Valenzkristalle werden durch die kovalente Bindung, ähnlich der des Wasserstoffmoleküls, zusammengehalten. Das Silicium z.B. hat zwei $3s$ - und zwei $3p$ -Elektronen als Valenzelektronen und kann somit eine kovalente Bindung mit vier nächsten Nachbarn eingehen, wobei die Bindung mit jedem Nachbaratom durch ein Elektronenpaar mit entgegengesetzten Spins zustande kommt.

Das Diamantgitter der C-, Si-, und Ge-Kristalle besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern, die um den Vektor $a/4(1, 1, 1)$ gegeneinander verschoben sind, wobei die Gitterkonstante a die Würfelkante der Einheitszelle misst. Jedes Atom hat 4 nächste Nachbarn im Abstand $d = a\sqrt{3}/4$ und 12 übernächste Nachbarn im Abstand $a/\sqrt{2}$. Die Basisvektoren des Gitters und die des reziproken Gitters sind

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(0, 1, 1) & \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(1, 0, 1) & \text{und} & \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(1, 1, 0) & \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1), \end{aligned} \quad (1.8)$$

und es gilt für das Volumen der Elementarzelle $\Omega = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) = a^3/4$ und das der Brillouin-Zone $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3) = 32\pi^3/a^3$. Bei Silicium z.B. beträgt die Gitterkonstante $a = 5,431 \text{ \AA}$.

Das Zinkblendegitter der III-V- und einiger II-VI-Verbindungen, z.B. ZnS, besteht wie das Diamantgitter aus zwei ineinandergeschobenen kubisch flächenzentrierten Gittern im Abstand $a/4(1, 1, 1)$, wobei die beiden Untergitter jeweils mit verschiedenen Atomen besetzt sind. In der Elementarzelle befindet sich das eine Atom (Zn) am Ort $(0, 0, 0)$ und das andere (S) am Ort $a/4(1, 1, 1)$. Die Gitterkonstante von kubischem ZnS beträgt $a = 5,4093 \text{ \AA}$ und bei GaAs $a = 5,653 \text{ \AA}$.

Das Wurtzitgitter vieler II-VI-Verbindungen, z.B. CdS, ist ein hexagonales Gitter mit den folgenden Basisvektoren des Gitters und des reziproken Gitters

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a(1, 0, 0) & \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(-1, \sqrt{3}, 0) & \text{und} & & \mathbf{b}_2 &= \frac{4\pi}{a}\left(0, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right) \\ \mathbf{a}_3 &= c(0, 0, 1) & \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{c}(0, 0, 1) \end{aligned} \quad (1.9)$$

mit $\Omega = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) = a^2 c \sqrt{3}/2$ und $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3) = 8\pi^3/\Omega$. In der Elementarzelle befinden sich 4 Atome, davon 2 der einen Sorte (Cd) an den Stellen $(0, 0, 0)$ und $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{c}{2})$ und zwei Atome der anderen Sorte (S) an den Stellen $(0, 0, \frac{5}{8}c)$ und $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{c}{8})$. Die Kristallstruktur veranschaulicht man sich zweckmäßig mit einer größeren Zelle, die die Form eines sechseckigen Prismas hat. Der Abstand nächster Nachbarn parallel zur c -Achse beträgt $d_c = \frac{3}{8}c$ und zu den übrigen drei Atomen $d = a\sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{64}\left(\frac{c}{a}\right)^2}$. Beim sogenannten idealen Wurtzitgitter gilt $c = a\sqrt{8/3}$, sodass jedes Atom 4 nächste Nachbarn im gleichen Abstand $a\sqrt{3/8}$ und 12 übernächste Nachbarn im Abstand a besitzt. Die Kristalle der II-VI-Verbindungen haben Werte für c/a , die sich nur wenig von $\sqrt{8/3}$ unterscheiden. CdS hat die Gitterkonstanten $a = 4,1368 \text{ \AA}$ und $c = 6,7163 \text{ \AA}$.

1.4 Fourier-Transformation

Die Fourier-Entwicklung einer mit der Elementarzelle periodischen Funktion $f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r})$, mit dem Gittervektor \mathbf{R} nach Gl. (1.1), erhält man mit Hilfe des Funktionensystems

$$\Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp\{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}\}, \quad (1.10)$$

wobei \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor nach Gl. (1.3) ist, und die Funktionen $\Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r})$ gitterperiodisch sind

$$\Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp\{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}\} \exp\{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}\} = \Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r}) \exp\{i2\pi g\} = \Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r}). \quad (1.11)$$

Dabei wurde Gl. (1.4) verwendet. Es gilt ferner die Orthonormalitätsbeziehung

$$\int_{\Omega} \Phi^*(\mathbf{G}, \mathbf{r}) \Phi(\mathbf{G}', \mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp\{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\} d^3r = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}. \quad (1.12)$$

- Zum Beweise schreibt man \mathbf{r} in der Form $\mathbf{r} = \xi_1 \mathbf{a}_1 + \xi_2 \mathbf{a}_2 + \xi_3 \mathbf{a}_3$ mit $0 \leq \xi_i \leq 1$ und erhält für das Volumenelement

$$\begin{aligned} d^3r &= dx_1 dx_2 dx_3 = \det \begin{pmatrix} \partial x_i \\ \partial \xi_j \end{pmatrix} d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 = \det(A^T) d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 \\ &= \Omega d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3, \end{aligned}$$

denn die Funktionaldeterminante ergibt sich zu, vergl. Abschnitt 1.2,

$$\det(A^T) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{vmatrix} = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) = \Omega.$$

Damit zerfällt das Integral

$$\int_{\Omega} \Phi^*(\mathbf{G}, \mathbf{r}) \Phi(\mathbf{G}', \mathbf{r}) d^3r = \int_0^1 d\xi_1 \int_0^1 d\xi_2 \int_0^1 d\xi_3 \exp \left\{ i2\pi \sum_{j=1}^3 (g'_j - g_j) \xi_j \right\}$$

in ein Produkt aus drei Integralen der Form

$$\int_0^1 d\xi_j \exp\{i2\pi (g'_j - g_j) \xi_j\} = \delta_{g'_j g_j},$$

woraus sich die Behauptung ergibt. ■

Die Funktionen $\Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r})$ sind im Hilbert-Raum \mathcal{H}_Ω der über der Elementarzelle mit dem Volumen Ω quadratisch integrierbaren Funktionen vollständig, denn es handelt sich um die Eigenfunktionen des selbstadjungierten Laplace-Operators

$$\Delta\Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r}) = -\mathbf{G}^2\Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r}) \quad \text{Helmholtz-Gleichung.} \quad (1.13)$$

Die Funktionen $\Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r})$ bilden für alle reziproken Gittervektoren nach Gl. (1.3) ein vollständiges Orthonormalsystem, oder auch eine Basis in \mathcal{H}_Ω , und alle Elemente $f(\mathbf{r}) \in \mathcal{H}_\Omega$, d.h. alle über Ω quadratisch integrierbaren und periodischen Funktionen $f(\mathbf{r})$ lassen sich nach dieser Basis entwickeln

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} F(\mathbf{G})\Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad F(\mathbf{G}) = \int_{\Omega} \Phi^*(\mathbf{G}, \mathbf{r})f(\mathbf{r}) d^3r, \quad (1.14)$$

wobei die Summe über alle reziproken Gittervektoren auszuführen ist:

$$\sum_{\mathbf{G}} = \sum_{g_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{g_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{g_3=-\infty}^{+\infty} \quad \text{mit} \quad \mathbf{G} = g_1\mathbf{b}_1 + g_2\mathbf{b}_2 + g_3\mathbf{b}_3. \quad (1.15)$$

Das Funktionensystem $\Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r})$ erfüllt dann die Orthonormalitätsbeziehung Gl. (1.12) und die Vollständigkeitsbeziehung

$$\sum_{\mathbf{G}} \Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r})\Phi^*(\mathbf{G}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \exp\{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.16)$$

und es gilt $\forall f(\mathbf{r}) \in \mathcal{H}_\Omega$ der Entwicklungssatz

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} F(\mathbf{G})\Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \int_{\Omega} \Phi^*(\mathbf{G}, \mathbf{r}')f(\mathbf{r}') d^3r' \Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r}) \\ &= \int_{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \Phi^*(\mathbf{G}, \mathbf{r}')\Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r})f(\mathbf{r}') d^3r' = \int_{\Omega} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')f(\mathbf{r}') d^3r' = f(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1.17)$$

wobei die Fourier-Transformierte in die Entwicklung eingesetzt, und Gl. (1.16) beachtet wurde.

Beim Einsetzen der ebenen Wellen $\Phi(\mathbf{G}, \mathbf{r})$ in die Entwicklung Gl. (1.14) lässt sich die Fourier-Entwicklung für $f(\mathbf{r})$ und ihre Fourier-Transformierte $F(\mathbf{G})$ auch in der nicht symmetrischen Form

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} F(\mathbf{G}) \exp\{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}\} \quad \text{mit} \quad F(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\mathbf{r}) \exp\{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}\} d^3r \quad (1.18)$$

schreiben.

2 Elektronen- und Gittereigenschaften

Die hier betrachteten Eigenschaften eines Kristalles ergeben sich mit der Gitterperiodizität aus den quantenmechanischen Observablen der Atome in der Elementarzelle. Zur Bestimmung von Oberflächeneigenschaften endlicher Kristalle muss andererseits die zweidimensionale Periodizität der Gitterebene der Oberfläche berücksichtigt werden, an der der Kristall endet.

2.1 Näherung der unveränderlichen Ionen

Befinden sich M Atome in der Elementarzelle, so besteht die Aufgabe darin, die quantenmechanischen Eigenschaften eines Systems aus M Atomkernen der Massen M_J , Ladungen $Z_J e_0$ und Orten \mathbf{R}_J mit $J = 1, 2, \dots, M$ und N Elektronen der Masse m , Ladung $-e_0$ und Orten \mathbf{r}_j für $j = 1, 2, \dots, N$ zu berechnen, wobei e_0 die Elementarladung bezeichnet. Hier ist N die Anzahl der Elektronen aller M Atome zusammengenommen.

Die Bindungsenergie der Atome im Festkörper liegt in der Größenordnung von 1 eV bis 10 eV. Die Energie der Elektronen in den inneren Elektronenschalen liegt nach dem Zentralfeldmodell der Atome, außer bei den leichtesten, in der Größenordnung $10^2 - 10^5$ eV. Dies hat zur Folge, dass sich die Zustände der Elektronen in den inneren Energieschalen bei der Bindung im Kristall praktisch nicht ändern, wie sich das auch aus den chemischen Eigenschaften der Atome nach dem periodischen System der Elemente ergibt. Die Bedingung dafür ist, dass sich die Elektronenzustände der inneren Schalen benachbarter Atome im gebundenen Zustand praktisch nicht überlappen.

Es ist deshalb zur Vereinfachung möglich, die Elektronen eines Atoms in N_R Rumpfelektronen und N_V Valenzelektronen mit $N_R + N_V = N$ einzuteilen. Der Atomkern der Ladung $Z e_0$ wird dann zusammen mit den N_R Rumpfelektronen in abgeschlossenen Elektronenschalen, die eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung besitzen, zu einem unveränderlichen Ion oder Gitterteilchen der Ladung $Z' e_0 = (Z - N_R) e_0$ zusammengefasst. Das Atom besteht in dieser Näherung aus einem unveränderlichen Ion der Ladung $Z' e_0$ und N_V Elektronen, die sich in einem kugelsymmetrischen Potenzial $\Phi^{\text{Ion}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$ bewegen, und die gleichen Eigenwerte und Zustände besitzen sollen, wie bei einem Atomkern mit N Elektronen. Dabei muss im Einzelfall festgelegt werden, welche Elektronenschalen zum Atomrumpf bzw. Ion zu zählen sind, und welche als Valenzelektronen berücksichtigt werden müssen.

Bei Silicium mit der Elektronenkonfiguration $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$ z.B., liegt die Gesamtenergie in der Größenordnung von 10^5 eV, und die Bindungsenergie im Kristall beträgt etwa 5 eV. Daher genügt es meist die vier Elektronen $3s^2, 3p^2$ als Valenzelektronen zu betrachten, während die 10 Elektronen der inneren Schalen an der Bindung kaum beteiligt sind.

2.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Der Festkörper möge aus N Valenzelektronen an den Orten $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ und M Atomkernen oder unveränderlichen Ionen bestehen, die auch als Gitterteilchen bezeichnet werden, und die Ortskoordinaten $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ haben. Die Koordinaten des Konfigurationsraumes werden zur Vereinfachung durch die beiden Vektoren

$$\mathbf{x} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad \text{und} \quad \mathbf{X} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.1)$$

zusammengefasst, und der Festkörper sei durch den Hamilton-Operator

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = T_E(\mathbf{x}) + V_{EI}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) + V_{EE}(\mathbf{x}) + T_I(\mathbf{X}) + V_{II}(\mathbf{X}) \quad (2.2)$$

beschrieben. Dabei bedeuten

$$T_E(\mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_j^2} \quad \text{und} \quad T_I(\mathbf{X}) = -\sum_{J=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_J} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_J^2} \quad (2.3)$$

die kinetische Energie der Elektronen bzw. der Ionen, m die Elektronenmasse, M_J die Masse der Ionen oder Gitterteilchen, und

$$V_{\text{EI}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_{j=1}^N \sum_{J=1}^M \Phi_J^{\text{Ion}}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_J|) \quad (2.4)$$

die potenzielle Energie der Elektron-Ion-Anziehung, die durch die Ionenpotenziale Φ_J^{Ion} beschrieben wird. Werden die Ionen durch die Atomkerne dargestellt, so ist Φ_J^{Ion} durch das Coulomb-Potenzial gegeben. Ferner bedeuten

$$V_{\text{EE}}(\mathbf{x}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1 \dots N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{und} \quad V_{\text{II}}(\mathbf{X}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}}^{1 \dots M} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.5)$$

die potenzielle Energie der Elektron-Elektron-Abstoßung bzw. der Ion-Ion-Abstoßung, wobei Z_J die positive Ladung der Ionen bezeichnet. Bei V_{EI} und V_{II} handelt es sich um Näherungen, wenn die Ionen mit abgeschlossenen inneren Schalen als kugelsymmetrische, unveränderliche Ladungen angenommen werden, die sich nicht überlappen.

Zur getrennten Behandlung der Elektronen und Gitterteilchen wird zunächst das Elektronensystem bei festgehaltenen Kernkoordinaten \mathbf{X} berechnet, und die folgende Schrödinger-Gleichung gelöst:

$$[T_{\text{E}}(\mathbf{x}) + V_{\text{EI}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) + V_{\text{EE}}(\mathbf{x}) + V_{\text{II}}(\mathbf{X})] \phi_{\nu}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = E_{\nu}^{\text{Elektr}}(\mathbf{X}) \phi_{\nu}(\mathbf{x}, \mathbf{X}). \quad (2.6)$$

Hier sind die Kernorte \mathbf{X} festgehaltene Parameter und ν bezeichnet einen Satz geeigneter Quantenzahlen des Elektronensystems. Der Hilbert-Raum \mathcal{H} der Eigenzustände von H lässt sich als Produkt des Hilbert-Raumes \mathcal{H}_{E} der Elektronen und des Hilbert-Raumes \mathcal{H}_{G} der Gitterteilchen darstellen $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{E}} \otimes \mathcal{H}_{\text{G}}$. Es werden dann die Eigenfunktionen $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \in \mathcal{H}$ von H nach den elektronischen Eigenfunktionen $\phi_{\nu}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \in \mathcal{H}_{\text{E}}$ aus Gl. (2.6) entwickelt

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = E \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \quad \text{mit} \quad \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_{\nu} \chi_{\nu}(\mathbf{X}) \phi_{\nu}(\mathbf{x}, \mathbf{X}), \quad (2.7)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten χ_{ν} von \mathbf{X} abhängen. Einsetzen liefert mit Rücksicht auf Gl. (2.2) und (2.6)

$$H \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_{\nu} E_{\nu}^{\text{Elektr}}(\mathbf{X}) \chi_{\nu} \phi_{\nu} + \sum_{\nu} T_{\text{I}} \chi_{\nu} \phi_{\nu} = E \sum_{\nu} \chi_{\nu} \phi_{\nu}. \quad (2.8)$$

Die ϕ_{ν} bilden, bei festgehaltenem Parameter \mathbf{X} , im Hilbert-Raum \mathcal{H}_{E} des Elektronensystems ein vollständiges Orthonormalsystem mit

$$\int \phi_{\nu}^*(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \phi_{\nu'}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \, d\mathbf{x} = \delta_{\nu\nu'}. \quad (2.9)$$

Multipliziert man Gl. (2.8) mit $\phi_{\nu'}^*$ und integriert über die Elektronenkoordinaten, so erhält man mit Hilfe von Gl. (2.9)

$$[T_{\text{I}} + E_{\nu}^{\text{Elektr}}(\mathbf{X})] \chi_{\nu} + \underbrace{\sum_{\nu'} \left[\chi_{\nu'} \int \phi_{\nu'}^* T_{\text{I}} \phi_{\nu'} \, d\mathbf{x} + 2 \sum_{J=1}^M \frac{-\hbar^2}{2M_J} \frac{\partial \chi_{\nu'}}{\partial \mathbf{R}_j} \int \phi_{\nu'}^* \frac{\partial \phi_{\nu'}}{\partial \mathbf{R}_j} \, d\mathbf{x} \right]}_{\text{Elektron-Gitter-Wechselwirkung}} = E \chi_{\nu}. \quad (2.10)$$

Der Term der Elektron-Gitter-Wechselwirkung beschreibt den Einfluss der Änderung der elektronischen Zustände $\phi_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{X})$ durch die Impulse der Gitterteilchen.

Vernachlässigt man die Elektron-Gitter-Wechselwirkung in Gl. (2.10), so stellt $E_\nu^{\text{Elektr}}(\mathbf{X})$ die potenzielle Energie der Gitterteilchen bei gegebenem elektronischem Zustand ϕ_ν dar, und die Ruhelagen der Atomkerne oder Gitterteilchen \mathbf{X}_0 sind definiert durch

$$\left(\frac{\partial E_\nu^{\text{Elektr}}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\mathbf{X}=\mathbf{X}_0} = 0. \quad (2.11)$$

Für eine Reihenentwicklung nach kleinen Auslenkungen aus den Ruhelagen der Gitterteilchen wird der Hamilton-Operator Gl. (2.2) in drei Teile zerlegt

$$H = H_E + H_G + V_{EG}, \quad (2.12)$$

wobei H_E die elektronischen Zustände und H_G die der Gitterteilchen bestimmt

$$\begin{aligned} H_E(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0) &= T_E(\mathbf{x}) + [V_{EI}(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0) + V_{EE}(\mathbf{x}) + V_{II}(\mathbf{X}_0)] \\ H_G(\mathbf{X}, \nu, \mathbf{X}_0) &= T_I(\mathbf{X}) + [E_\nu^{\text{Elektr}}(\mathbf{X}) - E_\nu^{\text{Elektr}}(\mathbf{X}_0)] \\ V_{EG}(\mathbf{x}, \mathbf{X}, \nu, \mathbf{X}_0) &= [V_{EI}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) - V_{EI}(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0)] + [V_{II}(\mathbf{X}) - V_{II}(\mathbf{X}_0)] \\ &\quad - [E_\nu^{\text{Elektr}}(\mathbf{X}) - E_\nu^{\text{Elektr}}(\mathbf{X}_0)]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Das Verhältnis von Elektronenmasse m zur Kernmasse M ist, außer bei den Atomen H und He, kleiner als 10^{-4} . Born und Oppenheimer haben daher zur Trennung von Elektronen- und Gittereigenschaften eine Reihenentwicklung nach der kleinen Größe $\gamma = (m/M)^{1/4}$ durchgeführt, wobei die Elektron-Gitter-Wechselwirkung V_{EG} nach Gl. (2.13) in den Gliedern proportional zu γ^0 , γ^1 und γ^2 nicht auftritt, sodass das Elektronensystem unter Vernachlässigung höherer Terme vom Gittersystem entkoppelt ist. Beim Elektronensystem überwiegt das anziehende Elektron-Ion-Potenzial V_{EI} nach Gl. (2.4) das Potenzial der Coulomb-Abstoßung der Elektronen V_{EE} und das der Ionen V_{II} nach Gl. (2.5), sodass die eckige Klammer der ersten Gleichung in Gl. (2.13) insgesamt eine anziehende Wechselwirkung darstellt, die die chemische Bindung der Kristalle bewirkt. Beim Gittersystem verschwindet das Potenzial, wenn sich alle Ionen in ihren Ruhelagen \mathbf{X}_0 befinden. Der Hamilton-Operator H_G in Gl. (2.13) beschreibt somit die Gitterschwingungen bei gegebenem elektronischem Zustand ϕ_ν . Der Elektron-Gitter-Wechselwirkungsoperator V_{EG} ist die Differenz zwischen der \mathbf{x} -abhängigen und der \mathbf{x} -unabhängigen Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitterteilchen und somit eine kleine Größe. Er verschwindet für $\mathbf{X} = \mathbf{X}_0$, sodass die Kopplung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen für kleine Auslenkungen klein ist und mit steigender Temperatur zunimmt. Für manche Zwecke genügt es, das Elektronenproblem mit den Gitterteilchen in den Ruhelagen zu lösen. Zur Bestimmung des Potenzials der Gitterteilchen in H_G muss jedoch $E_\nu^{\text{Elektr}}(\mathbf{X})$ auch für Auslenkungen aus den Ruhelagen berechnet werden. Wenn die Temperatur des Festkörpers weit genug unterhalb der Schmelztemperatur liegt, sind die Auslenkungen aus den Ruhelagen klein im Vergleich zum Abstand benachbarter Atome, und es genügt, die Elektron-Gitter-Wechselwirkung V_{EG} im Rahmen der Störungstheorie zu berücksichtigen.

Aus Gl. (2.6) und (2.13) ergibt sich die Eigenwertgleichung der Elektronen

$$H_E \phi_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0) = E_\nu^{\text{Elektr}}(\mathbf{X}_0) \phi_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0) \quad (2.14)$$

im Hilbert-Raum \mathcal{H}_E , und die der Gitterteilchen im Hilbert-Raum \mathcal{H}_G lautet

$$H_G \chi_{\nu\mu}(\mathbf{X}, \mathbf{X}_0) = E_{\nu\mu}^{\text{Gitter}} \chi_{\nu\mu}(\mathbf{X}, \mathbf{X}_0), \quad (2.15)$$

wobei μ einen geeigneten Satz von Quantenzahlen des Gittersystems bezeichnet. Dabei bilden die Gitterzustände, die auch von den Ruhelagen \mathbf{X}_0 abhängen, ein Orthonormalsystem in \mathcal{H}_G :

$$\int \chi_{\nu\mu}^*(\mathbf{X}, \mathbf{X}_0) \chi_{\nu\mu'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}_0) d\mathbf{X} = \delta_{\mu\mu'}. \quad (2.16)$$

Für einen Zustand des Gesamtsystems $\psi_{\nu\mu} = \chi_{\nu\mu}(\mathbf{X}, \mathbf{X}_0) \phi_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0)$ im Produkt-Hilbert-Raum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_E \otimes \mathcal{H}_G$ gilt dann:

$$\langle \psi_{\nu\mu} | H_E + H_G | \psi_{\nu\mu} \rangle = E_\nu^{\text{Elektr}}(\mathbf{X}_0) + E_{\nu\mu}^{\text{Gitter}}(\mathbf{X}_0) = E_{\nu\mu}(\mathbf{X}_0), \quad (2.17)$$

wobei der Gitteroperator H_G noch vom elektronischen Zustand ϕ_ν abhängt. Die Eigenwerte $E_{\nu\mu}$ von $H_E + H_G$, stellen bei Vernachlässigung der Elektron-Gitter-Wechselwirkung H_{EG} , genähert die Gesamtenergie von H im Zustand $\psi_{\nu\mu}$ dar. Der Elektronenanteil E_ν^{Elektr} der Gesamtenergie ist allgemein wesentlich größer als der Gitteranteil $E_{\nu\mu}^{\text{Gitter}}$.

Die thermodynamischen Gleichgewichtslagen der Gitterteilchen oder Ionen hängen vom äußeren Druck p und der Temperatur T ab und sind somit durch das Minimum der freien Enthalpie des Gesamtsystems bestimmt. Zur Berechnung der Gleichgewichtslagen kann genähert die Elektron-Gitter-Wechselwirkung V_{EG} vernachlässigt werden.

Zur Berechnung von Kristallzuständen bei endlichen Temperaturen und Drücken muss die Besetzung der diskreten Energieniveaus nach der Quantenstatistik berücksichtigt werden. Dabei ist die Temperatur durch die Schmelztemperatur und der Druck auf etwa $p = 10^{11}$ Pa begrenzt. Im Rahmen dieser Grenzen zeigt sich, dass der Gitteranteil der Energie stärker von T abhängt als der Elektronenanteil. Die Wärmekapazität wird, außer bei tiefen Temperaturen, praktisch nur vom Gitteranteil bestimmt. Bei nicht zu hohen Drücken und Temperaturen lassen sich einige Eigenschaften genähert durch den Elektronenanteil allein beschreiben, dazu zählen z.B. einige optische Eigenschaften der Kristalle. Die elektrische Leitfähigkeit oder der Jahn-Teller-Effekt an Kristalldefekten, lassen sich nur mit Hilfe der Elektron-Phonon-Wechselwirkung V_{EG} erklären.

2.3 Thermodynamische Potenziale

Bei endlichen Temperaturen bestimmen die thermodynamischen Potenziale das Verhalten der Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht. Zustandsänderungen werden meist bei konstanter Temperatur T und bei konstantem Druck p gemessen und das thermodynamische Gleichgewicht ist durch das Minimum der freien Enthalpie $G(T, p) = U - TS + pV$ gegeben, wobei U die innere Energie, S die Entropie und V das Volumen des Kristalles bezeichnen. Dabei wird hier von festen Teilchenzahlen ausgegangen. Die Born-Oppenheimer-Näherung beruht, wie in Abschnitt 2.2 gezeigt, auf vorgegebenen Positionen der Gitterteilchen, wodurch auch das Volumen V festgelegt ist. Neben dem Volumen haben die Festkörper noch innere Freiheitsgrade, die die Orte aller Atome als Funktion von T und p bestimmen. Sie werden hier nicht berücksichtigt. Es sollen ferner keine Phasenübergänge betrachtet werden, und bei Kristallen nur eine Gitterkonstante, die das Volumen festlegt. Ferner wird nur der isotrope Druck p als äußerer Parameter zugelassen, nicht aber die verschiedenen möglichen Spannungen.

Mit dem Hamilton-Operator $H(V)$ des Festkörpers sind auch seine Eigenwerte Funktionen des Volumens. Festkörper, die sich in thermischen Kontakt mit einem großen Wärmespeicher befinden, werden quantenmechanisch durch eine kanonische Gesamtheit beschrieben, die durch den statistischen Operator

$$W(T, V) = \frac{\rho}{\text{Sp}(\rho)} \quad \text{mit} \quad \text{Sp}(W) = 1 \quad \text{und} \quad \rho = \exp \left\{ -\frac{H(V)}{k_B T} \right\} \quad (2.18)$$

gegeben ist, wobei k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnet. Der Erwartungswert des Hamilton-Operators ist dann die innere Energie

$$U = \text{Erw}(H) = \text{Sp}(HW) = \frac{\sum_{\nu,\mu} E_{\nu\mu} \exp \{-E_{\nu\mu}/k_B T\}}{\sum_{\nu,\mu} \exp \{-E_{\nu\mu}/k_B T\}}, \quad (2.19)$$

wobei $\nu\mu$ alle Zustände mit Energien $E_{\nu\mu}$ des Hamilton-Operators H des Kristalles Gl. (2.12) abzählen. Die thermodynamischen Potenziale ergeben sich nach der Quantenstatistik aus der Zustandssumme

$$Z(T, V) = \text{Sp}(\rho) = \sum_{\nu, \mu} \exp \left\{ -\frac{E_{\nu\mu}}{k_B T} \right\}, \quad (2.20)$$

aus der sich die freie Energie F , die Entropie S und der Druck p berechnen

$$\begin{aligned} F(T, V) &= -k_B T \ln \{ Z(T, V) \} \\ S(T, V) &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad ; \quad p(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \end{aligned} \quad (2.21)$$

wobei die letzte Gleichung auch als (isotrope) Zustandsgleichung bezeichnet wird. Daraus erhält man die freie Enthalpie durch $G = F + pV$ und die innere Energie durch $U = F + TS$. Im Folgenden wird für die Berechnung der Zustandssumme in Born-Oppenheimer-Näherung im Hamilton-Operator H von Gl. (2.12) die Elektron-Gitter-Wechselwirkung vernachlässigt. Die Eigenwerte $E_{\nu\mu}$ von $H_E + H_G$ sind dann durch Gl. (2.17) gegeben. Im Unterschied zu Halbleitern kann man bei Metallen davon ausgehen, dass bei endlicher Temperatur viele elektronische Niveaus E_ν^{Elektr} angeregt sind, die Gitterenergien jedoch näherungsweise mit dem elektronischen Grundzustand berechnet werden können: $E_{0\mu}^{\text{Gitter}}$. Dann folgt in Born-Oppenheimer-Näherung mit Hilfe von Gl. (2.17): $E_{\nu\mu} \approx E_\nu^{\text{Elektr}} + E_{0\mu}^{\text{Gitter}}$ für die Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z(T, V) &= \sum_{\nu, \mu} \exp \left\{ -\frac{E_{\nu\mu}}{k_B T} \right\} \approx \sum_{\nu, \mu} \exp \left\{ -\frac{E_\nu^{\text{Elektr}} + E_{0\mu}^{\text{Gitter}}}{k_B T} \right\} \\ &= \sum_{\nu} \exp \left\{ -\frac{E_\nu^{\text{Elektr}}}{k_B T} \right\} \sum_{\mu} \exp \left\{ -\frac{E_{0\mu}^{\text{Gitter}}}{k_B T} \right\}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

woraus sich die freie Energie zu

$$F(T, V) = -k_B T \ln \left[\sum_{\nu} \exp \left\{ -\frac{E_\nu^{\text{Elektr}}}{k_B T} \right\} \right] - k_B T \ln \left[\sum_{\mu} \exp \left\{ -\frac{E_{0\mu}^{\text{Gitter}}}{k_B T} \right\} \right] \quad (2.23)$$

ergibt. Bei Halbleitern setzen wir eine Energielücke zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem niedrigsten angeregten Zustand voraus, die durch thermische Anregung nicht überwunden werden kann. Bei Zimmertemperatur $T = 300 \text{ K}$ beträgt die thermische Anregungsenergie $k_B T = 0.026 \text{ eV}$. In diesem Fall ist im thermodynamischen Gleichgewicht nur der elektronische Grundzustand mit der Energie E_0^{Elektr} besetzt und die Summe über die elektronischen Zustände in Gl. (2.23) reduziert sich auf nur einen Summanden $\nu = 0$ bzw. auf d identische Summanden, falls der elektronische Grundzustand d -fach entartet ist.

Durch diese Näherungen läßt sich die freie Energie $F(T, V)$ in einen Elektronen- und einen Gitteranteil zerlegen:

$$F(T, V) = F^{\text{Elektr}} + F^{\text{Gitter}} \quad (2.24)$$

mit

$$F^{\text{Elektr}}(T, V) = -k_B T \ln \left[\sum_{\nu} \exp \left\{ -\frac{E_\nu^{\text{Elektr}}}{k_B T} \right\} \right] \quad (2.25)$$

und

$$F^{\text{Gitter}}(T, V) = -k_B T \ln \left[\sum_{\mu} \exp \left\{ -\frac{E_{0\mu}^{\text{Gitter}}}{k_B T} \right\} \right]. \quad (2.26)$$

Die übrigen thermodynamischen Potenziale ergeben sich daraus zu

$$G(T, V) = pV + F^{\text{Elektr}} + F^{\text{Gitter}} \quad (2.27)$$

und

$$S(T, V) = S^{\text{Elektr}} + S^{\text{Gitter}} \quad (2.28)$$

mit

$$S^{\text{Elektr}}(T, V) = - \left(\frac{\partial F^{\text{Elektr}}}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} (U^{\text{Elektr}} - F^{\text{Elektr}}) \quad (2.29)$$

und

$$S^{\text{Gitter}}(T, V) = - \left(\frac{\partial F^{\text{Gitter}}}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} (U^{\text{Gitter}} - F^{\text{Gitter}}). \quad (2.30)$$

Ausführen der Differenziation liefert für die innere Energie

$$U^{\text{Elektr}}(T, V) = \frac{\sum_{\nu} E_{\nu}^{\text{Elektr}} \exp \left\{ -\frac{E_{\nu}^{\text{Elektr}}}{k_{\text{B}} T} \right\}}{\sum_{\nu} \exp \left\{ -\frac{E_{\nu}^{\text{Elektr}}}{k_{\text{B}} T} \right\}} \quad (2.31)$$

und

$$U^{\text{Gitter}}(T, V) = \frac{\sum_{\mu} E_{0\mu}^{\text{Gitter}} \exp \left\{ -\frac{E_{0\mu}^{\text{Gitter}}}{k_{\text{B}} T} \right\}}{\sum_{\mu} \exp \left\{ -\frac{E_{0\mu}^{\text{Gitter}}}{k_{\text{B}} T} \right\}} \quad (2.32)$$

mit

$$U(T, V) = U^{\text{Elektr}} + U^{\text{Gitter}}, \quad (2.33)$$

was sich mit der Näherung $E_{\nu\mu} \approx E_{\nu}^{\text{Elektr}} + E_{0\mu}^{\text{Gitter}}$ auch unmittelbar aus Gl. (2.19) ergibt.

Bei Halbleitern, bei denen die thermische Anregung elektronischer Zustände keine Rolle spielt, reduziert sich die Summe in Gl. (2.25) auf den elektronischen Grundzustand E_0^{Elektr} mit der Entartung d und man erhält für den Elektronenanteil der freien Energie und Entropie genähert

$$\begin{aligned} F^{\text{Elektr}}(T, V) &= -k_{\text{B}} T \ln d + E_0^{\text{Elektr}}(V) \\ S^{\text{Elektr}}(T, V) &= k_{\text{B}} \ln d \end{aligned} \quad \text{mit} \quad U^{\text{Elektr}} = E_0^{\text{Elektr}}(V), \quad (2.34)$$

wobei d praktisch vom Volumen unabhängig ist. Speziell bei perfekten, also undotierten Halbleiterkristallen ist der Grundzustand nicht entartet ($d = 1$), sodass die freie Energie F^{Elektr} temperaturunabhängig wird und die Entropie S^{Elektr} verschwindet. Die isotrope Zustandsgleichung (2.21) hat für Halbleiter die Form:

$$p(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{dE_0^{\text{Elektr}}}{dV} - \left(\frac{\partial F^{\text{Gitter}}}{\partial V} \right)_T. \quad (2.35)$$

Die Zustandsgleichung wird bei Festkörpern meist durch die experimentell zugänglichen Größen, den Kompressionsmodul B und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α sowie durch den Spannungskoeffizienten β ausgedrückt. Sie sind definiert durch

$$B(T, V) = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad ; \quad \alpha(T, p) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad ; \quad \beta(T, V) = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (2.36)$$

und miteinander durch die Identität

$$\alpha B = p \beta \quad (2.37)$$

verknüpft. Dies ist eine unmittelbare Folge einer Zustandsgleichung $p = p(T, V)$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{bzw.} \quad 0 = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.38)$$

Mit T und V als unabhängige Variable findet man für den Kompressionsmodul B mit Hilfe von Gl. (2.35)

$$B(T, V) = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = V \left[\frac{\partial^2 E_0^{\text{Elektr}}}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 F^{\text{Gitter}}}{\partial V^2} \right], \quad (2.39)$$

sowie für den Spannungskoeffizienten β und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α mit Gl. (2.37)

$$\begin{aligned} \alpha(T, p) B(T, V) = p(T, V) \beta(T, V) &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial S^{\text{Gitter}}}{\partial V} \right)_T, \end{aligned} \quad (2.40)$$

und der thermische Ausdehnungskoeffizient lässt sich aus $\alpha B = p \beta$ bestimmen. Für gegebenen Druck ergibt sich ferner durch Auflösen der Gleichung (2.35) nach V das Kristallvolumen im thermodynamischen Gleichgewicht $V = V(T, p)$.

Um auf den experimentell beobachteten Kompressionsmodul bei gegebenem Druck p und gegebener Temperatur T zu kommen, kann man $V = V(T, p)$ in Gl. (2.39) einsetzen. Da der Kompressionsmodul jedoch nur schwach vom Druck abhängt, genügt es im experimentell zugänglichen Bereich $0 < p < 1 \text{ Mb}$ eine lineare Abhängigkeit von p anzusetzen:

$$\begin{aligned} B_0(T) &= B(T, p = 0) \\ B(T, p) &= B_0(T) + B'_0(T) p \quad \text{mit} \quad B'_0(T) = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{T, p=0}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Mit diesem Ansatz lässt sich die Zustandsgleichung mit $V_0 = V(T, p = 0)$ in der Form

$$p(T, V) = \frac{B_0(T)}{B'_0(T)} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0(T)} - 1 \right] \quad (2.42)$$

schreiben, und die Volumenabhängigkeit der freien Energie ist dann durch die Murnaghan-Formel gegeben:

$$F(T, V) = F(T, V_0) + \frac{B_0(T) V}{B'_0(T) (B'_0(T) - 1)} \left[B'_0(T) \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0(T)} - 1 \right]. \quad (2.43)$$

Mit dieser Gleichung kann man aus der theoretisch berechneten freien Energie $F(T, V)$ den experimentell beobachtbaren Kompressionsmodul $B(T, p)$ in der Näherung Gl. (2.41) bestimmen. Vernachlässigt man den Gitteranteil und damit die Temperaturabhängigkeit der freien Energie (bei nichtentartetem elektronischen Grundzustand), so erhält man aus Gl. (2.35) und (2.36) die Näherungsformel

$$B \approx V \frac{d^2 E_0^{\text{Elektr}}}{dV^2}. \quad (2.44)$$

3 Gitterschwingungen

Aufgrund der in Kapitel 2 beschriebenen Born-Oppenheimer-Näherung lassen sich die Bewegungen der Gitterteilchen um ihre Ruhelagen \mathbf{X}_0 bei festem elektronischen Zustand, z.B. dem elektronischen Grundzustand, unabhängig behandeln. Der daraus folgende Hamilton-Operator der Gitterteilchen im Hilbert-Raum \mathcal{H}_G der Gitterteilchen ist nach Gl. (2.13)

$$H_G = T_I(\mathbf{X}) + V(\mathbf{X}, \mathbf{X}_0) \quad \text{mit} \quad V(\mathbf{X}, \mathbf{X}_0) = E_\nu^{\text{Elektr}}(\mathbf{X}) - E_\nu^{\text{Elektr}}(\mathbf{X}_0), \quad (3.1)$$

wobei T_I die kinetische und V die potenzielle Energie der Gitterteilchen mit $V(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_0) = 0$ beschreibt. In Änderung der Schreibweise bezeichnen im Folgenden die X_i die durchnummerierten Koordinaten $\mathbf{X} - \mathbf{X}_0 \rightarrow \mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_{3M})$, also die Auslenkungen der Gitterteilchen aus ihren Ruhelagen. Bei der Entwicklung in eine Taylor-Reihe

$$V(\mathbf{X}, \mathbf{X}_0) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1\dots 3M} X_i W_{ij} X_j + \dots \quad \text{mit} \quad W_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} \right)_{X=0}. \quad (3.2)$$

verschwindet der lineare Term $(\partial V / \partial X_i)_{X=0}$ nach Gl. (2.11), da in den Ruhelagen keine Kräfte auf die Gitterteilchen wirken.

3.1 Elastische Schwingungen

Für Temperaturen, die weit unterhalb der Schmelztemperatur des Kristalles liegen, sind die Auslenkungen der Gitterteilchen aus ihren Ruhelagen klein gegen den Abstand zum nächsten Nachbarn. Dann genügt es, das Potenzial V in der harmonischen Näherung zu berücksichtigen, und der Hamilton-Operator hat die Form

$$H_G \approx H = T_I + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1\dots 3M} X_i W_{ij} X_j. \quad (3.3)$$

Zur Einführung von Normalkoordinaten, die auch zur Beschreibung der Phononen dienen, wird der Hamilton-Operator Gl. (3.3) zunächst auf eine Hamilton-Funktion abgebildet und dann im Rahmen der klassischen Mechanik durch kanonisch konjugierte Normalkoordinaten ausgedrückt, die sich unmittelbar durch die Quantisierungsvorschriften in einen Hamilton-Operator überführen lassen. Mit Hilfe der Auslenkungen der Gitterteilchen X_i lautet die zum Operator Gl. (3.3) gehörige Hamilton-Funktion

$$H = \sum_{i=1}^{3M} \frac{M_i}{2} \dot{X}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1\dots 3M} X_i W_{ij} X_j = \sum_{i=1}^{3M} \frac{(M_i \dot{X}_i)^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1\dots 3M} X_i W_{ij} X_j, \quad (3.4)$$

wobei M_i die durchnummerierten Massen der Gitterteilchen und $M_i \dot{X}_i$ ihre Impulse bezeichnen. Die Hamilton-Gleichungen liefern dann ein Differenzialgleichungssystem gekoppelter elastischer Schwingungen:

$$\frac{d}{dt}(M_i \dot{X}_i) = -\frac{\partial H}{\partial X_i} = -\sum_{j=1}^{3M} W_{ij} X_j \quad \text{bzw.} \quad M_i \ddot{X}_i + \sum_{j=1}^{3M} W_{ij} X_j = 0. \quad (3.5)$$

Zur Entkopplung dieses Differenzialgleichungssystems wird die Hamilton-Funktion Gl. (3.4) in eine separierbare Form gebracht, und zunächst massenbezogene Koordinaten $Q_i = \sqrt{M_i} X_i$ für $i = 1, 2, \dots, 3M$ eingeführt:

$$H = \sum_{i=1}^{3M} \frac{1}{2} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1\dots 3M} Q_i D_{ij} Q_j \quad \text{mit} \quad D_{ij} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} W_{ij}. \quad (3.6)$$

Die dynamische Matrix $D = (D_{ij})$ ist gemäß Gl. (3.2) reell und symmetrisch, sodass eine reelle, unitäre Matrix U mit $U^T = U^{-1}$ existiert, derart dass die Matrix

$$\Omega = UDU^{-1} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \omega_2^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \omega_{3M}^2 \end{pmatrix} = (\omega_i^2 \delta_{ij}) \quad (3.7)$$

diagonal ist. Die dynamische Matrix D setzen wir als positiv definit voraus, was einer Forderung an das Potenzial V entspricht und besagt, dass alle Gitterteilchen elastisch an ihre Ruhelagen gebunden sein sollen. Dann sind alle Eigenwerte ω_i^2 von D positiv und alle ω_i reell. Mit $U = (u_{ij})$ gilt dann

$$D = U^T \Omega U \quad \text{bzw.} \quad D_{ij} = \sum_{k,l}^{1\dots 3M} u_{ki} \omega_k^2 \delta_{kl} u_{lj} = \sum_{k=1}^{3M} u_{ki} \omega_k^2 u_{kj} \quad (3.8)$$

und die potenzielle Energie der Hamilton-Funktion Gl. (3.6) schreibt sich in der Form:

$$\sum_{i,j}^{1\dots 3M} Q_i D_{ij} Q_j = \sum_{k=1}^{3M} \omega_k^2 \sum_{i=1}^{3M} u_{ki} Q_i \sum_{j=1}^{3M} u_{kj} Q_j = \sum_{k=1}^{3M} \omega_k^2 q_k^2 \quad \text{mit} \quad q_k = \sum_{i=1}^{3M} u_{ki} Q_i. \quad (3.9)$$

Weil die Matrix U unitär ist, gilt $U^T U = \left(\sum_{k=1}^{3M} u_{ki} u_{kj} \right) = (\delta_{ij})$, und man erhält

$$\sum_{k=1}^{3M} \dot{q}_k^2 = \sum_{i,j}^{1\dots 3M} \dot{Q}_i \dot{Q}_j \sum_{k=1}^{3M} u_{ki} u_{kj} = \sum_{i,j}^{1\dots 3M} \dot{Q}_i \dot{Q}_j \delta_{ij} = \sum_{i=1}^{3M} \dot{Q}_i^2. \quad (3.10)$$

Damit schreibt sich die Hamilton-Funktion in den Normalkoordinaten q_k und den zugehörigen kanonisch konjugierten Impulsen $p_k = \partial H / \partial \dot{q}_k = \dot{q}_k$ in der Form

$$H = \sum_{k=1}^{3M} \frac{1}{2} \dot{q}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3M} \omega_k^2 q_k^2 = \sum_{k=1}^{3M} \left[\frac{1}{2} p_k^2 + \frac{\omega_k^2}{2} q_k^2 \right]. \quad (3.11)$$

Die Hamilton-Funktion ist dadurch in separierbare Form gebracht und beschreibt $3M$ ungekoppelte harmonische Oszillatoren mit den Schwingungsfrequenzen ω_k , denn aus den Hamilton-Gleichungen

$$\dot{q}_k = \left(\frac{\partial H}{\partial p_k} \right) = p_k \quad \text{und} \quad \dot{p}_k = - \frac{\partial H}{\partial q_k} = -\omega_k^2 q_k \quad \text{folgt} \quad \ddot{q}_k + \omega_k^2 q_k = 0. \quad (3.12)$$

Die $3M$ Schwingungsfrequenzen ω_k ergeben sich also gemäß Gl. (3.7) aus den Eigenwerten der dynamischen Matrix D .

Beim Übergang zur Quantenmechanik werden die kanonisch konjugierten Normalkoordinaten q_k und p_k zu Operatoren \hat{q}_k bzw. \hat{p}_k in einem geeignet gewählten Hilbert-Raum mit den Vertauschungsrelationen

$$[\hat{p}_k, \hat{q}_l] = \frac{\hbar}{i} \delta_{kl} \quad \text{und} \quad [\hat{q}_k, \hat{q}_l] = [\hat{p}_k, \hat{p}_l] = 0, \quad (3.13)$$

wobei $[\hat{p}_k, \hat{q}_l] = \hat{p}_k \hat{q}_l - \hat{q}_l \hat{p}_k$ den Kommutator bezeichnet. Aus der Hamilton-Funktion Gl. (3.11) wird somit der Hamilton-Operator

$$H = \sum_{k=1}^{3M} \left(\frac{1}{2} \hat{p}_k^2 + \frac{1}{2} \omega_k^2 \hat{q}_k^2 \right) = \sum_{k=1}^{3M} \hbar \omega_k \left(b_k^+ b_k + \frac{1}{2} \right), \quad (3.14)$$

der auch durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren b_k^+ , b_k ausgedrückt wurde. Sie sind definiert durch

$$\begin{aligned} b_k &= \sqrt{\frac{\omega_k}{2\hbar}} \hat{q}_k + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_k}} \hat{p}_k & ; & \quad \hat{q}_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} (b_k^+ + b_k) \\ b_k^+ &= \sqrt{\frac{\omega_k}{2\hbar}} \hat{q}_k - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_k}} \hat{p}_k & ; & \quad \hat{p}_k = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2}} (b_k^+ - b_k) \end{aligned} \quad (3.15)$$

und erfüllen die Vertauschungsrelationen:

$$[b_k, b_{k'}^+] = \delta_{kk'} \quad ; \quad [b_k, b_{k'}] = 0 \quad ; \quad [b_k^+, b_{k'}^+] = 0. \quad (3.16)$$

Die Teilchenzahloperatoren $b_k^+ b_k$ haben die Eigenwerte $n_k = 0, 1, 2, \dots$ und die Eigenwerte des Hamilton-Operators Gl. (3.14) ergeben sich mit den normierten Teilchenzahlzuständen $|n_1, n_2, \dots, n_{3M}\rangle$ zu

$$\langle n_1, n_2, \dots, n_{3M} | H | n_1, n_2, \dots, n_{3M} \rangle = E_{n_1, n_2, \dots, n_{3M}} = \sum_{k=1}^{3M} \hbar\omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \quad (3.17)$$

mit $n_k = 0, 1, 2, \dots$, wobei n_k den Anregungszustand des Oszillators k beschreibt.

3.2 Lineare Kette

Wesentliche qualitative Eigenschaften der Gitterschwingungen von Kristallen kann man schon an einem einfachen Beispiel, der zweiatomigen linearen Kette erkennen. In diesem eindimensionalen Fall der klassischen Mechanik seien zwei verschiedene Massen im gleichen Abstand periodisch auf der x -Achse angeordnet und durch elastische Federn miteinander verbunden. Die Massenpunkte der Masse M_1 bzw. M_2 haben ihre Ruhelagen im Abstand d an den Orten $2\nu d$ bzw. $(2\nu + 1)d$ mit $\nu = 0, \pm 1, \pm 1, \dots$, wobei $a = 2d$ das Periodizitätsgebiet darstellt. Sind dann $x_{2\nu}$ bzw. $x_{2\nu+1}$ die Auslenkungen der Massen M_1 bzw. M_2 aus ihren Ruhelagen und c die Federkonstante, so lauten die Bewegungsgleichungen bei elastischer Kopplung

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{x}_{2\nu} &= -c[(x_{2\nu} - x_{2\nu-1}) - (x_{2\nu+1} - x_{2\nu})] = -c[2x_{2\nu} - x_{2\nu+1} - x_{2\nu-1}] \\ M_2 \ddot{x}_{2\nu+1} &= -c[2x_{2\nu+1} - x_{2\nu} - x_{2\nu+2}], \end{aligned}$$

denn die Rückstellkraft hängt auch von der Auslenkung der beiden Nachbarmassen ab. Zur Lösung dieses linearen und homogenen Differenzialgleichungssystems zweiter Ordnung verwenden wir einen Ansatz ebener Wellen

$$x_{2\nu} = A_1 \exp\{i(k2\nu d - \omega t)\} \quad \text{bzw.} \quad x_{2\nu+1} = A_2 \exp\{i(k2\nu d - \omega t)\}$$

und erhalten

$$\begin{aligned} M_1 \omega^2 A_1 &= c[2A_1 - A_2 - A_2 \exp\{-ik2d\}] = 2cA_1 - 2cA_2 \exp\{-ikd\} \cos\{kd\} \\ M_2 \omega^2 A_2 &= c[2A_2 - A_1 - A_1 \exp\{+ik2d\}] = 2cA_2 - 2cA_1 \exp\{+ikd\} \cos\{kd\}. \end{aligned}$$

Dieses lineare, homogene Gleichungssystem, zur Bestimmung der unbekanntenen Amplituden A_1 und A_2 , hat nur dann eine nichttriviale Lösung, wenn die Koeffizienten-Determinante

$$\begin{vmatrix} M_1 \omega^2 - 2c & 2c \exp\{-ikd\} \cos\{kd\} \\ 2c \exp\{+ikd\} \cos\{kd\} & M_2 \omega^2 - 2c \end{vmatrix} = 0$$

verschwindet. Aus der Säkulardeterminante

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2c(M_1 + M_2)\omega^2 + 4c^2 - 4c^2 \cos^2\{kd\} = 0$$

ergibt sich die Dispersionsbeziehung $\omega(k)$ für die ebenen Wellen

$$\omega_{\pm}(k) = c \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2\{kd\}} \right].$$

Es ergeben sich daraus zwei verschiedene Dispersionszweige $\omega_{\pm}(k)$, die Spiegelsymmetrie besitzen und periodisch sind

$$\omega_{\pm}(k) = \omega_{\pm}(-k) = \omega_{\pm}\left(k + \frac{2\pi}{a}\right),$$

so dass es genügt, ihren Verlauf im Bereich $0 \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ zu kennen. Setzt man o.B.d.A. $M_1 > M_2$, so folgt

$$\begin{aligned} \omega_+^2(0) &= 2c \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} & \text{und} & \quad \omega_+^2\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{2c}{M_2} \\ \omega_-^2(0) &= 0 & \text{und} & \quad \omega_-^2\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{2c}{M_1}, \end{aligned}$$

und man erhält zwei getrennte Dispersionszweige mit einer Lücke von $\sqrt{\frac{2c}{M_2}} - \sqrt{\frac{2c}{M_1}}$, in der keine Schwingungsfrequenzen möglich sind. Der Dispersionszweig $\omega_-(k)$ hat für kleine k die Dispersionsbeziehung von Schallwellen in homogenen Medien

$$\omega_-(k) \approx \sqrt{\frac{2c}{M_1 + M_2}} dk \quad \text{für} \quad k \ll \frac{\pi}{a},$$

und wird deshalb akustischer Zweig genannt. Der andere Zweig mit $\omega_+(k) \neq 0$ hat kein Analogon in homogenen Medien und heißt optischer Zweig, weil solche Gitterschwingungen in Kristallen auch optisch angeregt werden können. Dazu betrachten wir die relativen Amplituden der ebenen Wellen der Auslenkungen der beiden Gitterteilchen für $k = 0$

$$\frac{A_1}{A_2} = -\frac{2c \exp\{-ikd\} \cos\{kd\}}{M_1 \omega_{\pm}^2(k) - 2c} \xrightarrow{k \rightarrow 0} \frac{-2c}{M_1 \omega_{\pm}^2(0) - 2c}$$

und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{A_1}{A_2} &= 1 & \text{beim akustischen Zweig} & \quad \omega_-(0) \\ \frac{A_1}{A_2} &= -\frac{M_2}{M_1} & \text{beim optischen Zweig} & \quad \omega_+(0). \end{aligned}$$

Man erkennt, dass für kleine $k \ll \frac{\pi}{a}$ oder lange Wellenlängen $\lambda = \frac{2\pi}{k} \gg 2a$ beim akustischen Zweig benachbarte Massen in die gleiche Richtung schwingen, während sie beim optischen Zweig gegeneinander schwingen. Übertragen auf einen realen Halbleiterkristall bedeutet dies, dass benachbarte, verschiedene Atome gegeneinander schwingen, was starke Dipolmomente erzeugt, die mit Lichtwellen in Wechselwirkung treten können.

3.3 Phononen

Zur Berechnung elastischer Schwingungen der Atome bzw. Gitterteilchen perfekter Kristalle wird die Gitterperiodizität berücksichtigt. Befinden sich s Atome in der Elementarzelle mit Massen M_1, M_2, \dots, M_s , so bilden wir durchnummerierte Koordinaten für ihre Auslenkungen $u_{\mathbf{R}l}$, wobei der Gittervektor $\mathbf{R} = g_1 \mathbf{a}_1 + g_2 \mathbf{a}_2 + g_3 \mathbf{a}_3$ mit ganzen Zahlen g_1, g_2, g_3 auf die Elementarzelle weist, in der sich das Atom befindet, und $l = 1, 2, \dots, 3s$ die Komponenten der Auslenkungen

der einzelnen Atome in der Elementarzelle bezeichnet. Das Potenzial der Gitterteilchen von Gl. (3.2) schreibt sich in harmonischer Näherung mit dieser Bezeichnung in der Form

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}''} \sum_{l=1}^{3s} \sum_{\mathbf{R}'} \sum_{l'=1}^{3s} u_{\mathbf{R}''l} W_{\mathbf{R}''l, \mathbf{R}'l'} u_{\mathbf{R}'l'} \quad (3.18)$$

mit der symmetrischen Matrix

$$W_{\mathbf{R}''l, \mathbf{R}'l'} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_{\mathbf{R}''l} \partial u_{\mathbf{R}'l'}} \right) = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_{0l} \partial u_{\mathbf{R}'l'}} \right) = W_{0l, \mathbf{R}'l'}, \quad (3.19)$$

wobei die Gitterperiodizität ausgenutzt und $\mathbf{R} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}''$ gesetzt wurde. Damit erhält das gekoppelte Differenzialgleichungssystem in harmonischer Näherung Gl. (3.5) das Aussehen

$$M_l \ddot{u}_{0l} + \sum_{\mathbf{R}} \sum_{l'=1}^{3s} W_{0l, \mathbf{R}'l'} u_{\mathbf{R}'l'} = 0, \quad (3.20)$$

wobei die Summe über alle Gittervektoren \mathbf{R} auszuführen ist:

$$\sum_{\mathbf{R}} = \sum_{g_1=-\infty}^{+\infty} \sum_{g_2=-\infty}^{+\infty} \sum_{g_3=-\infty}^{+\infty}, \quad (3.21)$$

und auch die Massen durchnummeriert sind. Dieses System reeller, linearer, gekoppelter Differenzialgleichungen lässt sich mit einem Ansatz komplexer ebener Wellen mit einem Ausbreitungsvektor \mathbf{q} und einer Schwingungskreisfrequenz $\omega(\mathbf{q})$ auf dem periodischen Gitter entkoppeln

$$u_{\mathbf{R}l} = A_l(\mathbf{q}) \exp \left\{ i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} - \omega(\mathbf{q})t) \right\} \quad \text{mit} \quad \ddot{u}_{\mathbf{R}l} + \omega^2(\mathbf{q}) u_{\mathbf{R}l} = 0, \quad (3.22)$$

und man erhält aus Gl. (3.20)

$$-M_l \omega^2(\mathbf{q}) A_l(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{R}} \sum_{l'=1}^{3s} W_{0l, \mathbf{R}'l'} \exp \{ i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} \} A_{l'}(\mathbf{q}) = 0. \quad (3.23)$$

Mit den neuen Amplituden $N_l(\mathbf{q})$ und der $3s \times 3s$ -dimensionalen dynamischen Matrix $D_{ll'}(\mathbf{q})$

$$N_l(\mathbf{q}) = \sqrt{M_l} A_l(\mathbf{q}) \quad \text{und} \quad D_{ll'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{\mathbf{R}} W_{0l, \mathbf{R}'l'} \exp \{ i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} \} \quad (3.24)$$

erhält man aus der Bewegungsgleichung Gl. (3.20) mit dem Ansatz ebener Wellen eine Eigenwertgleichung der dynamischen Matrix

$$\sum_{l'=1}^{3s} D_{ll'}(\mathbf{q}) N_{l'}(\mathbf{q}) = \omega^2(\mathbf{q}) N_l(\mathbf{q}). \quad (3.25)$$

Wie in Abschn. 3.1 besprochen, setzen wir die dynamische Matrix als positiv definit voraus, sodass alle ihre Eigenwerte positiv sind, und man somit $3s$ reelle, nicht notwendig voneinander verschiedene Schwingungsfrequenzen $\omega_j(\mathbf{q})$ mit $j = 1, 2, \dots, 3s$ erhält. Die zugehörigen Eigenvektoren $N_{jl}(\mathbf{q}) = \sqrt{M_l} A_{jl}(\mathbf{q})$ liefern die Amplituden der ebenen Wellen Gl. (3.22) für jeden Ausbreitungsvektor \mathbf{q} . Die gekoppelten Schwingungen der Gitterteilchen lassen sich somit als eine Überlagerung voneinander unabhängiger ebener Wellen auffassen, die den Kristall durchwandern. Jede der Schwingungsfrequenzen $\omega_j(\mathbf{q})$ kennzeichnet damit eine kollektive Anregung aller Gitterteilchen.

Da mit dem Potenzial V nach Gl. (3.19) auch $W_{0l, \mathbf{R}'}$ gitterperiodisch ist, ist die dynamische Matrix Gl. (3.24) bezüglich \mathbf{q} periodisch im reziproken Gitter, denn es gilt

$$D_{ll'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{\mathbf{R}} W_{0l, \mathbf{R}'} \exp \{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}\} = D_{ll'}(\mathbf{q}) \quad (3.26)$$

wegen $\exp \{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}\} = 1$, siehe Gl. (1.4). Es genügt also, den Ausbreitungsvektor \mathbf{q} auf den reduzierten Bereich zu beschränken, der durch die Bedingungen $-\pi < \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_k \leq \pi$ definiert ist, vergl. Gl. (1.4). Dadurch haben die einzelnen Komponenten q_k des Ausbreitungsvektors bezüglich der Basisvektoren des reziproken Gitters nach Gl. (1.2) $\mathbf{q} = q_1 \mathbf{b}_1 + q_2 \mathbf{b}_2 + q_3 \mathbf{b}_3$ minimale Beträge. Liegt \mathbf{q} im reduzierten Bereich, so liegt $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ außerhalb, wenn \mathbf{G} einen reziproken Gittervektor bezeichnet, und es gilt $|\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_k| \leq |(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{a}_k|$ für $k = 1, 2, 3$.

Anstelle des reduzierten Bereiches wird zweckmäßig die Brillouin-Zone verwendet, die das gleiche Volumen $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3) = 8\pi^3/(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ besitzt, und die Bedingung $|\mathbf{q}| \leq |\mathbf{q} + \mathbf{G}|$ erfüllt. Sie hat eine äußere Form, die die Punktsymmetrie des Kristalles und die Inversionssymmetrie erfüllt. Ist \mathbf{q} ein Vektor innerhalb der Brillouin-Zone, so liegt $\mathbf{q} + \mathbf{G}$ außerhalb. Das Zentrum der Brillouin-Zone wird Γ -Punkt genannt und hat die Koordinaten $(0, 0, 0)$.

Nun ist die Matrix $W_{0l, \mathbf{R}'}$ nach Gl. (3.19) reell, symmetrisch und invariant gegenüber Gittertranslationen. Daraus folgt, dass die dynamische Matrix $D_{ll'}(\mathbf{q})$ nach Gl. (3.24) selbstadjungiert ist, und die Bedingung

$$D_{ll'}(-\mathbf{q}) = D_{ll'}^*(\mathbf{q}) = D_{l'l}(\mathbf{q}) \quad \text{und für die Eigenwerte} \quad \omega_j(-\mathbf{q}) = \omega_j(\mathbf{q}) \quad (3.27)$$

erfüllt.

□ Zum Beweise beachtet man mit Rücksicht auf Gl. (3.24)

$$\begin{aligned} D_{ll'}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{\mathbf{R}} W_{0l, \mathbf{R}'} \exp \{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} = \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{\mathbf{R}} W_{0l, -\mathbf{R}'} \exp \{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{\mathbf{R}} W_{-\mathbf{R}', 0l} \exp \{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} = \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{\mathbf{R}} W_{0l', \mathbf{R}} \exp \{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} \\ &= D_{l'l}^*(\mathbf{q}), \end{aligned}$$

und ferner

$$\begin{aligned} D_{ll'}(-\mathbf{q}) &= \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{\mathbf{R}} W_{0l, \mathbf{R}'} \exp \{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} = \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{\mathbf{R}} W_{0l, -\mathbf{R}'} \exp \{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{\mathbf{R}} W_{-\mathbf{R}', 0l} \exp \{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} = \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{\mathbf{R}} W_{0l', \mathbf{R}} \exp \{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} \\ &= D_{l'l}(\mathbf{q}). \end{aligned}$$

Da die transponierte Matrix die gleichen Eigenwerte besitzt wie die Matrix selbst, gilt auch $\omega_j(-\mathbf{q}) = \omega_j(\mathbf{q})$. ■

Im Rahmen einer quantenmechanischen Behandlung wird ersichtlich, dass der Hilbert-Raum für den Hamilton-Operator Gl. (3.3) aus den über einem endlichen Volumen quadratisch integrierbaren Funktionen bestehen muss. Es wird daher das Grundgebiet mit dem Volumen $N^3(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ eingeführt, das von den Basisvektoren $N\mathbf{a}_1, N\mathbf{a}_2, N\mathbf{a}_3$ aufgespannt wird, wobei $N \gg 1$ eine ganze Zahl bezeichnet. Zur Erhaltung der Gitterperiodizität werden dazu periodische Randbedingungen an den Grenzen des Grundgebietes eingeführt. Übertragen auf diese Rechnung im Rahmen der klassischen Mechanik bedeutet dies, dass die Auslenkungen der einzelnen Gitterteilchen nach Gl. (3.22) die Bedingung

$$u_{\mathbf{R}l} = u_{(\mathbf{R} + N\mathbf{a}_k)l} \quad \text{mit der Folge} \quad \exp \{i\mathbf{q} \cdot N\mathbf{a}_k\} = 1 \quad (3.28)$$

erfüllen müssen. Also muss der Ausbreitungsvektor \mathbf{q} diskret sein

$$\mathbf{q} = \frac{m_1}{N}\mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N}\mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N}\mathbf{b}_3 \quad \text{mit ganzen Zahlen } m_1, m_2, m_3, \quad (3.29)$$

wegen $\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_k = 2\pi\delta_{jk}$, und im reduzierten Bereich liegen: $-\pi < \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_k \leq \pi$, was

$$-\frac{N}{2} < m_k \leq \frac{N}{2} \quad \text{für } k = 1, 2, 3 \quad (3.30)$$

zur Folge hat. Die sN^3 Gitterteilchen im Grundgebiet besitzen $3sN^3$ Schwingungsfreiheitsgrade, und für jeden der N^3 diskreten Ausbreitungsvektoren \mathbf{q} gibt es $3s$ Schwingungsfrequenzen $\omega_j(\mathbf{q})$ mit $j = 1, 2, \dots, 3s$, also zusammen $3sN^3$ Schwingungsfrequenzen.

Mit den diskreten Ausbreitungsvektoren Gl. (3.29) erfüllen die ebenen Wellen $\exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\}$ die folgende Orthonormalitätsbeziehung

$$\sum_{\mathbf{R}}^G \exp\{i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}\} = N^3 \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \quad \text{mit} \quad \sum_{\mathbf{R}}^G = \sum_{g_1=1}^N \sum_{g_2=1}^N \sum_{g_3=1}^N, \quad (3.31)$$

wobei die Summe über alle N^3 Gittervektoren $\mathbf{R} = g_1\mathbf{a}_1 + g_2\mathbf{a}_2 + g_3\mathbf{a}_3$ im Grundgebiet G summiert wird.

□ Zum Beweise setzen wir o.B.d.A. $\mathbf{q}' = 0$ und erhalten wegen $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} = \frac{2\pi}{N}(m_1g_1 + m_2g_2 + m_3g_3)$

$$\sum_{\mathbf{R}}^G \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} = \sum_{g_1=1}^N \exp\left\{i\frac{2\pi}{N}m_1g_1\right\} \sum_{g_2=1}^N \exp\left\{i\frac{2\pi}{N}m_2g_2\right\} \sum_{g_3=1}^N \exp\left\{i\frac{2\pi}{N}m_3g_3\right\}.$$

Jede der drei Summen ist die Summe der N-ten Einheitswurzeln

$$S = \sum_{g=1}^N x^g = 0 \quad \text{mit} \quad x = \exp\left\{i\frac{2\pi}{N}m\right\} \quad \text{und} \quad x^N = 1,$$

die wegen $xS = S$ verschwindet. ■

Zur Veranschaulichung der Dispersion der Gitterschwingungen sei GaAs mit Zinkblendestruktur betrachtet. Zu jedem Ausbreitungsvektor gibt es drei akustische Zweige, deren Frequenzen am Γ -Punkt verschwinden. Sie teilen sich in zwei transversal-akustische Zweige TA und einen longitudinal-akustischen Zweig LA auf. Bei den akustischen Schwingungen bewegen sich benachbarte Atome gleichphasig und die Bezeichnung L bzw. T gibt die Richtung der Amplitude \mathbf{Z} bezüglich dem Ausbreitungsvektor \mathbf{k} an. Da sich $s = 2$ Atome in der Elementarzelle befinden, gibt es $3s - 3 = 3$ optische Dispersionszweige, zwei transversal-optische TO und einen longitudinal-optischen Zweig LO. Bei den optischen Zweigen schwingen benachbarte Atome gegenphasig. Ein endlicher Kristall mit dem Volumen des Grundgebietes und periodischen Randbedingungen enthält sN^3 Atome und demgemäß gibt es $3sN^3$ Schwingungsfrequenzen, wovon drei bei $\mathbf{k} = 0$ verschwinden, da die drei Translationen des Kristalles nicht berücksichtigt sind.

Zur Behandlung der Wechselwirkung der Phononen untereinander, sowie mit Elektronen, Photonen und anderen kollektiven Anregungen im Festkörper, muss die Auslenkung der einzelnen Gitterteilchen in Abhängigkeit von der Anregung der Phononen berechnet werden. Dazu genügt es, die Auslenkung eines Gitterteilchens aus seiner Ruhelage $u_{\mathbf{R}l}$ als Operator im Fock-Raum zu schreiben, d.h. durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren auszudrücken.

Zur Vorbereitung beachten wir, dass die Eigenvektoren $N_{jl}(\mathbf{q})$ zu den Eigenwerten $\omega_j^2(\mathbf{q})$ der selbstadjungierten dynamischen Matrix nach Gl. (3.25) mit den Eigenschaften Gl. (3.27)

$$\sum_{l'=1}^{3s} D_{ll'} N_{j'l'}(\mathbf{q}) = \omega_j^2(\mathbf{q}) N_{jl}(\mathbf{q}) \quad \text{mit} \quad N_{jl}(-\mathbf{q}) = N_{jl}^*(\mathbf{q}) \quad (3.32)$$

die Orthonormalitätsbedingung erfüllen müssen:

$$\sum_{l=1}^{3s} N_{jl}^*(\mathbf{q}) N_{j'l}(\mathbf{q}) = \delta_{jj'} = \sum_{l=1}^{3s} N_{jl}(-\mathbf{q}) N_{j'l}(\mathbf{q}). \quad (3.33)$$

Wir konstruieren zunächst die allgemeine Lösung der Differenzialgleichung zweiter Ordnung Gl. (3.20) aus den speziellen Lösungen Gl. (3.22), die für \mathbf{q} und $-\mathbf{q}$ wegen Gl. (3.27) jeweils linear unabhängige Lösungen darstellen. Da andererseits die Auslenkungen der Gitterteilchen $u_{\mathbf{R}l}$ reell sein müssen, schreibt sich die allgemeine Lösung der Differenzialgleichung Gl. (3.20) mit beliebigen Koeffizienten $c_j(\mathbf{q})$ in der Form

$$u_{\mathbf{R}l} = \frac{1}{\sqrt{N^3}} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} [c_j(\mathbf{q}) A_{jl}(\mathbf{q}) \exp \{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} - \omega_j(\mathbf{q})t)\} + \text{k.k.}], \quad (3.34)$$

wobei die Summe über alle Ausbreitungsvektoren \mathbf{q} der Brillouin-Zone auszuführen ist, und k.k. den konjugiert komplexen Ausdruck davor bezeichnet. Mit der Abkürzung

$$Q_j(\mathbf{q}) = c_j(\mathbf{q}) \exp \{-i\omega_j(\mathbf{q})t\} \quad \text{und} \quad \dot{Q}_j(\mathbf{q}) = -i\omega_j(\mathbf{q})Q_j(\mathbf{q}) \quad (3.35)$$

erhält man aus Gl. (3.34) bei Beachtung von Gl. (3.24)

$$\begin{aligned} \sqrt{M_l} u_{\mathbf{R}l} = \frac{1}{\sqrt{N^3}} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} & \left[N_{jl}(\mathbf{q}) \exp \{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} Q_j(\mathbf{q}) + \right. \\ & \left. + N_{jl}^*(\mathbf{q}) \exp \{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} Q_j^*(\mathbf{q}) \right]. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Nun besteht die Hamilton-Funktion aus der kinetischen Energie T und der potenziellen Energie V aller Gitterteilchen nach Gl. (3.18)

$$\begin{aligned} H = T + V \quad \text{mit} \quad T &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}}^G \sum_{l=1}^{3s} M_l \dot{u}_{\mathbf{R}l}^2 \\ V &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}''}^G \sum_{l=1}^{3s} \sum_{\mathbf{R}'}^G \sum_{l'=1}^{3s} u_{\mathbf{R}''l} W_{\mathbf{R}''l, \mathbf{R}'l'} u_{\mathbf{R}'l'}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

die wir beide einzeln ausrechnen.

Für die kinetische Energie T erhält man durch Einsetzen von Gl. (3.36)

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \omega_j^2(\mathbf{q}) \left[-Q_j(\mathbf{q}) Q_j(-\mathbf{q}) + 2Q_j(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}) - Q_j^*(\mathbf{q}) Q_j^*(-\mathbf{q}) \right]. \quad (3.38)$$

□ Zum Beweise ergibt sich wegen Gl. (3.35) zunächst

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}}^G \sum_{l=1}^{3s} \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \sum_{\mathbf{q}'}^{\text{BZ}} \sum_{j'=1}^{3s} \\ & \quad \left[N_{jl}(\mathbf{q}) \exp \{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} \dot{Q}_j(\mathbf{q}) + N_{jl}^*(\mathbf{q}) \exp \{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} \dot{Q}_j^*(\mathbf{q}) \right] \\ & \quad \times \left[N_{j'l}(\mathbf{q}') \exp \{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}\} \dot{Q}_{j'}(\mathbf{q}') + N_{j'l}^*(\mathbf{q}') \exp \{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}\} \dot{Q}_{j'}^*(\mathbf{q}') \right]. \end{aligned}$$

Die Summe über die Gittervektoren \mathbf{R} über das Grundgebiet G lässt sich ausführen, und man erhält mit Rücksicht auf die Orthonormalitätsbeziehung der ebenen Wellen Gl. (3.31)

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3s} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \sum_{j'=1}^{3s} \left[N_{jl}(\mathbf{q}) N_{j'l}(-\mathbf{q}) \dot{Q}_j(\mathbf{q}) \dot{Q}_{j'}(-\mathbf{q}) + N_{jl}(\mathbf{q}) N_{j'l}^*(\mathbf{q}) \dot{Q}_j(\mathbf{q}) \dot{Q}_{j'}^*(\mathbf{q}) \right. \\ \left. + N_{jl}^*(\mathbf{q}) N_{j'l}(\mathbf{q}) \dot{Q}_j^*(\mathbf{q}) \dot{Q}_{j'}(\mathbf{q}) + N_{jl}^*(\mathbf{q}) N_{j'l}(-\mathbf{q}) \dot{Q}_j^*(\mathbf{q}) \dot{Q}_{j'}^*(-\mathbf{q}) \right].$$

Wegen der Orthonormalitätsbeziehung der Eigenvektoren $N_{jl}(\mathbf{q})$ der dynamischen Matrix Gl. (3.33) lässt sich nunmehr die Summe über alle Auslenkungskomponenten l ausführen, und man erhält

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \left[\dot{Q}_j(\mathbf{q}) \dot{Q}_j(-\mathbf{q}) + \dot{Q}_j(\mathbf{q}) \dot{Q}_j^*(\mathbf{q}) + \dot{Q}_j^*(\mathbf{q}) \dot{Q}_j(\mathbf{q}) + \dot{Q}_j^*(\mathbf{q}) \dot{Q}_j^*(-\mathbf{q}) \right],$$

woraus mit Hilfe der Gl. (3.35) und Gl. (3.27) das Ergebnis Gl. (3.38) folgt. ■

Für die potenzielle Energie V erhält man aus Gl. (3.37) durch Einsetzen von Gl. (3.36)

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \omega_j^2(\mathbf{q}) \left[Q_j(\mathbf{q}) Q_j(-\mathbf{q}) + 2Q_j(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}) + Q_j^*(\mathbf{q}) Q_j^*(-\mathbf{q}) \right]. \quad (3.39)$$

□ Zum Beweise setzen wir den Ausdruck für die Auslenkung der Gitterteilchen Gl. (3.36) ein

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}''}^G \sum_{l=1}^{3s} \sum_{\mathbf{R}'}^G \sum_{l'=1}^{3s} \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \sum_{\mathbf{q}'}^{\text{BZ}} \sum_{j'=1}^{3s} \frac{W_{\mathbf{R}''l, \mathbf{R}'l'}}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \\ \left[N_{jl}(\mathbf{q}) \exp \{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}''\} Q_j(\mathbf{q}) + N_{jl}^*(\mathbf{q}) \exp \{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}''\} Q_j^*(\mathbf{q}) \right] \\ \times \left[N_{j'l'}(\mathbf{q}') \exp \{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}'\} Q_{j'}(\mathbf{q}') + N_{j'l'}^*(\mathbf{q}') \exp \{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}'\} Q_{j'}^*(\mathbf{q}') \right].$$

Wir multiplizieren die vier Summanden jeweils mit

$$\exp \{i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')\} \exp \{ -i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')\} = 1,$$

und erhalten beim Ausführen der Summe über \mathbf{R}' wegen Gl. (3.24) und Gl. (3.19)

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}''}^G \sum_{l=1}^{3s} \sum_{l'=1}^{3s} \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \sum_{\mathbf{q}'}^{\text{BZ}} \sum_{j'=1}^{3s} \left[\right. \\ N_{jl}(\mathbf{q}) N_{j'l'}(\mathbf{q}') \exp \{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}''\} Q_j(\mathbf{q}) Q_{j'}(\mathbf{q}') D_W(\mathbf{q}') \\ + N_{jl}(\mathbf{q}) N_{j'l'}^*(\mathbf{q}') \exp \{i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}''\} Q_j(\mathbf{q}) Q_{j'}^*(\mathbf{q}') D_W(-\mathbf{q}') \\ + N_{jl}^*(\mathbf{q}) N_{j'l'}(\mathbf{q}') \exp \{ -i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}''\} Q_j^*(\mathbf{q}) Q_{j'}(\mathbf{q}') D_W(\mathbf{q}') \\ \left. + N_{jl}^*(\mathbf{q}) N_{j'l'}^*(\mathbf{q}') \exp \{ -i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}''\} Q_j^*(\mathbf{q}) Q_{j'}^*(\mathbf{q}') D_W(-\mathbf{q}') \right].$$

Wir führen die Summe über \mathbf{R}'' aus, und erhalten mit Hilfe der Orthonormalitätsrelationen der ebenen Wellen Gl. (3.31)

$$V = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3s} \sum_{l'=1}^{3s} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \sum_{j'=1}^{3s} \left[N_{jl}(\mathbf{q}) N_{j'l'}(-\mathbf{q}) Q_j(\mathbf{q}) Q_{j'}(-\mathbf{q}) D_W(-\mathbf{q}) \right. \\ + N_{jl}(\mathbf{q}) N_{j'l'}^*(\mathbf{q}) Q_j(\mathbf{q}) Q_{j'}^*(\mathbf{q}) D_W(-\mathbf{q}) \\ + N_{jl}^*(\mathbf{q}) N_{j'l'}(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}) Q_{j'}(\mathbf{q}) D_W(\mathbf{q}) \\ \left. + N_{jl}^*(\mathbf{q}) N_{j'l'}^*(-\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}) Q_{j'}^*(-\mathbf{q}) D_W(\mathbf{q}) \right].$$

Beim Ausführen der Summe über l beachten wir die Eigenwertgleichung der dynamischen Matrix Gl. (3.32) und erhalten

$$V = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3s} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \sum_{j'=1}^{3s} \omega_{j'}^2(\mathbf{q}) \left[N_{jl}(\mathbf{q}) N_{j'l}(-\mathbf{q}) Q_j(\mathbf{q}) Q_{j'}(-\mathbf{q}) \right. \\ \left. + N_{jl}(\mathbf{q}) N_{j'l}^*(\mathbf{q}) Q_j(\mathbf{q}) Q_{j'}^*(\mathbf{q}) \right. \\ \left. + N_{j'l}^*(\mathbf{q}) N_{j'l}(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}) Q_{j'}(\mathbf{q}) \right. \\ \left. + N_{j'l}^*(\mathbf{q}) N_{j'l}^*(-\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}) Q_{j'}^*(-\mathbf{q}) \right].$$

Schließlich führen wir die Summe über l aus und verwenden die Orthonormalitätsrelationen der Eigenvektoren der dynamischen Matrix Gl. (3.33) und erhalten

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \omega_j^2(\mathbf{q}) \left[Q_j(\mathbf{q}) Q_j(-\mathbf{q}) + Q_j(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}) + Q_j^*(\mathbf{q}) Q_j(\mathbf{q}) + Q_j^*(\mathbf{q}) Q_j^*(-\mathbf{q}) \right],$$

woraus unmittelbar die Gl. (3.39) folgt. ■

Damit erhält man für die Hamilton-Funktion Gl. (3.37) mit Gl. (3.38) und Gl. (3.39)

$$H = T + V = 2 \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \omega_j^2(\mathbf{q}) Q_j(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}) = 2 \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \omega_j^2(\mathbf{q}) |Q_j(\mathbf{q})|^2. \quad (3.40)$$

Wir zerlegen nun die komplexe Größe $Q_j(\mathbf{q})$ in ihren Real- und Imaginärteil, indem wir setzen

$$Q_j(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} q_j(\mathbf{q}) + i \frac{1}{2\omega_j(\mathbf{q})} p_j(\mathbf{q}) \quad (3.41)$$

mit reellen $q_j(\mathbf{q})$ und $p_j(\mathbf{q})$, und erhalten den Hamilton-Operator in der Form $3sN^3$ ungekoppelter harmonischer Schwingungen

$$H = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \left[\frac{1}{2} p_j^2(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \omega_j^2(\mathbf{q}) q_j^2(\mathbf{q}) \right]. \quad (3.42)$$

Damit ist der Hamilton-Operator Gl. (3.11) in eine Form gebracht, die der Translationssymmetrie des Kristalles entspricht, und die die diskreten Gitterschwingungsfrequenzen $\omega_j(\mathbf{q})$ enthält. Beim Übergang zur Quantenmechanik werden die Quantisierungsvorschriften für die kanonisch konjugierten Variablen $q_j(\mathbf{q})$ und $p_j(\mathbf{q})$ nach Gl. (3.13) angewendet, und für die entsprechenden selbstadjungierten Operatoren im Hilbert-Raum \mathcal{H}_G $\hat{q}_j(\mathbf{q})$ bzw. $\hat{p}_j(\mathbf{q})$ die Vertauschungsrelationen

$$[\hat{p}_j(\mathbf{q}), \hat{q}_{j'}(\mathbf{q}')] = \frac{\hbar}{i} \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \quad \text{und} \quad [\hat{q}_j(\mathbf{q}), \hat{q}_{j'}(\mathbf{q}')] = 0 = [\hat{p}_j(\mathbf{q}), \hat{p}_{j'}(\mathbf{q}')] \quad (3.43)$$

angesetzt. Der Hamilton-Operator lautet in Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $b_j^+(\mathbf{q})$ bzw. $b_j(\mathbf{q})$

$$H = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \left[\frac{1}{2} \hat{p}_j^2(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \omega_j^2(\mathbf{q}) \hat{q}_j^2(\mathbf{q}) \right] = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \left(b_j^+(\mathbf{q}) b_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right) \quad (3.44)$$

mit

$$\begin{aligned} b_j(\mathbf{q}) &= \sqrt{\frac{\omega_j(\mathbf{q})}{2\hbar}} \hat{q}_j(\mathbf{q}) + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_j(\mathbf{q})}} \hat{p}_j(\mathbf{q}) \\ b_j^+(\mathbf{q}) &= \sqrt{\frac{\omega_j(\mathbf{q})}{2\hbar}} \hat{q}_j(\mathbf{q}) - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_j(\mathbf{q})}} \hat{p}_j(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (3.45)$$

bzw.

$$\hat{q}_j(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{q})}} (b_j^+(\mathbf{q}) + b_j(\mathbf{q})) \quad \text{und} \quad \hat{p}_j(\mathbf{q}) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_j(\mathbf{q})}{2}} (b_j^+(\mathbf{q}) - b_j(\mathbf{q})), \quad (3.46)$$

und es folgen aus Gl. (3.43) die Vertauschungsrelationen

$$[b_j(\mathbf{q}), b_{j'}^+(\mathbf{q}')] = \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} 1 \quad \text{und} \quad [b_j(\mathbf{q}), b_{j'}(\mathbf{q}')] = 0 = [b_j^+(\mathbf{q}), b_{j'}^+(\mathbf{q}')].$$

Mit Hilfe der Gl. (3.46) lässt sich der Operator entsprechend Gl. (3.41) einführen

$$\begin{aligned} Q_j(\mathbf{q}) &\longrightarrow \hat{Q}_j(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \hat{q}_j(\mathbf{q}) + i\frac{1}{2\omega_j(\mathbf{q})} \hat{p}_j(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{q})}} b_j(\mathbf{q}) \\ Q_j^*(\mathbf{q}) &\longrightarrow \hat{Q}_j^+(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \hat{q}_j(\mathbf{q}) - i\frac{1}{2\omega_j(\mathbf{q})} \hat{p}_j(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{q})}} b_j^+(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (3.47)$$

und damit kann der Operator der Auslenkung der einzelnen Gitterteilchen $\hat{u}_{\mathbf{R}l}$ nach Gl. (3.36) durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausgedrückt werden

$$\begin{aligned} \hat{u}_{\mathbf{R}l} &= \frac{1}{\sqrt{M_l}} \frac{1}{\sqrt{N^3}} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{q})}} \left[N_{jl}(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} b_j(\mathbf{q}) + \right. \\ &\quad \left. + N_{jl}^*(\mathbf{q}) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} b_j^+(\mathbf{q}) \right]. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Ersetzt man beim zweiten Summanden \mathbf{q} durch $-\mathbf{q}$, d.h. summiert man rückwärts, beachtet $N_{jl}^*(-\mathbf{q}) = N_{jl}(\mathbf{q})$, sowie Gl. (3.24), so erhält man den Auslenkungsoperator der Gitterteilchen in der Form

$$\hat{u}_{\mathbf{R}l} = \frac{1}{\sqrt{N^3}} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M_l\omega_j(\mathbf{q})}} N_{jl}(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} \left(b_j(\mathbf{q}) + b_j^+(-\mathbf{q}) \right). \quad (3.49)$$

Die Gesamtenergie E der Phononen mit den Kreisfrequenzen $\omega_j(\mathbf{q})$ ist im Teilchenzahlformalismus durch die Eigenwerte des Hamilton-Operators Gl. (3.44) gegeben

$$E = \langle n_1(\mathbf{q}_1) \dots n_j(\mathbf{q}) \dots | H | n_1(\mathbf{q}_1) \dots n_j(\mathbf{q}) \dots \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \left(n_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right), \quad (3.50)$$

wobei die Summe über die N^3 Ausbreitungsvektoren in der Brillouin-Zone auszuführen ist, und s die Anzahl der Atome in der Elementarzelle angibt. Der Zustandsvektor $|n_1(\mathbf{q}_1) \dots n_j(\mathbf{q}_j) \dots\rangle$ wird dabei durch $3sN^3$ natürliche Zahlen $n_j(\mathbf{q}) = 0, 1, 2, \dots$ festgelegt und N^3 gibt die Anzahl der Elementarzellen im Grundgebiet an.

Die Schwingungen der Gitterteilchen sind durch die Phononen mit Gitterfluktuationen verknüpft, die wegen der Nullpunktsenergie der Oszillatoren auch im Grundzustand bei der

Temperatur $T = 0$ K nicht verschwinden. Wir kennzeichnen die Zustände in der abgekürzten Form $|n\rangle = |n_1(\mathbf{q}_1) \dots n_j(\mathbf{q}) \dots\rangle$, und erhalten für den Mittelwert der Auslenkungen eines Atoms aus seiner Ruhelage nach Gl. (3.49)

$$\langle n | \hat{u}_{\mathbf{R}l} | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{N^3}} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{q})}} A_j(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}\} \langle n | b_j(\mathbf{q}) + b_j^\dagger(-\mathbf{q}) | n \rangle = 0, \quad (3.51)$$

weil für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\langle n | b_j(\mathbf{q}) | n \rangle = 0$ und $\langle n | b_j^\dagger(-\mathbf{q}) | n \rangle = 0$ gilt. Die Gitterfluktuationen ergeben sich aber aus der Streuung σ der Auslenkungen

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \langle n | (\hat{u}_{\mathbf{R}l} - \langle n | \hat{u}_{\mathbf{R}l} | n \rangle)^2 | n \rangle = \langle n | \hat{u}_{\mathbf{R}l}^2 | n \rangle \\ &= \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \frac{\hbar}{M_l \omega_j(\mathbf{q})} |N_{jl}(\mathbf{q})|^2 (n_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}), \end{aligned} \quad (3.52)$$

die auch für den Grundzustand oder Vakuumzustand $|0\rangle = |0 \dots 0 \dots\rangle$ nicht verschwinden.

□ Zum Beweise wird Gl. (3.49) eingesetzt und Gl. (3.24) verwendet

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{u}_{\mathbf{R}l}^2 | n \rangle &= \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \sum_{\mathbf{q}'}^{\text{BZ}} \sum_{j'=1}^{3s} \frac{\hbar A_{jl}(\mathbf{q}) A_{j'l}(\mathbf{q}')}{2\sqrt{\omega_j(\mathbf{q})\omega_{j'}(\mathbf{q}')}} \exp\{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}\} \\ &\quad \times \langle n | (b_j(\mathbf{q}) + b_j^\dagger(-\mathbf{q}))(b_{j'}(\mathbf{q}') + b_{j'}^\dagger(-\mathbf{q}')) | n \rangle \end{aligned}$$

Wegen $\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'}$ müssen die Teilchenzahlen $n_j(\mathbf{q})$ erhalten bleiben und der Ausdruck

$$\langle n | (b_j(\mathbf{q}) + b_j^\dagger(-\mathbf{q}))(b_{j'}(\mathbf{q}') + b_{j'}^\dagger(-\mathbf{q}')) | n \rangle = \langle n | b_j(\mathbf{q})b_{j'}^\dagger(-\mathbf{q}') + b_j^\dagger(-\mathbf{q})b_{j'}(\mathbf{q}') | n \rangle$$

ist nur für $j = j'$ und $\mathbf{q} = -\mathbf{q}'$ von Null verschieden, und es folgt mit Rücksicht auf Gl. (3.24)

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{u}_{\mathbf{R}l}^2 | n \rangle &= \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \frac{\hbar N_{jl}(\mathbf{q}) N_{jl}(-\mathbf{q})}{2M_l \omega_j(\mathbf{q})} \langle n | 2b_j^\dagger(\mathbf{q})b_j(\mathbf{q}) + 1 | n \rangle \\ &= \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \frac{\hbar}{2M_l \omega_j(\mathbf{q})} |N_{jl}(\mathbf{q})|^2 (2n_j(\mathbf{q}) + 1) \\ &= \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \frac{\hbar}{M_l \omega_j(\mathbf{q})} |N_{jl}(\mathbf{q})|^2 (n_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}), \end{aligned}$$

wobei die Vertauschungsrelation $b_j(\mathbf{q})b_j^\dagger(\mathbf{q}) = b_j^\dagger(\mathbf{q})b_j(\mathbf{q}) + 1$ der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren verwendet wurde. ■

Wenn die Phononen mit anderen Teilchen oder Quasiteilchen im Kristall in Wechselwirkung treten, können sich die Beziehungen Gl. (3.51) und Gl. (3.52) auch ändern. Bei Einstrahlung von Licht auf die Oberfläche von Halbleitern z.B., können dort elastische Wellen erzeugt werden, sodass die mittlere Auslenkung dem Wellenzug entsprechend zeitabhängig ist, was durch eine zeitabhängige Superposition von verschiedenen Besetzungszuständen dargestellt werden kann.

3.4 Phonon-Phonon-Wechselwirkung

Bisher wurden die elastischen Schwingungen der Gitterteilchen in harmonischer Näherung in ein System ungekoppelter harmonischer Oszillatoren umgerechnet, deren Quantisierung ein

äquidistantes Energiespektrum für jede der diskreten Schwingungsfrequenzen liefert. Von einer Darstellung der untereinander stark gekoppelten Schwingungen der Gitterteilchen wird dabei zu einer Beschreibung von kollektiven Anregungen aller Gitterteilchen übergegangen. Die Quantisierung dieser Anregungen in harmonischer Näherung führt zu einem Bild wechselwirkungsfreier Quasiteilchen oder Phononen. Während also die dominierenden harmonischen Kräfte zwischen den Gitterteilchen im Phononenbild bereits enthalten sind, erzeugen die anharmonischen Korrekturen dieser Kräfte eine schwache Wechselwirkung der Phononen untereinander. Darüber hinaus lässt sich die Wechselwirkung der Gitterschwingungen mit den Kristallelektronen, Photonen, Neutronen oder anderen kollektiven Anregungen im Kristall in einfacher und anschaulicher Weise durch die Phononen als Quasiteilchen ausdrücken.

Bei der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Quantisierung der Gitterschwingungen in Form von $3sN^3$ ungekoppelten harmonischen Oszillatoren mit jeweils äquidistanten Energieniveaus, ergibt sich die Gesamtenergie aller Gitterschwingungen gemäß Gl. (3.50). Die Schwingungsfrequenzen sind in der Brillouin-Zone praktisch kontinuierlich verteilt, für einen einzelnen harmonischen Oszillator lässt sich die Energie jedoch nur in ganzzahligen Vielfachen von $\hbar\omega_j(\mathbf{q})$ zu- oder abführen, was mit Hilfe des Begriffes Phonon beschrieben wird. Darunter versteht man ein Quasiteilchen der Energie $\hbar\omega_j(\mathbf{q})$ und dem Impuls $\hbar\mathbf{q}$, das eine kollektive Anregung von Gitterschwingungen ist. Wie hilfreich der Begriff des Phonons ist, zeigt sich nicht nur bei der Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Gitterschwingungen und anderen Teilchen in Form von elastischen Stößen des Quasiteilchens Phonon mit Elektronen, Photonen und Neutronen, sondern auch in der Behandlung der anharmonischen Effekte der zwischenatomaren Kräfte in Form einer Phonon-Phonon-Wechselwirkung als Stoßprozesse der Phononen untereinander.

In der harmonischen Näherung der Gitterschwingungen wird das Potential Gl. (3.2) des Hamilton-Operators der Gitterteilchen Gl. (3.1) nach dem quadratischen Glied abgebrochen, vergl. Gl. (3.3). Die höheren anharmonischen Terme, die unter anderem zur Erklärung der Wärmeleitung erforderlich sind, sollen hier mit Hilfe der Störungstheorie berücksichtigt werden. Dazu bezeichnen wir den Hamilton-Operator der harmonischen Schwingungen in der Form Gl. (3.44) als 0. Näherung

$$H_0 = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \hbar\omega_j(\mathbf{q}) (b_j^+(\mathbf{q})b_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}), \quad (3.53)$$

und schreiben für die anharmonischen Terme die dritte Ordnung des Potentials Gl. (3.2) als Störoperator

$$H_1 = \frac{1}{3!} \sum_{j,k,l}^{1,\dots,3s} \Phi_{jkl} X_j X_k X_l \quad \text{mit} \quad \Phi_{jkl} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial X_j \partial X_k \partial X_l} \right)_{X=0}.$$

Werden wie in Abschnitt 3.3, die Gitterteilchen durch ihre Elementarzelle am Ort \mathbf{R} und ihre Koordinaten innerhalb durch $l = 1, 2, \dots, 3s$ ausgedrückt (s ist die Anzahl der Gitterteilchen in einer Elementarzelle), so schreibt sich H_1 entsprechend dem harmonischen Term Gl. (3.18) in der Form

$$H_1 = \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}''}^G \sum_{l, l', l''}^{1,\dots,3s} \Psi_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\mathbf{R}''}^{l'l''} \hat{u}_{\mathbf{R}l} \hat{u}_{\mathbf{R}'l'} \hat{u}_{\mathbf{R}''l''} \quad \text{mit} \quad \Psi_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\mathbf{R}''}^{l'l''} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial u_{\mathbf{R}l} \partial u_{\mathbf{R}'l'} \partial u_{\mathbf{R}''l''}} \right),$$

wobei die Auslenkungsoperatoren der Gitterteilchen $u_{\mathbf{R}l}$ gleich als Operatoren im Fock-Raum $\hat{u}_{\mathbf{R}l}$ nach Gl. (3.49) ausgedrückt wurden. Die Summen über die Gittervektoren \mathbf{R} werden jeweils über das Grundgebiet G ausgeführt. Einsetzen liefert daher den Störoperator im Fock-Raum

$$\begin{aligned} H_1 = & \frac{1}{3!} \left(\frac{\hbar}{2N^3} \right)^{3/2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}''}^G \sum_{l, l', l''}^{1,\dots,3s} \Psi_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\mathbf{R}''}^{l'l''} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}''}^{\text{BZ}} \sum_{j, j', j''}^{1,\dots,3s} \frac{A_{jl}(\mathbf{q}) A_{j'l'}(\mathbf{q}') A_{j''l''}(\mathbf{q}'')}{\sqrt{\omega_j(\mathbf{q}) \omega_{j'}(\mathbf{q}') \omega_{j''}(\mathbf{q}'')}} \\ & \times \exp \{ i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}' + \mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}'') \} \\ & \times (b_j(\mathbf{q}) + b_j^+(-\mathbf{q})) (b_{j'}(\mathbf{q}') + b_{j'}^+(-\mathbf{q}')) (b_{j''}(\mathbf{q}'') + b_{j''}^+(-\mathbf{q}'')). \end{aligned} \quad (3.54)$$

Zur Anwendung der Störungstheorie 1. Ordnung, verwenden wir die Teilchenzahlzustände der 0. Näherung $|n\rangle = |n_1(\mathbf{q}_1), \dots, n_j(\mathbf{q}), \dots\rangle$ und die Energie ist in 0. Näherung gegeben durch Gl. (3.50)

$$E_n = \langle n | H_0 | n \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) (n_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}). \quad (3.50)$$

Wir berechnen die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit W_{ae} für einen Übergang vom Anfangszustand $|n^a\rangle$ in einen Endzustand $|n^e\rangle$ mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie mit der Störung H_1 nach der Goldenen Regel der Quantenmechanik

$$W_{ae} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n^e | H_1 | n^a \rangle|^2 \delta(|E_{n^e} - E_{n^a}|).$$

Die Teilchenzahlzustände sind orthogonal und normiert

$$\langle n | n' \rangle = \delta_{n_1(\mathbf{q}_1) n'_1(\mathbf{q}_1)} \cdots \delta_{n_j(\mathbf{q}) n'_j(\mathbf{q})} \cdots,$$

und man erkennt aus der Form des Störoperators Gl. (3.54) und dem Energiesatz $E_{n^e} = E_{n^a}$, dass Operatoren der Form

$$b_j(\mathbf{q}) b_{j'}(\mathbf{q}') b_{j''}(\mathbf{q}'') \quad \text{und} \quad b_j^+(\mathbf{q}) b_{j'}^+(\mathbf{q}') b_{j''}^+(\mathbf{q}'')$$

keinen Beitrag zur Übergangswahrscheinlichkeit liefern, und es nur die beiden Prozesse

$$b_j(\mathbf{q}) b_{j'}^+(\mathbf{q}') b_{j''}^+(\mathbf{q}'') \quad \text{und} \quad b_j^+(\mathbf{q}) b_{j'}(\mathbf{q}') b_{j''}(\mathbf{q}'')$$

geben kann, bei denen entweder ein Phonon vernichtet und zwei erzeugt werden, oder zwei vernichtet und eins erzeugt wird:

$$\begin{aligned} n_j^e(\mathbf{q}) &= n_j^a(\mathbf{q}) - 1 & n_j^e(\mathbf{q}) &= n_j^a(\mathbf{q}) + 1 \\ n_{j'}^e(\mathbf{q}') &= n_{j'}^a(\mathbf{q}') + 1 & \text{bzw.} & & n_{j'}^e(\mathbf{q}') &= n_{j'}^a(\mathbf{q}') - 1 \\ n_{j''}^e(\mathbf{q}'') &= n_{j''}^a(\mathbf{q}'') + 1 & n_{j''}^e(\mathbf{q}'') &= n_{j''}^a(\mathbf{q}'') - 1. \end{aligned}$$

Für die beiden Prozesse gilt dann nach der Goldenen Regel der Energiesatz $E_{n^a} = E_{n^e}$ oder nach Gl. (3.50)

$$\hbar \omega_j(\mathbf{q}) = \hbar \omega_{j'}(\mathbf{q}') + \hbar \omega_{j''}(\mathbf{q}''). \quad (3.55)$$

Ordnet man jedem Phonon als Quasiteilchen außer der Energie $\hbar \omega_j(\mathbf{q})$ auch einen Quasiimpuls $\hbar \mathbf{q}$ zu, so lässt sich aus Gl. (3.54) zeigen, dass für die beiden Prozesse auch der Impulssatz

$$\hbar \mathbf{q} = \hbar \mathbf{q}' + \hbar \mathbf{q}'' + \hbar \mathbf{G} \quad (3.56)$$

gelten muss, wobei \mathbf{G} einen reziproken Gittervektor bezeichnet. Ist speziell $\mathbf{G} = 0$, so spricht man von Normalprozessen, sonst von Umklappprozessen.

- Zum Beweise beachtet man, dass sowohl H_1 als auch $\Psi_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\mathbf{R}''}^{ll''}$ in Gl. (3.54) gegenüber einer Verschiebung um einen beliebigen Gittervektor invariant sein müssen. Dann ist

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}''}^G \Psi_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\mathbf{R}''}^{ll''} \exp \{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}' + \mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}'')\} \\ &= \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}''}^G \Psi_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\mathbf{R}''}^{ll''} \exp \{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') \cdot \mathbf{R}\} \exp \{i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R}) + i\mathbf{q}'' \cdot (\mathbf{R}'' - \mathbf{R})\}, \end{aligned}$$

und die Summe über \mathbf{R} kann wegen $\Psi_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\mathbf{R}''}^{ll''} = \Psi_{0\mathbf{R}'-\mathbf{R}\mathbf{R}''-\mathbf{R}}^{ll''}$ getrennt ausgeführt werden. Wegen Gl. (3.31) und Gl. (1.4) gilt

$$\sum_{\mathbf{R}}^G \exp \{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}\} = \begin{cases} N^3 & \text{für } \mathbf{Q} = \mathbf{G} \\ 0 & \text{für } \mathbf{Q} \neq \mathbf{G}, \end{cases}$$

und man erhält mit $\mathbf{Q} = \mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}''$ den obigen Impulssatz. ■

Bei der Phonon-Phonon-Wechselwirkung können also die Phononen als Quasiteilchen behandelt werden, die untereinander Stoßprozesse ausführen, bei denen ähnlich wie in der klassischen Mechanik Energie- und Impulssatz gelten müssen. Zusätzlich gibt es jedoch auch Umklappprozesse mit $\mathbf{G} \neq 0$ in Gl. (3.56), bei denen die Summe der Impulse der beiden vernichteten Phononen $\hbar\mathbf{q}' + \hbar\mathbf{q}''$ eine andere Richtung und einen anderen Betrag haben kann, als der Impuls $\hbar\mathbf{q}$ des erzeugten Phonons. Der Vektor des reziproken Gitters \mathbf{G} tritt auf, wenn die Summe der beiden Vektoren $\mathbf{q}' + \mathbf{q}''$ einen Vektor außerhalb der Brillouin-Zone ergibt, \mathbf{q} aber innerhalb liegen soll. Anschaulich entspricht das einer Bragg-Reflexion des Phonons am Kristallgitter. Ähnliche Beziehungen gelten auch für Vier-Phononen-Prozesse in höherer Näherung. Solche Umklappprozesse bestimmen die Wärmeleitfähigkeit, bei der die Wärmeenergie ja nicht mit Schallgeschwindigkeit durch den Kristall transportiert wird, sondern sich – analog der Wärmeleitung in Gasen – durch Stoßprozesse ausbreitet.

Aufgrund der unterschiedlichen Form der Dispersionskurven akustischer und optischer Phononen, können zur Erfüllung von Energie- und Impulssatz Gl. (3.55) und Gl. (3.56) nicht alle drei Phononen zum selben Dispersionszweig gehören. Bei der Wechselwirkung zwischen drei akustischen Phononen des longitudinalen Zweiges LA bzw. der transversalen Zweige TA gibt es die beiden Möglichkeiten

$$\text{TA} + \text{LA} = \text{LA} \quad \text{als Normalprozess} \quad \text{und} \quad \text{TA} + \text{TA} = \text{LA} \quad \text{als Umklappprozess.}$$

Bei der Drei-Teilchen-Wechselwirkung zwischen akustischen und optischen Phononen gibt es nur die Möglichkeit, dass zwei akustische Phononen ein optisches ergeben, und umgekehrt ein optisches Phonon in zwei akustische zerfällt. Während der erste Prozess bei höheren Temperaturen wichtig wird, führt der zweite zu einer endlichen Lebensdauer optischer Phononen.

Die zeitabhängigen Prozesse der Phonon-Phonon-Wechselwirkung werden am einfachsten im Heisenberg-Bild mit zeitabhängigen Operatoren beschrieben. Die zeitabhängigen Erwartungswerte ergeben sich bei zeitunabhängigen Zuständen aus der Zeitabhängigkeit der sogenannten Heisenberg-Operatoren A_H mit Hilfe eines zeitunabhängigen Hamilton-Operators H durch die Differenzialgleichung

$$\frac{dA_H}{dt} = \frac{i}{\hbar}[H, A_H],$$

wenn der Operator der Observablen A_H nicht explizit von der Zeit abhängt. In unserem Fall sind der Hamilton-Operator $H = H_0 + H_1$, sowie die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren nicht explizit von der Zeit abhängig, und es gilt

$$\frac{d}{dt}b_j^+(\mathbf{q}) = \frac{i}{\hbar}[H_0 + H_1, b_j^+(\mathbf{q})] \quad \text{und} \quad \frac{d}{dt}b_j(\mathbf{q}) = \frac{i}{\hbar}[H_0 + H_1, b_j(\mathbf{q})]. \quad (3.57)$$

Beachtet man die Vertauschungsrelationen

$$[b_j(\mathbf{q}), b_{j'}^+(\mathbf{q}')] = \delta_{jj'}\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}1 \quad ; \quad [b_j(\mathbf{q}), b_{j'}(\mathbf{q}')] = 0 = [b_j^+(\mathbf{q}), b_{j'}^+(\mathbf{q}')], \quad (3.58)$$

so erhält man mit H_0 aus Gl. (3.53) wegen $\omega_j(-\mathbf{q}) = \omega_j(\mathbf{q})$

$$[H_0, b_j^+(-\mathbf{q})] = \hbar\omega_j(\mathbf{q})b_j^+(-\mathbf{q}) \quad \text{und} \quad [H_0, b_j(\mathbf{q})] = -\hbar\omega_j(\mathbf{q})b_j(\mathbf{q}).$$

Ohne die durch H_1 beschriebene Phonon-Phonon-Wechselwirkung ist die Zeitabhängigkeit von $b_j^+(-\mathbf{q})$ und $b_j(\mathbf{q})$ nur durch einen Phasenfaktor $\exp\{\pm i\omega_j(\mathbf{q})t\}$ gegeben. Zur Bestimmung des Zerfalls etwa eines optischen Phonons $\omega_j(\mathbf{q})$, muss also H_1 berücksichtigt werden, und man erhält mit Hilfe von Gl. (3.54) wegen $\omega_j(-\mathbf{q}) = \omega_j(\mathbf{q})$ für einen Normalprozess

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}b_j^+(-\mathbf{q}) &= i\omega_j(\mathbf{q})b_j^+(-\mathbf{q}) + \frac{i}{\hbar} \frac{3}{3!} \left(\frac{\hbar}{2N^3}\right)^{3/2} N^3 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}''}^G \sum_{l, l', l''}^{1\dots 3s} \Psi_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\mathbf{R}''}^{ll'l''} \\ &\times \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''}^{\text{BZ}} \sum_{j', j''}^{1\dots 3s} \frac{A_{jl}(\mathbf{q})A_{j'l'}(\mathbf{q}')A_{j''l''}(\mathbf{q}'')}{\sqrt{\omega_j(\mathbf{q})\omega_{j'}(\mathbf{q}')\omega_{j''}(\mathbf{q}'')}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'+\mathbf{q}''} \\ &\times (b_{j'}(\mathbf{q}') + b_{j'}^+(-\mathbf{q}'))(b_{j''}(\mathbf{q}'') + b_{j''}^+(-\mathbf{q}'')), \end{aligned}$$

wobei $b_{j'}^+(-\mathbf{q}')$, $b_{j'}(\mathbf{q}')$ und $b_{j''}^+(-\mathbf{q}'')$, $b_{j''}(\mathbf{q}'')$ Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von akustischen Phononen sind, d.h. es gilt $j \neq j'$ und $j \neq j''$, weil j ein optisches Phonon bezeichnen soll.

Der Zerfall eines optischen Phonons wird also vom zweiten Term mit Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der beiden akustischen Phononen bestimmt. Bei der Berechnung der zeitlichen Ableitung von Produkten von Operatoren

$$\frac{d}{dt}(b_{j'}^+(-\mathbf{q}')b_{j''}^+(-\mathbf{q}'')) \quad \text{bzw.} \quad \frac{d}{dt}(b_{j'}^+(-\mathbf{q}')b_{j''}(\mathbf{q}'')) \quad \text{usw.}$$

treten jedoch Summen mit jeweils drei Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren auf. Dies führt zu immer höheren Produkten. Zu einem geschlossenen, lösbaeren Gleichungssystem kommt man also nur mit Hilfe von Näherungsannahmen, die speziellen physikalischen Modellvorstellungen entnommen werden.

3.5 Wärmekapazität

Zur Behandlung der temperaturabhängigen Eigenschaften der Gitterschwingungen bestimmen wir für endliche Temperaturen $T > 0$ K die Anregung der verschiedenen Phononenenergien im thermodynamischen Gleichgewicht. Dazu schreiben wir die Energien aller Phononen Gl. (3.50) der Einfachheit halber in der Form Gl. (3.17)

$$E_{n_1 n_2 \dots n_{3M}}^{\text{Gitter}} = \sum_{k=1}^{3M} \hbar \omega_k (n_k + \frac{1}{2}) \quad \text{mit} \quad n_k = 0, 1, 2, \dots \quad (3.59)$$

und berechnen die innere Energie der Gitterschwingungen mit Hilfe einer quantenmechanischen kanonischen Gesamtheit nach Gl. (2.32)

$$U^{\text{Gitter}}(T, V) = \frac{\sum_{\mu} E_{0\mu}^{\text{Gitter}} \exp\left\{-\frac{E_{0\mu}^{\text{Gitter}}}{k_B T}\right\}}{\sum_{\mu} \exp\left\{-\frac{E_{0\mu}^{\text{Gitter}}}{k_B T}\right\}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \{Z^{\text{Gitter}}(T, V)\}$$

mit $\beta = 1/k_B T$, wobei k_B die Boltzmannkonstante bezeichnet, und der Zustandssumme der Gitterschwingungen

$$Z^{\text{Gitter}}(T, V) = \sum_{\mu} \exp\left\{-\frac{E_{0\mu}^{\text{Gitter}}}{k_B T}\right\} = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3M}}^{0, 1, 2, \dots, \infty} \exp\left\{-\beta \sum_{k=1}^{3M} \hbar \omega_k (n_k + \frac{1}{2})\right\}. \quad (3.60)$$

Ausrechnen ergibt

$$\begin{aligned} U^{\text{Gitter}}(T, V) &= \sum_{k=1}^{3M} \hbar \omega_k \left[\frac{1}{\exp\left\{\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}\right\} - 1} + \frac{1}{2} \right] \\ &= \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \left[\frac{1}{\exp\left\{\frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{k_B T}\right\} - 1} + \frac{1}{2} \right], \end{aligned} \quad (3.61)$$

was man auch in Form einer Bose-Verteilung

$$f_B(E, T) = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E}{k_B T}\right\} - 1} \quad (3.62)$$

für die mittlere Besetzungszahl der Energieniveaus Gl. (3.59) $\bar{n}_j(\mathbf{q}) = f_B(\hbar \omega_j(\mathbf{q}), T)$ schreiben kann

$$U^{\text{Gitter}}(T, V) = \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) (\bar{n}_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}). \quad (3.63)$$

□ Zum Beweise berechnen wir die Zustandssumme Gl. (3.60)

$$\begin{aligned}
Z^{\text{Gitter}} &= \sum_{n_1 n_2 \dots n_{3M}}^{0,1,2,\dots,\infty} \exp \left\{ - \sum_{k=1}^{3M} \beta \hbar \omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \right\} \\
&= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3M}=0}^{\infty} \prod_{k=1}^{3M} \exp \{ -\beta \hbar \omega_k n_k \} \exp \left\{ -\beta \frac{\hbar \omega_k}{2} \right\} \\
&= \prod_{k=1}^{3M} \left[\sum_{n_k=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{x_k}{2} \right\} \exp \{ -n_k x_k \} \right] \\
&= \prod_{k=1}^{3M} \left[\exp \left\{ -\frac{x_k}{2} \right\} \sum_{n_k=0}^{\infty} \left[\exp \{ -x_k \} \right]^{n_k} \right] \\
&= \prod_{k=1}^{3M} \exp \left\{ -\frac{x_k}{2} \right\} \frac{1}{1 - \exp \{ -x_k \}},
\end{aligned}$$

wobei zur Abkürzung $x_k = \beta \hbar \omega_k = \frac{\hbar \omega_k}{k_B T}$ gesetzt wurde. Daraus folgt

$$\frac{F^{\text{Gitter}}(T, V)}{k_B T} = - \ln \{ Z^{\text{Gitter}} \} = \sum_{k=1}^{3M} \left[\frac{x_k}{2} + \ln (1 - \exp \{ -x_k \}) \right]$$

und man erhält wegen $\frac{\partial x_k}{\partial \beta} = \hbar \omega_k$ das Ergebnis

$$\begin{aligned}
U^{\text{Gitter}} &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \{ Z^{\text{Gitter}} \} = \sum_{k=1}^{3M} \left[\frac{\hbar \omega_k}{2} + \frac{\hbar \omega_k \exp \{ -x_k \}}{1 - \exp \{ -x_k \}} \right] \\
&= \sum_{k=1}^{3M} \hbar \omega_k \left[\frac{1}{\exp \left\{ \frac{\hbar \omega_k}{k_B T} \right\} - 1} + \frac{1}{2} \right]. \quad \blacksquare
\end{aligned}$$

Die innere Energie U ergibt sich aus der praktisch von der Temperatur unabhängigen inneren Energie der Kristallelektronen und die der Gitterschwingungen Gl. (3.63) zu

$$U(T, V) = E_0^{\text{Elektr}}(V) + k_B T \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} x_j(\mathbf{q}) \left[\frac{1}{\exp \{ x_j(\mathbf{q}) \} - 1} + \frac{1}{2} \right], \quad (3.64)$$

wobei $x_j(\mathbf{q}) = \frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{k_B T}$ gesetzt wurde. Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen erhält man daraus zu

$$C_V(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k_B \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \frac{x_j^2(\mathbf{q}) \exp \{ x_j(\mathbf{q}) \}}{(\exp \{ x_j(\mathbf{q}) \} - 1)^2}, \quad (3.65)$$

die sich hier auf die Stoffmenge bezieht, die sich im Grundgebiet mit sN^3 Atomen befindet. Die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck C_p und bei konstantem Volumen C_V unterscheiden sich bei Festkörpern nur wenig, denn es gilt nach Gl. (2.35), (2.36) und (2.40)

$$\begin{aligned}
C_p - C_V &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\
&= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \alpha^2 B V.
\end{aligned} \quad (3.66)$$

Wegen der Kleinheit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , lässt sich $C_p - V_V \ll C_p$ auf diese Weise sowohl experimentell als auch theoretisch bestimmen. Für Silicium bei der Temperatur $T = 273 \text{ K}$ gilt z.B. $C_p = 19,40 \text{ JK}^{-1}\text{Mol}^{-1}$, $\alpha = 7,68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $B = 0,99 \text{ Mb}$, $V = 1,206 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ Mol}^{-1}$, sodass man $(C_p - C_V)/C_p \approx 10^{-13}$ erhält. Zum Vergleich dazu gilt bei mehratomigen idealen Gasen $(C_p - C_V)/C_p = 1 - C_V/C_p = 1 - 1/1,4 = 0,3$.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität nach Gl. (3.65), so folgt für $T \rightarrow \infty$ bzw. $x_j(\mathbf{q}) = \hbar\omega_j(\mathbf{q})/k_B T \rightarrow 0$ für die Wärmekapazität $C_V \rightarrow 3sN^3 k_B$. Für die Molwärme erhält man für $sN^3 = L$ Atome also das Dulong-Petit-Gesetz:

$$C_V \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 3R, \quad (3.67)$$

wobei $R = Lk_B$ die Gaskonstante und L die Avogadro-Konstante (Loschmidt-Zahl) bezeichnen.

Da bei Festkörpern die Phononenfrequenzen praktisch kontinuierlich verteilt sind, kann die Wärmekapazität Gl. (3.65) auch in Form eines Integrals geschrieben werden, wobei über die Phononenenergie E mit der Phononenzustandsdichte $g(E)$ integriert wird, und f eine gegebene Funktion darstellt:

$$\sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} f\left(\frac{\hbar\omega_j(\mathbf{q})}{k_B T}\right) = \int f\left(\frac{E}{k_B T}\right) g(E) dE \quad \text{mit} \quad \int g(E) dE = 3sN^3. \quad (3.68)$$

Speziell für akustische Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone gilt $E = \hbar\omega_j(\mathbf{q}) = \hbar v q$ mit $q = |\mathbf{q}|$ und der Schallgeschwindigkeit v . Bei einer Integration über alle Ausbreitungsvektoren \mathbf{q} hat man in diesem Fall

$$\int f\left(\frac{\hbar v q}{k_B T}\right) d^3 q = \int 4\pi q^2 f\left(\frac{\hbar v q}{k_B T}\right) dq = \frac{4\pi}{\hbar^3 v^3} \int E^2 f\left(\frac{E}{k_B T}\right) dE. \quad (3.69)$$

In der Debye-Näherung wird deshalb für alle Phononen der Ansatz $g(E) = cE^2$ verwendet und die Unbekannte c aus der Bedingung

$$\int_0^{k_B \Theta} g(E) dE = 3sN^3 \quad \text{oder} \quad c = \frac{9sN^3}{k_B^3 \Theta^3} \quad \text{bzw.} \quad g(E) = \frac{9sN^3}{k_B^3 \Theta^3} E^2 \quad (3.70)$$

bestimmt, wobei die Integration bei der Debye-Temperatur Θ abgebrochen wird, d.h. $g(E) = 0$ für $E > k_B \Theta$ gesetzt wird. Damit kann die Wärmekapazität aus der inneren Energie gemäß Gl. (3.64) berechnet werden: ($z = E/k_B T$)

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = k_B T \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^3 x_j(\mathbf{q}) \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\exp\{x_j(\mathbf{q})\} - 1}\right) \\ &= \int_0^{k_B \Theta} E g(E) \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\exp\{E/k_B T\} - 1}\right) dE \\ &= -k_B^2 T \int_0^{\Theta/T} g(k_B T z) z^2 \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\exp\{z\} - 1}\right) dz \\ &= -9sN^3 k_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} z^4 \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\exp\{z\} - 1}\right) dz \\ &= 9sN^3 k_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \left[-\left(\frac{\Theta}{T}\right)^4 \frac{1}{\exp\{\Theta/T\} - 1} + 4 \int_0^{\Theta/T} \frac{z^3 dz}{\exp\{z\} - 1} \right]. \end{aligned} \quad (3.71)$$

Für tiefe Temperaturen $T \ll \Theta$ (Θ liegt in der Größenordnung 10^2 bis 10^3 K) kann der erste Term vernachlässigt und das Integral bis unendlich ausgedehnt werden¹. Man erhält bei $sN^3 = L$

¹ Es ist $\int_0^\infty \frac{z^3 dz}{\exp\{z\} - 1} = \frac{\pi^4}{15}$.

Atomen für die Molwärme das Debye-Gesetz mit der Gaskonstanten $R = Lk_B$

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3. \quad (3.72)$$

In Debye-Näherung lässt sich die Nullpunktsschwingungsenergie $U^{\text{Gitter}}(T = 0, V)$ durch die Debye-Temperatur ausdrücken:

$$\begin{aligned} U^{\text{Gitter}}(T = 0, V) &= \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \int_0^{k_B \Theta} g(E) E dE \\ &= \frac{9sN^3}{2k_B^3 \Theta^3} \int_0^{k_B \Theta} E^3 dE = \frac{9}{8} sN^3 k_B \Theta \end{aligned} \quad (3.73)$$

und bezogen auf 1 Mol erhält man für die innere Energie bei $T = 0$ K in Debye-Näherung:

$$U(T = 0, V) = U_0^{\text{Elektr}}(V) + \frac{9}{8} R \Theta(V), \quad (3.74)$$

wobei auch die Nullpunktsschwingungsenergie über Θ vom Volumen abhängt. Näherungsweise kann man die Volumenabhängigkeit der Debye-Temperatur durch den Grüneisen-Parameter γ beschreiben:

$$\frac{d\Theta}{dV} = -\gamma \frac{\Theta}{V}, \quad (3.75)$$

der z.B. für Silicium bei Zimmertemperatur $T = 300$ K den Wert $\gamma = 0,44$ hat, jedoch noch von der Temperatur abhängt.

3.6 Elastische Eigenschaften

In der Elastizitätstheorie deformierbarer homogener Körper sei $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ der infinitesimale Verschiebungsvektor an der Stelle $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$. Dieses Verschiebungsfeld wird im rotationsfreien und linearen Fall für infinitesimale Verschiebungen in der Form

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \underline{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} \quad \text{mit} \quad \underline{\varepsilon} = (\varepsilon_{ik}) \quad \text{und} \quad \varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s_k}{\partial x_i} + \frac{\partial s_i}{\partial x_k} \right)$$

mit dem symmetrischen Deformationstensor $\underline{\varepsilon} = (\varepsilon_{ik})$ angesetzt. Mit den Deformationen sind Spannungen verknüpft, die durch den symmetrischen Spannungstensor beschrieben werden

$$\underline{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}.$$

Der Einfachheit halber werden die Komponenten des Deformationstensors und des Spannungstensors durchnummeriert

$$\begin{array}{cccccc} \varepsilon_1 = \varepsilon_{11} & ; & \varepsilon_2 = \varepsilon_{22} & ; & \varepsilon_3 = \varepsilon_{33} & ; & \varepsilon_4 = \varepsilon_{23} & ; & \varepsilon_5 = \varepsilon_{31} & ; & \varepsilon_6 = \varepsilon_{12} \\ \sigma_1 = \sigma_{11} & ; & \sigma_2 = \sigma_{22} & ; & \sigma_3 = \sigma_{33} & ; & \sigma_4 = \sigma_{23} & ; & \sigma_5 = \sigma_{31} & ; & \sigma_6 = \sigma_{12}. \end{array}$$

Nach dem Hookschen Gesetz hängen die sechs i.a. verschiedenen Spannungen linear von den sechs verschiedenen Deformationen ab

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 c_{ij} \varepsilon_j, \quad (3.76)$$

wobei die c_{ij} Elastizitätsmoduln genannt werden. Die elastische Energie $\Phi(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_6)$ wird in der Form

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1..6} c_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sigma_i \varepsilon_i \quad \text{mit} \quad \sigma_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_i} \right) = \sum_{j=1}^6 c_{ij} \varepsilon_j$$

angesetzt, und aus der zweiten Ableitung ergibt sich die Symmetrie $c_{ij} = c_{ji}$. Deshalb gibt es höchstens 21 verschiedene Elastizitätsmoduln, die sich aufgrund der Tetraedersymmetrie beim Zinkblendegitter auf drei reduzieren

$$c_{22} = c_{33} = c_{11} \quad ; \quad c_{13} = c_{23} = c_{12} \quad ; \quad c_{55} = c_{66} = c_{44},$$

alle anderen c_{ij} sind Null. Wird hydrostatischer Druck angewendet, so gilt

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -p \quad \text{und} \quad \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0,$$

und bei kubischen Kristallen ist dann $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0$. Die Spannungs-Dehnungs-Beziehung Gl. (3.76) reduziert sich dadurch auf

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= c_{11} \varepsilon_1 + c_{12} \varepsilon_2 + c_{12} \varepsilon_3 \\ \sigma_2 &= c_{12} \varepsilon_1 + c_{11} \varepsilon_2 + c_{12} \varepsilon_3 \\ \sigma_3 &= c_{12} \varepsilon_1 + c_{12} \varepsilon_2 + c_{11} \varepsilon_3 \end{aligned}$$

und ergibt summiert

$$-3p = (c_{11} + 2c_{12})(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3).$$

Mit Hilfe der Volumendilatation

$$\frac{\Delta V}{V} = \text{Sp}(\underline{\varepsilon}) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

erhält man

$$\frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}) \frac{\Delta V}{V} = -p = -\Delta p,$$

woraus sich der Kompressionsmodul

$$B = -V \frac{\Delta p}{\Delta V} = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}) \quad (3.77)$$

ergibt. Für Silicium gilt z.B. bei Zimmertemperatur

$$\begin{aligned} c_{11} &= 16,6 \cdot 10^{10} \text{ Pa}, \\ c_{12} &= 6,4 \cdot 10^{10} \text{ Pa}, \quad \text{und Gl. (3.77) liefert:} \quad B = 9,8 \cdot 10^{10} \text{ Pa} = 0,98 \text{ Mb.} \\ c_{44} &= 8,0 \cdot 10^{10} \text{ Pa}, \end{aligned}$$

Die Elastizitätsmoduln bestimmen die Schallgeschwindigkeiten v_l, v_t für longitudinale und transversale Schallwellen im Grenzfall unendlich großer Wellenlängen $\lambda \rightarrow \infty$. Dies entspricht wegen $|\mathbf{q}| = 2\pi/\lambda$ einem Ausbreitungsvektor $\mathbf{q} = 0$, sodaß die elastischen Konstanten mit den Steigungen der Phononendispersionskurven am Γ -Punkt zusammenhängen

$$v_l^{(100)} = \frac{\partial \hbar \omega_l^{\text{ak}}(\mathbf{q})}{\partial q_x} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} \quad \text{und} \quad v_t^{(100)} = \frac{\partial \hbar \omega_t^{\text{ak}}(\mathbf{q})}{\partial q_x} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$$

und ρ die Massendichte bezeichnet. Damit ergibt sich die Schallgeschwindigkeit aus der Steigung des longitudinal-akustischen bzw. transversal-akustischen Zweiges der Phononendispersionskurven am Γ -Punkt. Entsprechend gilt für die longitudinalen bzw. transversalen Schallgeschwindigkeiten in (110)-Richtung

$$\begin{aligned} v_l^{(110)} &= \left(\frac{\partial}{\partial q_x} + \frac{\partial}{\partial q_y} \right) \hbar\omega_l^{\text{ak}}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2\rho}} \\ v_{t_1}^{(110)} &= \left(\frac{\partial}{\partial q_x} + \frac{\partial}{\partial q_y} \right) \hbar\omega_{t_1}^{\text{ak}}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \\ v_{t_2}^{(110)} &= \left(\frac{\partial}{\partial q_x} + \frac{\partial}{\partial q_y} \right) \hbar\omega_{t_2}^{\text{ak}}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{\rho}}, \end{aligned}$$

die bei GaAs die Steigungen der akustischen Zweige $v_l^{\text{ak}}(\mathbf{q})$, $v_{t_1}^{\text{ak}}(\mathbf{q})$ und $v_{t_2}^{\text{ak}}(\mathbf{q})$ am Γ -Punkt in Richtung zum K-Punkt sind.

4 Elektronenzustände

Die im Kapitel 2 beschriebene Born-Oppenheimer-Näherung gestattet die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften unabhängig von den Gitterschwingungen. In dieser Näherung werden die N Elektronen durch den Hamilton-Operator Gl. (2.13) beschrieben, wobei die Orte \mathbf{R}_J mit $J = 1, 2, \dots, M$ der M Atomkerne fest vorgegebene Parameter sind. Die Schrödinger-Gleichung (2.6) lautet dann

$$H_E \phi_\nu = \left[\sum_{j=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + v(\mathbf{r}_j) \right] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1 \dots N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \phi_\nu = E_\nu^{\text{Elektr}} \phi_\nu, \quad (4.1)$$

und das Einelektronenpotenzial hat die Form

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{J=1}^M \Phi_J^{\text{Ion}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_J|) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}}^{1 \dots M} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}.$$

Das Ionenpotenzial ist zunächst durch das der Atomkerne mit den Ladungen $Z_J e_0$ gegeben

$$\Phi_J^{\text{Ion}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_J|) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_J}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_J|},$$

kann jedoch im Rahmen einer Einteilung in Valenz- und Rumpfelektronen auch das Ionenpotenzial für die Valenzelektronen alleine sein, das in der Näherung der unveränderlichen Ionen aus dem Potenzial des Atomkerns und dem kugelsymmetrischen Potenzial der inneren, abgeschlossenen Schalen der Rumpfelektronen besteht.

In diesem Kapitel werden die Elektronenzustände perfekter Kristalle besprochen, während die durch Störstellen, Oberflächen und Grenzflächen gestörten Kristalle getrennt behandelt werden. Bei periodischen Kristallen ist das Einelektronenpotenzial $v(\mathbf{r})$ mit der Elementarzelle periodisch, und es gilt $v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v(\mathbf{r})$, wobei \mathbf{R} einen Gittervektor nach Gl. (1.1) bezeichnet. Der Hamilton-Operator ist dann invariant gegenüber den Translationen \mathbf{R}

$$H(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{R}, \dots, \mathbf{r}_N + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N),$$

die Eigenwertgleichung Gl. (4.1) ist jedoch nicht separierbar. Da sich die Elektronen im Kristall, anders als in einem Atom, über ein großes Volumen ausbreiten können, ergibt sich eine Mittelung der Zweiteilchenwechselwirkung, wodurch man in guter Näherung ein Einelektronenmodell verwenden kann. Dieses wird theoretisch im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie begründet, und ermöglicht die grundlegenden Experimente in einfacher Weise zu interpretieren. In bestimmten Fällen jedoch, etwa bei optischen Übergängen in Form von Exzitonen, bei starken äußeren elektrischen Feldern, bei starken optischen Anregungen oder bei Ferromagnetismus, spielt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine wichtige Rolle.

4.1 Kristallelektronen

In diesem Abschnitt setzen wir voraus, dass die N Elektronen durch einen Hamilton-Operator mit einem spinunabhängigen Einelektronenpotenzial $v(\mathbf{r})$

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{j=1}^N H(\mathbf{r}_j) \quad \text{mit} \quad H(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v(\mathbf{r})$$

beschrieben werden können. Die Separation mit einem Produktansatz für die Mehrelektronenzustände führt dann auf die Einelektronen-Schrödinger-Gleichung

$$H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (4.2)$$

wobei das Potenzial gitterperiodisch sein soll: $v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v(\mathbf{r})$. Dann ist auch der Hamilton-Operator gitterperiodisch $H(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r})$ und es ergibt sich, dass die Eigenfunktionen $\psi(\mathbf{r})$ von H die Bloch-Bedingung erfüllen müssen:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\} \psi(\mathbf{r})$$

mit einem reellen Ausbreitungsvektor \mathbf{k} .

□ Zum Beweise beachtet man, dass der Hamilton-Operator mit den durch

$$\exp\{\mathbf{R} \cdot \nabla\} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

definierten Translationsoperator vertauschbar ist: $[H, \exp\{\mathbf{R} \cdot \nabla\}] = 0$. Somit haben H und $\exp\{\mathbf{R} \cdot \nabla\}$ gemeinsame Eigenfunktionen, sodass sich die Eigenfunktionen von H nach den Eigenwerten von $\exp\{\mathbf{R} \cdot \nabla\}$ charakterisieren lassen. Da der Impulsoperator reelle Eigenwerte hat $\mathbf{p}\psi = -i\hbar\nabla\psi = \hbar\mathbf{k}\psi$, folgt dann die Bloch-Bedingung

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp\{\mathbf{R} \cdot \nabla\} \psi(\mathbf{r}) = \exp\{i\mathbf{R} \cdot \mathbf{k}\} \psi(\mathbf{r}),$$

und der Vektor \mathbf{k} ist reell. ■

Wir kennzeichnen also die Eigenfunktionen von H durch den Ausbreitungsvektor \mathbf{k} und schreiben

$$H\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp\{i\mathbf{R} \cdot \mathbf{k}\} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (4.3)$$

wobei der Index n die verschiedenen Zustände für gegebenes \mathbf{k} abzählt. Die Eigenfunktionen lassen sich dann als Bloch-Funktionen in Form eines Produktes aus einem Phasenfaktor und einer gitterperiodischen Funktion $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ schreiben

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

denn es gilt

$$\begin{aligned} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})\} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})\} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ &= \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \end{aligned}$$

Die Bloch-Funktionen sind nicht über den ganzen Ortsraum quadratisch integrierbar, sodass ein modifizierter Hilbert-Raum verwendet werden muss. Dazu betrachten wir einen endlichen makroskopischen Kristall, der aus $L^3 \gg 1$ Elementarzellen besteht, und von den Vektoren $L\mathbf{a}_1$, $L\mathbf{a}_2$, $L\mathbf{a}_3$ aufgespannt wird. Das Volumen dieses Grundgebietes ist $V = L^3\Omega$, wobei Ω nach Abschn. 1.1 das Volumen der Elementarzelle bezeichnet. Die Elektronenzustände werden dann in einem Hilbert-Raum der über V quadratisch integrierbaren Funktionen beschrieben. Die Normierungsbedingung für die Bloch-Funktionen ist

$$\int_V |\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 d^3r = \int_V |u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 d^3r = L^3 \int_\Omega |u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 d^3r = 1.$$

Um Oberflächeneffekte am Grundgebiet V auszuschließen, und die Periodizitätsbedingung des Eielektronenpotenzials $v(\mathbf{r})$ in Gl. (4.2) nicht zu verletzen, werden periodische Randbedingungen an der Oberfläche von V festgesetzt

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + L\mathbf{a}_j) = \exp\{i\mathbf{k} \cdot L\mathbf{a}_j\} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

wobei L eine ganze Zahl und \mathbf{a}_j , $j = 1, 2, 3$ die Basisvektoren des Gitters bezeichnen, die das Periodizitätsgebiet bzw. die Elementarzelle aufspannen. Dann muss $\mathbf{k} \cdot L\mathbf{a}_j = 2\pi m_j$ mit

ganzzahligen m_j sein. Der Ausbreitungsvektor kann dann wegen $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ nur diskrete Werte annehmen

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{L}\mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{L}\mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{L}\mathbf{b}_3,$$

und die \mathbf{b}_j für $j = 1, 2, 3$ bezeichnen die Basisvektoren des reziproken Gitters, vergl. Abschn. 1.1. Das Grundgebiet kann durch die Wahl der ganzen Zahl L beliebig groß gemacht werden, sodass der Abstand benachbarter Ausbreitungsvektoren $|\mathbf{b}_j|/L$ beliebig klein, d.h. unter die experimentelle Messgrenze gedrückt werden kann. Man spricht deshalb von einem quasikontinuierlichen Vektor \mathbf{k} .

Die Bloch-Funktionen sind außerdem bezüglich des Vektors \mathbf{k} periodisch

$$\psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}\} \psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{r}) = \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\} \psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{r}),$$

denn es gilt nach Abschn. 1.1 für einen reziproken Gittervektor \mathbf{G} : $\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi g$, wobei g eine ganze Zahl bezeichnet. Man kann also zwischen den Ausbreitungsvektoren \mathbf{k} und $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ nicht unterscheiden und es gilt

$$E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = E_n(\mathbf{k}).$$

Es genügt also, die Ausbreitungsvektoren auf den reduzierten Bereich zu beschränken, der durch $-\pi < \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j \leq \pi$ festgelegt wird. Liegt \mathbf{k} innerhalb des reduzierten Bereiches, so liegt $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ für $\mathbf{G} \neq 0$ außerhalb. Dadurch erhält man im reduzierten Bereich gerade L^3 diskrete Ausbreitungsvektoren, die durch

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{L}\mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{L}\mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{L}\mathbf{b}_3 \quad \text{mit} \quad -\frac{L}{2} < m_j \leq \frac{L}{2} \quad \text{für} \quad j = 1, 2, 3 \quad (4.4)$$

mit ganzen Zahlen m_j festgelegt sind.

Anstelle des reduzierten Bereiches, der die Bedingung $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j| \leq |(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{a}_j|$ erfüllt, kann auch die volumengleiche Brillouin-Zone verwendet werden, die die Bedingung $|\mathbf{k}| \leq |\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ erfüllt, und auch den Vorteil besitzt, die Punktsymmetrie des Kristalles wiederzuspiegeln.

Wir fügen zu den Bloch-Funktionen noch einen Normierungsfaktor hinzu und setzen

$$|n\mathbf{k}\rangle = \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (4.5)$$

Dann gilt die Orthonormalitätsrelation

$$\langle n\mathbf{k}|n'\mathbf{k}'\rangle = \int_V \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_{n'}(\mathbf{k}', \mathbf{r}) d^3r = \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (4.6)$$

- Zum Beweise setzen wir $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{r}_1$, wobei \mathbf{r}_1 einen Vektor innerhalb der durch den Gittervektor \mathbf{R} gekennzeichneten Elementarzelle ist, und erhalten wegen der Gitterperiodizität der $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{L^3} \int_V \exp\{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}\} u_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) u_{n'}(\mathbf{k}', \mathbf{r}) d^3r \\ &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{R}}^G \exp\{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}\} \int_{\Omega} \exp\{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_1\} u_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}_1) u_{n'}(\mathbf{k}', \mathbf{r}_1) d^3r_1. \end{aligned}$$

Nun gilt für die Summe über alle L^3 Gittervektoren $\mathbf{R} = \sum_{j=1}^3 n_j \mathbf{a}_j$ im Grundgebiet G

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{R}}^G \exp\{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad \text{mit} \quad \sum_{\mathbf{R}}^G = \sum_{n_1=1}^L \sum_{n_2=1}^L \sum_{n_3=1}^L,$$

was man durch Einsetzen der Ausbreitungsvektoren Gl. (4.4) zeigen kann, indem man

$$(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R} = \frac{2\pi}{L} \left[(m'_1 - m_1)n_1 + (m'_2 - m_2)n_2 + (m'_3 - m_3)n_3 \right]$$

beachtet, vergl. Gl. (3.31). Damit erhält man

$$\langle n\mathbf{k} | n'\mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \int_{\Omega} u_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}_1) u_{n'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}_1) d^3r_1 = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{nn'},$$

denn die Eigenfunktionen $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ eines selbstadjungierten Operators setzen wir als orthonormiert voraus. ■

Einsetzen der Bloch-Funktionen Gl. (4.5) in die Schrödinger-Gleichung ergibt

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta + 2i\mathbf{k} \cdot \nabla - \mathbf{k}^2) + v(\mathbf{r}) \right] u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

Der auf der linken Seite stehende Operator ist selbstadjungiert und hängt von \mathbf{k} ab, sodass auch seine Eigenwerte von \mathbf{k} abhängen und der Index n die verschiedenen Eigenwerte zu gegebenem \mathbf{k} abzählt. Da der Ausbreitungsvektor \mathbf{k} quasikontinuierlich ist, werden die Eigenwerte auch Energiebänder genannt. Für ein durch den Index n gekennzeichnetes Energieband sind innerhalb eines bestimmten Energiebereiches praktisch kontinuierlich alle Energien möglich. Verschiedene Energiebänder können getrennt sein, wobei es dazwischen zu Energielücken kommt, oder sie können sich auch überlappen.

4.2 Bandstruktur

Die Energiebänder $E_n(\mathbf{k})$ werden als Einelektronenniveaus im elektronischen Grundzustand nach dem Pauli-Prinzip von unten wegen des Spins mit jeweils zwei Elektronen besetzt. Liegt dann das durch N Elektronen gegebene oberste besetzte Niveau im Innern eines Bandes, dem sogenannten Leitungsband, so handelt es sich um ein Metall mit guter elektrischer Leitfähigkeit. Bei Isolatoren und Halbleitern hingegen wird das oberste vollständig mit Elektronen besetzte Band oberstes Valenzband oder nur Valenzband genannt, das durch eine Energielücke vom höher liegenden, vollständig unbesetzten Band, dem sogenannten Leitungsband, getrennt ist.

Wie im Kapitel 1 besprochen, werden die Kristalle durch gewisse Punkttransformationen einer Punktgruppe und durch Translationen in sich übergeführt. Daher muss auch das effektive Einelektronenpotenzial $v(\mathbf{r})$ in Gl. (4.2) und damit auch der zugehörige Hamilton-Operator gegenüber diesen Symmetrietransformationen invariant sein. Aus diesen Eigenschaften lassen sich entsprechende Symmetriebedingungen der Energiebänder $E_n(\mathbf{k})$ als Funktion des Ausbreitungsvektors \mathbf{k} in der Brillouin-Zone herleiten. Zunächst folgt aus der Translationssymmetrie des Hamilton-Operators H im Ortsraum die Inversionssymmetrie der Energiebänder im \mathbf{k} -Raum:

$$E_n(-\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}). \quad (4.7)$$

□ Zum Beweise erhält man aus Gl. (4.3) für den reellen Translationsoperator

$$\exp\{\mathbf{R} \cdot \nabla\} \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\} \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

und somit unterscheiden sich $\psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ von $\psi_n(-\mathbf{k}, \mathbf{r})$ höchstens um einen Phasenfaktor. Ferner folgt für den reellen Hamilton-Operator

$$H\psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{und damit gilt auch} \quad H\psi_n(-\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_n(-\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

Aus beiden Beziehungen findet man

$$E_n(-\mathbf{k}) = \langle \psi_n(-\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \psi_n(-\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = \langle \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = E_n(\mathbf{k}). \quad \blacksquare$$

Ist S eine Symmetrietransformation der Punktgruppe, die den Kristall in sich überführt, so kann als Periodizitätsgebiet an Stelle der Elementarzelle auch die Wigner-Seitz-Zelle verwendet werden, die gegenüber den Punkttransformationen invariant ist. Die Wigner-Seitz-Zelle besitzt das gleiche Volumen wie die Elementarzelle, und wird durch die Bedingung $|\mathbf{r}| \leq |\mathbf{r} + \mathbf{R}|$ konstruiert, wobei \mathbf{r} einen Punkt innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle und \mathbf{R} einen beliebigen Gittervektor bezeichnet. Der Vektor $|\mathbf{r} + \mathbf{R}|$ liegt dann außerhalb der Wigner-Seitz-Zelle. Demgegenüber ist die Elementarzelle durch die Bedingung $|\mathbf{r} \cdot \mathbf{b}_j| \leq |(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \cdot \mathbf{b}_j|$ für $j = 1, 2, 3$ gegeben. Entsprechend lässt sich das Grundgebiet so umdefinieren, dass es gegenüber den Punkttransformationen invariant ist. Für die Punkttransformation S gilt dann

$$E_n(S\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}), \quad (4.8)$$

d.h. auch die Energiebänder werden durch S in der Brillouin-Zone in sich übergeführt. Die äußere Form der Brillouin-Zone ist ebenfalls invariant gegenüber der Punktgruppe des Kristalles und zusätzlich invariant gegenüber der Inversion. Sie wird deshalb anstelle des reduzierten Bereiches hier verwendet.

□ Zum Beweise von Gl. (4.8) findet man zunächst wegen $S^T S = E$:

$$\begin{aligned} \exp\{\mathbf{R} \cdot \nabla\} \psi_n(\mathbf{k}, S\mathbf{r}) &= \exp\{(S\mathbf{R}) \cdot (S\nabla)\} \psi_n(\mathbf{k}, S\mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{k}, S\mathbf{r} + S\mathbf{R}) \\ &= \exp\{i\mathbf{k} \cdot (S\mathbf{R})\} \psi_n(\mathbf{k}, S\mathbf{r}) = \exp\{i(S^T \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}\} \psi_n(\mathbf{k}, S\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Mit Rücksicht auf die Bloch-Bedingung Gl. (4.3) sind also $\psi_n(\mathbf{k}, S\mathbf{r})$ und $\psi_n(S^T \mathbf{k}, \mathbf{r})$ proportional und können sich nur um einen Phasenfaktor $\exp\{i\alpha\}$ unterscheiden:

$$\psi_n(\mathbf{k}, S\mathbf{r}) = \exp\{i\alpha\} \psi_n(S^T \mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

Damit erhält man wegen $H(S\mathbf{r}) = H(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} E_n(S\mathbf{k}) &= \int_V \psi_n^*(S\mathbf{k}, \mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \psi_n(S\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3r = \int_V \psi_n^*(\mathbf{k}, S^T \mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{k}, S^T \mathbf{r}) d^3r \\ &= \int_V \psi_n^*(\mathbf{k}, S^T \mathbf{r}) H(S^T \mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{k}, S^T \mathbf{r}) d^3 S^T r = E_n(\mathbf{k}). \blacksquare \end{aligned}$$

Die Symmetriegruppe der Brillouin-Zone ist also die Produktgruppe aus der Punktgruppe des Kristalles und der Inversionsgruppe, wobei Letztere aus dem Einselement und der Inversion besteht. Zum Beispiel ist die Tetraedergruppe T_d die Punktgruppe des Silicium-Kristalles, wenn ein Si-Atom im Ursprung liegt, und die Symmetriegruppe der Brillouin-Zone ist die Oktaedergruppe $O_h = T_d \times I$, wobei I die Inversionsgruppe bezeichnet. Beim CdS-Kristall ist die Punktgruppe C_{3v} und die Symmetriegruppe der Brillouin-Zone ist entsprechend $D_{3d} = C_{3v} \times I$.

4.3 Freie Elektronen

Das einfachste Modell eines Elektronengases besteht aus N wechselwirkungsfreien Elektronen, die sich in einem konstanten Potenzial befinden, auf die also keine Kräfte ausgeübt werden. Das Potenzial kann durch geeignete Wahl der Energieskala zu Null gesetzt werden und der Hamilton-Operator besteht nur aus der kinetischen Energie mit der Eigenwertgleichung

$$H = \sum_{j=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j \quad \text{und} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (4.9)$$

und die Eigenfunktionen sind die auf dem Grundgebiet mit dem Volumen V normierten ebenen Wellen

$$\phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\}, \quad (4.10)$$

die die Orthonormalitätsbedingung

$$\int_V \phi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \phi(\mathbf{k}', \mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{V} \int_V \exp \{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}\} d^3r = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (4.11)$$

erfüllen. Die periodischen Randbedingungen, vergl. Abschn. 4.1, führen zu diskreten Ausbreitungsvektoren \mathbf{k} gemäß Gl. (4.4).

Nach dem Pauli-Prinzip kann jeder der durch \mathbf{k} definierten Zustände nur zwei Elektronen besetzt werden. Die von den N Elektronen besetzten Einteilchenzustände liegen beim Grundzustand des Gesamtsystems im Innern der Fermi-Kugel mit dem Radius k_F , während alle Zustände mit $|\mathbf{k}| > k_F$ unbesetzt sind. Die zur Fermi-Grenze k_F gehörige Energie heißt Fermi-Energie und ist durch $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ gegeben. Die Fermi-Grenze und die Fermi-Energie bestimmen sich aus der Zahl der Valenzelektronen

$$N = \sum_{\mathbf{k}}^{\text{besetzt}} 2 = 2 \frac{V}{8\pi^3} \int^{k_F} d^3k = 2 \frac{V}{8\pi^3} 4\pi \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3,$$

denn im Volumen des reduzierten Bereiches $8\pi^3/\Omega$ gibt es L^3 \mathbf{k} -Vektoren, sodass für jeden \mathbf{k} -Vektor das Volumen $8\pi^3/V$ beträgt. Man erhält so den Zusammenhang zwischen der Elektronendichte $n = N/V$ und der Fermi-Grenze k_F bzw. der Fermi-Energie E_F

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad \text{und} \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (4.12)$$

Damit erhält man für den Grundzustandseigenwert von H oder die gesamte kinetische Energie E^{kin} der N Elektronen nach Gl. (4.9)

$$E^{\text{kin}} = \sum_{\mathbf{k}}^{\text{besetzt}} 2 \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{V}{8\pi^3} 2 \frac{\hbar^2}{2m} \int^{k_F} k^2 d^3k = \frac{V}{4\pi^3} \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{V}{5\pi^2} k_F^5,$$

und für die mittlere kinetische Energie pro Elektron im Grundzustand

$$\varepsilon^{\text{kin}} = \frac{E^{\text{kin}}}{N} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{k_F^5}{5\pi^2} \frac{1}{n} = \frac{3}{5} E_F.$$

Dieses Modell freier Elektronen ist die einfachste Näherung für die Elektronengase der Metalle. Das konstante, anziehende Potenzial entspricht hierbei einer gleichmäßig verteilten positiven Ladung Ne_0 , wobei N die Zahl der Elektronen im Grundgebiet bezeichnet, so dass das System im Volumen V nach außen elektrisch neutral erscheint. Als Beispiel sei metallisches Natrium betrachtet. Das Na-Atom hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ und in der einfachsten Näherung wird das $3s$ -Valenzelektron im Metall als freies Teilchen betrachtet. Dabei wird die positive Ladung der Natrium-Ionen näherungsweise als konstantes, anziehendes Potenzial angenommen, das die Elektronen im Innern des Kristallvolumens einschließt. Natrium kristallisiert in einem kubisch-raumzentrierten Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 4,29 \text{ \AA}$, sodass sich die Dichte der Valenzelektronen zu $n = 2,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ergibt. Damit erhält man für die Fermi-Energie $E_F = 3,1 \text{ eV}$. Die mittlere kinetische Energie ist $\varepsilon^{\text{kin}} = 1,9 \text{ eV}$.

4.4 Fermi-Statistik

Wir betrachten ein System wechselwirkungsfreier Elektronen, wie es im Einelektronenmodell der Kristalle durch den Hamilton-Operator Gl. (4.2) oder im Modell freier Elektronen Gl. (4.9) beschrieben wird. Die Besetzung der Einelektronenniveaus ε_j läßt sich bei endlichen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht mit Hilfe einer kanonischen Gesamtheit ermitteln. Dazu

schreiben wir die Energieniveaus des N -Elektronen-Systems mit Hilfe von Besetzungszahlen $b_j = 0, 1$ nach dem Pauli-Prinzip in der Form

$$E_{b_1, b_2, \dots}^{\text{Elektr}} = \sum_{j=1}^{\infty} b_j \varepsilon_j \quad \text{mit} \quad \sum_{j=1}^{\infty} b_j = N,$$

wobei j die Zustände abzählt, und erhalten für die freie Energie der Elektronen nach Gl. (2.25)

$$F^{\text{Elektr}}(T, V) = -k_B T \ln \left[\sum_{b_1, b_2, \dots}^{0,1} \exp \left\{ -\frac{E_{b_1, b_2, \dots}^{\text{Elektr}}}{k_B T} \right\} \right],$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnet. Hierbei wurde von gegebenen festem Volumen V , Temperatur T und Teilchenzahl N ausgegangen. Im Falle variabler Teilchenzahl hat man eine großkanonische Gesamtheit zu betrachten, die wir einfach durch Hinzufügen einer Bedingungsgleichung für die Besetzungszahlen mit Hilfe eines Lagrange-Parameters ζ erhalten: $0 = \zeta(N - \sum_j b_j)$. Die freie Energie

$$F^{\text{Elektr}}(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)$$

berechnet sich dann aus der Zustandssumme $Z(T, V, N)$

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \sum_{b_1, b_2, \dots}^{0,1} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[\sum_{j=1}^{\infty} b_j \varepsilon_j + \zeta N - \zeta \sum_{j=1}^{\infty} b_j \right] \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{\zeta N}{k_B T} \right\} \sum_{b_1, b_2, \dots}^{0,1} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \sum_{j=1}^{\infty} b_j (\varepsilon_j - \zeta) \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{\zeta N}{k_B T} \right\} \sum_{b_1, b_2, \dots}^{0,1} \prod_{j=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{b_j (\varepsilon_j - \zeta)}{k_B T} \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{\zeta N}{k_B T} \right\} \sum_{b_1, b_2, \dots}^{0,1} \prod_{j=1}^{\infty} \left(\exp \left\{ -\frac{\varepsilon_j - \zeta}{k_B T} \right\} \right)^{b_j} \\ &= \exp \left\{ -\frac{\zeta N}{k_B T} \right\} \prod_{j=1}^{\infty} \sum_{b_j=0}^1 \left(\exp \left\{ -\frac{\varepsilon_j - \zeta}{k_B T} \right\} \right)^{b_j} \\ &= \exp \left\{ -\frac{\zeta N}{k_B T} \right\} \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_j - \zeta}{k_B T} \right\} \right). \end{aligned}$$

Die freie Energie F der großkanonischen Gesamtheit ergibt sich daraus zu

$$F(T, V, N) = \zeta N - k_B T \sum_{j=1}^{\infty} \ln \left(1 + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_j - \zeta}{k_B T} \right\} \right) \quad \text{mit} \quad \zeta = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V},$$

und ζ ist offenbar das chemische Potenzial, oder die Änderung der freien Energie pro Elektron. Wir können bei Festkörpern von der Voraussetzung ausgehen, dass die diskreten Energieniveaus unmessbar dicht beieinander liegen, und ersetzen die Summe über die Energieniveaus für beliebiges $f(\varepsilon_j)$ durch ein Integral über die Energieachse

$$\sum_j f(\varepsilon_j) = \int_{-\infty}^{\infty} f(E) dZ(E) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dZ(E)}{dE} f(E) dE,$$

indem wir die Zahl der Zustände $Z(E)$ einführen, die zwischen $-\infty$ und E liegen. Es ergibt sich daraus mit partieller Integration

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= \zeta N - k_B T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dZ(E)}{dE} \ln \left(1 + \exp \left\{ -\frac{E - \zeta}{k_B T} \right\} \right) dE \\ &= \zeta N + k_B T \int_{-\infty}^{\infty} Z(E) \frac{-\frac{1}{k_B T} \exp \left\{ -\frac{E - \zeta}{k_B T} \right\}}{1 + \exp \left\{ -\frac{E - \zeta}{k_B T} \right\}} dE \\ &= \zeta N - \int_{-\infty}^{\infty} Z(E) \frac{1}{\exp \left\{ \frac{E - \zeta}{k_B T} \right\} + 1} dE \end{aligned}$$

oder

$$F(T, V, N) = \zeta N - \int_{-\infty}^{\infty} Z(E) f_F(E) dE \quad (4.13)$$

mit der Fermi-Verteilung

$$f_F(E) = \frac{1}{\exp \left\{ \frac{E - \zeta}{k_B T} \right\} + 1}, \quad (4.14)$$

die die folgenden Eigenschaften besitzt

$$\begin{aligned} f_F(-\infty) &= 1 \quad ; \quad f_F(\zeta) = \frac{1}{2} \\ f_F(\infty) &= 0 \quad ; \quad f'_F(\zeta) = -\frac{1}{4} \frac{1}{k_B T}, \end{aligned} \quad \text{und für } T = 0 \text{ K ist } f_F(E) = \begin{cases} 1, & \text{für } E < \zeta; \\ 0, & \text{für } E > \zeta. \end{cases}$$

Dann gilt für die Entropie S , den Druck p und das chemische Potenzial ζ

$$\begin{aligned} S(T, V, N) &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad ; \quad p(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \\ \zeta(T, V, N) &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Die Auswertung dieser Beziehungen liefert für freie Elektronen näherungsweise bei tiefen Temperaturen $k_B T \ll E_F$, die experimentell fast immer gegeben sind, mit E_F nach Gl. (4.12)

$$\begin{aligned} F &\approx N E_F \left[\frac{3}{5} - \frac{\pi^2}{4} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad ; \quad S \approx \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{k_B T}{E_F} \\ \zeta &\approx E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad ; \quad pV \approx N E_F \left[\frac{2}{5} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (4.16)$$

woraus sich die Wärmekapazität der N Elektronen bei konstantem Volumen zu

$$C_V = \left(\frac{\partial(F + TS)}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{k_B T}{E_F} \quad (4.17)$$

ergibt. Beim Vergleich mit der Wärmekapazität der Gitterschwingungen in Kristallen in Debye-Näherung Gl. (3.72) erkennt man, dass der Elektronenanteil den Gitteranteil bei tiefen Temperaturen überwiegen kann.

4.5 Effektive-Masse-Näherung

Die Energiebänder erfüllen nach Abschn. 4.2 die Bedingung $E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = E_n(\mathbf{k})$ mit einem Vektor des reziproken Gitters \mathbf{G} , und sind deshalb mit dem reduzierten Bereich periodisch, sodass sich ein Energieband, welches kontinuierlich vom Ausbreitungsvektor \mathbf{k} abhängt, durch eine Fourier-Reihe darstellen lässt

$$E_n(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} F_n(\mathbf{R}) \exp \{ i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \} \quad \text{mit} \quad F_n(\mathbf{R}) = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{RB} E_n(\mathbf{k}) \exp \{ -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \} d^3k,$$

wobei über alle Gittervektoren \mathbf{R} nach Gl. (1.1) zu summieren ist, und das Integral über den reduzierten Bereich RB mit dem Volumen $8\pi^3/\Omega$ integriert wird, vergl. Gl. (1.18).

- Zum Beweise beachtet man, dass das Funktionensystem $\phi(\mathbf{k}, \mathbf{R}) = \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\}$ die Periodizitätsbedingung $\phi(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{k}, \mathbf{R})$ erfüllt und ein vollständiges Orthogonalsystem darstellt

$$\int_{RB} \phi^*(\mathbf{k}, \mathbf{R})\phi(\mathbf{k}, \mathbf{R}') d^3k = \frac{8\pi^3}{\Omega} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'},$$

was analog zur Fourier-Entwicklung im Abschn. 1.4 bewiesen wird. ■

Mit Hilfe der Fourier-Darstellung eines bestimmten Energiebandes $E_n(\mathbf{k})$ schreiben wir die Bloch-Bedingung Gl. (4.3)

$$\begin{aligned} E_n(\mathbf{k})\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} F_n(\mathbf{R}) \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} F_n(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} F_n(\mathbf{R}) \exp\{\mathbf{R} \cdot \nabla\} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(-i\nabla)\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \end{aligned}$$

und erhalten aus der Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators das Theorem von Wannier

$$H(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(-i\nabla)\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (4.18)$$

wonach für ein bestimmtes Energieband der Hamilton-Operator durch einen Ersatz-Hamilton-Operator $E_n(-i\nabla)$ ersetzt werden kann, der für festes n die gleichen Eigenfunktionen für das Energieband wie $H(\mathbf{r})$ besitzt.

Mit Hilfe des Theorems von Wannier kann man den Erwartungswert der Geschwindigkeit für ein Elektron im Bloch-Zustand $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ berechnen. Auf Grund der Beziehung der klassischen Mechanik $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}$ erhält man für den Erwartungswert der Geschwindigkeit im Energieband $E_n(\mathbf{k})$ wegen $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) &= \left\langle \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \left| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \right| \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right\rangle = \left\langle \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{p}/\hbar)}{\partial (\mathbf{p}/\hbar)} \right| \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right\rangle \\ &= \left\langle \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right| \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right\rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Die elektrischen und viele optische Eigenschaften der Kristalle werden zumeist durch die Zustände von ein oder zwei Energiebändern in nur einem kleinen Bereich der Brillouin-Zone bestimmt. Bei Metallen sind dies die Zustände mit Energien des Leitungsbandes in der Nähe der Fermi-Kante k_F , und bei Halbleitern die Zustände mit Energien in der Nähe des Minimums des Leitungsbandes und des Maximums des Valenzbandes. Diese Extremwerte liegen bei direkten Halbleitern am Γ -Punkt in der Mitte des reduzierten Bereiches bzw. der Brillouin-Zone, das Minimum des Leitungsbandes liegt jedoch bei indirekten Halbleitern, wie z.B. bei Silicium, an einer anderen Stelle \mathbf{k}_0 , also nicht am Γ -Punkt.

Wenn nur die Ausbreitungsvektoren \mathbf{k} in einer kleinen Umgebung von $\mathbf{k}_0 = (k_{01}, k_{02}, k_{03})$ eine Rolle spielen, dann lässt sich das Leitungsband $E_L(\mathbf{k})$ in eine Taylor-Reihe um \mathbf{k}_0 entwickeln

$$E_L(\mathbf{k}) = E_L(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \left(\frac{\partial^2 E_L}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \right)_{\mathbf{k}_0} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) + \dots$$

Wir wählen im \mathbf{k} -Raum ein Koordinatensystem derart, dass der reelle und symmetrische Tensor der effektiven Masse Diagonalgestalt hat

$$\bar{m}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_L(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \right)_{\mathbf{k}_0} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_{n1}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_{n2}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_{n3}} \end{pmatrix},$$

und erhalten für das Leitungsband genähert

$$E_L(\mathbf{k}) \approx E_L(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2(k_1 - k_{01})^2}{2m_{n1}} + \frac{\hbar^2(k_2 - k_{02})^2}{2m_{n2}} + \frac{\hbar^2(k_3 - k_{03})^2}{2m_{n3}}. \quad (4.20)$$

In der entsprechenden Näherung schreibt man am Maximum des Valenzbandes am Γ -Punkt bei positiver Definition der effektiven Masse

$$E_V(\mathbf{k}) \approx E_V(0) - \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_{p1}} - \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_{p2}} - \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m_{p3}}, \quad (4.21)$$

und die Energielücke ist gegeben durch $E_g = E_L(\mathbf{k}_0) - E_V(0)$. Viele Metalle lassen sich in guter Näherung durch eine kugelförmige Fermi-Fläche mit nur einer effektiven Masse m^* beschreiben, und das Leitungsband hat dann die Form

$$E_L(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}. \quad (4.22)$$

Als Beispiel hat Cu eine effektive Masse $m^* = 1,5 m_e$, wobei m_e die Elektronenmasse bezeichnet, und für Ag und Au gilt $m^* = 1,0 m_e$. Als Beispiel eines direkten Halbleiters hat GaAs eine isotrope effektive Masse des Leitungsbandes $m_{n1} = m_{n2} = m_{n3} = m_n = 0,07 m_e$ und es gibt zwei um den Abstand 0,34 eV getrennte isotrope Valenzbänder mit den effektiven Massen 0,5 m_e und 0,12 m_e . Beim indirekten Halbleiter Silicium sind die effektiven Massen des Leitungsbandes mit dem Minimum am X-Punkt der kubischen Brillouin-Zone nicht isotrop $m_{n1} = 0,98 m_e$, $m_{n2} = 0,19 m_e$, $m_{n3} = 0,08 m_e$, während die beiden Valenzbänder jeweils isotrope effektive Massen 0,49 m_e bzw. 0,16 m_e besitzen.

Die Näherungen der Energiebänder Gl. (4.20) bis Gl. (4.22) ermöglichen es, einen einfachen Ersatz-Hamilton-Operator nach Gl. (4.18) zu konstruieren, der das Einelektronenpotenzial des Hamilton-Operators nicht mehr explizit enthält. Speziell für das Leitungsband gilt dann bei einem direkten Halbleiter mit $E_L = E_L(0)$

$$\left[E_L - \frac{\hbar^2}{2m_{n1}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{n2}} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{n3}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi_L(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_L(\mathbf{k}) \psi_L(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (4.23)$$

Hier bezeichnen $\psi_L(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ die Zustände des Leitungsbandes, die für kleine \mathbf{k} die Eigenfunktionen sowohl des Hamilton-Operators Gl. (4.18) als auch des Ersatz-Hamilton-Operators sind. Die Wechselwirkung der Elektronen mit dem periodischen Potenzial $v(\mathbf{r})$ ist im Operator Gl. (4.23) in den effektiven Massen enthalten, und die Elektronen verhalten sich in Effektive-Masse-Näherung als ob es sich um freie Teilchen mit einer geänderten Masse handelt, die auch richtungsabhängig ist. Wählt man bei Halbleitern die Oberkante des Valenzbandes als Nullpunkt der Energieskala, so beginnt das Leitungsband bei der Energie der Energielücke $E_L = E_g$, und für das Valenzband erhält man entsprechend

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{p1}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{p2}} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{p3}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi_V(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = -E_V(\mathbf{k}) \psi_V(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (4.24)$$

4.6 Wannier-Funktionen

Die im Abschnitt 4.1 eingeführten Bloch-Funktionen bilden Kristallzustände, die bei schwach ortsabhängigen $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ in Gl. (4.5) modulierte ebene Wellen darstellen. Für manche Anwendungen ist es aber zweckmäßig einen anderen Grenzfall zu betrachten, bei dem die Zustände stark an einer Elementarzelle lokalisiert sind.

Sei $f(\mathbf{r})$ eine mit dem Grundgebiet periodische Funktion, so erfüllt die Bloch-Summe über die L^3 Gittervektoren \mathbf{R} im Grundgebiet G mit dem Volumen $V = L^3 \Omega$

$$F_B(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{R}}^G \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\} f(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.25)$$

die Bloch-Bedingung Gl. (4.3) mit dem Ausbreitungsvektor \mathbf{k} nach Gl. (4.4)

$$F_B(\mathbf{r} + \mathbf{R}') = \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'\} F_B(\mathbf{r}).$$

□ Zum Beweise bildet man

$$F_{\mathbf{B}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}') = \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'\} \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{R}}^G \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')\} f(\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}')).$$

Da nun $f(\mathbf{r})$ und $\exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\}$ wegen \mathbf{k} nach Gl. (4.4) mit dem Grundgebiet V periodisch sind

$$f(\mathbf{r} + L\mathbf{a}_j) = f(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + L\mathbf{a}_j)\} = \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\},$$

lässt sich die Summe über \mathbf{R} auch über $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ ausführen, woraus sich die Behauptung ergibt. ■

Seien nun $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ stark an einer Elementarzelle lokalisierte Funktionen (etwa Atomfunktionen), die mit dem Grundgebiet periodisch sind und ein vollständiges Orthonormalsystem bilden

$$\begin{aligned} \int_V w_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) w_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') d^3r &= \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} && \text{Orthonormalität} \\ \sum_n \sum_{\mathbf{R}} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) w_n^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') && \text{Vollständigkeit.} \end{aligned} \quad (4.26)$$

Die zugehörigen Bloch-Summen

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{R}'}^G \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'\} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \quad (4.27)$$

erfüllen dann die Bloch-Bedingung und bilden ein vollständiges Orthonormalsystem

$$\begin{aligned} \int_V \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_{n'}(\mathbf{k}', \mathbf{r}) d^3r &= \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} && \text{Orthonormalität} \\ \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}') &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') && \text{Vollständigkeit.} \end{aligned} \quad (4.28)$$

Dies ergibt sich aus den Gleichungen (4.26), indem man die Beziehungen

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{R}}^G \exp\{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad \text{und} \quad \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{RB}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')\} = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \quad (4.29)$$

verwendet, vergl. Gl. (3.31), wobei die zweite Gleichung auf die gleiche Art wie die erste bewiesen wird.

Die Bloch-Funktionen $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ nach Gl. (4.27) lassen sich durch eine unitäre Transformation $U = (U_{\mathbf{R}\mathbf{k}})$ einer $L^3 \times L^3$ -Matrix in die Wannier-Funktionen $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ transformieren

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{R}\mathbf{k}} &= \langle w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{R}'}^G \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'\} \int_V w_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}') d^3r \\ &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\}, \end{aligned}$$

und es gilt die Entwicklung

$$w_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{k}}^{\text{RB}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \langle \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{RB}} \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (4.30)$$

5 Teilchen- und Feldoperatoren

Quantenmechanische Systeme aus N identischen Teilchen, z.B. Elektronen, werden in einem N -Teilchen-Hilbert-Raum als Produktraum aus N Einteilchen-Hilbert-Räumen beschrieben $\mathcal{H}^{(N)} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N$. Ist dann $\psi_{\nu_1}(\underline{x}_1) \in \mathcal{H}_1$ eine Basis in \mathcal{H}_1 mit $\langle \psi_{\nu} | \psi_{\mu} \rangle = \delta_{\nu\mu}$ und $\underline{x}_1 = (\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1)$ die Konfigurationskoordinate für ein Teilchen, so bilden die Produkte aus N Einteilchen-Basisfunktionen eine Basis in $\mathcal{H}^{(N)}$. Nach dem Pauli-Prinzip sind jedoch als Zustände nur solche Elemente von $\mathcal{H}^{(N)}$ erlaubt, die bei Bosonen symmetrisch und bei Fermionen antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen sind. Beschreibt man also die Zustände aus Produkten von Einteilchenfunktionen, sind aufwendige Symmetrisierungen bzw. Antisymmetrisierungen erforderlich, weil die nach dem Pauli-Prinzip ununterscheidbaren Teilchen zunächst nummeriert werden, was anschließend korrigiert werden muss. Eine andere Darstellungsmöglichkeit, nämlich die der Teilchenzahlzustände, besteht darin, nur die Anzahl der Teilchen anzugeben, die sich in einem bestimmten Einteilchenzustand befinden.

5.1 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Sei n_{ν} die Anzahl der Teilchen, die sich im gegebenen Einteilchenzustand $\psi_{\nu}(\underline{x})$ befinden, so ist ein N -Teilchen-Zustand durch Angabe aller n_{ν} vollständig beschrieben $|n_1 n_2 n_3 \dots\rangle$ mit $\sum_{\nu=1}^{\infty} n_{\nu} = N$ und es gilt

$$|n_1 n_2 \dots\rangle = \left(N! \prod_{\rho=1}^{\infty} n_{\rho}! \right)^{-1/2} \sum_{P \in S} (\pm)^p T_P \{ \psi_{\nu_1}(1) \dots \psi_{\nu_N}(N) \}. \quad (5.1)$$

Hier bezeichnet T_P den Permutationsoperator im Hilbert-Raum $\mathcal{H}^{(N)}$, der eine bestimmte Permutation P der Teilchennummern erzeugt, und an Stelle von \underline{x}_{ν} wurde vereinfacht nur ν geschrieben. Die Summe läuft über alle $N!$ Permutationen P der Permutationsgruppe S und p bezeichnet die Anzahl der Zweivertauschungen, die P in das Einselement überführen. Bei Fermionen ist nach dem Pauli-Prinzip $n_{\nu} = 0$ oder 1 , und bei Bosonen eine natürliche Zahl oder Null. Mit dem Normierungsfaktor in Gl. (5.1) gilt die Orthonormalitätsrelation der Teilchenzahlzustände

$$\langle n_1 n_2 \dots | n'_1 n'_2 \dots \rangle = \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \dots, \quad (5.2)$$

die den irreduziblen Teilraum von $\mathcal{H}^{(N)}$ aufspannen, der alle möglichen physikalischen Zustände enthält.

Um quantenmechanische Systeme mit Teilchenzahlzuständen berechnen zu können, ist es erforderlich, die Anwendung von Operatoren auf die Teilchenzahlzustände zu kennen. Die selbstadjungierten N -Teilchen-Operatoren, die physikalischen Observablen zugeordnet sind, lassen sich aus einer Summe von Einteilchen- und Zweiteilchen-Operatoren zusammensetzen:

$$H(1, 2, \dots, N) = \sum_{j=1}^N A(j) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1 \dots N} B(i, j) \quad (5.3)$$

mit $B(i, j) = B(j, i)$ und es gilt

$$\sum_{j=1}^N A(j) |n_1 n_2 \dots\rangle = \sum_{\lambda, \mu}^{1 \dots \infty} A_{\lambda\mu} a_{\lambda}^+ a_{\mu} |n_1 n_2 \dots\rangle \quad \text{mit} \quad A_{\lambda\mu} = \langle \psi_{\lambda} | A | \psi_{\mu} \rangle. \quad (5.4)$$

Dabei bezeichnen a_{λ}^+ und a_{λ} sogenannte Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, die durch

$$\begin{aligned} a_{\lambda} |n_1 n_2 \dots n_{\lambda} \dots\rangle &= \sqrt{n_{\lambda}} |n_1 n_2 \dots n_{\lambda} - 1 \dots\rangle \\ a_{\lambda}^+ |n_1 n_2 \dots n_{\lambda} \dots\rangle &= \sqrt{n_{\lambda} + 1} |n_1 n_2 \dots n_{\lambda} + 1 \dots\rangle \end{aligned} \quad (5.5)$$

definiert sind. Hierbei ist a_λ^+ der zu a_λ adjungierte Operator und wegen

$$a_\lambda^+ a_\lambda |n_1 n_2 \dots\rangle = n_\lambda |n_1 n_2 \dots\rangle$$

liefert der Teilchenzahloperator \hat{N} die Anzahl der Teilchen des Zustandes

$$\hat{N} = \sum_{\lambda=1}^{\infty} a_\lambda^+ a_\lambda \quad \text{mit} \quad \hat{N} |n_1 n_2 \dots\rangle = \sum_{\lambda=1}^{\infty} n_\lambda |n_1 n_2 \dots\rangle = N |n_1 n_2 \dots\rangle. \quad (5.6)$$

Es gelten ferner die Vertauschungsrelationen für Bosonen mit $[A, B] = AB - BA$

$$[a_\lambda, a_\mu^+] = \delta_{\lambda\mu} 1 \quad ; \quad [a_\lambda, a_\mu] = 0 = [a_\lambda^+, a_\mu^+]. \quad (5.7)$$

Im Falle von Fermionen gilt entsprechend mit dem Antikommutator $\{A, B\} = AB + BA$

$$\{a_\lambda, a_\mu^+\} = \delta_{\lambda\mu} 1 \quad ; \quad \{a_\lambda, a_\mu\} = 0 = \{a_\lambda^+, a_\mu^+\}. \quad (5.8)$$

Der Zweiteilchenoperator in Gl. (5.3), ausgedrückt durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, hat die Form

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1 \dots N} B(i, j) |n_1 n_2 \dots\rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \rho}^{1 \dots \infty} B_{\lambda\mu\nu\rho} a_\lambda^+ a_\mu^+ a_\nu a_\rho |n_1 n_2 \dots\rangle \quad (5.9)$$

mit

$$B_{\lambda\mu\nu\rho} = \langle \psi_\lambda(1) \psi_\mu(2) | B(1, 2) | \psi_\nu(2) \psi_\rho(1) \rangle. \quad (5.10)$$

Wählt man speziell die Eigenfunktionen von A als Basis im Einteilchen-Hilbert-Raum, so gilt $A(1)\psi_\nu(1) = \varepsilon_\nu \psi_\nu(1)$ und der Hamilton-Operator Gl. (5.3) hat die einfachere Form

$$\hat{H} = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \varepsilon_\lambda a_\lambda^+ a_\lambda + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \rho}^{1 \dots \infty} B_{\lambda\mu\nu\rho} a_\lambda^+ a_\mu^+ a_\nu a_\rho. \quad (5.11)$$

Der Zustand $|0\rangle = |00 \dots\rangle$ für die Teilchenzahl $N = 0$ wird Vakuum-Zustand genannt und es gilt speziell für Fermionen

$$\begin{aligned} a_\lambda^+ |0\rangle &= |00 \dots 10 \dots\rangle & a_\lambda^+ |00 \dots 10 \dots\rangle &= 0 |00 \dots 10 \dots\rangle \\ a_\lambda |0\rangle &= 0 |0\rangle & a_\lambda |00 \dots 10 \dots\rangle &= |0\rangle. \end{aligned}$$

Die Fermionenzustände lassen sich auch durch Erzeugungsoperatoren und dem Vakuum-Zustand ausdrücken

$$|n_1 n_2 \dots\rangle = (a_1^+)^{n_1} (a_2^+)^{n_2} \dots |0\rangle, \quad (5.12)$$

während bei Bosonen noch ein Normierungsfaktor hinzuzufügen ist.

Wenn die Anzahl N der Teilchen erhalten bleiben soll, müssen die Operatoren der Observablen eine gleiche Anzahl von Erzeugungs- wie Vernichtungsoperatoren aufweisen, wie das bei Hamilton-Operator der Gl. (5.11) der Fall ist. Die Anwendung einzelner Erzeugungs- oder Vernichtungsoperatoren, etwa in Gl. (5.5), bildet jedoch einen Teilchenzahlzustand mit N Teilchen auf einen mit veränderter Teilchenzahl ab. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren sind

deshalb in einem verallgemeinerten Hilbert-Raum, dem Fock-Raum \mathcal{H}_F definiert, der aus der orthogonalen Summe aller N -Teilchen-Hilbert-Räume besteht

$$\mathcal{H}_F = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_N \oplus \dots \quad (5.13)$$

Die Operatoren physikalischer Observabler Gl. (5.11) sind unabhängig von der Teilchenzahl und somit im gesamten Fock-Raum definiert. Dieser enthält auch den Vakuum-Zustand $|0\rangle$ für Null Teilchen mit $\langle 0|0\rangle = 1$, der den eindimensionalen Hilbert-Raum \mathcal{H}_0 aufspannt.

5.2 Feldoperatoren

Der im vorigen Abschnitt eingeführte Teilchenzahlformalismus gestattet die Berechnung quantenmechanischer Systeme mit N -Teilchen-Zuständen aus diskreten Einteilchenzuständen. Der Formalismus lässt sich weiter verallgemeinern und vereinfachen, indem Operatoren zu beliebigen Einteilchenzuständen betrachtet werden.

Geht man von einer Basis, also einem vollständigen Orthonormalsystem $\psi_\nu(\underline{x}) \in \mathcal{H}^{(1)}$ im Einteilchen-Hilbert-Raum aus, so lässt sich jedes Element $\psi(\underline{x}) \in \mathcal{H}^{(1)}$ danach entwickeln

$$\psi(\underline{x}) = \sum_\nu \psi_\nu(\underline{x}) \langle \nu | \psi \rangle \quad \text{mit} \quad \langle \nu | \psi \rangle = \int \psi_\nu^*(\underline{x}) \psi(\underline{x}) d\tau,$$

wobei $d\tau$ ein Volumenelement im Konfigurationsraum eines Teilchens ist und \underline{x} einen Vektor in diesem Konfigurationsraum bezeichnet. Mit Hilfe der Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren a_ν, a_ν^+ für ein Teilchen im Zustand $\psi_\nu(\underline{x})$ werden Feldoperatoren in Form von Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren $\hat{\psi}(\underline{x}), \hat{\psi}^+(\underline{x})$ für ein Teilchen in einem beliebigen Zustand $\psi(\underline{x}) \in \mathcal{H}^{(1)}$ definiert

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(\underline{x}) &= \sum_\nu \psi_\nu(\underline{x}) a_\nu & a_\nu &= \int \psi_\nu^*(\underline{x}) \hat{\psi}(\underline{x}) d\tau \\ \hat{\psi}^+(\underline{x}) &= \sum_\nu \psi_\nu^*(\underline{x}) a_\nu^+ & a_\nu^+ &= \int \psi_\nu(\underline{x}) \hat{\psi}^+(\underline{x}) d\tau, \end{aligned} \quad (5.14)$$

wobei die Feldoperatoren im Fock-Raum mit einem Dach versehen wurden, um sie von den Zuständen aus $\mathcal{H}^{(1)}$ zu unterscheiden. Die Vertauschungsrelationen der Feldoperatoren Gl. (5.14) ergeben sich direkt aus denen der Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren Gl. (5.7) für Bosonen bzw. (5.8) für Fermionen:

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(\underline{x}), \hat{\psi}^+(\underline{x}')] &= \delta(\underline{x} - \underline{x}') 1 & ; & \quad [\hat{\psi}(\underline{x}), \hat{\psi}(\underline{x}')] = 0 = [\hat{\psi}^+(\underline{x}), \hat{\psi}^+(\underline{x}')] \\ \{\hat{\psi}(\underline{x}), \hat{\psi}^+(\underline{x}')\} &= \delta(\underline{x} - \underline{x}') 1 & ; & \quad \{\hat{\psi}(\underline{x}), \hat{\psi}(\underline{x}')\} = 0 = \{\hat{\psi}^+(\underline{x}), \hat{\psi}^+(\underline{x}')\}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Für den Teilchenzahloperator erhält man mit Gl. (5.14)

$$\hat{N} = \sum_{\lambda=1}^{\infty} a_\lambda^+ a_\lambda = \int \hat{\psi}^+(\underline{x}) \hat{\psi}(\underline{x}) d\tau = \int \hat{n}(\underline{x}) d\tau \quad \text{mit} \quad \hat{n}(\underline{x}) = \hat{\psi}^+(\underline{x}) \hat{\psi}(\underline{x}), \quad (5.16)$$

wobei $\hat{n}(\underline{x})$ den Teilchendichteoperator bezeichnet. Das Umschreiben des Hamilton-Operators Gl. (5.11) in Feldoperatoren ergibt mit den Gleichungen (5.14)

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^+(\underline{x}) A(\underline{x}) \hat{\psi}(\underline{x}) d\tau + \frac{1}{2} \int \hat{\psi}^+(\underline{x}') \hat{\psi}^+(\underline{x}) B(\underline{x}, \underline{x}') \hat{\psi}(\underline{x}) \hat{\psi}(\underline{x}') d\tau d\tau', \quad (5.17)$$

wobei $A(\underline{x})$ den Einteilchen- und $B(\underline{x}, \underline{x}')$ den Zweiteilchenoperator von Gl. (5.3) bezeichnet. Die mit einem Dach markierten Feldoperatoren im Fock-Raum beziehen sich nicht auf eine bestimmte Teilchenzahl, wie die Operatoren Gl. (5.3), die Teilchenzahl ist vielmehr durch die

Zustände des Fock-Raumes gegeben. Die Anwendung des Teilchenzahloperators \hat{N} auf einen solchen Zustand liefert die Anzahl N der Teilchen als Eigenwert.

Die Teilchenzahlzustände lassen sich analog zu Gl. (5.12) aus Erzeugungsoperatoren und dem Vakuum-Zustand ausdrücken und man erhält im Falle von Fermionen

$$|\underline{x}_1 \underline{x}_2 \dots \underline{x}_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{\psi}^+(\underline{x}_1) \hat{\psi}^+(\underline{x}_2) \dots \hat{\psi}^+(\underline{x}_N) |0\rangle. \quad (5.18)$$

Der Zustand beschreibt ein Teilchen an der Stelle \underline{x}_1 des Konfigurationsraumes, ein Teilchen bei \underline{x}_2 usw.

5.3 Zeitabhängige Feldoperatoren

Zur Beschreibung zeitabhängiger Prozesse mit zeitabhängigem Einteilchenoperator $A(\underline{x}, t)$ und zeitunabhängigem Zweiteilchenoperator, lassen sich die zeitunabhängigen Operatoren Gl. (5.17) leicht verallgemeinern. Wir gehen von der zeitabhängigen Einteilchen-Schrödinger-Gleichung aus

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(\underline{x}, t) = A(\underline{x}, t) \psi(\underline{x}, t),$$

und definieren die Zeitabhängigkeit der Feldoperatoren entsprechend als Heisenberg-Operatoren

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(\underline{x}, t) &= [\hat{\psi}(\underline{x}, t), \hat{A}(t)] \\ -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}^+(\underline{x}, t) &= [\hat{\psi}^+(\underline{x}, t), \hat{A}(t)] \end{aligned} \quad \text{mit} \quad \hat{A}(t) = \int \hat{\psi}^+(\underline{x}, t) A(\underline{x}, t) \hat{\psi}(\underline{x}, t) d\tau. \quad (5.19)$$

Die Vertauschungsrelationen der Vernichtungs- und Erzeugungs-Feldoperatoren werden zu einer festen Zeit festgelegt und lauten für Fermionen

$$\begin{aligned} \{\hat{\psi}(\underline{x}, t), \hat{\psi}^+(\underline{x}', t)\} &= \delta(\underline{x} - \underline{x}') 1 \\ \{\hat{\psi}(\underline{x}, t), \hat{\psi}(\underline{x}', t)\} &= 0 = \{\hat{\psi}^+(\underline{x}, t), \hat{\psi}^+(\underline{x}', t)\}, \end{aligned} \quad (5.20)$$

sodass die Feldoperatoren die gewünschte Zeitabhängigkeit erhalten

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(\underline{x}, t) &= A(\underline{x}, t) \hat{\psi}(\underline{x}, t) \\ -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}^+(\underline{x}, t) &= A(\underline{x}, t) \hat{\psi}^+(\underline{x}, t). \end{aligned} \quad (5.21)$$

Der Hamilton-Operator wechselwirkender Teilchen im Fock-Raum hat die Form

$$\hat{H}(t) = \hat{A}(t) + \hat{B}(t)$$

mit $\hat{A}(t)$ nach Gl. (5.19) und dem Zweiteilchenoperator

$$\hat{B}(t) = \frac{1}{2} \int \hat{\psi}^+(\underline{x}, t) \hat{\psi}^+(\underline{x}', t) B(\underline{x}, \underline{x}') \hat{\psi}(\underline{x}', t) \hat{\psi}(\underline{x}, t) d\tau d\tau', \quad (5.23)$$

dessen Zeitabhängigkeit vom Hamilton-Operator bestimmt wird

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d\hat{B}}{dt} = [\hat{B}, \hat{H}(t)]. \quad (5.24)$$

Für den Einteilchenoperator gilt dagegen

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = [\hat{A}(t), \hat{H}(t)] - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \quad \text{mit} \quad \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = \int \hat{\psi}^+(\underline{x}, t) \frac{\partial A(\underline{x}, t)}{\partial t} \hat{\psi}(\underline{x}, t) d\tau. \quad (5.25)$$

5.4 Quantenfeldtheorie

Zur Beschreibung der Eigenschaften von Festkörpern hat man es, wie auch bei Atomen und Molekülen, mit geladenen Massenpunkten d.h. Elektronen und Atomkernen zu tun, die mit elektromagnetischen Feldern in Wechselwirkung stehen. Die in den Kapiteln 3 und 4 behandelten Eigenschaften der Gitterschwingungen und Kristallelektronen ergaben sich mit Hilfe der quantisierten Punktmechanik und elektromagnetischen Feldern. Zum Verständnis vieler optischer Eigenschaften wird es jedoch nötig, auch die elektromagnetischen Felder zu quantisieren. Die Vorgehensweise ist dabei die gleiche wie bei der Quantisierung der Punktmechanik, indem neben der Lagrange-Funktion eine Hamilton-Funktion gebildet wird, und zu den kanonisch konjugierten Koordinaten selbstadjungierte Operatoren eingeführt werden, die bestimmten Vertauschungsrelationen gehorchen. Dieser Weg sei deshalb einmal kurz skizziert. Hat man ein System von Massenpunkten, welches durch Lagekoordinaten q_k und Geschwindigkeitskoordinaten \dot{q}_k bestimmt ist, so ergibt sich die Bewegungsgleichung nach dem Variationsprinzip aus der Variation des Wirkungsintegrals mit der Lagrange-Funktion $L(q_k, \dot{q}_k, t)$

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L(q_k, \dot{q}_k, t') dt' = 0,$$

wobei die $q_k(t)$ mit den Nebenbedingungen $\delta q_k(t_1) = 0 = \delta q_k(t_2)$ zu variieren sind. Die Variationsableitung oder Funktionalableitung dieses Funktionals ergibt dann die Euler-Lagrange-Gleichungen:

$$\frac{\delta}{\delta q_k(t)} \int_{t_1}^{t_2} L(q_k, \dot{q}_k, t') dt' = 0 \quad \text{ergibt} \quad \frac{\partial L}{\partial q_k} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} = 0.$$

Definiert man die kanonisch konjugierten Impulskoordinaten $p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}$, so kann man aus der Hamilton-Funktion

$$H(q_k, p_k, t) = \sum_k p_k \dot{q}_k - L(q_k, \dot{q}_k, t)$$

und den Hamilton-Gleichungen

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad \text{und} \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$$

die Bewegungsgleichung ebenfalls bestimmen. Der Übergang zur Quantenmechanik besteht nun darin, zu den kanonisch konjugierten Koordinaten q_k, p_k selbstadjungierte Operatoren in einem Hilbert-Raum einzuführen, die den Vertauschungsrelationen

$$[p_k, q_l] = \frac{\hbar}{i} \delta_{kl} I \quad ; \quad [q_k, q_l] = 0 = [p_k, p_l]$$

genügen. Die Zeitabhängigkeit der Operatoren $A(q_k, p_k)$, die Observablen zugeordnet sind, ist dann gegeben durch

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{dA}{dt} = [A, H].$$

Zur Quantisierung von Feldern gehen wir von einem System von endlich vielen Feldern $\psi_\nu(\mathbf{r}, t)$ mit $\nu = 1, 2, \dots, n$ aus, mit den unabhängigen Variablen des Ortsraumes $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ und der Zeit t . Diese Felder mögen die Lösungen eines Systems von Differenzialgleichungen sein, die sich aus einem Funktional der Lagrange-Funktion mit einem Variationsprinzip ergeben. Die

Variation des Wirkungsintegrals muss hier bezüglich der Felder $\psi_\nu(\mathbf{r}, t)$ mit vier unabhängigen Variablen geschehen, so dass die Lagrange-Funktion L aus einer Lagrange-Dichte \mathcal{L} gemäß

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0 \quad \text{mit} \quad L = \int \mathcal{L} d^3r \quad \text{und} \quad \mathcal{L} = \mathcal{L}(\psi_\nu, \psi_{\nu|k}, \dot{\psi}_\nu, t)$$

zu bestimmen ist, die von den ψ_ν , den $\dot{\psi}_\nu$ und außerdem noch von den partiellen Ableitungen nach den Ortskoordinaten $\psi_{\nu|k} = \frac{\partial \psi_\nu}{\partial x_k}$ abhängen kann. Die Variation der $\psi_\nu(\mathbf{r}, t)$ soll dabei an den Integrationsgrenzen $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ und $t = t_1, t_2$ verschwinden. Dann ergibt die Variation des Wirkungsintegrals

$$\frac{\delta}{\delta \psi_\nu(\mathbf{r}, t)} \int_{t_1}^{t_2} dt' \int d^3r' \mathcal{L}(\psi_\nu, \psi_{\nu|k}, \dot{\psi}_\nu, t) = 0$$

die Euler-Lagrange-Gleichungen für Felder

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\nu} - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu|k}} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_\nu} = 0, \quad (5.26)$$

die zu den Ausgangsgleichungen führen.

Zur Quantisierung werden zunächst kanonisch konjugierte Impulsfelder $\pi_\nu(\mathbf{r}, t)$ und eine von den $\dot{\psi}_\nu$ unabhängige Hamilton-Dichte \mathcal{D} eingeführt

$$\pi_\nu(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_\nu} \quad \text{und} \quad \mathcal{D}(\psi_\nu, \psi_{\nu|k}, \pi_\nu, \pi_{\nu|k}, t) = \sum_{\nu=1}^n \pi_\nu \dot{\psi}_\nu - \mathcal{L}.$$

Mit Hilfe der von den $\dot{\psi}_\nu$ unabhängigen Hamilton-Funktion

$$H = \int \mathcal{D}(\psi_\nu, \psi_{\nu|k}, \pi_\nu, \pi_{\nu|k}, t) d^3r$$

erhält man aus

$$\sum_{\nu=1}^n \left[\frac{\delta H}{\delta \psi_\nu} \delta \psi_\nu + \frac{\delta H}{\delta \pi_\nu} \delta \pi_\nu \right] = \sum_{\nu=1}^n \left[-\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_\nu} \delta \psi_\nu + \dot{\psi}_\nu \delta \pi_\nu \right]$$

unmittelbar die Hamiltonschen Gleichungen für Felder

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi_\nu}{\partial t} &= \frac{\delta H}{\delta \pi_\nu} = \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial \pi_\nu} - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial \pi_{\nu|k}} \\ -\frac{\partial \pi_\nu}{\partial t} &= \frac{\delta H}{\delta \psi_\nu} = \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial \psi_\nu} - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial \psi_{\nu|k}}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Der Übergang von der klassischen Feldtheorie zu einer Quantenfeldtheorie wird einfach dadurch vorgenommen, dass die kanonisch konjugierten Felder zu Feldoperatoren $\hat{\psi}_\nu(\mathbf{r}, t)$ und $\hat{\pi}_\nu(\mathbf{r}, t)$ werden, die den Vertauschungsrelationen für Bosonen

$$\begin{aligned} [\hat{\pi}_\nu(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}_\mu(\mathbf{r}', t)] &= \frac{\hbar}{i} \delta_{\nu\mu} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') 1 \\ [\hat{\pi}_\nu(\mathbf{r}, t), \hat{\pi}_\mu(\mathbf{r}', t)] &= 0 = [\hat{\psi}_\nu(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}_\mu(\mathbf{r}', t)] \end{aligned} \quad (5.28)$$

genügen sollen. Die zeitliche Änderung der Feldoperatoren ergibt sich wie in der Quantenmechanik

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \hat{\psi}_\nu}{\partial t} = [\hat{\psi}_\nu, \hat{H}] \quad \text{und} \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \hat{\pi}_\nu}{\partial t} = [\hat{\pi}_\nu, \hat{H}]. \quad (5.29)$$

5.5 Quantisierung des Schrödinger-Feldes

Betrachtet man die Lösungen $\psi_\nu(\mathbf{r}, t)$ der Eielektronen-Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \dot{\psi}_\nu(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_\nu(\mathbf{r}, t) + \sum_{\mu=1}^n v_{\nu\mu}(\mathbf{r}, t) \psi_\mu(\mathbf{r}, t) \quad (5.30)$$

für die einzelnen Spinorkomponenten $\psi_\mu(\mathbf{r}, t)$ als eine klassische Feldgleichung, so bezeichnet man die Quantisierung dieses Schrödinger-Feldes auch als „zweite Quantisierung“. Diese Schrödinger-Gleichung ergibt sich mit dem Formalismus des vorangegangenen Abschnittes aus der Lagrange-Dichte

$$\mathcal{L} = -\frac{\hbar}{i} \sum_{\nu=1}^n \dot{\psi}_\nu^* \dot{\psi}_\nu - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\nu=1}^n \nabla \psi_\nu^* \cdot \nabla \psi_\nu - \sum_{\nu,\mu}^{1,\dots,n} \psi_\nu^* v_{\nu\mu} \psi_\mu, \quad (5.31)$$

wobei m die Teilchenmasse und $v_{\nu\mu}(\mathbf{r}, t)$ ein spinabhängiges, lokales Potenzial bezeichnen. Es ist zu beachten, dass die Wellenfunktionen $\psi_\nu(\mathbf{r}, t)$ komplex sind, wobei Real- und Imaginärteil als linear unabhängig anzusehen sind. Bei komplexer Variation der $\psi_\nu(\mathbf{r}, t)$ sind andererseits ψ_ν und die konjugiert komplexe Funktion ψ_ν^* als linear unabhängig zu betrachten. Das zu $\psi_\nu(\mathbf{r}, t)$ kanonisch konjugierte Impulsfeld berechnet sich dann zu

$$\pi_\nu(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_\nu} = -\frac{\hbar}{i} \dot{\psi}_\nu^*(\mathbf{r}, t), \quad (5.32)$$

und die Hamilton-Dichte wird

$$\mathcal{D} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{i}{\hbar} \sum_{\nu=1}^n \nabla \pi_\nu \cdot \nabla \psi_\nu - \frac{i}{\hbar} \sum_{\nu,\mu}^{1,\dots,n} \pi_\nu v_{\nu\mu} \psi_\mu. \quad (5.33)$$

Aus der Ersten der Hamilton-Gleichungen (5.27) ergibt sich dann

$$\frac{\partial \psi_\nu}{\partial t} = \frac{\delta H}{\delta \pi_\nu(\mathbf{r}, t)} = \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial \pi_\nu} - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial \pi_{\nu|k}} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\mu=1}^n v_{\nu\mu} \psi_\mu - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{i}{\hbar} \frac{\partial \psi_\nu}{\partial x_k} \right)$$

die Schrödinger-Gleichung (5.30)

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_\nu}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_\nu + \sum_{\mu=1}^n v_{\nu\mu} \psi_\mu,$$

und aus der Zweiten die konjugiert komplexe Schrödinger-Gleichung. Führt man jetzt zur Quantisierung von Fermionenfeldern für die kanonisch konjugierten Felder $\psi_\nu(\mathbf{r}, t)$ und $\pi_\nu(\mathbf{r}, t)$ die folgenden Antivertauschungsregeln ein,

$$\begin{aligned} \{\hat{\pi}_\nu(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}_\mu(\mathbf{r}', t)\} &= -\frac{\hbar}{i} \delta_{\nu\mu} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') 1 \\ \{\hat{\pi}_\nu(\mathbf{r}, t), \hat{\pi}_\mu(\mathbf{r}', t)\} &= 0 = \{\hat{\psi}_\nu(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}_\mu(\mathbf{r}', t)\}, \end{aligned} \quad (5.34)$$

so ergeben sich wegen Gl. (5.32) mit $\hat{\pi}_\nu = -\frac{\hbar}{i} \hat{\psi}_\nu^\dagger$ die Vertauschungsrelationen der Feldoperatoren zur Erzeugung oder Vernichtung eines Fermions im Zustand $\psi_\nu(\mathbf{r}, t)$ nach Gl. (5.20)

$$\begin{aligned} \{\hat{\psi}_\nu^\dagger(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}_\mu(\mathbf{r}', t)\} &= \delta_{\nu\mu} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') 1 \\ \{\hat{\psi}_\nu^\dagger(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}_\mu^\dagger(\mathbf{r}', t)\} &= 0 = \{\hat{\psi}_\nu(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}_\mu(\mathbf{r}', t)\}. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Ferner schreibt sich der Hamilton-Operator nach partieller Integration

$$\begin{aligned}\hat{H} = \int \mathcal{D} d^3r = \sum_{\nu=1}^n \int \hat{\psi}_{\nu}^{+}(\mathbf{r}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right] \hat{\psi}_{\nu}(\mathbf{r}, t) d^3r \\ + \sum_{\nu, \mu}^{1, \dots, n} \int \hat{\psi}_{\nu}^{+}(\mathbf{r}, t) v_{\nu\mu}(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}_{\mu}(\mathbf{r}, t) d^3r.\end{aligned}\quad (5.36)$$

Zur Anwendung betrachten wir ein stationäres Elektronengas, bei dem sich die Elektronen in einem äußeren spinunabhängigen Einteilchenpotenzial $v(\mathbf{r})$ bewegen, und die gegenseitige Wechselwirkung durch das Coulomb-Potenzial $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ gegeben ist. Die Feldoperatoren für die Erzeugung bzw. Vernichtung eines Elektrons sind dann zeitunabhängig $\hat{\psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r})$ bzw. $\hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r})$, wobei $\sigma = \pm\frac{1}{2}$ die beiden möglichen Spinquantenzahlen bezeichnet, und zum Hamilton-Operator Gl. (5.36) ist noch die elektrostatische Abstoßungsenergie entsprechend Gl. (5.17) hinzuzufügen

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee}.\quad (5.37)$$

Hierbei bezeichnet \hat{T} den Operator der kinetischen Energie

$$\hat{T} = \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \int \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right] \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r,\quad (5.38)$$

\hat{V} den Operator der potenziellen Energie

$$\hat{V} = \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \int \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r\quad (5.39)$$

und \hat{V}_{ee} den Operator der Elektron-Elektron-Abstoßungsenergie

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{\sigma, \sigma'}^{\pm 1/2} \int \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^{+}(\mathbf{r}') \left[\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r d^3r'.\quad (5.40)$$

5.6 Quantisierung elektromagnetischer Felder

Die dielektrische Verschiebung sei gegeben durch $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ mit $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, wobei \mathbf{E} die elektrische Feldstärke, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und ϵ_r eine Konstante bezeichnen. Die magnetische Induktion sei gegeben durch $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ mit $\mu = \mu_r \mu_0$, wobei \mathbf{H} die magnetische Feldstärke, μ_0 die magnetische Feldkonstante und μ_r eine Konstante bezeichnen. Ist dann ρ die Ladungsdichte und \mathbf{j} die elektrische Stromdichte, so lassen sich die Maxwell-Gleichungen

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad ; \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j} \quad ; \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad ; \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0\quad (5.41)$$

mit Hilfe des Vektorpotenzials \mathbf{A} und des skalaren Potenzials ϕ mit

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad ; \quad \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi \quad \text{mit} \quad \frac{1}{c^2} \dot{\phi} + \nabla \cdot \mathbf{A} = 0\quad (5.42)$$

und der Lorentz-Konvention wegen $\epsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$ mit der Lichtgeschwindigkeit c im Vakuum und der Brechzahl n

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{v^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0 \quad \text{mit} \quad \frac{1}{v^2} = \epsilon \mu = \epsilon_r \mu_r \epsilon_0 \mu_0 = \frac{n^2}{c^2} \quad \text{und} \quad n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}\quad (5.43)$$

auf vier inhomogene Wellengleichungen zurückführen

$$\left(\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta\right) \mathbf{A} = \mu \mathbf{j} \quad \text{und} \quad \left(\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta\right) \phi = \frac{1}{\varepsilon} \rho. \quad (5.44)$$

Die Observablen \mathbf{E} und \mathbf{B} ändern sich nicht bei einer Eichtransformation der Potentiale

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f \quad ; \quad \phi' = \phi - \frac{\partial f}{\partial t} \quad \text{mit} \quad \left(\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta\right) f = 0. \quad (5.45)$$

Werden ρ und \mathbf{j} vorgegeben, lassen sich aus den Potenzialgleichungen Gl. (5.44) bei gegebenen Randbedingungen die Potentiale \mathbf{A} und ϕ berechnen, woraus sich die elektromagnetischen Felder durch Gl. (5.42) bestimmen.

Die Potenzialgleichungen ergeben sich mit Hilfe der Lagrange-Dichte

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \frac{1}{2} \left(\varepsilon \mathbf{E}^2 - \frac{1}{\mu} \mathbf{B}^2 \right) + \mathbf{j} \cdot \mathbf{A} - \rho \phi \\ &= \frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right)^2 + \varepsilon \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \cdot \nabla \phi + \frac{\varepsilon}{2} (\nabla \phi)^2 - \frac{1}{\mu} (\nabla \times \mathbf{A})^2 + \mathbf{j} \cdot \mathbf{A} - \rho \phi \end{aligned} \quad (5.46)$$

und den Euler-Lagrange-Gleichungen (5.26) mit $\psi_{\nu|k} = \frac{\partial \psi_{\nu}}{\partial x_k}$ und $\dot{\psi}_{\nu} = \frac{\partial \psi_{\nu}}{\partial t}$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu}} - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu|k}} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_{\nu}} = 0, \quad (5.26)$$

indem $\psi_k = A_k$, für $k = 1, 2, 3$ und $\psi_4 = \phi$ gesetzt, und die Lorentz-Konvention Gl. (5.43) beachtet wird.

□ Zum Beweise beachten wir mit $\mathbf{A} = (A_1, A_2, A_3)$, $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$

$$(\nabla \times \mathbf{A})^2 = \left(\frac{\partial A_3}{\partial x_2} - \frac{\partial A_2}{\partial x_3} \right)^2 + \left(\frac{\partial A_1}{\partial x_3} - \frac{\partial A_3}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial A_2}{\partial x_1} - \frac{\partial A_1}{\partial x_2} \right)^2$$

und berechnen zunächst den mittleren Term der Euler-Lagrange-Gleichungen Gl. (5.26) mit $\psi_{\nu} = A_1$

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A_{1|k}} &= -\frac{1}{2\mu} \sum_{k=2}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial A_{1|k}} (\nabla \times \mathbf{A})^2 \\ &= -\frac{1}{\mu} \left[\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial A_1}{\partial x_2} - \frac{\partial A_2}{\partial x_1} \right) + \frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{\partial A_1}{\partial x_3} - \frac{\partial A_3}{\partial x_1} \right) \right] \\ &= -\frac{1}{\mu} \left[\Delta A_1 - \frac{\partial}{\partial x_1} \nabla \cdot \mathbf{A} \right]. \end{aligned}$$

Damit erhält man aus den Euler-Lagrange-Gleichungen Gl. (5.26) für A_1 mit $\mathbf{j} = (j_1, j_2, j_3)$

$$j_1 + \frac{1}{\mu} \Delta A_1 - \frac{1}{\mu} \frac{\partial}{\partial x_1} \nabla \cdot \mathbf{A} - \varepsilon \frac{\partial^2 A_1}{\partial t^2} - \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t \partial x_1} = 0,$$

und wegen der Lorentz-Konvention Gl. (5.43)

$$\frac{1}{\mu} \nabla \cdot \mathbf{A} + \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$$

addieren sich der dritte und fünfte Term zu Null, so dass die Wellengleichung Gl. (5.44) für A_1 resultiert. Entsprechend erhält man mit $\psi_{\nu} = \phi$ aus der Euler-Lagrange-Gleichung ebenfalls die Wellengleichung für ϕ . ■

Bei der zu behandelnden Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit Festkörpern befinden sich die die Strahlungsfelder erzeugenden Ladungen ρ und Ströme \mathbf{j} entfernt vom Festkörper und werden hier zu Null gesetzt, um die Potentiale \mathbf{A} und ϕ der freien elektromagnetischen Strahlung zu bestimmen. Da beide Potentiale Lösungen der homogenen Wellengleichung Gl. (5.44) sind, lassen sich die beobachtbaren Felder \mathbf{E} und \mathbf{B} nach Gl. (5.42) aus \mathbf{A} alleine bestimmen, indem eine Eichtransformation Gl. (5.45) derart vorgenommen wird, dass $\phi = 0$ wird. Dadurch erhält man aus der Lorentz-Konvention Gl. (5.43) $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, was auch als Strahlungseichung bezeichnet wird.

Das zum Vektorpotenzial $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = (A_1, A_2, A_3)$ gehörige kanonisch konjugierte Impulsfeld ist nach Abschn. 5.4

$$\pi_k(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{A}_k} = \varepsilon \frac{\partial A_k}{\partial t}, \quad (5.47)$$

und die Energiedichte ergibt sich wegen $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ und $\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ zu

$$\mathcal{D} = \sum_{k=1}^3 \pi_k \frac{\partial A_k}{\partial t} - \mathcal{L} = \frac{1}{2} \varepsilon \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2\mu} (\nabla \times \mathbf{A})^2 = \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \frac{1}{2} \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}, \quad (5.48)$$

und die Hamilton-Funktion der freien elektromagnetischen Strahlung nimmt die Gestalt an

$$H = \int \mathcal{D} d^3r = \frac{1}{2} \int \left[\varepsilon \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{\mu} (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right] d^3r = \frac{1}{2} \int (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}) d^3r. \quad (5.49)$$

Zur Quantisierung des elektromagnetischen Strahlungsfeldes werden nach Abschn. 5.4 für die kanonisch konjugierten Felder $A_k(\mathbf{r}, t)$ und $\pi_k(\mathbf{r}, t)$ für $k = 1, 2, 3$ entsprechende Feldoperatoren \hat{A}_k bzw. $\hat{\pi}_k$ mit den Vertauschungsrelationen Gl. (5.28) angesetzt:

$$\begin{aligned} [\hat{\pi}_k(\mathbf{r}, t), \hat{A}_l(\mathbf{r}', t)] &= \frac{\hbar}{i} \delta_{kl} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t) \\ [\hat{\pi}_k(\mathbf{r}, t), \hat{\pi}_l(\mathbf{r}', t)] &= 0 = [\hat{A}_k(\mathbf{r}, t), \hat{A}_l(\mathbf{r}', t)]. \end{aligned} \quad (5.50)$$

Wir schreiben die Lösungen der homogenen Wellengleichung Gl. (5.44) für $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ als Linearkombination von ebenen Wellen

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^2 \sum_{\mathbf{q}} \left[\mathbf{u}_j(\mathbf{q}) \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} \exp\{-i2\pi\nu_j(\mathbf{q})t\} + k.k. \right], \quad (5.51)$$

wobei \mathbf{q} einen diskreten Ausbreitungsvektor nach Gl. (3.29), V das Volumen des Grundgebietes, $\mathbf{u}_j(\mathbf{q})$ den Polarisationsvektor für zwei verschiedene Polarisationsrichtungen, $\nu_j(\mathbf{q}) = v|\mathbf{q}|/2\pi$ die Frequenz der Welle und „k.k.“ den konjugiert komplexen Term bezeichnen.

Wegen $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ erfüllen die reellen Polarisationsvektoren die Bedingung $\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_j(\mathbf{q}) = 0$, so dass es nur zwei transversale Polarisationsrichtungen $j = 1, 2$ gibt.

Dann hat der zu \mathbf{A} gehörige Feldoperator $\hat{\mathbf{A}}$ die Form

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{j=1}^2 \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi\varepsilon\nu_j(\mathbf{q})}} \left[\mathbf{u}_j(\mathbf{q}) \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} c_j(\mathbf{q}) \right. \\ &\quad \left. + \mathbf{u}_j(\mathbf{q}) \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} c_j^+(\mathbf{q}) \right] \end{aligned} \quad (5.52)$$

mit den Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren $c_j(\mathbf{q})$ bzw. $c_j^+(\mathbf{q})$, die die Schwingungsgleichung

$$\frac{\partial c_j(\mathbf{q})}{\partial t} = -i2\pi\nu_j(\mathbf{q})c_j(\mathbf{q}) \quad \text{oder} \quad \frac{\partial^2 c_j(\mathbf{q})}{\partial t^2} + (2\pi\nu_j(\mathbf{q}))^2 c_j(\mathbf{q}) = 0 \quad (5.53)$$

erfüllen. Das zu $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = (A_1, A_2, A_3)$ gehörige Impulsfeld $\hat{\pi}(\mathbf{r}, t) = (\pi_1, \pi_2, \pi_3)$ ist nach Gl. (5.47)

$$\hat{\pi}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon \frac{\partial \hat{\mathbf{A}}}{\partial t} = \sum_{j=1}^2 \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi\varepsilon\nu_j(\mathbf{q})}} \left[-i\varepsilon 2\pi\nu_j(\mathbf{q}) \mathbf{u}_j(\mathbf{q}) \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} c_j(\mathbf{q}) + i\varepsilon 2\pi\nu_j(\mathbf{q}) \mathbf{u}_j(\mathbf{q}) \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} c_j^+(\mathbf{q}) \right]. \quad (5.54)$$

Die Vertauschungsrelationen der Feldoperatoren $\hat{\mathbf{A}}$ und $\hat{\pi}$ nach Gl. (5.50) entsprechen den Vertauschungsrelationen für die Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren $c_j(\mathbf{q})$ und $c_j^+(\mathbf{q})$ für ein Photon der Polarisation j , der Wellenzahl $|\mathbf{q}|$ und der Energie $h\nu_j(\mathbf{q}) = v\hbar|\mathbf{q}|$

$$[c_j(\mathbf{q}), c_{j'}^+(\mathbf{q}')] = \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} 1 \quad ; \quad [c_j(\mathbf{q}), c_{j'}(\mathbf{q}')] = 0 = [c_j^+(\mathbf{q}), c_{j'}^+(\mathbf{q}')] . \quad (5.55)$$

Man erkennt die Analogie zwischen der Gleichung für das Vektorpotenzial Gl. (5.51) und der Auslenkung der Atome durch die Gitterschwingungen Gl. (3.34), zwischen der Differentialgleichung Gl. (3.35) mit Gl. (3.47) und der der Vernichtungsoperatoren Gl. (5.53), sowie zwischen der Gl. (3.48) und der Gl. (5.52). Es handelt sich auch hier um die Quantisierung ungekoppelter harmonischer Oszillatoren, und der Hamilton-Operator der freien elektromagnetischen Strahlung ergibt sich bei entsprechender Rechnung zu

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^2 \sum_{\mathbf{q}} h\nu_j(\mathbf{q}) \left(c_j^+(\mathbf{q}) c_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right). \quad (5.56)$$

Im Teilchenzahlformalismus sind dann die Eigenwerte der Operatoren $c_j^+(\mathbf{q}) c_j(\mathbf{q})$ die Besetzungszahlen $n_j(\mathbf{q})$ bzw. die Anzahl der Photonen gegebener Polarisationsrichtung j und mit gegebenem Ausbreitungsvektor \mathbf{q} , sowie der Energie $h\nu_j(\mathbf{q}) = v\hbar|\mathbf{q}|$.

Der Hamilton-Operator ist mit dem Feldoperator $\hat{\mathbf{A}}$ und damit auch mit der elektrischen Feldstärke und der magnetischen Induktion nicht vertauschbar. Die elektromagnetischen Felder und die Anzahl der Photonen $\sum_{j=1}^2 \sum_{\mathbf{q}} c_j^+(\mathbf{q}) c_j(\mathbf{q})$ sind somit nicht gleichzeitig scharf messbar.

6 Hartree-Fock-Näherung

Die im Kapitel 2 vorgestellte Born-Oppenheimer-Näherung gestattet eine getrennte Behandlung der Elektronenzustände von der der Ionen oder Atomkerne. Diese Näherung beruht auf dem großen Massenunterschied zwischen Elektronen und Atomkernen, und gilt deshalb außer bei Festkörpern ebenso bei Molekülen und Atomen. Die darauf beruhende Schrödinger-Gleichung der Elektronenzustände Gl. (4.1)

$$H_E \Phi_\nu = \left[\sum_{j=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j + v(\mathbf{r}_j) \right] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1\dots N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Phi_\nu = E_\nu \Phi_\nu \quad (6.1)$$

für N Elektronen in einem gegebenen Einelektronenpotenzial

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{J=1}^M \phi_J^{\text{Ion}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_J|) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}}^{1\dots M} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (6.2)$$

das von M Ionen an den Orten \mathbf{R}_j verursacht wird, beschreibt ein sogenanntes inhomogenes Elektronengas. Die elektrostatische Abstoßung der Elektronen untereinander bereitet bei der Berechnung große mathematische Schwierigkeiten, die schon bei leichten Atomen zu beträchtlichem numerischen Aufwand führen, und eine exakte Lösung verhindern.

6.1 Hartree-Fock-Gleichungen

Das Hartree-Fock-Verfahren zur näherungsweisen Berechnung der Eigenwerte E_ν und Eigenfunktionen Φ_ν von Gl. (6.1) besteht darin, die Φ_ν als Produkte von Einelektronenfunktionen anzusetzen, und diese so zu bestimmen, dass der dadurch entstehende Fehler der E_ν minimal wird. Auf Grund des Pauli-Prinzips muss der Ansatz eine Slater-Determinante sein

$$\Phi_{n_1 n_2 \dots n_N}^{\text{SD}}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(1) & \psi_{n_2}(1) & \dots & \psi_{n_N}(1) \\ \psi_{n_1}(2) & \psi_{n_2}(2) & \dots & \psi_{n_N}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_1}(N) & \psi_{n_2}(N) & \dots & \psi_{n_N}(N) \end{vmatrix} \quad (6.3)$$

mit Einelektronenfunktionen

$$\psi_n(\mu) = \psi_n(\mathbf{r}_\mu, \mathbf{s}_\mu) = \varphi_k(\mathbf{r}_\mu) \chi_\sigma(\mathbf{s}_\mu) \quad (6.4)$$

und den Orthonormalitatsbeziehungen

$$\langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = \langle \varphi_k | \varphi_{k'} \rangle \langle \chi_\sigma | \chi_{\sigma'} \rangle = \delta_{nn'} = \delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'}, \quad (6.5)$$

wobei \mathbf{s}_μ den Spin des Elektrons μ bezeichnet. Dann sind auch die Slater-Determinanten orthonormiert

$$\langle \Phi_{n_1 n_2 \dots n_N}^{\text{SD}} | \Phi_{n'_1 n'_2 \dots n'_N}^{\text{SD}} \rangle = \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \dots \delta_{n_N n'_N}. \quad (6.6)$$

Einsetzen des Ansatzes Gl. (6.3) in die Schrödinger-Gleichung Gl. (6.1) liefert die Hartree-Fock-Energie

$$\begin{aligned} E_{n_1 n_2 \dots n_N}^{\text{HF}} &= \langle \Phi_{n_1 n_2 \dots n_N}^{\text{SD}} | H_E | \Phi_{n_1 n_2 \dots n_N}^{\text{SD}} \rangle, \\ &= \sum_{j=1}^N \int \varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}_j) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j + v(\mathbf{r}_j) \right] \varphi_{k_j}(\mathbf{r}_j) d^3 r_j \\ &\quad + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{1\dots N} \int \varphi_{k_i}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{k_j}(\mathbf{r}') \varphi_{k_i}(\mathbf{r}) d^3 r d^3 r' \\ &\quad - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{1\dots N} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \varphi_{k_i}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{k_i}(\mathbf{r}') \varphi_{k_j}(\mathbf{r}) d^3 r d^3 r', \end{aligned} \quad (6.7)$$

wobei die Eielektronenfunktionen Gl. (6.4) eingesetzt, und von der Tatsache Gebrauch gemacht wurde, dass der Hamilton-Operator H_E von Gl. (6.1) unabhängig vom Spin ist. Die Hartree-Fock-Energie

$$E^{\text{HF}} = E^{\text{HF}}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] \quad (6.8)$$

ist somit ein Funktional der Eielektronenortsfunktionen $\varphi_k(\mathbf{r})$, die so bestimmt werden sollen, dass E^{HF} minimal wird. Bei der Variation der $\varphi_k(\mathbf{r})$ ist auf ihre Orthonormalität zu achten, und die Variationsaufgabe für den Grundzustand schreibt sich mit Hilfe von Lagrange-Parametern $\lambda_{kk'}$

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_k^*(\mathbf{r})} \left[E^{\text{HF}}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] - \sum_{k, k'}^{1 \dots N} \lambda_{kk'} \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_{k'}(\mathbf{r}) d^3r \right] = 0. \quad (6.9)$$

Bei komplexer Variation sind φ_k und φ_k^* als linear unabhängig zu behandeln und die richtige Anzahl der Lagrange-Parameter ergibt sich gerade aus der Bedingung $\lambda_{kk'} = \lambda_{k'k}^*$. Führt man die Funktionalableitung Gl. (6.9) durch, erhält man die Hartree-Fock-Gleichungen zur Bestimmung der Eielektronenfunktionen $\varphi_k(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r}) \right] \varphi_k(\mathbf{r}) + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{|\varphi_{k_j}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'}_{\text{Coulomb-Integral}} \varphi_k(\mathbf{r}) \\ - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma\sigma'} \int \frac{\varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'}_{\text{Austauschintegral}} \varphi_{k_j}(\mathbf{r}) = \epsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (6.10)$$

Die Elektron-Elektron-Abstoßung führt zu einem auf das elektrostatische Integral mit der Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_{j=1}^N |\varphi_{k_j}(\mathbf{r})|^2$ und zum anderen auf das nur bei parallelen Spins $\sigma = \sigma_j$ vorhandene Austauschintegral, welches eine Folge des Pauli-Prinzips ist, und wegen des negativen Vorzeichens eine anziehende Wechselwirkung bewirkt.

Die Hartree-Fock-Gleichungen lassen sich nicht auf direktem Wege lösen, weil zur Berechnung des Hartree-Fock-Operators auf der linken Seite von Gl. (6.10) die gesuchten Eigenfunktionen $\varphi_k(\mathbf{r})$ bereits bekannt sein müssen. Man bedient sich deshalb des Verfahrens des selbstkonsistenten Feldes, indem man von ad hoc Ansätzen für die $\varphi_k(\mathbf{r})$ ausgeht, etwa von überlagerten Atomfunktionen der gebundenen Atome, damit die beiden Integrale auf der linken Seite berechnet, um damit die Eigenwertgleichung Gl. (6.10) zu lösen. Die erhaltenen Eigenfunktionen $\varphi_k(\mathbf{r})$ werden dann wieder links eingesetzt und so fort, bis sie sich nicht mehr ändern. Diese selbstkonsistenten Eigenfunktionen werden dann verwendet, um die N -Elektronen Hartree-Fock-Energie nach Gl. (6.7) zu bestimmen.

Das Variationsverfahren Gl. (6.9) führt so auf die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes $\Phi_{n_1 n_2 \dots n_N}^{\text{SD}}$. Nach dem Koopmans-Theorem bestimmen die im Grundzustand nicht besetzten Elektronenniveaus ϵ_k höherer Energien näherungsweise auch die Anregungsenergien.

Die mit dem Hartree-Fock-Verfahren berechnete Grundzustandsenergie E_g^{HF} ist jedoch größer als die exakte Grundzustandsenergie E_g^{exakt} , die sich bei korrekter Lösung der Gl. (6.1) ergeben würde, und die Differenz wird Korrelationsenergie E_g^{kor} genannt

$$E_g^{\text{exakt}} = E_g^{\text{HF}} + E_g^{\text{kor}}. \quad (6.11)$$

Eine Reduzierung dieses Fehlers ist möglich, wenn statt einer Slater-Determinante eine Linearkombination aus mehreren Slater-Determinanten als Lösungsansatz verwendet wird. Solche als „Konfigurationswechselwirkung“ bezeichneten Verfahren sind jedoch numerisch noch aufwendiger.

6.2 Homogenes Elektronengas

Als homogenes Elektronengas bezeichnet man N Elektronen in einem endlichen Volumen V , in dem sich eine gleichmäßig verteilte positive Ladung derart befindet, dass das System nach außen elektrisch neutral ist. Das Einelektronenpotenzial ist dann eine Konstante v_0 und der Hamilton-Operator hat die Form

$$H = \sum_{j=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j + v_0 \right] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1 \dots N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (6.12)$$

Es lässt sich zeigen, dass die ebenen Wellen Gl. (4.10) mit diskretem Ausbreitungsvektor \mathbf{k} nach Gl. (4.4) mit ganzzahligen m_j

$$\phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} \mathbf{k} &= \frac{m_1}{L} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{L} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{L} \mathbf{b}_3 \\ -\frac{L}{2} &< m_j \leq \frac{L}{2} \end{aligned} \quad (6.13)$$

für $j = 1, 2, 3$ und $V = L^3\Omega$ eine exakte Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen für das homogene Elektronengas erzeugen. Dabei addiert sich das konstante Potenzial v_0 mit dem elektrostatischen Integral in Gl. (6.10) zu Null, da beide durch entgegengesetzte, gleich große und konstante Ladungsdichten verursacht werden. Die Hartree-Fock-Gleichungen beinhalten dann nur noch die kinetische und die Austauschenergie

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}'}^{\text{besetzt}} \int \frac{\phi^*(\mathbf{k}', \mathbf{r}') \phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \Phi(\mathbf{k}', \mathbf{r}) = \epsilon_k \phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (6.14)$$

wobei von einer geraden Anzahl N der Elektronen ausgegangen wurde. Sind im Grundzustand alle $\varphi_k(\mathbf{r})$ bis zur Fermi-Grenze k_F bzw. bis zur Fermi-Energie $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m_e$ besetzt, ergibt sich für die Grundzustandsenergie in Hartree-Fock-Näherung

$$E_g^{\text{HF}} = \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{V}{10\pi^2} k_F^5 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{V}{4\pi^3} k_F^4, \quad (6.15)$$

und für die Grundzustandsenergie pro Elektron $\epsilon_g = E_g/N$ mit der kinetischen Energie ϵ_{kin} und der Austauschenergie ϵ_x pro Elektron

$$\epsilon_g^{\text{HF}} = \epsilon_{\text{kin}} + \epsilon_x \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} \epsilon_{\text{kin}} &= \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m_e} (3\pi^2 n)^{2/3} \\ \epsilon_x &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{4\pi} k_F = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3}, \end{aligned} \quad (6.16)$$

die auch durch die Elektronendichte $n = \frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3$, vergl. Gl. (4.12), ausgedrückt wurde.

Das homogene Elektronengas stellt für manche Anwendungen eine gute Näherung der Metalle dar, bei denen das Elektronengas der Valenzelektronen hinreichend konstant ist. Zum Beispiel hat Na die Elektronendichte $n = 2.5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ und aus Gl. (6.16) folgt $\epsilon_{\text{kin}} = 1,9 \text{ eV}$ und $\epsilon_x = -3,1 \text{ eV}$, und die Grundzustandsenergie pro Elektron ist $\epsilon_g^{\text{HF}} = -1.2 \text{ eV}$.

6.3 Koopmans-Theorem

Zur Behandlung angeregter Zustände geht man für große Elektronenzahlen $N \gg 1$ davon aus, dass sich die Einelektronenfunktionen $\varphi_k(\mathbf{r})$ in Gl. (6.4) nur wenig ändern, wenn ein einzelnes Elektron aus einem Zustand entfernt oder in einen unbesetzten Zustand hinzugefügt wird. Wir

bezeichnen die Grundzustandsenergie des Elektronengases aus N Elektronen mit $E_g^{(N)}$ und das Elektronengas mit $N - 1$ Elektronen mit $E_k^{(N-1)}$, wenn ein Elektron aus dem Zustand $\varphi_k(\mathbf{r})$ entfernt wurde. Dann erhält man für die Ionisierungsenergie I_k aus dem Zustand $\varphi_k(\mathbf{r})$ nach Gl. (6.7)

$$-I_k = E_g^{(N)} - E_k^{(N-1)} = h_k + \sum_l^{\text{besetzt}} C_{kl} - \sum_l^{\text{besetzt}} A_{kl} \quad (6.17)$$

mit

$$\begin{aligned} h_k &= \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r}) \right] \varphi_k(\mathbf{r}) d^3r \\ C_{kl} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\varphi_k(\mathbf{r})|^2 |\varphi_l(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \\ A_{kl} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \delta_{\sigma\tau} \int \frac{\varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_l^*(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}') \varphi_l(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r', \end{aligned} \quad (6.18)$$

wobei C_{kl} die Coulomb-Integrale und A_{kl} die Austauschintegrale bezeichnen, und σ die zu k gehörige und τ die zu l gehörige Spinrichtung angibt. Multipliziert man die Hartree-Fock-Gleichungen Gl. (6.10) mit $\varphi_k^*(\mathbf{r})$ und integriert über den Ortsraum, so erhält man wegen der Orthonormalitätsbedingung Gl. (6.5) gerade die rechte Seite von Gl. (6.17), und es folgt das Koopmans-Theorem

$$-I_k = E_g^{(N)} - E_k^{(N-1)} = \varepsilon_k. \quad (6.19)$$

Zur genäherten Berechnung der Anregungsenergie von einem im Grundzustand besetzten Niveau b in ein vorher unbesetztes Niveau a , entfernen wir zunächst ein Elektron aus dem besetzten Niveau b und benötigen dafür die Energie nach Gl. (6.19)

$$E_b^{(N-1)} = E_g^{(N)} - \varepsilon_b.$$

Im angeregten Zustand $E_{ba}^{(N)}$ soll ein Elektron im Niveau ε_a sein, während der Zustand b unbesetzt ist, dann gilt nach Gl. (6.17) und Gl. (6.19)

$$E_{ba}^{(N)} - E_b^{(N-1)} = h_a + \sum_{l \neq b}^{\text{besetzt}} C_{al} - \sum_{l \neq b}^{\text{besetzt}} A_{al} = \varepsilon_a - C_{ab} + A_{ab}$$

und man erhält für die Anregungsenergie

$$E_{ba}^{(N)} - E_g^{(N)} = \varepsilon_a - \varepsilon_b - C_{ab} + A_{ab}, \quad (6.20)$$

wobei C_{ab} und A_{ab} Coulomb- und Austauschintegrale nach Gl. (6.18) sind.

Bei der Anregung von zwei Elektronen aus den besetzten Zuständen b und b' in unbesetzte Zustände a und a' erhält man entsprechend

$$\begin{aligned} E_{bb'aa'}^{(N)} - E_g^{(N)} &= \varepsilon_a + \varepsilon_{a'} - \varepsilon_b - \varepsilon_{b'} + C_{aa'} + C_{bb'} - C_{ab} - C_{a'b} - C_{ab'} - C_{a'b'} \\ &\quad - A_{aa'} - A_{bb'} + A_{ab} + A_{a'b} + A_{ab'} + A_{a'b'}. \end{aligned} \quad (6.21)$$

7 Dichtefunktionaltheorie

Die Grundzustandseigenschaften eines Festkörpers, einer Flüssigkeit oder eines Moleküls in Born-Oppenheimer-Näherung lassen sich mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnen. Bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung eines inhomogenen Elektronengases werden Zustandsfunktionen verwendet, die von den Orten der N Elektronen abhängen, was schon bei einstelligen Elektronenzahlen einschneidende Näherungen erforderlich macht. Vielelektronensysteme bestimmen sich jedoch von dem kollektiv wirkenden Elektronengas, und dessen Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ ist die geeignete Beschreibungsgröße, an Stelle einer Zustandsfunktion der einzelnen Elektronen. In der Dichtefunktionaltheorie des inhomogenen Elektronengases wird, unter Umgehung der Lösung der N -Elektronen Schrödinger-Gleichung, die elektronische Grundzustandsenergie über die Elektronendichte berechnet, woraus sich zahlreiche Festkörpereigenschaften bestimmen lassen. Die Dichtefunktionaltheorie beschreibt nur den elektronischen Grundzustand im Prinzip exakt, benötigt zur Berechnung von Festkörpern keine Materialparameter, und wird deshalb als ein ab initio Verfahren bezeichnet.

Zur Herleitung gehen wir vom N -Elektronen Hamilton-Operator des inhomogenen Elektronengases wie in Gl. (4.1) aus

$$H_E = \sum_{j=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j + v(\mathbf{r}_j) \right] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1\dots N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (7.1)$$

wobei $v(\mathbf{r})$ das vorgegebene Eielektronenpotenzial bezeichnet. Wir führen dimensionslose, sogenannte atomare Einheiten ein, indem wir die Länge in Einheiten des Bohrschen Wasserstoffradius a_B , und die Energie in Hartree-Einheiten Ha messen

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} \approx 0,529 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \text{Ha} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_B} \approx 27,2 \text{ eV}. \quad (7.2)$$

Der Hamilton-Operator schreibt sich dann in atomaren Einheiten

$$H = \sum_{j=1}^N \left[-\frac{1}{2} \Delta_j + v(\mathbf{r}_j) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1\dots N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (7.3)$$

Der entsprechende Operator \hat{H} im Fock-Raum lässt sich durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r})$ bzw. $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$ nach Gl. (5.37) bis (5.40) ausdrücken

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} \quad (7.4)$$

mit dem Operator der kinetischen Energie \hat{T} und der potenziellen Energie \hat{V}

$$\hat{T} = \sum_{\sigma}^{\pm\frac{1}{2}} \int \hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \Delta \right] \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r \quad \text{und} \quad \hat{V} = \sum_{\sigma}^{\pm\frac{1}{2}} \int \hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (7.5)$$

und dem Operator der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'}^{\pm\frac{1}{2}} \int \hat{\psi}_{\sigma'}^+(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') d^3r d^3r'. \quad (7.6)$$

Der Teilchenzahloperator \hat{N} ist gegeben durch

$$\hat{N} = \sum_{\sigma}^{\pm\frac{1}{2}} \int \hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r = \int \hat{n}(\mathbf{r}) d^3r \quad (7.7)$$

mit dem Elektronendichteoperator

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma}^{\pm\frac{1}{2}} \hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (7.8)$$

7.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Wir betrachten den Grundzustand $|g\rangle$ des homogenen Elektronengases, von dem wir der Einfachheit halber annehmen wollen, dass er nicht entartet ist. Dann ist die Grundzustandsenergie gegeben durch

$$E_g = \langle g | \hat{H} | g \rangle = \langle g | \hat{T} | g \rangle + \langle g | \hat{V} | g \rangle + \langle g | \hat{V}_{ee} | g \rangle, \quad (7.9)$$

und die potenzielle Energie

$$\begin{aligned} \langle g | \hat{V} | g \rangle &= \langle g | \int v(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d^3r | g \rangle = \int v(\mathbf{r}) \langle g | \hat{n}(\mathbf{r}) | g \rangle d^3r \\ &= \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r \quad \text{mit} \quad n(\mathbf{r}) = \langle g | \hat{n}(\mathbf{r}) | g \rangle \end{aligned} \quad (7.10)$$

ist ein Funktional der Grundzustandselektronendichte. Dann schreibt sich die Grundzustandsenergie in der Form

$$E_g = \langle g | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | g \rangle + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r. \quad (7.11)$$

Hohenberg-Kohn-Theorem I. *Bei nicht entartetem Grundzustand ist die Grundzustandsenergie des inhomogenen Elektronengases ein Funktional der Grundzustandselektronendichte $E_g = E[n]$.*

- Zum Beweise beachtet man, dass die Grundzustandselektronendichte $n(\mathbf{r})$ nach Gl. (7.10) über den Grundzustand $|g\rangle$ ein Funktional des Einelektronenpotenzials $v(\mathbf{r})$ ist: $n = n[v](\mathbf{r})$. Es wird nun gezeigt, dass umgekehrt das Potenzial $v(\mathbf{r})$ ein Funktional der Grundzustandselektronendichte $n(\mathbf{r})$ ist: $v = v[n](\mathbf{r})$. Dazu genügt es zu zeigen, dass aus zwei verschiedenen Potenzialen $v'(\mathbf{r}) \neq v(\mathbf{r})$ auch zwei verschiedene Elektronendichten $n'(\mathbf{r}) \neq n(\mathbf{r})$ resultieren, wobei $v'(\mathbf{r})$ sich von $v(\mathbf{r})$ um mehr als eine Konstante unterscheiden muss, weil sonst $|g'\rangle = |g\rangle$ und $n'(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ gelten würden. Zu v' und v gehören die Hamilton-Operatoren \hat{H}' und \hat{H} mit \hat{V}' bzw. \hat{V} und dem Grundzuständen $|g'\rangle$ und $|g\rangle$, sowie die Grundzustandsenergien E'_g bzw. E_g

$$E'_g = \langle g' | \hat{H}' | g' \rangle \quad \text{und} \quad E_g = \langle g | \hat{H} | g \rangle.$$

Nach dem Variationsprinzip folgt dann aus Gl. (7.4) und (7.11)

$$E'_g < \langle g | \hat{H}' | g \rangle = \langle g | \hat{H} - \hat{V} + \hat{V}' | g \rangle = E_g + \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3r.$$

Entsprechend gilt auch

$$E_g < E'_g + \int (v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) n'(\mathbf{r}) d^3r,$$

und durch Addition beider Gleichungen erhält man

$$0 < \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) (n(\mathbf{r}) - n'(\mathbf{r})) d^3r,$$

sodass aus $v' \neq v$ auch $n' \neq n$ folgt. Da nun E_g ein Funktional von v ist, und v ein Funktional von n , ist auch E_g ein Funktional von n , was zu beweisen war. ■

Hohenberg-Kohn-Theorem II. *Ist der Grundzustand nicht entartet, so nimmt das Energiefunktional $E_g = E[n]$ bei Variation der Elektronendichte sein Minimum bei der Grundzustandselektronendichte $n(\mathbf{r}) = \langle g|\hat{n}(\mathbf{r})|g\rangle$ an.*

- Zum Beweise sei im Falle v -darstellbarer Elektronendichten angenommen, dass $E_g = E[n]$ sein Minimum bei einer anderen Elektronendichte $n_a(\mathbf{r}) = \langle a|\hat{n}|a\rangle$ annimmt. Dann gilt

$$E_g \geq E[n_a] = \langle a|\hat{H}|a\rangle.$$

Nach dem Variationsprinzip von Ritz muss aber

$$\langle a|\hat{H}|a\rangle \geq \langle g|\hat{H}|g\rangle = E_g$$

sein, woraus $\langle a|\hat{H}|a\rangle = \langle g|\hat{H}|g\rangle$ folgt, was im Widerspruch zur Voraussetzung steht, dass der Grundzustand nicht entartet ist. ■

Durch die Hohenberg-Kohn-Theoreme ist es möglich, aus dem Energiefunktional durch Variation der Elektronendichte eine Bestimmungsgleichung für $n(\mathbf{r})$ zu erhalten, deren Lösung sowohl die Grundzustandselektronendichte als auch die Grundzustandsenergie liefern.

Die Voraussetzungen eines nicht entarteten Grundzustandes sowie der v -darstellbaren Elektronendichten – es wurden nur solche $n(\mathbf{r})$ zur Konkurrenz zugelassen, die die Grundzustandselektronendichte eines Potentials $v(\mathbf{r})$ darstellen – sind nicht wesentlich, weil allgemeinere Beweise ohne diese Voraussetzungen existieren.

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme beweisen nur die Existenz eines Energiefunktionals und sagen nichts über seine Struktur aus. Da die potenzielle Energie als Funktional der Elektronendichte nach Gl. (7.11) exakt gegeben ist, bleibt nur das Funktional $\langle g|\hat{T} + \hat{V}_{ee}|g\rangle$ der kinetischen und der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie unbekannt. Hierbei handelt es sich jedoch um ein universelles Funktional, d.h. es ist unabhängig vom äußeren Potential $v(\mathbf{r})$. Ist es wenigstens in einer gewissen Näherung bekannt, so kann es für alle inhomogenen Elektronengase bei Atomen, Molekülen, Flüssigkeiten und Festkörpern verwendet werden. Die eingeführten Näherungen können sich allerdings bei unterschiedlichen physikalischen Systemen auch unterschiedlich auswirken.

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme gelten wegen des angewandten Variationsverfahrens nur für den elektronischen Grundzustand. Aussagen über angeregte Zustände ergeben sich nur unter Einschränkungen

7.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Mit der Grundzustandsenergie Gl. (7.11) ist auch $\langle g|\hat{T} + \hat{V}_{ee}|g\rangle$ ein Funktional der Elektronendichte. Zur Bestimmung dieses noch unbekanntes universellen Funktionals, zerlegen wir es in drei Teile

$$\begin{aligned} E_g = E[n] &= \langle g|\hat{T} + \hat{V}_{ee}|g\rangle + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \\ &= T_s[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n], \end{aligned} \quad (7.12)$$

und das doppelte sogenannte Hartree-Integral beschreibt die elektrostatische Abstoßungsenergie, wie es auch in den Hartree-Fock-Gleichungen (6.10) anzutreffen ist. Das Funktional $T_s[n]$ ist die kinetische Energie wechselwirkungsfreier Elektronen und wird später definiert. Der letzte Term $E_{xc}[n]$ heißt Austausch- und Korrelationsfunktional, beinhaltet das Austauschintegral in Gl. (6.10) und die Korrelationsenergie Gl. (6.11), und ist als Differenz zu den übrigen ebenfalls ein Funktional der Elektronendichte.

Auf Grund des Hohenberg-Kohn-Theorems berechnen wir das Minimum des Energiefunktionals Gl. (7.12) bei Variation der Elektronendichte mit der Nebenbedingung fester Teilchenzahl $N = \int n(\mathbf{r}') d^3r'$, die wir mit Hilfe eines Lagrange-Parameters μ berücksichtigen

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[T_s[n] + \int v(\mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d^3r' + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}') n(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d^3r' d^3r'' + E_{xc}[n] - \mu \int n(\mathbf{r}') d^3r' \right] = 0. \quad (7.13)$$

Ausführen der Variationsableitung liefert

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (7.14)$$

mit dem Hartree-Potenzial

$$v_H[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}') n(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d^3r' d^3r'' = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (7.15)$$

und dem Austausch-Korrelations-Potenzial

$$v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (7.16)$$

Nun setzen wir einmal voraus, dass das Eielektronenpotenzial

$$U(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) \quad (7.17)$$

bekannt ist, und betrachten ein System aus N Elektronen in diesem gegebenen Potenzial mit dem Hamilton-Operator

$$\tilde{H} = \sum_{j=1}^N \left[-\frac{1}{2} \Delta_j + U(\mathbf{r}_j) \right],$$

der keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung enthält. Die zugehörige Eigenwertgleichung lässt sich mit einem Produktansatz separieren und führt auf die Eielektronen-Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + U(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \int \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d^3r = 1. \quad (7.18)$$

Die daraus resultierende N -Elektronen Grundzustandsenergie \tilde{E}_g und Elektronendichte $\tilde{n}(\mathbf{r})$ sind

$$\tilde{E}_g = \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j \quad \text{und} \quad \tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\psi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (7.19)$$

wobei über die besetzten Zustände bei Beachtung des Spins zu summieren ist. Der zugehörige Operator im Teilchenzahlformalismus hat die Form

$$\hat{\tilde{H}} = \sum_{\sigma}^{\pm \frac{1}{2}} \int \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \Delta + U(\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r$$

und die Anwendung der Hohenberg-Kohn-Theoreme liefert für die Grundzustandsenergie das Funktional

$$\tilde{E}_g = \tilde{E}[\tilde{n}] = T_s[\tilde{n}] + \int U(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (7.20)$$

dessen Variationsableitung auch die Gl. (7.14) ergibt

$$\frac{\delta T_s[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} + U(\mathbf{r}) - \mu = 0.$$

Also muss die Lösung dieser Gleichung die Grundzustandselektronendichte sowohl für das durch H als auch für das durch \tilde{H} beschriebene System sein, sodass $\tilde{n}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ folgt. Aus den Gleichungen (7.18), (7.19) und (7.20) berechnet sich dann das Funktional der kinetischen Energie zu

$$T_s[n] = \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j - \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r - \int v_H[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r - \int v_{xc}[n](\mathbf{r}) d^3r.$$

Einsetzen in das Funktional der Grundzustandsenergie Gl. (7.12) liefert daraus die gesuchte Grundzustandsenergie

$$E_g = E[n] = \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \int v_{xc}[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r + E_{xc}[n], \quad (7.21)$$

die berechnet werden kann, wenn die aus Gl. (7.18) mit Gl. (7.17) folgende Kohn-Sham-Gleichung

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_j = \varepsilon_j \psi_j \quad (7.22)$$

gelöst ist, aus der sich die Grundzustandselektronendichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (7.23)$$

ergibt. Die Lösungen der Gleichungen (7.22) mit Gl. (7.23) liefern also $n(\mathbf{r})$, das in Gl. (7.21) eingesetzt auch die Grundzustandsenergie ergibt, wobei die in Gl. (7.12) enthaltene kinetische Energie $T_s[n]$ exakt berücksichtigt wurde. Unbekannt ist hier nur noch $E_{xc}[n]$, das jedoch in Gl. (7.12) einen im Vergleich zu den übrigen Termen kleinen Beitrag liefert. Der durch eine Näherung eingeführte relative Fehler von $E_{xc}[n]$ ist dann bezüglich E_g deutlich kleiner.

Die Kohn-Sham-Gleichungen Gl. (7.22) müssen mit Gl. (7.23) in einem selbstkonsistenten Verfahren gelöst werden. Dabei geht man zu Beginn von ad hoc Ansätzen für $n(\mathbf{r})$ aus, die z.B. bei gebundenen Atomen die Summe der Elektronendichten der Einzelatome sein können. Aus $n(\mathbf{r})$ lassen sich dann die Potentiale $v_H[n](\mathbf{r})$ und $v_{xc}[n](\mathbf{r})$ nach Gl. (7.15) bzw. (7.16) berechnen, mit denen die Kohn-Sham-Gleichungen gelöst werden. Aus den ψ_j wird die Elektronendichte berechnet und mit der Anfangsdichte verglichen. Die neu berechnete Elektronendichte wird als Anfangsdichte für einen weiteren Lösungszyklus verwendet, und dies wird so lange wiederholt, bis sich die Elektronendichte nicht mehr ändert.

7.3 Austausch-Korrelations-Funktional

Das Austausch- und Korrelationsfunktional $E_{xc}[n]$ ist der einzige unbekannt Teil des Grundzustandsdichtefunktionals Gl. (7.12), für das eine Näherung gefunden werden muss, die für alle inhomogenen Elektronengase gültig ist. In den meisten Fällen liefert die Lokale-Dichte-Näherung

gute Ergebnisse, die von der Grundzustandsenergie des homogenen Elektronengases abgeleitet ist. Diese wurde im Abschn. (6.2) in Hartree-Fock-Näherung angegeben, lässt sich jedoch auch ohne Näherung mit dem Monte-Carlo-Verfahren auf numerischem Wege so genau berechnen, wie es für die Anwendung in der Dichtefunktionaltheorie erforderlich ist. Sei n die konstante Elektronendichte, so ist die Austausch- und Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases pro Elektron gegeben durch

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hE}}(n) = \varepsilon_x^{\text{hE}}(n) + \varepsilon_c^{\text{hE}}(n) \quad \text{mit} \quad \varepsilon_x^{\text{hE}}(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (7.24)$$

wobei sich $\varepsilon_x^{\text{hE}}(n)$ in atomaren Einheiten aus Gl. (6.16) ergibt, und $\varepsilon_c^{\text{hE}}(n)$ numerisch gegeben ist.

Bei einem inhomogenen Elektronengas betrachten wir ein infinitesimal kleines Volumen d^3r am Ort \mathbf{r} , in dem sich $n(\mathbf{r}) d^3r$ Elektronen befinden. Die Lokale-Dichte-Näherung besteht nun darin anzunehmen, dass für diese die Austausch- und Korrelationsenergie den gleichen Wert hat, wie beim homogenen Elektronengas gleicher Elektronendichte, nämlich $\varepsilon_{xc}^{\text{hE}}(n(\mathbf{r}))$. Integriert über das ganze Volumen ergibt sich daraus die Austausch- und Korrelationsenergie des inhomogenen Elektronengases in Lokaler-Dichte-Näherung zu

$$E_{xc}^{\text{LDN}}[n] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hE}}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (7.25)$$

und für das Austausch- und Korrelationspotenzial findet man

$$v_{xc}^{\text{LDN}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDN}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{\text{hE}}(n(\mathbf{r})) + \left(\frac{d\varepsilon_{xc}^{\text{hE}}(n)}{dn} \right)_{n=n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}). \quad (7.26)$$

Die Lokale-Dichte-Näherung hat sich insbesondere in der Festkörperphysik vielfach bewährt, obwohl das Funktional Gl. (7.25) nicht vom Gradienten der Elektronendichte abhängt. Andererseits findet bei der räumlichen Integration eine Mittelung für Dichteschwankungen mit kleinen Wellenlängen statt, die auf diese Weise richtig beschrieben werden. Es gibt eine Reihe kleinerer Korrekturen dieser Näherung, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann.

7.4 Grundzustandseigenschaften der Kristalle

Die Kristalle werden hier im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben, die eine getrennte Behandlung der Gitterschwingungen von den Eigenschaften der Elektronen ermöglicht. Die Letzteren lassen sich mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnen, die die Grundzustandselektronendichte $n(\mathbf{r})$ und die Grundzustandsenergie E_g des inhomogenen Elektronengases liefert. Dabei ist das vorgegebene Potenzial in Gl. (7.1) durch Gl. (6.2) gegeben und hängt von der Art und den Koordinaten \mathbf{R}_J der festgehaltenen Atomkerne oder Gitterteilchen ab. Die Grundzustandsenergie ist also eine Funktion der Orte der Atome $E_g = E_g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$, die das Volumen V des endlichen Kristalles bestimmen, und durch Gitterkonstanten festgelegt sind. Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, dass es wie bei kubischen Kristallen nur eine einzige Gitterkonstante a gibt, die mit dem Volumen des Grundgebietes durch $V = L^3 a^3 / 4$ verknüpft ist, vergl. Kap. 4. Dann ist die Grundzustandsenergie nur eine Funktion des Volumens $E_g = E_g(V)$ und man erhält, wie in Abschn. 2.3 gezeigt, mit einer kanonischen Gesamtheit die freie Energie $F(T, V)$ des Kristalles als Funktion von V und der Temperatur T , und daraus die Entropie S und den Druck p bzw. die Zustandsgleichung

$$S(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{und} \quad p(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (7.27)$$

Experimentell wird an Kristallen meist bei gegebenem Druck p und gegebener Temperatur T gemessen, und das thermodynamische Gleichgewicht ist in diesem Fall durch die freie Enthalpie

G gegeben, die man durch Auflösen der Zustandsgleichung (7.27) in der Form $V = V(T, p)$ berechnen kann

$$G(T, p) = F(T, V(T, p)) + pV(T, p). \quad (7.28)$$

Da sich die freie Energie nach Gl. (2.24) aus einem Elektronenanteil und einem Anteil der Gitterschwingungen zusammensetzt, ist es zur Bestimmung von Temperaturabhängigkeiten erforderlich, die Gitterschwingungen zu berücksichtigen, während bei $T = 0\text{K}$ der Elektronenanteil allein eine gute Näherung darstellt.

1) Gitterkonstante

Die Gitterkonstante oder das Volumen des Kristalles erhält man aus der Zustandsgleichung Gl. (7.27) mit Gl. (2.24)

$$p = - \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial F^{\text{Elektr}}}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial F^{\text{Gitter}}}{\partial V} \right)_T \quad (7.29)$$

und bei niedrigen Temperaturen ist

$$0 \approx p \approx - \frac{dE_g(V)}{dV} - \frac{9}{8} \frac{M}{V} k_B \theta \gamma \quad \text{wegen} \quad \begin{aligned} F^{\text{Elektr}}(T, V) &\approx E_g(V) \\ \left(\frac{\partial F^{\text{Gitter}}}{\partial V} \right)_T &\approx \frac{9}{8} \frac{M}{V} k_B \theta \gamma. \end{aligned} \quad (7.30)$$

Hierbei bezeichnen $E_g(V)$ die Grundzustandsenergie des homogenen Elektronengases, M die Zahl der Atome im Grundgebiet V , k_B die Boltzmann-Konstante, θ die Debye-Temperatur und γ den Grüneisen-Parameter, vergl. Gl. (3.74) und Gl. (3.75). Der Gitterterm in Gl. (7.30) stellt nur eine kleine Korrektur des Elektronenanteils dar, und entsteht durch die Nullpunktenergie der Gitterschwingungen. Das Gleichgewichtsvolumen V , und damit die Gitterkonstante a , erhält man also aus dem Minimum der Grundzustandsenergie $E_g(V)$. Im Falle mehrerer Gitterkonstanten ist das Minimum bezüglich aller Gitterkonstanten aufzusuchen.

2) Kristallgitter

Berechnet man die Grundzustandsenergie für verschiedene Kristallgitter, so erhält man die höheren Energien anderer Gitterstrukturen, die in der Natur nicht beobachtbar sind. Interessant sind dabei die Bedingungen für Phasenübergänge zwischen ihnen. Bei gegebener Temperatur T und gegebenem Druck p ist ein Phasenübergang möglich, wenn die freien Enthalpien $G = F + pV$ beider Modifikationen übereinstimmen

$$G_1(T, p) = G_2(T, p) \quad \text{bzw.} \quad F_1 + pV_1 = F_2 + pV_2.$$

Der für den Phasenübergang erforderliche Druck p ergibt sich damit aus den freien Energien der beiden Modifikationen zu

$$p = - \frac{F_1 - F_2}{V_1 - V_2} \approx - \frac{E_g^{(1)} - E_g^{(2)}}{V_1 - V_2}, \quad (7.31)$$

wobei die freie Energie nach Gl. (7.30) näherungsweise durch die Grundzustandsenergie ersetzt werden kann. Der erforderliche Druck ist dann einfach durch die gemeinsame Tangente an die beiden Kurven $E_g^{(1)}(V)$ und $E_g^{(2)}(V)$ gegeben. Die Ergebnisse sind z.B. wichtig für die Herstellung von Diamanten aus Graphit und zur Beantwortung der Frage, ob sich metallischer Wasserstoff mit einem kubischen Gitter herstellen lässt.

3) Bindungsenergie

Durch die Berechnung der Grundzustandsenergie ist es möglich, die Bindungsenergie E_B eines Kristalles zu bestimmen. Diese ist definiert durch die bei $T = 0$ K isotherm aufzubringende Arbeit pro Elementarzelle, um den Kristall mit dem Volumen V in seine Einzelatome zu zerlegen

$$E_B = - \int_V^\infty p(T = 0, V) dV = \int_V^\infty dF = F(T = 0, V = \infty) - F(T = 0, V). \quad (7.32)$$

Die freie Energie kann dabei genähert durch die Grundzustandsenergie E_g der Dichtefunktionaltheorie ersetzt werden, wobei man einmal den Kristall zu berechnen, und dann für jedes isolierte Atom eine eigene Rechnung durchzuführen hat.

Die Bindungsenergie ist experimentell nur über einen Born-Haber-Kreisprozess zugänglich. Dabei werden die Bildungswärmen für die einzelnen chemischen Prozesse gemessen, die zur Züchtung der Kristalle aus den Ausgangssubstanzen erforderlich sind. Diese müssen außerdem von den Prozesstemperaturen auf $T = 0$ K umgerechnet werden.

4) Energiebänder

Die Einteilchenenergieniveaus ε_j der Kohn-Sham Gleichung (7.22) ergeben bei periodischem Potenzial direkt die Energiebänder $E_n(\mathbf{k})$, vergl. Abschn. 4.2, zumindest für die mit Elektronen besetzten Bänder. Die bei Halbleitern und Isolatoren unbesetzten Leitungsbänder sind Anregungsenergien, die experimentell aus optischen Messungen hervorgehen. Obwohl die Dichtefunktionaltheorie nur den Grundzustand der mit Elektronen besetzten Valenzbänder beschreiben kann, stimmen doch einige Eigenschaften der unbesetzten Kohn-Sham-Niveaus mit Experimenten überein.

5) Zustandsdichte

Sei $Z(E)$ die Zahl der Kohn-Sham-Zustände ε_j , die zwischen $-\infty < \varepsilon_j \leq E$ liegen, so gilt bei Berücksichtigung des Elektronenspins durch einen Faktor 2

$$Z(E) = \sum_{\substack{n, \mathbf{k} \\ E_n(\mathbf{k}) \leq E}} 2 = \int_{-\infty}^E g(E') dE' \quad \text{bzw.} \quad g(E) = \frac{dZ(E)}{dE}, \quad (7.33)$$

wobei über alle besetzten Energiebänder n und Ausbreitungsvektoren \mathbf{k} in der Brillouin-Zone zu summieren ist und $g(E)$ die Zustandsdichte bezeichnet. Sie lässt sich experimentell mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie bestimmen.

6) Elektronendichte

Die direkt aus der Dichtefunktionaltheorie resultierende Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ der Kristalle lässt sich aus hochaufgelösten Röntgen-Beugungsspektren ermitteln, aus denen sich nicht nur die Lage der Atomkerne ergibt, sondern auch die Massenverteilung der leichteren Elektronen dazwischen. Die Dichtefunktionaltheorie liefert aber wichtige Informationen über die Elektronendichte an Störstellen und Oberflächen von Kristallen, die experimentell nicht beobachtbar sind.

7) Kompressionsmodul

Aus der Zustandsgleichung Gl. (7.27) kann man den Kompressionsmodul berechnen

$$B(T, V) = -V \left(\frac{\partial p(T, V)}{\partial V} \right)_T. \quad (7.34)$$

Zur Umrechnung auf den experimentell beobachteten Kompressionsmodul bei konstantem Druck p geht man davon aus, dass im experimentell zugänglichen Druckbereich $p < 10^{11}$ Pa der Kompressionsmodul linear vom Druck abhängt, und man setzt

$$B_0(T) = B(T, p = 0) \\ B(T, p) = B_0(T) + B'_0(T)p \quad \text{mit} \quad B'_0(T) = \left(\frac{\partial B(T, p)}{\partial p} \right)_{p=0}.$$

Damit ist die freie Energie als Funktion von T und V durch die Murnaghan-Formel gegeben

$$F(T, V) = F(T, V_0) + \frac{B_0(T)V}{B'_0(T)(B'_0(T) - 1)} \left[B'_0(T) \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0(T)} - 1 \right],$$

mit der man aus der berechneten freien Energie $F(T, V)$ durch numerische Anpassung die Größen $B_0(T)$ und $B'_0(T)$ bestimmen kann. Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit und der Druckabhängigkeit $B'_0 = 0$ erhält man aus Gl. (7.34) mit Gl. (7.30) für den Kompressionsmodul die Näherungsformel

$$B = V \frac{d^2 E_g(V)}{dV^2}. \quad (7.35)$$

8) Thermische Ausdehnung

Den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α erhält man aus der aufgelösten Zustandsgleichung $V = V(T, p)$ Gl. (7.27)

$$\alpha(T, p) = \frac{1}{V(T, p)} \left(\frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right)_p. \quad (7.36)$$

Zur Berechnung geht man von der Zustandsgleichung $p = p(T, V)$ aus

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0,$$

und erhält mit Gl. (7.34), (7.36), (7.29) und Gl. (7.30)

$$\alpha(T, p)B(T, V) = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T \partial V} = - \frac{\partial^2 F^{\text{Gitter}}}{\partial T \partial V}.$$

Nach Abschn. 3.5 ist der Gitteranteil der freien Energie in harmonischer Näherung

$$F^{\text{Gitter}}(T, V) = k_B T \sum_j \left[\frac{1}{2} x_j + \ln(1 - \exp\{-x_j\}) \right] \quad \text{mit} \quad x_j = \frac{\hbar \omega_j}{k_B T},$$

und man erhält

$$\alpha(T, p)B(T, V) = - \frac{\partial^2 F^{\text{Gitter}}}{\partial T \partial V} = -k_B \sum_j \frac{1}{\hbar \omega_j} \frac{d\hbar \omega_j}{dV} \frac{x_j^2 \exp\{x_j\}}{(\exp\{x_j\} - 1)^2}, \quad (7.37)$$

wobei über alle Schwingungsfrequenzen ω_j des Gitters zu summieren ist, vergl. Abschn. 3.5. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist also in harmonischer Näherung eine Folge der Volumenabhängigkeit der Schwingungsfrequenzen $\omega_j = \omega_j(V)$.

9) Elastische Konstanten

Die in Abschn. 3.6 behandelten elastischen Konstanten lassen sich ebenfalls mit der Dichtefunktionaltheorie berechnen, indem die Grundzustandsenergie eines Kristalles mit entsprechend verzerrtem Gitter berechnet wird, um aus der Ableitung nach der Verzerrungskordinate die Spannungen zu bestimmen.

10) Phononen

Aus der Grundzustandsenergie eines Kristalles, bei der die Atome in der Elementarzelle aus ihren Ruhelagen ausgelenkt sind, lassen sich die zwischenatomaren Kräfte, und daraus die Schwingungsfrequenzen der Phononen berechnen.

11) Störstellen

Bei Störstellen in Kristallen, z.B. bei Fremdatomen, Leerstellen oder Atomen auf falschen Gitterplätzen, verursacht die Relaxation der benachbarten Gitteratome oft eine große Änderung des Störstellenspektrums im optischen, infraroten und Mikrowellenbereich. Diese Relaxation ist experimentell nicht direkt, sondern nur durch ihre Auswirkungen auf die Spektren zu beobachten, kann aber mit der Dichtefunktionaltheorie berechnet werden.

12) Oberflächen

Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie lässt sich nicht nur die Oberflächenrekonstruktion, sondern auch die Adsorption von Atomen oder Molekülen, sowie die Katalyse chemischer Prozesse an der Oberfläche berechnen.

8 Elektrische Eigenschaften

Aus der Dichtefunktionaltheorie mit der Kohn-Sham-Gleichung erkennt man, dass sich die elektrischen Eigenschaften der Kristalle in einer Eielektronennäherung beschreiben lassen, bei der die Zustände durch Bloch-Funktionen $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ nach Gl. (4.5) gegeben und die Einteilchenniveaus in Bändern angeordnet sind, vergl. Abschn. 4.1 und 4.2. Die Geschwindigkeit der Kristallelektronen ist dann nach Gl. (4.19)

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad \text{mit} \quad \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{m_n} \hbar \mathbf{k}, \quad (8.1)$$

wobei die Geschwindigkeit im Leitungsband $E_L(\mathbf{k})$ in der Näherung einer isotropen effektiven Masse m_n angegeben ist, vergl. Abschn. 4.5.

Aus der Symmetrie der Energiebänder $E_n(-\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})$, siehe Gl. (4.7), erhält man für die Geschwindigkeit $\mathbf{v}_n(-\mathbf{k}) = -\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$, und die elektrische Stromdichte der Elektronen in einem Energieband $E_n(\mathbf{k})$ ergibt sich aus

$$\mathbf{j}_n = -\frac{2e_0}{V} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}), \quad (8.2)$$

wobei der Faktor 2 vom Spin herrührt und $0 \leq f(\mathbf{k}) \leq 1$ die Besetzungswahrscheinlichkeit bezeichnet. Im Grundzustand sind alle Zustände mit Energien bis zur Fermi-Energie $E_n(\mathbf{k}) \leq E_F$ besetzt und alle höheren unbesetzt, sodass wegen $E_n(-\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})$ die elektrische Stromdichte in allen Bändern verschwindet $\mathbf{j}_n = 0$, gleichgültig, ob ein Band vollständig oder nur teilweise mit Elektronen besetzt ist. Auch bei endlichen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht, bei der Besetzungswahrscheinlichkeit durch die Fermi-Verteilung $f(\mathbf{k}) = f_F(E_n(\mathbf{k}))$ nach Gl. (4.14) gegeben ist, verschwindet die elektrische Stromdichte. Ein elektrischer Strom kann erst bei einer Störung der thermodynamischen Gleichgewichts, z.B. durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld, entstehen, wenn die Bedingung $f(-\mathbf{k}) = f(\mathbf{k})$ verletzt wird.

Bei Halbleitern ist bei der Temperatur $T = 0 \text{ K}$ das oberste vollständig mit Elektronen besetzte Band, das sogenannte Valenzband, durch eine Energielücke vom vollständig unbesetzten Leitungsband getrennt. Ein elektrischer Strom kann erst entstehen, wenn sich einige Elektronen im Leitungsband befinden, oder einige Zustände im Valenzband unbesetzt sind. Die elektrische Stromdichte im Valenzband wird daher einfacher durch die unbesetzten Zustände, die sogenannten Defektelektronen oder Löcher, beschrieben, die eine positive Ladung besitzen, und sich nach Gl. (8.1) und Gl. (4.21) in der entgegengesetzten Richtung bewegen

$$\mathbf{v}_p(\mathbf{k}) = -\frac{1}{m_p} \hbar \mathbf{k}, \quad (8.3)$$

mit der isotropen effektiven Masse $m_p > 0$ des Valenzbandes. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist dann die Verteilungsfunktion der Löcher durch $1 - f_F(E_V(\mathbf{k}))$ gegeben.

8.1 Kristallelektronen im elektrischen Feld

Legt man an einen Kristall ein zeitlich und örtlich konstantes elektrisches Feld $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ an, mit $\phi = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$, so lautet der Eielektronen-Hamilton-Operator mit dem periodischen Potenzial $v(\mathbf{r})$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r}) + e_0 \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} \quad (8.4)$$

mit der positiven Elementarladung e_0 . Die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \dot{\varphi} = H\varphi \quad \text{lautet} \quad \varphi(\mathbf{r}, t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} H t\right\} \varphi(\mathbf{r}, 0). \quad (8.5)$$

Wir nehmen an, dass das elektrische Feld zur Zeit $t = 0$ eingeschaltet wird

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}\theta(t) \quad \text{mit} \quad \theta(t) = \begin{cases} 0, & \text{für } t < 0; \\ 1, & \text{für } t \geq 0. \end{cases}$$

Für $t < 0$ ist $H = H_0$, und die Zustände sind durch Bloch-Funktionen gegeben

$$H_0\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + v(\mathbf{r}).$$

Wir betrachten ein Elektron, das sich zur Zeit $t < 0$ in einem bestimmten Bloch-Zustand $\psi_n(\mathbf{k}_0, \mathbf{r})$ befindet. Der Zustand ist zur Zeit $t \geq 0$ durch Gl. (8.5) gegeben

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}Ht\right\}\psi_n(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}).$$

Bei der Anwendung des Translationsoperators $T_{\mathbf{R}} = \exp\{\mathbf{R} \cdot \nabla\}$ um einen Gittervektor \mathbf{R} nach Abschn. 4.1 ergibt sich nach der Bloch-Bedingung Gl. (4.3) der zugehörige Ausbreitungsvektor

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}}\varphi(\mathbf{r}, t) &= \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(H(\mathbf{r} + \mathbf{R}))t\right\}\psi_n(\mathbf{k}_0, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}H(\mathbf{r})t - \frac{i}{\hbar}e_0\mathbf{R} \cdot \mathbf{E}t + i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}\right\}\psi_n(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) \\ &= \exp\left\{i\mathbf{R} \cdot \left[\mathbf{k}_0 - \frac{e_0}{\hbar}\mathbf{E}t\right]\right\}\varphi(\mathbf{r}, t). \end{aligned}$$

Da die Ausbreitungsvektoren beliebig dicht beieinander liegen, können sie praktisch als kontinuierlich behandelt werden, und auf Grund der Bloch-Bedingung Gl. (4.3) kann man den Elektronen zur Zeit $t \geq 0$ den Ausbreitungsvektor

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \frac{e_0}{\hbar}\mathbf{E}t \quad \text{bzw. den Quasiimpuls} \quad \hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}_0 - e_0\mathbf{E}t$$

zuordnen. In der Effektive-Masse-Näherung ist die Geschwindigkeit eines Elektrons im Leitungsband nach Gl. (4.19) und Gl. (4.22)

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m^*},$$

und man erhält das aus der klassischen Mechanik bekannte Gesetz, wonach die zeitliche Ableitung des Quasiimpulses $\hbar\mathbf{k}$ gleich der angreifenden Kraft $-e_0\mathbf{E}$ ist. Bei Halbleitern ergibt sich für Elektronen im Leitungsband bzw. Löcher im Valenzband in Effektive-Masse-Näherung

$$\frac{d}{dt}m_n\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{d}{dt}\hbar\mathbf{k} = -e_0\mathbf{E} \quad \text{bzw.} \quad \frac{d}{dt}m_p\mathbf{v}_p(\mathbf{k}) = -\frac{d}{dt}\hbar\mathbf{k} = e_0\mathbf{E}, \quad (8.6)$$

sodass die positiv geladenen Löcher in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt werden.

8.2 Ladungsträgerdichte perfekter Kristalle

Die elektrische Stromdichte hängt von der Ladungsträgerdichte ab, zu deren Berechnung wir zunächst die Zustandsdichte auf der Energieachse bestimmen. Die Zahl der Zustände in einem Band ist nach Gl. (4.4)

$$2L^3 = \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} 2 = \frac{V}{8\pi^3} \int 2 d^3k,$$

wobei V das Volumen des Grundgebietes ist, und der Faktor 2 vom Spin herrührt. Zur Bestimmung der Zahl der Zustände $Z_n(E)$ mit $E_n(\mathbf{k}) \leq E$ führen wir die Integration d^3k entlang der Energieflächen $E_n(\mathbf{k}) = E$ durch, indem wir setzen $d^3k = dS dk_\perp$, wobei dS ein Oberflächenelement auf der Energiefläche und dk_\perp ein Linienelement senkrecht dazu bezeichnet mit $dE = |\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})| dk_\perp$. Dann ist

$$Z_n(E) = \frac{2V}{8\pi^3} \int_{E_n(\mathbf{k}) \leq E} d^3k = \frac{2V}{8\pi^3} \int_{E_n(\mathbf{k}) \leq E} \frac{dS dE'}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|} = \int_{-\infty}^E g_n(E') dE'$$

mit

$$g_n(E) = \frac{dZ_n(E)}{dE} = \frac{2V}{8\pi^3} \int_{E_n(\mathbf{k}) \leq E} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|}. \quad (8.7)$$

In der Effektiven-Masse-Näherung und bei kugelförmigen Energieflächen gilt für das Leitungsband in Kugelkoordinaten $\mathbf{k} : k, \vartheta, \varphi$

$$E_L(\mathbf{k}) = E_L + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_n} \quad \text{mit} \quad \nabla_{\mathbf{k}} E_L(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{m_n} \mathbf{k} \quad \text{und} \quad dS = k^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

und man erhält für die Zustandsdichte für $E > E_L$

$$\begin{aligned} g_n(E) &= \frac{2V}{8\pi^3} \int \frac{k^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{\hbar^2 |\mathbf{k}| / m_n} = \frac{2V}{8\pi^3} 4\pi \frac{m_n}{\hbar^2} |\mathbf{k}| \\ &= \frac{Vm_n}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m_n(E - E_L)}{\hbar^2}} = \frac{Vm_n^{3/2} \sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_L}, \end{aligned} \quad (8.8)$$

wobei bei Halbleitern E_L die Unterkante des Leitungsbandes ist, und bei Metallen stattdessen die Fermi-Energie einzusetzen ist. Bei Halbleitern sei E_V die Oberkante des Valenzbandes, so folgt aus den Energieniveaus die entsprechende Zustandsdichte des Valenzbandes für $E \leq E_V$

$$E_V(\mathbf{k}) = E_V - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_p} \quad \text{mit} \quad g_p(E) = \frac{Vm_p^{3/2} \sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_V - E}. \quad (8.9)$$

Nichtentartete Halbleiter sind dadurch gekennzeichnet, dass bei nicht zu hohen Temperaturen $|E - \zeta| \gg k_B T$ ist, wodurch die Gleichgewichtsverteilungen im Boltzmannschen Grenzfall genähert die Form annehmen

$$\begin{aligned} f_n(E) = f_F(E) &= \frac{1}{\exp\left\{\frac{E - \zeta}{k_B T}\right\} + 1} \approx \exp\left\{-\frac{E - \zeta}{k_B T}\right\} \\ f_p(E) = 1 - f_F(E) &= \frac{1}{\exp\left\{\frac{\zeta - E}{k_B T}\right\} + 1} \approx \exp\left\{-\frac{\zeta - E}{k_B T}\right\}. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Die Dichte der Elektronen im Leitungsband, die im thermodynamischen Gleichgewicht von Ort und Zeit unabhängig ist, berechnet sich aus den besetzten Zuständen mit $E > E_L$

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{V} \int_{E_L}^{\infty} g_n(E) f_n(E) dE = \frac{\sqrt{2} m_n^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{E_L}^{\infty} \sqrt{E - E_L} \exp\left\{-\frac{E - \zeta}{k_B T}\right\} dE \\ &= \frac{\sqrt{2} m_n^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \exp\left\{-\frac{E_L - \zeta}{k_B T}\right\} \int_0^{\infty} \sqrt{E - E_L} \exp\left\{-\frac{E - E_L}{k_B T}\right\} d(E - E_L) \\ &= 2 \left(\frac{m_n k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{E_L - \zeta}{k_B T}\right\}, \end{aligned} \quad (8.11)$$

wobei $\int_0^\infty \sqrt{x} \exp\{-x\} dx = \sqrt{\pi}/2$ beachtet wurde. Für Löcher oder Defektelektronen erhält man entsprechend

$$p = 2 \left(\frac{m_p k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{\zeta - E_V}{k_B T} \right\}, \quad (8.12)$$

und bei perfekten Kristallen, also bei Eigenhalbleitern, ist das Produkt der Ladungsdichten unabhängig vom chemischen Potenzial ζ und hängt nur von der Energielücke $E_L - E_V$ ab

$$np = 4(m_n m_p)^{3/2} \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 \exp \left\{ - \frac{E_L - E_V}{k_B T} \right\}. \quad (8.13)$$

Bei Eigenhalbleitern erhält man aus der Neutralitätsbedingung $n = p$ die Lage des chemischen Potenzials ζ

$$E_F \approx \zeta = \frac{E_L + E_V}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_p}{m_n}, \quad (8.14)$$

das etwa in der Mitte der Energielücke liegt, bei unterschiedlichen effektiven Massen von der Temperatur abhängt, und in dieser Näherung mit der Fermi-Energie E_F gleichgesetzt werden kann.

8.3 Ladungsträgerdichte dotierter Halbleiter

Bei den meisten Halbleitern ist die Energielücke $E_L - E_V \gg k_B T = 26 \text{ meV}$ bei Zimmertemperatur $T = 300 \text{ K}$, und die elektrische Leitfähigkeit entsteht durch Dotierung, d.h. durch Einbringen geeigneter Fremdatome, die zusätzliche Energieniveaus in der Bandlücke verursachen, deren Abstand zu den Bandkanten in der Größenordnung von $k_B T$ liegt. Man bezeichnet eine Störstelle als einen Donator, wenn sie entweder elektrisch neutral oder positiv geladen auftreten kann, bzw. als einen Akzeptor, wenn sie entweder neutral oder negativ geladen sein kann. Es sei E_D das Energieniveau des Donators in der Bandlücke und $\varepsilon_D = E_L - E_D > 0$ der Abstand zur Unterkante des Leitungsbandes, und E_A das Energieniveau des Akzeptors in der Bandlücke und $\varepsilon_A = E_A - E_V > 0$ der Abstand zur Oberkante des Valenzbandes. Ist dann N_D die Dichte der Donatoren mit Energien E_D , so sind die Dichten d der mit Elektronen besetzten, d.h. neutralen Donatoren, sowie der einfach positiv geladenen Donatoren N_D^+ durch die Fermi-Verteilung gegeben

$$d = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{g_D} \exp \left\{ \frac{E_D - \zeta}{k_B T} \right\}} \quad \text{und} \quad N_D^+ = N_D - d = \frac{N_D}{1 + g_D \exp \left\{ - \frac{E_D - \zeta}{k_B T} \right\}}, \quad (8.15)$$

wobei der Entartungsfaktor g_D davon herrührt, dass der Donator im besetzten Zustand zweifach entartet ist, weil beide Spinrichtungen möglich sind, im unbesetzten Zustand aber meist nur einfach, was $g_D = 2$ zur Folge hat. Entsprechend sei N_A die Dichte der Akzeptoren, a die Dichte der mit Löchern besetzten, d.h. neutralen Akzeptoren, N_A^- die Dichte der einfach negativ geladenen Akzeptoren, so gilt

$$a = \frac{N_A}{1 + g_A \exp \left\{ \frac{\zeta - E_A}{k_B T} \right\}} \quad \text{und} \quad N_A^- = N_A - a = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{g_A} \exp \left\{ - \frac{\zeta - E_A}{k_B T} \right\}}, \quad (8.16)$$

wobei der Entartungsfaktor im einfachsten Fall $g_A = 2$ ist.

Das chemische Potenzial ζ bestimmt sich, wie im Abschn. 8.2 auch, aus der Neutralitätsbedingung im thermodynamischen Gleichgewicht

$$n + N_A^- = p + N_D^+. \quad (8.17)$$

Zur Eliminierung von ζ verwenden wir die Elektronendichte n und Löcherdichte p in Boltzmann-Näherung nach Gl. (8.11) und (8.12)

$$\begin{aligned} n &= F_n \exp \left\{ -\frac{E_L - \zeta}{k_B T} \right\} \quad \text{mit} \quad F_n = 2 \left(\frac{m_n k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \\ p &= F_p \exp \left\{ -\frac{\zeta - E_V}{k_B T} \right\} \quad \text{mit} \quad F_p = 2 \left(\frac{m_p k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}, \end{aligned} \quad (8.18)$$

und beachten

$$\frac{E_D - \zeta}{k_B T} = \frac{E_L - \zeta}{k_B T} - \frac{\varepsilon_D}{k_B T} \quad \text{und} \quad \frac{\zeta - E_A}{k_B T} = \frac{\zeta - E_V}{k_B T} - \frac{\varepsilon_A}{k_B T}.$$

Dann lautet die Neutralitätsbedingung

$$n + \frac{N_A}{1 + \frac{1}{g_A} \frac{p}{F_p} \exp \left\{ \frac{\varepsilon_A}{k_B T} \right\}} = p + \frac{N_D}{1 + g_D \frac{n}{F_n} \exp \left\{ \frac{\varepsilon_D}{k_B T} \right\}}, \quad (8.19)$$

woraus sich die Ladungsträgerdichten n und p bestimmen lassen, wenn die Störstellendichten N_D , N_A und die energetische Lage der Energieniveaus ε_D , ε_A bekannt sind. Daraus erhält man dann auch das chemische Potenzial der Elektronen bzw. die Fermi-Energie.

8.4 Bilanzgleichungen

Nach der Behandlung des thermodynamischen Gleichgewichts in den vorangegangenen Abschnitten sollen nun die Abweichungen davon untersucht werden, die durch unterschiedliche äußere Parameter verursacht werden, und zu örtlichen oder zeitlichen Schwankungen der Ladungsträgerdichten führen. Das globale thermodynamische Gleichgewicht ist durch eine örtlich und zeitlich konstante Temperatur und Fermi-Energie des ganzen Kristalles gekennzeichnet. Erzeugt man eine ortsabhängige Temperatur, oder ist das chemische Potenzial z.B. durch ein äußeres elektrisches Feld ortsabhängig, so spricht man von einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht, wenn dadurch der Wärmestrom oder die Diffusionsströme der Ladungsträger zeitlich konstant sind. Zeitabhängige Störungen des thermodynamischen Gleichgewichtes entstehen z.B. durch kurzzeitige oder starke optische Anregungen von Ladungsträgern, sowie bei starken von außen angelegten elektrischen Feldern, wenn dabei der Energieaustausch zwischen Elektronen oder Löchern mit dem Wärmereservoir der Gitterschwingungen zu langsam vonstatten geht. Dadurch kann die Temperatur der Ladungsträger höher sein, als die der Gitterschwingungen, und man spricht dann von heißen Ladungsträgern. Vom chemischen Nichtgleichgewicht spricht man, wenn die Generation oder Rekombination von Ladungsträgern örtlich unterschiedlich ist, was z.B. von außen auf optischem oder thermischen Wege oder durch elektrische Felder hervorgerufen sein kann.

Hat man eine von Ort und Zeit abhängige Elektronendichte $n(\mathbf{r}, t)$ im Leitungsband, so entsteht eine Elektronenstromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$, für die bei Ladungserhaltung die Kontinuitätsgleichung $-e_0 \dot{n} + \nabla \cdot \mathbf{j}_n = 0$ gelten muss. Werden aber zusätzlich Elektronen im Leitungsband mit der Generationsrate g_n erzeugt, oder mit der Rekombinationsrate r_n vernichtet, so lautet die Bilanzgleichung der Elektronen im Leitungsband und entsprechend der Löcher im Valenzband

$$\frac{\partial n}{\partial t} = g_n - r_n + \frac{1}{e_0} \nabla \cdot \mathbf{j}_n \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial p}{\partial t} = g_p - r_p - \frac{1}{e_0} \nabla \cdot \mathbf{j}_p. \quad (8.20)$$

Durch die örtlich unterschiedlichen Dichten der Ladungsträger entstehen im Innern des Kristalles elektrische Felder $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, die der Poisson-Gleichung genügen müssen

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{e_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (p + N_D^+ - n - N_A^-). \quad (8.21)$$

Hier bezeichnet ε_r die relative Dielektrizitätskonstante des Kristalles und N_D^+ die Dichte der geladenen Donatoren bzw. N_A^- die Dichte der geladenen Akzeptoren, vergl. Abschn. 8.3. Die Poisson-Gleichung Gl. (8.21) gilt auch, wenn zusätzlich ein äußeres elektrisches Feld angelegt wird, dessen erzeugende Ladungen außerhalb des Kristalles liegen, und das deshalb im Kristall divergenzfrei ist. Die Stromdichten der Ladungsträger setzen sich aus einem Leitfähigkeitsstrom nach dem Ohmschen Gesetz proportional zur elektrischen Feldstärke und einem Diffusionsstrom proportional zum Gradienten der Ladungsträgerdichten zusammen

$$\mathbf{j}_n = \sigma_n \mathbf{E} + e_0 D_n \nabla n \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{j}_p = \sigma_p \mathbf{E} - e_0 D_p \nabla p, \quad (8.22)$$

wobei σ_n und σ_p die elektrische Leitfähigkeit der Elektronen im Leitungsband bzw. der Löcher im Valenzband, sowie D_n und D_p die Diffusionskonstanten der Elektronen bzw. der Löcher bezeichnen.

Die Gleichungen (8.20), (8.21) und (8.22) bilden ein System von fünf gekoppelten Differenzialgleichungen, die die Ladungsträgerdichten $n(\mathbf{r}, t)$ und $p(\mathbf{r}, t)$ zusammen mit Anfangs- und Randbedingungen erfüllen müssen. Dazu betrachten wir drei spezielle Fälle.

1) Lebensdauer von Leitungselektronen

Sei n_0 die stationäre und homogene Elektronendichte im Leitungsband, die durch einen Lichtblitz zur Zeit $t = 0$ verändert wird, indem zusätzliche Elektronen der Dichte $n_1(t)$ durch optische Anregung in das Leitungsband gelangen. Dann ist die homogene Elektronendichte zur Zeit $t \geq 0$

$$n(t) = n_0 + n_1(t) \quad \text{mit} \quad n_1(t) \ll n_0 \quad \text{und} \quad \nabla n = 0. \quad (8.23)$$

Wir setzen $N_D^+ = N_A^-$, $n_0 = p$ und $g_n = r_n$ voraus und erhalten aus Gl. (8.20), (8.21) und (8.22)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{1}{e_0} \nabla \cdot (\sigma_n \mathbf{E}) = \frac{\sigma_n}{e_0} \nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{\sigma_n}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} n_1 = -\frac{n_1}{\tau_n} \quad (8.24)$$

mit der genähert zeitlich konstanten dielektrischen Relaxationszeit $\tau_n = \varepsilon_0 \varepsilon_r / \sigma_n$. Die Lösung dieser Differenzialgleichung beschreibt ein exponentielles Abklingen der erhöhten Ladungsdichte n_1 nach dem Ende des Lichtblitzes

$$n_1(t) = n_1(0) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_n} \right\} \quad \text{mit} \quad \tau_n = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\sigma_n}, \quad (8.25)$$

die durch das Abklingen der elektrischen Leitfähigkeit σ_n der Elektronen gemessen werden kann, wenn der Lichtblitz keine Löcher im Valenzband erzeugt. Bei hochohmigem Silicium mit einer Elektronendichte von $n_0 = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich z.B. $\tau_n = 5 \cdot 10^{-9} \text{ s}$, während bei niederohmigem Si mit einer Elektronendichte von $n_0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ eine Lebensdauer von $\tau_n = 4 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ bei Zimmertemperatur gemessen wird.

2) Einstein-Beziehung der Diffusionskonstanten

Legt man an einen Kristall ein äußeres elektrisches Feld $\mathbf{E} = -\nabla \phi(\mathbf{r})$, ohne dass ein elektrischer äußerer Strom fließt, so herrscht bei $g_n = r_n$ lokales thermodynamisches Gleichgewicht mit $\mathbf{j}_n = 0$, was nach Gl. (8.22) und (8.20)

$$\mathbf{j}_n = \sigma_n \mathbf{E} + e_0 D_n \nabla n = 0 \quad (8.26)$$

zu einer stationären inhomogenen Elektronenverteilung $n(\mathbf{r})$ führt. Ohne elektrisches Feld ist die Elektronendichte im Boltzmann-Grenzfall nach Gl. (8.18) durch

$$n = F_n \exp \left\{ -\frac{E_L - \zeta}{k_B T} \right\} \quad \text{mit} \quad F_n = 2 \left(\frac{m_n k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

gegeben, mit elektrischem Feld hat man jedoch für den Einelektronen-Hamilton-Operator nach Gl. (4.2) zu setzen

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + v(\mathbf{r}) - e_0\phi(\mathbf{r}),$$

vergl. Gl. (8.4). Bei lokalem thermodynamischen Gleichgewicht ist dann die Unterkante des Leitungsbandes E_L durch $E_L - e_0\phi(\mathbf{r})$ zu ersetzen

$$n(\mathbf{r}) = F_n \exp \left\{ -\frac{E_L - e_0\phi(\mathbf{r}) - \zeta_0}{k_B T} \right\} \quad \text{mit} \quad \zeta = \zeta_0 + e_0\phi(\mathbf{r}),$$

und das chemische Potenzial ζ wird ortsabhängig, wobei ζ_0 den Wert bei $\phi = 0$ bezeichnet. Dann erhält man

$$\nabla n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \nabla \frac{e_0\phi}{k_B T} = -n(\mathbf{r}) \frac{e_0}{k_B T} \mathbf{E}$$

und, weil sich nach Gl. (8.26) die Diffusionsstromdichte mit der Dichte des Leitfähigkeitsstroms zu Null addiert, folgt

$$\sigma_n \mathbf{E} = -e_0 D_n \nabla n = n(\mathbf{r}) \frac{e_0^2}{k_B T} D_n \mathbf{E}.$$

Bei Einführung der Beweglichkeit μ_n der Elektronen im Leitungsband $\mu_n = \sigma_n / (e_0 n)$ erhält man die Einstein-Beziehung für die Diffusionskonstanten

$$D_n = \frac{\mu_n}{e_0} k_B T \quad \text{bzw. für Löcher} \quad D_p = \frac{\mu_p}{e_0} k_B T \quad (8.27)$$

mit der Beweglichkeit der Löcher im Valenzband $\mu_p = \sigma_p / (e_0 p)$.

3) Bestimmung der Diffusionslänge

Wir betrachten einen Kristall ohne Dotierung $N_D = N_A = 0$ mit $g_n = r_n$ im stationären Fall $\dot{n} = 0$ und erzeugen in einem Teil des Kristalles mit einer Lichtquelle eine stationäre zusätzliche Elektronendichte $n_1(\mathbf{r})$ mit $n(\mathbf{r}) = n_0 + n_1(\mathbf{r})$, wobei n_0 die homogene Gleichgewichtsdichte ohne Licht mit $n_0 = p$ ist, und durch die Lichtquelle ein lokales Gleichgewicht gebildet wird. Die durch $n_1(\mathbf{r})$ erzeugte elektrische Feldstärke \mathbf{E} erfüllt die Poisson-Gleichung Gl. (8.21)

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{e_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} n_1(\mathbf{r}),$$

und aus Gl. (8.20) folgt $\nabla \cdot \mathbf{j}_n = 0$. Einsetzen von Gl. (8.22) ergibt dann

$$0 = \nabla \cdot \mathbf{j}_n \approx \sigma_n \nabla \cdot \mathbf{E} + e_0 D_n \nabla \cdot \nabla n = -\sigma_n \frac{e_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} n_1(\mathbf{r}) + e_0 D_n \Delta n.$$

Entsteht durch die Beleuchtung ein Gradient von n nur in z -Richtung $n(\mathbf{r}) = n(z)$, so erhält man daraus die gewöhnliche Differenzialgleichung

$$\frac{d^2 n_1(z)}{dz^2} - \frac{\sigma_n}{\varepsilon_0 \varepsilon_r D_n} n_1(z) = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{d^2 n_1}{dz^2} - \frac{1}{L_n^2} n_1 = 0 \quad (8.28)$$

mit der Diffusionslänge L_n . Die Lösung der Differenzialgleichung ist

$$n_1(z) = n_1(0) \exp \left\{ -\frac{z}{L_n} \right\} \quad \text{mit} \quad L_n^2 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r D_n}{\sigma_n} = \tau_n D_n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{e_0^2} \frac{k_B T}{n}, \quad (8.29)$$

und entsprechend für Löcher im Valenzband mit der Diffusionslänge $L_p^2 = \tau_p D_p$. Zur Bestimmung von L_n wird wegen $\sigma_n = e_0 \mu_n n$ die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma_n(z) = \sigma(0) \exp \left\{ -\frac{z}{L_n} \right\}$$

in einer Entfernung z von der beleuchteten Stelle gemessen.

Bei niederohmigem Silicium mit einer Elektronendichte $n_0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\varepsilon_r = 12$ und $T = 300 \text{ K}$ ist $L_n = 4 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 40 \text{ nm}$, $\tau_n = 4 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ und $D_n = L_n^2/\tau_n = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Die Diffusionslänge L_n ist gleich der Debyeschen Abschirmungslänge L_D , die eine kollektive Abschirmung des langreichweitigen Coulomb-Potenzials durch das Elektronengas beschreibt. Das Potenzial einer Punktladung q im Elektronengas der Dichte n wird dadurch von

$$\frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad \text{in} \quad \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r} \exp \left\{ -\frac{r}{L_D} \right\} \quad \text{mit} \quad L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{e_0^2 n}} \quad (8.30)$$

verändert vergl. Abschn. 11.3.

8.5 Elektrische Leitfähigkeit

Allgemein ist die an einem Kristall beobachtete elektrische Stromdichte ein Funktional der elektrischen Feldstärke, der magnetischen Induktion und anderer äußerer Parameter, die von der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Feldern und Materie abhängen. In dem zunächst zu behandelnden einfachsten Fall wird ein homogenes, langsam veränderliches und nicht zu starkes elektrisches Feld \mathbf{E} an einen Kristall angelegt, und eine elektrische Stromdichte nach dem Ohmschen Gesetz $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ beobachtet, wobei die elektrische Leitfähigkeit σ ein von \mathbf{E} , \mathbf{r} und t unabhängiger Skalar ist. Bei zeitlich konstanter elektrischer Feldstärke bedeutet dies, dass sich die Elektronen im Leitungsband der Dichte n mit einer konstanten Geschwindigkeit \mathbf{v}_n bewegen, sodass gilt

$$\mathbf{j}_n = -e_0 n \mathbf{v}_n = \sigma_n \mathbf{E} \quad \text{mit} \quad \mathbf{v}_n = -\frac{\sigma_n}{e_0 n} \mathbf{E} = -\mu_n \mathbf{E}, \quad \mu_n > 0, \quad (8.31)$$

mit $\sigma_n = e_0 n \mu_n$ und der Beweglichkeit μ_n . Da die Leitungselektronen aber nach Abschn. 8.1 im elektrischen Feld beschleunigt werden, vergl. Gl. (8.6), beschreibt das Ohmsche Gesetz eine Energiedissipation, bei der die Ladungsträger Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen und diese über verschiedene Streuprozesse an das Wärmereservoir der Gitterschwingungen abgeben. Die in Gl. (8.31) eingeführte Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_n ist deshalb eine mittlere Geschwindigkeit, die z.B. bei Kupfer in einem elektrischen Feld von $|\mathbf{E}| = 10^3 \text{ Vm}^{-1}$ bei Zimmertemperatur nur $|\mathbf{v}_n| = 5 \text{ ms}^{-1}$ ausmacht, während die mikroskopische Elektronengeschwindigkeit $\hbar|\mathbf{k}|/m^*$ an der Fermi-Kante 10^6 ms^{-1} beträgt.

Bei Halbleitern setzt sich die elektrische Stromdichte \mathbf{j} aus einem Elektronenanteil \mathbf{j}_n und einem Löcheranteil \mathbf{j}_p zusammen, und es gilt im Rahmen der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes wegen $\mathbf{j}_p = e_0 p \mathbf{v}_p$

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_n &= \sigma_n \mathbf{E} = e_0 n \mu_n \mathbf{E} & \text{mit} & \quad \sigma_n = e_0 n \mu_n & \quad \text{und} & \quad \mathbf{v}_n = -\mu_n \mathbf{E} \\ \mathbf{j}_p &= \sigma_p \mathbf{E} = e_0 p \mu_p \mathbf{E} & & \quad \sigma_p = e_0 p \mu_p & & \quad \mathbf{v}_p = \mu_p \mathbf{E} \end{aligned} \quad (8.32)$$

und

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} = (\sigma_n + \sigma_p) \mathbf{E} = (e_0 n \mu_n + e_0 p \mu_p) \mathbf{E}. \quad (8.33)$$

Hierbei hängen n , p , μ_n und μ_p von der Temperatur ab, sodass die elektrische Leitfähigkeit bei schmalbandigen oder dotierten Halbleitern durch n und p mit der Temperatur zunimmt, während bei Metallen n temperaturunabhängig ist, wodurch σ wegen der abnehmenden Beweglichkeit mit

der Temperatur abnimmt. Bei Halbleitern lassen sich n und p und damit σ durch Dotierung um viele Größenordnungen verändern.

Zur genaueren Beschreibung der elektrischen Stromdichte müssen die verschiedenen Streuprozesse analysiert werden, die die im elektrischen Feld beschleunigten Ladungsträger verursachen, und die zu stationären oder auch nichtstationären Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht führen.

8.6 Boltzmann-Gleichung

Werden an einen Kristall äußere elektrische oder magnetische Felder angelegt, oder wird ein Temperaturgradient aufrechterhalten, so treten Abweichungen vom globalen thermodynamischen Gleichgewicht auf, die von den mikroskopischen Streuprozessen der Ladungsträger bestimmt werden. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung können die Ladungsträger an Phononen, Störstellen, Oberflächen oder Korngrenzen gestreut werden, die über Energie- und Impulsrelaxation zu einem stationären oder lokalen thermodynamischen Gleichgewicht führen, oder aber auch zu nichtstationären Transportvorgängen wie elektrische Instabilitäten, spontane Oszillationen, chaotisches Verhalten oder selbstorganisierte raum-zeitliche Strukturbildung.

Eine rigorose quantenmechanische Beschreibung der mikroskopischen Vorgänge lässt sich jedoch durch eine semiklassische Formulierung umgehen, wenn die Längenskalen der makroskopischen örtlichen Inhomogenitäten deutlich größer sind, als die örtliche Unschärfe Δr der Bloch-Zustände auf Grund der Heisenberg-Unschärferelation $\Delta r \Delta k \geq 1/2$, wobei Δk die Unschärfe des Wellenvektors bezeichnet. Man kann dann für das Vielteilchensystem der Ladungsträger eine Verteilungsfunktion wie in der klassischen Mechanik $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ über dem Phasenraum (\mathbf{r}, \mathbf{k}) einführen, wobei $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d^3r \frac{2}{(2\pi)^3} d^3k$ die Anzahl der Ladungsträger bezeichnet, die sich im Volumen d^3r am Ort \mathbf{r} und d^3k bei \mathbf{k} befinden, vergl. Abschn. 4.3, und der Faktor 2 vom Spin herrührt. Dann ist die Gesamtanzahl der Ladungsträger im Volumen V gegeben durch

$$N = \frac{1}{4\pi^3} \int_V d^3r \int_{\text{BZ}} d^3k f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t), \quad (8.34)$$

wobei im k -Raum über die Brillouin-Zone integriert wird und V das Grundgebiet bezeichnet. Die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ bedeutet eine Wahrscheinlichkeitsverteilung im Sinne der klassischen statistischen Mechanik. Ihre Kenntnis ermöglicht die Berechnung der makroskopischen Observablen. So sind Dichte $n(\mathbf{r}, t)$ und Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ der Elektronen gegeben durch

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{4\pi^3} \int_{\text{BZ}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d^3k \quad \text{mit} \quad \int_V n(\mathbf{r}, t) d^3r = N \\ \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= \frac{-e_0}{4\pi^3} \int_{\text{BZ}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d^3k \quad \text{mit} \quad \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (8.35)$$

Zur Herleitung einer Bestimmungsgleichung für die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ geht man von dem Transport der Ladungsträger auf Grund ihrer augenblicklichen Geschwindigkeit und Beschleunigung innerhalb eines infinitesimalen Zeitschrittes aus. Die Teilchen, die sich zur Zeit t im Volumenelement $d^3r d^3k$ an der Stelle \mathbf{r}, \mathbf{k} befinden, werden zur Zeit $t + dt$ an der Stelle $\mathbf{r} + \mathbf{v} dt, \mathbf{k} + \dot{\mathbf{k}} dt$ im infinitesimalen Volumen anzutreffen sein, wenn sie nicht in der Zeit dt durch Stoßprozesse an ganz andere Stellen im \mathbf{r}, \mathbf{k} -Phasenraum gestreut werden. Daraus erhält man die Bilanz der Ladungsträger

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v} dt, \mathbf{k} + \dot{\mathbf{k}} dt, t + dt) = f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) + df_{\text{Str}},$$

wobei $df_{\text{Str}} d^3r \frac{1}{4\pi^3} d^3k$ die Zahl der Ladungsträger bezeichnet, die in der Zeit dt in das Volumenelement $d^3r \frac{1}{4\pi^3} d^3k$ hineingestreut werden, abzüglich derjenigen, die hinaus gestreut werden. Mit

Hilfe einer Taylor-Entwicklung und nach Division durch dt erhält man daraus die Boltzmann-Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Str}} \quad (8.36)$$

mit

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{k}} = \frac{q}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}), \quad (8.37)$$

wobei $q = \mp e_0$ die Ladung der Elektronen bzw. der Löcher und \mathbf{E} und \mathbf{B} die elektrische Feldstärke bzw. die magnetische Induktion der von außen angelegten Felder bezeichnet.

Die Boltzmann-Gleichung beruht also auf einer Einteilchennäherung der Ladungsträger, deren Wechselwirkung mit dem Kristall in Form von Stoßprozessen beschrieben werden können, wobei die Dauer eines Stoßes klein ist gegen die mittlere freie Flugdauer, und die Ausdehnung klein ist gegen die mittlere freie Fluglänge. Ferner dürfen sich die äußeren elektrischen und magnetischen Felder während der mittleren freien Flugdauer und in Bereichen der mittleren freien Fluglänge nur geringfügig ändern.

Sei jetzt $W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit dafür, dass ein Teilchen durch Wechselwirkung mit dem Restkristall aus dem Zustand \mathbf{k}' nach \mathbf{k} gestreut wird, wobei hier die Bloch-Funktionen nach Gl. (4.5) gemeint sind, so erhält man für den Streuterm der Boltzmann-Gleichung bei Beachtung der Pauli-Prinzips

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Str}} = \frac{V}{8\pi^3} \int_{\text{BZ}} \left[\underbrace{W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) f(\mathbf{r}, \mathbf{k}', t) (1 - f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t))}_{\text{hineingestreneute Teilchen}} - \underbrace{W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) (1 - f(\mathbf{r}, \mathbf{k}', t))}_{\text{hinausgestreneute Teilchen}} \right] d^3k'. \quad (8.38)$$

Wir betrachten zunächst den stationären und homogenen Fall mit einer Verteilungsfunktion $f(\mathbf{k})$. Ist dann $\mathbf{E} = 0$ und $\mathbf{B} = 0$, so verschwindet die linke Seite der Boltzmann-Gleichung Gl. (8.36) und der Streuterm Gl. (8.38) muss für die Gleichgewichtsverteilung $f_0(\mathbf{k})$ verschwinden. Für Elektronen ist das die Fermi-Verteilung $f_F(E)$ Gl. (4.14)

$$f_0(\mathbf{k}) = \frac{1}{\exp \left\{ \frac{E(\mathbf{k}) - \zeta}{k_B T} \right\} + 1} \quad \text{mit} \quad 1 - f_0(\mathbf{k}) = \exp \left\{ \frac{E(\mathbf{k}) - \zeta}{k_B T} \right\} f_0(\mathbf{k}) \quad (8.39)$$

und es folgt

$$f_0(\mathbf{k}') (1 - f_0(\mathbf{k})) = f_0(\mathbf{k}) (1 - f_0(\mathbf{k}')) \exp \left\{ - \frac{E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k})}{k_B T} \right\}. \quad (8.40)$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit $W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ eines Ladungsträgers vom Zustand \mathbf{k}' mit der Energie $E(\mathbf{k}')$ in den Zustand \mathbf{k} mit der Energie $E(\mathbf{k})$ muss also gelten

$$W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \exp \left\{ - \frac{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')}{k_B T} \right\}, \quad (8.41)$$

so dass beim Einsetzen von Gl. (8.41) und Gl. (8.40) in den Streuterm Gl. (8.38) jeder einzelne Summand verschwindet. Dieses sogenannte detaillierte Gleichgewicht entsteht also, wenn die quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit für Absorption und Emission gleich sind. Für Löcher im Valenzband gilt das gleiche Ergebnis, denn man hat für die

Gleichgewichtsverteilung zu setzen $f_0 = 1 - F_F(E)$ und bei der Übergangswahrscheinlichkeit \mathbf{k}' mit \mathbf{k} zu vertauschen.

Im einfachsten Fall kleiner elektrischer Felder \mathbf{E} betrachten wir nur kleine Abweichungen $f_1(\mathbf{k})$ der Verteilungsfunktion $f(\mathbf{k})$ von der Gleichgewichtsverteilung $f_0(\mathbf{k})$

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + f_1(\mathbf{k}) \quad \text{mit} \quad |f_1(\mathbf{k})| \ll f_0(\mathbf{k}), \quad (8.42)$$

und machen zusätzlich die folgenden Annahmen, die zur Relaxationszeitnäherung führen:

- Die isotrope Gleichgewichtsverteilung $f_0(\mathbf{k})$ soll durch $f_1(\mathbf{k})$ so abgeändert werden, dass eine durch das elektrische Feld \mathbf{E} hervorgerufene ausgezeichnete Richtung $\mathbf{e} = \mathbf{e}(\mathbf{E}, E)$ der Ausbreitungsvektoren \mathbf{k} entsteht $f_1(\mathbf{k}) = f_1(E)\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}$, die von der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} und der Energie des Elektrons E abhängt,
- es werden nur elastische Streuungen $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}')$ zugelassen,
- auf der linken Seite der Boltzmann-Gleichung kann $f_1(\mathbf{k})$ vernachlässigt werden, d.h.

$$\left| \frac{\partial f_1(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right| \ll \left| \frac{\partial f_0(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right|.$$

Dann erhält man die Boltzmann-Gleichung im homogenen Fall in Relaxationszeitnäherung

$$\frac{q}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \frac{\partial f_0(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{V}{8\pi^3} \int_{\text{BZ}} W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) [f_1(\mathbf{k}') - f_1(\mathbf{k})] d^3k' = -\frac{f_1(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (8.43)$$

mit der Relaxationszeit $\tau(\mathbf{k})$

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \frac{V}{8\pi^3} \int_{\text{BZ}} W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \frac{\mathbf{e} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}} d^3k'. \quad (8.44)$$

Die Lösung der Gl. (8.43) ist

$$f_1(\mathbf{k}) = -\frac{q}{\hbar} \tau(\mathbf{k}) \mathbf{E} \cdot \frac{\partial f_0(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{q}{\hbar} \tau(\mathbf{k}) \mathbf{E} \cdot \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \left(\frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right)_{E=E(\mathbf{k})}. \quad (8.45)$$

Zur Veranschaulichung betrachten wir den Fall, dass das elektrische Feld zur Zeit $t = 0$ abgeschaltet wird. Setzt man die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{k}, t) = f_0(\mathbf{k}) + f_1(\mathbf{k}, t)$ in die Boltzmann-Gleichung Gl. (8.36) ein, so ergibt sich zur Zeit $t > 0$ wegen $\dot{\mathbf{k}} = 0$

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -\frac{f_1}{\tau} \quad \text{mit der Lösung} \quad f_1(\mathbf{k}, t) = f_1(\mathbf{k}, 0) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau(\mathbf{k})} \right\}, \quad (8.46)$$

sodass die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht exponentiell mit der Relaxationszeit τ abklingt.

Bei Betrachtung verschiedener Streuprozesse der Ladungsträger an Phononen, Störstellen usw. addieren sich die Übergangswahrscheinlichkeiten $W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ und für die Relaxationszeiten folgt aus Gl. (8.43) die Mathiessen-Regel, wonach sich die Inversen der zugehörigen Relaxationszeiten addieren.

8.7 Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Der Hamilton-Operator des Kristalles lässt sich nach Gl. (2.12) in drei Teile zerlegen

$$H = H_E + H_G + H_{EG} \quad (8.47)$$

und auf Grund der Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet der Term der Elektron-Gitter-Wechselwirkung H_{EG} nur eine kleine Störung des durch $H_E + H_G$ beschriebenen Kristalles.

Hier ist H_G der Operator der Gitterschwingungen in harmonischer Näherung, der im Teilchenzahlformalismus die Form Gl. (3.44) besitzt

$$\hat{H}_G = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) (b_j^+(\mathbf{q}) b_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}), \quad (8.48)$$

wobei über alle Phononenfrequenzen $\omega_j(\mathbf{q})$ summiert wird. Ferner bezeichnet H_E den Operator der N Elektronen im Grundgebiet in der Einelektronennäherung

$$H_E = \sum_{j=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j) \right] \quad (8.49)$$

mit einem effektiven Einelektronenpotenzial $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ und den Bloch-Zuständen $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ als Eigenfunktionen, vergl. Gl. (4.3),

$$H_E \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (8.50)$$

Führt man für ein bestimmtes Energieband Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $a_{\mathbf{k}}^+$ bzw. $a_{\mathbf{k}}$ für ein Elektron in dem durch den Ausbreitungsvektor \mathbf{k} charakterisierten Bloch-Zustand wie in Abschn. 5.1 ein, so schreibt sich der zugehörige Operator im Fock-Raum nach Gl. (5.11)

$$\hat{H}_E = \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} E_n(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \quad (8.51)$$

mit den Antivertauschungsrelationen Gl. (5.8)

$$\{a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^+\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} 1 \quad ; \quad \{a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}\} = 0 = \{a_{\mathbf{k}}^+, a_{\mathbf{k}'}^+\}. \quad (8.52)$$

Hier wurde zur Vereinfachung den Bandindex an den Operatoren fortgelassen.

Das effektive Einelektronenpotenzial $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ enthält die Summe der Potentiale der Gitterteilchen $V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n\alpha})$ an den Orten $\mathbf{R}_{n\alpha}$. Der Index $\alpha = 1, 2, \dots, s$ bezeichnet die einzelnen Gitterteilchen in der Elementarzelle mit s Atomen und der Index n zählt die Elementarzellen im Grundgebiet ab. Das effektive Einelektronenpotenzial enthält nach Gl. (4.1) außerdem die Abstoßungsenergie der Gitterteilchen. Die in der Dichtefunktionaltheorie auftretende Kohn-Sham-Gleichung Gl. (7.22) begründet die der Gl. (8.49) zu Grunde liegende Einelektronennäherung, sodass das effektive Einelektronenpotenzial auch das Hartree- und das Austausch-Korrelationspotenzial beinhaltet.

Eine einfache Form des Operators H_{EG} der Elektron-Gitter-Wechselwirkung erhält man mit Hilfe der Hypothese der deformierbaren Ionen von Bloch. Dabei wird angenommen, dass sich das Potenzial eines Gitterteilchens $V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n\alpha})$ bei Auslenkung des Gitterteilchens durch die Gitterschwingungen um $\mathbf{X}_{n\alpha}$ verschiebt: $V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n\alpha} - \mathbf{X}_{n\alpha})$. Für kleine Auslenkungen im Vergleich zum Abstand benachbarter Atome gilt dann genähert

$$V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n\alpha} - \mathbf{X}_{n\alpha}) = V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n\alpha}) - \mathbf{X}_{n\alpha} \cdot \nabla V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n\alpha}), \quad (8.53)$$

und der zweite Term auf der rechten Seite stellt näherungsweise die Änderung des effektiven Einelektronenpotenzials

$$\Delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = - \sum_n^V \sum_{\alpha=1}^s \mathbf{X}_{n\alpha} \cdot \nabla V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n\alpha}) \quad \text{mit} \quad \mathbf{R}_{n\alpha} = \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_{\alpha} \quad (8.54)$$

durch die Gitterschwingungen dar, wobei die übrigen Teile von $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ unberücksichtigt bleiben. Hier ist über alle Gittervektoren \mathbf{R}_n im Grundgebiet V und über alle Atome α in der Elementarzelle mit s Atomen zu summieren. Aufsummiert über alle N Elektronen erhält man die Näherungsform für den Operator der Elektron-Phonon-Wechselwirkung

$$H_{\text{EG}} = \sum_{j=1}^N \Delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j) = - \sum_{j=1}^N \sum_n^V \sum_{\alpha=1}^s \mathbf{X}_{n\alpha} \cdot \nabla V_{\alpha}(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{n\alpha}). \quad (8.55)$$

Zur einfachen Berechnung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung drücken wir H_{EG} , wie auch schon H_{E} und H_{G} , im Teilchenzahlformalismus aus. Die Auslenkung $\mathbf{X}_{n\alpha}$ des Gitterteilchens am Ort $\mathbf{R}_{n\alpha}$ schreibt sich als Operator im Fock-Raum der Phononen nach Gl. (3.49) in der Form

$$\mathbf{X}_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M_{\alpha}\omega_j(\mathbf{q})}} \mathbf{N}_{j\alpha}(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n\} (b_j(\mathbf{q}) + b_j^+(-\mathbf{q})). \quad (8.56)$$

Wie in Gl. (3.49) ist hier $\mathbf{N}_{j\alpha}$ die Vektoramplitude der ebenen Welle des Phonons der Frequenz $\omega_j(\mathbf{q})$ am Ort des Atoms α in der Elementarzelle, L^3 die Zahl der Elementarzellen im Grundgebiet V und $b_j(\mathbf{q})$ bzw. $b_j^+(\mathbf{q})$ bezeichnen die Vernichtungs- bzw. Erzeugungsoperatoren eines Phonons der Energie $\hbar\omega_j(\mathbf{q})$, und \mathbf{R}_n ist einer der L^3 Gittervektoren im Grundgebiet. Der Operator H_{EG} Gl. (8.55) ist eine Summe von Eielektronenoperatoren und der zugehörige Operator im Fock-Raum der Elektronen ist nach Gl. (5.4)

$$\hat{H}_{\text{EG}} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{BZ}} \langle \mathbf{k}' | \Delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle a_{\mathbf{k}'}^+ a_{\mathbf{k}}, \quad (8.57)$$

wobei wir keine Interbandübergänge zulassen.

Bevor wir den Eielektronenstöroperator $\Delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ nach Gl. (8.54) einsetzen, entwickeln wir das Potenzial eines Gitterteilchens $V_{\alpha}(\mathbf{r})$, das mit dem Grundgebiet $V = L^3\Omega$ periodisch ist, in eine Fourier-Reihe

$$V_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\alpha}(\mathbf{K}) \exp\{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}\} \quad \text{mit} \quad V_{\alpha}(\mathbf{K}) = \frac{1}{V} \int_V V_{\alpha}(\mathbf{r}) \exp\{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}\} d^3r, \quad (8.58)$$

wobei die Summe über alle Vektoren \mathbf{K} mit

$$\mathbf{K} = \frac{m_1}{L} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{L} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{L} \mathbf{b}_3 \quad \text{mit} \quad m_j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \text{für} \quad j = 1, 2, 3 \quad (8.59)$$

auszuführen ist. Damit erhält man für $\Delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$

$$\Delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -i \sum_n^V \sum_{\alpha=1}^s \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{X}_{n\alpha} \cdot \mathbf{K} V_{\alpha}(\mathbf{K}) \exp\{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n\alpha})\}. \quad (8.60)$$

Setzt man Gl. (8.60) und die Auslenkungen $\mathbf{X}_{n\alpha}$ der Atome, durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren nach Gl. (8.56) ausgedrückt, ein, so erhält man den Operator der Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Fock-Raum der Elektronen- und Phononenzustände

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{EG}} = & - \sum_n^N \sum_{\alpha=1}^s \frac{1}{\sqrt{L^3 M_{\alpha}}} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{q})}} \mathbf{N}_{j\alpha}(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n\} (b_j(\mathbf{q}) + b_j^+(-\mathbf{q})) \\ & \cdot \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{BZ}} \sum_{\mathbf{K}} i\mathbf{K} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_{n\alpha}\} V_{\alpha}(\mathbf{K}) \langle \mathbf{k}' | \exp\{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}\} | \mathbf{k} \rangle a_{\mathbf{k}'}^+ a_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (8.61)$$

Wegen der Orthonormalitätsbeziehung Gl. (3.31), man vergleiche auch den Abschn. 4.1,

$$\frac{1}{L^3} \sum_n^V \exp \{i(\mathbf{q} - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{R}_n\} = \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{G}}, \quad (8.62)$$

kann die Summe über \mathbf{K} auf die Summe über die reziproken Gittervektoren \mathbf{G} reduziert werden. Das Matrixelement mit Bloch-Funktionen $\psi_n(\mathbf{k}) = L^{-3/2} \exp \{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ nach Gl. (4.5) berechnet sich mit $\mathbf{K} = \mathbf{q} + \mathbf{G}$ zu

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | \exp \{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}\} | \mathbf{k} \rangle &= \int_V \psi_n^*(\mathbf{k}', \mathbf{r}) \exp \{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}\} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3r \\ &= \frac{1}{L^3} \int_V \exp \{i(\mathbf{q} + \mathbf{G} - \mathbf{k}' + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}\} u_n^*(\mathbf{k}', \mathbf{r}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3r \\ &= \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}} \int_{\Omega} u_n^*(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{r}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3r, \end{aligned} \quad (8.63)$$

vergl. Abschn. 4.1. Damit erhält man aus Gl. (8.61)

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{EG}} &= -i \sum_{\alpha=1}^s \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} \sum_{\mathbf{G}}^{\text{BZ}} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \sqrt{\frac{L^3 \hbar}{2M_{\alpha} \omega_j(\mathbf{q})}} (\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{N}_{j\alpha}(\mathbf{q}) V_{\alpha}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \\ &\times \exp \{i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}_{\alpha}\} \int_{\Omega} u_n^*(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{r}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3r (b_j(\mathbf{q}) + b_j^+(-\mathbf{q})) a_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}}^+ a_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (8.64)$$

Im Bild der Quasiteilchen tragen danach zwei unterschiedliche Prozesse in erster Näherung der Störungstheorie zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei:

- Ein Elektron mit dem Impuls $\hbar\mathbf{k}$ erzeugt ein Phonon mit dem Impuls $-\hbar\mathbf{q}$ und erhält beim Streuprozess den Impuls $\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G}$, und
- ein Elektron mit dem Impuls $\hbar\mathbf{k}$ vernichtet ein Phonon mit dem Impuls $\hbar\mathbf{q}$ und erhält beim Streuprozess den Impuls $\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G}$.

Findet die Streuung mit $\mathbf{G} = 0$ statt, spricht man von Normalprozessen, während die Streuprozesse mit $\mathbf{G} \neq 0$ Umklappprozesse genannt werden, vergl. Abschn. 3.4. Beim Umklappprozess wird das Elektron nicht nur am Phonon gestreut, sondern erfährt zusätzlich eine Bragg-Reflexion am Kristallgitter mit \mathbf{G} .

8.8 Elektronenstreuung

Zur Berechnung des Streuterm Gl. (8.38) der Boltzmann-Gleichung Gl. (8.36) lassen sich die verschiedenen Streuprozesse einzeln behandeln. Die den Streuterm bestimmenden Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit $W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$, für Intrabandübergänge von einem Anfangszustand $|a\rangle$ der Energie E_a mit einem Elektron im Bloch-Zustand $\psi_n(\mathbf{k}', \mathbf{r})$ mit der Energie $E_n(\mathbf{k}')$ in einen Endzustand $|e\rangle$ der Energie E_e mit dem Elektron im Zustand $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ mit der Energie $E_n(\mathbf{k})$, lassen sich im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie durch die Goldene Regel der Quantenmechanik beschreiben

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle e | H_{\text{WW}} | a \rangle|^2 \delta(|E_e - E_a|), \quad (8.65)$$

wobei H_{WW} der Operator der Wechselwirkung ist, durch die die Streuung verursacht wird. Die Goldene Regel der Quantenmechanik ist hier anwendbar, weil das Spektrum der Elektronen $E_n(\mathbf{k})$ praktisch als kontinuierlich angesehen werden kann.

1) Streuung an Phononen

Wir betrachten nur Übergänge innerhalb eines elektronischen Bandes $E_n(\mathbf{k})$ und nehmen den Operator $\hat{H}_{\text{E}} + \hat{H}_{\text{G}}$ als nullte Näherung und den Wechselwirkungsoperator H_{EG} als kleine

Störung, vergl. Gl. (8.47). Im Teilchenzahlformalismus bezeichnen wir den Anfangszustand $|a\rangle$ bzw. den Endzustand $|e\rangle$ von $\hat{H}_E + \hat{H}_G$ mit den Besetzungszahlen $n_{\mathbf{k}}$ für die Bloch-Zustände und $N_j(\mathbf{q})$ für die Phononenzustände durch

$$\begin{aligned} |a\rangle &= |\dots n_{\mathbf{k}'} \dots n_{\mathbf{k}} \dots; \dots N_j(\mathbf{q}) \dots\rangle \\ |e\rangle &= |\dots n'_{\mathbf{k}'} \dots n'_{\mathbf{k}} \dots; \dots N'_j(\mathbf{q}) \dots\rangle \end{aligned} \quad (8.66)$$

mit den Energien $(\hat{H}_E + \hat{H}_G)|a\rangle = E_a|a\rangle$ bzw. $(\hat{H}_E + \hat{H}_G)|e\rangle = E_e|e\rangle$ mit

$$E_a = \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} E_n(\mathbf{k})n_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} \hbar\omega_j(\mathbf{q})(N_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}).$$

Wir beschränken uns auf die meist dominierenden Normalprozesse mit $\mathbf{G} = 0$ im Wechselwirkungsoperator \hat{H}_{EG} Gl. (8.64), den wir mit $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ in der abgekürzten Form schreiben

$$\hat{H}_{EG} = \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} \sum_{j=1}^{3s} M(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, j, \mathbf{G} = 0) (b_j(\mathbf{q}) + b_j^\dagger(-\mathbf{q})) a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}}. \quad (8.67)$$

Für die Anwendung der Elektronenoperatoren auf die Teilchenzahlzustände gilt nach Gl. (5.5)

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}}^\dagger |\dots n_{\mathbf{k}} \dots\rangle &= (1 - n_{\mathbf{k}}) |\dots 1 \dots\rangle \\ a_{\mathbf{k}} |\dots n_{\mathbf{k}} \dots\rangle &= n_{\mathbf{k}} |\dots 0 \dots\rangle, \end{aligned}$$

und für die Phononenoperatoren

$$\begin{aligned} b_j^\dagger(\mathbf{q}) |\dots N_j(\mathbf{q}) \dots\rangle &= \sqrt{N_j(\mathbf{q}) + 1} |\dots N_j(\mathbf{q}) + 1 \dots\rangle \\ b_j(\mathbf{q}) |\dots N_j(\mathbf{q}) \dots\rangle &= \sqrt{N_j(\mathbf{q})} |\dots N_j(\mathbf{q}) - 1 \dots\rangle \end{aligned} \quad (8.68)$$

mit $\omega_j(-\mathbf{q}) = \omega_j(\mathbf{q})$ nach Gl. (3.27). Damit schreibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit Gl. (8.65) mit $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$

$$\begin{aligned} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle e | \hat{H}_{EG} | a \rangle|^2 \delta(|E_e - E_a|) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |M(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q}, j, 0)|^2 (1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) n_{\mathbf{k}} \\ &\quad \times \left[(N_j(\mathbf{q}) + 1) \delta(E_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega_j(\mathbf{q})) \right. \\ &\quad \left. + N_j(\mathbf{q}) \delta(E_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_n(\mathbf{k}) - \hbar\omega_j(\mathbf{q})) \right], \end{aligned} \quad (8.69)$$

wobei der erste Summand in der eckigen Klammer die Erzeugung eines Phonons bei der Streuung des Elektrons mit Energie- und Impulssatz

$$\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}' - \hbar\mathbf{q} \quad \text{und} \quad E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}') + \hbar\omega_j(\mathbf{q})$$

und der zweite Summand die Vernichtung eines Phonons

$$\hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}' \quad \text{und} \quad E_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega_j(\mathbf{q}) = E_n(\mathbf{k}')$$

mit $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ beschreibt.

Im Streuterm Gl. (8.38) sind die Terme mit $W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ und $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ mit der Eigenschaft Gl. (8.41) zu berücksichtigen. Das in Gl. (8.69) enthaltene Übergangsmatrixelement M bestimmt

die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung. Bei schwacher Kopplung wird für den Anfangs- und Endzustand angenommen, dass die Summe aller Phononenenergien einen im thermodynamischen Sinne großen Wärmespeicher gegebener Temperatur T ausmachen, dessen Wärmehalt durch die Erzeugung oder Vernichtung einzelner Phononen nicht verändert wird, sondern durch die Bose-Verteilung Gl. (3.61) gegeben ist, vergl. Gl. (3.62) und Gl. (3.63). Bei starker Kopplung können die von den Elektronen erzeugten Phononen eine Nichtgleichgewichtsverteilung der Phononen verursachen, wenn der Energieaustausch mit dem Wärmebad nicht schnell genug vonstatten geht, und man spricht dann von heißen Phononen.

2) Streuung an geladenen Störstellen

Bei dotierten Halbleitern ist die Dichte der Ladungsträger durch die Dichte der Donatoren und Akzeptoren nach Abschn. 8.3 gegeben, die von der Temperatur abhängig teilweise geladen sind und teilweise im neutralen Zustand auftreten, und Streuzentren für die Ladungsträger darstellen.

Wir gehen von der Effektiven-Masse-Näherung der Leitungselektronen bzw. Löcher aus und betrachten die Streuung der Ladungsträger im Potenzial $V_{\text{St}}(r)$ einer Störstelle, sodass die Streuung elastisch ist, und wir die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit nach Gl. (8.65) in der Form schreiben

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} |M(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \delta(E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')). \quad (8.70)$$

Die Streuprozesse eines einzelnen Teilchens werden mit Hilfe des experimentell beobachtbaren differentiellen Wirkungsquerschnittes $\sigma(\theta)$ beschrieben, der folgendermaßen definiert ist:

$$\sigma(\theta) d\Omega = \frac{\text{Zahl der pro Sekunde in den Raumwinkel } d\Omega \text{ gestreuten Teilchen}}{\text{Zahl der Teilchen, die pro Sekunde und m}^2 \text{ einfallen}},$$

wobei θ den Streuwinkel bezeichnet. Das einfallende Teilchen hat die Geschwindigkeit $\hbar\mathbf{k}/m^*$ mit der effektiven Masse m^* , d.h. m_n bei Elektronen und m_p bei Löchern. Im homogenen Fall ist $\frac{1}{4\pi^3} f(\mathbf{k}) d^3k$ die Zahl der Ladungsträger pro m^3 und $\frac{\hbar k}{m^*} \frac{1}{4\pi^3} f(\mathbf{k}) d^3k$ die Zahl der Ladungsträger in einem Zylinder der Grundfläche 1 m^2 und der Länge $\hbar k/m^*$, die pro Sekunde auf das Störzentrum einfallen. Dann ist die Zahl der pro Sekunde in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreuten Teilchen

$$\sigma(\theta) d\Omega \frac{\hbar k}{m^*} \frac{1}{4\pi^3} f(\mathbf{k}) d^3k n_{\text{St}} = W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') f(\mathbf{k}) \frac{1}{4\pi^3} d^3k d\Omega,$$

wobei θ der Winkel zwischen \mathbf{k} und \mathbf{k}' mit $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k$ und $\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' = k^2 \cos \theta$ ist, und n_{St} die Dichte der Streuzentren bezeichnet. Daraus erhält man die Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde von Gl. (8.70) mit $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}')$

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{\hbar k}{m^*} n_{\text{St}} \sigma(\theta). \quad (8.71)$$

Zur Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnittes $\sigma(\theta)$ verwenden wir die Bornsche Näherung der Streuung an einem Potenzial $V_{\text{St}}(r)$

$$\sqrt{\sigma(\theta)} = \frac{2m^*}{\hbar^2 K} \int_0^\infty V_{\text{St}}(r) r \sin\{Kr\} dr \quad (8.72)$$

mit

$$K = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 2k \sin\{\frac{1}{2}\theta\} \quad \text{und} \quad k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|. \quad (8.73)$$

Bei flachen geladenen Störstellen der Ladung Ze_0 werden die Ladungsträger näherungsweise am Potenzial einer Punktladung in einem Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_0\varepsilon_r$

gestreut, das durch die Ladungsträger der Dichte n mit der Debyeschen Abschirmungslänge abgeschirmt ist

$$V_{\text{St}}(r) = -\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r} \exp\left\{-\frac{r}{L_n}\right\} \quad \text{mit} \quad L_n = \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon_r}{e_0^2} \frac{k_B T}{n}}. \quad (8.74)$$

Die Auswertung des Integrals Gl. (8.72) ergibt damit wegen $\int_0^\infty \exp\{-qx\} \sin x \, dx = 1/(q^2 + 1)$

$$\sqrt{\sigma(\theta)} = \frac{2m^*}{\hbar^2} \frac{e_0^2 |Z|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{K^2 + 1/L_n^2}, \quad (8.75)$$

wobei die Formel für Elektronen und Löcher gleichermaßen gilt, unabhängig davon, ob es sich um eine anziehende oder abstoßende Wechselwirkung handelt. Setzt man Gl. (8.73) ein, so ergibt sich für $L_n \rightarrow \infty$ die Streuformel von Rutherford. Damit erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit Gl. (8.71)

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{4m^*}{\hbar^3} k n_{\text{St}} \left(\frac{e_0^2 Z}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^2 \frac{1}{(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 + 1/L_n^2)^2} \quad (8.76)$$

und entsprechend für Löcher im Valenzband.

3) Streuung an neutralen Störstellen

Betrachtet man neutrale flache Störstellen, wie sie durch ein gebundenes Elektron der effektiven Masse m^* im Potenzial Gl. (8.74) mit $L_n \rightarrow \infty$ entstehen, so erhält man einen Zustand ähnlich dem des Wasserstoffatoms, wobei die Elektronenmasse m_e durch die effektive Masse m^* und ϵ_0 durch $\epsilon_0\epsilon_r$ zu ersetzen ist. Der Grundzustand hat dann einen effektiven Bohr-Radius von

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r \hbar^2}{m^* e^2} = \epsilon_r \frac{m_e}{m^*} a_B \quad \text{mit} \quad a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

mit dem Bohrschen Wasserstoffradius a_B . Der differentielle Wirkungsquerschnitt entspricht dann dem der Streuung langsamer Elektronen am Wasserstoffatom, der vom Streuwinkel unabhängig ist, und für den ein Variationsverfahren $\sigma = 5a_0/(\pi k)$ ergibt. Damit erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit nach Gl. (8.71) einen von \mathbf{k} und \mathbf{k}' unabhängigen konstanten Wert

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{5\hbar}{\pi} \frac{m_e}{m^{*2}} \epsilon_r a_B n_{\text{St}}. \quad (8.77)$$

4) Elektron-Elektron-Streuung

Zwischen den Leitungselektronen untereinander kann es ebenso zu Stoßprozessen kommen wie zwischen den Elektronen im Leitungsband mit den Löchern im Valenzband sowie zwischen den Löchern untereinander. Die Ladungsträger sind zwar im Einelektronenmodell unabhängig voneinander, nach dem Koopmans-Theorem Gl. (6.21) haben jedoch zwei ins Leitungsband angeregte Elektronen zusätzlich eine positive Coulomb-Energie und eine negative Austauschenergie. Es existiert also zwischen den Elektronen untereinander und zwischen den Löchern untereinander eine abstoßende sowie zwischen den Elektronen und Löchern eine anziehende Wechselwirkung nach dem Coulomb-Gesetz. Da es sich in der Effektiven-Masse-Näherung um quasifreie Teilchen handelt, sind die Stöße elastisch und erfüllen Impuls- und Energiesatz. Für zwei Ladungsträger mit den Ausbreitungsvektoren \mathbf{k}_1 bzw. \mathbf{k}_2 vor dem Stoß und \mathbf{k}'_1 bzw. \mathbf{k}'_2 nach dem Stoß gilt mit einem beliebigen reziproken Gittervektor \mathbf{G}

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 &= \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2 + \mathbf{G} && \text{Impulssatz} \\ E_{n_1}(\mathbf{k}_1) + E_{n_2}(\mathbf{k}_2) &= E_{n'_1}(\mathbf{k}'_1) + E_{n'_2}(\mathbf{k}'_2) && \text{Energiesatz,} \end{aligned} \quad (8.78)$$

wobei n_1, n_2, n'_1, n'_2 das Leitungsband oder das Valenzband bezeichnen und bei nicht zu großen Energien $n_1 = n'_1$ und $n_2 = n'_2$ gilt. Die Gleichungen Gl. (8.78) sind unabhängig davon, ob die Wechselwirkung anziehend oder abstoßend ist.

Der differentieller Wirkungsquerschnitt ergibt sich aus Gl. (8.75), indem die Masse m^* durch die reduzierte Masse $m_r^* = m_1^* m_2^* / (m_1^* + m_2^*)$ ersetzt wird. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ist dann für Normalprozesse mit $\mathbf{G} = 0$ wegen $|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1| = |\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2|$ entsprechend Gl. (8.76)

$$W\left(\begin{matrix} \mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_1 \\ \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_2 \end{matrix}\right) = \frac{4m_r^{*2}}{\hbar^3} \left| \frac{\mathbf{k}_1}{m_1^*} - \frac{\mathbf{k}_2}{m_2^*} \right| n_{\text{St}} \left(\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^2 \frac{1}{(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1|^2 + 1/L_n^2)^2}. \quad (8.79)$$

Daneben gibt es auch Wechselwirkungen von Elektronen in verschiedenen Bändern, wenn es bei Stößen hochenergetischer Elektronen im Leitungsband mit Elektronen im Valenzband zur Stoßionisation kommt, bei der das Elektron im Valenzband durch den Stoß in das Leitungsband angeregt wird und dabei ein Loch im Valenzband entsteht. Umgekehrt können auch bei der Auger-Rekombination zwei Elektronen im Leitungsband einen Stoß verursachen, bei dem eines davon mit einem Loch im Valenzband rekombiniert und das andere im Leitungsband hoch angeregt wird.

8.9 Beweglichkeit

Zur Bestimmung der elektrischen Stromdichte und anderer Observabler nach Gl. (8.35) muss die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ durch Lösen der Boltzmann-Gleichung Gl. (8.36) berechnet werden, wobei im Streuterm nach Gl. (8.38) die verschiedenen, im vorigen Abschnitt besprochenen Streumechanismen zu berücksichtigen sind. Je nach den Versuchsbedingungen können dabei einzelne Streumechanismen das Verhalten der elektrischen Stromdichte dominieren, und man ist so in der Lage verschiedene Phänomene wie heiße Phononen, heiße Elektronen, Stoßionisation, Ladungsträgerlawinen, nichtlineares Strom-Spannungsverhalten, Strominstabilitäten und Oszillationen, sowie chaotisches Stromverhalten theoretisch zu behandeln.

Wir beschränken uns hier jedoch auf die elektrische Leitfähigkeit im Rahmen des Ohmschen Gesetzes nach Abschn. 8.5, mit einer homogenen und stationären Verteilungsfunktion, die sich nur wenig von der Gleichgewichtsverteilung unterscheidet und in Abschn. 8.6 mit Hilfe der Relaxationszeitnäherung beschrieben wurde. Die elektrische Stromdichte setzt sich bei Halbleitern nach Gl. (8.33) aus einem Anteil der Elektronen im Leitungsband und einem Anteil der Löcher im Valenzband zusammen

$$\mathbf{j} = (e_0 n \mu_n + e_0 p \mu_p) \mathbf{E},$$

wobei die Dichte der Elektronen n und der Löcher p nach Abschn. 8.3 von der Dotierung sowie von Generations- und Rekombinationsprozessen nach Abschn. 8.4 und natürlich von der Temperatur abhängt.

Zur Berechnung der Beweglichkeit in Relaxationszeitnäherung ergibt sich für die stationäre und homogene elektrische Stromdichte \mathbf{j} im elektrischen Feld \mathbf{E} nach Gl. (8.35) bzw. Gl. (8.2) und Gl. (8.1) mit der Verteilungsfunktion $f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + f_1(\mathbf{k})$ mit $f_1(\mathbf{k})$ nach Gl. (8.45) für Elektronen im Leitungsband mit $q = -e_0$

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -\frac{2e_0}{8\pi^3} \int_{\text{BZ}} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) d^3k = -\frac{2e_0}{8\pi^3} \int_{\text{BZ}} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) f_1(\mathbf{k}) d^3k \\ &= -\frac{2e_0}{8\pi^3} \int_{\text{BZ}} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \frac{e_0}{\hbar} \tau(\mathbf{k}) \mathbf{E} \cdot \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} d^3k \end{aligned}$$

oder mit dem Tensor der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma = (\sigma_{ij})$

$$j_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} E_j \quad \text{mit} \quad \sigma_{ij} = -\frac{e_0^2}{4\pi^3 \hbar^2} \int_{\text{BZ}} \tau(\mathbf{k}) \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_i} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_j} \frac{\partial f_0}{\partial E} d^3k. \quad (8.80)$$

Richtung und Betrag der elektrischen Stromdichte hängen also außer vom elektrischen Feld auch von der Orientierung des Kristalles und der Form der Energiebänder ab. Setzt man im isotropen Fall kugelförmige Energieflächen $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m^*$ und eine isotrope Relaxationszeit $\tau(k)$ ein, so erhält man

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ii} \delta_{ij} \quad \text{mit} \quad \sigma_{ii} = -\frac{e_0^2 \hbar^2}{4\pi^3 m^{*2}} \int_{\text{BZ}} \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial E} k_i^2 d^3k, \quad (8.81)$$

wobei die Formel für Elektronen und Löcher gilt, wenn die entsprechenden effektiven Massen m^* und Gleichgewichtsverteilungen f_0 eingesetzt werden. Nun ist $\frac{\partial f_0}{\partial E}$ nur in einer gewissen Umgebung des chemischen Potentials ζ in der Größenordnung von $k_B T$ wesentlich von Null verschieden, und für nicht zu hohe Temperaturen kann die Integration in der Brillouin-Zone auf eine kugelsymmetrische Umgebung der Bandkanten bei Halbleitern bzw. der Fermi-Grenze bei Metallen beschränkt werden. Infolgedessen kann bei der Integration in Kugelkoordinaten $\mathbf{k} : k, \vartheta, \varphi$ das k_i^2 durch $\frac{1}{3} k^2$ ersetzt werden, und man erhält eine isotrope elektrische Stromdichte in Richtung der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} mit der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma > 0$

$$\sigma_{ij} = \sigma \delta_{ij} \quad \text{mit} \quad \sigma = -\frac{e_0^2 \hbar^2}{12\pi^3} \frac{1}{m^{*2}} \int_{\text{BZ}} \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial E} k^2 d^3k. \quad (8.82)$$

Bei Metallen kann die Formel unmittelbar angewendet werden. Bei Halbleitern hat man sie für Elektronen im Leitungsband der Dichte n und Löchern im Valenzband der Dichte p getrennt auszurechnen und erhält die Beweglichkeit nach Gl. (8.32)

$$\mu_n = \frac{\sigma_n}{e_0 n} \quad \text{bzw.} \quad \mu_p = \frac{\sigma_p}{e_0 p}.$$

Setzt man die Gleichgewichtsverteilungen $f_n(E)$ bzw. $f_p(E)$ im Boltzmannschen Grenzfall Gl. (8.10) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \mu_n &= \frac{e_0 \hbar^2}{12\pi^3 m_n^2} \frac{1}{k_B T} \frac{1}{n} \int_{\text{BZ}} \tau(\mathbf{k}) f_n(E) k^2 d^3k \\ &= \frac{e_0 \hbar^2}{3V k_B T} \frac{1}{m_n^2} \frac{1}{n} \int_{E_L}^{\infty} \tau(k) k^2 f_n(E) g_n(E) dE, \end{aligned} \quad (8.83)$$

wobei die Zustandsdichte $g_n(E)$ der Elektronen nach Gl. (8.8) mit $\frac{2V}{8\pi^3} d^3k = g_n(E) dE$ eingesetzt wurde und $k = \sqrt{2m_n(E - E_L)}/\hbar$ zu beachten ist. Entsprechend ergibt sich die Beweglichkeit für Löcher.

Betrachtet man die verschiedenen Streuprozesse getrennt, so findet man bei Halbleitern eine Relaxationszeit $\tau \sim (kT)^{-1}$ durch die Streuung an langwelligen longitudinalen akustischen Phononen, was zu einer mit der Temperatur abnehmenden Beweglichkeit der Elektronen und Löcher $\mu \sim T^{-3/2}$ führt. In polaren Halbleitern kann die Streuung an optischen Phononen wegen der Gitterpolarisation im Allgemeinen nicht mit der Relaxationszeitnäherung beschrieben werden.

Bei Metallen ist in Gl. (8.82) die Fermi-Verteilung einzusetzen, und man erhält für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur $T > \theta$, vergl. Abschn. 3.5, $\sigma \sim \theta/T$ und für tiefe Temperaturen $T \ll \theta$ ergibt sich $\sigma \sim (\theta/T)^5$. Bei tiefen Temperaturen bildet sich wegen der Streuung an Gitterstörungen und Korngrenzen ein temperaturunabhängiger Restwiderstand.

Bei Halbleitern führt die Streuung an geladenen Störstellen zu Relaxationszeiten $\tau \sim k^3$ und die Auswertung der Integrale Gl. (8.83) ergibt eine mit der Temperatur T zunehmende Beweglichkeit der Ladungsträger $\mu \sim T^{3/2}$ und eine konstante Relaxationszeit und eine konstante Beweglichkeit bei der Streuung an neutralen Störstellen. Bei Halbleitern ist also die Beweglichkeit μ bei tiefen Temperaturen durch die Störstellenstreuung und bei hohen Temperaturen durch die Streuung an Phononen begrenzt.

9 Optische Eigenschaften

Die Wechselwirkung von Festkörpern mit elektromagnetischen Feldern ist ein äußerst komplexer Vorgang, der je nach der Frequenz der elektromagnetischen Strahlung zu ganz unterschiedlichen Prozessen führt. Andererseits werden wir hier zunächst nur die Wechselwirkung von Licht mit den Kristallelektronen behandeln. Die angewendete Quantenmechanik ist nicht relativistisch, während die elektromagnetischen Wellen als Lösungen der Wellengleichung invariant gegenüber Lorentz-Transformationen sind. Für die hier behandelten Prozesse genügt aber eine halbklassische Vorgehensweise, bei der wir die Wechselwirkung von Punktladungen mit klassischen elektromagnetischen Feldern darstellen und diese gegebenenfalls auch in quantisierter Form verwenden.

9.1 Elektron-Photon-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung geladener Massenpunkte mit elektromagnetischen Feldern kann man von zwei unterschiedlichen Grenzfällen her angehen. Bewegte elektrische Ladungen e_j mit Bahnkurven $\mathbf{r}_j(t)$ können als Ladungsdichte ρ und elektrische Stromdichte \mathbf{j} aufgefasst werden

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_j e_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \quad \text{und} \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_j e_j \dot{\mathbf{r}}_j(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)),$$

die auf Grund der Maxwell-Gleichungen die Ursache elektromagnetischer Felder sind. Dies führt z.B. bei beschleunigten Punktladungen zu Energieverlust durch Abstrahlung elektromagnetischer Energie.

Betrachtet man umgekehrt eine Punktladung e in einem gegebenen elektromagnetischen Feld, dessen erzeugende Ladungen und Ströme weit entfernt sind, so entsteht eine Bahnkurve $\mathbf{r}(t)$ im Rahmen der klassischen Mechanik durch die Lorentz-Kraft

$$m\ddot{\mathbf{r}} = e(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}), \tag{9.1}$$

wobei angenommen sei, dass sich die elektrische Feldstärke \mathbf{E} und die magnetische Induktion \mathbf{B} durch die Punktladung nicht verändern. Werden die Felder \mathbf{E} und \mathbf{B} durch die Potentiale \mathbf{A} und ϕ wie in Gl. (5.42) ausgedrückt: $\mathbf{E} = -\nabla\phi - \dot{\mathbf{A}}$, $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, so erhält man die Bewegungsgleichung Gl. (9.1) mit Hilfe der Lagrange-Funktion

$$L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) = \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 + e\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} - e\phi$$

und den Euler-Lagrange-Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} = 0.$$

Der zu \mathbf{r} kanonisch konjugierte Impuls ist $\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m\dot{\mathbf{r}} + e\mathbf{A}$ und die Hamilton-Funktion lautet

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + e\phi,$$

woraus man mit den Hamiltonschen Gleichungen wiederum die Bewegungsgleichung Gl. (9.1) erhält.

Wie in Abschn. 5.6 gezeigt, kann die Strahlung elektromagnetischer Wellen auch in Strahlungsgleichung mit $\phi = 0$ und $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ beschrieben werden, indem eine geeignete Eichtransformation durchgeführt wird. Betrachtet man nun ein Elektron der Masse m_e und der Ladung

$e = -e_0$ in einem durch $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ gegebenen Strahlungsfeld und zusätzlich in einem davon unabhängigen elektrostatischen Potenzial $v(\mathbf{r})$, das z.B. von den Atomkernen in einem Festkörper herrührt, so erhält man die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{1}{2m_e}(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + v(\mathbf{r}).$$

Den Übergang zur Quantenmechanik vollziehen wir in einer halbklassischen Weise, indem wir einerseits den Impulsoperator $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ einsetzen und andererseits die Energie des elektromagnetischen Strahlungsfeldes nach Gl. (5.49) mit $\mathbf{E} = -\dot{\mathbf{A}}$ und $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ verwenden. Der Hamilton-Operator beschreibt dann das Elektron, die elektromagnetische Strahlung und die Wechselwirkung zwischen beiden

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e\mathbf{A} \right)^2 + v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \left(\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right) d^3r \\ &= \frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e\mathbf{A} \right)^2 + v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \left[\varepsilon_0 \dot{\mathbf{A}}^2 + \frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right] d^3r. \end{aligned} \quad (9.2)$$

Vernachlässigt man den Term mit \mathbf{A}^2 , so erhält man wegen $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r})}_{\text{Kristallelektron}} \underbrace{-\frac{e\hbar}{im_e} \mathbf{A} \cdot \nabla}_{\text{Elektron-Licht-WW}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \left[\varepsilon_0 \dot{\mathbf{A}}^2 + \frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right] d^3r}_{\text{freies Strahlungsfeld}} \quad (9.3)$$

einen Einelektronen-Hamilton-Operator aus drei Teilen, mit einem Teil H_{KE} des Kristallelektrons, einem Teil H_{EL} der Elektron-Licht-Wechselwirkung und H_{L} des freien Strahlungsfeldes.

Der Übergang zu dem Vielelektronensystem und einem quantisierten Strahlungsfeld ist nun mit dem Teilchenzahlformalismus denkbar einfach. Wir schreiben den Operator im Fock-Raum der Elektronen und Photonen

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{KE}} + \hat{H}_{\text{EL}} + \hat{H}_{\text{L}} \quad (9.4)$$

mit dem Operator der Kristallelektronen nach Gl. (8.51)

$$\hat{H}_{\text{KE}} = \sum_n \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} E_n(\mathbf{k}) a_{n\mathbf{k}}^+ a_{n\mathbf{k}}, \quad (9.5)$$

dem Operator des freien quantisierten Strahlungsfeldes nach Gl. (5.56)

$$\hat{H}_{\text{L}} = \sum_{j=1}^2 \sum_{\mathbf{q}} h\nu_j(\mathbf{q}) \left(c_j^+(\mathbf{q}) c_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right) \quad (9.6)$$

und dem Operator der Elektron-Photon-Wechselwirkung nach Gl. (9.3) und dem Operator $\hat{\mathbf{A}}$ des Vektorpotenzials nach Gl. (5.52) und dem Ausbreitungsvektor der Photonen \mathbf{q}

$$\begin{aligned} H_{\text{EL}} &= -\frac{e\hbar}{im_e} \sum_{j=1}^2 \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi\varepsilon_0\nu_j(\mathbf{q})}} \left[\frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} \mathbf{u}_j(\mathbf{q}) \cdot \nabla c_j(\mathbf{q}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} \mathbf{u}_j(\mathbf{q}) \cdot \nabla c_j^+(\mathbf{q}) \right]. \end{aligned} \quad (9.7)$$

Dieser Operator ist zunächst nur in Bezug auf die Photonen ein Fock-Operator, in Bezug auf die Elektronen aber ein Einelektronenoperator. Er lässt sich jedoch nach Gl. (5.4) direkt in einen Fock-Operator bezüglich der Bloch-Zustände umschreiben

$$\hat{H}_{\text{EL}} = \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{n',\mathbf{k}'} \sum_{j,\mathbf{q}} \left[M(n,\mathbf{k};n',\mathbf{k}';j,\mathbf{q}) a_{n'\mathbf{k}'}^+ a_{n\mathbf{k}} c_j(\mathbf{q}) \right. \\ \left. + M(n,\mathbf{k};n',\mathbf{k}';j,-\mathbf{q}) a_{n'\mathbf{k}'}^+ a_{n\mathbf{k}} c_j^+(\mathbf{q}) \right] \quad (9.8)$$

mit dem Übergangsmatrixelement

$$M(n,\mathbf{k};n',\mathbf{k}';j,\mathbf{q}) = -\frac{e\hbar}{im_e} \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi\epsilon_0\nu_j(\mathbf{q})}} \langle n'\mathbf{k}' | \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\} \mathbf{u}_j(\mathbf{q}) \cdot \nabla | n\mathbf{k} \rangle \quad (9.9)$$

und den Bloch-Zuständen $|n\mathbf{k}\rangle = \psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$. Hier bezeichnen also $a_{n\mathbf{k}}^+$ und $a_{n\mathbf{k}}$ die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren für ein Elektron im Bloch-Zustand $\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$ mit der Energie $E_n(\mathbf{k})$ und $c_j^+(\mathbf{q})$ bzw. $c_j(\mathbf{q})$ die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für ein Photon der Energie $h\nu_j(\mathbf{q})$ mit dem Impuls $\hbar\mathbf{q}$ und der Dispersionsbeziehung $\nu_j(\mathbf{q}) = c|\mathbf{q}|/2\pi$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet. Die Vektoren $\mathbf{u}_j(\mathbf{q})$ in Gl. (9.7) mit $\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}_j(\mathbf{q}) = 0$ geben die Amplituden und die Polarisierung senkrecht zum Wellenvektor \mathbf{q} an.

Bei der Interpretation der Energiebänder $E_n(\mathbf{k})$ in Gl. (9.5) als Einelektronenenergieniveaus muss man verschiedene Anregungsprozesse unterscheiden. Bei elektrischen Feldern \mathbf{E} , die zur Beschleunigung von Elektronen nach Gl. (8.6) führen, ändert sich der Bloch-Zustand quasistetig von $\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$ nach $\psi_n(\mathbf{k}',\mathbf{r})$. Bei der Absorption eines Photons hinreichender Energie, wird aber ein Elektron im Zustand $\psi_V(\mathbf{k},\mathbf{r})$ aus dem Valenzband entfernt und in einen Zustand $\psi_L(\mathbf{k},\mathbf{r})$ im Leitungsband angeregt, wobei ein Loch im Valenzband zurückbleibt. Bei der Photoemission wird andererseits ein Elektron aus einem Zustand $\psi_V(\mathbf{k},\mathbf{r})$ im Valenzband entfernt und befindet sich anschließend außerhalb des Kristalles. Die drei Vorgänge haben unterschiedliche Endzustände und entsprechende Experimente sind bezüglich der Energiebänder nicht unmittelbar vergleichbar. So gibt es z.B. bei der elektrischen Leitfähigkeit auch die in Abschn. 8.8 besprochenen Streuprozesse der Leitungselektronen untereinander, und bei der Absorption eines Photons entsteht ein Elektron-Loch-Paar, wobei zwischen Elektron und Loch eine anziehende Wechselwirkung existiert. Beides hängt mit dem in Abschn. 6.3 hergeleiteten Koopmans-Theorem zusammen, wonach die Energiebänder zwar die Photoemission genähert beschreiben, für die inneren Anregungen im Festkörper aber Korrekturen erforderlich sind.

9.2 Interbandübergänge

Wir setzen voraus, dass der Operator \hat{H}_{EL} in Gl. (9.4) nur eine kleine Störung des durch den Operator $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{KE}} + \hat{H}_{\text{L}}$ beschriebenen ungestörten Systems verursacht. Die elektromagnetische Welle kann dann mit der zeitabhängigen Störungstheorie berücksichtigt werden, und die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für einen Übergang vom Anfangszustand $|a\rangle$ in einen Endzustand $|e\rangle$ von \hat{H}_0 lässt sich mit der Goldenen Regel der Quantenmechanik berechnen

$$W_{ae} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \dots N_{n\mathbf{k}} \dots; \dots M_{j\mathbf{q}} \dots | \hat{H}_{\text{EL}} | \dots N'_{n\mathbf{k}} \dots; \dots M'_{j\mathbf{q}} \dots \rangle \right|^2 \delta(|E_a - E_b|), \quad (9.10)$$

wobei E_a den Anfangszustand $|a\rangle = |\dots N_{n\mathbf{k}} \dots; \dots M_{j\mathbf{q}} \dots\rangle$ und $|e\rangle = |\dots N'_{n\mathbf{k}} \dots; \dots M'_{j\mathbf{q}} \dots\rangle$ den Endzustand von \hat{H}_0 bezeichnen, mit den Besetzungszahlen $N_{n\mathbf{k}}$ für die Bloch-Zustände und $M_{j\mathbf{q}}$ für die Photonen. Wir gehen davon aus, dass reichlich Licht eingestrahlt wird, so dass sich das Photonenreservoir durch einen Absorptions- oder Emissionsprozess praktisch nicht verändert.

Beim Einsetzen des Elektron-Licht Wechselwirkungsoperators \hat{H}_{EL} Gl. (9.8) betrachten wir nur den einen Summanden mit $a_{n'\mathbf{k}'}^+ a_{n\mathbf{k}} c_j(\mathbf{q})$ in Gl. (9.8), der die Absorption eines Photons

der Energie $h\nu_j(\mathbf{q})$ beschreibt, und erhalten für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für ein Elektron vom Bloch-Zustand $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ Gl. (4.5) in einen Zustand $\psi_{n'}(\mathbf{k}', \mathbf{r})$ mit dem Übergangsmatrixelement Gl. (9.9)

$$W_{n\mathbf{k}, n'\mathbf{k}'} = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{\hbar m_e^2} \frac{\hbar}{2\pi\epsilon_0\nu_j(\mathbf{q})} \left| \langle n'\mathbf{k}' | \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} \mathbf{u}_j(\mathbf{q}) \cdot \nabla | n\mathbf{k} \rangle \right|^2 \times \delta(|E_{n'}(\mathbf{k}') - E_n(\mathbf{k}) - h\nu_j(\mathbf{q})|). \quad (9.11)$$

Setzt in man das Integral die Bloch-Funktionen $|n\mathbf{k}\rangle = \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ ein,

$$I = \int_V \psi_{n'}^+(\mathbf{k}', \mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} \mathbf{u}_j(\mathbf{q}) \cdot \nabla \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3r,$$

so kann man die Integration über das Grundgebiet $V = L^3\Omega$ zerlegen in eine Integration \mathbf{r}_1 über die Elementarzelle Ω und in eine Summe über die durch einen Gittervektor \mathbf{R} abgezählten Elementarzellen, indem man $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{r}_1$ setzt und die Bloch-Bedingung Gl. (4.3)

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}_1 + \mathbf{R}) = \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}_1)$$

beachtet. Dann lässt sich die Summe über die L^3 Gittervektoren \mathbf{R} in V separat ausführen

$$I = \sum_{\mathbf{R}} \int_{\Omega} \exp\{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}\} \psi_{n'}^*(\mathbf{k}', \mathbf{r}_1) \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1\} \mathbf{u}_j(\mathbf{q}) \cdot \nabla \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}_1) d^3r_1,$$

die nach Gl. (3.31)

$$\sum_{\mathbf{R}} \exp\{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}\} = L^3 \delta_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}, \mathbf{q}}$$

nur für $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q} + \mathbf{G}$ nicht verschwindet, wobei \mathbf{G} einen reziproken Gittervektor bezeichnet.

Nun sind die Ausbreitungsvektoren der Elektronen am Rande der Brillouin-Zone von der Größenordnung $|\mathbf{k}| = 2\pi/a$, mit der Gitterkonstanten a in der Größenordnung einiger Å, z.B. 5,43 Å bei Silicium. Photonen haben bei Energien von weniger als 10 eV viel größere Wellenlängen $\lambda > 1 \mu\text{m} = 10^4 \text{Å} \gg a$ und Wellenvektoren $|\mathbf{q}| = 2\pi/\lambda \ll |\mathbf{k}|$ außer in einer kleinen Umgebung des Γ -Punktes bei $\mathbf{k} = 0$. Deshalb finden optische Übergänge zwischen verschiedenen Bändern in erster Näherung der Störungstheorie nur bei $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ statt, was auch als \mathbf{k} -Auswahlregel bezeichnet wird. Intrabandübergänge innerhalb eines Energiebandes sind in dieser Näherung verboten. Betrachtet man den zweiten Term in Gl. (9.8), so findet man die gleiche Auswahlregel auch für Emissionsvorgänge.

Wir betrachten jetzt die Absorption vom Valenzband in das Leitungsband etwas genauer und berücksichtigen vom Elektron-Licht-Wechselwirkungsoperator Gl. (9.8) nicht nur einen Summanden, wie in Gl. (9.11), sondern summieren über alle Bloch-Zustände der beiden Bänder, die den Energiesatz und die \mathbf{k} -Auswahlregel näherungsweise befriedigen. Dazu berechnen wir die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit $W_{VL}(h\nu)$ für die Absorption $E_V(\mathbf{k}) \rightarrow E_L(\mathbf{k})$ oberhalb der Bandkante durch ein Photon der Energie $E = h\nu$, indem wir den Ausdruck Gl. (9.11) mit dem Übergangsmatrixelement Gl. (9.9) für $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ über die Brillouin-Zone summieren

$$\begin{aligned} W_{VL}(h\nu) &= \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} W_{V\mathbf{k}, L\mathbf{k}} = \frac{2V}{8\pi^3} \int_{\text{BZ}} W_{V\mathbf{k}, L\mathbf{k}} d^3k \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{2V}{8\pi^3} \int_{\text{BZ}} |M(V, \mathbf{k}; L, \mathbf{k}; j, \mathbf{q})|^2 \delta(|E_L(\mathbf{k}) - E_V(\mathbf{k}) - h\nu|) d^3k. \end{aligned}$$

Wegen der Deltafunktion führen wir die Integration zweckmäßig über die Flächen konstanter Energie E aus, indem wir setzen, vergl. Abschn. 8.2,

$$d^3k = d^2f dk_{\perp} \quad \text{mit} \quad dE = |\nabla_{\mathbf{k}}(E_L(\mathbf{k}) - E_V(\mathbf{k}))| dk_{\perp},$$

wobei d^2f ein Flächenelement auf der Energiefläche $E = E_L(\mathbf{k}) - E_V(\mathbf{k})$ und dk_{\perp} ein Linienelement senkrecht dazu bezeichnet. Führt man die kombinierte Zustandsdichte durch eine Integration über die Energiefläche ein E

$$J_{VL}(E) = \frac{2V}{8\pi^3} \int_E \frac{d^2f}{|\nabla_{\mathbf{k}}E_L(\mathbf{k}) - \nabla_{\mathbf{k}}E_V(\mathbf{k})|}, \quad (9.12)$$

so erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$\begin{aligned} W_{VL}(h\nu) &= \frac{2\pi}{\hbar} \int |M(V, \mathbf{k}; L, \mathbf{k}; j, \mathbf{q})|^2 J_{VL}(E) \delta(E - h\nu) dE \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |M(V, \mathbf{k}; L, \mathbf{k}; j, \mathbf{q})|^2 J_{VL}(h\nu), \end{aligned} \quad (9.13)$$

wobei angenommen wurde, dass sich das Übergangsmatrixelement M für die \mathbf{k} mit Energien zwischen E und $E + dE$ kaum verändern.

Optische Übergänge zwischen beiden Bändern finden besonders bei Energien $h\nu$ statt, an denen $J_{VL}(h\nu)$ groß ist, was in einer Umgebung der Nullstellen des Nenners der kombinierten Zustandsdichte der Fall ist. Entwickelt man die Energiedifferenz der Bänder an den sogenannten kritischen Punkten $\mathbf{k}_0 = (k_{01}, k_{02}, k_{03})$ mit

$$\left(\frac{\partial E_L(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = \left(\frac{\partial E_V(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \quad \text{und} \quad E_L(\mathbf{k}_0) > E_V(\mathbf{k}_0)$$

in eine Potenzreihe mit $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$

$$E_L(\mathbf{k}) - E_V(\mathbf{k}) = E_L(\mathbf{k}_0) - E_V(\mathbf{k}_0) + \sum_{j=1}^3 a_j (k_j - k_{0j})^2 + \dots,$$

so lassen sich die kritischen Punkte folgendermaßen klassifizieren

Minimum	M_0 ,	falls	alle	$a_j > 0$,
Sattelpunkt	M_1 ,	falls	zwei	$a_j > 0$, ein
Sattelpunkt	M_2 ,	falls	ein	$a_j > 0$, zwei
Maximum	M_3 ,	falls	alle	$a_j < 0$.

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit $W_{VL}(h\nu)$ nach Gl.(9.13) für die Übergänge vom Valenzband in das Leitungsband zeigt in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ oberhalb der Bandkante auf Grund der kombinierten Zustandsdichte $J_{VL}(h\nu)$ nach Gl. (9.12) Absorptionsmaxima an den kritischen Punkten. Wegen der insgesamt starken Absorption oberhalb der Bandkante lassen sich die Lage und Art der kritischen Punkte in Reflexion mit der Modulationspektroskopie finden, wobei das Reflexionssignal mit der Frequenz der Modulation detektiert wird. Misst man dabei die Ableitung des Absorptionskoeffizienten nach der Energie, so erhält man unterschiedliche Signalformen für die verschiedenen kritischen Punkte.

Bei Halbleitern mit einem Valenzband, das durch eine Bandlücke E_g vom Leitungsband getrennt ist, können Photonen erst bei Energien $h\nu > E_g$ absorbiert werden, auch wenn Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angeregt sind. Kristalle mit einer Bandlücke, die größer ist, als die Energien im optischen Bereich $1,5\text{eV} < h\nu < 3\text{eV}$, sind durchsichtig, während Kristalle mit kleinerer Bandlücke durch die starke Absorption im optischen Bereich metallisch glänzend aussehen.

Liegt das Minimum des Leitungsbandes wie auch das Maximum des Valenzbandes im Mittelpunkt der Brillouin-Zone am Γ -Punkt, so spricht man von einem direkten Halbleiter. Daneben gibt es auch indirekte Halbleiter, wie z.B. Silicium, bei denen sich das Minimum des Leitungsbandes vom Γ -Punkt entfernt befindet, so dass der direkte Übergang vom Valenzband in das Leitungsband durch die \mathbf{k} -Auswahlregel erst bei einer gegenüber E_g höheren Energie möglich ist. Bei indirekten Halbleitern sind optische Übergänge mit $h\nu \approx E_g$ mit Beteiligung von Phononen mit einer geringeren Übergangswahrscheinlichkeit als bei direkten Übergängen möglich.

In einer einfachen Vorstellung geht man davon aus, dass die Auslenkungen $\mathbf{X}_{n\alpha}$ der Atome durch die Gitterschwingungen an den Orten $\mathbf{R}_{n\alpha}$ nach Gl. (8.56) nicht nur nach Abschn. 8.7 die Elektron-Phonon-Wechselwirkung bewirken, sondern auch zu Dipolmomenten mit einer Dipoldichte oder Polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ führen. Die Dipolmomente sind bei optischen Phononen und bei polaren Halbleitern besonders groß und in einfachster Näherung proportional zu $\mathbf{X}_{n\alpha}$. Die Energie der Polarisation oder Dipoldichte im elektrischen Feld $\mathbf{E} = -\mathbf{A}$ der elektromagnetischen Strahlung $E = -\int \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) d^3r$ ist dem Hamilton-Operator hinzuzufügen und beschreibt eine Phonon-Photon-Wechselwirkung, indem die $\mathbf{X}_{n\alpha}$, nach den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Phononen $b_j^+(\mathbf{p})$ bzw. $b_j(\mathbf{p})$ nach Gl. (8.56) entwickelt, eingesetzt werden. Dadurch sind Absorptions- und Emissionsprozesse zwischen Photonen und Phononen möglich, bei denen Energie- und Impulssatz gelten

$$h\nu_j(\mathbf{q}) = \hbar\omega_l(\mathbf{p}) \quad \text{und} \quad \hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{p},$$

wobei die Energie $h\nu_j(\mathbf{q})$ des Photons gleich der des Phonons $\hbar\omega_l(\mathbf{p})$ ist. Der Impulssatz kann nur von optischen Zweigen am Γ -Punkt mit $\hbar\mathbf{p} \approx 0$ erfüllt werden. Die starke Absorption von Halbleitern und Isolatoren im Bereich der optischen Phononen am Γ -Punkt führt dort zu einem verstärkten Reflexionsvermögen, sodass bei wiederholter Reflexion von Strahlung unterschiedlicher Energien am Ende nur die Reststrahlenfrequenz übrig bleibt.

Ferner sind auch Zweiphononenprozesse mit akustischen Phononen möglich

$$h\nu_j(\mathbf{q}) = \hbar\omega_l(\mathbf{p}_1) + \hbar\omega_l(\mathbf{p}_2) \quad \text{mit} \quad \hbar\mathbf{p}_1 + \hbar\mathbf{p}_2 \approx 0,$$

bei denen die Impulse der beiden Phononen entgegengesetzt gleich sein müssen.

Bei optischen Übergängen zwischen den Bandkanten indirekter Halbleiter mit Phononenbeteiligung ergibt sich der Energiesatz mit der Bandlücke $E_g = E_L(\mathbf{k}_1) - E_V(\mathbf{k}_0)$

$$E_L(\mathbf{k}_1) - E_V(\mathbf{k}_0) = h\nu_j(\mathbf{q}) + \hbar\omega_l(\mathbf{p}) \quad \text{mit} \quad \hbar\omega_l(\mathbf{p}) \ll h\nu_j(\mathbf{q}),$$

und auf Grund der Translationssymmetrie des Kristalles der Impulssatz

$$\hbar\mathbf{k}_1 - \hbar\mathbf{k}_0 = \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{p} + \hbar\mathbf{G}, \quad \text{mit} \quad |\hbar\mathbf{q}| \ll |\hbar\mathbf{p}|.$$

Bei solchen indirekten Übergängen wird die Energie praktisch vom Photon und der Impuls vom Phonon aufgebracht.

Besitzt ein Halbleiter- oder Isolatorkristall diskrete elektronische Energieniveaus z.B. an Störstellen, so werden die Spektrallinien der Übergänge an diesen lokalen Zuständen durch Kopplung mit Phononen stark verbreitert beobachtet. Hierbei gilt der Energiesatz, aber nicht der Impulssatz, der ja auf der Translationssymmetrie beruht. Die Phononenseitenbanden der Spektrallinien haben bei akustischen Phononen ein kontinuierliches Spektrum und bei optischen Phononen ein diskretes Spektrum, wobei auch Mehrphononenprozesse beobachtet werden.

Bei Metallen gibt es Intrabandübergänge mit Phononenbeteiligung im ganzen optischen Bereich, und die starke Absorption verursacht ein großes Reflexionsvermögen, was zu spiegelnden Oberflächen führt. Besteht bei Metallen das Leitungsband speziell aus zwei sich überlappenden Energiebändern, tritt zusätzlich eine stärkere Absorption durch Interbandübergänge nach der \mathbf{k} -Auswahlregel auf, was zu einer speziellen Färbung der Metalle, z.B. bei Gold, führen kann.

9.3 Exzitonen

Bei der Anregung eines Elektrons in einem Halbleiter- oder Isolatorkristall aus dem Valenzband in das Leitungsband wollen wir hier den angeregten Zustand etwas genauer betrachten. Ausgangspunkt ist wieder die Eielektronennäherung Gl. (8.49) mit einem gitterperiodischen effektiven Eielektronenpotenzial $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, wie es in der Kohn-Sham-Gleichung der Dichtefunktionaltheorie auftritt

$$H_E = \sum_{j=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j) \right] \quad \text{mit} \quad H_E \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (9.14)$$

und mit den Bloch-Funktionen $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ nach Gl. (4.5). Wir beschränken uns auf ein Zweibandmodell, und im Grundzustand $|0\rangle$ sei das Valenzband vollständig mit Elektronen besetzt und das Leitungsband leer. Im Teilchenzahlformalismus ist es einfacher im Valenzband nur die unbesetzten Zustände zu zählen. Für die Löcher im Valenzband führen wir deshalb eigene Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $b_{\mathbf{k}}^+$ bzw. $b_{\mathbf{k}}$ durch die Festlegungen

$$b_{\mathbf{k}}^+ = a_{V\mathbf{k}} \quad ; \quad b_{\mathbf{k}} = a_{V\mathbf{k}}^+ \quad \text{und} \quad a_{\mathbf{k}}^+ = a_{L\mathbf{k}}^+ \quad ; \quad a_{\mathbf{k}} = a_{L\mathbf{k}} \quad (9.15)$$

ein, wobei $a_{V\mathbf{k}}^+$ und $a_{V\mathbf{k}}$ Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren für ein Elektron im Valenzband und $a_{L\mathbf{k}}^+$ und $a_{L\mathbf{k}}$ für ein Elektron im Leitungsband sind. Dann erhält man die Antivertauschungsrelationen entsprechend Gl. (5.8) und Gl. (8.52)

$$\begin{aligned} \{a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^+\} &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} 1 \quad ; \quad \{a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}\} = 0 = \{a_{\mathbf{k}}^+, a_{\mathbf{k}'}^+\} \\ \{b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}^+\} &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} 1 \quad ; \quad \{b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}\} = 0 = \{b_{\mathbf{k}}^+, b_{\mathbf{k}'}^+\} \\ \{a_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}\} &= \{a_{\mathbf{k}}^+, b_{\mathbf{k}'}^+\} = \{a_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}^+\} = \{a_{\mathbf{k}}^+, b_{\mathbf{k}'}\} = 0. \end{aligned} \quad (9.16)$$

Den Grundzustand $|0\rangle$ können wir auch als Vakuumzustand bezeichnen, weil alle Besetzungszahlen der Löcher im Valenzband und die der Elektronen im Leitungsband verschwinden.

Im Abschnitt 6.3 wurden im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung die Anregungsenergien näherungsweise durch das Koopmans-Theorem bestimmt, das sich ebenso auf die Kohn-Sham-Zustände mit den Bloch-Funktionen übertragen lässt. Die Anregungsenergie vom Grundzustand $|0\rangle$ in einen angeregten Zustand $|a\rangle = a_{\mathbf{k}_1}^+ b_{\mathbf{k}_2}^+ |0\rangle$ mit einem Elektron im Leitungsbandzustand $\psi_L(\mathbf{k}_1, \mathbf{r})$ und einem Loch im Zustand $\psi_V(\mathbf{k}_2, \mathbf{r})$ ist dann nach Gl. (6.20)

$$E_a - E_0 = E_L(\mathbf{k}_1) - E_V(\mathbf{k}_2) - V(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1) + V(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \quad (9.17)$$

mit

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{k}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\psi_L^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_V^*(\mathbf{q}, \mathbf{r}') \psi_V(\mathbf{q}', \mathbf{r}') \psi_L(\mathbf{k}', \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'.$$

Diese Gleichung mit dem Coulomb- und Austauschintegral kann man interpretieren als Energie eines Elektron-Loch-Paares mit einer anziehenden Coulomb-Wechselwirkung und Austauschwechselwirkung. Der zugehörige Operator lautet im Teilchenzahlformalismus

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{EL}} &= \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} E_L(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} E_V(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} \\ &\quad - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{BZ}} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{\text{BZ}} \left[V(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{k}') - V(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{k}', \mathbf{q}') \right] a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}'}, \end{aligned} \quad (9.18)$$

und ergibt im angeregten Zustand $|a\rangle = a_{\mathbf{k}_1}^+ b_{\mathbf{k}_2}^+ |0\rangle$ die Energie $\langle a | \hat{H}_{\text{EL}} | a \rangle = E_a - E_0$ nach Gl. (9.17).

Wir definieren nun die Exzitonenzustände $|e\rangle$ als Eigenfunktionen des Hamilton-Operators Gl. (9.18)

$$\hat{H}_{\text{EL}}|e\rangle = E_{\text{Ex}}|e\rangle \quad \text{mit} \quad |e\rangle = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{\text{BZ}} c_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1}^+ b_{\mathbf{k}_2}^+ |0\rangle, \quad (9.19)$$

wobei die Exzitonenzustände die möglichen Linearkombinationen der Eielektronenanregungszustände sind. Dabei beschränken wir uns auf Anregungen in Zustände in der Nähe der Bandkanten, so dass die Energiebänder durch die Effektive-Masse-Näherung dargestellt werden können

$$E_L(\mathbf{k}) \approx E_L + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_n} \quad \text{und} \quad E_V(\mathbf{k}) \approx E_V - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_p}. \quad (9.20)$$

Zur Vereinfachung haben wir die Bandkanten bei $\mathbf{k} = 0$ und kugelförmige Energieflächen angenommen, und m_n und m_p bezeichnen die effektiven Massen von Elektronen im Leitungsband bzw. von Löchern im Valenzband und $E_g = E_L - E_V$ die Energielücke.

Wir nehmen speziell für Wannier-Exzitonen an, dass Elektron und Loch so weit voneinander entfernt sind, dass der Austauschterm in Gl. (9.18) vernachlässigt werden kann, und erhalten aus Gl. (9.19)

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{EL}}|e\rangle \approx \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{\text{BZ}} c_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \left[\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m_n} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m_p} + E_g \right) a_{\mathbf{k}_1}^+ b_{\mathbf{k}_2}^+ |0\rangle \right. \\ \left. - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\text{BZ}} V(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}_1} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1}^+ b_{\mathbf{k}_2}^+ |0\rangle \right] = E_{\text{Ex}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{\text{BZ}} c_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1}^+ b_{\mathbf{k}_2}^+ |0\rangle. \end{aligned}$$

Zur Berechnung der Exzitonenzustände $|e\rangle$ und Energien E_{Ex} multiplizieren wir die Gleichung von links mit $a_{\mathbf{k}_1}^+ b_{\mathbf{k}_2}^+ |0\rangle$ und erhalten wegen

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{BZ}} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{\text{BZ}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}'} a_{\mathbf{k}_1}^+ b_{\mathbf{k}_2}^+ |0\rangle &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\text{BZ}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}_1} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1}^+ b_{\mathbf{k}_2}^+ |0\rangle = - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\text{BZ}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}_1} b_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}_1}^+ |0\rangle \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\text{BZ}} a_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{q}}^+ |0\rangle \end{aligned}$$

und auf Grund der Orthonormalitätsbeziehung der Teilchenzahlzustände Gl. (5.2)

$$\left[\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m_n} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m_p} + E_g \right] c_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\text{BZ}} c_{\mathbf{k} \mathbf{q}} V(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1) = E_{\text{Ex}} c_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}. \quad (9.21)$$

Zur Berechnung des Coulomb-Integrals setzen wir die Bloch-Funktionen Gl. (4.5) ein

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\psi_L^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_V^*(\mathbf{q}, \mathbf{r}') \psi_V(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}') \psi_L(\mathbf{k}_1, \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$$

und ersetzen die gitterperiodischen Funktionen $u_L(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ und $u_V(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ näherungsweise durch ihren Wert bei $\mathbf{k} = 0$

$$\begin{aligned} \psi_L(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} u_L(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \approx \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} u_L(0, \mathbf{r}) \\ \psi_V(\mathbf{q}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} u_V(\mathbf{q}, \mathbf{r}) \approx \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} u_V(0, \mathbf{r}). \end{aligned}$$

Für große Abstände zwischen Elektron und Loch im Vergleich zur Größe einer Elementarzelle ist die Funktion $1/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ nur langsam veränderlich im Vergleich zu $u_L(0, \mathbf{r})$ und $u_V(0, \mathbf{r}')$, sodass wir die Absolutquadrate von $u_L(0, \mathbf{r})$ und $u_V(0, \mathbf{r}')$ durch ihre Mittelwerte über die Elementarzelle Ω mit $V = L^3\Omega$ ersetzen können

$$|u_L(0, \mathbf{r})|^2 \approx \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} |u_L(0, \mathbf{r})|^2 d^3r = \frac{1}{\Omega} \quad ; \quad |u_V(0, \mathbf{r}')|^2 \approx \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} |u_V(0, \mathbf{r}')|^2 d^3r' = \frac{1}{\Omega},$$

und es folgt

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{L^6\Omega^2} \int_V \frac{\exp\{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}\} \exp\{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}'\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (9.22)$$

Wir multiplizieren die Gl. (9.21) mit $\exp\{-i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2)\}$, summieren über alle \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 der Brillouin-Zone, verwenden die Abkürzung

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{\text{BZ}} c_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \exp\{-i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2)\},$$

beachten

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_1 \exp\{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1\} &= \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m_n} \exp\{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1\} \\ -\frac{\hbar^2}{2m_p} \Delta_2 \exp\{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2\} &= \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m_p} \exp\{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2\}, \end{aligned}$$

und erhalten

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \Delta_2 + E_g \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ - \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{\text{BZ}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\text{BZ}} c_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \exp\{-i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2)\} V(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1) = E_{\text{Ex}} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (9.23)$$

Der Wechselwirkungsterm lässt sich weiter ausrechnen, indem wir die Fourier-Entwicklung einer mit dem Grundgebiet $V = L^3\Omega$ periodischen Funktion $f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + L\mathbf{a}_j)$ beachten. Dazu verwendet man das Funktionensystem

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} \quad \text{mit} \\ \mathbf{k} &= \frac{m_1}{L} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{L} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{L} \mathbf{b}_3 \quad \text{und ganzen Zahlen } m_j, \quad j = 1, 2, 3, \end{aligned} \quad (9.24)$$

das mit V periodisch ist, die Orthonormalitätsrelation

$$\int_V \phi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \phi(\mathbf{k}', \mathbf{r}) d^3r = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (9.25)$$

erfüllt, und als Lösung der Helmholtz-Gleichung $(\Delta + \mathbf{k}^2)\phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = 0$ auch vollständig ist

$$\sum_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \phi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (9.26)$$

sodass die Fourier-Entwicklung von $f(\mathbf{r})$ lautet

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad F(\mathbf{k}) = \int_V \phi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d^3r. \quad (9.27)$$

Führt man in Gl. (9.22) die Fourier-Entwicklung des Coulomb-Potenzials durch und bricht die Summe am Rande der Brillouin-Zone ab, so beschreibt man nur den langreichweitigen Anteil des Potenzials richtig. In dieser Näherung kann die Vollständigkeitsbeziehung Gl. (9.26) auf eine Summe nur über die Brillouin-Zone beschränkt werden

$$\sum_{\mathbf{k}_1}^{\text{BZ}} \exp \{i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)\} \approx V\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \quad \text{und} \quad \sum_{\mathbf{k}_2}^{\text{BZ}} \exp \{i\mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2)\} \approx V\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2)$$

und man erhält aus Gl. (9.22)

$$\sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{\text{BZ}} \sum_{\mathbf{q}}^{\text{BZ}} c_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \exp \{ -i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2) \} V(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1) \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Einsetzen in Gl. (9.23) ergibt dann die Exzitonengleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (E_{\text{Ex}} - E_g) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (9.28)$$

Da die Exzitonengleichung nur für Wannier-Exzitonen richtig ist, bei denen sich Elektron und Loch in größerer Entfernung voneinander befinden im Vergleich zum Abstand nächster Nachbarn, muss die Gl. (9.28) noch insofern korrigiert werden, als das Coulomb-Potenzial durch die Dielektrizitätskonstante ϵ_r des Kristalles abgeschwächt wird. Man hat also ϵ_0 durch $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ zu ersetzen. Die Gl. (9.28) entspricht der des Wasserstoffatoms und lässt sich durch Einführung von Schwerpunkt- und Relativkoordinaten

$$\mathbf{R}_s = \frac{1}{M}(m_n\mathbf{r}_1 + m_p\mathbf{r}_2) \quad ; \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad ; \quad M = m_n + m_p \quad ; \quad m_r = \frac{m_n m_p}{M} \quad (9.29)$$

separieren. Die Bewegung des Schwerpunktes \mathbf{R}_s entspricht dann der eines freien Teilchens mit dem Impuls $\hbar\mathbf{K}$, und die Schrödinger-Gleichung lautet

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_r} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{|\mathbf{r}|} \right] \psi(\mathbf{r}) = \left(E_{\text{Ex}} - E_g - \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} \right) \psi(\mathbf{r}), \quad (9.30)$$

und ergibt die diskreten Wasserstoffeigenwerte. Dadurch erhält man die Exzitoneneigenenergieniveaus

$$E_{\text{Ex}} = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} - \frac{m_r e^4}{32\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (9.31)$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ der Exzitonengleichung Gl. (9.28) sind auf Grund der Näherungen nicht die korrekten quantenmechanischen Zustände, sondern bilden eine diese einhüllende Kurve, weil bei der Fourier-Entwicklung die Summanden außerhalb der Brillouin-Zone nicht berücksichtigt wurden. Diese sogenannte Enveloppe $\psi(\mathbf{r})$ entspricht den Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms und hat im Grundzustand das Maximum bei

$$a_m = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{m_r e^2} = \epsilon_r \frac{m_e}{m_r} a_B \quad \text{mit dem Bohrschen Wasserstoffradius} \quad a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}.$$

Bei vielen Halbleiterkristallen sind ϵ_r und m_e/m_r in der Größenordnung 10, sodass die Ausdehnung der Enveloppe-Funktion das hundertfache der des Wasserstoffatoms ist, und also in der Größenordnung einiger nm liegt. Die Grundzustandsenergie liegt bei $\mathbf{K} = 0$ etwa bei $10^{-3} \text{ Ry} = 14 \text{ meV}$ und somit dicht unterhalb der Energielücke.

Die angeregten Zustände haben wasserstoffähnliche Energieniveaus $\sim 1/n^2$, $n = 1, 2, \dots$, die noch dichter an der Bandlücke liegen, und z.B. bei Kupferoxydul Cu_2O bis $n = 8$ beobachtbar

sind. Bei der Absorption eines Photons mit der Energie $h\nu$ und dem Impuls h/λ zur Erzeugung eines frei beweglichen Exzitons müssen Energie- und Impulssatz erfüllt sein: $E_{\text{Ex}} = h\nu$ und $\hbar|\mathbf{K}| = h/\lambda$, sodass wegen $\mathbf{K} \neq 0$ die Absorptionslinie $h\nu$ bei etwas höherer Energie auftritt als bei der Emissionslinie, weil der Zerfall des Exzitons bevorzugt an Störstellen oder mit Phononenbeteiligung zustande kommt, wodurch die Emissionslinie dem Exziton bei $\mathbf{K} = 0$ entspricht.

Zur korrekten Berechnung der Exzitonübergänge muss die Anisotropie der effektiven Massen und der Dielektrizitätskonstanten berücksichtigt werden. Das Potenzial ergibt sich aus der dielektrischen Verschiebung \mathbf{D} im ladungsfreien und statischen Fall

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad \text{mit} \quad D_j = \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{jk} E_k = - \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{jk} \frac{\partial V}{\partial x_k} \quad \text{wegen} \quad \mathbf{E} = -\nabla V.$$

Ist der Dielektrizitätstensor speziell diagonal $\varepsilon_{jk} = \varepsilon_j \delta_{jk}$, erhält man die Potenzialgleichung

$$\sum_{j=1}^3 \varepsilon_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_j^2} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 V}{\partial q_j^2} = 0 \quad \text{mit} \quad q_j^2 = \frac{x_j^2}{\varepsilon_j} \quad \text{und} \quad V \sim \frac{1}{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}.$$

Daraus erhält man die Lösung

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_2\varepsilon_3x_1^2 + \varepsilon_3\varepsilon_1x_2^2 + \varepsilon_1\varepsilon_2x_3^2}},$$

die im isotropen Fall ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_r$) in das Potenzial in Gl. (9.30) übergeht. Die Exzitonengleichung hat dann nach Gl. (4.23) und (4.24) die Form

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{n1}} \frac{\partial}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{n2}} \frac{\partial}{\partial y_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{n3}} \frac{\partial}{\partial z_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{p1}} \frac{\partial}{\partial x_2^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{p2}} \frac{\partial}{\partial y_2^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{p3}} \frac{\partial}{\partial z_2^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} [\varepsilon_2\varepsilon_3(x_1 - x_2)^2 + \varepsilon_3\varepsilon_1(y_1 - y_2)^2 + \varepsilon_1\varepsilon_2(z_1 - z_2)^2]^{-1/2} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (E_{\text{Ex}} - E_g) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (9.32)$$

und ist an Stelle von Gl. (9.28) zu lösen.

Im Unterschied zu den Wannier-Exzitonen, die sich als Elektron-Loch-Paar mit ausgebreiteten Zuständen durch den Kristall bewegen, gibt es noch die praktisch an einer Stelle des Gitters lokalisierten Frenkel-Exzitonen, die an Molekülkristallen beobachtet werden. Sie lassen sich ganz analog zu Gl. (9.18) beschreiben, indem wir als Basisfunktionen Wannier-Funktionen anstelle der Bloch-Funktionen verwenden. Wir behandeln wieder ein Zweibandmodell mit lokalen Wannier-Funktionen des Valenz- und des Leitungsbandes $w_V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ bzw. $w_L(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, vergl. Abschn. 4.6. Entsprechend Gl. (9.15) führen wir Teilchenzahloperatoren im Teilchen-Loch-Bild ein: $b_{\mathbf{R}}^{\dagger}$ und $b_{\mathbf{R}}$ erzeugt bzw. vernichtet ein Loch im Zustand $w_V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, und $a_{\mathbf{R}}^{\dagger}$ und $a_{\mathbf{R}}$ erzeugt bzw. vernichtet ein Elektron im Zustand $w_L(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. Es gelten dann die der Gl. (9.16) entsprechenden Vertauschungsrelationen und der Hamilton-Operator berechnet sich analog zu Gl. (9.18).

Anders als bei den Wannier-Exzitonen bestehen die Energieniveaus der Frenkel-Exzitonen aus nur einem Band $E_{\text{Ex}}(\mathbf{K})$, wobei \mathbf{K} den Ausbreitungsvektor bezeichnet. Bei der Erzeugung oder Vernichtung mit Licht müssen Energie- und Impulssatz erfüllt sein, und es entsteht nur eine, in beiden Fällen gleiche Spektrallinie. Die Wanderung der Frenkel-Exzitonen kommt wegen der starken Lokalisierung nur durch die Austauschwechselwirkung zu Stande, während die starke Überlappung der Bloch-Funktionen die Wanderung der Wannier-Exzitonen ermöglicht.

Daneben gibt es auch an Störstellen gebundene Exzitonen. Insbesondere können sich Wannier-Exzitonen an flache Donatoren oder Akzeptoren anlagern. Diese bilden im Rahmen der Effektive-Masse-Näherung Zustände analog denen des Wasserstoffmoleküls. Bei der Erzeugung oder Vernichtung gebundener Exzitonen durch Photonen spielt der Impulssatz keine Rolle, so dass die Spektrallinien deutlich schärfer sind, als bei freien Exzitonen.

Darüber hinaus werden bei hochangeregtem Silicium und auch anderen indirekten Halbleitern, wegen der größeren Lebensdauer der Exzitonen, auch Exzitonmoleküle aus zwei Elektron-Loch-Paaren beobachtet, sowie Elektron-Loch-Tropfen und die Bildung eines Elektron-Loch-Plasmas.

10 Dielektrische Eigenschaften

Die Maxwell-Gleichungen

$$\begin{aligned}
 \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} & \mathbf{D} &= \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \\
 \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j} & \text{mit} & \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \\
 \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho & \frac{1}{c^2} &= \varepsilon_0 \mu_0, \\
 \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0
 \end{aligned} \tag{10.1}$$

mit der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} , der magnetischen Feldstärke \mathbf{H} , der dielektrischen Verschiebung \mathbf{D} , der magnetischen Induktion \mathbf{B} , der elektrischen Stromdichte \mathbf{j} , der elektrischen Ladungsdichte ρ , der Polarisation \mathbf{P} , der Magnetisierung \mathbf{M} , der elektrischen und magnetischen Feldkonstanten ε_0 bzw. μ_0 und der Lichtgeschwindigkeit c im Vakuum, besitzen für das Vakuum mit $\mathbf{P} = 0$ und $\mathbf{M} = 0$ einfache Lösungen. Bei Festkörpern verursachen jedoch elektrische oder magnetische Felder Veränderungen an den gebundenen Atomen, die eine Polarisation \mathbf{P} oder Magnetisierung \mathbf{M} erzeugen. Eine allgemeine Form von \mathbf{P} und \mathbf{M} kann aus mehreren Gründen nicht angegeben werden. Zum einen würde es eine abgeschlossene Theorie über elektromagnetische Felder und Elementarteilchen erfordern, zum anderen sind die Observablen \mathbf{P} und \mathbf{M} die makroskopische Antwort des Festkörpers auf äußere elektromagnetische Felder, wobei örtliche und zeitliche Mittelwerte gemessen werden. In diesem Kapitel setzen wir $\mathbf{B} = 0$, $\mathbf{H} = 0$, $\mathbf{M} = 0$ und das elektrische Feld soll außerhalb des Festkörpers erzeugt werden und schwach sein im Vergleich zu den elektrischen Feldern, die innerhalb des Festkörpers bzw. der Atome herrschen. Dann ist die Polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ allgemein ein Funktional $\mathbf{P} = \mathbf{P}[\mathbf{E}](\mathbf{r}, t)$ der elektrischen Feldstärke $\mathbf{E}(\mathbf{r}', t')$. Die dielektrischen Eigenschaften eines Festkörpers ergeben sich darüber hinaus durch äußere elektrische Felder, die so schwach sind, dass die Polarisation linear von $\mathbf{E}(\mathbf{r}', t')$ abhängt. Dann lässt sich die Polarisation eines dielektrischen Mediums durch einen Tensor der elektrischen Suszeptibilität pro Volumen- und Zeiteinheit $\underline{\chi} = (\chi_{jk})$ mit $\mathbf{P} = (P_1, P_2, P_3)$ und $\mathbf{E} = (E_1, E_2, E_3)$ in der Form schreiben

$$P_j(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \sum_{k=1}^3 \int \chi_{jk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') E_k(\mathbf{r}', t') d^3r' dt'.$$

Bei einem Festkörper im stationären Zustand, d.h. ohne zeitabhängige äußere Störungen, hängt der Tensor $\underline{\chi}$ nur von $t - t'$ ab. Wir betrachten ferner nur Wellenlängen $\lambda = 2\pi/|\mathbf{q}|$, die groß sind im Vergleich zur Gitterkonstanten a des Kristalles $\lambda \gg a$, dann herrscht näherungsweise räumliche Homogenität, was einer räumlichen Mittelung über eine Elementarzelle entspricht. Dadurch hängt der Tensor $\underline{\chi}$ nur von $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ ab: $\chi_{jk} = \chi_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$.

Für die dielektrische Verschiebung $\mathbf{D} = (D_1, D_2, D_3)$ erhält man dann nach Gl. (10.1)

$$D_j(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 E_j(\mathbf{r}, t) + \varepsilon_0 \sum_{k=1}^3 \int \chi_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') E_k(\mathbf{r}', t') d^3r' dt'.$$

Der Einfachheit halber beschränken wir uns hier auf isotrope Festkörper und auf kubische Kristalle, bei denen der Tensor der elektrischen Suszeptibilität ein Vielfaches der Einheitsmatrix ist $\chi_{jk} = \chi \delta_{jk}$. Dies gilt z.B. nicht bei hexagonalen Kristallen wie ZnO, CdS, GaN und anderen, bei denen es eine ausgezeichnete, sogenannte c-Achse oder optische Achse gibt, und es zur Doppelbrechung kommt. Bei isotropen Festkörpern schreibt sich die dielektrische Verschiebung mit der Ortsintegration über das Grundgebiet V

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \varepsilon_0 \int_V d^3r' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t'). \tag{10.2}$$

Wir nehmen für den Festkörper und die Felder räumliche Periodizität mit dem Grundgebiet V an, und führen für $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ und $\varepsilon(\mathbf{r}, t)$ die Fourier-Transformierten $\mathbf{D}(\mathbf{q}, t)$, $\mathbf{E}(\mathbf{q}, t)$ und $\varepsilon(\mathbf{q}, t)$ ein

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{E}(\mathbf{q}, t) \exp \{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} \quad \text{mit} \quad \mathbf{E}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \exp \{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} d^3r, \quad (10.3)$$

wobei über alle Ausbreitungsvektoren \mathbf{q} nach Gl. (3.29) zu summieren ist. Dann erhält man mit dem Faltungssatz der Fourier-Transformation aus Gl. (10.2)

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}, t) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{q}, t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\mathbf{q}, t - t') \mathbf{E}(\mathbf{q}, t') dt'$$

Die dielektrischen Eigenschaften werden untersucht, indem eine elektrische ebene Welle mit der Kreisfrequenz ω in den Kristall gestrahlt wird, die im Innern auch durch Absorption gedämpft sein kann

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \exp \{i\omega t\} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{E}(\mathbf{q}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) \exp \{i\omega t\}. \quad (10.4)$$

Damit erhält man

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}, t) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{q}, t) + \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) \exp \{i\omega t\} \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\mathbf{q}, t - t') \exp \{-i\omega(t - t')\} dt'$$

oder

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega), \quad (10.5)$$

mit der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\tilde{\varepsilon}(-\mathbf{q}, -\omega) = \tilde{\varepsilon}^*(\mathbf{q}, \omega)$

$$\tilde{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\mathbf{q}, t - t') \exp \{-i\omega(t - t')\} dt'. \quad (10.6)$$

Kann außerdem die räumliche Dispersion vernachlässigt werden, so dass die elektrische Suszeptibilität vom Ort unabhängig ist $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \chi(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, so wird die dielektrische Verschiebung von der elektrischen Suszeptibilität pro Zeiteinheit $\chi(t - t')$ bestimmt, und man erhält mit Gl. (10.4)

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) &= \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}, t') dt' \\ &= \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \exp \{i\omega t\} \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t - t') \exp \{-i\omega(t - t')\} dt' \end{aligned}$$

oder für Felder nach Gl. (10.4)

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) + \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t'') \exp \{-i\omega t''\} dt'' = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) \quad (10.7)$$

mit der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\tilde{\varepsilon}(-\omega) = \tilde{\varepsilon}^*(\omega)$

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 + \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t'') \exp \{-i\omega t''\} dt''. \quad (10.8)$$

10.1 Optische Konstanten

Die dielektrischen Eigenschaften der Festkörper werden nach Gl. (10.1) und Gl. (10.8) experimentell durch Messung der Dielektrizitätskonstanten ε bestimmt, wozu noch bei hinreichend kleinen elektrischen Feldern das Ohmsche Gesetz $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ mit der elektrischen Leitfähigkeit σ hinzukommt. Dabei werden ε und σ bei nicht zu hohen Frequenzen ω , also im elektrischen Bereich, direkt gemessen, während im optischen Bereich der Brechungsindex n und der Absorptionskoeffizient α experimentell leicht zugänglich sind.

Den Zusammenhang bestimmen wir aus den Feldgleichungen Gl. (10.1), indem wir davon ausgehen, dass das von außen angelegte elektrische Feld \mathbf{E} seine Quellen, also die zugehörige Ladungsdichte ρ , außerhalb des Festkörpers hat, sodass für die Vorgänge im Innern $\rho = 0$ bzw. $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ zu setzen ist. Dann findet man aus Gl. (10.1) und Gl. (10.8) $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}$ mit reellem ε_r , und mit der Näherung $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ als Lösung der Telegraphengleichung

$$\Delta \mathbf{E} - \mu_0 \sigma \dot{\mathbf{E}} - \frac{1}{v^2} \ddot{\mathbf{E}} = 0 \quad \text{mit} \quad \frac{1}{v^2} = \frac{\varepsilon_r}{c^2} \quad (10.9)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit v im Dielektrikum und c im Vakuum.

Wir wählen eine elektrische Welle Gl. (10.4) mit dem Wellenvektor $\mathbf{q} = (q, 0, 0)$ in Richtung der x -Achse mit dazu senkrechter Amplitude $\mathbf{E} = (0, E_2, E_3)$. Dann hat die Lösung der Telegraphengleichung für $\nu = 2, 3$ die Form

$$\begin{aligned} E_\nu(x, t) &= E_\nu(\omega) \operatorname{Re} \left\{ \exp \left\{ i\omega \left(t - \frac{x}{c} \sqrt{\frac{c^2}{v^2} - i \frac{\mu_0 \sigma c^2}{\omega}} \right) \right\} \right\} \\ &= E_\nu(\omega) \operatorname{Re} \left\{ \exp \left\{ i\omega \left(t - \frac{\tilde{n}}{c} x \right) \right\} \right\} \end{aligned} \quad (10.10)$$

mit dem komplexen Brechungsindex

$$\tilde{n} = n - i\kappa \quad \text{mit} \quad \tilde{n}^2 = n^2 - \kappa^2 - 2in\kappa = \frac{c^2}{v^2} - i \frac{\mu_0 \sigma c^2}{\omega}, \quad (10.11)$$

wobei $\operatorname{Re}\{\dots\}$ den Realteil bezeichnet. Führt man dazu eine komplexe Dielektrizitätskonstante $\tilde{\varepsilon}$ ein

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} \varepsilon' &= n^2 - \kappa^2 = \frac{c^2}{v^2} = \varepsilon_r \\ \varepsilon'' &= 2n\kappa = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}, \end{aligned} \quad (10.12)$$

so hat die sich im Festkörper ausbreitende gedämpfte elektrische Welle Gl. (10.10) die Form

$$E_\nu(x, t) = E_\nu(\omega) \exp \left\{ -\frac{\omega\kappa}{c} x \right\} \cos \left\{ i\omega \left(t - \frac{n}{c} x \right) \right\}. \quad (10.13)$$

Die Intensität I der elektromagnetischen Strahlung nimmt nach dem Lambertschen Gesetz

$$I = I_0 \exp \{-\alpha d\} \quad \text{mit dem Absorptionskoeffizienten} \quad \alpha \quad (10.14)$$

ab, nachdem ein homogenes Medium der Dicke d durchstrahlt wurde. Die Intensität I ist dabei die Strahlungsleistung pro Flächeneinheit bzw. die an den Detektor abgegebene Energie pro Zeiteinheit und Flächeneinheit. Ist v die Ausbreitungsgeschwindigkeit im Festkörper und \bar{u} die gemittelte Energiedichte der Strahlung, so ist $I = v\bar{u}$. Bei elektromagnetischen ebenen Wellen ist die Energiedichte in unserem Fall

$$u = \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \frac{1}{2} \mathbf{H} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t), \quad (10.15)$$

sodass mit Gl. (10.13)

$$\bar{u} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \mathbf{E}^2(\omega) \exp \left\{ -\frac{2\omega\kappa}{c} x \right\} \quad (10.16)$$

resultiert. Damit erhält man für den Absorptionskoeffizienten α und den Brechungsindex n aus Gl. (10.12) und Gl. (10.13)

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} n^2 &= \frac{1}{2}\varepsilon_r(\omega) \left(1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_r\varepsilon_0\omega} \right)^2} \right) \\ \kappa^2 &= \frac{1}{2}\varepsilon_r(\omega) \left(-1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_r\varepsilon_0\omega} \right)^2} \right). \end{aligned} \quad (10.17)$$

Experimentell wird der komplexe Brechungsindex $\tilde{n} = n - i\kappa$, d.h. die beiden getrennten Größen n und κ , aus der Reflexion an der Oberfläche zu einem Medium mit einem reellen Brechungsindex n_1 , und aus der Transmission einer dünnen Schicht bestimmt.

Bei senkrechtem Einfall auf eine ebene Oberfläche ist das Reflexionsvermögen

$$R = \left| \frac{\mathbf{E}_r}{\mathbf{E}_e} \right|^2 = \frac{(n - n_1)^2 + \kappa^2}{(n + n_1)^2 + \kappa^2}, \quad (10.18)$$

wobei \mathbf{E}_r bzw. \mathbf{E}_e die Amplituden der elektrischen Feldstärke des reflektierten bzw. des einfallenden Strahles bezeichnen.

Bei senkrechtem Einfall ist das Transmissionsvermögen einer dünnen Schicht der Dicke d , bei gleichen Medien mit dem reellen Brechungsindex n_1 auf beiden Seiten, einschließlich der Mehrfachreflexionen im Innern

$$T = \left| \frac{\mathbf{E}_t}{\mathbf{E}_e} \right|^2 = \frac{(1 - R)^2 \left(1 + \frac{\kappa^2}{n^2} \right)}{\left(\exp \left\{ \frac{\alpha d}{2} \right\} - R \exp \left\{ -\frac{\alpha d}{2} \right\} \right)^2 + 4R \sin^2(\psi + \beta)}. \quad (10.19)$$

Hier bezeichnet \mathbf{E}_t die Amplitude der elektrischen Feldstärke des transmittierten Strahles, α den Absorptionskoeffizienten und

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} \quad ; \quad \beta = \frac{\omega n}{c} d \quad ; \quad \tan \psi = \frac{2n_1\kappa}{n^2 - n_1^2 + \kappa^2}, \quad (10.20)$$

und es gilt wegen der Absorption $R + T < 1$.

10.2 Dispersion

Um die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten zu bestimmen, muss die durch die elektrische ebene Welle hervorgerufene Polarisation \mathbf{P} eines Festkörpers untersucht werden. Dabei setzt sich die elektrische Suszeptibilität χ näherungsweise aus einem Anteil χ^{perm} permanenter, sich im elektrischen Feld ausrichtender elektrischer Dipole, und aus einem Anteil induzierter Dipole χ^{ind} zusammen, wobei sich letzterer aus einem atomaren Anteil χ^{At} und einem Anteil χ^{Gas} des Elektronengases einteilen lässt. Wir betrachten dazu einige einfache klassische Modelle.

1) Dispersion durch permanente Dipole

Befinden sich im Dielektrikum viele kleine elektrische Dipole, die ohne ein äußeres elektrisches Feld ungeordnet alle möglichen Richtungen einnehmen, so dass die Polarisation oder Dipoldichte insgesamt Null ist, so werden diese Dipole durch ein elektrisches Feld ausgerichtet. In dem Modell von Debye folgen diese Dipole dem elektrischen Feld nur mit einer gewissen Verzögerung, und für diesen Anteil der elektrischen Suszeptibilität χ^{perm} wird, bei nicht zu hohen Frequenzen unterhalb des optischen Bereiches, angenommen, dass eine Polarisation \mathbf{P} nach Abschalten des äußeren elektrischen Feldes \mathbf{E} exponentiell mit einer Relaxationszeit τ abklingt, wobei ein gewisser Teil der Polarisation dem elektrischen Feld ohne Verzögerung verlustfrei folgen kann.

Mit Debye wird entsprechend Gl. (10.7) für $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \exp \{i\omega t\}$ mit reellen $\varepsilon'_0 = \tilde{\varepsilon}(0)$ und $\varepsilon'_\infty = \tilde{\varepsilon}(\infty)$ gesetzt

$$\begin{aligned}
\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) &= \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \\
&= \varepsilon_0 \varepsilon'_\infty \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \mathbf{E}(\mathbf{r}, t') a \exp \left\{ -\frac{t-t'}{\tau} \right\} dt' \\
&= \varepsilon_0 \varepsilon'_\infty \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \int_{-\infty}^t a \exp \left\{ -\frac{t-t'}{\tau} \right\} \exp \{ -i\omega(t-t') \} dt' \\
&= \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \left[\varepsilon'_\infty + a \int_0^\infty \exp \left\{ -\frac{t''}{\tau} \right\} \exp \{ -i\omega t'' \} dt'' \right].
\end{aligned} \tag{10.21}$$

Die Auswertung des Integrals liefert

$$\begin{aligned}
\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) &= \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \left[\varepsilon'_\infty + a \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} - ia\omega\tau \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \\
&= \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \left[\varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - i\omega\tau \frac{\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \right],
\end{aligned} \tag{10.22}$$

mit $a\tau = \varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty$ die komplexe Dielektrizitätskonstante

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \tag{10.23}$$

mit

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{und} \quad \varepsilon''(\omega) = \omega\tau \frac{\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}. \tag{10.24}$$

Bei sehr niedrigen Frequenzen werden alle Dipole ausgerichtet sein, so dass $\varepsilon'(0)$ den größten Wert hat. Bei sehr hohen Frequenzen können die Dipole nicht mehr folgen, so dass $\varepsilon'(\infty)$ den kleinsten Wert hat, und $\varepsilon'(\omega)$ mit der Frequenz monoton abnimmt. Für den Imaginärteil $\varepsilon''(\omega)$ ist $\varepsilon''(0) = 0$ und $\varepsilon''(\infty) = 0$ mit einem Maximum bei $\omega = 1/\tau$, das meist im Mikrowellenbereich liegt.

2) Dispersion durch die Atome

Für den atomaren Anteil der elektrischen Suszeptibilität χ^{At} , mit Frequenzen im optischen Bereich, wird allgemein die normale Dispersion beobachtet, wonach der Brechungsindex mit der Frequenz zunimmt. Es gibt aber auch bestimmte Frequenzbereiche mit anomaler Dispersion, in denen der Brechungsindex, und damit bei geringer Dämpfung der Realteil der Dielektrizitätskonstanten mit der Frequenz abnimmt. Auch hierfür gibt es ein einfaches klassisches Modell, welches es gestattet, die normale und anomale Dispersion qualitativ zu beschreiben. Dabei geht man von der Vorstellung aus, dass es im Kristall elastisch gebundene Elektronen gibt, die durch das elektrische Feld zu gedämpften Schwingungen angeregt werden, und im Rahmen der klassischen Mechanik beschrieben werden können. Befindet sich der Oszillator mit der Federkonstanten $m\omega_0^2$ und dem Reibungskoeffizienten $m\gamma$ am Ort \mathbf{R} , so lautet die Bewegungsgleichung für ein Elektron der Ladung e , der Masse m und am Ort \mathbf{r} im elektrischen Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp \{ -i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \}$

$$\ddot{\mathbf{r}} + \gamma \dot{\mathbf{r}} + \omega_0^2 (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \approx \frac{e}{m} \mathbf{E}_0 \exp \{ -i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} \} \exp \{ i\omega t \}, \tag{10.25}$$

wobei angenommen wurde, dass die Amplitude der erzwungenen Schwingung klein ist im Vergleich zur Wellenlänge $2\pi/|\mathbf{q}|$ der elektrischen Welle. Der Lösungsansatz

$$\mathbf{r} - \mathbf{R} = A \frac{e}{m} \mathbf{E}_0 \exp \{ -i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} \} \exp \{ i\omega t \} \tag{10.26}$$

führt dann auf die komplexe Amplitude A

$$A = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (10.27)$$

Die Summe der Dipolmomente $e(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ der schwingenden Elektronen ergeben genähert die komplexe Dipoldichte oder Polarisation

$$\mathbf{P} = NA \frac{e^2}{m} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 (\tilde{\varepsilon}(\omega) - 1) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad \text{mit} \quad \tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} A, \quad (10.28)$$

wobei N die Dichte des Oszillatoren bezeichnet. Man setzt unterschiedliche Oszillatoren mit Frequenzen ω_j , Dämpfungen γ_j und Konzentrationen Nf_j mit $\sum_j f_j = 1$ an, und erhält für die komplexe Dielektrizitätskonstante

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (10.29)$$

und bezeichnet f_j als Oszillatorenstärke. Für den Real- und Imaginärteil findet man daraus

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j f_j \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_j^2} = \varepsilon_r = n^2 - \kappa^2 \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j f_j \frac{\omega \gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_j^2} = \alpha \frac{cn}{\omega}. \end{aligned} \quad (10.30)$$

Aus den Gleichungen (10.30) mit Gl. (10.12) und Gl. (10.17) ergibt sich eine Zunahme des Brechungsindex mit der Frequenz, also normale Dispersion im optischen Bereich, für alle Frequenzen bis auf Bereiche in einer Umgebung der Resonanzstellen ω_j . Unter der Annahme schwacher Dämpfung findet man aus dem Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon''(\omega)$ den Absorptionskoeffizienten $\alpha = (\omega/nc)\varepsilon''(\omega)$ mit Absorptionsmaxima im optischen Bereich an den Stellen ω_j . In einer Umgebung dieser Stellen, die ungefähr der Halbwertsbreite der Absorptionslinien entspricht, nimmt der Brechungsindex mit der Frequenz ab, sodass hier anomale Dispersion beobachtet wird.

3) Dispersion durch ein Elektronengas

Befindet sich ein Gas freier Elektronen in einem externen elektrischen Feld

$$\mathbf{E}^{\text{ext}} = -\nabla\phi^{\text{ext}} = \frac{1}{e_0} \nabla V^{\text{ext}}, \quad \text{so gilt} \quad \nabla \cdot \mathbf{E}^{\text{ext}} = \frac{1}{\varepsilon_0} \rho^{\text{ext}} = -\frac{e_0}{\varepsilon_0} n^{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (10.31)$$

mit der zugehörigen Raumladungsdichte $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -e_0 n^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ bzw. Elektronendichte $n^{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Die Abschirmungseffekte des Elektronengases bewirken eine Verschiebung von Ladungen und es entsteht eine induzierte Ladungsdichte $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -e_0 n^{\text{ind}}(\mathbf{r})$. Dann gilt für die gesamte elektrische Feldstärke $\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\text{ext}} + \mathbf{E}^{\text{ind}}$, und die dielektrische Verschiebung \mathbf{D}

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{e_0}{\varepsilon_0} n^{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \frac{e_0}{\varepsilon_0} n^{\text{ind}}(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = -e_0 n^{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (10.32)$$

wobei wir die Zeitabhängigkeit des externen Feldes nicht berücksichtigen. Die Felder seien mit dem Grundgebiet V periodisch, und bei der Fourier-Transformation Gl. (10.3) und Gl. (10.4) erhält man für die Fourier-Transformation der Gl. (10.32) mit den entsprechenden Fourier-Transformierten

$$i\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q}) = -\frac{e_0}{\varepsilon_0} n^{\text{ext}}(\mathbf{q}) - \frac{e_0}{\varepsilon_0} n^{\text{ind}}(\mathbf{q}) \quad \text{und} \quad i\mathbf{q} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{q}) = -e_0 n^{\text{ext}}(\mathbf{q}), \quad (10.33)$$

die Gl. (10.5) für die komplexe dielektrische Konstante

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{q})}{\varepsilon_0 i\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q})} = \frac{n^{\text{ext}}(\mathbf{q})}{n^{\text{ext}}(\mathbf{q}) + n^{\text{ind}}(\mathbf{q})}. \quad (10.34)$$

Aus Gl. (10.31) erhält man für das Potenzial

$$\Delta V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\frac{e_0^2}{\varepsilon_0} n^{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad \Delta V^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -\frac{e_0^2}{\varepsilon_0} n^{\text{ind}}(\mathbf{r}), \quad (10.35)$$

und das Potenzial des gesamten elektrischen Feldes

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \nabla V(\mathbf{r}) \quad \text{ist} \quad V(\mathbf{r}) = V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V^{\text{ind}}(\mathbf{r}). \quad (10.36)$$

Die Fourier-Transformation von Gl. (10.35) liefert für $\mathbf{q} \neq 0$

$$V^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = -\frac{e_0^2}{\varepsilon_0} \frac{n^{\text{ext}}(\mathbf{q})}{\mathbf{q}^2} \quad \text{und} \quad V^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = -\frac{e_0^2}{\varepsilon_0} \frac{n^{\text{ind}}(\mathbf{q})}{\mathbf{q}^2}, \quad (10.37)$$

und man erhält aus Gl. (10.34)

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = \frac{V^{\text{ext}}(\mathbf{q})}{V(\mathbf{q})} = \frac{V(\mathbf{q}) - V^{\text{ind}}(\mathbf{q})}{V(\mathbf{q})} = 1 - \frac{V^{\text{ind}}(\mathbf{q})}{V(\mathbf{q})}. \quad (10.38)$$

Dieser Ausdruck lässt sich für das freie Elektronengas nach Lindhard quantenmechanisch herleiten.

Die Schrödinger-Gleichung des ungestörten Elektronengases lautet nach Gl. (4.9)

$$H_0 \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\}, \quad (10.39)$$

und wir betrachten das Potenzial $V(\mathbf{r})$ nach Gl. (10.36) als kleine Störung des ungestörten Systems: $H = H_0 + V(\mathbf{r})$. Dann lässt sich die induzierte Elektronendichte $n^{\text{ind}}(\mathbf{r})$ aus der Änderung der Elektronendichte durch die Störung $V(\mathbf{r})$ aus den Eigenfunktionen $\psi^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ von $H(\mathbf{r})$ in erster Näherung der Störungstheorie berechnen:

$$\begin{aligned} \psi^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')} \psi(\mathbf{k}', \mathbf{r}) \\ &= \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \frac{V}{8\pi^3} \frac{1}{V^{3/2}} \int_V V(\mathbf{r}') \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'\} \left[\int \frac{\exp\{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\}}{(\hbar^2/2m)(\mathbf{k}^2 - \mathbf{k}'^2)} d^3k' \right] d^3r' \end{aligned} \quad (10.40)$$

Das Integral in der eckigen Klammer hat einen einfachen Pol bei $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}| = k$ auf der reellen k -Achse. Bei einem Integrationsweg Γ oberhalb des Pols erhält man aus der Cauchy-Formel

$$\int_{\Gamma} \frac{f(z)}{z - a} dz = \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x - a} dx - i\pi f(a) \quad (10.41)$$

eine Zerlegung in Real- und Imaginärteil. Für den Realteil berechnet sich der Hauptwert des Integrals zu

$$\text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\}}{\mathbf{k}^2 - \mathbf{k}'^2} d^3k' = -2\pi^2 \frac{\cos\{k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

und die Wellenfunktion ist

$$\psi^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V \frac{V(\mathbf{r}') \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cos\{k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\} d^3r'.$$

Daraus erhält man die Elektronendichte bei Vernachlässigung des Terms, der proportional zu V^2 ist,

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_F} 2|\psi^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 = \frac{2V}{8\pi^3} \int |\psi^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 d^3k \\ &= n_0 - \frac{1}{8\pi^4} \frac{2m}{\hbar^2} \int^{k_F} d^3k \int_V d^3r' \frac{V(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cos\{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} \cos\{k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\}, \end{aligned}$$

mit der Elektronendichte n_0 des ungestörten Elektronengases und der Fermi-Grenze k_F nach Gl. (4.12). Die Auswertung der Integrale ergibt

$$\int^{k_F} \cos\{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} \cos\{k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\} d^3k = \frac{2\pi k_F^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} j_1(2k_F|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

mit der sphärischen Bessel-Funktion halbzahliger Ordnung

$$j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}.$$

Bei Verwendung der Fourier-Transformation des Störpotenzials

$$V(\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'\} \quad \text{mit} \quad V(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int_V V(\mathbf{r}) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} d^3r$$

erhält man

$$n(\mathbf{r}) = n_0 - \frac{k_F^2}{4\pi^3} \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} \int_V \frac{\exp\{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} j_1(2k_F|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d^3r'.$$

Das Integral ergibt mit $q = |\mathbf{q}|$

$$\int_V \frac{\exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}''\}}{r''^2} j_1(2k_F|r''|) d^3r'' = \frac{\pi}{k_F} S\left(\frac{q}{2k_F}\right)$$

mit

$$S(y) = 1 - \frac{1-y^2}{2y} \ln\left|\frac{1+y}{1-y}\right| \quad \text{mit} \quad \begin{array}{lll} S(0) = 2 & ; & S(1) = 1 & ; & S(\infty) = 0 \\ S'(0) = 0 & ; & S'(1) = -\infty & ; & S'(\infty) = 0. \end{array}$$

Also ergibt sich schließlich

$$n(\mathbf{r}) = n_0 - \frac{k_F}{4\pi^2} \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} S\left(\frac{q}{2k_F}\right) = n_0 + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} n^{\text{ind}}(\mathbf{q}) \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\}$$

und

$$n^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = -\frac{k_F}{4\pi^2} \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{q}) S\left(\frac{q}{2k_F}\right).$$

Unter Verwendung von Gl. (10.37) findet man damit aus Gl. (10.34) die Lindhardsche Dielektrizitätsfunktion

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{k_F}{\pi} \frac{1}{\mathbf{q}^2} S\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (10.42)$$

des freien Elektronengases.

Den Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\tilde{\varepsilon}(\mathbf{q}) = \varepsilon(\mathbf{q}) - i\varepsilon''(\mathbf{q})$ erhält man entsprechend mit Hilfe der Gleichungen (10.40) und (10.41).

Ein einfaches Modell für die komplexe Dielektrizitätskonstante eines Metalles stammt von Drude. Dabei wird angenommen, dass die Geschwindigkeit \mathbf{v} eines im elektrischen Feld beschleunigten Elektrons mit der Relaxationszeit τ abnimmt, wenn das elektrische Feld abgeschaltet wird, und die gleiche Zeitabhängigkeit $\exp\{i\omega t\}$ hat, wie das elektrische Feld

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} \mathbf{v} - \frac{e_0}{m} \mathbf{E}, \quad \text{und mit} \quad \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = i\omega \mathbf{v} \quad \text{folgt} \quad \mathbf{v} = -\frac{e_0 \tau}{m} \frac{1}{1 + i\omega \tau} \mathbf{E}.$$

Dann ergibt sich für die elektrische Stromdichte mit der Plasmafrequenz ω_p

$$\mathbf{j} = -e_0 n \mathbf{v} = \frac{e_0^2 n \tau}{m} \frac{1}{1 + i\omega \tau} \mathbf{E} = \frac{\omega_p^2 \varepsilon_0 \tau}{1 + i\omega \tau} \mathbf{E} \quad \text{mit} \quad \omega_p^2 = \frac{e_0^2 n}{\varepsilon_0 m},$$

die die Ursache für die komplexe Dielektrizitätskonstante mit der Dielektrischen Verschiebung $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}$ darstellt:

$$\dot{\mathbf{D}} + \mathbf{j} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}(\omega) \dot{\mathbf{E}} \quad \text{also} \quad i\omega \varepsilon_0 + \frac{\omega_p^2 \varepsilon_0 \tau}{1 + i\omega \tau} = i\omega \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}(\omega).$$

Daraus erhält man

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 - i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega} \frac{1}{1 + i\omega \tau} = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}.$$

Bei Metallen gilt $\omega \tau \gg 1$ für ω in einer Umgebung der Plasmafrequenz mit Energien in der Größenordnung $\hbar \omega_p = 10$ eV, so dass der Imaginärteil klein ist und der Realteil die Form hat

$$\varepsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (10.43)$$

Aus dem Durchflutungsgesetz $\dot{\mathbf{D}} + \mathbf{j} = \nabla \times \mathbf{H}$ und dem Induktionsgesetz $\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \dot{\mathbf{H}}$ folgt

$$\Delta \mathbf{E} = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\dot{\mathbf{D}} + \mathbf{j}) = \mu_0 \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}(\omega) \ddot{\mathbf{E}},$$

sodass $\varepsilon'(\omega) < 0$ für $\omega < \omega_p$ gilt, und \mathbf{E} nur abklingende Lösungen hat. Für $\omega > \omega_p$ sind die Lösungen ebene Wellen mit schwacher und abnehmender Dämpfung, so dass die Metalle bei hinreichend hohen Frequenzen durchsichtig werden.

10.3 Dispersionsrelationen

Fasst man die komplexe Dielektrizitätskonstante Gl. (10.8) als eine holomorphe Funktion einer komplexen Kreisfrequenz ω auf, so sind Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Suszeptibilität

$$f(\omega) = \tilde{\varepsilon}(\omega) - 1 = (n - i\kappa)^2 - 1 = n^2 - \kappa^2 - 1 - i2n\kappa = \varepsilon'(\omega) - 1 - i\varepsilon''(\omega) \quad (10.44)$$

nach den Cauchy-Riemannschen Differenzialgleichungen nicht unabhängig voneinander.

Wir setzen voraus, dass $f(\omega)$ in der unteren Halbebene der komplexen ω -Ebene einschließlich der reellen Achse keine Polstellen besitzt, wie das z.B. für die Dielektrizitätskonstante Gl. (10.29) mit Polstellen in der oberen Halbebene bei $\omega = i\gamma_j/2 \pm \omega_j \sqrt{1 - (\gamma_j/2\omega_j)^2}$ der Fall ist. Gilt ferner in der unteren Halbene $|f(\omega)| \rightarrow 0$ für $|\omega| \rightarrow \infty$, so gilt die Cauchy-Formel für jeden Punkt auf der reellen ω -Achse

$$f(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{f(z) dz}{z - \omega},$$

wobei Γ einen Integrationsweg auf der reellen Achse, aber oberhalb der Polstelle bei ω , und auf einem Halbkreis unten herum im mathematisch positiven Sinne bezeichnet. Dann verschwindet das Integral über den Halbkreis und das verbleibende Integral lässt sich als Hauptwert bei der Integration über die reelle Achse schreiben

$$f(\omega) = -\frac{1}{\pi i} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega}.$$

Beachtet man Gl. (10.8) $\tilde{\varepsilon}(-\omega) = \tilde{\varepsilon}^*(\omega)$

$$f(-\omega) = f^*(\omega) \quad \text{und} \quad \begin{aligned} \frac{1}{\omega' - \omega} + \frac{1}{\omega' + \omega} &= \frac{2\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \\ \frac{1}{\omega' - \omega} - \frac{1}{\omega' + \omega} &= \frac{2\omega}{\omega'^2 - \omega^2}, \end{aligned}$$

so ergibt sich für den Real- bzw. Imaginärteil

$$\begin{aligned} \text{Re} \{f(\omega)\} &= \frac{1}{2} [f(\omega) + f(-\omega)] = -\frac{1}{2\pi i} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2\omega' f(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \\ \text{Im} \{f(\omega)\} &= \frac{1}{2i} [f(\omega) - f(-\omega)] = \frac{\omega}{2\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2f(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \end{aligned}$$

und wegen $f(-\omega) = f^*(\omega)$

$$\begin{aligned} \text{Re} \{f(\omega)\} &= -\frac{1}{\pi i} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' [f(\omega') - f^*(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' = -\frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \text{Im} \{f(\omega')\}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \text{Im} \{f(\omega)\} &= \frac{\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{f(\omega') + f^*(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' = \frac{2}{\pi} \omega \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\text{Re} \{f(\omega')\}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \end{aligned}$$

Beim Einsetzen von $\text{Re} \{f(\omega)\} = n^2 - \kappa^2 - 1$ und $\text{Im} \{f(\omega)\} = -2n\kappa$ erhält man die Kramers-Kronig-Relationen

$$\begin{aligned} n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) &= 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{2n(\omega')\kappa(\omega')\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ 2n(\omega)\kappa(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{n^2(\omega') - \kappa^2(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \end{aligned} \tag{10.45}$$

wonach sich der Realteil der Dielektrizitätskonstante berechnen lässt, wenn der Imaginärteil für alle Frequenzen bekannt ist, und umgekehrt. Beachtet man

$$\text{P} \int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} = 0,$$

so lauten die zur numerischen Anwendung praktischere Form der Kramers-Kronig-Relationen

$$\begin{aligned} n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) &= 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{2n(\omega')\kappa(\omega')\omega' - 2n(\omega)\kappa(\omega)\omega}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ 2n(\omega)\kappa(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{n^2(\omega') - \kappa^2(\omega') - n^2(\omega) + \kappa^2(\omega)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \end{aligned} \tag{10.46}$$

11 Kollektive Anregungen

11.1 Plasmaschwingungen

Viele Kristalleigenschaften lassen sich im Rahmen des im Kapitel 4 behandelten Einelektronenmodells beschreiben, und in der in Abschn. 4.5 dargestellten Effektiven-Masse-Näherung wird darüber hinaus die Wechselwirkung mit dem periodischen Kristallpotenzial durch die effektiven Massen berücksichtigt. Zur Behandlung der Plasmaschwingungen jedoch, muss dieses Modell quasifreier Elektronen durch Einbeziehung der Zweiteilchenwechselwirkung der Ladungsträger untereinander erweitert werden. In der Dichtefunktionaltheorie begründet die Kohn-Sham-Gleichung eine strenge Einelektronengleichung nur für den elektronischen Grundzustand, und bei Anregungen von Elektronen in höhere, unbesetzte Einelektronenniveaus sind Korrekturen in Form von Coulomb- und Austauschtermen zwischen den angeregten Elektronen sowie den entstandenen Löchern hinzuzufügen. Dies ergibt sich aus dem in Abschn. 6.3 besprochenen Koopmans-Theorem, und führte z.B. zur Erklärung der Exzitonen als gebundene Elektron-Loch-Paare, vergl. Abschn. 9.3. Die hier zu besprechenden Plasmaschwingungen führen ebenfalls über das Einelektronenmodell hinaus, und wir behandeln die Ladungsträger in Effektive-Masse-Näherung einschließlich ihrer Coulomb-Wechselwirkung, also in Form eines homogenen Elektronengases, vergl. Abschn. 6.2, indem als Elektronenmasse die effektive Masse m^* eingesetzt wird.

Das homogene Elektronengas hat eine örtlich und zeitlich konstante Elektronendichte n , eine inhomogene Störung verursacht jedoch rücktreibende Kräfte, so dass sogenannte Plasmaschwingungen entstehen, deren Schwingungsfrequenzen im Rahmen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik hergeleitet werden können. Sei $\rho(\mathbf{r}, t)$ die Änderung der Ladungsdichte der Elektronen $-e_0 n$, die eine elektrische Feldstärke \mathbf{E} auf Grund der Poisson-Gleichung $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$ und $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}$ erzeugt: $\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho / \epsilon_0$. In diesem elektrischen Feld werden die Elektronen nach dem Bewegungsgesetz $m^* \dot{\mathbf{v}} = -e_0 \mathbf{E}$ beschleunigt und erzeugen eine elektrische Stromdichte \mathbf{j}

$$\mathbf{j} = -e_0 n \mathbf{v} \quad \text{mit} \quad \nabla \cdot \mathbf{j} = -e_0 n \nabla \cdot \dot{\mathbf{v}} = \frac{e_0^2 n}{m^*} \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{e_0^2 n}{\epsilon_0 m^*} \rho.$$

Aus der Kontinuitätsgleichung $\dot{\rho} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$, die die Ladungserhaltung herstellt, ergibt sich dann eine Schwingungsgleichung für die Änderung der Ladungsdichte ρ

$$0 = \ddot{\rho} + \nabla \cdot \mathbf{j} = \ddot{\rho} + \frac{e_0^2 n}{\epsilon_0 m^*} \rho \quad \text{mit der Plasmafrequenz} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{e_0^2 n}{\epsilon_0 m^*}}, \quad (11.1)$$

wobei im Rahmen der obigen Modellannahmen m^* die effektive Elektronenmasse des Kristalles bezeichnet, vergl. Abschn. 4.5.

Gold hat z.B. eine Elektronendichte $n = 5,9 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ und eine effektive Masse $m^* = 1,0 m_e$ (m_e ist die Elektronenmasse im Vakuum), wodurch sich die Energie der Plasmaschwingungen, bzw. im quantisierten Fall der Plasmonen, zu $\hbar\omega_p = 9,0 \text{ eV}$ ergibt. Bei Halbleitern ist in der Poisson-Gleichung die relative Dielektrizitätskonstante zu berücksichtigen, für die im optischen Bereich $\epsilon_{\text{opt}} = 1,0$ gilt. Die Plasmafrequenz der Valenzelektronen ergibt sich aber aus der Elektronenmasse m_e und nicht aus der effektiven Masse. Bei Si und GaAs befinden sich acht Valenzelektronen in der Elementarzelle und ihre Dichte ist $n = 8/\Omega = 32/a^3$, wobei a die Gitterkonstante und Ω das Volumen der Elementarzelle bezeichnen. Für Si ist $a = 5,43 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ mit $\hbar\omega_p = 16,6 \text{ eV}$ und für GaAs ist $a = 5,64 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ mit $\hbar\omega_p = 15,8 \text{ eV}$. Experimentell findet man die Plasmafrequenz aus Energieverlusten von Elektronenstrahlen, die durch eine dünne Schicht des Metalles oder Halbleiters hindurchtreten. Die experimentellen Werte für Si bzw. GaAs sind 16,9 eV bzw. 15,8 eV für die Valenzelektronen.

Die Plasmafrequenz der Leitungselektronen von Halbleitern lässt sich über die Dichte der Elektronen im Leitungsband, d.h. durch die Dotierung, verändern, und kann im infraroten

Spektralbereich aus Reflexionsspektren gemessen werden. So liegt z.B. die Plasmafrequenz von InSb:S mit $n = 6,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei $\hbar\omega_p = 90 \text{ meV}$.

Zur quantenmechanischen Herleitung der Plasmaschwingungen des homogenen Elektronengases und zu ihrer Quantisierung in Form von Plasmonen gehen wir vom Operator der Elektronendichte Gl. (5.16) aus

$$\hat{n}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}, t), \quad (11.2)$$

wobei $\hat{\psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}, t)$ bzw. $\hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}, t)$ die Heisenberg-Erzeugungs- bzw Vernichtungsfeldoperatoren für ein Elektron mit der Spinrichtung $\sigma = \pm 1/2$ bezeichnen. Die Zustände und die Elektronendichte sollen mit dem Grundgebiet V periodisch sein, und lassen sich daher in eine Fourier-Reihe nach Ausbreitungsvektoren \mathbf{k} und \mathbf{q} nach Gl. (3.29) entwickeln

$$\begin{aligned} \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'\sigma}^{+}(t) \exp\{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}\} \quad \text{und} \quad \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}(t) \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} \\ \hat{n}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\mathbf{q}} \hat{n}(\mathbf{q}, t) \exp\{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} \quad \text{mit} \quad \hat{n}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{V} \int_V \hat{n}(\mathbf{r}, t) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} d^3r. \end{aligned} \quad (11.3)$$

Dann gilt nach Gl. (3.31) mit den Gittervektoren \mathbf{R} im Grundgebiet G mit $V = L^3\Omega$ und für Ausbreitungsvektoren \mathbf{Q} nach Gl. (3.29)

$$\int_V \exp\{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}\} d^3r = \sum_{\mathbf{R}} \exp\{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}\} \int_{\Omega} \exp\{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}'\} d^3r' = L^3\Omega \delta_{\mathbf{Q},0},$$

und somit

$$\begin{aligned} \hat{n}(\mathbf{q}, t) &= \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'\sigma}^{+}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}(t) \frac{1}{V} \int_V \exp\{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}\} d^3r \\ &= \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^{+}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}(t). \end{aligned} \quad (11.4)$$

Die Zeitabhängigkeit dieser Heisenberg-Operatoren, die nicht explizit von der Zeit abhängen, ist durch den Kommutator Gl. (5.24) gegeben

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} (a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^{+}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}(t)) = [\hat{H}, a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^{+}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}(t)] \quad (11.5)$$

mit dem Hamilton-Operator des homogenen Elektronengases nach Abschn. 5.5

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \int_V \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta \right] \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r \\ &\quad + \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\sigma, \sigma'}^{\pm 1/2} \int_V \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^{+}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r d^3r', \end{aligned}$$

wobei wir die Elektronenmasse durch die effektive Masse m^* ersetzt haben. Wir verwenden die Fourier-Entwicklung des Coulomb-Potenzials mit \mathbf{p} nach Gl. (3.29)

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{1}{\mathbf{p}^2} \exp\{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\}, \quad (11.6)$$

und erhalten durch Einsetzen der Fourier-Entwicklung Gl. (11.3) den Hamilton-Operator in der Form

$$\hat{H} = \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{e_0^2}{2\varepsilon_0 V} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{p}} \frac{1}{\mathbf{p}^2} a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}'-\mathbf{p}\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}'\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (11.7)$$

Bei der Berechnung des Kommutators Gl. (11.5) sind Kommutatoren mit zwei bzw. vier Operatoren mit einem Operatorpaar auszurechnen. Bei der Ermittlung der Zeitabhängigkeit dieser Kommutatoren treten Terme mit immer mehr Operatoren auf. Zu einem geschlossenen, also lösbaeren Gleichungssystem gelangt man deshalb nur durch Näherungen, wobei hier zur Bestimmung des Erwartungswertes $\langle \Phi | \hat{n}(\mathbf{q}, t) | \Phi \rangle$ die Erwartungswerte mit vier Operatoren durch ein Produkt aus Erwartungswerten von jeweils zwei Operatoren ersetzt werden. Dadurch bricht die unendliche Reihe ab, und bei der Berechnung der auftretenden Summen beim Wechselwirkungsterm Gl. (11.7) wird außerdem die Random-Phase-Approximation angewendet, wonach sich ein Teil der Summanden genähert herausmittelt, was gerade bei dem kurzreichweitigen Anteil der Coulomb-Wechselwirkung der Fall ist. Die Durchführung der Rechnung ergibt Anregungsenergien in der Form $E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - E(\mathbf{k})$ und für kleine \mathbf{q} , also lange Wellenlängen, eine zusätzliche Anregungsenergie $\hbar\omega_p$ mit der Plasmafrequenz ω_p nach Gl. (11.1).

11.2 Polaritonen

Die Wechselwirkung von Licht mit optischen Phononen in teilweise ionischen Kristallen geschieht über die Polarisierung durch die gegeneinander schwingenden benachbarten Gitterteilchen entgegengesetzter Ladung. Dazu ist die elektronische Polarisierung im optischen Bereich außerhalb von Resonanzstellen nach Gl. (10.28)

$$\mathbf{P}^{\text{elektr}} = \varepsilon_0(\varepsilon_{\text{opt}} - 1)\mathbf{E} \quad (11.8)$$

zu berücksichtigen, mit einer reellen Dielektrizitätskonstante ε_{opt} im optischen Bereich. Eine elektromagnetische Welle mit transversalem elektrischen Feld hat eine starke Wechselwirkung mit der transversal optischen Schwingungsmode, weil die Dipole benachbarter Gitterteilchen die ionische Polarisierung hervorrufen. Zur Herleitung verwenden wir das Modell eines Ionenpaares mit Massen M_1 und M_2 , sowie der reduzierten Masse $M_r = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ und einer effektiven Ladung e_T . Die elastische Schwingung sei durch die Schwingungsfrequenz des transversal optischen Phonons der Frequenz ω_{TO} mit der Dämpfung γ gegeben. Dann lautet die klassische Bewegungsgleichung für die Auslenkung \mathbf{u} eines Dipols durch ein elektrisches Feld $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp\{i\omega t\}$ analog zu Gl. (10.25)

$$\ddot{\mathbf{u}} + \gamma \dot{\mathbf{u}} + \omega_{TO}^2 \mathbf{u} = \frac{e_T}{M_r} \mathbf{E}_0 \exp\{i\omega t\}. \quad (11.9)$$

Dabei setzen wir voraus, dass die Wellenlänge des elektrischen Feldes groß ist im Vergleich zur Gitterkonstanten. Die komplexe Lösung der erzwungenen Schwingung lautet nach Gl. (10.27)

$$\mathbf{u} = \frac{e_T}{M_r} \frac{1}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \mathbf{E}_0 \exp\{i\omega t\},$$

und bei N^{ion} Ionenpaaren pro Volumeneinheit ist die ionische Polarisierung gegeben durch

$$\mathbf{P}^{\text{ion}} = N^{\text{ion}} e_T \mathbf{u} = \frac{N^{\text{ion}} e_T^2}{M_r} \frac{1}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \mathbf{E}. \quad (11.10)$$

Damit ergibt sich die gesamte Polarisierung in Form einer komplexen Dielektrizitätskonstante $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ nach Gl. (10.28)

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad \text{mit} \quad \mathbf{P} = \mathbf{P}^{\text{elektr}} + \mathbf{P}^{\text{ion}} = \varepsilon_0(\tilde{\varepsilon}(\omega) - 1)\mathbf{E} \quad (11.11)$$

mit

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\text{opt}} + \frac{\omega_{IP}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad \text{mit} \quad \omega_{IP} = \sqrt{\frac{N^{\text{ion}}e_T^2}{M_r\varepsilon_0}} \quad (11.12)$$

und der ionischen Plasmafrequenz ω_{IP} . Die Zerlegung in Real- und Imaginärteil liefert

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_{\text{opt}} + \omega_{IP}^2 \frac{\omega_{TO}^2 - \omega^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \\ \varepsilon''(\omega) &= \omega_{IP}^2 \frac{\gamma\omega}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \end{aligned} \quad \text{mit} \quad (11.13)$$

Für kleine Frequenzen $\omega \ll \omega_{TO}$ ergibt sich die statische Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{\text{stat}} = \varepsilon'(0)$ zu

$$\varepsilon_{\text{stat}} = \varepsilon_{\text{opt}} + \frac{\omega_{IP}^2}{\omega_{TO}^2}. \quad (11.14)$$

Damit ergibt sich aus Gl. (11.12)

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\text{opt}} + \frac{(\varepsilon_{\text{stat}} - \varepsilon_{\text{opt}})\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (11.15)$$

Da die longitudinal optischen Moden mit der Schwingungsfrequenz ω_{LO} von der transversalen elektrischen Welle nicht angeregt werden können, gilt $\tilde{\varepsilon}(\omega_{LO}) = 0$ und man erhält für $\gamma = 0$ die Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung

$$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{stat}}}{\varepsilon_{\text{opt}}}}. \quad (11.16)$$

Zur genaueren Untersuchung der Dispersion einer Lichtwelle mit den transversal optischen Phononen der Frequenz ω_{TO} setzen wir für die Polarisationswelle $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ die Differentialgleichung

$$\ddot{\mathbf{P}}^{\text{ion}} + \omega_{TO}^2 \mathbf{P}^{\text{ion}} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad \text{mit} \quad \mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}^{\text{elektr}} + \mathbf{P}^{\text{ion}} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{opt}} \mathbf{E} + \mathbf{P}^{\text{ion}} \quad (11.17)$$

mit der Kopplungskonstanten χ ohne Dämpfung an. Zur simultanen Lösung des Differentialgleichungssystems aus Induktionsgleichung, Durchflutungsgesetz und Schwingungsgleichung

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} + \mu_0 \dot{\mathbf{H}} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{H} - \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{opt}} \dot{\mathbf{E}} - \dot{\mathbf{P}}^{\text{ion}} &= 0 \\ \ddot{\mathbf{P}}^{\text{ion}} + \omega_{TO}^2 \mathbf{P}^{\text{ion}} - \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} &= 0 \end{aligned} \quad (11.18)$$

verwenden wir den Lösungsansatz von transversalen ebenen Wellen in z -Richtung mit dem Ausbreitungsvektor $\mathbf{k} = (0, 0, k)$

$$\begin{aligned} E_x(z, t) &= E_0 \exp\{i(kz - \omega t)\} \\ H_y(z, t) &= H_0 \exp\{i(kz - \omega t)\} \\ P_x(z, t) &= P_0 \exp\{i(kz - \omega t)\}. \end{aligned} \quad (11.19)$$

Einsetzen liefert das lineare homogene Gleichungssystem für die Amplituden E_0 , H_0 und P_0

$$\begin{aligned} kE_0 - \mu_0\omega H_0 &= 0 \\ -kH_0 + \varepsilon_0\varepsilon_{\text{opt}}\omega E_0 + \omega P_0 &= 0 \\ (-\omega^2 + \omega_{TO}^2)P_0 - \varepsilon_0\chi E_0 &= 0, \end{aligned}$$

das nur dann eine nichttriviale Lösung besitzt, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet

$$\begin{vmatrix} k & -\mu_0\omega & 0 \\ \varepsilon_0\varepsilon_{\text{opt}}\omega & -k & \omega \\ -\varepsilon_0\chi & 0 & \omega_{TO}^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0.$$

Beachtet man $\varepsilon_0\mu_0 = 1/c^2$, so folgt daraus

$$(\omega_{TO}^2 - \omega^2)\left(-k^2 + \varepsilon_{\text{opt}}\frac{\omega^2}{c^2}\right) + \frac{\omega^2}{c^2}\chi = 0$$

die Polaritonen-Dispersionsgleichung

$$\omega^4 - \omega^2\left(\omega_{TO}^2 + \frac{c^2k^2}{\varepsilon_{\text{opt}}} + \frac{\chi}{\varepsilon_{\text{opt}}}\right) + \frac{\omega_{TO}^2k^2c^2}{\varepsilon_{\text{opt}}} = 0. \quad (11.20)$$

Die hier berechnete ionische Polarisation Gl. (11.17) entspricht dem ionischen Anteil der komplexen Dielektrizitätskonstante $\tilde{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_{\text{opt}}$ der Gl. (11.15) ohne Dämpfung, d.h. $\gamma = 0$. Damit erhält man aus Gl. (11.17) $(-\omega^2 + \omega_{TO}^2)\mathbf{P}^{\text{ion}} = \varepsilon_0\chi\mathbf{E}$ oder

$$\mathbf{P}^{\text{ion}} = \varepsilon_0\frac{\chi}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}\mathbf{E} = \varepsilon_0(\tilde{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_{\text{opt}})\mathbf{E} = \varepsilon_0\frac{(\varepsilon_{\text{stat}} - \varepsilon_{\text{opt}})\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}\mathbf{E}$$

mit dem Ergebnis für die Kopplungskonstante

$$\chi = (\varepsilon_{\text{stat}} - \varepsilon_{\text{opt}})\omega_{TO}^2 = \varepsilon_{\text{opt}}(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2),$$

wobei wir die Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung Gl. (11.16) verwendet haben. Damit erhält man die Dispersionsgleichung der Phononen-Polaritonen in der Form

$$\omega^4 - \omega^2\left(\omega_{LO}^2 + \frac{c^2}{\varepsilon_{\text{opt}}}k^2\right) + \frac{c^2}{\varepsilon_{\text{opt}}}\omega_{TO}^2k^2 = 0. \quad (11.21)$$

Am Γ -Punkt bei $k \ll \omega_{LO}\sqrt{\varepsilon_{\text{opt}}}/c$ erhält man aus

$$\omega^2 = \frac{1}{2}\left(\omega_{LO}^2 + \frac{c^2}{\varepsilon_{\text{opt}}}k^2\right) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(\omega_{LO}^2 + \frac{c^2}{\varepsilon_{\text{opt}}}k^2\right)^2 - 4\frac{c^2}{\varepsilon_{\text{opt}}}\omega_{TO}^2k^2}$$

die beiden Wurzeln

$$\omega_1 = \omega_{LO} \quad \text{und} \quad \omega_2 = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_{\text{stat}}}}k, \quad (11.22)$$

wobei die Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung Gl. (11.16) verwendet wurde. Bei schwacher Kopplung $k^2c^2 \gg \chi = \varepsilon_{\text{opt}}(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)$ ergeben sich die beiden Wurzeln aus Gl. (11.20)

$$\omega^2 = \frac{1}{2}\left(\omega_{TO}^2 + \frac{c^2}{\varepsilon_{\text{opt}}}k^2\right) \mp \frac{1}{2}\sqrt{\left(\omega_{TO}^2 + \frac{c^2}{\varepsilon_{\text{opt}}}k^2\right)^2 - 4\frac{c^2}{\varepsilon_{\text{opt}}}\omega_{TO}^2k^2}$$

zu

$$\omega_1 = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_{\text{opt}}}}k \quad \text{und} \quad \omega_2 = \omega_{TO}. \quad (11.23)$$

Entsprechend lässt sich die Wechselwirkung zwischen Licht und Exzitonen in Form von Exzitonen-Polaritonen, zwischen Plasma-Schwingungen und optischen Phononen in Form von Plasmon-Polaritonen, und anderen beschreiben.

11.3 Debyesche Feldabschirmung

Hierbei handelt es sich um einen kollektiven Effekt des Elektronengases oder der Ladungsträger in Plasmen oder Elektrolyten, der durch die langreichweitigen elektrostatischen Felder entsteht. Zur Herleitung im Rahmen der klassischen Mechanik sei ein Elektronengas betrachtet, das durch eine konstante positive Ladung nach außen elektrisch neutral ist, sodass die mittlere Dichte n_0 der Elektronen durch die positive Ladungsdichte $e_0 n_0$ kompensiert wird. Ein Elektron der Ladung $-e_0$ im Ursprung verändert dann die Ladungsdichte der Elektronen $-e_0 n_0$ in $-e_0 n_1(\mathbf{r})$, und die zugehörige elektrische Feldstärke $\mathbf{E} = -\nabla\phi(\mathbf{r})$, für die im Vakuum $\phi_0 = -\frac{e_0}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$ gilt, erfüllt im Elektronengas die Poisson-Gleichung

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad \text{bzw.} \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{mit} \quad \rho(\mathbf{r}) = e_0 n_0 - e_0 n_1(\mathbf{r}). \quad (11.24)$$

Die potentielle Energie eines Elektrons im elektrostatischen Potenzial $\phi(\mathbf{r})$ ist $E^{\text{pot}} = -e_0\phi$, und für das thermodynamische Gleichgewicht lautet der Ansatz von Debye nach dem Boltzmannschen Prinzip

$$n_1(\mathbf{r}) = n_0 \exp\left\{-\frac{E^{\text{pot}}}{k_B T}\right\} = n_0 \exp\left\{\frac{e_0\phi}{k_B T}\right\}.$$

Für kleine Abweichungen von der homogenen Ladungsverteilung erhält man für die Ladungsdichte insgesamt nach Gl. (11.24)

$$\rho(\mathbf{r}) = e_0 n_0 - e_0 n_0 \exp\left\{\frac{e_0\phi}{k_B T}\right\} \approx -n_0 \frac{e_0^2 \phi}{k_B T},$$

und die Poisson-Gleichung hat wegen $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ und $\nabla \cdot \mathbf{E} = -\Delta\phi$ die Form

$$\Delta\phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{e_0^2}{\epsilon_0} \frac{n_0}{k_B T} \phi.$$

Im isotropen Fall ist die Lösung kugelsymmetrisch und in Kugelkoordinaten $\mathbf{r} : r, \vartheta, \varphi$ erhält man wegen

$$\Delta\phi(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r\phi(r) \quad \text{mit} \quad \varphi(r) = r\phi(r)$$

mit der Debyeschen Abschirmungslänge L_D

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} - \frac{1}{L_D^2} \varphi = 0 \quad \text{mit} \quad L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e_0^2 n_0}}, \quad (11.25)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur bezeichnen. Physikalisch sinnvoll ist nur die Lösung

$$\varphi(r) = A \exp\left\{-\frac{r}{L_D}\right\}$$

mit dem abgeschirmten Coulomb-Potenzial

$$\phi(r) = -\frac{e_0}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \exp\left\{-\frac{r}{L_D}\right\}, \quad (11.26)$$

das für $r \rightarrow 0$ in das Coulomb-Potenzial übergeht. Bei Elektronengasen und Plasmen wird also das langreichweitige elektrostatische Potenzial einer Punktladung umso stärker abgeschirmt, je niedriger die Temperatur ist.

Bei Halbleitern ist außerdem die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_{stat} zu berücksichtigen, und bei niederohmigem Silicium mit der Elektronendichte $n_0 = 10^{16} \text{ m}^{-3}$, $\epsilon_{\text{stat}} = 12$ und $T = 300 \text{ K}$ beträgt die Debyesche Abschirmungslänge nach Abschn. 8.4 $L_D = 40 \text{ nm}$.

12 Magnetische Eigenschaften

Wir betrachten die Kristallelektronen im Einelektronen-Bändermodell, vergl. Abschn. 4.1, in einem von außen angelegten elektromagnetischen Feld in Strahlungseichung

$$\mathbf{E} = -\dot{\mathbf{A}} \quad ; \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \text{mit} \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0.$$

Dann lautet der Einelektronen Hamilton-Operator nach Abschn. 9.1 ohne Berücksichtigung des Elektronenspins

$$H = \frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + e_0 \mathbf{A} \right)^2 + v(\mathbf{r}), \quad (12.1)$$

wobei $v(\mathbf{r})$ das periodische Kristallpotenzial in Gl. (4.2) bezeichnet.

12.1 Landau-Niveaus

Zur Berechnung der elektronischen Energieniveaus im Magnetfeld, d.h. der Veränderung der Energiebänder $E_n(\mathbf{k})$ durch eine äußere, zeitlich und räumlich konstante magnetische Induktion \mathbf{B} in z -Richtung

$$\mathbf{B} = (0, 0, B) \quad ; \quad \mathbf{A} = (0, Bx, 0) \quad ; \quad \mathbf{E} = 0 \quad \text{mit} \quad B = \text{konst.} \quad (12.2)$$

Wir verwenden die effektive-Masse-Näherung mit isotropen effektiven Massen, und haben zum Hamilton-Operator Gl. (12.1) noch die Energie des Elektronenspins im Magnetfeld hinzuzufügen. Dann lauten die Operatoren der Energie für Elektronen im Leitungsband bzw Defektelektronen im Valenzband

$$\begin{aligned} H_L &= \frac{1}{2m_n} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + e_0 \mathbf{A} \right)^2 + \mu_B g_0 \mathbf{B} \cdot \mathbf{s} && \text{für Elektronen} \\ H_V &= \frac{1}{2m_p} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e_0 \mathbf{A} \right)^2 + \mu_B g_0 \mathbf{B} \cdot \mathbf{s} && \text{für Defektelektronen} \end{aligned} \quad (12.3)$$

mit den Energiebändern ohne Magnetfeld

$$\begin{aligned} E_L(\mathbf{k}) &= E_L + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_n} && \text{für Elektronen} \\ E_V(\mathbf{k}) &= E_V - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_p} && \text{für Defektelektronen.} \end{aligned}$$

Hier bezeichnet $g_0 = 2,002323$ den gyromagnetischen Faktor, m_e die Elektronenmasse im Vakuum, m_n und m_p die isotropen effektiven Massen der Elektronen bzw. Defektelektronen, μ_B das Bohrsche Magneton und \mathbf{s} den Spin des Elektrons bzw. des Defektelektrons. Für Elektronen im Leitungsband lautet dann die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung nach Gl. (12.3)

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_n} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{\hbar^2}{2m_n} \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{e_0 B}{\hbar} x \right)^2 + g_0 \mu_B B s_z \right] \phi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \\ = (E - E_L) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{s}). \end{aligned} \quad (12.4)$$

Die Eigenwertaufgabe lässt sich mit dem Ansatz

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \exp \{ -i(k_y y + k_z z) \} \varphi(x) \chi_{m_s}(\mathbf{s}) \quad (12.5)$$

separieren. Mit den Eigenfunktionen des Spins als Basis im Spinraum

$$s_z \chi_{m_s}(\mathbf{s}) = m_s \chi_{m_s}(\mathbf{s}) \quad \text{mit} \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad \langle \chi_{m_s} | \chi_{m'_s} \rangle = \delta_{m_s m'_s}$$

erhält man aus Gl. (12.4)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \left[\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_n} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_n} - \frac{\hbar^2}{m_n} k_y \frac{e_0 B}{\hbar} x + \frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{e_0^2 B^2}{\hbar^2} x^2 + m_s g_0 \mu_B B \right] \varphi(x) = (E - E_L) \varphi(x).$$

Zur Abkürzung führen wir die Zyklotronfrequenz ω_Z und die Ruhelage x_0 ein

$$\begin{aligned} \omega_L &= \frac{e_0 B}{m_n} = \omega_Z \frac{m_e}{m_n} \quad \text{mit} \quad \omega_Z = \frac{e_0 B}{m_e} \quad \text{und} \quad x_0 = \frac{\hbar}{e_0 B} k_y \\ \hbar \omega_L &= 2\mu_L B \quad \text{mit} \quad \mu_L = \mu_B \frac{m_e}{m_n} \quad \text{und} \quad \mu_B = \frac{e_0 \hbar}{2m_e} \end{aligned} \quad (12.6)$$

und entsprechend für die Defektelektronen

$$\omega_V = \frac{e_0 B}{m_p} = \omega_Z \frac{m_e}{m_p} \quad ; \quad \hbar \omega_V = 2\mu_V B \quad \text{mit} \quad \mu_V = \mu_B \frac{m_e}{m_p}. \quad (12.7)$$

Damit erhält man aus der Schrödinger-Gleichung die eindimensionale Eigenwertgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} \varphi''(x) + \frac{m_n}{2} \omega_L^2 (x - x_0)^2 \varphi(x) = \varepsilon \varphi(x) \quad (12.8)$$

mit den Energieniveaus

$$E = E_L + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_n} + \varepsilon + m_s g_0 \mu_B B \quad \text{mit} \quad \mu_B B = \frac{1}{2} \hbar \omega_Z \quad (12.9)$$

und der Zyklotronfrequenz ω_Z , die nach der klassischen Mechanik die Umlauffrequenz eines Elektrons auf einer Kreisbahn senkrecht zu \mathbf{B} ist.

Die Gl. (12.8) stellt die Schrödinger-Gleichung eines eindimensionalen harmonischen Oszillators dar, wobei das Elektron in x -Richtung um die Ruhelage x_0 schwingt. Deshalb sind die Eigenwerte ε die des harmonischen Oszillators

$$\varepsilon_n = \hbar \omega_L \left(n + \frac{1}{2} \right) = \mu_L B (2n + 1) \quad \text{mit} \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

und die Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung Gl. (12.4) ergeben sich zu

$$\begin{aligned} E_{nk_z m_s}^{\text{Elektr}} &= E_L + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_n} + \mu_L B (2n + 1) + m_s g_0 \mu_B B \\ &= E_L + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_n} + \hbar \omega_L \left(n + \frac{1}{2} \right) + m_s \frac{g_0}{2} \hbar \omega_Z. \end{aligned} \quad (12.10)$$

Hier ist zu beachten, dass beim Elektronenspin das Bohrsche Magneton μ_B mit dem gyromagnetischen Faktor auftritt, im Ortsraum aber das effektive Bohrsche Magneton μ_L zu nehmen ist.

Zur Erfüllung der Periodizitätsbedingung mit dem Grundgebiet V betrachten wir der Einfachheit halber ein würfelförmiges Volumen $V = l^3$ mit der Kantenlänge l . Der Ansatz Gl. (12.5) muss dann die Periodizitätsbedingung

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \phi(x + l, y + l, z + l, \mathbf{s}) = \exp \left\{ -i(k_y(y + l) + k_z(z + l)) \right\} \varphi(x + l) \chi_{m_s}(\mathbf{s})$$

erfüllen mit

$$k_y l = 2\pi p_2 \quad ; \quad k_z l = 2\pi p_3 \quad \text{mit} \quad p_2, p_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (12.11)$$

und die Quantenzahlen der Energieniveaus Gl. (12.10) haben die Wertevorräte

$$k_z = \frac{2\pi}{l} p_3 \quad \text{mit} \quad p_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \text{und} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \text{sowie} \quad m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (12.12)$$

Die Energieniveaus Gl. (12.10), die in effektive-Masse-Näherung nur in einer Umgebung des Γ -Punktes, also für kleine k_z gelten, werden als Landau-Niveaus oder Landau-Parabeln bezeichnet. Die Elektronen im Leitungsband können sich dabei in z -Richtung, also parallel zu \mathbf{B} , wie freie Teilchen mit der effektiven Masse m_n bewegen, und der zweite Term in Gl. (12.10) mit der Quantenzahl n betrifft die diamagnetischen Eigenschaften der Elektronen, die nach der klassischen Rechnung einer Kreisbahn folgen. Der dritte Term beschreibt die paramagnetischen Eigenschaften durch den Elektronenspin.

Für Defektelektronen oder Löcher im Valenzband gilt entsprechend mit Gl. (12.7)

$$\begin{aligned} E_{nk_z m_s}^{\text{Löcher}} &= E_V - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_p} - \mu_V B(2n + 1) + m_s g_0 \mu_B B \\ &= E_V - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_p} - \hbar \omega_V \left(n + \frac{1}{2}\right) + m_s \frac{g_0}{2} \hbar \omega_Z. \end{aligned} \quad (12.13)$$

Die Auswahlregeln für optische Übergänge lauten $\Delta k_z = 0$, $\Delta n = 0$, $\Delta m_s = 0$, und es ergeben sich daraus die möglichen Interbandübergänge mit Energien oberhalb der Bandlücke $E_g = E_L - E_V$ bei $k_z = 0$

$$\Delta E = E_g + \frac{1}{2}(\hbar \omega_L + \hbar \omega_V) + n(\hbar \omega_L + \hbar \omega_V) \quad \text{für} \quad n = 1, 2, \dots \quad (12.14)$$

Im Mikrowellenbereich sind bei der Zyklotronresonanz auch Intrabandübergänge mit $\Delta n = \pm 1$ erlaubt, mit Energien $\hbar \omega_L$ im Leitungsband bzw. $\hbar \omega_V$ im Valenzband, mit denen sich die effektiven Massen messen lassen, und mit der Elektronenspinresonanz Übergänge mit $\Delta m_s = \pm 1$ mit Energien

$$\Delta E = \frac{g_0}{2} \frac{e_0 \hbar}{m_e} B = g_0 \mu_B B = \frac{1}{2} g_0 \hbar \omega_Z. \quad (12.15)$$

Es fällt auf, dass die Energieniveaus $E_{nk_z m_s}$ Gl. (12.10) keine Quantenzahl bezüglich der y -Achse enthalten. Tatsächlich sind die Niveaus deshalb entartet, weil sich die Ruhelagen x_0 nach Gl. (12.6) auf Grund der Periodizitätsbedingung mit dem Grundgebiet im Volumen $V = l^3$ befinden müssen

$$-\frac{l}{2} < x_0 = \frac{\hbar}{e_0 B} k_y \leq \frac{l}{2},$$

und wegen Gl. (12.11) $k_y l = 2\pi p_2$ mit $p_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ lassen sich die möglichen k_y -Werte abzählen. Aus der Bedingung

$$\frac{e_0 B}{4\pi \hbar} l^2 < p_2 \leq \frac{e_0 B}{4\pi \hbar} l^2 \quad \text{folgt die Entartung} \quad d = \frac{e_0 B}{2\pi \hbar} l^2, \quad (12.16)$$

die von der magnetischen Induktion \mathbf{B} abhängt.

12.2 Magnetisierung

Die vom Magnetfeld abhängigen Energiebänder Gl. (12.10) und Gl. (12.13) ergeben zusammen mit ihrer von Magnetfeld abhängigen Entartung Gl. (12.16) einen oszillierenden Verlauf der Zustandsdichte, wodurch Oszillationen der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion entstehen, die als de Haas-van Alfen-Effekt bezeichnet werden.

Wir betrachten zunächst Elektronen im Leitungsband und bestimmen die Zustandsdichte $Z_n(E)$ zwischen E_L und E

$$g_n(E) = \frac{d}{dE} Z_n(E). \quad (12.17)$$

Für jede Landau-Parabel sind die Zustände unterhalb einer festen Energie $E > E_L$ durch den größten Wert k_{\max} bestimmt, mit

$$k_{\max} = \frac{\sqrt{2m_n}}{\hbar} \sqrt{E - E_L - \mu_L B(2n + 1) - m_s g_0 \mu_B B} \quad \text{mit} \quad -k_{\max} < k_z \leq k_{\max}.$$

Da k_z nach Gl. (12.12)

$$k_z = \frac{2\pi}{l} p_3 \quad \text{mit} \quad p_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

gilt, gibt es auf jeder durch n festgelegten Parabel

$$\frac{l}{2\pi} 2k_{\max} = \frac{l}{\pi} \frac{\sqrt{2m_n}}{\hbar} \sqrt{E - E_L - \mu_L B(2n + 1) - m_s g_0 \mu_B B}$$

mögliche k_z -Werte bis zur Energie E . Multipliziert man dies mit dem Entartungsgrad Gl. (12.16) und summiert über alle Parabeln n , so findet man die Zahl der Zustände zwischen E_L und E wegen $V = l^3$ zu

$$Z_n(E) = \frac{e_0 B V}{2\pi^2 \hbar^2} \sqrt{2m_n} \sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{m_s}^{\pm 1/2} \sqrt{E - E_L - \mu_L B(2n + 1) - m_s g_0 \mu_B B}, \quad (12.18)$$

wobei n_{\max} dadurch gegeben ist, dass nur über reelle Wurzeln zu summieren ist. Die Zustandsdichte der Elektronen im Leitungsband für $E > E_L$ ergibt sich daraus nach Gl. (12.18) zu

$$g_n(E) = \frac{e_0 B V}{4\pi^2 \hbar^2} \sqrt{2m_n} \sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{m_s}^{\pm 1/2} \frac{1}{\sqrt{E - E_L - \mu_L B(2n + 1) - m_s g_0 \mu_B B}}. \quad (12.19)$$

Man erkennt, dass $g_n(E)$ Pole an den Stellen

$$E = E_L + \mu_L B(2n + 1) + m_s g_0 \mu_B B,$$

d.h. an den Minima der Parabeln besitzt, während die Zustandsdichte ohne Magnetfeld mit $B = 0$ den Wurzelverlauf nach Gl. (8.8) zeigt

$$g_n(E) = \frac{m_n V}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_n} \sqrt{E - E_L}.$$

Entsprechend erhält man die Zustandsdichte der Defektelektronen im Valenzband für $E < E_V$

$$g_p(E) = \frac{e_0 B V}{4\pi^2 \hbar^2} \sqrt{2m_p} \sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{m_s}^{\pm 1/2} \frac{1}{\sqrt{E_V - E - \mu_V B(2n + 1) - m_s g_0 \mu_B B}}.$$

Die Singularitäten der Zustandsdichte $g_n(E)$ Gl. (12.19) bzw. $g_p(E)$ lassen sich durch Messung der magnetischen Suszeptibilität beobachten. Auf Grund der angenommenen Isotropie der effektiven-Masse-Näherung gilt für die Magnetisierung \mathbf{M} und die magnetische Suszeptibilität χ

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad \text{mit} \quad \mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad \text{und} \quad \mathbf{B} \parallel \mathbf{H}. \quad (12.20)$$

Bei der Magnetisierung setzt sich die Energie pro Volumeneinheit u der magnetischen Felder aus der Feldenergie und der Magnetisierungsenergie zusammen

$$du = H dB = \underbrace{\mu_0 H dH}_{\text{Feldenergie}} + \underbrace{\mu_0 H dM}_{\text{Magnetisierungsenergie}}$$

und die vom Festkörper im Volumen V aufzubringende Magnetisierungsenergie E_M ergibt sich für $|\chi| \ll 1$, d.h. nicht bei Ferromagneten, aus

$$dE_M = -\mu_0 V H dM \approx -V \chi H dB = -V M dB \approx -V \frac{\chi}{\mu_0} B dB,$$

denn es gilt wegen $B = \mu_0(1 + \chi)H$

$$M = \chi H = \frac{\chi}{\mu_0(1 + \chi)} B \approx \frac{\chi}{\mu_0} B \quad \text{falls} \quad |\chi| \ll 1,$$

und man erhält für die magnetische Suszeptibilität

$$\chi \approx -\frac{\mu_0}{V} \frac{1}{B} \frac{dE_M}{dB}, \quad (12.21)$$

die bei Paramagnetismus positiv und bei Diamagnetismus negativ ist.

Die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität führen wir unter den vereinfachten Bedingungen aus: Die Temperatur sei $T = 0$ K, und wir lassen nur Übergänge bei $k_z = 0$ zu. Die Energieniveaus des Leitungsbandes

$$E_{0nm_s} = \mu_L B(2n + 1) + m_s g_0 \mu_B B \quad (12.22)$$

sind nach Gl. (12.16) $d = \frac{e_0 B}{2\pi\hbar} l^2$ -Fach entartet, und die Magnetisierungsenergie des tiefsten, voll besetzten Bandes $n = 0$ ist

$$E_M = \frac{e_0 B}{2\pi\hbar} l^2 \mu_L B 2,$$

wobei der Faktor 2 vom Spin herrührt, denn die symmetrische Spinaufspaltung trägt zur Magnetisierungsenergie nichts bei. Sei nun B_0 die magnetische Induktion, bei der sich alle N Elektronen im tiefsten besetzten Niveau befinden und dieses vollständig füllen

$$N = \frac{e_0 B_0}{2\pi\hbar} l^2 2, \quad \text{so gilt} \quad E_M(B_0) = N \mu_L B_0, \quad (12.23)$$

und es gilt auch

$$E_M(B) = N \mu_L B \quad \text{für} \quad B \geq B_0,$$

weil die Entartung mit B zunimmt und das Niveau nicht mehr vollständig besetzt ist. Bei einer Verkleinerung von $B < B_0$ jedoch, passen nicht mehr alle Elektronen in das tiefste Niveau

Gl. (12.22) mit $n = 0$. Da aber die Entartung für alle Niveaus gleich ist, gilt bei zwei besetzten Niveaus

$$E_M(B) = (N - N')\mu_L B + N'3\mu_L B \quad \text{für} \quad \frac{1}{2}B_0 \leq B \leq B_0$$

mit

$$E_M\left(\frac{1}{2}B_0\right) = E_M(B_0) \quad \text{und} \quad E_M(B) > E_M(B_0) \quad \text{für} \quad \frac{1}{2}B_0 < B < B_0.$$

Entsprechend gilt bei drei besetzten Niveaus

$$E_M\left(\frac{1}{3}B_0\right) = \frac{N}{3}\mu_L \frac{B_0}{3} + \frac{N}{3}3\mu_L \frac{B_0}{3} + \frac{N}{3}5\mu_L \frac{B_0}{3} = N\mu_0 B_0 = E_M(B_0)$$

mit

$$E_M(B) > E_M(B_0) \quad \text{für} \quad \frac{1}{3}B_0 < B < \frac{1}{2}B_0$$

und

$$E_M\left(\frac{1}{m}B_0\right) = E_M(B_0) \quad \text{für} \quad m = 2, 3, 4, \dots \quad \text{denn es ist} \quad \sum_{\nu=0}^n (2\nu + 1) = (n + 1)^2.$$

Durch diesem oszillierenden Verlauf der Magnetisierungsenergie entstehen Oszillationen der magnetischen Suszeptibilität Gl. (12.21) in Abhängigkeit von B , die auch als de Haas-van Alfen-Effekt bezeichnet werden. Es handelt sich hierbei um einen quantenmechanischen Effekt, weil die Magnetisierung im Rahmen der klassischen Mechanik verschwinden würde. Bei Messungen an Halbleiterkristallen spielen nicht nur die Leitungselektronen und Defektelektronen in effektive-Masse-Näherung eine Rolle, sondern auch die Magnetisierungen der Atome, Störstellen usw., die hier nicht berücksichtigt sind.

12.3 Hall-Effekt

Bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird nach Abschn. 8.5 das Produkt aus Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit bestimmt, und bei Halbleitern addieren sich die Leitfähigkeiten der Elektronen σ_n und der Defektelektronen σ_p . Misst man zusätzlich die Hall-Konstante eines Halbleiters in einem elektrischen und magnetischen Feld, so lassen sich die Dichten der Elektronen n und der Defektelektronen p einzeln bestimmen, wenn die Beweglichkeiten μ_n bzw. μ_p bekannt sind. In der Versuchsanordnung sei die magnetische Induktion $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ in z -Richtung, das elektrische Feld senkrecht dazu $\mathbf{E} = (E_x, E_y, 0)$ und die elektrische Stromdichte nur in x -Richtung $\mathbf{j} = (j_x, 0, 0)$. Um das zu erreichen, wird E_y so gewählt, dass in y -Richtung kein Strom fließt. Der Einfachheit halber sei hier angenommen, dass im Kristall eine homogene Stromverteilung herrscht, was bei der praktischen Anwendung allerdings nicht gegeben ist, und durch Korrekturterme berücksichtigt werden muss. Dann gilt nach Gl. (8.32) für den Tensor der elektrischen Leitfähigkeit σ

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad \text{mit} \quad \sigma = \sigma_n + \sigma_p \quad \text{und} \quad \begin{aligned} \sigma_n &= e_0 n \mu_n & ; & \quad \mathbf{j}_n = \sigma_n \mathbf{E} = -e_0 n \mathbf{v}_n \\ \sigma_p &= e_0 p \mu_p & ; & \quad \mathbf{j}_p = \sigma_p \mathbf{E} = e_0 p \mathbf{v}_p, \end{aligned}$$

und für die Driftgeschwindigkeiten \mathbf{v}_n bzw. \mathbf{v}_p wird die Lorentz-Kraft angesetzt

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_n &= -\mu_n (\mathbf{E} + \mathbf{v}_n \times \mathbf{B}) \\ \mathbf{v}_p &= \mu_p (\mathbf{E} + \mathbf{v}_p \times \mathbf{B}) \end{aligned} \quad \text{mit} \quad v_{nz} = 0 \quad \text{und} \quad v_{pz} = 0. \quad (12.24)$$

Bei der Auflösung ergeben sich die folgenden Ausdrücke für die Komponenten der Driftgeschwindigkeiten $\mathbf{v}_n = (v_{nx}, v_{ny}, v_{nz})$ und $\mathbf{v}_p = (v_{px}, v_{py}, v_{pz})$

$$\begin{aligned} v_{nx} &= -\mu_n E_x - \mu_n v_{ny} B & \text{oder} & & v_{nx} &= \frac{-\mu_n}{1 + \mu_n^2 B^2} (E_x - \mu_n B E_y) \\ v_{ny} &= -\mu_n E_y + \mu_n v_{nx} B & & & v_{ny} &= \frac{-\mu_n}{1 + \mu_n^2 B^2} (E_y + \mu_n B E_x), \end{aligned}$$

und entsprechend für Defektelektronen oder Löcher im Valenzband

$$v_{px} = \frac{\mu_p}{1 + \mu_p^2 B^2} (E_x + \mu_p B E_y) \quad \text{und} \quad v_{py} = \frac{\mu_p}{1 + \mu_p^2 B^2} (E_y - \mu_p B E_x).$$

Nach Voraussetzung verschwindet die elektrische Stromdichte in y -Richtung

$$j_y = j_{ny} + j_{py} = -e_0 n v_{ny} + e_0 p v_{py} = 0 \quad (12.25)$$

oder

$$\frac{e_0 n \mu_n}{1 + \mu_n^2 B^2} (E_y + \mu_n B E_x) + \frac{e_0 p \mu_p}{1 + \mu_p^2 B^2} (E_y - \mu_p B E_x) = 0,$$

und man erhält bei Vernachlässigung von Gliedern $\sim B^2$

$$(n\mu_n + p\mu_p)E_y + (n\mu_n^2 - p\mu_p^2)BE_x \approx 0.$$

Setzt man dies in die Gleichung für die Stromdichte in x -Richtung

$$j_x = -e_0 n v_{nx} + e_0 p v_{px} = \frac{e_0 n \mu_n}{1 + \mu_n^2 B^2} (E_x - \mu_n B E_y) + \frac{e_0 p \mu_p}{1 + \mu_p^2 B^2} (E_x + \mu_p B E_y)$$

ein, oder bei Vernachlässigung quadratischer Glieder $\sim B^2$

$$j_x \approx e_0 (n\mu_n + p\mu_p)E_x - e_0 (n\mu_n^2 - p\mu_p^2)BE_y,$$

so erhält man bis auf Glieder $\sim B^2$

$$Bj_x = -e_0 \frac{(n\mu_n + p\mu_p)^2}{n\mu_n^2 - p\mu_p^2} E_y$$

und die Hall-Konstante R_H ergibt sich mit $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ zu

$$R_H = \frac{E_y}{Bj_x} = -\frac{1}{e_0} \frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{(n\mu_n + p\mu_p)^2} = -\frac{1}{e_0} \frac{nb^2 - p}{(nb + p)^2}. \quad (12.26)$$

- Für Metalle oder reine n -Halbleiter mit $p = 0$ ist

$$R_H = -\frac{1}{e_0} \frac{1}{n} < 0 \quad \text{und für } B = 0 \text{ ist } \sigma = e_0 n \mu_n,$$

sodass bei unabhängigen Messungen von R_H und σ die Ladungsträgerdichte n und die Beweglichkeit μ_n ermittelt werden können.

- Bei reinen p -Halbleitern mit $n = 0$ folgt

$$R_H = \frac{1}{e_0} \frac{1}{p} > 0 \quad \text{und für } B = 0 \text{ ist } \sigma = e_0 p \mu_p,$$

sodass aus dem Vorzeichen der Hall-Konstanten auch folgt, ob es sich um Elektronen oder Defektelektronen handelt.

- Allgemein lassen sich aus der Messung der Hall-Konstanten bei Halbleitern nach Gl.(12.26) und der elektrischen Leitfähigkeit bei $B = 0$

$$\sigma = e_0 n \mu_n + e_0 p \mu_p$$

die Ladungsträgerdichten n und p bestimmen, wenn die Beweglichkeiten μ_n und μ_p bekannt sind.

12.4 Planarer Hall-Effekt

Bei einem zweidimensionalen Elektronengas, das sich in bestimmten Halbleiterheterostrukturen ausbildet, seien die elektrische Feldstärke \mathbf{E} , die elektrische Stromdichte \mathbf{j} und die magnetische Induktion \mathbf{B} in der x - y -Ebene

$$\mathbf{E} = (E_x, E_y, 0) \quad ; \quad \mathbf{j} = (j_x, j_y, 0) \quad ; \quad \mathbf{B} = (B \cos \psi, B \sin \psi, 0), \quad (12.27)$$

dann lautet das Ohmsche Gesetz mit dem Tensor der elektrischen Leitfähigkeit σ

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \sigma \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix}, \quad (12.28)$$

beziehungsweise mit dem Widerstandstensor ρ und der Determinante $D = \sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}\sigma_{yx}$

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \rho \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \rho = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} = \sigma^{-1} = \frac{1}{D} \begin{pmatrix} \sigma_{yy} & -\sigma_{xy} \\ -\sigma_{yx} & \sigma_{xx} \end{pmatrix}. \quad (12.29)$$

Werden bei einem n -Halbleiter ohne Defektelektronen die beiden Größen

$$\begin{aligned} \frac{E_y}{j_x} &= \rho_{yx} = -\frac{\sigma_{yx}}{D} && \text{Hall-Widerstand} \\ \frac{E_x}{j_x} &= \rho_{xx} = \frac{\sigma_{yy}}{D} && \text{Magnetowiderstand} \end{aligned} \quad (12.30)$$

gemessen, so lassen sich daraus die Ladungsträgerkonzentration n und die davon unabhängige Hall-Beweglichkeit ermitteln.

Zur Herleitung entwickeln wir die elektrische Stromdichte in eine Potenzreihe bis zu Gliedern proportional zu B^2

$$j_i = \sum_{j=1}^2 \sum_{k=0}^2 \sigma_{ijk} E_j B^k \quad \text{bzw.} \quad \sigma_{ij} = \sigma_{ij0} + \sigma_{ij1} B + \sigma_{ij2} B^2, \quad (12.31)$$

und berechnen sie aus der Verteilungsfunktion $f(\mathbf{k})$, vergl. Abschn. 8.9,

$$\mathbf{j} = -\frac{2e_0}{8\pi^3} \int_{\text{BZ}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) d^3k \quad \text{mit} \quad \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_L(\mathbf{k}). \quad (12.32)$$

Wir nehmen ellipsoidförmige Energieflächen an und setzen voraus, dass das in Gl. (12.27) gewählte Koordinatensystem mit dem Hauptachsensystem des Tensors der effektiven Masse übereinstimmt, und wählen die Unterkante des Leitungsbandes als Nullpunkt der Energieskala

$$E_L(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right). \quad (12.33)$$

Für kleine Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung f_0 wird die Verteilungsfunktion aus der Boltzmann-Gleichung in Relaxationszeitnäherung berechnet, vergl. Abschn. 8.6,

$$-\frac{e_0}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = -\frac{f(\mathbf{k}) - f_0(E_L(\mathbf{k}))}{\tau(E)} = -\frac{f_1(\mathbf{k})}{\tau(E)}, \quad (12.34)$$

wobei die Relaxationszeit $\tau(E)$ nur von der Energie abhängen soll, und $f_0(E)$ die Fermi-Verteilung bezeichnet

$$f_0(E) = \frac{1}{\exp \left\{ \frac{E - \zeta}{k_B T} \right\} + 1}.$$

Dann erhält man aus der Boltzmann-Gleichung Gl. (12.34) für $|\nabla_{\mathbf{k}}f_1| \ll |\nabla_{\mathbf{k}}f_0(E_L(\mathbf{k}))|$

$$-\frac{e_0}{\hbar}\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}f_0(E_L(\mathbf{k})) - \frac{e_0}{\hbar}(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}}f_1(\mathbf{k}) = -\frac{f_1(\mathbf{k})}{\tau(E)}, \quad (12.35)$$

und wegen

$$\frac{\partial f_0}{\partial k_j} = \hbar v_j \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad ; \quad \hbar v_j = \frac{\partial E_L(\mathbf{k})}{\partial k_j} = \frac{\hbar^2}{m_j} k_j \quad ; \quad \frac{\partial}{\partial k_j} = \frac{\hbar}{m_j} \frac{\partial}{\partial v_j}$$

ergibt sich daraus die Differenzialgleichung zur Bestimmung von $f_1(\mathbf{k})$

$$f_1 + \beta v_x E_x + \beta v_y E_y - \alpha \frac{B_y}{m_x} v_z \frac{\partial f_1}{\partial v_x} + \alpha \frac{B_x}{m_y} v_z \frac{\partial f_1}{\partial v_y} + \alpha \frac{B_y}{m_z} v_x \frac{\partial f_1}{\partial v_z} - \alpha \frac{B_x}{m_z} v_y \frac{\partial f_1}{\partial v_z} = 0$$

mit

$$\alpha = -e_0\tau(E) \quad \text{und} \quad \beta = -e_0\tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E}.$$

Beachtet man die Randbedingung

$$f_1 \xrightarrow{B \rightarrow 0} -\beta(v_x E_x + v_y E_y),$$

so lautet die Lösung der Differenzialgleichung

$$f_1 = A_1 v_x E_x + A_2 v_y E_y + A_3 v_z E_x + A_4 v_z E_y + A_5 v_y E_x + A_6 v_x E_y \quad (12.36)$$

mit

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{-\beta(1 + \alpha^2 \frac{B_x^2}{m_y m_z})}{1 + \alpha^2 \frac{B_x^2}{m_y m_z} + \alpha^2 \frac{B_y^2}{m_x m_z}} \quad ; \quad A_2 = \frac{-\beta(1 + \alpha^2 \frac{B_y^2}{m_x m_z})}{1 + \alpha^2 \frac{B_x^2}{m_y m_z} + \alpha^2 \frac{B_y^2}{m_x m_z}} \\ A_3 &= \frac{-\alpha\beta \frac{B_y}{m_x}}{1 + \alpha^2 \frac{B_x^2}{m_y m_z} + \alpha^2 \frac{B_y^2}{m_x m_z}} \quad ; \quad A_4 = \frac{\alpha\beta \frac{B_x}{m_y}}{1 + \alpha^2 \frac{B_x^2}{m_y m_z} + \alpha^2 \frac{B_y^2}{m_x m_z}} \\ A_5 &= \frac{-\alpha^2 \beta \frac{B_x B_y}{m_x m_z}}{1 + \alpha^2 \frac{B_x^2}{m_y m_z} + \alpha^2 \frac{B_y^2}{m_x m_z}} \quad ; \quad A_6 = \frac{-\alpha^2 \beta \frac{B_x B_y}{m_y m_z}}{1 + \alpha^2 \frac{B_x^2}{m_y m_z} + \alpha^2 \frac{B_y^2}{m_x m_z}}. \end{aligned} \quad (12.37)$$

Beim Einsetzen der A_j in die Lösung Gl. (12.36) findet man den Leitfähigkeitstensor Gl. (12.28)

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= -\frac{e_0 \hbar^2}{4\pi^3} \int_{\text{BZ}} \left[A_1 \frac{k_x^2}{m_x^2} + A_3 \frac{k_x k_z}{m_x m_z} + A_5 \frac{k_x k_y}{m_x m_y} \right] d^3k \\ \sigma_{xy} &= -\frac{e_0 \hbar^2}{4\pi^3} \int_{\text{BZ}} \left[A_2 \frac{k_x k_y}{m_x m_y} + A_4 \frac{k_x k_z}{m_x m_z} + A_6 \frac{k_x^2}{m_x^2} \right] d^3k \\ \sigma_{yx} &= -\frac{e_0 \hbar^2}{4\pi^3} \int_{\text{BZ}} \left[A_1 \frac{k_x k_y}{m_x m_y} + A_3 \frac{k_y k_z}{m_y m_z} + A_5 \frac{k_y^2}{m_y^2} \right] d^3k \\ \sigma_{yy} &= -\frac{e_0 \hbar^2}{4\pi^3} \int_{\text{BZ}} \left[A_2 \frac{k_y^2}{m_y^2} + A_4 \frac{k_y k_z}{m_y m_z} + A_6 \frac{k_x k_y}{m_x m_y} \right] d^3k. \end{aligned}$$

Führt man mit den A_j die Reihenentwicklung nach der magnetischen Induktion B durch, so erhält man mit den neuen Koordinaten $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$, $p = |\mathbf{p}|$ und der Elektronenmasse m_e

$$p_j = \sqrt{\frac{m_e}{m_j}} k_j \quad \text{und} \quad E = \frac{\hbar^2}{2m_e} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{\hbar^2 \mathbf{p}^2}{2m_e}$$

die einzelnen Komponenten des Leitfähigkeitstensors nach GL. (12.31)

$$\begin{aligned}
\sigma_{xx0} &= -\frac{e_0 \hbar^2}{4\pi^3} \int (-\beta) \frac{k_x^2}{m_x^2} d^3k = -\frac{e_0^2 \hbar^2}{4\pi^3 m_e^2} \sqrt{\frac{m_y m_z}{m_x m_e}} \int \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} p_x^2 d^3p \\
\sigma_{xy0} &= \sigma_{yx0} = 0 \\
\sigma_{yy0} &= -\frac{e_0^2 \hbar^2}{4\pi^3 m_e^2} \sqrt{\frac{m_x m_z}{m_y m_e}} \int \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} p_y^2 d^3p \\
\sigma_{xx1} &= \sigma_{xy1} = \sigma_{yx1} = \sigma_{yy1} = 0 \\
\sigma_{xx2} &= -\frac{e_0 \hbar^2}{4\pi^3} \int \alpha^2 \beta \frac{B_y^2}{m_x m_z} \frac{k_x^2}{m_x^2} d^3k \\
&= \frac{e_0^4 \hbar^2}{4\pi^3} \sin^2 \psi \frac{1}{m_e^2 m_x} \sqrt{\frac{m_y}{m_e m_x m_z}} \int \tau^3(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} p_x^2 d^3p \\
\sigma_{xy2} &= -\frac{e_0 \hbar^2}{4\pi^3} \int (-\alpha^2 \beta) \frac{B_x B_y}{m_y m_z} \frac{k_x^2}{m_x^2} d^3k \\
&= -\frac{e_0^4 \hbar^2}{4\pi^3} \frac{\sin\{2\psi\}}{2} \frac{1}{m_e^2} \frac{1}{\sqrt{m_x m_y m_z m_e}} \int \tau^3(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} p_x^2 d^3p \\
\sigma_{yx2} &= \sigma_{xy2} \\
\sigma_{yy2} &= -\frac{e_0 \hbar^2}{4\pi^3} \int \alpha^2 \beta \frac{B_x^2}{m_y m_z} \frac{k_y^2}{m_y^2} d^3k \\
&= \frac{e_0^4 \hbar^2}{4\pi^3} \cos^2 \psi \frac{1}{m_e^2 m_y} \sqrt{\frac{m_x}{m_e m_y m_z}} \int \tau^3(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} p_y^2 d^3p.
\end{aligned}$$

Für die Dichte n der Elektronen im Leitungsband gilt wegen $p^2 dp = \frac{m_e}{\hbar^3} \sqrt{2m_e E} dE$

$$\begin{aligned}
n &= \frac{1}{4\pi^3} \int f_0(E) d^3k = \frac{1}{4\pi^3} \sqrt{\frac{m_x m_y m_z}{m_e^3}} \int f_0(E) d^3p \\
&= \frac{\sqrt{2m_x m_y m_z}}{\pi^2 \hbar^3} \int \sqrt{E} f_0(E) dE \\
&= \frac{2\sqrt{2m_x m_y m_z}}{3\pi^2 \hbar^3} \int E^{3/2} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE = \frac{\hbar^2}{12\pi^3} \frac{\sqrt{m_x m_y m_z}}{m_e^2 \sqrt{m_e}} \int p^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d^3p.
\end{aligned}$$

Mit Hilfe der Definition des Mittelwertes

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int \tau(E) p^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d^3p}{\int p^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d^3p} = \frac{\int \tau(E) E^{3/2} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE}{\int E^{3/2} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE}$$

erhält man

$$\begin{aligned}
\sigma_{xx0} &= \frac{e_0^2 n}{m_x} \langle \tau \rangle \\
\sigma_{yy0} &= \frac{e_0^2 n}{m_y} \langle \tau \rangle \\
\sigma_{xx2} &= -\frac{e_0^4 n}{m_x^2 m_z} \sin^2 \psi \langle \tau^3 \rangle \\
\sigma_{xy2} &= \sigma_{yx2} = \frac{e_0^4 n}{m_x m_y m_z} \frac{\sin\{2\psi\}}{2} \langle \tau^3 \rangle \\
\sigma_{yy2} &= -\frac{e_0^4 n}{m_y^2 m_z} \cos^2 \psi \langle \tau^3 \rangle.
\end{aligned}$$

Führt man die Abkürzungen

$$\sigma_0 = \frac{e_0^2 n}{\sqrt{m_x m_y}} \langle \tau \rangle \quad \text{und} \quad \sigma_2 = \frac{e_0^4 n}{m_x m_y m_z} \langle \tau^3 \rangle$$

ein, so lautet der Leitfähigkeitstensor

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{m_y}{m_x}} \sigma_0 - \frac{m_y}{m_x} \sigma_2 B^2 \sin^2 \psi & \sigma_2 B^2 \frac{\sin\{2\psi\}}{2} \\ \sigma_2 B^2 \frac{\sin\{2\psi\}}{2} & \sqrt{\frac{m_x}{m_y}} \sigma_0 - \frac{m_x}{m_y} \sigma_2 B^2 \cos^2 \psi \end{pmatrix}$$

und die Determinante ist bis auf Glieder höherer Ordnung in B

$$D = \sigma_0^2 - \sigma_0 \sigma_2 B^2 \left(\sqrt{\frac{m_x}{m_y}} \cos^2 \psi + \sqrt{\frac{m_y}{m_x}} \sin^2 \psi \right).$$

Wegen

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{\sigma_0^2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_0^3} B^2 \left(\sqrt{\frac{m_x}{m_y}} \cos^2 \psi + \sqrt{\frac{m_y}{m_x}} \sin^2 \psi \right)$$

ergibt sich der Widerstandstensor zu

$$\rho = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{m_x}{m_y}} \frac{1}{\sigma_0} + \frac{\sigma_2}{\sigma_0^2} B^2 \sin^2 \psi & -\frac{\sigma_2}{\sigma_0^2} B^2 \frac{\sin\{2\psi\}}{2} \\ -\frac{\sigma_2}{\sigma_0^2} B^2 \frac{\sin\{2\psi\}}{2} & \sqrt{\frac{m_y}{m_x}} \frac{1}{\sigma_0} + \frac{\sigma_2}{\sigma_0^2} B^2 \cos^2 \psi \end{pmatrix}.$$

Die aus dem Hall-Widerstand ρ_{yx} zu bildende planare Hall-Konstante R_{PH} erhält man daraus

$$R_{\text{PH}} = \frac{2\rho_{yx}}{B^2 \sin\{2\psi\}} = -\frac{\sigma_2}{\sigma_0^2} = -\frac{1}{nm_z} \frac{\langle \tau^3 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}, \quad (12.38)$$

und für den Magnetowiderstand ergibt sich

$$\rho_{xx} = \frac{m_x}{n} \frac{1}{e_0^2 \langle \tau \rangle} - R_{\text{PH}} B^2 \sin^2 \psi. \quad (12.39)$$

Daraus findet man die planare Hall-Beweglichkeit, die von der Ladungsträgerdichte n unabhängig ist

$$\mu_{\text{H}} = |R_{\text{PH}}| \frac{1}{\rho_{xx}} = \frac{e_0^2}{m_x m_z} \frac{\langle \tau^3 \rangle}{\langle \tau \rangle} + \left(\frac{e_0^2}{m_x m_z} \frac{\langle \tau^3 \rangle}{\langle \tau \rangle} \right)^2 B^2 \sin^2 \psi. \quad (12.40)$$

Bei bekannten effektiven Massen m_x und m_z kann man daraus $\langle \tau^3 \rangle / \langle \tau \rangle$ bestimmen, und aus der planaren Hall-Konstante Gl. (12.38) folgt dann die Dichte der Leitungselektronen n .

12.5 Quanten-Hall-Effekt

Wir betrachten den Hall-Effekt in einem zweidimensionalen Elektronengas in der x - y -Ebene mit dem Magnetfeld in z -Richtung, und berechnen zunächst die Energieniveaus in effektive-Masse-Näherung entsprechend Abschn. 12.1.

1) Energieniveaus

Bei isotroper effektiver Masse m_n der Elektronen im Leitungsband lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung nach Gl. (12.4) mit $\mathbf{B} = (0, 0, B)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2}{2m_n} \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{e_0 B}{\hbar} x \right)^2 + g_0 \mu_B B s_z \right] \psi(x, y, \mathbf{s}) = E \psi(x, y, \mathbf{s}), \quad (12.41)$$

wobei die Unterkante des Leitungsbandes $E_L = 0$ gesetzt wurde. Mit dem Ansatz

$$\psi(x, y, \mathbf{s}) = u(x) \exp\{-ik_y y\} \chi_{m_s}(\mathbf{s}) \quad \text{mit} \quad s_z \chi_{m_s}(\mathbf{s}) = m_s \chi_{m_s}(\mathbf{s})$$

erhält man daraus

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} u''(x) + \frac{\hbar^2}{2m_n} \left(-k_y + \frac{e_0 B}{\hbar} x \right)^2 u(x) = (E - m_s g_0 \mu_B B) u(x),$$

und mit der Zyklotronfrequenz $\omega_L = \frac{e_0 B}{m_n}$ und der Ruhelage $x_0 = \frac{\hbar}{e_0 B} k_y$ nach Gl. (12.6)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} u''(x) - \frac{m_n}{2} \omega_L^2 (x - x_0)^2 u(x) = (E - m_s g_0 \mu_B B) u(x).$$

Mit den Energieeigenwerten des harmonischen Oszillators ergeben sich die Energieniveaus \mathbf{E} zu

$$E_{n, m_s} = \hbar \omega_L \left(n + \frac{1}{2} \right) + m_s g_0 \mu_B B \quad \text{mit} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \text{und} \quad m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (12.42)$$

Auf Grund der periodischen Randbedingung für die Eigenfunktionen, vergl. Abschn. 12.1

$$\psi(x, y, \mathbf{s}) = \psi(x, y + l, \mathbf{s}) \quad \text{folgt} \quad k_y = \frac{2\pi}{l} p \quad \text{mit} \quad p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

und aus $-\frac{1}{2}l < x_0 \leq \frac{1}{2}l$ ergibt sich die gleiche Entartung d aller Niveaus Gl. (12.42) zu

$$d = \frac{e_0 B}{2\pi \hbar} l^2,$$

vergl. Gl. (12.16).

2) Zustandsdichte

Zur Berechnung der Zustandsdichte des zweidimensionalen Elektronengases in effektive-Masse-Näherung ohne Magnetfeld entsprechend Abschn. 8.2 betrachten wir das Elektronengas in der x - y -Ebene

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(\mathbf{k}, x, y) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_n} \psi(\mathbf{k}, x, y) \quad \text{mit} \quad \mathbf{k} = (k_x, k_y).$$

Die Eigenfunktionen im Hilbert-Raum der über der Fläche l^2 quadratisch integrierbaren Funktionen mit periodischen Randbedingungen sind nach Abschn. 4.3

$$\psi(\mathbf{k}, x, y) = \psi(\mathbf{k}, x + l, y + l) = \frac{1}{l} \exp\{i(k_x x + k_y y)\}$$

mit

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{l}(n_1, n_2) \quad \text{und} \quad n_1, n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Dann ist die Zahl der Zustände $Z(E)$ zwischen 0 und E

$$\begin{aligned} Z(E) &= \sum_{|\mathbf{k}| \leq \sqrt{2m_n E}/\hbar} 2 = \frac{l^2}{(2\pi)^2} \int_{|\mathbf{k}| \leq \sqrt{2m_n E}/\hbar} 2 \, d^2k \\ &= \frac{l^2}{4\pi^2} 2 \cdot 2\pi \int_0^{\sqrt{2m_n E}/\hbar} k \, dk = \frac{l^2}{\pi} \frac{m_n E}{\hbar^2}, \end{aligned}$$

und die Zustandsdichte ist ohne Magnetfeld eine Konstante

$$g(E) = \frac{dZ(E)}{dE} = \frac{l^2}{\pi} \frac{m_n}{\hbar^2}. \quad (12.43)$$

Mit Magnetfeld sind die möglichen diskreten Energieniveaus E_{n,m_s} durch Gl. (12.42) gegeben, und die Zustandsdichte wird durch eine Summe von Deltafunktionen beschrieben

$$g(E) = \frac{e_0 B}{2\pi\hbar} l^2 \delta(E - \hbar\omega_L(n + \frac{1}{2}) - m_s g_0 \mu_B B), \quad (12.44)$$

mit einer mittleren Zustandsdichte wie in Gl. (12.43), denn auf einem Abschnitt $\Delta E = \hbar\omega_L$ befinden sich wegen $m_s = \pm \frac{1}{2}$ gerade zwei Niveaus.

3) Hall-Widerstand

Neben der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} und der elektrischen Flächenstromdichte \mathbf{j}_n

$$\mathbf{E} = (E_x, E_y) \quad ; \quad \mathbf{j}_n = (j_x, j_y) \quad \text{mit} \quad [\mathbf{j}_n] = C \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$$

führen wir die Flächendichte n der Elektronen und die Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_n ein

$$\mathbf{v}_n = (v_x, v_y) \quad \text{und} \quad n \quad \text{mit} \quad [n] = \text{m}^{-2} \quad \text{sowie} \quad \mathbf{j}_n = -e_0 n \mathbf{v}_n,$$

und verwenden in Drude-Näherung das Ohmsche Gesetz für Elektronen im Leitungsband entsprechend Gl. (12.24)

$$\begin{aligned} v_x &= -\mu_n(E_x + v_y B) \\ v_y &= -\mu_n(E_y - v_x B). \end{aligned}$$

Die Hall-Konstante ist dann nach Gl. (12.26) für Elektronen im Leitungsband

$$R_H = \frac{E_y}{B j_x} = -\frac{1}{e_0} \frac{1}{n}.$$

Für den Hall-Widerstand ρ_{yx} gilt nach Gl. (12.30)

$$j_x = \frac{1}{\rho_{yx}} E_y \quad \text{und} \quad R_H B = \frac{E_y}{j_x} = \rho_{yx} = \frac{U_H}{I}, \quad (12.45)$$

wobei die Hall-Spannung $U_H = E_y b$ und die Stromstärke $I = j_x b$ mit der Breite b der Hall-Probe in y -Richtung gegeben ist. Dann erhält man für den Hall-Widerstand

$$\rho_{yx} = \frac{U_H}{I} = -\frac{B}{e_0 n}. \quad (12.46)$$

4) Quantisierter Hall-Widerstand

Bei einem n -Kanal MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor-Field-Effect-Transistor) auf Silicium-Basis lässt sich durch die Torspannung die Elektronendichte n verändern. Die Elektronendichte, bzw. die Anzahl der Elektronen N im Leitungsband bestimmen ohne Magnetfeld bei der Temperatur $T = 0$ K die Fermi-Energie $E_F = \zeta$ nach Gl. (12.43)

$$N = \int_0^\zeta g(E) dE = \frac{l^2 m_n}{\pi \hbar^2} \zeta \quad \text{bzw.} \quad n = \frac{N}{l^2} = \frac{m_n}{\pi \hbar^2} \zeta.$$

Im Magnetfeld jedoch, ist die Zustandsdichte $g(E)$ nach Gl. (12.44) eine Abfolge getrennter Deltafunktionen, die durch Streueffekte zu schmalen Maxima verbreitert sind. Wird jetzt durch die Torspannung die Fermi-Energie ζ an eine Stelle der Energieachse gebracht, an der die Zustandsdichte verschwindet, und dann so erhöht, dass das nächste Energieniveau Gl. (12.42) mit der Entartung

$$d = \frac{e_0 B}{2\pi \hbar} l^2$$

überschritten wird, so ändert sich die Elektronendichte um

$$\Delta n = \frac{d}{l^2} = \frac{e_0 B}{2\pi \hbar} = \frac{e_0 B}{h},$$

und der inverse Hall-Widerstand ändert sich nach Gl. (12.46) um

$$\Delta \frac{1}{\rho_{yx}} = -\frac{e_0}{B} \Delta n = -\frac{e_0^2}{h}. \quad (12.47)$$

Beim Variieren der Torspannung lassen sich die Stellen verschwindender Zustandsdichte an dem Magnetowiderstand Gl. (12.30)

$$\rho_{xx} = \frac{E_x}{j_x}$$

erkennen, der dort verschwindet. Zwischen zwei Torspannungen mit verschwindendem ρ_{xx} ändert sich dann der inverse Hall-Widerstand um e_0^2/h , so dass das Verhältnis dieser beiden Naturkonstanten durch eine exakte Beziehung gemessen werden kann.

Für die Entdeckung des Quanten-Hall-Effektes erhielt Klaus von Klitzing 1985 den Nobelpreis für Physik. Das Verhältnis e_0^2/h geht in die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante

$$\alpha = \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon_0 c \hbar} = \frac{1}{2\epsilon_0 c} \frac{e_0^2}{\hbar}$$

ein und bestimmt den gyromagnetischen Faktor des Elektronenspins

$$g_0 = 2\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots\right).$$

Weil e_0^2/h nach Gl. (12.47) und Gl. (12.46) das Verhältnis einer Strom- und Spannungsmessung I/U_H ist, lässt sich damit die Widerstandseinheit Ohm (Ω) unabhängig von den Einheiten Ampere (A) und Volt (V) definieren.