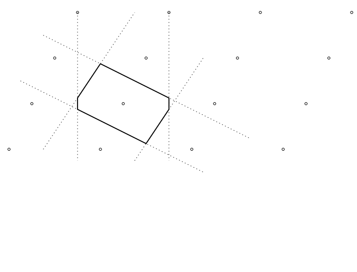
Hume-Rothery-Phasen

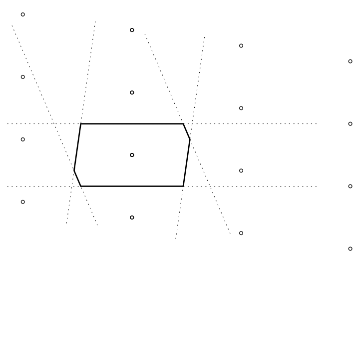
Wintersemester 2004/2005
Moritz Heil

Übergang Ortsraum → Impulsraum

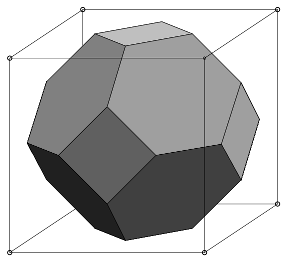
Da Elektronen besser über ihren Impuls (siehe „Elektron als Welle“) als über ihren Ort beschrieben werden können, ist es zweckmäßig, statt des Orts- den Impulsraum zu verwenden.
Die entsprechenden Gittervektoren sind dabei wie folgt definiert:
$\vec{a^*} = 2\pi\frac{\vec{b}\times\vec{c}}{\vec{a}\cdot\vec{b}\times\vec{c}}$
$\vec{b^*} = 2\pi\frac{\vec{a}\times\vec{c}}{\vec{a}\cdot\vec{b}\times\vec{c}}$
$\vec{c^*} = 2\pi\frac{\vec{a}\times\vec{b}}{\vec{a}\cdot\vec{b}\times\vec{c}}$
Diese Definitionen sind mit den Definitionen der Gittervektoren des reziproken Raums identisch. Der Impulsraum ist also der reziproke Raum (vgl. Seminar-Röntgenkurs).
Wigner-Seitz-Zelle ↔ Brillouin-Zone

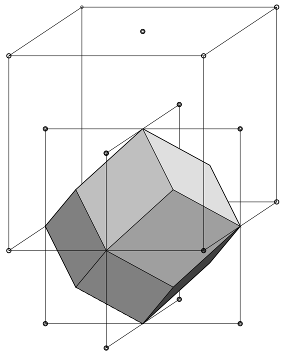
Die Wigner-Seitz-Zelle wird konstruiert, indem man einen Gitterpunkt als Ursprung wählt und diesen mit seinen Nachbarn verbindet. Zeichnet man nun die Mittelebenen ein, die auf diesen Verbindungslinien senkrecht stehen, so erhält man, wenn man alle Nachbarn berücksichtigt, die Wigner-Seitz-Zelle. Sie hat das Volumen der entsprechenden primitiven Elementarzelle.
Die Brillouin-Zone ist die Wigner-Seitz-Zelle im reziproken Gitter, die Konstruktion ist somit identisch.
Beim Übergang vom Orts-zum Impulsraum geht ein fcc-Gitter in ein bcc-Gitter





über, und umgekehrt.





Elektron als Welle

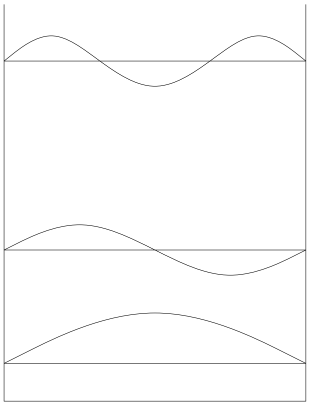
Wellengleichung:
$\Psi = \Psi_{max} \cdot e^{i(kx+\omega t)}$
z.B. $\Psi = \Psi_{max} \cdot \sin(kx + \omega t)$
mit Wellenvektor $\left|\vec{k}\right| = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow \left|\vec{k}\right|$ steigt mit kleiner werdendem λ.
In einem Potentialtopf lassen die Randbedingungen (die Potentialwände) damit nur stehende Wellen als Lösungen der Schrödingergleichung zu. Es gilt die de-Broglie-Beziehung: $\lambda = \frac{h}{p}$ mit $\lambda = \frac{2\pi}{k}$
$\Rightarrow \vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}$, über die die Wellenlänge des Elektrons mit seinem Impuls verknüpft ist.

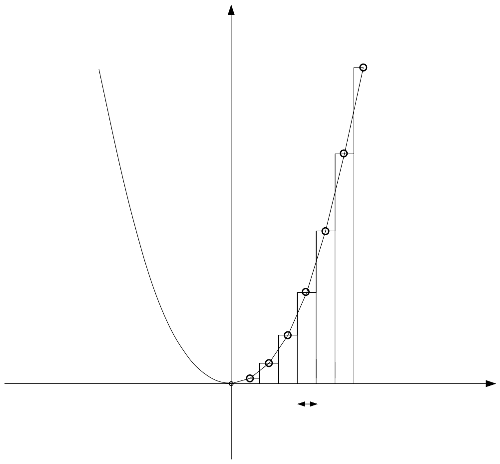
Reines Metall

Näherung des Freien Elektrons

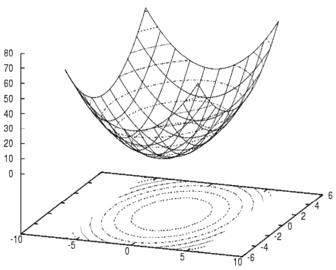
1-Dimensionale Betrachtung

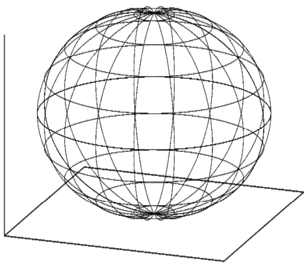
Es gilt $\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi = \varepsilon_n\Psi$ mit $\Psi = \Psi_{max} \cdot \sin(kx + \omega t)$ und $\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m}k_n^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{2\pi n}{L})^2$
$\Rightarrow \varepsilon$ quadratisch in n
$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{2\pi n_F}{L})^2$





Die Energie des Elektrons im eindimensionalen Potentialtopf ist also eine Parabel, während die des Elektrons im zweidimensionalen Potentialtopf einen Paraboloid und die des Elektrons im dreidimensionalen Potentialtopf eine Kugel beschreibt. Die höchste, von einem Elektron besetzte Energie heißt **Fermi-Enegie** ε_F. Die geometrische Konstruktion, die ihr zugeordnet werden kann, ist daher die Fermikugel (3D) oder der Fermi-Kreis (2D). Allgemein nennt man diese Konstruktionen Fermi-Flächen.
Es gilt dabei für die Energie: $\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m}\vec{k}^2$, mit $\vec{k}^2 = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$.





$$N_F = 2\,\frac{V_{\text{Kugel}}}{\text{Volumenelement}} = 2\frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}$$

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

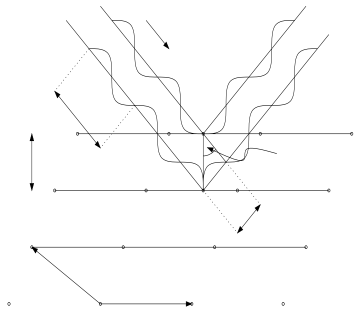
$$k_F = \left(3\pi^2 \text{VEK}\right)^{\frac{1}{3}}$$

mit VEK $= \frac{N}{V} =$ Valenzelektronenkonzentration

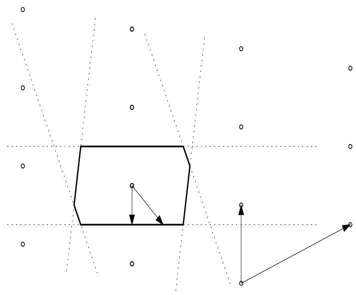
Näherung des quasifreien Elektrons

Wichtigste Änderung: Die Elektronen werden durch das periodische Potential der Ionenrümpfe geringfügig gestört

Bragg-Reflektion



Bragg-Reflektion im Ortsraum

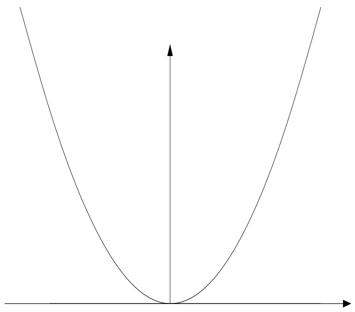


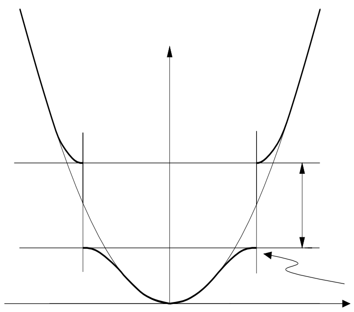
Bragg-Reflektion im Impulsraum

Die Bragg-Reflektion tritt immer dann auf, wenn für einen einfallenden Wellenvektor die Bedingung $\vec{k} + \frac{1}{2}\vec{G} = \left|\frac{1}{2}\vec{G}\right|^2$ erfüllt ist. Die Bragg-Reflektion tritt also immer an den Rändern der Brillouin-Zone auf.

Entstehung von Bandlücken

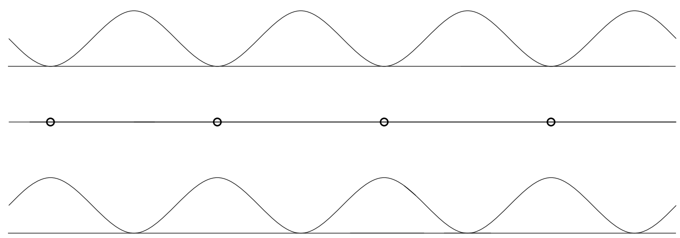
Durch Reflektion der Elektronenwellen im Kristall entstehen Bereiche, in denen keine wellenartige Lösung der Schrödingergleichung möglich ist. Diese Bereiche nennt man **Bandlücken**.





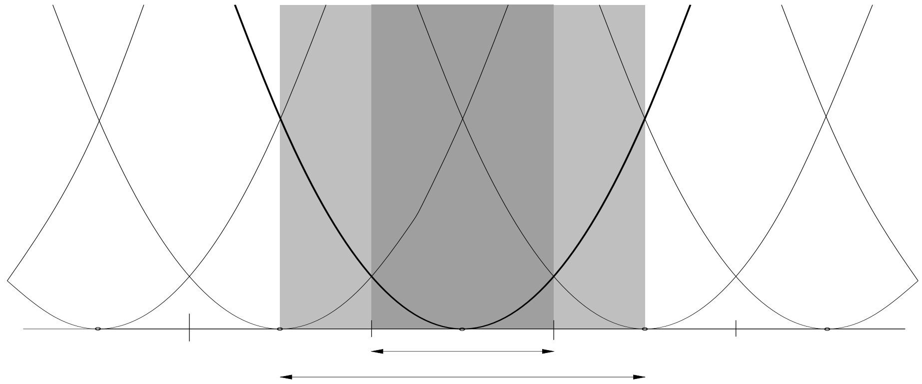
freies Elektron quasifreies Elektron

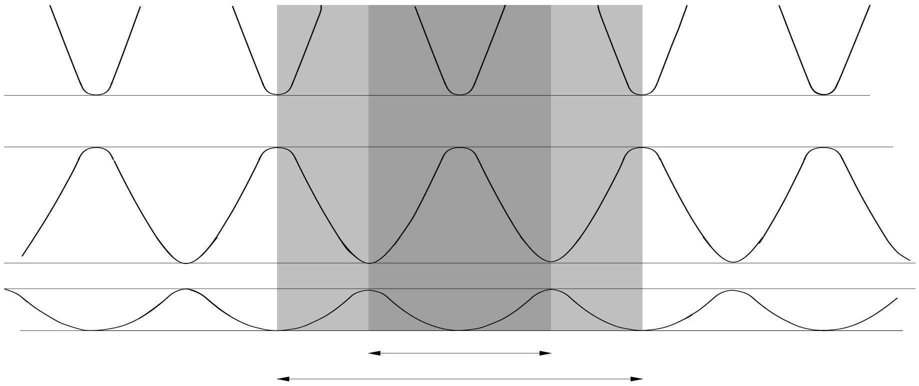
Durch Reflektion bilden sich 2 stehende Wellen aus:



die beiden Möglichkeiten einer stehenden Welle im Kristall

Die eine der beiden Wellen hat ihre Maxima an den Kernen, die andere dazwischen. Die erste Wellenfunktion senkt die potentielle Gesamtenergie ab, während die zweite sie anhebt. Die Energie dieser beiden Wellenfunktionen bilden die Grenzen der Bandlücke; sie bestimmt also, wie groß die Energielücke ist, und damit auch, ob es sich um einen Leiter, Halbleiter oder Isolator handelt.





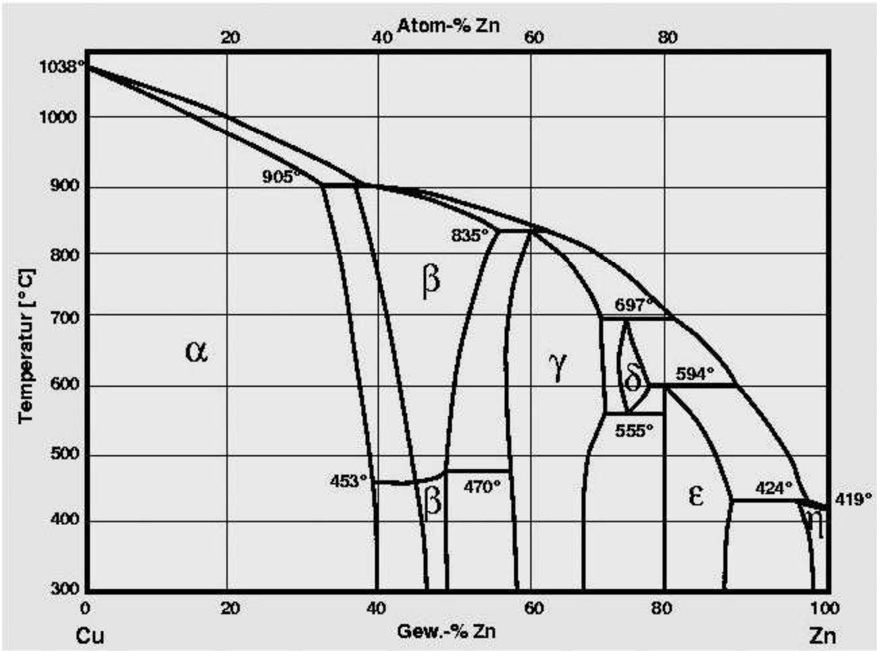
Bandlücken durch Reflexion an den verschiedenen Brillouin-Zonen

Hume-Rothery-Phasen

Hume-Rothery-Phasen: Legierungen von Metallen mit ähnlichem Atomradius und vergleichbarer Elektronegativität
Problem: Kristall in einer Legierung nur noch dann translationsinvariant, wenn eine perfekte Statistik angenommen werden kann
aber der Unterschied zwischen den Legierungspartnern ist gering $\Rightarrow$ Modell des quasifreien Elektrons kann weiter verwendet werden

Unter Umständen ist die Energie, die zur Unterbringen von Elektronen auf einem energetisch höherliegenden Band benötigt wird, größer als die Energie, die nötig ist, durch eine Strukturänderung mehr Elektronen im energetisch niedrigeren Band unterzubringen. Nimmt nun die Anzahl an Valenzelektronen durch Einbringen einer Komponente mit mehr Valenzelektronen (im Falle einer Cu/Zn-Legierung also Zn), so findet bei einer gewissen Zn-Konzentration eine Strukturänderung statt, um die zusätzlichen Valenzelektronen noch im tieferliegenden Band unterzubringen.

Cu-Zn-Legierung



Abstand vom Ursprung zum Zonenrand: $\frac{\sqrt{3}}{4}$
mit dem Faktor 2π: $\frac{\sqrt{3}\pi}{2}$

Radius der Fermikugel: $k_F = \left(3\pi^2 \mathrm{VEK}\right)^{\frac{1}{3}}$

maximaler Radius: $\mathrm{VEK} = 1,36$

1. Phasenübergang: $\mathrm{VEK} = 1,38$

weitere Phasenübergänge bei einer VEK von: $1,5;\quad 1,62;\quad 1,75;\quad 1,98-2$

	Phase	Zusammensetzung	Strukturtyp	VEK	Beispiele
	α	$Cu_{1-x}Zn_x \quad (x < 0,38)$	fcc (Cu-Typ)	1-1,38	
Beispiele	β	CuZn	bcc (W-Typ)	$1,5 = 21/14$	AgZn, Cu_3Al
	γ	Cu_5Zn_8	Cu_5Zn_8	$1,62 = 21/13$	Ag_5Zn_8, Cu_9Al_4
	ϵ	$CuZn_3$	hcp	$1,75 = 21/12$	$AgZn_3$, Cu_4Sn
	η	$Cu_{1-x}Zn_x \quad (1,98 < x)$	hcp	1,98-2	

Literatur

1. Ch.Kittel, „Einführung in die Festkörperphysik“, Oldenbourg, München-Wien, 1999
2. Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, „Solid State Physics“, Holt-Saunders International Editions, 1976