Hume-Rothery-Phasen

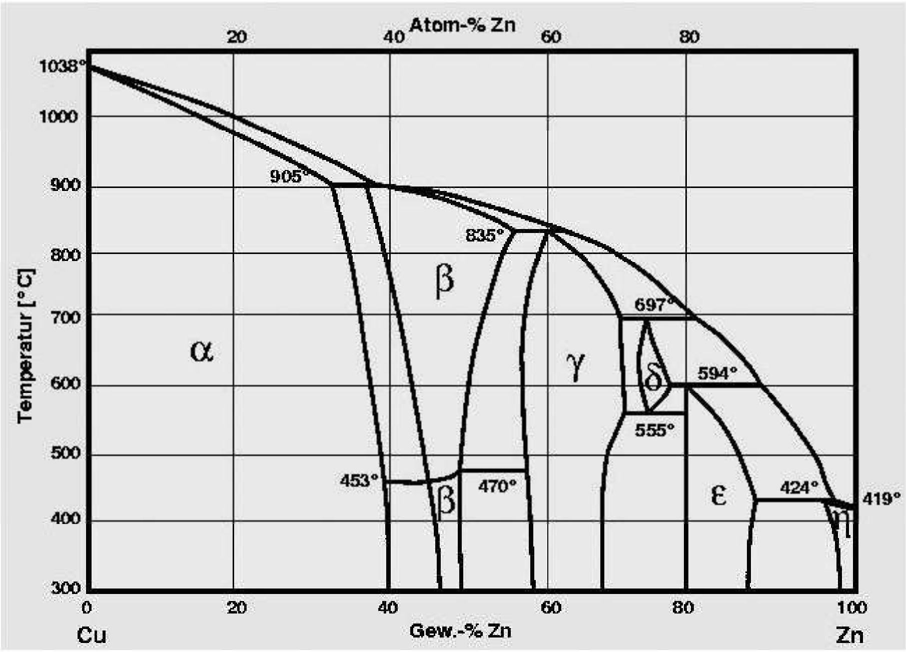


Abbildung 1: Phasendiagramm Kupfer/Zink

Wintersemester 2004/2005
Moritz Heil

Gliederung

- Wiederholung
  - Übergang Ortsraum → Impulsraum
  - Wigner-Seitz-Zelle → Brillouin-Zone
  - Elektron als Welle
- Reines Metall
  - Näherung des freien Elektrons (eindimensional)
  - Näherung des freien Elektrons (mehrdimensional)
  - Zusammenfassung
  - Näherung des quasifreien Elektrons
  - Entstehung von Bandlücken
  - Größe der Bandlücken
- Hume-Rothery-Phasen

Übergang Ortsraum → Impulsraum

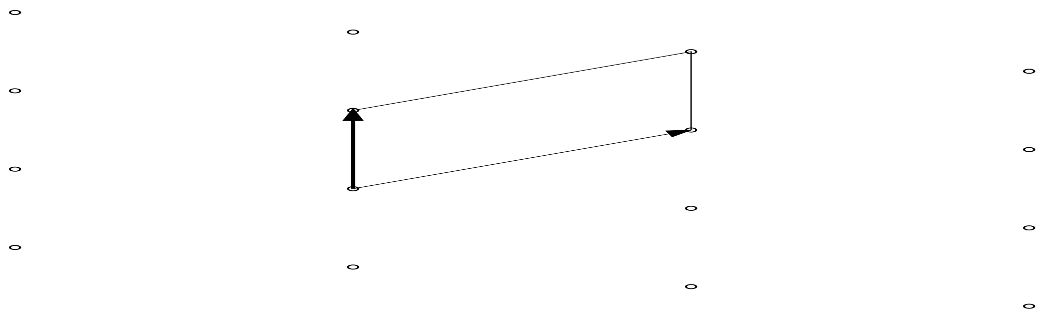


Abbildung 2: entsprechendes Gitter im Impulsraum

Wigner-Seitz-Zelle $\leftrightarrow$ Brillouin-Zone

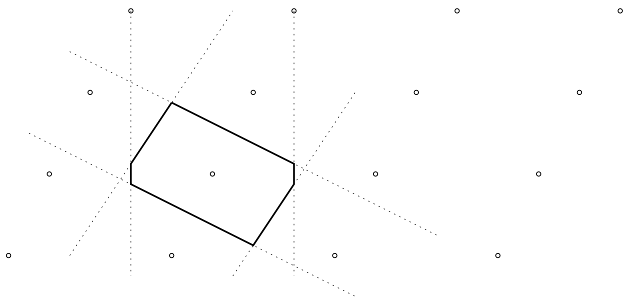


Abbildung 3: Wigner-Seitz-Zelle

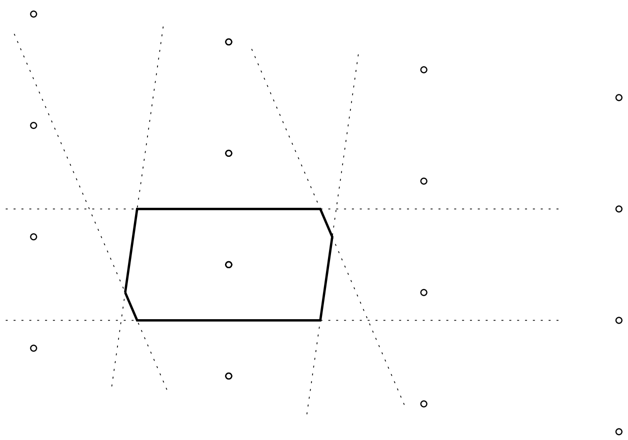
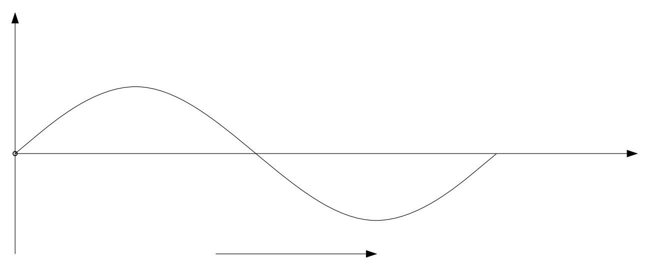
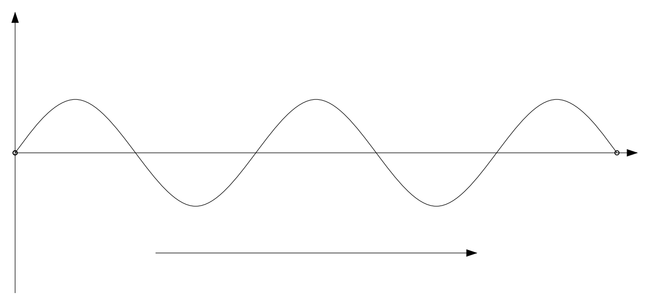


Abbildung 4: entsprechende Brillouin-Zone

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





Es gilt die de-Broglie-Beziehung: $\lambda = \frac{h}{p}$ mit $\lambda = \frac{2\pi}{k}$
$\Rightarrow \vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}$

Reines Metall

Näherung des Freien Elektrons

1-Dimensionale Betrachtung

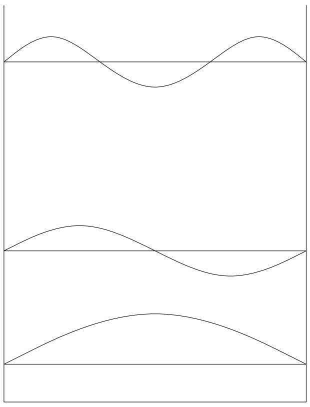
Es gilt $\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi = \varepsilon_n\Psi$

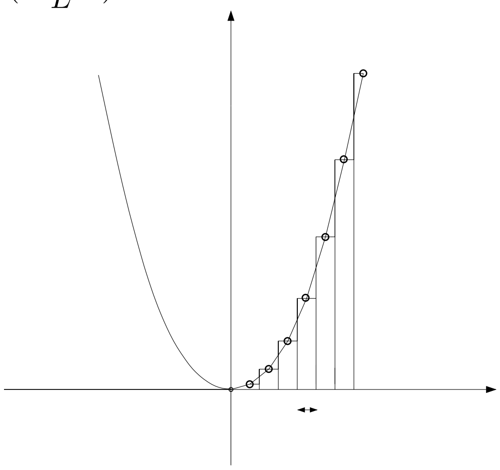
mit $\Psi = \Psi_{max} \cdot \sin(kx + \omega t)$

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

$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{2\pi n_F}{L})^2$





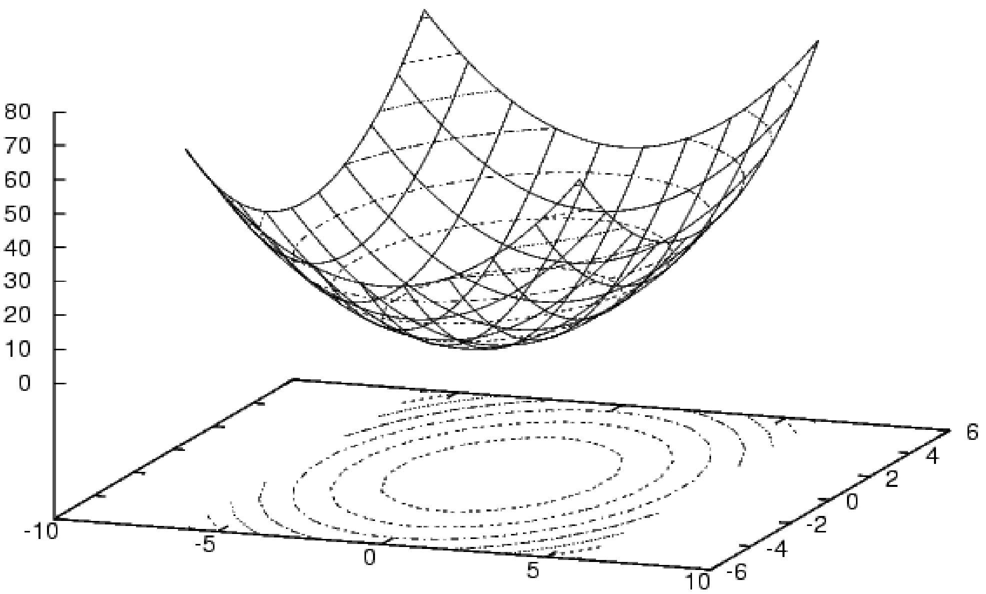
Mehrdimensionale Betrachtung

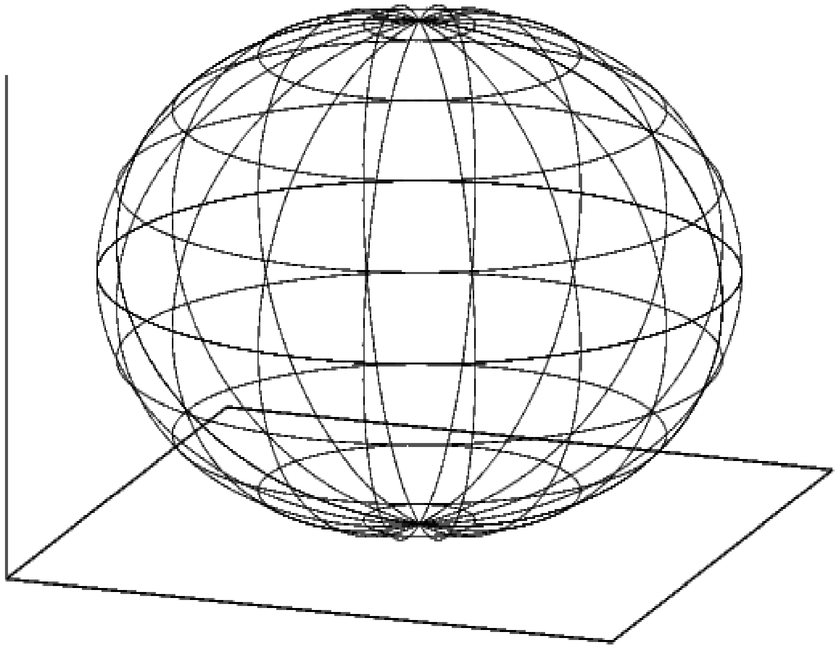
Grundsätzlich ähnlich, nur ist die entsprechende, mehrdimenionale Schrödingergleichung zu lösen.

Energieeigenwerte im 1-Dimensionalen: $\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2$

Energieeigenwerte im Mehrdimensionalen: $\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2$

Schematische Energiedarstellung





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

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

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

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

Zusammenfassung

Mit dem Modell des freien Elektrons kann man folgende Tatsachen erklären

- Wärmekapazität
- thermische und elektrische Eigenschaften
- magn. Suszeptibilität
- elektrodynamische Eigenschaften

Mit dem Modell des freien Elektrons lassen sich jedoch folgende Tatsachen nicht erklären

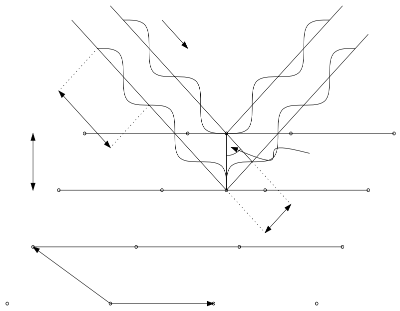
- Unterschied zwischen Metallen, Halbmetallen, Halbleitern und Isolatoren
- Beziehung zwischen den Leitungselektronen eines Metalls und den Valenzelektronen des freien Atoms
- Einzelheiten der Transporteigenschaften, insbesondere unter Einfluß von Magnetfeldern
- positive Werte der Hall-Konstante

$\Rightarrow$ Modell des freien Elektrons muß erweitert werden

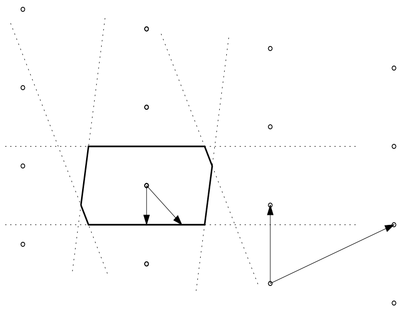
Näherung des quasifreien Elektrons

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

Bragg-Reflexion



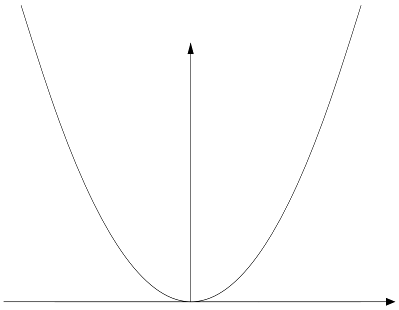
Bragg-Reflexion im Ortsraum



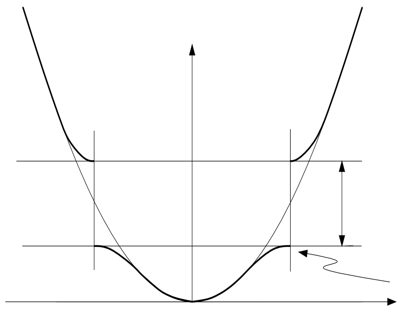
Bragg-Reflexion im Impulsraum

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**.

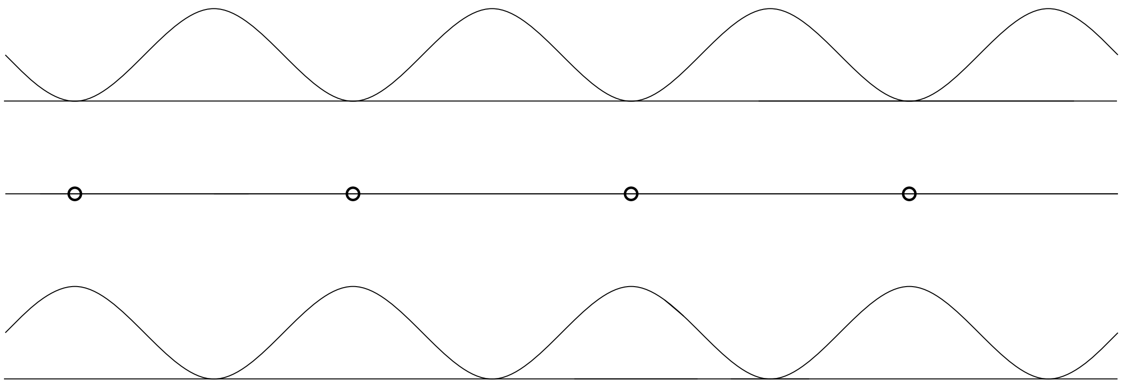


freies Elektron



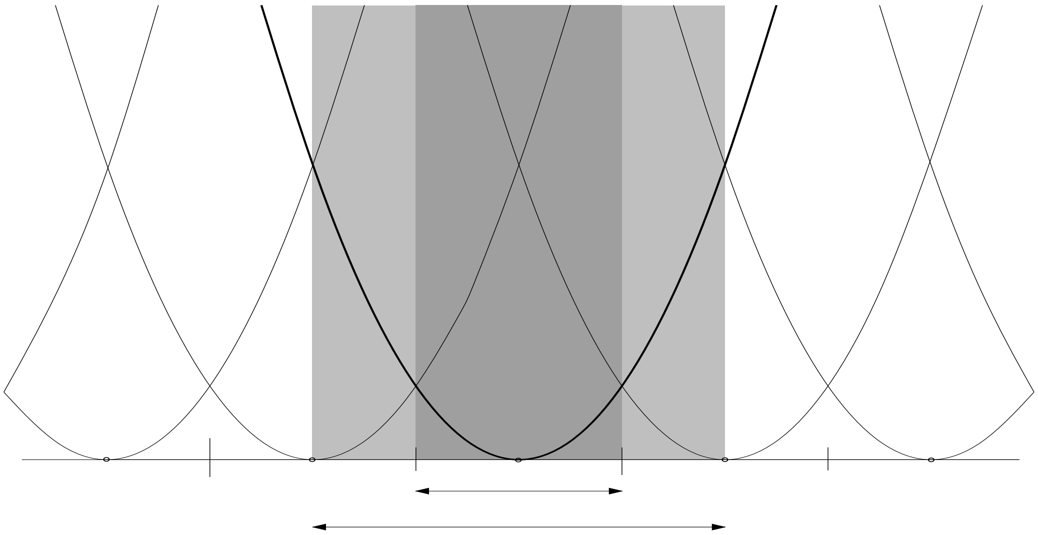
quasifreies Elektron

Durch Reflexion bilden sich 2 stehende Wellen aus:

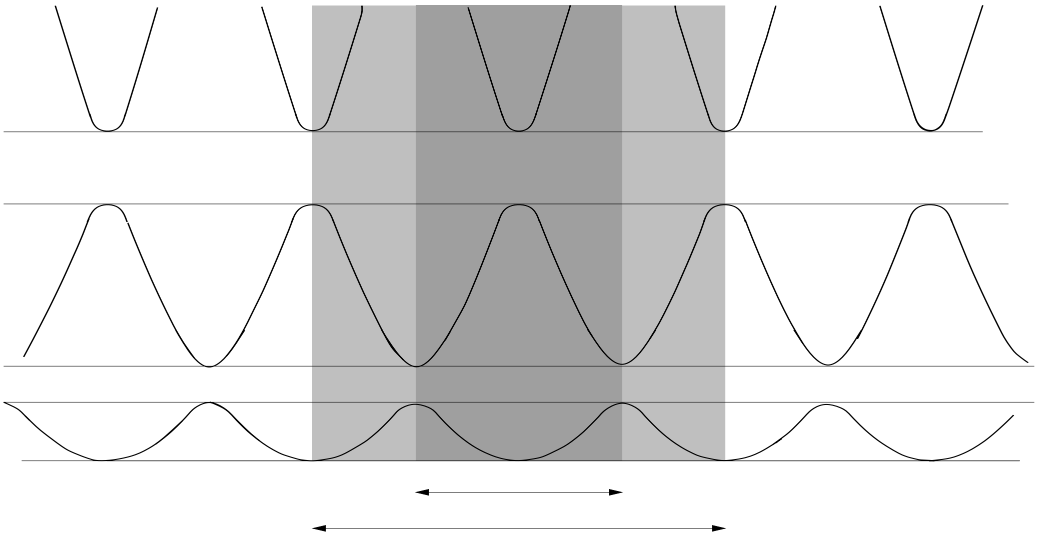


die beiden Möglichkeiten einer stehenden Welle im Kristall

Größe der Energielücke



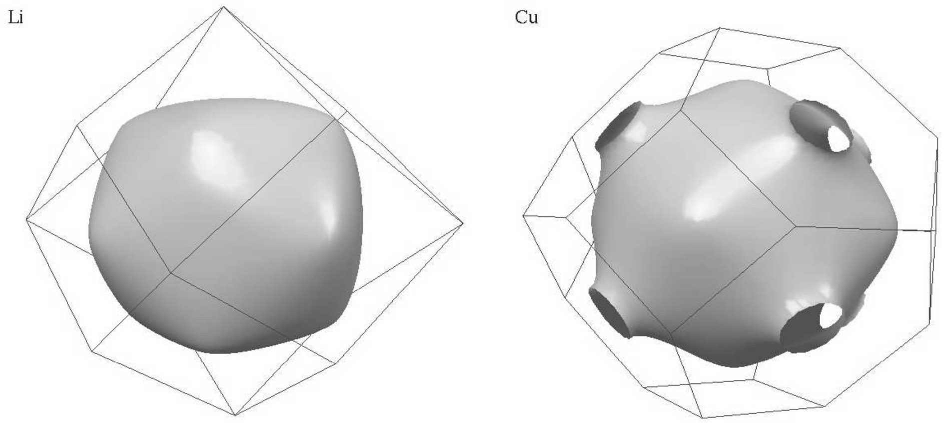
Freies Elektron



Bandlücken durch Reflexion an den verschiedenen Brillouin-Zonen

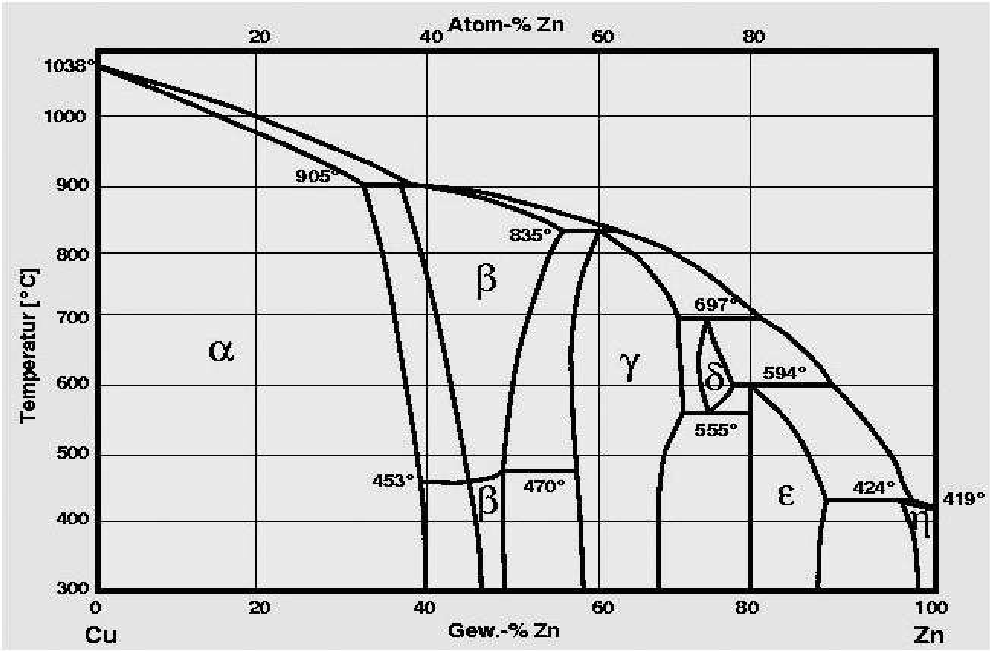
Hume-Rothery-Phasen

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 Legierungspartner 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.

Cu-Zn-Legierung



Übergang des Cu-Typs:
Abstand vom Ursprung zum Zonenrand: $\frac{\sqrt{3}}{4}$
mit dem Faktor 2π: $\frac{\sqrt{3}\pi}{2}$
Radius der Fermikugel: $k_F = (3\pi^2 \mathrm{VEK})^{\frac{1}{3}}$
maximaler Radius: $\mathrm{VEK} = 1,36$
1. Phasenübergang: $\mathrm{VEK} = 1,38$
weitere Phasenübergänge bei einer VEK von:

$$1,5; \quad 1,62; \quad 1,75; \quad 1,98 - 2$$

Beispiele

Phase	Zusammensetzung	Strukturtyp	VEK	Beispiele
α	$Cu_{1-x}Zn_x$ $(x < 0,38)$	fcc (Cu-Typ)	1-1,38	
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	$Cu_{1-x}Zn_x$ $(1,98 < x)$	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