

Grundlagen

CHRISTOPH STRUNK

Dieses Dokument ist eine Ergänzung zum Artikel „Quantenwelt im Nanozylinder“ in **Physik in unserer Zeit**, 36. Jahrgang 2005, Nr. 4, S. 176. Es stellt Begriffe aus der Festkörperphysik in Kurzform zusammen, die zum Verständnis dieses Artikels gebraucht werden. Es enthält folgende Abschnitte:

Das reziproke Gitter und die Bandstruktur.....	1
Metall oder Halbleiter?.....	3
Abschirmung und Fermi-Flüssigkeit.....	4
Aharonov-Bohm-Effekt.....	7
Rastersonden-Methoden.....	9
Wie kontaktiert man eine Nanoröhre.....	10

Das reziproke Gitter und die Bandstruktur

Nach der Quantenmechanik besitzen die Elektronen Welleneigenschaften. Dabei wird der Zusammenhang zwischen dem Impuls \mathbf{p} der Elektronen und dem Wellenvektor \mathbf{k} durch die deBroglie-Beziehung $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ hergestellt. Wegen der Periodizität des Kristallgitters sind nicht alle Elektronenwellen im Kristall ausbreitungsfähig. Wie bei der Röntgen-Beugung an Kristallen werden nämlich diejenigen Elektronenwellen an den Netzebenen des Kristalls reflektiert, für die die Laueschen Gleichungen

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$$

erfüllt sind. Netzebenen sind Ebenen im Kristall, die mit Gitteratomen besetzt sind. Die Vektoren \mathbf{G} sind dabei die Normalvektoren der Netzebene, wobei

$$a = 2\pi / |\mathbf{G}|$$

der Abstand der Netzebenen ist. Die Gesamtheit aller Vektoren \mathbf{G} bildet das reziproke Gitter. Es ist mit dem Raumgitter des Kristalles eng verknüpft, aber nicht damit identisch.

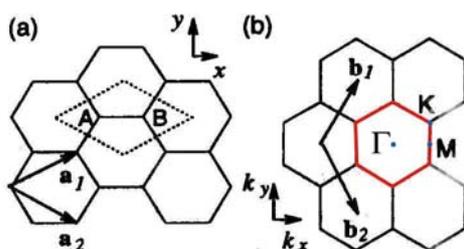


Abb. 1 Hexagonales Raumgitter (a) und reziprokes Gitter (b) einer einzelnen Graphitebene. Beide sind um 90° gegeneinander verdreht. Die Vektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 sind die Basisvektoren sind die jeweiligen Basisvektoren Die rot umrandete Elementarzelle des reziproken Gitters ist die Brillouin-Zone. Γ , K und M sind reziproke Gitterpunkte hoher Symmetrie.

Zustände, deren Wellenvektoren sich um einen reziproken Gittervektor unterscheiden, sind aufgrund der Translationssymmetrie äquivalent. Für das hexagonale Gitter ist das zugehörige reziproke Gitter ebenfalls hexagonal, aber um 90° gedreht. Die primitive Elementarzelle im reziproken Gitters nennt man die Brillouin-Zone (Abbildung 1).

Die Brillouin-Zone wird konstruiert, indem man von einem Punkt des reziproken Gitters ausgehend die Verbindungslinien zu allen nächsten Nachbarpunkten zeichnet und darauf die Mittelsenkrechten errichtet. Die von den Mittelsenkrechten eingeschlossene Elementarzelle im k -Raum enthält die mit der Gittersymmetrie verträglichen Wellenvektoren \mathbf{k} . Die zu den Wellenvektoren gehörende Energie $E(\mathbf{k})$ nennt man die *Bandstruktur* des Kristalls. Die Relation $E(\mathbf{k})$ ist nicht eindeutig, sondern hat mehrere Zweige, die man *Energie-Bänder* nennt. Am Rand der Brillouinzone passiert etwas besonderes: Elektronenwellen mit Wellenvektor

$$\mathbf{k} = \mathbf{G}/2$$

werden Bragg-reflektiert. Die Überlagerung der einfallenden und der reflektierten Welle bildet eine stehende Welle. Da stehende Wellen die Gruppengeschwindigkeit

$$\partial E(\mathbf{k}) / \hbar \partial \mathbf{k} = 0$$

haben, entsprechen die Punkte am Rand der Brillouin-Zone in der Regel einem Maximum oder Minimum der Bandstruktur. Das Maximum im unteren Band liegt unter dem Minimum der oberen Bandes. Sie sind durch die Bandlücke voneinander getrennt. Im Fall des Graphits bilden die Eckpunkte der Brillouin-Zone eine Ausnahme. An diesen Punkten verschwindet die Bandlücke, weil die Zustände im Valenz- und Leitungsband aufgrund der hohen Symmetrie entartet sind (Abbildung 2).

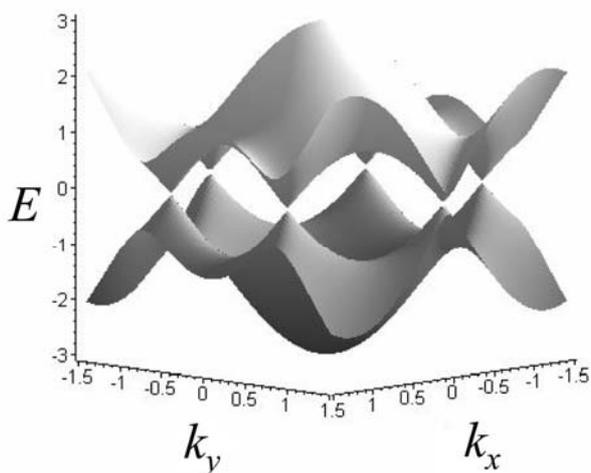


Abb. 2 Zweidimensionale Bandstruktur einer einzelnen Graphitschicht. Das Valenz- und das Leitungsband berühren sich nur in den sechs Eckpunkten (K) der hexagonalen Brillouin-Zone.

Metall oder Halbleiter?

Der periodische Aufbau der Kristalle hat zur Folge, dass den Elektronen, anders als im Atom, nicht nur bestimmte, scharfe Energieniveaus erlaubt sind. Wie oben beschrieben, treten vielmehr breite Energiebereiche auf: die Bänder. Sie sind auf der Energieskala durch so genannte Bandlücken von einander getrennt. Die Bandlücken markieren Abschnitte auf der Energieskala, die den Elektronen „verboten“ sind.

Jeder Energie E ist ein bestimmter Wellenvektor k des Elektrons zugeordnet. Umgekehrt, sind jedem Wellenvektor k mehrere Zustände mit verschiedenen Energien zugeordnet. Die Relation $E(k)$ nennt man die Bandstruktur des Festkörpers. Da die Elektronen dem Pauli-Prinzip gehorchen müssen, kann jeder Quantenzustand im Festkörper mit nur einem Elektron besetzt werden. Falls die Elektronenkonzentration so beschaffen ist, dass es ein oder mehrere teilweise besetzte Bänder gibt, handelt es sich um ein *Metall*. Die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen nennt man Fermi-Energie E_F oder elektrochemisches Potenzial η . Beim Metall liegt E_F innerhalb eines Bandes, das auch Leitungsband heißt (Abbildung 3 links).

Im stromlosen Zustand sind die Quantenzustände für nach rechts und nach links laufende Elektronen gleich hoch besetzt (blaue Linie). Die Bewegungen der Elektronen von links nach rechts und umgekehrt gleichen sich also aus. Legt man nun ein elektrisches Feld \vec{E} an, dann verschieben sich die besetzten Zustände hin zu negativen k -Werten (rote Linie). In diesem Fall überwiegt die Zahl der Elektronen, die in dem Leitungsband nach rechts laufen. In der

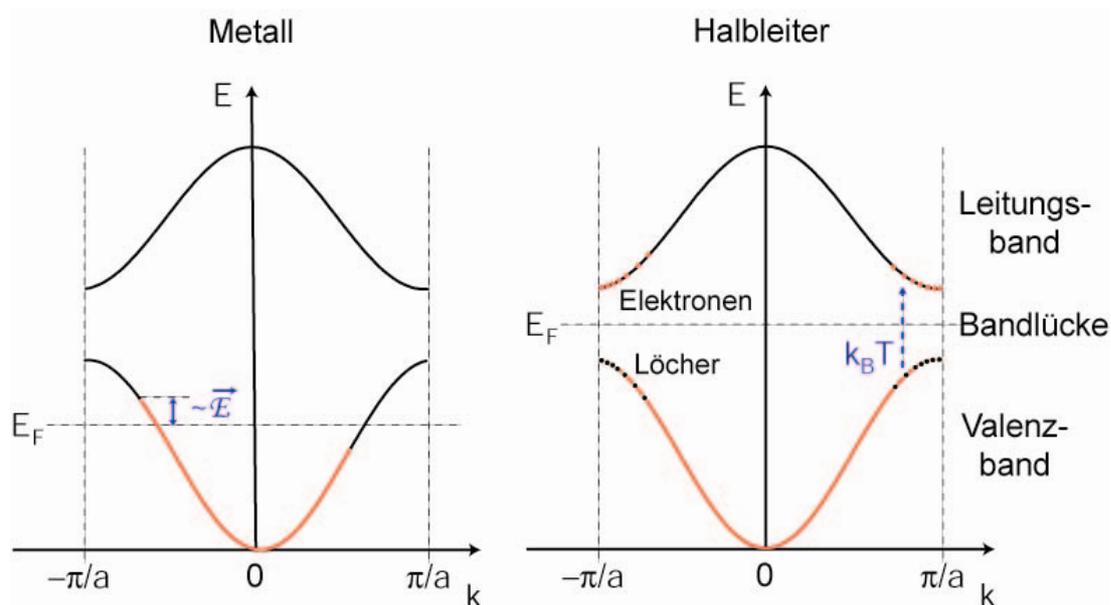


Abb. 3 Bänderschema von Metall (links) und Isolator (rechts). Beim Metall liegt die Fermi-Energie E_F innerhalb eines Bandes, beim Isolator zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband. Ist die Bandlücke nicht zu groß, ist eine thermische Anregung der Elektronen aus Valenzband möglich; in diesem Fall spricht man von einem Halbleiter.

Gesamtbilanz fließt also ein Nettostrom von links nach rechts.

Falls die Elektronenkonzentration aber gerade so groß ist, dass es nur vollständig gefüllte Bänder gibt, erhält man einen *Isolator*. In diesem Fall lässt sich das Verhältnis von rechts- zu links-laufenden Zuständen in diesem Band nicht ändern, denn dazu bräuchte man unbesetzte im Band. Folglich ist der Nettostrom immer Null.

Wenn die Bandlücke nicht zu groß ist, bietet sie eine neue Möglichkeit: Bei Zimmertemperatur lassen sich dann Elektronen thermisch stark genug anregen, sodass sie über die Bandlücke hinweg in das nächsthöhere Energieband springen (Abbildung 3, rechts). Dieses Band besetzen sie wieder teilweise, wie bei einem Metall. Allerdings ist die Zahl der thermisch angeregten Elektronen vergleichsweise klein und die Leitfähigkeit ist damit entsprechend niedrig. In diesem Fall spricht man von einem *Halbleiter*. Die Ladungsträgerdichte eines Halbleiters lässt sich dadurch kontrollieren, dass Donatoren oder Akzeptoren mit einer Ionisierungsenergie, die deutlich kleiner als die eigentliche Bandlücke ist, eingefügt werden. Diese schaffen energetische „Zwischenzustände“ in der Bandlücke, in die entweder Elektronen springen können (Akzeptor) oder von denen aus Elektronen nur einen kleineren Sprung in das Leitungsband machen müssen (Donator).

Bei niedrigen Temperaturen reicht die thermische Anregung der Elektronen nicht mehr aus, um die Bandlücke zu überwinden. In diesem Fall wird der Halbleiter zum Isolator. Deshalb funktionieren auch viele elektronische Geräte nicht mehr, wenn es im Winter im Freien zu kalt wird.

Abschirmung und Fermi-Flüssigkeit

Ein Metall ist elektrisch neutral, wenn bei einer Elektronendichte n_0 gleich viel positive Hintergrundladungen wie Elektronen vorhanden sind. Bringt man in ein solches Medium eine einzelne Punktladung Q , so verschieben sich die in der Nähe befindlichen beweglichen Elektronen derart, dass das elektrische Feld der Zusatzladung sehr effektiv abgeschirmt wird. Im einfachsten Bild nach Thomas und Fermi stellt sich die Elektronendichte $n(r)$ dabei so ein, dass der Antrieb für Verschiebungen der Ladungsdichte verschwindet. In unserem Fall gibt es zwei Beiträge zu diesem Antrieb, nämlich den Gradienten des elektrischen Potentials φ und den Gradienten des chemischen Potentials μ der Elektronen, die beide von der räumlichen Variation $-e\delta n(\mathbf{r})$ der Elektronendichte abhängen. Beide Beiträge können in einer einzigen Größe, dem *elektrochemischen Potential* $\eta = \mu - e\varphi$ zusammengefasst werden, deren Gradienten einer thermodynamischen Kraft auf die Elektronen entspricht. Im thermodynamischen Gleichgewicht fließt kein Strom und $\text{grad } \eta$ muss identisch $= 0$ sein.

Die externe Ladung Q trägt ρ_{ext} zur gesamten Ladungsdichte bei. Das elektrische Potential ist durch die Lösung der Poisson-Gleichung

$$\text{divgrad } \varphi = (e\delta n - \rho_{\text{ext}}) / \epsilon_0 .$$

Das chemische Potenzial ist dabei (in linearer Näherung) durch die Ableitung $\frac{\partial \mu}{\partial n}$ gegeben:

$$\mu(n) = \mu(n_0) + \frac{\partial \mu}{\partial n} \delta n.$$

Die Größe

$$\frac{\partial n}{\partial \mu} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)^{-1} = n^2 \kappa_T$$

hängt eng mit der isothermen Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$$

des Elektronensystems zusammen. Die Kompressibilität regelt, wie weit sich die beweglichen Ladungen unter Einfluss eines elektrischen Feldes verschieben lassen.

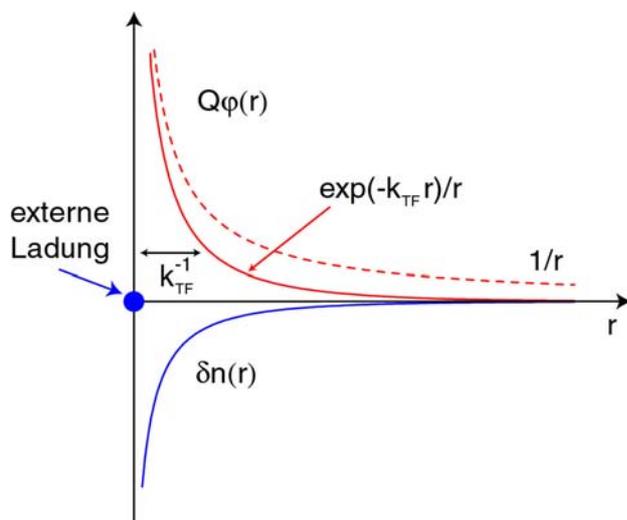


Abb. 4 Elektrisches Potential (rot) und Elektronendichte (blau) der Abschirmwolke um eine negative externe Ladung im Elektronengas. Die Elektronen werden von der externen Ladung abgestoßen und verschieben sich gegen den positiven Ladungshintergrund der Ionenrümpfe. Dadurch entsteht um die externe Ladung eine positive Nettoladung, die das Coulombpotential der externen Ladung (rot gestrichelt) exponentiell abschirmt.

Damit folgt also aus der Bedingung $\text{grad } \eta = 0$:

$$\text{grad } \varphi = \frac{1}{e} \frac{\partial \mu}{\partial n} \text{grad } \delta n.$$

Setzen wir dies in die Poissongleichung ein, so folgt:

$$\text{div grad } \delta n = \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{\partial n}{\partial \mu} \left(\delta n - \frac{\rho_{ext}}{e} \right).$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{k_{TF}^2}$

Dabei ist

$$k_{TF}^{-1} = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{\partial n}{\partial \mu} \right)^{-1/2} \text{ die so genannte Thomas-Fermi-Abschirmlänge.}$$

Falls die externe Ladung eine Punktladung Q ist, ergibt sich als Lösung dieser Differentialgleichung:

$$\delta n(\mathbf{r}) = \frac{k_{TF}^2 Q}{4\pi e} \cdot \frac{e^{-k_{TF}|\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|}.$$

Damit erhält man für das elektrische Potenzial

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-k_{TF}|\mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}|},$$

das im Vergleich zum „nackten“ Coulomb-Potential auf der Länge k_{TF}^{-1} exponentiell abgeschirmt wird, wobei k_{TF}^{-1} durch die Kompressibilität des Elektronensystems bestimmt ist.

Greift man zwei Elektronen heraus, so wird deren Coulomb-Wechselwirkung durch die übrigen Elektronen für Abstände größer als k_{TF}^{-1} abgeschirmt. Damit wird der Effekt der Elektron-Elektron-Streuung stark reduziert. Dies führte Landau zu der Hypothese, dass sich die Eigenschaften der wechselwirkenden Fermi-Flüssigkeit 1:1 auf die des nicht wechselwirkenden Fermi-Gases zurückführen lassen. Insbesondere ist der Phasenraum für Elektron-Elektron-Streuung bei tiefen Temperaturen so klein, dass die Lebensdauererweiterung der \mathbf{k} -Zustände in der Nähe der Fermi-Energie klein gegen die Anregungsenergie

$$E(\mathbf{k}) = \hbar v_F (\mathbf{k} - \mathbf{k}_F)$$

ist. Damit bleibt der Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ auch in der Fermi-Flüssigkeit eine gute Quantenzahl. Neben der endlichen, aber relativ langen Lebensdauer der \mathbf{k} -Zustände betrifft die einzige Änderung gegenüber dem Fermi-Gas die Masse

$$m^* = \frac{\hbar k_F}{v_F}$$

der elektronenähnlichen Quasiteilchen: Sie unterscheiden sich von den wechselwirkungsfreien „nackten“ Elektronen dadurch, dass sie stets ihre Abschirmwolke mitschleppen müssen.

In den meisten Metallen ist $E_F \gg k_B T$ und es gilt

$$\frac{\partial n}{\partial \mu} = N(E_F), \text{ wobei } N(E_F) \text{ die Zustandsdichte an der Fermi-Kante ist. In diesem Fall beträgt}$$

$$k_{TF}^{-1} \approx 0,1 - 0,3 \text{ nm und ist damit von der Größenordnung der Atomabstände im Festkörper.}$$

In Halbleitern ist die Elektronendichte wesentlich geringer und wir können zur Berechnung von k_{TF}^{-1} die Kompressibilität eines klassischen idealen Gases verwenden:

$$\frac{\partial n}{\partial \mu} = \frac{n}{k_B T}.$$

Dies führt für $n \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ auf $k_{TF}^{-1} \approx 120 \text{ nm}$. In Halbleitern werden elektrische Felder nur über wesentlich größere Abstände abgeschirmt, was sich auch in der Elektrostatik halbleitender Nanoröhrchen bemerkbar macht.

Aharonov-Bohm-Effekt

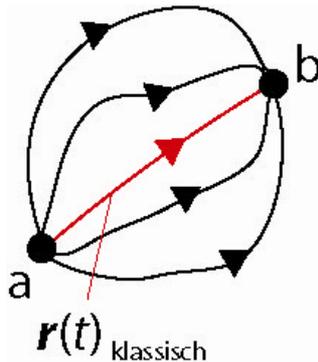


Abb. 5 Die Wahrscheinlichkeitsamplitude für die Bewegung eines Teilchens von a nach b entspricht der Summe über alle möglichen Pfade zwischen diesen beiden Punkten.

Nach Richard Feynman lässt sich die quantenmechanische Wahrscheinlichkeitsamplitude $A_{a \rightarrow b}$ für die Propagation eines Teilchens zwischen den Punkten a und b als eine Summe über alle möglichen Pfade zwischen a und b darstellen:

$$A_{a \rightarrow b} = \sum_{\text{alle Pfade}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} S[\mathbf{r}_{ab}]\right), \text{ wobei}$$

$$S[\mathbf{r}_{ab}(t)] = \int_{t_a}^{t_b} dt L(\mathbf{r}, \mathbf{v})$$

die klassische Wirkung für einen beliebigen zwischen a und b verlaufenden Pfad darstellt. Klassisch folgt das Teilchen ausschließlich dem Pfad mit der *kleinsten Wirkung* (Abbildung 5). Quantenmechanisch tragen hingegen alle Pfade bei und interferieren miteinander. Im einfachsten Fall gibt es nur zwei solche Pfade (Zweistrahlinterenferenz).

Im stationären Fall und in Abwesenheit eines Magnetfeldes sind die Wirkungen entlang der beiden Wege \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 durch

$$S_{0,2} = \int_{\mathbf{r}_{1,2}} \mathbf{p} d\mathbf{r}$$

gegeben. Die Anwesenheit eines Magnetfeldes macht sich durch einen Term

$$L_{\text{magn.}} = -e \mathbf{A} \cdot \mathbf{v}$$

in der Lagrange-Funktion bemerkbar. Das über

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$$

definierte Vektorfeld ist das magnetische Vektorpotential. Dieser Term führt bei der Bestimmung des Pfades der kleinsten Wirkung auf die Lorentz-Kraft

$$\mathbf{F}_L = -e \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{B}.$$

Weil \mathbf{A} nur bis auf ein beliebiges Gradientenfeld $\text{grad } \Lambda(\mathbf{r})$ bestimmt ist, wurde es lange Zeit als Hilfsfeld ohne eigene physikalische Bedeutung angesehen. Erst Aharonov und Bohm zeigten, dass \mathbf{A} einen direkten Einfluss auf die Phase der Wellenfunktion geladener Teilchen hat: Die Wirkungen

$$S_{0,1,2}^{(M)} = -e \int_a^b \mathbf{A} d\mathbf{r}$$

enthalten die lokalen Werte von \mathbf{A} , selbst wenn das Magnetfeld \mathbf{B} entlang der Pfade verschwindet.

Für nur zwei interferierende Pfade lautet der magnetfeldabhängige Anteil der Phasendifferenz nach dem Satz von Stokes:

$$S_{0,1}^{(M)} - S_{0,2}^{(M)} = e \oint \mathbf{A} d\mathbf{r} = e \iint \mathbf{B} d\mathbf{F} = e\Phi,$$

wobei Φ der von den beiden Wegen eingeschlossene magnetische Fluss ist.

Die Wahrscheinlichkeit für die Propagation eines Elektrons von a nach b lautet damit:

$$\begin{aligned} |A_{A \rightarrow B}|^2 &= \left| A_1 e^{i/\hbar S_1} + A_2 e^{i/\hbar S_2} \right|^2 \\ &= |A_1|^2 + |A_2|^2 + \left(A_1^* A_2 e^{i/\hbar (S_1 - S_2)} + A_1 A_2^* e^{-i/\hbar (S_1 - S_2)} \right) \\ &= 2|A|^2 \left[1 + \cos \left(\frac{\Delta S_0}{\hbar} + \frac{e}{\hbar} \Phi \right) \right], \end{aligned}$$

falls die Wahrscheinlichkeiten $|A_1|^2 = |A_2|^2 = |A|^2$ für beide Wege gleich sind.

Nach der klassischen Physik beträgt die Propagationswahrscheinlichkeit $2|A|^2$. Dagegen variiert sie nach der Quantenmechanik als Funktion des eingeschlossenen Flusses periodisch zwischen 0 und $4|A|^2$. Die Periode der Oszillation beträgt:

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{e} = \frac{h}{e} = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ Vs} = 4,14 \text{ mT} \cdot (\mu\text{m})^2$$

und wird das *magnetische Flussquantum* genannt. (Im Falle der Supraleitung sind die Ladungsträger Cooper-Paare mit der Ladung $-2e$ und das Flussquantum ist nur halb so groß).

Der Effekt des magnetischen Vektorpotentials wurde von Möllenstedt und Mitarbeitern mit Hilfe von Elektroneninterferenz in einem Transmissionselektronenmikroskop direkt beobachtet. Dabei fungierte eine kleine Spule wie ein optischer Strahlteiler. Die resultierenden Interferenzstreifen verschoben sich proportional zum magnetischen Fluss Φ in der Spule. Später wurden ähnliche Oszillationen im elektrischen Widerstand kleiner Goldringe mit einem Durchmesser unterhalb eines Mikrometers gefunden.

Rastersonden-Methoden

Ein sehr nützliches Instrument zur Bestimmung der atomaren und elektronischen Struktur sind die Rastersonden-Mikroskope. Sie bestehen im Wesentlichen aus einer sehr feinen Spitze, die mit Hilfe von Piezomotoren mit atomarer Genauigkeit über die Oberfläche der zu untersuchenden Probe bewegt werden kann. Dabei wird ein Bild der Stärke der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ermittelt. Je nach Art der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche lassen sich so ganz unterschiedliche physikalische Eigenschaften der Oberfläche abbilden.

Wechselwirkung	Elektrischer Tunnelstrom	Mechanische Kraft	Licht	Magnetfeld
Methode	Rastertunnelmikroskopie	Rasterkraftmikroskopie	Raster-Nahfeldmikroskopie	Magnetkraftmikroskopie

Zur Untersuchung von Nanoröhrchen werden hauptsächlich die ersten beiden Methoden herangezogen. Die Rasterkraftmikroskopie erlaubt die Lokalisierung der zum Teil sehr dünnen Nanoröhren, sowie die Bestimmung des Röhrendurchmessers. Bei spiralförmigen und über einer Grube liegenden Nanoröhren können auch die elastischen Eigenschaften wie der E-Modul oder die Knickstabilität gemessen werden. Atomare Auflösung wird dabei aber in der Regel nicht erreicht.

Die Rastertunnelmikroskopie nutzt den quantenmechanischen Tunnelstrom zwischen der Spitze und der Nanoröhre. Sie erlaubt oft atomare Auflösung und damit die Bestimmung der Chiralität der Nanoröhre. Werden an einem festen Ort Strom-Spannungs Kennlinien des Tunnelkontakts vermessen, erhält man aus dem differentiellen Leitwert dI/dV zusätzlich die lokale elektronische Zustandsdichte. In diesem Fall spricht man von Rastertunnel-Spektroskopie.

Wie kontaktiert man eine Nanoröhre?

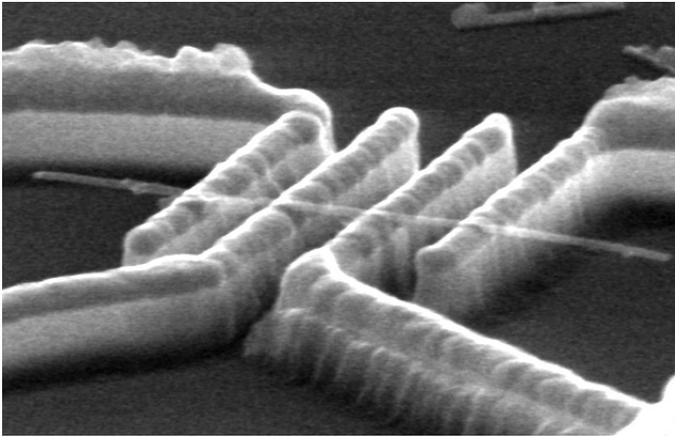


Abb. 6 Eine vielwandige Nanoröhre verbindet vier nanostrukturierte Goldkontakte mit Abständen von etwa 300 nm (Bild: C. Schönenberger, Basel).

Einzelne Kohlenstoff-Nanoröhren lassen sich mit nanostrukturierten Metallelektroden kontaktieren. Dazu wird das pulverförmige Ausgangsmaterial mit den Nanoröhren zuerst in Suspension gebracht und dann auf ein isolierendes Substrat aufgetragen, zum Beispiel oxidiertes Silizium. Auf dem Substrat sitzen Markierungen. Diese bilden eine Art Koordinatensystem und erlauben im Elektronenmikroskop die Lokalisierung geeigneter, freiliegender Nanoröhren. Danach bringt man eine dünne Lackschicht auf und schreibt in den Lack mittels eines feinen Elektronenstrahl eine Maske mit dem gewünschten Kontaktmuster. Das Kontaktmetall wird dann durch die Öffnungen der Maske aufgedampft und die Maske selbst zusammen mit dem überflüssigen Metall abgelöst. So entstehen auf dem Substrat Leiterbahnen, die durch eine Nanoröhre verbunden sind. Typische Kontaktwiderstände betragen bis herab zu 1 k Ω für mehrwandige und 10 k Ω für einwandige Nanoröhren. Der Widerstand einer metallischen, strukturell perfekten, ideal kontaktierten und elektrisch neutralen Kohlenstoff-Nanoröhre beträgt $R = h/4e^2 = 6,4 \text{ k}\Omega$. In einem letzten Schritt kann die SiO-Unterlage noch mittels Flußsäure geätzt werden, sodass die Nanoröhre frei zwischen den Kontakten schwebt (Abbildung 6).