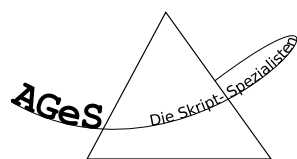


# FESTKÖRPERPHYSIK

nach den Vorlesungen von Prof. Dr. Karl Leo  
(Wintersemester 2008/09)

Herausgegeben von



Jeffrey Kelling  
Felix Lemke  
Stefan Majewsky

Stand: 15. Dezember 2008

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort (zuerst lesen)</b>	<b>3</b>
<b>1 Struktur von Festkörpern</b>	<b>4</b>
1.1 Kristallstrukturen . . . . .	4
1.1.1 Beschreibung durch Gitter und Basis . . . . .	5
1.1.2 Kristallsysteme und Bravais-Gitter . . . . .	5
1.1.3 Kristallsymmetrien und Punktgruppen . . . . .	7
1.1.4 Das reziproke Gitter. Kristallebenen . . . . .	8
1.2 Klassifikation nach Bindungsarten . . . . .	10
1.2.1 Kovalente Bindung . . . . .	10
1.2.2 Ionische Bindung . . . . .	11
1.2.3 Metallische Bindung . . . . .	12
1.2.4 van-der-Waals-Bindung. Wasserstoffbrückenbindung . . . . .	13
1.3 Strukturbestimmung durch Beugung am Kristall . . . . .	13
1.3.1 Bragg-Formulierung . . . . .	14
1.3.2 Laue-Formulierung . . . . .	14
1.3.3 Methoden der Röntgenbeugung . . . . .	15
1.3.4 Struktur- und Formfaktor . . . . .	16
1.4 Gitterdefekte . . . . .	17
1.4.1 Punktdefekte . . . . .	17
1.4.2 Versetzungen . . . . .	19
1.4.3 Korngrenzen und Oberflächen . . . . .	20
<b>2 Dynamik von Kristallgittern</b>	<b>21</b>
2.1 Gitterschwingungen . . . . .	21
2.1.1 Einatomige Kette . . . . .	21
2.1.2 Zweiatomige Kette . . . . .	22
2.1.3 Dreidimensionale Schwingungen . . . . .	23
2.1.4 Phononenspektroskopie . . . . .	25
2.1.5 Neutronenstreuung . . . . .	27
<b>Stichwortverzeichnis</b>	<b>28</b>

# Vorwort

Bevor Ihr beginnt, mit diesem Skript zu arbeiten, möchten wir Euch darauf hinweisen, dass dieses Skript weder den Besuch der Vorlesung noch das selbstständige Nacharbeiten des Stoffes ersetzt. Wer das nicht verstanden hat, bei dem kann die Benutzung des Skriptes für Probleme insbesondere im Verständnis des Stoffes sorgen.

Das liegt daran, dass das Skript nicht als vorgekauter Wissensspeicher zu verstehen ist. Das hier ist eine Abschrift des Inhaltes, den die Vorlesung zu vermitteln versucht. Nicht enthalten sind zum Beispiel mündliche Kommentare des Professoren, auch wenn diese im individuellen Falle oft erst den Groschen fallen lassen.

Gut geeignet ist das Skript einfach gesagt als Wissensstütze, also zum Beispiel zum schnellen Nachschlagen; außerdem zum Wiederholen früheren Stoffes, sofern ein ausreichendes Grundverständnis vorhanden ist. Nach diesen einleitenden Worten wünschen wir Euch viel Spaß bei der Arbeit mit diesem Skript und viel Erfolg beim Studium!

Die AGeS-Redaktion  
[www.ages-skripte.org](http://www.ages-skripte.org)

P.S. Wir suchen immer Helfer, die unsere Skripte um neue Inhalte erweitern, Fehler suchen, oder das Layout ansprechender gestalten wollen. Wenn Ihr Lust habt, meldet Euch über unsere Webseite.

# 1 Struktur von Festkörpern

Wie grenzt man die Festkörper von Gasen und Flüssigkeiten ab? Dazu betrachten wir die Verteilung der Atome im Material, bzw. die Wahrscheinlichkeit, nach einer bestimmten Wegstrecke auf ein anderes Atom zu treffen.

- Im Gas sind die Atome zufällig verteilt, jedoch mit einem Mindestabstand. Oberhalb dieses Mindestabstandes ist die Auftreffwahrscheinlichkeit konstant.
- In einer Flüssigkeit sind die Abstände der Atome nicht mehr ganz zufällig und es gibt gewisse Vorzugsabstände.
- Der nächste Schritt wäre ein *amorpher* Festkörper mit einer Nahordnung. Hier bilden sich die Vorzugsabstände noch deutlicher heraus.
- Der *kristalline* Festkörper ist der Körper mit der größten Ordnung. Alle Positionen sind fest vorgegeben. Hier haben wir eine Fernordnung, das heißt, wir haben immer wiederkehrende Abstände.

Während Gase und kristalline Festkörper klar identifiziert sind, verschwimmt die Grenze zwischen Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern. Ein wichtiges Beispiel ist Teer, das bei Raumtemperatur Eigenschaften eines Festkörpers aufweist, aber auch tropft. (In einem Experiment tropft eine Teerprobe einmal alle neun Jahre.)

## 1.1 Kristallstrukturen

**Ordnung** eine wiederkehrende Struktur in der Anordnung der Atome eines Festkörpers

**Fernordnung** eine Ordnung mit langreichweitiger Periodizität

Wir betrachten den idealisierten Fall eines unendlichen kristallinen Festkörpers mit einer Fernordnung unendlicher Reichweite. Solche idealen Festkörper werden als **einkristalline** Festkörper bezeichnet. In der Realität reicht durchaus ein sehr kleines Stück des Körpers, um die gefunden Eigenschaften wiederzufinden, da wir einen mikroskopischen Maßstab verwenden.

Die schrittweise Abschwächung der Forderungen an den einkristallinen Festkörper führt auf:

- **polykristalline** Festkörper
- **nanokristalline** Festkörper
- **amorphe** Festkörper

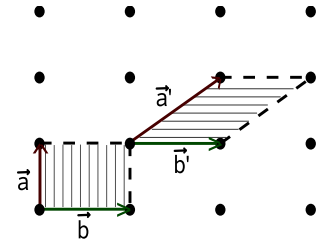
### 1.1.1 Beschreibung durch Gitter und Basis

Die Grundidee ist, die Ordnung durch ein **Kristallgitter** zu erfassen, welches sich aus einem **mathematischen Gitter** und einer **physikalischen Basis** zusammensetzt.

#### Bravais-Gitter

gedachte Menge von Punkten im Raum mit  $\vec{R} = \sum_i n_i \cdot \vec{a}_i$  (für  $n_i \in \mathbb{Z}$ )

Die Vektoren  $\vec{a}_i$  werden als **primitive Transformationen** bezeichnet, und sind für ein gegebenes Bravais-Gitter natürlich nicht eindeutig. Sie spannen aber die sogenannte **Elementarzelle** auf. Die Elementarzelle enthält die Symmetrie des Gitters. Die Überdeckung der Elementarzelle bildet dann das vollständige Gitter. Jeder Elementarzelle kann man genau einen Punkt zuordnen (im zweidimensionalen Fall zum Beispiel die „linke untere“ Ecke, oder ein Viertel aller Ecken).



Verschiedene Elementarzellen

#### primitive Beschreibung

nur ein Gitterpunkt pro Elementarzelle

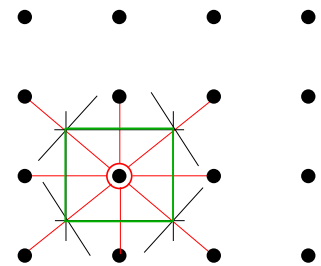
#### nichtprimitive Elementarzelle

Verwendung zentrierter Gitter

Bei einer primitiven Beschreibung gehört zu jeder Elementarzelle ein primitiver Vektor  $\vec{R} = \sum_i n_i \cdot \vec{a}_i$ . Man wählt häufig als primitive Elementarzelle die **Wigner-Seitz-Zelle**. Die Bildungsvorschrift für diese Zelle lautet wie folgt:

- Suche die nächsten Nachbarn eines Gitterpunktes.
- Bilde die Mittelsenkrechten auf den Verbindungslinien.
- Die Zelle ergibt sich als die Fläche, die von den Mittelsenkrechten begrenzt wird.

Bei der Wigner-Seitz-Zelle liegt der Gitterpunkt, der zu der Elementarzelle gehört, stets im Zentrum der Zelle. Aus Geometrieüberlegungen erhält man, dass es nur Gitter mit ein-, zwei-, drei-, vier- und sechszähligen Rotationssymmetrien geben kann. Man kann zwar auch Gitter mit Ordnung und fünfzähliger Rotationssymmetrie finden, aber diese sind nicht ferngeordnet.



Beispiel im Zweidimensionalen

### 1.1.2 Kristallsysteme und Bravais-Gitter

Im Dreidimensionalen gibt es genau die folgenden sieben Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter. Die Kristallsysteme lauten wie folgt: (Die Längen der primitiven Transformationsvektoren seien  $a_1$  bis  $a_3$  und die Winkel zwischen ihnen heißen  $\alpha$  bis  $\gamma$ .)

Vektoren	Winkel	Kristallsystem
$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	triklin
$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	monoklin
$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	orthorhombisch
$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonal
$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	hexagonal
$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	rhomboedrisch/trigonal
$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	kubisch

Die sieben fehlenden Bravais-Gitter erhält man durch Hinzunahme zentrierter Gitter. Für das kubische Kristallgitter gibt es zum Beispiel das **kubisch-raumzentrierte Kristallgitter** (in der Mitte eines jeden „Würfels“ ist noch ein Punkt enthalten) und das **kubisch-flächenzentrierte Kristallgitter** (in der Mitte einer jeden „Würfelseitenfläche“ ist noch ein Punkt enthalten).

Am häufigsten treten kubische, hexagonale und tetragonale Gitter auf. Diese wollen wir näher untersuchen und einige wichtige Beispiele nennen:

- einfach kubisches Gitter (*simple cubic, sc*): z.B.  $\alpha$ -Polonium
  - 6 nächste Nachbarn in der Entfernung  $a_1 = a_2 = a_3 = a$
  - Volumen einer Elementarzelle:  $V = a^3$
- kubisch-flächenzentriertes Gitter (*face-centered cubic, fcc*): z.B. Aluminium, Blei, Kupfer
  - 12 nächste Nachbarn
  - Einen Satz primitiver Elementarvektoren erhält man aus den Vektoren von einem Eckpunkt zu den nächstgelegenen Flächenzentren.
  - Volumen der primitiven Elementarzelle:  $V = a^3/4$  (nur ein Viertel des Volumens der kubischen Elementarzelle)
  - entspricht der kubisch dichtesten Kugelpackung (ABC-ABC-Stapelung)
- kubisch-raumzentriertes Gitter (*body-centered cubic, bcc*): z.B. Alkali-Metalle, Chrom,  $\alpha$ -Eisen
  - 8 nächste Nachbarn
  - Einen Satz primitiver Elementarvektoren erhält man aus zwei Würfelkanten und einer halben Raumdiagonale.
  - Volumen der primitiven Elementarzelle:  $V = a^3/2$  (die Hälfte des Volumens der kubischen Elementarzelle)

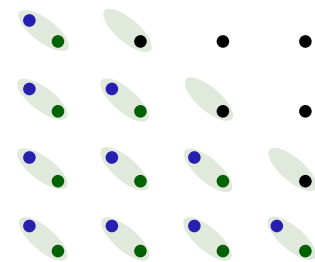
In der Praxis benötigt man einige weitere Gitter, die keine Bravais-Gitter sind. Um diese Gitter zurückzuführen ist eine andere Definition des Bravais-Gitters hilfreich.

### Bravais-Gitter

Gitter, bei dem jeder Gitterpunkt eine identische Umgebung hat

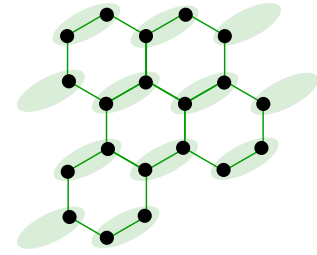
- Diamantgitter: tetraedrisch koordinierte Materialien wie z.B. Diamant, Silizium, Germanium
  - zwei gegeneinander um  $\vec{x} = 1/4 \cdot \vec{a}_1 + 1/4 \cdot \vec{a}_2 + 1/4 \cdot \vec{a}_3$  verschobene überlagerte fcc-Gitter
  - Bravais-Beschreibung: fcc mit Basis aus zwei Atomen

Ein Kristallgitter besteht aus einem Bravais-Gitter und einer Basis. Die **Basis** ist ein Satz von Basisvektoren, die die Position der Atome zu den Gitterpunkten bezeichnet. Im trivialen Fall, dass die Basis nur ein Atom enthält, kann man den Basisvektor  $\vec{b}_1 = 0$  wählen. Für Basisvektoren  $\vec{b}_1, \dots, \vec{b}_n$  ist die Position eines Atomes gegeben durch  $\vec{r}_i = \vec{R} + \vec{b}_i$ , wobei  $\vec{R}$  einen beliebigen Gitterpunkt darstellt. Im Allgemeinen können mehrere Arten von Atomen vorkommen, dann ist durch den verwendeten Basisvektor auch die Art des Atomes festgelegt. (Im Natriumchloridgitter würde zum Beispiel bei  $\vec{R} + \vec{b}_1$  immer ein Natrium-Ion und bei  $\vec{R} + \vec{b}_2$  immer ein Chlorid-Ion sitzen.)



Komplexes Kristallgitter

Mit diesem Kalkül kann man auch Nicht-Bravais-Gitter durch Bravais-Gitter ausdrücken, zum Beispiel das „Bienenwabennmuster“ im rechten Bild: Die grünen Ovale sind die Elementarzellen des zugrundeliegenden Bravais-Gitters, die Basis enthält zwei Atome.



Bienenwabennmuster

Im Dreidimensionalen geht man ganz ähnlich vor:

- Diamantgitter: Basis aus zwei Atomen mit den Basisvektoren  $\vec{b}_1 = \{0, 0, 0\}$  und  $\vec{b}_2 = \{1/4, 1/4, 1/4\}$
- Zinkblende: wie Diamant, aber mit zwei verschiedenen Atomen in der Basis (z.B. GaAs)
- NaCl: fcc-Gitter mit den Basisvektoren  $\{0, 0, 0\}$  für Na und  $\{1/2, 1/2, 1/2\}$  für Cl
- CsCl: sc-Gitter mit den Basisvektoren  $\{0, 0, 0\}$  für Cs und  $\{1/2, 1/2, 1/2\}$  für Cl

### 1.1.3 Kristallsymmetrien und Punktgruppen

Bisher haben wir uns nur mit den Translationssymmetrien der Bravais-Gitter beschäftigt. Jedoch haben die Gitterstrukturen noch weitere Symmetrien bezüglich Rotation, Spiegelung oder Inversion. (Bei diesen Symmetrien bleibt immer ein Gitterpunkt unverändert.) Punktsymmetrien werden in Matrizen beschrieben; zum Beispiel eine Spiegelung an der  $yz$ -Ebene durch:

$$M = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Die Symmetrioperationen eines Gitters legen das Bravais-Gitter und das Kristallgitter eindeutig fest und bilden eine Gruppe. Diese Gruppe zerfällt in zwei Untergruppen: die **Punktgruppe** ohne Translationen, und die **Raumgruppe** mit den Translationen. Kristallgitter haben im Allgemeinen eine niedrigere Symmetrie als Bravais-Gitter.

Kristallgitter haben zehn Symmetrien in der Punktgruppe:

- eins-, zwei-, drei-, vier-, und sechszählige Drehsymmetrien
- die fünf zugehörigen Drehinversionen

Wir stellen das Bravais-Gitter (Basis mit Kugelsymmetrie) und das Kristallgitter (Basis mit beliebiger Symmetrie) bezüglich der Zahl ihrer Symmetriegruppen gegenüber.

	Bravais-Gitter	Kristallgitter
nur Punktgruppe	7 Kristallsysteme	32 Kristall-Punktgruppen
auch Raumgruppe	14 Bravais-Gitter	230 Kristall-Raumgruppen

Das folgende Diagramm zeigt nochmals die Hierarchie der Punktgruppen in den 7 Kristallsystemen:

höchste Symmetrie ... ... ... geringste Symmetrie		kubisch	
	hexagonal		tetragonal
	trigonal		orthorombisch
	monoklin		
	triklin		

Für die Symmetrien der Punktgruppe gibt es die folgenden Notationen:

(a) nach Schönflies: (relativ unsystematisch, aber zum Beispiel in der Chemie noch beliebt)

- $C_j$  –  $j$ -zählige Drehachse
- $S_j$  –  $j$ -zählige Drehinversionsachse
- $D_j$  –  $j$ -zählige Drehachse senkrecht zu  $j$ -zähliger Hauptachse
- $T$  – vier dreizählige und drei zweizählige Drehachsen (Tetraeder)
- $O$  – vier dreizählige und drei vierzählige Drehachsen (Oktaeder)
- $C_i, C_s$  – ein Inversionszentrum und eine Symmetrieebene

Zusatz für Spiegelebenen

- $h$  – senkrecht zur Drehachse
- $v$  – parallel zur Drehachse
- $d$  – parallel zur Hauptachse und der Winkelhalbierenden zwischen zwei zweizähligen Achsen

Beispiel für ein Würfel:  $O_h$ , Ziegelstein:  $D_{2h}$

(b) internationale Notation nach Hermann und Mauguin:

- $n$  –  $n$ -zählige Drehachse (Schönfliesmuster:  $C_n$ )
- $\bar{n}$  –  $n$ -zählige Drehinversionsachse (Schönfliesmuster:  $S_n$ )
- $n/m$  –  $n$ -zählige Drehachse und Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse
- $nmm$  –  $n$ -zählige Drehachse und Spiegelung an einer Ebene parallel zur Drehachse (Schönfliesmuster:  $C_{nv}$ )

### 1.1.4 Das reziproke Gitter. Kristallebenen

Ein **reziprokes Gitter** ist gewissermaßen die Fouriertransformierte des Raumgitters (im  $\vec{k}$ -Raum), ähnlich zur Beschreibung einer ebenen Welle  $\psi(\vec{r}) = \psi_0 \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}$  durch den Wellenvektor  $\vec{k}$ . Mit dem reziproken Gitter kann man die Ausbreitung von Wellen (insb. Beugung) und andere elektronische Zustände im Kristall gut beschreiben.

Seien  $\vec{R}$  die Punkte eines Bravais-Gitters im Ortsraum. Betrachte eine ebene Welle  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ .

#### Reziprokes Gitter

Menge der Gitterpunkte  $\vec{G}$  im  $\vec{k}$ -Raum, die ebene Wellen mit der Periodizität des Bravais-Gitters im Ortsraum ergeben

Welche Eigenschaften hat das so definierte reziproke Gitter?

- Es ist ebenfalls ein Bravais-Gitter.
- Es hat dieselbe Punktgruppe wie das zugehörige Ortsraumgitter. Die Raumgruppe ist im Allgemeinen nicht identisch.



Die obige Definition muss formalisiert werden. Dazu betrachten wir, wie man nun die elementaren Vektoren des Gitters berechnet? Nach Definition muss für einen Punkt  $\vec{G}$  im reziproken Gitter und einen Vektor  $\vec{R}$  zwischen zwei Punkten des Ortsraumgitters gelten:

$$e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \Rightarrow e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$$

Wir stellen die Punkte im reziproken Gitter durch  $\vec{G} = h \cdot \vec{g}_1 + k \cdot \vec{g}_2 + l \cdot \vec{g}_3$  dar. Man findet für die Basisvektoren des reziproken Gitters:

$$\vec{g}_1 = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

Die anderen Basisvektoren ergeben sich aus der zyklischen Vertauschung der elementaren Vektoren  $\vec{a}_i$  des Ortsraumgitters.

### Beispiel 1.1 Kubisches Gitter

Das reziproke Gitter ist wiederum ein einfach kubisches Gitter, mit der Kantenlänge  $a' = 2\pi/a$ .

### Beispiel 1.2 Kubisch-flächenzentriertes Gitter

Hier ist das Reziproke ein kubisch-raumzentriertes Gitter. (Die Punktgruppe ist also dieselbe, nicht aber die Raumgruppe.)

### Beispiel 1.3 Kubisch-raumzentriertes Gitter

Offensichtlich ist das kubisch-flächenzentrierte Gitter das Reziproke.

## Brillouin-Zone

Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters

Die **Kristallebenen** bilden „Familien“ von gleich ausgerichteten Gitterebenen. Man kann jede dieser Familien durch einen  $\vec{k}$ -Vektor beschreiben, der senkrecht zu den Kristallebenen steht. Ein solcher Normalenvektor muss immer ein reziproker Gittervektor sein, er ist aber nicht eindeutig. Der kürzester Vektor zu einer festen Kristallebenenfamilie hat die Länge  $2\pi/d$ , wobei  $d$  der Abstand der Ebenen ist. Die Kristallebenenvektoren werden mit der Darstellung der reziproken Gittervektoren beschrieben.

## Miller-Indizes

Satz aus Koeffizienten  $h$ ,  $k$  und  $l$  des reziproken Gitters, die den Vektor einer Ebenenfamilie beschreiben

Man schreibt zum Beispiel  $(11\bar{3})$  für das Tripel  $h = k = 1$  und  $l = -3$ . Die Kristallebenen schneiden die Kristallachsen in Achsabschnitten, deren Länge invers proportional zu den Miller-Indizes ist. Nach Konvention schreibt man die Ebenenfamilien als  $(hkl)$  (beschrieben durch darauf senkrecht stehende  $\vec{k}$ -Vektoren) und dazu äquivalente Ebenen als  $\{hkl\}$ .

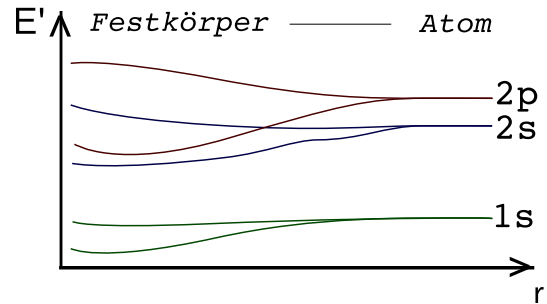
### Beispiel 1.4 Kubisches Gitter

Hier können wir die Ebenenfamilien  $(100)$ ,  $(010)$  und  $(001)$  betrachten. Diese sind zwar unterscheidbar, aber von ihren Eigenschaften her äquivalent: Es spielt keine Rolle, welche dieser drei Ebenen man als Ausgangspunkt für seine Betrachtung wählt. Man fasst deshalb diese drei Ebenenfamilien als  $\{100\}$  zusammen.

Man benutzt diese Begriffe auch für die Richtung im Ortsraum. Dort verwendet man allerdings eckige Klammern  $[n_1 n_2 n_3]$ . Für den Satz äquivalenter Richtungen verwendet man  $\langle n_1 n_2 n_3 \rangle$ .

## 1.2 Klassifikation nach Bindungsarten

Wir betrachten den Übergang zwischen einem Atom und einem Festkörper. Im Energie-Abstands-Diagramm erkennt man, dass sich bei kleiner werdendem Abstand zwar die inneren Schalen kaum verändern, aber die äußeren Schalen koppeln sehr stark, da sie in Richtung geringerer Energien auffächern. Wir erhalten ein breites Band mit vielen Zuständen.



Übergang von Atom- zu Festkörperphysik

Man kann fünf Bindungsarten definieren:

- kovalente Bindung: Diamant, Si
- Ionenbindung: Alkalihalogenide, NaCl
- metallische Bindung
- van-der-Waals-Bindung: Edelgase, Molekulkristall
- Wasserstoffbrücken-Bindung: Eis

### 1.2.1 Kovalente Bindung

Diese Bindung ist stark gerichtet und besitzt eine hohe Bindungsenergie (im Diamant zum Beispiel 7,3 eV pro Atom). Wir diskutieren beispielhaft das  $H_2$ -Molekül. Dies geschieht häufig im Heitler-London-Modell, für welches wir hier aber auf die Literatur verweisen (z.B. Haken/Wolf).

Vereinfacht stellt man sich zwei Kerne ( $A, B$ ) mit jeweils einem Elektron ( $1, 2$ ) vor. Die Schrödingergleichung ist hier schon nicht mehr analytisch lösbar, man muss also mit den Mitteln der Störungsrechnung eine Näherung finden. Wir betrachten eine Störung des Kerns  $B$  durch das Elektron 1:

$$H = H_0 + H' = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} \right) + \left( \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} \right)$$

Vertauscht man die Elektronen, folgt die gleiche Formulierung, also sind die Elektronen nicht unterscheidbar. Wir setzen, unter Beachtung des Pauli-Prinzips folgende Wellenfunktion an:

$$\Phi_{s,a}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\varphi_A(1) \cdot \varphi_B(2) \pm \varphi_A(2) \cdot \varphi_B(1)]$$

$\varphi_A$  und  $\varphi_B$  sind die atomaren Lösungen. In  $\Phi_{s,a}$  führt das Plus auf eine antisymmetrischen Spinwellenfunktion, das Minus auf eine symmetrische. Die Störenergie ergibt sich zu:

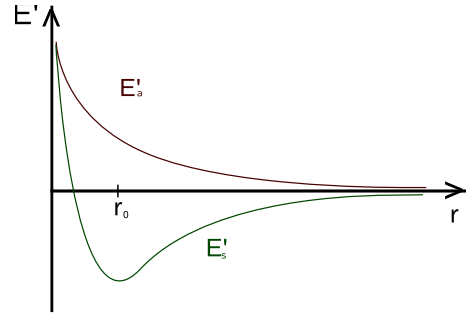
$$E' = \frac{\int_V \Phi^{0*} H' \Phi^0 dV}{\int_V \Phi^{0*} \Phi^0 dV}$$

$$E'_{s,a} = \frac{C \pm A}{1 \pm S}$$

Hierbei sind:

- $C = \iint \varphi_A(1) \cdot \varphi_B(2) \cdot \left( \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} \right) dV_1 dV_2$  die Coulomb-Abstoßung
- $A = \iint \varphi_A(1) \cdot \varphi_B(2) \cdot \varphi_A(2) \cdot \varphi_B(1) \cdot \left( \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} \right) dV_1 dV_2$  das bindend wirkende Austauschintegral
- $S = \iint \varphi_A(1) \cdot \varphi_B(1) \cdot \varphi_A(2) \cdot \varphi_B(2) dV_1 dV_2$  das Superpositionsintegral

Man beachte  $S \rightarrow 0$  für  $r \rightarrow \infty$  und  $S \rightarrow 1$  für  $r \rightarrow 0$ . Wiederum betrachten wir dazu das Energie-Abstands-Diagramm. Man sieht, dass das antisymmetrische Potential immer abstoßend ist, während die symmetrische Lösung bis zu einem geringen Abstand anziehend wirkt. Zudem existiert hier ein Minimum von 3,1 eV bei  $r_0$ . Die symmetrische Lösung lässt also eine Überlappung der Elektronendichteverteilungen und einen Aufenthalt der Elektronen zwischen den Kernen zu, was die Coulombabstoßung derselben reduziert.

Energien im  $H_2$ -Molekül

Bis jetzt haben wir ja nur das Wasserstoffmolekül betrachtet.

Bei der Erweiterung auf Atome mit mehreren Elektronen erhält man die „**8-N-Regel**“ (lies: „8 minus N“): Elektronenschalen tendieren zum gefüllten Zustand. Zum Beispiel hat Silizium vier Valenzelektronen, füllt die Außenschale mit vier Elektronen von anderen Atomen auf, und bildet so ein tetraedrisches Gitter. Diese Regel kann man mit Streumethoden experimentell beweisen.

### 1.2.2 Ionische Bindung

Bei Elementen mit unterschiedlicher Elektronennegativität kann es zu Elektronentransfers kommen, sofern der Transfer weniger Energie kostet, als durch die in der Folge auftretende Coulombanziehung gewonnen wird. Wenn wir zum Beispiel Na und Cl verbinden, braucht man für die Ionisierung  $Na \rightarrow Na^+$  eine Ionisierungsenergie von 5,14 eV, bei  $Cl \rightarrow Cl^-$  beträgt die Elektronenaffinität 3,71 eV. Die Coulombanziehung bringt 4,51 eV. Insgesamt werden durch die Bildung der Bindung 3,08 eV freigegeben.

Ein stabiler Zustand stellt sich erst durch die Pauli-Abstoßung ein. Allgemein kann man das Gesamtpotential zwischen zwei Atomen wie folgt angeben:

$$\varphi_{ij} = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}$$

Hierbei sind  $B$  und  $n$  empirische Parameter.  $n$  liegt für Alkalihalogenide typischerweise im Bereich 6...10.

Zur Berechnung der Gitterenergie im ionischen Festkörper greifen wir ein Ion  $i$  heraus und stellen das Potential  $\varphi_i$  am Ort des Ions auf:

$$\varphi_i = \sum_{i \neq j} \varphi_{ij}$$

Sei  $r$  der Abstand zu den nächsten Nachbarn. Dann kann man die Abstände zwischen den Ionen wie folgt darstellen:

$$r_{ij} = r \cdot p_{ij}$$

Die gesamte potentielle Energie eines ionischen Festkörpers mit  $2N$  Ionen ist dann:

$$\Phi = N \cdot \varphi_i = N \cdot \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r} \cdot \sum_{i \neq j} \pm \frac{1}{p_{ij}} + \frac{B}{r^n} \cdot \sum_{i \neq j} p_{ij} \right)$$

Der Faktor  $\pm 1$  ergibt sich aus den Vorzeichen der Ladung der Ionen. Um die erste Summe einfacher auszudrücken, definiert man die **Madelungkonstante**:

$$M = \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}}$$

Die Madelungkonstante nimmt für ein gegebenes Bravais-Gitter einen festen Wert an. Die Darstellung der potentiellen Energie ist damit relativ simpel:

$$\Phi = N \cdot \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r} \cdot M + \frac{Z \cdot B}{r^n} \right)$$

Hierbei ist  $Z$  die Zahl der nächsten Nachbarn, deren Berücksichtigung für den Pauli-Abstoßungsterm ausreicht. Man beachte, dass in dieser Darstellung die Wertigkeit von Ionen nicht berücksichtigt wurde, diese spielen aber vor allem in der Madelungkonstante eine wichtige Rolle.

Typische Werte für die Madelungkonstante sind zum Beispiel  $M_{\text{NaCl}} = 1,748$  und  $M_{\text{CsCl}} = 1,763$ . Die Bindungsenergien erreichen mehrere Elektronenvolt, z.B.  $\Phi_{\text{NaCl}} = 7,95 \text{ eV}$  pro Ionenpaar.

- Bei den elektronischen Eigenschaften ist die **elektrische Leitfähigkeit** meist am interessantesten. Für ionische Festkörper ist sie in der Regel sehr gering, da durch die Bindung eine hohe Energie für den Elektronentransfer nötig ist. So hat man meist nur Ionenleiter.
- Die kovalente und die ionische Bindung sind nicht scharf voneinander abgrenzbar. Der Übergang wird durch die **Elektronegativität** der beteiligten Atome beschrieben. Zum Beispiel binden Atome aus der vierten Hauptgruppe meist kovalent (Halbleiter). Das andere Extrem sind fast reine ionische Bindungen zwischen Atomen der ersten und siebten Hauptgruppe (Alkalihalogenide). Dazwischen hat man verschiedene Mischformen, zum Beispiel ist die Bindung GaAs sowohl kovalent als auch ionisch gebunden. Der Kalkül der Elektronegativität umschreibt diese Problematik so, dass Atome mit stark unterschiedlicher Elektronegativität sehr wahrscheinlich ionisch binden, während Atome mit gleicher Elektronegativität nur kovalent binden können.

### 1.2.3 Metallische Bindung

Bei dieser Bindung sind die Valenzelektronen komplett delokalisiert. Einfach ausgedrückt hat man „Ionenrumpfe im Elektronensee“. Die Konfiguration des Gitters hängt von der Art der Metalle ab:

- Bei Übergangsmetallen nehmen die Ionen die dichteste Packung ein.
- Bei Alkalimetallen wird das Volumen durch das Elektronengas bestimmt.

Metall	Ionenradius	Halbe Distanz zum nächsten Nachbar	Verhältnis
Cu	0,96 Å	1,28 Å	1,33
Ag	1,26 Å	1,45 Å	1,15
Au	1,37 Å	1,44 Å	1,05
Li	0,60 Å	1,51 Å	2,52
Na	0,95 Å	1,83 Å	1,93

Zum Beispiel bei Neon überlappen die Valenzelektronenwolken nur ein wenig, die Energie ist in diesem Bereich optimal. Im Vergleich dazu überlappen bei Metallen wie Natrium die Valenzelektronenwolken sehr stark.

Metalle zeichnen sich desweiteren durch die folgenden Eigenschaften aus:

- hohe elektrische Leitfähigkeit
- hohe thermische Leitfähigkeit
- hohe Reflexion

### 1.2.4 van-der-Waals-Bindung. Wasserstoffbrückenbindung

Die van-der-Waals-Bindung findet man vor allem bei zwei Stoffklassen, Edelgase (bei tiefen Temperaturen) und Molekulkristalle. Die Bindung beruht auf dem Prinzip fluktuierender Dipole: Atom 1 habe ein Dipolmoment  $\vec{p}_1$  (mit  $\overline{p_1} = 0$ ). Dieses erzeugt beim Atom 2 ein Feld  $F \sim p_1/r^3$  und induziert damit ein zweites Dipolmoment  $p_2 = \alpha \cdot F \sim \alpha \cdot p_1/r^3$ . Hierbei ist  $\alpha$  die **atomare Polarisierbarkeit** des zweiten Atomes. Die Wechselwirkungsenergie ist damit:

$$E \sim \frac{p_1 \cdot p_2}{r^3} = \alpha \cdot \frac{p_1^2}{r^6} \approx 0,1 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$$

Beachte:

- Die van-der-Waals-Bindung sort nur für die anziehenden Terme, der Effekt der Pauli-Abstoßung sort für ein abstoßendes Gleichgewicht.
- Die Bindungsenergie liegt nur geringfügig größer als die thermische Energie der Atome ( $E_{\text{th}} \approx 0,025 \text{ eV/Atom}$  bei Raumtemperatur).
- Molekulkristalle sind klassische Beispiele für niedrig symmetrische Kristallgitter, da einerseits die einzelnen Moleküle oft niedrig symmetrisch sind und sich andererseits die Dipolmomente auf komplexe Weise zu einander anordnen, um einen energetisch günstigen Zustand zu erreichen.

Die Wasserstoffbrückenbindung tritt nur bei Wasserstoffverbindungen auf. Das liegt an den besonderen Eigenschaften des Wasserstoffs:

- verschwindend geringer Ionenradius
- hohe Ionisationsenergie von 13,6 eV
- keine 3D-Koordination möglich, da zwei Elektronen die Schale bereits ausfüllen

Die Bindung eines Atoms, zum Beispiel des elektronenliebenden Sauerstoffs, an Wasserstoff ergibt ein Proton, welches an das Sauerstoff-Ion  $\text{O}^-$  gebunden ist (Strukturformel:  $\text{O}^-\text{H}$ ). Nun kann das Proton auch noch an andere Sauerstoff-Ionen koppeln (Strukturformel:  $\text{O}^-\text{H} \cdots \text{O}^-$ ). Diese neue Bindung heißt Wasserstoffbrücke; ihre Bindungsenergie ist sehr viel geringer als die ionische bzw. kovalente Bindung in den Molekülen (im Bereich von 0,1 eV pro Atom).

## 1.3 Strukturbestimmung durch Beugung am Kristall

Zur Untersuchung wählen wir Wellenlängen, die im Bereich der Gitterabstände  $d$  liegen, also  $\lambda \approx \text{\AA}$ .

Teilchen	Energiebereich	Reichweite
Röntgen-Photonen	1 keV ... 100 keV	$\approx \text{mm}$
Elektronen	10 eV ... 1 keV	$\approx 10 - 50 \text{ \AA}$
Neutronen leichte Atome	10 meV ... 1 eV	groß $\approx \text{\AA}$

Für elastische Streuprozesse ist nur die Wellenlänge anzupassen, bei inelastischen auch die Energie zu betrachten. Hier wird zunächst nur elastische Streuung betrachtet.

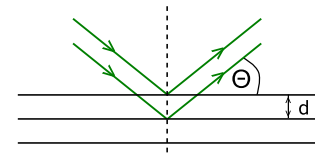
### 1.3.1 Bragg-Formulierung

Diese Formulierung geht auf die Untersuchungen von Bragg im Jahre 1913 zurück: Er erkannte, dass Reflexion an Kristallen scharfe Maxima zeigt. Wir beobachten die konstruktive Interferenz, die an den Gangunterschied  $\Delta s$  die folgende Bedingung stellt:

$$\Delta s = m \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta$$

*Bragg-Bedingung*

Damit lässt sich aus den Winkeln konstruktiver Interferenz auf die Gitterabstände schließen.



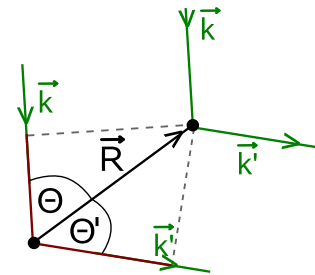
Bragg-Modell

### 1.3.2 Laue-Formulierung

Diese Formulierung beruht auf der Arbeit von Max von Laue. Hierbei wird die Wechselwirkung einer einfallenden Welle mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  (die eigentliche Natur der Welle spielt keine Rolle) mit einem Gitter beobachtet. (Wir beschränken uns zunächst auf das Bravaisgitter.)

Das Huygenssche Prinzip besagt, dass die Welle an allen Gitterpunkten elastisch gestreut wird, wobei alle Gitterpunkte  $\vec{R}$  isotrop strahlen. Durch Überlagerung ergibt sich eine auslaufende Welle, die mit  $\vec{k}'$  beschrieben wird. Wir stellen die Wellenvektoren wie folgt dar: ( $\vec{n}$  und  $\vec{n}'$  sind Einheitsvektoren.)

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{n} \quad \text{und} \quad \vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{n}'$$



Laue-Modell

Die Bedingung für konstruktive Interferenz können wir wie folgt ausdrücken:

$$\left. \begin{array}{l} R \cdot \cos \Theta' = \vec{R} \cdot \vec{n}' \\ R \cdot \cos \Theta = \vec{R} \cdot \vec{n} \end{array} \right\} \Rightarrow \vec{R}(\vec{n}' - \vec{n}) = m \cdot \lambda \Leftrightarrow \vec{R} \cdot (\vec{k}' - \vec{k}) = 2\pi \cdot m$$

Das formen wir mithilfe der Exponentialfunktion um:

$$e^{i \cdot (\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}} = 1$$

Man sieht den Zusammenhang zu den Vektoren  $\vec{G}$  des reziproken Gitters:

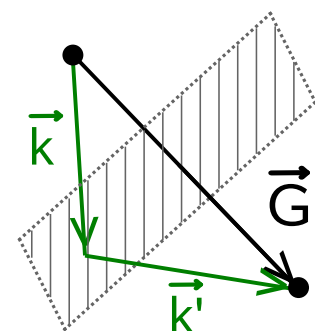
$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}$$

*Laue-Bedingung*

- Anders ausgedrückt muss also auch  $\vec{k} - \vec{k}'$  ein reziproker Gittervektor sein.
- Aus  $k'^2 = G^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G} + k^2$  sowie  $k'^2 = k^2$  folgt:

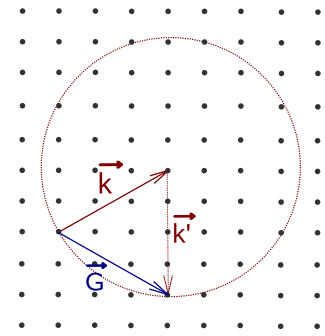
$$\vec{k} \cdot \vec{G} = \frac{1}{2} G^2$$

Man sieht, dass  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  auf einer Fläche liegen müssen, die senkrecht auf der Mitte von  $\vec{G}$  steht (siehe Skizze).



Reziproker Vektor mit Mittelsenkrechter

- Eine andere Deutung der Laue-Bedingung ist in der **Ewald-Kugel** enthalten: Dazu zeichnen wir zunächst im reziproken Gitter einen Gitterpunkt als Ursprung  $O$  aus, und wählen einen beliebigen reziproken Gittervektor  $\vec{G}$ . Der Vektor  $\vec{k}$  führt von  $O$  aus auf einen Punkt  $K$ , während  $\vec{G}$  auf einen Gitterpunkt  $G$  führt. Die Laue-Bedingung ist dann erfüllt, wenn  $G$  auf der Peripherie der Ewald-Kugel um  $K$  mit dem Radius  $k$  liegt.



Ewaldkugel

### 1.3.3 Methoden der Röntgenbeugung

Zunächst betrachten wir die **Laue-Methode**. Bei dieser Methode nimmt man den Wellenvektor  $\vec{k}$  der einfallenden Welle in konstanter Richtung und variiert die Wellenlänge in einem Röntgenkontinuum von  $\lambda_0$  bis  $\lambda_1$ . Die Ewald-Kugelschale variiert in ihrem Radius also:

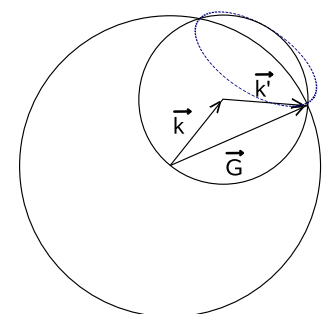
$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad \dots \quad k_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1}$$

Anschaulich hält man einen Punkt auf der Peripherie der Ewald-Kugel fest (zum Beispiel den Koordinatenursprung), Interferenz ergibt sich immer dann, wenn noch ein weiterer Gitterpunkt auf der Ewald-Kugel liegt.

Angewendet wird diese Methode, um einen Kristall zu orientieren, also um die Richtung der Elementarvektoren und damit der wesentlichen Symmetrieachsen zu finden. (Man dreht den Kristall einfach so, dass man maximale Interferenz erhält.)

Ein weiteres Verfahren ist das **Drehkristall-Verfahren**. Man wendet monochromatische Strahlung an. Man hält die Einfallsrichtung  $\vec{k}$  fest, aber der Kristall wird um eine seiner Symmetrieachsen gedreht. Im Kalkül der Ewald-Kugel hält man den Radius und einen Peripheriepunkt fest und dreht die Kugel dann um diesen Punkt herum. Diese Methode verwendet man, um das Bravais-Gitter zu finden und zu interpretieren.

Für polykristalline Festkörper bzw. Pulverproben, bei denen eine Superposition der einzelnen Monokristalle entsteht, erweitert man die Betrachtung zum Drehkristallverfahren: Die **Debye-Scherrer-Methode** ergibt ein Beugungsbild, als hätte man um alle Achsen und Winkel gedreht, was aus der großen Zahl in allen Ausrichtungen vorliegenden Einzelkristallen. Die reziproken Gittervektoren bilden Kugelschalen. Die Reflexe stellen die Schnittmenge dieser Kugelschalen und der Ewald-Kugel dar (diese Schnittmenge ist wieder eine Kreislinie).



Debye-Scherrer-Methode

Aus der Skizze entnimmt man:

$$G = 2k \cdot \sin \frac{\Phi}{2}$$

Also kann man durch diese Methode alle reziproken Gittervektoren  $\vec{G}$  mit  $G < 2k$  finden. Das Problem bei dieser Methode ist, dass man nicht die Orientierung der Gittervektoren bekommt, sondern nur deren Länge.

#### Beispiel 1.5

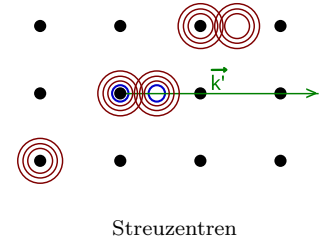
#### Elektronenbeugung an Oberflächen

Bei Betrachtung einer zweidimensionalen Oberfläche sind im reziproken Raum in der normalen Richtung alle Gittervektorkomponenten zugelassen, aus den Gitterpunkten werden also „Gitterstangen“. Dadurch ergeben sich immer Reflexe.

### 1.3.4 Struktur- und Formfaktor

Bisher haben wir nur die Beugung an Bravaisgittern betrachtet. Nun sollen reale Kristallgitter berücksichtigt werden, bei denen auch der Aufbau der Basis, also die Basisvektoren  $\vec{b}_i$ , eine Rolle spielen.

Wir hatten bereits jedem Punkt des Gitters eine Welle zugeordnet. Jetzt muss jedem Paar aus Gitterpunkt und Basisvektor eine Welle zugeordnet werden. In der Skizze ist  $\vec{b}_1 = 0$  und  $\vec{b}_2 = 1/2 \cdot \vec{r}_1$ . In diesem Fall wird es für Wellenvektoren parallel zu  $\vec{r}_1$ , die vorher konstruktive Interferenz hervorgerufen haben, jetzt zu einer destruktiven Interferenz kommen. Die Struktur der Basis kann also zur Auslöschung von Reflexen des Bravaisgitters führen.



Wir betrachten zwei verschiedene Fälle: Zunächst seien die Atome in der Basis identisch. Relevant ist immer der Gangunterschied zwischen dem ersten und dem  $i$ -ten Atom ( $i = 1, \dots, n$ ). Zu diesem Reflex gehört der Gangunterschied und der Phasenunterschied:

$$\Delta s = \vec{G} \cdot (\vec{b}_i - \vec{b}_1) \quad \text{und} \quad \Delta \varphi = e^{i\vec{G} \cdot (\vec{b}_i - \vec{b}_1)}$$

Aus der Gesamtamplitude erhalten wir den **Strukturfaktor**:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^n e^{i\vec{G} \cdot \vec{b}_j}$$

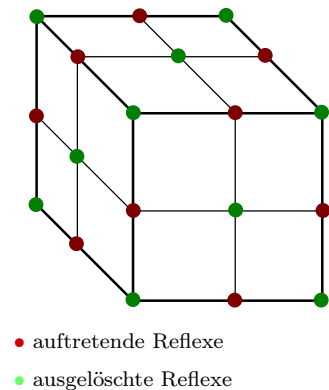
Ist dieser Faktor Null, so wird dieser Reflex des Bravais-Gitters durch die Struktur der physikalischen Basis komplett ausgelöscht.

#### Beispiel 1.6

Berechnungsbeispiel für das kubisch-raumzentrierte Gitter

Dieses Gitter kann fälschlich als ein einfach kubisches Gitter mit der Basis  $\vec{b}_1 = 0$  und  $\vec{b}_2 = a/2 \cdot (\hat{e}_1 + \hat{e}_2 + \hat{e}_3)$  dargestellt werden. Eigentlich würde man mit dieser Beschreibung eine Translationssymmetrie des Gitters nicht beachten, dies wird aber durch die Betrachtung der Röntgenbeugung kompensiert. Das reziproke Gitter ist wieder kubisch mit der Kantenlänge  $2\pi/a$ . (Bei einer korrekten Betrachtung als kubisch-raumzentriertes Gitter wäre das reziproke Gitter ein kubisch-flächenzentriertes.) Nach der obigen Formel ergibt sich für den Strukturfaktor sofort:

$$\begin{aligned} S_{\vec{G}} &= 1 + e^{i\vec{G} \cdot \frac{a}{2}(\hat{e}_1 + \hat{e}_2 + \hat{e}_3)} \quad \text{mit} \quad \vec{G} = \frac{2\pi}{a} \cdot (n_1\hat{e}_1 + n_2\hat{e}_2 + n_3\hat{e}_3) \\ &= 1 + e^{i\pi \cdot (n_1 + n_2 + n_3)} \\ &= 1 + (-1)^{(n_1 + n_2 + n_3)} \\ &= \begin{cases} 2 & n_1 + n_2 + n_3 \text{ gerade} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \end{aligned}$$



Das heißt, die Reflexe mit einer ungeraden Summe  $n_1 + n_2 + n_3$  werden ausgelöscht. Die verbleibenden Gitterpunkte im reziproken Gitter ergeben ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit der Seitenlänge  $4\pi/a$ .

Der kompliziertere Fall ist der, dass verschiedene Atome in der Basis sind. Der Strukturfaktor muss nun um individuelle Streufaktoren erweitert werden:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^n f_j(\vec{G}) \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{b}_j}$$



Die  $f_j(\vec{G})$  sind **Formfaktoren**, die von den Atomarten abhängen und im Allgemeinen auch richtungsabhängig sind. Den Formfaktor erhält man aus der Fouriertransformation der Ladungsdichten  $\varrho_i(\vec{r})$ .

$$f_j(\vec{G}) = -\frac{1}{e} \cdot \int d^3r \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \cdot \varrho_j(\vec{r})$$

Durch den Einfluss der Formfaktoren werden die obigen Auslöschungen teilweise wieder aufgehoben.

**Beispiel 1.7** Effekte, die durch Form- und Strukturfaktor verursacht werden

Wir betrachten Ionenkristalle wie KCl und KBr aus einem fcc-Gitter und einer zweiatomigen Basis. Die Elektronenkonfiguration ist wie folgt:  $K^+$  hat 18 Elektronen, genauso wie  $Cl^-$ , während  $Br^-$  über 36 Elektronen verfügt. Für KCl sind die beiden Formfaktoren also gleich, für KBr aber nicht.

Das fcc-Gitter kann als kubisches Gitter mit vier Basisvektoren dargestellt werden, zum Beispiel  $\{000\}$ ,  $\{0, 1/2, 1/2\}$ ,  $\{1/2, 0, 1/2\}$  und  $\{1/2, 1/2, 0\}$ . Damit ergibt sich der Strukturfaktor:

$$S_{\vec{G}} = 1 + e^{-i\pi \cdot (n_1 + n_2)} + e^{-i\pi \cdot (n_1 + n_3)} + e^{-i\pi \cdot (n_2 + n_3)} = \begin{cases} 4 & n_1, n_2, n_3 \text{ alle gerade} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Das bedeutet, dass sich bei KBr ein kubisch-raumzentriertes Gitter ergibt. Bei KCl hingegen haben die Atome identische Elektronenhüllen, sie verhalten sich deswegen wie ein einfach kubisches Gitter, dass in der Beugung wieder ein einfach kubisches Gitter ergibt.

## 1.4 Gitterdefekte

Man unterscheidet:

- atomare Fehlorderungen: **Punktdefekte**
- makroskopische Fehlorderungen: Fehler an der Oberfläche, Versetzungen

Diese Defekte beeinflussen ganz wesentlich die Eigenschaften der Festkörper. Zum Beispiel sind die mechanischen Eigenschaften von Metallen ohne Beachtung von Versetzungen nicht zu erklären, die Leitfähigkeit von Halbleitern lässt sich nur durch Fremdatome erklären, und die optischen Eigenschaften von Edelsteinen werden ebenfalls durch Defekte beeinflusst. Ein Defekt ist insofern nicht unbedingt etwas Schlechtes, da man damit besondere Effekte erzielen kann.

### 1.4.1 Punktdefekte

**Eigendefekte** Leerstellen zwischen Gitteratomen, einzelne Gitteratome an Fehlpositionen, oder einzelne Fremdgitteratome

Ein wichtiges Beispiel für die Leerstellendefekte ist der Schottky-Defekt, bei dem ein Atom von seinem Gitterplatz an die Kristalloberfläche wandert. Die Bildungsenergie ist in solchen Fällen kleiner als die durch Trennung der Bindungen gewonnene Relaxationsenergie:

$$E_v = E_{\text{Bindung}} - E_{\text{Relaxation}}$$

Für Edelmetalle ist  $E_v \approx 1 \text{ eV}$ , für kovalente Substanzen wesentlich größer (im Bereich mehrerer Elektronenvolt). Eigendefekte können auch durch Gitteratome auf Zwischenplätzen (Frenkel-Defekt) oder Fremdatome im Gitter entstehen.

## Zur Konzentration von Eigendefekten

Die freie Energie ist wie folgt gegeben:

$$F = U - T \cdot S$$

Im Gleichgewicht wird die freie Energie minimal. Da Defekte die Entropie  $S$  erhöhen, existiert immer eine Gleichgewichtskonzentration von Defekten. Darin spielt aber auch die Vorgeschichte des Systems hinein: Man kann zum Beispiel bei hohen Temperaturen gebildete Gleichgewichte „einfrieren“. (Dies ist zwar nur ein Quasigleichgewicht, aber das normale Gleichgewicht stellt sich etwa bei Silizium erst nach fast beliebig langer Zeit ein.)

Wir betrachten nun die Dichte der Eigendefekte in einem Kristall mit  $N$  Atomen. Die perfekte Variante dieses Kristalls (ohne Baufehler) lässt sich nur auf eine Weise realisieren, da die Atome identisch sind. Wie oft kann man stattdessen eine defekte Variante bilden, in der  $N_x$  Atome falsch eingebaut sind? Damit ist die Anzahl der Bauvarianten:

$$\frac{(N + N_x)!}{N! \cdot N_x!}$$

Bei nur 100 Atomen gibt es für zwei Defekte 4950 Möglichkeiten. Die Entropie für  $N_x$  Defekte ist gegeben durch:

$$S_x = k_B \cdot \ln P = k_B \cdot \ln \left( \frac{(N + N_x)!}{N! \cdot N_x!} \right)$$

Detailliert betrachtet führt der Einbau von Defekten auch zu einer Änderung des Volumens. Die Minimierung der freien Enthalpie führt dann auf die Konzentration im Gleichgewicht:

$$c_x = \frac{N_x}{N} \approx e^{S_x/k_B} \cdot e^{-E_x/(k_B \cdot T)} \cdot \left( 1 - \frac{p \cdot V_x}{k_B \cdot T} \right)$$

Der erste Term ist der Entropiegewinn, der zweite der Energieaufwand, der dritte berücksichtigt die Volumenänderung.

## Fremdatome

Als dritten Defekt kann man elektronisch verschiedene Fremdatome interstitiell (zwischen den Gitterplätzen) oder substitutionell (auf einem Gitterplatz) in den Kristall einbauen.

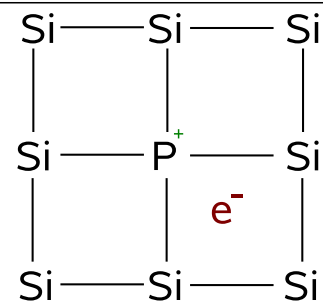
### Beispiel 1.8 Dotierung von Halbleitern

Beispielhaft betrachten wir ein einzelnes Phosphoratom (5. Hauptgruppe) im Siliziumkristall (4. Hauptgruppe). Dieses bringt ein extra Elektron mit. Die Bindungsenergie kann ähnlich wie im Wasserstoff berechnet werden, allerdings mit zwei Anpassungen:

- dielektrische Abschirmung  $\sim 1/\epsilon^2 \approx 1/100$
- effektive Masse  $\approx 1/10 \cdot m_e$

Die Rydberg-Konstante wird also wesentlich kleiner:

$$R_{\infty}^{\text{Defekt}} \approx \frac{1}{1000} \cdot R_{\infty} \approx 10 \text{ meV} < k_B \cdot T$$



n-dotiertes Silizium

In der Halbleiterphysik baut man bewusst Fremdatome und Fehlstellen ein. Wie funktioniert aber die Detektion solcher Eigendefekte? Meist nutzt man, dass Eigendefekte bei Streuexperimenten einen diffusen Hintergrund erzeugen. Zum Beispiel bilden Fremdatome Huygens-Streuung, die unabhängig von der einwirkenden Wellenlänge diffus streuen.

## Farbzentren

In Alkalihalogeniden gibt es einzelne Leerstellen, die von Elektronen besetzt werden. Dadurch entstehen Farbzentren oder kürzer F-Zentren. Die Häufung solcher F-Zentren führt zu einer für die Kristallart charakteristischen Farbwirkung, was man in Lasern ausnutzt. Einen ähnlichen Effekt erzielen auch Fremdatome in Edelsteinen.

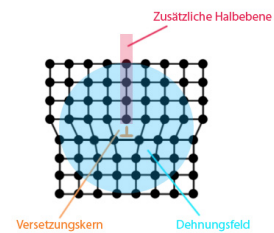
### 1.4.2 Versetzungen

Die zweite wichtige Kategorie von Defekten sind **Versetzungen**, die grundsätzlich in zwei Formen auftreten können:

- **Stufenversetzungen**
- **Schraubenversetzungen**
- **reale Versetzung** (Mischung beider Formen)

#### Stufenversetzung

Bei einer Stufenversetzung reißt man den Kristall zum Teil entlang einer Kristallebene auf und schiebt eine neue Kristallebene ein. Der **Burgers-Vektor**  $\vec{b}$  steht senkrecht auf der **Versetzungslinie**, die quasi die Vorderkante der eingeschobenen Kristallebene darstellt. Durch den Druck in Richtung von  $\vec{b}$  wandert die Versetzung durch den Kristall.



#### Schraubenversetzung

Der Burgers-Vektor ist hier parallel zur Versetzungslinie, was durch eine Verdrehung der Kristallebenen gegeneinander zustande kommt. Im Allgemeinen, also bei realen Versetzungen, findet eine beliebige Kombination beider grundlegender Versetzungsarten statt. Die Versetzungslinie kann in diesem Fall beliebig gekrümmt sein.

Die Entropie von Versetzungen ist viel kleiner als die von Punktdefekten, da es deutlich weniger Realisierungsmöglichkeiten gibt. (Anschaulich gesprochen bewegen sich die Atome bei Versetzungen geordneter als bei Punktdefekten.) Daher ist es auch möglich, versetzungsfreie Kristalle herzustellen.

Versetzungen detektiert man über Ätzen und Dekoration (zum Beispiel durch Eindiffundieren von Metallatomen).

### 1.4.3 Korngrenzen und Oberflächen

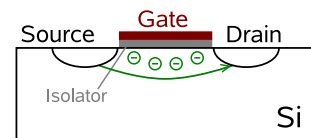
**Korngrenze** Treffen verschieden orientierter Kristalle

Die einfachste Form sind Stapelfehler in ABC-packenden Kristallen (zum Beispiel: ABCABABCABC). Außerdem gibt es Kipp- und Drehkorngrenzen, an denen die Kristallebenen ihre Ausrichtung ändern. Die Korngrenzen bestimmen stark die mechanischen und elektrischen Eigenschaften von Polykristallen.

Auch die Oberfläche des Kristalls spielt eine wichtige Rolle: Im einfachsten Fall ist die Oberfläche eine Grenzfläche zwischen Kristall und Vakuum, also die Stelle, an der die Periodizität endet. Die wesentlichen Effekte, die an Oberflächen auftreten, sind lokale Schwingungsmoden, lokale elektronische Zustände, kurz: alle Eigenschaften, die auf der Periodizität des Gitters beruhen ändern sich. An Oberflächen kommt es zudem häufig zu Rekonstruktionen: Die Atome nehmen abweichende, energetisch günstigere Positionen ein.

#### Beispiel 1.9 Feldeffekttransistor

Ein Feldeffekttransistor besteht aus einem n- oder p-dotiertem Halbleiter, in der Praxis Silizium mit drei Kontakten. Der „Source“- und der „Drain“-Kontakt bestehen aus p- oder n-, also zum Träger entgegengesetzt, dotierten Bereichen. Das „Gate“ ist durch eine Isolatorschicht vom Träger getrennt. Mit den idealen Eigenschaften des Siliziums sollte somit eine am Gate anliegende Spannung freie Ladungsträger in dem Bereich zwischen Source und Drain beeinflussen und somit einen Stromfluss ermöglichen. Dieses einfache Prinzip konnte lange aufgrund des nicht berücksichtigten Einflusses der Oberfläche des Siliziums nicht umgesetzt werden. Der Grund waren Fallenzustände, welche durch den Defekt „Oberfläche“ auftreten.



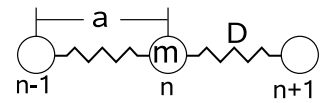
## 2 Dynamik von Kristallgittern

### 2.1 Gitterschwingungen

Wir wollen die Schwingung eines diskreten atomaren Gitters betrachten, also keine Kontinuumsmechanik betreiben. Zur Vereinfachung nehmen wir, analog zur Atom- und Molekülphysik, die **adiabatische Näherung** (auch als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet): Die Ionenbewegung wird als von der Elektronenbewegung entkoppelt angenommen. Grob kann man das durch die verschiedenen Energieskalen begründen (Elektronen im eV-Bereich, Ionen im meV-Bereich). Zudem betrachten wir die Schwingungen zunächst klassisch und quantisieren das Ergebnis dann. Das Quant der Gitterschwingung ist ein Quasiteilchen, das sogenannte **Phonon**.

#### 2.1.1 Einatomige Kette

Wir nehmen eine eindimensionale Atomkette mit einatomiger Basis. Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass nur die nächsten Nachbarn wechselwirken. Diese Kopplung wird durch eine Rückstellkraft  $F = D \cdot u$  ( $u$  – Auslenkung) beschrieben. Außerdem wenden wir die **harmonische Näherung** an, nach der Gitterschwingungen nicht wechselwirken. Durch diese Näherung kann zum Beispiel der Zerfall von Phononen nicht mehr beschrieben werden. Gesucht ist nun der Zusammenhang  $\omega(\vec{k})$ , also die **Dispersionsrelation** der Schwingungen. Diese erhalten wir durch das Lösen der Bewegungsgleichung des Systems:



Einatomige Kette

$$m \cdot \frac{d^2 u_n}{dt^2} = F = D \cdot (u_{n+1} - u_n) + D \cdot (u_{n-1} - u_n) = D \cdot (u_{n+1} + u_{n-1} - 2 \cdot u_n)$$

Der Ansatz ist eine harmonische Zeitabhängigkeit:

$$u_n = \tilde{u}_n \cdot e^{\pm i \cdot \omega t} \quad \Rightarrow \quad \ddot{u}_n = -\omega^2 \cdot u_n$$

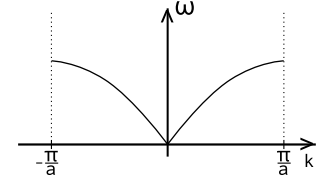
Eingesetzt folgt eine Forderung für die Amplituden  $\tilde{u}_n$ :

$$-m\omega^2 \cdot \tilde{u}_n = D \cdot (\tilde{u}_{n+1} + \tilde{u}_{n-1} - 2 \cdot \tilde{u}_n)$$

Die Lösungen sind folglich ebene Wellen:

$$u_n = u \cdot e^{in \cdot ka} \cdot e^{\pm i \cdot \omega t} \quad \Rightarrow \quad \omega^2 = \frac{2D}{m} \cdot (1 - \cos(k \cdot a))$$

Die Perioden der Dispersionsrelationen sind damit gerade die Brillouin-Zonen, die Wigner-Seitz-Zellen des reziproken Gitters. Für die Werte  $ka = (2n + 1) \cdot \pi$  nimmt  $\omega$  den Maximalwert  $\omega_{\max} = 2 \cdot \sqrt{D/m}$  an. Aufgrund der Periodizität reicht es aus, die erste Brillouin-Zone zu betrachten. Dies gilt sogar allgemein für alle Gitter: Sei  $k$  außerhalb der ersten Brillouin-Zone (also  $|\vec{k}| > \pi/a$ ). Dann kann man mit  $k = k' + \frac{2\pi \cdot n}{a}$  die Schwingung durch ein  $k'$  ausdrücken, welchen sich in der ersten Brillouin-Zone befindet. Anschaulich wird dies, weil die Schwingungsposition nur an diskreten Positionen, nämlich den Atompositionen, nachvollzogen werden kann. Schwingungen mit höherer Frequenz sehen damit wie solche mit niedrigerer Frequenz aus, da nur die Position einzelner Punkte gemessen werden kann. (Vergleiche zum Beispiel die Funktionen  $y = \sin x$  und  $y = \sin(5x)$  bei  $x = n \cdot \pi/2$ .)



Erste Brillouinzone

Im Falle langwelliger Wellen mit  $k \rightarrow 0$  wird die Dispersion näherungsweise linear:

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{m}} \cdot a \cdot k$$

In diesem Falle fallen Phasen- und Gruppengeschwindigkeit zusammen:

$$v_{\text{ph}} = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{D}{m}} \cdot a \quad \text{und} \quad v_{\text{gr}} = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{D}{m}} \cdot a$$

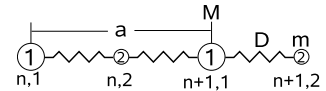
Für ein parabolisches Potential erhält man ein Elastizitätsmodul  $E = D \cdot a$ . Damit ist die Gruppengeschwindigkeit gleich der Schallgeschwindigkeit:

$$v_{\text{gr}} = \sqrt{\frac{E \cdot a^3}{m}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = c_s$$

Am Rand der Brillouin-Zone, also für  $k \rightarrow \pm\pi/a$  und damit  $\lambda = 2a$ , ergibt sich wegen  $v_{\text{gr}} \rightarrow 0$  eine stehende Welle.

### 2.1.2 Zweiatomige Kette

Nun habe das eindimensionale Gitter eine zweiatomige Basis, mit unterschiedlichen Atommassen  $M > m$  und gleichen Abständen  $D$ . (Man kann stattdessen auch identische Atome mit wechselnden Federkonstanten betrachten.) Die Bewegungsgleichungen liefern nun:



Zweiatomige Kette

$$\begin{aligned} M \cdot \ddot{u}_{n,1} + D \cdot (2u_{n,1} - u_{n,2} - u_{n-1,2}) &= 0 \\ M \cdot \ddot{u}_{n,2} + D \cdot (2u_{n,2} - u_{n,1} - u_{n+1,1}) &= 0 \end{aligned}$$

Wiederum nimmt man ebene Wellen an und macht den Ansatz: ( $\alpha = 1; 2$  – Index des Basisatoms)

$$u_{n,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha}} \cdot \tilde{u}_\alpha(k) \cdot e^{i(k \cdot a \cdot n - \omega \cdot t)} \quad \text{mit} \quad \alpha = 1, 2$$

Nach dem Einsetzen kommt man auf zwei Gleichungen:

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{2D}{M} - \omega^2\right) \cdot \tilde{u}_1 - \frac{D}{\sqrt{m \cdot M}} \cdot (1 + e^{-ik \cdot a}) \cdot \tilde{u}_2 \\ 0 &= -\frac{D}{\sqrt{m \cdot M}} \cdot (1 + e^{ik \cdot a}) \cdot \tilde{u}_1 + \left(\frac{2D}{M} - \omega^2\right) \cdot \tilde{u}_2 \end{aligned}$$

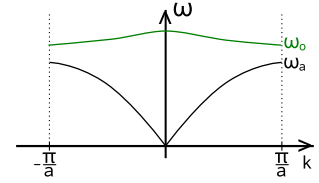
Die Lösung erhält man aus dem Nullsetzen der Determinante:

$$\omega^2 = \frac{D}{\mu} \cdot \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{m \cdot M} \cdot \sin^2 \left( \frac{k \cdot a}{2} \right)} \right] \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m \cdot M}{m + M}$$

Das Plus liefert den optischen Zweig, das Minus den akustischen Zweig.

Zunächst betrachten wir wieder  $k \rightarrow 0$  und damit  $\omega_o = \sqrt{2D/\mu}$ . Für den akustischen Zweig erhält man wiederum eine lineare Näherung:

$$\omega_a = \sqrt{\frac{D}{2 \cdot (m + M)}} \cdot ak$$



Erste Brillouinzone

Die Gruppengeschwindigkeit verschwindet im optischen Zweig (stehende Welle) und ist im akustischen Zweig konstant. Im konträren Falle  $k \rightarrow \pm\pi/a$  ergeben sich die Grenzwerte:

$$\omega_o = \sqrt{\frac{2D}{m}} \quad \text{und} \quad \omega_a = \sqrt{\frac{2D}{M}}$$

Wiederum sind beides stehende Wellen. Anschaulich schwingen die Atome der Basis im optischen Fall gegeneinander und im akustischen Fall miteinander. Zur Größenordnung der Auslenkungen: Typisch sind bei thermisch angeregten Kristallen Auslenkungen im Bereich von Tausendstel der Gitterkonstante.

### 2.1.3 Dreidimensionale Schwingungen

Wir nehmen nun  $N$  primitive Elementarzellen (durchnummeriert mit  $n, m, \dots$ ) sowie  $r$  Atome in der Basis (Indizes  $\alpha, \beta, \dots$ ) an. Es ergeben sich also  $3rN$  eindimensionale Bewegungsgleichungen:

$$M_\alpha \cdot \ddot{u}_{n,\alpha,i} + \sum_{m,\beta,j} \Phi_{n,\alpha,i}^{m,\beta,j} \cdot u_{m,\beta,j} = 0$$

Hierbei ist  $u_{n,\alpha,i}$  die Auslenkung des Atoms  $\alpha$  aus der  $n$ -ten Elementarzelle in der Richtung  $i$ . In der Gleichung tauchen zudem Kopplungskonstanten auf:

$$\Phi_{n,\alpha,i}^{m,\beta,j} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{n,\alpha,i} \partial r_{m,\beta,j}}$$

$\Phi$  ist die Gesamtenergie des Kristalls.

Da  $\Phi_{n,\alpha,i}^{m,\beta,j}$  eine Federkonstante ist, ist  $\Phi_{n,\alpha,i}^{m,\beta,j} \cdot u_{m,\beta,j}$  die Kraft auf das Atom  $n, \alpha$  in Richtung  $i$ , wenn das Atom  $m, \beta$  in der Richtung  $j$  um  $u_{m,\beta,j}$  verschoben wird. Diese Beschreibung enthält bereits die harmonische Näherung, zur Berechnung verwendet man zudem fast immer die Nächste-Nachbar-Näherung. Die Lösung der Bewegungsgleichungen führt dann auf harmonische ebene Wellen:

$$u_{n,\alpha,i} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \cdot \tilde{u}_{\alpha,i}(\vec{k}) \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_n - \omega(\vec{k}) \cdot t)}$$

Da es sich um eine ebene Welle handelt, ist die Amplitude  $\tilde{u}_{\alpha,i}$  nicht von der Position, also dem Atomindex  $n$ , abhängig. Zudem hängen die  $\Phi_{n,\alpha,i}^{m,\beta,j}$  nicht von den absoluten Atompositionen  $n$  und  $m$

ab, sondern nur von der Positionsdivergenz  $n - m$ . Man beachte weiterhin, dass sich die Amplitude nicht auf das Basisatom bezieht, sondern auf die Elementarzelle.

Einsetzen des Ansatz in die Bewegungsgleichungen ergibt:

$$-\omega^2(\vec{k}) \cdot \tilde{u}_{\alpha_i}(\vec{k}) + \underbrace{\sum_{\beta,j} \sum_m \frac{1}{\sqrt{M_\alpha \cdot M_\beta}} \cdot \Phi_{n,\alpha,i}^{m,\beta,j} \cdot e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_n)}}_{=D_{\alpha,i}^{\beta,j}(\vec{k})} \cdot \tilde{u}_{\beta,j}(\vec{k}) = 0 \quad (*)$$

$D_{\alpha,i}^{\beta,j}$  ist die sogenannte **dynamische Matrix**. Sie ist unabhängig von  $n$ . Das Gleichungssystem (\*) ist ein lineares homogenes Gleichungssystem der Ordnung  $3r$ . Für einen gegebenen Wellenzahlvektor  $\vec{k}$  erhält man damit auch  $3r$  Lösungen, sprich: Dispersionszweige der Gitterschwingungen. Die Dispersionsrelation erfüllt desweiteren die folgenden Eigenschaften:

- Translationsinvarianz für reziproke Gittervektoren:  $\omega(\vec{k} + \vec{G}) = \omega(\vec{k})$
- Symmetrie vor- und rücklaufender Wellen:  $\omega(-\vec{k}) = \omega(\vec{k})$

Analog zu den bereits betrachteten eindimensionalen Fällen ist es aufgrund dieser Eigenschaften auch hier ausreichend, die Dispersionsrelation nur in der ersten Brillouinzone zu betrachten.

### Beispiel 2.1 Kristallgitter mit einatomiger Basis

In diesem Fall haben wir drei akustische Zweige, davon einen longitudinalen Zweig (Abkürzung: LA) und zwei transversale (Abkürzung: TA). Optische Zweige kommen nicht vor.

### Beispiel 2.2 Kristallgitter mit $r = 1$ , also zwei oder mehreren Atomen in der Basis

Hier gibt es drei akustische Zweige, wiederum einmal LA und zweimal TA. Weiterhin gibt es aber  $3r - 3$  optische Zweige, bei denen die Basisatome gegeneinander schwingen. Wir betrachten zunächst den Fall  $r = 2$ . Es bleiben natürlich die drei akustischen Zweige, und wir haben 3 optische Zweige (einmal LO, zweimal TO). Als konkretes Beispiel betrachten wir Silizium. Hier sind für  $\vec{k} = 0$  die optischen Zweige entartet (das heißt:  $\omega_{LO} = \omega_{TO}$ ). Außerdem fallen die Kreisfrequenzen der longitudinalen Zweige am Rand der Brillouin-Zone zusammen ( $\omega_{LO} = \omega_{LA}$ ). Diese Entartungen treten zum Beispiel bei GaAs nicht auf. Merke: Entartungen resultieren immer aus Symmetrien in der Basis (also zum Beispiel aus mehreren gleichen Atomen in der Basis).

## Quantisierung

Ein Kristall mit  $N$  Elementarzellen und  $r$  Basisatomen enthält  $3rN$  harmonische Oszillatoren. Die Energie ist quantisiert:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar\omega$$

(Hierbei ist  $n$  natürlich die Quantenzahl, nicht der Index einer Elementarzelle.) Die **Phononen** sind nun Quasiteilchen mit der Energie  $\hbar\omega$  und dem (Quasi-)Impuls  $\hbar\vec{k}$ . Bei geringen Temperaturen lassen sich viele Moden nicht besetzen, sodass teilweise nur sehr wenige  $n$  zulässig sind. Daraus folgt zum Beispiel die Bose-Einstein-Verteilung für Bosonen, deren Herleitung kurz dargestellt werden soll. Hat man mögliche Zustände mit der Frequenz  $\omega$  und der Quantenzahl  $n$ , so ist deren Wahrscheinlichkeit als kanonisches Ensemble wie folgt verteilt:

$$P(n) = \frac{e^{-(n+1/2) \cdot \hbar\omega / (k_B T)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2) \cdot \hbar\omega / (k_B T)}}$$



Man kann statt  $n + 1/2$  auch  $n$  einsetzen, da sich die Term mit dem Faktor  $1/2$  wegekürzen. Nun ergibt sich der Mittelwert für die Quantenzahl  $n$  wie folgt:

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot P(n) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot e^{-n \cdot \hbar\omega / (k_B T)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \cdot \hbar\omega / (k_B T)}} \\ \bar{n} &= -\frac{d}{dx} \ln \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \cdot x} \right) \quad \text{mit} \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \\ \bar{n} &= -\frac{d}{dx} \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-x}} \right) = \frac{d}{dx} \ln (1 - e^{-x}) = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1}\end{aligned}$$




$$\boxed{\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}}$$

*Bose-Einstein-Verteilung*

Der Quasiimpuls  $\hbar\vec{k}$  unterscheidet sich teilweise deutlich von einem klassischen Impuls:

- Er ist nur bis auf Vielfache von  $\vec{G}$  definiert, so dass  $\hbar(\vec{k} + \vec{G})$  denselben Quasiimpuls darstellt.
- Der Quasiimpuls ist nicht der mechanische Impuls der schwingenden Atome. (Insbesondere verschwindet die Summe aller mechanischen Impulse im Kristall, da dieser sich sonst bewegte.)
- Bei Streuprozessen mit Photonen etc. bleibt der Quasiimpuls erhalten.

Mit dem Phonon sowie dem bereits bekannten Photon ist die Tür offen zum Zoo der Quasiteilchen:

Symbol	Name	Anregung
	Photon	elektromagnetisch
	Phonon	Gitterschwingung
	Plasmon	kollektive Elektronenschwingung
	Polaron	Elektron- und Gitterverzerrung
	Exziton	Polarisationswellen
	Polariton	Exiton- und Gitterverzerrungen
	Magnon	Magnetisierungswellen

## 2.1.4 Phononenspektroskopie

Das Ziel ist die Bestimmung der Dispersionsrelation für alle  $\vec{k}_{\text{ph}}$ , die in der Brillouinzone liegen. Der Index ph dient der Unterscheidung von den Größen  $\omega/\vec{k}$  der Strahlung.

## Erhaltungssätze bei Streuung

Neu ist hier, dass die Streuung an zeitlich veränderlichen Gittern stattfindet. Grundsätzlich betrachten wir aber weiterhin Huygenssche Streuer, und benutzen den Formfaktor:

$$f_j = -\frac{1}{e} \cdot \int d^3\vec{r} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \varrho(\vec{r})$$

Der Formfaktor ist analog zur Lauestreuung, allerdings nun mit zeitlich veränderlichen Ortsvektoren  $\vec{r}(t)$ . Wir nehmen an, die Basisatome seien punktförmig an den Orten  $\vec{r}_n(t)$ , wobei  $n$  der Index der Elementarzelle ist. Die gesamte Streuung aller Atome ist dann:

$$f_{\text{tot}} \sim \sum_n e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_n(t)}$$

Für die Amplitude der auslaufenden Welle gilt somit, wenn wir für die  $\vec{r}_n$  die Amplitude eines Phonons einsetzen:

$$A \sim e^{i\omega_0 t} \cdot \sum e^{i\vec{G} \cdot [\vec{r}_{0,n} + u_n(t)]}$$

Es ist  $\omega_0$  die Frequenz der einlaufenden Strahlung und  $\vec{r}_{0,n}$  die Gleichgewichtsposition der Atome. Weiterhin ist  $u_n(t)$  die Auslenkung der Atome durch Gitterschwingung. Für kleine Auslenkungen folgt durch Taylorentwicklung:

$$A \sim e^{i\omega_0 t} \cdot \sum e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_{0,n}} \cdot [1 + i\vec{G} \cdot u_n(t) + \dots]$$

In der Entwicklung entspricht der konstante Anteil der elastischen Laue-Bedingung, danach folgen inelastische Terme. Wenn wir weiterhin

$$\vec{u}_n(t) \sim \vec{u} \cdot e^{\pm i[\vec{k}_{\text{ph}} \cdot \vec{r}_0 - \omega_{\text{ph}}(\vec{k}) \cdot t]}$$

beachten, dann ergibt sich der inelastische Term erster Ordnung.

$$A_{\text{inel}} \sim \sum_n e^{i \cdot (\vec{G} \pm \vec{k}_{\text{ph}}) \cdot \vec{r}_{0,n}} \cdot i\vec{G} \cdot \vec{u} \cdot e^{-i \cdot [\omega_i \pm \omega_{\text{ph}}(\vec{k}_{\text{ph}})] \cdot t}$$

Der erste Exponentialterm ist der räumliche Term der ersten Ordnung, der zweite ist der zeitliche Term der ersten Ordnung. Der räumlichen Teil liefert nur dann einen Beitrag, wenn die Wellen konstruktiv interferieren. Dies kann man durch eine modifizierte Form der Laue-Bedingung ausdrücken:

$$\boxed{\vec{k}' - \vec{k} \pm \vec{k}_{\text{ph}} = \vec{G}}$$

*Erhaltungsgleichung für inelastische Streuung*

Durch Multiplikation mit  $\hbar$  ergibt sich der Erhaltungssatz des Quasi-Impulses. Dieser Erhaltungssatz folgt aus der Translationssymmetrie des Bravais-Gitters (siehe Noether-Theorem). Die Einschränkung der Translationssymmetrie auf die Basisvektoren des Bravais-Gitters führt zur Unbestimmtheit des reziproken Gittervektors  $\vec{G}$  im Erhaltungssatz.

Die Auswertung des zeitlichen Anteils ergibt die Forderung:

$$\omega' = \omega_0 \pm \omega_{\text{ph}}(\vec{k}_{\text{ph}})$$

Daraus folgt ein weiterer Erhaltungssatz:

$$\boxed{\hbar\omega' = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_{\text{ph}}(\vec{k}_{\text{ph}})}$$

*Energieerhaltung für inelastische Streuung*

Im Experiment sucht man nun Strahlung, die für  $\vec{k}_{\text{ph}}$  beide Erhaltungssätze erfüllt. Die Wellenlängen müssen in der Größenordnung der charakteristischen Abstände im Gitter liegen, also etwa zwischen 0,1 Å und 10 Å. In der Praxis verwendet man meist hochenergetische Photonen und thermische Neutronen. Für die Messung von Oberflächenstreuungseffekten kann man auch Helium-Atome verwenden.

## Streuung mit Licht. Brillouin-/Raman-Streuung

Wir betrachten Licht, also einfallende Wellenlängen  $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ , die sehr viel größer als die Gitterkonstante ist. Damit ist  $\vec{k}_L$  ungefähr ein Promille der Größe der ersten Brillouinzone, und die Photonenenergie  $\hbar \cdot \omega_L$  liegt im Bereich eines Elektronenvolts.

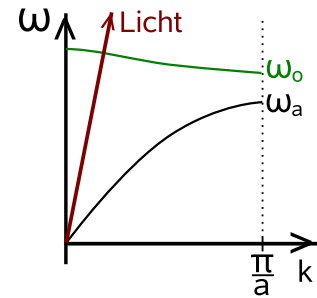
Mit Hilfe des Energie-Erhaltungssatzes sieht man, dass die Lichtenergie nahezu unverändert bleibt, genauso wie der Betrag des Wellenvektors. Das Plus in der Energieerhaltung kennzeichnet den Anti-Stokes-Fall, bei dem ein Phonon absorbiert wird. (Dieser Prozess ist von der Anwesenheit von Phononen abhängig und wird daher mit steigenden Temperaturen wahrscheinlicher.) Das Minus kennzeichnet den Stokes-Fall, bei dem ein Phonon emittiert wird.

Der Impuls-Erhaltungssatz liefert wiederum  $k'_L \approx k_L$ . Aus der Skizze entnimmt man, dass  $k_{\text{ph}} \in [0, 2k_L]$  liegen muss:

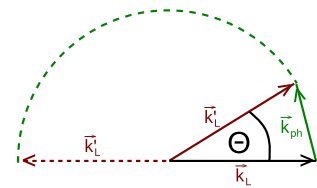
$$k_{\text{ph}} \approx 2 \cdot k_L \cdot \sin \frac{\Theta}{2}$$

Die Streuung mit akustischen Phononen heißt **Brillouin-Streuung**, während die mit optischen Phononen als **Raman-Streuung** bezeichnet wird.

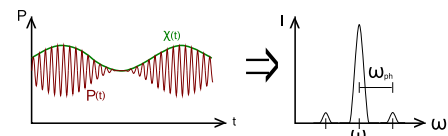
*Nebenbemerkung:* Eine übliche Beschreibung besagt, dass das Phonon den Suszeptibilitätstensor  $\hat{\chi}$  moduliert. Das einfallende Licht erzeugt eine Polarisation  $\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \hat{\chi} \cdot \vec{E}_0$ . Der Suszeptibilitätstensor enthält Informationen über die Symmetrie des Kristallgitters. Im allgemeinen Falle schwingt  $\hat{\chi}$  mit  $\omega_{\text{ph}}$ , was in der Polarisation eine Amplitudenmodulation verursacht, die wiederum in der ausgehenden Intensität zu zwei weiteren Frequenzanteilen  $\omega_0 \pm \omega_{\text{ph}}$  führt.



Vergleich Licht – Phononen



Phonon-Photon-Streuung

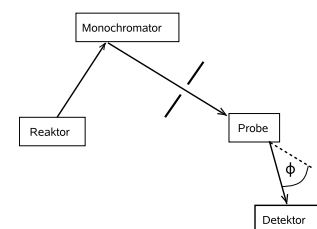


Polarisationsmodulation durch Gitterschwingung und daraus folgende Intensitätsverteilung des Lichtes

## 2.1.5 Neutronenstreuung

Der Vorteil bei dieser Streuung ist, dass die gesamte Brillouinzone abgetastet werden kann. Die Erhaltungsgleichungen ergeben hier ähnlich:

$$k_n \approx k_{\text{ph}} \quad \text{und} \quad E_n \approx \hbar \omega_{\text{ph}}$$



Aufbau

# Stichwortverzeichnis

## Sonderzeichen

8-N-Regel ..... 11

## A

adiabatische Näherung ..... 21  
akustischer Zweig ..... 23  
atomare Polarisierbarkeit ..... 13

## B

Born-Oppenheimer-Näherung ..... 21  
Bravais-Gitter ..... 5f  
Brillouin-Streuung ..... 27  
Brillouin-Zone ..... 9  
Burgers-Vektor ..... 19

## D

Debye-Scherrer-Methode ..... 15  
Diamantgitter ..... 6  
Dispersionsrelation ..... 21  
Drehkristall-Verfahren ..... 15  
dynamische Matrix ..... 24

## E

Eigendefekte ..... 17  
elektrische Leitfähigkeit ..... 12  
Elektronegativität ..... 12  
Elementarzelle ..... 5  
Ewald-Kugel ..... 15

## F

F-Zentrum ..... 19  
Farbzentrum ..... 19  
Fernordnung ..... 4  
Festkörper  
  amorpher Festkörper ..... 4  
  einkristalliner Festkörper ..... 4  
  nanokristalliner Festkörper ..... 4  
  polykristalliner Festkörper ..... 4  
Formfaktor ..... 17

## G

Gitterdefekt  
  Eigendefekt ..... 17

Frenkel-Defekt ..... 17  
Punktdefekt ..... 17  
Schottky-Defekt ..... 17  
Versetzung ..... 19  
Gitterstange ..... 15

## H

harmonische Näherung ..... 21

## K

Korngrenze ..... 20  
Kristallebene ..... 9  
Kristallgitter ..... 5  
  hexagonales Kristallgitter ..... 5  
  kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter ..... 6  
  kubisch-raumzentriertes Kristallgitter ..... 6  
  kubisches Kristallgitter ..... 5  
  monoklines Kristallgitter ..... 5  
  orthorhombisches Kristallgitter ..... 5  
  rhomboedrisches Kristallgitter ..... 5  
  tetragonales Kristallgitter ..... 5  
  trigonales Kristallgitter ..... 5  
  triklines Kristallgitter ..... 5  
Kristallsymmetrie ..... 7

## L

Laue-Methode ..... 15

## M

Madelungkonstante ..... 11  
mathematisches Gitter ..... 5  
Miller-Indizes ..... 9

## N

nichtprimitive Elementarzelle ..... 5

## O

Oktettregel ..... 11  
optischer Zweig ..... 23  
Ordnung ..... 4

## P

Pauli-Abstoßung ..... 11, 13

Phonon .....	21, 24
physikalische Basis .....	5f
primitive Beschreibung .....	5
primitive Transformation .....	5
Punktgruppe .....	7

**R**

Raman-Streuung .....	27
Raumgruppe .....	7
Reziprokes Gitter .....	8
reziprokes Gitter .....	8

**S**

Strukturfaktor .....	16
----------------------	----

**U**

Übergangsmetall .....	12
-----------------------	----

**V**

Versetzung	
reale Versetzung .....	19
Schraubenversetzung .....	19
Stufenversetzung .....	19
Versetzungslinie .....	19

**W**

Wigner-Seitz-Zelle .....	5
--------------------------	---

**Z**

Zinkblende .....	7
------------------	---