

Festkörperphysik

Prof. Dr. Thomas Michely Oliver Filla

Sommersemester 2023

Contents

1	Disclaimer	4
2	Organisatorisches	4
3	Softwareempfehlung	4
4	1. Strukturen von Festkörpern	4
4.1	1.1 Bravaisgitter	4
4.1.1	Bravaisgitter	5
4.1.2	Kristallstruktur	5
4.1.2.1	Gitter einer Kristallstruktur	5
4.1.2.2	Basis einer Kristallstruktur	5
4.1.3	Die primitive Einheitszelle	5
4.1.4	Die konventionelle Einheitszelle	6
4.1.5	Die Wigner-Seitz-Zelle	6
4.1.6	Die Koordinationszahl	6
4.2	1.2 Einfache Kristallstrukturen	6
4.2.1	Packungsdichte	6
4.2.2	simple cubic (<i>sc</i>)	6
4.2.3	body centered cubic (<i>bcc</i>)	7
4.2.4	face centered cubic (<i>fcc</i>)	7
4.2.5	hexagonal closed packed	7
4.2.6	Nichtmetalle	8
4.2.7	Ionenkristalle	8
4.3	1.3 Direkte atomar aufgelöste Abbildung von Festkörpern	8
4.3.1	Transmissionselektronenmikroskop	8
4.3.2	Rastertunnelmikroskop	9
4.3.3	Rasterkraftmikroskop	9
4.3.4	Feldionenmikroskop	9
4.4	1.4 Klassifikation der Gitter und Kristallsymmetrien	9
5	2. Defekte in Kristallen	10
5.1	2.1 Punktdefekte	10
5.1.1	Leerstellen	10
5.1.1.1	Temperaturabhängigkeit	11
5.1.2	Wachsen und Schrumpfen von Kristallen	11

5.1.3	Leitfähigkeit	11
5.1.4	Zwischengitteratome	12
5.1.5	Fremdatome	12
5.2	2.2 Versetzungen	12
5.2.1	Kaltverfestigung	12
5.2.2	Problem der kritischen Schubspannung	12
5.2.3	Plastische Verformung	13
5.2.4	Stufenversetzung	13
5.2.5	Burgers Vektor	13
5.2.6	Schraubenversetzung	13
5.2.7	Allgemeine Versetzung	14
5.2.8	Elastische Energien einer Versetzung	14
5.2.9	Versetzungsquellen	14
5.2.10	Stapelfehler	14
5.3	2.3 Planare Defekte	14
6	3. Beugung	14
6.1	3.1 Das reziproke Gitter	14
6.1.1	Das reziproke Gitter	15
6.1.2	Brillouinzone (BZ)	15
6.1.3	Netzebene	16
6.1.3.1	Netzebenenschar	16
6.1.3.2	Klassifizierung von Netzebenenscharen	16
6.1.4	Millersche Indizes	16
6.1.5	Notation von Ebenen	16
6.2	3.2 Die Beugungsbedingungen	17
6.2.1	Beugungsbedingung nach Laue	17
6.2.1.1	Bragg-Ebenen	17
6.2.2	Evald-Konstruktion	17
6.2.3	Beugungsbedingung nach Bragg	18
6.2.3.1	Herleitung der Bragg-Bedingung aus der Laue-Bedingung	18
6.3	3.3 Strukturfaktor und Atomformfaktor	18
6.3.1	Strukturfaktor	18
6.3.2	Streuintensität	19
6.3.3	Atomformfaktor	19
6.3.3.1	Beispiel	20
6.3.4	Debye-Waller-Faktor	20
6.4	3.4 Experimentelle Beugungsverfahren	20
6.4.1	Laue-Verfahren	20
6.4.2	Drehkristallverfahren	20
6.4.3	Debye-Scherrer-Verfahren	21
6.4.4	Synchrotronstrahlung	21
6.4.5	Teilchenstrahlen	21
7	4. Bindungen in Kristallen	21
7.1	4.1 Einleitung	22
7.1.1	Bindungsenergie / Kohäsivenergie	22
7.1.2	Gleichgewichtsgitterkonstante	22
7.1.3	Mischbindungen	22

7.2	Van-der-Waals-Bindung	22
7.2.1	Van-der-Waals-Materialien	23
7.2.2	Lithium-Ionen-Akku	23
7.2.3	Gleichgewichtsgitterkonstante	23
7.2.4	QM Nullpunktsschwingungen	23
7.3	Paulirepulsion	24
7.4	Lennard-Jones-Potential	24
7.4.1	Gittersummen	24
7.5	Born-Meyer-Potential	24
7.6	Ionische Bindung	25
7.6.1	Bindungsenergie	25
7.6.1.1	Coulombpotential	25
7.6.1.2	Coulombenergie	25
7.6.2	Madelungskonstante	26
7.6.2.1	Beispiel: 1D-Kristalle	26
7.6.3	Gleichgewichtsgitterkonstante	26
7.6.3.1	Gültigkeitsintervalle für Kristallstrukturen	26
7.6.4	Born-Haber-Kreisprozess	27
7.6.5	Kovalente Bindung	27
7.6.5.1	Wasserstoff	27
7.6.5.2	magnetsche Ordnung	27
7.6.6	Metallbindung	28
7.6.7	Wasserstoffbrückenbindung	28
8	5. Gitterschwingungen	28
8.0.1	Adiabatische Approximation	28
8.0.2	Harmonische Approximation	29
8.1	5.2 Klassische Theorie der eindimensionalen Kette	29
8.1.1	Dispersionsrelation	29
8.1.2	Beschränkungen von k und ω	30
8.1.3	Schallgeschwindigkeit	30
8.1.4	Eindimensionale Kette mit zwei Basisatomen	31
8.1.4.1	Beweis	31
8.2	5.3 Klassische Theorie im dreidimensionalen Fall	31
8.3	5.3 Randbedingungen	32
8.3.1	Born-von-Karman-Randbedingungen	32
8.3.1.1	Dreidimensionaler Fall	32
8.3.2	Zustandsdichte	33
8.4	5.5 Quantisierung der Gitterschwingung	33
8.4.1	Theorie der kleinen Schwingungen	33
8.4.2	Energie	33
8.4.3	Phononen	34
8.4.3.1	Translationsinvarianz	34
8.4.3.2	Stoßprozesse	34
8.5	5.6 Messung der Phononendispersionsrelation	34
8.5.1	Energiesatz	34
8.5.2	Kristallimpulssatz	34
8.5.3	Sondenstrahlung	35
8.5.4	3-Achsen-Spektrometer	35

8.5.5	Raman-Strahlung und Brillouin-Strahlung und Rayleigh-Strahlung	35
9	6. Thermische Eigenschaften des Kristallgitters	36
9.1	Wärmekapazität	36
9.1.1	Wärmekapazität	36
9.1.1.1	Beitrag der freien Elektronen bei Metallen	36
9.1.2	Dulong-Petit-Gesetz	36
9.1.3	Bose-Einstein-Verteilung	37
9.1.4	Zustandsdichte	37
9.1.5	Debye-Näherung	38
9.1.6	Debye'sches T^3 -Gesetz	38
9.1.7	Einstein-Näherung	38
9.2	6.2 Anharmonische Näherung	39
9.2.1	Anharmonische Näherung	39
9.2.2	Längenausdehnung	39
9.2.3	Wärmeleitfähigkeit	39
9.2.4	Freies Elektronengas	39
9.2.5	Zustandsdichte	40
9.2.6	Fermi-Dirac-Verteilung	40
9.2.7	Chemisches Potential	40
9.2.8	Aufweichung der Fermikante	40
10	Literatur	41

1 Disclaimer

Dies ist eine *inoffizielle* Mitschrift aus der Vorlesung zur Festkörperphysik von Prof. Dr. Thomas Michely. Ich habe Prof. Michely's Erlaubnis, dies zu publizieren. Dies bedeutet jedoch nicht, dass irgendjemand Korrektur gelesen hätte. Fehler, Ungenauigkeiten etc. sind demnach zu erwarten und mir zuzuschreiben.

2 Organisatorisches

- Klausur: 1.8.23 8:00 Uhr
- Nachklausur 12.9.23 8:00 Uhr

Die Bestehensquote für der Teilnehmer, die max. 2x in der Übung gefehlt haben, wird auf 75% festgelegt.

3 Softwareempfehlung

Zum Visualisieren von Kristallstrukturen und Kristalleigenschaften wird das Programm VESTA empfohlen.

4 1. Strukturen von Festkörpern

4.1 1.1 Bravaisgitter

4.1.1 Bravaisgitter

Nicht alle Gitter sind für die Beschreibung von Festkörpern sinnvoll. Deswegen gibt es die Gruppe der Bravaisgitter.

Ein Bravaisgitter ist definiert als eine sich unendliche erstreckende Anordnung von Punkten, die von jedem dieser Punkte aus exakt gleich aussieht.

Bravaisgitter besteht aus der Menge der Punkte mit Positionsvektoren \vec{R} , die durch ganzzahlige Linearkombinationen der *primitiven Translationen* \vec{a}_i gebildet werden. Es dürfen dabei nicht alle primitiven Translationen \vec{a}_i in einer Ebene liegen. Dies ist eine äquivalent zur erstgenannten Definition.

$$\left\{ \vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \in \mathbb{R}^3 \left| n_i \in \mathbb{Z} \wedge \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \neq 0 \right. \right\}$$

Die primitiven Translationen sind eine mathematische Basis des Vektorraums der Ortsvektoren \vec{R} des Bravaisgitters, sie sind nicht eindeutig festgelegt. Im Allgemeinen bilden sie jedoch keine orthogonale Basis.

4.1.2 Kristallstruktur

Eine Kristallstruktur besteht aus einem mathematischen *Gitter* Bravaisgitter und einer physikalischen/chemischen *Basis*.

4.1.2.1 Gitter einer Kristallstruktur Das Gitter einer Kristallstruktur ist ein mathematisches Punktgitter. An jedem Gitterpunkt ist eine Basis zu finden.

4.1.2.2 Basis einer Kristallstruktur Die Basis ist eine physikalische oder chemische Struktur, die an jedem Gitterpunkt zu finden ist.

Eine einatomige Basis besteht aus einem einzelnen Atom. Eine Basis kann aber auch aus komplexen Strukturen bestehen.

4.1.3 Die primitive Einheitszelle

Wenn eine Zelle bei jeder möglichen Verschiebung um \vec{R} den gesamten Raum ohne Lücke und ohne Überlapp erfüllt, wird sie *primitive Einheitszelle* genannt. Sie hat ein festes Volumen V_e .

Wie auch die primitiven Translationen ist die primitive Einheitszelle nicht eindeutig definiert. Jede primitive Einheitszelle enthält exakt einen Gitterpunkt, da es ansonsten Translationen gäbe, die Lücken oder Überlapp erzeugen würden.

Eine offensichtliche Wahl ist die Menge $\{\vec{r} = \sum_{i=1}^3 x_i \vec{a}_i | x_i \in [0, 1]\}$. Dies beschreibt ein *Parallelepiped* mit dem Volumen $V_e = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$. Allerdings kann man die Gitterstruktur, beispielsweise Symmetrien, im Allgemeinen nicht aus der primitiven Einheitszelle schließen.

Zwei gängige Lösungen für das Problem sind, entweder eine *konventionelle Einheitszelle* oder eine *Wigner-Seitz-Zelle* zu betrachten.

4.1.4 Die konventionelle Einheitszelle

Eine konventionelle Einheitszelle ist eine nicht-primitive Einheitszelle, die den Raum bereits mit einer Teilmenge des Gitters erfüllt. An ihr kann man die Gittersymmetrie sehen.

4.1.5 Die Wigner-Seitz-Zelle

Die Wigner-Seitz-Zelle ist die Menge aller Punkte, die näher an einem Gitterpunkt liegen als an allen anderen Gitterpunkten liegen. Sie beschreibt die Umgebung eines Gitterpunktes und ist eine primitive Zelle.

Daher erfüllt sie wie die primitive Einheitszelle den Raum ohne Lücke und ohne Überlapp. Durch ihre Konstruktion repräsentiert sie die volle Symmetrie des Gitters.

Im zweidimensionalen Raum wird sie konstruiert, indem die Mittelsenkrechten zwischen benachbarten Gitterpunkten eintragen, im dreidimensionalen Raum muss man entsprechende Flächen eintragen. Das auf diese Weise eingeschlossene Volumen ergibt die Wigner-Seitz-Zelle. Das Volumen ist identisch mit dem Volumen der primitiven Einheitszelle und kann daher aus dem Spatprodukt der primitiven Translationen \vec{a}_i berechnet werden.

Im Allgemeinen ist das Pendant im reziproken Raum, die Brillouin-Zone, wichtiger als die Wigner-Seitz-Zelle selbst.

4.1.6 Die Koordinationszahl

Die Koordinationszahl ist der Bruchteil des Raumes, der von identischen, sich berührenden Kugeln auf den Gitterpunkten ausgefüllt wird.¹ Man zählt sie, indem man die nächsten Nachbarn der *selben* Atomsorte zählt.

4.2 1.2 Einfache Kristallstrukturen

4.2.1 Packungsdichte

Die meisten Metalle kristallisieren so, dass sie eine hohe Packungsdichte P erreichen. Es bringt das genutzte Volumen in ein Verhältnis zu dem freien Volumen.

4.2.2 simple cubic (sc)

Bei einem sc-Gitter liegt immer ein Gitterpunkt an jeder Ecke eines gedachten Würfels.

- einfache kubische Gitterstruktur
- nur Polonium kristallisiert in dieser Gitterstruktur.
- $P_{sc} \approx 0.54$
- Koordinationszahl 6

¹(Gross and Marx 2012, 27)

- primitive Translationen \vec{a}_i zeigen von einer Würfecke auf benachbarte Würfecken

$$\vec{a}_1 = a \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \vec{a}_2 = a \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \vec{a}_3 = a \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

4.2.3 body centered cubic (bcc)

Bei einem bcc-Gitter liegt immer ein Gitterpunkt an jeder Ecke eines gedachten Würfels, zudem liegt ein Gitterpunkt im Zentrum ebendieses Würfels.

- 17 Metalle
 - u.a. Eisen, Alkalimetalle
- $P_{\text{bcc}} \approx 0.68$
- Koordinationszahl 8
- primitive Translationen \vec{a}_i zeigen von einer Würfecke auf benachbarte Körperzentrierte Punkte

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \wedge \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \wedge \vec{a}_3 = \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

- konventionelle Einheitszelle ist kubisch (*sc*), mit zweiatomiger Basis
- Vektoren $\vec{d}_1 = a/2(0, 0, 0)^T$ und $\vec{d}_2 = a/2(1, 1, 1)^T$

4.2.4 face centered cubic (fcc)

Bei einem fcc-Gitter liegt immer ein Gitterpunkt an jeder Ecke eines gedachten Würfels, zudem liegt je ein Gitterpunkt im Zentrum der Würfeloberflächen.

- 24 Metalle
- $P_{\text{fcc}} \approx 0.74$
- Dichtestmögliche Kugelpackung
 - Vermutung von Kepler, Beweis 2017
- 3 verschiedene “Schichten”: Stapelfolge A, B, C, A, B, C
- Koordinationszahl 12: 6 Würfecken und 6 Flächenzentrierte Punkte
- primitive Translationen \vec{a}_i zeigen von einer Würfecke auf benachbarte Flächenzentrierte Punkte

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \wedge \vec{a}_3 = \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

4.2.5 hexagonal closed packed

Auf jeder Ebene sind die Kugeln hexagonal angeordnet. Anders als bei dem fcc-Gitter gibt es hier nur zwei verschiedene Schichten. Die Stapelfolge ist A, B, A, B und unterscheidet sich von der des fcc-Gitters.

- 36 Metalle

- $P_{\text{hcp}} \approx 0.74$
- Ähnlich zu fcc
- nur 2 verschiedene "Schichten": Stapelfolge A,B,A,B
- Kugeln sind in jeder Ebene hexagonal angeordnet
- 2-atomige Basis
 - $\vec{d}_1 = a/2(0, 0, 0)^T$ und $\vec{d}_2 = a/3(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) + \vec{a}/2$

Es gibt auch *double hexagonal closed packed (dhcp)*.

4.2.6 Nichtmetalle

Hier werden die Kristallstruktur durch die Orbitale der Atome/Modeküle bestimmt. Die Packungsdichte ist hier nicht entscheidend, sondern der Überlapp der Orbitale. *Kovalente Bindung*

Beispiel: Kohlenstoff * 3 sp^2 -Orbitale: stabile Schichten, z.B. Graphit, Graphen * 1 Orbital ist noch frei, für van-der-Waals-Bindungen * 4 sp^3 -Orbitale: stabil in alle Richtungen, z.B. Diamant * $P_{\text{Diamant}} \approx 0.34$ * fcc-Gitter mit 2-atomiger Basis * $\vec{d}_1 = a/2(0, 0, 0)^T$ und $\vec{d}_2 = a/4(1, 1, 1)^T$ * als sc betrachtet eine 4-atomige basis * Auch Silizium und Germanium kristallisieren in der Diamantstruktur

4.2.7 Ionenkristalle

Zwei Ionensorten, jeweils in Edelgaskonfiguration. Hierbei wird wieder die Packungsdichte bei verschiedenen Ionenradien maximiert.

- NaCl: fcc mit 2-Atomiger Basis (je 1 Na und 1 Cl)
 - $\vec{d}_1 = a/2(0, 0, 0)^T$ und $\vec{d}_2 = a/2(1, 0, 0)^T$
- Cäsiumchlorid: bcc mit 2-Atomiger Basis, da der Unterschied zwischen den Ionenradien deutlich grösser ist
 - $\vec{d}_1 = a/2(0, 0, 0)^T$ und $\vec{d}_2 = a/2(1, 1, 1)^T$
- Zinkblendestruktur: fcc mit 2-Atomiger Basis
 - $\vec{d}_1 = a/2(0, 0, 0)^T$ und $\vec{d}_2 = a/4(1, 1, 1)^T$

4.3 1.3 Direkte atomar aufgelöste Abbildung von Festkörpern

4.3.1 Transmissionselektronenmikroskop

Ein hochenergetischer Elektronenstrahl, der ähnlich wie Licht unterschiedlich fokussiert werden kann, schießt auf eine dünne Probe ($< 10\text{nm}$). Dadurch wird ein Bild auf einem Schirm ein Bild erzeugt. Je nach Einstellung kann man ein Beugungsbild oder ein Realraumbild / Ortsraumbild erzeugen. Dies nennt man Transmissionselektronenmikroskop (TEM).

Bei einer Energie von ca 100keV erhält man eine Wellenlänge von $\lambda_e \approx 4 \cdot 10^{-12}\text{m}$

$$\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{4}{\sqrt{2m_e E}}$$

Der Streuwinkel α ist wegen sphärischer Aberration geladener Teilchen sehr klein. Die Auflösung $\approx \frac{\lambda_e}{\sin(\alpha)}$ ist dafür sehr gering.

Durch aberrationskorrigierte Transmissionselektronenmikroskopen kann man inzwischen Wellenlängen von unter 0.8\AA erzeugen. Damit kann man einzelne Atome messen und z.B. "falsche" Atomsorten im Gitter detektieren.

4.3.2 Rastertunnelmikroskop

Das Rastertunnelmikroskop (STM) basiert auf dem Tunneleffekt der Quantenmechanik. Über einen Piezoröhrchen kriegt man einen sehr feinen Sensor, der Oberfläche misst. Die angelegte Spannung erzeugt eine Energie eV , die kleiner als die Austrittsenergie Φ der gebunden Elektronen ist.

Das STM kann nur leitende Materialien messen. Das Rasterkraftmikroskop ist eine Weiterentwicklung, die auch nichtleitende Materialien messen kann.

4.3.3 Rasterkraftmikroskop

Das Rasterkraftmikroskop (AFM) misst die wirkende Kraft und kann - anders als das Rastertunnelmikroskop - auch nichtleitende Materialien an der Oberfläche vermessen.

4.3.4 Feldionenmikroskop

Ein Feldionenmikroskop (FIM) ionisiert ein Gas an der Spitze über der Messprobe.

4.4 1.4 Klassifikation der Gitter und Kristallsymmetrien

Satz: Jede Symmetrioperation an einem Bravaisgitter kann in zwei aufeinanderfolgende Operationen zerlegt werden: 1. Translation: Translationsgruppe 2. Operationen, die mindestens *einen* Punkt unverändert lassen: Punktgruppe 1. Drehung um 1, 2, 3, 4, 6-zählige Achsen: (c_n) oder $n \in \{1, 2, 3, 4, 6\}$ 2. Inversion $\vec{r} \mapsto -\vec{r}$: (I) oder $\bar{1}$ 3. Spiegelung an einer Ebene (σ) oder m 4. Drehinversion: Erst Drehung, dann Inversion: [keine Notation] bzw \bar{n} 5. Drehspiegelung: Erst Drehung, dann Spiegelung \perp Drehachse (s_n) bzw [keine Notation]

Die *Raumgruppe* ist die Vereinigung von Translations- und Punktgruppe.

Hier gibt zwei Notationen. Die oben erstgenannte ist die *Schönfliess-Notation*, das zweitgenannte die *internationale Notation*. Drehinversion und Drehspiegelung sind jeweils nur in einer der Notationen enthalten.

Beispiele: $*\bar{1} = s_2$: Drehung um 2π + Inversion = Drehung um π + Spiegelung $*\bar{2} = m$: Drehung um π + Inversion = Spiegelung an Ebene $*\bar{6} = \frac{3}{m}$: Drehung um $\frac{\pi}{3}$ + Inversion = Drehung um $\frac{2\pi}{3}$ + Spiegelung

- Für Bravaisgitter gibt es 7 Punktgruppen, die *Kristallsysteme*, insgesamt gibt es 14 Bravaisgitter.
 1. kubisch: P, I, F
 2. tetragonal: P, I
 3. rhombisch: P, I, F, C
 4. monoklin: P, C
 5. triklin: P
 6. hexagonal: P

7. rhomboedrisch: P

Bedeutungen:

- P: primitiv
- I: raumzentriert
- F: flächenzentriert
- C: basiszentriert
- Eselsbrücke: “Katermut”: kubisch, tetragonal, rhombisch, monoklin, triklin
- fcc & bcc: Sind Spezialfälle des tetragonalen Gitters (bct)

Heftet man an diese Gruppen eine nicht-spärliche Basis, verändert das die Symmetrie. Es gibt dann 32 kristallographische Punktgruppen und 230 kristallographische Raumgruppen. Hier treten auch Translationen auf, die keine Gittervektoren sind. Solche Symmetrieoperationen können z.B. eine Schraubenachse oder eine Gleitspiegelebene sein.

5 2. Defekte in Kristallen

- Punktdefekte
- Liniendefekte
- planare Defekte (werden hier nicht weiter betrachtet)

Im thermodynamischen Gleichgewicht kann es bei endlichen Temperaturen keine defektfreien Kristalle geben!

5.1 2.1 Punktdefekte

Bei künstlich erstellen Kristallen kann man technisch planare Defekte verhindern, sogar (größtenteils) Liniendefekte. Punktdefekte kann man jedoch nicht verhindern.

Zwischengitteratome und Leerstellen kann man auch athermisch durch Beschuss mit energiereichen Teilchen erzeugen.

5.1.1 Leerstellen

Die Kristallstruktur legt fest, wo in einem Kristall Atome sitzen sollten. Es kann sein, dass einzelne dieser Positionen nicht besetzt sind, dies nennt man Leerstellen. Es kann andererseits aber auch sein, dass an zusätzlichen Positionen Atome eingefügt sind, diese nennt man Zwischengitteratome.

Ein Schottky-Defekt ist ein fehlendes Atom im Gitter, ein Gitterpunkt ist unbesetzt.

Seien der Druck p und die Temperatur T konstant, dann wird das Gibbs-Potential $G = U - TS + pV$ ist im Gleichgewicht minimal. U beschreibt die Energie pro Leerstelle, S die Entropie. Der Term $-TS$ zeigt, dass Leerstellen die Konfigurationsentropie S_{konf} erhöhen: Man hat deutlich mehr mögliche Mikrozustände, wenn es Lücken gibt.

Typischerweise hat eine Leerstelle eine Energie $\varepsilon_0 \approx 1\text{eV}$, Bindungsenergien liegen bei ca $1\text{eV} - 5\text{eV}$.

5.1.1.1 Temperaturabhängigkeit Der Kristall habe das Volumen $V = (n+N)v_0$ mit n Leerstellen und N Atomen. Die Entropie ist aus einer thermischen Komponente S_{therm} und einer Konfigurationskomponente S_{konf} zusammengesetzt.

$$\begin{aligned}
 S &= S_{\text{therm}} + S_{\text{konf}} \\
 &= S_0 + n\sigma_{\text{therm}} + k_B \binom{N+n}{n} \\
 G(n) &= U_0 + n\varepsilon_0 - TS + p(n+N)v_0 \\
 \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial n} &= \varepsilon_0 - T\sigma_{\text{therm}} - k_B T \ln \frac{N}{n} + pv_0 \stackrel{!}{=} 0 \\
 \Rightarrow \frac{n}{N} &= \exp\left[-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right] \cdot \exp\left[\frac{\sigma_{\text{therm}}}{k_B}\right]
 \end{aligned}$$

Daher hat $\frac{n}{N}$ starke T -Abhängigkeit. Sei $T = 1160\text{K} \approx 0.1\text{eV} \cdot \frac{1}{k_B}$, dann ist $\frac{n}{N} = 10 \cdot e^{-10} \approx 4.5 \cdot 10^{-4}$, d.h. jeder 2000te Platz ist leer.

Durch diese Temperaturabhängigkeit wachsen bzw. schrumpfen Kristalle bei Temperaturänderung.

5.1.2 Wachsen und Schrumpfen von Kristallen

Die Struktur von Kristallen wächst und schrumpft bei Temperaturänderung ΔT . Dies hat nichts mit der Längenausdehnung bei ΔT zu tun. In diesem Fall ändert sich der Abstand zwischen den Atomen, aber es gibt keine strukturellen Änderungen.

Ursache hierfür ist die Temperaturabhängigkeit der Leerstellenkonzentration.

Bei Temperaturerhöhung können neue Leerstellen eingebaut werden und der Kristall wächst, bei Absenkung der Temperatur wandern die Leerstellen an den Rand und der Kristall schrumpft.

Zur Erklärung dieses Phänomens ist es wichtig, dass das Gibbs-Potential minimiert wird, die Minimierung der inneren Energie erklärt das Phänomen nicht.

Hüpf Frequenz: $\nu = \nu_0 \exp\left[-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}\right]$

B-Praktikum: Versuch Cu₃Au. Zur Erklärung ist es wichtig, dass G minimiert wird, nicht nur U .

5.1.3 Leitfähigkeit

Bei Ionenkristallen wird die Leitfähigkeit größtenteils durch die Anzahl der Leerstellen bestimmt. Dadurch gibt es eine *Atommobilität* und der Ionenkristall kann Elektrizität leiten.

Bei praktisch allen anderen Kristallsorten, insbesondere bei Metallen, ist *Elektronenmobilität* für die Leitfähigkeit verantwortlich.

5.1.4 Zwischengitteratome

Die Kristallstruktur legt fest, wo in einem Kristall Atome sitzen sollten. Es kann sein, dass einzelne dieser Positionen nicht besetzt sind, dies nennt man Leerstellen. Es kann andererseits aber auch sein, dass an zusätzlichen Positionen Atome eingefügt sind, diese nennt man Zwischengitteratome (ZGA).

ZGA führen zu einer großen Gitterverzerrung und damit zu einer hohen Energie $\varepsilon_0 \approx 3\text{eV}$ für diesen Defekt. Daher sind die Konzentrationen von Zwischengitteratomen deutlich geringer als die von Leerstellen ($n_{\text{ZGA}} \ll n_{\text{Leer}}$).

Auch kleine Fremdatome können ZGA sein.

5.1.5 Fremdatome

Die Kristallstruktur legt fest, welche Atome an welcher Position sein sollten. Es kommt vor, dass ein falsches Atom eingefügt wurde. Dies ist ein Punktdefekt.

Diese Fremdatome können *substitutionell* sein, d.h. sie substituieren ein Atom an einem regulären Gitterplatz. Alternativ sind sie *intersubstitutionell*, d.h. es sind Zwischengitteratome. Dies funktioniert nur, wenn die Fremdatome klein sind.

Fremdatome können Versetzungsquellen sein.

5.2 2.2 Versetzungen

Versetzungen sind Defekte, bei denen eine Gitterstörung längs einer Linie auftritt.

- Stufenversetzung
- Schraubenversetzung
- Versetzungsquellen

Die Energie, um eine Versetzung zu erzeugen, ist größer als die Bindungsenergie eines Atoms, aber in einer ähnlichen Größenordnung.

5.2.1 Kaltverfestigung

Experiment: Verbiegung von Kupfer 1. Hartes Kupfer: hat viele Versetzungen 2. weiches Kupfer: hat kaum Versetzungen 3. wiederholtes Biegen: weiches Kupfer wird hart 4. Bruch

Wird ein weiches Material mit wenigen Versetzungen verformt, entstehen üblicherweise neue Versetzungen. Die Versetzungslinien "verhaken" sich und machen Verformungen schwierig bis unmöglich. Auf Dauer wird das Material spröde und es bricht. Diesen Prozess nennt man Kaltverfestigung (eng. *work hardening*). Dabei wird ein weiches Material durch plastische Verformung fest.

Metalle sind *duktil*, also formbar; Keramiken sind *spröde*.

5.2.2 Problem der kritischen Schubspannung

Dieses Modell ist **falsch**, es stimmt mit keinen Messwerten überein!

Verschiebe zwei Schichten eines Kristalls. Fläche A , Kraft F , Scherspannung/Schubspannung $\sigma = \frac{F}{A}$, Scherwinkel ε , Schermodul/Schubmodul G , Auslenkung x , Gitterkonstante a : Es gilt $\sigma(\varepsilon) = G \cdot \varepsilon \approx \sigma(x) = G \cdot \frac{x}{a}$, Näherung

des Winkels, ε klein ist. Wenn die Scherung die eine Schicht um $\frac{a}{2}$ verschoben hat, ist an dieser Stelle die Scherspannung $\sigma = 0$.

σ_{\max} bei $\frac{a}{4}$, $\Rightarrow \sigma_{\max}(x = \frac{a}{4}) = \frac{G}{4}$. Alternativ: Die Scherspannung verläuft Sinusartig mit einer Wellenlänge a : $\sigma(x) = \frac{G}{2\pi} \sin 2\pi \frac{x}{a}$. Dies ist allerdings weniger physikalisch, dies liefert $\sigma_{\max} = \frac{G}{2\pi}$.

Die kritische Schubspannung heißt σ_c .

5.2.3 Plastische Verformung

Durch Kraft wird ein Stoff verformt. Auch ohne weitere Kraft bleibt diese neue Form erhalten, im Gegensatz zu Elastischer Verformung.

Durch Gleiten scheren dichtgepackte Kristallebenen aneinander ab. Auf einem Bild sieht dies ähnlich wie ein Röntgenbild eines Knochenbruchs aus.

Beim Scheren des Kristalls wird nicht die kompletten Scherebene, sondern nur die Linie der Versetzung verschoben. Diese kann aus dem Kristall herausgeschoben werden. Dadurch entsteht plastische Verformung.

Die Gleitebenen sind senkrecht zur den Versetzungslinien, daher gibt es spezielle Scherlinien, an denen der Kristall gesichert werden kann. Dies geht nicht in alle Richtungen, sondern nur parallel zum Burgers-Vektor \vec{b} .

5.2.4 Stufenversetzung

Operative Definition: 1. Schneide mit einem "magischen" Volterra-Messer entlang einer Kristallebene auf. 2. Schiebe eine der getrennten Volumina um eine Gitterlänge \vec{b} . Dort, wo geschnitten wurde, wird der Kristall um eine Ebene verschoben, sodass dort eine überflüssige Ebene entsteht. 3. Setze Kristall wieder zusammen 4. relaxiere zu minimaler Energie.

Dadurch ist eine Versetzungslinie entstanden: Eine Ebene des Kristallgitters endet an dem Punkt, wo beide Ebenen getrennt waren.

5.2.5 Burgers Vektor

Der *Burgers Vektor*² \vec{b} ist der Schließungswinkel beim Umlauf um die Versetzung.

Bei einer Stufenversetzung ist \vec{b} immer senkrecht zur Gleitebene, bei einer Schraubenversetzung parallel zur Gleitebene.

Eine Versetzungslinie lässt sich parallel zum Burgersvektor verschieben. Steht dieser Vektor senkrecht zur Versetzungslinie, so lässt diese sich nicht verschieben. Man spricht dann von *sesshaften Versetzungen*.

5.2.6 Schraubenversetzung

\vec{b} ist \parallel zur Gleitebene.

²Benannt nach einem Niederländischen Wissenschaftler.

5.2.7 Allgemeine Versetzung

Operative Definition: 1. Schneide mit einem “magischen” Volterra-Messer. 2. Schiebe eine der getrennten Volumina um eine Gitterlänge \vec{b} . Dort, wo geschnitten wurde, wird der Kristall um eine Ebene verschoben, sodass dort eine überflüssige Ebene entsteht. \vec{b} ist der Burgersvektor. 3. Setze den Kristall wieder zusammen. 4. Relaxiere den Kristall durch leichte Schwingungen, sodass die Bindungsenergien wieder minimiert werden.

Verschiebung können nur in der Größe des Burgers-Vektors erfolgen (“gequantelt” in b), da die Gitterstruktur erhalten bleiben muss. Arbeit $W = A \cdot \sigma \cdot$

$$\underbrace{\frac{2\pi r b}{A} b}_{\text{mittlere Verformung}} = 2\pi r b^2 \sigma.$$

Es gibt auch *sesshafte Versetzungen*, bei denen $\vec{b} \perp$ auf einer Versetzung steht. Sie lassen sich nicht verschieben.

5.2.8 Elastische Energien einer Versetzung

Bsp: Zylinderschale mit Scherungswinkel $\frac{b}{2\pi r}$. Die elastische Energiedichte ist $\frac{1}{2}G\varepsilon^2$. Dann ist die elastische Energiedichte der Zylinderschale $dU_{\text{el}} = \frac{Gb^2 L}{4\pi r} dr$ und die Elastische Energie $U_{\text{el}} = \int_{r_0}^{R_0} dU_{\text{el}} = \frac{Gb^2 L}{4\pi} \ln \frac{R_0}{r_0} \propto b^2$.

Für $L \approx 3\text{\AA}$ und $G = 5 \cdot 10^{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ ist $U_{\text{el}} \approx 11 \frac{\text{eV}}{\text{Atom}}$. Dies ist größer als die Bindungsenergie eines Atoms, wenn auch in ähnlicher Größenordnung.

Da $U_{\text{el}} \propto b^2$, sind Versetzungen immer möglichst kurz, größere Versetzungen sind instabil.

5.2.9 Versetzungsquellen

Eine Versetzung ist zwischen 2 Punkten im Gitter fixiert, beispielsweise zwischen zwei Fremdatomen.

Durch eine äußere Schubspannung wird die Versetzung vergrößert und wächst zu einem Ring. Sobald diese ringförmige Linie sich berührt, wird sie als Ring abgelöst und ein neuer Versetzungsring kann entstehen. Auf diese Weise können Versetzungen wachsen. Schrumpfen können sie allerdings nicht.

5.2.10 Stapelfehler

Es treten in der Realität immer wieder Stapelfehler auf, die die Kristallstruktur in einer Ebene verschieben.

5.3 2.3 Planare Defekte

In dieser Vorlesung werden Planare Defekte nicht weiter behandelt.

6 3. Beugung

6.1 3.1 Das reziproke Gitter

6.1.1 Das reziproke Gitter

Eine gitterperiodischen Funktion $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$ kann auch als Fourierreihe $\mathcal{F}(f(\vec{r}))$ dargestellt werden. Die Menge aller \vec{G} erfüllt $e^{i\vec{G}\vec{r}} = 1$ und definiert somit *reziprokes Gitter*.

$$f(\vec{r}) = \mathcal{F}(f(\vec{r})) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} = 1 f_{\vec{G}} = \frac{1}{V} \int_V f(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}}$$

Dieses ist ein Bravaisgitter, da \vec{G} durch ganzzahlige k_i und Basisvektoren \vec{b}_i dargestellt werden kann. V ist hier das Volumen einer Einheitszelle. Die Vektoren \vec{b}_i haben die Einheit m^{-1} , da sie Wellenvektoren $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ entsprechen.

$$\begin{aligned}\vec{G} &= k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 \\ \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_{\text{Zelle}}} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{V_{\text{Zelle}}} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{V_{\text{Zelle}}} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \\ \forall i, j \in \{1, 2, 3\} : \vec{a}_i \vec{b}_j &= \delta_{ij}\end{aligned}$$

Das Gitter im Realraum wird zur Unterscheidung vom reziproken Gitter *direktes Gitter* genannt.

- Beispiele:
 - sc: reziprok sc
 - fcc: reziprok bcc
 - hexagonal: reziprok gedrehtes hexagonal

6.1.2 Brillouinzone (BZ)

Die 1. BZ ist die Menge aller Punkte im reziproken Gitter, die näher an einem Gitterpunkt liegen als an allen anderen Gitterpunkten liegen. Sie beschreibt die Umgebung eines Gitterpunktes und ist eine primitive Zelle. Sie entspricht der Wigner-Seitz-Zelle im direkten Raum.

Daher erfüllt sie wie die primitive Einheitszelle den Raum ohne Lücke und ohne Überlapp. Durch ihre Konstruktion repräsentiert sie die volle Symmetrie des Gitters.

Im zweidimensionalen Raum wird sie konstruiert, indem die Mittelsenkrechten zwischen benachbarten Gitterpunkten eintragen, im dreidimensionalen Raum muss man entsprechende Flächen, die Bragg-Ebenen, eintragen. Das auf diese Weise eingeschlossene Volumen ergibt die 1. BZ. Das Volumen ist identisch mit dem Volumen einer beliebigen primitiven Zelle im reziproken Raum und kann daher aus dem Spatprodukt der Basisvektoren des reziproken Raums \vec{b}_i berechnet werden.

Wird eine Welle an einem Punkt im reziproken Gitter gestreut, so wird sie dann reflektiert wenn sie auf dem Rand der 1. BZ enden.

6.1.3 Netzebene

Eine Netzebene ist eine Ebene durch 3 Gitterpunkte eines Bravaisgitters, die nicht auf einer Linie liegen. Eine Netzebene enthält unendlich viele Gitterpunkte.

6.1.3.1 Netzebenenschar Eine Netzebenenschar ist eine Menge äquidistanter und paralleler Netzebenen, die alle Gitterpunkte enthalten.

6.1.3.2 Klassifizierung von Netzebenenscharen Für jede Netzebenenschar mit Ebenenabstand d gibt es reziproke Gittervektoren senkrecht auf diesen Ebenen. Der kürzeste dieser reziproke Gittervektoren \vec{G}_{\min} hat die Länge $|\vec{G}_{\min}| = \frac{2\pi}{d}$.

Umgekehrt gibt es zu jedem reziproken Gittervektor \vec{G} eine Netzebenenschar, die senkrecht zu \vec{G} steht und den Abstand d haben. Der kürzeste zu \vec{G} parallele Gittervektor ist \vec{G}_{\min} mit $|\vec{G}_{\min}| = \frac{2\pi}{d}$.

6.1.4 Millersche Indizes

Die Millerschen Indizes sind die Komponenten des kürzesten reziproken Gittervektors auf einer Netzebenenschar. Sie sind ganze Zahlen ohne gemeinsamen Teiler. Eine Ebene mit Millerschen Indizes (hkl) steht also senkrecht auf $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$. $\{\vec{b}_i\}$ sind dabei Gittervektoren, die reziprok zu den Kristallachsen $\{\vec{a}_i\}$ der konventionellen Einheitszelle sind.

Eine äquivalente Definition im direkten Gitter: 1. Bestimme Achsenabschnitte einer Netzebene mit den Kristallachsen in Einheiten von $\{\vec{a}_i\}$. 2. Bilde Kehrwerte dieser Zahlen und erweitere Brüche auf kleinste ganze Zahlen. 3. Das Ergebnis (hkl) sind die Millerschen Indizes dieser Ebene.

6.1.5 Notation von Ebenen

- Einen negativen Achsenabschnitt kennzeichnet man durch einen Strich über der Zahl, z.B. $(\bar{1}00)$.
- Ein Achsenabschnitt im Unendlichen wird durch 0 indiziert, da $\frac{1}{\infty} \rightarrow 0$.
- Eine einzelne Ebene hat runde Klammern, z.B. (100) .
 - Meint man alle äquivalenten Ebenen, nutzt man geschweifte Klammern, z.B. $\{100\}$.
- Richtungen im Kristall werden durch die kleinsten ganzen Zahlen $[n_1, n_2, n_3]$ angegeben, die dasselbe Verhältnis wie die selben Komponenten des Richtungsvektors $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ haben.
 - Ein Satz äquivalenter Richtungen stellt man in spitzen Klammern, z.B. $\langle 100 \rangle$ dar.
- Im kubischen Gitter stehen (hkl) und $[hkl]$ senkrecht aufeinander, in anderen Kristallsystemen gilt dies nicht.
- $n(111)$ oder (nnn) beschreibt die n -te Beugungsebene in der (111) -Ebene.
- Für hohe Zahlen schreibt man z.B. $(12\ 13\ 24)$, Sonderzeichen werden nicht verwendet.

6.2 3.2 Die Beugungsbedingungen

Für passende Strahlung wirkt ein Kristall als *Beugungsgitter*. Röntgenstrahlung ist die häufigste verwendete Strahlung. Die Wellenlänge der Strahlung λ muss die Größenordnung der Gitterkonstante a haben: $\lambda \approx a$.

Oft nimmt man vereinfachend an, dass bei der Streuung keine Energieverluste auftreten.

6.2.1 Beugungsbedingung nach Laue

Ein Beugungsbild entsteht durch Interferenz von streuenden Atomgruppen, die Basis, die an die Gitterpunkte angeheftet sind. Jedes Atom strahlt einfallende Strahlung isotrop ab und kann als Punktstrahler angenommen werden.

Der Gangunterschied zwischen verschiedenen reflektierten Strahlen ist durch $d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')$, wobei θ der Winkel zwischen dem Strahl und der Verbindungslinie zwischen beiden Punktstrahlern ist.

Damit es Streureflexe gibt, müssen alle Punktstrahler konstruktiv interferieren. Dies ist gegeben, falls das Skalarprodukt des Ortsvektors \vec{R} (des Gitterpunktes) und der Differenz der Wellenvektoren ein Vielfaches von 2π ist, also wenn $\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$. \vec{k} ist hierbei der Wellenvektor des einfallenden Strahls und \vec{k}' der des am hinteren Atoms reflektierte Strahl.

Dies ist äquivalent zu $\exp[i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}] = 1$, die Differenz der Wellenvektoren muss also ein reziprokes Gitter $\vec{G} = \pm(\vec{k} - \vec{k}')$ beschreiben. Dies bedeutet, dass die Projektion des einfallenden Wellenvektors \vec{k} auf den Gittervektor \vec{G} der halbe Gittervektor $\frac{\vec{G}}{2}$ sein muss.

$$\vec{G} = (\vec{k} - \vec{k}')\vec{k} \cdot \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|} = \frac{|\vec{G}|}{2}$$

Daher werden alle Wellenvektoren, die auf den Bragg-Ebenen enden, reflektiert. Dies ist äquivalent zu der Aussage, dass alle Wellenvektoren, die auf der Grenze der Brillouinzone enden, reflektiert werden.

6.2.1.1 Bragg-Ebenen Die Ebenen in der Mitte zwischen zwei Netzebenen werden Bragg-Ebenen genannt. Sie sind die mittelsenkrechten Ebenen zwischen Punkten im reziproken Gitter. Daher bilden sie die Randflächen der 1. Brillouinzone.

Alle Wellenvektoren, die an einem Gitterpunkt reflektiert werden und auf der Bragg-Ebene enden, werden reflektiert.

6.2.2 Evald-Konstruktion

Die Evald-Konstruktion ist eine besonders anschauliche Darstellung der Laue-Bedingung für Reflexion.

- Der einfallende Wellenvektor \vec{k} endet am Ursprung.
- Schlage Kreis vom Radius k um Anfangspunkt von \vec{k} .

- Schneidet der Kreis neben dem Ursprung einen weiteren Gitterpunkt, so gibt es für diesen Streuvektor einen Beugungsreflex mit \vec{k}' . Verbindet ein reziproker Gittervektor \vec{G} diesen Punkt mit dem Ursprung 0, so ist $\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}'$.

6.2.3 Beugungsbedingung nach Bragg

Ein scharfer Röntgenreflex entsteht dann, wenn die Strahlung jeweils zu einem kleinen Bruchteil an Netzebenen einer Schar mit Ebenenabstand d reflektiert wird und die reflektierte Strahlung verschiedener Ebenen konstruktiv interferiert.

Für polychromatische Strahlung treten im Allgemeinen viele Reflexe und höhere Beugungsordnungen auf.

Die Braggsche Beugungsbedingung lautet $n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$ mit dem Einfallswinkel θ des Strahls.

Dies ist nicht vollständig physikalisch erklärbar, da sich nicht notwendigerweise auf jeder Netzebene ein Atom "unterhalb" der Atome der 1. Ebene befindet. Man kann die Bragg-Bedingung allerdings aus Laues Erklärung herleiten.

6.2.3.1 Herleitung der Bragg-Bedingung aus der Laue-Bedingung

Der Streuvektor \vec{G} sei ein ganzzahliges Vielfaches des kürzesten reziproken Gittervektors \vec{G}_{\min} , d.h. $\vec{G} = n \cdot \vec{G}_{\min}$. Dieser Gittervektor steht senkrecht auf der Netzebenenchar, an der reflektiert wird. Es soll konstruktive Interferenz geben, also gilt nach der Laue-Bedingung $n\vec{G}_{\min} = 2k \sin \theta$. Da $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ und $|\vec{G}_{\min}| = \frac{2\pi}{d}$ folgt die Bragg-Bedingung $n\lambda = 2d \sin \theta$.

6.3 3.3 Strukturfaktor und Atomformfaktor

Bei der Beschreibung der Beugungsbedingungen wurden punktförmige Streuer an Gitterpunkten angenommen und nur die Richtungen der möglichen Streureflexe betrachtet. Die Intensität dieser Reflexe wurden nicht betrachtet.

\vec{r}_j ist der Vektor vom Atomzentrum (am Ort \vec{r}) zum Ort des j -ten Elektronen. Dies ist der zu betrachtende Ort, da Röntgenstrahlung an den Elektronen gestreut wird. Dies wiederum ist die meistverwendete Strahlung für Beugungsexperimente.

6.3.1 Strukturfaktor

Der Strukturfaktor ist die Fouriertransformierte der Elektronendichte einer Elementarzelle.

Betrachte eine einzelne Elementarzelle für die Analyse. Die Streuamplitude in Richtung \vec{k}' wird bestimmt durch Superposition der Teilwellen von Streuvolumina dV mit Elektronendichten $\rho(\vec{r})$, Phasen $\varphi(\vec{r})$ und Phasenfaktoren $e^{i\varphi(\vec{r})}$. \vec{G} ist ein reziproker Gittervektor.

$$S_{\vec{G}} = \int_{V_{\text{Zelle}}} \rho(\vec{r}) e^{i\varphi(\vec{r})} dV (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R} = -\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n = \varphi(\vec{r}) \wedge n \in \mathbb{Z}$$

Die Phase der gestreuten Teilwelle ist $-\vec{G} \cdot \vec{r} = \varphi(\vec{r})$. Daraus folgt die Streuamplitude.

$$S_{\vec{G}} = \int_{V_{\text{Zelle}}} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{G}\vec{r}} dV$$

6.3.2 Streuintensität

\vec{r}_j ist der Vektor vom Atomzentrum (am Ort \vec{r}) zum Ort des j -ten Elektronen. Dies ist der zu betrachtende Ort, da Röntgenstrahlung an den Elektronen gestreut wird. Dies wiederum ist die meistverwendete Strahlung für Beugungsexperimente.

Die messbare Streuintensität eines Kristalls ist $I_{\vec{G}} \propto |S_{\vec{G}}|^2$. Sei \vec{r} der Ort, der betrachtet wird, \vec{r} der Vektor von einem Atomkern zu ebendiesem Punkt und \vec{r}_1 der Vektor zum Atomkern. Dann schreiben wir die Elektronendichte in einer Elementarzelle als

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) = \sum_j \rho_j(\vec{r}).$$

Damit wird der Strukturfaktor $S_{\vec{G}} = \int_{V_{\text{Zelle}}} \sum_j \rho_j(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{G}(\vec{r} + \vec{r}_j)} dV$. Da \vec{r}_j konstant ist, können die Terme mit \vec{r}_j aus dem Integral gezogen werden.

$$S_{\vec{G}} = \sum_j e^{i\vec{G}\vec{r}_j} \int_{V_{\text{Zelle}}} \rho_j(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{G}\vec{r}} dV$$

Unter Verwendung des Atomformfaktors f_j kann man den Strukturfaktor einfacher darstellen.

$$S_{\vec{G}} = \sum_j e^{-i\vec{G}\vec{r}_j} \cdot f_j$$

6.3.3 Atomformfaktor

Der Atomformfaktor ist die Fouriertransformierte der Elektronendichte eines Atoms und gibt das Streuvermögen desselben als Funktion des Streuvektors \vec{G} an. Dieser ist dabei ein reziproker Gittervektor.

$$f = \int_{V_{\text{Atom}}} \rho(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{G}\vec{r}} dV$$

Die gesamte Elektronendichte ρ kann man sehr gut annähern, indem man die Elektronendichte des einzelnen Atoms annimmt. Die Veränderung durch Wechselwirkung bei Atombindungen ist vergleichsweise gering. Je größer der Streuvektor \vec{G} , desto kleiner der Atomformfaktor $f_{\vec{G}}$.

Wären sämtliche Elektronen am Ort $\vec{r} = 0$ konzentriert, so wäre $\rho(\vec{r}) = Z\delta(\vec{r})$. Dann wäre $f = Z$, was das maximale Streuvermögen eines Atoms darstellt.

Hierbei sind Z die Anzahl der Protonen und \vec{r} der Verbindungsvektor von Atomzentrum zu dem jeweiligen Elektron.

Die geringste Beugungsordnung hat die höchste Streuintensität.

6.3.3.1 Beispiel Sei das bcc-Gitter als sc-Gitter mit zweiatomiger Basis beschrieben. Dann werden die Ebenen $\{hkl\}$ reflektieren, die einen Strukturfaktor ungleich 0 haben. Für gerade n ist dies für alle Ebenen $\{nh \ nk \ nl\}$ gegeben.

$$S_{\vec{G}} = \begin{cases} 2f_1 & \Leftrightarrow nh + nk + nl \text{ gerade} \\ 0 & \Leftrightarrow nh + nk + nl \text{ ungerade} \end{cases}$$

Beispielsweise gibt es keinen (100)-Reflex, aber einen (200)-Reflex.

6.3.4 Debye-Waller-Faktor

Der Debye-Waller-Faktor $D(T)$ beschreibt das Verhalten der Streuintensität als Funktion der Temperatur. M ist die Masse der schwingenden Atome bzw. Moleküle, ω die Schwingungsfrequenz.

$$D(T) = \exp \left[-\frac{k_b T}{M \omega^2} \right] \cdot \vec{G}^2 I(T) = D(T) \cdot I_0$$

Je größer \vec{G} oder T , desto kleiner D und folglich desto kleiner $I(T)$.

6.4 3.4 Experimentelle Beugungsverfahren

6.4.1 Laue-Verfahren

Ein polychromatischer Röntgenstrahl mit $\lambda \in [\lambda_1, \lambda_0]$ und $k \in [k_0, k_1]$ wird längs der Symmetrieachse eines Kristalls eingestrahlt.

Dies führt zu einem Beugungsbild, das die Symmetrie des reziproken Gitters zeigt. Dies wird zur Orientierung von Kristallen verwendet.

6.4.2 Drehkristallverfahren

Das Drehkristallverfahren ist ein Verfahren um Beugungsexperimente an Kristallen durchzuführen. Es wird für die Suche nach Reflexen parallel zur Kristalloberfläche in der $\theta - 2\theta$ -Geometrie durchgeführt, wobei 2θ der Winkel zwischen dem einfallenden und dem ausfallendem Strahl ist.

Ein monochromatischer Röntgenstrahl wird auf den Kristall gestrahlt. Dann wird der Kristall gedreht, was die reziproken Gitterpunkte des Kristalls auf einer Kreisbahn bewegt. Sobald der Betrag des reziproken Gitter kleiner als der doppelte Wellenvektor ist ($|\vec{G}| \leq 2k$), gibt es Reflexe.

Beispielsweise wird auf diese Weise die Textur von Stoffen untersucht.

6.4.3 Debye-Scherrer-Verfahren

Das Debye-Scherrer-Verfahren ist ein Verfahren um Beugungsexperimente an Kristallen durchzuführen, bei dem man ein Pulver aus Kristalliten untersucht, die etwa $1\mu\text{m}$ groß sind.

Auf diese Weise sind gleichzeitig alle Orientierungen des reziproken Raums vorhanden. Der Beugungsreflex zur Netzebene (hkl) ist ein Kreis, der durch die Rotation des Wellenvektors \vec{k} um die \vec{k} -Achse beschrieben wird.

Hier gilt die Beugungsbedingung $|\vec{G}| = 2k \sin \theta$. Daher gibt Kreisreflexe für jede Netzebene, da es immer alle Netzebenen in jeder Orientierung gibt. Da die Intensität abhängig von der Beugungsordnung abhängt, wird nicht alles gleich stark reflektiert. Höhere Beugungsordnungen verschwinden.

Der große Vorteil dieser Methode ist, dass keine makroskopischen Kristalle benötigt werden. Diese sind oft nicht einfach herstellbar.

6.4.4 Synchrotronstrahlung

Die Röntgenbeugung hat einen großen Aufschwung durch den Bau von Synchrotronstrahlungsquellen erfahren. Sie liefern eine Auflösung mit 10^{10} -mal größerer Brillianz (Intensität pro Fläche) als Laborgeräte mit herkömmlicher Röntgenstrahlung.

Die Abstrahlcharakteristik eines im Kreis rotierenden Elektrons hat in seinem Ruhesystem Dipolcharakteristik. Im Laborsystem tritt eine scharfe Fokussierung in Vorwärtsrichtung auf, da das Elektron relativistisch schnell ist.

6.4.5 Teilchenstrahlen

Neben Photonen können auch Teilchen mit Ruhemasse an Kristallen gebeugt werden. Die De-Broglie-Wellenlänge ist für nichtrelativistische Teilchen $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$.

Beispielsweise kann man mit Heliumatomen die Oberfläche von Kristallen messen.

Mit Neutronen kann man dagegen auch tiefere Netzebenen erreichen. Diese werden an den Atomkernen gestreut, haben aber eine geringe Wechselwirkungswahrscheinlichkeit, weshalb große Kristalle notwendig sind. Da der Neutronenspin mit Elektronenspins wechselwirkt, kann man auch magnetische Informationen erhalten.

Elektronen kann man ebenfalls gut für Beugungsexperimente nutzen. Hochenergetische Elektronen erzeugen Beugungsbilder im Transmissionselektronenmikroskop TEM. Bei zu hoher Energie gibt es jedoch Kernreaktionen.

Niedrigenergetische Elektronen (LEED) werden u.a. in der Oberflächenkristallographie verwendet.

7 4. Bindungen in Kristallen

7.1 4.1 Einleitung

Man kann Kristalle nach Symmetrien klassifizieren, ebenso auch nach Bindungsart bzw. Elektronenverteilung klassifizieren. Im Allgemeinen treten Mischformen von verschiedenen Bindungsarten auf.

Gravitation und Magnetismus sind für die Bindung in Kristallen praktisch irrelevant, nur die elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung zwischen Atomrümpfen und Elektronen ist ausschlaggebend. Durch Minimierung der Coulomb-Energie können Spins geordnet werden, dadurch kann Magnetismus entstehen.

7.1.1 Bindungsenergie / Kohäsivenergie

Die Kohäsivenergie E_{coh} ist die Arbeit pro Atom, um einen Kristall in Atome zu zerlegen.

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{frei}}}{n_{\text{Atome}}} - \frac{E_{\text{Kristall}}}{n_{\text{Atome}}}$$

Beispielsweise haben Neon $E_{\text{coh}} = 0.02\text{eV}$, Silizium $E_{\text{coh}} = 4.63\text{eV}$ und Wolfram $E_{\text{coh}} = 8.95\text{eV}$. Außer bei Edelgasen ist diese Energie in der Größenordnung von Elektronenvolt und können im Periodensystem um den Faktor 400 variieren, die Schmelztemperaturen in Kelvin variieren dagegen um den Faktor 150.

7.1.2 Gleichgewichtsgitterkonstante

Aus der Kohäsivenergie und der Paulirepulsion entsteht ein Potential V , das eine attraktive und eine repulsive Komponente hat. Es gibt immer einen Abstand a , bei dem die Kräfte im Gleichgewicht sind, weshalb $\frac{d}{dr} V_{\text{total}} \stackrel{!}{=} 0$ gilt. Diesen Abstand nennt man *Gleichgewichtsgitterkonstante*.

7.1.3 Mischbindungen

Die Ionenbindung und die kovalente Bindung treten nur selten in Reinform aus, oft gibt es eine Mischung aus beidem. Auch die Metallbindung ist oft in Kombination mit der kovalenten Bindung anzutreffen. Übergangsmetalle haben stets auch einen Anteil an kovalenter Bindung.

7.2 Van-der-Waals-Bindung

Sehr schwache interatomare Wechselwirkung, die immer anwesend ist. Sie ist jedoch nur relevant, wenn keine andere Wechselwirkungen vorhanden sind, ansonsten wirken sie nur zusätzlich. Bei Edelgasen tritt nur diese Bindungsart auf.

Dadurch, dass die Elektronen fluktuieren, gibt es in Atomen immer verschiedene Dipolmomente. Diese Dipolmomente können eine attraktive Wechselwirkung verursachen. Es gibt sowohl eine Coulomb-Wechselwirkung als auch eine statische Wechselwirkung durch das Pauliprinzip, die eine repulsive Wechselwirkung erzeugen. Diese nennt man Paulirepulsion. Dadurch gibt es ein Gleichgewicht zwischen attraktiver und repulsiver Wechselwirkung.

7.2.1 Van-der-Waals-Materialien

Materialien, bei denen Schichten durch die Van-der-Waals-Bindung zusammengehalten werden, nennt man Van-der-Waals-Materialien. Diese werden z.B. in der Computertechnik verwendet.

7.2.2 Lithium-Ionen-Akku

Ein Lithium-Ionen-Akku besteht zur Hälfte aus einem Ionenkristall, der Lithium beinhaltet, und zur anderen Hälfte aus Graphit-Schichten. Diese sind durch einen Separator getrennt.

Weil Graphit ein Van-der-Waals-Material ist, können Lithiumionen zwischen den Graphitschichten gelagert werden. Das Lösen aus dem Kristall kostet Energie und findet daher beim Laden des Akkus statt. Beim Entladen fließen die Lithiumionen wieder in den Ionenkristall. Bläht sich der Akku auf, haben sich normalerweise die Graphitschichten verschoben.

7.2.3 Gleichgewichtsgitterkonstante

Die Gesamtenergie eines Van-der-Waals-Kristalls kann als Funktion des nächsten Nachbarabstandes a , mit $r_{ij} = \alpha_{ij}a$ und der Gesamtzahl der Atome N , dargestellt werden. Damit jedes Paar nur einfach gezählt wird, muss das Lennard-Jones-Potential mit $\frac{N}{2}$ multipliziert werden, um alle Bindungskombinationen zu ermitteln. A_{12} und A_6 sind Gittersummen.

$$V_{\text{total}}(a) = 4\varepsilon \frac{N}{2} \left[\sum_j \left(\frac{\sigma}{\alpha_{ij}a} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\sigma}{\alpha_{ij}a} \right)^6 \right]$$
$$V_{\text{total}}(a) = 2N\varepsilon(A_{12} - A_6)$$

Dies geht in dieser Form nur für einatomige Kristalle, da in den Variablen ε und σ von der genauen Bindung abhängen. Für Molekulkristalle kann man diese Rechnung nutzen, wenn man die Bindungen innerhalb der Moleküle vernachlässigt.

Diese Funktion wird nach a minimiert, d.h. $\frac{d}{da} V_{\text{total}} \stackrel{!}{=} 0$. Dies ist erfüllt, falls

$$\Rightarrow \left(\frac{a}{\sigma} \right)^6 = \frac{12A_{12}}{6A_6}.$$

7.2.4 QM Nullpunktsschwingungen

Für die Gittersummen einer fcc-Struktur erhält man eine Gleichgewichtsgitterkonstante von $\frac{a}{\sigma} \approx 1.09$. Im Experiment erhält man leicht höhere Werte,³ die potentielle Energie ist dafür etwas kleiner. Es gibt also einen systematischen Fehler. Dies liegt an quantenmechanischen Nullpunktsschwingungen, die Energie binden.

³Für Xenon stimmt der Wert ungefähr, für Neon liegt er bei 1.14.

Die Nullpunktsenergie ist $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Interpretiert man dies als Potential einer Federkraft, erhält man $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{D}{M}} = \frac{1}{2}D\hat{x}^2$, wobei die Federkonstante D von der Elektronenzahl des Atoms abhängt und \hat{x} die Auslenkung ist.

Wegen der Anharmonizität des Lennard-Jones-Potentials ist der Erwartungswert der Position für höhere E_0 größer als die Gleichgewichtsgitterkonstante. Daher ist potentielle Energie schwächer als berechnet.

Für Helium ist dieser Effekt so groß, dass kein kristalliner Zustand existiert.

7.3 Paulirepulsion

Eine statische, repulsive Wechselwirkung durch das Pauliprinzip nennt man auch Paulirepulsion.

Es gibt zwei verschiedene Potentiale um Paulirepulsion darzustellen:

1. mit dem Born-Mayer-Potential: $V(r)_{\text{rep}} = \lambda \exp\left[-\frac{r}{\rho}\right]$
2. mit dem repulsiven Teil des Lennard-Jones-Potentials mit $B > 0$: $V(r)_{\text{rep}} = \frac{B}{r^{12}} = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$

Bei Ionenkristallen verringert die Paulirepulsion die Bindungsenergie im Gleichgewichtszustand um ca. 15%.

7.4 Lennard-Jones-Potential

Die Wechselwirkung zweier Atome kann wie folgt beschrieben werden. Es gilt $4\varepsilon\sigma^{12} = A$ und $4\varepsilon\sigma^6 = B$. σ und ε können an Gasen gemessen werden.

$$V(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

7.4.1 Gittersummen

Die *Gittersummen* $A_6 = \sum_j \left(\frac{\sigma}{\alpha_{ij}a}\right)^6$ und $A_{12} = \sum_j \left(\frac{\sigma}{\alpha_{ij}a}\right)^{12}$ hängen von der Kristallstruktur ab und konvergieren schnell. Damit lässt sich das Lennard-Jones-Potential sehr viel einfacher darstellen. Es gilt aber nur für einatomige Kristalle, da in den Variablen ε und σ von der genauen Bindung abhängen. Für Molekulkristalle kann man diese Rechnung nutzen, wenn man die Bindungen innerhalb der Moleküle vernachlässigt.

Beispiele: * sc-Struktur * $A_6 = 8.4$ * $A_{12} = 6.2$ * Koordinationszahl $K = 6$
 * fcc-Struktur * $A_6 = 14.45$ * $A_{12} = 12.13$ * Koordinationszahl $K = 12$ *
 bcc-Struktur * $A_6 = 12.25$ * $A_{12} = 9.11$ * Koordinationszahl $K = 8$

7.5 Born-Meyer-Potential

Das Born-Meyer-Potential beschreibt ein repulsives Potential mit den Parametern ρ und λ . Es wird beispielsweise zur Beschreibung von Paulirepulsion verwendet.

$$V(r)_{\text{rep}} = \lambda \exp \left[-\frac{r}{\rho} \right]$$

7.6 Ionische Bindung

Ionenkristalle bestehen aus positiv und negativ geladenen Ionen. Die Bindung erfolgt durch elektrostatische Anziehung zwischen den Ionen.

Die Ionisationsenergie E_I wird aufgewendet um das Elektron aus dem gebenden Atom zu lösen. Die Elektronenaffinität E_{aff} wird durch die Aufnahme dieses Elektrons beim anderen Atom freigesetzt. Da die Ionen sich anziehen, wird zudem die Coulombenergie E_C verringert. Ohne den Term der verringerten Coulombenergie würde der Gesamtprozess Energie kosten und demnach nicht ablaufen. Es muss gelten $E_C - E_I + E_{\text{aff}} > 0$.

Beispielsweise gibt ein Natriumatom ein Elektron an ein Chloratom ab. Bei Natrium ist $E_I = 5.1\text{eV}$, bei Chlor ist $E_a = 3.61\text{eV}$, die Coulombenergie wird bei der Gitterkonstante $a = 2.8\text{\AA}$ etwa $E_C = 5\text{eV}$.

Die Paulirepulsion die Bindungsenergie im Gleichgewichtszustand um 15%.

7.6.1 Bindungsenergie

Die Bindungsenergie im Ionenkristall ist die gesammelte Coulombenergie für alle Ionenpaare, die Van-Der-Waals-Bindung kann vernachlässigt werden. Den Abstand r_{ij} zwischen zwei Ionen kann man mit dem nächsten Nachbarabstand a , als $r_{ij} = \alpha_{ij}a$ darstellen.

Damit jedes der N Ionenpaare nur einfach gezählt wird, muss das Coulombpotential mit $\frac{N}{2}$ multipliziert werden, um alle Bindungskombinationen zu ermitteln. Der Faktor 2 kommt daher, das jedes Ionenpaar aus 2 Ionen besteht.

Das Potential kann mit der Madelungskonstante α vereinfacht werden.

$$\begin{aligned} V_{\text{total}} &= 2 \frac{N}{2} \sum_j \frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 a \alpha_{ij}} \\ &= -N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left(- \sum \pm \frac{1}{\alpha_{ij}} \right) \\ V_{\text{total}} &= -N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \alpha \end{aligned}$$

7.6.1.1 Coulombpotential

$$E_C(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}$$

7.6.1.2 Coulombenergie

$$E_C(r) = \frac{q \cdot q'}{4\pi\epsilon_0 r}$$

7.6.2 Madelungskonstante

Die Madelungskonstante $\alpha = -\sum \pm \frac{1}{\alpha_{ij}}$ ist für bindende Kristalle positiv. Das jeweilige Vorzeichen innerhalb der Summe hängt von der Ladung des dort liegenden Atoms ab.

7.6.2.1 Beispiel: 1D-Kristalle

$$\alpha = \underbrace{\frac{2}{1}}_{\text{2 Nachbarn im Abstand 1}} - \underbrace{\frac{2}{2}}_{\text{2 Nachbarn im Abstand 2}} + \frac{2}{3} - \frac{2}{4} \dots$$

$$\Rightarrow \alpha = 2 \ln 2$$

7.6.3 Gleichgewichtsgitterkonstante

Die Bindungsenergie und die Paulirepulsion sorgen zusammen für einen Gleichgewichtszustand. Die Paulirepulsion wird durch das Born-Meyer-Potential dargestellt. Da dieses sehr kurzreichweitig ist, werden nur die nächsten Nachbarn betrachtet, die durch die Koordinationszahl K dargestellt ist. Hierbei ist N nach wie vor die Anzahl der Ionenpaare, nicht die Anzahl der Ionen.

$$V_{\text{total}} = -N \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \alpha - K \cdot \lambda \exp \left[-\frac{a}{\rho} \right] \right]$$

Diese Funktion wird nach a minimiert, d.h. $\frac{d}{da} V_{\text{total}} \stackrel{!}{=} 0$. Daraus folgt

$$V_{\text{total}} = -\frac{Ne^2\alpha}{4\pi\epsilon_0 a} \left(1 - \frac{\rho}{a} \right) .$$

7.6.3.1 Gültigkeitsintervalle für Kristallstrukturen Eine Kristallstruktur ist dann energetisch günstig, wenn sie die unterschiedlich geladenen Ionen berühren können, die gleichgeladenen aber nicht. Wenn der Größenunterschied zwischen den Ionen so groß ist, dass sich die gleichgeladenen Ionen berühren, ist die Struktur energetisch ungünstig.

7.6.3.1.1 Beispiel: NaCl Sei $r_>$ der Radius des Chloratoms und $r_<$ der Radius des Natriumions. Dann dürfen sich die Chloratome nicht berühren, ein Chloratom und ein Natriumion dürfen es jedoch. Aus beiden Bedingungen lassen sich Einschränkungen für das Größenverhältnis beider Atome berechnen.

$$\begin{aligned} r_> &< \sqrt{2} \frac{a}{2} \\ r_> + r_< &= \frac{a}{2} \\ \Rightarrow r_> + r_< &< \frac{r_>}{\sqrt{2}} \\ \Leftrightarrow \frac{r_>}{r_<} &< \frac{1}{\sqrt{2} - 1} \end{aligned}$$

Wird $r_>$ zu groß, so ist die NaCl-Struktur nicht mehr stabil. Typischerweise entsteht dann eine Zinkblendestruktur. Falls dagegen $r_> < \frac{r_<}{\sqrt{3}-1}$ zu klein ist, entsteht die CsCl-Struktur.

7.6.4 Born-Haber-Kreisprozess

Mit dem Born-Haber-Kreisprozess kann man die Bindungsenergie innerhalb eines Ionenkristalls gemessen werden.

$$E_b = -\frac{V_{\text{total}}}{N}$$

7.6.5 Kovalente Bindung

Im Unterschied zu der Van-der-Waals-Bindung oder der Ionenbindung befinden sich die Atome in der Kovalenten Bindung nicht in der Edelgaskonfiguration. Stattdessen überlagern sich die Orbitale, dies gehört in den Bereich der Quantenchemie. Die Ursache dafür ist die Quantenmechanische Austauschwechselwirkung.

Beispielsweise Diamant, Silizium und Germanium treten in dieser Bindungsform auf.

7.6.5.1 Wasserstoff Die Molekülwellenfunktion der Elektronen erfüllt $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Für Wasserstoff (H_2) gilt mit dem Abstand R zwischen beiden Protonen und den Abständen $r_{A,B}$ zwischen den jeweiligen Protonen zu dem Elektron:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R}\right)$$

Ansatz der Molekülwellenfunktion in LCAO-Näherung⁴:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = c_A\phi_A(\vec{r}_A,) + c_B\phi_B(\vec{r}_B)$$

Es gibt zwei mögliche Lösungen, eine symmetrische Ψ_s und eine antisymmetrische Ψ_a . Die Energieeigenwerte unterscheiden sich $E_a > E_s$. Deswegen nennt man Ψ_s das *bindende Orbital* und Ψ_a das *antibindende Orbital*.

7.6.5.2 magnetische Ordnung Die kovalente Bindung führt zur Erhöhung der Valenzelektronendichte zwischen den Kernen. Dies verursacht eine elektrostatische Anziehung.

Durch das Pauliprinzip ist gefordert, dass die Gesamtwellenfunktion für mehrere Fermionen antisymmetrisch unter Vertauschung ist. Die Gesamtwellenfunktion ist das Produkt aus Ortswellenfunktion und Spinwellenfunktion.

Wenn beide Elektronen im niedrigeren Energieniveau sind, dass die symmetrische Ortswellenfunktion voraussetzt, muss die Spinwellenfunktion antisymmetrisch

⁴linear combination of atomic orbitals

sein. Werden beide Elektronen auf verschiedene Energieniveaus verteilt, muss die Spinwellenfunktion symmetrisch sein. Daher bestimmt die Energetik der Ortswellenfunktion die Spinwellenfunktion, was die magnetische Ordnung bestimmt.

7.6.6 Metallbindung

Die Metallbindung entsteht durch Valenzelektronen, die am Ort der Nachbaratome noch eine erhebliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen. Die Elektronen werden von allen Atomen geteilt.

Ein Musterbeispiel sind die Alkalimetalle. Übergangsmetalle haben stets auch einen Anteil an kovalenter Bindung.

Die Delokalisierung der Elektronen erhöht die Ortsungenauigkeit Δx , dadurch kann die Impulsungenauigkeit Δp sinken. Dies senkt die kinetische Energie, dies bestimmt die Energieeffizienz der Metallbindung.

7.6.7 Wasserstoffbrückenbindung

Im Folgenden wird Wasser (H_2O) betrachtet.

Das Rumpfon des Wasserstoffs ist besonders. Das Rumpfon H^- ist ein reines Proton, die elektrostatische Energie in Höhe der Ionisierungsenergie $E_i = 13.59\text{eV}$ wird nicht durch andere Elektronen abgeschirmt. In der kovalenten Bindung mit dem Sauerstoffatom O sitzt das Bindungselektron zwischen dem H^- und dem O. Daher entsteht eine schwache Bindung zwischen dem H^- und den Elektronen des O-Atoms. Die Bindungsenergie ist eher schwach ($0.2 - 1.0\text{eV}$).

8 5. Gitterschwingungen

Bisher wurden die Atome als ortsfest betrachtet. Dieses Modell versagt bei Gleichgewichtseigenschaften, wie der Längenausdehnung bei Temperaturerhöhung. Auch Wärmeleitung von Isolatoren, Schallübertragung und Supraleitung können nur mit bewegten Atomen beschrieben werden, ebenso wie Wechselwirkung von Strahlung mit Festkörpern, wie die schon besprochene Temperaturabhängigkeit der Röntgenreflexe.

Der Ortsvektor \vec{r} eines Atoms wird nun beschrieben durch eine Abweichung \vec{u} vom Gitterpunkt.

$$\vec{r} = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R})$$

5.1 Adiabatische und harmonische Approximation

8.0.1 Adiabatische Approximation

Ein elektronisches System folgt dem Kern instantan. Dies bedeutet, dass alle Elektronen sofort ihre Bewegung entsprechend verändern, wenn der Kern bewegt wird. Es gebe keine Anregungen von Elektronen.

8.0.2 Harmonische Approximation

Das Potential $V(x)$ wird durch eine Taylor-Entwicklung um die Gleichgewichtslage x_0 angenähert.

$$\begin{aligned} V(x) &= V(0) + \left. \frac{\partial V}{\partial x} \right|_{x_0=0} \cdot x + \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|_{x_0=0} \cdot \frac{x^2}{2} + \mathcal{O}(x^3) \\ V(x) &= ax^2 \\ \Rightarrow \vec{F} &= -\nabla V = F = -cx \end{aligned}$$

Für kleine Auslenkungen sind die Rückstellkräfte linear. Dies kann als Federkraft interpretiert werden.

8.1 5.2 Klassische Theorie der eindimensionalen Kette

Sei a der Abstand zwischen den Atomen eines eindimensionalen Kristalls. Dann befinde sich die Ruhelage des n -ten Atoms an der Position na . Das Atom sei von der Position na um eine kleine Strecke u verschoben. Zwischen den verschiedenen Atomen wirke eine Federkraft $F(x) = cx$. Diese wirke nur zwischen den direkten Nachbarn.

$$\begin{aligned} M\ddot{u}(na) &= F(na) = -c[u(na) - u((n-1)a) + u(na) - u((n+1)a)] \\ &= -c[2u(na) - u((n-1)a) - u((n+1)a)] \end{aligned}$$

8.1.1 Dispersionsrelation

Eine Dispersionsrelation ist eine Relation zwischen Energie und Wellenvektor bzw. Frequenz.

Der Ansatz zur Lösung dieser Differentialgleichung sei eine laufende, auf Gitterpunkten definierte Welle $u(ua, t) = A \exp[i(kna - \omega t)]$. Dadurch kann die Schwingungsfrequenz (durch Einsetzen in die Differentialgleichung) bestimmt werden.

$$\Rightarrow \omega^2 = \frac{2C}{M} [1 - \cos(ka)]$$

Dieser Ausdruck kann mit der Relation $\frac{1 - \cos \alpha}{2} = \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)$ vereinfacht werden. Daraus erhält man die Dispersionsrelation:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

Auf einer Seite der Universität zu Köln gibt es ein Applet, das die Phononendispersion interaktiv darstellt.

8.1.2 Beschränkungen von k und ω

Daher ist ω $\frac{2\pi}{a}$ -periodisch. Seien k ein Wellenvektor und $k' = k + G$ mit dem reziproken Gittervektor $G = m\frac{2\pi}{a}$ (min $m \in \mathbb{N}$) des eindimensionalen Gitters. An der Stellen k und k' ist die Auslenkung identisch mit $u(na, t)_{k'} = u(na, t)_k$.

Alle Phasendifferenzen von benachbarten Atomen, die größer sind als π , sind unphysikalisch. In diesem Fall weist man Schwingungen im "leeren" Raum zu, die keine Relevanz haben und auch nicht messbar sind, da nur an den Gitterpunkten gemessen werden kann. Daher fordern wir $\lambda = \frac{2\pi}{|k|}$. Mit dem kürzestmöglichen reziproken Gittervektor G_0 folgt:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \Leftrightarrow -\frac{G_0}{2} \leq k \leq \frac{G_0}{2}$$

Folglich muss k ein Wellenvektor aus der 1. Brillouinzone sein. Der Wellenvektor kann beide Vorzeichen haben, da die Wellen in beide Richtungen laufen dürfen. An der Zonengrenze gilt $u(na, t)_{\frac{\pi}{a}} = A(-1)^n \exp[-i\omega t]$. Dies beschreibt eine stehende Welle von gegenphasig schwingenden Atomen.

Dadurch sind die Frequenzen der Wellen auf $\omega \in \left[0, 2\sqrt{\frac{C}{M}}\right]$ beschränkt.

8.1.3 Schallgeschwindigkeit

Für kleine Frequenzen gilt $\omega \approx \sqrt{\frac{C}{M}}|ka|$. Die Gruppengeschwindigkeit $v_{\text{Gruppe}} = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{C}{M}}a$ ist konstant, insbesondere unabhängig von λ . Wir bezeichnen $v_s = \sqrt{\frac{C}{M}}$ als Schallgeschwindigkeit der eindimensionalen Kette. Diese ist für kleine Frequenzen konstant.

Im Allgemeinen, d.h. auch für grössere Winkel, gilt

$$\begin{aligned} v_{\text{Gruppe}} &= \frac{d\omega}{dk} \\ &= \frac{d}{dk} \left(2\sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \right) \\ &= v_s \left| \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \end{aligned}$$

Auch hier gibt es stehende Wellen mit $v_{\text{Gruppe}}(k = \frac{\pi}{a}) = 0$.

Die Ausbreitung von elastischen Stellen in Hochsymmetrierichtungen wie [100] oder [111] werden bereits durch die eindimensionale Kette beschrieben, wenn sich Netzebenen statt Atomen bewegen. Man hat eine longitudinale und zwei transversale Moden. Die longitudinalen Moden haben immer eine höhere Frequenz als die transversalen Moden. Dies liegt daran, dass eine Scherung immer einfacher als eine Kompression ist.

Die Kraftkonstanten der Moden unterscheiden sich, ansonsten gelten die gleichen Dispersionsrelationen.

8.1.4 Eindimensionale Kette mit zwei Basisatomen

Nun wird eine zweiatomige Basis betrachtet. Dies führt dazu, dass die Dispersionsrelation zwei verschiedene Zweige hat. Dies ist genau so lange der Fall, wie die Massen der beiden Teilchen unterschiedlich sind; ansonsten bilden beide Basisatome eine neue Einheitszelle.

$$\omega^2 = \frac{C+D}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{C^2 + D^2 + 2CD \cos(ka)}$$

Der Zweig mit dem Minus ist der *akustische Zweig*, der mit dem Plus ist der *optische Zweig*. Der akustische Zweig hat bei $k = 0$ auf 0 und verändert sich im Intervall $\pm \frac{\pi}{a}$ sehr stark, der optische Zweig hat bei $k = 0$ ein Maximum, verändert sich im selben Intervall allerdings vergleichsweise gering.

8.1.4.1 Beweis Sei an jedem Gitterpunkt eine zweiatomige Basis. Sei der Abstand zwischen den Atomen der Basis d und die Gitterkonstante a . Dann ist das linke der beiden Atome an der Position na und das rechte an der Position $na + d$.

Sei $u_1(na)$ die Auslenkung des linken Atoms und $u_2(na)$ die Auslenkung des rechten Atoms an der Position $na + d$. na bezeichnet damit die Elementarzelle. Zwischen den Atomen der Basis sei die Federkonstante C kleiner als die Federkonstante D der Kraft zwischen den verschiedenen Basen. Seien die Massen der beiden Basisatome gleich.

Die wirkende Kraft $F_i = M\ddot{u}_i$ besteht jeweils aus der Federkraft zum linken und zum rechten Atom. Eines der beiden ist das andere Basiselement, das andere aus der benachbarten Zelle. Dieses System an Differentialgleichungen kann mit dem Ansatz $u(na, t) = A_i \exp[i(kna - \omega t)]$ gelöst werden.

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_1(na) &= -C[u_1(na) - u_2(na)] - D[u_1(na) - u_2((n-1)a)] \\ M\ddot{u}_2(na) &= -C[u_2(na) - u_1(na)] - D[u_2(na) - u_1((n+1)a)] \end{aligned}$$

8.2 5.3 Klassische Theorie im dreidimensionalen Fall

Für jede Welle mit \vec{k} gibt es 3 Schwingungsformen, von denen eine Mode longitudinal und zwei Moden transversal sind.

Für eine Basis mit j Atomen gibt es 3 akustische Zweige und $3j - 3$ optische Zweige der Dispersionsrelation.

Die Frequenz der longitudinalen Mode ist höher als die der transversalen Moden, da eine Scherung auch im dreidimensionalen Fall einfacher als eine Kompression ist.

In Hochsymmetrischen Kristallrichtungen wie beispielsweise $[100]$ im kubischen System sind die transversalen Moden entartet. Das bedeutet, beide transversalen Moden sind identisch und man kann nur eine transversale Mode messen.

Die Gruppengeschwindigkeit $\vec{v}_{\text{Gruppe}} = \nabla_{\vec{k}} \omega(\vec{k})$ verschwindet am Zonenrand längs der Hochsymmetrierichtung.

Man kann die Berechnung auf die 1. Brillouinzone (BZ) beschränken.

Dispersion wird üblicherweise in Richtungen der Symmetrie geplottet. Punkte hoher Symmetrie werden mit griechischen Buchstaben markiert. Es gibt die Punkte Γ, X, K . $k = |\vec{k}|$ wird üblicherweise in Einheiten von $\frac{\pi}{a}$ aufgetragen.

- Γ ist der Punkt im Zentrum der BZ, an dem $\vec{k} = 0$.
- X liegt bei $k = \frac{\pi}{a}$, ΓX beschreibt die $[110]$ -Richtung.
- K liegt bei $k = \sqrt{2}\frac{\pi}{a}$, ΓK beschreibt die $[100]$ -Richtung.
- L liegt bei $k = \sqrt{3}\frac{\pi}{a}$, ΓL beschreibt die $[111]$ -Richtung.

Zwischen diesen verschiedenen Punkten kann man beispielsweise Dispersionsrelationen oder Bandstrukturen messen. All diese Messungen werden üblicherweise in einem einzelnen Diagramm dargestellt, das ohne Übung sehr unübersichtlich aussieht.

8.3 5.3 Randbedingungen

Da in der Realität jeder Körper endlich ist, ist es essentiell, Randbedingungen zu verwenden. Aufgrund der verschwindenden Zahl der Oberflächenatome es ist jedoch praktisch irrelevant, welche Randbedingungen man wählt. Üblicherweise wählt man periodische Randbedingungen, weil sie mathematisch einfacher sind und besser zum Prinzip der Translationsinvarianz passen als feste Enden an der Oberfläche.

Dadurch erhält man eine endliche Menge an möglichen Wellenvektoren \vec{k} .

8.3.1 Born-von-Karman-Randbedingungen

Born-von-Karman-Randbedingungen sind periodische Randbedingungen. Alle Randatome bilden einen geschlossenen Ring an Atomen, die durch einzelne Federkräfte verbunden sind. Demnach das 0-te Atom identisch mit dem N -ten, es gilt also $u(0) = u(Na)$. Daraus folgt mit dem Ansatz für die eindimensionale Kette $\exp[ikNa] = 1$, was mit ganzen Zahlen $n \in \mathbb{Z}$ durch $kNa = 2\pi n$ erfüllt ist.

Man erhält N verschiedene k -Werte mit verschiedenen Eigenfrequenzen ω für N eindimensionale Oszillatoren. Da \vec{k} in der 1. Brillouinzone liegen muss, gilt $ak \in (-\pi, \pi]$. Daraus ergibt sich folgende Relation für N und n , was die möglichen Wellenvektoren definiert.

$$k = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{n}{N} \Rightarrow -\frac{N}{2} < n \leq \frac{N}{2}$$

8.3.1.1 Dreidimensionaler Fall Die Auslenkung u soll auf gegenüberliegenden Seiten des Festkörpers gleich sein. Für einen Ortsvektor \vec{R} , der auf eine Oberfläche zeigt, soll dann für $j \in \{1, 2, 3\}$ die Relation $u(\vec{R}) = u(\vec{R} + N_j \vec{a}_j)$ gelten. Hierbei sind die \vec{a}_i die primitiven Translationen und N_i die Anzahl der Basiselemente in der Richtung \vec{a}_i . Damit ist $L_i = N_i |\vec{a}_i|$ die Länge des Festkörpers.

8.3.2 Zustandsdichte

Die Zustandsdichte ist die Anzahl der Zustände im \vec{k} -Raum pro \vec{k} -Raum-Einheitslänge.

$$Z(k) = \frac{\#\text{Zustände}}{k\text{-Raum - Intervall}}$$

Im eindimensionalen Fall gilt demnach $Z(k) = \frac{Na}{2\pi}$. Da Na die Länge der Kette ist, gilt damit $Z(k) = \frac{L}{2\pi}$.

Im dreidimensionalen Fall erhält man mit den primitiven Translationen des reziproken Gitters \vec{b}_i , der Kantenlängen $N_i|a_i|$ mit $-\frac{N_i}{2} < l_i \leq \frac{N_i}{2}$.

$$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3$$

$$Z(k) = \frac{L_1 \cdot L_2 \cdot L_3}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

Damit ist die Zustandsdichte proportional zum Volumen V .

$$Z(k) = \frac{V}{(2\pi)^2}$$

8.4 5.5 Quantisierung der Gitterschwingung

8.4.1 Theorie der kleinen Schwingungen

Bei Festkörpern geht man davon aus, dass die Schwingungen um die Gitterpunkte klein sind.

Dadurch kann man von dem korrekteren Modell von $3N_j$ gekoppelten Oszillationen mit diskreten Wellenvektoren \vec{k} und Frequenzen $\omega(\vec{k})$ zu einem Modell von $3N_j$ entkoppelten Oszillatoren übergehen. Hierzu sind *Normalkoordinaten* hilfreich, die eine Auslenkung \vec{u} um den jeweiligen Gitterpunkt beschreiben. Dazu gibt es die Eigenfrequenzen $\omega_p(\vec{k})$.

8.4.2 Energie

Sei E_p die Eigenenergie zum Impuls $p \in \{1, \dots, 3N_j\}$.

$$E_p = \left(n_{\vec{k},p} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_p(\vec{k})$$

Die Besetzungszahlen $n_{\vec{k},p}$ bestimmen den dynamischen Zustand. Dann ist die Gesamtenergie E die Summe aller Eigenenergien E_p .

$$E = \sum_{\vec{k},p} \left(n_{\vec{k},p} + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar \omega_p(\vec{k})$$

8.4.3 Phononen

Die Energiequanten der Normalschwingungen teilt man als Quantenteilchen die Phononen zu. Diese können erzeugt und vernichtet werden. Die Phononenbesetzungszahlen $n_{\vec{k},p}$ steigen mit der Temperatur T . Phononen haben eine Energie $\hbar\omega_p(\vec{k})$ und einen Kristallimpuls $\hbar\vec{k}$, dies ist formal analog zum Impuls eines freien Teilchens.

8.4.3.1 Translationsinvarianz Während die Translationsinvarians des Raumes die Impulserhaltung erzeugt, so erzeugt die diskrete Translationsinvarianz im Gitter den Kristallimpuls hervor. Der Kristallimpuls ist nur bis auf reziproke Gittervektoren \vec{G} erhalten, das heißt die Wellenvektoren \vec{k} und \vec{k}' haben genau dann den selben Kristallimpuls, wenn $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$.

8.4.3.2 Stoßprozesse Bei Stoßprozessen in Kristallen gilt für den Wellenvektor vor dem Stoß \vec{k} und den nach dem Stoß \vec{k}' folgende Relation, bei dem über alle am Stoßprozess beteiligten Teilchen summiert wird.

$$\sum_i \hbar\vec{k}_i = \sum_i \hbar\vec{k}'_i + \vec{G}$$

Da Gitterschwingungen nur Relativkoordinaten enthalten, ist $\hbar\vec{k}$ kein linearer Impuls.

8.5 5.6 Messung der Phononendispersionsrelation

Man kann Die Energien und die Wellenvektoren der einfallenden und ausfallenden Strahlung messen. Daraus kann man den Wellenvektor und die Energie der Phononen ermitteln.

8.5.1 Energiesatz

Für die inelastische Streuung eines Teilchens am Kristall muss für die Erzeugung bzw. Vernichtung eines Phonons folgende Relation gelten.

$$E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'} = \pm \hbar\omega_{\text{Phonon}}$$

Falls die Differenz positiv ist, wird die Energie der gestreuten Welle verringert, dazu muss ein Phonon erzeugt werden. Analog wird bei einer negativen Differenz ein Phonon vernichtet.

8.5.2 Kristallimpulssatz

Für die inelastische Streuung eines Teilchens am Kristall muss für die Erzeugung bzw. Vernichtung eines Phonons folgende Relation gelten.

$$\vec{k} - \vec{k}' = \pm \vec{k}_{\text{Phonon}} + \vec{G}$$

Wird kein Teilchen erzeugt oder vernichtet, ist der Kristallimpulssatz identisch mit der Beugungsbedingung nach Laue. Wie auch beim Energiesatz beschreibt

die größere Differenz (mit dem positiven Vorzeichen) die Erzeugung und die kleinere Differenz (mit dem negativen Vorzeichen) die Vernichtung eines Phonons.

8.5.3 Sondenstrahlung

Als Sonden eignen sich insbesondere Neutronen bei thermischer Energie. Röntgenstrahlung kann ebenfalls verwendet werden, ist aber nicht so gut.

Für die Erkundung der 1. Brillouinzone benötigt man eine Spannweite der Wellenvektoren von $\Delta k \approx 10^{10} \text{m}^{-1}$. Photonen in diesem Energiebereich haben eine Energie von ca 10^3eV . Dadurch ist die Empfindlichkeit $\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-5}$ schlecht.

Neutronen eignen sich besser, da die Empfindlichkeit $\frac{\Delta E}{E} \approx 1$ deutlich besser ist. Dies bedeutet, dass die relative Energieänderung sehr groß ist, was die Messung vereinfacht.

8.5.4 3-Achsen-Spektrometer

Zur Messung von Phononen wird meist ein 3-Achsen-Spektrometer mit inelastischer Neutronenstreuung verwendet.

Der Streuwinkel 2θ kann durch die Energie des einfallenden Strahls E_i und die des gestreuten Strahls E_f ermittelt werden. Alternativ können die Wellenvektoren \vec{k}_i verwendet werden.

$$2\theta = \arccos \left[\frac{-\frac{Q^2 \hbar^2}{2m} + E_i + E_f}{2\sqrt{E_i E_f}} \right]$$

$$2\theta = \arccos \left[\frac{-Q^2 + k_i^2 + k_f^2}{2k_i k_f} \right]$$

8.5.5 Raman-Strahlung und Brillouin-Strahlung und Rayleigh-Strahlung

In der Raman-Spektroskopie wird optisches Licht zur Streuung verwendet. Allerdings können dabei nur Phononen mit verschwindender Energie messen. Diese nennt man auch optische Phononen. Man kann auch akustische Phononen verwenden.

$$\frac{\Omega - \Omega'}{\Omega} = \frac{\Delta\Omega}{\Omega} = \frac{\omega_{\text{Phonon}}}{\Omega}$$

Für Energien $E \approx 3 \text{eV}$ ist k in der 1. Brillouinzone. Daher ist aber der reziproke Gittervektor $\vec{G} = 0$. Aufgrund der Erhaltungssätze sollte man für $\vec{k} = \vec{k}'$ keine Streuung beobachtbar sein, aufgrund von Defekten sieht man aber auch dafür Streuung. Dies nennt man Rayleigh-Strahlung.

Bei der Phononenerzeugung nennt man die Strahlung Stokes-Streuung, bei der Vernichtung nennt man sie Anti-Stokes-Streuung. Das Verhältnis zwischen den beiden Streuungen ist stark Temperaturabhängig, damit kann man Kristalle als Thermometer nutzen.

Wird ein Phonon erzeugt, so bleibt das angeregte Elektron nach der Anregung in einem angeregten Zustand, nachdem es abgestrahlt hat. Deswegen hat das emittierte Photon eine geringere Energie als das absorbierte, diese geht in das erzeugte Phonon.

Umgekehrt wird dann ein Phonon vernichtet, wenn dessen Energie verwendet wird um von dem angeregten Zustand in den vorherigen Zustand zu gelangen. Dies ist weniger wahrscheinlich als der erzeugende Fall, weshalb eine gemessene Stokes-Streuung eine höhere Intensität als die Anti-Stokes-Streuung hat.

9 6. Thermische Eigenschaften des Kristallgitters

9.1 Wärmekapazität

9.1.1 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität C ist der Quotient aus der zugeführten Wärme ΔQ und der Temperaturänderung ΔT .

Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik ist das Differential der inneren Energie dU durch das Differential der Wärme dQ sowie das Produkt aus Druck p und Volumendifferential dV darstellbar ($dU = dQ - pdV$). C_V ist die isochore Wärmekapazität mit $dV = 0$, C_p ist die isobare Wärmekapazität mit $dp = 0$.

$$C_x = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_x$$

Mithilfe des Volumenausdehnungskoeffizienten α und des Kompressionsmodul β gilt die Relation $C_p - C_V = TV\alpha^2\beta$. In der harmonischen Näherung gilt $\alpha = 0$, daraus folgt $C_p = C_V$. Tatsächlich gibt es allerdings eine Abweichung von unter 1%.

9.1.1.1 Beitrag der freien Elektronen bei Metallen Jedes Valenzelektron liefert eine mittlere Energie von $\langle E \rangle = \frac{1}{2}k_B T$. Daraus folgt für die mittlere innere Energie $\langle U \rangle = N \langle E \rangle$, wodurch C_V sehr klein ist nämlich proportional zu der Breite der aufgeweichten Fermikante. Die freien Elektronen liefern demnach einen geringen Beitrag zur Wärmekapazität.

9.1.2 Dulong-Petit-Gesetz

Das Dulong-Petit-Gesetz besagt, dass die molare Wärmekapazität eines aus einzelnen Atomen zusammengesetzten Festkörpers einen universalen und konstanten Wert habe, nämlich das Dreifache der universellen Gaskonstante $R = \frac{pV}{Nk_b}$.⁵ Diese Näherung gilt für hohe Temperaturen T , für niedrige T gilt sie nicht.

$$C_V = 3N_j k_b = 3R$$

⁵Dulong-Petit-Gesetz, Abruf am 2023-06-09

Der Klassischen Gleichverteilungssatz der Statistischen Physik besagt, dass jede quadratischen Komponente in der Gesamtenergie die mittlere Energie $\frac{1}{2}k_B T$ erzeugt. In drei Dimensionen hat man je drei Orts- und Impulskoordinaten, die die Gesamtenergie bezeichnen. Für die mittlere Energie gilt daher $\langle U \rangle = 3k_B T$. Aus der Definition der isochoren Wärmekapazität folgt das Dulong-Petit-Gesetz.

Alternativ kann das Dulong-Petit-Gesetz aus der Einstein-Näherung hergeleitet werden, wenn diese für große Temperaturen verwendet wird..

9.1.3 Bose-Einstein-Verteilung

Bei tiefen Temperaturen T wird die Quantisierung der Energieniveaus relevant. Nicht jede Schwingung hat die richtige Energie um ein Phonon erzeugen, daher gibt es Schwingungen, die eingefroren sind.

Die Bose-Einstein-Verteilung beschreibt die Verteilung der Teilchenzahl. In diesem Fall ist die Zahl der Phononen durch die Energie bestimmt, daher sind die Energie der Phononen $\hbar\omega$ und die thermische Energie $k_B T$ ausschlaggebend für den Erwartungswert der Phononenzahl $\langle n \rangle$.

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp \left[\frac{\hbar\omega - \mu}{k_B T} \right] - 1}$$

μ ist das chemische Potential, für Phononen ist $\mu_{\text{Phonon}} = 0$. Für andere Bosonen gilt dagegen $\mu \neq 0$. Bei $T = 0$ gilt allgemein $\mu = E_F$, d.h. μ ist die Fermienergie.

Da die Eigenenergie eines harmonischen Oszillators eine konstante Nullpunktsenergie hat, kann man die mittlere innere Energie $\langle U_{\text{th}} \rangle$ als Summe einer Nullpunktsenergie U_0 und einer temperaturabhängigen mittleren Energie $\langle U \rangle$ darstellen ($\langle U_{\text{th}} \rangle = U_0 + \langle U \rangle$). $\langle U \rangle$ bestimmt die Wärmekapazität.

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_x = \frac{\partial}{\partial T} \left[\sum_{\vec{k}, p} \frac{\hbar\omega_p(\vec{k})}{\exp \left[\hbar\omega(\vec{k}) k_B T \right] - 1} \right]$$

9.1.4 Zustandsdichte

Die Zustandsdichte $D(\omega)$ im Fourierraum ist die Anzahl der Zustände in einem Frequenzintervall. Damit kann man einen Kontinuitätsübergang für die innere Energie U durchführen.

$$\begin{aligned}
\langle U_{\text{th}} \rangle &= U_0 + \langle U \rangle \\
\langle U \rangle &= \sum_{\vec{k}, p} \langle n_p(\vec{k}) \rangle \hbar \omega_p(\vec{k}) \\
&= \sum_{\vec{k}, p} \frac{\hbar \omega_p(\vec{k})}{\exp[\hbar \omega(\vec{k}) k_b T] - 1} \\
&= \sum_p \langle U_p \rangle \\
\langle U_p \rangle &= \int \frac{\hbar \omega}{\exp[\hbar \omega k_b T]} D(\omega) d\omega \\
D(\omega) d\omega &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega(\vec{k})}^{\omega(\vec{k}) + d\omega(\vec{k})} d^3 k
\end{aligned}$$

Hierbei ist $\frac{V}{(2\pi)^3}$ die Zustandsdichte im Fourierraum und das Integral das Volumen des Frequenzintervalls im Fourierraum f.

9.1.5 Debye-Näherung

Die Debye-Näherung beschreibt das Verhalten bei niedrigen Temperaturen durch eine lineare Beschreibung der Dispersionsrelation $\omega(\vec{k}) = vk$.

In der Debye-Näherung kann die Zustandsdichte $D(\omega)$ durch das Volumen V , die Frequenz ω und die Steigung der Dispersionsrelation v beschrieben werden.

$$D(\omega) = 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}$$

Insbesondere bei Kristallen mit vielen Basisatomen wird die Zustandsdichte $D(\omega)$ für akustische Zweige durch die Debye-Näherung beschrieben. Für optische Zweige wählt man die Einstein-Näherung.

9.1.6 Debye'sches T^3 -Gesetz

Für niedrige Temperaturen, d.h. $T \ll \theta_D$ deutlich kleiner als die Debye-Temperatur, gilt $\frac{\hbar \omega_D}{k_b T} \gg 1$ und $\langle n \rangle \approx 0$. Damit kann die Wärmekapazität berechnet werden.

$$C_V = \frac{12\pi^2}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

9.1.7 Einstein-Näherung

Die Einstein-Näherung beschreibt die Zustandsdichte unter der Annahme, dass alle N Oszillatoren die selbe Frequenz ω_E teilen. Sie beschreibt die Wärmekapazität C_V für alle Temperaturen T recht gut.

Bei der Einstein-Temperatur θ_E soll die thermische Energie gleich der Energie der Schwingung sein ($k_B \theta_E = \hbar \omega_E$).

$$D(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$$

$$\langle U \rangle = 3N\hbar\omega_E \langle n \rangle = \frac{3N\hbar\omega_E}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1}$$

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left[\frac{\theta_E}{T}\right]}{(\exp\left[\frac{\theta_E}{T}\right] - 1)^2}$$

Für große Temperaturen $T \gg \theta_E$ folgt das Dulong-Petit-Gesetz.

Insbesondere bei Kristallen mit vielen Basisatomen wird die Zustandsdichte $D(\omega)$ für optische Zweige durch die Einstein-Näherung beschrieben. Für akustische Zweige wählt man die Debye-Näherung.

9.2 6.2 Anharmonische Näherung

9.2.1 Anharmonische Näherung

In der harmonischen Näherung kann man einige Beobachtungen beschreiben, jedoch nicht alle. So kann man weder Längenausdehnung noch Wechselwirkungen zwischen Gitterwellen beschreiben. Desweiteren gilt in dieser Näherung $C_p = C_V$ und elastische Konstanten sind unabhängig von Druck p und Temperatur T . Dies entspricht nicht der Realität, deswegen muss man Anharmonizitäten berücksichtigen.

9.2.2 Längenausdehnung

Die Längenausdehnung α_L ist die relative Änderung der Länge L unter Änderung der Temperatur T .

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$

9.2.3 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit ist proportional zum Temperaturgradienten ∇T , der Faktor κ hängt von der Gruppengeschwindigkeit der Phononen v und der Länge l ab sowie von der spezifischen Wärmekapazität $\frac{C_V}{V}$ ab.

$$\vec{j}_Q = -\kappa \nabla T$$

$$\kappa = \frac{1}{3} v l \frac{C_V}{V}$$

9.2.4 Freies Elektronengas

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$k_h = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2\pi}{L} [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2]$$

9.2.5 Zustandsdichte

Z ist doppelt so hoch wie im klassischen Fall, dies kommt von dem Elektronenspin.

$$Z(k) = 2 \frac{V}{(2\pi)^2}$$

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

Besonders interessant sind die Elektronen mit der Fermienergie E_F , da diese angeregt werden können. Die anderen können ihren Zustand praktisch nicht ändern, da alle Zustände innerhalb der Fermikugel besetzt sind.

Die quantenmechanische Energie ist $\langle E_{\text{QM}} \rangle = \frac{3}{5} k_B T \gg \langle E_{\text{klass}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ ist für Temperaturen $T \ll T_F$, die kleiner als die Fermitemperatur T_F sind. Da T_F extrem hoch sind, sind herrschen in Festkörpern immer deutlich geringere Funktionen vor.

9.2.6 Fermi-Dirac-Verteilung

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Zustand mit der Energie E besetzt ist, wird durch $f(E)$ gegeben. Hierbei ist μ das chemische Potential.

$$f(E) = \frac{1}{\exp \left[\frac{E - \mu}{k_B T} \right] + 1}$$

9.2.7 Chemisches Potential

Stehen zwei Systeme in Kontakt, sodass Wärme und Teilchen ausgetauscht werden können, so müssen ihre Temperaturen T und chemische Potentiale μ gleich sein. μ ist die Freie Energie $F = E - TS$, die notwendig ist, um einem System ein Teilchen hinzuzufügen. Dies kann auch durch die freie Enthalpie G pro Teilchen als $\mu = \frac{G}{N}$ dargestellt werden.

Bei $T = 0$ ist $\mu = E_F$, der Fermienergie E_F . Mithilfe der Sommerfeld-Näherung kann man μ für Temperaturen oberhalb der Fermienergie berechnen. Bei typischen Temperaturen (auf der Erde) nimmt die Temperatur nur minimal ab, es gilt auch dann $\mu \approx E_F$.

$$\mu(T) = E_F [1 - \dots]$$

9.2.8 Aufweichung der Fermikante

Am absoluten Nullpunkt $T = 0$ sind exakt die Zustände besetzt, deren Energie geringer als die Fermienergie sind. Bei steigender Temperatur (mit $T \ll T_F$) weicht diese scharfe Kante auf. Diese Aufweichung ist proportional zu $k_B T$, d.h. $f(E_F + k_B T) = \frac{1}{e+1} \approx 0.25$, die Besetzungswahrscheinlichkeit ist demnach sehr gering. $f(E_F - k_B T) = \frac{1}{e^{-1}+1} \approx 0.75$.

Auf z.B. Silberatom-Gas hat dieser Effekt allerdings kaum einen Einfluss. Die Fermitemperatur $T_{F,g}$ für Silberatome liegt bei ca. 5mK, weswegen bei annähernder Raumtemperatur $T \gg T_{F,g}$ keine Quanteneffekte.

10 Literatur

1. (Gross and Marx 2012)
2. (Hunklinger 2011)
3. Software: VESTA

Gross, Rudolph, and Achim Marx. 2012. *Festkörperphysik*. 4th ed. Oldenbourg Wissenschaftsverlag. <https://doi.org/10.1524/9783486714869>.

Hunklinger, Siegfried. 2011. *Festkörperphysik*. 3rd ed. Oldenbourg Verlag München.