

Teil I.

Festkörperphysik

Literatur

- Hunklinger: Festkörperphysik
- Kittel: Einführung in die Festkörperphysik
- N. W. Ashcroft, N. D. Merim: Festkörperphysik
- H. Ibach, H Luth: Festkörperphysik
- M. P. Marder: Condensed Matter Physics
- A. A. Abrikosov: Fundamentals of the Theory of Metals

Inhaltsverzeichnis

I. Festkörperphysik	i
1. Bindungskräfte	1
1.1. Klassen von Festkörpern	1
1.2. Fundamentale Konzepte	2
1.3. 5 Bindungstypen	2
1.4. zweite Periode	3
1.5. Van-der-Waals-Bindung	3
2. Kovalente Bindungen	4
2.1. Kristalle: C (Diamant), Si, Ge	5
2.2. Metallische Bindung	5
2.3. Wasserstoffbrückenbindung	5

3. Struktur der Kristalle	6
3.1. Strukturfaktor	10
3.1.1. Atomstrukturfaktor f_{α}	10
3.1.2. Debye-Wellen-Faktor	11
3.2. Methoden der Strukturanalyse	12
a) . Verwendete Strahlungsarten für Beugungsexperimente $\lambda = 2a$ Atomabstand	12
b) . Experimentelle Beugungsverfahren	14
c) . „direkte“ Abbildung von Strukturen mit atomarer Auflösung	15

1. Bindungskräfte

- 1) Bindung in Festkörpern
 - (i) Bindungstypen
 - (ii) Bindungsenergie
- 2) Fluktuationsbindung
 - (i) Van-der-Waals-Kräfte
 - (ii) Lennard-Jones-Potential
 - (iii) Edelgaskristalle
- 3) Ionenbindung
 - (i) Bindungsenergie
 - (ii) Ionenkristalle
- 4) Kovalente Bindungen
- 5) Metallische Bindungen
- 6) Wasserstoffbrückenbindung

Festkörperphysik → Eigenschaften fester Materialien

$\underbrace{\text{Atomkerne} + \text{Elektronen}}_{10^{23}}$

1.1. Klassen von Festkörpern

- Isolatoren
- Halbleiter
- Metalle

- Supraleiter

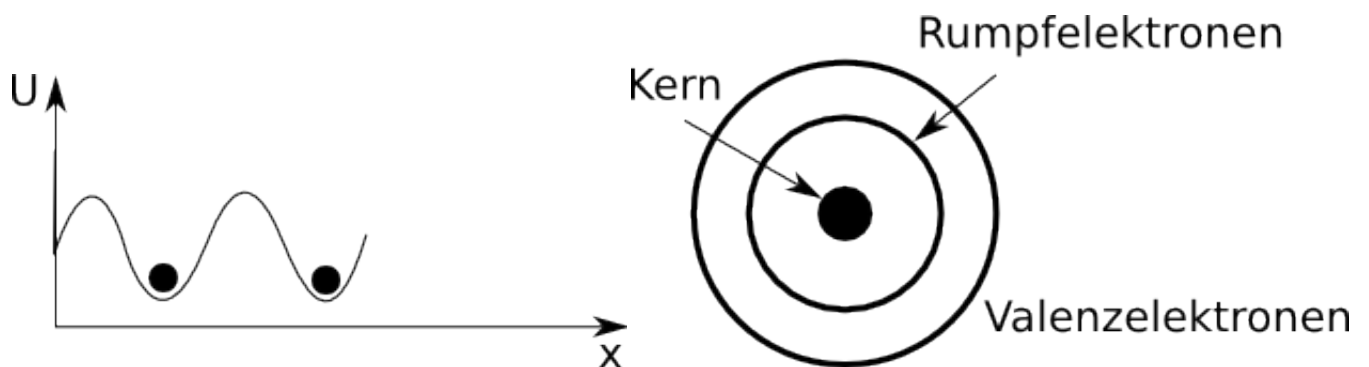
1.2. Fundamentale Konzepte

- Schrödingergleichung
- Pauli-Prinzip
- Coulombsche-Wechselwirkung
- Maxwellgleichungen
- Statistische Mechanik

Unterschiedliche Atomare Ordnung

↙ ↘

ideale Kristalle ideale amorphe Festkörper



1.3. 5 Bindungstypen

- 1) Fluaktions-Bindung
- 2) Ionenbindung
- 3) Kovalente-Bindungen
- 4) metallische Bindungen
- 5) Wasserstoffbrückenbindung

1.4. zweite Periode

	Li	Be	B	C	N ₂	O ₂	F ₂	Ne
Bindungsenergie eV/Atom	1,6	3,3	5,8	7,4	4,9	2,6	0,8	0,02
Schmelztemperatur K	453	1560	2348	4765	62	54	53	24

metall. charakter. Bindung ↘ ↗ kovalente

⏟
Molekulkristalle

Potential (Abstoßung) zwischen neutralen Atomen (Molekülen) mit abgeschlossener Elektronenschale

$$E_1 \sim \frac{P_1}{P_2}, P_2 \sim E_1$$

$$\phi(r) = \frac{A}{r^m}, m = 12 \text{ oder } \phi(r) = A'e^{r/\rho}$$

1.5. Van-der-Waals-Bindung

$$\begin{aligned} \varphi(r) &\sim \frac{\vec{P}_1 \vec{P}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{P}_1 \vec{r})(\vec{P}_2 \vec{r})}{r^5} \\ \vec{P}_1 \parallel \vec{P}_2 \rightarrow \varphi(r) &= -\frac{2P_1 P_2}{r^3} \\ \varphi &\sim -\frac{P_1 P_2}{r^3} \sim \frac{1}{r^6} \end{aligned} \quad (1)$$

(1) heißt Van-der-Waal-Potential

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \equiv \underbrace{4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]}_{\text{Lennard-Jones-Potential}} \quad A = 4\epsilon\sigma^{12}, B = 4\epsilon\sigma^6$$

Van der Waals Bindung → Bindungsenergie von Edelgaskristallen

2. Vorlesung

$$U_B = \frac{1}{2} \sum_m \phi_m = \frac{N}{2} \phi_m = 2N\epsilon \sum_{n \neq m} \underbrace{\left[\left(\frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{mn}} \right)^6 \right]}_{\text{Lennard-Jones-Potential}}$$

$$r_{mn} = R p_{mn}; p_{mn} = 1, \underbrace{\sqrt{2}}_{\text{nächster}}, \underbrace{2}_{\text{übernächster Nachbar}}, \dots$$

fcc - force centered cubic,
kubisch
flächenzentrierte
Struktur

Bindungsenergie eines Kristalls mit N Atomen

$$U = 2N\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \underbrace{\left(\frac{12}{1^{12}} + \frac{6}{\sqrt{2}^{12}} + \dots \right)}_{12,1319\dots} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \underbrace{\left(\frac{12}{1^6} + \frac{6}{\sqrt{2}^6} + \dots \right)}_{14,4539\dots} \right]$$

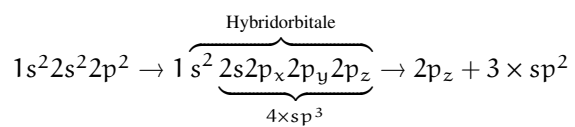
$$\left. \frac{dU_B}{dR} \right|_{R=R_0} = 0 \quad \left. \frac{d^2U_B}{dR^2} \right|_{R=R_0} > 0;$$

$$R_0 = 1,09\sigma \quad U_B|_{\text{Atom}} \sim 10^{-2} - 10^{-1} \text{ eV}$$

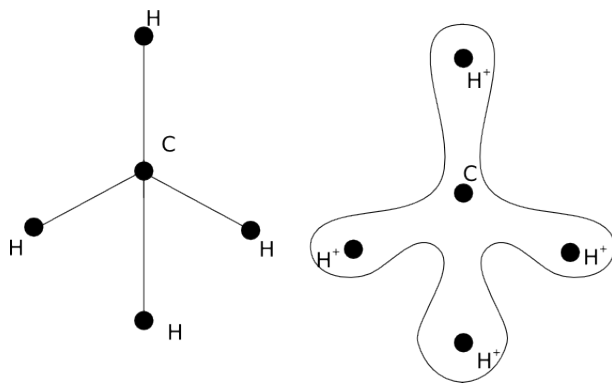
TODO

3. Vorlesung

2. Kovalente Bindungen



CH₄
Methan



FOLIEN

2.1. Kristalle: C (Diamant), Si, Ge

$A^{III}B^V \rightarrow \text{In Sb; Ga As}$

3D Graphit

2D Graphen (2004)

1D Kohlenstoff-Nanoröhren (1991)

0D Fulleren $\underbrace{C_{60}}_{\varnothing 7,1 \text{ \AA}} / C_{70}$ (1985)

2.2. Metallische Bindung

Valenzelektronen sind delokalisiert

\rightarrow Elektronengas

Li-Ionen: $r_1 \sim 0,6 \text{ \AA}$

Li-Kristall: $R_0 \sim 3 \text{ \AA}$

$\left. \frac{R_0}{r_i} \right|_{Cu} \sim 1,33, \quad \left. \frac{R_0}{r_i} \right| \approx 1,05$

2.3. Wasserstoffbrückenbindung

$U_{i|H} \sim 13,6 \text{ eV}; \quad U_{i|Na} \approx 5,1 \text{ eV}$

H \rightarrow Kovalente Bindung nur mit einem Nachbarn

H₂O: GRAFIK

HF₂⁻: GRAFIK

Wichtig für Organismus: DNA Ammoniak: NH₃

3. Struktur der Kristalle

Symmetrie: Transformationen „unverändert“ erscheinen

Mathematik → Gruppentheorie

1) Punktgruppen (mindestens 1 Punkt ist fest)

(i) z. B. Drehung um eine Drehachse GRAFIK, FOLIE

(ii) Spiegelung um eine Spiegelebene GRAFIK

(iii) Punktspiegelung GRAFIK

Spiegelung + Drehung

GRAFIK

Drehinversion

GRAFIK

1) Raumgruppen (translative Symmetrioperationen) 230 Gruppen Fedorov

(i) Gleitspiegelebene GRAFIK

(ii) Schraubung/Torsion GRAFIK

Kristallstruktur=Gitter+Basis

GRAFIK

$$\underbrace{U(\vec{r})}_{\text{Umgebung}} = U(\vec{r} + \vec{R})$$

$$\vec{R} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \text{ sind Basisvektoren}$$

GRAFIK

Elementarzelle

primitive Elementarzelle → kleinstmögliche Elementarzelle

(Abb.: primitive Elementarzellen)

3D	Bravais- Gitter	Kristallstrukturen
Punktgruppen	7 Kristallsysteme	32
Raumgruppen	14 Bravais- Gitter	230 Raumgruppen
2D	5	17

Bravais- Gitter (Basisobj. \rightarrow Kugelsymmetrie)

Kristallstruktur (beliebige Symmetrie)

(Abb.: Kristallstruktur= Gitter + Basis)

(Abb.: Rechtwinklige Kristallsysteme)

4. Vorlesung

- 1) sc \rightarrow „simple cubic“ \rightarrow kubisch primitive Gitter

CsCl

$$\mathbf{R} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$$

Basis \searrow

$$2 \text{ Atome } (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$r_{\text{i}}|_{\text{Cs}} = 1,65 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{i}}|_{\text{Cl}} = 1,81 \text{ \AA}$$

p. V. = Packungsverhältnis

$$\text{p. V.}|_{\text{sc}} \approx 0,52$$

- 2) bcc \rightarrow „body centred cubic“ \rightarrow kubisch raumzentriertes Gitter

Metalle: Na, Fe, Cr

Raumfüllung

$$\text{p. V.}|_{\text{bcc}} = 0,68$$

$\sim 30\%$ aller Elemente

Basis \rightarrow 1 Atom

$$\text{Gitterpunkte: } (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

- 3) fcc \rightarrow „face centered cubic“ \rightarrow kubisch flächenzentrierte Gitter

$\sim 30\%$ aller Elemente

z. B.: Cu, Ag, Au, Ni

$$4 \text{ Gitterpunkte: } (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{p. V.}|_{\text{fcc}} = 0,74$$

(Abb. Natriumchlorid- Struktur fcc)

NaCl: 2 Atome Basis:

$$(0, 0, 0) \leftarrow \text{Untergitter}$$
$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \leftarrow$$

Diamant: 2 Basisatome

$$(0, 0, 0); \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

ZnS: Zinkblende

$$(0, 0, 0); \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

Zn S

(Abb.: Diamant- und Zinkblende-Struktur fcc)

1) hcp \rightarrow „hexagonal close packed“ \rightarrow hexagonal dichteste Kugelpackung

$\sim 35\%$ aller Elemente

$$p. V. |_{\text{hcp}} = 0,74$$

(Abb.: Kugelpackung: hexagonal oder kubisch? hcp und fcc)

(Abb.: Primitive Elementarzelle)

Wigner- Seitz- Zelle

- Elementarzelle mit Gitterpunkt im Zentrum der Elementarzelle
- lückenlose Bedeckung

Mittelsenkrechte

Millersche Idizes 1839 Wilhelm Miller

3 ganzzahlige Indizes

$$(h, k, l)$$

$$\frac{1}{h} \vec{a}_1, \frac{1}{k} \vec{a}_2, \frac{1}{l} \vec{a}_3$$

Basisvektoren schneiden die Ebenen an den Kehrwerten $\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, \frac{1}{l}$

$\{h, k, l\}$ Beschreibung der Ebene

Abbildung 1:

Negative Indizes z. B.: $(\bar{1}, 0, \bar{1})$

$$\text{Reziprokes Gitter} \quad \overset{\text{Gitter}}{\vec{A}} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \Rightarrow \overset{\text{reziprokes Gitter}}{\vec{B}} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$$

$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ als Basisvektoren

$$\vec{b}_1 = 2\pi \underbrace{\frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}}_{V_a \text{ Volumen}}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V_a}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_a}$$

$$V_B = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{V_a}$$

für Rechtwinkliges Kristallsystem

$$\vec{b}_{1,2,3} = \frac{2\pi}{a_{1,2,3}^2} \vec{a}$$

Eigenschaft

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = 2\pi n$$

$$sc \rightarrow sc$$

$$bcc \rightarrow fcc$$

$$fcc \rightarrow bcc$$

5. Vorlesung

$$A_B \sim \underbrace{\sum_{\text{alle ZZ}} e^{-i\vec{K}\vec{R}}}_{\text{Gitterfaktor}} \underbrace{\sum_{\text{alle Atome}} e^{-i\vec{K}\vec{R}} f_{\alpha}}_{\text{Strukturfaktor}}$$

3.1. Strukturfaktor

$S = \sum_{\text{alle Atome}} f_{\alpha} e^{-i\vec{K}\vec{r}_{\alpha}}$ bestimmt Intensität, Auslöschung möglich

Beispiel: bcc Gitter $\vec{r}_1 = (0, 0, 0)$, $\vec{r}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $f_1 = f_2$

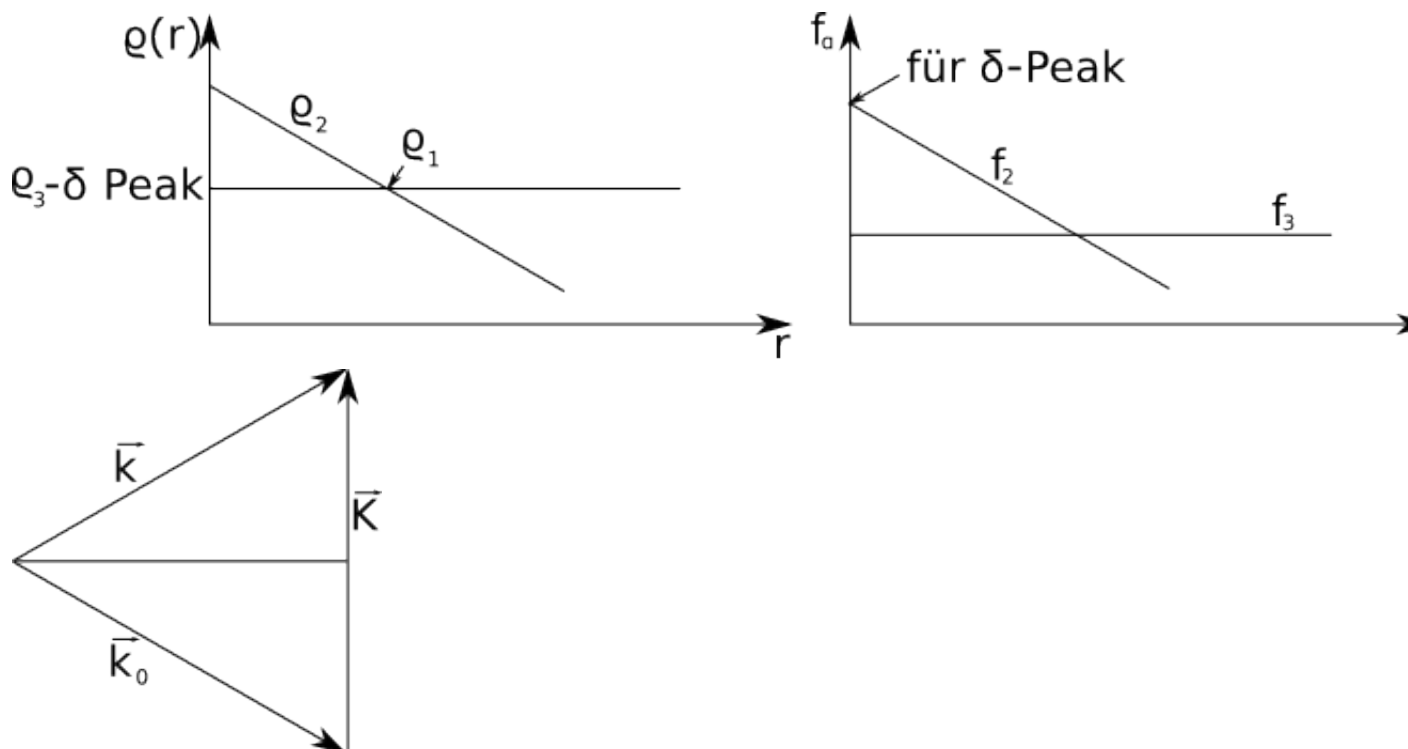
aus Gitterfaktor $\vec{K} = \vec{B} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ $h, k, l \in \mathbb{Z}$

$$S = f_1 \left(\underbrace{e^0}_1 + \underbrace{e^{-i\pi(h+k+l)}}_{\text{gerade}=+1, \text{ungerade}=-1} \right)$$

3.1.1. Atomstrukturfaktor f_{α}

$$f_{\alpha} = \int_{\text{Atom } \alpha} \rho_{\alpha}(\vec{r}') e^{-i\vec{K}\vec{r}'} d^3\vec{r}'$$

ρ_{α} Streudichte hängt von Art der Strahlung ab meist kugelsymmetrisch



bei höheren K d. h. bei größeren Winkeln nimmt Intensität ab.

Röntgen: $\rho \sim$ Elektronenverteilung, wie ρ^2 , $f_\alpha \sim Z$

Neutronen: $\rho \sim$ Kerne wie ρ^3

3.1.2. Debye-Wellen-Faktor

Temperaturabhängigkeit der Streuintensität

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}(t) = \vec{R} + \vec{r}_\alpha + \vec{U}(t)$$

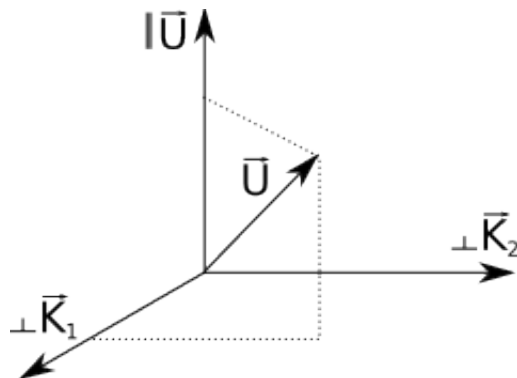
$U(t)$ variiert stochastisch d. h. thermisch in alle Richtungen $\langle \vec{U}(t) \rangle = 0$

Für Struktur mit 1 Atom auf Gitterpunkt $\vec{r}_\alpha = 0$

Zusätzlich Mittel der Streuamplitude

$$\langle A_B \rangle = \sum_{\text{alle EZ}} e^{-i\vec{K}\vec{R}} \left(f_\alpha \underbrace{\langle e^{-i\vec{K}\vec{U}(t)} \rangle}_{T \text{ abhängig}} \right) \text{ wobei } \vec{K} = \vec{B}$$

$$\langle e^{-i\vec{K}\vec{U}(t)} \rangle = 1 - \underbrace{i\langle \vec{K}\vec{U} \rangle}_{=0} - \frac{1}{2} \langle (\vec{U}\vec{K})^2 \rangle - \dots$$



$$\langle (\vec{K}\vec{U})^2 \rangle = \left\langle \vec{K} \begin{pmatrix} u_{\parallel K} \\ u_{\perp K_1} \\ u_{\perp K_2} \end{pmatrix} \right\rangle^2 = \langle (K u_{\parallel K})^2 \rangle =$$

$$K^2 \langle u_{\parallel K}^2 \rangle$$

$$\langle (\vec{U})^2 \rangle = \langle u_{\parallel}^2 + u_{\perp K_1}^2 + u_{\perp K_2}^2 \rangle = 3 \langle u_{\parallel K}^2 \rangle \Rightarrow$$

$$\langle u_{\parallel K}^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle$$

$$\langle e^{-i\vec{K}\vec{U}(t)} \rangle = 1 - \frac{1}{6} K^2 \langle u^2 \rangle \approx e^{-K^2 u^2 / 6}$$

$$\Rightarrow \langle A_b \rangle \sim \sum_{\text{alle EZ}} e^{-i\vec{K}\vec{R}} f_\alpha \underbrace{e^{-K^2 u^2 / 6}}_{\text{Debye-Waller-Faktor}}$$

3.2. Methoden der Strukturanalyse

a) . Verwendete Strahlungsarten für Beugungsexperimente

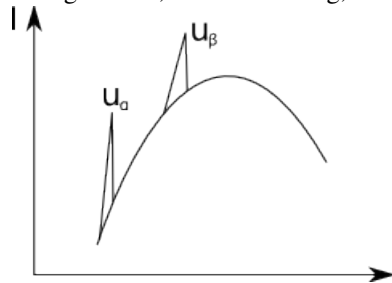
$$\lambda = 2a \text{ Atomabstand}$$

Röntgenstrahlen $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ Streuung
an Elektronen, Formfaktor $f \sim Z$, also $I \sim Z^2$,

leichte Elemente schwer nachweisbar, benachbarte Elemente schwer zu unterscheiden, Streuung von Kernen ist vernachlässigbar.

Quellen:

- 1) Röntgenröhre, Bremsstrahlung, hochmagnetisches Elektronen



- 2) Synchrotronstrahlung, Elektronen auf Kreisbahn, z. B.

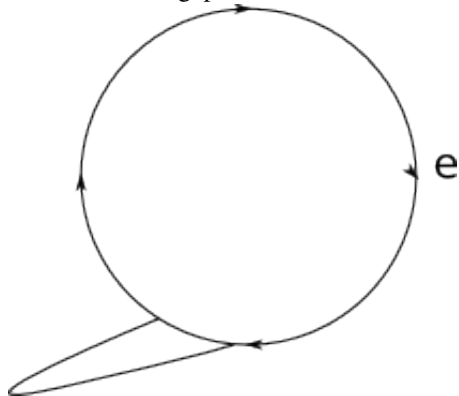
ANKA Forschungszentrum/Campus Nord

DESY Hamburg

BESSY Berlin

ESRF Grenoble

hohe Intensität, gepulster Strahl, kleine Divergenz



Neutronen $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$ ungeladen, Spin $\frac{1}{2}$

Wechselwirkung mit Kernen über starke Wechselwirkung

- Elektronen in der Hülle, die magnetisches Moment tragen geeignet für magnetische Strukturen

Quellen: Forschungsreaktoren:

- Jülich
- München
- Grenoble ILL
- Berlin

Wechselwirkungs-Querschnitte klein, d. h. lange Strahlungszeiten notwendig



Elektronen $E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$ starke Coulomb-Wechselwirkung mit Elektronen und mit Kernen \Rightarrow nur geringe Eindringtiefe

Oberflächenphysik Low Energy Electron Diffraction: LEED

$E \sim 100 \text{ eV}$ Eindringtiefe von wenigen Atomlagen

TEM: dünne Schichten herstellen $E \sim \text{keV}$

Vergleich für $\lambda = 1 \text{ \AA}$

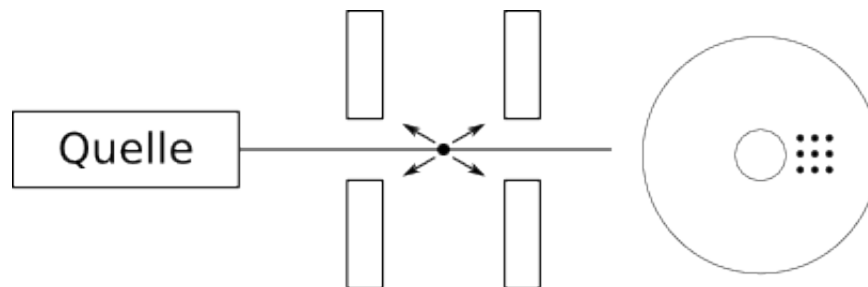
Röntgen $\sim 10 \text{ keV}$

Neutronen $\sim 100 \text{ meV}$

Elektronen $\sim 200 \text{ eV}$

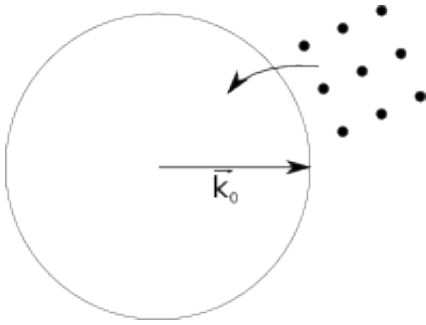
b) . Experimentelle Beugungsverfahren

Lane-Verfahren: kontinuierliches λ , Einkristall, Ewaldkugel hat „dicke Haut“, viele Reflexe gleichzeitig



Anwendung: Ist die Probe ein Einkristall?
Orientierung der Symmetrieachsen

Drehkristall-Verfahren: monochromatische Strahlung, Kristall wird gedreht, Nacheinander treffen Punkte des reziproken Gitters durch Ewaldkugel



Debye-Scherrer-Verfahren monochromatische Strahlung, Pulver oder feinkörniger Polykristall

Kreis für alle reziproken Gittervektoren mit
 $|\mathbf{B}| < 2|\mathbf{k}_0|$

Vorteil:

- 1) hohe Genauigkeit $\frac{\Delta a}{a} \approx 10^{-5}$
- 2) feine Einkristallstruktur

Anwendung: Analyse neuer Verbindungen,
 komplizierte Kristallstruktur (Biomoleküle) $10^3 - 10^4$ Atome pro Einheitszelle

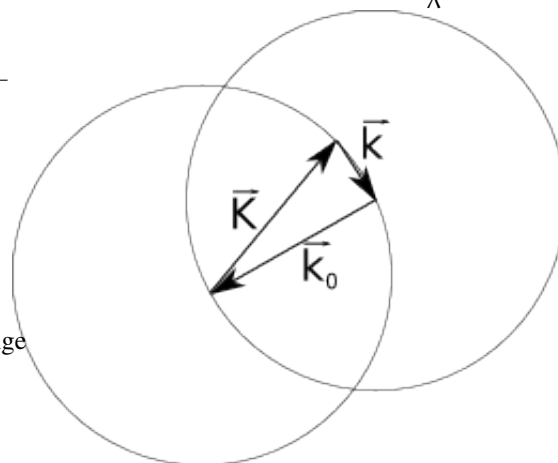
**c) . „direkte“ Abbildung
 von Strukturen mit atomarer Auflösung**

Elektronenmikroskop de-Broglie-Wellenlänge
 von Elektronen mit 10 keV : $\lambda = 0,1 \text{ \AA}$ üblich
 100 – 400 keV prinzipiell atomare Auflösung
 möglich

Probleme: Linsenfehler → jetzt gelöst

Abbildung 2: Schnittgebilde: Kreis

Kugel um Ursprung des reziproken
 Gitters (ende von \vec{k}_0) mit Radius
 des reziproken Gittervektors;
 Ewaldkugel mit Radius $\frac{2\pi}{\lambda}$



Rastertunnel-, Rasterkraftmikroskop images/2009-
 11-05-rastermikroskope.png