

# Ein Skript der Vorlesung Festkörperphysik

gelesen von Prof. Martin Stutzmann  
TU München  
5. Semester, WS 2001/2002

Datum: 11. Februar 2002

von Michael Wack und Christoph Moder

<http://www.skriptweb.de>

(©2001-2002)

*Hinweise (z.B. auf Fehler) bitte per E-Mail an uns: [mail@skriptweb.de](mailto:mail@skriptweb.de)*

*Vielen Dank*

## Inhaltsverzeichnis

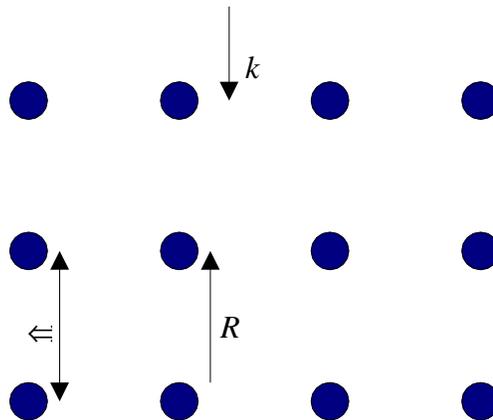
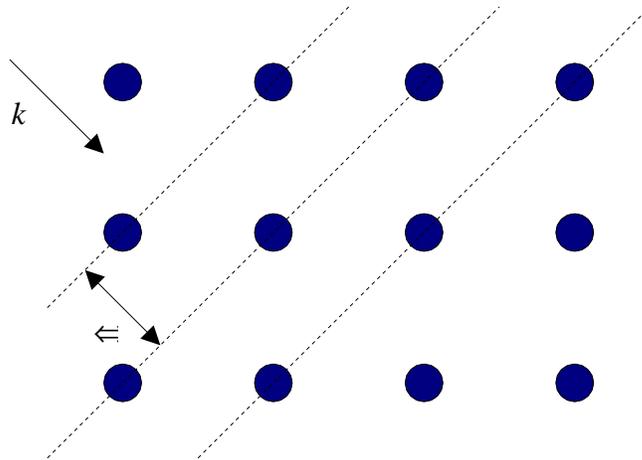
3.2.2	Das reziproke Gitter	3
3.2.3	Beugung durch 3-D-Punktgitter	4
3.2.4	Spezielle Streugeometrien	7
3.2.5	Der Einfluss der Basis, Struktur- und Formfaktor	7
3.3	Abweichung vom idealen Gitter	9
3.3.1	Punktdefekte	10
3.3.2	Versetzungen	11
3.3.3	2-D Kristallfehler	12
<b>4</b>	<b>Atombindungen im Festkörper</b>	<b>14</b>
4.1	Atomorbitale und Hybride	15
4.2	Die kovalente Bindung	17
4.3	Ionenbindung	19
4.4	Metallische Bindung	21
4.5	Van der Waals-Bindung	21
4.6	Wasserstoffbrücken-Bindung	23
4.7	Grundzüge der FK-Mechanik	23
<b>5</b>	<b>Gitterdynamik</b>	<b>26</b>
5.1	Dynamik der linearen Kette (gleiche Atome)	26
5.2	Die zweiatomige lineare Kette	28
5.3	Phononen	30
5.4	Nachweis von Phononen durch inelastische Streuung	31

### 3.2.2 Das reziproke Gitter

Punktgitter:  $\vec{R} = l\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 + n\vec{a}_3$

Beugung einer ebenen Welle  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

ausgezeichnete Situation, wenn  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$  mit Abstand von „Netzebenen“ zusammenfällt;  $\lambda =$  bestimmter Abstand  $R$  im Bravais-Gitter (stehende Wellen)



Wegen Translationsinvarianz „passt“ Welle auf Gitter:

$$e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \Rightarrow e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1, \vec{G}\cdot\vec{R} = + - m2\pi$$

Ausgezeichnete Wellenvektoren: **reziproke Gittervektoren.**

Menge  $\{\vec{G}\}$  bildet wieder ein periodisches Gitter (Bravaisgitter): **reziprokes Gitter** (Dimension:  $L^{-1}$ ).

$\hbar\vec{G}$ : Quasiimpuls der ausgezeichneten Wellen

Aufbau des reziproken Gitters aus Basisvektoren  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$ :

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

**NB:**  $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = V_{EZ}$

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

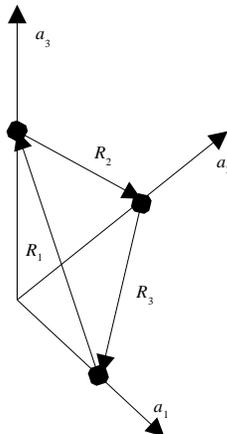
$(\vec{b}_1 \perp \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 - Ebene \Rightarrow \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2 = \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_3 = 0; i = j : \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}))$

Allgemeiner Wellenvektor  $\vec{k}$  als Linearkombination:  $\vec{k} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3$  für  $\vec{k} \in \{\vec{G}\}$   
 sind  $k_i$  ganze Zahlen:  $(h, j, k)$

$\Rightarrow \vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi(k_1l + k_2m + k_3n) = 2\pi(hl + jm + kn)$ , Vielfaches von  $2\pi$

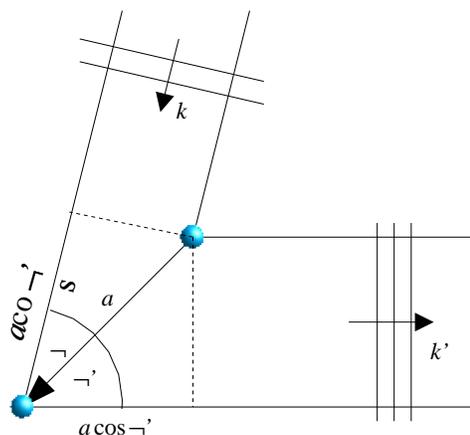
**Bemerkungen:**

- reziprokes Gitter eines reziproken Gitters: ursprüngliches direktes Gitter
- reziprokes Gitter von (sc), aber mit Gitterkonstante  $\frac{2\pi}{a}$
- reziprokes Gitter von (fcc) ist (bcc) mit Gitterkonstante  $\frac{4\pi}{a}$  (und umgekehrt!)
- reziprokes Gitter von (hex) ist (hex) ( $a - > \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, c - > \frac{2\pi}{c}$ )
- Volumen der primitiven EZ des reziproken Gitters:  $\frac{(2\pi)^3}{V_{EZ}}$   
 Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters: erste Brioullin-Zone (Konstruktion siehe 2.1) (zweite Brioullin-Zone: Wigner-Seitz-Zelle aus zweitnächsten Nachbarn des reziproken Gitter-Ursprungs ( $\vec{G} = 0$ ))
- Gitterflächen (direkt) mit Miller-Indizes  $(hkl)$  stehen senkrecht zum reziproken Gittervektor  $h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$  (kleinster senkrechter reziproker Gittervektor)  $\Rightarrow$   
 Abstand  $d(hkl) = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} \left( = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \text{ fuer Kubisches Gitter} \right)$   
 (zum Beweis:  $\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R} = 2; \vec{R}_1 = -m\vec{a}_1 + p\vec{a}_3, \vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3;$   
 $\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R}_1 = -hm + pl = 0$ , da  $h = 1/m, k = 1/h, l = 1/p$  (Definition der Miller-Indizes))



**3.2.3 Beugung durch 3-D-Punktgitter**

Streuung durch Gitterpunkte:



Wegunterschied:

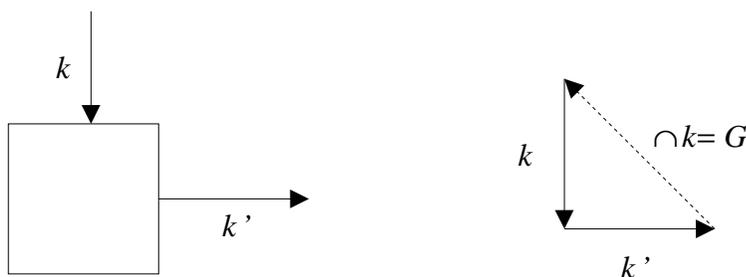
$$\Delta R = a \cos \theta + a \cos \theta' = \vec{a} \cdot \left( \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} - \frac{\vec{k}'}{|\vec{k}'|} \right), k = k' = \frac{2\pi}{\lambda}$$

⇒ Phasenunterschied  $\Delta\phi = k \cdot \Delta R = \vec{a} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')$  konstruktive Interferenz

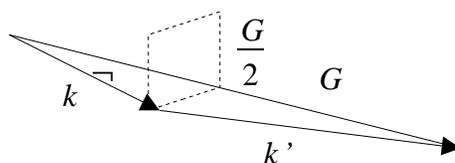
(Beugungsmaxima)  $\Delta\phi = \vec{a} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = \pm m 2\pi (m \in \mathbb{N})$

Verallgemeinerung auf alle Punkte  $\vec{R}$  des Gitters: Beugungsmaxima, wenn  $\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = \pm m 2\pi \forall m \in \mathbb{N}, \forall \vec{R}$

Dies ist genau dann erfüllt, wenn  $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$  (reziproker Gittervektor);  
**Laue-Bedingung** für konstruktive Interferenz.



**NB:**  $\hbar\Delta\vec{k}$  ist die Änderung des Impulses des gebeugten Teilchens, die als Impuls  $\hbar\vec{G}$  auf Gitter übertragen wird.



Alternative Formulierung für Laue-Bedingung:  
 $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \Rightarrow \vec{k}' = \vec{k} - \vec{G} \Rightarrow k'^2 = k^2 + G^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G}$  wegen  
 $k = k' \Rightarrow 0 = G^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G} \Rightarrow 2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$

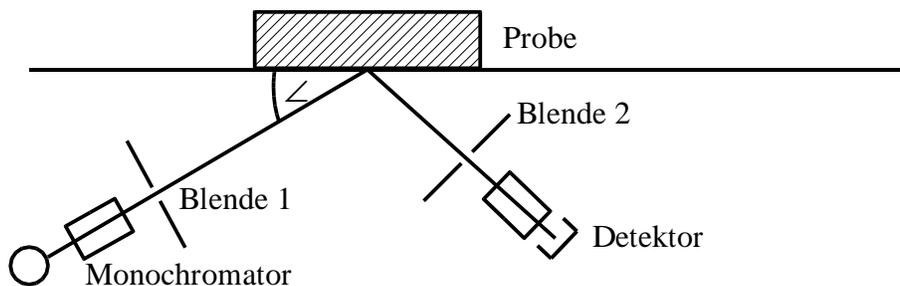
Diese Bedingung ist für alle  $\vec{k}$  erfüllt, die auf Mittelsenkrechten des Vektors  $\vec{G}$  enden. Laue-Bedingung ist für Flächen im reziproken Raum erfüllt, die den Rand einer Brioullin-Zone bilden.

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \Rightarrow \vec{k} \cdot \frac{\vec{G}}{2} = k \frac{G}{2} \cos \theta = \left(\frac{G}{2}\right)^2 \Rightarrow k \cos \theta = \frac{G}{2}$$

**Bragg-Bedingung**

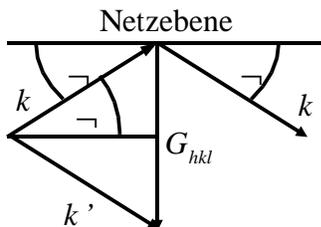
Ein Experiment zur Röntgenbeugung arbeitet nach dem folgendem Prinzip:

- Röntgenröhre oder Synchrotron für die Primärstrahlung
- Primäroptik bestimmt Monochromasie, Strahldivergenz, Strahlquerschnitt
- Beispiel: AEG-Röntgenröhre  
 Wellenlänge  $\lambda = 1,54\text{\AA}$ , Energie  $E = 8,048\text{keV}$ , Linienbreite  $\Delta\lambda/2 = 3,2 \cdot 10^{-4}$



Der Wegunterschied  $2s$  zwischen benachbarten Ebenen ist  $2s = 2d \sin \theta$ .

Die Bragg-Bedingung ist äquivalent zur Laue-Bedingung. Zum Beweis das folgende Diagramm:



Bei der Beugung von Röntgenstrahlung ändert sich der Betrag des Impulses nicht (elastische Streuung):  $k = k'$ . Wohl aber ändert sich die Richtung:  $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$ .

$\vec{G}_{hkl}$  ist der kleinste reziproke Gittervektor auf der Netzebene  $hkl$  (kubisch),  
 $G_{hkl} \cdot \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ ,  $G_{hkl} = 2k \sin \tilde{\theta} \Rightarrow k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \tilde{\theta} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ ,

$$2d_{hkl} \sin \tilde{\theta} = \lambda$$

### 3.2.4 Spezielle Streugeometrien

Aus der Diskussion der Beugung im 3D-Gitter folgt, dass die Beugungsbedingung  $\Delta \vec{h} = \vec{G}$  nur für einfallende  $\vec{k}$ -Vektoren erfüllt ist, die auf der Mittelsenkrechten (Bragg-Ebene) eines reziproken Gittervektors enden. Im Allgemeinen gilt dies jedoch nicht! Ziel spezieller Streugeometrien ist es, durch Variation des Wellenzahlvektors  $\vec{k}$  (z.B. Wellenlänge des Primärstrahls) oder der Richtung möglichst viele Beugungsmaxima zu erzeugen.

Zur Veranschaulichung des Problems und möglicher Lösungen benutzt man die Konstruktion der **Ewald-Kugel**.

#### 1. Laue-Verfahren

Man benutzt polychromatische Primärstrahlen mit den Wellenlängen  $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots$ . Dazu gehören Ewald-Kugeln mit den Radien  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}, k_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1}, \dots$ . Alle reziproken Gitterpunkte innerhalb der kleinen und außerhalb der großen Ewald-Kugeln ergeben Beugungsmaxima.

#### 2. Drehkristall-Verfahren

Man benutzt monochromatische Röntgenstrahlung mit konstanter Einfallrichtung, hat aber im reziproken Raum eine konstante Ewald-Kugel. Stattdessen wird die Probe relativ zum Primärstrahl gedreht. Dabei dreht sich das reziproke Gitter. Immer wenn ein reziproker Gitterpunkt die Ewald-Kugel trifft, kommt es zur konstruktiven Interferenz  $\Rightarrow$  Beugung.

#### 3. Pulvermethode

Die Rotationsachse wird über alle möglichen Richtungen variiert (Pulver-Probe, statistisch verteilte Kristalle). Die reziproken Gittervektoren bewegen sich nicht auf Kreisen oder Kugeln, sondern Kegeln.

### 3.2.5 Der Einfluss der Basis, Struktur- und Formfaktor

Die Bragg- bzw. Laue-Bedingungen für das Auftreten von Beugungsinterferenz legen fest, unter welchen Bedingungen an Primärstrahlwellenlänge und Geometrie Beugungsmaxima auftreten. Die Intensität der auftretenden Reflexe wird aber durch die Verteilung der Streuzentren (Basis) in der Einheitszelle bestimmt!

Im Falle der Streuung von Röntgenstrahlung ist der Verteilung  $n(\vec{r})$  der Elektronendichte maßgebend. Wegen der Periodizität des Kristalls ist  $n(\vec{r})$  eine periodische Funktion des Gitters.

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

$\vec{R}$ : Gittervektor

Wegen der Periodizität von  $n(\vec{r})$  kann diese Funktion als Fourierreihe dargestellt werden. Dabei erfolgt die Zerlegung nach ebenen Wellen:

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

die ebenfalls die Gitterperiodizität haben. Die entsprechenden Wellenvektoren  $\vec{G}$  sind die Vektoren des reziproken Gitters:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

Die Fourier-Koeffizienten  $n_{\vec{G}}$  der periodischen Funktion  $n(\vec{r})$  sind:

$$n_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} n(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} dV$$

Bei der Ableitung der Laue-Bedingung in (3.2.3) haben wir gezeigt, dass der Phasenunterschied  $\Delta P(\vec{r})$  bei Beugung einer ebenen Welle  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  an einem Punkt  $\vec{r}$  verglichen mit der Beugung am Ursprung gegeben ist durch

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = \vec{r}(\vec{k} - \vec{k}')$$

Die phasenrichtige Integration über alle Streupunkte im Gitter ergibt eine Streuamplitude  $A$ :

$$A = \int_{Kristall} n(\vec{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\cdot\vec{r}} dV$$

- $A$  ist die in  $\vec{k}'$ -Richtung gebeugte summierte Feldstärke
- die Intensität des gebeugten Strahls ist  $J \propto |A|^2$ .

Bei der bisherigen Betrachtung wurde nur die Beugung an Gitterpunkten  $\vec{R}$  angenommen:

$$n(\vec{r}) \propto \delta(\vec{r} - \vec{R}) \Rightarrow A \propto e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\cdot\vec{R}}$$

Einsetzen der Laue-Bedingung ergibt  $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$

$$\Rightarrow A = \int_{Kristall} n(\vec{r}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} dV = N \underbrace{\int_{EZ} n(\vec{r}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} dV}_{S_{\vec{G}}: \text{Strukturfaktor}}$$

Hierbei wurde ausgenutzt, dass der Kristall genau dann in  $N$  Einheitszellen aufgeteilt werden kann, wenn wegen der Laue-Bedingung  $\Delta\vec{h} = \vec{G}$  die Streubeiträge aller Einheitszellen automatisch phasenrichtig summiert werden. Es gilt:

$$S_{\vec{G}} = \int_{EZ} n(\vec{r}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} dV = V_{EZ} n_{\vec{G}}$$

Wegen  $A \sim \delta_{\vec{G}}$  kann die Beugungsamplitude auch dann verschwinden, wenn die Laue-Bedingung erfüllt ist.  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ , aber  $S_{\vec{G}} = 0 \Rightarrow A = 0 \Rightarrow I = 0$ .

In der Praxis muss der Strukturfaktor durch Summation aller Atome in der Einheitszelle bestimmt werden. Hierzu zerlegt man  $n(\vec{r})$  in  $n_j(\vec{r})$  aller Atome  $j$  in einer Einheitszelle:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j \text{Basis}} n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

$$S_{\vec{G}} = \sum_j \int_{EZ} n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} dV = \sum_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} \underbrace{\int_{EZ} n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G}(\vec{r} - \vec{r}_j)} dV}_{f_j = \text{Atomformfaktor}}$$

Der **Atomformfaktor** ist ein Maß für die Streukraft des  $j$ -ten Atoms in der Einheitszelle. Zahl und Verteilung der Elektronen, aber auch Streuwinkel gehen in den Atomformfaktor ein.

- Zusammensetzung: Strukturfaktor, Formfaktor und Geometrie

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

$$S_{\vec{G}} = \sum_j f_j e^{-i\vec{G}\vec{r}} = f \sum_j e^{-i\vec{G}\vec{r}} = f \left( \exp(-i\vec{G}\vec{r}_1) + \exp(-i\vec{G}\vec{r}_2) \right) = f \left( 1 + \exp \left( -i\vec{G} \left( \frac{1}{2}\vec{a}_1 + \frac{1}{2}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3 \right) \right) \right)$$

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

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

$$S_{\vec{G}} = f (1 + \exp[-i\pi(h+k+l)])$$

Wegen

$$e^{i\pi m} = \begin{cases} -1 & \text{mungerade} \\ +1 & \text{mgerade} \end{cases} \quad m \in \mathbb{N}; S_{\vec{G}} = 0$$

für  $h+k+l$  ungerade bzw.  $S_{\vec{G}} = 2f$  für  $h+k+l$  gerade.

Durch die Innenzentrierung des kubischen Gitters verschwinden die Beugungsreflexe mit ungeraden  $h, k, l$ .

fcc-Gitter mit einer Atomsorte  $a_1 = a_2 = a_3$ :

$\vec{r}_1 = 0$	
$\vec{r}_2 = \frac{1}{2}(\vec{a}_2 + \vec{a}_3)$	$S_{\vec{G}} \sim e^{i\pi(h+k)}$
$\vec{r}_3 = \frac{1}{2}(\vec{a}_1 + \vec{a}_3)$	$S_{\vec{G}} = 4f$ Summe über alle geraden Indizes
$\vec{r}_4 = \frac{1}{2}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$	$S_{\vec{G}} = 0$

### 3.3 Abweichung vom idealen Gitter

Jeder reale Festkörper weicht von dem Bild eines idealen Festkörpers durch Störung der Gitterperiodizität ab:

- **Punktdefekte** (z.B. Fehlstellen) 0-D
- **Verunreinigung, Dotierung**
- **Versetzungen** 1-D
- **Korngrenzen, Grenzflächen, Stapelfehler** 2-D
- **kompositionelle Unordnung** 3-D
- **strukturelle Unordnung**

Spezielle Bezeichnungen für die Größe kristalliner Bereiche:

- einkristallin, monokristallin cm-mm
- multikristallin  $\mu\text{m}$
- nanokristallin nm
- amorph  $\leq \text{nm}$

Besonders wichtig für fast alle Eigenschaften von Festkörpern sind Punktdefekte, Verunreinigungen und Versetzungen.

### 3.3.1 Punktdefekte

Bei  $T \neq 0K$  enthält jeder Festkörper intrinsische Punktdefekte:

- Leerstellen ( $V = \text{vacancy}$ ) + Oberflächenatom = **Schottky-Defekt**
- Leerstellen + Zwischengitteratom = **Frenkel-Defekt**
- Atome auf falschen Gitterplätzen, z.B.  $As_{Ga}$ :  $As$  auf  $Ga$ -Platz in  $GaAs$

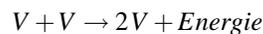
Punktdefekte können durch den Festkörper wandern (diffundieren), mit einem Diffusionskoeffizienten:

$$D = D_0 e^{-E_D/kT} = a^2 \nu_0 e^{-E_D/kT}$$

$a$ : Gitterkonstante;  $\nu_0$ : Sprungfrequenz

Dies hat zwei wichtige Folgerungen:

- (i) Mehrere Punktdefekte können Komplexe bilden



- (ii) Die Dichte von Defekten im Festkörper ist durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt (Gitterenthalpie:  $G = U - TS$  ist minimal), als Beispiel betrachten wir  $N_V$  Schottky-Defekte in einem elementaren Festkörper mit  $N$  Gitterplätzen

- Jeder Schottky-Defekt erhöht die innere Energie  $U$  um  $\Delta U_S$  (Größenordnung  $1 \text{ eV}$ )

$$\Delta U = N_V \cdot \Delta U_S$$

- Durch die vielen Möglichkeiten  $N_V$  Leerstellen auf die  $N$  Gitterplätze zu verteilen, erhöht man die Entropie:

$$\Delta S = k \ln \left( \frac{N!}{(N - N_V)! N_V!} \right)$$

Insgesamt ist also

$$\Delta G = \Delta U - T \Delta S = N_V \Delta U_S - kT \ln \left( \frac{N!}{(N - N_V)! \cdot N_V!} \right)$$

Für  $N, N_V \gg 1$  folgt mit der **Sterling-Formel**  $\ln(n!) = n \ln(n) - n \approx n \ln(n)$  (1)

$$\ln \left( \frac{N!}{(N - N_V)! N_V!} \right) = \ln(N!) - \ln((N - N_V)!) + \ln(N_V!)$$

$$\stackrel{\text{mit (1)}}{\Rightarrow} N \ln(N) - (N - N_V) \ln(N - N_V) - N_V \ln(N_V)$$

$$\Rightarrow \Delta G = N_V \Delta U_S - k_B T N \ln(N) - (N - N_V) \ln(N - N_V) - N_V \ln(N_V)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist  $G$  minimal, also

$$0 = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial N_V} = \Delta U_S - kT \ln \left( \frac{N - N_V}{N_V} \right) = \Delta U_S - kT \ln \left( \frac{N}{N_V} \right)$$

$$\frac{N_V}{N} = e^{-\Delta U_S/kT}$$

Analoge Beziehungen für andere Defekte!

### 3.3.2 Versetzungen

Versetzungen sind eindimensionale (linienförmige) Gitterfehler, die vor allem die mechanische Festigkeit beeinflussen. Sie entstehen durch inelastische Deformation eines idealen Kristalls. Einfügen zusätzlicher „Halbebenen“ in Teilen des Kristalls: Diese Halbebenen enden jeweils in den Versetzungslinien. Die Versetzungslinien können entlang spezieller Flächen des Kristalls gleiten!

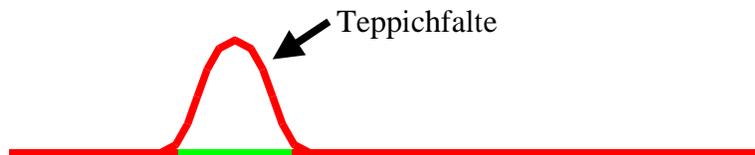
Kristallographisch werden Versetzungen durch die Angabe des **Burger-Vektors**  $\vec{b}$  charakterisiert.

Man betrachtet eine beliebige geschlossene Kurve, die an ihren Enden von der Kristalloberfläche begrenzt wird. Nun führt man folgende Operationen aus:

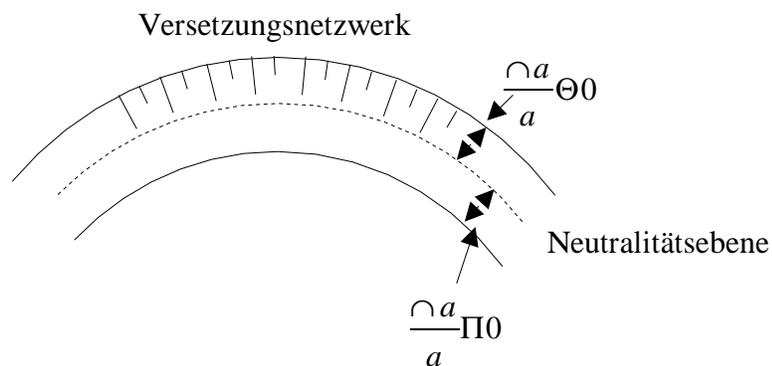
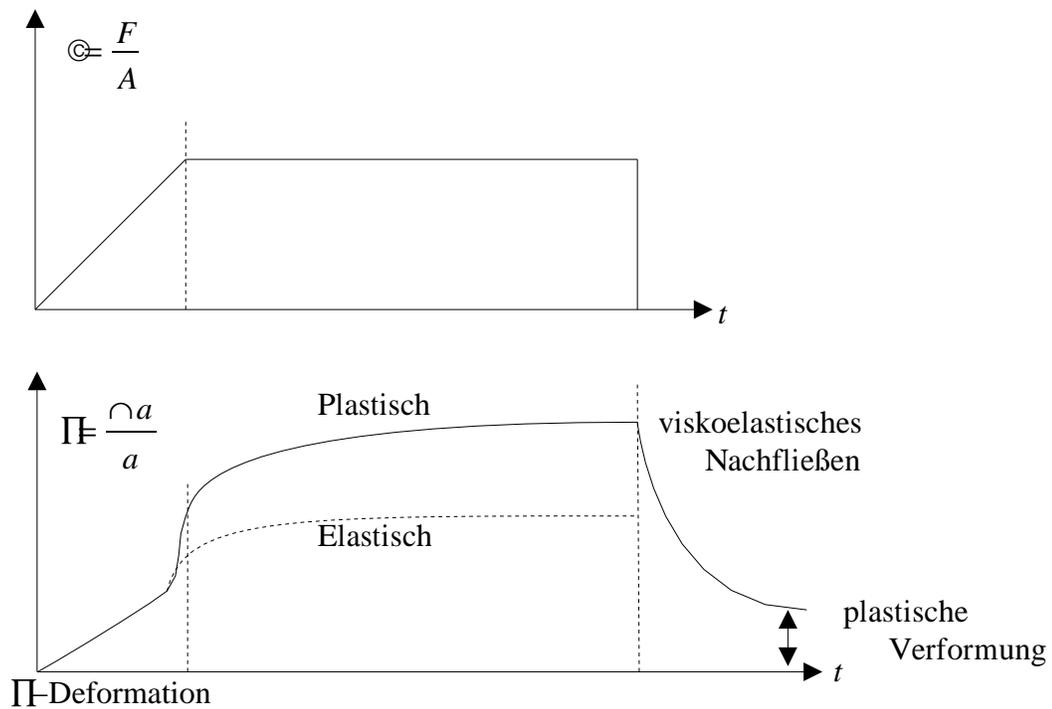
- Man schneidet den Kristall an einer beliebigen Fläche, welche von der Kurve begrenzt wird.

Einfluss von Versetzungen auf mechanische Eigenschaften von Festkörpern:

- Ideale Kristalle ohne Versetzungen (Si, Ge, Whiskers): elastisches Verhalten über weite Bereiche ( $\Delta a \propto F$ , reversibel)
- Versetzungen erlauben Bewegung entlang Gleitebene  $\Rightarrow$  plastische Verformung, irreversibel (Analogon: Teppichfalte; um den großen Teppichboden auszubreiten, macht man an dem Ende, an dem Material übrig ist, eine Falte hinein, und schiebt die Falte dorthin, wo der Teppich hin soll).



- Behinderung der Bewegung von Versetzungen (Haftzentren, Versetzungswald, Kreuzung von Versetzungen)  $\Rightarrow$  FK wird hart und spröde.  
Beispiel: Stahl: FeC-Ausscheidungen pinnen die Versetzungen; Eisen: weich  $\rightarrow$  schmieden, walzen  $\rightarrow$  wird härter  
Wenn man einen Draht abbrechen will, biegt man ihn hin und her; so entstehen Versetzungen, an diesen Stellen wird das Material hart und spröde.



### 3.3.3 2-D Kristallfehler

#### (i) Stapelfehler von dichtgepackten Ebenen

ABCABC  $\Rightarrow$  fcc

ABAB  $\Rightarrow$  hcp

ABCABC AB ABC...

Fehler

periodische Stapelfehler mit großer EZ: **Polytypen** (insbesondere ZnS, SiC)

#### (ii) Kleinwinkelkorngrenzen

Grenzfläche zwischen zwei fast parallelen Kristallen  $\Rightarrow$  Folge von Stufenverschiebungen mit parallelem  $\vec{b}$  und Abstand  $h$ .

Bei großem  $\theta$ ,  $h \approx a \Rightarrow$  **Zwillingsgrenzen** (spiegelsymmetrisches Verwachsen benachbarter Kristalle)

(iii) **Oberflächenrekonstruktion**

Geänderte Koordinationszahl an Oberflächen (OF)  $\Rightarrow$  Abweichung von 3D-Raumordnung

(iv) Rekonstruktion  $\Rightarrow$  Erniedrigung der Symmetrie an OF

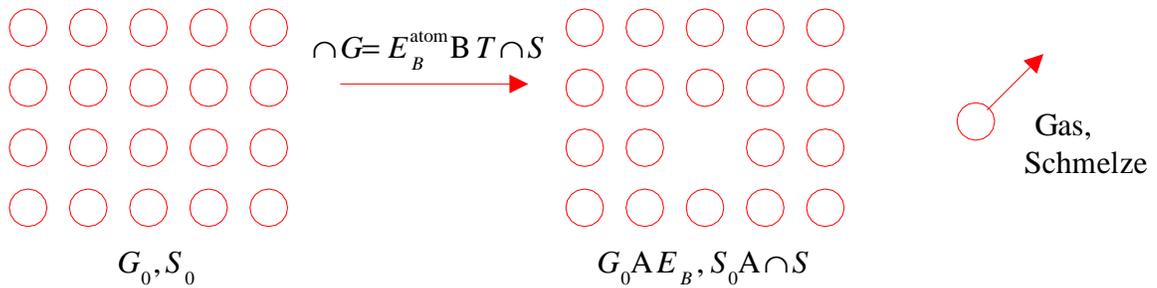
Beschreibung der OF-Struktur durch  $\vec{A}, \vec{B}$  (neue Basisvektoren),  $\vec{A}, \vec{B} \neq \vec{a}, \vec{b}$

**Wood-Schreibweise:**

$$P, c_{\text{primitive centered}} \left( \frac{A}{a} \times \frac{B}{b} \right) \underbrace{R\alpha}_{\text{Rotation gegenüber bulk EZ um } \alpha}$$

## 4 Atombindungen im Festkörper

Entstehung von Festkörpern: Atome können bei genügend tiefen  $T$  freie Enthalpie durch Kondensation gewinnen.

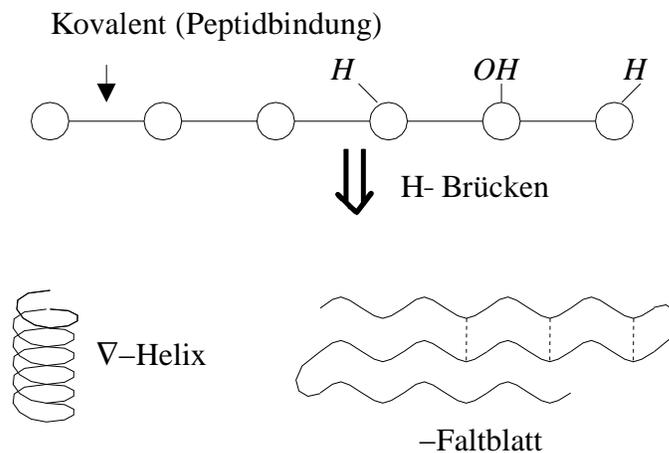


Gewonnene Energie  $E_B^{\text{atom}}$ : Bindungsenergie

Entropie eines Atoms im Gas/Schmelze ist unabhängig von Atomsorte  $\Rightarrow$  Schmelzpunkt eines FK ist bestimmt durch  $E_B$ .

$E_B$  bestimmt durch Art der Bindung im FK:

- kovalente Bindung (Austausch von Elektronen,  $E_B \approx 5\text{eV}$ )
- ionische Bindung (Coulomb-WW,  $E_B \approx 10\text{eV}$ )
- metallische Bindung (Elektronengas,  $E_B \approx 1 \dots 9\text{eV}$ )
- van der Waals-Bindung (Dipol-WW,  $E_B \approx 0,1\text{eV}$ )
- Wasserstoff-Brückenbindung („Austausch“ von Protonen,  $E_B \approx 0,1\text{eV}$ )



## 4.1 Atomorbitale und Hybride

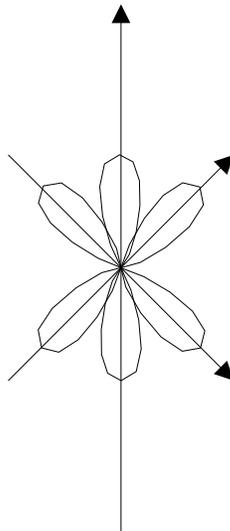
Ausgangspunkt für Beschreibung von Bindungen: Atomorbitale  $\Phi$  der konstituierenden Atome.

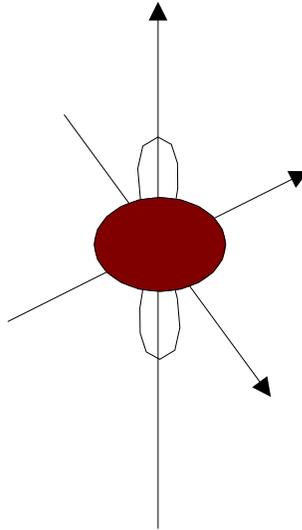
**Beispiel:** Atomorbitale von H; Lösungen der Schrödingergleichung im kugelsymmetrischen Coulombpotenzial:

$$\Phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\chi_{lm}(\theta, \varphi)$$

- Für Atome mit  $Z > 1$ : Separation der Elektronenzustände in „core“-Anteil (innere Schale) und Valenz-Anteil (äußere Schale)  $\Rightarrow$  Bindungseigenschaften.
- Wichtiges Prinzip: Oktett-Regel (abgeschlossene äußere Schalen)
- Statt  $\Phi_{nlm}$  häufig alternative Schreibweise  $|nlm\rangle$ :  $\Phi_{200} \hat{=} |2s\rangle$ ,  $\Phi_{310} \hat{=} |3p_z\rangle$
- Linearkombinationen von Atomorbitalen (LCAO: linear combined atomic orbitals)  $\Rightarrow$  neue Eigenzustände des Hamilton-Operators  $H = H_{\text{core}} + H_{\text{valence}}$ : Hybridorbitale, erklärt bestimmte Eigenschaften von FK durch Symmetrie der Hybride

1.  $p$ -Wellenfunktionen mit unterschiedlicher Symmetrie, aber gleicher Energie





1.  $sp$ -Hybride mit unterschiedlicher Symmetrie und Energie (für Atome mit 4 Valenzelektronen: C, Si, Ge,...)

Grundzustand:  $2s^2 p_z^2$ ,  $E_s = \langle s | \mathcal{H} | s \rangle$ ,  $E_p = \langle p | \mathcal{H} | p \rangle$

- (i)  $sp$ -Hybride:

$$|sp\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{cases} |s\rangle + |p\rangle \\ |s\rangle - |p\rangle \end{cases}$$

Grundlage für lineare Ketten

$$E_{sp} = \langle sp | \mathcal{H} | sp \rangle = \frac{1}{2} \langle s+p | \mathcal{H} | s+p \rangle = \frac{1}{2} \langle s | \mathcal{H} | s \rangle + \frac{1}{2} \langle p | \mathcal{H} | p \rangle = \frac{1}{2} (E_s + E_p)$$

- (ii)  $sp^2$ -Hybride:

$$|sp^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{cases} (|s\rangle + \sqrt{2}|p_x\rangle) \\ (|s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|p_x\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}}|p_y\rangle) \\ (|s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|p_x\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}}|p_y\rangle) \end{cases}$$

$$E_{sp^2} = \frac{1}{3} (E_s + 2E_p)$$

- (iii)  $sp^3$ -Hybride:

$$|sp^3\rangle = \frac{1}{2} \begin{cases} |s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle \\ |s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle \\ |s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle \\ |s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle \end{cases}$$

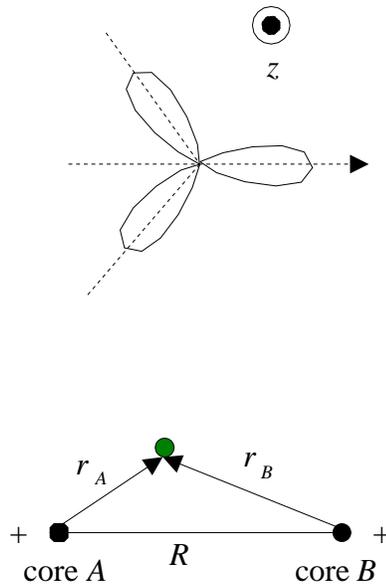
$$E_{sp^3} = \frac{1}{4} (E_s + 3E_p) \Rightarrow \text{„tetraedrische“ Kristalle}$$

- Unterschied zwischen Graphit und Diamant:  $sp^2$  vs.  $sp^3$ -Hybride von C (daher: Graphit ist stabiler, Diamant wird beim Erhitzen in Graphit umgewandelt)
- $sp^3$ -Hybride Grundlage für Diamant-, Wurtzit- und Zinkblende-Gitter

- $sp^d$ -Hybride  $\Rightarrow$  bipyramidale und oktaedrische Gitter
- Hybride sind nicht Zustände niedrigster Energie (Anregung von  $|s\rangle \rightarrow |p\rangle$ )  
 $\Rightarrow$  **Promotionsenergie**  $n(E_p - E_s)$  notwendig, Zurückgewinnung durch mehr + stärkere Bindungen ( $E_B$ ).

## 4.2 Die kovalente Bindung

Bindung zwischen Hybridorbitalen von gleichen bzw. ähnlichen Atomen; Beschreibung durch Linearkombination der Orbitale benachbarter Atome („tight binding“-Ansatz).



$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{core}} + \mathcal{H}_{\text{val}}$$

$$\mathcal{H}_{\text{val}} = -\frac{\hbar}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right)$$

Lösung für  $\mathcal{H}_{\text{core}} = \text{const}$  ( $R = \text{const}$ ) durch LCAO-Ansatz:  $|\psi\rangle = c_A|h_A\rangle + c_B|h_B\rangle$ ,  $c_A^2 + c_B^2 = 1$ , Bestimmung der Koeffizienten  $c_A, c_B$  durch Minimierung des Energiefunktionals.

$$\mathcal{H}_{\text{val}}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \Rightarrow \langle\psi|\mathcal{H}_{\text{val}}|\psi\rangle = E\langle\psi|\psi\rangle$$

$$E(\psi) = \frac{\langle\psi|\mathcal{H}_{\text{val}}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{c_A^2\mathcal{H}_{AA} + 2c_Ac_B\mathcal{H}_{AB} + c_B^2\mathcal{H}_{BB}}{c_A^2S_{AA} + 2c_Ac_BS_{AB} + c_B^2S_{BB}}$$

Hierbei:

$\mathcal{H}_{ij} = \langle h_i|\mathcal{H}_{\text{val}}|h_j\rangle$  (Bindungsintegral)  $\Rightarrow \mathcal{H}_{ii} \neq E(h_i)$

$S_{ij} = \langle h_i|h_j\rangle$  (Überlapp-Integral, Grad des Überlapps benachbarter Hybride)

( $S_{ij} = \delta_{ij}$  für orthonormale Atomorbitale)

Variationsprinzip  $\Rightarrow$  Minimum  $E(\psi)$ ,  $\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$

$\Rightarrow$  Säkulargleichung:

$$S_{AA} = S_{BB} = 1$$

$$\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB} = E_h$$

$$c_A [E_h - E(\psi)] + c_B [\mathcal{H}_{AB} - E(\psi)S_{AB}] = 0$$

$$c_A [\mathcal{H}_{AB} - E(\psi)S_{AB}] + c_B [E_h - E(\psi)] = 0$$

Lösung  $\Rightarrow$  Energie-Eigenwerte:

$$E^\pm(\psi) = \frac{E_h \pm \mathcal{H}_{AB}}{1 \pm S_{AB}}$$

mit  $\mathcal{H}_{AB} < 0$ ,  $|S_{AB}| \ll 1$

Wellenfunktionen hierzu:

$$|\psi(E^+)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|h_A\rangle + |h_B\rangle)$$

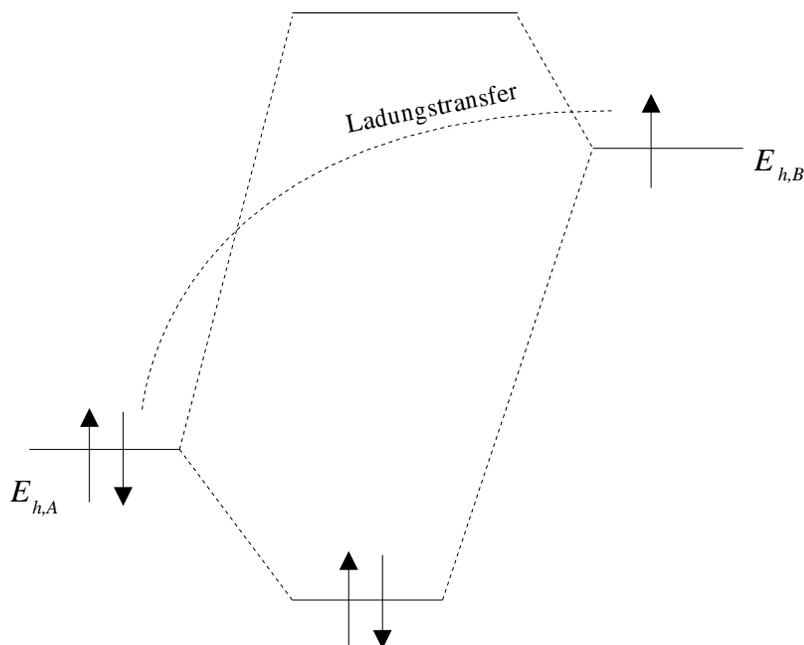
( $c_A = c_B = \frac{1}{\sqrt{2}}$ , „**bonding**“) und

$$|\psi(E^-)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|h_A\rangle - |h_B\rangle)$$

( $c_A = -c_B = \frac{1}{\sqrt{2}}$ , „**antibonding**“)

**NB:**

- LCAO ist nur Näherung, qualitativ richtige Ergebnisse für einfache Systeme (bessere Lösungen: theoretische FKP)
- $|\psi^\pm\rangle$  können wieder mit 2 Valenzelektronen besetzt werden, insgesamt antisymmetrisch:  
 $|\psi(E^+)\rangle$ : symmetrisch im Ort  $\Rightarrow$  antiparallele Spins  $\uparrow\downarrow$   
 $|\psi(E^-)\rangle$ : antisymmetrisch im Ort  $\Rightarrow$  parallele Spins  $\uparrow\uparrow$
- Darstellung im Schema-Diagramm



- Gewonnene Bindungsenergie:

$$E_B^{\text{atom}} 2(E_h - E^+) = 2 \left( \frac{\mathcal{H}_{AB} - E_h S_{AB}}{1 + S_{AB}} \right) \approx 2\mathcal{H}_{AB}$$

- Anschauliche Deutung (Punktladungsbild):

### 4.3 Ionenbindung

Bindung zwischen heteronuklearen Atomen (unterschiedliche Atomsorten); i.a. Ladungstransfer zwischen benachbarten Atomen.

Beschreibung durch:

- **Ionisierungsenergie:**  $X + E_{\text{ion}} \rightarrow X^+ + e^-$  (bei  $r = \infty$ )
- **Elektronenaffinität:**  $e^- + X \rightarrow X^- + E_{\text{aff}}$   
Relative Einordnung der Elemente: Elektronegativität (EN) nach Pauling + Mulliken

$$EN(F) \equiv 4,0$$

$$EN(X) \approx \frac{E_{\text{ion}} + E_{\text{aff}}}{125}$$

( $E_{\text{ion}}, E_{\text{aff}}$  in  $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ )

Ionenbindungen in FK treten auf, wenn die EN-Differenz zwischen Atomsorten  $\gtrsim 1,7$ .

LCAO-Näherung wie bei kovalenter Bindung, allerdings mit  $|h_A\rangle \neq |h_B\rangle$ ,  $|c_A| \neq |c_B|$ ,  $E_{h,A} \neq E_{h,B}$ .

Ähnliche Rechnung (o.B.d.A  $E_{h,B} > E_{h,A}$ ):

$$E_1 = E_{h,A} - \frac{(H_{AB} - E_{h,A} S_{AB})^2}{E_{h,B} - E_{h,A}}$$

$$|\psi(E_1)\rangle \propto \left( |h_A\rangle - \frac{H_{AB} - E_{h,A} S_{AB}}{E_{h,B} - E_{h,A}} |h_B\rangle \right)$$

„bonding“

$$E_2 = E_{h,B} + \frac{(H_{AB} - E_{h,B} S_{AB})^2}{E_{h,B} - E_{h,A}}$$

$$|\psi(E_2)\rangle \propto \left( |h_B\rangle - \frac{H_{AB} - E_{h,B} S_{AB}}{E_{h,B} - E_{h,A}} |h_A\rangle \right)$$

„antibonding“

Energieschema:

Chemische Trends (abgeschlossene Elektronenschalen):

Anziehendes Potenzial zwischen Atomen:

$$U_{ij}^{\text{attr}} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}$$

( $R_{ij}$ : Atomabstand)

Abstoßendes Potenzial: Überlapp ( $S_{ij}$ ) der Ionenwellenfunktionen für  $R_{ij} \rightarrow 0$ .

Zwei Arten der Parameterisierung:

1. nach Born & Meyer:

$$U_{ij}^{rep} = \tilde{B} \left( 1 + \frac{q_i}{n_i} + \frac{q_j}{n_j} \right) \exp \left[ \frac{\rho_i + \rho_j - R_{ij}}{\rho_0} \right] = B \exp \left[ -\frac{R_{ij}}{\rho_0} \right]$$

mit:

$q$ : Ionenladung in Einheiten von  $e^0$

$n$ : Anzahl von  $e^-$  in äußerster Schale

$\rho$ : Ionenradien

$\tilde{B} \approx 2 \cdot 10^{18} \text{J} (\approx 10 \text{eV})$

$\rho_0 \approx 0,35 \text{\AA}$

2. nach Pauling sowie Born & Landé

$$U_{ij}^{rep} = \frac{\tilde{B}}{R_{ij}} m; m = 9 \dots 12$$

Anschauliche Erklärung von  $U_{ij}^{rep}$ :  $R_{ij} \rightarrow 0 \Rightarrow$  Elektronenorbitale durchdringen sich; verboten (Pauli-Prinzip) für vollbesetzte Orbitale. Nur möglich, wenn  $e^-$  aus besetzten Orbitalen in leere Orbitale bei höheren Energien angeregt werden.

kovalent (einfach besetzte Atomorbitale)

kovalent (einfach besetzte Atomorbitale):

**NB**: zusätzliche Abstoßung durch Core- $e^-$

ionisch (doppelt besetzte Atomorbitale):

**NB**: Abstoßung durch Valenzorbitale

$$\Rightarrow U_{ij} = U_{ij}^{attr} + U_{ij}^{rep}$$

(anziehend: alle Atome im Festkörper; abstoßend: nur nächste)

Gesamte Energie des ionischen FK:

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij} = \sum_{j \neq i} \left( \underbrace{B \exp \left[ -\frac{R_{ij}}{\rho_0} \right]}_{\text{nur Nachbarn}} - \underbrace{\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}}_{\text{alle } j} \right)$$

Wegen Gitterperiodizität:

$$R_{ij} = p_{ij} R_0 \approx p_{ij} (\rho_i + \rho_j)$$

$R_0$ : Abstand nächster Nachbarn; mögliche Werte von  $p_{ij}$  durch Kristallstruktur bestimmt.

$$\Rightarrow \sum_{j \neq i} -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \underbrace{\sum_{j \neq i} \pm \frac{1}{p_{ij}}}_{\alpha} \equiv \frac{-\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}$$

$\alpha$ =Madelung Konstante des jeweiligen Gitters

$\pm p_{ij}$ : wechselndes Vorzeichen der Coulombenergie zwischen gleich (+) bzw. entgegengesetzt geladenen Ionen

Gesamtenergie:  $U_{tot}$  des Gitters:

$$U_{tot} = N U_i = \underbrace{-N \alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}}_{\text{Madelungenergie}} \left( 1 - \frac{\rho_0}{R_0} \right) \quad (\text{für } N \gg 1)$$

**Beispiele:**

- NaCl :  $\alpha = 1,74756$
- CsCl :  $\alpha = 1,76267$
- ZnS :  $\alpha = 1,638$  (Zinkblende metastabil),  $\alpha = 1,641$  (Wurtzit stabile Phase)
- CaF<sub>2</sub> :  $\alpha = 5,0388$

Gittertyp eines Ionenkristalls bestimmt durch Verhältnis der Ionenradien:

Koordinationszahl	$\frac{\rho_i}{\rho_i + \rho_j}$	Kristallstruktur
8	$\leq 1/\sqrt{3}$	bcc
6	$1/\sqrt{3} \dots 1/\sqrt{2}$	hexagonal
4	$1/\sqrt{2} \dots \sqrt{2}/3$	Diamant, Zinkblende
3	$\sqrt{2}/3 \dots \sqrt{3}/2$	eben
2	$\dots 1$	linear

**Beispiel:** Koordination 4

$$2(\rho_i + \rho_j)^2 \leq 2(2\rho_i)^2 \Rightarrow \frac{\rho_i}{\rho_i + \rho_j} \geq \frac{1}{\sqrt{2}}$$

#### 4.4 Metallische Bindung

kovalente und ionische Bindung: lokaler Elektronenaustausch

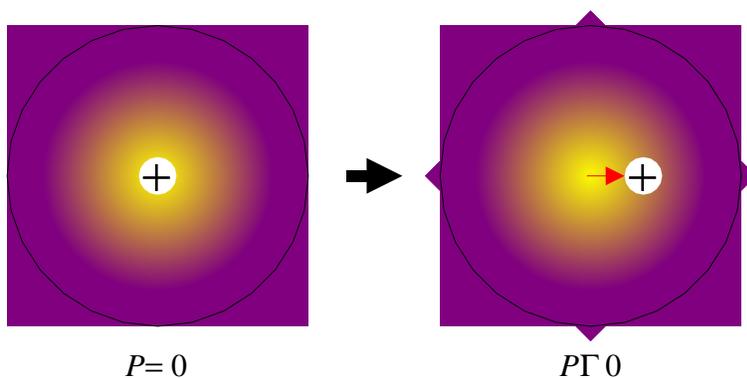
metallische Bindung: alle Valenzelektronen werden in Elektronenwellenfunktionen angeregt, die über gesamten FK ausgedehnt sind (Kapitel 6).

Bindung: Coulomb-WW der positiven Atomrümpfe mit diesem „Elektronensee“ (Vielteilchenbild); ordnende Kraft: WW zwischen Atomrümpfen

#### 4.5 Van der Waals-Bindung

Dipolwechselwirkung zwischen Atomen (keine Ladung, keine einfach besetzten Atomorbitale)

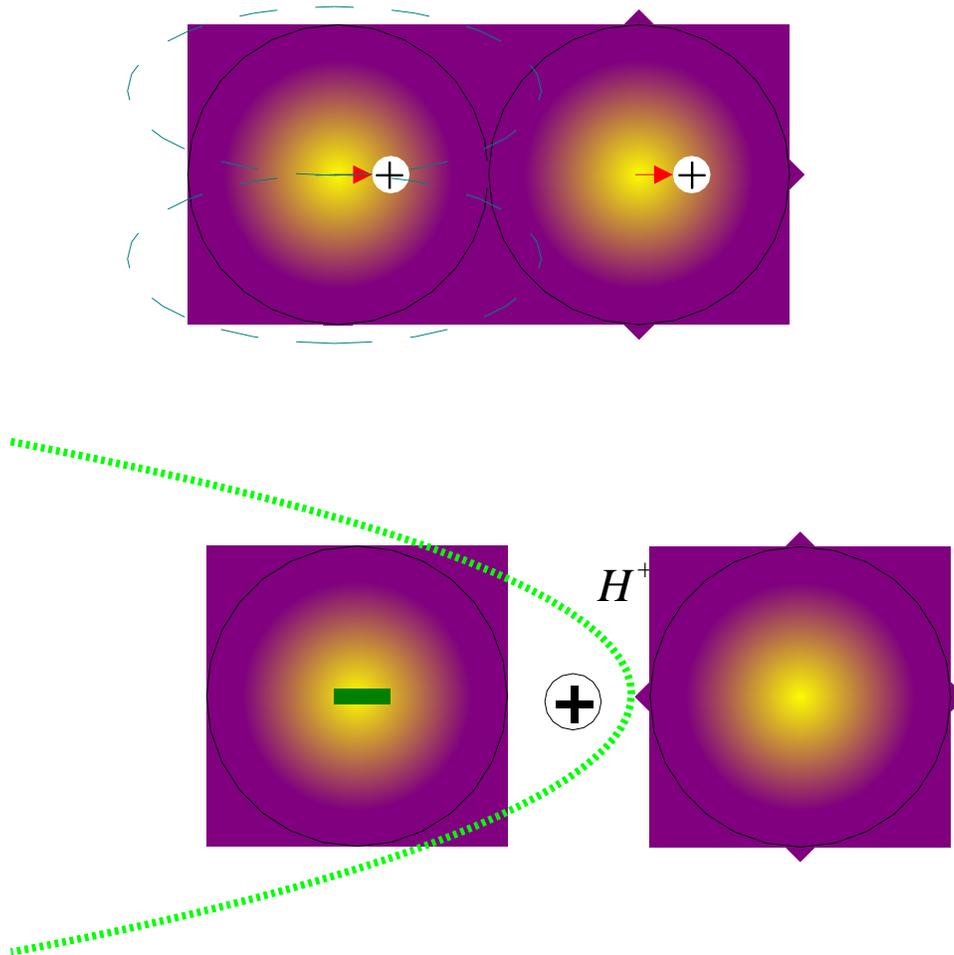
dynamisches Dipolmoment: Nullpunktsbewegung von  $e^-$ , Kernen:



(im zeitlichen Mittel:  $\langle \vec{P} \rangle = 0$ )

Auch permanentes Dipolmoment in Molekülen (z.B. H<sub>2</sub>O)

Benachbarte Atome können durch Dipol-WW Energie absenken.



Abschätzung der Bindungsenergie: Atom mit  $\vec{P}_1$  erzeugt Feld:

$$\vec{\epsilon}_1 = \frac{3(\vec{P}_1 \cdot \vec{r})\vec{r} - r^2\vec{P}_1}{4\pi\epsilon_0 r^5}, \quad |\vec{\epsilon}_1| = \frac{|\vec{P}_1|}{4\pi\epsilon_0 r^5}$$

$\vec{\epsilon}_1$  polarisiert Atom 2, erzeugt  $\vec{P}_2 = \alpha\vec{\epsilon}_1$ , mit  $\alpha$ : Polarisierbarkeit

Potenzielle Energie der van der Waals-Bindung:

$$U = -\frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{R^3} = -\alpha \frac{P_1^2}{4\pi\epsilon_0 R^6}$$

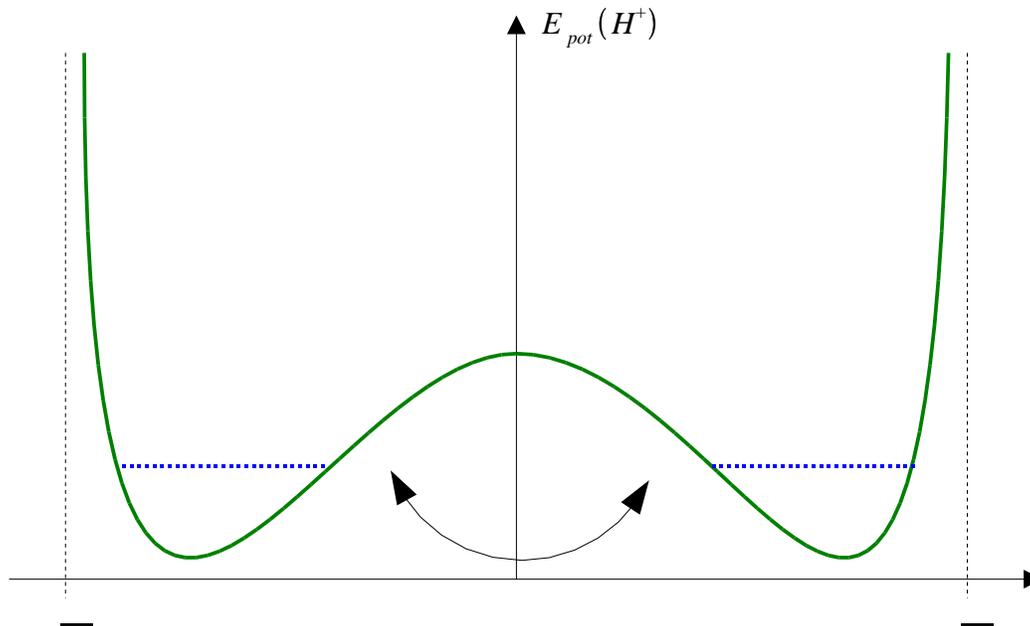
Zusammen mit abstoßendem Term:  $\frac{B}{R^{12}} \Rightarrow$  **Lennard-Jones-Potenzial:**

$$U = \frac{B}{R^{12}} - \frac{A}{R^6}$$

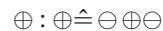
## 4.6 Wasserstoffbrücken-Bindung

Voraussetzung: Moleküle mit Ionenbindung, Wasserstoff ist beteiligt  $\Rightarrow F^-H^+$ ,  $O^-H^+$ ,  $N^-H^+$

Benachbarte Atome können ein  $H^+$  gemeinsam benutzen; wichtig: Proton klein, kann tunneln  $\Rightarrow$  Austausch-WW (Doppelmulden-Potenzial)



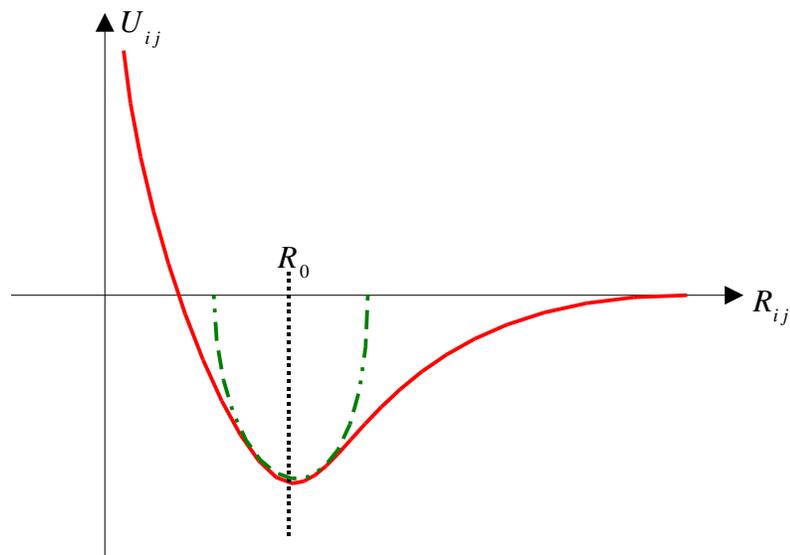
Wegen Kleinheit von  $H^+$ : nur zwei negative Ionen können sich anlagern. H-Brückenbindung hat sowohl ionischen wie auch kovalenten Charakter



(wichtigste Beispiele: Wasser (Eis), DNS)

## 4.7 Grundzüge der FK-Mechanik

Unabhängig von Art der Bindung im FK: Potenzielle Energie in der Umgebung des GG-Abstandes  $R_0$ : quadratische Näherung  $\Rightarrow$  atomistische Erklärung für **Hooke'sches Gesetz**.



$$U_{ij} = \frac{1}{2}C(R_{ij} - R_0)^2 \text{ für } R_{ij} \approx R_0; C: \text{Kraftkonstante der Bindung}; F_{ij} = C(R_0 - R_{ij})$$

In FK: drei Arten von statischer Deformation (FK bleibt insgesamt in Ruhe):

(i) Dehnung:

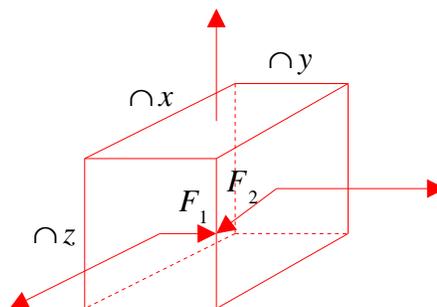
$$\sigma_D = C\varepsilon_0, \varepsilon_0 = \frac{\Delta l}{l}$$

(mit  $\sigma_D$ : Zugspannung (Dimension  $\text{N}/\text{m}^2$ ),  $C$ : linearer Elastizitätsmodul,  $\varepsilon_0$ : Dehnung)

(ii) Scherung:

$$\sigma_S = G\gamma, \gamma \approx \tan\gamma = \frac{\Delta x}{l}$$

(mit  $\sigma_S$ : Schub- oder Scherspannung,  $G$ : Schubmodul,  $\gamma$ : Scherung)



(i)  $F_1 = \sigma_{yx}\Delta z\Delta y, F_2 = \sigma_{xy}\Delta z\Delta x$

$F_1, F_2$  erzeugen ein Drehmoment um  $z$ -Achse:

$$M_z = F_1 \cdot \frac{\Delta x}{2} - F_2 \cdot \frac{\Delta y}{2} = (\sigma_{yx} - \sigma_{xy}) \frac{\Delta x\Delta y\Delta z}{2}$$

statt GG (Gleichgewicht)  $\Rightarrow M_z = 0 \Rightarrow \sigma_{xy} = \sigma_{yx}$  usw.

(ii) hydrostatische Kompression:

$$p = -B\delta, \quad \delta = \frac{\Delta V}{V}$$

(mit  $p$ : hydrostatischer Druck,  $B$ : Kompressionsmodul,  $\delta$ : relative Volumenänderung)

Im allgemeinen Fall der statischen Deformation eines Festkörpers: Tensor-Beziehung

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma} = \overset{\leftrightarrow}{C} \cdot \overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}$$

$$(\sigma_{ij}) = (C_{ijkl}) \cdot (\varepsilon_{kl})$$

mit:

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & & \\ & \sigma_{yy} & \\ & & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \text{ Spannungstensor } \left( \overset{\leftrightarrow}{\sigma} = \frac{F}{A} \right)$$

$\sigma_{ij}$ : Kraft  $F$  in  $i$ -Richtung an Fläche  $A$  mit Normale in  $j$ -Richtung; im statischen GG:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon} = (\varepsilon_{kl})$ , **Verzerrungstensor** ( $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$ )

**NB:**  $\vec{u}(\vec{r}) = \overset{\leftrightarrow}{\varepsilon} \cdot \vec{r}$ : beschreibt die Verschiebung des Ortes  $\vec{r}$  im FK durch Verzerrung  $\varepsilon$ :

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{u}(\vec{r}) = (1 + \overset{\leftrightarrow}{\varepsilon})\vec{r}$$

$\overset{\leftrightarrow}{C} = (C_{ijkl})$ : Elastizitätstensor (4. Stufe);  $C_{ijkl} \neq 0$  wird durch Kristallsymmetrie festgelegt.

$(C_{ijkl})$  hat prinzipiell  $3^4 = 81$  Komponenten (verallgemeinerte Elastizitätsmoduln;  $\hat{=}$  Federkonstante). Wegen  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ,  $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk} \Rightarrow$  nur  $6 \cdot 6 = 36$  Komponenten sind unabhängig wählbar!  $\Rightarrow$  **einfachere Schreibweise nach Voigt**:

Man definiert:  $1 \equiv xx$ ,  $2 \equiv yy$ ,  $3 \equiv zz$ ,  $4 \equiv yz$ ,  $5 \equiv zx$ ,  $6 \equiv xy \Rightarrow$

$$\sigma_i = \sum_{k=1}^6 C_{ik} \varepsilon_k, \quad i = 1, \dots, 6$$

Kristallsymmetrie  $\Rightarrow$  Erniedrigung unabhängiger  $C_{ik}$ -Komponenten.

Für kubische Kristalle:

$$C_{ik} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & 0 & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix}$$

Es gilt z.B. für Kompressionsmodul:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$$

**NB:** Definition des Hooke'schen Gesetzes gemäß:  $\varepsilon = S\sigma$  ( $S$ : Elastizitätskonstante bzw. -koeffizient)  $\Rightarrow$

$$(S_{ijkl}) = (C_{ijkl})^{-1}$$

## 5 Gitterdynamik

Bisher: statische Eigenschaften von FK

Jetzt: quantitatives Verständnis der Atombewegungen im Gitter  $\Rightarrow$  Dispersionsrelation, Bänder

Einfachstes Modell (lokalisierte Schwingungsmode):

Für Auslenkung  $\vec{u} = \vec{R}(t) - \vec{R}_0$  gilt:

$$M \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} + 2C u_x = 0$$

( $2C$ : zwei Bindungsfedern)

$\Rightarrow$  harmonischer Oszillator mit Frequenz

$$\Omega = \sqrt{\frac{2C}{M}}$$

(in  $x, y, z$ , 3D-Oszillation)

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

$n = 0, 1, 2, \dots$

$$\langle u^2 \rangle_n = \frac{\hbar}{M\Omega} \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

FK aus  $N$  Atomen:  $3N - 6$  interne Schwingungsfreiheitsgrade ( $-3$  Translation und  $-3$  Rotation des gesamten FK)

### 5.1 Dynamik der linearen Kette (gleiche Atome)

$$M \frac{\partial^2 u_x(l)}{\partial t^2} = F_x = C (u_x(l+1) - u_x(l) + u_x(l-1) - u_x(l))$$

analog für  $u_y, u_z$ , aber mit  $\tilde{C} < C$  (andere Federkonstante, Biegung statt Dehnung)

Lösungsansatz:

$$u(l) = u_0 \exp \left[ i \left( q \underbrace{la}_x - \Omega t \right) \right]$$

(ebene Welle, Wellenvektor  $q$ , Frequenz  $\Omega$ )

Wichtig:  $u$  ist nur am Atomort  $x = la, (l+1)a, \dots$

Einsetzen in BWGl:

wegen

$$u(l \pm 1) = u(l) e^{\pm iqa}$$

$\Rightarrow$

$$-M\Omega^2 = C (e^{iqa} - 1 + e^{-iqa} - 1)$$

mit  $e^{iqa} + e^{-iqa} = 2 \cos(qa) \Rightarrow$

$$\Omega^2 = \frac{2C}{M} (1 - \cos(qa))$$

mit  $1 - \cos x = 2 \sin^2 \left( \frac{x}{2} \right) \Rightarrow$

$$\Omega^2 = \frac{4C}{M} \sin^2 \left( \frac{qa}{2} \right) \Rightarrow \Omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \left( \frac{qa}{2} \right) \right|$$

Dispersionsrelation ( $\Omega(q)$ -Beziehung) der linearen Kette:

**NB:**

- (i) lineares Gitter mit Gitterkonstante  $a$ : nach 2.3.2:  $b = \frac{2\pi}{a}$  primitiver Vektor des reziproken Gitters  
 Bereich  $-\frac{\pi}{a} \leq q \leq +\frac{\pi}{a} \hat{=} 1$ . Brioullinzone  
 Dispersionsrelation  $\Omega(q)$  maximal am Rand der 1., 3., 5., ... Brioullinzone.
- (ii) Die Gruppengeschwindigkeit (Geschwindigkeit eines Wellenpakets)

$$v_g = \frac{d\Omega}{dq} = \sqrt{\frac{Ca^2}{M}} \cos\left(\frac{qa}{2}\right)$$

in 1. Brioullinzone.

- $q \rightarrow 0, \Omega \rightarrow 0$  (niederfrequente Schwingung, akustischer Bereich,  $\Omega \lesssim 100\text{kHz}$ )  
 $v_G \rightarrow \sqrt{\frac{Ca^2}{M}} = \text{const} \rightarrow v_{\text{Schall}}$   
 $\Rightarrow$  Bestimmung des E-Moduls  $C$ !
- $q = \pm \frac{\pi}{a}, v_G = 0$ : am Rand der BZ erfüllt  $q$  Laue-Bedingung (3.2.3); es bilden sich stehende Wellen aus, keine Energie wird transportiert.  
 Wegen  $q = \frac{\pi}{a}, \lambda = \frac{2\pi}{q} = 2a \Rightarrow$  am Rand der BZ schwingen benachbarte Atome gegenphasig:  
 Erklärung für zusätzlichen Faktor 2:  $\sqrt{\frac{2c}{M}} \rightarrow \sqrt{\frac{4c}{M}}$

- (iii) Werte von  $q$  außerhalb der 1. Brioullinzone lassen sich durch Addition eines reziproken Gittervektors  $G = nb = \frac{n2\pi}{a}$  auf die 1. BZ zurückführen.

Mit

$$u(l) = u_0 \exp[i(qla - \Omega t)]$$

gilt

$$u_0 \exp[i((q + G)la - \Omega t)] = u(l) \cdot \underbrace{\exp[iGla]}_{=\exp(i\frac{2\pi}{a}la)=1} = u(l)$$

$\Rightarrow$  es existiert kein physikalischer Unterschied zwischen den Auslenkungen  $u$  der Atome für ebene Wellen mit Wellenvektoren  $q$  oder  $q + G$ .

$\Rightarrow$  es genügt die Darstellung der Dispersionsrelation in der 1. BZ (reduziertes Zonenschema) zur vollständigen Beschreibung des Systems

- (iv) Jede Bewegung der linearen Kette ist zerlegbar in Komponente  $u_x(l) \parallel$  Kette und  $u_y(l), u_z(l) \perp$  Kette. Es ist aber immer  $q = q_q \parallel$  Kette.

$u_x \parallel q_x$ : **longitudinale Schwingung** (Dichtewelle)

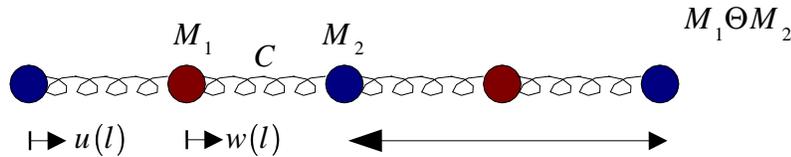
$u_y, u_z \perp q_x$ : **transversale Schwingungen** mit Polarisationen  $y \perp q_x, z \perp q_x$

I.A.  $\Omega(q)$  transversal  $< \Omega(l)$  longitudinal ( $\tilde{C} < C$ )

- (v) Gleichungen für lineare Kette gelten auch für Schwingungszustände paralleler Kristallebenen im 3D-FK, wenn Ebenen senkrecht auf  $\vec{q}$  stehen.

longitudinale/transversale Welle bei  $q = \pi/a$

## 5.2 Die zweiatomige lineare Kette



Bewegungsgleichung:

$$M_1 \frac{\partial^2 u(l)}{\partial t^2} = C[w(l) - u(l) + w(l-1) - u(l)]$$

$$M_2 \frac{\partial^2 w(l)}{\partial t^2} = C[u(l+1) - w(l) + u(l) - w(l)]$$

Ansatz:

$$u(l) = u_0 \exp[i(qal - \Omega t)]$$

$$w(l) = w_0 \exp[i(qal - \Omega t)]$$

mit  $u_0 \neq w_0$ .

Lösung: Koeffizienten-Determinante

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \Omega^2 & -C(1 + e^{-iqa}) \\ -C(1 + e^{iqa}) & 2C - M_2 \Omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow M_1 M_2 \Omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \Omega^2 + 2C^2(1 - \cos qa) = 0$$

$$\Omega^2 = \frac{C}{\mu} \pm C \left[ \left( \frac{1}{\mu} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(qa/2)}{M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

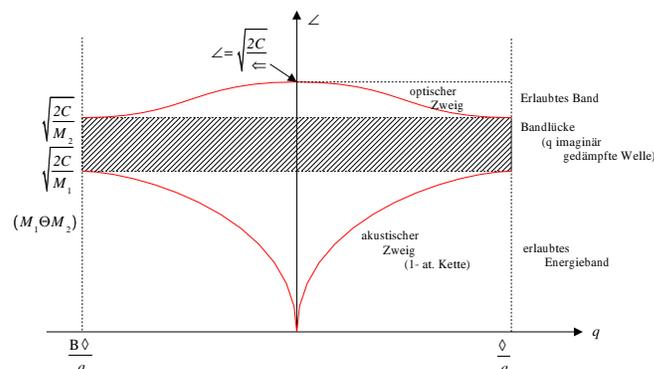
$\mu$  ist die reduzierte Masse:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} = \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}$$

Einfache Werte für  $\Omega$ :  $q = 0$ ,  $q = \pi/a$

- $q = 0$ :  $\Omega^2 = \frac{C}{\mu} \pm \frac{C}{\mu} \Rightarrow \Omega = 0$  und  $\Omega = \sqrt{\frac{2C}{\mu}}$

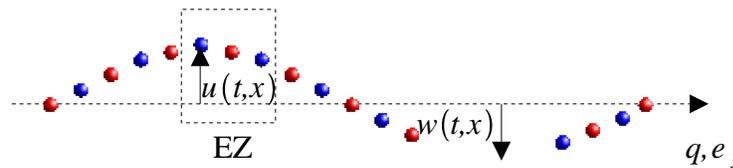
- $q = \frac{\pi}{a}$ :  $\Rightarrow \sin \frac{qa}{2} = 1 \Rightarrow \Omega = \sqrt{\frac{2C}{M_1}}$ ,  $\Omega = \sqrt{\frac{2C}{M_2}}$



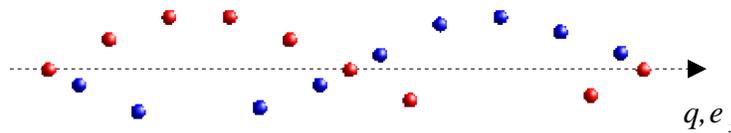
**NB:**

(i) Anschauliches Bild der Schwingung bei  $q = 0$  und  $q = \frac{\pi}{a}$

- Transversal akustisch (TA) bei  $q \approx 0$  ( $\lambda \gg a$ ) (longitudinal akustisch (LA) analog):



- Beide Atome in EZ schwingen „in Phase“ (gleiche Richtung)
  - LA bei  $q = \frac{\pi}{a}$  (transversal optisch (TO) analog):
- $M_2 < M_1$ ,  $M_2$  in Ruhe, Atome einer Sorte schwingen gegenphasig
  - TO bei  $q = 0$ : Atome in EZ schwingen gegeneinander



(i) zur Nomenklatur: optisch, akustisch

- In ionischen Kristallen: gegenphasige Bewegung geladener Atome (entgegen gesetzt geladen)  $\Rightarrow$  elektrisches Wechselfeld, wenn transversale Welle  $\vec{\epsilon} \perp \vec{q} \Rightarrow$  elektromagnetische Welle
- gleichphasige Bewegung für  $q \approx 0$ , longitudinal  $\vec{\epsilon} \parallel \vec{q}$ , keine WW mit Photonen, aber Dichteschwankungen mit großer Wellenlänge (LA)  $\Rightarrow$  Schallwelle  $\Rightarrow$  akustischer Zweig („anbrüllen“ des FK)

(ii) Anzahl der möglichen Schwingungsäste: bestimmt durch Anzahl der Atome pro EZ ( $N_{EZ}$  vgl. 2.4.3)

- $N_{EZ}$  Atome  $\Rightarrow 3N_{EZ}$  Freiheitsgrade ( $x, y, z$ -Bewegung)  $\Rightarrow 3N_{EZ}$  unabhängige Schwingungsmoden pro EZ
- 3 davon Translation der EZ (gleichphasige Bewegung der Atome in EZ)  $\Rightarrow 3$  akustische Zweige  $\Rightarrow$  immer LA + 2 TA

- restliche  $3N_{EZ} - 3$  Freiheitsgrade  $\Rightarrow$  interne Schwingungsmoden der EZ (gegenphasige Bewegung, wie im Molekül)  $\Rightarrow 3N_{EZ} - 3$  optische Zweige:  $(N_{EZ} - 1)$  LO,  $2(N_{EZ} - 1)$  TO
- (iii) FK mit  $N \cdot EZ$ ,  $N_{EZ}$  Atome pro EZ:
- $3NN_{EZ}$  Freiheitsgrade; 3 Translation, 3 Rotation des FK, fast immer vernachlässigbar
  - $3N_{EZ}$  Schwingungsäste  $\Rightarrow N$  Schwingungszustände pro Ast! (vgl. 5.5)
- (iv) neue Schwingungsäste entstehen bei Vergrößerung der EZ. 1 Atom/EZ  $\rightarrow$  2 Atome/EZ  
willkürliche Vergrößerung der EZ  $\Rightarrow$  neue optische Zweige
- (v) Für optische Modem bei  $q = 0$ :  
Amplitudenverhältnis:  $u_0 M_1 = -w_0 M_2$
- (vi) lineare Kette:
- Verhalten im 3D-FK für  $\vec{q} \perp$  Gitterebenen
  - beschreibt sehr gut Dispersionsrelationen in 3D-Kristallen für bestimmte Kristallrichtungen (insbesondere für  $\Gamma \rightarrow [100](x), [110](k), [111](l)$ )
  - Wichtige Anwendung des einfachen Modells: Erklärung der LO-TO-Aufspaltung am  $\Gamma$ -Punkt in ionischen Kristallen.
- Relativbewegung geladener Atome:  
Parallelverschiebung von Kondensatorplatten  
 $\Rightarrow$  keine zusätzliche Kraft,  
 $\Rightarrow$  zusätzliche elektrische WW,  
 $\Rightarrow$  Erhöhung der Kraftkonstante  $\Omega$

### 5.3 Phononen

(siehe Kittel, Anhang C)

In 5.1, 5.2: klassische Beschreibung linearer Ketten (o.k., wegen großer Masse der Atome, cave H).

Streng: quantenmechanische Beschreibung; Hamiltonfunktion  $\Rightarrow$  Eigenwerte, Eigenzustände = **Phononen**

$$\mathcal{H} = \sum_{l=1}^N \left\{ \frac{p^2(l)}{2M} + \frac{1}{2} C [u(l+1) - u(l)]^2 \right\}$$

( $\hat{=}$  unabhängige Bewegung der Atome als harmon. Oszill.)

Man definiert verallgemeinerte **Phonon-Koordinaten**:

$$P(q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l p(l) e^{iqla}$$

$$U(q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l u(l) e^{-iqla}$$

(Fourier-Transformation von  $u(l), p(l)$ )

Umformung von  $\mathcal{H}$ :

$$\mathcal{H} = \sum_q \left[ \frac{1}{2M} P(q)P(-q) + C(1 - \cos qa)U(q)U(-q) \right]$$

Wieder Summe über harmonische Oszillatoren in Phonon-Koordinaten mit Frequenzen

$$\Omega^2(q) = \frac{2C}{M}(1 - \cos qa)$$

( $\hat{=}$  klassisches Bild)

Phasenrichtige Überlagerung der einzelnen harmonischen Oszillatoren an Orten  $l$  zu einer ebenen Welle nennt man ein **Phonon**.

Phononen-Energiespektrum:

$$E(P(q), U(q)) = \left( n(q) + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega(q)$$

$n(q)$ : Besetzungszahl  $\Rightarrow$  Amplitude der Auslenkung

- Zur vollständig richtigen Beschreibung des Schwingungszustandes im FK: Phononenspektrum, Dispersionsrelation  $\Omega(q)$  + Besetzungszahlen  $n(q)$  ( $T$ -abhängig nach Bose-Einstein)
- Phonon: innerer Schwingungszustand  $\Rightarrow$  Gesamtimpuls eines Phonons ist immer Null!

$$P_{tot} = \sum_l P(l) = M \sum_{l=0}^{N-1} \frac{du(0)}{dt} = M \frac{du(0)}{dt} \sum_{l=0}^{N-1} e^{iqla} = M \frac{du(0)}{dt} \frac{1 - e^{iNqa}}{1 - e^{iqa}}$$

In 5.5):  $q$  darf nur diskrete Werte annehmen:

$$q = \pm \frac{2\pi n}{Na} \quad (n \in \mathbb{N})$$

$$\Rightarrow e^{iNqa} = e^{i2\pi n} = 1 \Rightarrow P_{tot} = 0$$

(**NB**: Unterschied zwischen mechanischem Impuls  $p = M\dot{u}$  und Kristall-Impuls  $\hbar q (\pm 0)$ )

## 5.4 Nachweis von Phononen durch inelastische Streuung

Inelastische Streuung von Photonen, Elektronen (nur an OF) oder Neutronen (vgl. 3.2.3).  
Auswahlregeln:  $\Delta E = 0$  (elastische Streuung),  $\Delta \vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$  (Laue-Bedingung) ( $\Rightarrow$  Übertrag auf Festkörper: Impuls des FK:  $\vec{p}_{tot} = \hbar \vec{G}$ )

Nachweis Phonon: Energie  $\hbar \Omega$ , Kristallimpuls  $\hbar \vec{q}$ :

$$\hbar \vec{k} = \hbar \vec{k}' + \hbar \vec{G} + \hbar \vec{q}$$

$$E(k) = E(k') + E(G) + \hbar \Omega(q)$$

mit:

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

(Elektronen, Neutronen)

$$E(k) = c\hbar k$$

(Photon)

$$E(G) \approx 0$$

(wegen großer FK-Masse)

$$E(k') = E(k) + \hbar\Omega(q)$$

(Absorption eines Phonons)

$$E(k') = E(k) - \hbar\Omega(q)$$

(Emission eines Phonons)

[...]

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_0} - \frac{1}{2} m_0 v_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Im  $k$ -Raum: alle Zustände innerhalb Kugel mit Radius  $k_F$  besetzt (mit  $2e^-$ ,  $\uparrow$  und  $\downarrow$ ). Oberfläche dieser Kugel ( $E = E_F$ ) heißt **Fermi-Fläche** des freien Elektronengases.  $E_F$  ist bestimmt durch die Elektronendichte  $\frac{N}{V}$ .

**NB:** Zustandsdichte  $D(E)$  erhält man auch leicht wie folgt:

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE}$$

mit

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( 3\pi^2 \frac{N(E)}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{3\pi^2}{V} \right)^{\frac{2}{3}} N(E)^{\frac{2}{3}}$$

$\Rightarrow$

$$\frac{dE}{dN(E)} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{3\pi^2}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{2}{3} N(E)^{-\frac{1}{3}} = \frac{2}{3} \frac{E}{N(E)}$$

$\Rightarrow$

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{3}{2} \frac{N(E)}{E}$$

Für  $T > 0$ : Berechnung von  $D(E)$  durch  $N$  Elektronen gemäß Fermi-Statistik: Besetzungswahrscheinlichkeit (pro Spin) ist

$$f(E) = \left\{ \exp \left[ \frac{E - E_F}{kT} \right] + 1 \right\}^{-1}$$

Dichte von Elektronen bis zur Energie  $E$ :

$$\frac{N(E)}{V} = 2 \int_0^E D(E') f(E') dE'$$

(Einheiten:  $\left[ \frac{N(E)}{V} \right] = \text{cm}^{-3}$ ,  $[D(E)] = \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ )

**Beispiel:**  $\frac{N}{V} \approx 10^{24} \text{cm}^{-3} \Rightarrow E_F \approx 10 \text{eV}$ , vgl. mit  $kT \approx 25 \text{meV}$

**Folgerungen:**

(i)  $f(E)$  weicht nennenswert von 1 bzw. 0 nur im Bereich  $kT$  um  $E_F$  ab.

(ii) Für

$$E > E_F + 4kT \Rightarrow \exp \left[ \frac{E - E_F}{kT} \right] > e^4 \approx 55 \gg 1$$

d.h. Näherung durch klassische Boltzmann-Verteilung  $\Rightarrow$  **klassisches Elektronengas**.

Für  $E < E_F + 2kT$ : komplette Fermistatistik notwendig  $\Rightarrow$  **entartetes Elektronengas**.

- (iii) Für fast alle realen Elektronengase:  $E_F \approx 5\text{eV}$ . Definiert man  $T_F$  durch  $kT_F \equiv E_F$  (**Fermi-Temperatur**)

$\Rightarrow T_F \approx 6 \cdot 10^4\text{K}$  (FK schmelzen aber für  $T \leq 3000\text{K}$ )

$\Rightarrow kT \ll kT_F = E_F$  immer gute Näherung

- (iv) **Wärmekapazität für Elektronen:**

klassisches Gas aus  $N$  Elektronen  $\Rightarrow C_{V,el} = \frac{3}{2}Nk \Rightarrow C_{V,el} \approx C_{V,phonon}$  bei  $T > \theta_0$

**Experimentell:**  $C_V = C_{V,ph} + C_{V,el} = aT^3 + bT$  (für  $T < \theta_0$ ), mit Anteil  $bT \approx \frac{1}{100} \frac{3}{2}Nk$

**Grund:** Pauli-Prinzip: nur Elektronenzustände in Bereich  $kT$  um  $E_F$  können Besetzung ändern und damit Wärme speichern oder abgeben.

**Abschätzung:**

$$D(E) = \frac{3}{2} \frac{N(E)}{E}$$

$$N_{eff} \approx V \cdot D(E_F) \cdot kT = V \frac{3}{2} \frac{N}{V} \frac{kT}{E_F} = \frac{3}{2} \frac{kT}{E_F} N \ll N \text{ und } \sim T$$

(Anzahl effektiv an Wärmekapazität beteiligter Elektronen)

Jedes „effektive“ Elektron trägt  $\frac{3}{2}kT$  zur inneren Energie bei (klassisches freies Teilchen)  $\Rightarrow$

$$U_{el} = \frac{3}{2} kT N_{eff} = \frac{9}{4} k^2 T^2 \frac{N}{E_F}$$

$\Rightarrow$

$$C_{V,el} = \frac{1}{V} \frac{\partial U_{el}}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} \frac{N}{V} k \frac{kT}{E_F} = \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} \frac{N}{V} k$$

( $\pi^2/2$  statt  $9/4$ : exakte Integration über  $f(\sigma)$ )

- (v) **Thermische Emission** (thermionische Emission):

bei hohen  $T$ : Austritt von Elektronen aus FK-Oberfläche, **Glühemission** im Vakuum  $E_a = E_{vac} - E_F$ : maximale kinetische Energie von Elektronen, die den FK verlassen können (Austrittsarbeit, vgl. 4.3); typische Werte: Cs: 1,2 eV, Li: 2,4 eV, Fe/Cu: 4,5 eV, Pt: 5,6 eV (unedel  $\rightarrow$  edel)

Den FK verlassende Stromdichte:

$$j_x = -en_{>} v_x = -e \int_{v_x > 0, E > E_F + E_a} v_x dn$$

mit  $n_{>}$ : Dichte  $\frac{N}{V}$  von Elektronen mit  $E > E_{vac}$

Hierbei:

$$dn = f(E(\vec{k})) \frac{2}{(2\pi)^3} d^3k$$

$$\vec{v} = \frac{\hbar}{m_0} \vec{k}$$

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x}$$

$\Rightarrow$

$$j_x = -\frac{e}{2\pi^2 \hbar} \int \frac{\partial E}{\partial k_x} f(E(\vec{k})) d^3k = -\frac{e}{2\pi^2 \hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_y dk_z \int_{E_F + E_a}^{\infty} f(E) dE$$

$E \gg E_F + 4kT \Rightarrow$  Boltzmannstatistik o.k.  $\Rightarrow$

$$j_x = -\frac{e}{2\pi^2 \hbar} \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\hbar(k_y^2 + k_z^2)}{2m_0 kT}\right] dk_y dk_z$$

$\Rightarrow$

$$j_x = -AT^2 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$$

mit

$$A = \frac{4\pi e m_0 k_0^2}{h^2} = 120 \frac{A}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$$

**Richardson-Konstante.**

## Index

- $\Gamma$ -Punkt, 30
- Abweichung vom idealen Gitter, 9
- akustischer Zweig, 29
- amorph, 9
- Atomformfaktor, 8
  
- Bose-Einstein, 31
- Bragg-Bedingung, 6
- Burger-Vektor, 11
  
- Dichtewelle, 27
- Diffusionskoeffizient, 10
- Dispersionsrelation, 27
- Dotierung, 9
- Drehkristall-Verfahren, 7
  
- einkristallin, 9
- Elektron, effektives, 33
- Elektronengas, entartetes, 32
- Elektronengas, klassisches, 32
- Emission, thermische, 33
- Ewald-Kugel, 7
  
- Fermi-Fläche, 32
- Fermi-Temperatur, 33
- Fourier-Koeffizienten, 8
- Freiheitsgrade, 29
- Frenkel-Defekt, 10
  
- Gitterdynamik, 26
- Gitterperiodizität, Störung, 9
- Glühemission, 33
- Gruppengeschwindigkeit, 27
  
- Haftzentren, 11
  
- Kleinwinkelkorngrenzen, 12
- Kristallfehler 2D, 12
- Kristallimpuls, 31
  
- Laue-Bedingung, 5
- Laue-Verfahren, 7
- lineare Kette, 30
- lineare Kette, Dynamik, 26
- lineare Kette, zweiatomig, 28
- lokalisierte Schwingungsmode, 26
- longitudinale Schwingung, 27
  
- monokristallin, 9
- multikristallin, 9
  
- nanokristallin, 9
  
- Pauli-Prinzip, 33
- Phonon-Koordinaten, verallgemeinerte, 30
- Phononen, 30
- Polytypen, 12
- Pulvermethode, 7
- Punktdefekte, 9
  
- Röntgenbeugung, 6
- reduzierte Masse, 28
- reziproke Gittervektoren, 3
- reziprokes Gitter, 3
- Richardson-Konstante, 34
  
- Schallwelle, 29
- Schottky-Defekt, 10
- Schwingungsast, 29
- Schwingungsmoden, 29
- Stapelfehler, 9
- Sterling-Formel, 10
- Streuamplitude, 8
- Streuung, inelastische, zum Phononennachweis, 31
  
- Teppichfalte (Analogon für Versetzungen), 11
- transversale Schwingung, 27
  
- Unordnung, kompositionelle, 9
- Unordnung, strukturelle, 9
  
- Versetzungen, 9, 11
- Versetzungswald, 11
- Verunreinigung, 9
  
- Whisker, 11
- Wood-Schreibweise, 13
  
- Zwillingsgrenzen, 13