

# IV. Festkörper

## Vorbemerkungen

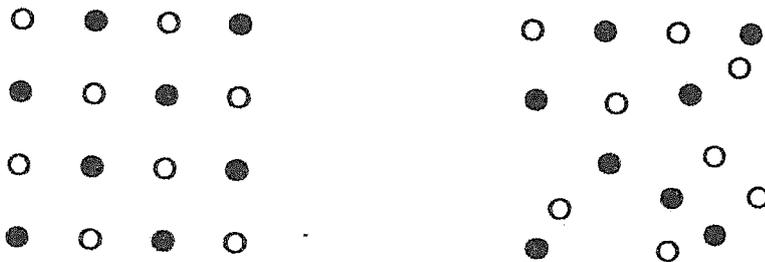
Man unterscheidet zwei Arten von FK.

(i) amorphe FK

kurzreichweitige Ordnung aber keine langreichweitige.

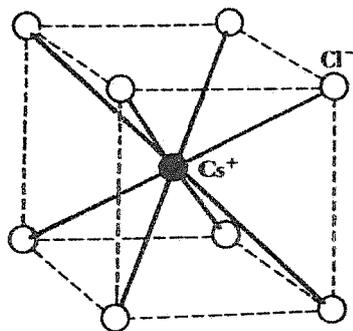
(ii) kristalline FK

Nah- und Fernordnung

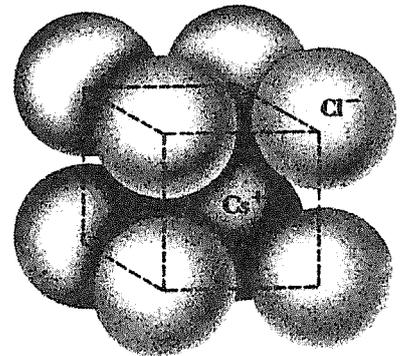


Git Schichten nur kristalline FK.

Zeichnen sich durch periodische Anordnung einer „Grund-einheit von Atomen“ (Basis) im 3d Raum aus.



(a)



(b)

Bild 15.3

(a) Die kubisch-raumzentrierte Struktur des CsCl-Kristalls. Jedes Ion hat 8 nächste Nachbarn. (b) Modell des CsCl-Kristalls

Diese räumliche Anordnung nennt man Bravais Gitter

Symmetrioperationen im Raum (Verschiebungen, Drehungen, Spiegelungen) legen Bravais Gitter fest.

Gitter ohne Basis  $\Rightarrow$  3 14 Bravais Gitter

FK enthalten typischerweise  $10^{23}$  Atome. Bilden Bindungs-  
zustand, weil es energetisch günstiger ist, als es "Gas"  
vorzuliegen, also nicht wechselzuwerden.

Je nach Bindungstyp unterscheidet man unterschiedliche  
Kristalltypen.

- ionenkristalle: NaCl, CsCl
- kovalente Kristalle: C, Si
- van der Waals Kristalle:  $\text{CH}_4$

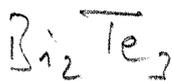
Von physikalischen Interesse ist nicht primär die Struktur  
von FK sondern ihre physikalischen Eigenschaften:

- thermische Leitfähigkeit
- elektrische Leitfähigkeit  $\rightarrow$  Supraleitung
- spez. Wärme
- optische Eigenschaften  $\rightarrow$  Festkörperlaser
- magn. Eigenschaften  $\rightarrow$  Ferro- u. Antiferromagn.

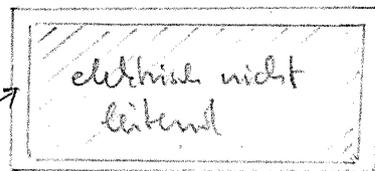
also: FK zeigen ungeheure Vielfalt von Phänomenen.

desweiteren: Es werden immer wieder neue Arten von FK synthetisiert, mit neuen Eigenschaften

Beispiel: topologische Isolatoren



am  
Rand  
elektrisch leitend



mit: rechts- und links-laufende Ströme, die in erster Näherung unabhängig voneinander sind.

gleichwohl: grundlegende Kräfte, auf atomarem Niveau, bekannt, immer dieselben!

⇒ bei FK gilt: Das Ganze ist mehr als seine Einzelbestandteile. (\*)

Festkörperphysik ist eines der größten Teilgebiete der modernen Physik, mit enormer technologischer Bedeutung.

Elementarbestandteile eines FK

Atomkerne: Ladung (+Ze), Masse (M)

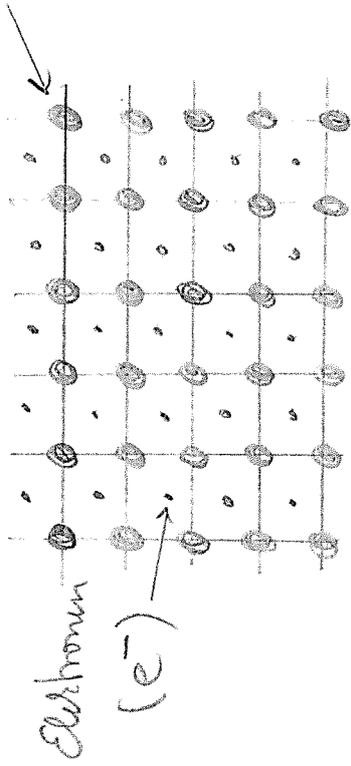
Elektronen: Ladung (-e), Masse (m)

typ. # von Elementarbestandteilen im FK  $\sim 10^{23}$

⇒ FK P = Vielteilchenphysik / Statistische Physik

deshalb: emerging phenomena → (\*)

# FKP in einer Naufschicht



kontinuierl. (R) an den Orten

$$\vec{R}_i = n_i \vec{a} + m_i \vec{b} + l_i \vec{c}$$

$$n_i, m_i, l_i \in \mathbb{Z}$$

$$\{ \vec{R}_i, i=1, 2, \dots, N_A \}$$

FK  $\hat{=}$  periodische Anordnung von Atomen, Moleküle, Atomgruppen, ...

Alle Eigenschaften eines FK quantenmechanisch bestimmt. (ohne QM geht nichts!)

magn. Eigenschaften, ...

## Hamiltonoperator

$$H = \left[ H_k^{e^-} \right] + \left[ H_k^R + V_{RR} \right] + \left[ V_{ee^-} \right] + \left[ V_{Re^-} \right] + \left[ V_{Re^-} \right] + \left[ V_{Re^-} \right]$$

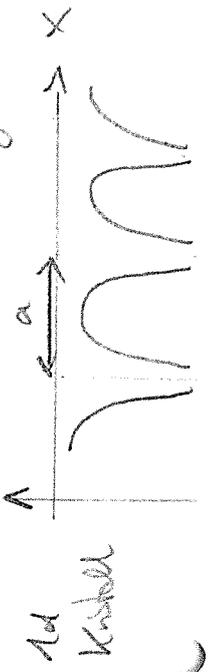
kin. Energie des elementaren Bausteins eines FK.

potentielle Energie des FK

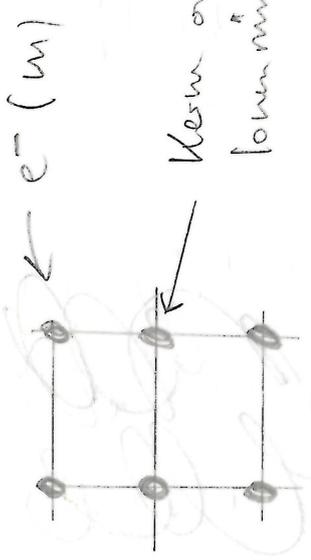
Bausteine, Bloch Theorem.

① Gitterschwingungen, Phononen, statistische Näherung

gitterperiodisches Potential, das von  $e^-$  "gesehen" wird.



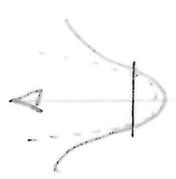
1. Adiabatische Näherung, Gitterschwingungen, Phononen



Kern oder Ionenrinne (A)

wichtig:  $\frac{M}{m} \approx 10^{-4} \ll 1$

qm Analyse der typ. Energie- und Längenskalen



$e^-$ :  $E_{typ} \sim \text{eV}$   
 $L_{typ} \sim \text{\AA} \rightarrow (\Delta x) e$

harmon. Osz. für Kerne

$(\Delta x)_{Kern} \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} (\Delta x) e$   
 $0.1 \text{\AA} \quad 1 \text{\AA}$

$\omega_K \approx \sqrt{\frac{M}{m}} \omega_e$   
 $10^{14} \text{ Hz} \quad 10^{16} \text{ Hz}$

Kerne sind

- a) wesentlich langsamer
  - b) wesentlich besser lokalisiert
- als die Elektronen.

Bem: Analyse gilt für Valenzelektron und nicht für innere Elektronen.

(a) + (b) motiviert adiab. Näherung (Born-Oppenheimer Näherung)

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{k=1}^{N_K} \frac{\vec{p}_k^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'} \frac{(ze)^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{N_e e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{k=1}^{N_K} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{ze^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_j|} + \dots \\
&= H_K^e + H_K^R + V^{RR} + V^{ee} + V^{Re} + \dots
\end{aligned}$$

elektrische Neutralität:  $z N_K = N_e$

### BO Näherung

1. Schritt: Löse Problem für  $N \rightarrow \infty$  (rein elektr. Problem)

$\Rightarrow$  Grundzustandsenergie  $E_0(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_K})$

Grundzustands WF für  $e^-$ :

$$\psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e} | \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K})$$

2. Schritt:  $N \neq \infty$

Störungsrechnung im Parameter  $(\frac{m}{M})^{1/2}$

$\Rightarrow$  Ansatz für volle Grundzustands WF

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e} | \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_K}) = \chi(\{\vec{R}_k\}) \cdot \psi_0(\{\vec{r}_i\} | \{\vec{R}_k\})$$

$\chi$ : stark bestimmt, variiert auf Skala  $a, 1 \text{ \AA}$

$\psi_0$ : nicht so stark bestimmt, variiert auf der Skala  $1 \text{ \AA}$

2. Schritt: Vervollständige in  $H\mathcal{V} = E\mathcal{V}$  die Wirkung von  $H_K^R$  auf  $\varphi_0$  ( $\hat{=}$  asympt. Entwicklung nach  $(\frac{m}{\hbar})^{1/2}$ )

$\Rightarrow$  Hamilton Operator für die Gitterschwingungen in BOA

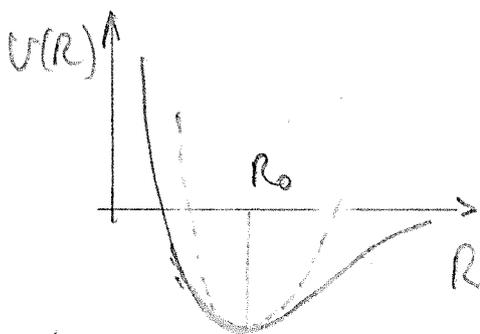
$$[H_K^R + E_0(\{\vec{R}_\ell\})] \chi(\{\vec{R}_\ell\}) = E \chi(\{\vec{R}_\ell\}) \quad (1)$$

mit  $E_0(\{\vec{R}_\ell\})$  gegeben durch

$$[H_K^e + V^{RR} + V^{Re} + V^{ee}] \varphi_0(\{\vec{R}_\ell\} | \{\vec{R}_\ell\}) = E_0(\{\vec{R}_\ell\}) \varphi_0(\{\vec{R}_\ell\} | \{\vec{R}_\ell\}) \quad (2)$$

Lichtg.: Aus (1) folgt  $\Omega$  der Kerne / Ionenrumpfe.

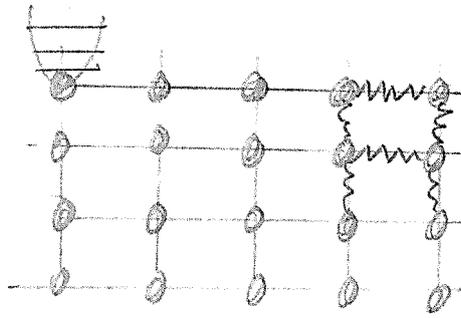
$E_0(\{\vec{R}_\ell\})$  nicht leicht zu berechnen, wg.  $ee^-$   $\Delta$   $\Delta$  deshalb häufig Modelle mit Parametern. Zum Bsp.



$$E_0(\{\vec{R}_\ell\}) \cong \frac{1}{2} \sum_{\ell \neq \ell'}^{N_k} \underbrace{V(|\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell'}|)}_{\text{Paarpotential}}$$

harmonische Näherung um  $|\vec{R}_0| \Rightarrow$  (1) führt auf fast harmonische Oszillatoren (in führender Näherung.)

also:



Aus (2) folgt die Bandstruktur eines FK.

SG für  $N_e$  Elektronen.

Herbei -Fock Näherung um  $e\bar{e}$  Lb zu beschreiben (siehe Abschnitt über komplexe Atome)

$V^{ee} \Rightarrow$  Positivierung von  $V^{ke-}$

$V^{RR} \Rightarrow$  für feste Seite von Vektoren  $\{\vec{R}_\ell\}$  ist das einfach eine Zahl.

also: zu Brunes Problem für Einteilchen LFT

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \tilde{V}^{eR}(\vec{r}) \right) \psi_{\nu}(\vec{r}) = \epsilon_{\nu} \psi_{\nu}(\vec{r})$$

$$\text{mit } \tilde{V}^{eR}(\vec{r}) = V^{eR}(\vec{r} + \vec{R}_\ell)$$

und  $\nu \in \mathbb{Q}^3$ , die über das Bloch Theorem

die Werte  $n\vec{k}$  annehmen wird mit

$$\vec{k} \in 1. \text{ BZ, und } n \in \mathbb{N}.$$

Die in (1) aufgetrennte potentielle Energie ergibt sich dann zu

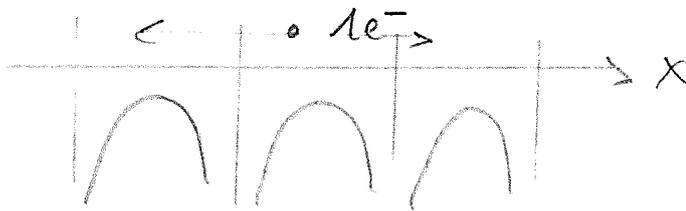
$$E_0(\{\vec{R}_\ell\}) = \sum_{\text{besetzte Zustände}} \epsilon_{n\vec{k}}(\{\vec{R}_\ell\})$$

## 2. Bloch Theorem, Bandstruktur

Betrachten Einteilchen Syst. mit gitterperiodischem Potential.

Illustration:

1d



$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \tilde{V}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) \quad (10)$$

mit  $\tilde{V}(\vec{r}) = \tilde{V}(\vec{r} + \vec{R}_\ell)$

Bloch Theorem besagt, dass die Lsg. von (10) sich schreiben lässt als ein Produkt zweier Fktn.

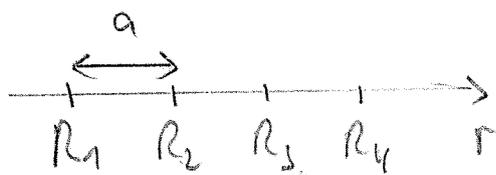
$$\psi(\vec{r}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

mit  $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_\ell)$

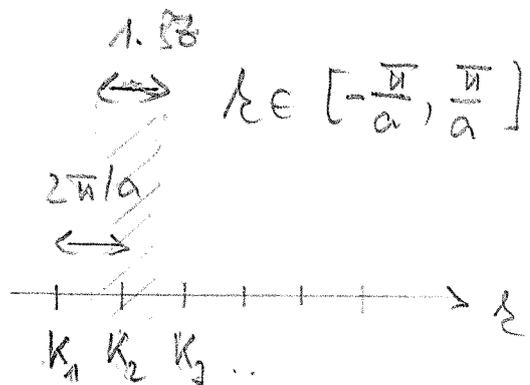
und  $\vec{k} \in$  1. Brillouin Zone ( $\vec{k}$  im reziproken Gitter)

Was ist das reziproke Gitter?  $\{ \vec{K} \mid e^{i\vec{K}\vec{R}_\ell} = 1, \forall \vec{R}_\ell \}$

## Illustration in 1d



Bravais Gitter



reziprokes Gitter

## Konsequenzen des Bloch Theorems

a) DGL für  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + \vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right\} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (+)$$

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_\ell)$$

A)  $E_n(\vec{k})$  stetig in  $\vec{k}$ .

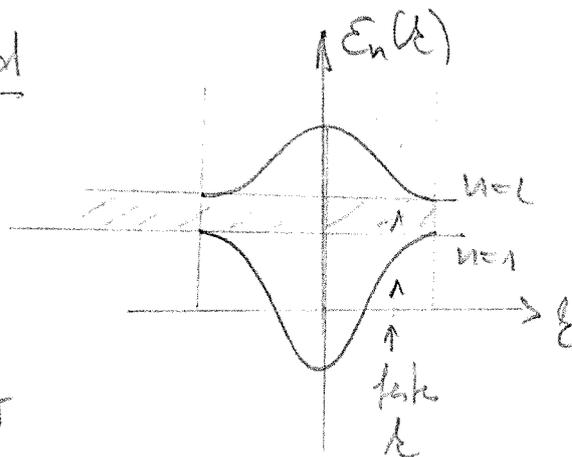
$\vec{k}$  ist Parameter in DGL (+)  $\Rightarrow E_n(\vec{k})$  analyt. in  $\vec{k}$

Bestenfalls gilt  $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{K})$ ,  $\vec{K} \in$  res. Gitter

$\Rightarrow$  (elektr.) Bandstruktur

## Illustration in 1d

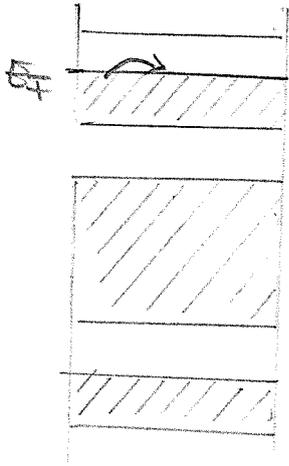
i.R. ergeben sich Bereiche, in denen kein  $\vec{k}$  liegt (auch in 1d)



$\Rightarrow$  Bandlücken.

Anfüllen der Bänder unter Berücksichtigung des Pauli  
Prinzips  $\Rightarrow$  Klassifikation von FK

- Metalle
- Halbleiter
- Isolatoren



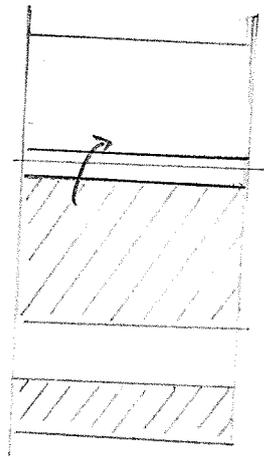
teilweise  
gefüllte  
Leitungsband

Metalle

gute elektr.  
Leitfähigkeit

e-Bau  
im Band

dünne, gute  
Leitfähigkeit  
limitiert durch  
e-imp + e-ph  
Streuung.

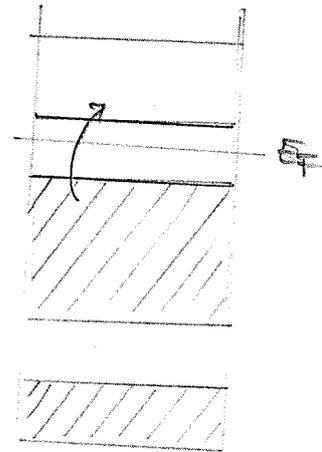


gefülltes VB + leeres CB

kleine Bandlücke

Halbleiter

mittlere



große Bandlücke

Isolator

schlechte

vollständig besetzte Bänder tragen  
nicht zum Stromtransport bei.

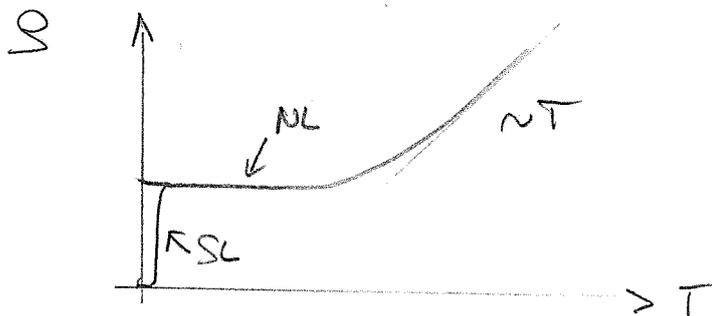
Deshalb: Aktivierung über BC  
wichtig, um Stromfluss zu bekommen  
 $\Rightarrow$  hoher Energieaufwand,  
schlechte Leitfähigkeit.

Ohm'sches Gesetz:  $R = \frac{U}{J} \Leftrightarrow J = \frac{1}{R} \cdot U$

$\frac{1}{R} \sim \tau$  mit  $\tau$  Zeit zwischen Stößen

Es gilt Malthiessen Regel (für Metalle)

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{imp}} + \left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{eph}}$$



$$R = \rho \cdot \frac{l}{A}$$

### Kriterien für Isolatoren

- (i) gerade # von Valenzelektronen pro Strukturereinheit
- (ii) Band, das die höchsten energetischen  $e^-$  enthält, durch  $E_g \gg E_{BT}$  von nächsthöheren unbesetzten Band getrennt.