

## **0. Vorbemerkungen**

**Vorlesung:** Dienstag 8<sup>15</sup> - 9<sup>00</sup>

Donnerstag 8<sup>15</sup> - 10<sup>00</sup>

Inhalt: - Übersicht über die Phänomenologie  
- Verständnis für die mikroskopischen Ursachen  
- Übersicht über Untersuchungsmethoden (theor. und exp.)

**Übungen:** Donnerstag 14<sup>15</sup> - 16<sup>00</sup>

Gruppeneinteilung: siehe Listen

Ablauf der Übungen: Verteilung der Übungszettel in der Do-Vorlesung. Selbständiges Lösen bis Dienstag; Abgabe in Kästen der Assistenten bis Dienstag. Besprechung in der Übungsstunde am Donnerstag.

Bedingungen für Schein: erfolgreiche Teilnahme an der Klausur,  $\geq 1/3$  der maximalen Punktezahl

Abgabe von 10 Übungen; mindestens 1/2 der Aufgaben gelöst, resp. versucht zu lösen.

Beteiligung während der Übungsstunde; wird beurteilt durch Assistenten.

# I. Einleitung

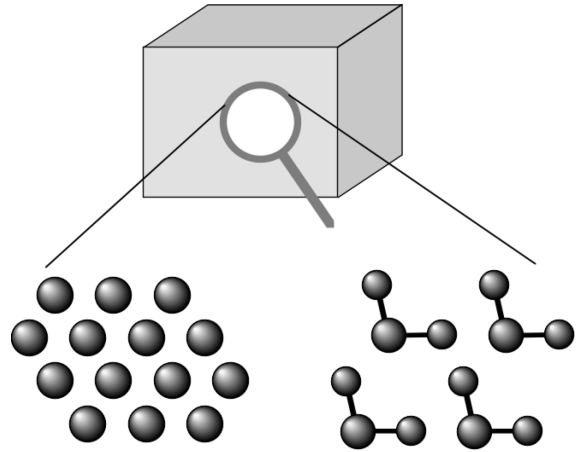
## 1.1. Themen

Womit beschäftigt sich die Festkörperphysik?

Mit Festkörpern! Was geschieht in Festkörpern? Welche Phänomene interessieren uns?

Beschreibung auf einer phänomenologischen Ebene: optische Eigenschaften, elektrische Leitfähigkeit, Wärmekapazität etc. Diese Ebene wird nicht nur in der Festkörperphysik, sondern auch in der Mechanik und Werkstoffkunde untersucht.

Im Gegensatz dazu steht die Beschreibung auf einer mikroskopischen Ebene. Hier geht es um die Deutung der phänomenologischen Beobachtungen, so z.B. die Erklärung des elektrischen Widerstandes aufgrund von Streueffekten an Fehlstellen; der Supraleitung durch Paarbildung von Elektronen; des Magnetismus durch Kopplungen zwischen Elektronen. Der Wunsch, makroskopische Beobachtungen aufgrund mikroskopischer Strukturen oder Prozesse zurückzuführen hat in der Physik eine lange Tradition. So wurde die Atomtheorie, also die Theorie von der Existenz kleinster Teilchen, welche in der Antike von Demokrit (460-370 v. Chr.) postuliert worden war, in der Neuzeit wiederentdeckt, weil man verschiedene makroskopische Beobachtungen damit am elegantesten erklären konnte. Die bekannteste Beobachtung, welche die Atom-Hypothese nahelegte stammen aus der Chemie, wo John Dalton im 18. Jhd. beobachtete, dass chemische Elemente in bestimmten Verhältnissen miteinander reagieren. So entstehen z.B. aus zwei Teilen Wasserstoff und einem Teil Sauerstoff Wasser. Die möglichen Verhältnisse, in denen die gleichen Elemente reagieren, können durch kleine ganze Zahlen beschrieben werden konnten. Praktisch gleichzeitig fanden aber auch Kristallographen, dass die Ebenen der Kristalle durch wenige ganze Zahlen indiziert werden konnten. Diese makroskopische Beobachtung konnte man wiederum am besten erklären, wenn man davon ausging, dass die Kristalle aus vielen identischen, regelmäßig angeordneten Teilchen bestehen.



Ursprünglich hat man versucht, die makroskopischen Eigenschaften mit Hilfe von mechanischen Modellen zu erklären. Es zeigte sich aber, dass dies nur in sehr begrenztem Umfang möglich ist. Statt dessen muss zur Erklärung der allermeisten Phänomene die Quantenmechanik benutzt werden. Die Festkörperphysik ist deshalb wahrscheinlich eine der wichtigsten Anwendungsgebiete für die Quantenmechanik. So können die qualitativen Unterschiede zwischen verschiedenen Stoffklassen, wie z.B. Metalle, Isolatoren, oder Supraleiter nur quantenmechanisch erklärt werden. Sie dürfen dies durchaus als Aufforderung verstehen, sich nochmals Ihre Unterlagen zur Quantenmechanik anzuschauen. Dabei muss man sich bewusst sein, dass die quantenmechanischen Methoden,

welche in der Festkörperphysik zur Anwendung kommen, häufig wesentlich anders sind als die üblichen quantenmechanischen Modellsysteme. In einem Festkörper muss man sich mit  $10^{20}$  wechselwirkenden Teilchen beschäftigen. Eine exakte und vollständige Beschreibung eines solchen Systems ist nicht möglich. Häufig ist es aber auch gar nicht nötig, eine exakte Beschreibung zu haben, sondern es reicht, wenn man Aussagen über die Symmetrie oder die Reaktion auf eine äussere Störung machen kann. Die theoretische Festkörperphysik beibehaltet eine grosse Zahl von Quasiteilchen und benutzt Feldtheorien, welche formal ähnlich aufgebaut sind wie in der Quantenelektrodynamik oder Quantenchromodynamik.

Bemerkung: die Festkörperphysik ist ein Teilgebiet der Physik der kondensierten Materie. Das erweiterte Gebiet umfasst insbesondere auch die Physik des flüssigen Zustandes. Im Rahmen dieser Vorlesung wird nicht spezifisch auf Flüssigkeiten eingegangen. Man sollte sich aber im klaren sein, dass eine exakte Abgrenzung zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern nicht möglich ist. So wird ein Glas häufig als Flüssigkeit bezeichnet, welche zu kalt sei, um zu gefrieren, und der Übergang zwischen den beiden Aggregatzuständen, nämlich der Glaspunkt, ist nicht immer exakt bestimmt.

Die Festkörperphysik ist eine der expansivsten Bereiche der Physik, insbesondere aufgrund des ausgeprägten Interesses der Industrie. Stichworte: Halbleiter-Industrie, neue Materialien, HTC-Supraleiter etc.

## **1.2. Ordnung in Festkörpern**

Die griechischen Philosophen stellten als erste die Frage, ob es möglich sei, einen bestimmten Körper beliebig oft zu teilen. Demokrit von Abdera beantwortete diese Frage als erster negativ, in dem er forderte, dass alle Materie aus identischen Teilchen aufgebaut sein sollte, den Atomen. Diese Ansicht wurde dann von Aristoteles widersprochen, und erst im 18. Jhd. fanden die aufblühenden Naturwissenschaften wieder Hinweise darauf, dass es doch solche Teilchen geben sollte. Dafür sprachen insbesondere auch Beobachtungen der Kristallographen. Sie stellten fest, dass Kristalle, wenn sie wachsen oder wenn sie gespalten werden beinahe perfekte Oberflächen bilden, und dass zwischen verschiedenen solchen Oberflächen nur ganz bestimmte Winkel auftreten. Dieser Befund konnte relativ leicht erklärt werden, wenn man davon ausging, dass diese Kristalle aus einer Vielzahl von identischen Teilchen zusammengesetzt waren (R.J. Haüy, traité de crystallographie, Paris 1801). Diese Idee wurde später durch unterschiedliche Methoden betätigt, v.a. natürlich durch Beugungsexperimente und in neuester Zeit durch die Tunnelmikroskopie und andere, verwandte Methoden mit atomarer Auflösung. Heute gehen wir deshalb selbstverständlich davon aus, dass Festkörper aus Atomen oder Molekülen aufgebaut sind.

Die mikroskopischen Komponenten eines Festkörpers sind auf unterschiedliche Art verteilt. Man kann eine grobe Unterscheidung treffen in

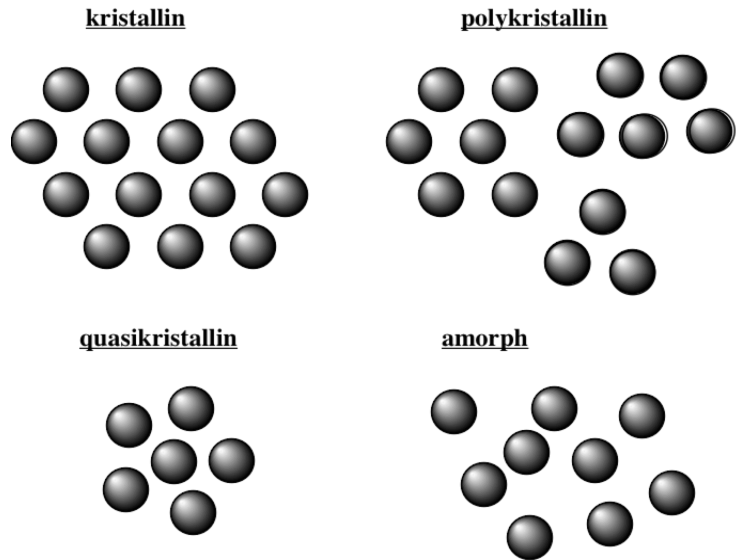
kristallin: periodische, langreichweitige Ordnung

polykristallin: lokale periodische Ordnung, Domänenbildung

quasikristallin: langreichweitige Ordnung, nichtperiodisch, 5- oder 10-zählige Symmetrieachse

amorph: keine langreichweitige Ordnung; Gläser, (Bio-) Polymere.

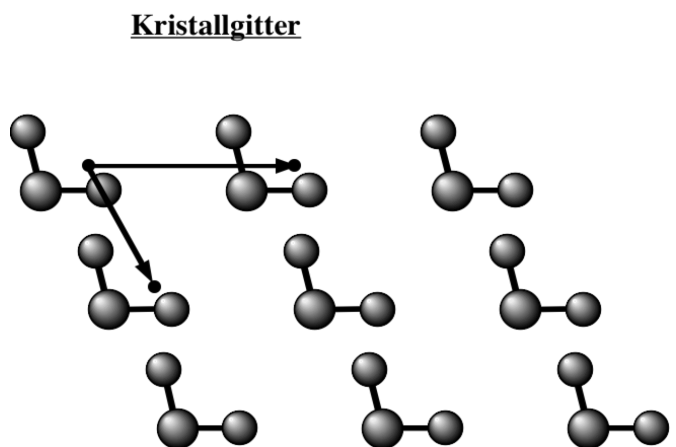
flüssigkristallin: (teilweise) langreichweitige Ordnung, keine Formbeständigkeit. Wichtig in der Biologie: Membranen.



### 1.3. Translationen und Kristallgitter

Wir betrachten zunächst einen idealen Kristall (N.B.: ein solcher existiert nicht, aus zwei Gründen: 1) bei endlicher Temperatur ist ein System ohne Fehler, welches damit perfekt geordnet wäre und Entropie null hätte, thermodynamisch instabil. 2) In idealer Kristall ist immer unendlich ausgedehnt, da eine Oberfläche einen Bruch der Symmetrie bewirkt). Ein solcher Kristall zeichnet sich dadurch aus, dass eine bestimmte Grundeinheit unendlich oft wiederholt wird und dadurch der gesamte Raum ausgefüllt wird. Damit werden Oberflächeneffekte nicht berücksichtigt, welche aber zunehmend an Wichtigkeit gewinnen, nicht nur in der Oberflächenphysik, sondern auch in der Physik von mesoskopischen Systemen oder Nanokristallen.

Die Wiederholung dieser Grundeinheit folgt so, dass die resultierende Anordnung Translationssymmetrie zeigt. Das bedeutet, dass es möglich ist, diese Anordnung um einen bestimmten Betrag zu verschieben, und dadurch das System in ein ununterscheidbares System überzuführen. Auf dieser Folie sind zwei solche Möglichkeiten dargestellt. Es gibt aber eine unendliche Zahl von Translationen, welche diese Bedingung erfüllen. Es ist allerdings nicht nötig, diese Operationen einzeln aufzuzählen, man kann sie nach einer einfachen Formel zusammenfassen. Man benötigt für jede Dimension einen Basis-Translationsvektor, wel-



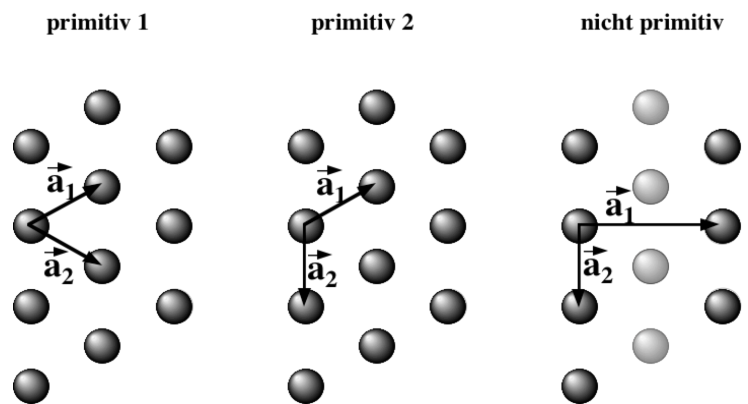
chen wir als  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  bezeichnen. Eine allgemeine Translation wird dann definiert als die Operation

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 = \vec{r} + \vec{T}$$

wobei die Indices  $u_i$  beliebige ganze Zahlen darstellen.

Die Menge der durch diese Definition aufgespannten Translationsvektoren ergibt das Gitter. Das sie die Symmetrioperationen zusammenfassen sind Kristallgitter ein wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung von Kristallen. Das bedeutet aber nicht, dass ein gegebener Kristall eindeutig zu einem bestimmten Gitter zugeordnet werden kann. häufig gibt es verschiedene Möglichkeiten, ein Gitter zu spezifizieren.

In der Folie ist eine Anordnung von Atomen aufgezeichnet, die in der Natur relativ häufig vorkommt. Offensichtlich gibt es mehrere verschiedene Möglichkeiten, die Gittervektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  zu definieren. Die ersten beiden Möglichkeiten sind hierbei gleichwertig. Die dritte hingegen unterscheidet sich dadurch, dass es mit den hierdurch definierten Translationen nicht möglich ist, die dunklen Atome auf die Positionen der hellen zu bringen. Man bezeichnet die ersten beiden Gitter als primitiv, das dritte als nicht primitiv.

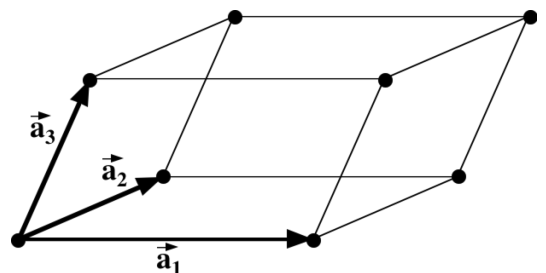


### 1.4. Einheitszelle

Um eine Kristallstruktur zu definieren braucht man offensichtlich zusätzliche Information. Das Gitter sagt, auf welche Art die Bausteine aneinander gefügt werden müssen. Wir brauchen aber noch die Kenntnis der Bausteine. Diese werden als Einheitszelle bezeichnet. Im obigen Fall enthalten die Einheitszellen jeweils ein Atom wenn wir die Gittervektoren so definieren wie in den ersten beiden Fällen, aber zwei Atome (ein dunkles und ein helles) wenn wir sie wie im dritten Fall definieren. Die Wahl der Basis bestimmt also die Einheitszelle (bis auf eine beliebige Translation) und umgekehrt.

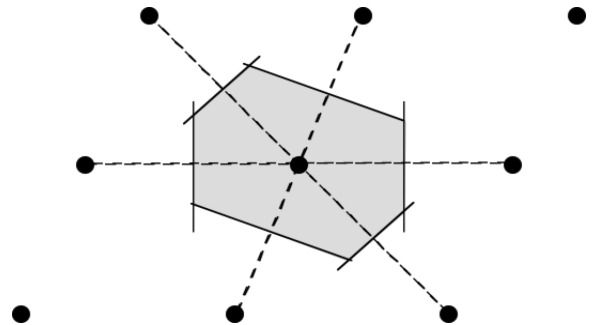
In drei Dimensionen ist die Einheitszelle durch die drei Basisvektoren des Gitters bestimmt, welche die Einheitszelle aufspannen. Das Volumen der Zelle kann mit Hilfe der Vektoralgebra bestimmt werden:

$$V = | \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 |$$



Eine andere Methode zur Konstruktion einer Einheitszelle ist die von Wigner und Seitz.

Dazu zieht man von einem Gitterpunkt Verbindungslinien zu allen Nachbarn und fällt darauf die mittelhäufige Ebene (in drei Dimensionen). Diese Ebene umschließt die Einheitszelle, welche in diesem Fall den Gitterpunkt im Zentrum besitzt, also gegenüber der ersten Konstruktion um je einen halben Gittervektor verschoben ist.



Die Einheitszelle enthält im allgemeinen mehrere Atome, auch bei primitiven Gittern. Einatomige Einheitszellen kommen nur bei Kristallen vor, welche aus einer einzigen Atomsorte bestehen, und auch dann nur wenn sämtliche Atome durch Translationen ineinander übergeführt werden können.

### 1.5. Gitterarten

Kristallgitter können nicht nur durch Translationen in sich selbst übergeführt werden, sondern auch durch andere Symmetrieelemente, insbesondere Drehungen und Spiegelungen. Diese Punktsymmetrien können zunächst bezüglich der Einheitszellen betrachtet werden.

Man unterscheidet die folgenden **Symmetrieelemente**:

Drehachsen  $C_i$  oder  $A_i$

Inversion  $I$  oder  $i$ , Spiegelebene: ändern Händigkeit

Drehinversionachsen  $S_i$  oder  $I_i$

Meistens treten diese Elemente nicht einzeln auf, sondern in Kombinationen. Dabei sind nicht beliebige Kombinationen möglich, da die Symmetrieelemente selber unter den Symmetrieelementen der übrigen Elemente auch erhalten bleiben müssen. So können einzelne Symmetrieelemente nur senkrecht zu oder in einer Ebene liegen. Zwei Symmetrieebenen können somit nur senkrecht zueinander stehen, aber drei Ebenen können einen Winkel von jeweils  $60^\circ$  untereinander einschließen. Ausserdem erzeugt die Kombination von zwei Elementen häufig ein drittes Element. So erzeugen zwei Symmetrieebenen die senkrecht aufeinander stehen eine zweizählige Drehachse in ihrer Schnittgeraden.

Die verschiedenen Kombinationen von Symmetrieelementen werden als **Symmetriegruppen** bezeichnet. Dabei handelt es sich um Gruppen im mathematischen Sinn, d.h. jede Kombination von zwei Symmetrieelementen der Gruppe erzeugt wieder ein Element der Gruppe, es existiert eine Einheit, sowie die Inverse. Die verschiedenen Gruppen wer-

den nach zwei verschiedenen Systemen klassiert. Es existieren einerseits die sog. Schönflies-Symbole, andererseits die Klassifikation nach Hermann-Mauguin.

Die Symmetrie eines Kristalls ergibt sich nun durch die Kombination der Punktsymmetriegruppen, angewendet auf die Einheitszelle mit der Translationsgruppe des Gitters. Nicht alle möglichen Punktsymmetriegruppen sind aber mit periodischen Gittern verträglich. Insgesamt gibt es 32 Punktsymmetrieklassen, die auch in periodischen Systemen vorkommen können. Diese enthalten Spiegelebenen, sowie Rotationsachsen mit 2, 3, 4- und 6 zähliger Symmetrie. Fünf- oder zehnzählige Achsen sind nur möglich, wenn das Gitter nicht räumlich periodisch ist (siehe Folie). Bei allen diesen Operationen bleibt eine Menge von Gitterpunkten fest, nämlich die Punkte, welche auf das Symmetrieelement fallen.

Die Kombination der Punktsymmetriegruppen mit dem Translationsgitter ergibt insgesamt 230 unterschiedliche *Raumgitter* oder *Raumgruppen*. Diese werden eingeteilt in sieben Kristallsysteme, welche unterschieden werden aufgrund von Bedingungen an die Achsen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  der Einheitszelle, sowie die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\chi$ .

Triklin:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \chi$  : keine Symmetrie

Monoklin:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \chi = 90^\circ \neq \beta$  : 1  $C_2$  ; primitiv, basiszentriert

Orthorombisch:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \chi = 90^\circ$  : 3  $C_2$  primitiv, basiszentriert, raumzentriert, flächenzentriert

Rhomboedrisch (trigonal):  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ;  $< 120^\circ$  : 1  $C_3$  primitiv

Hexagonal:  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\chi = 120^\circ$  : 1  $C_6$  primitiv

Tetragonal:  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  : 1  $C_4$  primitiv, raumzentriert

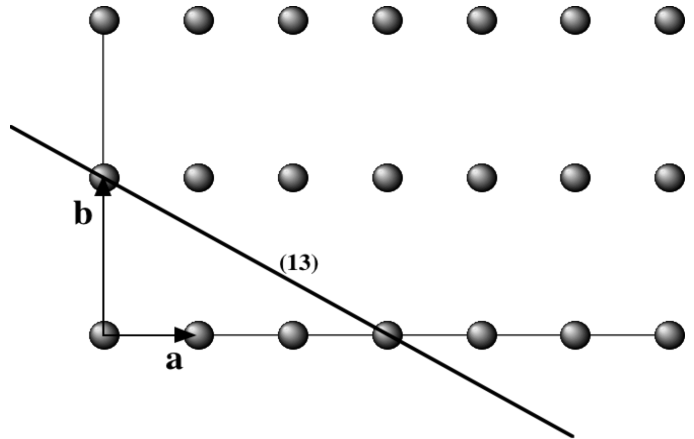
Kubisch:  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  : 4  $C_3$  primitiv, raumzentriert, flächenzentriert

Diese sieben Kristallsysteme werden weiter differenziert in 14 Bravais-Gitter. Zu jedem Kristallsystem gibt es ein primitives Gitter. Beim monoklinen gibt es ausserdem ein basiszentriertes, d.h. die Einheitszelle besitzt nicht nur Gitterpunkte an den Ecken, sondern auch im Zentrum der durch  $a$  und  $b$  aufgespannten Fläche. Dieses Gitter ist also nicht primitiv. Beim orthorombischen gibt es ebenfalls ein basiszentriertes Gitter, sowie zusätzlich ein raumzentriertes (oder innenzentriertes) und ein flächenzentriertes. Beim tetragonalen Gitter gibt es ein raumzentriertes und beim kubischen ein raumzentriertes und ein flächenzentriertes. Ein basiszentriertes oder raumzentriertes Gitter besitzen zwei Gitterpunkte pro Einheitszelle, ein flächenzentriertes Gitter vier.

Natürlich wäre es bei allen nichtprimitiven Gittern ebenfalls möglich, eine andere Einheitszelle zu wählen, sodass das Gitter primitiv würde. Häufig sind aber die Rechnungen einfacher in einem nicht-primitiven Gitter durchzuführen.

### 1.6. Miller Indices

In der Kristallographie spielen die sog. Netzebenen eine grosse Rolle. Dabei handelt es sich um Ebenen, die mit Atomen besetzt sind. Wie man sich leicht überzeugen kann sind die Atome in einer solchen Ebene ebenfalls periodisch angeordnet, wobei die Periodizität grösser sein kann als die Periodizität des Kristalls. Diese Netzebenen können durch jeweils drei ganze Zahlen eindeutig charakterisiert werden. Dafür bestimmt man die Abschnitte, an denen die Ebene die Achsen schneidet. Die Achsenabschnitte werden in vielfachen der Einheitszelle (also nicht der primitiven Elementarzelle) bestimmt. Die Miller indices erhält man, indem man den Kehrwert der Achsenabschnitte bildet und das kleinste ganzzahlige Verhältnis bestimmt. Für Achsen abschnitte 6, 2, 3 erhält man somit Miller Indices (132). Liegt die Netzebene parallel zu einer Achse, so beträgt der entsprechende Index 0. Negative Achsenabschnitte werden mit einem Querstrich bezeichnet.



## 2. Strukturbestimmung