

Zusammenfassung

Festkörperphysik

nach dem Buch „Einführung in die Festkörperphysik“
von Konrad Kopitzki und Peter Herzog
Teubner Verlag

Datum: 16.06.2005

von Michael Wack
(© 2005)

<http://www.skriptweb.de>

Hinweise (z.B. auf Fehler) bitte per eMail an mich: mw@skriptweb.de – Vielen Dank.

Inhaltsverzeichnis

Der kristalline Zustand.....	3
Struktur idealer Kristalle.....	3
Beugung.....	5
Bindungsarten.....	7
Fehlorderungen.....	8
Experimentelle Methoden.....	9
Dynamik des Kristallgitters.....	9
Gitterschwingungen.....	10
Spezifische Wärme.....	10
Anharmonische Effekte.....	10
Phononenspektroskopie.....	11
Elektronen im Festkörper.....	11
Bändertheorie.....	12
Kristallelektronen in äußeren Kraftfeldern.....	12
Halbleiter.....	12
Experimentelle Methoden.....	14
Quanten-Hall-Effekt.....	14
Dielektrische Eigenschaften von Festkörpern.....	14
Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Polarisierbarkeit	15
Elektrische Polarisierung und optische Eigenschaften von Isolatoren.....	15
Optische Eigenschaften von Halbleitern und Metallen.....	15
Ferroelektrizität.....	16
Experimentelle Methoden.....	17
Magnetische Eigenschaften.....	17
Para- und Diamagnetismus von Isolatoren.....	17
Para- und Diamagnetismus von Metallen.....	18
Ferromagnetismus.....	18
Antiferromagnetismus.....	18
Supraleitung.....	19

Der kristalline Zustand

Struktur idealer Kristalle

- Bausteine einer kristallinen Substanz sind räumlich periodisch angeordnet. Amorphe Substanzen weisen Ordnung im Nahbereich auf, sind aber nicht periodisch aufgebaut (Gläser, Keramiken, Kunststoffe, metallische Gläser)
- Metalle sind oft *polykristallin* d.h. aus vielen *Einkristallen* (sog. *Kristallite*), die unterschiedlich orientiert aneinander stoßen, aufgebaut.
- Kristallstruktur wird durch ihr *Raumgitter* und ihre *Basis* festgelegt. Die Basis besteht aus einer Gruppe von Atomen (eins bis viele), die sich periodisch im Raumgitter wiederholt.
- Mit primitiven Translationen ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) kann man jeden beliebigen Gitterpunkt erreichen:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

Durch die *primitiven Translationen* wird ein Parallelepipiped, die sog. *Elementarzelle*, aufgespannt. Ihr Volumen ist gleich dem Spatprodukt der primitiven Translationen:

$$A = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix}$$

$$V_z = \det A = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$$

- Neben Translationsymmetrie kann ein Raumgitter auch noch Rotations- und Spiegelsymmetrien enthalten. Es gibt genau 14 verschiedene solcher Raumgitter, die sog. *Bravais-Gitter*. Diese lassen sich wiederum 7 *Kristallsystemen* zuordnen, die durch die 3 Gitterkonstanten a, b, c , die die Einheitszelle aufspannen, sowie die Achsenwinkel α, β, γ charakterisiert werden.

<i>Kristallsystem</i>	<i>Gitterkonstanten</i>	<i>Achsenwinkel</i>	<i>Bravais-Gitter</i>
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	● triklin primitiv
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	● monoklin primitiv ● monoklin basiszentriert
rhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	● rhombisch primitiv ● rhombisch basiszentriert ● rhombisch raumzentriert ● rhombisch flächenzentriert
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	● hexagonal primitiv
rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	● rhomboedrisch primitiv
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	● tetragonal primitiv ● tetragonal raumzentriert
kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	● kubisch primitiv ● kubisch raumzentriert (bcc) ● kubisch flächenzentriert (fcc)

- Das Volumen der Einheitszelle ist bei allen nichtprimitiven Raumgittern größer als das der Elementarzelle.

- Strukturbeispiele

<i>Kristallstruktur</i>	<i>Basis</i>	<i>Gitter</i>	<i>Beispiele</i>
	ein Atom	fcc	<ul style="list-style-type: none"> ● Edelmetalle ● Edelgase in festem Zustand
	ein Atom	bcc	<ul style="list-style-type: none"> ● Alkalimetalle ● Wolfram ● Molybdän ● Tantal
Diamantstruktur	zwei gleiche Atome (das Zweite ist um $\frac{1}{4}$ in Richtung der Raumdiagonalen versetzt)	fcc	<ul style="list-style-type: none"> ● Diamant ● Silizium ● Germanium
hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp)		hexagonal	<ul style="list-style-type: none"> ● Mg ● Graphit
Na-Cl-Struktur	zwei verschiedene Atome (Abstand gleich der halben Raumdiagonalen der Einheitszelle)	fcc	<ul style="list-style-type: none"> ● manche Alkalihalogenide ● Bleisulfid ● Manganoxid
Cs-Cl-Struktur	zwei verschiedene Atome (Abstand gleich der halben Raumdiagonalen der Einheitszelle)	kubisch primitiv	<ul style="list-style-type: none"> ● manche Alkalihalogenide
Zinkblendestruktur	wie Diamantstruktur, aber zwei verschiedene Atome	fcc	<ul style="list-style-type: none"> ● Zinkblende (ZnS)

- *Dichteste Kugelpackung* bedeutet, dass Leerraum zwischen Kugeln minimal ist. Dies ist bei hcp (Schichtfolge ABAB...) und bei fcc (ABCABC....) der Fall. c/a Verhältnis: 1,633.
- Eine *Netzebene* ist eine Ebene im Kristall, die mit Gitterpunkten besetzt ist. Ihre Orientierung lässt sich durch *Millersche Indizes* (h,k,l) festlegen. Diese sind die kleinsten möglichen ganzen Zahlen, die das gleiche Verhältnis wie die inversen Achsenabschnitte (Schnitt der Ebene mit den Kristallachsen in Einheiten der Gitterkonstanten) haben. Z.B. Achsenabschnitte 6,2,3 \rightarrow (132). Liegt der Achsenabschnitt im Unendlichen, wird der zugehörige Index 0. Negative Abschnitte werden durch ein Minus über dem entsprechenden Index gekennzeichnet. Schreibt man in die Indizes in geschweifte statt runde Klammern, so meint man alle parallelen Ebenen.
- Richtungen in einem Kristall werden durch die kleinsten drei ganzen Zahlen in eckigen Klammern angegeben, die das gleiche Verhältnis wie die Komponenten des Vektors in dieser Richtung in Bezug auf die Kristallachsen haben. Z.B. wird die Raumdiagonale der Einheitszelle durch [111] beschrieben.
- Da die Millerschen Indizes im hexagonalen System nicht mehr eindeutig sind, arbeitet man hier analog mit 4 Achsen: 3 in der Grundfläche mit Zwischenwinkeln von 60° (a_1, a_2, a_3) und der senkrecht dazu liegenden c-Achse.
- Nichtprimitive Gitter lassen sich auf primitive Gitter durch Erweiterung der Basis zurückführen.
- Die primitiven Translationen b_1, b_2, b_3 des *reziproken Gitters* hängen mit denen des

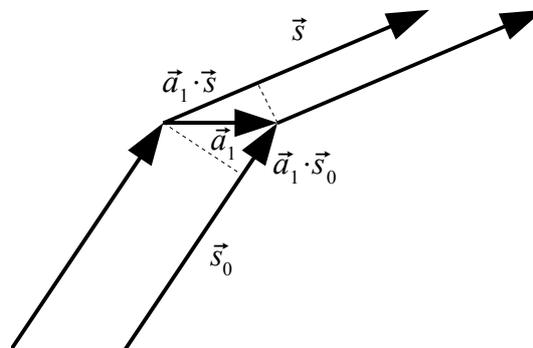
Kristallgitters wie folgt zusammen:

$$b_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad b_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad b_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

- $A^T B = 2\pi$
 A ist die Matrix der Komponenten der primitiven Translationen des Kristallgitters, wie oben angegeben. B ist die analoge Matrix des reziproken Gitters. Daraus ergibt sich z.B. dass das reziproke Gitter der fcc Struktur dem bcc Kristallgitter entspricht und umgekehrt.
- Als Elementarzelle des reziproken Gitters wählt man gewöhnlich die erste Brillouin-Zone. Diese wird durch Ebenen begrenzt, die senkrecht auf den Vektoren von einem Punkt des Gitters zu allen Nachbarpunkten zeigen. Man wählt das Polyeder mit dem kleinsten Volumen. Es hat das gleiche Volumen wie des Parallelepipid, das durch $b_{1..3}$ aufgespannt wird. Durch das Aneinanderreihen von Elementarzellen kann man den Raum vollständig füllen.

Beugung

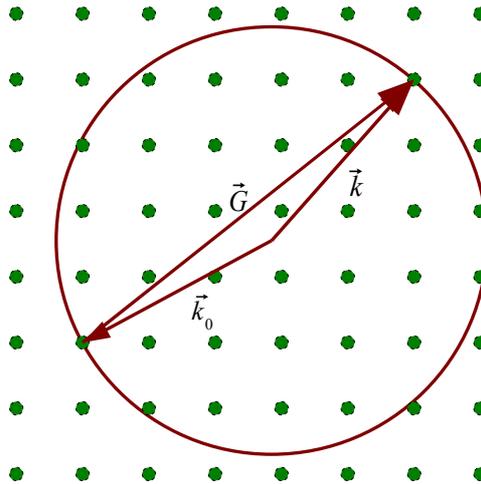
- Röntgenstrahlung wird an natürlichen Kristallen gebeugt, da ihre Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterkonstanten (= Abstand der Gitterebenen) liegt.
- Die große Anzahl der Gitterpunkte führt zu sehr scharfen Interferenzmaxima.
- Die Laueschen Gleichungen stellen die Bedingung für konstruktive Interferenz und somit das Auftreten von Intensitätsmaxima unter bestimmten Winkeln dar. Der Gangunterschied zwischen den betrachteten Strahlen muss gleich einem Vielfachen der Wellenlänge sein, damit es zu konstruktiver Interferenz kommt. Im Eindimensionalen ergibt sich somit $\vec{a}_1 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h_1 \cdot \lambda$.



Dabei ist \vec{s}_0 der Einheitsvektor in Richtung des einfallenden Strahls und \vec{s} der Einheitsvektor in Richtung des gestreuten Strahls. Die Richtungen der Streustrahlung liegen auf Kegelmänteln deren Achse \vec{a}_1 ist und deren Öffnungswinkel von h_1 abhängt. Für jede Raumdimension gibt es eine solche Gleichung. Streumaxima treten letztendlich dort auf, wo sich drei Kegelmäntel schneiden.

- Mit den Wellenzahlvektoren $\vec{k}_0 = 2\pi/\lambda \cdot \vec{s}_0$ und $\vec{k} = 2\pi/\lambda \cdot \vec{s}$

lassen sich die Laueschen Gleichungen wie folgt schreiben: $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}$. \vec{G} ist ein Vektor des reziproken Gitters. Grafisch lässt sich dies als Ewald-Kugel darstellen. Dazu trägt man von einem Punkt des reziproken Gitters den Vektor $-\vec{k}_0$ auf. Dessen Endpunkt wählt man als Mittelpunkt einer Kugel mit Radius $k = 2\pi/\lambda$. Ein Beugungsreflex tritt immer dann auf, wenn ein Gitterpunkt auf dieser Ewald-Kugel liegt.



- Aus den Laueschen Gleichungen lässt sich auch die Braggsche Reflexionsbedingung herleiten. Man erhält $2d_{hkl}\sin\vartheta = n\lambda$ mit

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3|},$$

dem Netzebenenabstand der Ebenen mit den Millerschen Indizes $\{hkl\}$.

- Die Laueschen Gleichungen beschreiben lediglich Richtungen. Die relative Intensität der Reflexe hängt vom Aufbau der Basis, vom Streuvermögen der Basisatome sowie der Temperatur des Kristalls ab; sie hängt also wesentlich von der Verteilung der Elektronen im Volumen V_z der Elementarzelle ab. Dies wird durch den sog. Strukturfaktor beschrieben. Die Amplitude der elektrischen Feldstärke des am Kristall gebeugten Röntgenstrahls ist zu ihm proportional.

$$F_{hkl} = \int_{V_z} n(\vec{r}) e^{i\vec{G}\vec{r}} dV$$

$n(\vec{r})$ ist die Elektronenzahldichte.

- Mit dem atomaren Streufaktor des i -ten Atoms

$$f_i = \int n_i(\vec{R}) e^{i\vec{G}\vec{R}} dV$$

ergibt sich

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{i\vec{G}\vec{r}_i}.$$

Wenn sämtliche Elektronen des i -ten Atoms am Ort $\vec{R}=0$ säßen, wäre der atomare Streufaktor gleich der Ordnungszahl Z . Die räumliche Ausdehnung bewirkt eine Herabsetzung des atomaren Streufaktors. Anschaulich beschreibt er das Verhältnis der Amplitude einer an einem Atom gestreuten Welle zu der Amplitude einer Welle, die an einem freien Elektron gestreut wird.

- Der *Debye-Waller-Faktor* beschreibt die Abhängigkeit der Beugungsintensität von der Kristallstruktur.

$$I = I_0 \bar{D}_{hkl}$$

$$\bar{D}_{hkl}(T) = e^{-1/3|\vec{G}|^2 \bar{u}^2}$$

Er nimmt mit steigender Temperatur ab, da das mittlere Auslenkungsquadrat \bar{u}^2 der Gitteratome zunimmt. Die Röntgenreflexe werden dabei nicht verbreitert sondern lediglich ihre Intensität herabgesetzt. Die fehlende Energie erscheint im Untergrund.

- *Materiewellen: de-Broglie-Wellenlänge:*

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Energie-Impuls-Beziehung:

$$p = \sqrt{2 m E}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m E}}$$

Bei Röntgenstrahlung ist der Streufaktor von Gitteratomen der Ordnungszahl proportional. Bei der Kernstreuung von Neutronen kann er jedoch für ähnliche Elemente bzw. verschiedene Isotope stark unterschiedlich sein. Auch sehr leichte Kerne können ein großes Streuvermögen haben. Man benutzt deshalb die Neutronenbeugung zur Lokalisierung von Wasserstoffatomen in Kristallgittern.

Bindungsarten

- Bindungskräfte sind elektrischer Natur. Ein Maß für die Stärke der Bindung ist die Bindungsenergie (üblicherweise in eV/Atom bzw. eV/Molekül oder kJ/mol angegeben; 1 eV/Atom \approx 96 kJ/mol). Edelgase haben ca. 0.1 eV, Wolfram 8.9 eV.
- Die Coulomb-Energie der Ionenbindungen eines Kristalls beträgt:

$$U^{(C)} = -N \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \alpha .$$

Dabei ist N die Anzahl der Ionenpaare, r_0 der Abstand zum nächsten Nachbarn. α ist die dimensionslose, für eine bestimmte Kristallstruktur charakteristische sog. *Madelung-Konstante*.

$$\alpha = - \sum_j \frac{\pm r_0}{r_{ij}}$$

Beispiel NaCl:

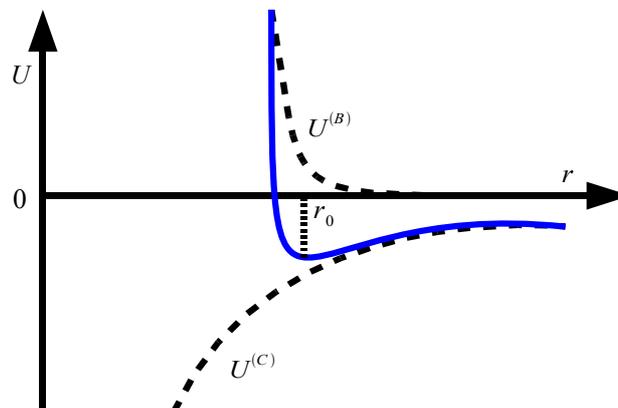
$$\alpha_{NaCl} = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots = 1,747565 .$$

- Durch die Coulomb-Wechselwirkung wird der Kristall zusammengehalten. Dem entgegen wirkt eine kurzreichweitige abstoßende Wechselwirkung. Diese resultiert daraus, dass das Pauli-Prinzip verletzt würde, wenn sich zwei Ionen mit gleichen Elektronenzuständen zu nahe kommen würden. Dies geht nur, wenn die Elektronen in höhere Energieniveaus angehoben werden, dies kostet Energie und wirkt somit abstoßend. Dies wird für geringen Überlapp durch das *Born-Mayer-Potential* beschrieben:

$$U_{ij}^{(B)} = B e^{-r_{ij}/\rho} .$$

B und ρ sind kristallspezifisch und lassen sich aus den elastischen Konstanten und den Gitterkonstanten berechnen. Da die Reichweite sehr klein ist, reicht es die nächsten Nachbarn zu betrachten. Das Gesamtpotential ergibt sich als Summe der beiden oben genannten zu:

$$U = -N \left(\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \alpha - z B e^{-r_0/\rho} \right) .$$



- Im Gleichgewichtszustand müssen sich Anziehung und Abstoßung kompensieren und das

Potential muss ein Minimum haben.

- Experimentell bestimmt man die Bindungsenergien über den Born-Haber-Kreisprozess.
- Welche Struktur ein Ionenkristall einnimmt, hängt von den Radien der Ionen ab. Entscheidend ist, dass sich entgegengesetzt geladenen Ionen „berühren“ können. Rechnerisch gilt für das Radienverhältnis der beteiligten Ionen: $r_A/r_B < 1,37 \rightarrow$ CsCl-Struktur; $1,37 < r_A/r_B < 2,41 \rightarrow$ NaCl; $r_A/r_B > 2,41 \rightarrow$ Zinkblendestruktur. In der Praxis sind diese Grenzen nicht so exakt.
- Die kovalente Bindung beruht auf der Austauschwechselwirkung zweier Elektronen benachbarter Gitteratome mit entgegengesetzten Spins (also kein Verstoß gegen Pauli). Im Gegensatz zu der abstoßenden Wirkung beim Überlappen abgeschlossener Elektronenschalen, wie es bei der Ionenbindung der Fall ist, kann es bei nicht abgeschlossenen Schalen zu einer Anziehung kommen. Dies lässt sich nur durch die Quantenmechanik erklären. Man spricht von *Valenzkristallen*. Die Bindungsenergie ist ähnlich groß wie bei der Ionenbindung. Man beobachtet jedoch häufig Strukturen mit geringer Raumauffüllung (z.B. Diamantstruktur bei Elementen der vierten Gruppe). Meist hat man eine Mischung aus kovalenter und ionischer Bindung.
- Metallische Bindung beruht auf quasifreien Elektronen. D.h. die äußeren Elektronen der Metallatome halten als „Elektronengas“ die positive Rumpfe der Atome zusammen. Diese Elektronen sorgen für die gute elektrische Leitfähigkeit und werden deswegen auch *Leitungselektronen* genannt. Die Bindungsenergie ist schwächer (≈ 1 eV bei rein metallischer Bindung z.B. Alkalimetalle) als bei Ionen- oder kovalenter Bindung. Bei den Übergangsmetallen treten noch zusätzliche Bindungskräfte durch kovalente Bindung der nicht abgeschlossenen Schalen auf. So erreicht z.B. Wolfram seine extrem hohe Bindungsenergie von 8,9 eV.
- *Van-der-Waals-Bindung* kommt durch die Bewegung der Elektronen zustande. Es kommt zu Fluktuationen in der Ladung, die in den angrenzenden Teilchen anziehende Ladungen induzieren. Das Van-der-Waals-Potential fällt mit der sechsten Potenz des Abstands der Gitteratome ab und liegt in der Größenordnung 0,1 eV. Diese Art der Bindung ist immer vorhanden, ist aber gegenüber den anderen Bindungsarten meistens zu vernachlässigen.
- Stark elektronegative Elemente wie Fluor oder Sauerstoff können über *Wasserstoffbrücken* binden, d.h. sie ziehen die Elektronen von Wasserstoffatomen zu sich. Das verbleibende Proton ist sehr klein und dient als positiv geladene Verbindung zwischen den negativ geladenen Atomen. Bindungsenergie ≈ 1 eV. Beispiel: Eis.

Fehlorderungen

- Es gibt atomare Fehlorderungen und makroskopische Defekte. Erstere sind unbesetzte Gitterplätze (= *Schottky-Defekte*, bei $T > 0$ K immer vorhanden, können wandern), Atome auf Zwischengitterplätzen (= *Frenkel-Defekte*, bevorzugt in nicht dicht gepackten Kristallen) und Farbzentren in Ionenkristallen. Bei zweiteren handelt es sich um Versetzungen (Stufen- und Schrauben-), die sich durch einen größeren Bereich des Kristalls ausdehnen.
- Fehlorderungen können makroskopische Eigenschaften, wie Farbe, Verformbarkeit, Farbe, elektr. Leitfähigkeit (bei Halbleitern und Isolatoren) entscheidend beeinflussen.
- Beim Beschuss mit Elektronen treten isolierte Störstellen und Hantelkonfigurationen auf, da die übertragene Energie nicht reicht um eine Versetzungskaskade auszulösen. Schwerere Teilchen können mehr Energie übertragen und es kommt zu einer Ansammlung von Leerstellen, die von Hantelkonfigurationen (überschüssiges Atom und Gitteratom teilen sich einen Gitterplatz) umgeben sind.
- Fremdatome können *interstitutionell* (auf Zwischengitterplätzen) oder *substitutionell* (statt vorhandener Atome) eingebaut werden.

- Der *Burgersvektor* gibt die Richtung der Versetzung an. Bei Schraubenversetzung ist er parallel zur Versetzungslinie, bei Stufenversetzung senkrecht dazu. Normalerweise kommt eine Mischung aus beiden vor.
- Versetzungen entstehen in großer Zahl beim Erstarren einer Schmelze. Durch Tempern kann man sie reduzieren, da sie dann mehr Zeit haben, aus dem Kristall hinauszuzwandern.
- Eine weitere stabile häufige Versetzung bilden Stufenversetzungen mit übereinanderliegenden parallelen Versetzungslinien. Es ergibt sich eine Kleinwinkelkorngrenze.

Experimentelle Methoden

- *Braggsche Reflexionsbedingung* bildet die Grundlage für alle Verfahren
- Beim *Laueverfahren* bestrahlt man einen Einkristall mit einem breiten Röntgenspektrum. Man erhält von jeder Netzebenenschar einen Röntgenreflex, also ein Punktmuster. Dieses Verfahren nutzt man zur Orientierung der Probe in Kristallrichtungen (fällt der Strahl längs einer n -zähligen Symmetrieachse ein, so weist auch das Diagramm eine n -zählige Symmetrie auf).
- Beim *Drehkristallverfahren* strahlt man monochromatische Röntgenstrahlung auf einen Einkristall, der um eine feste Achse gedreht werden kann. Der Detektor muss um den doppelten Drehwinkel mitbewegt werden. Auf diese Weise lassen sich die Intensitäten der Beugungsreflexe verschiedener Ordnung durchmessen und daraus die Kristallstruktur bzw. die Gitterkonstanten ermittelt werden.
- Das *Debye-Scherrer-Verfahren* arbeitet mit monochromatischer Röntgenstrahlung, die auf ein feinkörniges Kristallpulver in einem Glasröhrchen fällt. Durch die zufällige Orientierung der einzelnen Kristallite liegen Reflexionen von Netzebenen mit gleichen Millerschen Indizes auf einem von der Probe ausgehenden konzentrischen Kegelmantel und lassen sich auf einem Film, der wie ein Zylinder um die Probe herum liegt, aufzeichnen.

Dynamik des Kristallgitters

- Bei Metallen betrachtet man Atomrümpfe und Elektronen getrennt, da sich diese durch ihre unterschiedliche Trägheit verschieden verhalten – Atomrümpfe reagieren sehr langsam auf Änderung der Elektronenkonfiguration, Elektronen folgen Positionsänderungen der Atomrümpfe sehr schnell.

Gitterschwingungen

- Gitteratome sind ein System gekoppelter Oszillatoren, das zu Eigenschwingungen angeregt werden kann.
- Zusammenhang zwischen der Wellenzahl $q=2\pi/\lambda$ und der Kreisfrequenz ω ist die Dispersionsrelation der Welle (vgl. Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Wellenlänge in der Optik). Ist die Wellenlänge viel größer als der Netzebenenabstand, so ist ω proportional q und man kann den Kristall als Kontinuum ansehen. Für Festkörper erhält man Frequenzen von ca. 10^{13} Hz.
- Rein longitudinal oder transversal polarisierte Wellen breiten sich nur entlang von Kristallachsen aus. Im allgemeinen Fall hat eine Welle longitudinale und transversale Auslenkungen.

$$\vec{u}_{\vec{R}} = \vec{A} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R} - \omega t)}$$

- *Phononen* sind virtuelle Teilchen, die den Schwingungszustand eines Kristallgitters beschreiben, analog zu den Photonen, die elektromagnetische Wellen beschreiben. Man kann einem Phonon den Impuls $\hbar\vec{q}$ und die Energie $\hbar\omega$ zuordnen. Da \vec{q} nur in der ersten Brillouin-Zone liegen kann, kann der Impuls nicht beliebig groß werden. Man spricht von *Quasiimpuls* und

Quasiteilchen, da keine Bewegung des Massenschwerpunkts des Kristalls erfolgt.

- Bei zweiatomiger Basis ergeben sich Phononen in zwei Frequenzbändern pro Raumrichtung, deren Abstand durch das Verhältnis der Atommassen bestimmt wird. Schwingen benachbarte Atome in gleicher Phase, so spricht man vom akustischen Zweig, schwingen sie gegenphasig vom optischen Zweig. Bei p Atomen als Basis enthält das Phononenspektrum 3 akustische und $3(p-1)$ optische Zweige.

Spezifische Wärme

- $c = \frac{1}{M} \frac{dU}{dT}$
- Solange man sich auf die harmonische Näherung der Bewegung beschränkt, muss man nicht zwischen der spezifischen Wärme bei konstantem Druck oder konstantem Volumen unterscheiden.
- Die \vec{q} -Werte bilden im reziproken Raum ein 3D-Punktgitter, wobei jedem Punkt das Volumen $V_{\vec{q}} = 8\pi^3/V$ zuzuordnen ist.
- Über die Zustandsdichte lässt sich die spezifische Wärme in Abhängigkeit der Temperatur ausrechnen. Dies kann durch die *Debyesche Näherung* (Kristall als isotropes Kontinuum) vereinfacht werden.

Man erhält:

Dulong-Petitsches-Gesetz:

$$C = 3R \approx 25 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

Debysche T^3 -Gesetz:

$$C = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \approx 234 R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

mit der *Debye-Temperatur* $\hbar\omega = k_B \Theta_D$.

Anharmonische Effekte

- Zur Erklärung der spezifischen Wärme eines Festkörpers reicht ein linearer Kraftansatz aus. Die thermische Ausdehnung und die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten lassen sich hingegen nur durch anharmonische Effekte (= nichtlineare Gitterkräfte) erklären. Um anharmonische Effekte zu berücksichtigen, muss man die Kopplung von Phononen annehmen. Am häufigsten treten Dreiphononen-Prozesse auf (entweder werden zwei Phononen in eins umgewandelt oder ein Phonon wird zu zwei Phononen). Dabei gilt Energieerhaltung $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$ und Impulserhaltung $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G}$. Dabei muss \vec{G} so gewählt werden, dass alle \vec{q} in der ersten Brillouin-Zone liegen. Ist $\vec{G} = 0$, spricht man von einem *Normalprozess*, sonst von einem *Umklapp-Prozess*.
- Für die Wärmeleitung in Isolatoren sind die Umklappprozesse entscheidend, da sie die Ausbreitungsrichtung von Phononen ändern. Dieser Wärmetransport durch Phononen existiert auch bei Metallen, jedoch ist die Wärmeleitung durch Leitungselektronen der dominierende Faktor.

Phononenspektroskopie

- Aus der Dispersionsrelation (Zusammenhang zwischen ω und \vec{q}) von Gitterschwingungen lassen sich experimentell Rückschlüsse auf die Wechselwirkungskräfte (Kopplungskonstanten) zwischen den Gitteratomen ziehen. In der Praxis nutzt man gerne Streuprozessen durch thermischen Neutronen, da ihre Impuls und Energiewerte in der gleichen Größenordnung wie die von Phononen liegen. Dadurch ergibt sich eine gut messbare Änderung des Impuls und der

Energie der Neutronen bei Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons.

Energieerhaltung:

$$\frac{(\hbar k_{0,N})^2}{2 M_N} = \frac{(\hbar k_N)^2}{2 M_N} \pm \hbar \omega$$

mit $k_{0,N}$ Wellenzahlvektor des einfallenden Neutrons, k_N des gestreuten Neutrons.

$\hbar \omega$ ist die Energie des Phonons und M_N die Neutronenmasse.

Positives Vorzeichen bedeutet Phononenerzeugung, negatives Phononenvernichtung. Erhaltung der Wellenzahlvektoren: $k_{0,N} + \vec{G} = k_N \pm \vec{q}$

- Die inelastische Streuung von sichtbarem und ultravioletten Lichts an Kristallgittern nennt man *Raman-Streuung*, wenn optische Phononen erzeugt werden, sonst *Brillouin-Streuung*.

Elektronen im Festkörper

- Die *Fermi-Temperatur* T_F ist über folgende Beziehung definiert: $k_B T_F = E_F(0)$, wobei $E_F(0)$ die Fermi-Energie des Elektronengases am absoluten Nullpunkt ist.

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N_e}{V} \right)^{2/3}$$

mit m als Elektronenmasse,

N_e als Anzahl der Leitungselektronen im Kristall und V als Kristallvolumen.

- Die spezifische Wärme wird nur bei sehr tiefen Temperaturen zu einem nennenswerten Teil durch Leitungselektronen gespeichert, bei Temperaturen oberhalb der *Debye-Temperatur* steckt sie praktisch ausschließlich in Phononen.
- Bei reinen Metallen ist die Wärmeleitung durch das Elektronengas stets größer als die Wärmeleitung durch Phononen. Die Wärmeleitung ist proportional zur elektrischen Leitfähigkeit.
- Bei der Glühemission von Elektronen aus Metallen ergibt sich die Austrittsarbeit als Differenz der Potentialtopftiefe, in dem sich die Elektronen befinden, und der maximalen kinetischen Energie der Elektronen E_F am absoluten Nullpunkt. Experimentell bestimmt man die Austrittsarbeit, indem man die Sättigungsstromstärke j_s in Abhängigkeit von der Glühkathodentemperatur misst. In einem $\ln(j_s/T^2)$ gegen $1/T$ Diagramm kann man aus der Steigung die Austrittsarbeit ermitteln.

Bändertheorie

- Beim Zusammenbau freier Atome zu einem Kristallgitter erfahren die diskreten Energieniveaus eine Aufspaltung, die der Mannigfaltigkeit des reduzierten Wellenvektors \vec{k} entspricht. Dadurch kommt es zur Bildung von *Energiebändern*. Die Anzahl der möglichen \vec{k} -Werte entspricht der Anzahl der Elementarzellen des Kristalls. Hinzu kommt, dass jeder Zustand mit zwei verschiedenen orientierten Elektronenspins besetzt werden kann. Jedes Energieband kann deshalb nach dem Pauli-Prinzip höchstens doppelt so viele Elektronen aufnehmen, wie der Kristall Elementarzellen hat.
- Bei Metallen (= Leiter) ist mindestens ein Band nicht voll mit Elektronen besetzt. Ein äußeres elektrisches Feld bewirkt, dass die Elektronen innerhalb des Bandes angehoben werden, dadurch zusätzliche Geschwindigkeit bekommen und somit ein elektrischer Strom fließt. Bei Isolatoren liegen unbesetzte Niveaus erst in demjenigen Band (sog. *Leitungsband*), das auf das höchste vollbesetzte Band (sog. *Valenzband*) folgt. Um dieses zu erreichen, müssten die Elektronen über die Energielücke springen, wofür ein normales externes elektrisches Feld aber nicht ausreicht.

- Ein Kristall hat metallische Eigenschaften, wenn die Zahl seiner Valenzelektronen je Elementarzelle ungerade ist (dann ist mindestens ein Energieband nur teilweise besetzt; z.B. Alkalimetalle, Edelmetalle). Ist die Zahl der Valenzelektronen gerade und überlappen die Energiebänder nicht, so hat man es mit einem *Isolator* zu tun. Ist die Überlappung nur sehr gering, so spricht man von *Halbmetallen* (z.B. Arsen, Antimon, Wismut). Ist die Energielücke besonders klein, kann eine nennenswerte Anzahl von Elektronen thermisch ins Leitungsband angehoben werden. In diesem Fall hat man einen *Halbleiter*. Die Leitfähigkeit ist bei Halbmetallen und Halbleitern gering und verschwindet bei zweitem am absoluten Nullpunkt vollständig.
- Die *Fermi-Fläche* ist die Fläche gleicher Energie rund um ein Elektron. Für freie Elektronen ist sie kugelförmig. Im Kristall wird sie durch das dortige Potential verzerrt und bestimmt die elektronischen Eigenschaften.

Kristallelektronen in äußeren Kraftfeldern

- Die *effektive Masse* eines Ions in einem Kristall ist ein Tensor, d.h. die Beschleunigung muss nicht in Richtung der äußeren Kraft erfolgen.
- Der elektrischen Leitfähigkeit wirkt die Streuung von Elektronen an Phononen ($\sim T$) und Gitterfehlern (unabhängig von der Temperatur und verantwortlich für Restwiderstand bei $T=0\text{ K}$) entgegen.
- *Hall-Effekt*: Aus dem Vorzeichen der Hall-Konstante kann man erkennen, ob der Ladungstransport überwiegend durch Löcher oder Elektronen erfolgt.

Halbleiter

- Die Leitfähigkeit, die sich durch den thermischen Band-Band-Übergang von Elektronen vom Valenzband über die kleine Energielücke zum Leitungsband ergibt, nennt man *Eigenleitung*. Den Einbau von Fremdatomen mit abweichender Zahl von Valenzelektronen bezeichnet man als *dotieren*. Dotiert man den Kristall geeignet, erhöht sich die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen und man spricht von der sog. *Störstellenleitung*. Man kann durch das Dotieren bestimmen, ob die Leitung durch Elektronen oder Löcher geschehen soll.
- Hat der Halbleiter keine Störstellen, so stammen alle Elektronen im Leitungsband aus dem Valenzband und falls die effektive Masse der Elektronen und der Löcher gleich ist, befindet sich das Fermi-Niveau (maximale Energie, die ein Fermi-Teilchen am absoluten Nullpunkt annehmen kann) genau zwischen den beiden Energiebändern.
- Beim Dotieren werden Fremdatome mit zu vielen (*Donatoren*, z.B. Ph, As in Silizium oder Germanium) oder zu wenigen (*Akzeptoren*, z.B. B, Al, Ga, In in Si oder Ge) Valenzelektronen substitutionell ins Kristallgitter eingebaut. Erstere geben sehr leicht ein Elektron ins Leitungsband ab, zweitere nehmen sehr leicht ein Elektron aus dem Valenzband auf bzw. geben ein Loch ab. Die Wirkung von Donatoren und Akzeptoren hebt sich gegenseitig auf, d.h. man kann Störstellenleitung nur beobachten, wenn man mehr oder weniger Akzeptoren als Donatoren hat. Überwiegt die Anzahl der Donatoren, so erfolgt die Störstellenleitung durch Elektronen und man spricht von einem *n-Halbleiter*, sonst von einem *p-Halbleiter*. Bei konstanter Temperatur ist das Produkt aus n (Elektronendichte) und p (Lochdichte) konstant, die Summe jedoch nicht, deshalb kann man die Leitfähigkeit in weiten Grenzen verändern.
- Selbst bei hochwertigen Halbleiterkristallen ist die Störstellenleitung bei Zimmertemperatur größer als die Eigenleitung.
- In der Grenzschicht eines p- und n-leitenden Bereichs (*p-n-Übergang*) tritt eine Verarmung an Ladungsträgern auf, da die Elektronen bzw. Löcher jeweils in den anderen Bereich hinein diffundieren und dort mit Löchern bzw. Elektronen rekombinieren. Dadurch bildet sich in der

n-Zone eine positive Raumladung (da die Elektronen fehlen) und in der p-Zone eine negative (da Löcher fehlen) und es bildet sich so ein elektrisches Feld (die sog. *Diffusionsspannung* V_D) in der Grenzschicht, das dem Diffusionsstrom entgegenwirkt. In der Grenzschicht kommt es zu einer Bandverbiegung und es bildet sich ein gemeinsames Fermi-niveau, da die potenzielle Elektronenenergie im p-Bereich um eV_D angehoben wird (siehe Fig 3.39). Auch im p-Bereich gibt es neben den vielen Löchern einige Elektronen; gelangen diese in die Grenzschicht, werden sie durch das elektrische Feld in den n-Bereich transportiert, während im p-Bereich ständig Elektronen durch thermische Anregung aus dem Valenzband nachgeliefert werden. Diesen Strom bezeichnet man als *Generationsstrom* ($I_{e,G}$) der Leitungselektronen. Den Ausgleich schafft der *Rekombinationsstrom* ($I_{e,R}$), der aus Leitungselektronen im n-Bereich besteht, die genug Energie haben, um die Potentialschwelle eV_D zu überwinden, in den p-Bereich zu gelangen und dort schnell mit den Löchern zu rekombinieren. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die beiden Ströme entgegengesetzt gleich groß.

Legt man eine äußere Spannung an (positiv, wenn + an p-Bereich), so ändert sich die Höhe der Potentialschwelle, da fast die gesamte Spannung in der Grenzschicht abfällt, da dort der Widerstand durch die Verarmung an Ladungsträgern wesentlich höher ist. Ist die Spannung positiv (*Durchlassrichtung*), wird die Potentialschwelle, die den p-Bereich vom n-Bereich trennt, herabgesetzt, und der Elektrodenstrom nimmt exponentiell mit der angelegten Spannung zu:

$$I_e = -I_{e,G} (e^{eU/k_B T} - 1) \quad (\text{Generatorstrom ist unabhängig von äußerer Spannung}) .$$

Ist die äußere Spannung negativ (*Sperrrichtung*), wird die Potentialschwelle höher. Der maximale Elektronenstrom (*Sperrstrom*) ist dann gleich dem Generatorstrom $I_{e,G}$: $I_e = I_{e,G} (1 - e^{-e|U|/k_B T})$. Dies ergibt die klassische Kennlinie einer Diode (bis auf die Durchbruchspannung).

Experimentelle Methoden

- Das elektrische Verhalten eines Halbleiters wird bei Eigenleitung durch die Breite der Energielücke E_g , durch die effektiven Massen von Elektronen m_e^* und Löchern m_p^* und durch die *Relaxationszeiten* τ_e und τ_p bestimmt. Bei Störstellenleitung spielen noch die Ionisierungsenergien E_d und E_a von Donatoren und Akzeptoren sowie deren Dichten n_D und n_A eine Rolle. n und p sind Dichten der Elektronen und Löcher.

$$b_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \quad \text{und} \quad b_p = \frac{e\tau_p}{m_p^*} \quad \text{beschreiben ihre Beweglichkeit.}$$

Die Größen $E_g, E_d, E_a, n_D, n_A, b_e, b_p$ lassen sich experimentell durch den Halleffekt bestimmen, die effektiven Massen mit der Methode der Zyklotron-Resonanz.

- Die Bandlücke E_g lässt sich aus der Hall-Konstanten für Eigenleitung bestimmen:

$$\ln(|R_{H,i}|T^{3/2}) = \text{const} + \frac{E_g}{2k_B} \frac{1}{T} .$$

Die Ionisierungsenergie E_d eines n-Halbleiters lässt sich bei sehr tiefen Temperaturen bestimmen, denn dann gilt für die Hallkonstante bei Störstellenleitung:

$$\ln(|R_{H,e}|T^{3/4}) = \text{const} + \frac{E_d}{2k_B} \frac{1}{T} .$$

Des Weiteren gilt:

$$n_D = -\frac{1}{R_{H,e}} \sigma, \quad n_A = -\frac{1}{R_{H,p}} \sigma, \quad b_e = |R_{H,e}| \sigma, \quad b_p = |R_{H,p}| \sigma$$

bzw. bei reiner Eigenleitung: $R_{H,i} \sigma = b_p - b_e$

- Bestimmung der effektiven Massen durch Zyklotron-Resonanz: Man bringt den Halbleiter in ein statisches variables Magnetfeld und strahlt senkrecht dazu EM-Wellen im cm-Bereich ein. Ist die

Zyklotronfrequenz der Elektronen gerade gleich der Frequenz des elektrischen Wechselfeldes, so werden die Elektronen längs ihrer gesamten Bahn beschleunigt und man beobachtet die maximale Absorption der EM-Welle (bei möglichst tiefen Temperaturen, damit sich ungestörte Kreisbahnen der Elektronen ausbilden können).

- Wenn (wie z.B. bei Si oder Ge) das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes nicht beim selben \vec{k} -Wert liegen, spricht man von einem indirekten Halbleiter. InSb, InAs, GaSb, GaAs sind Beispiele für direkte Halbleiter.

Quanten-Hall-Effekt

- Bei klassischer Betrachtung bekommt man das Ergebnis, dass das Hallfeld in Abhängigkeit der Elektronendichte n mit $1/n$ monoton abfällt. In einem sehr starken Magnetfeld und bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet man jedoch charakteristische Plateaus in Abhängigkeit von n .
→ MOSFET.

Dielektrische Eigenschaften von Festkörpern

- Das dielektrische Verhalten eines Festkörpers wird durch seine Dielektrizitätskonstante ϵ bestimmt. Sie ist im Allgemeinen ein symmetrischer Tensor 2. Stufe, für kubische Kristalle ein Skalar.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}$$

Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Polarisierbarkeit

- Die Atome im Festkörper sitzen so nahe zusammen, dass sich ihre elektrische Polarisation gegenseitig beeinflusst.
- Es gilt die *Clausius-Mossottische Gleichung* (mit α als Polarisierbarkeit der Gitteratome und N_V als Anzahl der Atome pro Volumeneinheit)

$$\frac{1}{3} N_V \alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}$$

Elektrische Polarisation und optische Eigenschaften von Isolatoren

- Die Polarisation dielektrischer Substanzen beruht darauf, dass die Elektronen der Gitteratome gegenüber der Gitteratome eine Auslenkung bei Anwesenheit eines äußeren Felds erfahren (*elektronische Polarisation*). Bei Ionenkristallen werden die positiven und negativen Ionen gegeneinander verschoben (*ionische Polarisation*). Zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit in einem Wechselfeld verwendet man die klassische Theorie des Lorentzschens Oszillatormodells.
- Paraelektrische Substanzen enthalten permanente Dipole (aus mehreren Atomen), die sich in einem äußeren elektr. Feld ausrichten (*Orientierungspolarisation*) (z.B. Eismoleküle, Cyanidionen).
- In ferro- und antiferroelektrischen Substanzen tritt eine *spontane Polarisation* auf.
- Jede Art der Polarisation (bzw. Schwingung im Wechselfeld) hat eine bestimmte Resonanzfrequenz. Bei hohen Frequenzen können die Ionen wegen ihrer hohen Masse dem Feld nicht folgen, deshalb ist im sichtbaren und ultravioletten Bereich nur eine elektronische Polarisation möglich. Im Infraroten tritt die ionische Polarisation in Erscheinung, bei noch niederen Frequenzen kommt Orientierungspolarisation hinzu (z.B. bei Wasser). (siehe Fig. 4.8)
- *Polaritonen* sind die Quanten einer Mischwelle aus elektromagnetischen und mechanischen (transversale optische Gitterschwingung) Anteilen.

Optische Eigenschaften von Halbleitern und Metallen

- Bei Ionenkristallen ist die Dielektrizitätskonstante zwischen den Eigenfrequenzen einer transversalen ω_T und einer longitudinalen ω_L optischen Gitterschwingung negativ, d.h. $\epsilon < 0$ für $\omega_T < \omega < \omega_L$. Dies bedeutet, dass einfallende Wellen in diesem Frequenzbereich total reflektiert werden. (siehe Fig. 4.4, 4.5)
In einem Elektronengas können sich wie in einem realen Gas keine transversalen Schwingungen ausbreiten ($\omega_T = 0$). Als Plasmafrequenz bezeichnet man die Eigenfrequenz einer longitudinalen Schwingung des Elektronengases. Damit gilt:
 $\epsilon < 0$ für $\omega < \omega_p$ mit

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_L e^2}{\epsilon_0 m^*}}$$
- Bei einer Plasmaschwingung handelt es sich um eine kollektive Anregung der Leitungselektronen. Die Energiequanten dieser Anregung bezeichnet man als *Plasmonen*. Ihre Energie $\hbar \omega_p$ liegt in der Größenordnung 10 eV und können somit nicht thermisch angeregt werden.
- Durch geeignete Dotierung von Halbleitern kann die Plasmafrequenz variiert werden und so die spektrale Durchlässigkeit beeinflussen (z.B. Beschichtung von Isolierverglasung).
- Bei den meisten Metallen überlagern Interbandübergänge die Anregung von Leitungselektronen durch Intra-Band-Übergänge. D.h. das Reflexionsspektrum eines Metalls kann dadurch beachtlich vom Idealfall des einfachen Nulldurchgangs der Dielektrizitätskonstante bei der Plasmafrequenz abweichen. Man unterscheidet direkte und indirekte Übergänge (siehe Fig. 4.12).
 - *Direkte Übergänge* erfolgen durch Absorption von Lichtquanten ohne Beteiligung von Phononen. Es gilt: $E_L(\vec{k}'_{\text{Elektron}}) = E_V(\vec{k}_{\text{Elektron}}) + \hbar \omega_{\text{Photon}}$ und $\vec{k}'_{\text{Elektron}} = \vec{k}_{\text{Elektron}} + \vec{k}_{\text{Photon}}$. Da die Wellenzahl des absorbierten Photons um mehrere Größenordnungen kleiner als die eines Kristallelektrons ist, kombinieren praktisch nur Elektronenzustände mit gleichen Wellenzahlen (deshalb senkrecht Übergang in Grafik 4.12).
 - Bei *indirekten Übergängen* werden zusätzlich Phononen erzeugt oder vernichtet (siehe oben).
Es gilt: $E_L(\vec{k}'_{\text{Elektron}}) = E_V(\vec{k}_{\text{Elektron}}) + \hbar \omega_{\text{Photon}} \pm \hbar \omega_{\text{Phonon}}$ und

$$\vec{k}'_{\text{Elektron}} = \vec{k}_{\text{Elektron}} + \vec{k}_{\text{Photon}} \pm \vec{q}_{\text{Phonon}}$$
 Die Frequenz des Phonons kann man gegenüber der des Photons vernachlässigen, d.h. die Energiebilanz unterscheidet sich praktisch nicht zwischen direkten und indirekten Übergängen. Anders jedoch die Wellenzahlenvektoren, da \vec{q}_{Phonon} jeden beliebigen Wert innerhalb der ersten Brillouin-Zone annehmen kann. Die Übergangswahrscheinlichkeiten bei solchen Dreiteilchenreaktionen sind so gering, dass indirekte Übergänge in Reflexionsspektren nur von Bedeutung sind, wenn sie nicht von direkten Übergängen überlagert werden. Aber selbst dann treten sie nur in Erscheinung, wenn sie zwischen Bereichen des Valenz- und Leitungsbandes auftreten, bei denen sich Übergänge mit gleicher Frequenz häufen. Bsp. Maximum Valenzband nach Minimum Leitungsband.
- Wird ein Elektron durch Absorption eines Photons ins Leitungsband gehoben, so bleibt im Valenzband ein Loch zurück. Diese beide ziehen sich elektrostatisch an und sind somit gebunden. Ein solches Elektron-Loch-Paar bezeichnet man als *Exziton*. Es kann wie Elektronen durchs Kristallgitter wandern und dabei seine Anregungsenergie transportieren. Diese wird wieder frei, wenn das Elektron in das Loch im Valenzband zurückfällt, dies nennt man *Rekombination*. Diese Anregungsenergie hat zur Folge, dass in Halbleitern und Isolatoren Photonen mit Energien, die um den Betrag der

Anregungsenergie kleiner sind als die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband, absorbiert werden.

Ferroelektrizität

- Man beobachtet eine elektrische Polarisation ohne Einwirkung eines äußeren Feldes. Deshalb verhalten sich solche Stoffe in einem äußeren elektrischen Feld anders als dielektrische Stoffe (lineare Beziehung zwischen Polarisation und Feldstärke). Es kommt zu einer Hysteresekurve (Kopitzki, Fig. 4.14).
- Ein makroskopischer *ferroelektrischer Kristall* besteht aus mehreren Domänen, die in unterschiedliche Richtungen polarisiert sind. Im elektrischen Feld wachsen die Domänen, die eine Polarisation in Feldrichtung haben auf Kosten der anderen. Die Gesamtpolarisation nimmt zu. Gibt es nur noch eine Domäne, hat man einen normalen linearen dielektrischen Anstieg der Polarisation. Aus der Hysterese kann man die *remanente Polarisation*, die *elektrische Suszeptibilität* (Steigung der Nullkurve) und das *Koerzitivfeld* ablesen. Das Verhalten ist sehr ähnlich zur magnetischen Hysterese, die Ursachen sind aber total anders.
- Oberhalb der sog. *ferroelektrischen Curie-Temperatur* T_C verschwindet die Spontanpolarisation. Für die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Suszeptibilität gilt ein *Curie-Weiss-Gesetz*:

$$\chi = \frac{C_p}{T - \Theta}$$

mit C_p als paraelektrische Curie-Konstante und Θ als paraelektrische Curie-Temperatur.

- Ein Festkörper kann nur dann ferroelektrische Eigenschaften haben, wenn seine Kristallstruktur polare Achsen aufweist d.h. keine Inversionssymmetrie vorliegt. Sind mehrere polare Achsen vorhanden, ist der Kristall piezoelektrisch (polarisierbar durch mechanische Verformung). Spontane Polarisation bildet sich bei Kristallen mit einer einzigen polaren Achse aus, man nennt sie pyroelektrisch (Oberflächenladungen lassen sich normal nur bei Temperaturänderungen nachweisen). Jeder ferroelektrische Kristall ist auch piezoelektrisch, umgekehrt gilt das nicht unbedingt z.B. Quarz.
- Bei *antiferroelektrischen Substanzen* liegt eine spontane elektrische Polarisation vor, die makroskopisch jedoch nicht in Erscheinung tritt, da benachbarte Reihen von Einheitszellen jeweils antiparallel zueinander polarisiert sind.

Experimentelle Methoden

- Die experimentelle Bestimmung der dielektrischen Funktion z.B. durch Aufnahme eines optischen Reflexionsspektrums oder Messungen des Energieverlusts schneller Elektronen ist ein wichtiger Schritt zur Untersuchung der Bandstruktur eines Kristalls. Die Auswertung geschieht mit Hilfe der sog. *Kramers-Kronig-Relationen*.

Magnetische Eigenschaften

- *Paramagnetismus*: Die magnetischen Momente der Elektronen werden durch ein äußeres Feld ausgerichtet.
Ferro-, Antiferro-, Ferrimagnetismus: Die Ausrichtung erfolgt durch Wechselwirkung mit anderen Gitteratomen.
Diamagnetismus: Durch ein äußeres Feld werden magnetische Gegenmomente in den Bausteinen des Festkörpers induziert.

- $\chi(B) = \frac{M}{H} = \mu_0 \frac{M}{B_{ext}}$

Para- und Diamagnetismus von Isolatoren

- Die *paramagnetische Suszeptibilität* χ_{para} ist für nicht zu tiefe Temperaturen der absoluten Temperatur umgekehrt proportional → Curie-Gesetz:

$$\chi_{para} = \frac{C}{T}$$

Größenordnung 10^{-3} .

- Die *diamagnetische Suszeptibilität* ist negativ, temperaturunabhängig und deutlich kleiner wie die paramagnetische. Diamagnetismus tritt deshalb nur in Erscheinung wenn, kein Paramagnetismus vorhanden ist (Gesamtdrehimpuls $J=0$).
- Isolatoren sind in der Regel diamagnetisch, da sie nur abgeschlossene Elektronenschalen besitzen.

Para- und Diamagnetismus von Metallen

- Atomrümpfe von Metallen haben oft abgeschlossene Schalen, sind also diamagnetisch. Die Leitungselektronen sind paramagnetisch. Da beide Effekte in der gleichen Größenordnung liegen, können Metalle sowohl para- als auch diamagnetisch erscheinen.

Ferromagnetismus

- Ferromagnetische Substanzen besitzen auch ohne äußeres Magnetfeld eine Magnetisierung.
- Die spontane Magnetisierung eines Ferromagnetikums ist stark von der Temperatur abhängig. Oberhalb der ferromagnetischen Curie-Temperatur T_C verschwindet die spontane Magnetisierung und der Kristall wird paramagnetisch. Im paramagnetischen Zustand wird die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$
 (Θ ist die paramagnetische Curie-Temperatur, $> T_C$)
- Der Übergang vom ferro- in den paramagnetischen Zustand ist ein Phasenübergang 2. Ordnung, d.h. es tritt keine latente Wärme auf.
- Ferromagnetika bestehen normal aus einer großen Anzahl von *magnetischen Domänen*, deren Magnetisierungen in unterschiedliche Richtungen zeigen und sich sogar insgesamt aufheben können. Die Richtung einer Magnetisierung innerhalb einer Domäne ist durch die Kristallstruktur bedingt. Mehrere Domänen sind energetisch attraktiv, da die Summe aus Wandenergie (Energie die benötigt wird um die antiparallele Ausrichtung der Spins an Domänengrenzen aufrecht zu erhalten) und magnetischer Feldenergie (Energie die im erzeugten Magnetfeld steckt) zu einem Minimum strebt. Bezüglich der Feldenergie sind sog. *Abschlussdomänen* besonders günstig (d.h. andere Domänen reichen nicht bis zur Oberfläche; Grenze zu anderen Domänen 45° → Normalkomponenten der Magnetisierung gehen an der Grenzfläche stetig ineinander über).
- Die Magnetisierung ändert sich beim Übergang von einer Domäne in eine andere nicht sprunghaft, sondern in vielen kleinen Schritten innerhalb der *Bloch-Wand*.
- In einem externen Feld verschieben sich zuerst die Domänengrenzen (steiler Teil der Hystereskurve), bei stärkerem Feld werden ganze Domänen gedreht (flacher Teil).
- Für Transformatorkerne verwendet man Materialien mit kleiner Koerzitivkraft um Energieverluste klein zu halten, für Permanentmagneten Materialien mit großer Koerzitivkraft. Diese lässt sich durch den Einbau von Gitterfehlern erhöhen.

Antiferromagnetismus

- Bei *antiferromagnetischen Substanzen* stellen sich magnetische Momente benachbarter Atome durch Austauschwechselwirkung antiparallel zueinander ein. Für *Ferrimagnetika* gilt das Gleiche, nur überwiegt hier eine der Magnetisierungsrichtungen bei Abwesenheit eines äußeren Feldes und es zeigt sich nach außen eine spontane Magnetisierung. Ferrimagnetische Substanzen verhalten sich also ferromagnetisch. Ab einer bestimmten Temperatur gehen sowohl antiferromagnetische als auch ferrimagnetische Substanzen in einen paramagnetischen Zustand über.

Supraleitung

- Im normalleitenden Zustand kommt es durch Streuung von Leitungselektronen an Phononen und Gitterfehlern zum Energieaustausch mit dem Kristallgitter, dem elektrischen Widerstand. Die *Matthiesensche Regel* besagt, dass die Streuung an Phononen mit sinkender Temperatur abnimmt und bei sehr tiefen Temperaturen gegenüber dem Restwiderstand (temperaturunabhängige Streuung an Gitterfehlern) vernachlässigt werden kann.
- Unterhalb einer *kritischen Temperatur* T_C gehen viele Festkörper in den Zustand der *Supraleitung* über, ihr elektrischer Widerstand fällt schlagartig auf null.
- Ab einer gewissen Stromstärke (Abhängig von Material, Temperatur und externem Magnetfeld) bricht die Supraleitung zusammen.
- Der *Meissner-Ochsenfeld-Effekt* zeigt, dass der Übergang in den supraleitenden Zustand reversibel erfolgt, dass dieser ein eigener thermodynamischer Zustand ist und dass die Verdrängung eines Magnetfeldes im Inneren nicht durch den verschwindenden elektrischen Widerstand erklärt werden kann (d.h. es ändern sich auch die magnetischen Eigenschaften). Wäre dieser die einzige Ursache, so bliebe die Probe von einem externen Magnetfeld durchsetzt, falls dieses bereits vor der Abkühlung bestand.
- Die *BCS-Theorie* (Bardeen, Cooper, Schrieffer) erklärt die Supraleitung. Grundlegende Annahme ist, dass sich zwischen zwei Leitungselektronen eine anziehende Kraft ausbilden kann, die stärker als die Coulomb-Abstoßung ist → *Cooper-Paare*.