

4. Moleküle und Festkörper

Prof. David Hunger

Physikalisches Institut, KIT Fakultät für Physik

4.4. Festkörper

Kristalle als Beugungsgitter

Beugungsexperimente zur Klärung der Kristallstruktur

Strahlung mit ausreichend kurzer Wellenlänge

- Röntgenstrahlung (Photonen)
- Elektronen (Oberfläche)
- Neutronen

- deBroglie Beziehung für Photonen $\lambda = \frac{h}{p}$

$$E = pc = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda}$$

- Wellenlänge in Größenordnung des Gitterabstandes
- Z.B. $\lambda = 0.1 \text{ nm} \rightarrow E = 12.4 \text{ keV}$

Max von Laue (1912, Nobelpreis 1914)

Röntgenbeugung an Kristallen

→ Nachweis der periodischen Kristallstruktur

M. von Laue



[nobelprize.org](https://www.nobelprize.org)

Bragg Reflexion

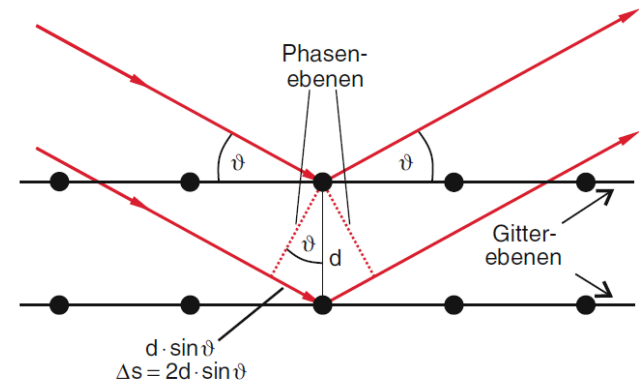
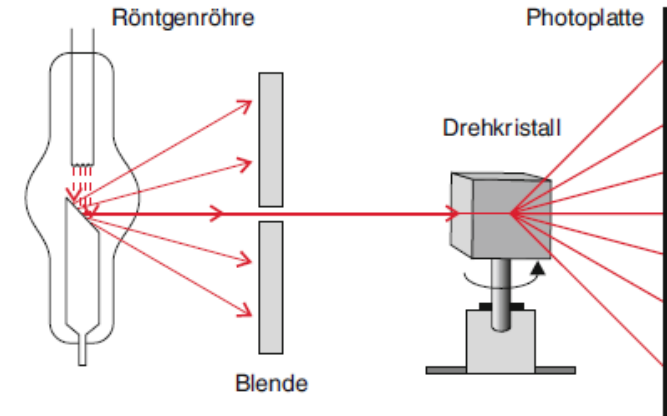
Röntgenbeugung

- Beugung an räumlicher Struktur (nicht an Oberfläche wie in der Optik)
- konstruktiver Interferenz von Röntgenwellen

Bragg Bedingung

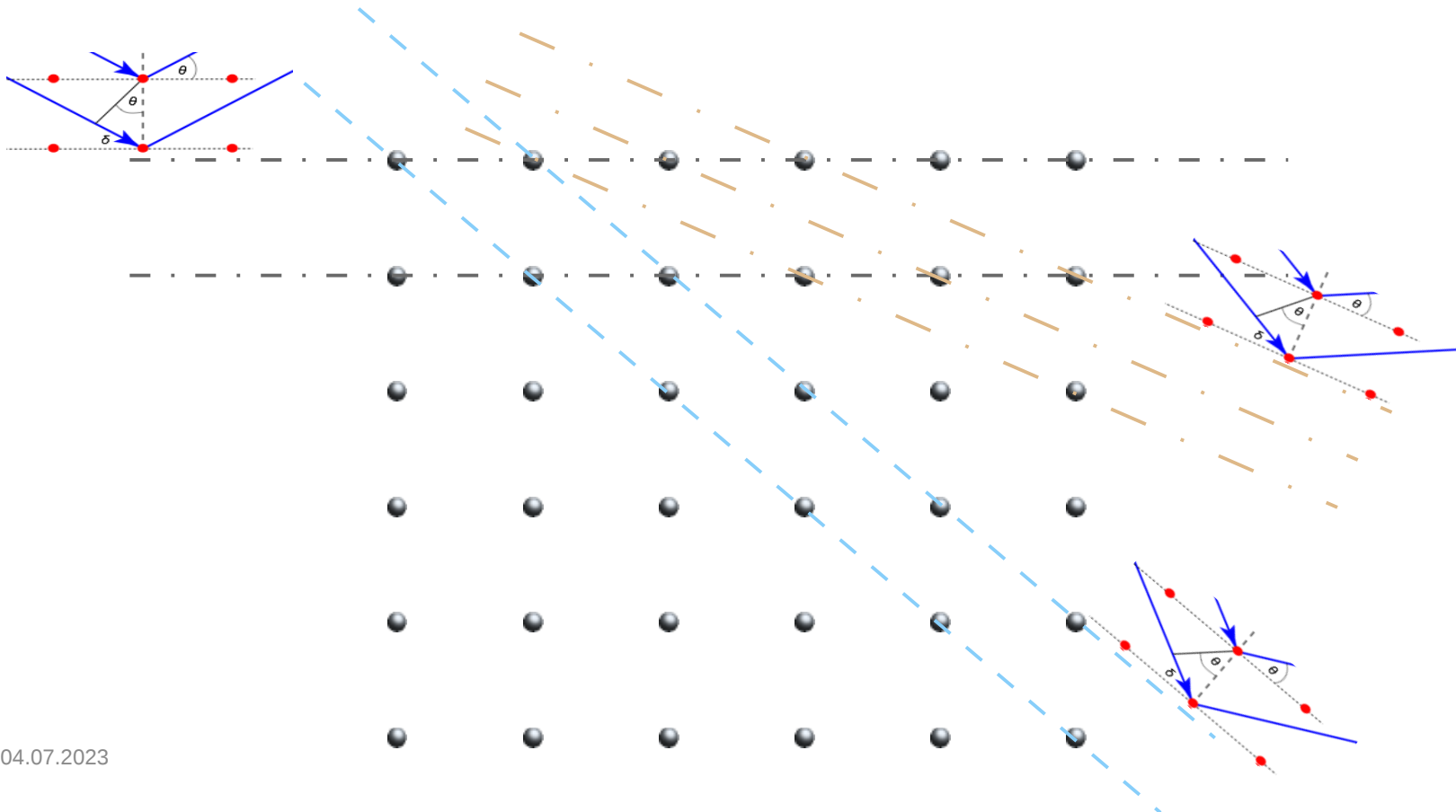
$$2d \sin \vartheta = m\lambda, \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

- scharfe Intensitätsmaxima unter Winkeln ϑ die die Bragg-Bedingung erfüllen
- bei bekannter Wellenlänge folgt aus ϑ der Gitterebenenabstand d



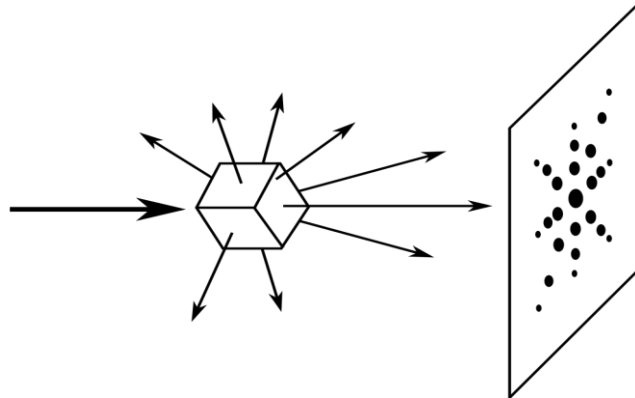
Bragg Beugung

- es gibt viele Ebenen-Scharen, für die die Bragg-Bedingung erfüllt ist
(s. Miller'sche Indizes für Kristall-Ebenen)
- Verändert man die Orientierung des Kristalls relativ zur einfallenden Röntgenstrahlung, beobachtet man entsprechende **Bragg-Reflexe**
- es können auch Reflexe höherer Beugungs-Ordnung auftreten



Röntgenbeugung nach Laue

- Verwendung von Röntgen-Bremsstrahlung
→ nicht monochromatisch
- Bestrahle Einkristall unter fester Orientierung
- Unterschiedliche Kristallebenen erfüllen gleichzeitig die Bragg Bedingung



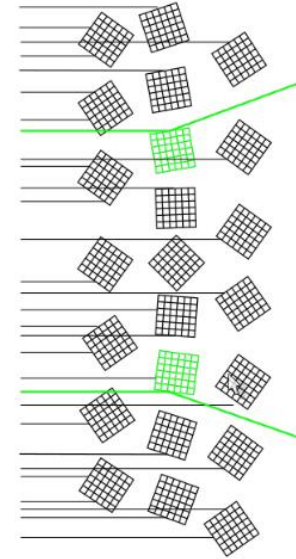
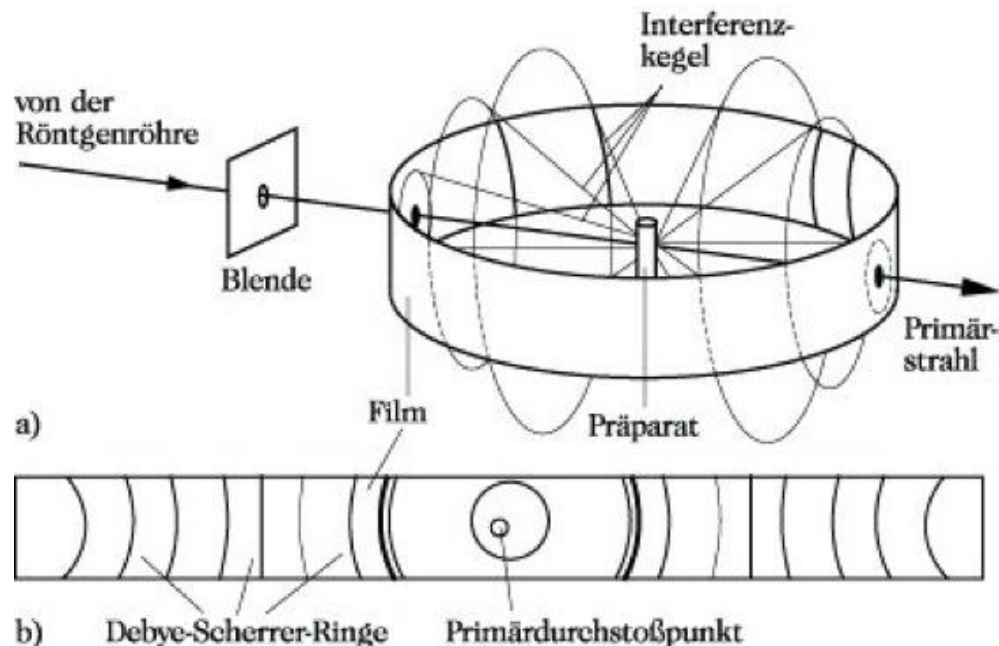
„Laue-Diagramm“



NaCl

Debye-Scherrer Verfahren

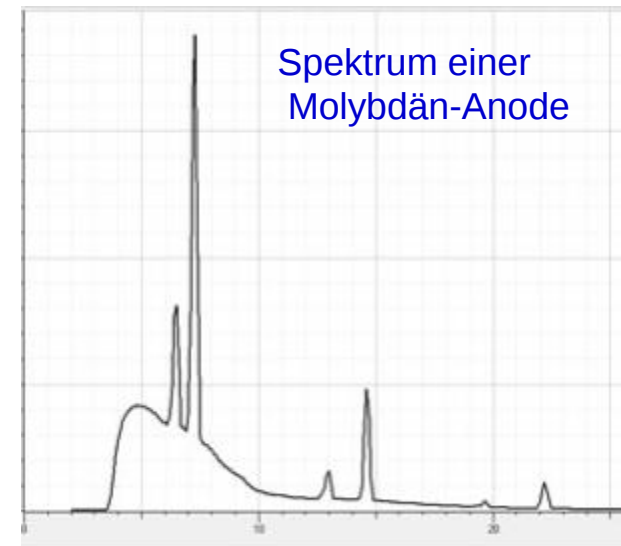
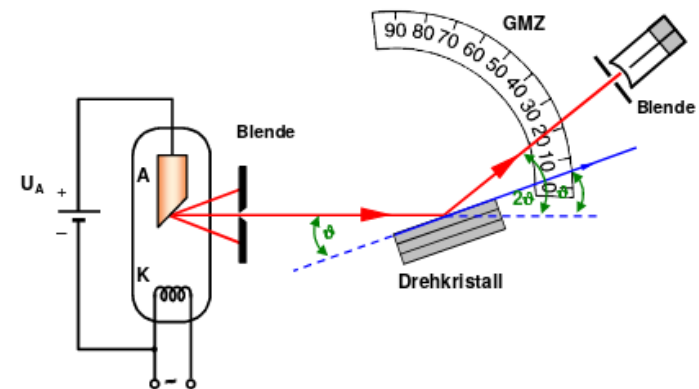
- Monochromatische Röntgenstrahlung
- Untersuchung von Kristallpulver
 - zufällige Orientierungen der Kristalle
- Bragg-Bedingung immer für einige Kristallorientierungen erfüllt
- Rotationssymmetrie → konstruktive Interferenz auf Kegeln



Röntgenbeugung im Praktikumsversuch

Modernes Röntgengerät für Praktika und Schule

- verschiedene Röntgenröhren
- Probenhalter mit Goniometer
- Absorptionsfilter zur Erzeugung
~ monochromatischer Röntgenstrahlung



Röntgenbeugung

- Ebene Welle mit Wellenvektor $\vec{k}$ wird von Gitteratomen an Orten $\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$ elastisch gestreut und weit entfernt bei $\vec{r}$ in Richtung $\vec{k}'$ beobachtet
- Ebene Welle

$$A(\vec{R}_m) = A \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_m)$$

- Am Beobachtungspunkt detektierte Gesamtamplitude aller Streuzentren

$$\begin{aligned} A(\vec{k}') &= \sum_m \frac{A}{|\vec{r} - \vec{R}_m|} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_m) \exp(i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{R}_m)) \\ &= \frac{A}{|\vec{r}|} \exp(ikr) \sum_m \exp(i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_m) \end{aligned}$$

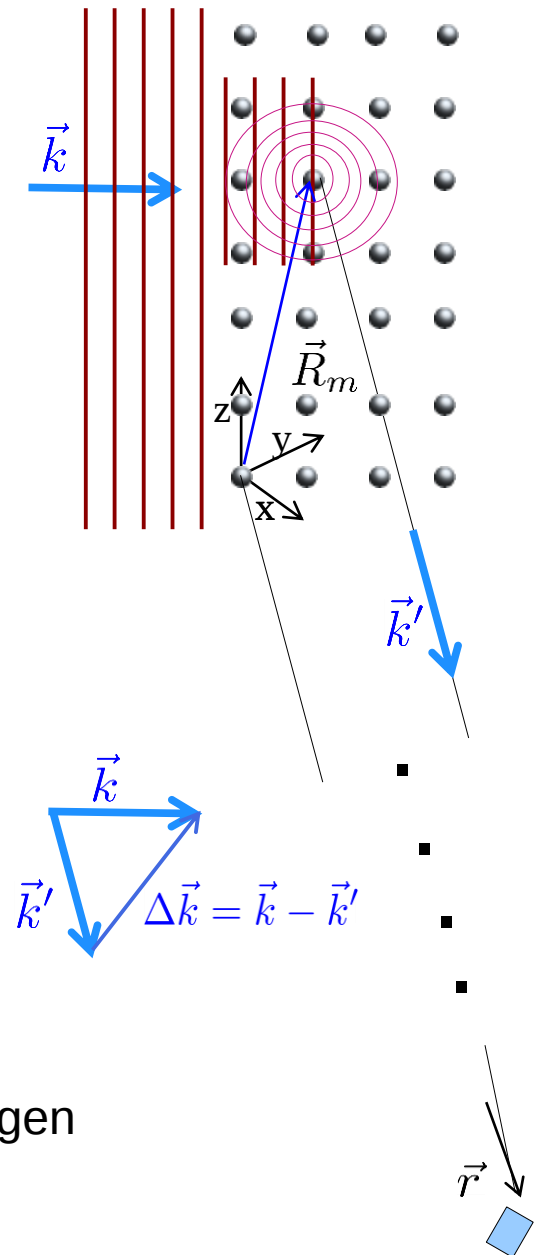
mit $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$; wird maximal für $\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_m = 2\pi n$

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi h_1$$

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi h_2$$

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi h_3, \quad h_1, h_2, h_3 \in \mathbb{Z}$$

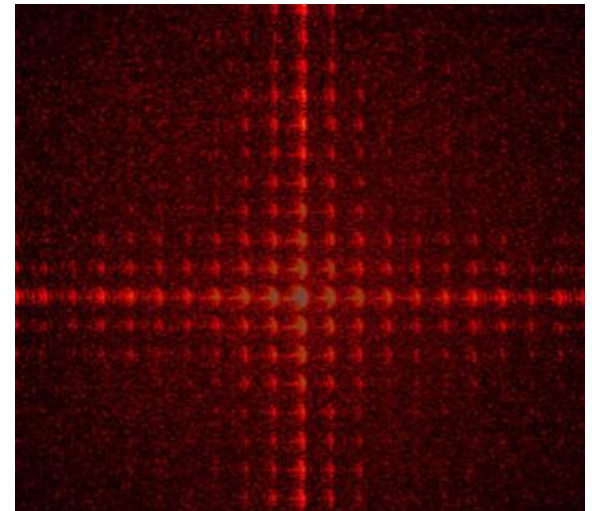
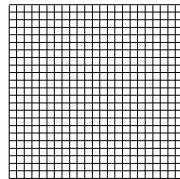
Laue Bedingungen



Das reziproke Gitter

Vektoren $\vec{\Delta k}_h$ die die Laue Bedingung erfüllen bilden selbst ein Gitter, das **reziproke Gitter**

Beispiel Optik: Beugungsmuster eines Kreuzgitters



→ Beugungsmuster eines Kristalls bildet das reziproke Gitter

Das reziproke Gitter

- Analogie zur Optik: Beugungsmuster ist die Fourier Transformierte der des beugenden Objekts
- Basisvektoren des reziproken Gitters (ohne Herleitung)

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

- Punkte im reziproken Gitter

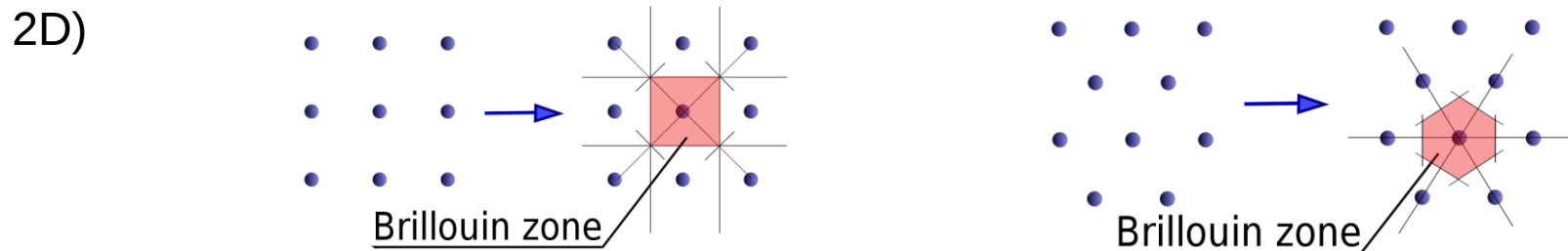
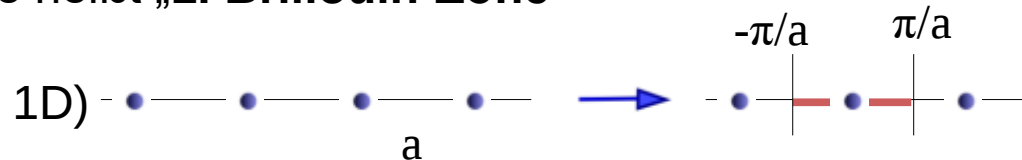
$$\vec{G} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3, \quad h_i \text{ heißen Laue Indizes}$$

- Skalarprodukt eines Gittervektors mit einem reziproken Gittervektor

$$\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi(m_1 h_1 + m_2 h_2 + m_3 h_3)$$

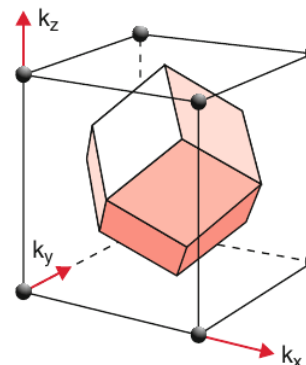
Die Brillouin Zone

Als **Elementarzelle des reziproken Gitters** wählt man die Mittelsenkrechten auf den Verbindungen zu allen benachbarten Gitterpunkten im reziproken Gitter. Sie heißt „**1. Brillouin-Zone**“



3D)

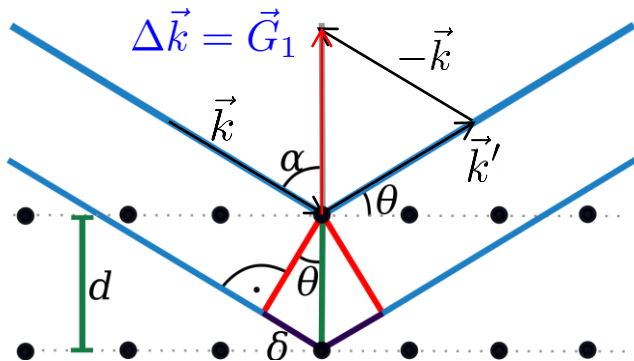
1. Brillouin-Zone
eines fcc-Gitters



Beugung und reziprokes Gitter

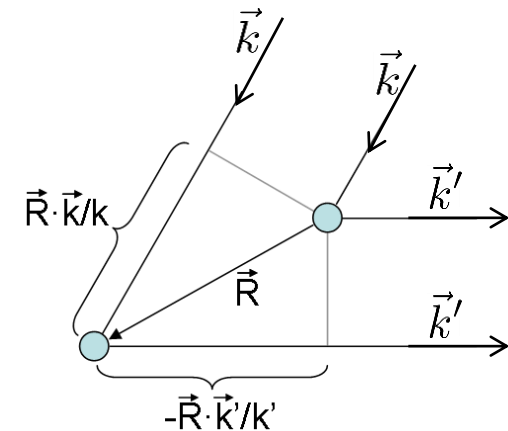
- Konstruktive Interferenz tritt auf wenn $\Delta \vec{k} = \vec{G}$
- d.h. k-Vektoren die konstruktiv interferieren liegen auf dem Rand der Brillouin Zone

Bragg-Bedingung



mit $G_1 = \frac{2\pi}{d}$ für reziproken Gittervektor
und $\Delta k = 2k \sin \theta$
folgt $2 d \sin \theta = n\lambda$

Laue Bedingung



$$\Delta \vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi n \Leftrightarrow \exp(i \Delta \vec{k} \cdot \vec{R}) = 1$$

Bragg- und Laue-Bedingungen sind äquivalent

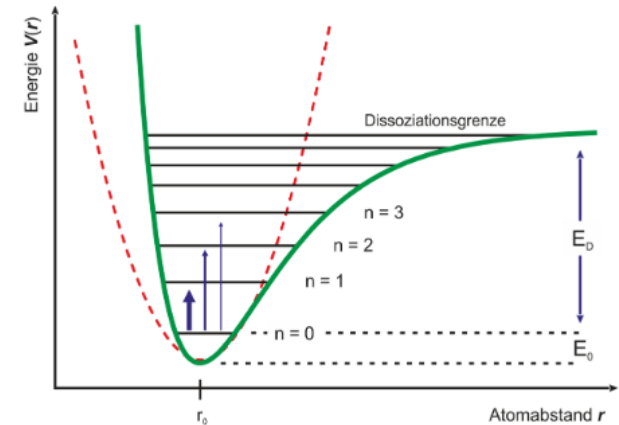
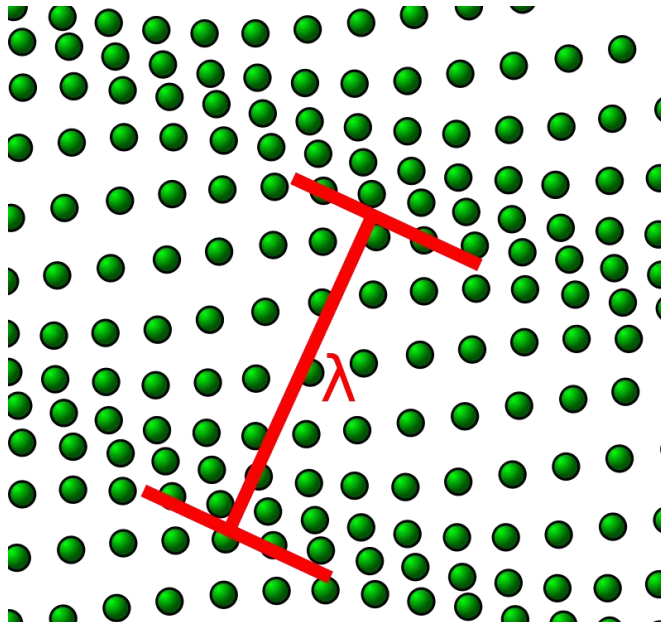
Jedem Punkt im reziproken Gitter entspricht eine Ebenenschar

Gitterschwingungen

Ionen bzw. Basis im Kristall durch Potential am Minimum gebunden

→ **Gitterschwingungen**

- für $T > 0$: thermische Bewegung
- Ausbreitung von Wellen (Schallwellen)

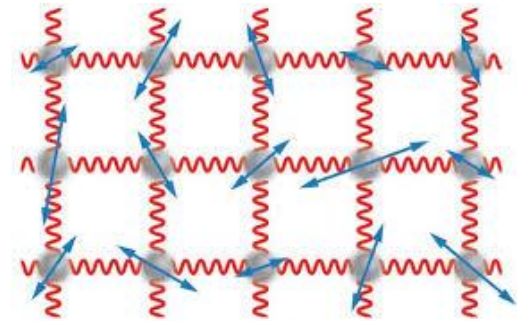
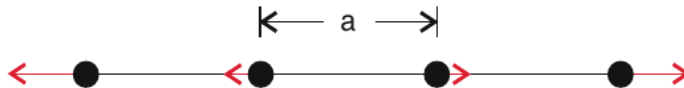


Longitudinale Welle in 2D-Gitter

Gitterschwingungen

Beschreibung durch gekoppelte harmonische Oszillatoren

- Betrachte feste Netzebene s im Kristall
- Kräfte von allen Netzebenen $s \pm 1, s \pm 2, \dots s \pm n$
- Vereinfache eine Netzebene auf 1 Atom
- $\rightarrow$ lineare Kette



- Bewegungsgleichung

$$M \ddot{y}_s = \sum_n D_n (y_{s+n} - y_s) \quad M \text{ Atommasse, } D_s \text{ Federkonstante}$$

- Lösungsansatz

$$y_{s+n} = A \exp(i(kna - \omega_k t)) \quad \rightarrow \ddot{y}_{s+n} = -\omega_k^2 y_{s+n}$$

Gitterschwingungen

- Einsetzen: $-\omega_k^2 M = \sum_n D_n (\exp(ikna) - 1)$
- mit $D_{-n} = D_n \rightarrow = \sum_n D_n (2 \cos(kna) - 2)$

$$\rightarrow \omega_k^2 = \frac{2}{M} \sum_n D_n (1 - \cos(kna))$$

- Näherung: Nur Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn $\rightarrow n = 1$

$$\omega_k^2 = \frac{4D}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

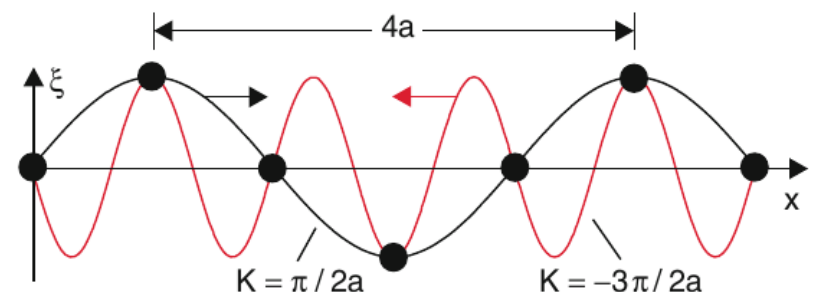
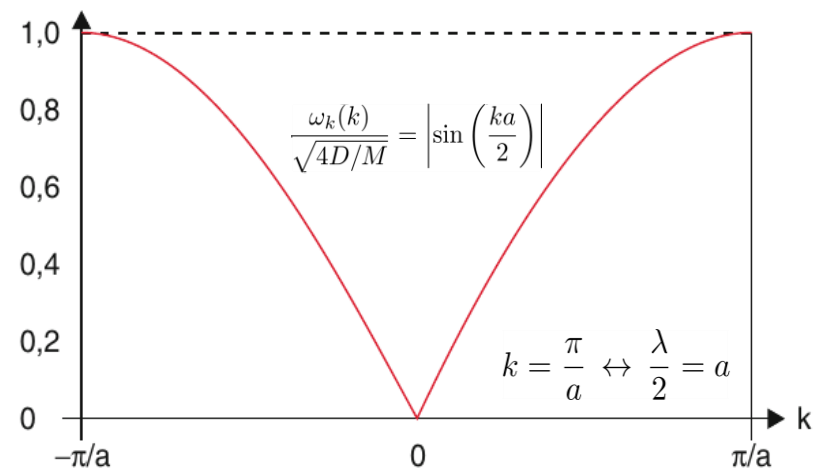
Größtmögliche Wellenzahl $k = \frac{\pi}{a}$

Größere Werte entsprechen Auslenkungen an Orten ohne Gitterbausteine

$k > \frac{\pi}{a}$ führt zu gleichen Auslenkungen wie

$$k' = k \pm 2\pi/a \in [-\pi/a, \pi/a]$$

Dispersionsrelation $\omega(k)$



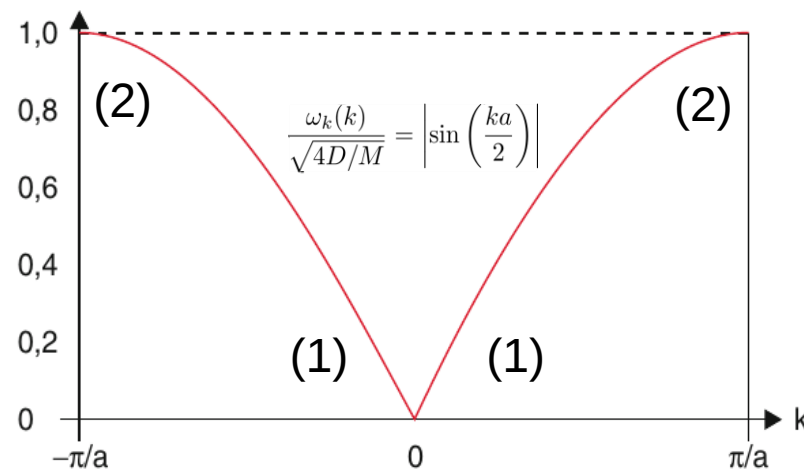
Gitterschwingungen

- Phasengeschwindigkeit $v_p = \frac{\omega}{k}$
- Gruppengeschwindigkeit $v_g = \frac{d\omega}{dk}$

(1) lineare Dispersion für $|k| \ll \pi/a$ (Schallwelle)

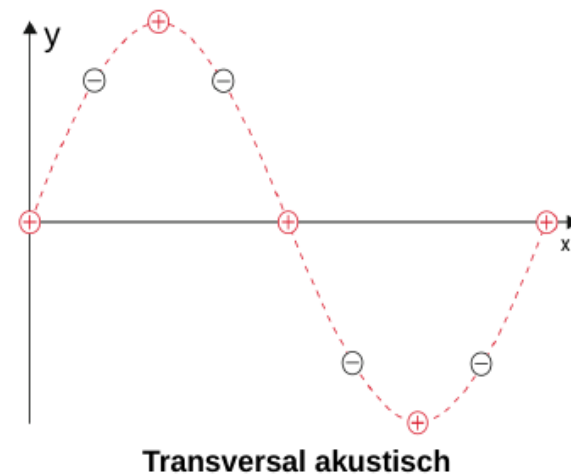
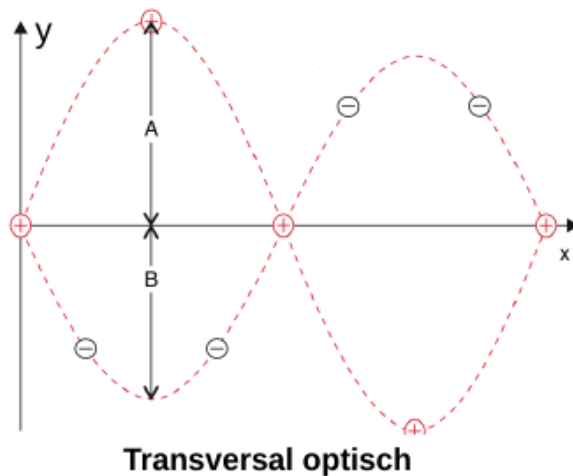
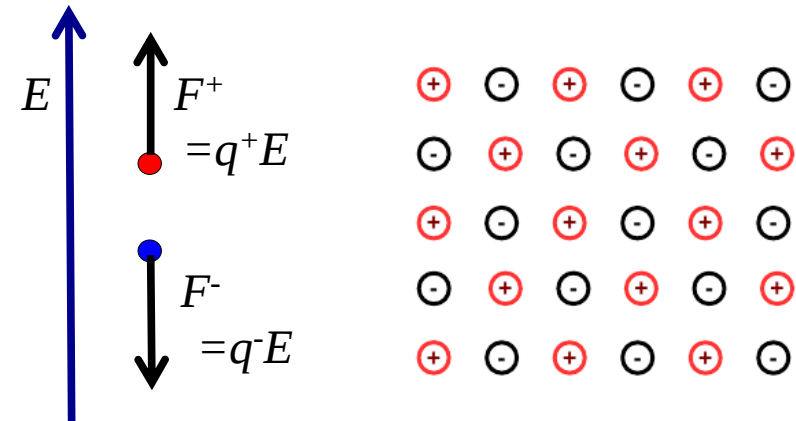
(2) stehende Welle für $|k| = \pi/a$

Erklärung: Wellen am Rand der Brillouin-Zone erfüllen Bragg-Bedingung und werden vollständig reflektiert → stehende Welle

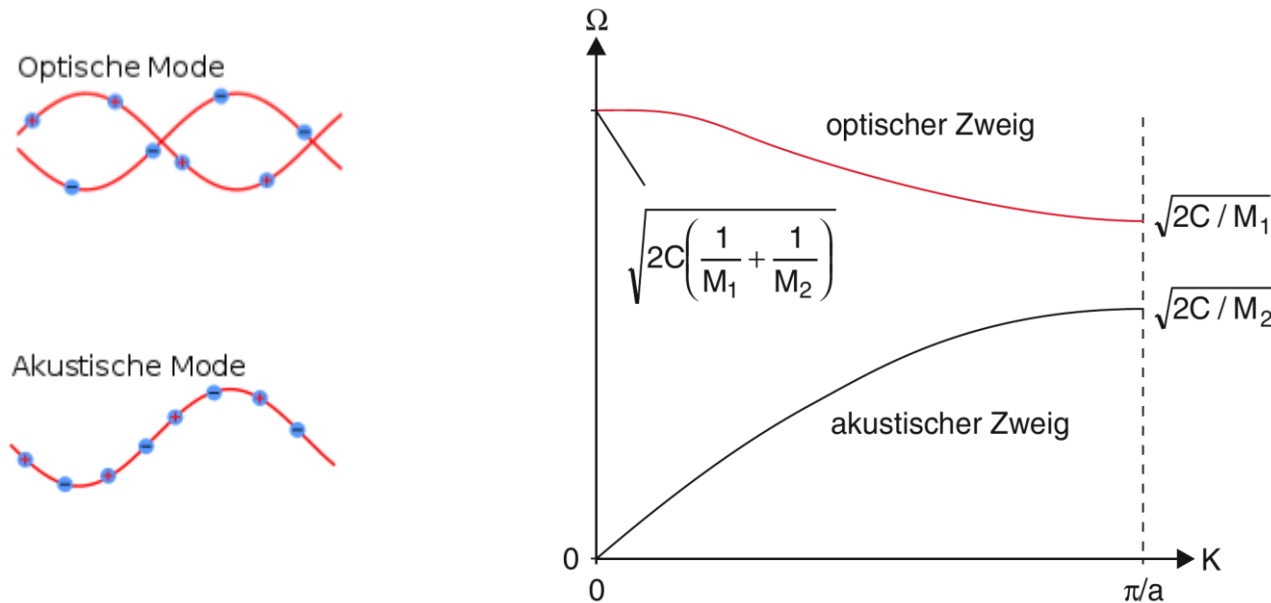


Gitterschwingungen

- Bei Kristallen mit (mind.) zweiatomiger Basis ist eine weitere Anregung möglich
- Ladungsunterschiede führen zu entgegengesetzten Kräften in einem elektrischen Feld
- → optische Schwingungsmoden
- Zusätzlicher Zweig im Dispersionsdiagramm neben den akustischen Schwingungen



Gitterschwingungen: Dispersionsrelation



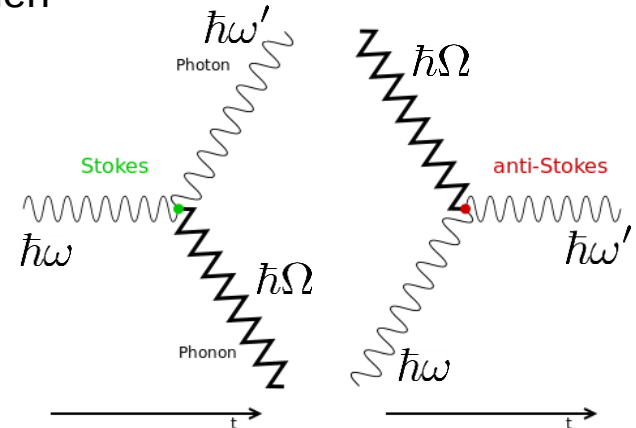
- Im optischen Zweig ist $\omega(k) \approx \text{const.}$ $\rightarrow$ ~ stehende Wellen
- Weitere Schwingungsmoden (akustisch longitudinal) und Anisotropien führen zu weiteren Zweigen bei realen Kristallen

Gitterschwingungen quantenmechanisch

Q.M. Harmonischer Oszillator: quantisierte Anregung

Phononen = Quanten der Gitterschwingung

- Bosonen, „Quasi-Teilchen“
- Energie $E = \hbar\omega$, Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$
- Beschreibt die Änderung des Schwingungszustands des Gitters durch Aufnahme & Abgabe eines Quasi-Teilchens
- Anregung von Gitterschwingungen z.B. durch Photonen
→ Photon – Phonon - Wechselwirkung

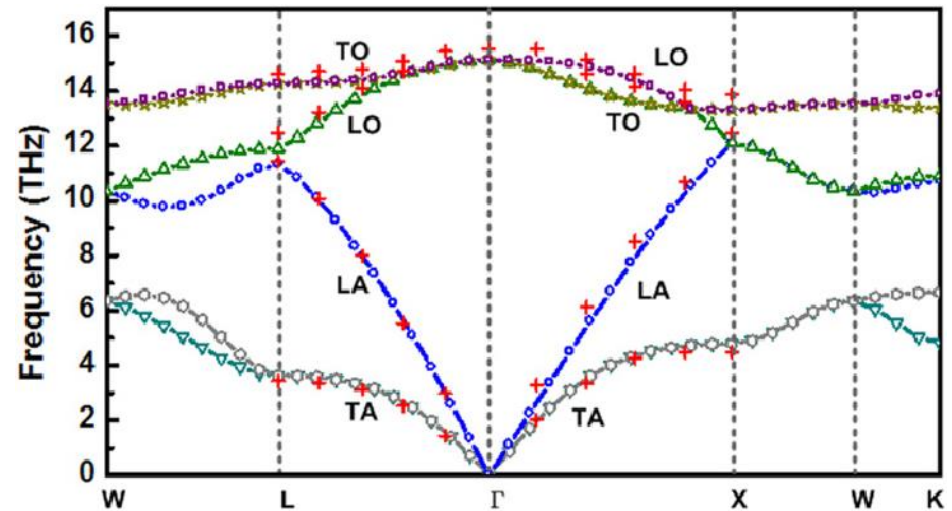
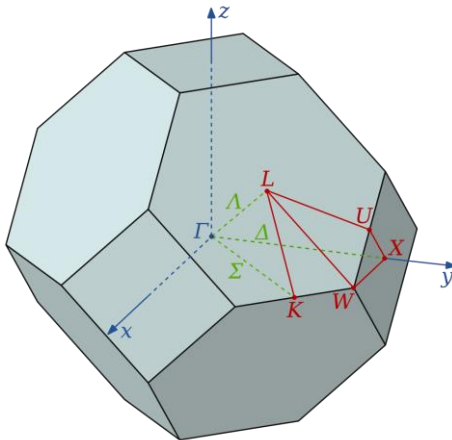


„Raman-Streuung“

Reale Dispersionskurven

In realen (3D-) Gittern muss die Richtung angegeben werden, entlang derer die Wellenzahl variiert

Erste Brillouin-Zone eines fcc-Gitters; reziprokes Gitters ist bcc.



Dispersionskurven entlang verschiedener Richtungen in der Brillouin-Zone eines Silizium-Kristalls (numerische Modellierung mit experimentellen Daten)

Richtungen:

Γ : Zentrum der Brillouin-Zone

L : Zentrum einer hexagonalen Fläche

X : Zentrum einer quadratischen Fläche

W : Eckpunkt

K : Kantenmitte

Wärmekapazität von Festkörpern

- Zunächst nur Beitrag des Gitters (Elektronenbeitrag später)
- Benötigte Wärmezufuhr zur Temperaturänderung eines Stoffes

$$c_V = \frac{\Delta Q}{m\Delta T}$$

- Thermodynamik: Innere Energie $U = \langle E \rangle$

→ spezifische Wärmekapazität

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=const}$$

- Klassisch für Kristalle mit 3 Translationsfreiheitsgraden

$$c_v = 3R = 3Nk_B$$

Dulong-Petit-Gesetz

- Korrekt für Raumtemperatur,
- aber für $T \rightarrow 0$ $c_v \propto T^3$ experimentell beobachtet

Wärmekapazität

Klassische Vorgehensweise:

N Atome im Festkörper $\rightarrow 3N$ Schwingungsmoden mit je kinetischer und potentieller Energie (2 Freiheitsgrade)

$$U(T) = f N \left(\frac{1}{2} k_B T \right) = 2 \cdot 3N \cdot \frac{1}{2} k_B T = 3N k_B T \rightarrow c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N k_B$$

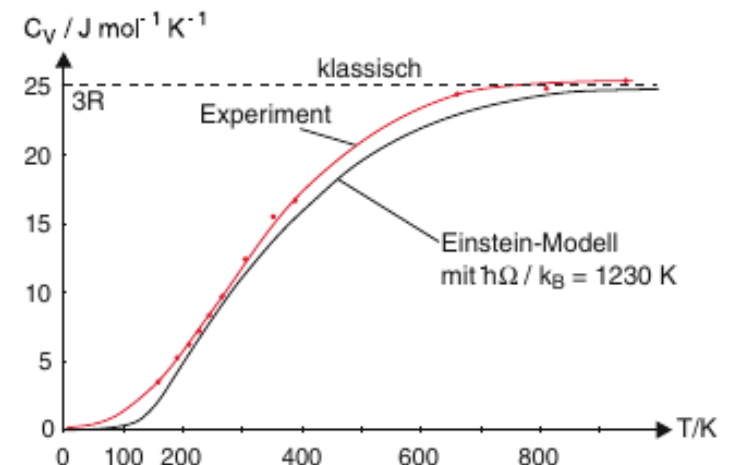
Quantenmechanisch

- Einstein postulierte: Analog zur Schwarzkörperstrahlung können Gitterschwingungen nur in Quanten mit $E = \hbar\Omega$ vom Festkörper aufgenommen / abgegeben werden
- Einfache Annahme: alle Gitterbausteine schwingen mit der gleichen Frequenz Ω
- Rechnung analog zu Schwarzkörperstrahlung:

$$U = 3N \frac{\hbar\Omega}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) - 1}$$

$$\rightarrow c_v(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$$

- beschreibt exp. Daten nicht perfekt



Wärmekapazität

Genaueres Modell: Debye Modell

- Berücksichtige Zustandsdichte

$$\text{z.B. } \langle E \rangle = \int dE E D(E) f(T, E)$$

- Zustandsdichte: Zahl der stehenden Wellen im Volumen V
- Mögliche Wellenvektoren $\vec{k}_n^2 = \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$
- Für Phononen: zwei transversale und eine longitudinale Mode $\rightarrow$ Faktor 3
- Zahl der Zustände: $Z(|\vec{k}|) = 3 \frac{1}{6\pi^2} |\vec{k}|^3 V = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega_k^3}{v_p^3}$
- Annahme: $v_p^{long} = v_p^{trans}$
- Zustandsdichte: $D(E) = \frac{dZ}{d\omega_k} = \frac{3}{2} \frac{V}{\pi^2} \frac{\omega_k^2}{v_p^3}$

Wärmekapazität

- mit korrekter Normierung (3N Zustände bis zur Maximalfrequenz ω_D)

- Debye-Frequenz $\int_0^{\omega_D} D(\omega_k) d\omega_k = 3N \rightarrow \omega_D = v_p \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$

$$D(\omega_k) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega_k^2$$

- Wähle Bose-Einstein Verteilung für die Innere Energie

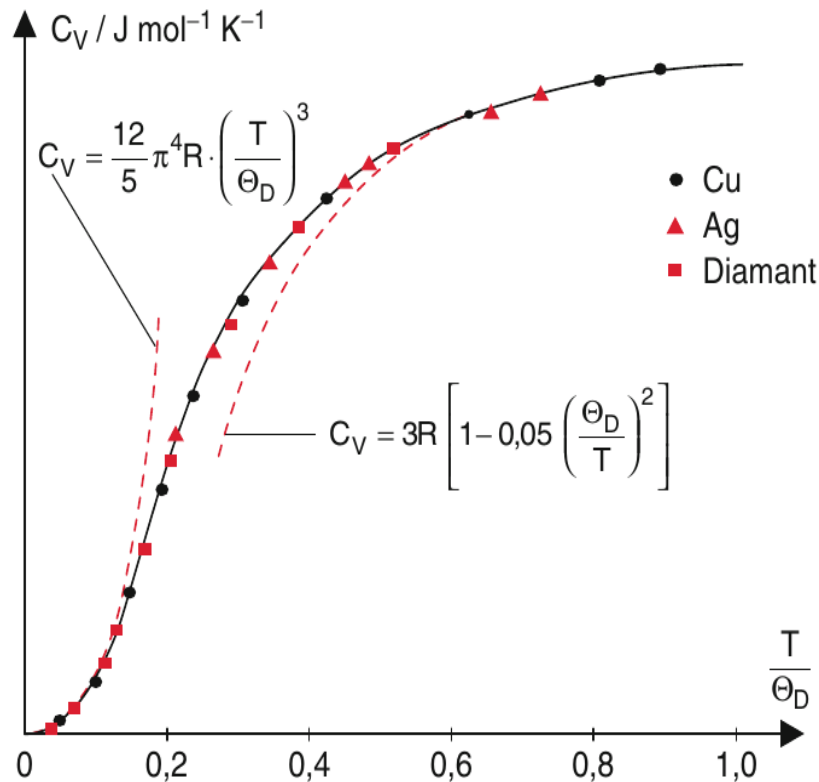
$$U = \langle E \rangle = \int dE E D(E) f_{BE}(T, E) = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega_k \omega_k^2 \cdot \frac{\hbar \omega_k}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}\right) - 1}$$

- Wärmekapazität

$$c_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega_k \frac{\omega_k^2 \left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T} \right)^2 \exp\left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}\right) - 1 \right)^2}$$

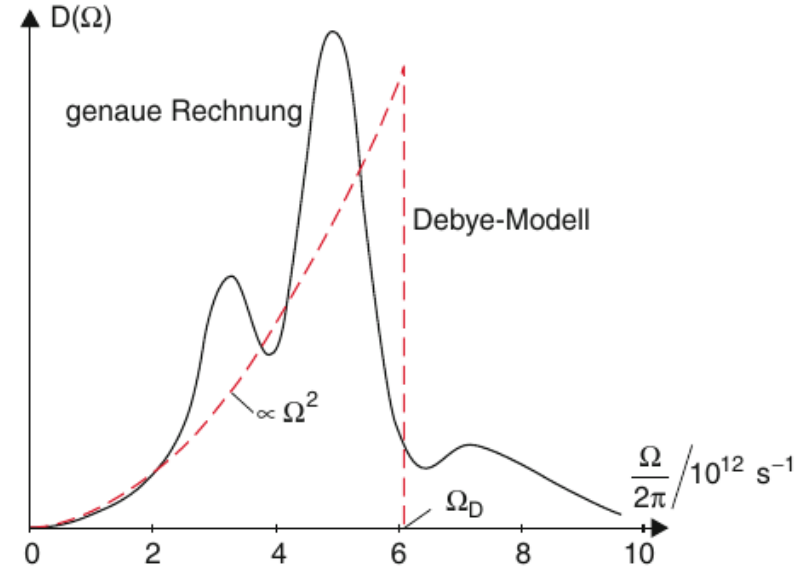
Wärmekapazität

■ Definiere Debye Temperatur $\frac{\hbar\omega_D}{k_B} =: \Theta_D$



$C_V(T)$ im Debye-Modell
mit experimentellen Werten

In der Realität ist die Zustandsdichte komplizierter als im Debye-Modell angenommen:



Zustandsdichte und Debye-Frequenz für NaCl, verglichen mit dem aus gemessenen Kraftkonstanten berechneten Verlauf