

Ibach • Lüth

Festkörperphysik

Eine Einführung in die Grundlagen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

H. Ibach H. Lüth

Festkörperphysik

Eine Einführung in die Grundlagen

Mit 120 Abbildungen

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1981

Professor Dr. *Harald Ibach*

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik, KFA Jülich GmbH
D-5170 Jülich 1

Professor Dr. *Hans Lüth*

2. Physikalisches Institut, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
D-5100 Aachen

ISBN 3-540-10454-2 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
ISBN 0-387-10454-2 Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Ibach, Harald :

Festkörperphysik: e. Einf. in d. Grundlagen/H. Ibach; H. Lüth. –

Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1981.

ISBN 3-540-10454-2 (Berlin, Heidelberg, New York)

ISBN 0-387-10454-2 (New York, Heidelberg, Berlin)

NE: Lüth, Hans

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Die Vergütungsansprüche des § 54, Abs. 2 UrhR werden durch die 'Verwertungsgesellschaft Wort', München wahrgenommen

© by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1981

Printed in Germany

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Buche berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Offsetdruck und Bindearbeiten: Brühlsche Universitätsdruckerei, Gießen
2153/3130-543210

Vorwort

Ein neues Buch neben vielen vorhandenen, ausgezeichneten Lehrbüchern bedarf wohl der Rechtfertigung. Wir meinen, sie ist in der Entwicklung der Festkörperphysik als Wissensgebiet und Unterrichtsfach begründet. Die Festkörperphysik hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer eigenständigen Disziplin innerhalb der Physik entwickelt und ein nicht unerheblicher Teil der aktuellen physikalischen Forschung ist auf sie konzentriert. Gleichzeitig hat sich die Festkörperphysik ausgedehnt auf Bereiche, die vormals den Ingenieurwissenschaften, der Chemie oder empirischen Wissensgebieten vorbehalten waren. Als Folge dieser Entwicklung vermag heute weder der einzelne Dozent das Gesamtgebiet zu überschauen und in seiner Entwicklung zu verfolgen, noch ist die Festkörperphysik als solche dem Studenten vermittelbar. Wir haben geglaubt, daß in dieser Situation ein Lehrbuch, welches sich radikal auf wesentliche Elemente der Festkörperphysik beschränkt, nützlich sein könnte. Aufbauend auf dieser Grundlage können dann Spezialvorlesungen angeboten werden, die sich an den jeweiligen Forschungsschwerpunkten der einzelnen Hochschulen ausrichten. Ein weiterer Gesichtspunkt für die Gestaltung dieses Buches war die Beobachtung, daß Festkörperphysik aus technischen Gründen kaum als klassische Experimentalphysik-Vorlesung mit Demonstrationsexperimenten gelesen werden kann. Aus diesem Grunde und wegen der Eigentümlichkeit der Festkörperphysik, eine starke Verbindung von Theorie und Experiment herzustellen, ist eine strenge Trennung zwischen experimenteller und theoretischer Festkörperphysik unseres Erachtens nach nicht zweckmäßig.

Das vorliegende Buch basiert auf dem Stoff einer Vorlesung, die ein Semester vierstündig bzw. zwei Semester zweistündig gehalten wurde. Im Zentrum der Darstellung steht der periodische Festkörper in der Einteilchen-Näherung. Von daher ist es verständlich, daß so wichtige Gebiete wie z. B die Supraleitung nicht behandelt werden konnten. Das Buch versucht zwischen Experimentalphysik und theoretischer Physik eine Mittellinie einzuhalten. Dort wo theoretische Betrachtungen ohne allzu großen Aufwand möglich und hilfreich sind, haben wir uns nicht gescheut, stärkere Anforderungen an das Abstraktionsvermögen zu stellen. Wir haben ferner versucht, Begriffsbildungen, Modelle und Bezeichnungen, deren Kenntnis für das Verständnis gegenwärtiger Originalliteratur der theoretischen Festkörperphysik unumgänglich ist, mit in dieses Buch aufzunehmen. Wir haben uns andererseits bemüht, dort wo ein klassisches Bild möglich und vertretbar ist, in diesem Bilde zu arbeiten.

In der Reihenfolge der Darstellung folgt das Buch dem Schema: chemische Bindung, Struktur, Gittereigenschaften, elektronische Eigenschaften. Wir glauben, daß diese Reihenfolge aus didaktischen Gründen zweckmäßig ist, weil sie es ermöglicht, besonders schwierige festkörperphysikalische Begriffsbildungen zu einem späteren Zeitpunkt einzuführen, wenn wichtige Fundamente bereits an einfacheren Modellen bzw. Beispielen erarbeitet worden sind.

Die verhältnismäßig straffe und auf das Wesentliche konzentrierte Darstellung wird ergänzt durch Experimenttafeln, in denen jeweils einige ausgewählte Experimente der

Festkörperphysik dargestellt sind. Hier hat der Leser Gelegenheit, sein bisher erarbeitetes Wissen zu überprüfen bzw. Anregungen für sein weiteres Selbststudium zu empfangen.

Die Auswahl des Stoffes in den Kapiteln und in den Experimenttafeln erfolgte in dem Bemühen der Konzentration und andererseits im Hinblick darauf, das zu erfassen, was didaktisch gut darstellbar und zu verstehen ist. Daß Auswahl und Auswahlkriterien nicht frei von subjektiven Einflüssen sind und andere Autoren die Akzente anders gesetzt hätten, ist wohl unvermeidbar.

Das Buch wäre nicht entstanden ohne die Unterstützung durch Kollegen und Mitarbeiter. Auch ist viel Gedankengut unserer akademischen Lehrer G. Heiland und G. Leibfried eingeflossen. Für die Experimenttafeln haben insbesondere die Kollegen U. Bonse, G. Comsa, W. Hartmann, B. Lengeler, H. Raether, W. Richter, W. Sander, H. H. Stiller Bild- und Literaturmaterial ausgewählt und zur Verfügung gestellt. Für die kritische Durchsicht einzelner Abschnitte danken wir den Kollegen G. Comsa und W. Sander sowie Herrn R. Matz. Weiterer Dank gilt Frä. M. Mattern für ihre intensive Mitarbeit bei der Korrektur der letzten Manuskriptfassung.

Das Manuskript haben die Sekretärinnen Frau H. Dohmen, I. Kratzenberg, D. Krüger und G. Offermann geschrieben. Besonderer Dank gilt Frä. U. Marx, die alle Zeichnungen anfertigte und unseren vielfältigen Änderungswünschen große Geduld entgegenbrachte. Dem Springer-Verlag, insbesondere den Herren Dr. H. Lotsch und R. Michels, danken wir für die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Jülich, Aachen im November 1980

H. Ibach H. Lüth

Inhaltsverzeichnis

1. Die chemische Bindung in Festkörpern

1.1	Das Periodensystem	1
1.2	Kovalente Bindung	3
1.3	Die Ionenbindung	7
1.4	Metallische Bindung	10
1.5	Die Wasserstoffbrückenbindung	13
1.6	Die Van der Waals-Bindung	13

2. Kristallstrukturen

2.1	Translationsgitter	15
2.2	Punktsymmetrien.	18
2.3	Die 32 Kristallklassen (Punktgruppen)	19
2.4	Die Bedeutung der Symmetrie	21
2.5	Einfache Kristallstrukturen	23

3. Die Beugung an periodischen Strukturen

3.1	Die allgemeine Beugungstheorie	29
3.2	Periodische Strukturen und reziprokes Gitter.	32
3.3	Die Streubedingung bei periodischen Strukturen	33
3.4	Die Braggsche Deutung der Beugungsbedingung	35
3.5	Die Brillouinschen Zonen	37
3.6	Der Strukturfaktor	39
3.7	Methoden der Strukturanalyse	41
	Tafel I: Beugungsexperimente mit verschiedenen Teilchen	44
	Tafel II: Röntgeninterferometer und Röntgentopographie	49

4. Dynamik von Kristallgittern

4.1	Das Potential	54
4.2	Die Bewegungsgleichungen	55
4.3	Die lineare zweiatomige Kette	56
4.4	Streuung an zeitlich veränderlichen Strukturen	60
4.5	Phononenspektroskopie	62
	Tafel III: Raman-Spektroskopie	64

5. Thermische Eigenschaften von Kristallgittern

5.1	Die Zustandsdichte	69
5.2	Thermische Energie eines harmonischen Oszillators	72
5.3	Die spezifische Wärme des Gitters	73
5.4	Anharmonische Effekte	75
5.5	Thermische Ausdehnung	76
5.6	Wärmeleitung durch Phononen.	79
	Tafel IV: Experimente bei tiefen Temperaturen	84

6. „Freie“ Elektronen im Festkörper

6.1	Das freie Elektronengas im Potentialkasten	88
6.2	Das Fermi-Gas bei $T=0$ K	91
6.3	Fermi-Statistik	92
6.4	Spezifische Wärme der Metallelektronen.	95
6.5	Elektrostatische Abschirmung in einem Fermi-Gas – Mott-Übergang	99
6.6	Glühemission aus Metallen	101
6.7	Magnetismus durch Elektronenspins	103

7. Elektronische Bänder in Festkörpern

7.1	Allgemeine Symmetrieeigenschaften.	107
7.2	Näherung des quasifreien Elektrons	111
7.3	Näherung vom „stark gebundenen“ Elektron her	115
7.4	Beispiele von Bandstrukturen	120
7.5	Zustandsdichten	123
	Tafel V: Photoemissionsspektroskopie.	127

8. Bewegung von Ladungsträgern und Transportphänomene

8.1	Bewegung von Ladungsträgern in Bändern – die effektive Masse	129
8.2	Ströme in Bändern und Defektelektronen	133
8.3	Streuung von Elektronen in Bändern	135
8.4	Boltzmann-Gleichung und Relaxationszeit	138
8.5	Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen	142
8.6	Thermoelektrische Effekte	148
8.7	Das Wiedemann-Franz-Gesetz	151
	Tafel VI: Quantenoszillationen und die Topologie von Fermi-Flächen	153

9. Dielektrische Eigenschaften der Materie

9.1	Die dielektrische Funktion.	157
9.2	Absorption elektromagnetischer Strahlung.	160
	Tafel VII: Spektroskopie mit Photonen und Elektronen	163
9.3	Die dielektrische Funktion für harmonische Oszillatoren.	165
9.4	Longitudinale und transversale Eigenschwingungen	167

9.5	Oberflächenwellen eines Dielektrikums	170
9.6	Das Reflexionsvermögen des dielektrischen Halbraums	172
	Tafel VIII: Infrarot-Spektroskopie	173
	Tafel IX: Die Methode der frustrierten Totalreflexion	175
9.7	Das lokale Feld	176
9.8	Polarisationskatastrophe und Ferroelektrika	178
9.9	Das freie Elektronengas	179
9.10	Interband-Übergänge	182
9.11	Exzitonen	187
9.12	Dielektrische Energieverluste von Elektronen	189

10. Halbleiter

10.1	Daten einiger wichtiger Halbleiter	193
10.2	Ladungsträgerdichte im intrinsischen Halbleiter	197
10.3	Dotierung von Halbleitern.	200
10.4	Ladungsträgerdichte in dotierten Halbleitern	203
10.5	Leitfähigkeit von Halbleitern.	207
	Tafel X: Hall-Effekt	212
	Tafel XI: Zyklotron-Resonanz bei Halbleitern	214
10.6	Der inhomogene Halbleiter – p - n Übergang	216
	Literaturverzeichnis	229
	Sachverzeichnis	235

1. Die chemische Bindung in Festkörpern

Festkörperphysik ist die Physik des festen Aggregatzustandes einer großen Zahl chemisch gebundener Atome. Die Betonung liegt dabei auf der großen Zahl der beteiligten Atome. Typische Volumen von „Festkörpern“ liegen im Bereich von cm^3 . Die Zahl beteiligter Atome ist deshalb von der Größenordnung 10^{23} . Es erscheint hoffnungslos, mit einer solchen Zahl von Atomen auf das quantitative Verständnis ausgerichtete Wissenschaft betreiben zu wollen. Jedoch gerade die große Zahl beteiligter Atome ermöglicht in vielen Fällen die quantitative Beschreibung durch neue, festkörpertypische Modelle. Voraussetzung ist allerdings, daß sich die beteiligten Atome nicht willkürlich aus dem gesamten Periodensystem rekrutieren, sondern daß der Festkörper sich aus einer *begrenzten Anzahl von Elementen in bestimmter Ordnung* aufbaut. Schaustücke der Festkörperphysik in diesem Sinne sind die Elementkristalle, d.h. dreidimensional periodische Anordnungen von Atomen einer Sorte, oder auch die Verbindungen von zwei Elementen.

Wenn wir also den Festkörper mit seinen besonderen Eigenschaften verstehen wollen, müssen wir uns ein Basisverständnis zunächst im Hinblick auf zwei Fragestellungen verschaffen: Die erste ist die Frage nach den Kräften, die die Atome im Festkörper zusammenhalten, also die Frage nach der chemischen Bindung. Die zweite ist die Frage nach der strukturellen Ordnung. Die Erarbeitung dieses Basiswissens ist der Gegenstand der ersten beiden Kapitel. Beide Kapitel können dazu nur eine kurze Einführung geben. Für genauere Darstellungen sei auf Lehrbücher der Quantenchemie und Kristallographie verwiesen.

1.1 Das Periodensystem

Zur Einführung in das Verständnis der chemischen Bindung wollen wir uns kurz noch einmal den Aufbau des Periodensystems der Elemente vor Augen führen.

Die Elektronenterme eines Atoms werden klassifiziert nach den Eielektronenzuständen des radial-symmetrischen Potentials. Es gibt demnach $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f \dots$ Zustände, wobei die Zahl der Hauptquantenzahl n und die Buchstaben s, p, d, f den Werten der Bahndrehimpulsquantenzahl entsprechen ($l=0, 1, 2, 3 \dots$). Dieser Klassifizierung entspricht die Vorstellung, daß für ein bestimmtes betrachtetes Elektron die Wirkung der übrigen Elektronen durch eine kontinuierliche, feste Ladungsverteilung mit abschirmender Wirkung auf das Kernpotential beschrieben werden kann. Zusätzlich zur Hauptquantenzahl n und zur Bahndrehimpulsquantenzahl l gibt es noch die magnetische Quantenzahl m , die $(2l+1)$ Werte annehmen kann. Nach dem Pauli-Prinzip ist jeder Elektronenzustand mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzbar. Dadurch ergibt sich mit steigender Kernladungszahl der in Tabelle 1.1 dargestellte Aufbau des Periodensystems. Wie wir aus der Tabelle entnehmen, werden nach den $3p$ -Zuständen

Tabelle 1.1. Aufbau des Periodensystems durch Füllung der Schalen mit Elektronen. Zu den Elementen sind jeweils die äußeren Elektronenniveaus angegeben, die gerade aufgefüllt werden. Die maximale Besetzung der Niveaus ist in Klammern angegeben

1s (2) H, He	4s (2) K, Ca	5p (6) In→Xe
2s (2) Li, Be	3d (10) Übergangsmetalle Sc→Zn	6s (2) Cs, Ba
2p (6) B→Ne	4p (6) Ga→Kr	4f (14) Seltene Erden Ce→Lu
3s (2) Na, Mg	5s (2) Rb, Sr	5d (10) Übergangsmetalle La→Hg
3p (6) Al→Ar	4d (10) Übergangsmetalle Y→Cd	6p (6) Tl→Rn

nicht, wie man nach den Energieniveaus des Wasserstoffatoms annehmen könnte, die $3d$ -Zustände aufgefüllt, sondern zunächst die $4s$ -Zustände. Mit der nachfolgenden Auffüllung der $3d$ -Zustände entsteht die erste Serie der Übergangsmetalle ($3d$ -Metalle). Entsprechend gibt es $4d$ - und $5d$ -Übergangsmetalle. Der gleiche Effekt bei den f -Zuständen führt zu den sogenannten seltenen Erden. Der Grund für diese Anomalie liegt darin, daß s -Zustände eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort des Kernes haben, wodurch sich die abschirmende Wirkung der übrigen Elektronen weniger bemerkbar macht und deshalb die Energie der s -Terme niedriger liegt.

Bringt man in einem Gedankenexperiment mehrere Atome allmählich näher zusammen, so entsteht durch die Wechselwirkung der Atome untereinander eine Aufspaltung der Terme. Ist eine große Zahl von Atomen beteiligt wie im festen Körper, so liegen die Elektronenterme auf der Energieskala quasikontinuierlich verteilt, und man spricht deshalb von Bändern (Abb. 1.1). Die Größe der Aufspaltung hängt vom Überlapp der betreffenden Wellenfunktionen ab. Sie ist also klein für tiefliegende Energieniveaus, die ihren Schalencharakter auch im festen Körper behalten. Bei den höchsten noch besetzten Elektronentermen ist dagegen die Aufspaltung so groß, daß s - und p - und ggf. auch d -Zustände ein gemeinsames Band bilden. Die Elektronen in diesem Band sind für die chemische Bindung verantwortlich, weshalb man auch vom Valenzband spricht. Ursache für die Bindung ist letztlich die durch die Aufspaltung ermöglichte Absenkung

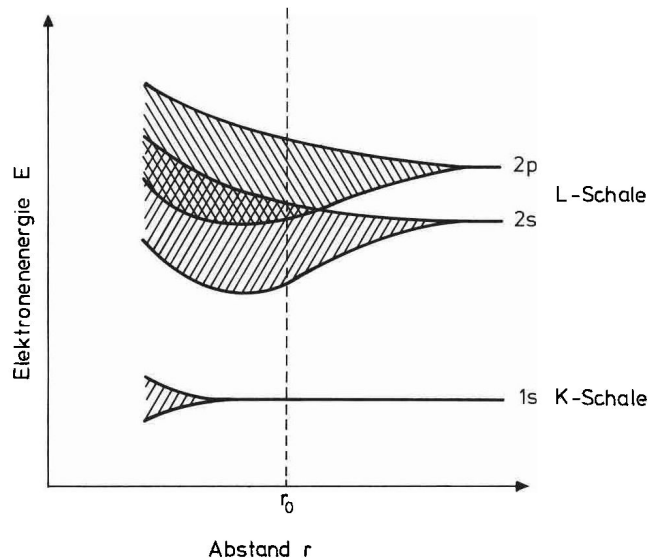


Abb. 1.1. Aufspaltung der Energieniveaus bei Annäherung einer großen Zahl gleicher Atome der ersten Reihe des Periodensystems aneinander (schematisch). Der Abstand r_0 soll etwa den Gleichgewichtsabstand in einer chemischen Bindung charakterisieren. Durch die Überlappung der $2s$ und $2p$ Bänder wird auch das Element Be mit zwei s -Elektronen zum Metall. Tiefliegende Atomniveaus spalten wenig auf und behalten deshalb weitgehend ihren atomaren Charakter

der Elektronenenergie, welche trotz erhöhter Repulsion der Kerne (bis zum Gleichgewichtsabstand) zu einer Verminderung der Gesamtenergie führt.

Von wesentlicher Bedeutung für die Art der Bindung ist es, ob im Gleichgewichtsabstand der Überlapp von Wellenfunktionen im wesentlichen nur zwischen benachbarten Atomen stattfindet oder ob die Ausdehnung der Wellenfunktionen so groß ist, daß gleich viele Atome mit erfaßt werden. Im ersten Fall sind für die Stärke des Überlapps und damit für die Bindungsstärke nicht nur die Abstände der Atome voneinander, sondern auch die Bindungswinkel von Bedeutung. Man spricht in diesem Sinne von gerichteter Bindung. Sie wird auch als *kovalente* Bindung bezeichnet.

Die kovalente Bindung wird zwar in ihrer reinsten Form zwischen einigen Elementen gleicher „Valenz“, d. h. gleicher Elektronenkonfiguration realisiert, doch ist gleiche Elektronenkonfiguration weder notwendige noch hinreichende Voraussetzung für kovalente Bindung. Wichtig ist lediglich die relative Ausdehnung der Wellenfunktionen im Vergleich zum interatomaren Abstand. Ist die Ausdehnung der Wellenfunktion groß im Vergleich zum Abstand zwischen nächsten Nachbarn, so spielt die Position der nächsten Nachbarn eine geringere Rolle bei der Erzielung eines möglichst großen Überlapps mit vielen Atomen. Die Packungsdichte ist dann also wichtiger als die relative Lage der nächsten Nachbarn. In diesem Sinne spricht man hier auch von einer „ungerichteten“ Bindung. Der Fall großer Ausdehnung der Wellenfunktion im Verhältnis zu den atomaren Abständen ist charakteristisch für die *metallische* Bindung.

Eine ebenfalls ungerichtete Bindung jedoch mit extrem geringem Überlapp der Wellenfunktion ist die *Ionenbindung*. Sie entsteht, wenn ein Elektronentransfer von einer Atomsorte auf eine andere energetisch genügend günstig ist. Ionenbindung setzt also die Verschiedenheit der beteiligten Atome notwendig voraus.

In den folgenden Abschnitten wollen wir die verschiedenen Bindungstypen etwas detaillierter kennenlernen.

1.2 Kovalente Bindung

Wir hatten die kovalente Bindung im Festkörper als eine Bindung charakterisiert, bei der die Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn dominiert. Deshalb können wesentliche Eigenschaften dieser Festkörperbindung aus der Quantenchemie der Moleküle übernommen werden. Zur Erläuterung wollen wir das einfachste Modell für die Bindung in einem zweiatomigen Molekül mit einem Bindungselektron diskutieren.

Der Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ für dieses Molekül enthält die kinetische Energie des Elektrons und die Coulomb-Wechselwirkung zwischen allen Partnern (Abb. 1.2a).

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{ZZ'e^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \quad (1.1)$$

Das richtige Molekülorbital für das Elektron ψ_{M_0} würde die Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H} \psi_{M_0} = E \psi_{M_0} \quad (1.2)$$

lösen. Allerdings muß man schon in diesem einfachen Fall auf Näherungslösungen zurückgreifen. Mit einer solchen Näherungslösung ψ berechnet sich der Erwartungswert

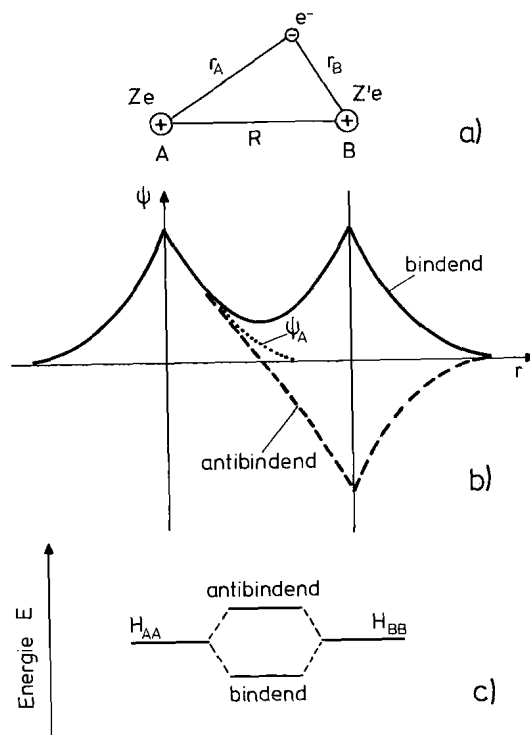


Abb. 1.2a-c. Einfachstes Modell der kovalenten Bindung (das H_2^+ Molekül). (a) Definition der Symbole in (1.1). (b) Bindende und antibindende Kombination von Atomorbitalen. Die bindende Kombination führt zu einer Anhäufung der Elektronendichte zwischen den Kernen, was zu einer Absenkung der Coulomb-Energie führt. (c) Aufspaltung der Atomniveaus in bindenden und antibindenden Zustand. Die größte Bindungsenergie wird gewonnen, wenn gerade der bindende Zustand voll, d.h. mit zwei Elektronen, besetzt ist und der antibindende leer ist („Elektronenpaarbindung“)

der Energie für den Grundzustand

$$E' = \frac{\int \psi^* \mathcal{H} \psi dr}{\int \psi^* \psi dr}. \quad (1.3)$$

Ein Ansatz für die Näherungslösung ψ ist die Linearkombination von Zuständen der beiden getrennten Einzelatome

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B. \quad (1.4)$$

Man kann zeigen, daß die Energie E' mit einer solchen Versuchsfunktion stets über dem wahren Wert E liegt. Die besten Werte für die Koeffizienten c_A und c_B erhält man, wenn man sie so wählt, daß sie zu einem minimalen Wert von E' führen.

Mit Hilfe der Abkürzungen

$$S = \int \psi_A^* \psi_B dr \quad (\text{Überlappungsintegral}), \quad (1.5a)$$

$$H_{AA} = \int \psi_A^* \mathcal{H} \psi_A dr, \quad (1.5b)$$

$$H_{AB} = \int \psi_A^* \mathcal{H} \psi_B dr \quad (1.5c)$$

folgt für das zu minimalisierende E'

$$E' = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}. \quad (1.6)$$

Für das Minimum von E' bezüglich c_A und c_B wird verlangt

$$\frac{\partial E'}{\partial c_A} = \frac{\partial E'}{\partial c_B} = 0, \quad (1.7)$$

d. h., es folgen die Säkulargleichungen

$$c_A(H_{AA} - E') + c_B(H_{AB} - E'S) = 0, \quad (1.8a)$$

$$c_A(H_{AB} - E'S) + c_B(H_{BB} - E') = 0, \quad (1.8b)$$

deren Lösungen durch das Verschwinden der Determinante bestimmt sind:

$$(H_{AA} - E')(H_{BB} - E') - (H_{AB} - E'S)^2 = 0. \quad (1.9)$$

Nehmen wir der Einfachheit halber gleiche Kerne (z. B. H_2^+) an, d. h. $H_{AA} = H_{BB}$, dann ergeben sich durch das Zusammenfügen aus dem einen atomaren Eigenwert $H_{AA} = H_{BB}$ der freien Einzelatome zwei neue Molekularorbitale mit den Energien

$$E_{\pm} \approx E'_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}. \quad (1.10)$$

Hierbei ist wegen (1.5a) $S=0$ für unendlich weit voneinander entfernte Kerne gegeben, während beim Zusammenfallen beider Zentren $S=1$ wird. Aus (1.10) folgt, daß durch den räumlichen Überlapp der Wellenfunktionen ψ_A und ψ_B eine Aufspaltung des Energieniveaus H_{AA} bzw. H_{BB} in ein etwas höher und in ein etwas tiefer liegendes Niveau des Moleküls resultiert (Abb. 1.2c). Das zum energetisch höher liegenden Energieniveau gehörende Molekülorbital nennt man *antibindend*, das andere *bindend*. Im Molekül findet das Elektron auf dem energetisch etwas niedriger liegenden bindenden Orbital Platz, was insgesamt zu einer Absenkung der Energie bei der Bindung führt. Diese Absenkung entspricht der in der kovalenten Bindung steckenden Bindungsenergie.

Weiter erkennt man, daß nur unvollständig besetzte, also mit weniger als zwei Elektronen besetzte Orbitale von Einzelatomen kovalente Bindungen eingehen können: Da das bindende Molekülorbital nur zwei Elektronen (Pauli-Prinzip erlaubt zwei Spineinstellungen) aufnehmen kann, würde sonst das energetisch höher liegende antibindende Orbital besetzt, was die Energieabsenkung wieder kompensieren würde.

Bei zweiatomigen Molekülen, wie hier betrachtet, gehört zum bindenden Molekülorbital die additive Überlagerung von ψ_A und ψ_B , d. h. $\psi_{M_0} = \psi_A + \psi_B$ [in (1.4) ist $c_A = c_B$ für Moleküle mit gleichen Kernen]. Dies führt, wie in Abb. 1.2b gezeigt, zu einer Anhebung der Ladungsdichte zwischen den Kernen. Dadurch wird die Coulomb-Repulsion der Kerne gemindert. Die antibindende Kombination $\psi_{M_0} = \psi_A - \psi_B$ führt dagegen zu einer Absenkung der Ladungsdichte.

Man sieht, daß kovalente Bindung mit einer Anhäufung von elektronischer Ladung zwischen den das Molekül oder den Festkörper bildenden Atomen verknüpft ist. Der dafür verantwortliche räumliche „Überlapp“ der Wellenfunktion bestimmt die Stärke der energetischen Absenkung der bindenden Molekül- oder Kristallatom-Orbitale und damit die Bindungsenergie. Wie Abb. 1.3 zeigt, gibt es bei gegebenen Atomorbitalen (s, p, d , etc.) für den Überlapp günstige und ungünstige Orientierungen. Hieraus erklärt sich der stark gerichtete Charakter der kovalenten Bindung, der insbesondere bei den

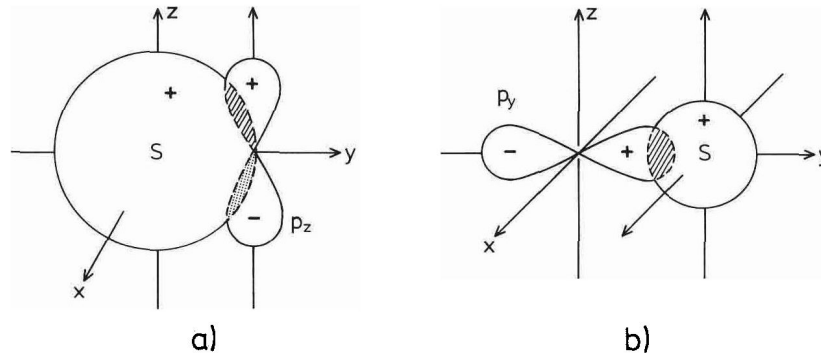


Abb. 1.3a, b. Anschauliche Darstellung des räumlichen Überlapps zwischen je einer s und einer p -Wasserstoffwellenfunktion. Die räumliche Ausdehnung der Orbitale ist dargestellt in Form von Flächen gleicher Wellenamplitude. (a) Sich gegenseitig kompensierender Überlapp zwischen s und p_z . (b) Nichtverschwindender Überlapp zwischen s und p_y .

kovalent gebundenen Kristallen Diamant (C), Si, Ge mit ihrer tetraedrischen Nahordnung (Abb. 1.4) gegeben ist.

Diese kovalente tetraedrische Bindung sei am Beispiel des Diamanten etwas näher betrachtet: Aufgrund seiner Elektronenkonfiguration $1s^2, 2s^2, 2p^2$ wäre C nur in der Lage zwei kovalente Bindungen (2 nur mit einem Elektron besetzte p -Orbitale) einzugehen. Offenbar tritt beim Einbau in einen Kristall aber eine stärkere Energieabsenkung insgesamt ein, wenn der Überlapp von vier Bindungsorbitalen ermöglicht wird. Im Einelektronenbild stellt man sich dies vereinfacht so vor, daß aus dem $2s$ -Orbital ein Elektron in das leere $2p$ -Orbital angeregt wird. Die nun jeweils nur mit einem Elektron besetzten drei $2p$ und $2s$ -Orbitale können vier Bindungen eingehen. Maximaler Überlapp zu den nächsten Nachbarn wird erreicht, wenn man aus den vier Wellenfunktionen $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ vier neue Linearkombinationen bildet. Diese neuen Molekularorbitale nennt man sp^3 -Hybride und den Vorgang auch „Rehybridisierung“. Der durch sie ermöglichte Überlapp zu den nächsten Nachbarn in den tetraedrischen Richtungen führt zu einer Energieabsenkung, die die notwendige Anregung des $2s$ -Elektrons in das $2p$ -Orbital überkompensiert.

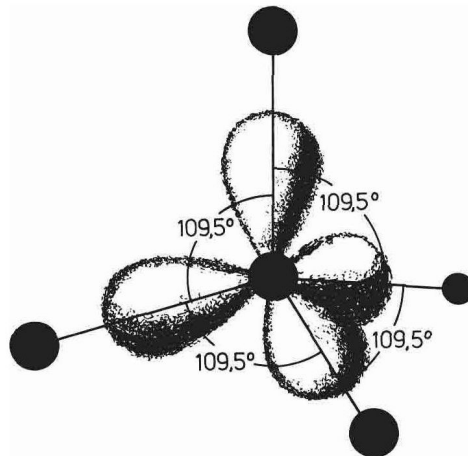


Abb. 1.4. Die tetraedrische Konfiguration nächster Nachbarn in den Gittern von C, Si, Ge und α -Sn. Sie ist eine Folge der dadurch ermöglichten periodischen Anordnung im dreidimensionalen Raum und der Ausbildung von sp^3 -Hybrid Orbitalen aus den Wellenfunktionen s, p_x, p_y und p_z .

Fügt man nun Kohlenstoffatome zur Diamant-Struktur zusammen, bei der jedes Atom gerade von vier weiteren in tetraedrischer Konfiguration umgeben ist (Abb. 2.12), kann sich im sp^3 -Hybrid jedes Kohlenstoffatom mit seinem Nachbarn die verfügbaren Elektronen so teilen, daß gerade nur die bindenden Terme besetzt sind. Dadurch entsteht ein vollgefülltes Valenzband, welches vom nächsten darüberliegenden leeren (antibindenden) Band durch eine Lücke getrennt ist. Energie kann nur noch in Form großer Quanten zugeführt werden, die es gestatten, die Bandlücke zu überspringen. Deshalb sind solche kovalent gebundenen Festkörper bei genügend tiefen Temperaturen Nichtleiter. Ist die Bandlücke nicht zu groß, kann die thermische Anregung von Elektronen zu einer meßbaren Leitfähigkeit führen. Man spricht dann von Halbleitern. Eine genauere Definition wird in den Kapiteln 8 und 10 gegeben.

Eine vollständige Absättigung der kovalenten Bindung wird bei den Elementen der 4. Gruppe C, Si, Ge und α -Sn in der den dreidimensionalen Raum erfüllenden, tetraedrischen Konfiguration ermöglicht. Die Elemente der 5. Gruppe P, As, Sb benötigen dazu nur eine Dreierkoordination. Sie bilden Schichtstrukturen. Entsprechend bilden die Elemente der 6. Gruppe Te und Se Kettenstrukturen mit Zweierkoordination.

Kovalent gebundene Festkörper lassen sich natürlich auch aus verschiedenen Elementen herstellen. Als Beispiel betrachten wir Bornitrit. Die Elemente haben dabei die Elektronenkonfiguration: B ($2s^2, 2p^1$); N ($2s^2, 2p^3$). Aus diesen Elementen läßt sich ebenfalls das Diamantgitter mit tetraedrischer Koordination aufbauen. Dabei ist jedes Boratom von 4 Stickstoffatomen umgeben und umgekehrt. Zur gemeinsamen Bindung steuert das Stickstoffatom 5 Elektronen und das Boratom 3 Elektronen bei. Insgesamt ergibt sich also dieselbe Elektronenzahl pro Atom wie beim Kohlenstoffgitter. Wegen der Verschiedenheit der Elemente hat die Verbindung aber einen Ionencharakter. Darüber soll im folgenden Abschnitt gesprochen werden.

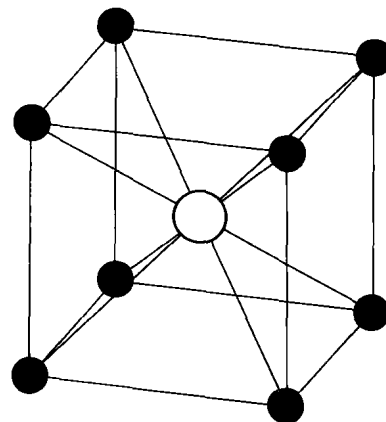
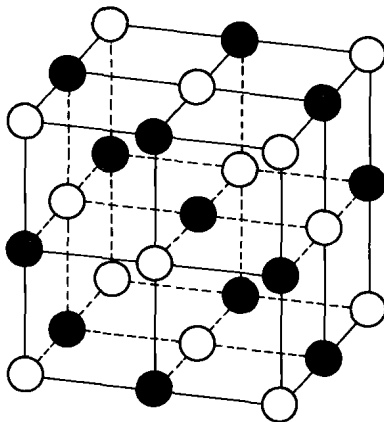
Typische Bindungsenergien für rein kovalent gebundene Kristalle sind beispielsweise:

C (Diamant): 7.3 eV pro Atom (712 kJ/Mol);
Si: 4.64 eV pro Atom (448 kJ/Mol);
Ge: 3.87 eV pro Atom (374 kJ/Mol).

1.3 Die Ionenbindung

Zur Erklärung der Ionenbindung werden zweckmäßigerweise die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität von Atomen betrachtet. Die *Ionisierungsenergie* I ist dabei definiert als diejenige Energie, die aufgewendet werden muß, um ein Elektron von einem neutralen Atom zu entfernen. Die *Elektronenaffinität* A ist die Energie, die gewonnen wird, wenn man einem neutralen Atom ein zusätzliches Elektron hinzufügt. Die Ionenbindung bildet sich immer dann aus, wenn man Elemente mit vergleichsweise niedriger Ionisierungsenergie mit Elementen hoher Elektronenaffinität kombiniert. Als Beispiel betrachten wir die Elemente Natrium-Chlor. Die Ionisierungsenergie von Natrium beträgt 5,14 eV, die Elektronenaffinität von Chlor 3,71 eV. Beim Transfer von einem Elektron von einem Natriumatom auf ein Chloratom muß also die Energie von

Abb. 1.5. Die beiden typischen Strukturen für Ionenbindung in Festkörpern, die NaCl-Struktur (links) und die CsCl-Struktur (rechts)



1,43 eV aufgewandt werden. Die elektrostatische Anziehung zwischen den beiden dabei entstandenen Ionen führt mit zunehmender Annäherung zu einem größer werdenden Energiegewinn, wobei der minimale Abstand durch die Summe der Ionenradien gegeben ist. Insgesamt läßt sich auf diese Weise eine Energie von 4,51 eV gewinnen, wodurch eine positive Energiebilanz von 3,08 eV verbleibt. Aus Natrium und Chlor kann also ein zweiatomiges Molekül mit starkem Ionencharakter gebildet werden. Auch räumliche Strukturen lassen sich auf diese Weise aufbauen, indem jedes Chloratom von Natrium-Atomen umgeben ist und umgekehrt. Die sich ergebende Struktur ist durch optimale Raumausnutzung bei gegebenen Ionenradien und durch die Bedingung bestimmt, daß die Coulomb-Anziehung durch ungleichnamige Ladungen stärker ist als die Coulomb-Abstoßung der Ionen gleicher Ladung. Die für Zwei-Ionenbindung typischen Strukturen, die Natriumchlorid- und die Cäsiumchloridstruktur, sind in Abb. 1.5 abgebildet.

Die Ionenradien bestimmen den minimalen Abstand deshalb, weil eine stärkere Annäherung zu einem starken Überlapp der ionischen Elektronenhüllen führen würde. Bei aufgefüllten Elektronenschalen führt dies (s. Abschn. 1.2) wegen des Pauli-Prinzips zur Auffüllung energetisch höher liegender antibindender Orbitale, was zu einem starken Ansteigen der Energie und damit zur Abstoßung führt.

Während sich dieser abstoßende Anteil des Gesamtpotentials analog zur kovalenten Bindung nur aus quantenmechanischen Rechnungen ergibt, läßt sich der anziehende Coulomb-Anteil der Energie in einer Ionenbindung einfach durch eine Summe über Coulomb-Potentiale an den Ionenplätzen angeben: Für das Potential zwischen zwei Ionen i und j mit dem Abstand r_{ij} schreibt man

$$\varphi_{ij} = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}; \quad (1.11)$$

hierbei ist der zweite, die Abstoßung der Elektronenhüllen beschreibende Anteil ein heuristischer Ansatz, der zwei freie Parameter n und B enthält. Diese Parameter müßten natürlich durch eine exakte quantenmechanische Behandlung des Problems geliefert werden. Sie können aber auch, wie häufig getan, durch Anpassung an experimentelle Meßgrößen (Ionenabstand, Kompressibilität usw.) gewonnen werden; n liegt dabei in vielen Fällen zwischen 10 und 16.

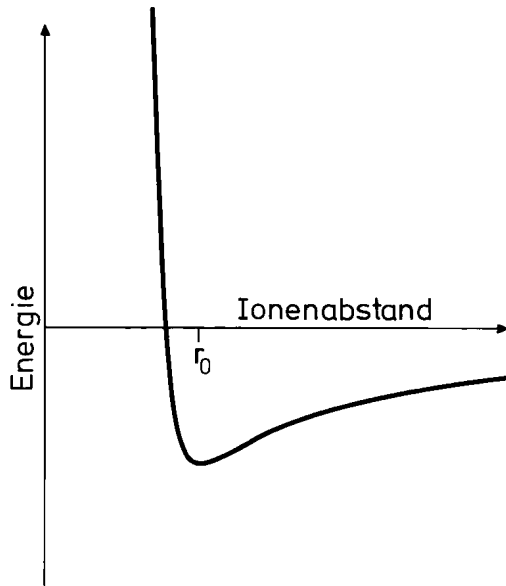


Abb. 1.6. Energie als Funktion des Abstandes zweier Ionen

Den typischen Verlauf eines solchen Potentials zeigt Abb. 1.6. Das Potential aller Ionen j am Ort des Ions i ergibt sich durch Summation:

$$\varphi_i = \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}. \quad (1.12)$$

Mit r als Abstand nächster Nachbarn schreibt man

$$r_{ij} = r p_{ij}, \quad (1.13)$$

wobei p_{ij} spezifisch für die betreffende Struktur ist. Besteht der Kristall aus N Ionenpaaren, so ergibt sich die gesamte potentielle Energie zu

$$\Phi = N \varphi_i = N \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{r^n} \sum_{j \neq i} \frac{1}{p_{ij}^n} \right). \quad (1.14)$$

Hierbei nennt man die für eine spezielle Struktur charakteristische Größe

$$A = \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} \quad (1.15)$$

Madelung-Konstante. Für die Natriumchloridstruktur ist $A = 1,748$, für die Cäsiumchloridstruktur 1,763.

Typische Bindungsenergien sind:

für NaCl 7.95 eV pro Molekül (764 kJ/Mol),
 für NaI 7.1 eV pro Molekül (683 kJ/Mol) und
 für KBr 6.92 eV pro Molekül (663 kJ/Mol).