2. Reine Metalle II

Chemische Bindung, physikalische Eigenschaften

Vorlesung Intermetallische Phasen, Sommersemester 2026

Stefanie Gärtner (UR), Constantin Hoch (LMU), Caroline Röhr (ALU)

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

1. Einleitung

2. Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
   - Einleitung
   - 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
   - 2-dimensionaler Fall
   - 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
   - Spezialfall d-Block-Metalle

3. Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4. Physikalische Eigenschaften
   - Klassifizierung
   - ① PolarisationsEigenschaften
     - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
     - Magnetische Eigenschaften
     - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
   - ② Transporteigenschaften
     - Wärmeleitfähigkeit
     - Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

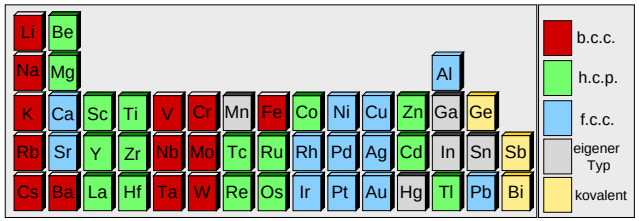
Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Fragestellungen aus I



?? Welche der drei Basis-Strukturen ist jeweils stabil? Warum?

?? 'Valenzen' bei A2/Übergangsmetallen

➠ Chemische Bindung in reinen Metallen

- Elektronengas-Modell
- Quantenmechanik: Grundlagen des NFE-Ansatz (3D Teilchen im Kasten mit Rumpfpotentialen)
- Stabilitäten von Strukturtypen, Fermiflächen der reinen Metalle
- Übergangsmetalle: Rolle der *d*-Elektronen

- Relation: chemische Bindung ↔ Struktur ↔ (phys.) Eigenschaften

➠ Physikalische Eigenschaften

- Polarisations-Eigenschaften
  - thermodynamische Eigenschaften (↦ s.a. Kap. 'Phasendiagramme')
  - magnetische Eigenschaften und Strukturen
  - mechanische Eigenschaften (↦ s. Kap. 'Interm. Phasen wichtiger Werkstoffe')
- Transport-Eigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - elektronische Leitfähigkeit, Supraleitung
  - mechanische Eigenschaften (↦ s. Kap. 'Interm. Phasen wichtiger Werkstoffe')

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
Einleitung
1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
2-dimensionaler Fall
3-dimensionaler Fall: reale Metalle
Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① PolarisationsEigenschaften
Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
② Transporteigenschaften
Wärmeleitfähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Historisches: Elektronengas-Modell

- Paul Drude[1], Hendrik Antoon Lorentz[2] (1900/1906)
- positive Atomkerne, dazwischen frei bewegliche v.e.
- Betrachtung wie ideales e^--Gas (Boltzmann-Statistik)
- Stabilität: Coulomb-Anziehung von $\oplus$-Rümpfen und $\ominus$ e^-
  - ✔ erklärt qualitativ richtig
    - gute elektrische Leitfähigkeit
    - gute Wärmeleitfähigkeit (s. Wiedemann-Franz-Gesetz)
    - e^--Dichte zwischen Kernen $\neq 0$
    - Strukturen = dichte(ste) Packungen, ungerichtete Bindung
    - Duktilität (im Vergleich zu Salzen), Plastizität/Formbarkeit
    - metallischer Glanz (Undurchsichtigkeit)
    - Gitterenergie (Schmelz/Siedepunkt) steigt mit v.e.-Zahl (bis d^5)
  - ✗ nicht erklärt bzw. falsch
    - Thermodynamik, z.B. Wärmekapazität, sehr geringer e^--Anteil $c_p \approx 3\mathrm{R}$ (Dulong-Petit-Regel), unabhängig von T
    - σ als $f(T) \mapsto$ Gittereffekt
- Arnold Sommerfeld[3], Felix Bloch[4] (1928)
  - Quantenmechanisches Modell, e^- als Fermionen (Fermi-Dirac-Statistik)

Paul Drude

(1863-1906)

[1] P. Drude, Zur Elektronentheorie der Metalle, *Ann. Phys.* **1**, 566-613 (1900). [2] H. A. Lorentz, The Theory of Electrons and Its Application to the Phenomena of Light and Radiant Heat, Teubner, Leipzig (1906). [3] A. Sommerfeld, Zur Elekronentheorie der Metalle auf Grund der Fermi'schen Statistik, *Z. Phys.*, **47** 1-32 (1928). [4] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Z. Phys.*, **52**, 555-600 (1928).

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Literatur Festkörper-'Theorie'

- P. A. Cox: The Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oxford Univ. Press, 1987.

- NFE-Ansatz: (Metalle!)
  - Lehrbücher der Festkörperphysik
    - Ch. Kittel: Festkörperphysik, Oldenbourg, 14. Auflage, 2006.
    - R. Gross, A. Marx: Festkörperphysik, De Gruyter, 2014.
    - G. Grosso, G. P. Parravicini: Solid State Physics, Elsevier, 2014.
    - N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, D. Wei: Solid State Physics, Cengage Learning Asia, 2016.
  - Uichiro Mizutani: Introduction to the Electron Theory of Metals, Cambridge University Press, 2001.
  - PDFs von Vorlesungen/Seminaren (CR)
    - VL Strukturchemie (Mathematik-arm)
    - QM-Kurs (etwas mehr Mathematik)

- Tight-binding/LCAO-Ansatz: (kovalente Festkörper)
  - R. Hoffmann: Begegnung von Chemie und Physik im Festkörper, *Angew. Chem.* **99**, 871 (1987).
  - PDFs von Vorlesungen/Seminaren (CR)
    - VL Strukturchemie (Mathematik-arm)
    - QM-Kurs (etwas mehr Mathematik)

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

Teilchen im Kasten, potentialfrei: Ansatz

- Modell
  - 1D Kiste der Länge L
  - kein Potential im Kasten
- Eigenwertproblem der Energie vergleichsweise einfach, da nur
  - kinetische Energie der Elektronen zu berücksichtigen

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

  - aus der kinetischen Energie $p = m_e v$ und $E = \frac{1}{2} m_e v^2$, d.h. $E = \frac{p^2}{2m_e}$
  - folgt für die Schrödingergleichung

$$\frac{\hat{p}^2}{2m_e}\psi(x) = E\psi(x)$$

  - bzw. mit dem Impulsoperator $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$ bleibt als Eigenwertproblem:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x) \xrightarrow[\text{Einheiten}^*]{\text{atomare}} -\frac{1}{2}\nabla^2\psi(x) = E\psi(x)$$

$\hbar = 1$; Masse: $m_e = 1 \mapsto$ Länge in Bohr (1 Bohr = 52.9 pm); E in Hartee ($\frac{1}{2}$ Ha = 1 Ryd = 13.6 eV)

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Teilchen im Kasten, potentialfrei: Lösungen des Eigenwertproblems

- mit der Randbedingung $0 \leq x \leq L$ (L = 'Kastenlänge')
- Eigenwerte: $E \propto$ Quadrat der Quantenzahl n^2

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8 m_e L^2}$$

- mit[1]

$$k = \pm \frac{\pi}{L} n$$

- folgt:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_e} \xrightarrow[\text{Einheiten}]{\text{atomare}} E = \frac{1}{2} k^2$$

- Eigenfunktionen: ebene Wellen (PW[2]) $\sin x$ und $\cos x$ bzw. e^{ikx}

$$\psi_n = e^{ikx} = \cos k_n x + i \sin k_n x \quad \text{mit} \quad k_n = \pm \frac{\pi}{L} n$$

[1] mit $n \in \mathbb{N}$, also 1, 2, 3 etc.; [2]: PW = plane wave

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

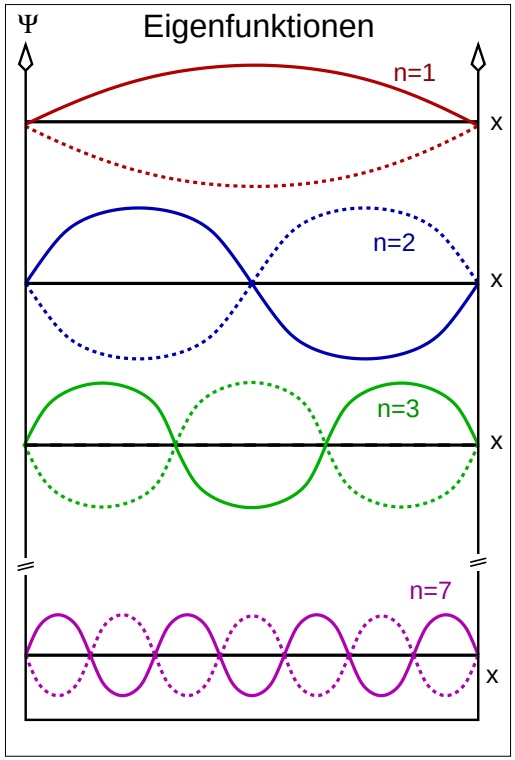
Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Teilchen im Kasten, potentialfrei: graphische Darstellung der Lösungen



Eigenfunktionen

- stehende Wellen mit Quantenzahl n = Zahl der 'Bäuche', $n-1$ Knoten
- s.a.: Applet qm1d (Falstad)

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Vergleich mit Wellengleichung/Bedeutung von k

- Vergleich der Lösung

$$\psi_n = e^{ik_n x} = \cos k_n x + i \sin k_n x$$

- mit der allgemeinen Wellengleichung

$$y = \cos \frac{2\pi}{\lambda} x$$

- zeigt, dass $\mapsto k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n}$
- k ...
  - normierte Quantenzahl
  - 'Knotenzähler'
  - $k_n \propto \frac{1}{\lambda_n}$ (Wellenzahl)
  - Einheit einer reziproken Länge
  - k = 1D Vektor im Reziproken
  - $k \propto$ Impuls der Elektronen ($p = \hbar k$), da

$$E = \underbrace{\frac{p^2}{2m_e}}_{\text{hinein}} = \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}}_{\text{Ergebnis}}$$

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

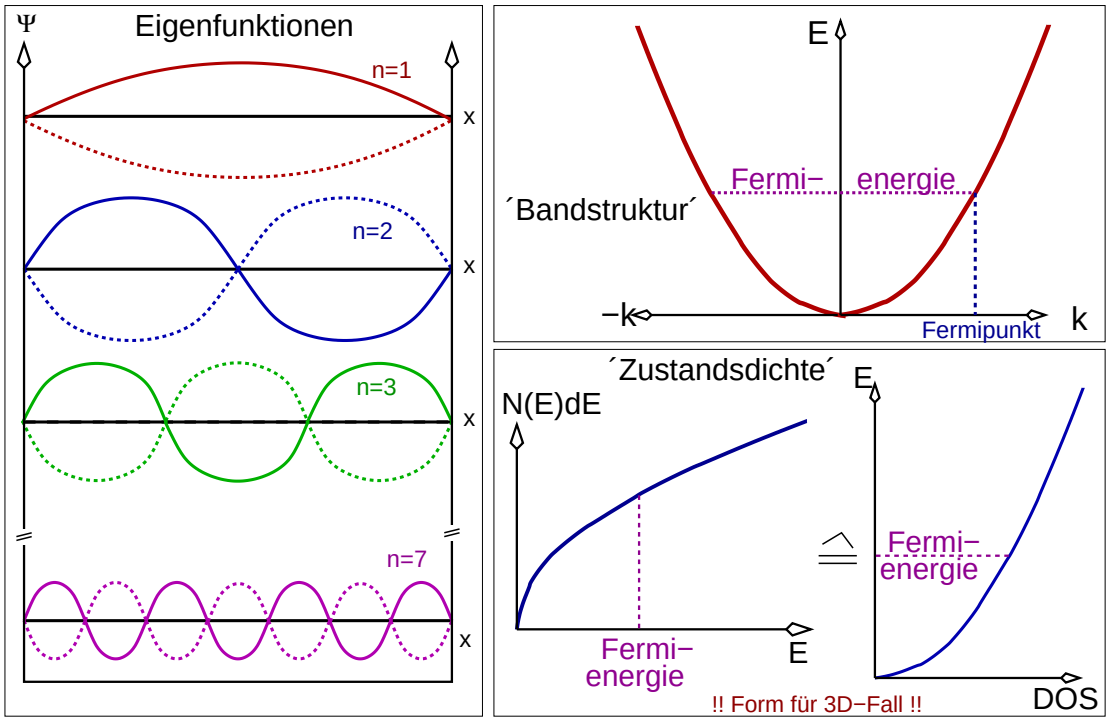
Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Energie-Eigenwerte (rechts)



E-Eigenwerte (rechts)

- Plot: $E \to k$ = Bandstruktur (hier $E \propto k^2$)
- Zustandsdichte (DOS) = Zahl der Niveaus im E-Intervall Ableitung f. 3D
- Besetzung nach PAULI-Prinzip $\mapsto$ maximale Energie=FERMI-Energie E_F
- $\mapsto$ $k_{\max}$=k_F= FERMI-Punkt

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Fermi-Energie, Impuls und Wellenlängen der v.e.

E_F und k_F

- Fermi-Energie E_F: maximale Energie der Elektronen
- Fermi-Punkt k_F: maximales k = Impuls der Valenzelektronen

typische Werte für E_F bei k_F (für Metalle)

Metall	e^--Konzentration $[\mathrm{cm}^{-3}]$	E_F [eV]	k $[\mathrm{m}^{-1}]$	λ [m]
Na	$2.65 \cdot 10^{22}$	3.23	$0.92 \cdot 10^{10}$	$6.83 \cdot 10^{-10}$
Ca	$4.60 \cdot 10^{22}$	4.68	$1.11 \cdot 10^{10}$	$6.97 \cdot 10^{-10}$
Cu	$8.45 \cdot 10^{22}$	7.00	$1.36 \cdot 10^{10}$	$4.63 \cdot 10^{-10}$
Al	$18.06 \cdot 10^{22}$	11.63	$1.75 \cdot 10^{10}$	$3.59 \cdot 10^{-10}$
Sn	$14.48 \cdot 10^{22}$	10.03	$1.62 \cdot 10^{10}$	$3.88 \cdot 10^{-10}$

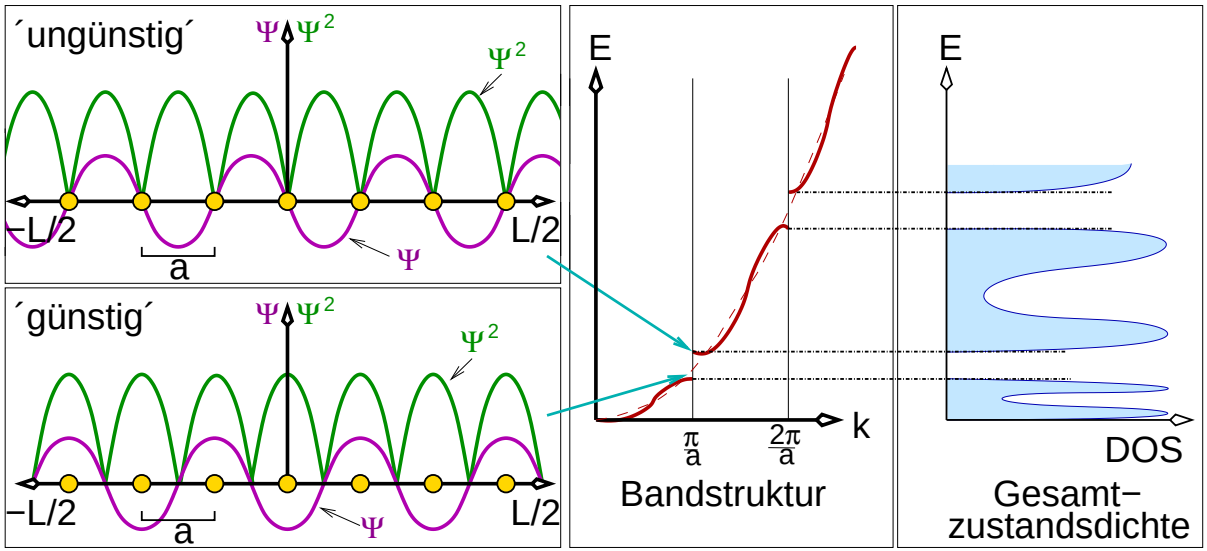
- E_F: 1.5 bis 15 eV
- $v \approx 1$ % der Lichtgeschwindigkeit c
- λ (de-Broglie-Wellenlänge) ≈ 100 pm $\approx$ Atomabstände
- $\mapsto$ Wechselwirkung mit Kern/Rumpf-Potentialen

Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie (1892-1987)

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rümpfe

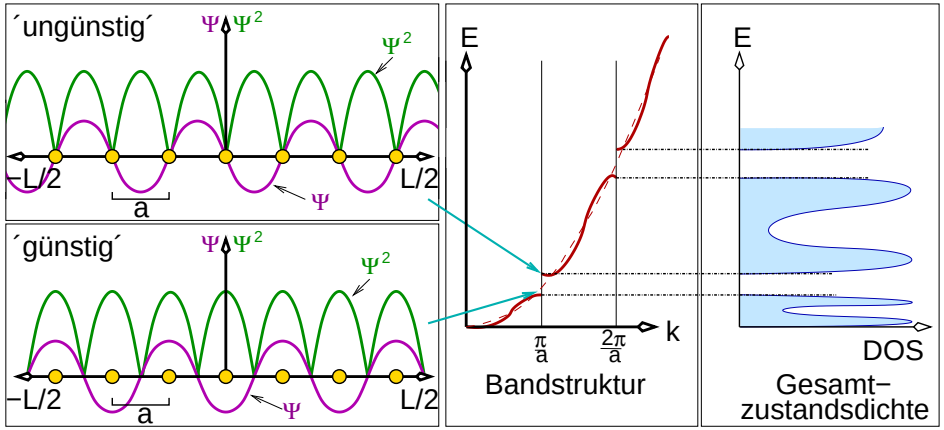
- $\lambda \approx$ Gitterabstände $\mapsto$ WW mit Kern/Rumpf-Potentialen
- qualitativ: für $\lambda = 2a$ d.h. wegen $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ bei $k = \frac{\pi}{a}$
  $\mapsto$ 'günstige' und 'ungünstige' COULOMB-WW $\mapsto$ Bandlücke (Bsp: n=7)



- $\psi^2 \propto$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit für e^-
- bei $\lambda = 2a$ zwei Fälle unterscheidbar:
  1. unten: günstig (COULOMB, Kompensation der Kern-Ladung durch e^-)
     $\mapsto$ E günstiger als im potentialfreien Fall
  2. oben: ungünstig $\mapsto$ E höher als im potentialfreien Fall

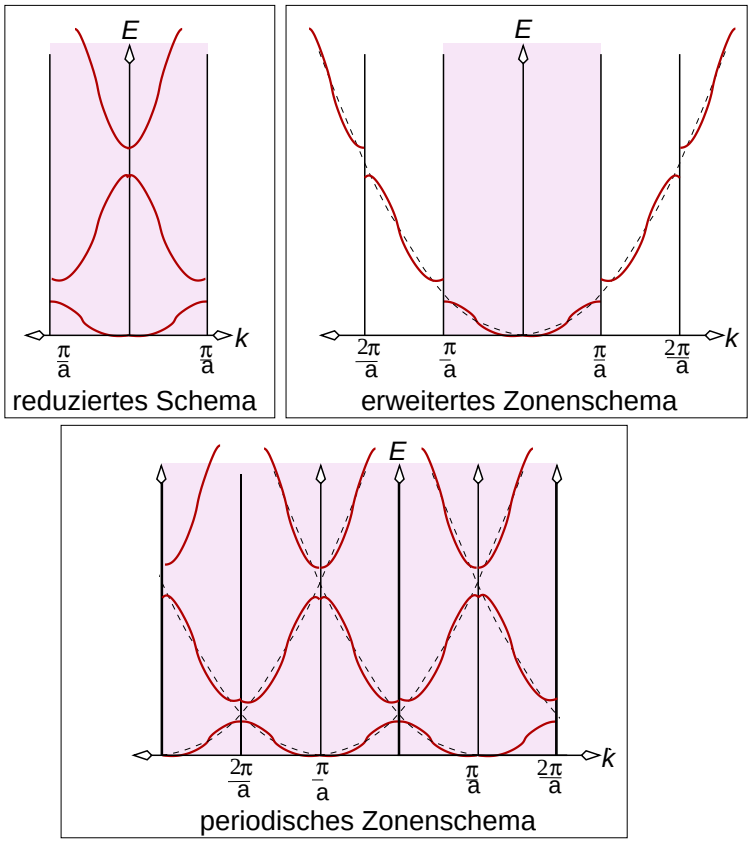
Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rümpfe



- Bandstruktur (Plot $E \to k$)
  - gestrichelt = potentialfreie Parabel
  - durch $\oplus$ Potentiale: Energie/Band-Lücken bei $\frac{\pi}{a}$, $\frac{2\pi}{a}$, ...
- Zahl der e^- bei $k = \frac{\pi}{a}$??
  - aus $k = \frac{\pi n}{L}$ folgt für die Zahl der Zustände bei k: $n = \frac{kL}{\pi}$
  - am reziproken Ort $k = \frac{\pi}{a}$ sind damit $n = \frac{\frac{\pi}{a} L}{\pi} = \frac{L}{a}$ Zustände besetzt
  - bei 1 Atom/Gitterparameter a entspricht n damit der Gesamtzahl der Atome N (pro Atom 1 e^--Paar)
- mit konkretem Beispiel von oben
  - z.B. $a = 100$ pm, $L = 700$ pm $\mapsto$ 'Kiste' enthält 7 Atome (1 Atom/EZ)
  - $n = 7 \mapsto$ insgesamt 14 $e^- \mapsto 2e^-$/AO

Darstellungen der Bandstruktur



- s.a. Applet 1D-Kristall (Falstad)

- erweitertes Zonenschema
  - direkte Auftragung von E gegen k
- reduziertes Schema
  - in kleinste Einheit im reziproken Raum zurückgefaltet
    $\mapsto$ 1. Brillouin-Zone (BZ)
    = Wigner-Seitz-Zelle (s.u.)
  - jedes Band = 2 e^-/EZ

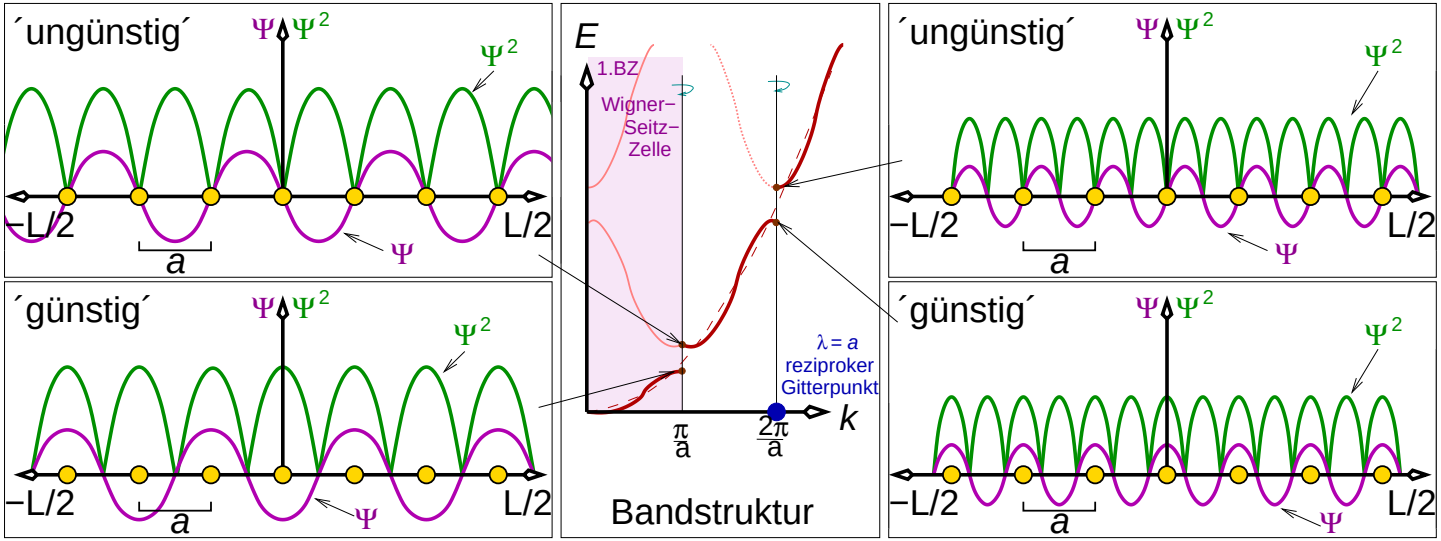
Léon Nicolas Brillouin (1889-1969)[1]

- periodisches Zonenschema
  - aneinandergesetzte reduzierte Schemata
  - nützlich für elektronische Transporteigenschaften (s.u.)

[1] Physics History Network, https://history.aip.org

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Faltung, reziproke Gitterpunkte, 1. Brillouin-Zone



- reziproke Gitterpunkte
  - bei $k = \frac{2\pi}{a}$ ist $\lambda = a \mapsto$ reziproker Gitterpunkt
  - allgemein: an reziproken Gitterpunkten hat ψ die gleiche Translationsperiode wie das reale Gitter ($\lambda = na$)
- 1. BZ = Wigner-Seitz-Zelle
  - 'gefaltet' wird bei $k = \frac{\pi}{a}$ ($\lambda = \frac{a}{2}$, 2 e^-/Atom)
  - allgemein an der Mittelsenkrechten zwischen Γ und einem reziproken Gitterpunkt
  - $\mapsto$ 1. BZ = Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters (s.u. für 2/3 D)

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

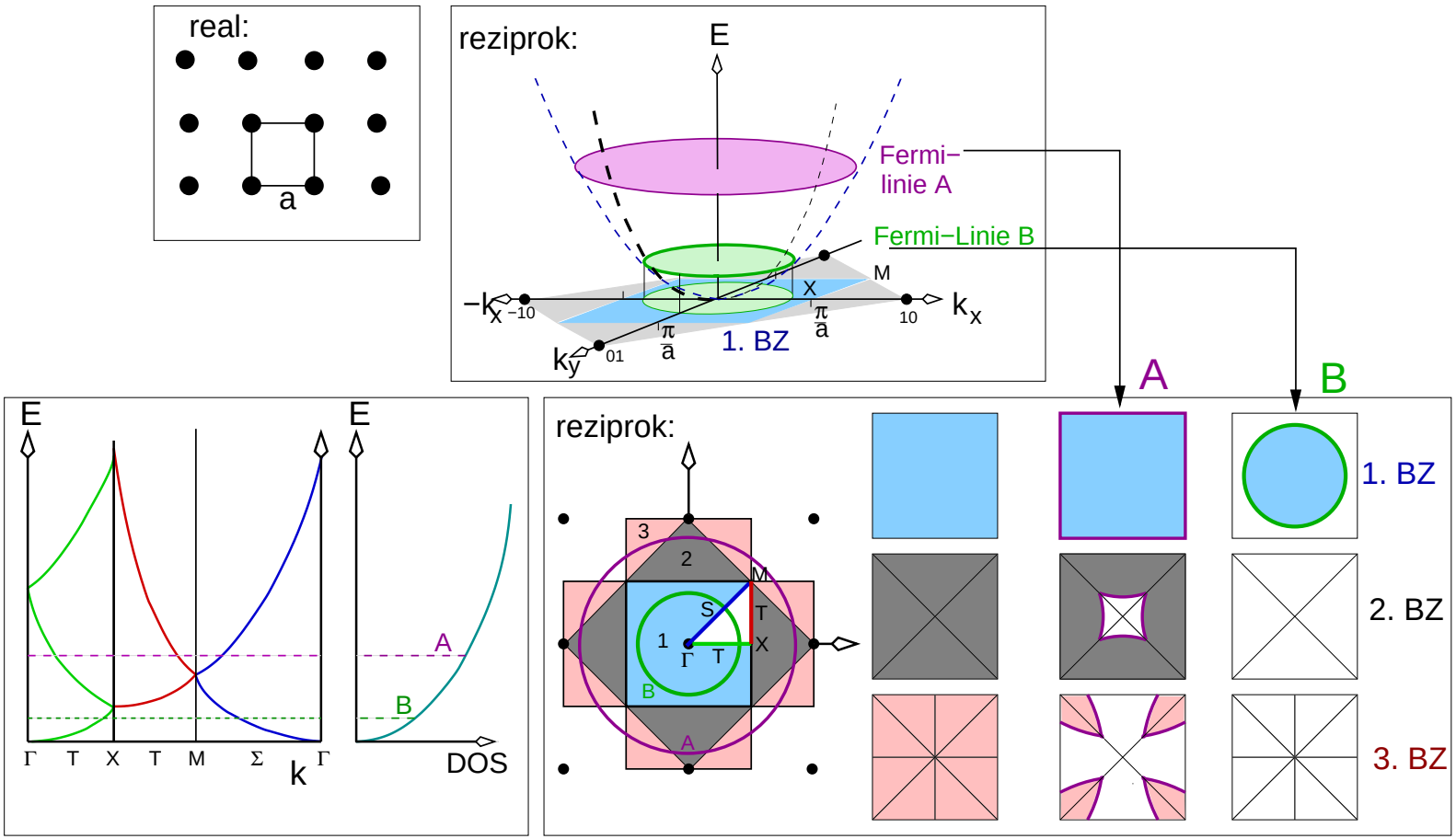
Allgemeines für 2D

- $E = \mathrm{f}(k_x \text{ und } k_y)$, d.h. 2 Quantenzahlen
- $\vec{k} = \vec{g}$ spannt reziproke Fläche auf
- $E = f(k)$ noch in 3D darstellbar
- maximales E im k-Raum: FERMI-Linie (potentialfrei: Kreis)
- $\vec{k}$ ist Vektor $\mapsto$ Konstruktion reziproker Gitter
- 'Falten' analog 1D-Fall: $\vec{g} = \vec{K} + \vec{k}^n$ (n: Bandindex)

Applet stehende Wellen in 2D

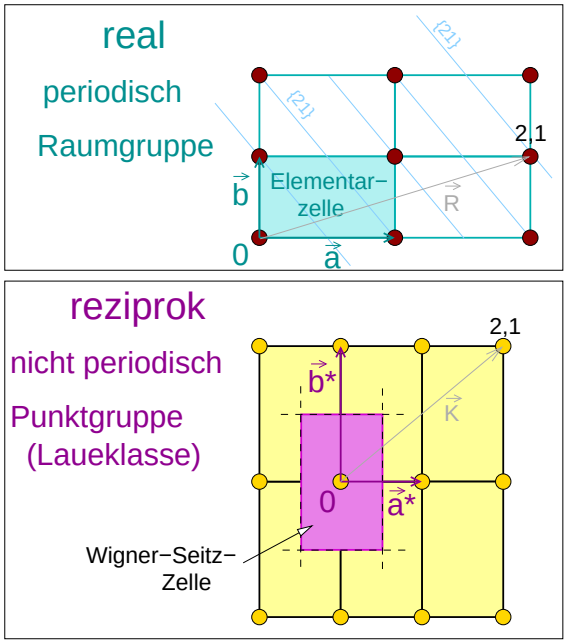
Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Squarium: Quadratische Anordnung von Kernen



Applet 2D-Kristall und ein C-Zeiten-Erklärfilmchen

Definition(en) reziprokes Gitter



- Zu jedem realen (Bravais-)Gitter mit den Gittervektoren
  - $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ (u, v, w: ganzzahlig)
- $\mapsto$ reziprokes Gitter mit Gittervektoren:
  - $\vec{K} = h\vec{a^*} + k\vec{b^*} + l\vec{c^*}$ (h, k, l: ganzzahlig)
- so dass gilt (! Definition 1 !)
  - $e^{i\vec{K}\vec{R}} = 1$ bzw. $\vec{K}\vec{R} = 2\pi n$
- ist erfüllt für (! Definition 2 !)
  - $\vec{a}\vec{a^*} = 1$ usw. und $\vec{a}\vec{b^*} = 0$ usw.
  - d.h. $\vec{a^*} \perp \vec{b}$ und $\vec{c}$ usw.
  - bzw. exakt: $\vec{a^*} = \frac{2\pi}{V_{EZ}}(\vec{b} \times \vec{c})$ usw.
- Vorteil: Jede ebene Welle $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}}$ ist gitterperiodisch, denn
  - $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R})$ (≡Periodizität)
  - $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} = \psi_0 e^{i\vec{K}(\vec{r}+\vec{R})} = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{K}\vec{R}}}_{=1!}$

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

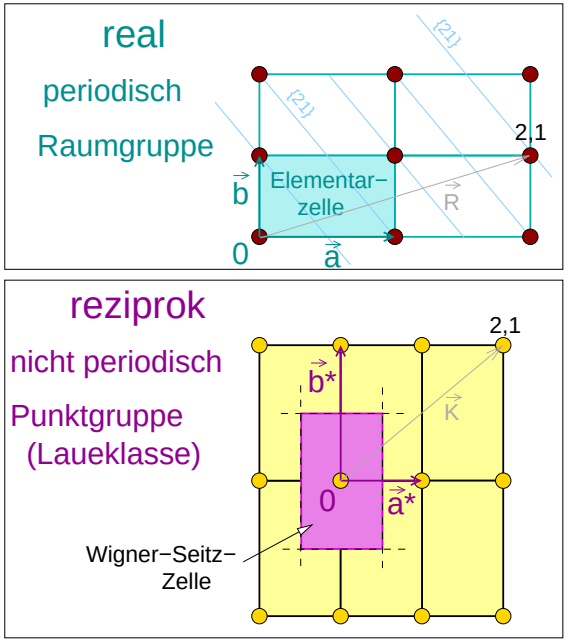
Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

weitere Eigenschaften des reziproken Gitters



- punktsymmetrisch (Laueklasse)
- Ursprung im Zentrum des reziproken Gitters (Γ-Punkt)
- 'Elementarzelle': Wigner-Seitz-Zelle (Polyeder mit den Mittelsenkrechten zwischen dem Ursprung und allen benachbarten Gitterpunkten als Flächen)
- enthält genau einen reziproken Gitterpunkt
- $\equiv$ 1. Brillouin-Zone
- für die Beugung:
  - der reziproke Gittervektor K_{hkl} steht senkrecht auf der Netzebenenschar $\{hkl\}$
  - das Skalarprodukt $\vec{K}\vec{r} = hx + ky + lz$ beschreibt den Abstand des Punktes $\vec{x}$ von der Netzebenenschar $\vec{h}$ (Phasendifferenz).

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

1 Einleitung

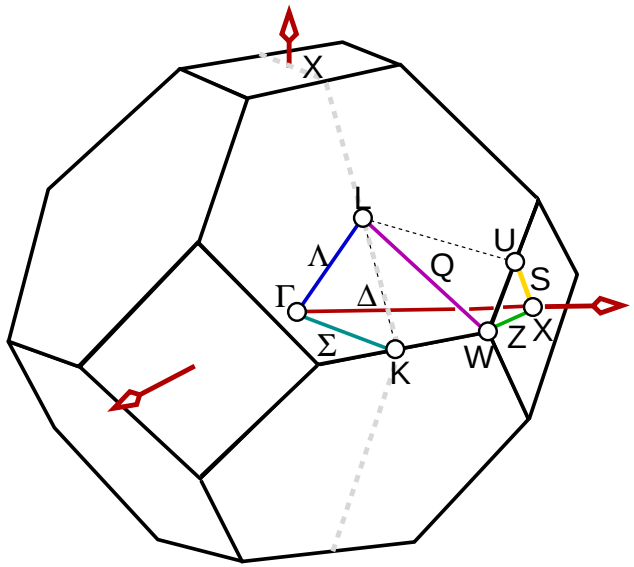
2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

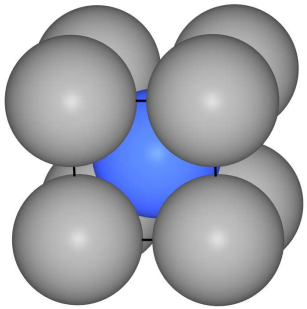
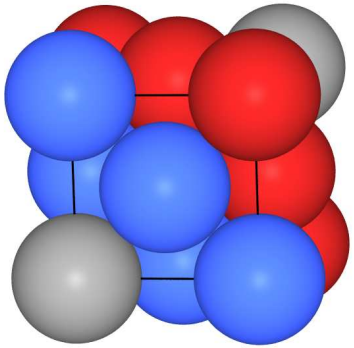
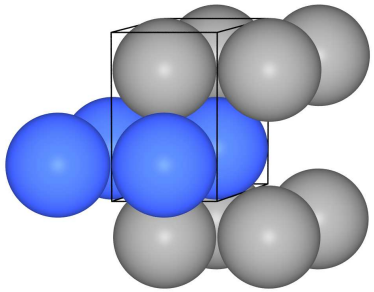
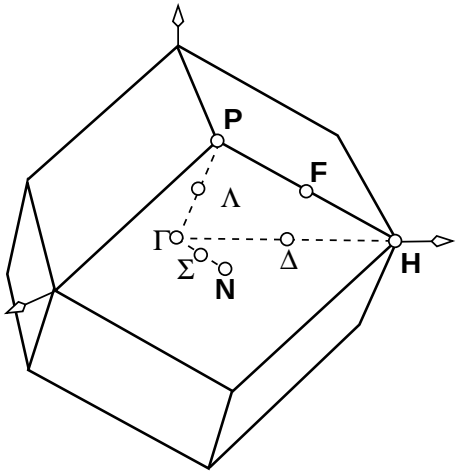
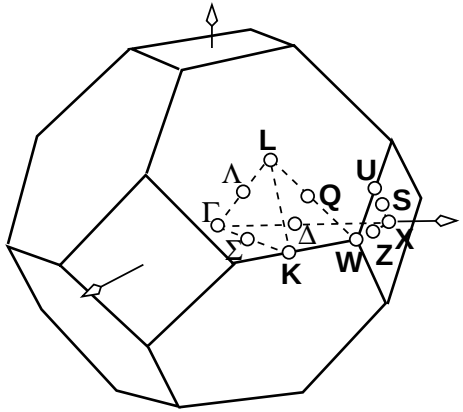
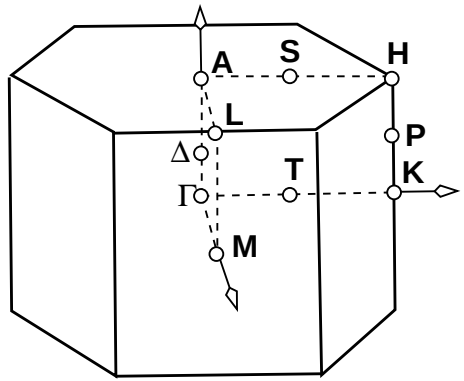
Allgemeines

- $\vec{k}$: 3 Komponenten $\mapsto$ Vektoren im k-Raum mit Endpunkten $k_{x,y,z}$
- Plot $E \to \vec{g}$ würde 4D erfordern $\mapsto$ nur 'Spaghetti'-Plots möglich
- k_F: FERMI-Fläche (Potentialfrei: Kugel)
- Konstruktion der 1. BZ analog 2D-Fall
- alle BZ parkettieren den reziproken Raum
- Benennung spezieller Punkte/Pfade $\mapsto$ Bilbao Crystallograhic Server
- !! eigene Benennungen im Umlauf
- Beispiel: 1. BZ des f.c.c.-Gitters



Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

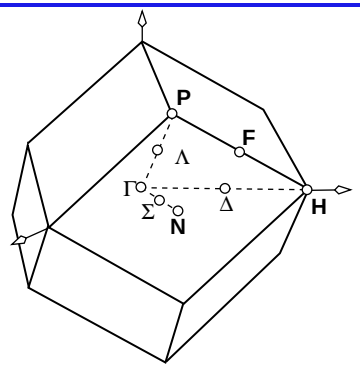
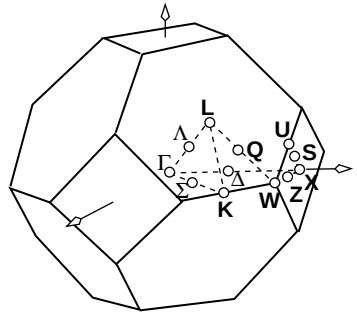
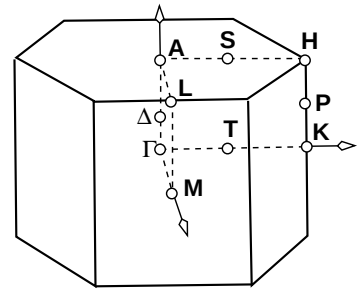
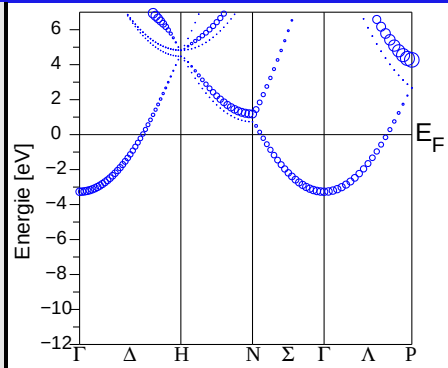
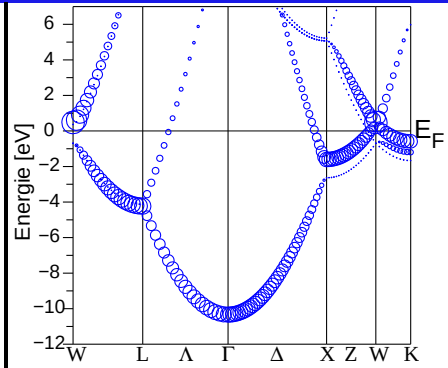
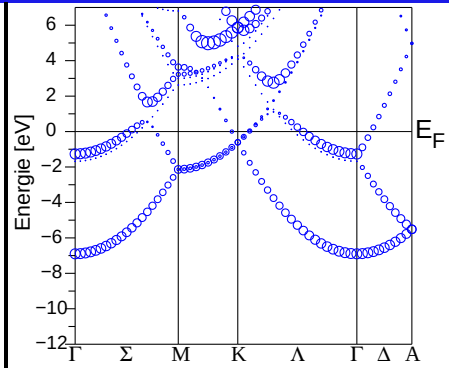
Brillouin-Zonen der drei Basis-Metallstrukturen

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
EZ			
1. BZ	 Rhombendodekaeder	 gekapptes Oktaeder	 hexagonales Prisma

alle BZ parkettieren den (reziproken) Raum

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Bandstrukturen für Metalle der drei Basis-Strukturen

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
1. BZ			
Beispiel	Na	Al	Mg
Band-struktur			
Atome/pEZ	1 (1 v.e./EZ)	1 (3 v.e./EZ)	2 (4 v.e./EZ)

s-FAT-Band-Darstellung (FP-LAPW, PBE-GGA, Programm WIEN2K, 50000 k-Punkte)

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

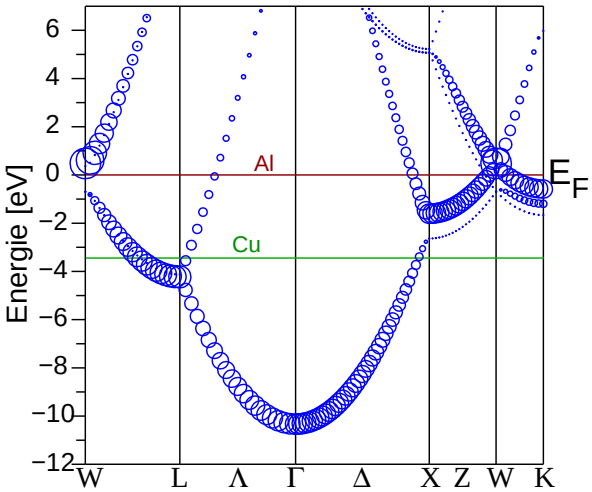
Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

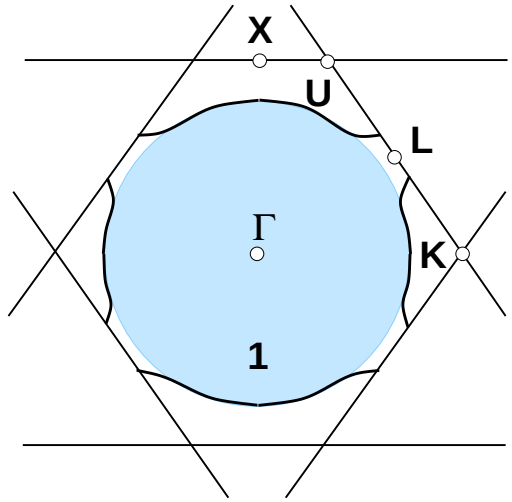
Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

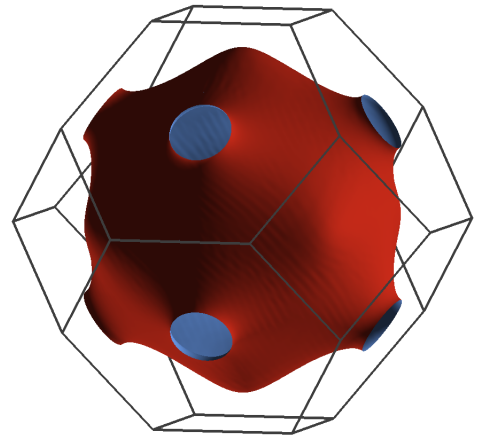
f.c.c.: Vergleich von Cu (1 v.e.) und Al (3 v.e.)



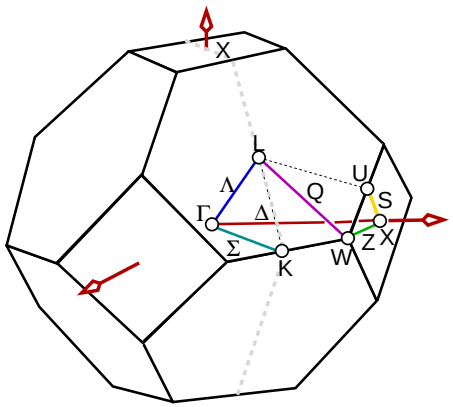
Al (+ E_F von Cu)



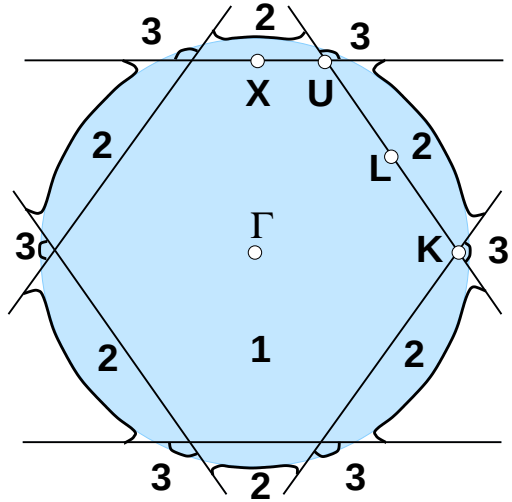
Kupfer: 1 v.e.



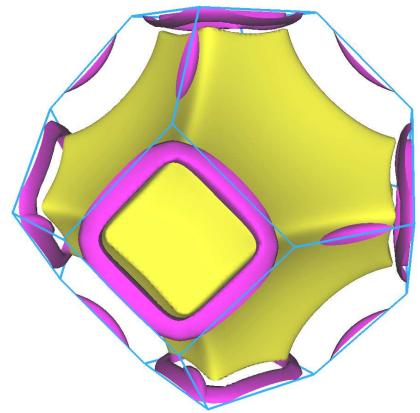
- Cu (vrml)



Brillouin-Zone



Aluminium: 3 v.e.



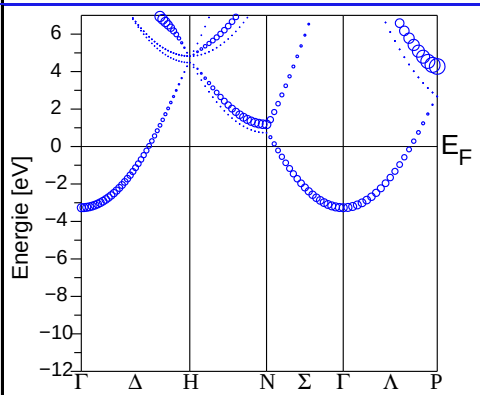
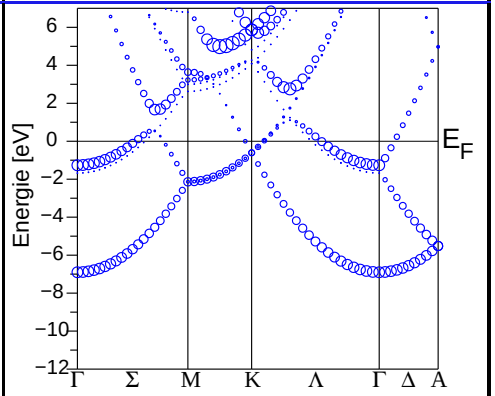
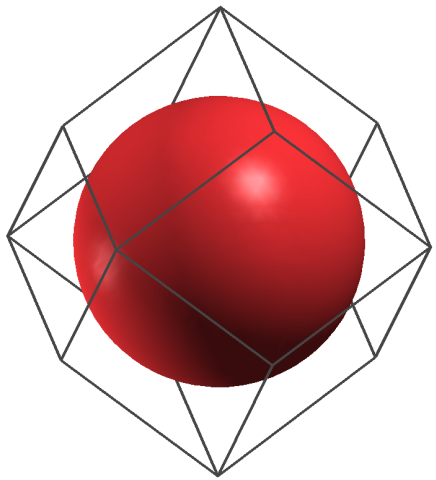
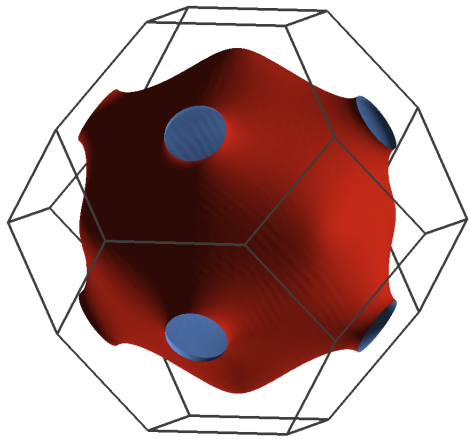
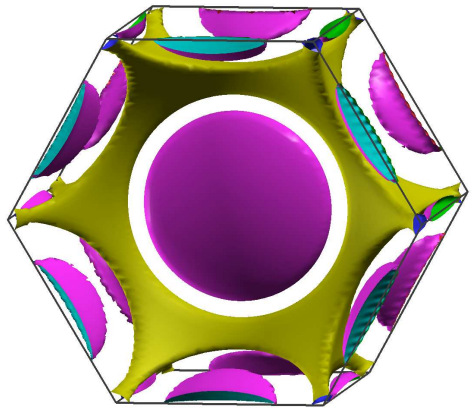
- Al, 2. Band (vrml)
- Al, 3. Band (vrml)

Fermi-Flächen aller metallischen Elemente

www.phys.ufl.edu/fermisurface/

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

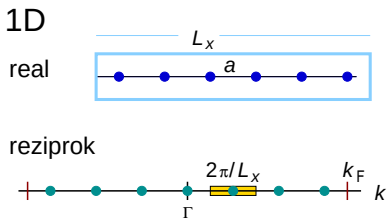
Fermi-Flächen für Metalle der drei Basis-Strukturen

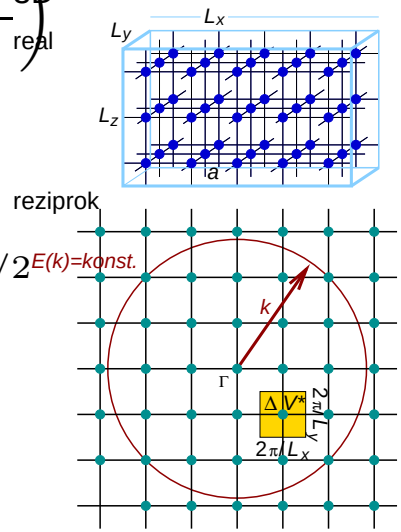
	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
Beispiel	Na	Cu	Mg
Band-struktur			
Fermi-Fläche			 gelb/violett 2./3. Band
v.e.	1 v.e./EZ	1 v.e./EZ	4 v.e./EZ

Zustandsdichten (DOS) für Teilchen im 3D-Kasten (potentialfrei, ungefaltet, $\vec{k} = \vec{g}$)

- analog 1D-Fall ($k_n = \frac{2\pi}{L} n$) $\mapsto$ 3D: zu jedem $\vec{k}_{x,y,z}$ gehört ein reziprokes Volumeninkrement $\Delta V^* = (\frac{2\pi}{L})^3$
- Gesamtzahl erlaubter Niveaus (inkl. Spin) in einer Kugel mit Radius k und Volumen $V^* = \frac{4}{3}\pi k^3$:

$$N = 2\frac{V^*}{\Delta V^*} = 2\frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{(\frac{2\pi}{L})^3} = \frac{V}{3\pi^2}k^3 \text{ und damit } k = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$





- Einsetzen in $E = \frac{\hbar^2}{2m_e}k^2$ ergibt

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} \text{ und damit } N = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m_e E}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

- die Gesamtzahl N der Zustände bis zur Energie E.
- Für die Zustandsdichte DOS ($D(E)$) folgt daraus:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \text{ bzw. allgemein: } D(E) \propto \sqrt{E}$$

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

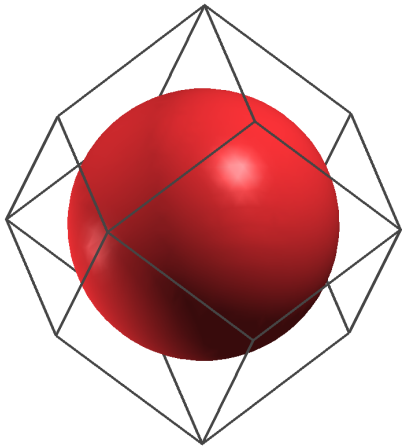
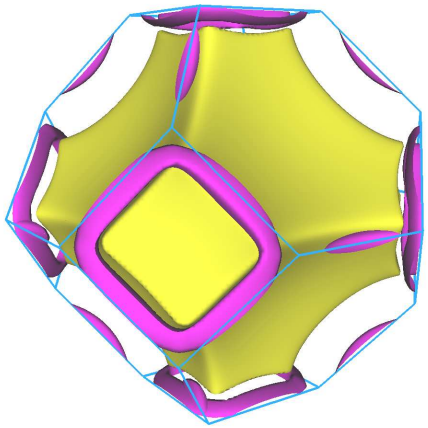
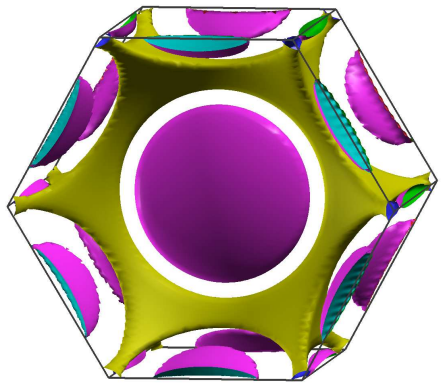
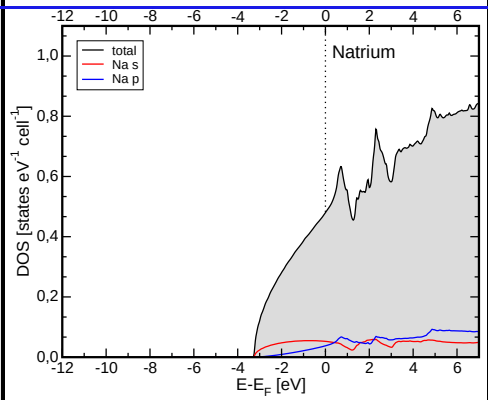
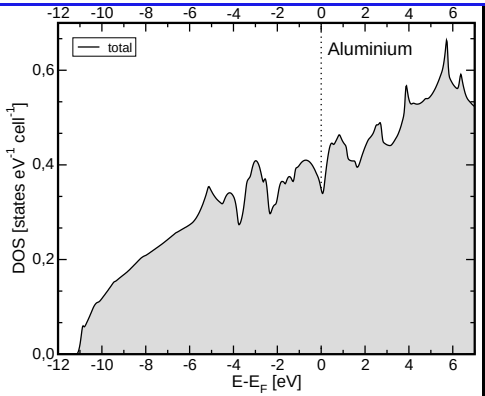
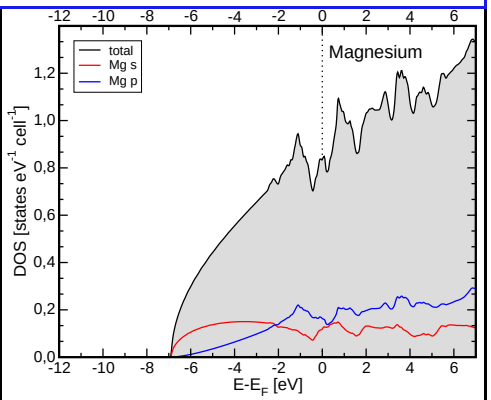
Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

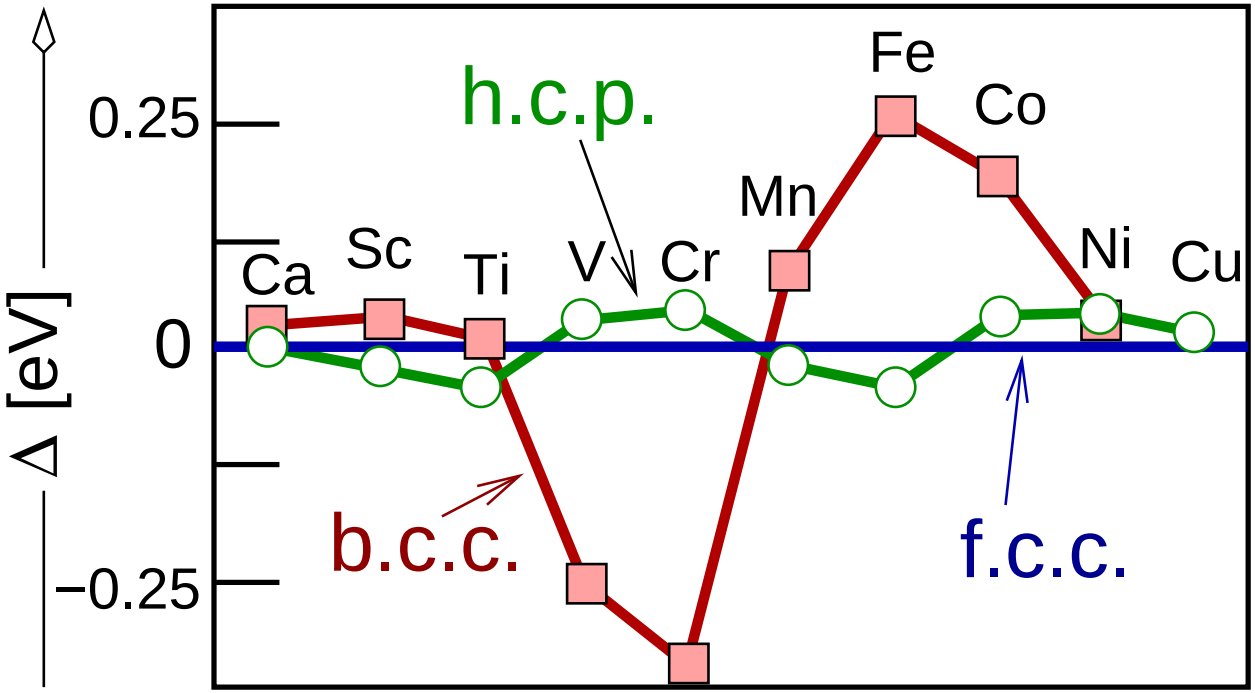
DOS für Metalle der drei Basis-Strukturen

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
Beispiel	Na	Al	Mg
Fermi-Fläche			
		gelb/violett 2./3. Band	
DOS			

(FP-LAPW, PBE-GGA, Programm Wien2k, 50000 k-Punkte)

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Berechnete Gesamtenergien der Metallpackungen



(! die Kristallstrukturen der magnetischen Elemente Fe und Co werden hier nicht korrekt vorausgesagt!)

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

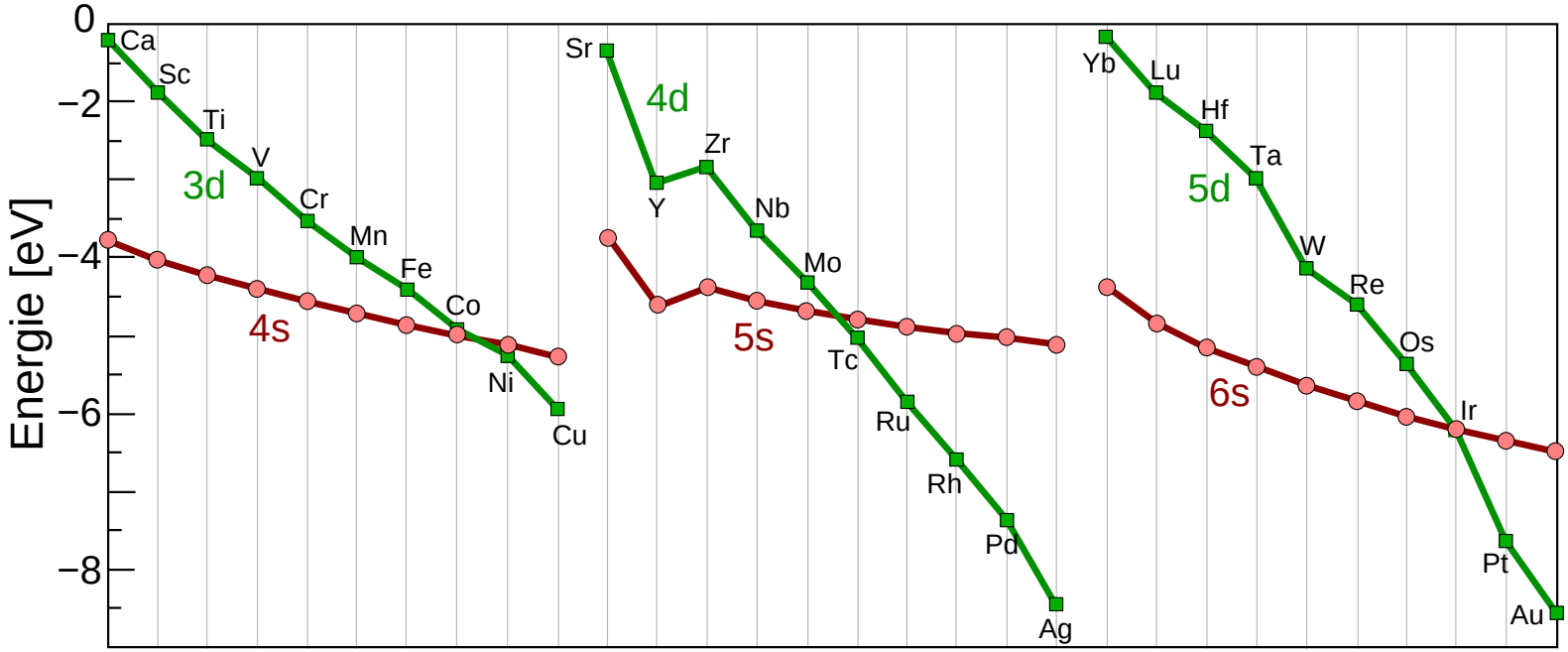
1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

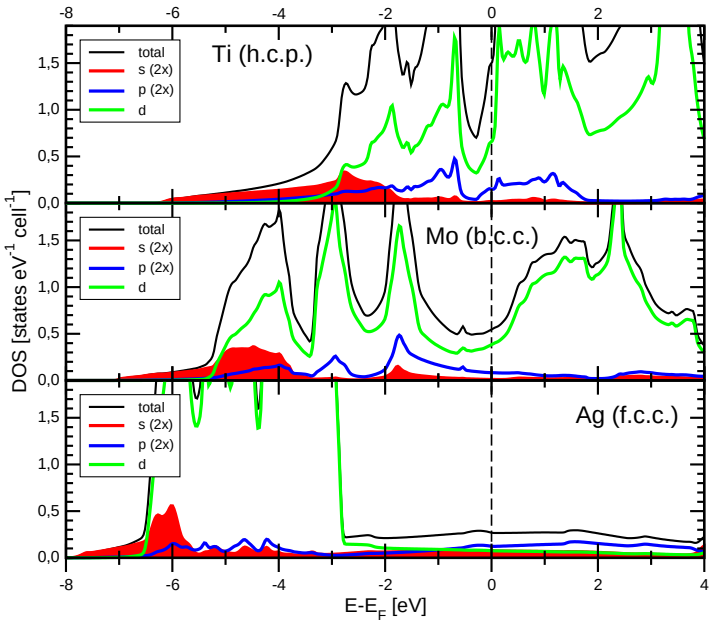
E-Lage der n s und der n-1 d-Zustände in freien Atomen



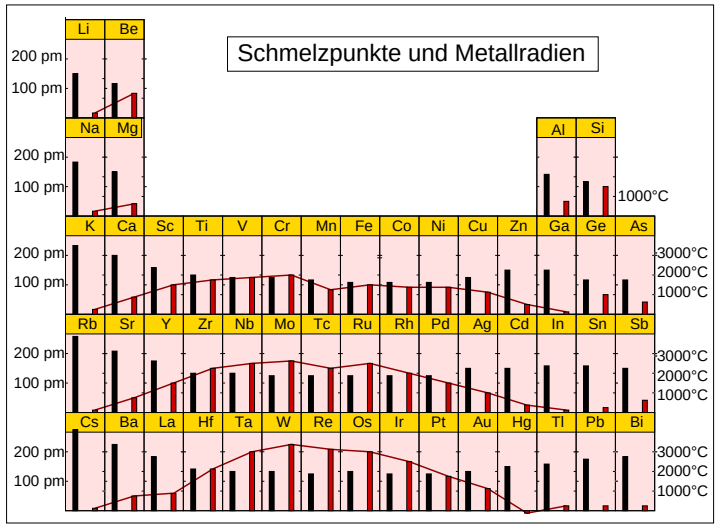
- für freie (!) Atome, berechnet:
  - n d-Niveaus fallen mit Z (und kreuzen n+1 s-Zustände)
  - ΔE_{s-d}: -3 bis $+4$ eV
- in metallischen Feststoffen, berechnet:
  - für metallische Radien und chemische Bindung relevanter
  - $\mapsto$ starke Unterschiede in Dispersion δE (und Lage!) der d-Niveaus
  - δE: 4 bis 10 eV
  - starke Variation der d-e^--Beteiligung an der Bindung $\Downarrow$

berechnete DOS typischer *d*-Metalle

- frühe *d*-Metalle (z.B. Ti, h.c.p.)
  - geringe Anteile Ti-*d*-artiger Bändern unter E_F
  - bereits deutlich bindenden Wechselwirkungen (Pseudo-Gap)
  - v.e.-Zahl = Gruppen-Nummer
  - mit Z ...
    - ... fallende Radien
    - ... steigende Schmelzpunkte (Sc: 1541 °C, Ti: 1668 °C)
- mittlere *d*-Metalle (z.B. Mo, b.c.c.)
  - *d*-Bänder sehr hoher Dispersion
  - stark bindende *d*-*d*-WWW
  - hohe Gitterenergien, kleine Radien
  - hohe Schmelzpunkte (Cr: 1907 °C)
  - v.e.-Zahl = 6 (ideal s^1d^5)
  - Mo: *s*-*p*-*d*-Mischung
- späte *d*-Metalle (z.B. Ag, f.c.c.)
  - *d*-Bänder mit kleiner Dispersion, vollständig unter E_F
  - keine *d*-*d* bindenden WW
  - mit Z ...
    - ... steigende Radien
    - ... fallende Schmelzpunkte (Cu: 1085 °C, Zn: 419.5 °C)

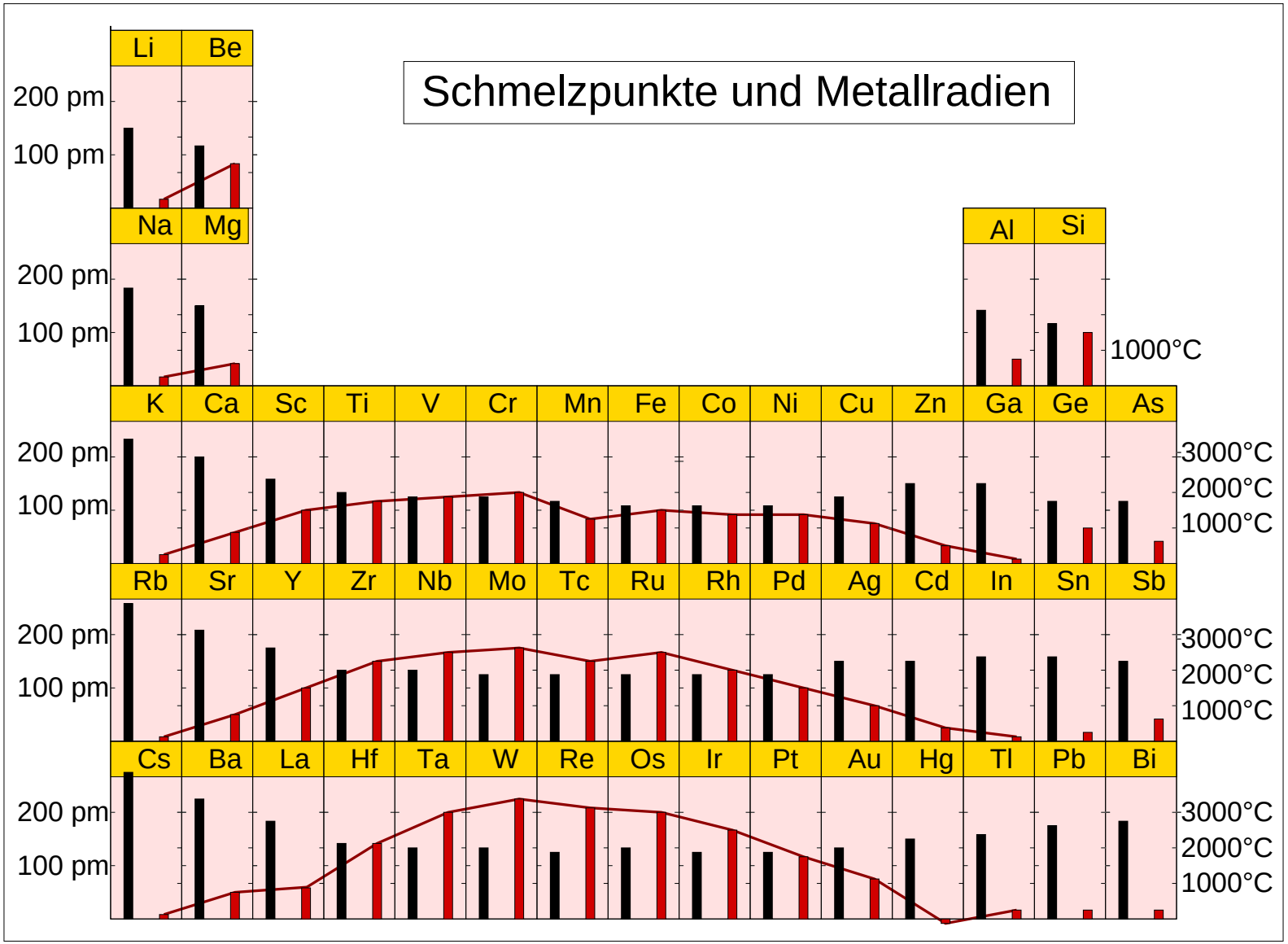


berechnete p/t-DOS von Ti, Mo und Ag



Metall-Radien und Schmelzpunkte

Metall-Radien und Schmelzpunkte



Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung ↔ Struktur ↔ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

Bandstrukturen von Metallen $\mapsto$ Parameter für physikalische Eigenschaften

1. Bandstruktur
   - breite Bänder hoher Dispersion
   - große Bandsteigungen
   - Bänder kreuzen E_F
2. Zahl der 'freien' VB-Elektronen (N)
   - alle Elektronen des Valenzbands (Na: 1 v.e./Atom, Al: 3 v.e./Atom etc.)
   - mit N steigende Gitterenergien
3. tDOS am Fermi-Niveau (DOS(E_F))
   - hohe tDOS bei E_F
   - auch oberhalb E_F weitere unbesetzte Zustände durch:
     - teilbesetzte Bänder (Na, Li, K usw.)
     - überlappende Bänder (z.B. Be, Ca, die meisten TM usw.)
   - viele physikalische Eigenschaften direkt abhängig von DOS(E_F)
4. Fermi-Fläche
   - $\approx$ Kugel
   - bestimmt: Strukturwechsel, Leitfähigkeit, Supraleiter (Fermi-Surface-Nesting)
5. Absolutwert von E_F (E_F)
   - bestimmt viele thermodynamische Eigenschaften (= 'chemisches Potential')

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Absolutwerte für E_F und abgeleitete Größen

- aus Absolutwert von E_F abgeleitete Größen:
  - FERMI-Geschwindigkeit v_F nach $\boxed{E_F = \frac{1}{2}mv_F^2}$ (1)
  - 'virtuelle' FERMI-Temperatur T_F nach $\boxed{E_F = k_B T_F}$ (2)
    mit $k_B = \frac{R}{L} = 1.4 \cdot 10^{-23}$ J/K
- typische Werte dieser Größen in Metallen:

Metall	e^--Konzentration [cm^{-3}]	k_F [m^{-1}]	FERMI-Geschwindigkeit [cms^{-1}]	E_F [eV]	T_F [K]
Na	$2.65 \cdot 10^{22}$	$0.92 \cdot 10^{10}$	1.07	3.23	$3.75 \cdot 10^4$
Ca	$4.60 \cdot 10^{22}$	$1.11 \cdot 10^{10}$	1.28	4.68	$5.43 \cdot 10^4$
Cu	$8.45 \cdot 10^{22}$	$1.36 \cdot 10^{10}$	1.57	7.00	$8.12 \cdot 10^4$
Al	$18.06 \cdot 10^{22}$	$1.75 \cdot 10^{10}$	2.02	11.63	$13.49 \cdot 10^4$
Sn	$14.48 \cdot 10^{22}$	$1.62 \cdot 10^{10}$	1.88	10.03	$11.64 \cdot 10^4$

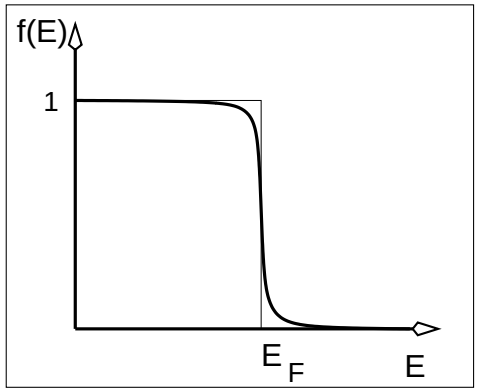
Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Einfluss der Temperatur

- e^- (= Fermionen) $\mapsto$ folgen Fermi-Dirac-Statistik*
- mit der Verteilungsfunktion:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}}$$

  - $f(E)$: Wahrscheinlichkeit, dass Niveau der Energie E (bei Temperatur T) besetzt ist



- da: $E_F \approx 10$ eV und $k_B T$ bei Raumtemperatur ≈ 0.025 eV
- $\mapsto$ nur e^- nahe E_F können angeregt werden
- tieferliegende Zustände ohne Bedeutung für thermodynamische Eigenschaften
- Fermi-Fläche wichtig für viele Eigenschaften
  - grundsätzlich (bei Halbleitern): Bandlücken < 0.03 eV bei RT irrelevant

* dagegen Boltzmann: $\frac{N_1}{N_0} \propto e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

DOS bei $T \neq 0$ K (qualitativ)

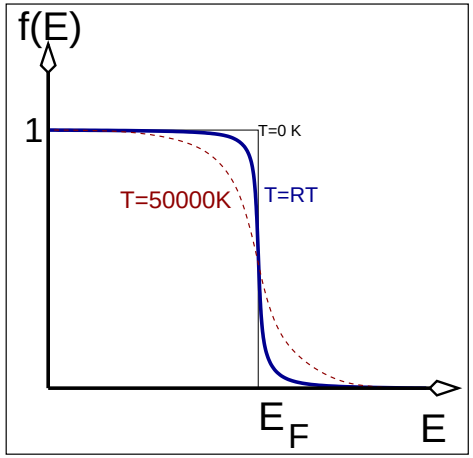
- bei T-Erhöhung $\mapsto$ nur wenige e^- im Bereich von $k_B T$ um E_F anregbar
  - N = Zahl der e^- bei $E_F = k_B T_F$
  - N_{na} = Zahl der e^- bei $E_{na} = k_B (T_F - T)$
- für die DOS freier Elektronen (FERMI-Gas) gilt

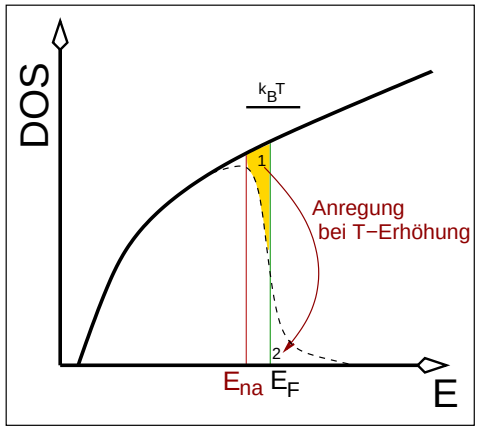
$$\mathrm{DOS}(E_F) = \frac{3N}{2E_F} \qquad (3)$$

- bei ungefähr gleichbleibender DOS bei E_F und $E_{na} \mapsto N \propto E$
- Verhältnis der Zahl angeregter (N_a) zur Gesamtzahl der e^- N bei der Energie E_F:

$$\frac{N_a}{N} = \frac{N - N_{na}}{N} = \frac{T_F - (T_F - T)}{T_F} = \frac{T}{T_F}$$

- also: Anteil angeregter e^- bei T: $\frac{T}{T_F}$





z.B. Al: $E_F = 11.63$ eV $\mapsto T_F = 134\,900$ K $\mapsto$ bei RT nur 0.02 % aller e^- angeregt

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
  - ① PolarisationsEigenschaften
    - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
    - Magnetische Eigenschaften
    - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
  - ② Transporteigenschaften
    - Wärmeleitfähigkeit
    - Elektronische Leitfähigkeit

Klassifizierung physikalischer Eigenschaften

Ursache: Änderung äußerer Parameter/Feldgröße (Zustandsvariable[1]) ....

① Polarisations-Eigenschaften

- statischer Response, Gleichgewicht
- ∞-hoher Transport-Widerstand
- $\mapsto$ Änderung in einer Mengen/Zustandsgröße[2] (Wirkung)
- Beispiele:

direkt: $\vec{B}$-Feld ? Änderung der Magnetisierung $\vec{M}$? $\mapsto$ Magnetismus

indirekt: T-Änderung ? Änderung der Magnetisierung $\vec{M}$? $\mapsto$ pyromagnetischer Effekt

② Transport-Effekte

- dynamischer Response, Abweichung vom Gleichgewicht
- kein/geringer Transport-Widerstand
- $\mapsto$ Fluß von Teilchen, Ladungsträgern, ... usw. (Wirkung)
- Beispiele:

direkt: $\vec{E}$-Feld ? Ladungstransport ? $\mapsto$ Elektrodynamik

indirekt: $\vec{E}$-Feld ? Wärmeleitung ? $\mapsto$ Peltier-Effekt

[1] Zustandsvariable: T, p, n, Magnetfeld $\vec{H}$, elektrische Feld $\vec{E}$, ...; [2] Zustandsgrößen: V, ρ, innere Energie U, Enthalpie H, S, F, dielektrische Polarisation $\vec{P}$, Magnetisierung $\vec{M}$, ...

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

① Polarisations-Eigenschaften: Prinzip

- statischer Response, hoher Transportwiderstand
- Änderung der Zustandsvariablen (Feldgröße X) $\mapsto$
- Änderung der Zustandsgröße/Materialeigenschaft (Mengengröße Y)
- allgemein:

$$\chi^{YX} = \frac{\delta Y}{\delta X} \text{ bzw. } \delta Y = \chi^{YX} \delta X$$

- Proportionalitäts'konstante' $\chi^{X,Y}$ (Suszeptibilität)
  - Material'konstante' für X/Y
    bei linearem Zusammenhang (erfüllt bei kleiner, langsamer Änderung)
    z.B. Mechanik: Spannung $\leftrightarrow$ Dehnung: HOOK'sches Gesetz
  - je nach X/Y $\mapsto$ unterschiedliche Namen
  - X/Y richtungsabhängig (Vektoren, Tensoren) $\mapsto$ χ Tensoren höherer Stufe
- $\chi^{X,Y}$ häufig nicht 'konstant'
  - abhängig von Vorbehandlung des Materials (Hysterese) $\mapsto$ ferroische Eigenschaften
  - frequenzabhängig (komplexe Grössen), $\mapsto$ optische Eigenschaften, Elektronik

[1] Zustandsvariable: T, p, n, Magnetfeld $\vec{H}$, elektrische Feld $\vec{E}$, ...; [2] Zustandsgrößen: V, ρ, innere Energie U, Enthalpie H, S, F, dielektrische Polarisation $\vec{P}$, Magnetisierung $\vec{M}$, ...

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Übersicht: Polarisations-Eigenschaften[1]

.	Feldgröße X			
Mengen größe $Y \Downarrow$	Temperatur T [K]	elektrisches Feld E_i [V/m]	Magnetfeld H_i [Vs/m^2]	mechanische Spannung $\sigma_{i,j}$ [N/m^2]
Entropie S [J/m^{2}s]	Wärmekapazität $\chi^{ST} = c_p = \frac{\delta S}{\delta T} T$	elektrokalorischer Effekt $\chi_i^{SE} = \frac{\delta S}{\delta E}$	magnetokalorischer Effekt $\chi_i^{SH} = \frac{\delta S}{\delta H}$	 $\chi_{i,j}^{S\sigma} = \frac{\delta S}{\delta \sigma}$
elektrische Polarisation P_k [As/m^2]	pyroelektrischer Effekt $\chi_k^{PT} = \frac{\delta P}{\delta T}$	elektrische Suszeptibilität $\chi_{i,k}^{PE} = \frac{\delta P}{\delta E}$	magnetoelektrischer Effekt $\chi_{i,k}^{PH} = \frac{\delta P}{\delta H}$	piezoelektrischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{P\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezoelektrische Moduln
Magnetisierung M_k [A/m]	pyromagnetischer Effekt $\chi_k^{MT} = \frac{\delta M}{\delta T}$	elektromagnetischer Effekt $\chi_{i,k}^{ME} = \frac{\delta M}{\delta E}$	magnetische Suszeptibilität $\chi_{i,k}^{MH} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta M}{\delta H}$	piezomagnetischer Effekt $\chi_{i,j,k}^{M\sigma} = \frac{\delta P}{\delta \sigma}$ piezomagnetische Moduln
mechanische Deformation $\epsilon_{k,l}$	thermische Ausdehnung	reziproker piezoelektrischer Effekt (Elektrostriktion)	reziproker piezomagnetischer Effekt	Spannungs-Dehnungs-Verhalten
	$\chi_{k,l}^{\epsilon T} = \alpha_{k,l} = \frac{\delta \epsilon}{\delta T}$ thermischer Verzerrungstensor	$\chi_{i,k,l}^{\epsilon E} = \frac{\delta \epsilon}{\delta E}$ piezoelektrische Moduln	$\chi_{i,k,l}^{\epsilon H} = \frac{\chi}{\mu} = \frac{\delta \epsilon}{\delta H}$ piezomagnetische Moduln	$\chi_{i,j,k,l}^{\epsilon \sigma} = \frac{\delta \epsilon}{\delta \sigma}$ Elastizitäts-/ YOUNG-Moduln

[1] thermodynamische Klassifizierung phänomenologischer Material'konstanten'

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Zusammenfassung Tabelle

Diagonalelemente:

- direkte Eigenschaftsänderungen
- Linearität $\mapsto$ einfacher 'Normalfall' der Physik

Nebendiagonalen:

- zunächst 'unerwartete' Sekundäreffekte
- für Anwendungen interessant
- Umwandlung von Energien
  - pyroelektrischer Effekt: Wärme $\Rightarrow$ elektrische Spannung
  - piezoelektrischer Effekt: E-Feld $\Rightarrow$ mechanische Deformation

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

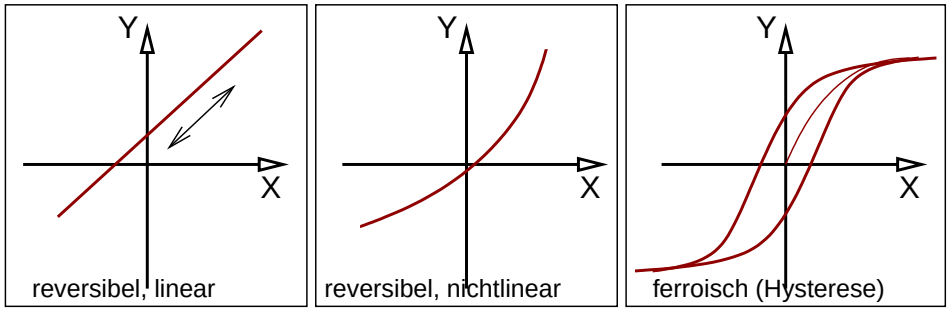
Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

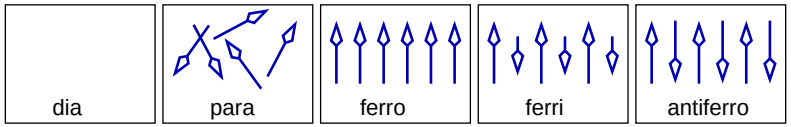
Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Abweichungen von der Linearität ↦ Ferroische Eigenschaften



- praktisch interessant vor allem für Hauptdiagonale (direkte Effekte)
- nur für Spalten 2-4 (beide Größen richtungsabhängig)



- jeweils für elektrische, magnetische und mechanische Felder
  - dia: keine Polarisation möglich (M: diamagnetische Stoffe wie NaCl)
  - para: Polarisation möglich, aber nicht vorhanden
    - ...-elektrisch: alle Dipole statistisch verteilt
    - ...-magnetisch: alle Spins (Ionen) statistisch verteilt
    - Hochtemperaturform-Formen ($> T_{C,N}$) aller weiteren Ausrichtungen ↓
  - ferro: Polarisation vorhanden, umkehrbar, mit Hysterese
  - antiferro: durch Kopplung der Polarisationen gegensinnige Ausrichtung
    - keine resultierende Gesamtpolarisation, keine Hysterese
  - ferri: gegensinnige Ausrichtung, aber unterschiedlich große Polarisation

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

Spezifische Wärme c_v der e^- in Metallen (c_e)

- c_v viel geringer als erwartet, da nicht alle e^- anregbar/beitragen (Dulong-Petit Regel: $c_{\text{mol}} = 24.9\ \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ auch für e^-, unabhängig von T)
- jedes der anregbaren $N\frac{T}{T_F}$ Elektronen $\mapsto$ thermische Energie $k_B T$

$$U \approx N\frac{T}{T_F}k_B T$$

- damit für die Wärmekapazität

$$c_e = \frac{\delta U}{\delta T} \approx N k_B \frac{T}{T_F}$$

- !! nur der Bruchteil $\frac{T}{T_F}$ aller e^- trägt zur spezifischen Wärme bei
- oder wegen $\text{DOS}(E_F) \propto \frac{N}{E_F} \propto \frac{N}{T_F}$ (3) mit $\text{DOS}(E_F)$ formuliert:

$$c_e \propto \text{DOS}(E_F)T$$

- exakte Ableitung (länglich) ergibt für freies Elektronengas:

$$c_e = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \qquad (4)$$

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Spezifische Wärme: Experimentelles

- praktisch messbare* Materialkonstante: SOMMERFELD-Parameter γ (aus (4))

$$\gamma = \frac{c_e}{T} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{1}{T_F}$$

- daraus T_F und damit E_F bestimmbar
- für Ideal-Fall 'freies Elektronengas' $\mapsto \gamma_{\text{frei}} \propto m_e$
- für reale Metalle: Ermittlung einer 'effektiven thermischen Masse' m_{th}

$$\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{\text{frei}}} = \frac{m_{\text{th}}}{m_e}$$

- Werte für m_{th}
  - normale Metalle: nur geringe Abweichungen von m_e (in beide Richtungen)
  - 'schwere FERMIonen': γ bis 1000 $\times$ größer
    z.B. $CeAl_3$, UBe_{13}, $CeCu_2Si_2$ (WW mit f-Elektronen)
    hohe DOS (z.B. durch f-Bänder bei E_F)

* T-Abhängigkeit von c bei kleinem T; Achsenabschnitt der Gerade $\frac{c}{T}$ – T^2; $c = c_e + c_{\text{Gitter}} = \gamma T + \delta T^3$

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische Bindung
- Einleitung
- 1D Fall
- 2D Fall
- 3D Fall
- d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

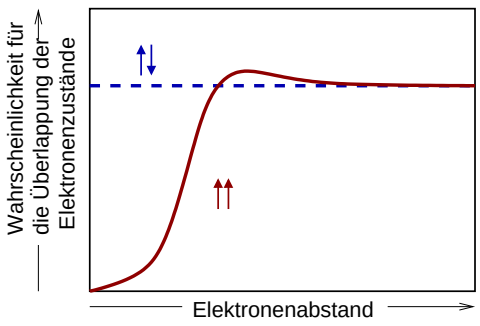
Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① Polarisations-Eigenschaften
- Thermodynamik
- Magnetische Eigenschaften
- Mechanische Eigenschaften
- ② Transport-eigenschaften
- Wärmeleit-fähigkeit
- Elektronische Leitfähigkeit

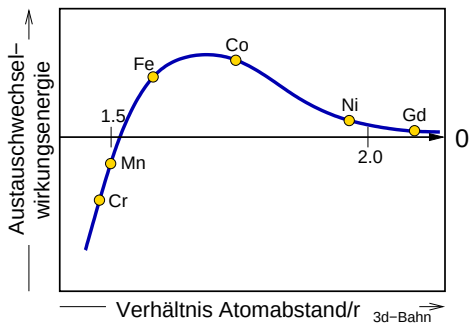
Magnetische Eigenschaften der reinen Metalle

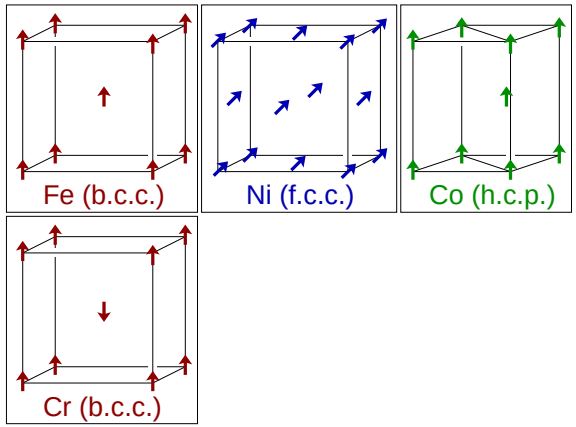
Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

3*d*-Metalle

- Fe, Co, Ni ↦ ferromagnetisch, unterschiedliche Spinstruktur ⇒
- Cr, Mn ↦ bei niedrigen Temperaturen antiferromagnetisch
- übrige 3*d*-Metalle ↦ PAULI-Paramagnete (kein kollektiver Magnetismus)
- vereinfachte Begründung:
  - Austauschwechselwirkung abhängig vom e^--Abstand[1]
  - Cr, Mn: kleine Atomabstände ↦ ↑↓
  - Fe, Co, Ni: größere Abstände ↦ ↑↑







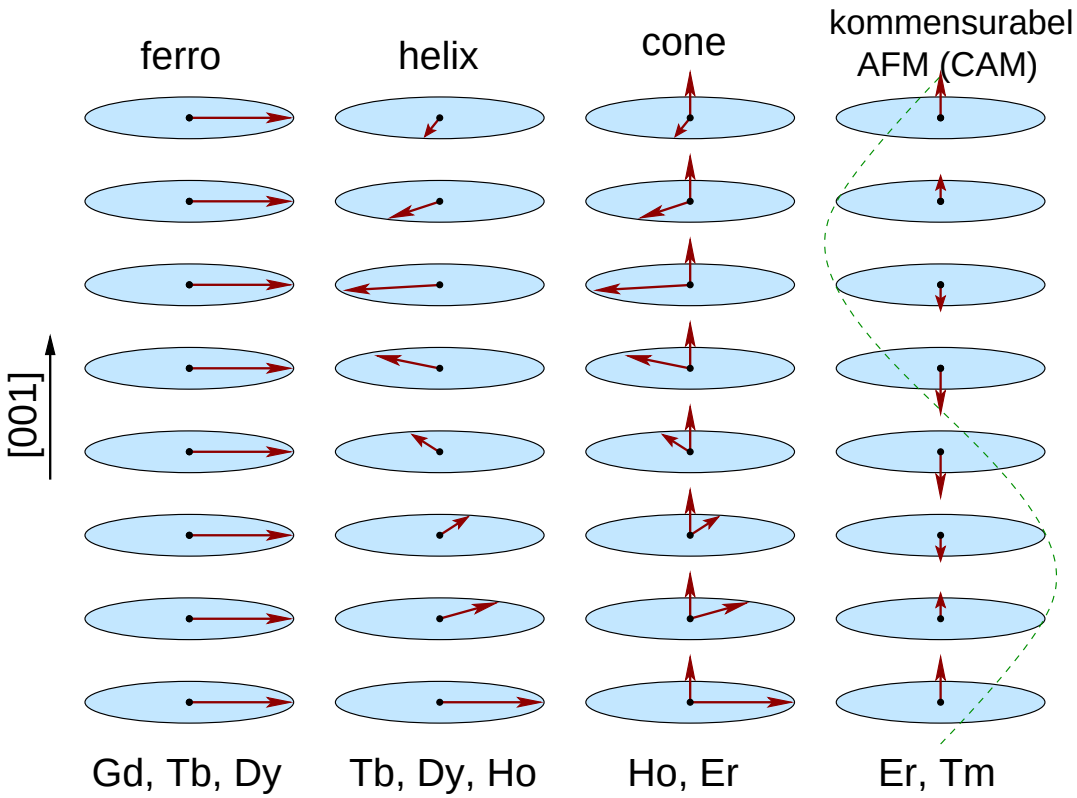
Element/ Verb.	Struktur	$T_{C/N}$ [K]	FM	AFM
Fe	b.c.c.	1043	x	
Ni	f.c.c.	631	x	
Co	h.c.p.	1404	x	
$Nd_2Fe_{14}B$	eigener	583	x	
$SmCo_5$	$CaCu_5$	998	x	
Mn	α-Mn	95		x
Cr	b.c.c.	313		x

[1] bedingt durch e^--Spin $s = \frac{1}{2}$ (PAULI-Prinzip bzw. HUND'sche Regel)

Magnetische Eigenschaften der reinen Metalle (Forts.)

Seltene Erden

- viele ungepaarte Spins $\mapsto$ starker Paramagnetismus
- z.T. T-abhängig Wechsel des Magnetismus
- z.T. sehr komplexe magnetische Strukturen:



s.a. Vorlesung 'Lanthanoide', Kap. Metalle und Legierungen, FR (PDF)

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

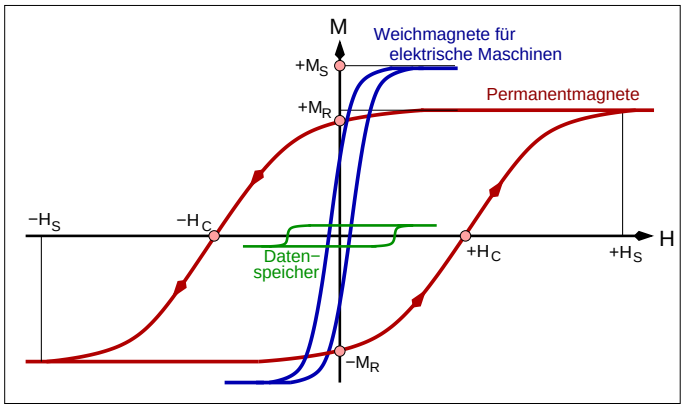
Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

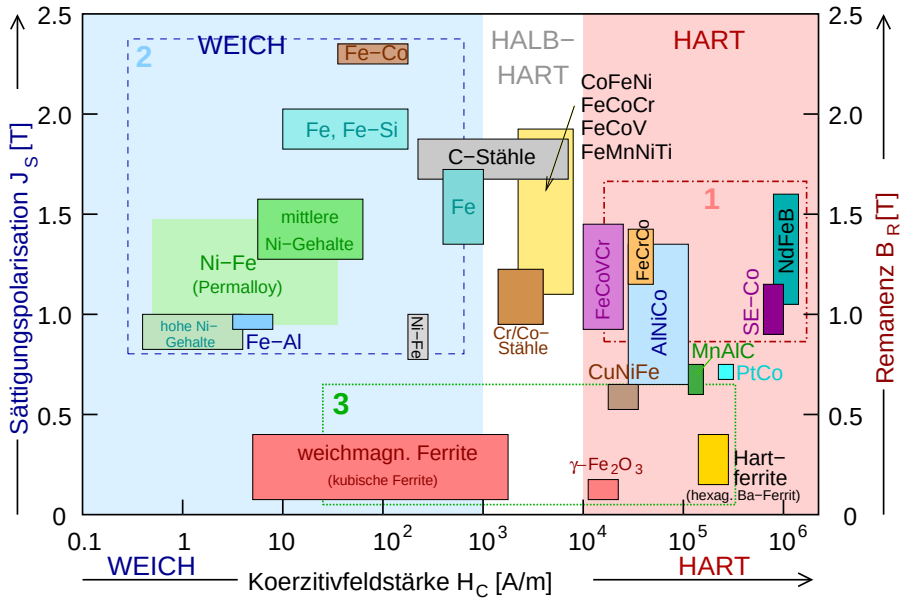
Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Magnetmaterialien: Übersicht und Anwendungen



Anwendung von Magnetmaterialien
(ideale Hysterese-Verläufe)



Übersicht Magnetmaterialien
(nach Anwendungsgebiet)

1. Permanent/Hartmagnete ($SmCo_5$, $Nd_2Fe_{14}B$)
2. Weichmagnete für elektrische Maschinen (Fe, Fe+Ni etc.)
3. Datenspeicher (Co)

s.a. Seminar Magnetmaterialien zum AGP/FR (PDF)

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

Einleitung

Chemische Bindung
- Einleitung
- 1D Fall
- 2D Fall
- 3D Fall
- d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① Polarisations-Eigenschaften
  - Thermodynamik
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften
- ② Transport-eigenschaften
  - Wärmeleit-fähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

Mechanische Eigenschaften

- s. Kapitel 11:
- 'Intermetallische Phasen wichtiger metallischer Werkstoffe'

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

Klassifizierung physikalischer Eigenschaften (Wdh.)

Ursache: Änderung äußerer Parameter/Feldgröße (Zustandsvariable[1]) ....

① Polarisations-Eigenschaften ✔

- statischer Response, Gleichgewicht
- ∞-hoher Transport-Widerstand
- $\mapsto$ Änderung in einer Mengen/Zustandsgröße[2] (Wirkung)
- Beispiele:

direkt: $\vec{B}$-Feld ? Änderung der Magnetisierung $\vec{M}$? $\mapsto$ Magnetismus

indirekt: T-Änderung ? Änderung der Magnetisierung $\vec{M}$? $\mapsto$ pyromagnetischer Effekt

② Transport-Effekte

- dynamischer Response, Abweichung vom Gleichgewicht
- kein/geringer Transport-Widerstand
- $\mapsto$ Fluß von Teilchen, Ladungsträgern, ... usw. (Wirkung)
- Beispiele:

direkt: $\vec{E}$-Feld ? Ladungstransport ? $\mapsto$ Elektrodynamik

indirekt: $\vec{E}$-Feld ? Wärmeleitung ? $\mapsto$ PELTIER-Effekt

[1] Zustandsvariable: T, p, n, Magnetfeld $\vec{H}$, elektrische Feld $\vec{E}$, ...; [2] Zustandsgrößen: V, ρ, innere Energie U, Enthalpie H, S, F, dielektrische Polarisation $\vec{P}$, Magnetisierung $\vec{M}$, ...

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Übersicht wichtiger Transport-Effekte

.	Gradient ∇X			
Fluß $\Downarrow$ J_Y	∇T [K/m]	∇p [kg/m^{2}s^2]	∇N_v [m^{-4}]	∇U, $\vec{E}$ [V/m]
Wärme $\dot{Q}$ [J/m^{2}s]	Wärmeleitung $\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dx}$	mechanokalorischer Effekt	Diffusionswärme	Peltier-Efffekt bzw. 2. Benedicks-Effekt
Masse $\dot{m}$ [kg/m^{2}s]	thermomechanischer Effekt	Massetransport $\frac{dm}{dt} = \frac{\text{konst.}}{\eta} \frac{dp}{dx}$ (Viskosität) Hagen-Poiseuille'sches Gesetz	Diffusionsdruck	
Teilchenzahl $\dot{N}$ [m^{-2}s^{-1}]	Thermodiffusion	Druckdiffusion	Diffusion $\frac{dN}{dt} = -D A \frac{dN}{dx}$ (Diffusionskoeffizient) 1. Fick'sches Gesetz	Elektrophorese
Ladung $\dot{q}$ [A/m^2]	Seebeck- bzw. 1. Benedicks-Effekt		Strömungsstrom	Elektrizitätsleitung $\frac{dq}{dt} = -\sigma A \frac{dU}{dx}$ (elektrische Leitfähigkeit) Ohm'sches Gesetz

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleitfähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

Wärmeleitfähigkeit (Elektronenanteil κ_e)

- Wärmeleitung (Wärmestromdichte $\mathbf{j}_Q$ in $[\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^2} = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{sm}^2}]$)

$$\mathbf{j}_Q = -\kappa \mathbf{grad} T \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = -\kappa A \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$$

- aus kinetischer Gastheorie (PC-I) für den Elektronenanteil

$$\kappa_e = \frac{1}{3} c_e v l \qquad (5)$$

  - l: mittlere freie Weglänge (z.B. für reines Cu: 300 K: 30 nm; 4K: 3 mm)
  - $v = v_F = \frac{l}{\tau}$: Fermi-Geschwindigkeit

- Einsetzen von (4) in (5):

$$\kappa_e = \frac{1}{3} \underbrace{\frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}}_{=c_e} v_F l$$

- mit $E_F = k_B T_F$ folgt

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{6} \frac{N k_B^2 T}{E_F} v_F l$$

- mit $E_F = \frac{1}{2} m_e v_F^2$ ergibt sich dann

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{N k_B^2 T}{m_e v_F^2} v_F l = \frac{\pi^2}{3} \frac{N k_B^2 T}{m_e v_F} l \qquad (6)$$

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Wärmeleitfähigkeit κ_e (und Relation zu κ_{Gitter})

- aus (6) folgt mit $l = v_F \tau$ (τ: Stosszeit) für den elektronischen Anteil an der Wärmeleitfähigkeit von Metallen:

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{N k_B^2 T}{m_e} \tau \qquad (7)$$

- !! alle N e^- tragen zu κ_e bei !!
- oder wegen $\text{DOS}(E_F) \propto \frac{N}{E_F} \propto \frac{N}{m_e v_F^2}$ (3) mit der $\text{DOS}(E_F)$ formuliert:

$$\kappa_e \propto \text{DOS}(E_F) v_F^2 \tau T$$

- in reinen Metallen:
  - κ bei gewöhnlichen Temperaturen über Gitterschwingungen limitiert (τ und κ_e groß, κ_{Gitter} entscheidend)
- in Legierungen:
  - kleinere mittlere freie Weglänge
  - e^-- und Gitter-Anteil etwa vergleichbar (s. Thermoelektrika)

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Werte für die Wärmeleitfähigkeit κ

	κ [W/mK]	linearer therm. Ausdehnungs-koeffizient [$K^{-1}10^{-6}$]
W	178	4.5
Cu	398	16.5
Ag	428	19
Al	247	23.6
Konstantan*	22	
C (Diamant)	3320	
Ge	58.66	5.75
Glas	2	0.5

* 40 % Ni, 60 % Cu

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

1 Einleitung

2 Chemische Bindung in reinen Metallen: NFE-Ansatz
- Einleitung
- 1-dimensionaler Fall: Erinnerung an PC-I/II
- 2-dimensionaler Fall
- 3-dimensionaler Fall: reale Metalle
- Spezialfall d-Block-Metalle

3 Chemische Bindung $\leftrightarrow$ Struktur $\leftrightarrow$ Physikalische Eigenschaften

4 Physikalische Eigenschaften
- Klassifizierung
- ① PolarisationsEigenschaften
  - Thermodynamik, spezifische Wärme c_e
  - Magnetische Eigenschaften
  - Mechanische Eigenschaften (s. Kapitel 11)
- ② Transporteigenschaften
  - Wärmeleitfähigkeit
  - Elektronische Leitfähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit σ

- elektrische Leitfähigkeit (Ohm'sches Gesetz)

$$\mathbf{j}_q = -\sigma \mathbf{grad} U \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = -\sigma A \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}$$

- mit

$$\sigma = Ne\mu$$

- und der Beweglichkeit $\mu = \frac{e\tau}{m_e}$ Ableitung

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m_e} \qquad (8)$$

- ! alle Valenzelektronen N tragen zur Leitfähigkeit bei
- ! T-Abhängigkeit wird durch $\tau(T)$ (Stosszeit) bestimmt
- typische Werte für freie Weglängen l (hochreine Cu-Einkristalle):
  - 300 K: 30 nm
  - 4 K: 3 mm
- mit FERMI-Geschwindigkeiten v_F von (Cu bei 4 K) 1.56 10^6 m/s
- ergeben sich Stosszeiten τ von
  - 300 K: 10^{-15} s (Stöße der e^- mit Phononen)
  - 4 K: 10^{-9} s (Stöße mit Fremdatomen und Gitterfehlern)
- erklärt T-Abhängigkeit von σ bei Metallen (σ steigt beim Abkühlen)

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

... zur Beweglichkeit μ der Leitungselektronen

- e^- bewegen sich thermisch in alle Richtungen bis sie nach einer freien Flugdauer τ durch einen Stoß abgelenkt werden:

$$\tau = \frac{l}{v}$$

- in einem elektrischen Feld E werden sie zusätzlich beschleunigt

$$\dot{v} = -\frac{eE}{m_e}$$

- bis zum nächsten Stoss nach der Zeit τ haben sie dann eine mittlere Driftgeschwindigkeit v_d von

$$v_d = -\frac{eE\tau}{m_e}$$

- da die Beweglichkeit μ als vom E-Feld unabhängige (auf E normierte) Geschwindigkeit v des Ladungstransportes definiert ist

$$\mu = \frac{v}{E}$$

- ist μ vom elektrischen Feld unabhängig:

$$\mu = -\frac{e\tau}{m_e}$$

- $\Leftarrow$

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Elektrische Leitfähigkeiten: einige Werte

	Band-lücke E_g	Ladungsträger-konzentration [e^-/cm^3]	e^--Beweg-lichkeit μ [cm^2/Vs]	spezifische Leitfähigkeit σ [Ω^{-1}m^{-1}]	T_c [K] (SL)	κ [W/mK]
K	0	$1.4 \cdot 10^{22}$		$15.9 \cdot 10^6$		
Na	0	$2.65 \cdot 10^{22}$		$23 \cdot 10^6$		
Cu	0	$9.3 \cdot 10^{22}$		$65 \cdot 10^6$		398
Al	0			$38 \cdot 10^6$		247
Hg	0			$4.4 \cdot 10^6$	4.2	
As	0	$2 \cdot 10^{20}$				
Sb	0	$5.5 \cdot 10^{19}$		2.8		
Bi	0	$2.88 \cdot 10^{17}$		1		
Si	1.17 (i)		1350	$4 \cdot 10^{-4}$		
Ge	0.744 (i)		3600	$2.2 \cdot 10^{-4}$		
Te	0.33 (d)					

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit

Wiedemann-Franz'sches Gesetz

- für das Verhältnis von thermischer (κ_e, Gl. (7)) und der elektronischer (σ, Gl. (8)) Leitfähigkeit von Metallen folgt

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\frac{\pi^2}{3}\frac{N k_B^2 T}{m_e}\tau}{\frac{N e^2 \tau}{m_e}} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T$$

- Wiedemann-Franz'sches Gesetz

> Das Verhältnis von thermischer zu elektrischer Leitfähigkeit ist direkt proportional zur Temperatur.
> Bei konstanter Temperatur sind Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit proportional zueinander.

2. Reine Metalle II

Einleitung

Chemische Bindung

Einleitung

1D Fall

2D Fall

3D Fall

d-Blockmetalle

Bindung + Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Klassifizierung

① Polarisations-Eigenschaften

Thermodynamik

Magnetische Eigenschaften

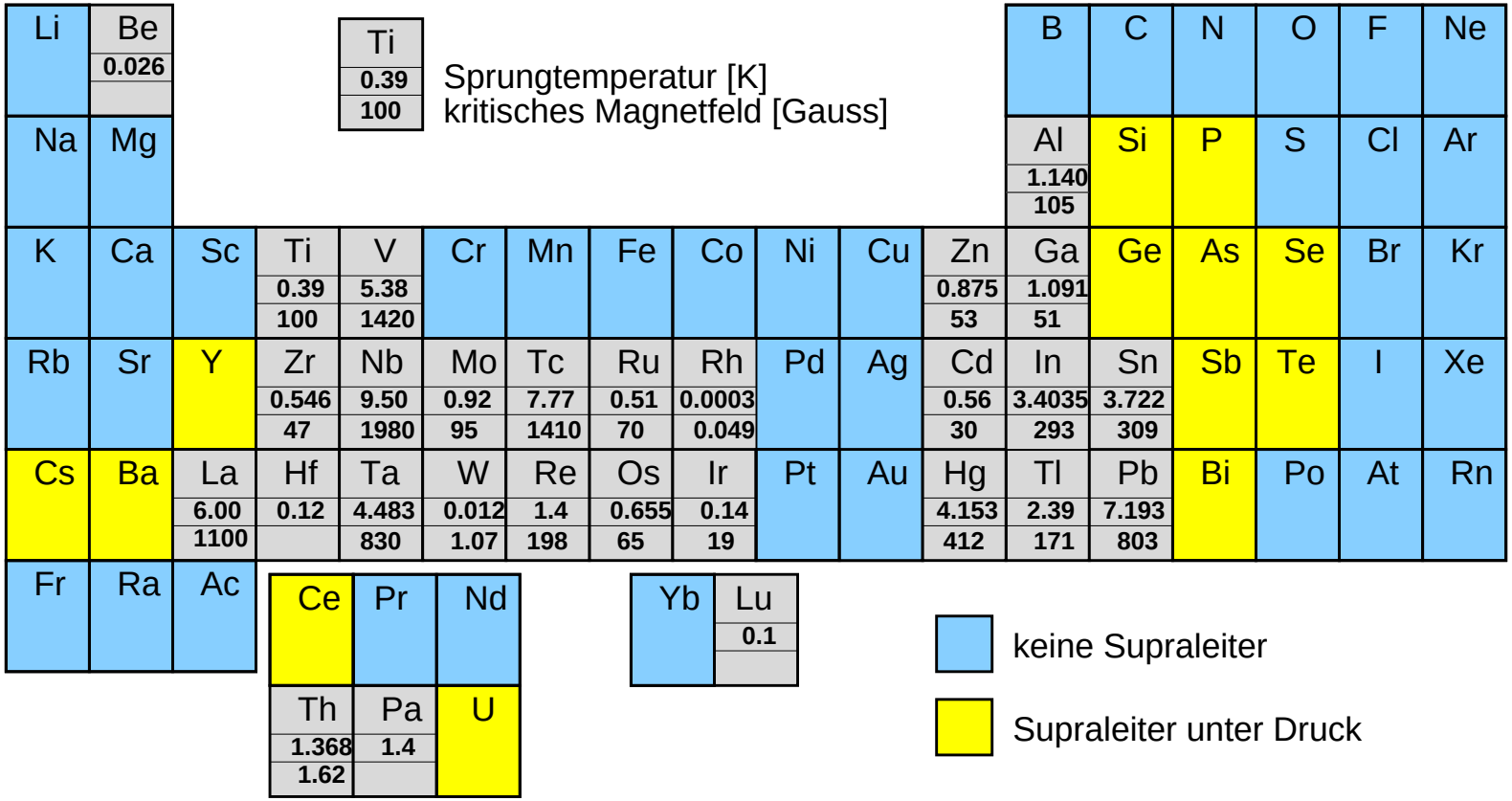
Mechanische Eigenschaften

② Transport-eigenschaften

Wärmeleit-fähigkeit

Elektronische Leitfähigkeit

Supraleitfähigkeit bei metallischen Elementen



Li	Be 0.026											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al 1.140 105	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti 0.39 100	V 5.38 1420	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0.875 53	Ga 1.091 51	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr 0.546 47	Nb 9.50 1980	Mo 0.92 95	Tc 7.77 1410	Ru 0.51 70	Rh 0.0003 0.049	Pd	Ag	Cd 0.56 30	In 3.4035 293	Sn 3.722 309	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La 6.00 1100	Hf 0.12	Ta 4.483 830	W 0.012 1.07	Re 1.4 198	Os 0.655 65	Ir 0.14 19	Pt	Au	Hg 4.153 412	Tl 2.39 171	Pb 7.193 803	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Yb	Lu 0.1										
			Th 1.368 1.62	Pa 1.4	U												

- 1913 bei elementarem Hg entdeckt
- Zweiband-Theorie: Kreuzung flacher und steiler Bänder bei E_F
- 'Fermi-Surface-Nesting'
- Bandstrukturen/Fermiflächen dazu bei Metallen/SL-Legierungen

Einleitung
Chemische Bindung
Einleitung
1D Fall
2D Fall
3D Fall
d-Blockmetalle
Bindung + Eigenschaften
Physikalische Eigenschaften
Klassifizierung
① Polarisations-Eigenschaften
Thermodynamik
Magnetische Eigenschaften
Mechanische Eigenschaften
② Transport-eigenschaften
Wärmeleit-fähigkeit
Elektronische Leitfähigkeit