

22.11.2024

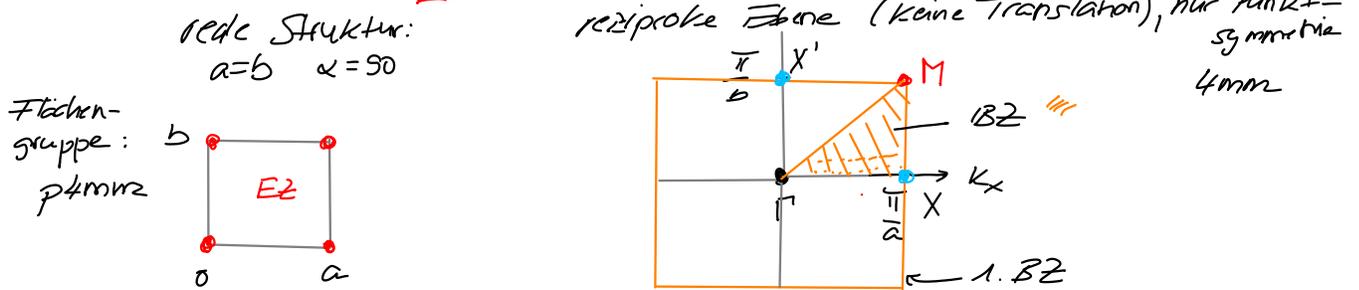
Übung zur 5. Woche

C. Röhr

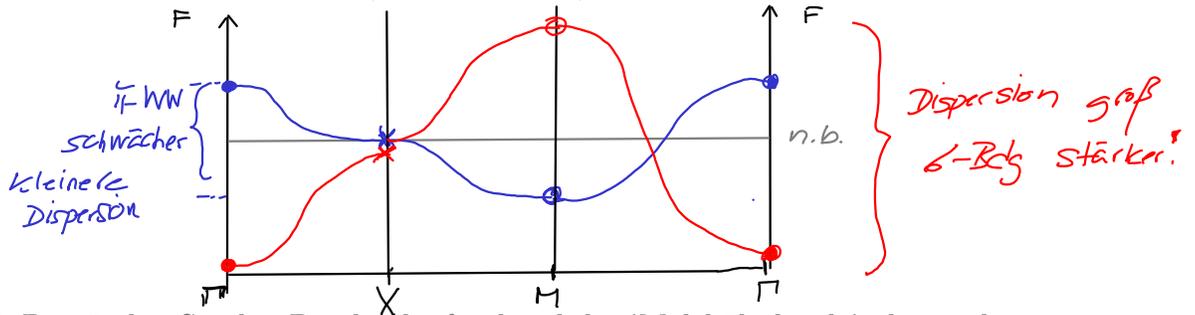
Vorlesung Anorganische Strukturchemie/Festkörperchemie II

1 Das 'Squarium', ein quadratisches Netz aus Atomen, ist ein einfaches zweidimensionales Modellsystem zur Ableitung der LCAO-Beschreibung im Festkörper.

(a) Zeichnen Sie die reale Struktur und die reziproke  $k$ -Ebene mit den speziellen Punkten  $\Gamma$ ,  $X$  und  $M$ .



(b) Skizzieren Sie die Bandstruktur (Pfad  $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow \Gamma$ ) der Bänder, die sich durch Linearkombination der  $d_{xy}$ - und der  $d_{x^2-y^2}$ -Atomorbitale ergeben (s. (c)).



(c) Begründen Sie den Bandverlauf anhand der 'Molekülorbitale', die zu den jeweiligen speziellen Punkten gehören. Welcher Bindungscharakter liegt jeweils vor?

AO	$\Gamma (0,0)$	$X (0, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$	$M (\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a})$
$d_{xy}$	<p>alle WW <math>\pi</math>-bindend</p>	<p><math>\pi + \pi^*</math> gleich häufig</p>	<p>alle WW <math>\pi</math>-bindend</p>
$d_{x^2-y^2}$	<p>alle WW <math>\sigma</math>-bindend</p>	<p><math>\sigma + \sigma^*</math> gleich häufig</p>	<p>alle <math>\sigma^* \Rightarrow</math> antibindend</p>

red

nur  $\sigma$ -WW

$$s^1 p^3 \Rightarrow 4 \text{ v.e.}$$

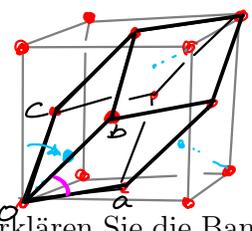
2 Die Abbildung 2.2.5.5. auf der Web-Seite zeigt die Bandstruktur von  $\alpha$ -Sn (Diamantstruktur).

(a) Wie viele Atome befinden sich in der bei der Rechnung berücksichtigten Elementarzelle? *bis  $E_F$  4 Bänder  $\rightarrow 8 e^-$  eingefüllt*

*$\rightarrow 2$  Atome / berechne EZ  $\leftarrow$*

(b) Wie viele Atome befinden sich in der üblichen Zeichnung der kubischen Elementarzelle? Die Relation ist die übrigens gleich der zwischen einer flächenzentrierten (F) und einer primitiven (P) Elementarzelle!

*für F-Zelle:*  
 $4 = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}$   
 $4$   
 $8$



*schwarze EZ, Rhomboeder*  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma$   
 F:  $x, y, z$   
 $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$   
 $x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2} \dots$   
 P:  $x, y, z$

*für P-Zelle:*  
 $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$   
 $1$   
 $2$

(c) Erklären Sie die Bandverläufe, nur ausgehend von  $\Gamma$ -Punkt. Welche Orbitale mit welcher Art/Symmetrie der Wechselwirkung stecken also hinter den Bändern?

*Band Nr.*  
 1: von  $\Gamma$  steigend, s-AO  $\Rightarrow$  s-bindende WW  
 2-4: von  $\Gamma$  fallend, p-AO  $\Rightarrow$  s-bindende WW  
 =  $E_F$   
 5: von  $\Gamma$  steigende p-AO  $\Rightarrow$  s-antib. "

*s. Bandverläufe aus Vorlesung*

(d) In welchen Punkten unterscheiden sich die Bandstrukturen der isotypen Elemente  $\alpha$ -Sn und Silicium (s. Tab. 2.2.5.1 dazu, beachten sie das (i)!).

$\alpha$ -Sn: keine Bandlücke VB+LB berühren sich am  $\Gamma$ -Punkt  
 Si:  $\Delta E = 1.14 \text{ eV}$   
 Ge: " =  $0.77 \text{ eV}$   
 C:  $\Delta E = 5.5 \text{ eV}$

*indirekter HL*  
*direkter HL*

(e) Wie wirken sich diese Unterschiede auf die physikalischen Eigenschaften aus?

*direkte HL  $\Rightarrow$  optische Übergänge QM erlaubt*  
*in " "  $\Rightarrow$  " " " verboten*

*Auswahlregel:  $\Delta k = 0$*

*$\Rightarrow$  für LED + Solarzellen indirekte HL sehr ungünstig*  
*Detektoren*

*keine Impulsänderung bei  $e^-$ -Übergängen*

*s. Abb.*

