

# 1 Kristallstruktur

## A1.1 Bravais-Gitter



Finden Sie für das in Abb. 1.1 abgebildete Honigwabengitter eine geeignete Basis und zeichnen Sie das Bravais-Gitter. Geben Sie die fünf möglichen zweidimensionalen Bravais-Gitter an.

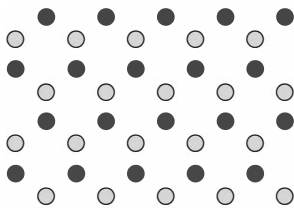


Abb. 1.1: Zweidimensionales Honigwabengitter.

## Lösung

Die Basis des Honigwabengitters besteht aus einem grauen und einem schwarzen Atom (siehe Abb. 1.2(b)). Ein mögliches Bravais-Gitter ist in Abb. 1.2(c) gezeigt. Man beachte, dass nicht jede symmetrische Anordnung von Punkten auch ein Bravais-Gitter ist! Das Bravais-Gitter besitzt eine hexagonale Symmetrie.

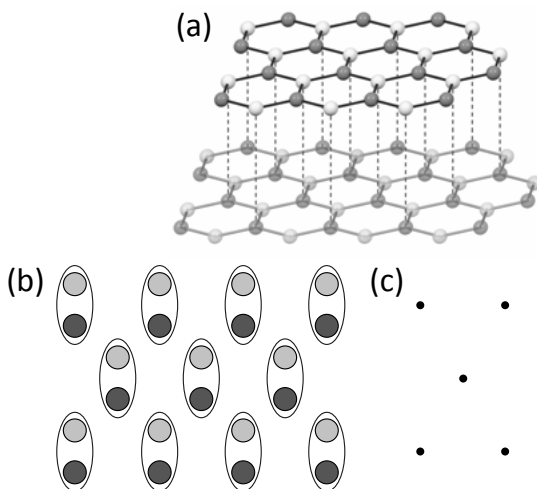
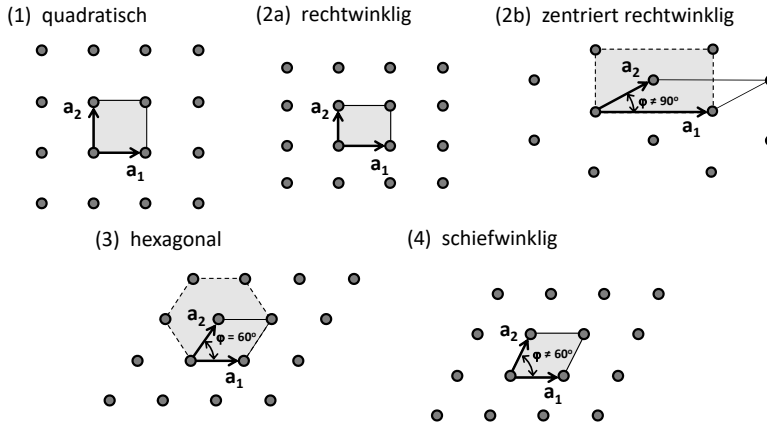


Abb. 1.2: (a) Hexagonale Kristallstruktur von Graphit in Seitenansicht, (b) mögliche Basis für ein zweidimensionales Honigwabengitter und (c) Bravais-Gitter mit hexagonaler Symmetrie.



**Abb. 1.3:** Die fünf möglichen zweidimensionalen Bravais-Gitter: (1) quadratisches Gitter, (2a) rechteckiges Gitter, (2b) zentriert rechteckiges Gitter, (3) hexagonales Gitter, (4) schiefwinkliges Gitter. Diese können in vier Kristallsysteme gruppiert werden. Die Einheitszellen sind grau hinterlegt. Die primitiven Gitterzellen werden von den Basisvektoren  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  aufgespannt und sind durch die durchgezogene Linie markiert. Die konventionellen Zellen sind durch die gestrichelten Linien dargestellt.

Die fünf möglichen zweidimensionalen Bravais-Gitter können in vier verschiedene Kristallsysteme gruppiert werden (siehe Abb. 1.3). Die allgemeine Darstellung der Gittertranslation lautet

$$\mathbf{t}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z} \quad (\text{A1.1.1})$$

$$\cos \varphi = \frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2}{|\mathbf{a}_1| |\mathbf{a}_2|} . \quad (\text{A1.1.2})$$

Damit können wir in zwei Dimensionen die folgenden fünf Fälle unterscheiden:

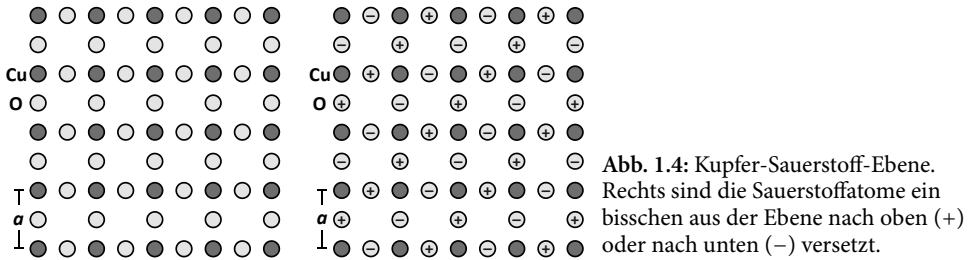
- |      |                                      |                             |  |
|------|--------------------------------------|-----------------------------|--|
| (1)  | $ \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2 $    | $\varphi = \pi/2$           | quadratisches Gitter, Einheitszelle = <i>Quadrat</i>                     |
| (2a) | $ \mathbf{a}_1  \neq  \mathbf{a}_2 $ | $\varphi = \pi/2$           | rechteckiges Gitter, Einheitszelle = <i>Rechteck</i>                     |
| (2b) | $ \mathbf{a}_1  \neq  \mathbf{a}_2 $ | $\varphi \neq \pi/2, \pi/3$ | zentriert rechteckiges Gitter  |
| (3)  | $ \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2 $    | $\varphi = \pi/3$           | hexagonales Gitter, Einheitszelle = <i>Raute</i> ( $60^\circ$ )          |
| (4)  | $ \mathbf{a}_1  \neq  \mathbf{a}_2 $ | $\varphi \neq \pi/2$        | schiefwinkliges Gitter, Einheitszelle = <i>Raute</i> ( $\neq 60^\circ$ ) |



## A1.2 Kupfer-Sauerstoff-Ebenen

Alle Kupferoxid-basierten Hochtemperatur-Supraleiter besitzen in ihrer Kristallstruktur als zentrale Bausteine Kupfer-Sauerstoff-Ebenen. Die dunklen Atome in der Zeichnung (linkes Bild) sind die Kupferatome, während die hellen die Sauerstoffatome darstellen. Der Gitterabstand der Kupferatome sei  $a$ . Der Einfachheit halber betrachten wir das Problem nur im zweidimensionalen Fall.

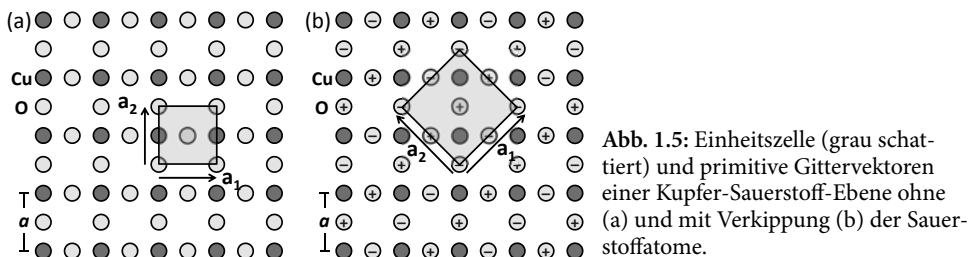
- (a) Welche Rotationssymmetrie liegt vor (Abb. 1.4, links)? Skizzieren Sie das Bravais-Gitter, geben Sie ein Paar primitiver Gittervektoren an und bestimmen Sie die Einheitszelle samt Basis.



- (b) In  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sind die Kupfer-Sauerstoff-Ebenen (Abb. 1.4, links) nicht wirklich eben. Die Sauerstoffatome sind ein bisschen aus der Ebene nach oben (+) oder nach unten (–) versetzt (Abb. 1.4, rechts). Geben Sie wie in (a) die Rotationssymmetrie, die primitive Zelle und das Bravais-Gitter an. Kann man die Gitterkonstante  $a$  beibehalten?

### Lösung

- (a) Die Einheitszelle wird durch das grau schattierte Quadrat beschrieben und die Basis besteht aus einem Kupferatom mit zwei Sauerstoffatomen [siehe Abb. 1.5(a)]. Als primitive Gittervektoren nehmen wir die Seiten der Einheitszelle. Die Rotationssymmetrie ist vierzählig.
- (b) Wir entnehmen die Lösung der Zeichnung in Abb. 1.5(b). Die Einheitszelle wird durch das gegenüber (a) um  $45^\circ$  gedrehte Quadrat beschrieben. Der neue Gitterabstand beträgt nun  $\sqrt{2}a$ . Die primitive Zelle enthält vier Sauerstoffatome. Die Rotationssymmetrie ist jetzt nur noch zweizählig, da je zwei Sauerstoffatome nach oben und unten verkippt sind und deshalb eine  $90^\circ$ -Drehung keine zulässige Symmetrieeoperation mehr ist. Die Versetzung der Sauerstoffatome aus der Ebene nach oben oder nach unten wird durch eine Verkipfung der Sauerstoffoktaeder verursacht, die in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  die Cu-Atome umgeben. Verursacht wird diese Verkipfung durch eine Fehlanpassung der Cu-O-Bindungslänge in der  $\text{CuO}_2$ -Ebene und der La-O-Bindungslänge in der darüberliegenden La-O-Ebene. Da die Cu-O-Bindungslänge etwas zu groß ist, entsteht in der  $\text{CuO}_2$ -Ebene ein „Ziehharmonika-Effekt“, der in einer endlichen Welligkeit der  $\text{CuO}_2$ -Ebene resultiert. Da die Verkipfung nur entlang von  $\mathbf{a}_2$ , nicht aber entlang von  $\mathbf{a}_1$  erfolgt, ist  $|\mathbf{a}_2| < |\mathbf{a}_1|$ . Das heißt, es liegt im dreidimensionalen Raum eine orthorhombische Verzerrung vor.





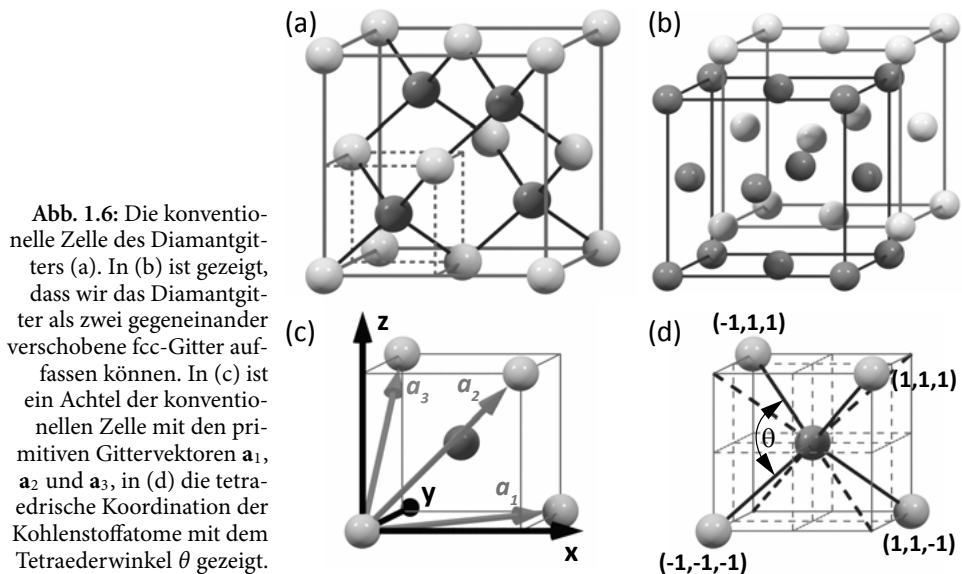
### A1.3 Das Diamantgitter

Das Bravais-Gitter von Diamant ist kubisch flächenzentriert. Die Basis besteht aus zwei Kohlenstoffatomen bei den Atompositionen  $(0,0,0)$  und  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

- Geben Sie einen Satz primitiver Translationsvektoren an.
- Wie viele Atome befinden sich in der konventionellen kubischen Einheitszelle?
- Wie groß ist die Koordinationszahl?

### Lösung

Das Diamantgitter kann als zwei gegeneinander verschobene fcc-Gitter mit einatomiger Basis aufgefasst werden. Die konventionelle Zelle des Diamantgitters und die beiden gegeneinander verschobenen fcc-Gitter sind in Abb. 1.6(a) und (b) gezeigt. Das vierfach koordinierte Kohlenstoffatom sitzt im Zentrum eines Würfels [siehe Abb. 1.6(c)] und die restlichen vier Atome auf vier Ecken des Würfels, so dass diese vier Atome einen Tetraeder bilden, in dessen Zentrum das fünfte Atom sitzt. Die Basis des Diamantgitters besteht aus zwei Kohlenstoffatomen mit den Positionen  $(0,0,0)$  und  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  in der konventionellen Zelle [siehe Abb. 1.6(a) und (c)].



- Da wir das Diamantgitter als zwei gegenander verschobene fcc-Gitter auffassen können [siehe Abb. 1.6(b)], müssen wir uns überlegen, mit welchen Gittervektoren wir das unverschobene und das verschobene fcc-Gitter beschreiben können. Wir sehen aus Abb. 1.6, dass wir das unverschobene Gitter durch

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}(n_1, n_2, n_3) &= n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \\
 &= \frac{a}{2} [n_1 (\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2) + n_2 (\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_3) + n_3 (\hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)] \quad (\text{A1.3.1})
 \end{aligned}$$

beschreiben können. Hierbei sind  $\hat{\mathbf{e}}_i$  die Einheitsvektoren in Richtung der Achsen  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  und  $\mathbf{z}$  der konventionellen Zelle und  $n_i$  sind ganze Zahlen. Es gilt ferner  $|\mathbf{a}_i| = a/\sqrt{2}$ . Für das verschobene Gitter gilt

$$\begin{aligned}\mathbf{R}'(n'_1, n'_2, n'_3) &= \frac{a}{4} [\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3] + \mathbf{R}(n'_1, n'_2, n'_3) \\ &= \frac{a}{4} [\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3] + \frac{a}{2} [n'_1(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2) + n'_2(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_3) + n'_3(\hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)] \\ &= \frac{a}{4} [\hat{\mathbf{e}}_1(1 + 2n'_1 + 2n'_2) + \hat{\mathbf{e}}_2(1 + 2n'_1 + 2n'_3) + \hat{\mathbf{e}}_3(1 + 2n'_2 + 2n'_3)] .\end{aligned}\quad (\text{A1.3.2})$$

- (b) In der in Abb. 1.6 gezeigten konventionellen Zelle befinden sich 4 Atome im Innern der Zelle. Weitere 8 Atome sitzen auf den Würfecken. Diese werden allerdings zwischen 8 Nachbarzellen geteilt. Schließlich verbleiben 6 Atome auf den Seitenflächen des Würfels, die zwischen 2 benachbarten Zellen geteilt werden. Somit erhalten wir die Zahl der Kohlenstoffatome in der konventionellen Zelle zu

$$N = 4 + \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 8 . \quad (\text{A1.3.3})$$

- (c) Die Koordinationszahl ist definiert als die Zahl der nächsten Nachbaratome. Im vorliegenden Fall hat jedes Kohlenstoffatom 4 nächste Nachbarn, die einen Tetraeder bilden, in dessen Zentrum ein weiteres Kohlenstoffatom sitzt [siehe Abb. 1.6(b)]. Die Koordinationszahl ist also 4. Diese Koordination resultiert aus den stark gerichteten kovalenten Bindungen in der Diamantstruktur, die auf die  $sp^3$ -Hybridisierung der Kohlenstofforbitale zurückzuführen ist.

#### A1.4 Tetraederwinkel

Die Winkel zwischen den tetraedrischen Bindungen der Diamantstruktur sind dieselben wie die Winkel zwischen den Raumdiagonalen aneinandergrenzender Würfel. Bestimmen Sie mit Hilfe der elementaren Vektorrechnung die Größe dieses Winkels.

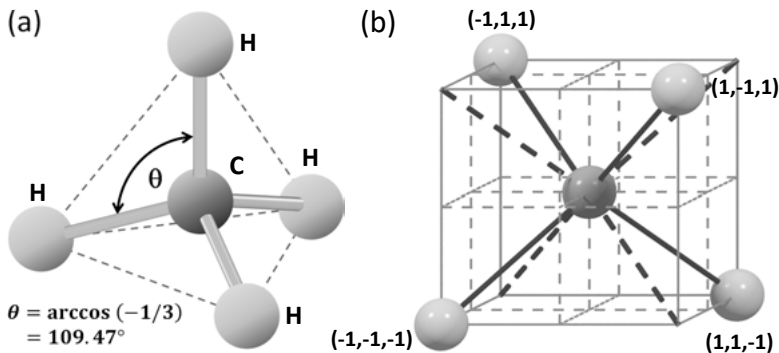


Abb. 1.7: Zur Definition (a) und Bestimmung (b) des Tetraederwinkels.

### Lösung

Der Tetraederwinkel  $\theta$  ist definiert als der Winkel, der von den Verbindungsstrecken zwischen dem Tetraedermittelpunkt und je zwei Ecken eingeschlossen wird, wie es in Abb. 1.7(a) für das Methan-Molekül dargestellt ist. Zur Bestimmung des Tetraederwinkels kann man die Tatsache benutzen, dass der Tetraeder aus den Hälften der vier möglichen Raumdiagonalen eines Würfels konstruiert werden kann. Um einen geeigneten Koordinatenursprung zu bekommen, benutzen wir die in Abb. 1.7(b) abgebildete Konstruktion aus 8 Würfeln, in denen die vier Tetraederkeulen durch die Vektoren  $\mathbf{a}_1 = \{-1, 1, 1\}$ ,  $\mathbf{a}_2 = \{1, -1, 1\}$ ,  $\mathbf{a}_3 = \{1, 1, -1\}$  und  $\mathbf{a}_4 = \{-1, -1, -1\}$  beschrieben werden. Der Winkel zwischen je zwei dieser Vektoren  $\mathbf{a}_i$  und  $\mathbf{a}_j$  ( $i \neq j$ ) lässt sich dann wie folgt aus dem Skalarprodukt von  $\mathbf{a}_i$  und  $\mathbf{a}_j$  berechnen:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = |\mathbf{a}_i| |\mathbf{a}_j| \cos \theta \quad (\text{A1.4.1})$$

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j}{|\mathbf{a}_i| |\mathbf{a}_j|} \quad (\text{A1.4.2})$$

$$\theta = \arccos \left( \frac{\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j}{|\mathbf{a}_i| |\mathbf{a}_j|} \right). \quad (\text{A1.4.3})$$

Wir finden

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = -1 \quad \text{für alle } i \neq j \quad (\text{A1.4.4})$$

$$|\mathbf{a}_i| = |\mathbf{a}_j| = \sqrt{3} \quad (\text{A1.4.5})$$

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j}{|\mathbf{a}_i| |\mathbf{a}_j|} = -\frac{1}{3} \quad (\text{A1.4.6})$$

$$\theta = \arccos(-1/3) = 109.47122 \dots^\circ. \quad (\text{A1.4.7})$$

Man beachte, dass die Würfeldiagonalen, welche zum Tetraeder beitragen, ausschließlich zu Würfeln gehören, die nur eine gemeinsame Kante, jedoch keine gemeinsame Fläche aufweisen. Nur so ist gewährleistet, dass man das negative Vorzeichen beibehält und der Tetraederwinkel ein stumpfer Winkel ist.



### A1.5 Die Millerschen Indizes

Wir betrachten die Ebenen mit den Millerschen Indizes (100) und (001) in einem Gitter mit kubisch-flächenzentrierter (fcc: face-centered cubic) Struktur. Die Indizes beziehen sich auf die konventionelle Zelle mit der Gitterkonstanten  $a$ . Wie lauten die Indizes dieser Ebenen, wenn sie sich auf die primitiven Achsen beziehen? (Hinweis: Die primitive Zelle ist ein Rhomboeder gebildet durch  $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2)$ ,  $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)$ , und  $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{e}}_3 + \hat{\mathbf{e}}_1)$ .)

### Lösung

Die  $(100)_{xyz}$ -Ebene schneidet die primitive Achse  $\mathbf{a}_1$  im Punkt  $(2, 0, 0)$  (siehe Abb. 1.8). Sie liegt parallel zu  $\mathbf{a}_2$  (das bedeutet Schnitt im Unendlichen) und schneidet  $\mathbf{a}_3$  im Punkt  $(0, 0, 2)$ . Gemäß ihrer Definition erhalten wir die Millerschen Indizes in der von  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  und  $\mathbf{a}_3$  aufgespannten Basis, indem wir die Kehrwerte des Zahlentripels  $(2 \infty 2) \rightarrow (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$  bilden und dann die drei kleinsten ganzen Zahlen suchen, die zueinander im selben Verhältnis stehen. Wir erhalten demnach  $(101)_{a_1 a_2 a_3}$  als neue Millersche Indizes.

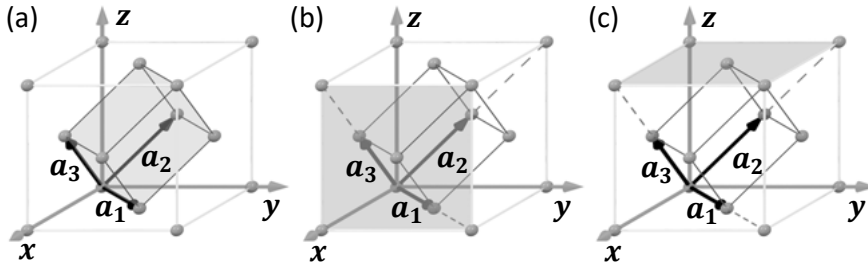


Abb. 1.8: Zur Ableitung der Millerschen Indizes (siehe Text).

Analog verfahren wir im Fall der  $(001)_{xyz}$ -Ebene. Sie verläuft parallel zu  $\mathbf{a}_1$ , Schnittpunkte mit  $\mathbf{a}_2$  und  $\mathbf{a}_3$  sind  $(0, 2, 0)$  und  $(0, 0, 2)$  was zu den Zahlentripeln  $(\infty 22) \rightarrow (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  und somit zu den Millerschen Indizes  $(011)_{a_1 a_2 a_3}$  führt.

### A1.6 Die hcp-Struktur

Zeigen Sie, dass das Verhältnis der Gitterkonstanten  $c/a$  für eine hexagonal dichtgepackte Kristallstruktur (hcp: hexagonal close-packed) gleich  $\sqrt{8/3} \approx 1.633 \dots$  ist. Wenn  $c/a$  deutlich größer ist als dieser Wert, können wir uns die Kristallstruktur aus unsauber gestapelten Ebenen von dichtgepackten Atomen aufgebaut denken.



### Lösung

Die Grundfläche der primitiven Zelle der hcp-Struktur ist hexagonal und somit aufgebaut aus gleichseitigen Dreiecken der Seitenlänge  $a$  (vgl. Abb. 1.9). Die Atome der zweiten Lage liegen genau über dem Mittelpunkt dieser Dreiecke, und zwar um die Länge  $c/2$  in der  $\hat{z}$ -Richtung verschoben. Der Mittelpunkt  $M$  der gleichseitigen Dreiecke liegt im Abstand  $r = 2h/3 = a/\sqrt{3}$  ( $h$  = Höhe der gleichseitigen Dreiecke) von den Atomen der Grundfläche entfernt. Da der Abstand zu allen nächsten Nachbarn  $a$  beträgt, können wir zur Bestimmung

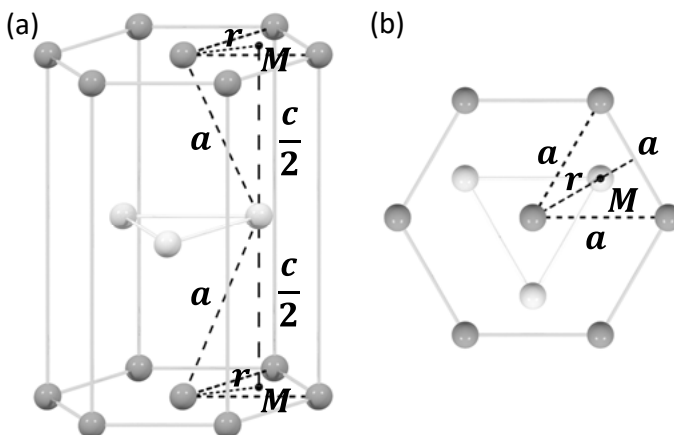


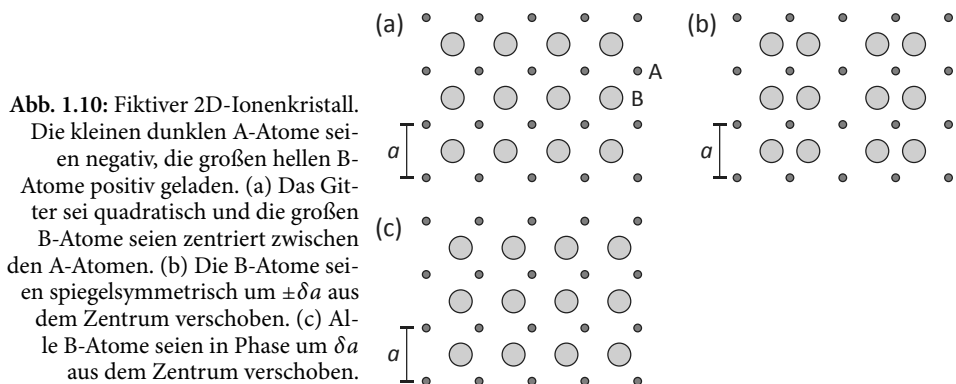
Abb. 1.9: Zur Ableitung des  $c/a$ -Verhältnisses der hcp-Struktur. In (a) ist die konventionelle Zelle, in (b) eine Draufsicht von oben gezeigt.

von  $c$  den Satz von Pythagoras benutzen:  $a^2 = r^2 + (c/2)^2$ . Daraus ergibt sich das Verhältnis  $c/a = \sqrt{8/3}$ .



### A1.7 Zweidimensionales Gitter

Abbildung 1.10(a) zeigt ein zweidimensionales Gitter eines Ionenkristalls, das aus zwei Atomsorten A und B mit negativer bzw. positiver Ladung aufgebaut ist.



- Geben Sie eine Basis für die Atome der Elementarzelle an.
- Welches Punktgitter beschreibt die Translationssymmetrie des abgebildeten Kristalls vollständig? Geben sie primitive Gittervektoren an.
- Der Kristall mache eine Gitterphasenumwandlung. Dabei werden die B-Atome im Zentrum benachbarter Einheitszellen spiegelsymmetrisch längs der horizontalen Achse um  $\pm\delta a$  gegeneinander verschoben wie in Abb. 1.10(b) gezeigt ist. Welches Punktgitter beschreibt die Translationssymmetrie?
- Beschreiben Sie, wie man die Wigner-Seitz-Zelle erhält, und skizzieren Sie diese für das Gitter vor und nach der Verzerrung.
- Zeichnen Sie das reziproke Gitter und die ersten zwei Brillouin-Zonen für den Kristall vor und nach der Verzerrung.
- Wir nehmen nun an, dass die B-Atome in Phase (in jeder der ursprünglichen Zellen gleich) um  $\delta a$  verschoben werden [Abbildung 1.10(c)]. Wie ändert sich die Translationssymmetrie gegenüber (a)?
- Welche der beiden Verzerrungen (b) und (c) koppelt an ein externes elektrisches Feld?

### Lösung

Die Lösung ist in den Abbildungen 1.11 und 1.12 veranschaulicht:

- Im System  $\mathbf{a}_1 = (1, 0)$ ,  $\mathbf{a}_2 = (0, 1)$  sowie  $\mathbf{a}_1 = (1, 1)$  und  $\mathbf{a}_2 = (0, 1)$  ist die Position der Basisatome in der Elementarzelle  $(0, 0)$  und  $(1/2, 1/2)$  sowie  $(0, 0)$  und  $(1/2, 0)$  [siehe Abb. 1.11(a)].



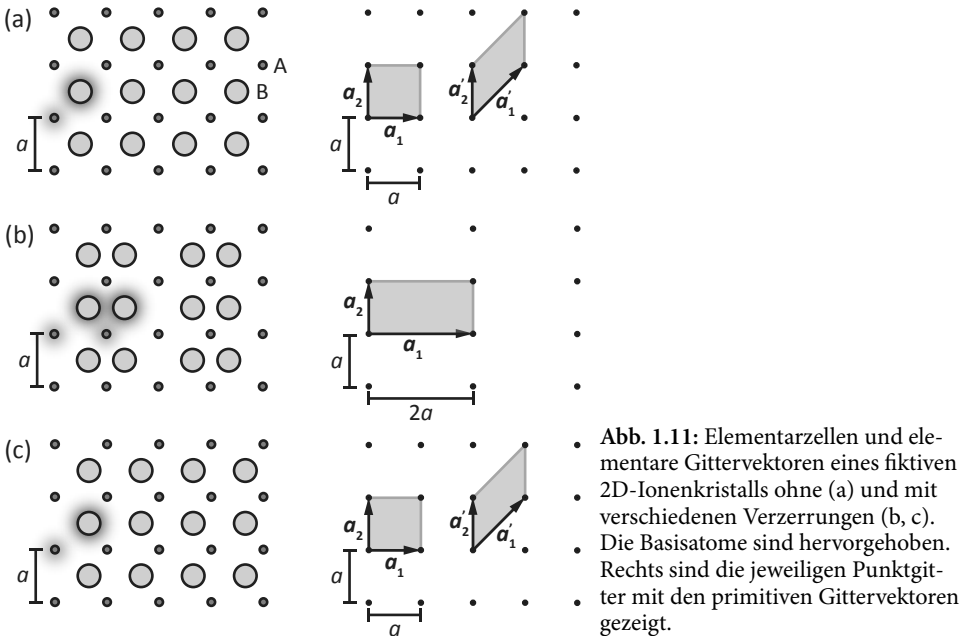


Abb. 1.11: Elementarzellen und elementare Gittervektoren eines fiktiven 2D-Ionenkristalls ohne (a) und mit verschiedenen Verzerrungen (b, c). Die Basisatome sind hervorgehoben. Rechts sind die jeweiligen Punktgitter mit den primitiven Gittervektoren gezeigt.

- (b) Die Translationssymmetrie wird durch ein quadratisches Gitter beschrieben. Mögliche primitive Gittervektoren sind  $\mathbf{a}_1 = (1, 0)$  und  $\mathbf{a}_2 = (0, 1)$ , aber auch  $\mathbf{a}'_1 = (1, 1)$  und  $\mathbf{a}'_2 = (0, 1)$  ist möglich [siehe Abb. 1.11(a)].
- (c) Das neue Gitter ist einfach rechteckig. Die Basisatome sowie eine Wahl der primitiven Gittervektoren ist in Abb. 1.11(b) dargestellt. Der primitive Gittervektor  $\mathbf{a}_1$  ist jetzt doppelt so lang. Die Basis besteht aus 4 Atomen, zweimal die Atomsorte A bei  $(0, 0)$  und  $(1/2, 0)$  und zweimal die Atomsorte B bei  $(1/4 + \delta a, 1/2)$  und  $(3/4 - \delta a, 1/2)$ .
- (d) Die Wigner-Seitz Zelle ist die primitive Gitterzelle, welche die volle Symmetrie des Bravais-Gitters besitzt. Sie kann mit Hilfe der Wigner-Seitz-Konstruktion erhalten werden: Ein Gitterpunkt sei als Ursprung gewählt und die Nachbarpunkte seien mit Linien verbunden. Die Wigner-Seitz-Zelle ist das Volumen, das von Hyperebenen

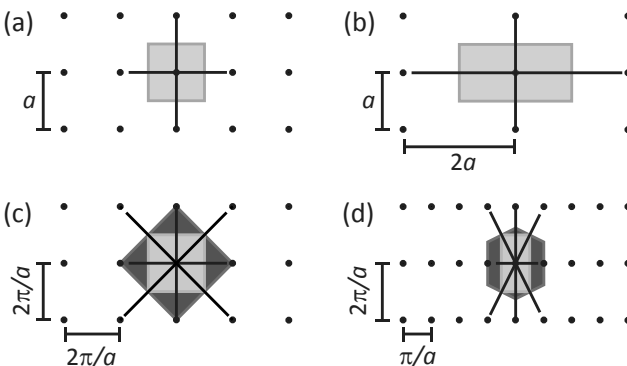


Abb. 1.12: Wigner-Seitz Zelle des direkten Gitters (a) vor und (b) nach der Verzerrung. Reziprokes Gitter für (c) das unverzerrte, quadratische Gitter und (d) das verzerrte, rechteckige Gitter. Die 1. Brillouin-Zone ist hell, die zweite dunkel markiert.

eingeschlossen wird, die diese Verbindungslinien halbieren, auf ihnen senkrecht stehen und den Ursprung umgeben. Die Wigner-Seitz-Zelle für das direkte Gitter vor und nach der Verzerrung ist in Abb. 1.12(a) und (b) dargestellt.

- (e) Analog zur Wigner-Seitz Zelle im direkten Gitter können wir für das reziproke Gitter eine primitive Zelle definieren, welche die volle Symmetrie des reziproken Gitters besitzt. Diese Zelle wird als 1. Brillouine-Zone bezeichnet. Die Konstruktion ist analog zur Konstruktion im direkten Gitter mit den primitiven Gittervektoren  $\mathbf{a}_i$ . Allerdings ist das reziproke Gitter durch die Vektoren  $\mathbf{b}_j$  mit

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases}, \quad (\text{A1.7.1})$$

bzw. ausführlicher

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_2 \times \hat{\mathbf{e}}_3 \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{V_c} \hat{\mathbf{e}}_3 \times \mathbf{a}_1, \end{aligned} \quad (\text{A1.7.2})$$

aufgespannt. Hierbei wurde in die allgemeinen dreidimensionale Definition der Einheitsvektor  $\hat{\mathbf{e}}_3$  für  $\mathbf{a}_3$  eingesetzt. Das entsprechende reziproke Gitter für ein quadratisches und ein rechtwinkliges Gitter bzw. die 1. und 2. Brillouin-Zone sind in Abb. 1.12(c) und (d) dargestellt.

- (f) Die Translationssymmetrie bleibt unverändert, sie ist dieselbe wie in (a). Das Gitter besitzt jetzt aber nur noch eine zweizählige anstelle einer vierzähligen Drehachse.
- (g) Nur das Gitter in (c) koppelt an ein externes elektrisches Feld. Der positive und negative Ladungsschwerpunkt der Elementarzelle fallen nicht zusammen, so dass sich ein endliches Dipolmoment pro Elementarzelle ergibt. Diese Dipolmomente summieren sich zu einer mittleren Polarisierung (Dipolmoment pro Volumen) auf, die an das externe elektrische Feld koppelt. Im Fall (b) fallen der positive und negative Ladungsschwerpunkt der Elementarzelle dagegen zusammen, so dass sich kein Dipolmoment und somit keine makroskopische Polarisierung ergibt.



### A1.8 Die sc-, bcc-, fcc- und hcp-Struktur

- (a) In einer einfach kubischen (sc: simple cubic) Kristallstruktur sitzen lediglich an den Ecken eines Würfels Atome. Die Berührungspunkte der Atome liegen deshalb entlang der Würfelkanten und die Gitterkonstante  $a$  beträgt  $2r$ , wobei  $r$  der Radius der Atome (Ionen) ist. Berechnen Sie den Volumenanteil, den die Atome in der Elementarzelle der einfach kubischen Kristallstruktur einnehmen. Diskutieren Sie in diesem Zusammenhang die Anzahl der Atome der Einheitszelle und benennen Sie die Koordinationszahl.
- (b) Wie ändert sich der Volumenanteil beim Übergang von einem einfach kubischen (sc) zu einem kubisch raumzentrierten (bcc: body-centered cubic) Gitter? Welche der beiden Kristallstrukturen nutzt den Raum besser aus? Diskutieren Sie die Anzahl der Atome sowie die Koordinationszahl der primitiven und konventionellen Einheitszelle der bcc-Struktur.

Die gemessenen Werte für die Dichte und Gitterkonstante von Eisen betragen  $\rho_{\text{Fe}} = 7.86 \text{ g/cm}^3$  und  $a_{\text{Fe}} = 2.87 \times 10^{-10} \text{ m}$ . Können Sie aus diesen Messwerten darauf schließen, ob die Kristallstruktur einfach kubisch (sc) oder kubisch raumzentriert (bcc) ist? Die Masse eines Eisenatoms beträgt  $m_{\text{Fe}} = 9.28 \times 10^{-26} \text{ kg}$ .

- (c)  $\alpha$ -Co hat eine hcp-Struktur (hcp: hexagonal closed-packed) mit den Gitterkonstanten  $a = 2.51 \text{ \AA}$  und  $c = 4.07 \text{ \AA}$ .  $\beta$ -Co hat dagegen eine fcc-Struktur (fcc: face-centered cubic) mit der kubischen Gitterkonstante von  $3.55 \text{ \AA}$ . Wie groß ist der Dichteunterschied der beiden Erscheinungsformen?
- (d) Natrium zeigt eine Phasenumwandlung von einer bcc- zu einer hcp-Struktur bei  $T = 23 \text{ K}$ . Berechnen Sie die hcp-Gitterkonstante unter der Annahme, dass bei der Phasenumwandlung die Dichte gleich bleibt, das  $c/a$  Verhältnis der hcp-Struktur ideal ist und die kubische Gitterkonstante  $a' = 4.23 \text{ \AA}$  beträgt.

### Lösung

Das einfach kubische (sc), das kubisch raumzentrierte (bcc) und das kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitter sind in Abb. 1.13 gezeigt. Die Seitenlänge des Würfels sei  $a$  und der Radius der kugelförmig angenommenen Atome  $r$ .

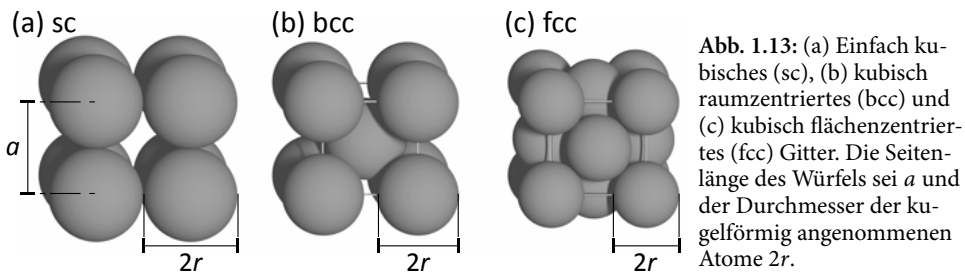


Abb. 1.13: (a) Einfach kubisches (sc), (b) kubisch raumzentriertes (bcc) und (c) kubisch flächenzentriertes (fcc) Gitter. Die Seitenlänge des Würfels sei  $a$  und der Durchmesser der kugelförmig angenommenen Atome  $2r$ .

- (a) Die Anzahl der Atome in der primitiven Einheitszelle des einfach kubischen (sc-) Gitters beträgt  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$  (8 Atome auf den Würfecken, die zu jeweils einem Achtel in der Einheitszelle liegen, siehe Abb. 1.13(a)). Hieraus lässt sich auch die Koordinationszahl berechnen. Die Koordinationszahl ist definiert als die Zahl der nächsten Nachbaratome. Im vorliegenden Fall hat jedes Atom 6 Nachbarn. Die Koordinationszahl des sc-Gitters ist somit 6. Der Volumenanteil  $p_{\text{sc}}$  lässt sich aus dem Verhältnis des Volumens der Atome in der Einheitszelle  $V_{\text{Atome}}$  und des Volumens der kubischen Einheitszelle  $a^3$  berechnen:

$$p_{\text{sc}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{(2r)^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0.5235 \dots \quad (\text{A1.8.1})$$

- (b) Bei der kubisch raumzentrierten (bcc) Struktur befinden sich zwei Atome in der konventionellen Einheitszelle, während sich allgemein in jeder primitiven Einheitszelle 1 Gitterpunkt bzw. bei einer einatomigen Basis 1 Atom befindet [siehe Abb. 1.13(b)]. Die Koordinationszahl ist 8 für die bcc-Struktur. Da sich die Atome

nicht entlang der Würfelkanten sondern entlang der Raumdiagonalen des Würfels berühren [siehe Abb. 1.13(b)] lässt sich der Volumenanteil  $p_{\text{bcc}}$  berechnen zu

$$p_{\text{bcc}} = \frac{2V_{\text{Atome}}}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0.6801 \dots \quad (\text{A1.8.2})$$

Der höhere Raumanteil der Atome/Ionen in der raumzentrierten Struktur entspricht dementsprechend einer besseren Nutzung des Raumes ( $p_{\text{sc}} < p_{\text{bcc}}$ ).

Aus der Masse der Fe-Atome  $m_{\text{Fe}} = 9.28 \times 10^{-26} \text{ kg}$  ergibt sich beim einfach kubischen Gitter mit einem Atom pro Gitterzelle eine theoretische Dichte von  $\rho_{\text{sc}} = m_{\text{Fe}}/a^3 = 3.9255 \dots \text{ g/cm}^3$ . Für das kubisch raumzentrierte Gitter mit 2 Atomen pro konventioneller Gitterzelle ergibt sich dagegen eine theoretische Dichte von  $\rho_{\text{bcc}} = 2m_{\text{Fe}}/a^3 = 7.8511 \dots \text{ g/cm}^3$ , die der gemessenen sehr nahe kommt. Allein aus der Messung der Dichte und der Gitterkonstanten können wir also darauf schließen, dass Eisen kein einfach kubisches, sondern ein kubisch raumzentriertes Gitter besitzt.

(c)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Co:

Allgemein tritt Cobalt in zwei Modifikationen auf. Unterhalb von  $400^\circ\text{C}$  liegt Co in der hcp-Struktur ( $\alpha$ -Co) vor. Bei  $400^\circ\text{C}$  findet eine Phasenumwandlung in die fcc-Struktur ( $\beta$ -Co) statt. Die jeweiligen Teilchendichten beider Strukturen können wie folgt berechnet werden:

$$\rho_{\text{hcp}} = \frac{N_{\text{konv,hcp}}}{V_{\text{konv,hcp}}} = \frac{6}{\frac{3}{2}\sqrt{3}a_{\text{hcp}}^2 c_{\text{hcp}}} = \frac{4}{\sqrt{3}a_{\text{hcp}}^2 c_{\text{hcp}}} \approx 0.090 \text{ \AA}^{-3} \quad (\text{A1.8.3})$$

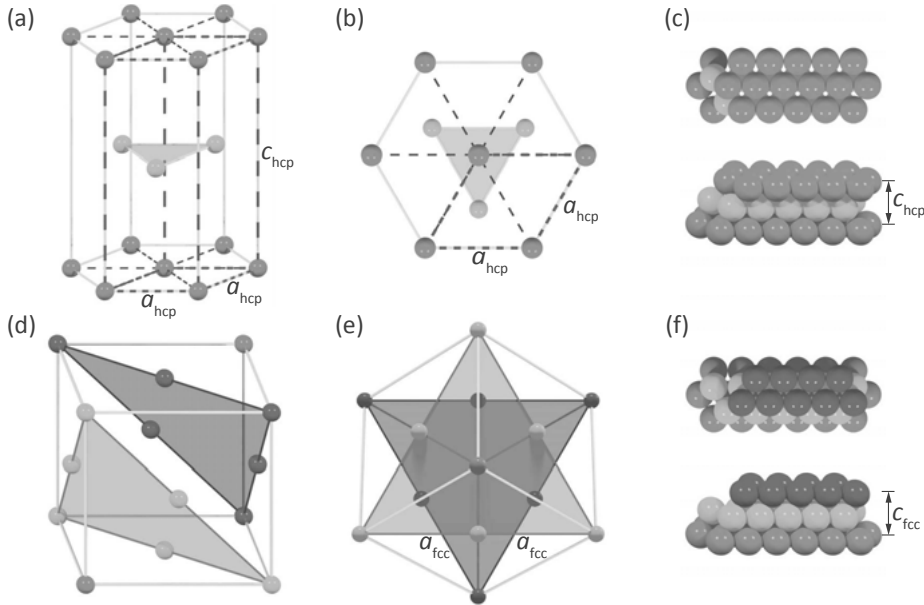
$$\rho_{\text{fcc}} = \frac{N_{\text{konv,fcc}}}{V_{\text{konv,fcc}}} = \frac{4}{a_{\text{fcc}}^3} \approx 0.089 \text{ \AA}^{-3}. \quad (\text{A1.8.4})$$

Die hcp-Struktur von Co ist also in der Realität dichter.

Um die dicht gepackte fcc-Struktur mit der hcp-Struktur zu vergleichen, betrachten wir die fcc-Struktur entlang der [111]-Richtung [siehe Abb. 1.14(e) und (f)]. Hierbei können wir in der Ebene senkrecht zur [111]-Richtung eine hcp-ähnliche in-plane (ip) Gitterkonstante  $a_{\text{fcc,ip}}$  als  $a_{\text{fcc,ip}} = \frac{1}{2}\sqrt{2}a = 2.51 \text{ \AA}$  definieren (entspricht dem Abstand nächster Nachbarn in der (111)-Ebene). Dieser Gitterabstand in der Ebene ist demnach identisch mit dem der hcp-Struktur ( $a_{\text{fcc,ip}} = a_{\text{hcp}}$ ). Falls im hcp-Fall  $c_{\text{hcp}}/a_{\text{hcp}} = 1.63$  wäre, wären beide Strukturen dicht gepackt mit einem identischen nächsten Nachbarabstand und hätten folglich eine identische Dichte. Allerdings ist die entsprechende Gitterkonstante entlang der [111]-Richtung (oop: out-of-plane)  $c_{\text{fcc,oop}} = \frac{2}{3}\sqrt{3}a = 4.099 \text{ \AA}$  [siehe Abb. 1.14(f)] größer als für die hcp-Struktur ( $c_{\text{fcc,oop}} > c_{\text{hcp}}$ ). Mit  $c_{\text{hcp}}/a_{\text{hcp}} = 4.07/2.51 = 1.62$  können wir das Dichteverhältnis berechnen zu

$$\frac{\rho_{\text{hcp}}}{\rho_{\text{fcc}}} = \frac{V_{\text{fcc}}}{V_{\text{hcp}}} = \frac{c_{\text{fcc,oop}}/a_{\text{fcc,ip}}}{c_{\text{hcp}}/a_{\text{hcp}}} = \frac{4/\sqrt{6}}{1.62} \approx \frac{1.63}{1.62} \approx 1.006. \quad (\text{A1.8.5})$$

Das heißt, die hcp-Struktur ist um etwa 0.6% dichter.



**Abb. 1.14:** (a)-(c) Die hexagonal dicht gepackte (hcp) und (d)-(f) die kubisch flächenzentrierte (fcc) Struktur. In (a) sind die konventionelle und die primitive (gestrichelt markiert) Einheitszelle, in (b) die Sicht in  $[0001]$ -Richtung und in (c) die Stapelfolge der hcp Struktur gezeigt. In (d)-(f) sind die Stapelebenen in der fcc-Struktur dargestellt. Die gestapelten Atomschichten verlaufen hier parallel zur  $[111]$ -Richtung.

(d) Phasenumwandlung von Natrium:

Wir können zur Lösung der Aufgabe die Volumina der primitiven mit denen der konventionellen Zellen vergleichen. Dabei müssen wir berücksichtigen, dass die primitive bcc-Zelle ein und die primitive hcp-Zelle zwei Atome enthält, die konventionelle bcc-Zelle dagegen zwei und die konventionelle hcp-Zelle sechs Atome. Eine Skizze der hexagonal dicht gepackten Struktur ist in Abb. 1.14(a) und (b) gezeigt. Drei Nachbaratome in der Basisebene bilden zusammen mit dem Atom in der nächsten Ebene einen Tetraeder mit der Seitenlänge  $a$  und der Höhe  $c/2$  (vgl. Aufgabe A1.6).

Das Volumen der konventionellen hcp-Zelle erhalten wir als Produkt aus der Fläche des Basis-Sechsecks mit der Höhe  $h$  (siehe Abb. 1.14 und Abb. 1.9) zu

$$F_{\text{Sechseck}} = 6 \cdot F_{\text{Dreieck}} = 6 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} a_{\text{hcp}}^2 = \frac{3\sqrt{3}}{2} a_{\text{hcp}}^2 \quad (\text{A1.8.6})$$

$$V_{\text{c,hcp}}^{\text{konv}} = F_{\text{Sechseck}} \cdot c_{\text{hcp}} = \frac{3\sqrt{3}}{2} a_{\text{hcp}}^2 c_{\text{hcp}} \quad (\text{A1.8.7})$$

Das Volumen der primitiven hcp-Zelle [siehe Abb. 1.14(a) und (b)] ist dann

$$V_{\text{c,hcp}}^{\text{prim}} = \frac{1}{3} V_{\text{c,hcp}}^{\text{konv}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{hcp}}^2 c_{\text{hcp}} \quad (\text{A1.8.8})$$

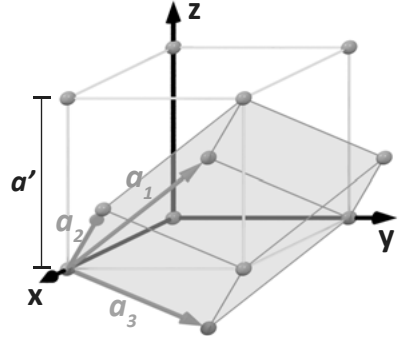


Abb. 1.15: Primitive und konventionelle Einheitszelle des kubisch raumzentrierten (bcc) Gitters.

Hierbei können wir auch ausnutzen, dass die Koordinaten des Atoms in der Ebene über der Basisebene  $(a_{\text{hcp}}/2, a_{\text{hcp}}/2\sqrt{3}, c_{\text{hcp}}/2)$  sind (siehe Abb. 1.9). Da der Abstand zwischen allen Atomen  $a$  ist, erhalten wir die Beziehung

$$a_{\text{hcp}} = \sqrt{\frac{a_{\text{hcp}}^2}{4} + \frac{a_{\text{hcp}}^2}{12} + \frac{c_{\text{hcp}}^2}{4}} = \sqrt{\frac{a_{\text{hcp}}^2}{3} + \frac{c_{\text{hcp}}^2}{4}}. \quad (\text{A1.8.9})$$

Daraus erhalten wir  $c_{\text{hcp}} = \sqrt{8/3} a_{\text{hcp}} = 1.633 a_{\text{hcp}}$  und damit

$$V_{\text{c,hcp}}^{\text{prim}} = \frac{1}{3} V_{\text{c,hcp}}^{\text{konv}} = \sqrt{2} a_{\text{hcp}}^3. \quad (\text{A1.8.10})$$

Das Volumen der konventionellen bcc-Zelle ist  $V_{\text{c,bcc}}^{\text{konv}} = (a')^3$  und das Volumen der primitiven bcc-Zelle lässt sich aus dem Spatprodukt der primitiven Vektoren  $\mathbf{a}_1 = \frac{a'}{2}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)$ ,  $\mathbf{a}_2 = \frac{a'}{2}(\hat{\mathbf{e}}_1 - \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)$  und  $\mathbf{a}_3 = \frac{a'}{2}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 - \hat{\mathbf{e}}_3)$  zu  $V_{\text{c,bcc}}^{\text{prim}} = \frac{1}{2}(a')^3$  berechnen (siehe Abb. 1.15). Hierbei sind  $\hat{\mathbf{e}}_1$ ,  $\hat{\mathbf{e}}_2$  und  $\hat{\mathbf{e}}_3$  die Einheitsvektoren in x-, y- und z-Richtung. Wir müssen jetzt immer Zellvolumina mit der gleichen Zahl von Atomen betrachten, da sich ja die Dichte beim Phasenübergang nicht geändert hat. Die primitive bcc-Zelle enthält ein und die primitive hcp-Zelle zwei Atome, die konventionelle bcc-Zelle dagegen zwei und die konventionelle hcp-Zelle sechs Atome [siehe Abb. 1.14 und 1.15]. Wir erhalten damit

$$6 \cdot V_{\text{c,bcc}}^{\text{konv}} = 2 \cdot V_{\text{c,hcp}}^{\text{konv}} = 6 \cdot (a')^3 = 2 \cdot 3\sqrt{2} a_{\text{hcp}}^3 \quad (\text{A1.8.11})$$

$$2 \cdot V_{\text{c,bcc}}^{\text{prim}} = V_{\text{c,hcp}}^{\text{prim}} = 2 \cdot \frac{(a')^3}{2} = \sqrt{2} a_{\text{hcp}}^3. \quad (\text{A1.8.12})$$

In beiden Fällen ergibt sich  $a_{\text{hcp}}^3 = (a')^3/\sqrt{2}$  und somit mit  $a' = 4.23 \text{ \AA}$  für die hcp-Gitterkonstante  $a_{\text{hcp}} \approx 3.77 \text{ \AA}$ .



### A1.9 Ebenen und Richtungen in Kristallen

Ebenen in Kristallen werden mit den Millerschen Indizes bezeichnet. Diese Indizes hängen von der gewählten primitiven oder konventionellen Gitterzelle ab.

- (a) Wie lauten die Vorschriften zur Bestimmung der Millerschen Indizes ( $hkl$ ) zur Bezeichnung von Richtungen und Ebenen in Kristallen?
- (b) Betrachten sie die Ebenen mit den Millerschen Indizes (100), (110) und (111) des kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitters bezogen auf die konventionelle Zelle. Wie lauten die Indizes dieser Ebenen, wenn sie sich auf die primitiven Achsen beziehen?
- (c) Bestimmen Sie den Abstand von zwei benachbarten (110) Gitterebenen in einem einfach kubischen (sc) Gitter mit Gitterkonstante  $a$ . Vergleichen Sie diesen Abstand mit der Länge des reziproken Gittervektors  $\mathbf{G}_{110} = [110]$ . Welche Orientierung besitzt  $\mathbf{G}_{110}$  relativ zur der Gitterebene (110)?

### Lösung:

- (a) Die Vorschriften zur Bestimmung der Millerschen Indizes ( $hkl$ ) lauten:
- Bestimme den Schnittpunkt der Ebene mit den Kristallachsen in Einheiten der Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$ .
  - Bilde den Kehrwert dieser Zahlen und reduziere die Brüche zu den drei kleinstmöglichen ganzen Zahlen mit gleichem Verhältnis.
- (b) Abbildung 1.16 zeigt die konventionelle und primitive Zelle eines fcc-Gitters.

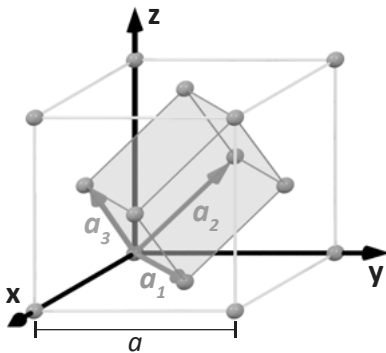


Abb. 1.16: Konventionelle und primitive Zelle eines fcc-Gitters.

Mit den Einheitsvektoren  $\hat{\mathbf{e}}_1$ ,  $\hat{\mathbf{e}}_2$  und  $\hat{\mathbf{e}}_3$  in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung erhalten wir für die primitiven Gittervektoren

$$\mathbf{a}_{1,\text{pc}} = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2) \quad (\text{A1.9.1})$$

$$\mathbf{b}_{2,\text{pc}} = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3) \quad (\text{A1.9.2})$$

$$\mathbf{c}_{3,\text{pc}} = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{e}}_3 + \hat{\mathbf{e}}_1) \quad (\text{A1.9.3})$$

ergibt sich für (100) die Ebene  $(101)_{\text{pc}}$ , für (110) die Ebene  $(211)_{\text{pc}}$  und für (111) die Ebene  $(111)_{\text{pc}}$ .

- (c) Der Verlauf der (110) Gitterebenen in einem einfach kubischen (sc) Gitter mit Gitterkonstante  $a$  ist in Abb. 1.17 gezeigt. Der Abstand  $d_{110}$  zweier benachbarter (110) Ebenen beträgt die halbe Flächendiagonale, also

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}. \quad (\text{A1.9.4})$$

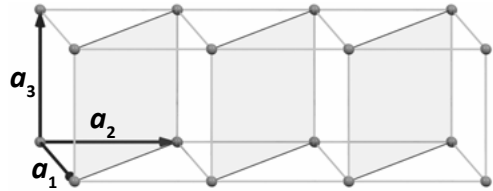


Abb. 1.17: (110) Gitterebenen (grau) in einem einfach kubischen Gitter.

Der reziproke Gittervektor  $\mathbf{G}_{110} = [110] = 1 \cdot \mathbf{b}_1 + 1 \cdot \mathbf{b}_2 + 0 \cdot \mathbf{b}_3$  besitzt die Länge  $|\mathbf{G}_{110}| = \sqrt{b_1^2 + b_2^2}$ . Mit  $b_1 = b_2 = 2\pi/a$  folgt  $|\mathbf{G}_{110}| = 2\sqrt{2}\pi/a$ . Vergleichen wir dies mit dem Abstand benachbarter (110)-Ebenen, so erhalten wir

$$|\mathbf{G}_{110}| = \frac{2\pi}{d_{110}}. \quad (\text{A1.9.5})$$

Dieser Zusammenhang gilt allgemein (vergleiche hierzu Aufgabe A2.3). Zu jeder Ebenenschar gibt es einen kleinsten reziproken Gittervektor, dessen Länge durch  $|\mathbf{G}_{hkl}| = 2\pi/d_{hkl}$  gegeben ist. Noch kürzere  $\mathbf{G}_{hkl}$  sind physikalisch nicht sinnvoll.

Um die Orientierung von  $\mathbf{G}_{110}$  relativ zur der Gitterebene (110) zu diskutieren, benutzen wir folgende Sachverhalte:

- (a) Für alle Punkte  $\mathbf{R}$  des Bravais-Gitters gilt  $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$ , wenn  $\mathbf{G}$  ein reziproker Gittervektor ist.
- (b) Ebene Wellen haben in Ebenen senkrecht zum Wellenvektor den gleichen Wert. Fassen wir nun die (110) Ebenenschar als Wellenfronten einer ebenen Welle  $\Psi(\mathbf{r})$  mit Wellenvektor  $\mathbf{k}_{110}$  auf und zwar so, dass auf jeder Ebene die ebene Welle den gleichen Wert hat (o. B. d. A. den Wert 1), so folgt daraus

$$\Psi(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (\text{A1.9.6})$$

für alle Gitterpunkte  $\mathbf{R}$  auf der Ebenenschar. Da die Punkte  $\mathbf{R}$  aber die Punkte eines Bravais-Gitters sind, muss  $\mathbf{k}_{110} = \mathbf{G}_{110}$  ein reziproker Gittervektor sein. Da  $\mathbf{k}_{110}$  senkrecht auf den (110) Ebenen (Wellenfronten) steht, muss dies also auch für  $\mathbf{G}_{110}$  gelten.