

Wiederholung

- primitive Einheitszelle

$$\{ \vec{r} \mid \vec{r} = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3 \wedge x_i \in [0,1] \}$$

Wigner - Seitz Zelle

- Kristallstruktur = Gitter 1 + Basis 1 = Gitter 2 + Basis 2; Gitter 1 ≠ Gitter 2
- sc-, bcc-, fcc-, hcp-, dhcp-, Graphit-, Diamant, NaCl-, CsCl-, ZnS - Strukturen
- atomare Auflösung : Transmissionselektronenmikroskop } gedünnte TK. bis 10 nm
Rasterkanalmikroskop }
Rasterkraftmikroskop } nur Oberfläche
Feldionenmikroskop }

1.4 Klassifikation der Gitter und Kristallsymmetrien

Bisher: Translationssymmetrie des Gitters

Jetzt: weitere Symmetrien zur Kristallklassifizierung

BSP: Ein dimensionaler Kristall $\rightarrow \dots | \circ \circ \dots \curvearrowright \dots$

Translations, Spiegelung, Drehung um π

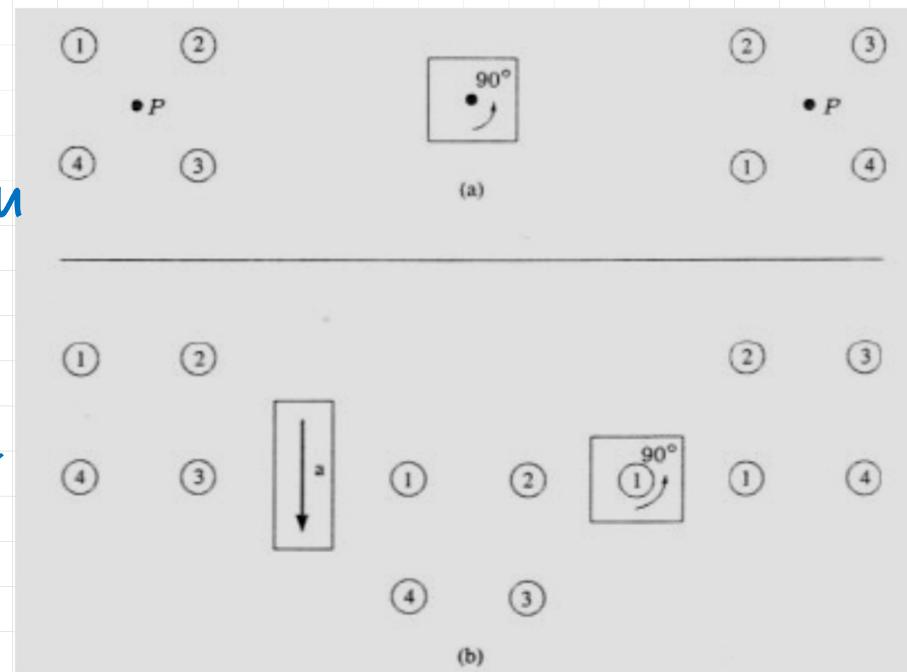
Satz:

Jede Symmetrieeoperation an einem Bravaisgitter kann in zwei aufeinander folgende Operationen

zerlegt werden:

1.) Translation

2.) Operationen, die einen Punkt unverändert lassen



wir haben also für ein Bravaisgitter

- 1.) Translationsgruppe
 - 2.) Punktgruppe $\hat{=} \text{SOs}$ die einen Punkt unverändert lassen
- } 3.) Raumgruppe, d.h.
(Kombinationen 1.) + 2.)

Die Symmetrieeoperationen der Punktgruppe sind

- 1.) Drehung um Achse 1, 2, 3, 4, 6 -zählige Achsen (C_n) $n (= 1, 2, 3, 4, 6)$
- 2.) Inversion $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ (I) $\bar{1}$
- 3.) Spiegelung an einer Ebene (σ) m
- 4.) Drehinversion: Erst Drehung, dann Inversion $/$ \bar{n}
- 5.) Drehspiegelung: Erst Drehung, dann Spiegelung an Ebene (S_n) $/$
 \perp zur Drehachse

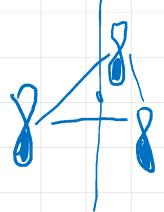
zur Darstellung der Punktgruppen reichen 8 SOs, z.B. $1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{2}, \bar{4}$

Beispiele: • $\bar{1} = S_2$: Drehung um 2π + Inversion $\hat{=}$ Drehung um π + Spiegelung



• $\bar{2} = m$ Drehung um π + Inversion $\hat{=}$ Spiegelung an Ebene \perp
 $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, z) \rightarrow (x, y, -z)$ $(x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$

• $\bar{6} = \frac{3}{m}$ Drehung um $\frac{\pi}{3}$ + Inversion = Drehung um $\frac{2}{3}\pi$ + Spiegelung



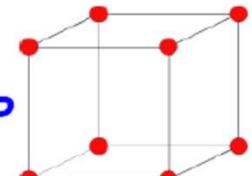
Für Bravaisgitter gibt es 7 Punktkruppen, die Kristallsysteme, nimmt man die Translationsen um Gittervektoren hinzu, sind es 14 Raumgruppen

Kristallsystem

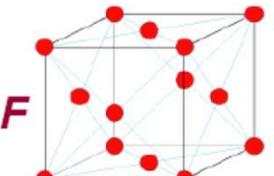
1 kubisch

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



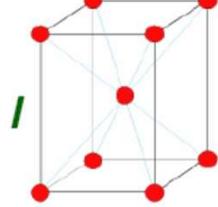
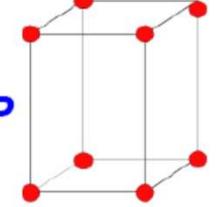
zugehörige Bravais-Gitter



2 tetragonal

$$a = b \neq c$$

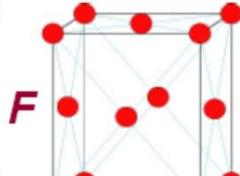
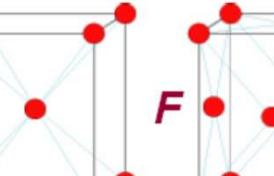
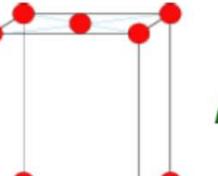
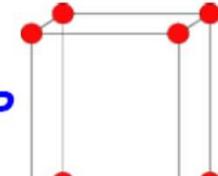
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



3 rhombisch (orthorhombisch)

$$a \neq b \neq c$$

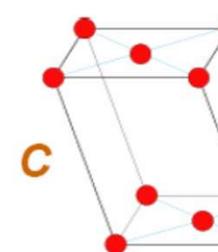
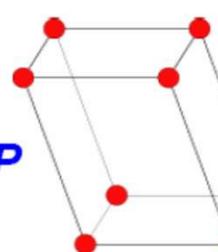
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



4 monoklin

$$a \neq b \neq c$$

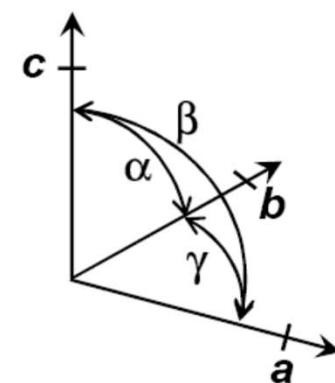
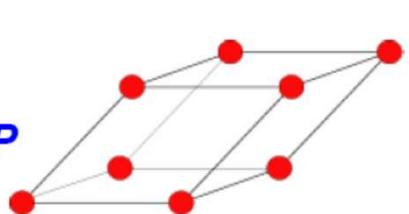
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



5 triklin

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$



4 Arten von Einheitszellen:

P = primitiv

I = raumzentriert

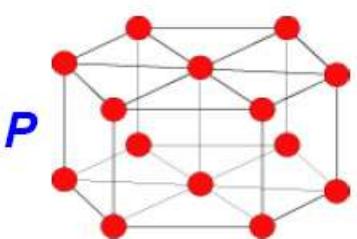
F = flächenzentriert

C = basiszentriert

6 hexagonal

$$a = b \neq c$$

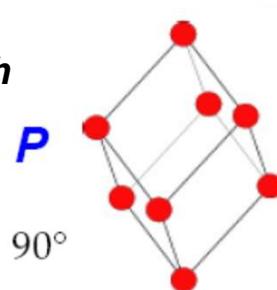
$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



7 rhomboedrisch (auch trigonal)

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$$



Die Kristallsysteme werden durch konventionelle Einheitszellen mit
 Kristallachsen $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) und Winkel α, β, γ beschrieben, wo
 $\alpha = \langle \vec{b}, \vec{c} \rangle$ $\beta = \langle \vec{a}, \vec{c} \rangle$ und $\gamma = \langle \vec{a}, \vec{b} \rangle$.

Im kubischen System gibt es 3 Gitter (primitiv, raum-, und flächenzentriert),
 im tetragonalen System nur 2 Gitter (primitiv und raumzentriert)

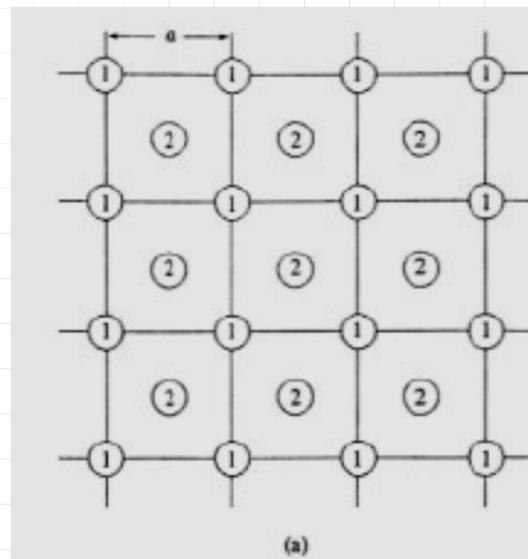
Warum?

sc \rightarrow st

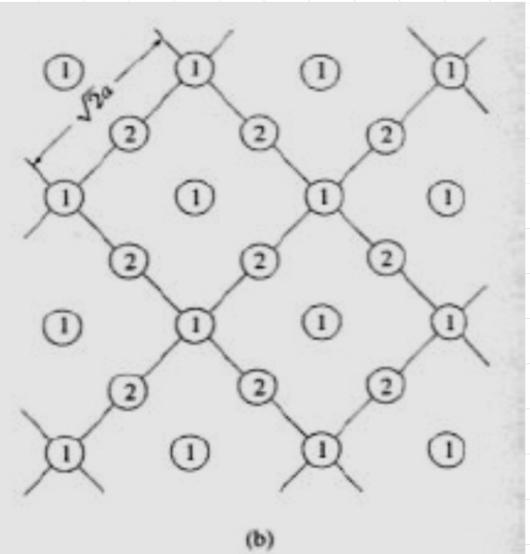


$bcc \left. \begin{matrix} \\ fcc \end{matrix} \right\} \rightarrow bct$

Analog: tetragonal \rightarrow rhombisch
 triklin \leftarrow monoklin



$$c = a \text{ dann bcc}$$



$$c = \sqrt{2}a \text{ dann fcc}$$

Helft man an den Gitterpunkten eine nicht sphärische Basis an, so entstehen aus

7 Kristall systemen

→ 32 kristallographische Punktgruppen

14 Bravaisgitter

→ 230 kristallographische Raumgruppen

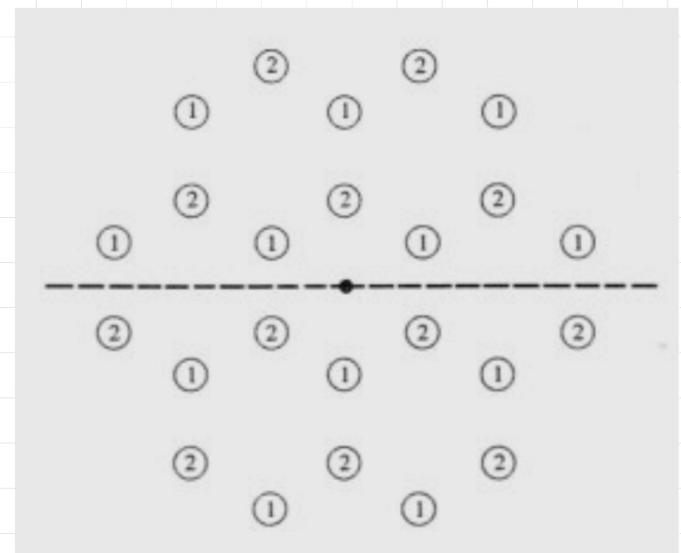
Bei der Bildung der kristallographischen Raumgruppen ergeben sich durch Translationen, die keine Gittervektoren sind, neue Symmetrieelementen

Schraubenachse:

60° Drehung um Achse durch Punkt (senkrecht zur Papierebene) und Translation um $c/2$ überführt das Gitter in sich.

Gleitspiegelebene:

Spiegelung an Ebene längs gestrichelter Linie (senkrecht zur Papierebene) und Translation um $c/2$ überführt das Gitter in sich.



hcp Kristallstruktur

2. Defekte in Kristallen

Defekte

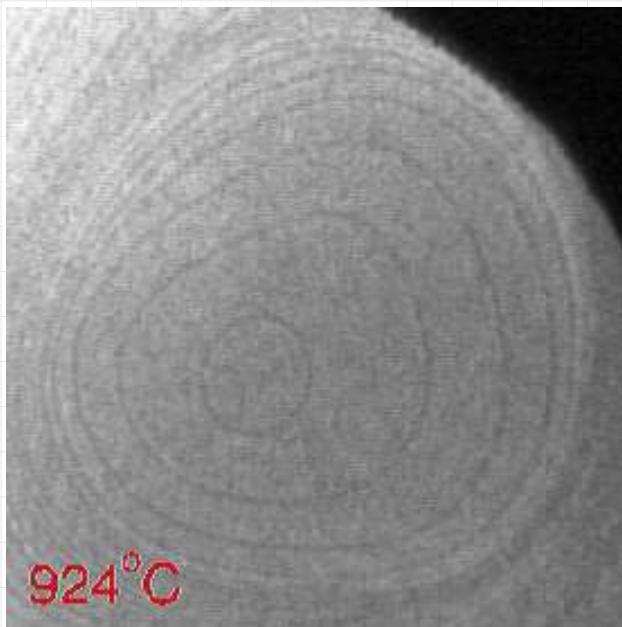
Punktdefekte
Liniedefekte
planare Defekte } hier
} Stapelfehler

In thermodynamischen Gleichgewicht gibt es bei endlichen Temperaturen keine defekt freien Kristalle.

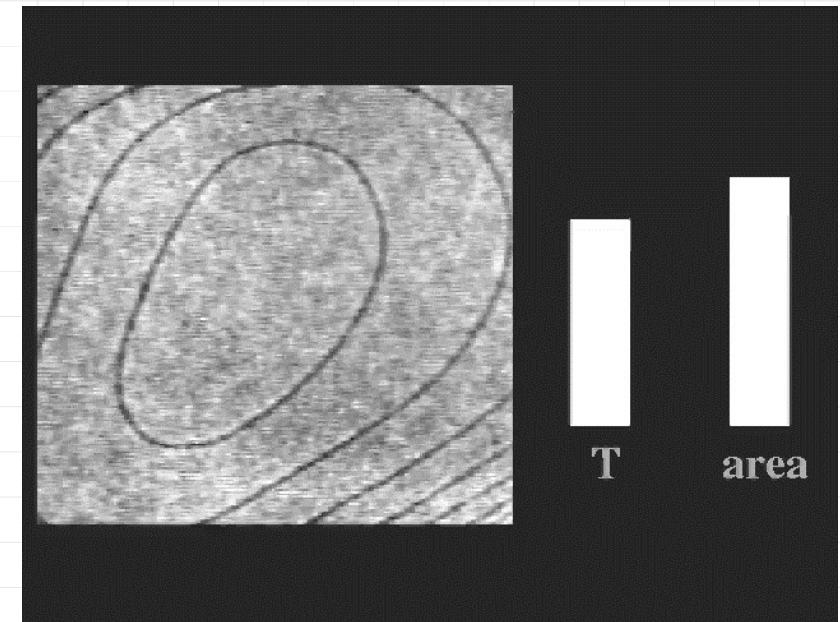
2.1. Punktdefekte

Niederenergetische
Elektronenmikroskopie von
Ni-Al (110)

=> Kristalle wachsen
und schrumpfen wenn
sich T ändert.



K. F. McCarthy et al., Nature 412 (2001) 622.



? \rightarrow T - Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration

- Leerstelle oder Schottky - Defekt: $\hat{=}$ fehlendes Atom im Gitter ('engl. vacancy')

$$p, T = \text{konst.} \Rightarrow G = U - TS + pV \text{ ist minimal im thermodyn. Gleichgew.}$$

- Energie pro Leerstelle
- Leerstellen erhöhen Entropie

unwichtig

| Cu₃ Au!

\Rightarrow für hohe T $n \neq 0$; $n = \# \text{ Leerstellen}$

$$\text{Kristall } N \text{ Atome} + n \text{ Leerstellen} \Rightarrow V = (n + N) v_0 \xrightarrow{\text{abnormales Volumen}}$$

$$\text{Entropie } S = S_{\text{Th}} + S_{\text{Kauf}} = S_0 + n \sigma_{\text{Th}} + k_B \ln W$$

$$= S_0 + n \sigma_{\text{Th}} + k_B \ln \frac{(N+n)!}{N! n!} \quad \begin{array}{l} \# \text{ Möglichkeiten } n \text{ Leerstellen} \\ \text{auf } N+n \text{ Plätze zuordnen} \end{array}$$

Damit ist

$$G(u) = U_0 + u \varepsilon_0 - T \left(S_0 + u \sigma_{\text{th}} + k_B \ln \frac{(N+u)!}{N! u!} \right) + p(N+u)v_0$$

$$\frac{\partial G}{\partial u} = \varepsilon_0 - T \sigma_{\text{th}} - k_B T \cdot \underbrace{\frac{\partial}{\partial u} \left(\ln \frac{(N+u)!}{N! u!} \right)}_{\approx \ln \frac{N}{u}} + p v_0 \stackrel{!}{=} 0, \text{ dann } G \text{ min}$$

$\approx \ln \frac{N}{u}$ (Stirlingsche Formel, Hausaufgabe)

$$\Leftrightarrow \varepsilon_0 - T \sigma_{\text{th}} + p v_0 = k_B T \ln \frac{N}{u} \quad \ln N! \approx N(\ln N - 1)$$

$$p v_0 \ll \varepsilon_0 \\ \Rightarrow$$

$$\frac{u}{N} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} \cdot e^{\sigma_{\text{th}}/k_B} \\ \text{starke}$$

T-Abhängigkeit

typisch: $1\text{eV} = \varepsilon_0$

[chemische Bindung $\approx 1 - 5\text{eV}$, daher eV natürliche Skala]

sei $T = 1160\text{ K} \stackrel{!}{=} 0,1\text{eV} \cdot \frac{1}{k_B}$

$$\Rightarrow \frac{u}{N} = 10 \cdot e^{-10} = 4,5 \cdot 10^{-4}, \text{ d.h.}$$

je der zweitausendste Platz ist leer!

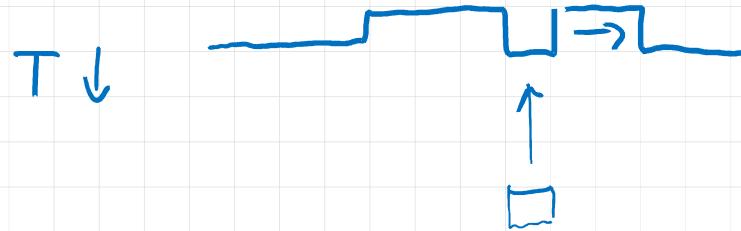
Erklärung

$T \uparrow$



„Wachstum“

$T \downarrow$



Schrumpfung

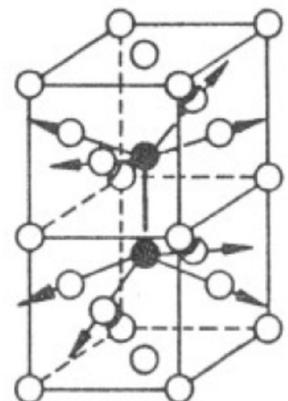
Zeitskala für Hüdernungen: Hüpf/frequenz $\nu = \nu_0 e^{-\epsilon_m/k_B T}$

$$\text{Verschiebung } \langle (r - r_0)^2 \rangle = \langle (\Delta r)^2 \rangle = v \cdot a^2 t \text{ in } t$$

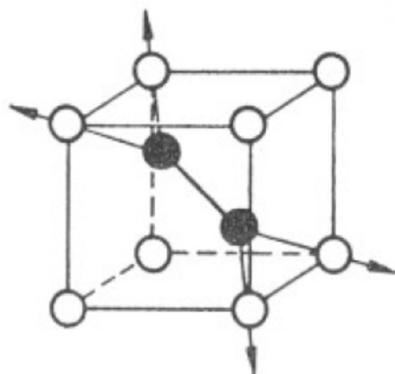
- Zwischengitteratome (engl. interstitials)

große Gitterverzerrung \Rightarrow hohe Energie $\epsilon_0 \Rightarrow$ kleine Konzentration

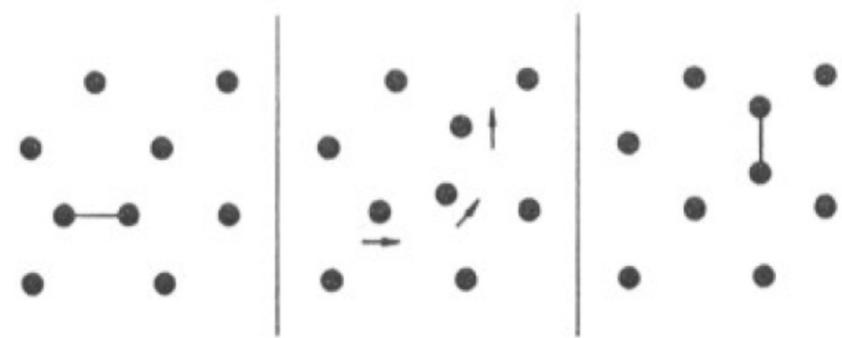
BSP: $\epsilon_0, \text{Leerstelle, Al} = 0,67 \text{ eV}$ $\epsilon_0, \text{ZGA, Al} = 3,6 \text{ eV} \Rightarrow n_{\text{ZGA}} \ll n_{\text{Leerstelle}}$



Hantelkonfiguration, fcc-Gitter



Hantelkonfiguration, bcc-Gitter

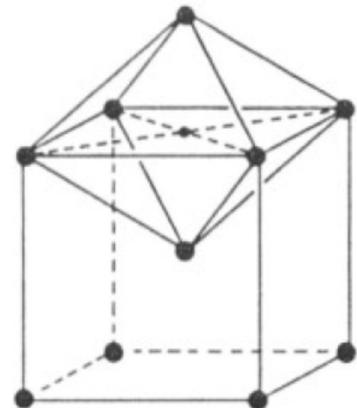


Wanderung von Zwischengitteratomen

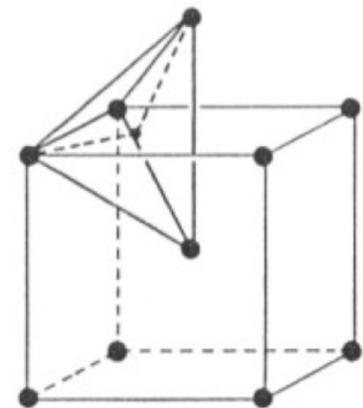
- **Freudatome**

substitutionelle (auf regulären Plätzen)

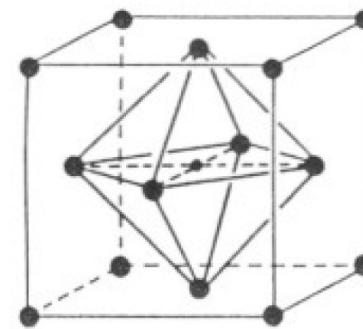
interstitialle (auf Zwischenlagerplätzen); kleine Atome



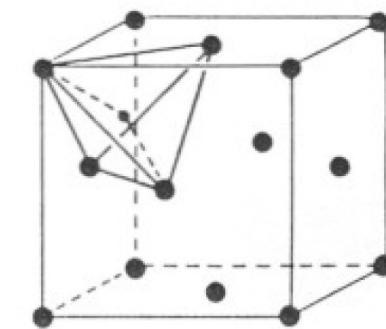
auf Oktaederplätzen, bcc-Gitter



auf Tetraederplätzen, bcc-Gitter

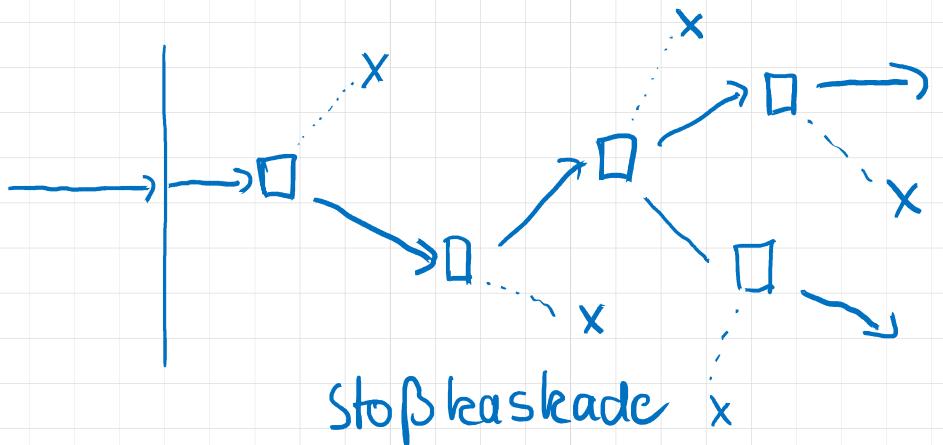


auf Oktaederplätzen, fcc-Gitter



auf Tetraederplätzen, fcc-Gitter

- $2GA'$'s und Leerstellen entstehen auch thermisch durch energiereiche Teilchen



$2GA'$'s und Leerstellen mobil
 \Rightarrow größere Defektstrukturen
 \Rightarrow geänderte Materialeigenschaften

Aktivierung von Kernen - α -Zerfall - Hc Blasen