

Geänderter Klausurtermin

Di 1.8. Klausur 8:00 - 11:00 Uhr Hörsaal Physik 1

Mi 2.8. Einsichtnahme im Seminarraum II. Phys. Institut 14:00-15:00 Uhr

Nachklausurtermin unverändert

Di 12.9. Nachklausur 8:00 - 11:00 Uhr Hörsaal GeoBio

Mi 13.9. Einsichtnahme im Seminarraum II. Phys. Institut 14:00-15:00 Uhr

## Wiederholung

Gitter + Basis = Kristallstruktur

Brauavis Gitter ↗ Punktgitter, gleich von jedem Gitterpunkt aus

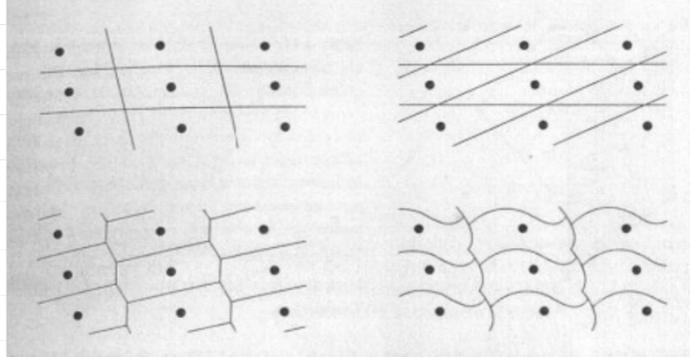
$$\vec{R} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad u_i \in \mathbb{Z}$$

primitive Translationen  $\vec{a}_i \quad i = 1-3$ , nicht eindeutig

sc - Gitter, bcc - Gitter

Brewais Gitter ist durch Gitterpunkte oder Translationen  $\vec{R}$  festgelegt.

Definition: Erfüllt eine Zelle den Raum ohne Lücke und Überlapp, wenn diese Zelle um allen  $\vec{R}$  verschoben wird, so heißt sie die primitive Einheitszelle und ha Vol.  $V_e$

- primitive Zelle ist nicht eindeutig  $\rightarrow$  
- $V_e$  enthält genau einen Punkt des Gitters mit  $n \cdot V_e = 1$ ,  $n =$  Dichte der Gitterpunkte
- $V_e$  hängt nicht von der Wahl der primitiven Zelle ab.
- offensichtliche Wahl: Menge aller Punkte  $\vec{r} = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3, x_i \in [0,1]$   
 $\{\vec{r}\}$  ist Parallelepiped mit  $V_e = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$

Problem: primitive Zelle zeigt i. A. nicht volle Gittersymmetrie

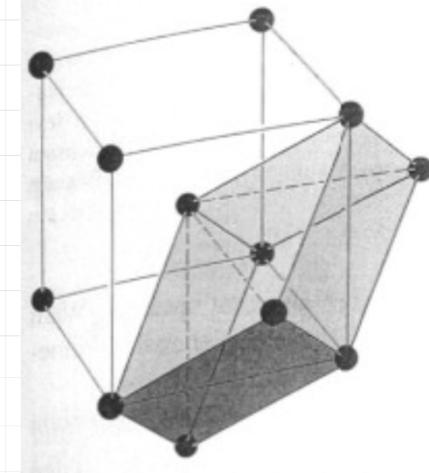
Auswege:

1.) Wähle nicht primitive oder konventionelle Einheitszelle mit Gittersymmetrie, die den Raum bereits mit einer Teilmenge des Gitters erfüllt

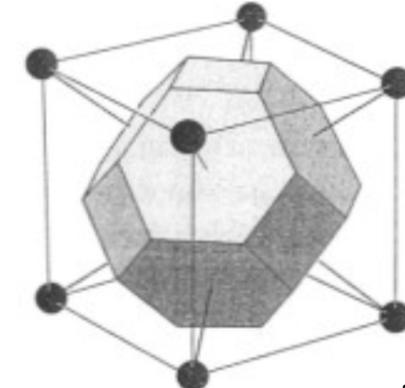
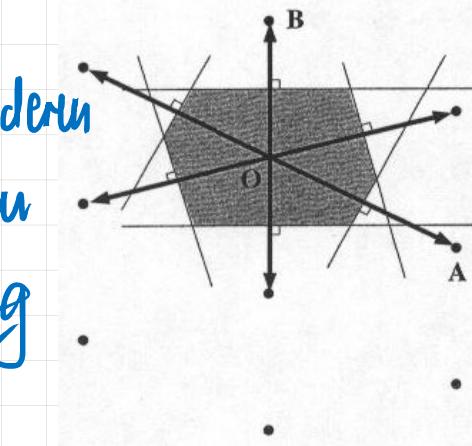
konventionelle Wahl für bcc: SC + 2 atomige Basis  
mit Vektoren  $\vec{d}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$     $\vec{d}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ .

2.) Wigner-Seitz Zelle: Menge aller Punkte, die näher an einem Gitterpunkt als an allen anderen Gitterpunkten liegt. Da jeder Punkt einen Gitterpunkt am nächsten  $\Rightarrow$  Raumerfüllung ohne Lücke und Überlapp

primitive und konventionelle Einheitszelle des bcc-Gitters

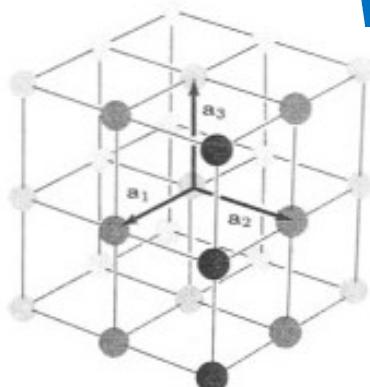


Wigner-Seitz Zelle des bcc-Gitters; stumpfer Oktaeder



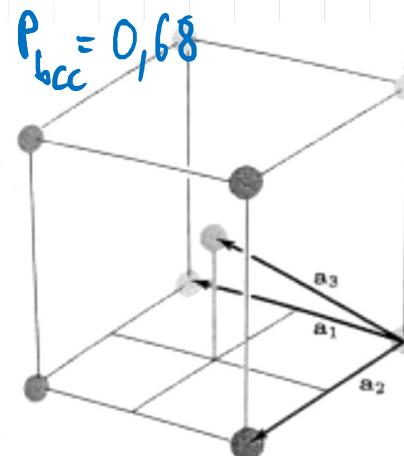
## 1.2. Einfache Kristallstrukturen

- einfache kubische Kristallstruktur  $\hat{=}$  einfache kubisches Gitter + Atome an Gitterpunkten im Periodensystem nur von Po realisiert
- Elemente meist Metalle  $\rightarrow$  ungerichtete Bindungen  $\Rightarrow$  hohe Packungsdichte  $P$   
kubisch raumzentrierte Kristallstrukturen besser (17 Elemente)  
kubisch flächenzentrierte Kristallstrukturen noch besser (24 Elemente)



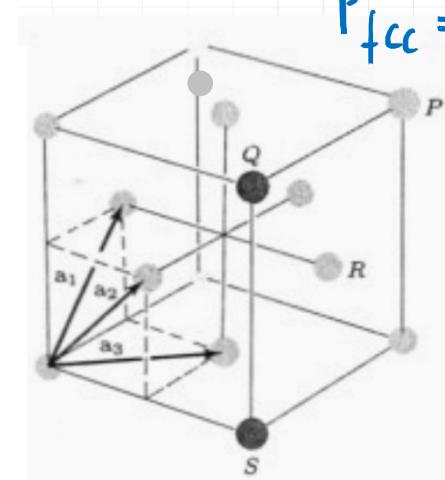
$$P_{SC} = 0,54$$

einfach kubisches Gitter  
(simple cubic – sc)



$$P_{bcc} = 0,68$$

kubisch-raumzentriertes Gitter  
(body centered cubic – bcc)



$$P_{fcc} = 0,74$$

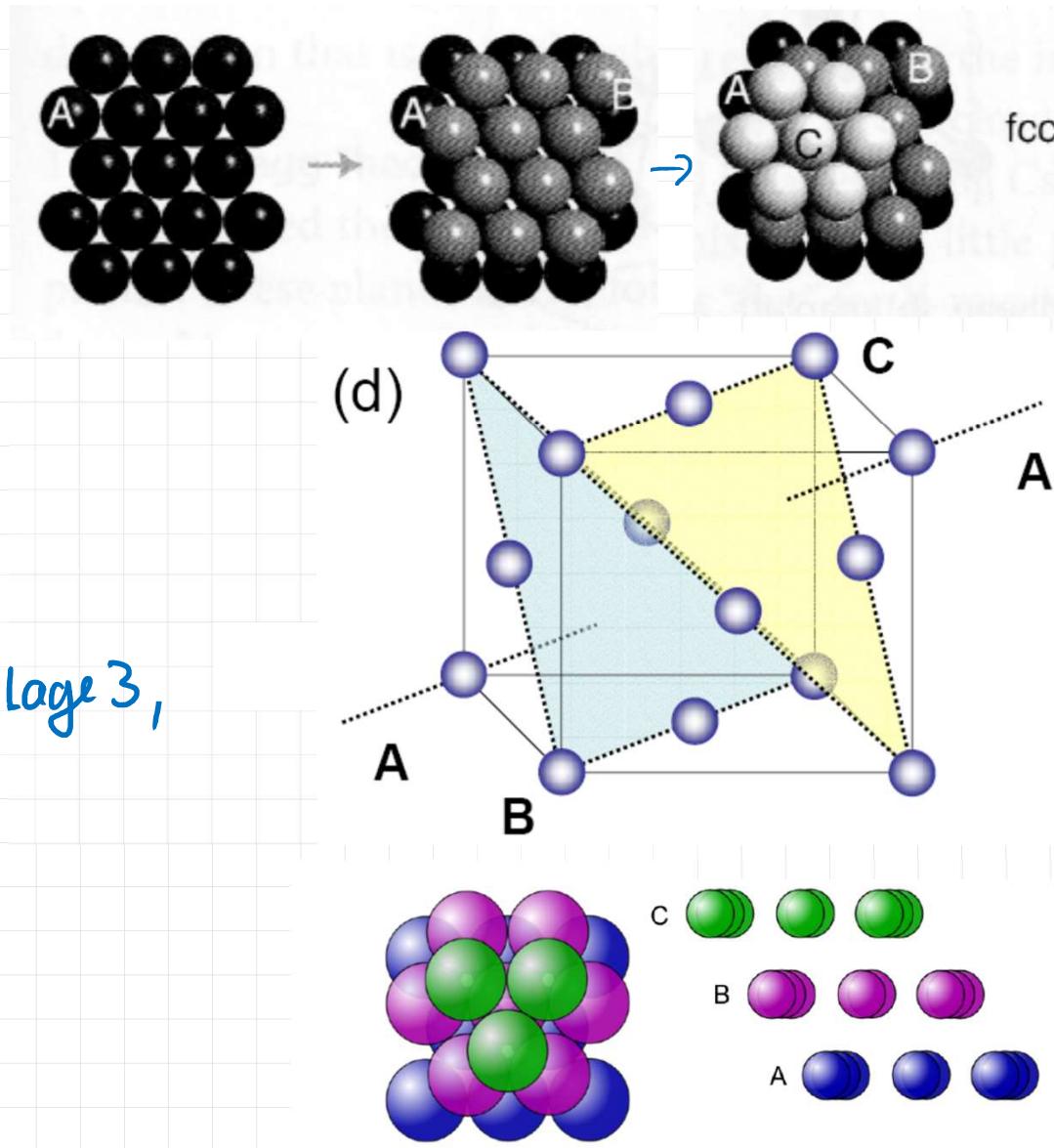
kubisch-flächenzentriertes Gitter  
(face centered cubic – fcc)

fcc - Gitter ist dichtesten Kugelpackung  
(Keplersche Vermutung, bewiesen 2017)

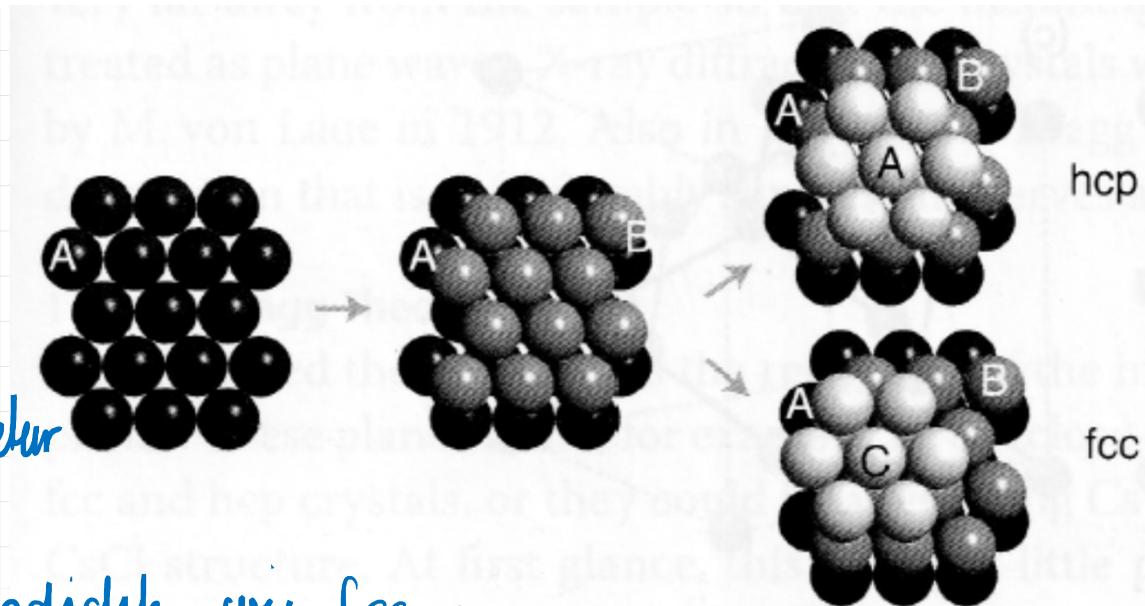
## Entstehung des fcc - Gitters:

- 1.) dichte 2D Kugelpackung: A-Plätze
  - 2.) Atome auf 3-fache Muldenplätze in Lage 2  $\Rightarrow$  B-Plätze
  - 3.) Atome auf 3-fache Muldenplätze in Lage 3,  
aber nicht A-Plätze  $\Rightarrow$  C-Plätze

Stapelfolge ABC ABC ...



• Wenn bei 3.) die Atome wieder auf die B - Plätze gelegt werden, entsteht die hexagonal-dichte Kugelpackung mit Stapelfolge A B A B A B ... (hexagonal-close packed) hcp - Kristallstruktur

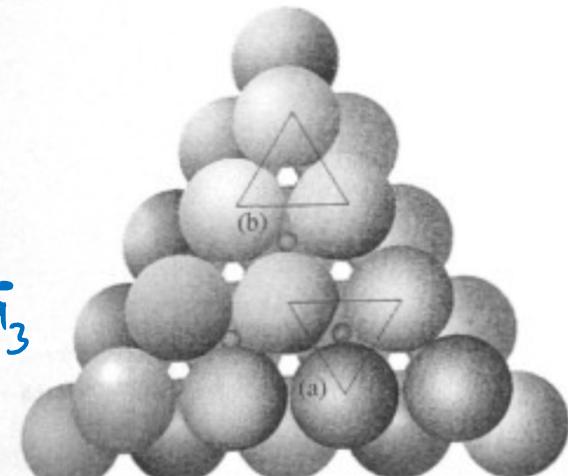
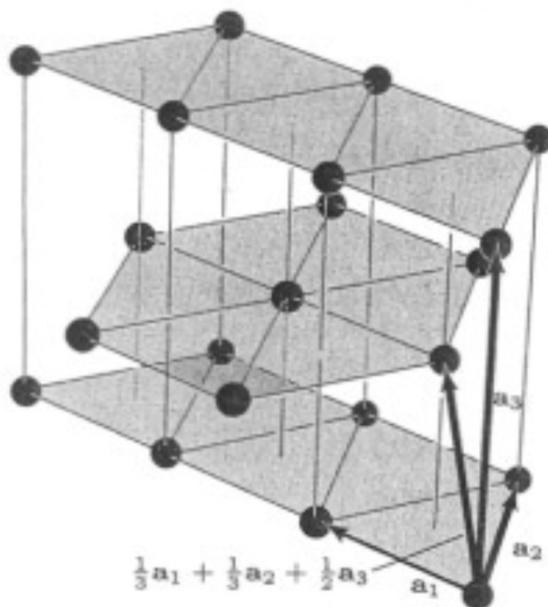


gleiche Packungsdichte wie fcc;

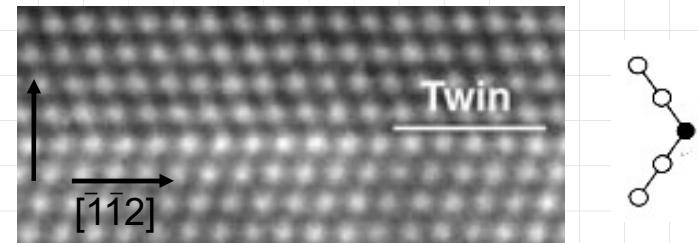
36 Elemente

hcp - Kristallstruktur  $\hat{=}$   
hexagonales Gitter mit 2-atomiger  
Basis und  $\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$   $\vec{a}_2 = \frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_3) + \frac{1}{2}\vec{a}_3$

$$\text{Verhältnis } |\vec{a}_1| : |\vec{a}_3| = \sqrt{\frac{8}{3}}$$

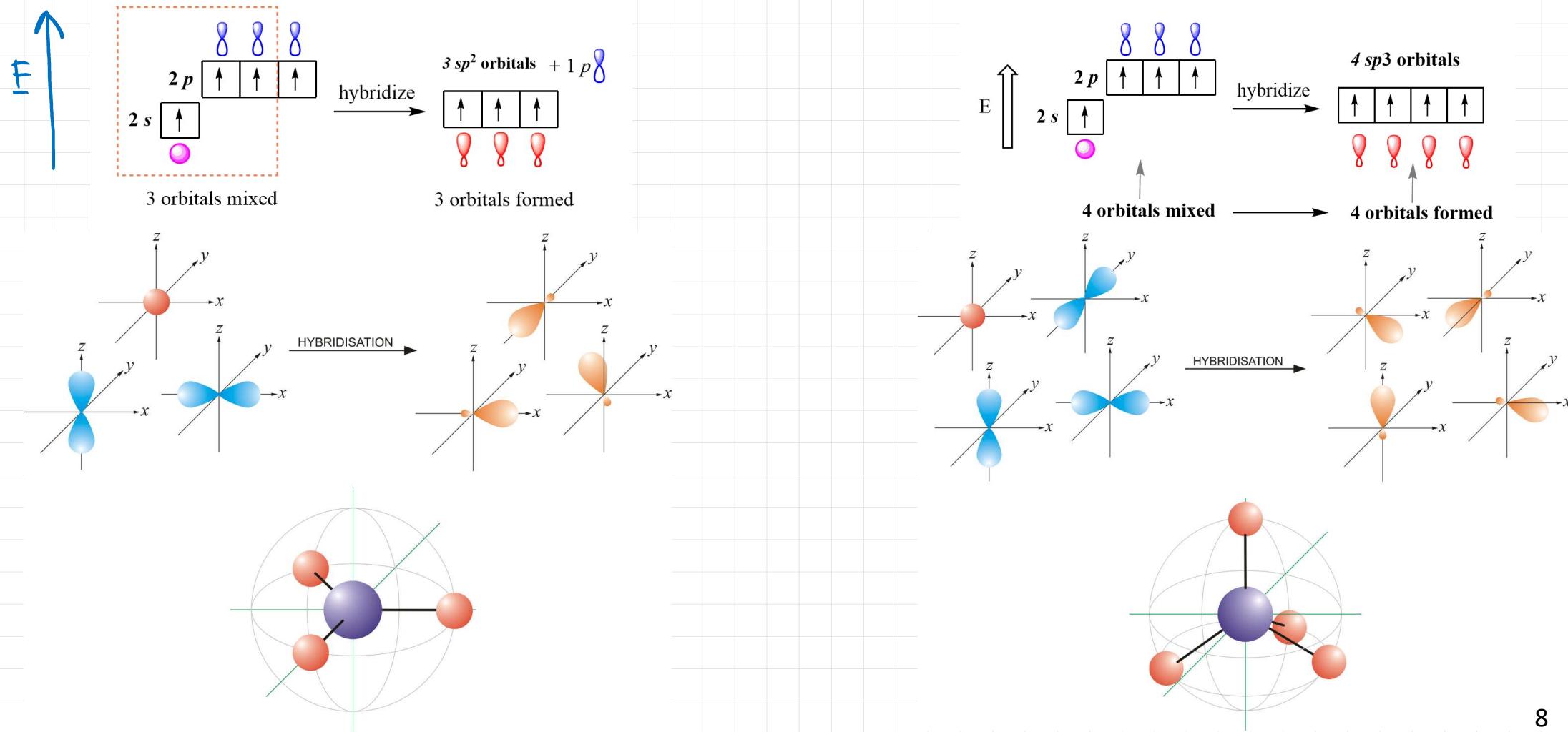


- eine einzelne Abweichung in der Stapelfolge heißt Stapelfehler und führt zur Zwillingssgrenzstelltbildung. Stapelfehler sind häufige Defekte in dünnen Schichten, da sie eine sehr kleine Energie besitzen
- einige Elemente kristallisieren in der doppelt-hexagonal dichtgepackten Kristallstruktur (double hexagonal close packed, dhcp) mit
 
$$\begin{array}{c} abac \\ \underbrace{\quad\quad\quad}_{\text{ab}} \quad \underbrace{\quad\quad\quad}_{\text{ab}} \quad \dots \end{array}$$
- Es gibt Stapelfolgen mit sehr langen Wiederholungsketten, z. B. beim SiC mit einigen 100 Lagen Materialien die in verschiedenen Stapelfolgen kristallisieren besitzen Polytypen



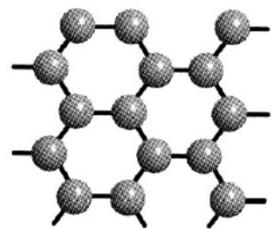
Transmissionselektronenmikroskopbild eines Stapelfehlers (Zwillingsgrenze)

- Nichtmetalle: nicht Packungsdichte, sondern Richtung und der Überlapp von Orbitale unterscheidend (kovalente Bindung  $\rightarrow$  später) Beispiel: Kohlenstoff

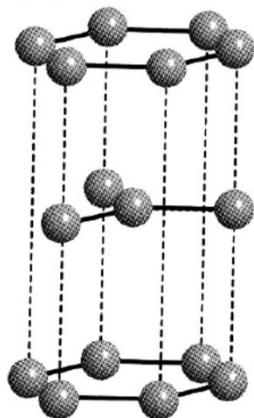


$sp^2$ -hybridisiert: Graphen u. Graphit

(a)

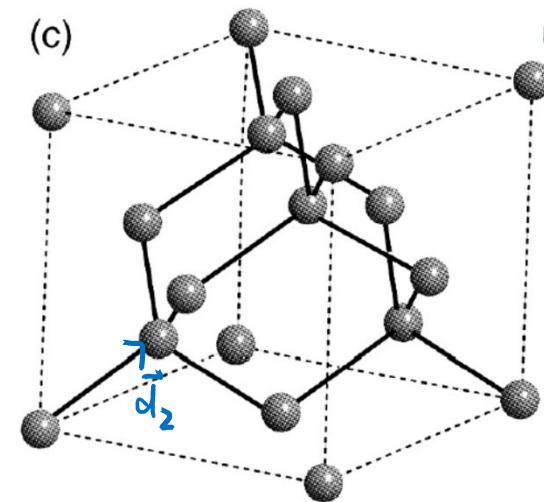


(b)



$sp^3$ -hybridisiert: Diamant  
(metastabil)

(c)

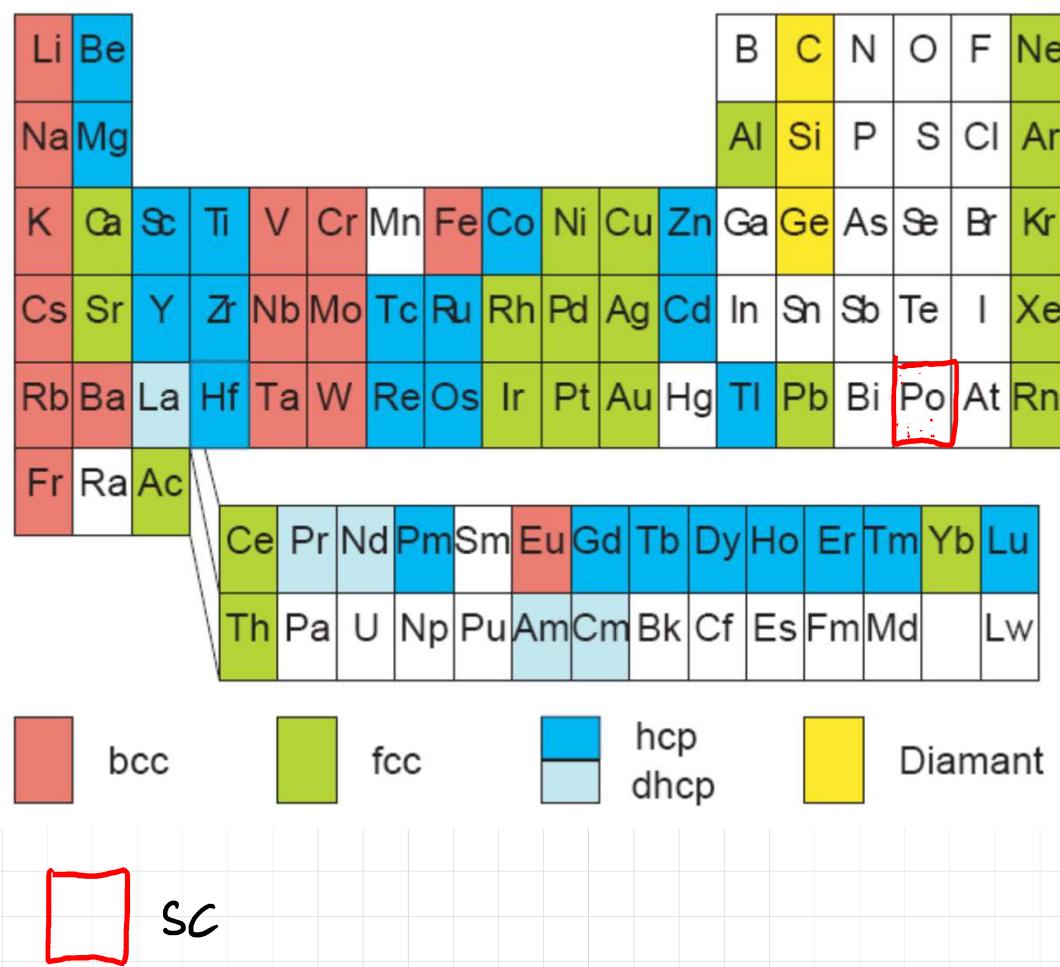


$$P_{\text{Dia}} = 0.34$$

Diamantstruktur: fcc Gitter + 2 atomige Basis:  $\vec{d}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$   $\vec{d}_2 = \frac{\alpha}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

Auch Si und Ge kristallisieren in der Diamantstruktur

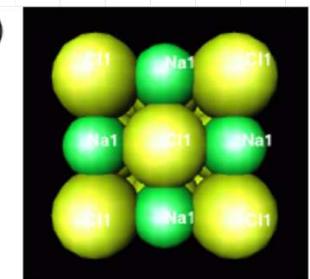
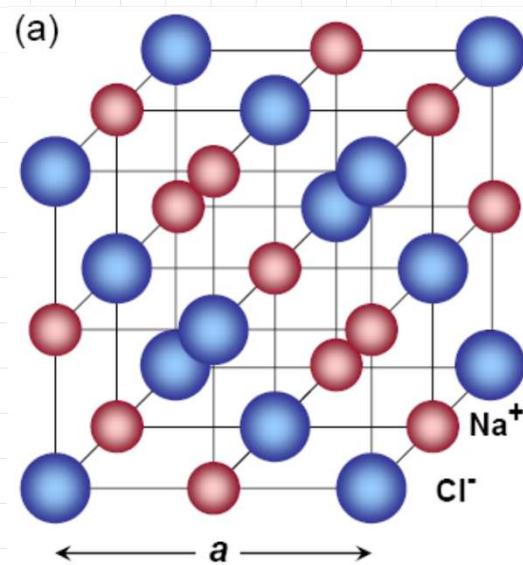
# Übersicht über die Kristallstrukturen der Elemente.



- Ionenkristalle aus zwei Ionenarten  
jede in Edelgaskonfiguration  $\Rightarrow$   
maximale Packungsdichte bei  
verschiedenen Ionenradien  $r_A$  u.  $r_B$

## Natriumchlorid Struktur

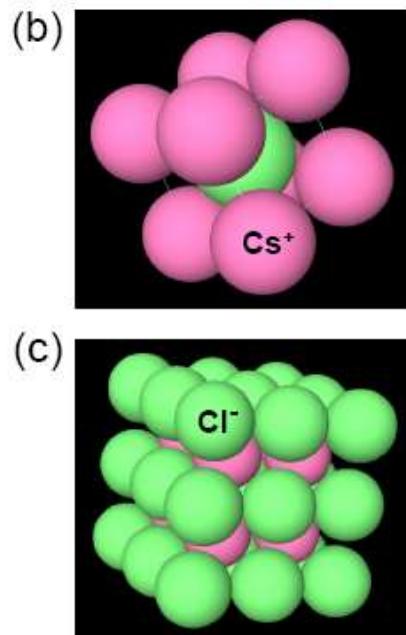
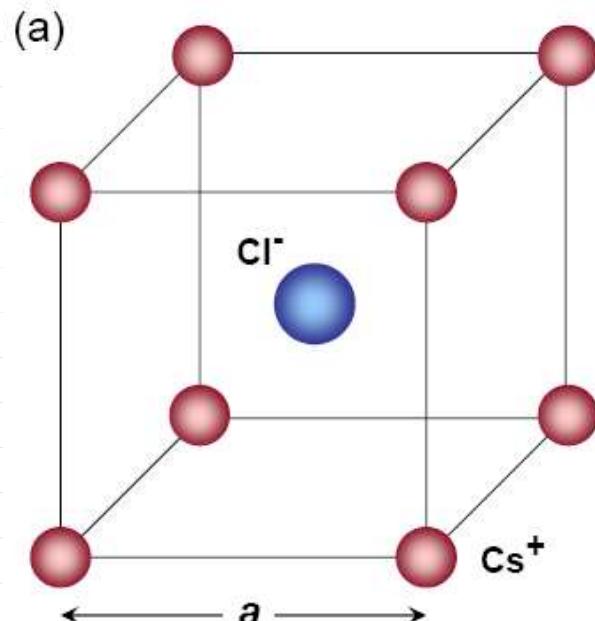
fcc Gitter + 2-atomige Basis  $\vec{d}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ ;  $\vec{d}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$



## Cäsiumchloridstruktur

SC - Gitter + 2 atomige Basis

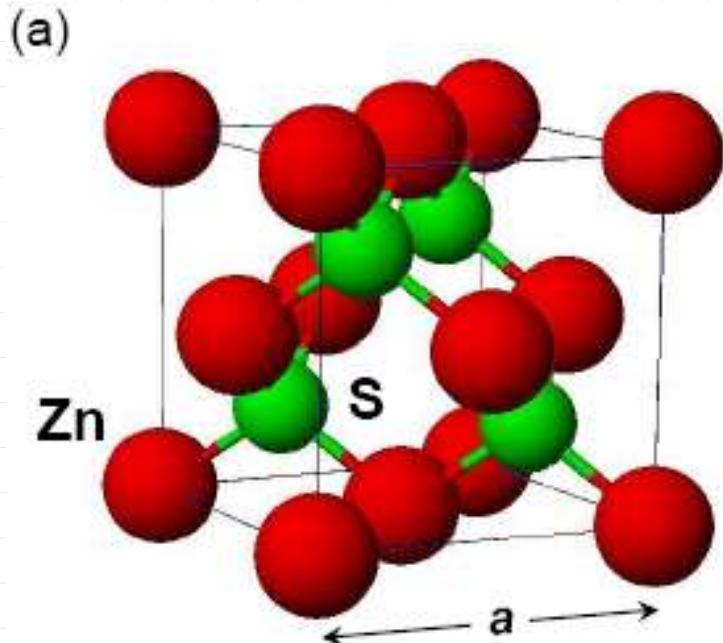
$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$



## Zinkblendestruktur

fcc - Gitter + 2 atomige Basis

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$



gleiche Atome  $\Rightarrow$  Diamantstruktur

## 1.3 Direkte atomar aufgelöste Abbildung von Festkörpern

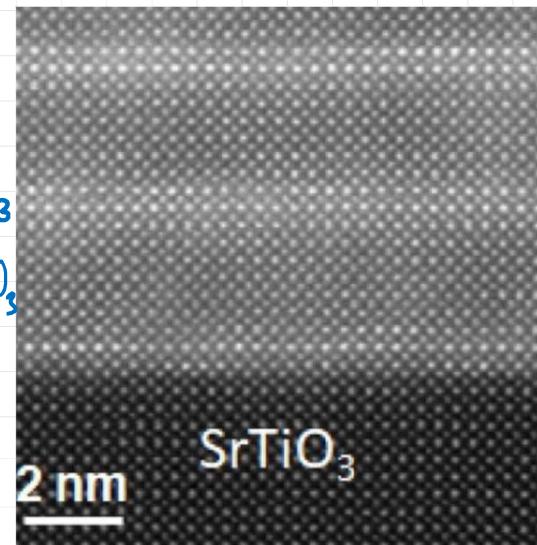
L-Wysocki et al.,  
ACS Omega 5 (2020) 5824

### (A) Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Erfunder E. Ruska und E. Kull 1931, Nobelpreis 1986

Atomie  $\approx$  1960

$SrIrO_3$   
 $SrRuO_3$

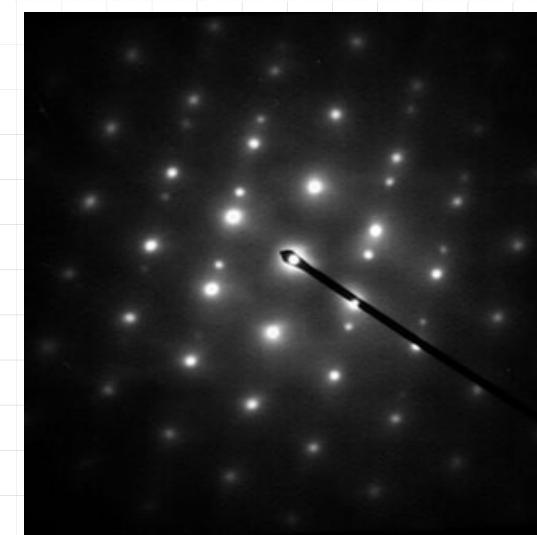
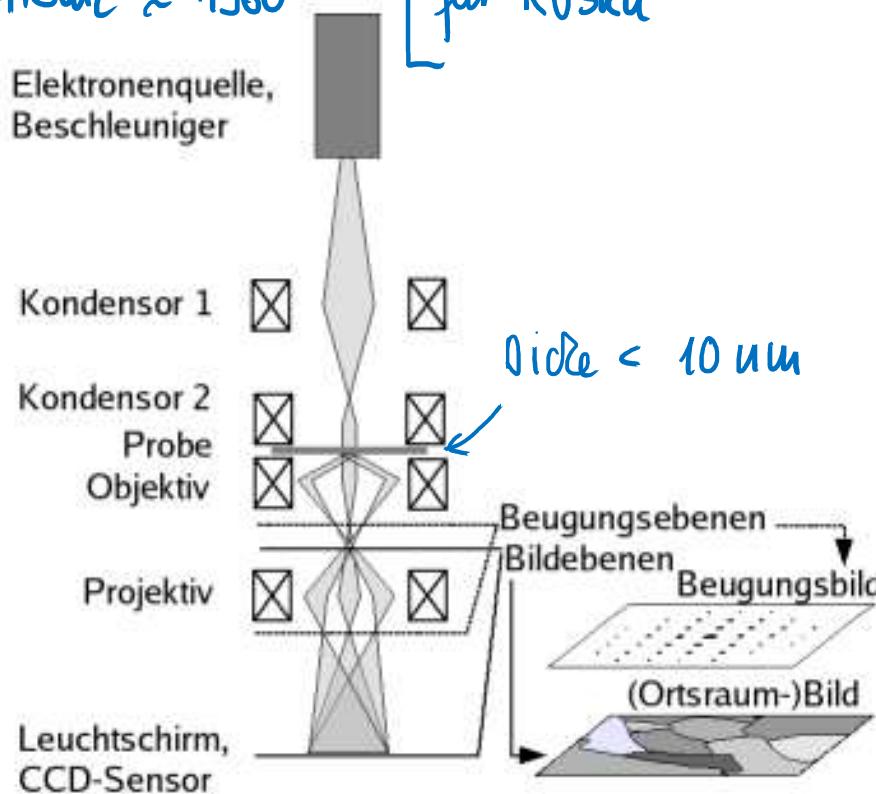


$$\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot E}} \approx$$

$$4 \cdot 10^{-12} \text{ m} \quad \text{für } 100 \text{ keV}$$

$$\text{Auflösung} = \frac{\lambda_e}{2 \cdot \sin \alpha}$$

$\alpha$  ist sehr wegen sphärischer Abberation der Elektronenlinsen

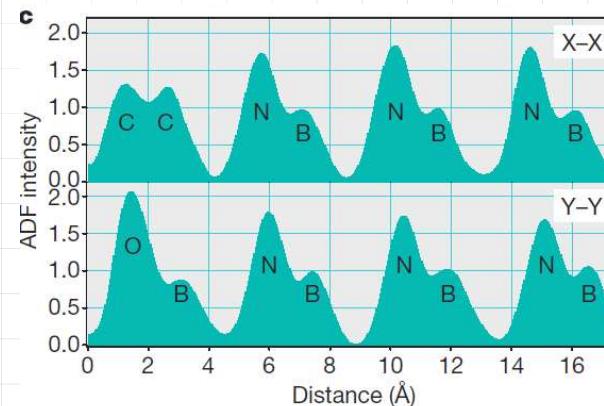
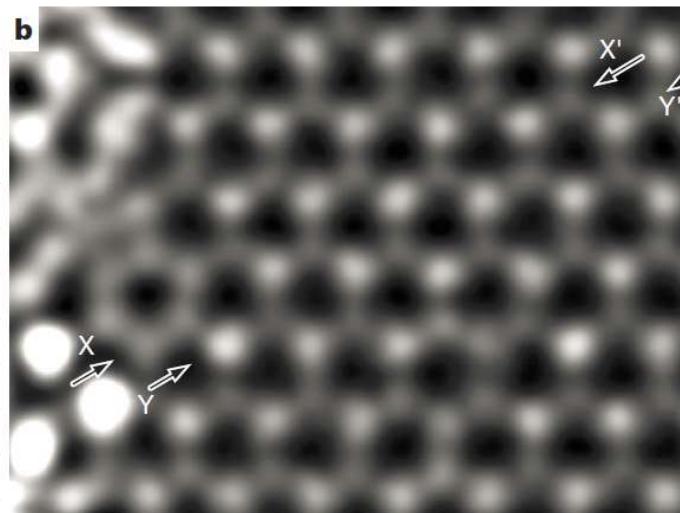
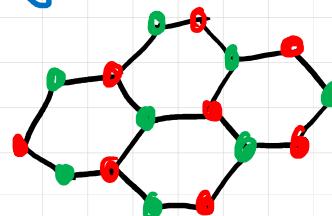


Neu: aberrations korrigierte TEMs, dadurch  $d < 0.8 \text{ \AA}$

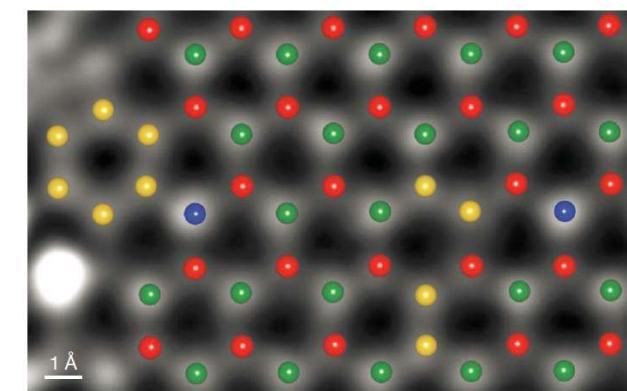
Damit Fokusierung von Elektronenstrahl auf  $\phi < 1 \text{ \AA} \Rightarrow$  Scanning TEM

Hier: Abberations korrigierte Dunkelfeld Mikroskopie von einer Lage von hexagonalen Bor nitrid

Bor nitrid



**Figure 1 | ADF STEM image of monolayer BN.** **a**, As recorded. **b**, Corrected for distortion, smoothed, and deconvolved to remove probe tail contributions to nearest neighbours. **c**, Line profiles showing the image intensity (normalized to equal one for a single boron atom) as a function of position in image **b** along X-X' and Y-Y'. The elements giving rise to the peaks seen in the profiles are identified by their chemical symbols. Inset at



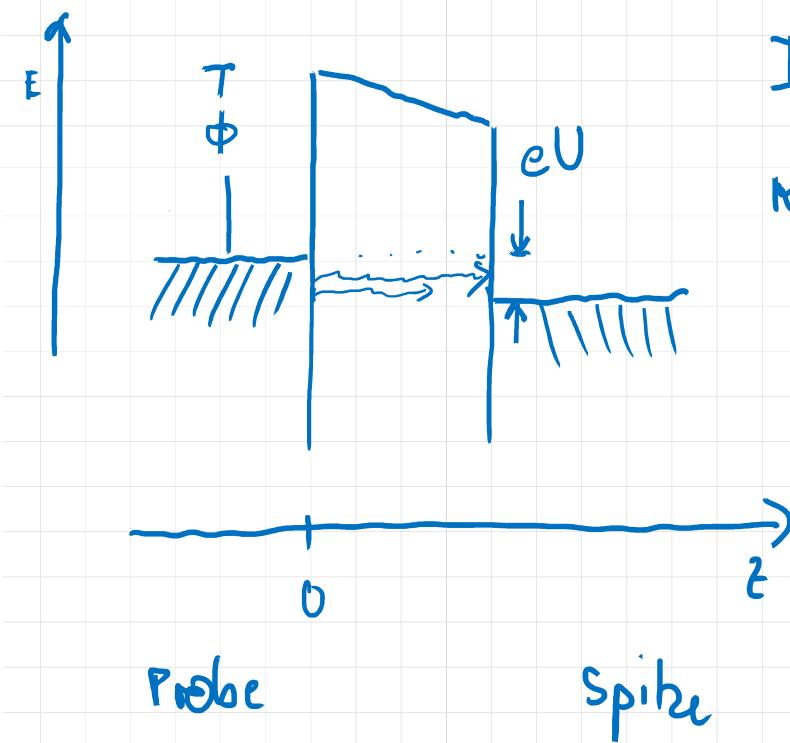
**Figure 3 | The atomic structure determined by the histogram analysis.** Part of a DFT simulation of a single BN layer containing the experimentally observed substitutional impurities overlaid on the corresponding part of the experimental image. Red, B; yellow, C; green, N; blue, O.

(B)

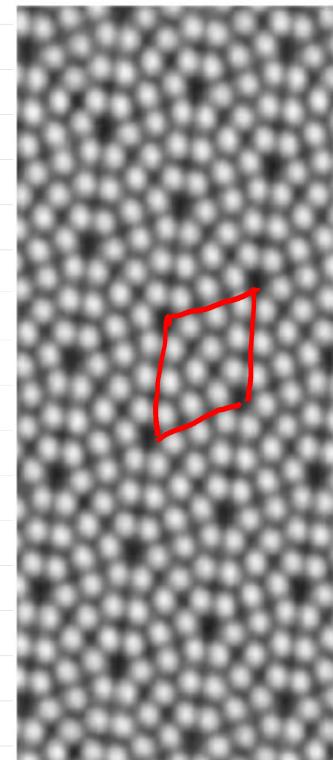
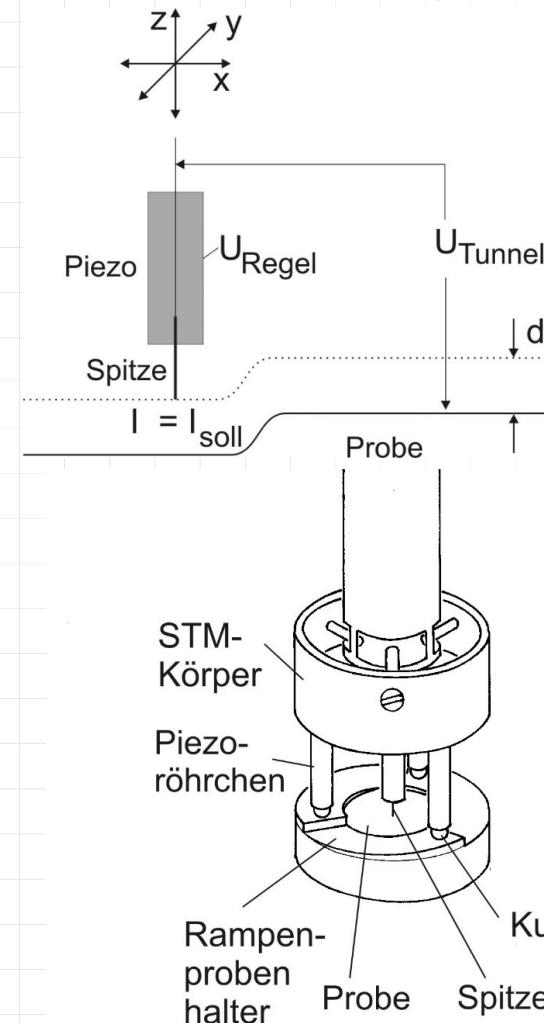
## Das Rastertunnelmikroskop (STM)

Ermüdet G. Binnig & H. Rohrer 1981, Atome 1982, Nobelpreis 1986

basiert auf QM - Tunnel effekt



$$I \sim e^{-\kappa z}$$
$$\kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}$$



Adatome der  
Si(111)-(7x7) Überstruktur.  
ungefüllte Zustände

(c)

## Rasterkraftmikroskop (AFM von atomic force microscope)

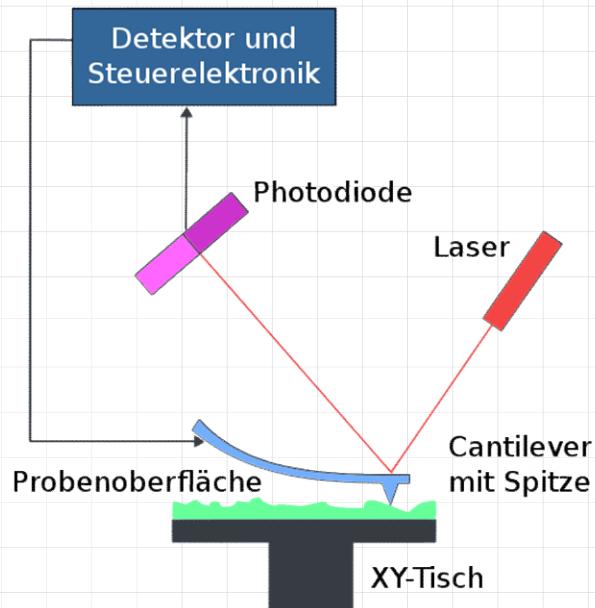
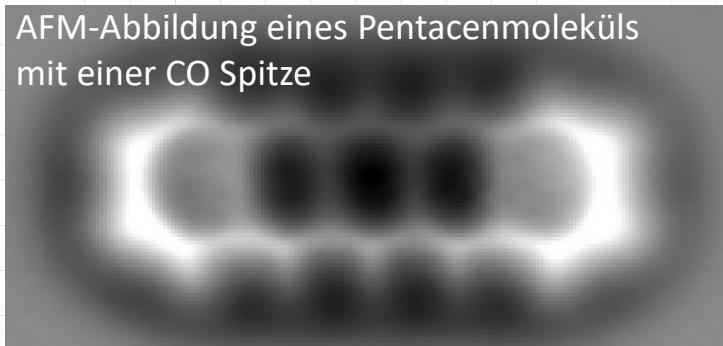
Erfunden G. Binnig, C. Quate & C. Gerber 1986, Atome  $\approx$  2000

AFM misst

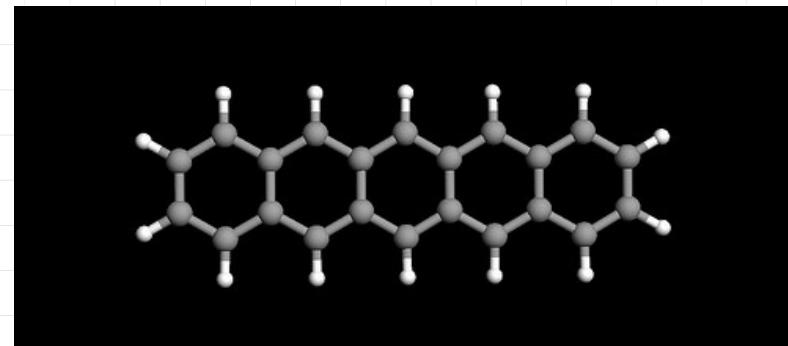
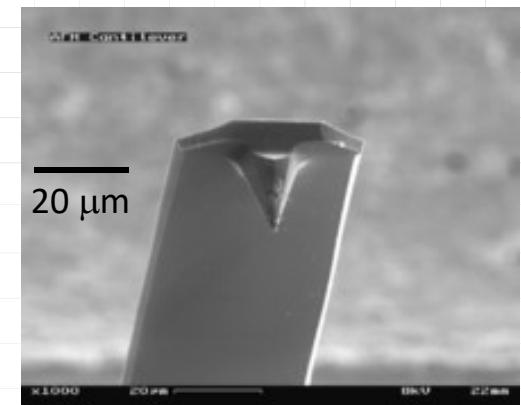
Kräfte bis hinab zu  $10^{-14} \text{ N}$

basiert auf Verbiegung oder Änderung der Vibrations -   
resolvanz

AFM-Abbildung eines Pentacenmoleküls mit einer CO Spitze



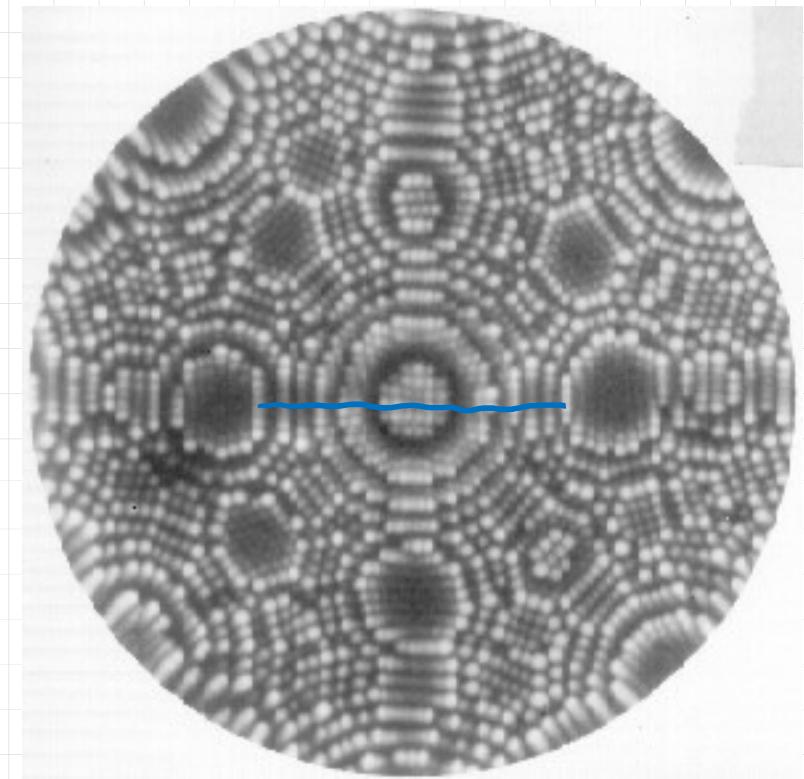
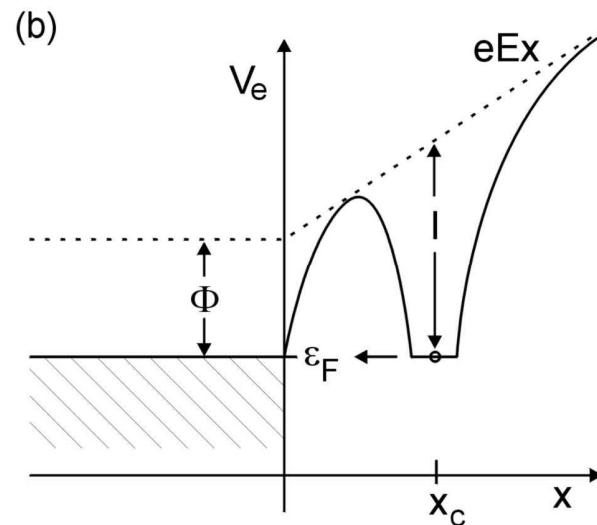
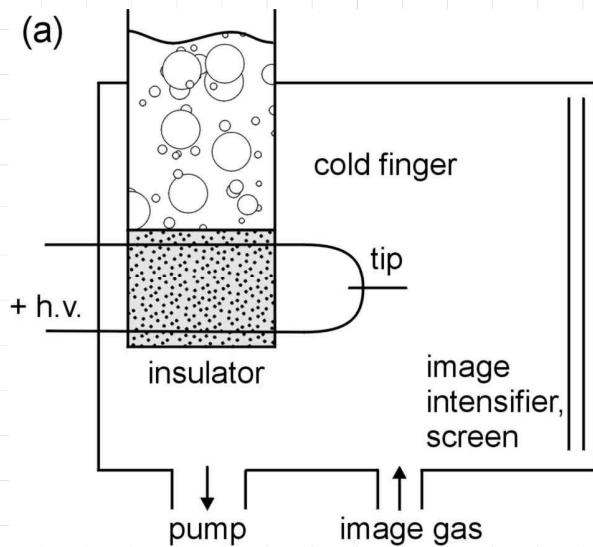
Blattfeder (Cantilever) mit Spitze



L. Gross et al,  
Science 325 (2009) 1111

# D Feldionenmikroskop (Fin)

Erfunden E. W. Müller , Atome 1951



Nickel-molybdenum ( $Ni_4Mo$ ) intermetallic compound with (001) apex plane. Each of the individual dots in the image is an atom.

