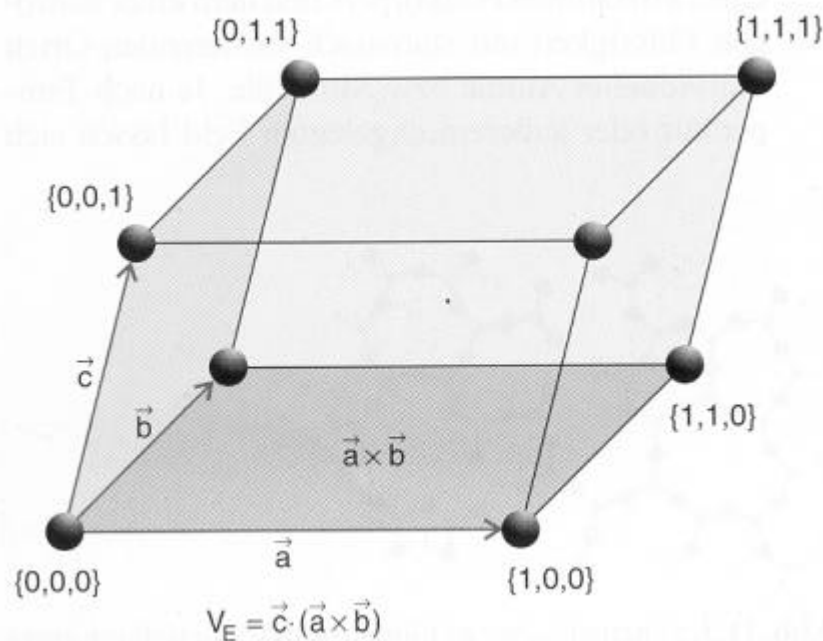


# Struktur von Einkristallen

## Beschreibung des einkristallinen Festkörpers

Am einfachsten zu beschreiben sind **atomare Kristalle** bei denen an jedem Punkt des Raumgitters sich genau ein Atom befindet. Man wählt den Ort eines Atoms als Ursprung eines Koordinatensystems und nennt die Ortsvektoren **a, b, c** zu den Nachbaratomen (hier 3) **Basisvektoren** des Gitters.



Elementarzelle eines Raumgitters

Der Ortsvektor zu einem beliebigen Gitterpunkt (**Translationsvektor**)

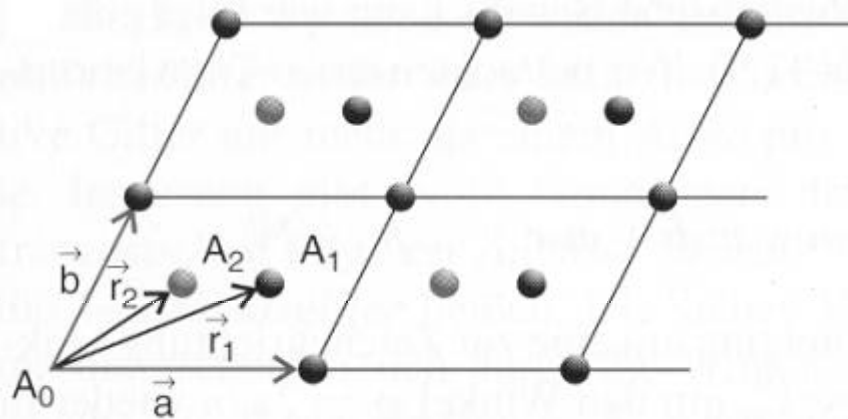
$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$$

läßt sich immer als Linearkombination der Basisvektoren darstellen. Das Parallelepiped, daß sich aus den drei Basisvektoren aufbaut, heißt **Elementarzelle** des Kristalls. Da sich der gesamte Kristall durch Translation der Elementarzelle aufbauen läßt, wird ein solches Gitter auch **Translationsgitter** genannt. Die Beträge der Basisvektoren  $|\mathbf{a}|$ ,  $|\mathbf{b}|$ ,  $|\mathbf{c}|$  heißen **Gitterkonstanten**  $a, b, c$ .

# Struktur von Einkristallen

## Beschreibung des einkristallinen Festkörpers

Viele kristalline Festkörper haben einen komplizierteren Aufbau. Bei ihnen befindet sich nicht nur ein einzelnes Atom auf einem Gitterplatz sondern eine Atomgruppe  $A_i$  (**Atombasis**).

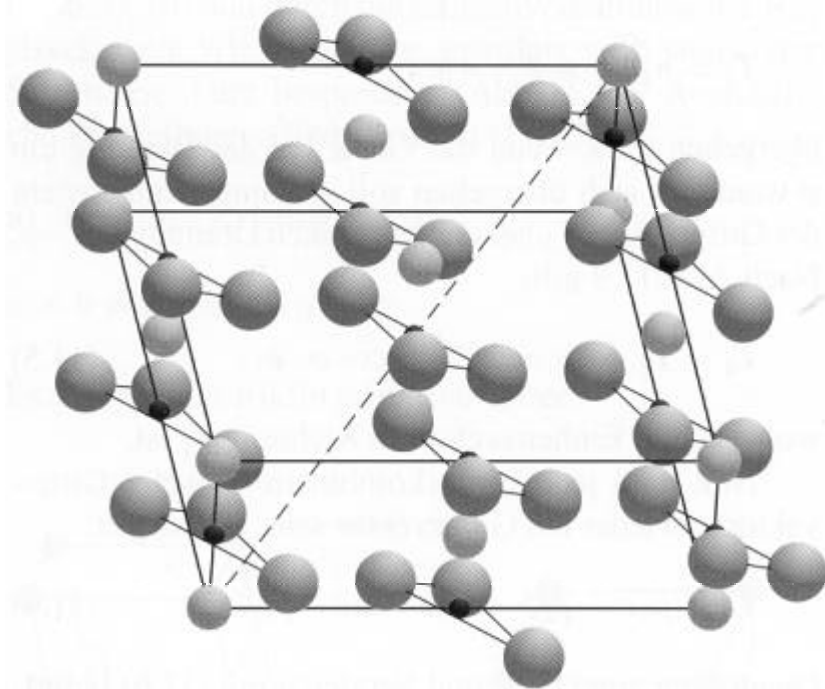


**2-dimensionales Gitter,  
Atombasis ( $A_0, A_1, A_2$ )**

Die gesamte Kristallstruktur besteht aus dem Translationsgitter und der Atombasis.

### primitives Gitter

zu jeder Elementarzelle gehört nur ein einziger Gitterpunkt



**Kalkspatkristall:  
 $\text{Ca}^{2+}$ -Ion auf dem Gitterpunkt  
und eine  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppe in einem  
flächenzentrierten Gitter.**

## Kristallographische Richtungen und Ebenen

### Kristallographische Richtung

Gittervektoren in Darstellung der Gittervektoren  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  ( $u, v, w, n$ : ganzzahlig)

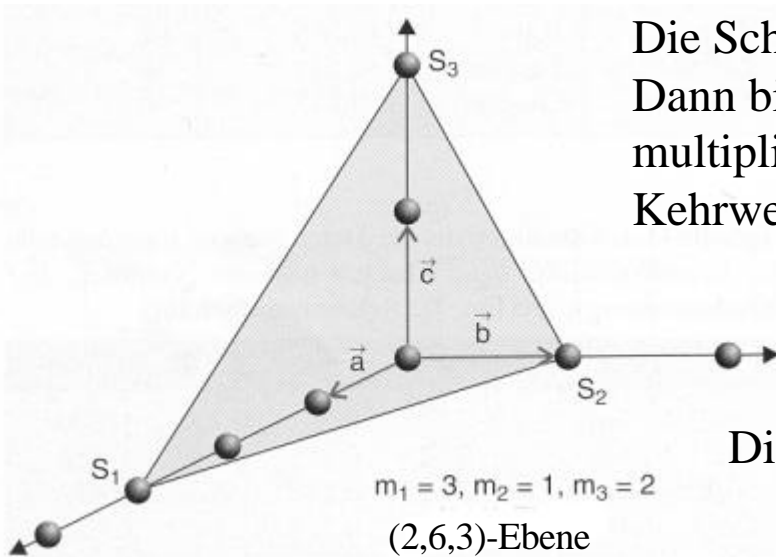
$$\mathbf{G}_{u,v,w} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad \text{und} \quad \mathbf{G}_{nu,nv,nw} = nua + nvb + nwc$$

beschreiben zwei unterschiedliche Gitterpunkte aber nur eine Richtung.

Beispiel:  $\mathbf{G}_{9,3,6} \rightarrow \mathbf{G}_{3,1,2}$  für diese Vektoren gilt die Richtung  $[3,1,2]$

### Kristallographische Ebenen

Durch mindestens drei nicht auf einer Geraden liegenden Gitterpunkte wird eine **Gitterebene** definiert (auch Netzebene genannt). Die Orientierung dieser Ebene relative zu den Kristallachsen  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  wird durch die Schnittpunkte mit den Achsen festgelegt.



Die Schnittpunkte sind:  $S_1 : m_1\mathbf{a}$  ;  $S_2 : m_2\mathbf{b}$  ;  $S_3 : m_3\mathbf{c}$ .

Dann bildet man die reziproken Werte ( $1/m_1, 1/m_2, 1/m_3$ ) und multipliziert diese mit einer kleinsten Zahl  $p$  welche die Kehrwerte zu teilerfremden ganzen Zahlen macht.

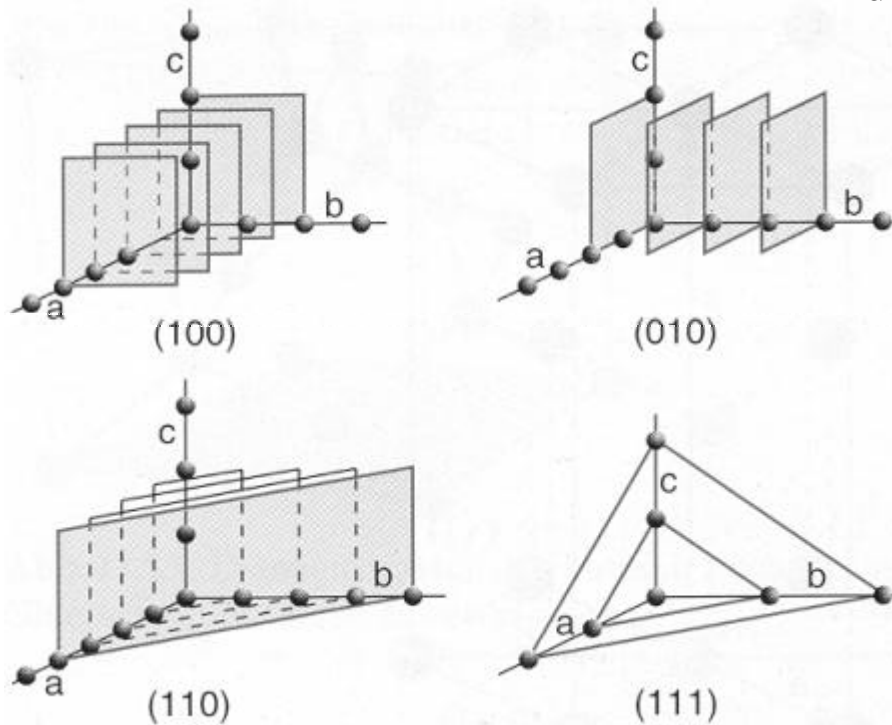
$$h = \frac{p}{m_1} \quad ; \quad k = \frac{p}{m_2} \quad ; \quad l = \frac{p}{m_3}$$

Diese Zahlentripel  $h, k, l$  heißt **Millersche Indizes**.

## Kristallographische Richtungen und Ebenen

Jedes Tripel von Millerschen Indizes definiert eine Schar von Netzebenen. Die Richtung (Orientierung) der Ebene wird durch die Ebenennormale bestimmt.

### Einige Kristallographische Ebenen im Kubischen Gitter



Die Orientierung der **Kristallflächen (faces)** wird durch den Vektor senkrecht zur Fläche definiert.

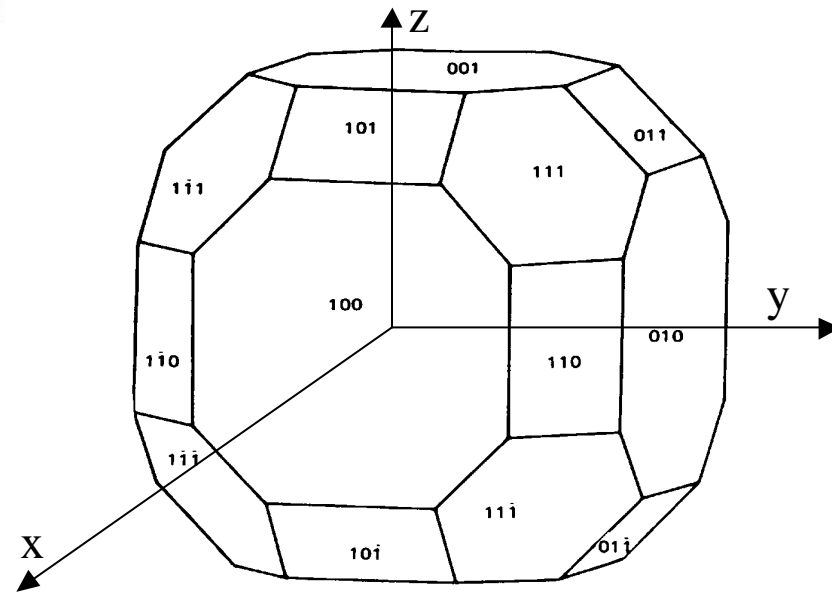


Fig. 2.23—Crystal of Fig. 2.13: (a) indexed stereogram, (b) indices attached to the faces of the crystal (see Fig. 2.13).

## Symmetrien von Raumgittern

### Wie viele unterschiedliche Kristallgitter kann es überhaupt geben ?

Zur Beantwortung dieser Frage sind Symmetriebetrachtungen notwendig. Um die Periodizität und die Ordnung im Kristall zu verstehen, ist es notwendig die Operationen zu kennen, die die Wiederholung des Motivs (z.B. Inhalt der Asymmetrischen Einheit) im Kristall hervorrufen (**Symmetrieoperationen**).

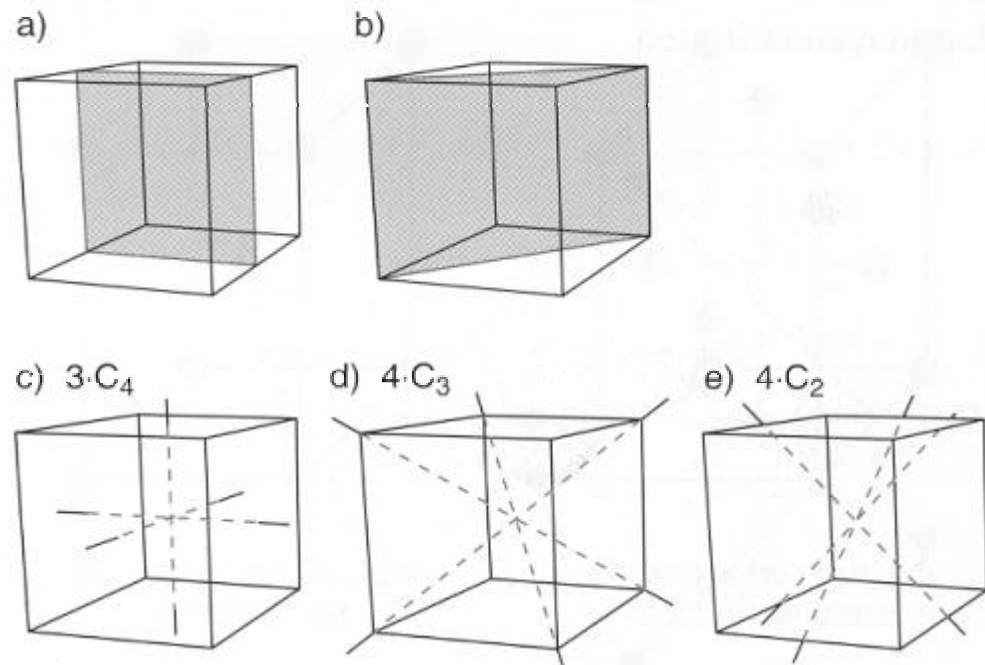
- (1) Translation entlang einer Richtung
- (2) Rotation um eine Achse
- (3) Kombination aus Translation (1) und Rotation (2) (Schraube)
- (4) Punktinversion
- (5) Inversion an einer Ebene (Spiegelung)
- (6) Kombinationen:
  - (2) und (4) Rotoinversion
  - (1) und (5) Gleitspiegelung
  - (2) und (5) Rotospiegelung

Kombinationen von (2), (4), (5)

=>32 kristallographische Punktgruppen

(**Kristallklassen**) in  $R^3$

### Veranschaulichung von Symmetrieoperationen im kubischen Kristall

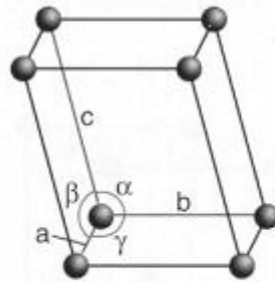


# Symmetrien von Raumgittern

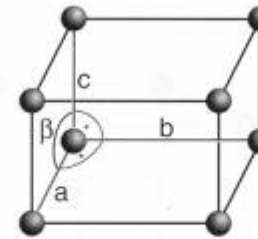
## Bravaisgitter

Man kann alle möglichen Kristallgitter nach ihren Symmetrien in sieben **Kristallsysteme** (Basisvektorsysteme) einteilen. Unter Berücksichtigung primitiver und nicht primitiver Gitter gibt es 14 sogenannte Bravaisgitter.

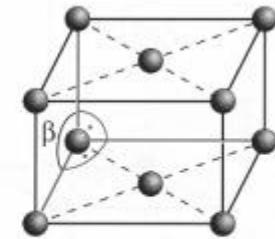
- triklin (1)
- monoklin (2)
- rhombisch (4)



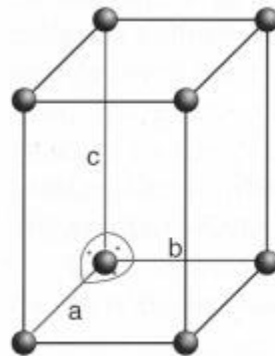
Triklin  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$



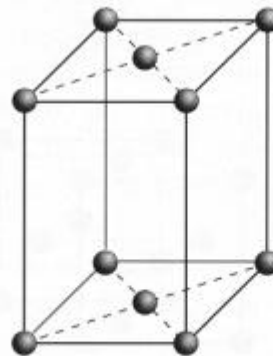
Monoklin primitiv  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



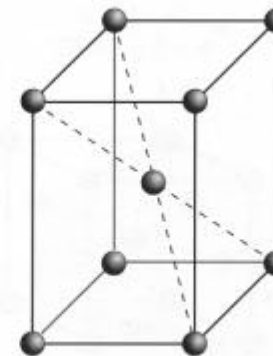
Monoklin basiszentriert



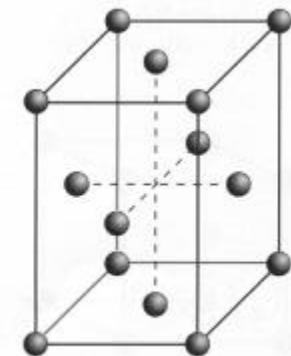
Primitiv



Rhombisches System basiszentriert  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Rhombisches System raumzentriert

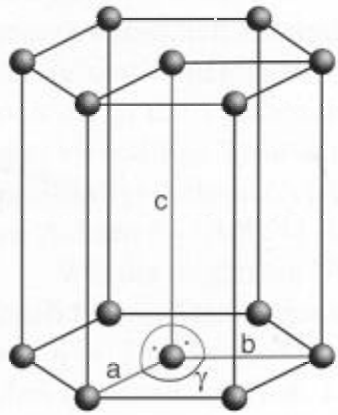


Rhombisches System flächenzentriert

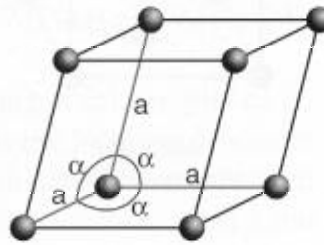
# Symmetrien von Raumgittern

## weitere Bravaisgitter

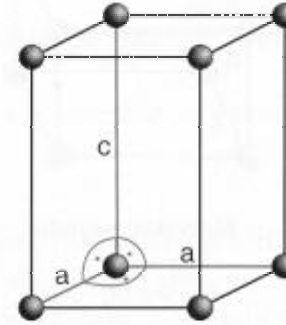
- hexagonal (1)
- rhomboedrisch oder trigonal (1)
- tetragonal (2)
- kubisch (3)



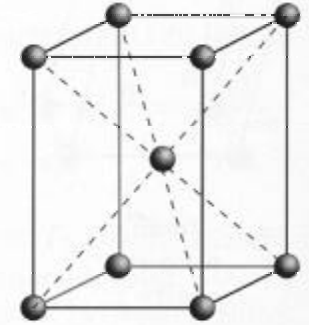
Hexagonal  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



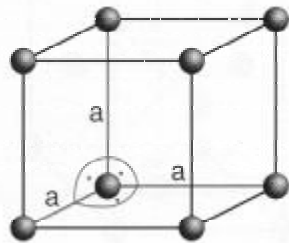
Trigonal = Rhomboedrisch  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



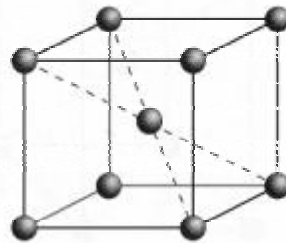
Tetragonal primitiv  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



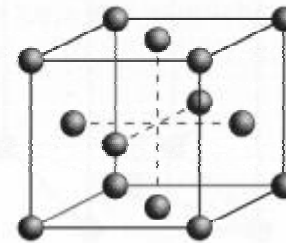
Tetragonal raumzentriert



Kubisches System  
 primitiv  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Kubisches System  
 raumzentriert



Kubisches System  
 flächenzentriert

## Symmetrien von Raumgittern

### **Kombination von Symmetrieoperationen**

Die beschriebenen Symmetrieelemente (i.e. das einer Symmetrieoperation zugeordnete geometrische Gebilde) können in verschiedenartiger Weise miteinander kombiniert werden.

Eine vollständige Beschreibung muß einer Reihe von Bedingungen genügen:

$$A \otimes B = C$$

Die Ausführung zweier Symmetrieoperationen ist durch ein weiteres Symmetrieelement beschreibbar

$$(A \otimes B) \otimes C = A \otimes (B \otimes C)$$
 Für 3 Symmetrieoperationen gilt das assoziative Gesetz

$$A \otimes E = A$$

das Einheitselement, z.B. Drehung um  $360^\circ$

$$A^{-1} \otimes A = E$$

das inverse Element

Diese Eigenschaften (Gruppenaxiome) definieren mathematisch eine **Gruppe**. Es gibt im dreidimensionalen Raum 32 Punktgruppen (Operationen bei denen keine Verschiebung im Raum stattfindet). In Kombination mit der Translation gibt es insgesamt 230 **Raumgruppen**, die alle bekannten Kristallstrukturen beschreiben.

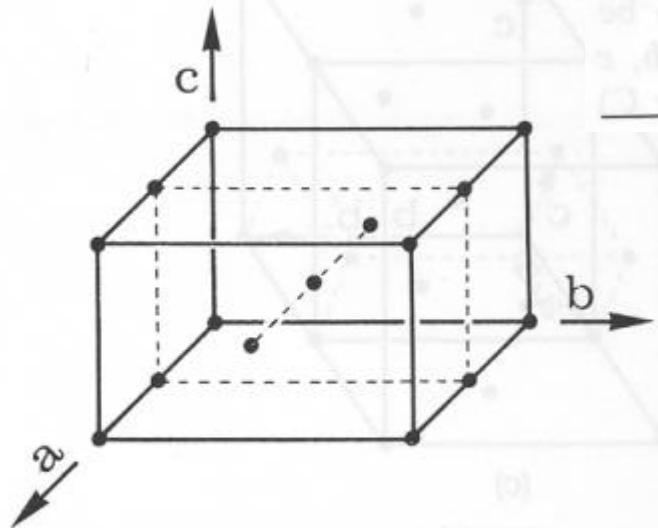


# Symmetrien von Raumgittern

Beschreibung der Atomlagen für **konventionelle** Typen der Einheitszellen.

**Table 1.8.** The conventional types of unit cell

Symbol	Type	Positions of additional lattice points	Number of lattice points per cell
P	primitive	—	1
I	body centred	$(1/2, 1/2, 1/2)$	2
A	A-face centred	$(0, 1/2, 1/2)$	2
B	B-face centred	$(1/2, 0, 1/2)$	2
C	C-face centred	$(1/2, 1/2, 0)$	2
F	All faces centred	$(1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)$	4
R	Rhombohedrally centred (description with 'hexagonal axes')	$(1/3, 2/3, 2/3), (2/3, 1/3, 1/3)$	3

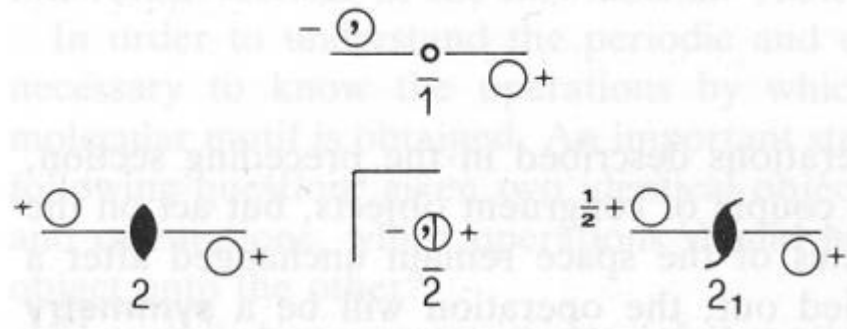
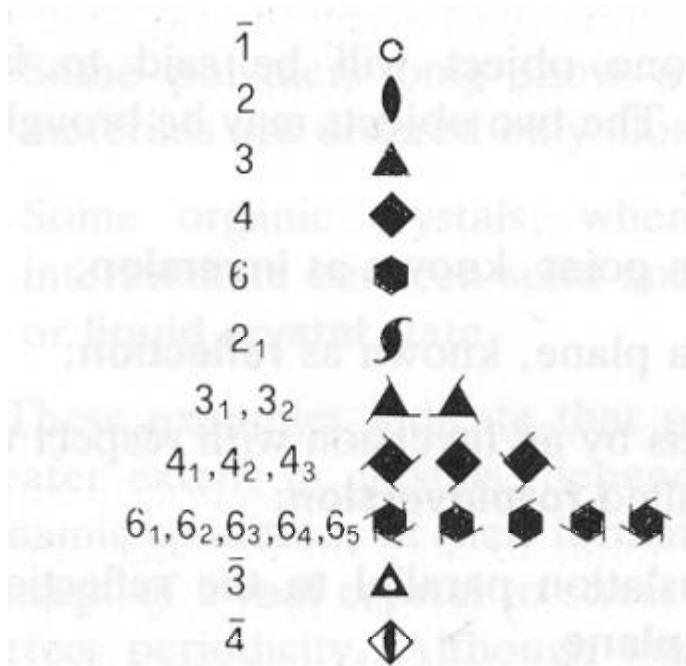


**Fig. 1.15.** Reduction of an I- and A-centred cell to an A-centred cell.

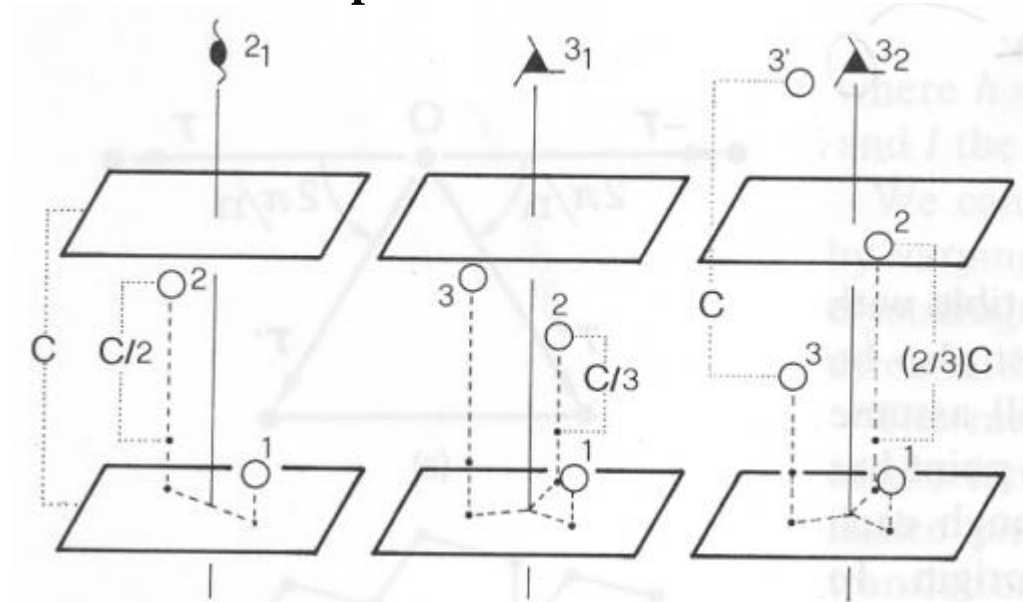
Eine Zelle, die gleichzeitig raum – und flächenzentriert ist kann immer auf einen konventionellen Typ von Einheitszelle reduziert werden (hier flächenzentriert mit der halben Gitterkonstante in Richtung *a*).

# Symmetrien von Raumgittern

## Symbole für Rotationssymmetrien



## Beispiele für Schraubachsen



Die Translation  $\mathbf{t}$ , die bei dieser Operation durchgeführt wird, muß einen rationalen Bruchteil der Gitterperiodizität  $\mathbf{C}$  darstellen.

Mit  $0 \leq p < n$  ( $n$ : Zähligkeit der Drehachse;  $p$ : ganze Zahl)

$$\mathbf{t} = \left( \frac{p}{n} \right) \mathbf{C}$$

**Beispiel  $n = 3$**

$1/3 \mathbf{C} (3_1)$ ;  $2/3 \mathbf{C} (3_2)$

## Symmetrien von Raumgittern

### Kongurenz

- Translation, Rotation, Rototranslation (Schraube) führen zur **direkten Kongurenz** („Deckungsgleichheit, Händigkeit“) => proper axis
- Inversion, Reflektion und Kombinationen mit diesen Operationen führen zur **entgegengesetzten Kongurenz** => improper axis

Im Kristall gibt häufig mehrer Symmetrieachsen die sich in einem Punkt schneiden  
=> **Punktgruppen**

Table 1.2. Single-axis crystallographic point groups

Proper axis	Improper axis	Proper and improper axis
1	$\bar{1}$	$(1/\bar{1} = \bar{1})$
2	$\bar{2} \equiv m$	$2/\bar{2} = 2/m$
3	$\bar{3} \equiv 3\bar{1}$	$(3/\bar{3} = \bar{3})$
4	4	$4/\bar{4} = 4/m$
6	$\bar{6} \equiv 3/m$	$6/\bar{6} = 6/m$
5	+ 5	+ 3 = 13

$$\frac{n}{m}$$

Hierbei ist  $m$   
immer senkrecht  
zur  $n$ -zähligen  
Drehachse

$m$ : Spiegelebene

# Symmetrien in 3 Dimensionen

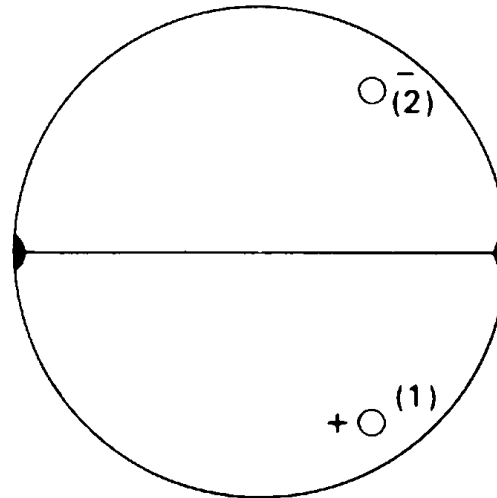
## Punktgruppen

**2 Drehachse horizontal  
in der Zeichenebene**

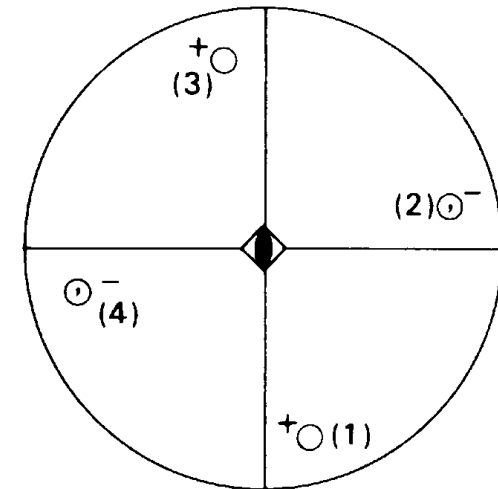
**$\bar{4}$  Drehachse senkrecht  
zur Zeichenebene**

**Symmetrieelemente:**

- $R$  Rotationsachse
- $\bar{R}$  Inversionsachse
- $m$  Spiegelebene



(a)



(b)

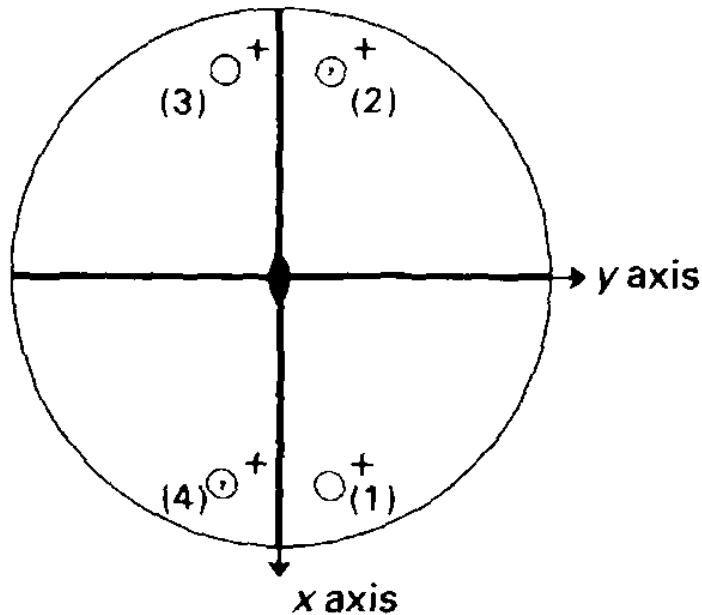
Fig. 3.8—Stereograms of Fig. 3.7 in the revised notation. The congruent parts of the object represented by  $\odot^+$  and  $\odot^-$  in (a) are now distinguished from the enantiomorphous parts of the object represented by  $\odot^+$  and  $\odot^-$  in (b).

Symbole:

- $\odot^+$  : Ein Punkt der positiven Hemisphäre  $(h, k, l)$  ( $\Rightarrow$  i.e. oberhalb der Bildebene)
- $\odot^-$  : Ein Punkt hervorgegangen durch Wechsel der Hemisphäre  $(h, k, \bar{l})$
- $\odot^+$  } Änderung der Händigkeit, hervorgerufen
- $\odot^-$  } durch Inversion oder Spiegelung.

## Kombination mehrere Symmetrieelemente

### Beispiel der Punktgruppe $mm2$



Man sieht, daß wenn zwei Symmetrieelemente in ihrer Orientierung festgelegt sind, das dritte Element damit auch bestimmt ist. Begonnen wird z.B. mit den zwei Spiegelebenen  $mm$ , wobei eine entlang der  $x$ -Achse und die andere entlang der  $y$ -Achse verläuft. Punkt (1) liegt in einer **allgemeinen Lage**. Die Spiegelachse  $m_x$  (senkrecht zu zur  $x$ -Achse) reflektiert den Punkt in die Position (2). Der Punkt in Position (2) kann dann mit Hilfe der anderen Spiegelachse ( $m_y$ ) in die Position (3) reflektiert werden. Darüber hinaus bildet Position (1) über  $m_y$  oder Position (3) über  $m_x$  die Position (4) ab. Es ist offensichtlich, daß (1) mit (3) und (2) mit (4) über eine zweizählige Rotationsachse verbunden sind.

# Symmetrien von Raumgittern

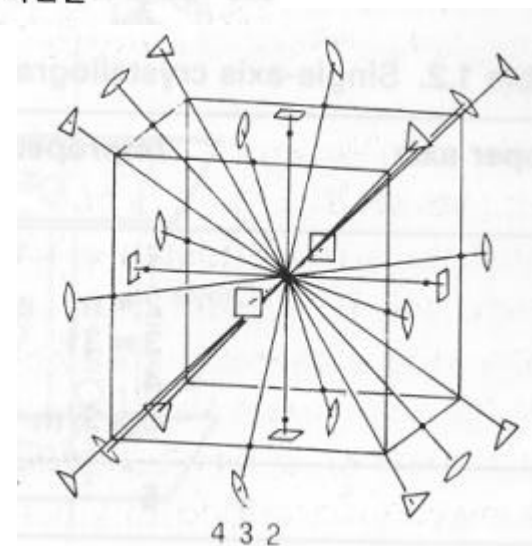
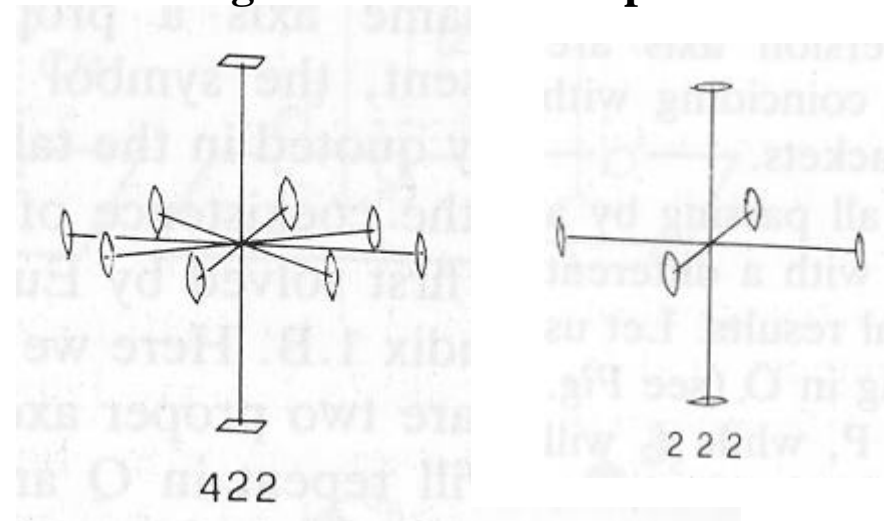
## Symmetrien in den konventionellen Einheitszellen

**Table 1.6.** List of the 32 point groups

Crystal systems	Point groups		
	Non-centro-symmetric		Centro-symmetric
Triclinic	1		$\bar{1}$
Monoclinic	2	m	2/m
Orthorhombic	222	mm2	mmm
Tetragonal	4	$\bar{4}$	4/m
	422	4mm, $\bar{4}2m$	4/mmm
Trigonal	3		$\bar{3}$
	32	3m	$\bar{3}m$
Hexagonal	6	$\bar{6}$	6/m
	622	6mm, $\bar{6}2m$	6/mmm
Cubic	23		m $\bar{3}$
	432	$\bar{4}3m$	m $\bar{3}m$

Die Symmetrie nimmt ausgehend vom triklinen System bis hin zum kubischen System zu.

## Beispiele vorhandener Symmetrieelemente in geometrischen Körpern



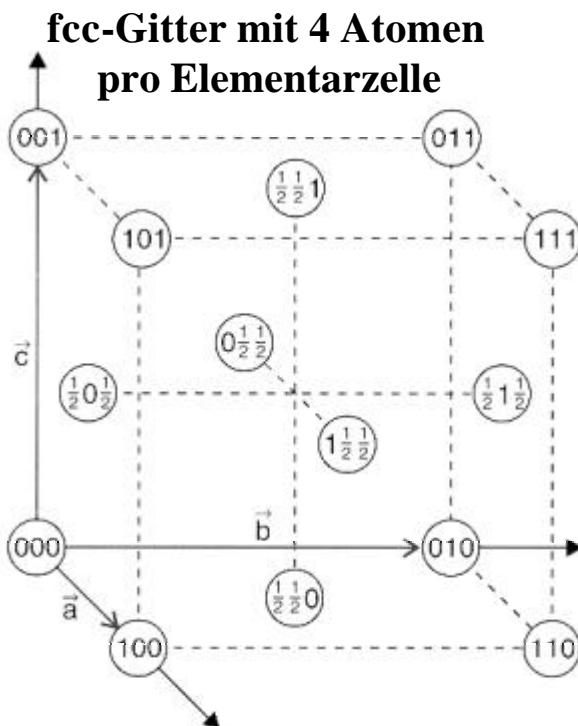
## Einfache Kristallstrukturen

### **kubisch raumzentriertes Gitter (bcc)**

Festkörper, deren Basis aus nur einem Atom bestehen, z.B. Alkalimetalle, Wolfram, Tantal, Molybdän, bilden ein kubisch raumzentriertes Gitter (bcc-Struktur; **body centered cubic**); Koordinationszahl: 12

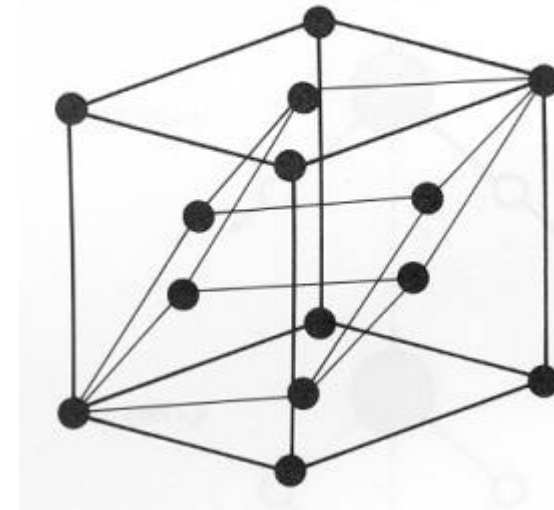
### **kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc)**

Edelmetalle und Edelgaskristalle haben ein flächenzentriertes Gitter (fcc; **face centered cubic**) mit einem Atom pro Gitterpunkt; Koordinationszahl: 8.



**Das fcc-Gitter kann auch in einer primitiven Elementarzelle des trigonalen Systems dargestellt werden.**

**Koordinationszahl:**  
Anzahl nächster Nachbarn

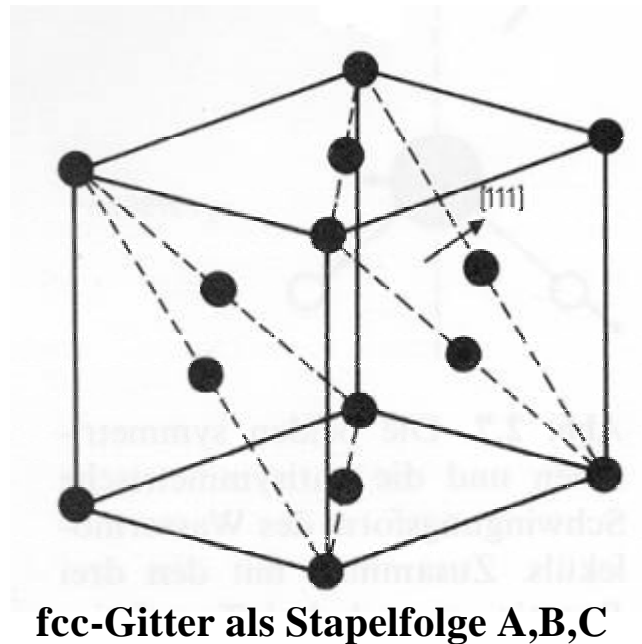


## Einfache Kristallstrukturen

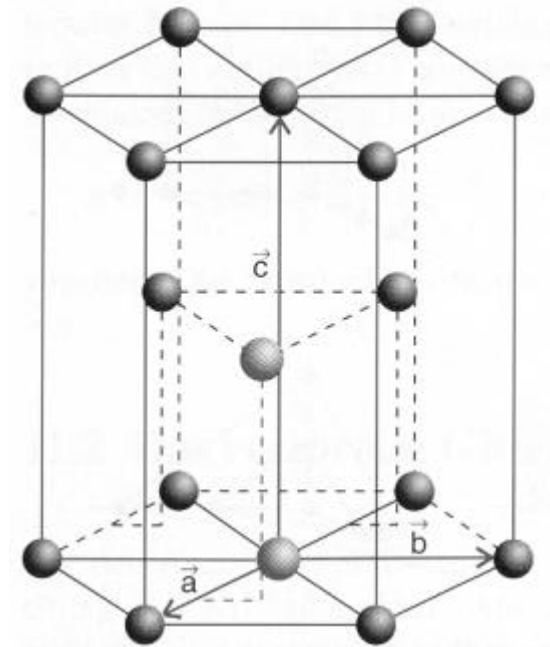
### **dichteste Kugelpackung**

Das fcc-Gitter entsteht durch die Aufeinanderfolge dichtest gepackter Ebenen in der Stapelfolge A,B,C,A,B,C,... ( $\Rightarrow$  ccp; siehe Seite 22)

Neben dieser Stapelfolge gibt es noch die sogenannte **hexagonal dichteste Kugelpackung** (hcp) mit der Packungsfolge A,B,A,B,... Diese Struktur stellt jedoch kein Bravaisgitter dar.



**hexagonales-Gitter mit  
zweiatomiger Basis:  
(0,0,0) + (1/2, 1/2, 1/2);  
Stapelfolge: A,B**



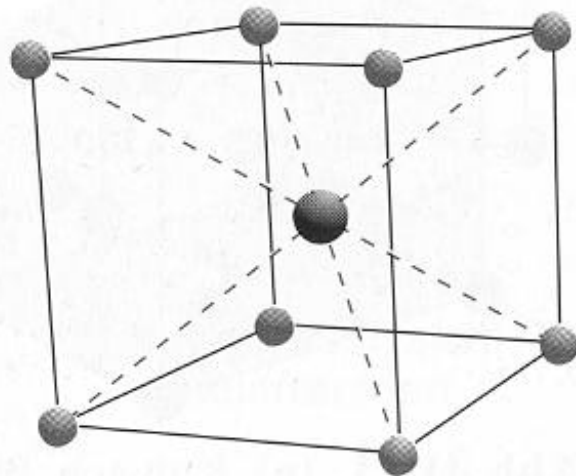


## Einfache Kristallstrukturen

Die Kristallstruktur mit fcc-Raumgitter und einer zweiatomigen Basis heißt **Natriumchloridstruktur** (benannt nach dem bekanntesten Vertreter). Dieses Gitter ist aus zwei ineinandergestellte fcc-Gitter aufgebaut: Na-Gitter  $(0,0,0)$  + Cl-Gitter  $(0,0,1/2)$ ; siehe Seite 19).

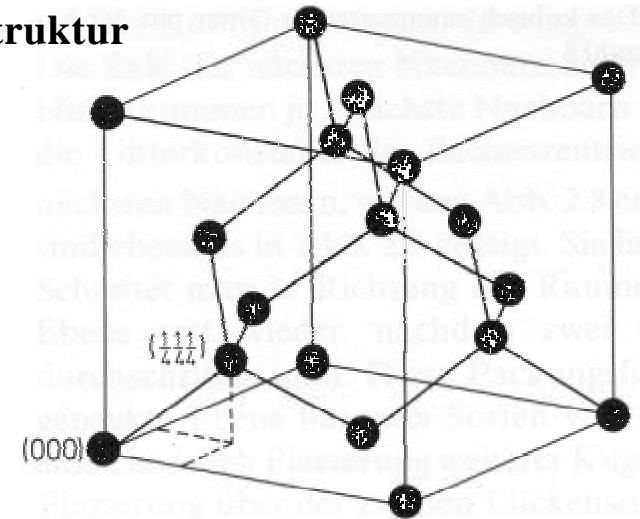
Für die **Cäsiumchloridstruktur** ist wegen des großen  $V_{\text{Cs}}/V_{\text{Cl}}$ -Atomvolumenverhältnisses ein primitives kubisches Punktgitter mit zweiatomiger Basis energetisch am günstigsten: Cl-Gitter  $(0,0,0)$ , Cs  $(1/2, 1/2, 1/2)$ .

Diamant, Silizium, Germanium sind Beispiele für fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis: erstes Atom  $(0,0,0)$ , zweites Atom:  $(1/4, 1/4, 1/4)$ . Die sogenannte **Zinkblende Struktur** entsteht durch Besetzung beider fcc-Gitter mit unterschiedlichen Atomsorten.



**CsCl-Struktur**

**Diamant-Struktur**

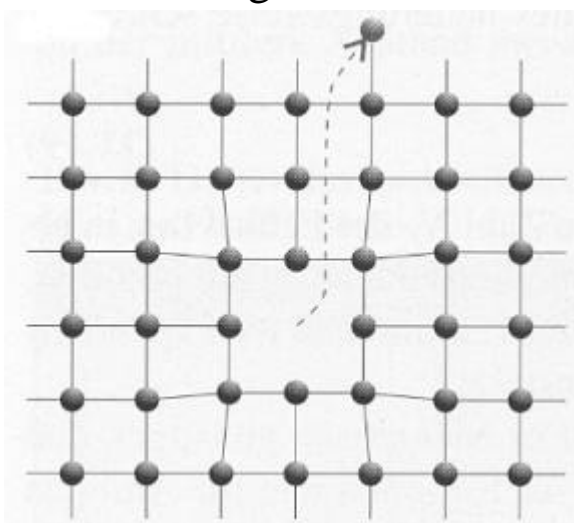


## Reale Kristalle

Die bisher beschriebenen idealen Kristalle mit völlig regelmäßiger Anordnung der Atome sind in der Natur nur näherungsweise realisiert. In realen Kristallen kommen **Kristallfehler** vor, welche die strenge Periodizität stören.

### **Punktdefekte - Gitterleerstellen**

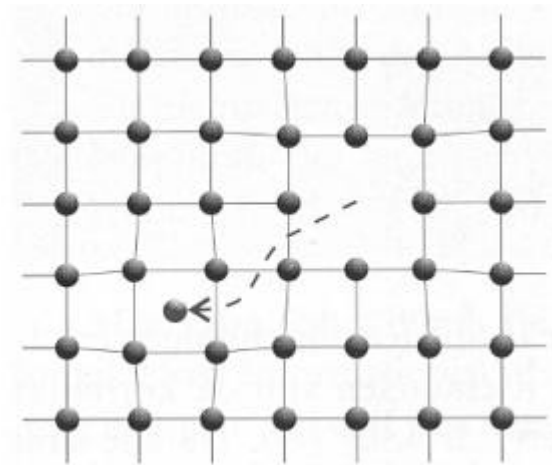
**Schottkysche Fehlstelle.** Ein Atom eines regulären Gitterplatzes aus dem Inneren des Kristalls wandert an die Kristalloberfläche. Solche Leerstellen können z.B. durch Bestrahlung entstehen.



Eine andere Art von Fehlstelle stellt die **Frenkel-Fehlstelle** dar. Ein Atom wandert von einem regulären Gitterplatz auf einen **Zwischengitterplatz**.

### **Diffusion von Leerstellen**

In Ionenkristallen stellen die Atome Ladungsträger dar, so daß mit einer Ionenbeweglichkeit eine Ionenleitfähigkeit verbunden ist.  
=> Messung der Ionenleitfähigkeit gibt Auskunft über Gitterfehler !



## Reale Kristalle

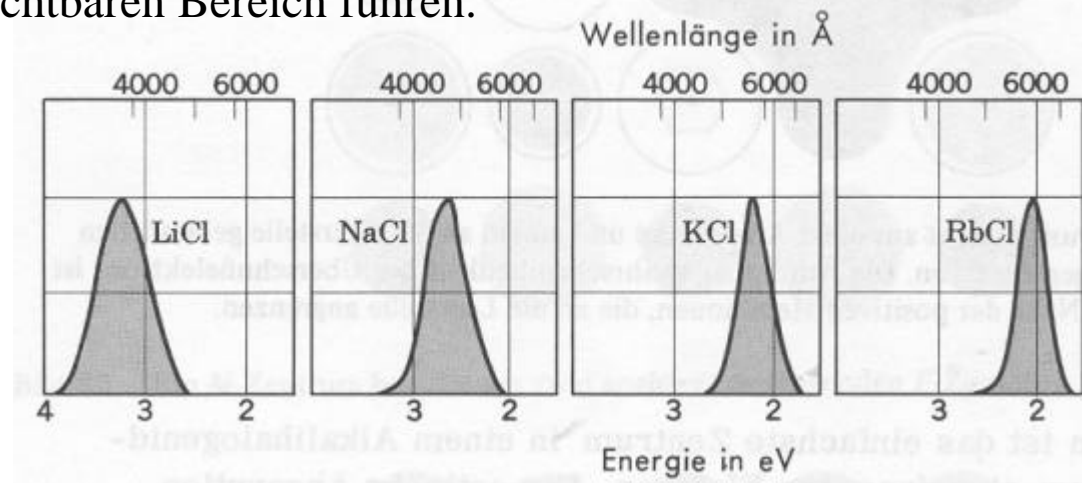
Bei guten Einkristallen ist die Anzahl der Gitterfehler gering im Verhältnis zur Anzahl der regulären Gitterplätze (Größenordnung  $10^{-3} - 10^{-4}$ ). Bei einigen Legierungen jedoch kann der Anteil der Gitterleerstellen einer Komponente bis zu 50% betragen ( $\Rightarrow$  sehr harte Karbide der Übergangsmetalle, z.B. TiC). Diese Kristallfehler können die mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Festkörpers massiv beeinflussen.

### **Farbzentren**

Reine Alkalihalogenide sind im gesamten sichtbaren Spektralbereich transparent. Eine Färbung kann z.B. durch (1) chemische Verunreinigungen, (2) durch Röntgenstrahlung, (3) durch überschüssige Metallionen aus Alkalidampf Gitterfehler hervorrufen, die zur einer charakteristischen Absorption im sichtbaren Bereich führen.

### **Weiter Gitterfehler**

- Substitutions-Störstelle
- Dotierung mit Fremdatome
- Farbzentren /andere Zentren in Alkalihalogeniden
- Versetzungen



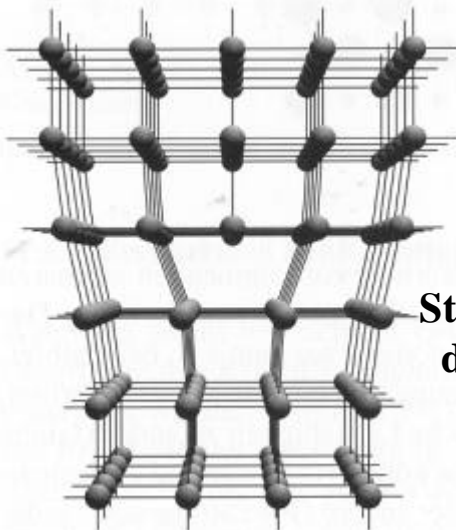
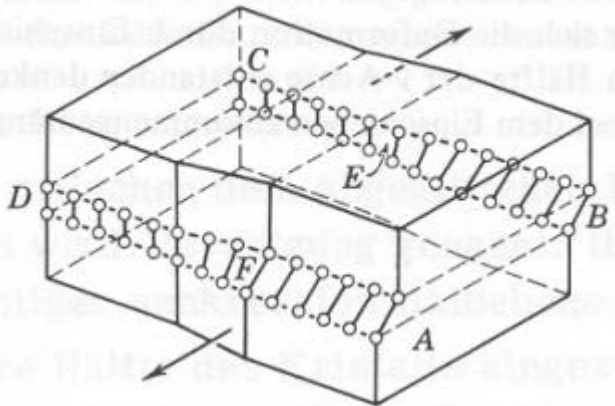
**F-Zentren: Absorption als Funktion der Wellenlänge**

# Reale Kristalle

## Gitterversetzungen

Störungen in der Kristallstruktur, bei der Atome auf einer Gitterebene sich zwischen benachbarte Netzebenen schieben.

**Schraubversetzung**



**Stufenversetzung  
durch fehlende  
Gitterebene**

## Polykristalline Festkörper

Viele Festkörper (z.B. Metalle, pulverförmige Salze) liegen in polykristalliner Form vor.

- Sie bestehen aus regellos nebeneinanderliegenden Kristalliten ( $10^9 - 10^{15}$  Atome).
- Die makroskopischen Eigenschaften solcher Festkörper werden durch die Mittelwerte über alle Orientierungen der Kristallite bestimmt und sind deshalb isotrop.
- Polykristalline Teilchen entstehen z.B. beim langsamen Abkühlen einer Schmelze  
=> Metallphysik, Pulvermetallurgie