

## Zur Vorlesung „Grundlagen der Materialwissenschaft“

### Online-Lesehilfe 4: Der ideale Kristall

#### Inhalt

##### Unterkapitel 3.1: Kristall und Symmetrien

###### 3.1.1 Definitionen und Beispiele

###### 3.1.2 Notation von Richtungen und Ebenen im Gitter

###### 3.1.3 Kristall und Eigenschaften

##### Unterkapitel 3.2: Einige wichtige Kristalle

###### 3.2.1 Dichteste Kugelpackungen

###### 3.2.2 Kristallgalerie

##### Unterkapitel 3.3: Zusammenfassungen zu Kapitel 3

#### Unterkapitel 3.1: Kristall und Symmetrien

Den idealen Kristall gibt es in der Realität nicht. Trotzdem ist die Vorstellung von einem idealen Kristall ein Hilfsmittel, auf das nicht verzichtet werden kann. Der ideale Kristall ist in vielen Aspekten die Referenz, auf die man sich bei der Betrachtung realer Kristalle bezieht.

##### 3.1.1 Definitionen und Beispiele

Die wichtigste Definition ist die des Begriffs Kristall als *regelmäßige Anordnung von identischen Bausteinen*. Die beiden Bestandteile dieser Definition, „regelmäßige Anordnung“ und „identische Bausteine“, werden nachfolgend – unter jeweils eigenem Namen – im Detail erläutert: Die regelmäßige Anordnung ist das **mathematische Raumgitter**, und die identischen Bausteine werden in der Kristallographie (!) die **Basis des Kristalls** genannt.

**Aufpassen:** Bitte diese *kristallographische* oder *atomare* Basis nicht mit der Basis eines Vektorraumes verwechseln, und auch nicht – und darin liegt eine besondere Schwierigkeit! – mit den **Basisvektoren**, die das mathematische Raumgitter des jeweiligen Kristalls aufspannen.

Jeder Kristall hat also zwei unterschiedliche, voneinander komplett unabhängige Basen: eine vektorielle für das abstrakte Raumgitter, und eine kristallographische für die tatsächlich vorhandenen Atome:



Das **Raumgitter** wird von beliebigen linear unabhängigen Basisvektoren aufgespannt (nicht eingezeichnet), wobei nur *ganzzahlige* Vielfache in ihrer Linearkombination erlaubt sind. Für ein und dasselbe Gitter können also ganz unterschiedliche Basisvektoren gewählt werden.

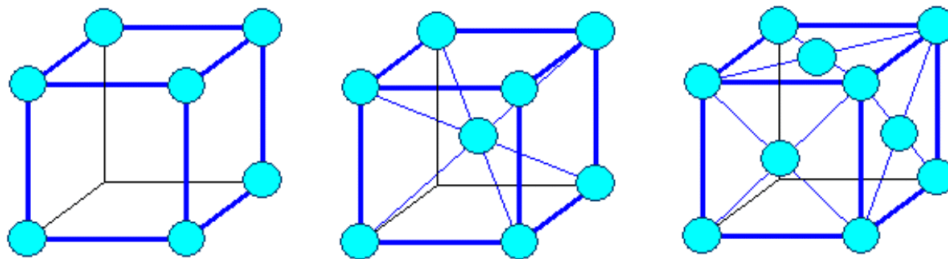
Der Raumbereich innerhalb der / zwischen den Basisvektoren heißt **Elementarzelle**. In dieser befindet sich genau ein Exemplar der kristallographischen bzw. atomaren Basis. Bei manchen Gittern ist die Elementarzelle sehr unanschaulich; dann wählt man einen größeren Block als **Einheitszelle**, worin sich mehrere kristallographische bzw. atomare Basen befinden können.

Der Aufbau des gesamten Kristalls läßt sich durch wiederholtes, nahtloses Aneinanderfügen der Elementarzelle oder der Einheitszelle verstehen. Außerdem läßt er sich anhand der jeweils vorhandenen Symmetrioperationen wie Inversion, Drehung, Spiegelung oder Schraubung verstehen – was zu folgendem, tiefergehenden Verständnis führt:

Aufgrund der Symmetrien gibt es insgesamt nur sieben verschiedene Typen von Kristallen. Diese grundlegenden Symmetrieklassen werden (verallgemeinernd) Kristallsysteme genannt. Die für uns wichtigsten Kristallsysteme sind das *kubische* und das *hexagonale*; die anderen sind das tetragonale, trigonale, orthorhombische, monokline und trikline System. Bei manchen davon gibt es noch weitere Unterteilungen anhand untergeordneter Symmetrien, so daß es insgesamt 14 fundamental verschiedene Gittertypen gibt; sie werden Bravaisgitter genannt.

(Hinweis: Alle Fachbegriffe, die nicht fett oder kursiv gesetzt sind, brauchen Sie sich definitiv nicht zu merken – die fetteten und kursiven schon eher.)

Es gibt nur ein hexagonales Bravaisgitter, aber drei kubische: das einfache oder primitive (engl.: *simple cubic*, Abk.: **sc**), das raumzentrierte (engl.: *body-centered cubic*, Abk.: **bcc**) und das flächenzentrierte (engl.: *face-centered cubic*, Abk.: **fcc**). Die sehen schematisch so aus:



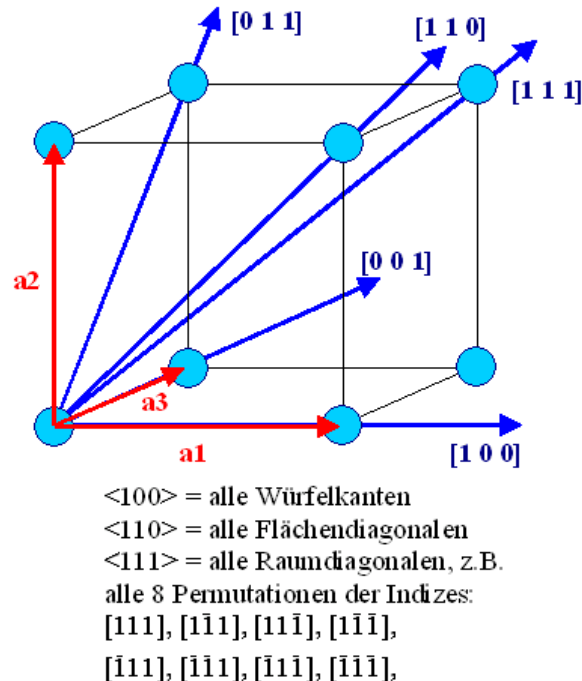
Die symbolisch zu verstehenden Kugeln entsprechen den zuvor gezeigten roten Punkten, an diesen Positionen befindet sich beim Kristall eine kristallographische bzw. atomare Basis (die ggfs. nur aus einem Atom besteht, so z. B. bei vielen Metallen). Bei allen drei Gittern ist der Abstand von Ecke zu Ecke der Würfel die **Gitterkonstante** des jeweiligen Gitters.

Silizium besitzt eine zweiatomige Basis in einem fcc-Gitter, wobei das eine Basisatom im Ursprung sitzt und das andere auf einem Viertel der Raumdiagonalen des gezeigten Würfels (= Diamantstruktur oder Diamantgitter; so auch bei Germanium). Dieser Würfel ist dann die Einheitszelle und enthält acht Atome (bitte selber gedanklich abzählen!); die Elementarzelle ist ein sehr unanschauliches Parallelepiped (und wird deshalb absichtlich nicht gezeigt). Die Gitterkonstante von Silizium beträgt  $a = 0,357 \text{ nm}$ . (Denksportaufgabe: Wie folgt daraus der Atomabstand, d. h. der Abstand zum direkten Nachbaratom?)

### 3.1.2 Notation von Richtungen und Ebenen im Gitter

Im Kristall interessieren einen häufig bestimmte Richtungen bzw. bestimmte Ebenen, die direkt zu den vorhandenen Atomen gehören. Wie im Vektorraum verwendet man für die Angabe einer Richtung die Abzählung anhand der Basisvektoren; so ist z. B. die Richtung  $[1\ 1\ 0]$  die Diagonale in der x-y-Ebene. Bei dieser Notation, die als **Miller-Indizes für Richtungen** bekannt ist, gibt es zwei Besonderheiten: Zum einen werden negative Werte nicht mit einem Minuszeichen, sondern mit einem Überstrich notiert. Zum anderen sind einige Richtungen wegen der Kristallsymmetrie äquivalent, und wenn man die Gesamtheit aller von der Sym-

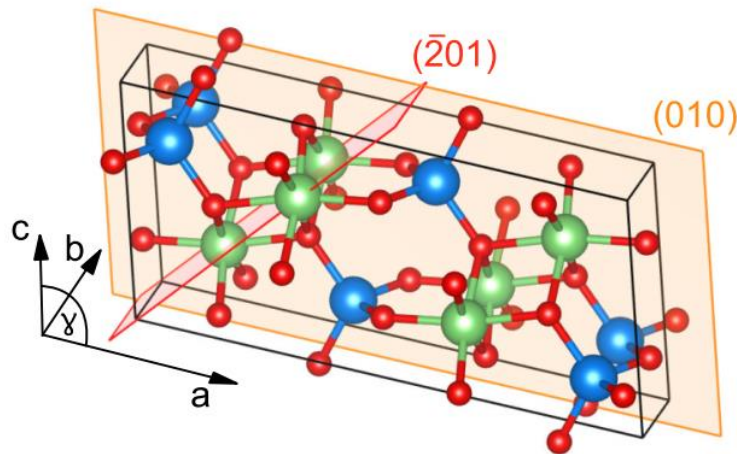
metrie hier kristallographisch gleichwertigen Richtungen meint, verwendet man spitze statt eckige Klammern (letztere bedeuten immer nur genau die angegebene Richtung). So steht z. B. in einem kubischen Gitter die Angabe  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  für alle Würfelkanten und  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  für alle Raumdiagonalen, während  $[0\ 0\ 1]$  nur genau eine Würfelkante bezeichnet.



Die **Miller-Indizes für Ebenen** sind nur für einen kubischen Kristall leicht zu verstehen: Man betrachte ganz allgemein die **Richtung  $[h\ k\ l]$** . Dann liegt die **Ebene  $(h\ k\ l)$**  genau rechtwinklig zu dieser Richtung, d. h. die aus ihren Miller-Indizes gebildete Miller-Richtung verhält sich wie ein Normalenvektor dieser Ebene. Die Gesamtheit aller kristallographisch gleichwertigen Ebenen wird mit geschweiften Klammern notiert, d. h.  $\{1\ 0\ 0\}$  steht für alle Würfelflächen. Daß der Abstand  $d_{hkl}$  zwischen zwei direkt benachbarten Ebenen derselben Indexierung  $(h\ k\ l)$  gleich  $a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  ist (mit der Gitterkonstante  $a$ ), wird demnächst als Übungsaufgabe behandelt. Diese Formel zeigt, daß die Ebenen im Kristall um so dichter liegen, je höher ihre Miller-Indizes sind. (Denksportaufgabe: Was bedeutet das dafür, wie dicht diese Ebenen mit Atomen belegt sind?)

In einem beliebigen Gitter ermittelt man die Miller-Indizes für Ebenen wie folgt: Den gemeinsamen Ursprung der Basisvektoren legt man so in eine Nachbarebene, daß einer der drei Basisvektoren vom Ursprung genau auf die betrachtete Ebene zeigt. Für diesen Basisvektor notiert man eine 1. Dann prüft man, bei welchem Vielfachen der anderen Basisvektoren diese die betrachtete Ebene treffen (das kann auch ein Wert kleiner als 1 sein!). Wenn die Ebene parallel zur Richtung des Basisvektors verläuft, notiert man für diese Komponente den Wert  $\infty$ . Dann nimmt man von allen drei so erhaltenen Werten den Kehrwert; aus  $\infty$  wird dabei 0. Sofern ein echter Bruch darunter ist, wird erweitert; am Ende sind alles ganze Zahlen. Beispiel: Aus den Schnittwerten 1, 3 und  $\infty$  werden zunächst die Kehrwerte 1,  $\frac{1}{3}$  und 0, daraus folgt die Angabe der Ebene als  $(3\ 1\ 0)$ ; Bilder dazu im Hyperskript.

Kürzen ist dabei nicht erlaubt; aus den Schnittwerten  $\infty$ ,  $\infty$  und  $\frac{1}{2}$  wird durch die Kehrwerte sogleich die Ebene  $(0\ 0\ 2)$ . Das ist eine Zwischenebene, die auf der halben Höhe liegt. So etwas ist immer relevant, wenn Atome *innerhalb* der Einheitszelle liegen – siehe z. B. das folgende Beispiel von  $\beta$ -Galliumoxid (nicht im Hyperskript enthalten; in Rot: Sauerstoffatom, in Blau und in Grün: Galliumatom, tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordiniert):



Aus: C. Sturm et al., „Dielectric tensor of monoclinic  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  single crystals in the spectral range 0.5–8.5 eV“, APL Materials **3**, 106106 (2015); DOI: 10.1063/1.4934705

(Denksportaufgabe: Welche Miller-Indizes haben die Zwischenebenen beim Silizium?)

### 3.1.3 Kristall und Eigenschaften

Die Kristallstruktur bestimmt, ob die makroskopischen Eigenschaften richtungsabhängig sein können. Falls sie es nicht sind, nennt man das Material **isotrop**, gibt es eine Richtungsabhängigkeit, nennt man es **anisotrop**. Bei allen Gittertypen außer den kubischen sind bereits wegen der reduzierten Symmetrie die Eigenschaften der zugehörigen Kristalle immer anisotrop.

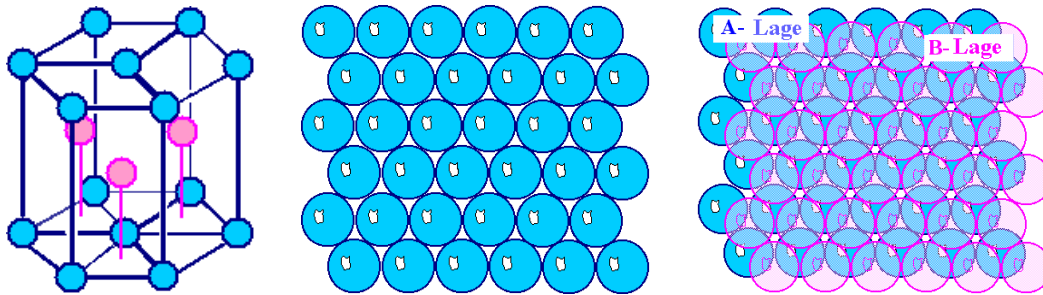
Das steht partiell im Widerspruch zur Alltagserfahrung, denn dort sind Anisotropien selten. Das liegt hauptsächlich daran, daß reale Materialien keine **Einkristalle** sind (d. h. makroskopisch durchgängig einheitlich atomar geordnet), sondern **polykristallin** (vgl. Abschnitt 1.1.2): Sie bestehen aus vielen unterschiedlich orientierten, in sich einkristallinen Körnern. In jedem Korn sind die Eigenschaften anisotrop. Über viele Körner mit statistisch verteilten Richtungen gemittelt, ergibt sich aber ein isotroper Mittelwert. (Es gibt auch tatsächlich anisotrope Materialien, bei denen aber nicht sofort auffällt, daß eine spezielle Eigenschaft an ihrer Anisotropie liegt. Beispiel: Magnesium ist spröde, weil es hexagonal ist.)

Ein anderes, weitergehendes Beispiel: Als Polykristall ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  das im Schleifpapier verwendete Mineral Korund; ist es dagegen ein mit Chrom bzw. Titan leicht verunreinigter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einkristall, ist es Rubin (mit Cr) bzw. Saphir (mit Ti) und hat ganz andere Eigenschaften – dann ist es aber kein idealer Kristall mehr, da die Fremdatome die perfekte Symmetrie des idealen Kristalls stören. In Verallgemeinerung stören alle Defekte die Symmetrie, daher sind Defekte entscheidend für das reale Verhalten von Kristallen. Defekte können gezielt genutzt werden, um Materialeigenschaften zu verändern; man spricht dann vom „defect engineering“.

## **Unterkapitel 3.2: Einige wichtige Kristalle**

### 3.2.1 Dichteste Kugelpackungen

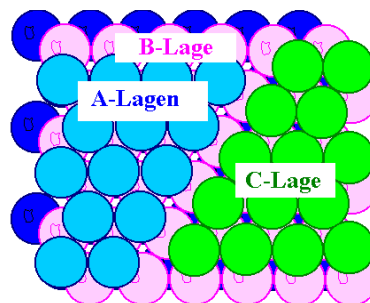
Es gibt einen bemerkenswerten Spezialfall des hexagonalen Gitters: die hexagonal dichteste Kugelpackung (engl.: *hexagonal close-packed*, Abk.: **hcp**; im Hyperskript bereit im Abschnitt 3.1.1 angesprochen) Es ist kein eigener Gittertyp, sondern ein hexagonales Gitter mit zweiatomiger Basis, wobei das zweite Basisatom auf der halben Höhe liegt und seitlich so versetzt ist, daß es, von oben betrachtet, mittig in dem Dreieck sitzt, das von den Atomen der oberen und unteren Nachbarebene gebildet wird. Deutlich wird das, wenn man sich die Lagen von oben her anschaut:



Die dichtest gepackte Atomlage in einer Ebene (mittig gezeigt) ist automatisch hexagonal angeordnet. Zu der dieser „A-Lage“ kommt eine ebenfalls dichtest gepackte „B-Lage“ hinzu (rechts gezeigt); diese Atome liegen automatisch in den „Kuhlen“ der A-Lage, und das war zuvor mit „mittig im Dreieck“ gemeint. (Es sind immer die gleichen Atome; die unterschiedlichen Farben beziehen sich nur auf die einzelnen Lagen.)

Für die dritte Schicht gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten, die sich gegenseitig ausschließen, denn es gibt zwei grundsätzlich verschiedene Typen von Kuhlen in der B-Lage: Durch manche der Kuhlen der B-Lage blickt man auf Atome der A-Lage („Typ 1“), durch andere blickt man auf frei gebliebene Kuhlen der A-Lage (und damit auch durch die A-Lage hindurch; „Typ 2“). Das hat folgende Konsequenzen:

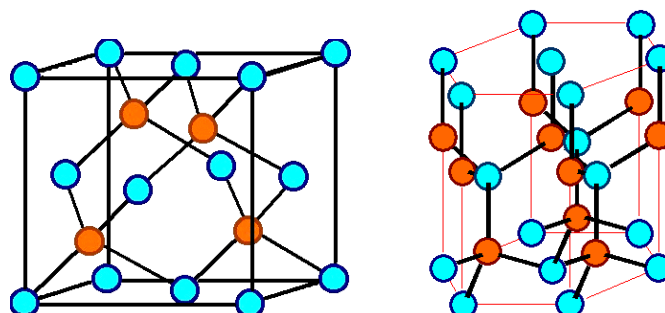
Legt man die dritte Lage auf Kuhlen des 1. Typs, liegen diese Atome lateral an identischen Stellen wie die in der A-Lage; man hat also eine zweite A-Lage vor sich. Legt man dagegen die dritte Lage auf die Kuhlen des 2. Typs, kommt man zu einer völlig neuen Positionierung; man hat also eine C-Lage erhalten.



Ganz offensichtlich führen beide Stapelfolgen, ABABAB... und ABCABC..., zu dichtesten Kugelpackungen, und ganz offensichtlich ist ABABAB... die hcp-Struktur. Was aber ist ABCABC... für eine Kristallstruktur? Die Antwort mag zunächst überraschen: Es ist ein fcc-Kristall mit einatomiger Basis! Die Erklärung dazu finden Sie im Hyperskript.

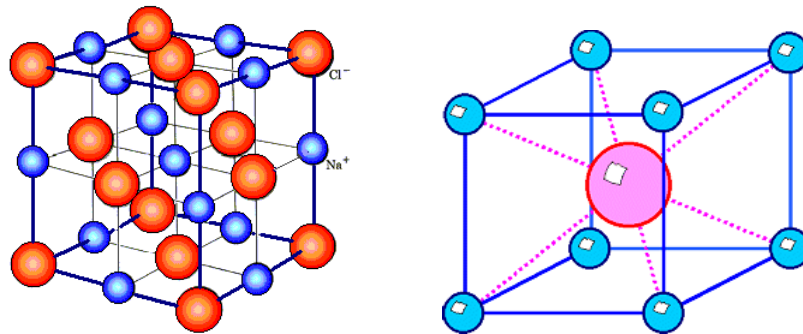
### 3.2.2 Kristallgalerie

Relevant sind vor allem die Zinkblende- (fcc-Gitter mit 2 Basisatomen; Beispiele: GaAs, InP) und die Wurtzitstruktur (hexagonales Gitter mit 4 Basisatomen, abwechselnd 2 von jeder Sorte; Beispiele: GaN, ZnO):





Zum Üben noch die einfachsten Ionenkristalle (links: NaCl, rechts: CsCl): Was ist jeweils das zugrundeliegende Gitter, was die atomare Basis?



Die „krassesten“ Kristallstrukturen ergeben sich, wenn nicht nur wenige Atome, sondern ganze Moleküle als atomare Basis dienen, wie z. B. in einem Proteinkristall; Bilder dazu im Online-Skript. Auch bemerkenswert: Aus Silizium werden Einkristalle von weit über 1 Meter Länge gezogen; dazu hier ein Bild aus einem anderen Hyperskript (Halbleiter-Technologie; [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech\\_en/kap\\_4/illustr/i4\\_1\\_7.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_en/kap_4/illustr/i4_1_7.html)):



### Unterkapitel 3.3: Zusammenfassungen zu Kapitel 3

Die „Merkmale“ in 3.3.1 sind eine Kurzzusammenfassung dessen, was ich Ihnen hier präsentiert habe; das sollten Sie alles verstanden haben bzw. sollte es Ihnen sehr bekannt vorkommen. Worum es bei „Was man wissen muß“ unter 3.3.2 geht, erklärt sich von selbst.