



**Physik der
Kondensierten Materie 1**

**Rudolf Gross
WS 2020/2021
Teil 2**

Vorlesungsstunde: 05.11.2020

- **Kristall:** - unendliche Wiederholung von identischen Strukturelementen

Kristall = Gitter + Basis

(Basis kann sehr komplex sein)

- **Kristallgitter:** - besteht aus allen Punkten ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ = elementare Gittervektoren)

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \text{ ganzzahlig}$$

- ist invariant gegenüber diskreten Translationen

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \text{ ganzzahlig}$$

- **Gitterzellen:**
 - **primitive Gitterzelle:** $V_{\text{prim}} = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3$, enthält **genau einen Gitterpunkt**
 - **konventionelle Zelle:** $V_{\text{konv}} > V_{\text{prim}}$, enthält **mehrere Gitterpunkte**
 - **Wigner-Seitz-Zelle:** primitive Zelle mit voller Gittersymmetrie

- **Klassifizierung von Kristallgittern durch ihre Symmetrieeigenschaften:**

benutzen von Symmetrieoperationen

(i) **Translationsgruppe** (kein ortsfester Punkt)

(ii) **Punktgruppe** (mindestens ein ortsfester Punkt)

→ z.B. *Drehung, Inversion, Spiegelung, Drehinversion, Drehspiegelung*

Punktgruppe + Translationsgruppe: Raumgruppe

- die Kristallsymmetrie ist meist mit mehreren Symmetrieoperationen kompatibel
- **Gruppentheorie:** Menge aller möglichen Symmetrieoperationen bildet Gruppe

• *Ergebnis der gruppentheoretischen Analyse:*

3D	Bravais-Gitter (kugelsymmetrische Basis)	Kristallstrukturen (Basis mit beliebiger Symmetrie)
Punktgruppen	7 Kristallsysteme	32 Kristallklassen
Raumgruppen	14 Bravais-Gitter	230 Raumgruppen

2D	Bravais-Gitter (kugelsymmetrische Basis)	Kristallstrukturen (Basis mit beliebiger Symmetrie)
Punktgruppen	4 Kristallsysteme	10 Kristallklassen
Raumgruppen	5 Bravais-Gitter	17 Raumgruppen

dreidimensionaler Raum,
kugelsymmetrische Basis

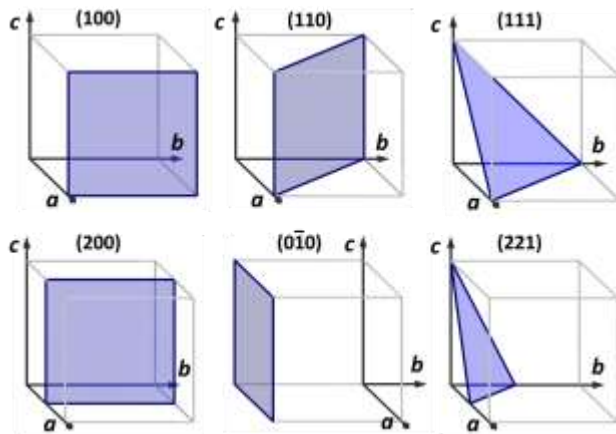
7 Kristallsysteme:

→ *kubisch, tetragonal, rhombisch, hexagonal, trigonal, monoklin, triklin*

+ **7 zentrierte Gitter**

→ **14 Bravais-Gitter**

• *Richtungen und Ebenen*



Millersche Indizes (hkl)

- Bestimme die Schnittpunkte der Ebene mit den Kristallachsen in Einheiten der Gitterkonstanten a , b und c .
- Bilde den Kehrwert dieser Zahlen und reduziere diese Brüche zu drei ganzen Zahlen (und zwar den kleinstmöglichen) mit dem gleichen Verhältnis.

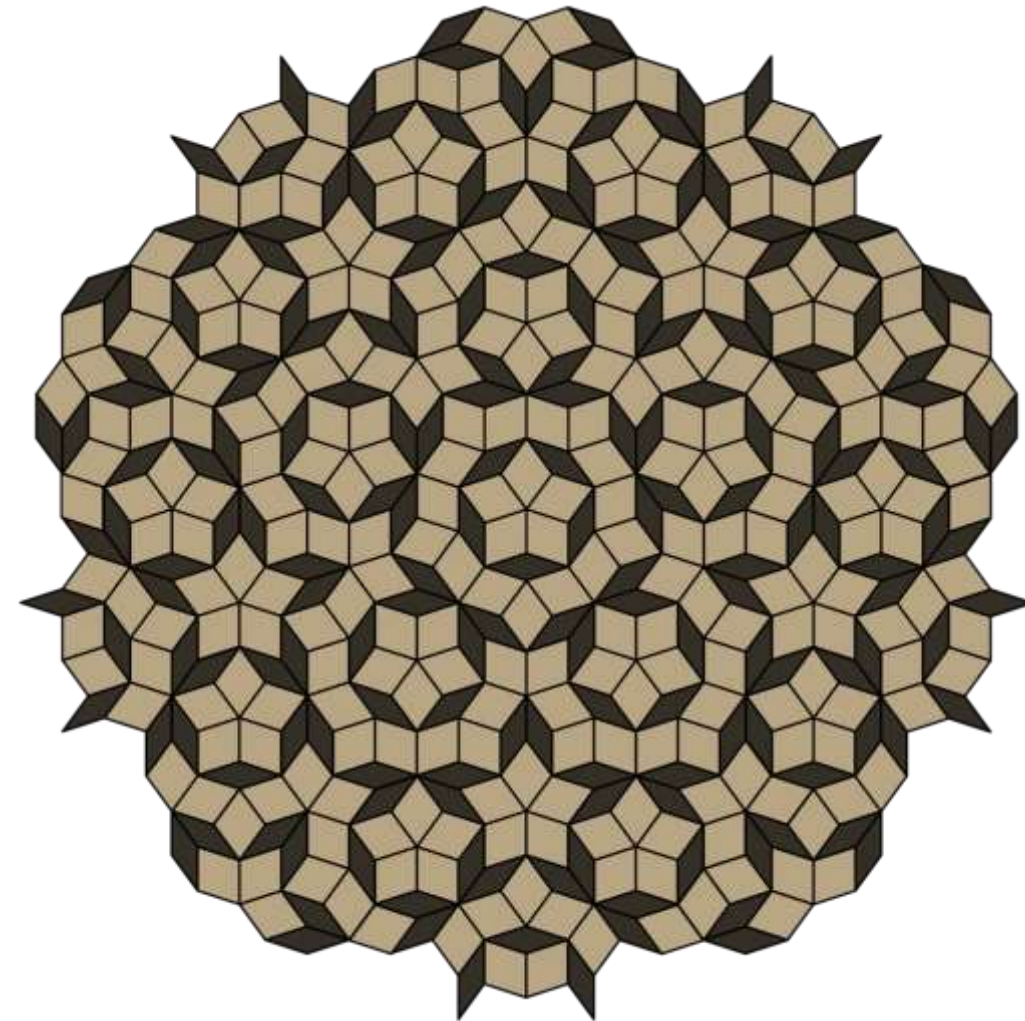
Richtungen $[u v w]$

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

Richtungsangabe durch kleinstmögliches Zahlentripel $[uvw]$ mit gleichem Verhältnis wie n_1, n_2, n_3

1.1.4 Quasikristalle

- Kristallgitter kann keine 5-zählige Drehachse besitzen
(wichtig: für Basis gilt diese Einschränkung nicht)
- wir können mit Fünfecken eine Ebene nicht vollständig ausfüllen
- versuchen wir, eine Ebene mit Strukturelementen zu bedecken, die eine 5-zählige Symmetrie aufweisen, so erhalten wir eine **quasiperiodische Anordnung**
- wichtiges Beispiel: **Penrose-Pflasterung**
→ quasiperiodische Anordnung von zwei verschiedenen Strukturelementen

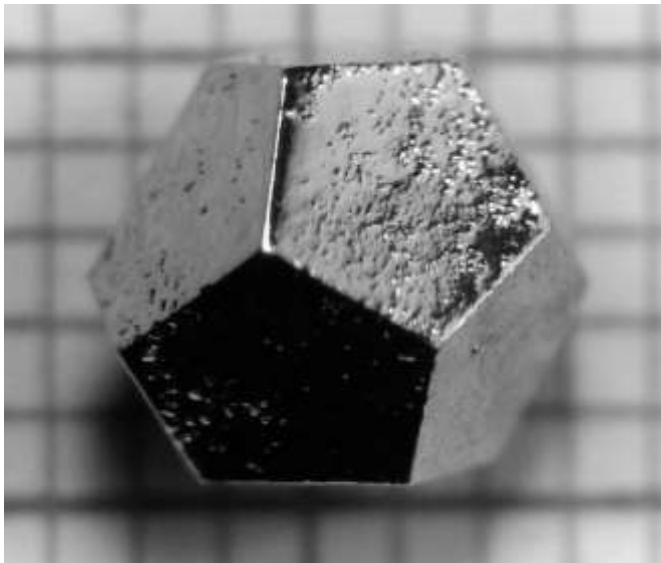


1.1.4 Quasikristalle

- experimentelle Entdeckung von Quasikristallen

Daniel Shechtman (1984)

Kristallstrukturanalyse von schnell abgekühlter Al-Mn-Legierung
 → scharfe Bragg-Reflexe + Symmetrie eines Ikosaeders



Ho-Mg-Zn-Quasikristalls

<http://cmp.ameslab.gov/personnel/canfield/photos.html>



Ikosaeder: regelmäßiges Polyeder (Vielflach) mit

- 20 kongruenten gleichseitigen Dreiecken als Seitenflächen
- 30 gleich langen Kanten und
- 12 Ecken, in denen jeweils fünf Seitenflächen zusammentreffen



Dan Shechtman
 geboren 1941 in Tel Aviv, Israel

Nobelpreis für Chemie 2011

"for the discovery of quasicrystals"

1.1.4 Quasikristalle

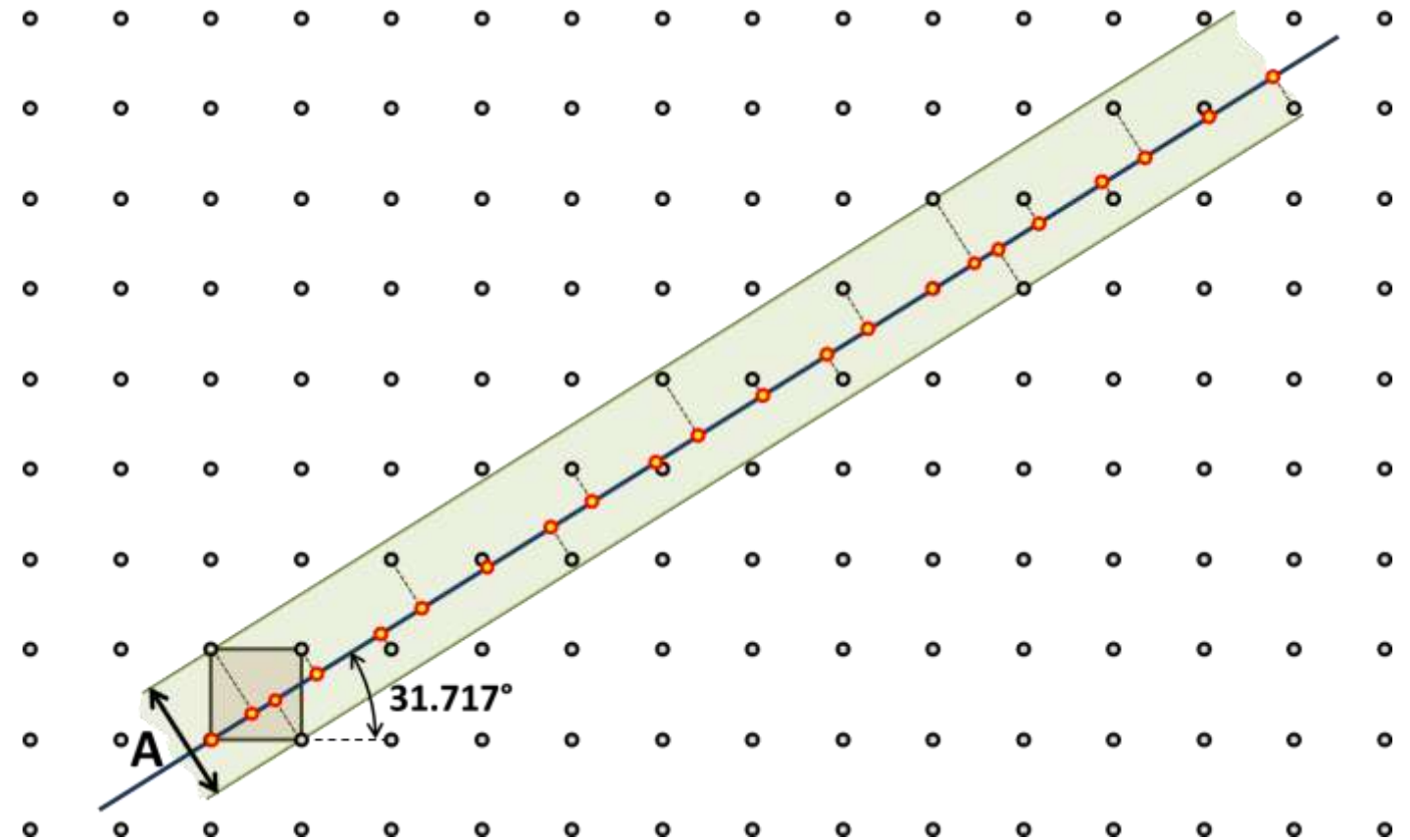
- **Unterschied Kristall – Quasikristall**

- periodische vs. quasiperiodische, global vs. lokal geordnete Struktur
- Quasikristalle weisen **5-, 8-, 10- oder 12-zählige Symmetrie** auf
- Kristalle weisen dagegen nur **1-, 2-, 3-, 4- oder 6-zählige Symmetrie**

- **Konstruktion von Quasikristall (2D)**

Projektion von periodischem Muster aus einem höherdimensionalen Raum in einen niedrigdimensionaleren Unterraum

Steigung g^{-1} mit $g = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$
 (goldener Schnitt, irrationale Zahl)



1.2 Einfache Kristallstrukturen

- einfache Strukturen mit einatomiger Basis:

- sc (simple cubic)
- fcc (face-centered cubis)
- bcc (body-centered cubis)

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rd	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr															
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

bcc
 fcc

hcp
 dhcp
 Diamant

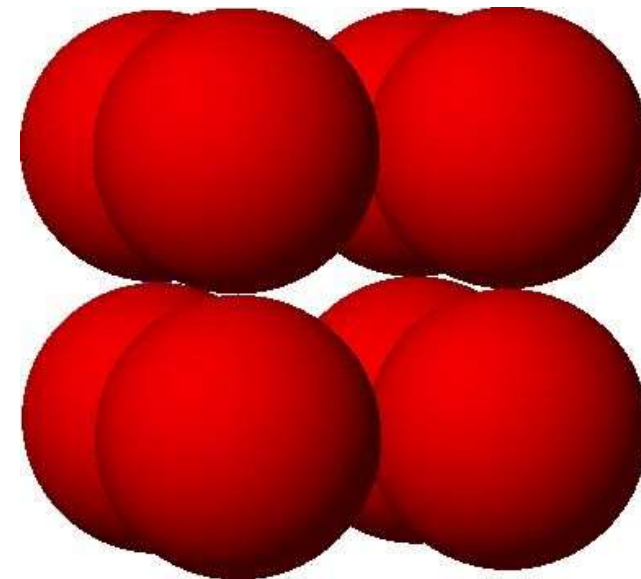
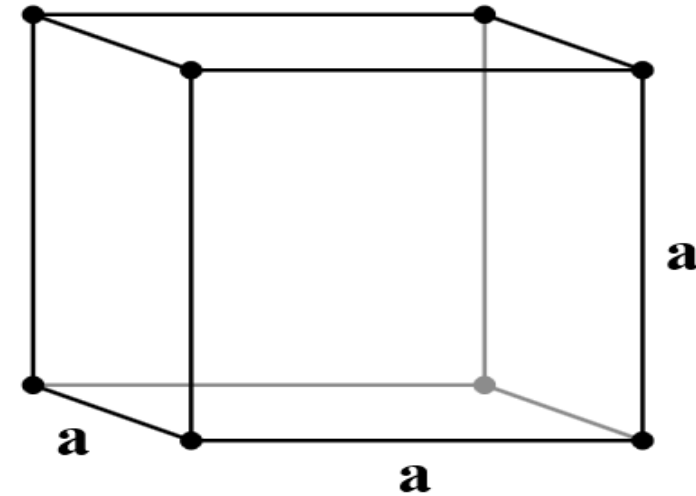
- weitere einfache Strukturen mit zweiatomiger Basis:

- hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp),
- Natriumchloridstruktur,
- Cäsiumchloridstruktur,
- Diamantstruktur
- Zinkblendestruktur

1.2.1 Die sc-Struktur (simple cubic)

- Punktgruppe: $4/m \bar{3} 2/m$, Kurzsymbol: $Pm\bar{3}m$
- Beispiel: α Polonium

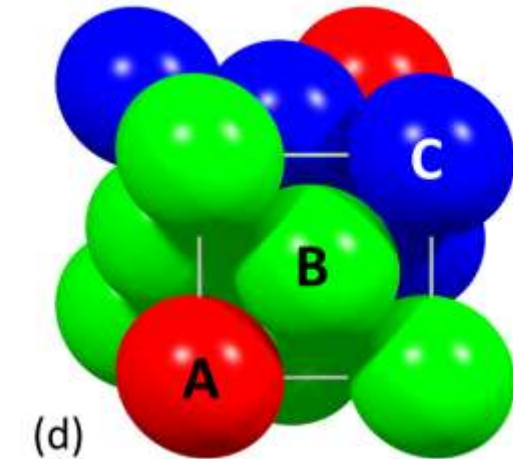
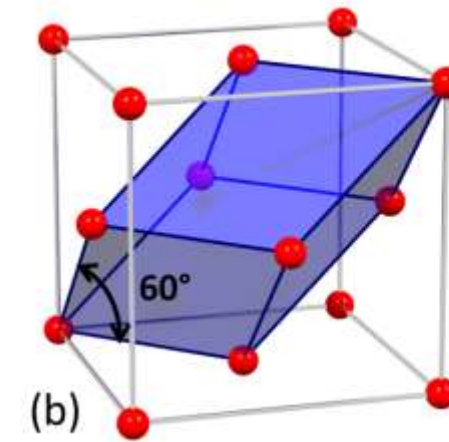
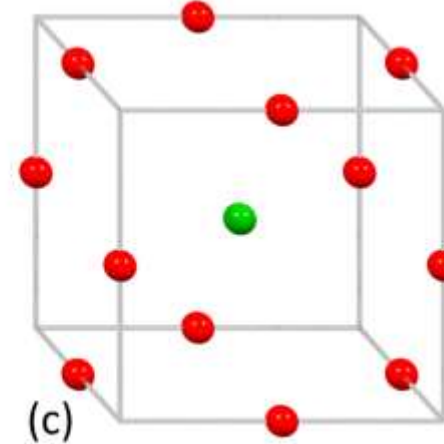
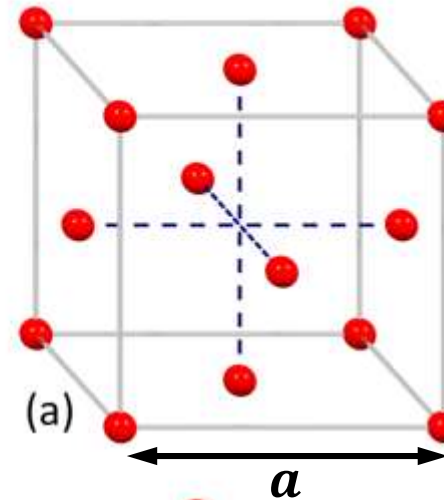
- Abstand der Atome, **Gitterkonstante = a** ,
- die **Packungsdichte = 52,360%**
- **Koordinationszahl = 6**
(Koordinationszahl gibt die Zahl der NN eines Atoms an, die alle den gleichen Abstand haben)



1.2.2 Die fcc-Struktur (face-centered cubic)

- Punktgruppe: $4/m \bar{3} 2/m$, Kurzsymbol: $Fm\bar{3}m$
- Beispiele: Au, Ag, Cu, Ni, Al, ...

- Abstand der Atome = $a/\sqrt{2}$
- Packungsdichte = 74,048%
- Koordinationszahl = 12
- Atome in Ebenen senkrecht zu den Würfeldiagonalen sind in Form eines Dreiecksgitters dicht gepackt, Stapelfolge **ABCABC** . . . ,
- Atom der nächsten Ebene liegt jeweils über dem Zentrum eines Dreiecks von Atomen und bildet mit diesem ein **reguläres Tetraeder**
- primitive Gitterzelle ist rhomboedrisch, Kantenlänge = $a/\sqrt{2}$, Winkel an den spitzen Ecken = 60°



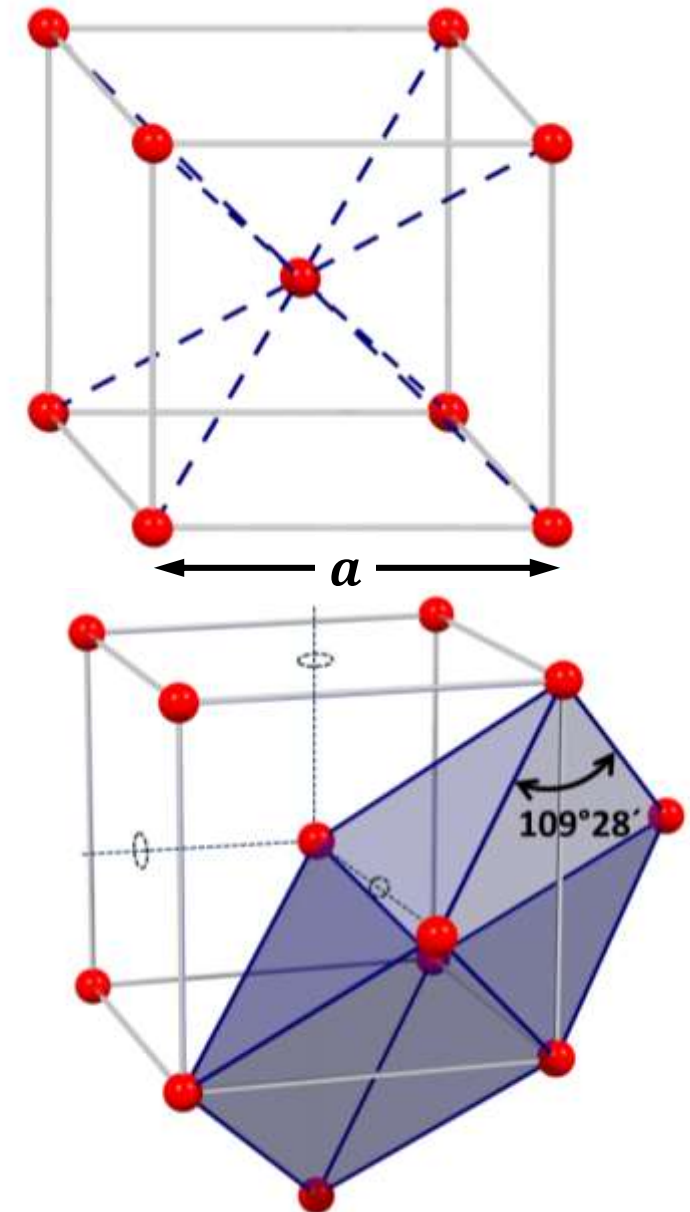
Rhomboeder:
Polyeder, das von sechs Rauten begrenzt ist

(Parallelepiped mit gleich langen Kanten)

1.2.3 Die bcc-Struktur (body-centered cubic)

- Punktgruppe: $4/m \bar{3} 2/m$, Kurzsymbol: $Im\bar{3}m$
- Beispiele: V, Cr, Fe, Nb, Mo, Ta, W, ...

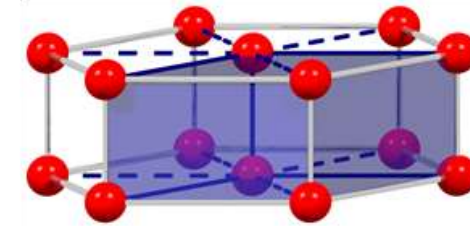
- Abstand der Atome = $a\sqrt{3}/2$
- Packungsdichte = 68,017%
- Koordinationszahl = 8
- primitive Zelle = **Rhomboeder**
Kantenlänge = $a\sqrt{3}/2$
Winkel = $109^\circ 20'$



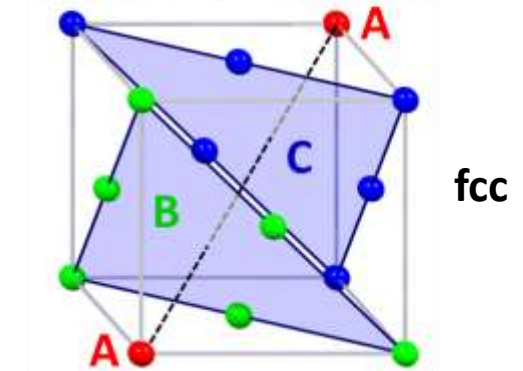
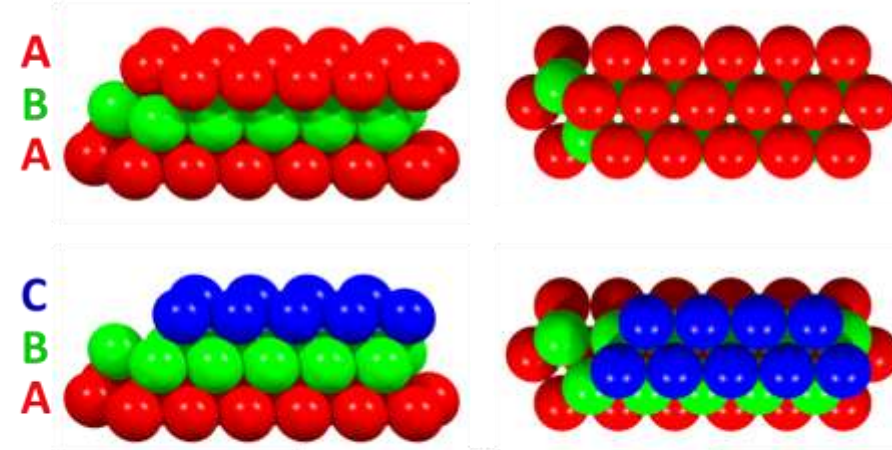
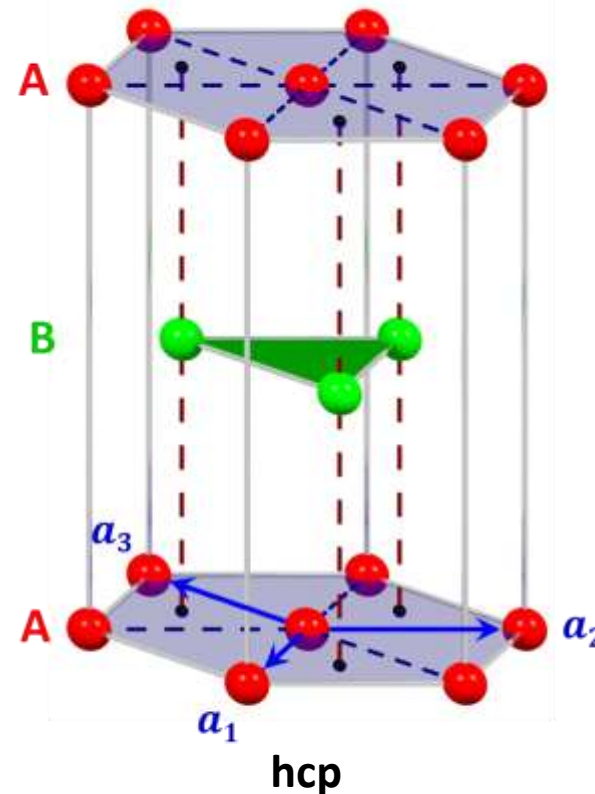
1.2.4 Die hcp-Struktur

- **Punktgruppe:** $6/m\ 2/m\ 2/m$, Kurzsymbol: $P6/mmm$
- **Beispiele:** Be, Mg, Zr, Cd, Ti, Co, ...

- besteht aus dicht-gepackten hexagonalen Kugelschichten, **Stapelfolge ABABAB.....**
- **hexagonales Gitter** mit **zweiatomiger Basis** aus **gleichen Atomen**:
2 Atome in Basis bei $(0,0,0)$ und $(2/3, 1/3, 1/2)$
→ hcp-Struktur ist kein Bravais-Gitter
- bei einer Anordnung von Kugeln ist der unausgefüllte Zwischenraum minimal
- Stapelfolge:
hcp: **ABABAB**. . ., Stapelebenen senkrecht zur c -Achse
fcc: Schichtfolge **ABCABC**. . ., Stapelebenen senkrecht zur Raumdiagonalen
- c/a -Verhältnis: $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$
- **Packungsdichte = 74,048%**
- **Koordinationszahl = 12**
- Packungsdichte und Koordinationszahl identisch zu fcc-Struktur



hexagonales Gitter



1.2.4 Die hcp-Struktur

- Werte für das c/a -Verhältnis von Materialien mit der hcp-Struktur

Element	c/a	Element	c/a	Element	c/a
He	1.633	Zn	1.861	Zr	1.594
Be	1.581	Cd	1.886	Gd	1.592
Mg	1.623	Co	1.622	Lu	1.596
Ti	1.586	Y	1.570	Tl	1.60

idealer Wert: $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$

1.2.5 Die dhcp-Struktur

- doppelt hexagonal dichte Kugelpackung: dhcp
 - Stapelfolge **ABACABAC**...
 - gegenüber der hcp-Struktur ist die Elementarzelle in c -Richtung verdoppelt und enthält hier vier Atome
 - **Polytype:**
Kristalle, die eine Stapelfolge mit längerer Wiederholungseinheit besitzen (z.B. SiC).

1.2.6 Die NaCl-Struktur

- Punktgruppe: $4/m \bar{3} 2/m$, Kurzsymbol: $Fm\bar{3}n$

- gehört zu **AB-Strukturen**

- Gittertyp: **fcc-Gitter**

- **Basis = NaCl**, Abstand gleicher Atome = $a\sqrt{2}/2$

- **Na-Positionen:**

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$$

- **Cl-Positionen:**

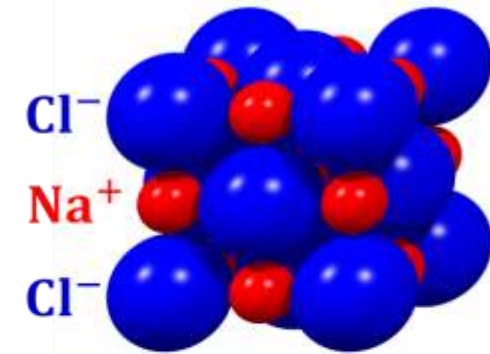
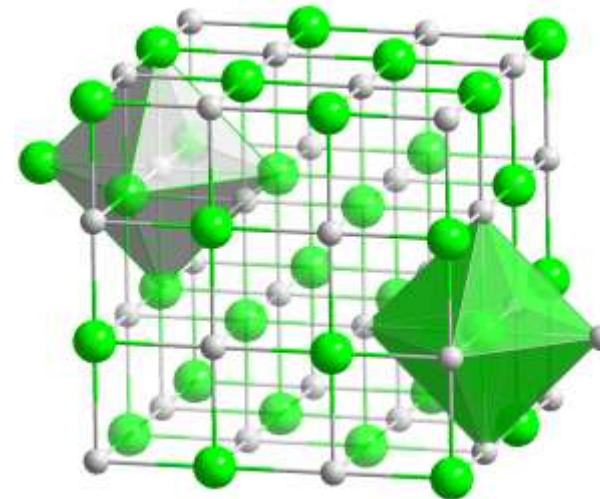
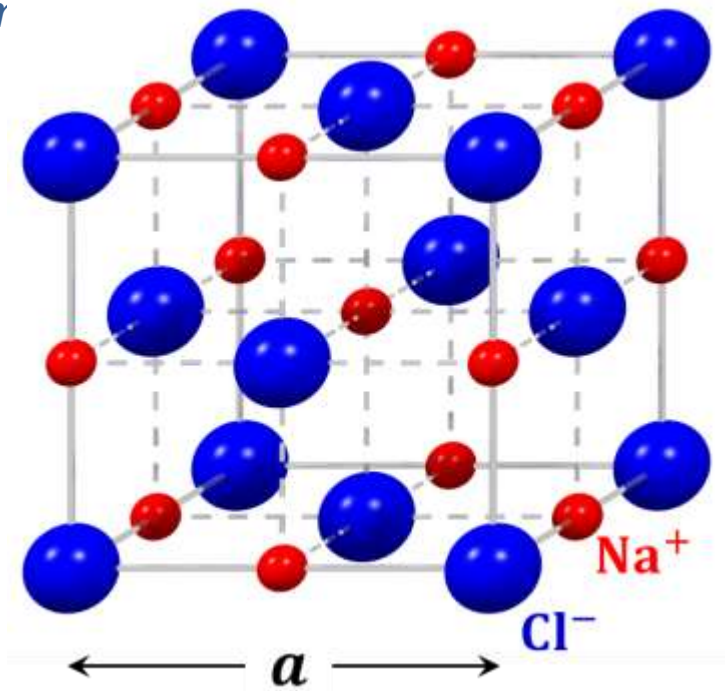
$$(000), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

- sowohl Na als auch Cl-Atome liegen auf fcc-Gitter, die um $\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$ gegeneinander verschoben sind

- jedes Atom hat 6 NN der anderen Atomsorte
→ Nachbaratome bilden Oktaeder

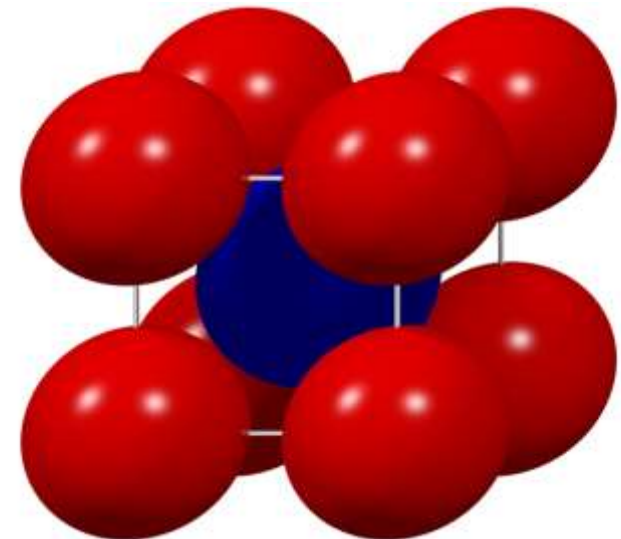
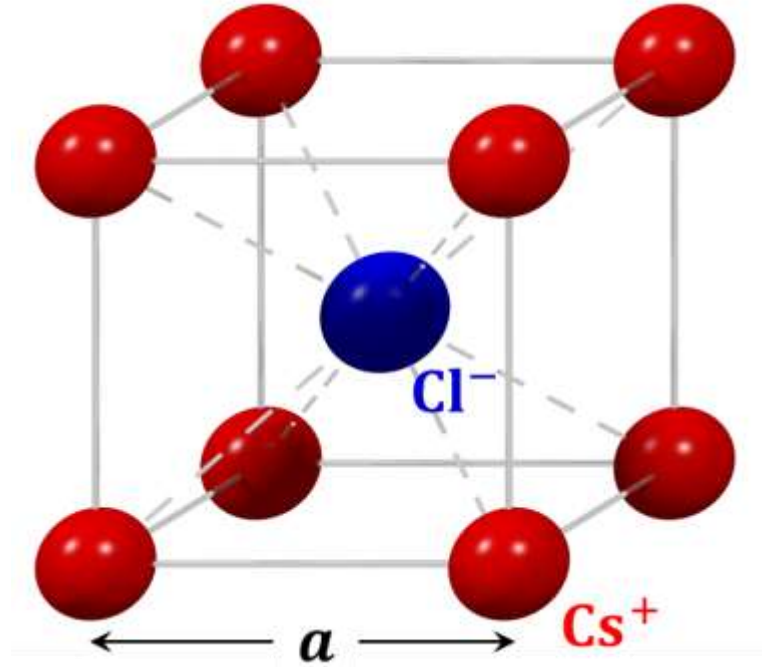
- Gesamtzahl der NN der beiden Atomsorten ist $6 + 12 = 18$

- konventionelle Zelle enthält 4 Na und 4 Cl Atome



1.2.7 Die CsCl-Struktur

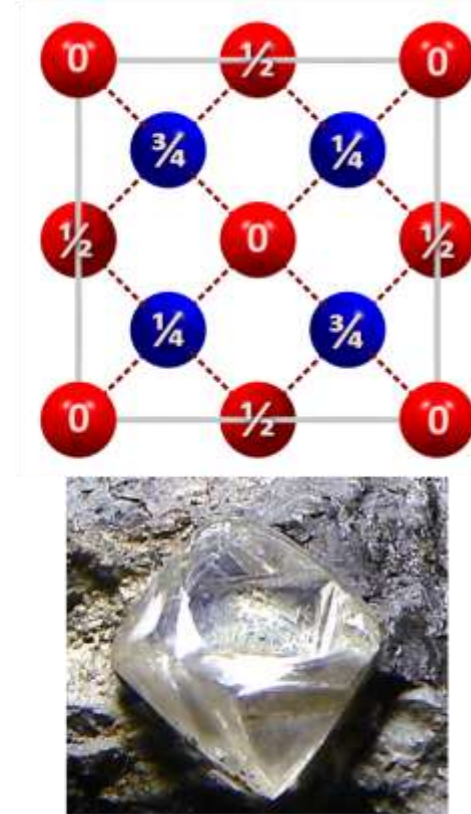
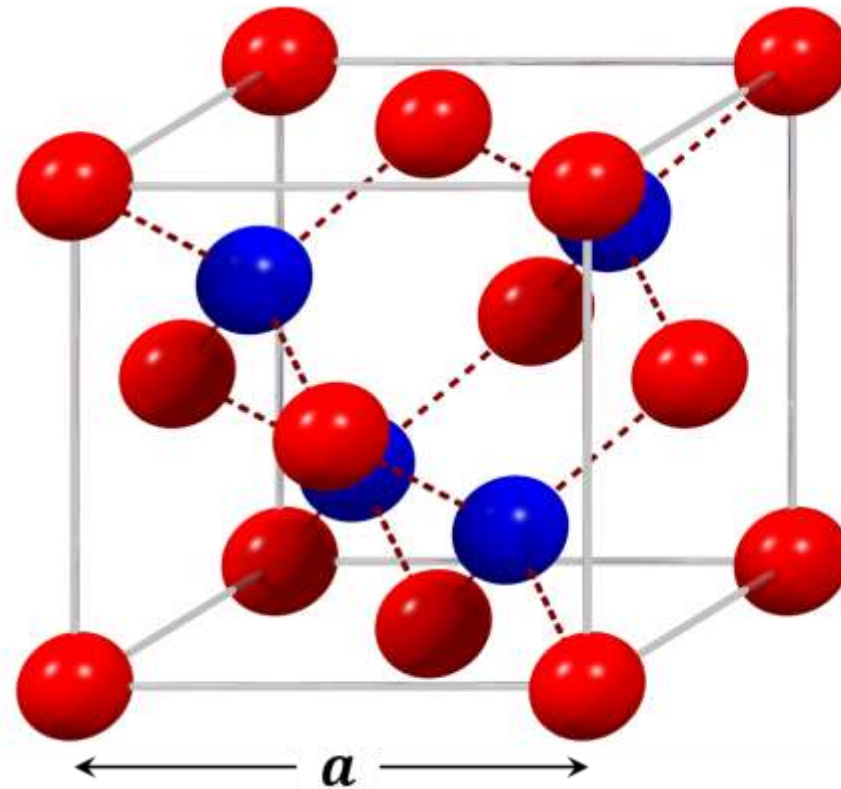
- Punktgruppe: $4/m \bar{3} 2/m$, Kurzsymbol: $Pm\bar{3}m$
 - gehört zu **AB-Strukturen**
 - Gittertyp: **sc-Gitter**
 - **Basis = CsCl**, Abstand der Atome = $a\sqrt{3}/2$
 - **Cs-Positionen:** $(0,0,0)$
 - **Cl-Positionen:** $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
 - Koordinationszahl = 8
 - Gesamtzahl der NN der beiden Atomsorten ist $8 + 6 = 14$
 - konventionelle Zelle enthält 1 Cs und 1 Cl Atom
 - im Gegensatz zu NaCl ist nun Cs-Atom etwa gleich groß wie Cl-Atom
 - wenn Kation (Cs^+) kleiner wird, stoßen Anionen (Cl^-) aneinander und Gitterkonstante kann nicht mehr abnehmen
➔ irgendwann wird dann NaCl-Struktur (fcc) günstiger



1.2.8 Die Diamant-Struktur

- **Punktgruppe:** $4/m \bar{3} 2/m$, **Kurzsymbol:** $Fm\bar{3}m$

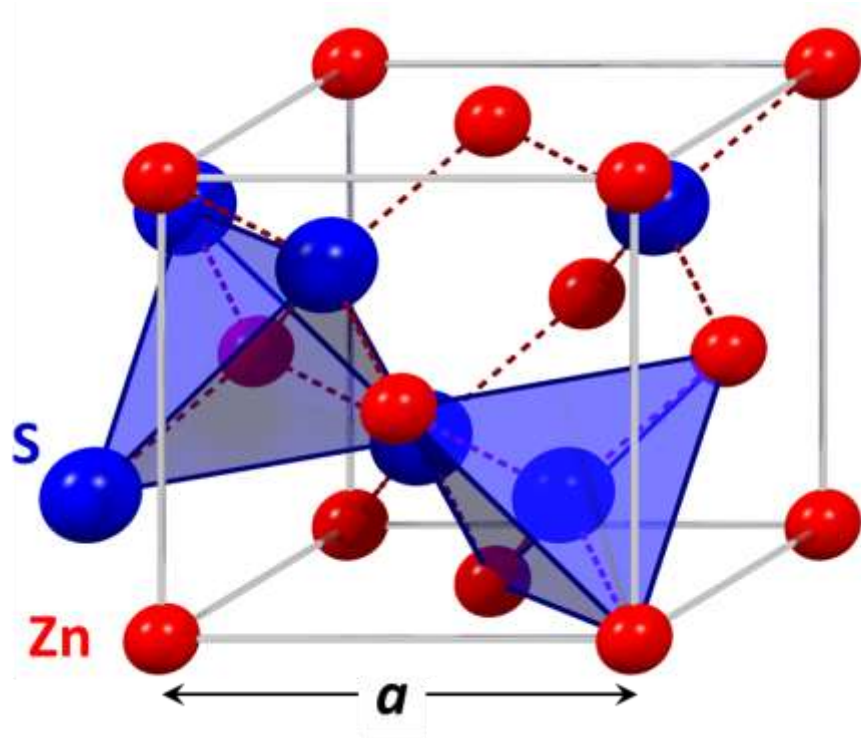
- **fcc-Gitter** mit **zweiatomiger Basis:** C, C
- **C-Positionen:** (000) , $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
- anschaulich: Kombination zweier ineinander gestellter fcc Gitter mit jeweils einatomiger Basis, wobei eines davon um $1/4$ der Raumdiagonale verschoben wurde
- Diamantstruktur ist das Ergebnis der gerichteten kovalenten Bindung:
 - **sp^3 -Hybridisierung**
- **Packungsdichte = 34%** (sehr gering)
- **Koordinationszahl = 4**
- konventionelle Zelle enthält **8 C Atome**



1.2.9 Die Zinkblende-Struktur

- **Punktgruppe:** $4/m \bar{3} 2/m$, **Kurzsymbol:** $Fm\bar{3}m$

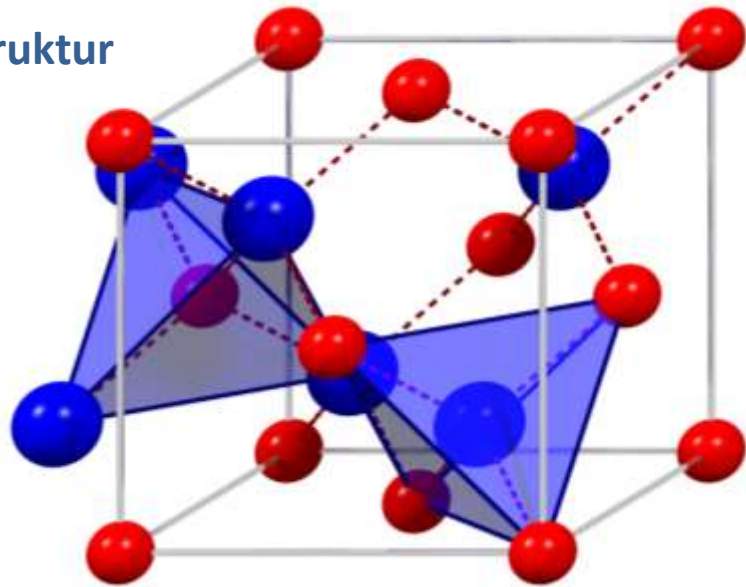
- **fcc-Gitter** mit **zweiatomiger Basis:** Zn, S
- **Zn-Position:** (000)
- **S-Position:** $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
- anschaulich: Kombination zweier ineinander gestellter fcc Gitter mit jeweils einatomiger Basis, wobei eines davon um $1/4$ der Raumdiagonale verschoben wurde
- **Packungsdichte = 34%** (sehr gering)
- **Koordinationszahl = 4**
- konventionelle Zelle enthält **4 Zn- und 4 S-Atome**, also insgesamt **8 Atome**



1.2.9 Zinkblende- vs. Wurtzit-Struktur

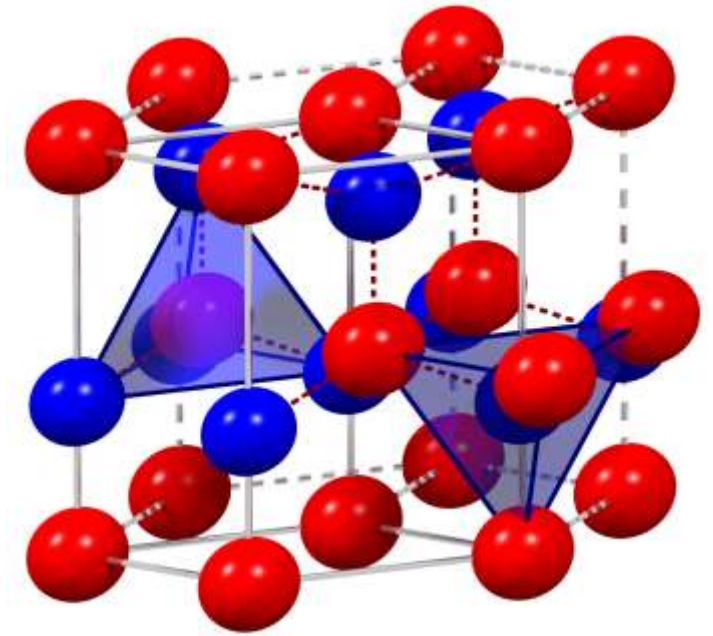
- Stapelung der Schichten einer Atomsorte entlang der [111]-Richtung
 - **Zinkblende-Struktur:** ABCABC... Stapelfolge
 - **Wurtzit-Struktur:** ABABAB... Stapelfolge
 Beispiele: Zinkoxid (ZnO), Cadmiumsulfid (CdS), Cadmiumselenid (CdSe), Galliumnitrid (GaN) und Silberiodid (AgI)

Zinkblende-Struktur

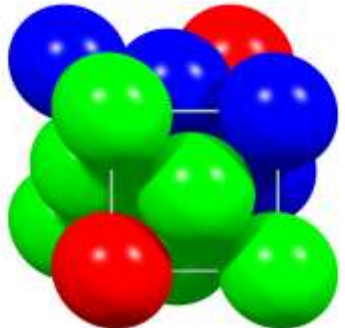


Stapelfolge *AaBbCcAaBbCc...* entlang [111]

Wurtzit-Struktur

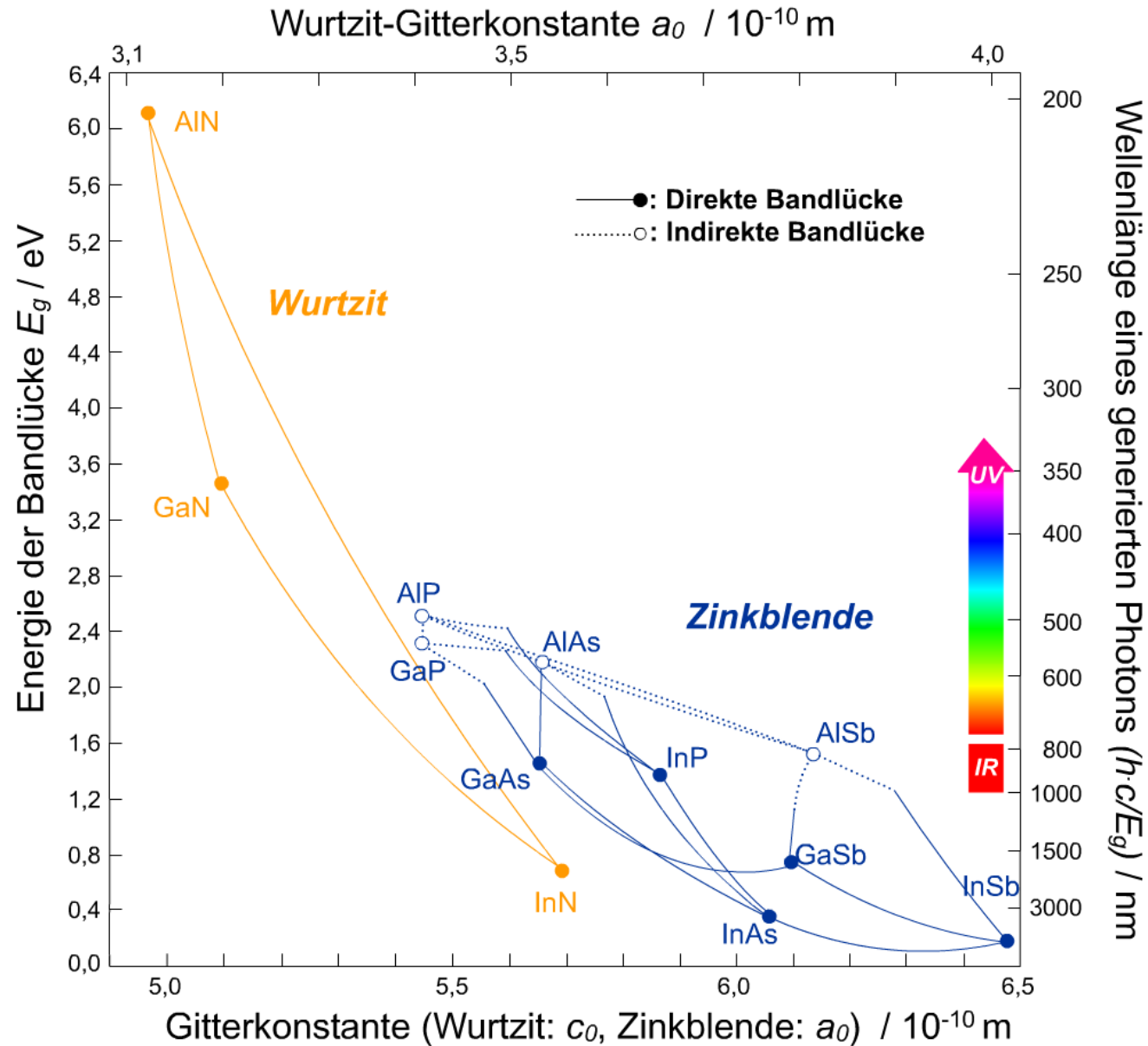


Stapelfolge *AaBbAaBbAaBb...* entlang [001]



zum Vergleich: fcc-Struktur mit Stapelung *ABCABC...* entlang [111]

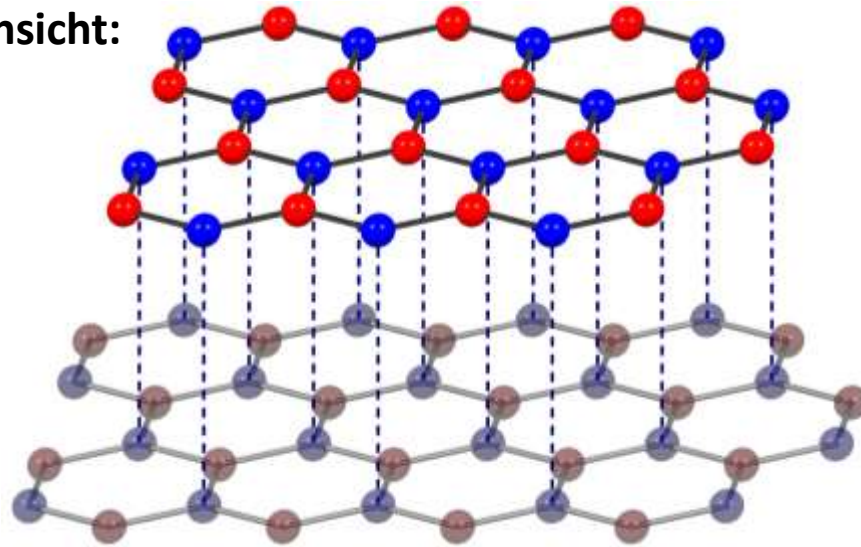
1.2.9 Zinkblende- vs. Wurtzit-Struktur



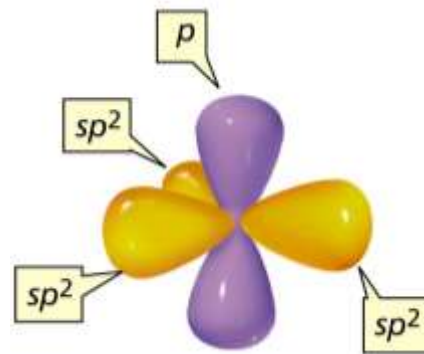
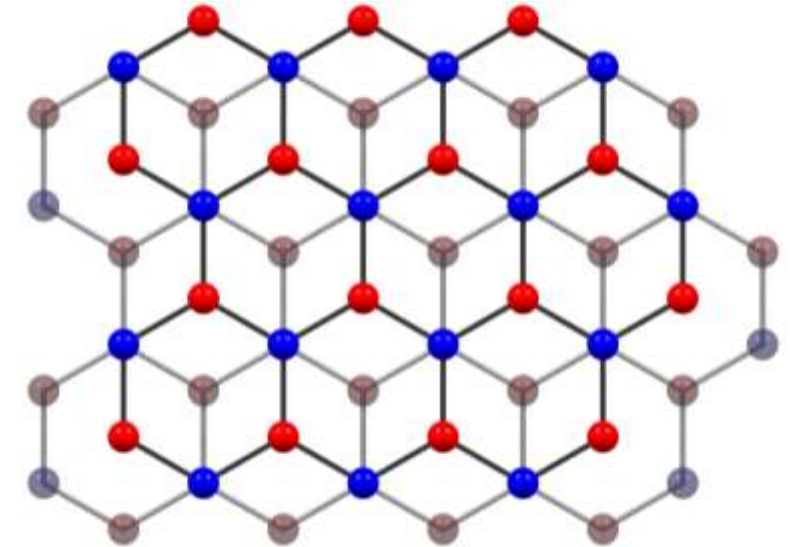
1.2.10 Die Graphit-Struktur

- **Punktgruppe: $6/m\ 2/m\ 2/m$, Kurzsymbol: $P6/mmm$**
 - parallel verlaufende, ebene C-Schichten: **Basalebenen**
 - eine Schicht besteht aus kovalent verknüpften Sechsecken, deren Kohlenstoff-Atome **sp^2 -hybridisiert** sind

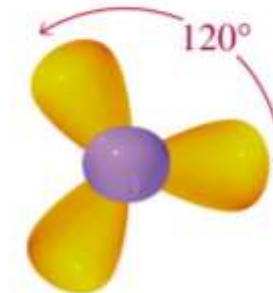
Seitenansicht:



Draufsicht:

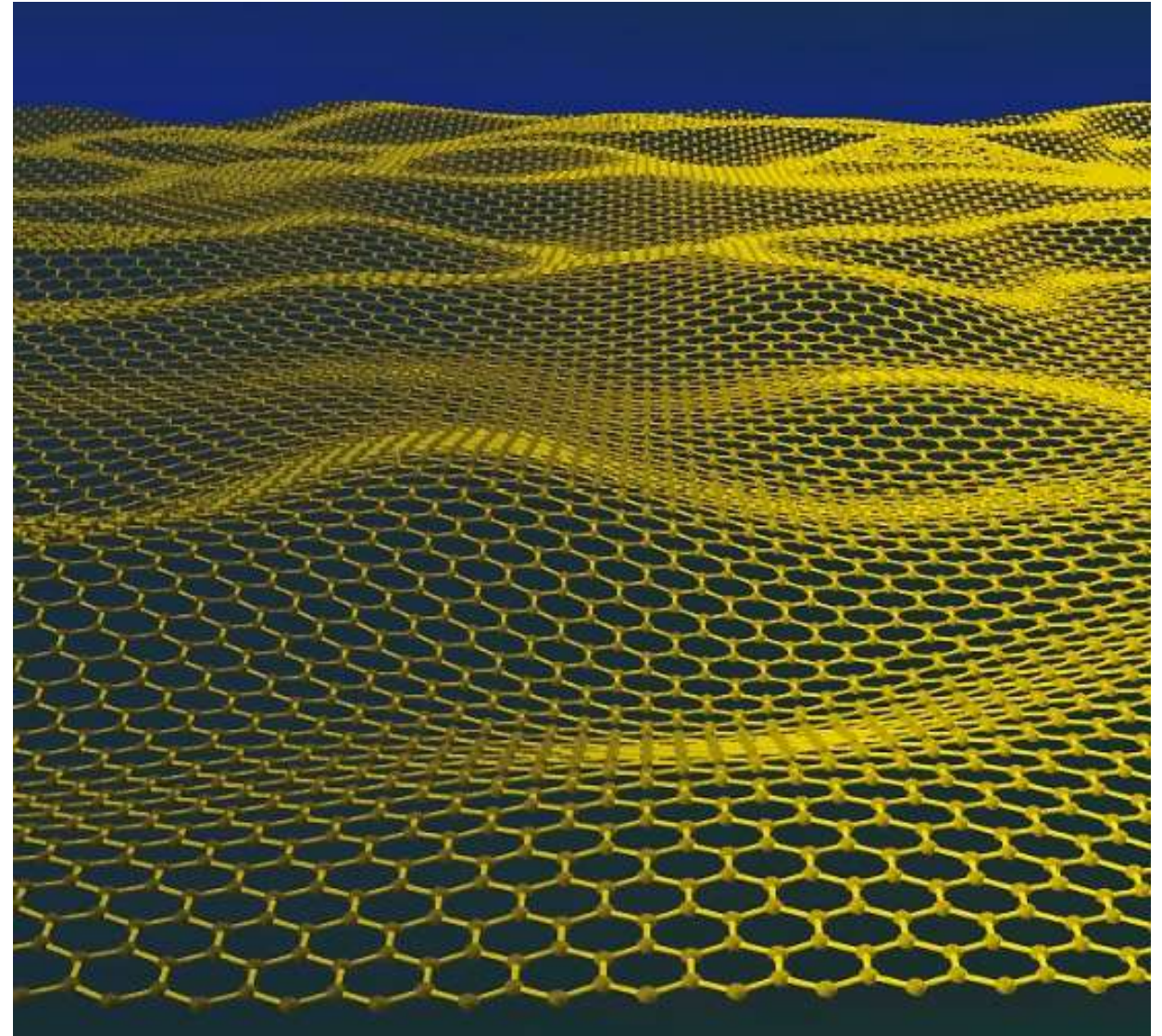


starke Bindung innerhalb von Basalebenen
schwache Bindung senkrecht zu Basalebenen



1.2.10 Graphen

- Graphen = zweidimensionale Kohlenstoffschicht





Andre Geim

geboren: 1. Oktober 1958, Sotschi, Rußland



Konstantin Novoselov

geboren: 23. August 1974, Nizhny Tagil, Rußland

Nobelpreis für Physik 2010

"for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"

1.3 Festkörperoberflächen

- andere Anordnung und Abstand der Atome an Oberfläche
 - **Zahl der Bindungspartner geringer**
 - **Abstand der obersten Atomlage**
 - geringer, da keine Kompensation der nach Innen gerichteten Bindungskräfte
 - bei Metallen aber auch Vergrößerung des Netzebenenabstands möglich
 - **Oberflächenrelaxation**
 - **Oberflächenrekonstruktion**
 - ungesättigte Bindungen (kovalent)
 - Minimierung der Bindungsenergie
 - Betrachtung von FK-Oberflächen als 2D-Kristallsysteme
 - **5 Bravais-Gitter, 10 Kristallklassen, 17 Raumgruppen** (3D: 14/32/230)

1.3 Festkörperoberflächen

- **Klassifizierung von Oberflächengitter**

- a_1, a_2 sind Gittervektoren des 3D-Gitter
- c_1, c_2 sind Gittervektoren des 2D-Oberflächengitters

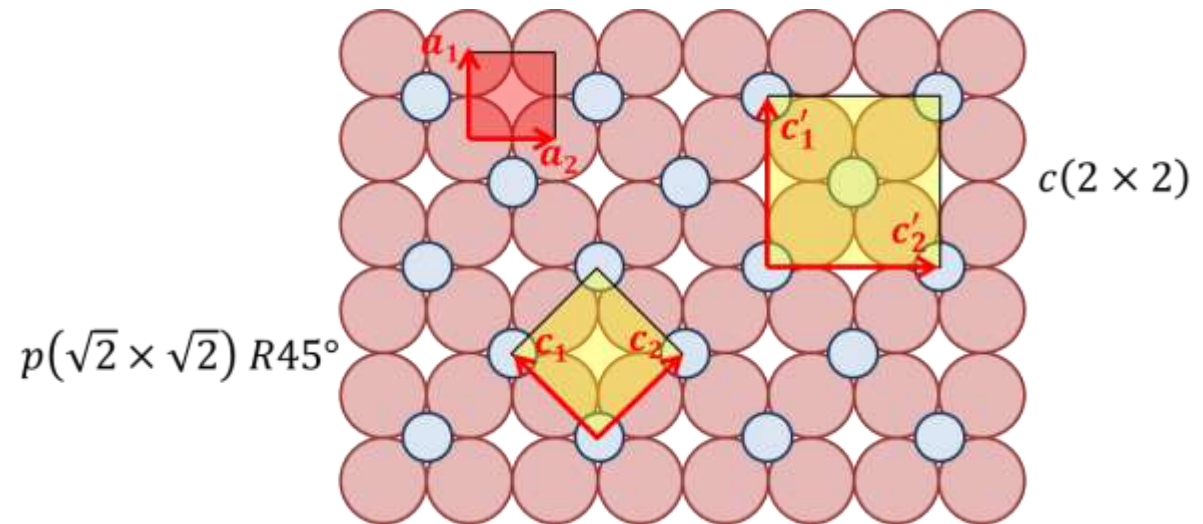
➔ **Klassifizierung des Oberflächengitters** (nach E. A. Wood)

$$\left(\frac{c_1}{a_1} \times \frac{c_2}{a_2} \right) R\alpha$$

- $R\alpha$: gibt Drehung des Oberflächengitters an (rotated)
- p, c : vorangestellter Buchstabe steht für primitiv, zentriert
- präzisere Angabe enthält Millersche Indizes der Kristalloberfläche

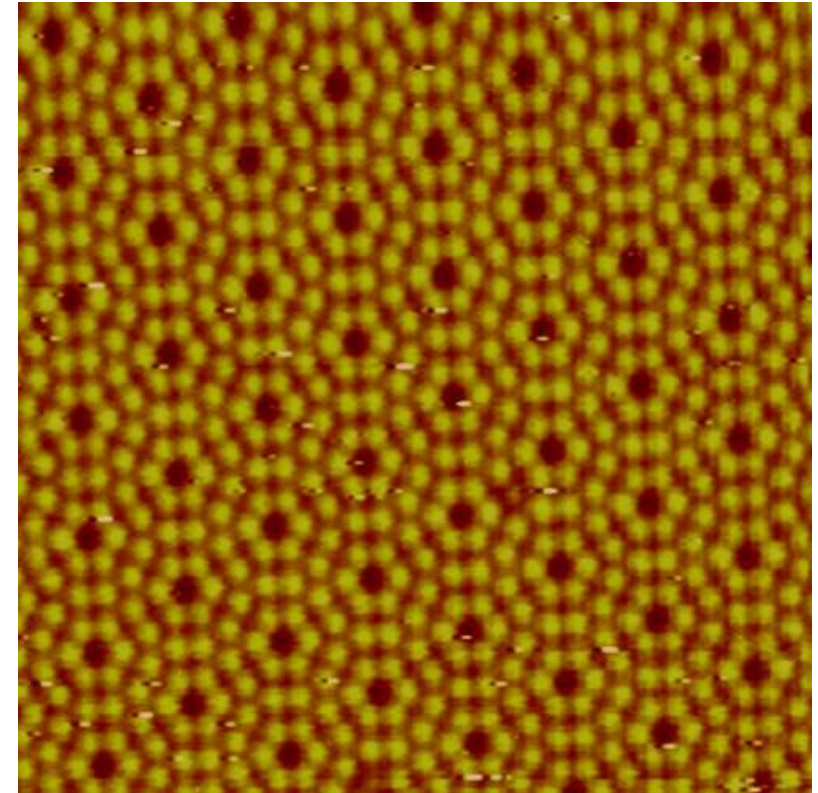
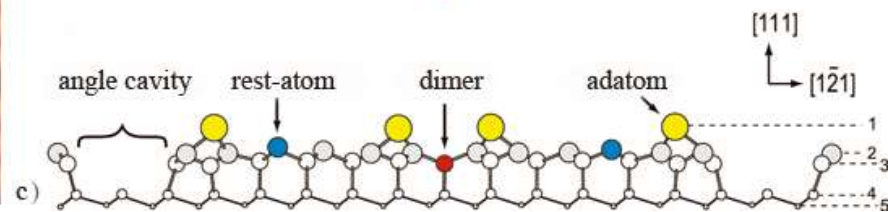
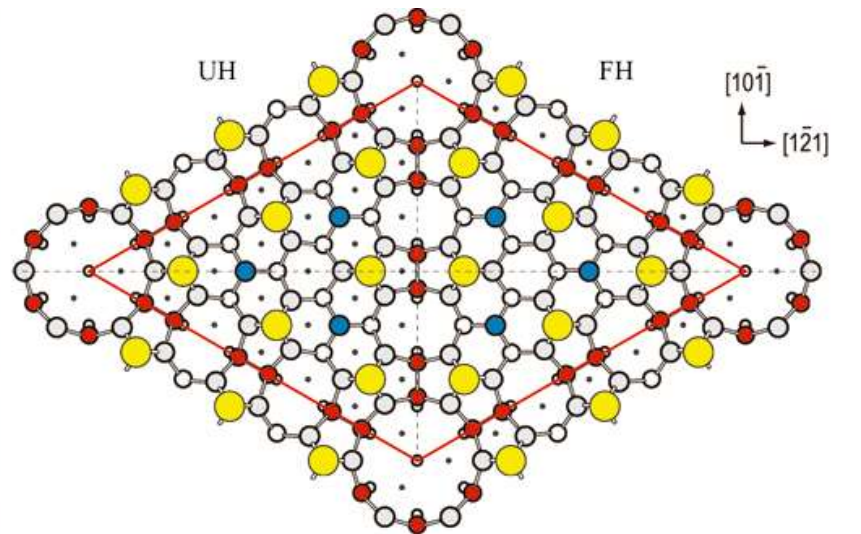
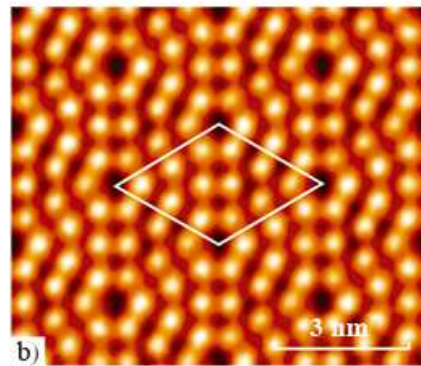
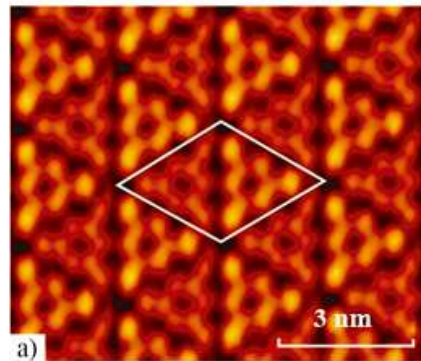
Beispiel:

Si (100) $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ – Ag



1.3 Festkörperoberflächen

Si(111) (7×7) Oberfläche



- **Quasikristalle**
 - Kristallgitter kann **keine 5-zählige Symmetrie** besitzen
 - Ausfüllen von Raum mit Elementen, die 5-zählige Symmetrie aufweisen, ergibt quasiperiodische Struktur
 - **Quasikristall** = global quasiperiodisch
 - Beispiel: Penrose-Pflasterung
 - Quasikristalle weisen 5-, 8-, 10-, oder 12-zählige Symmetrie auf
 - experimentelle Entdeckung: **Daniel Shechtman** (1984), Nobelpreis für Chemie 2011

- **Einfache Kristallstrukturen**

- einatomige Basis, z.B. elementare Metalle

	Atomabstand	Packungsdichte	Koordinationszahl	Stapelfolge
sc-Struktur	a	52,360 %	6	
fcc-Struktur	$\frac{1}{2}\sqrt{2}a$	74,048 %	12	ABCABC entlang (111)
bcc-Struktur	$\frac{1}{2}\sqrt{3}a$	68,017 %	8	
hcp-Struktur		74,048 %	12	ABABAB entlang (0001)

(zweiatomige Basis)

- **AB-Strukturen:** NaCl- und CsCl-Struktur, Zinkblende (ZnS)- und Wurtzit-Struktur
- **außerdem:** Diamant- und Graphitstruktur

- **Festkörperoberflächen**

- weniger Bindungspartner, ungesättigte Bindungen (kovalent)
- Minimierung der Bindungsenergie → **Oberflächenrekonstruktion**
- Anordnung der Oberflächenatome → **Oberflächengitter $\left(\frac{c_1}{a_1} \times \frac{c_2}{a_2}\right) R\alpha$**