

Karlsruher Institut für Technologie
Winter-Semester 2018

TKM I

Dozent:

Alexander Shnirman

Di. | 11:30-13:00, Kl. HS B

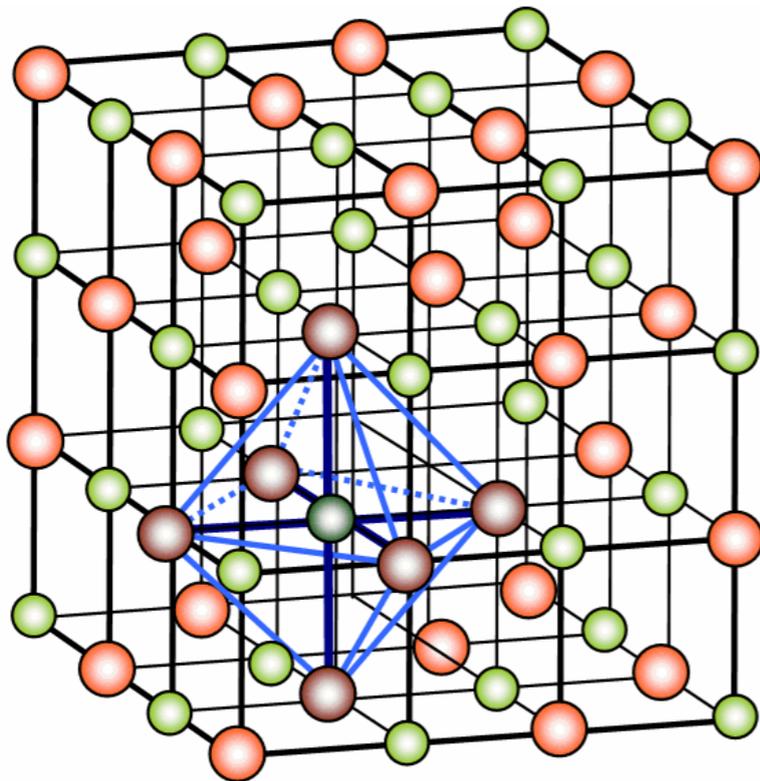
Fr. | 14:00-15:30, Lehmann-HS

Fr. 26.10 - Raum 229.3

Kristallgitter

Ein perfekter Kristall besteht aus einer regelmäßigen Anordnung sich wiederholender Einheiten, genannt ***Einheitszellen*** die den Raum vollständig ausfüllen

Primitive Einheitszelle oder ***Elementarzelle*** ist die Einheitszelle mit kleinstem Volumen.



NaCl Kristallstruktur

Bravais-Gitter

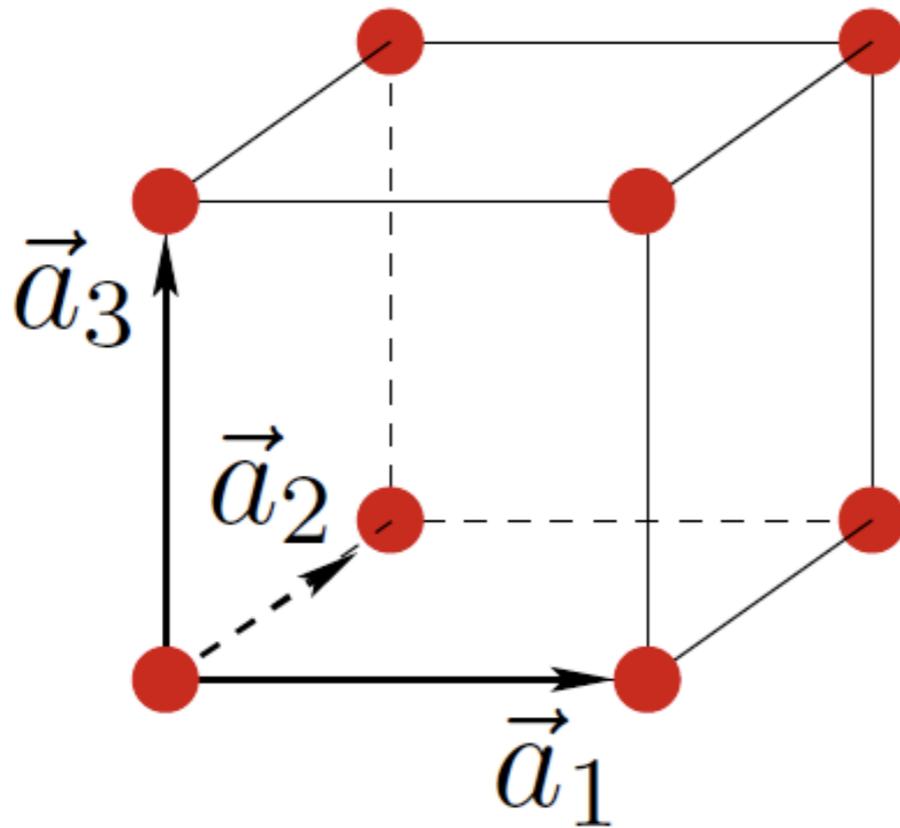
Erste Definition: *Ein Bravais-Gitter ist eine unendliche Anordnung diskreter Punkte, deren Orientierung und Ordnung von jedem Punkt aus gesehen dieselbe ist.*

Zweite Definition:

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

Beispiel

Einfaches kubisches Gitter („simple cubic“ **sc**)



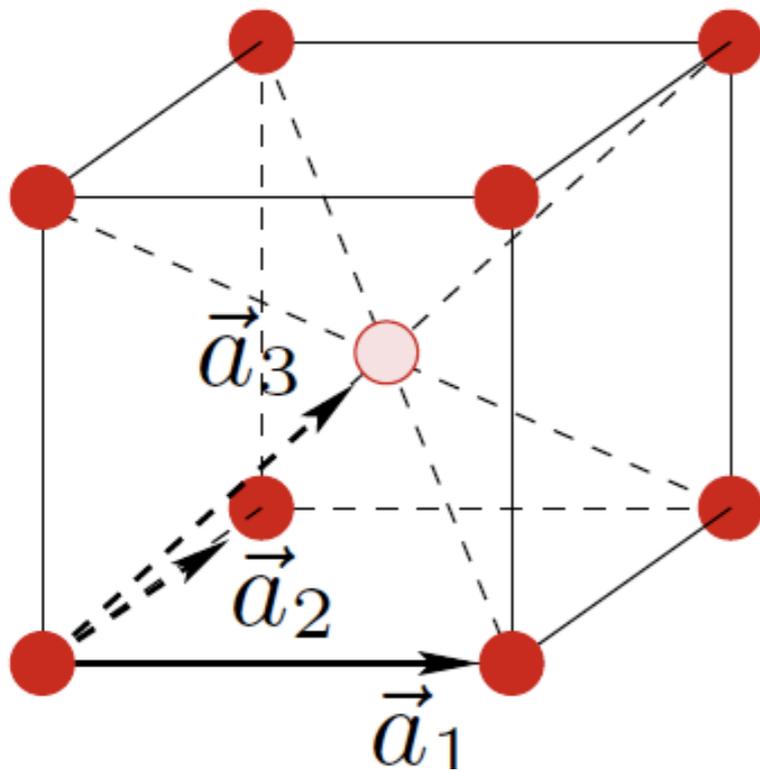
$$\vec{a}_1 = a\vec{x}$$

$$\vec{a}_2 = a\vec{y}$$

$$\vec{a}_3 = a\vec{z}$$

Beispiel

Raumzentriertes kubisches Gitter
(„body-centered cubic“ **bcc**)



$$\vec{a}_1 = a\vec{x}$$

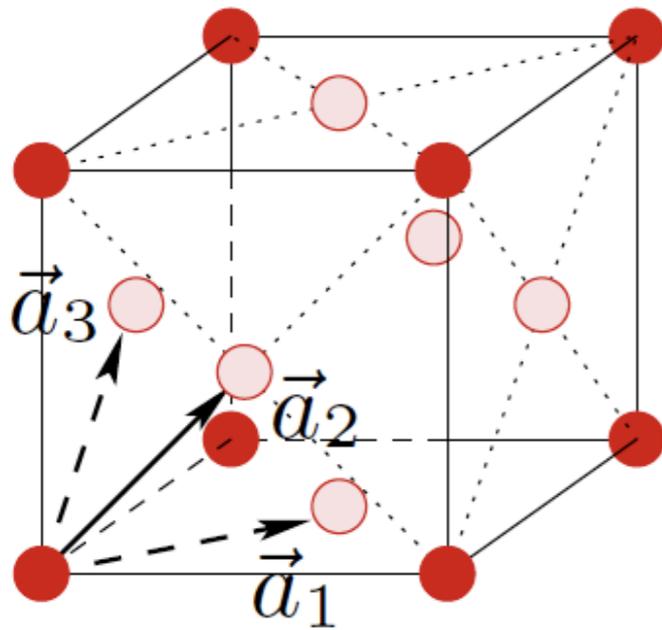
$$\vec{a}_2 = a\vec{y}$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$$

ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)
Ba	5.02	Li	3.49 (78 K)	Ta	3.31
Cr	2.88	Mo	3.15	Tl	3.88
Cs	6.05 (78 K)	Na	4.23 (5 K)	V	3.02
Fe	2.87	Nb	3.30	W	3.16
K	5.23 (5 K)	Rb	5.59 (5 K)		

Beispiel

Flächenzentriertes kubisches Gitter („face-centered cubic“ **fcc**)



$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\vec{x} + \vec{y})$$

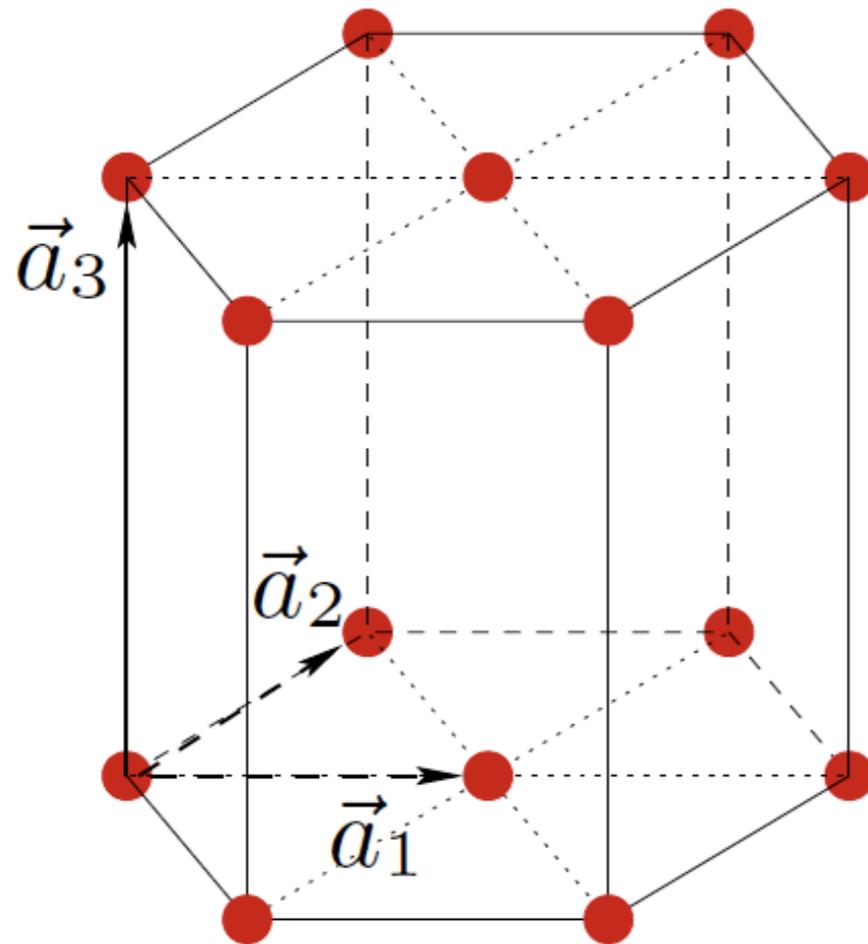
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\vec{x} + \vec{z})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{y} + \vec{z})$$

ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)
Ar	5.26 (4.2 K)	Ir	3.84	Pt	3.92
Ag	4.09	Kr	5.72 (58 K)	δ -Pu	4.64
Al	4.05	La	5.30	Rh	3.80
Au	4.08	Ne	4.43 (4.2 K)	Sc	4.54
Ca	5.58	Ni	3.52	Sr	6.08
Ce	5.16	Pb	4.95	Th	5.08
β -Co	3.55	Pd	3.89	Xe (58 K)	6.20
Cu	3.61	Pr	5.16	Yb	5.49

Beispiel

Hexagonales Gitter



$$\vec{a}_1 = a\vec{x}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\vec{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{y}$$

$$\vec{a}_3 = c\vec{z}$$

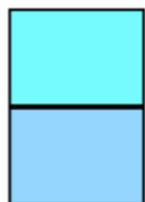
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Cs	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Rb	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		Lw		



bcc



fcc



hcp
dhcp



Diamant

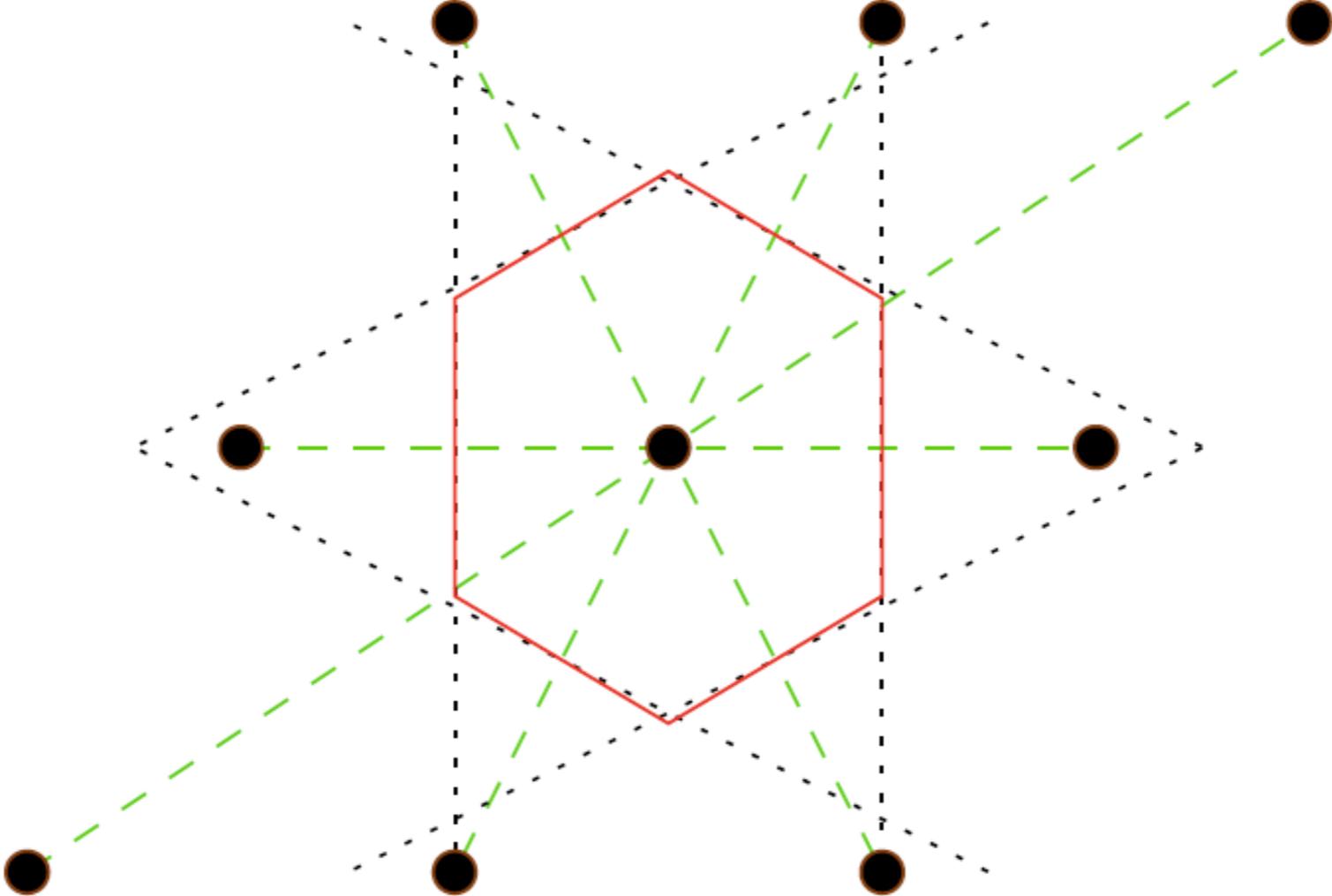
Primitive Einheitszelle oder *Elementarzelle*:

Jedes Raumvolumen, das bei Verschiebung um alle Gittervektoren des Bravaisgitters den Raum vollständig ausfüllt (d.h. ohne Überlappungen und Löcher).

Mehrere Möglichkeiten, beliebige Form.

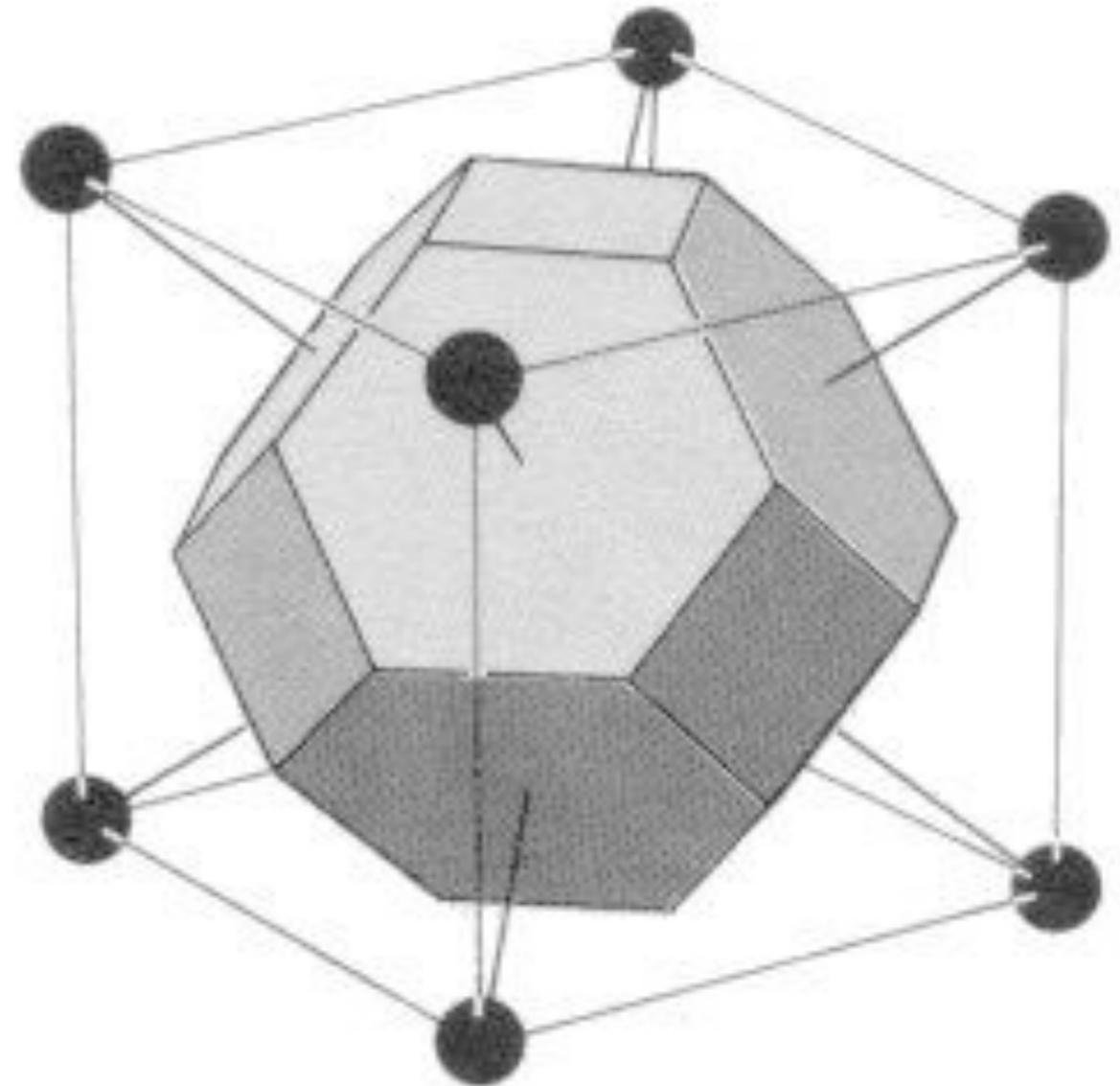
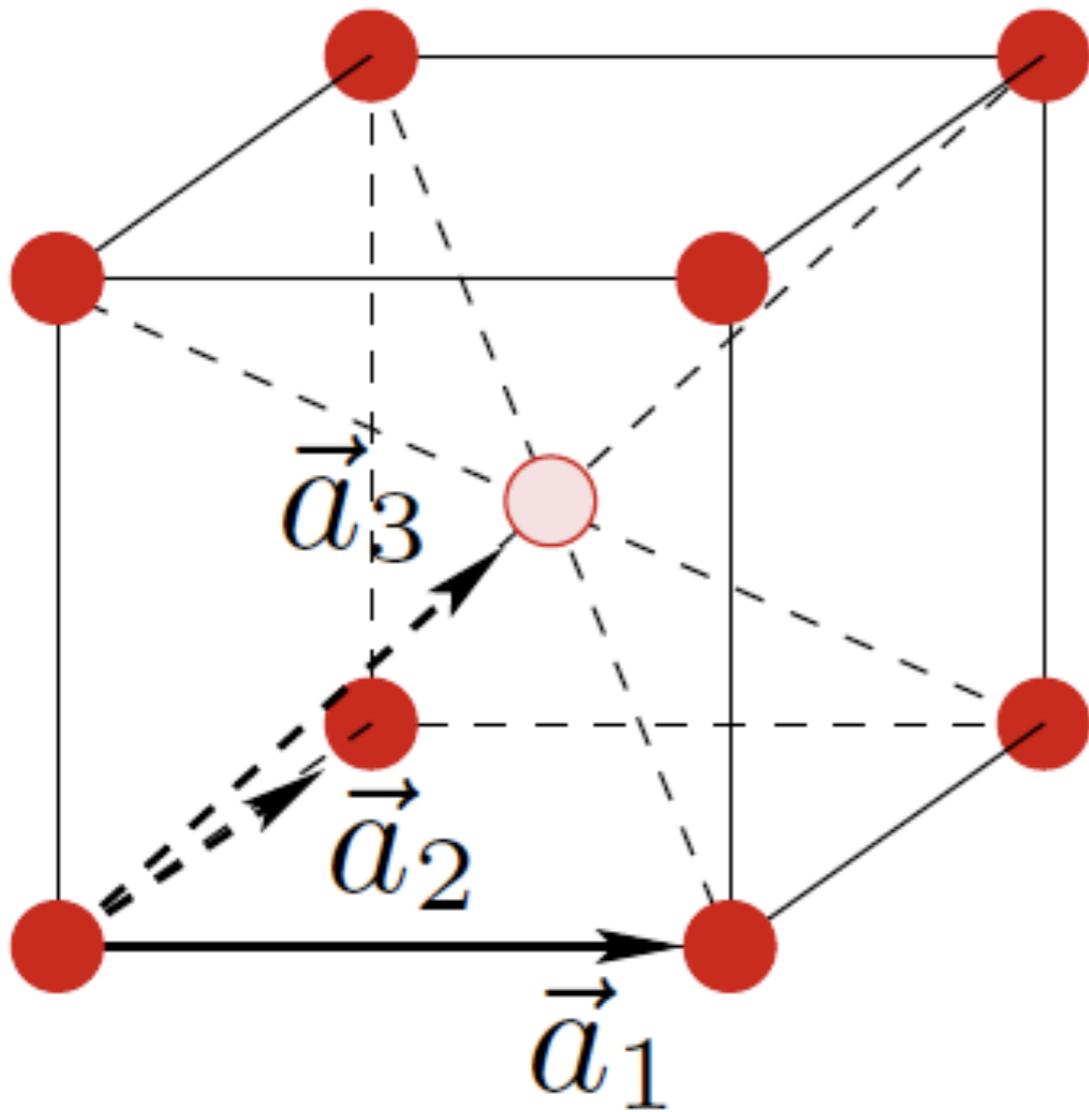
Wigner-Seitz-Zelle (WSC): ist definiert als der Raumbereich um einen Gitterpunkt herum, der diesem Punkt näher ist als irgendeinem anderen. Die WSC hat die volle Symmetrie des Gitters. Eindeutig definiert.

Konstruktion der Wigner-Seitz-Zelle (WSC)



Wigner-Seitz-Zelle des **bcc** Gitters

Raumzentriertes kubisches Gitter
(„body-centered cubic“ **bcc**)



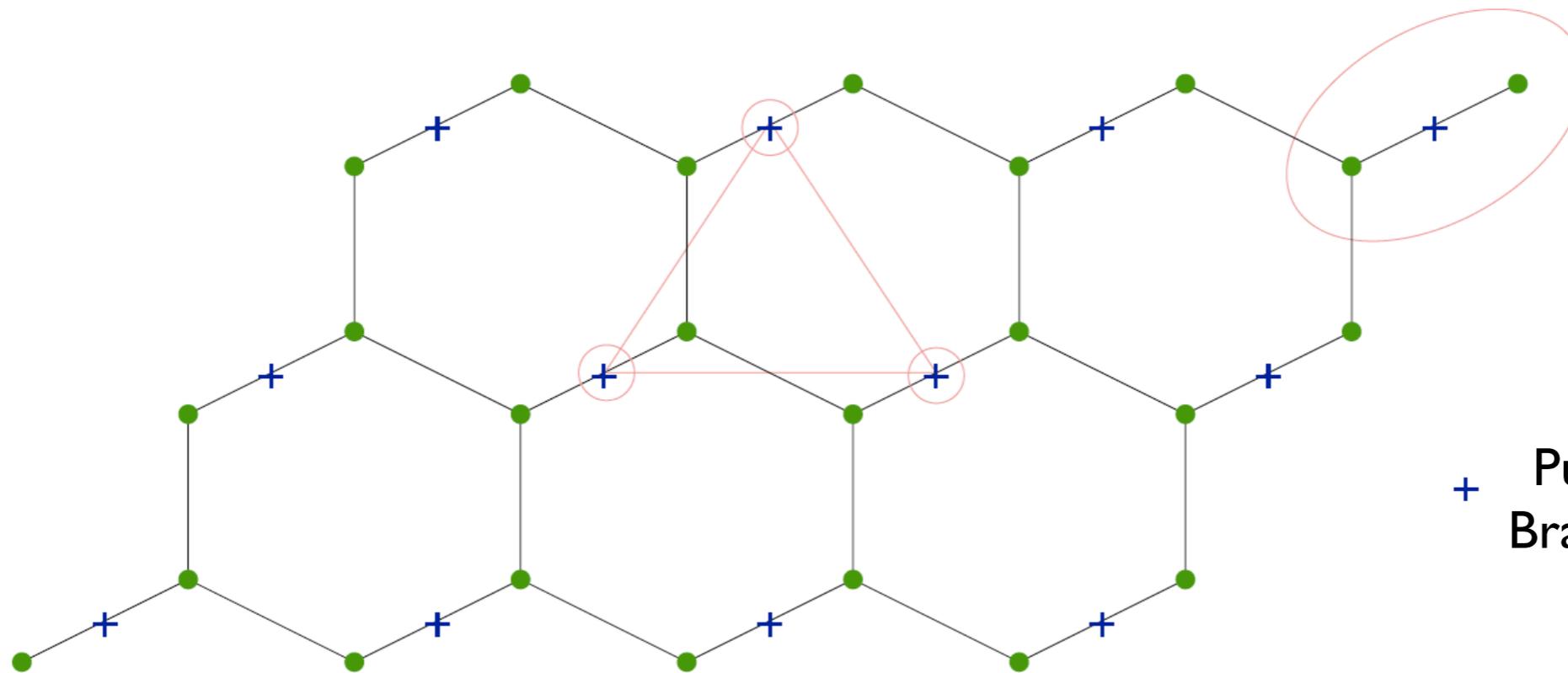
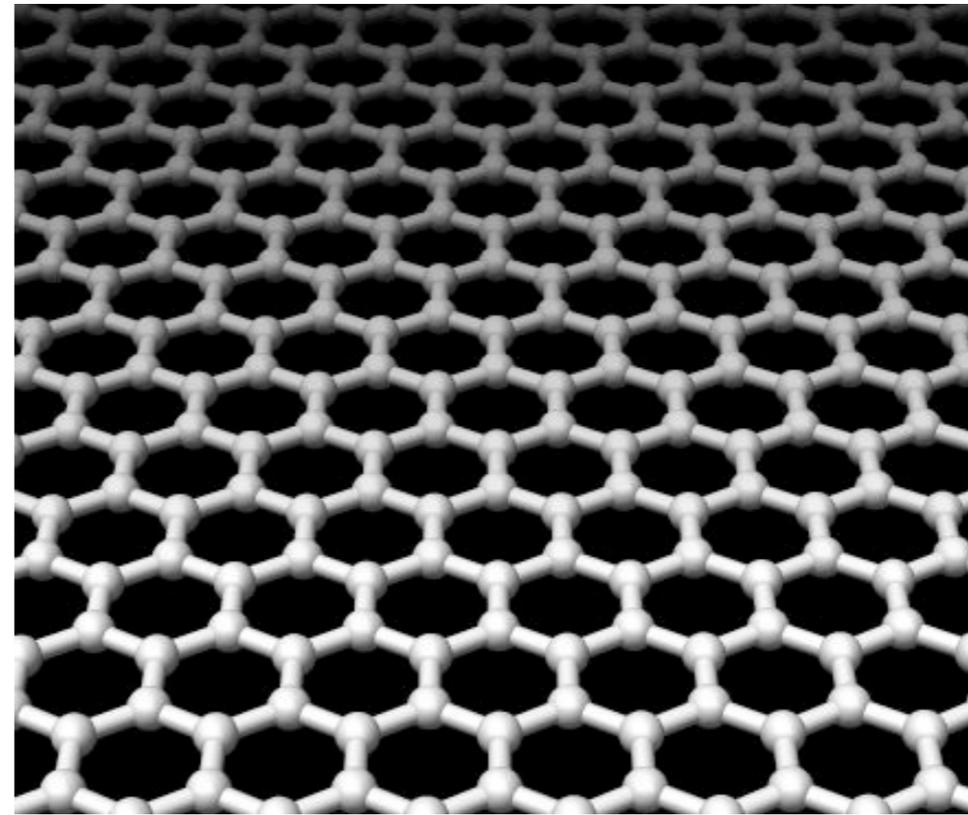
Gitter mit Basis

Bravaisgitter + Basis = Kristallstruktur

Kristallstruktur:

- 1) Bravaisgitter
- 2) Basis: Anordnung der Atome in der Einheitszelle

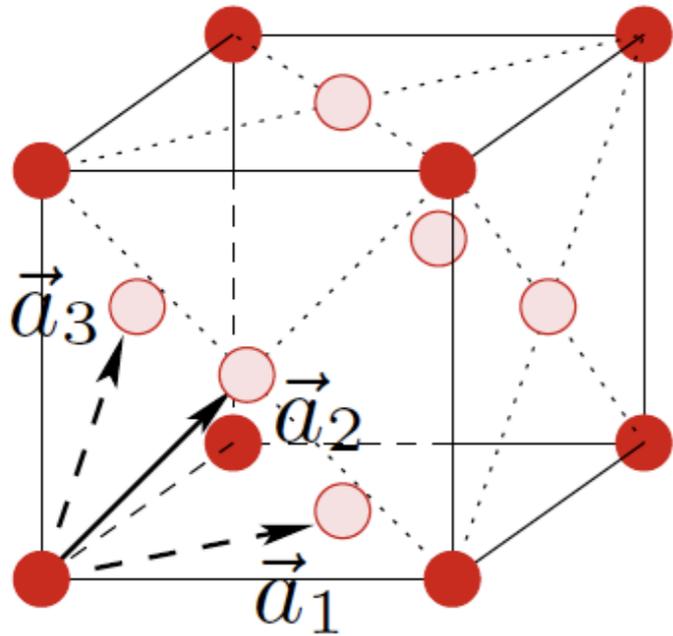
Beispiel:
Honigwaben
Gitter, Graphen



+ Punkte des
Bravaisgitters

fcc mit zweiatomiger Basis

Flächenzentriertes kubisches Gitter („face-centered cubic“ **fcc**)



$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y})$$

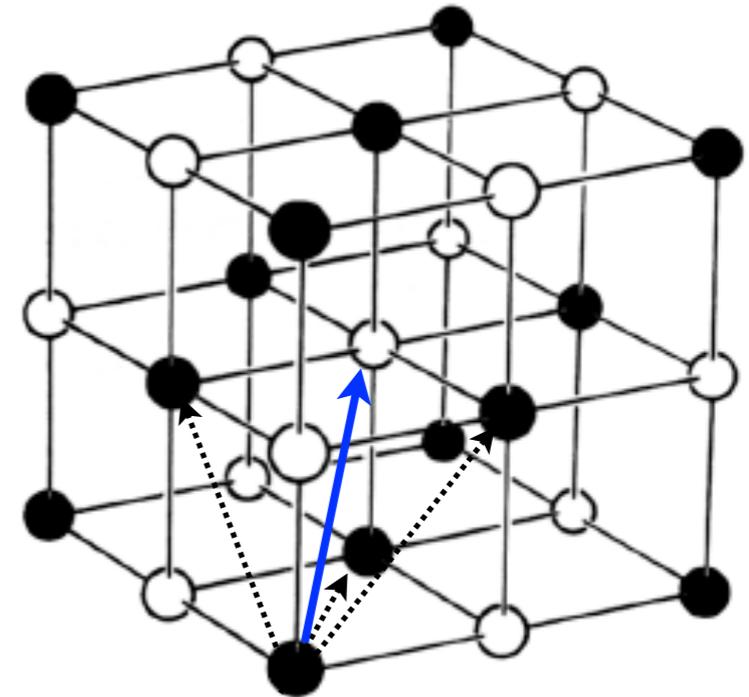
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{z})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{y} + \vec{z})$$

Basis

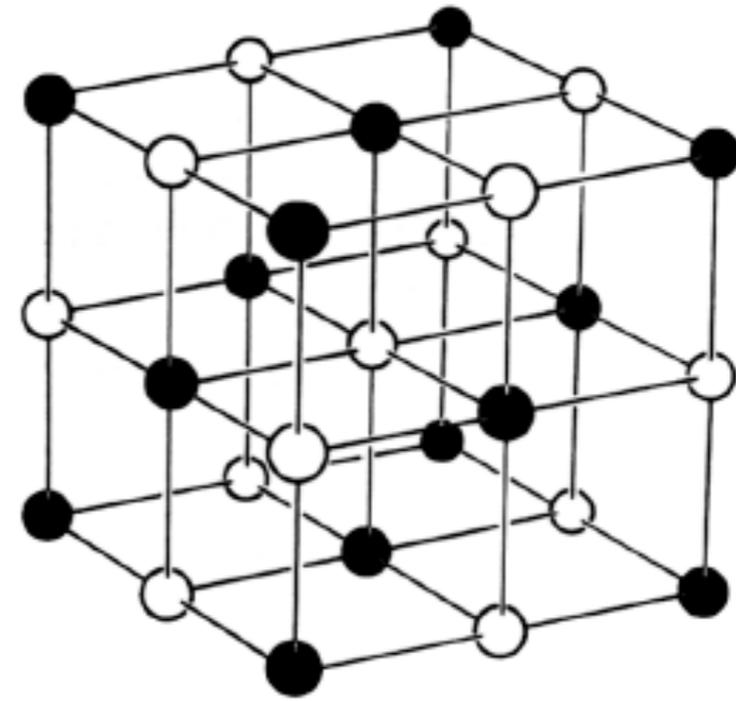
$$\vec{d}_1 = \vec{0}$$

$$\vec{d}_2 = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$$



z.B. NaCl

fcc mit zweiatomiger Basis



CRYSTAL	a (Å)	CRYSTAL	a (Å)	CRYSTAL	a (Å)
LiF	4.02	RbF	5.64	CaS	5.69
LiCl	5.13	RbCl	6.58	CaSe	5.91
LiBr	5.50	RbBr	6.85	CaTe	6.34
LiI	6.00	RbI	7.34	SrO	5.16
NaF	4.62	CsF	6.01	SrS	6.02
NaCl	5.64	AgF	4.92	SrSe	6.23
NaBr	5.97	AgCl	5.55	SrTe	6.47
NaI	6.47	AgBr	5.77	BaO	5.52
KF	5.35	MgO	4.21	BaS	6.39
KCl	6.29	MgS	5.20	BaSe	6.60
KBr	6.60	MgSe	5.45	BaTe	6.99
KI	7.07	CaO	4.81		

Reziprokes Gitter

R.G. ist wesentlich für die Beschreibung von Streuung bzw. Beugung von Teilchen oder Wellen am Kristallgitter, bzw. für die Dynamik von Kristallelektronen und Gitterschwingungen im Festkörper selbst.

Definition: Die diskrete Menge aller Wellenvektoren die ebene Wellen mit der Periodizität des Bravais-Gitters liefern, heisst „reziprokes Gitter“

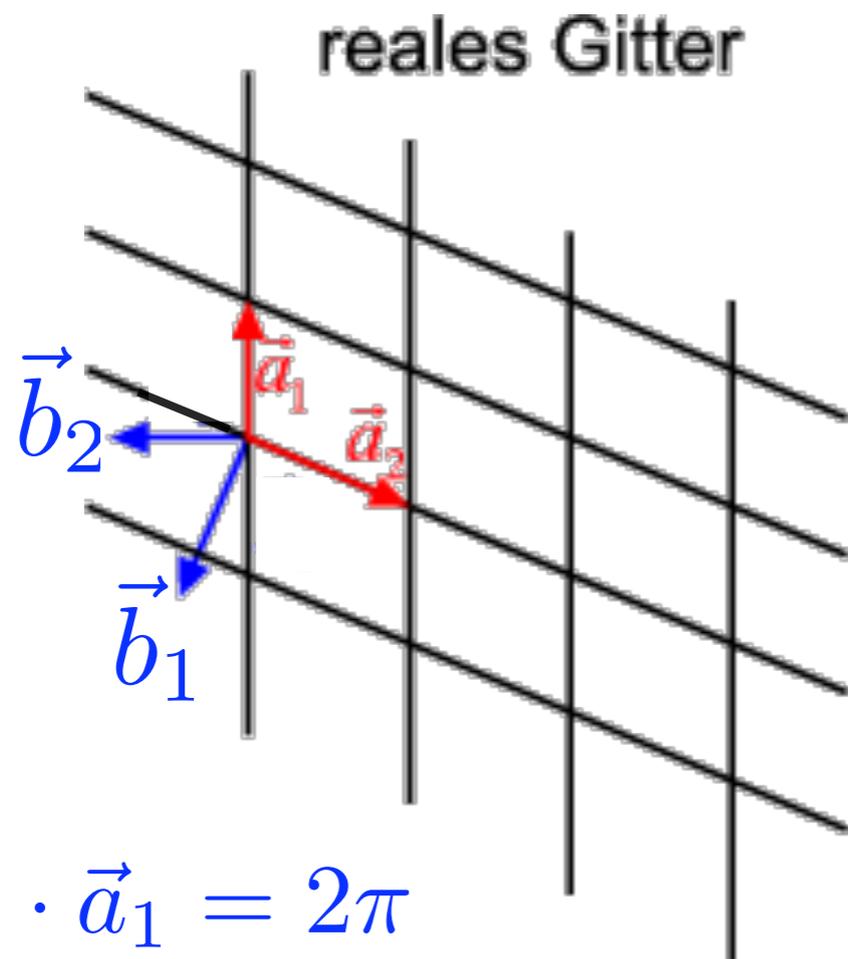
$$\vec{K} \in \text{R.G.} \longrightarrow e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$$

$$\vec{R} \in \text{Bravais - G.} \quad \vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

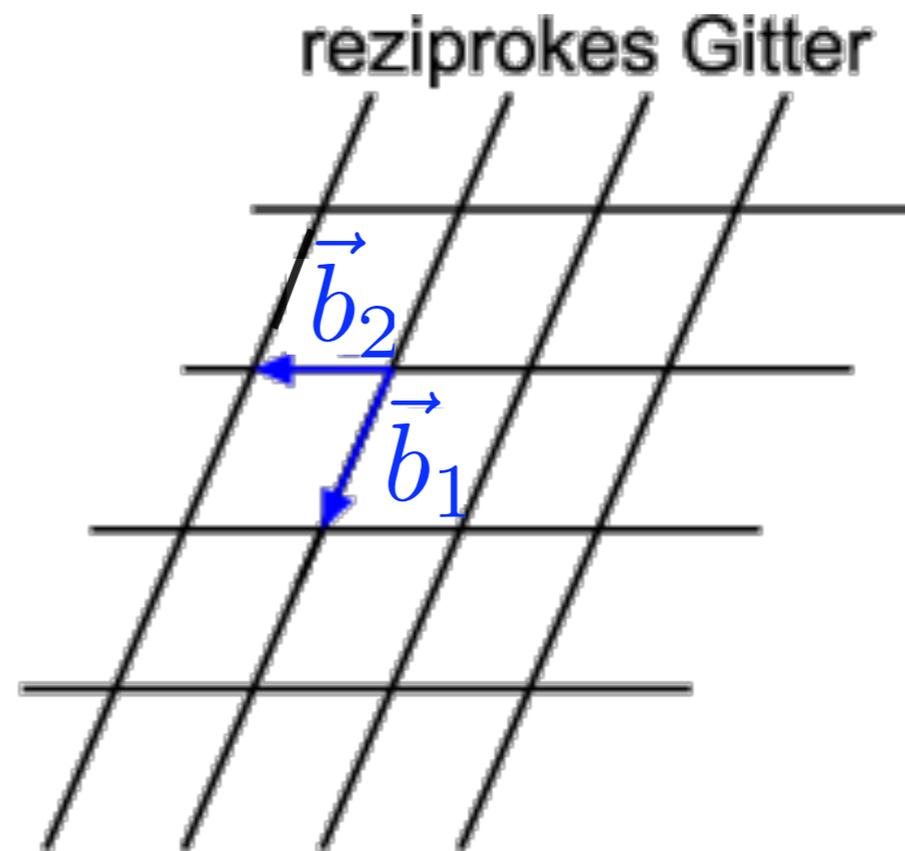
$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1$$

Explizite Konstruktion

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \quad \vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi n$$



$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi$$
$$\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 = 2\pi$$



Explizite Konstruktion

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \quad \vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi n$$

$$\vec{K} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 \quad k_1, k_2, k_3 \in \mathbf{Z}$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$$

Volumen der primitiven
Einheitszelle

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]$$

$$\Omega \equiv \vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]$$

Explizite Konstruktion: Beweis

$$\Omega \equiv \vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]$$



$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

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

$$\vec{K} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3$$

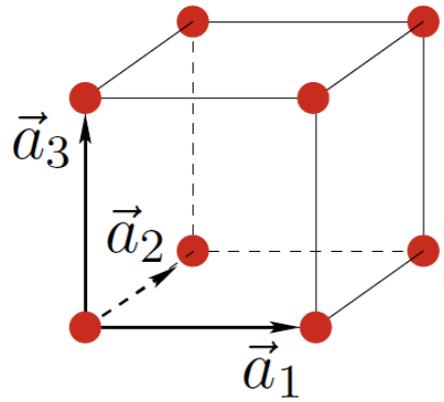
$$\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3)$$

Reziprokes Gitter

Das reziproke des reziproken Gitters
ist das direkte (Ausgangs-)Gitter

Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters
wird „*Erste Brillouin-Zone*“ genannt.

Reziprokes Gitter: wichtige Beispiele



$$\vec{a}_1 = a\vec{x}$$

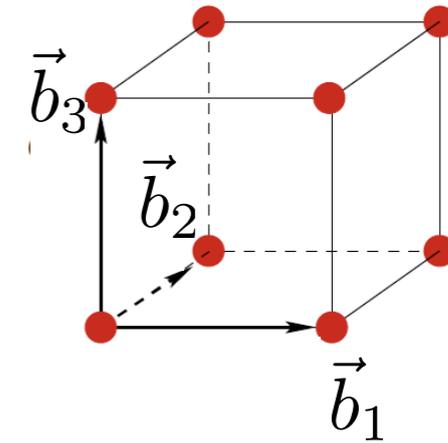
$$\vec{a}_2 = a\vec{y}$$

$$\vec{a}_3 = a\vec{z}$$

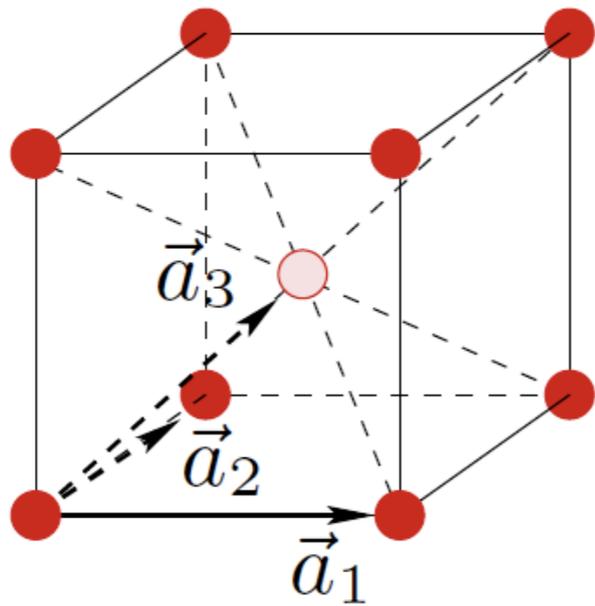
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\vec{x}$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\vec{y}$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\vec{z}$$



Reziprokes Gitter: wichtige Beispiele - bcc



$$\vec{a}_1 = a\vec{x}$$

$$\vec{a}_2 = a\vec{y}$$

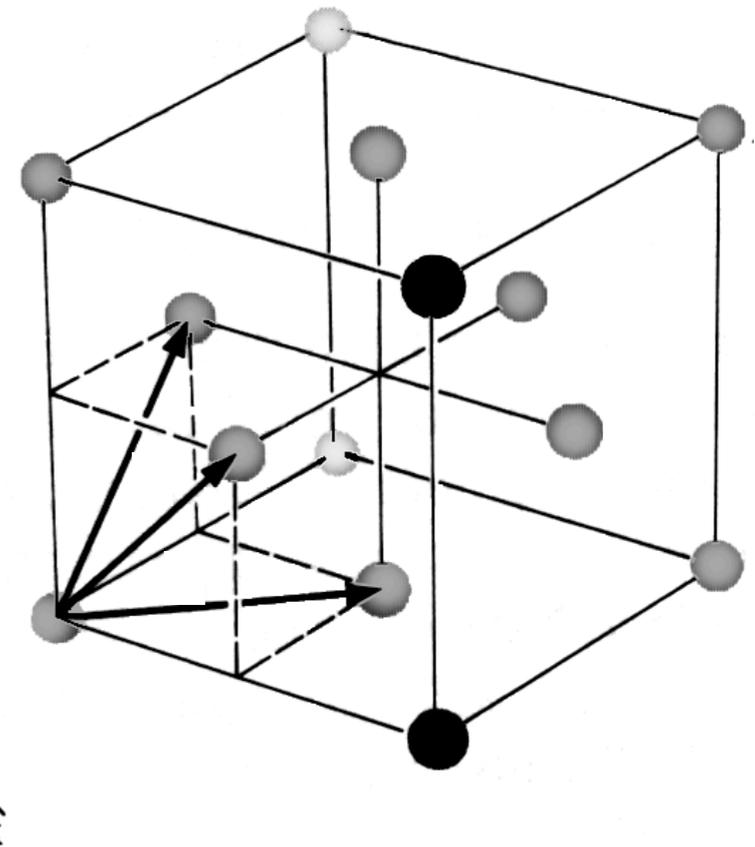
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$$

$$\Omega \equiv \vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3] = \frac{a^3}{2}$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3] = \frac{2\pi}{a}(\vec{x} - \vec{z})$$

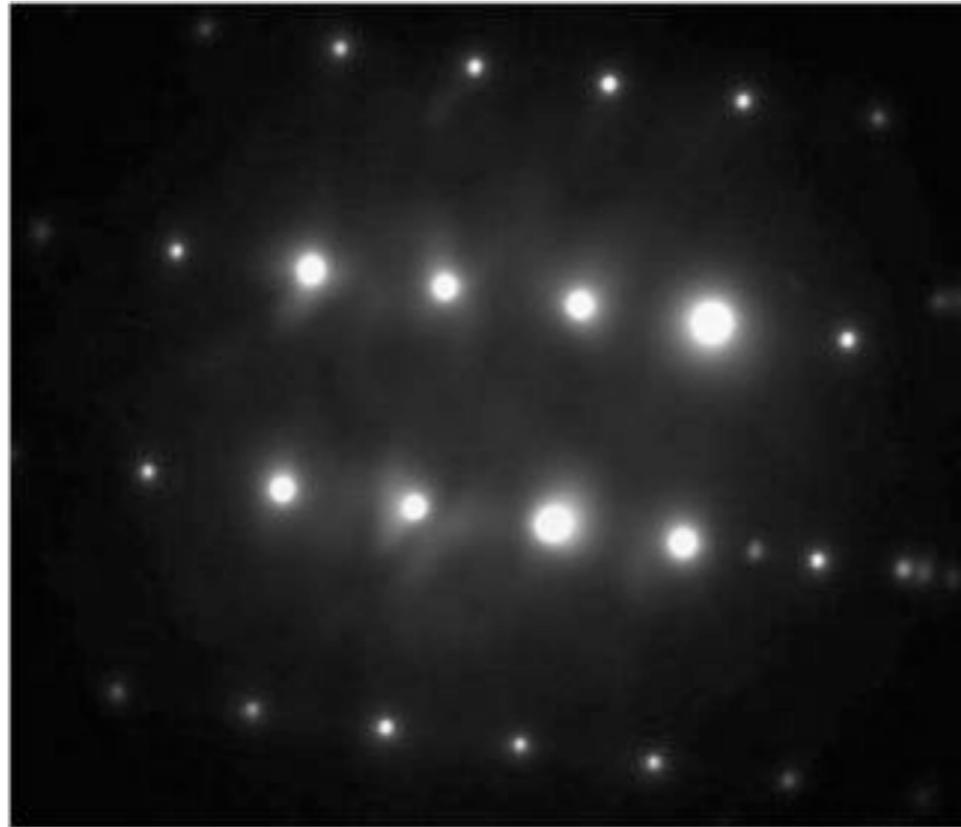
$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1] = \frac{2\pi}{a}(\vec{y} - \vec{z})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2] = \frac{4\pi}{a}\vec{z}$$



bcc \longleftrightarrow **fcc**

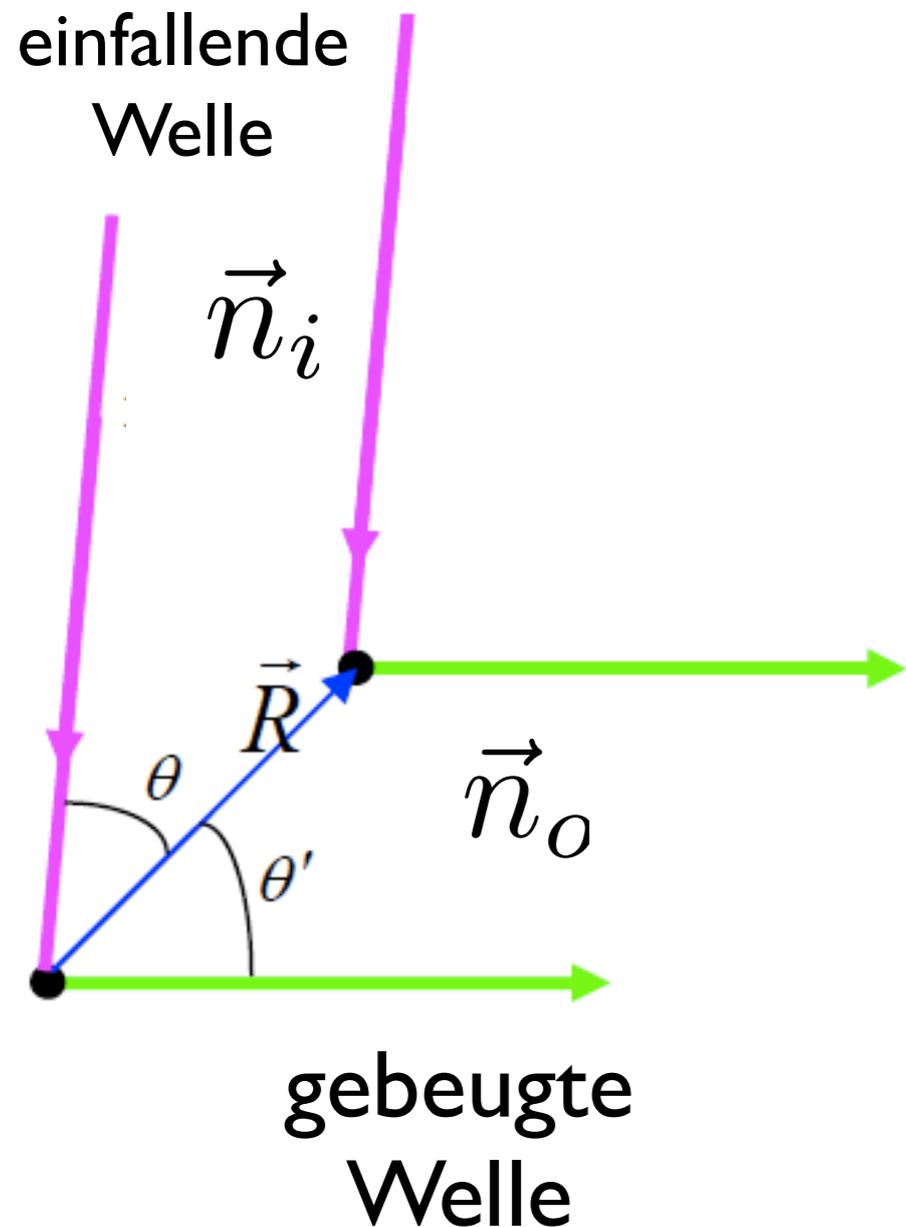
Röntgen-Beugung



$$\lambda \sim a \sim 10^{-8} \text{ cm}$$

von Laue-Bedingung

Beugung von Atomen



$$\vec{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}_i \quad \vec{k}_o = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}_o$$

Konstruktive-Interferenz-Bedingung

$$\Delta L = R \cos \theta + R \cos \theta' = \vec{R}(\vec{n}_o - \vec{n}_i) = N\lambda$$

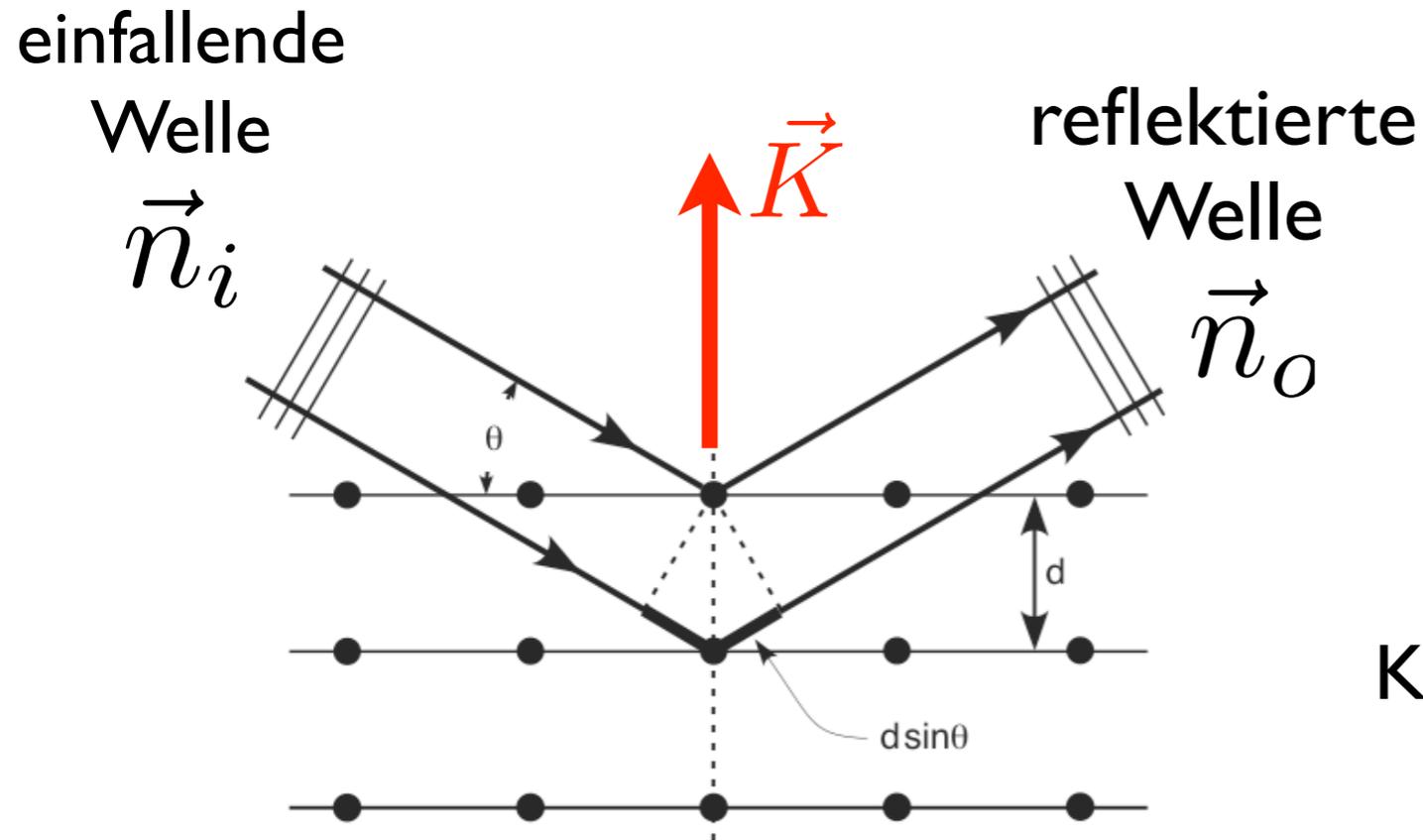
$$\vec{R}(\vec{k}_o - \vec{k}_i) = 2\pi N$$

Muss für alle Paaren der Punkte
im Bravais-Gitter erfüllt sein

$$\vec{k}_i - \vec{k}_o = \vec{K} \in \text{rezip. Gitter}$$

Bragg-Bedingung

Reflexion von Ebenen



$$\vec{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}_i \quad \vec{k}_o = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}_o$$

Konstruktive-Interferenz-Bedingung

$$\Delta L = 2d \sin \theta = N \lambda$$

$$|\vec{K}| = \frac{2\pi}{d}$$

$$2k \sin \theta = N \frac{2\pi}{d}$$

$$\vec{k}_i - \vec{k}_o = \vec{K} \in \text{rezip. Gitter}$$

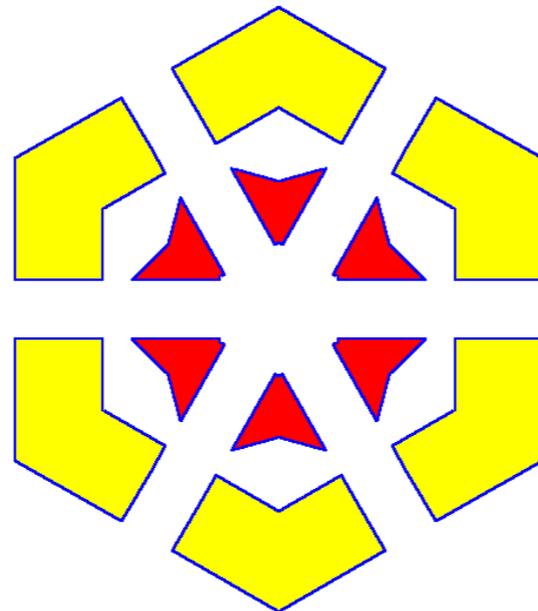
von Laue- und Bragg-Bedingungen sind äquivalent

Klassifizierung von Kristallstrukturen

I) Klassifizierung von Bravais-Gitter

Symmetrioperationen führen das
Gitter in sich selber über

Beispiele: Translationssymmetrie, Spiegelsymmetrie,
Rotationssymmetrie, Inversionssymmetrie



Alle Symmetrioperationen formen eine Gruppe

Punktsymmetrieoperation:

Symmetrieoperation die mindestens einen Gitterpunkt des Bravaisgitters fest läßt

Satz: *Jede Symmetrieoperation eines Bravaisgitters kann zerlegt werden in eine*

- 1. Translation $T_{\vec{R}}$ (mit $\vec{R} \in \text{Bravaisgitter}$) und eine*
- 2. Punktsymmetrieoperation*

Beweis:

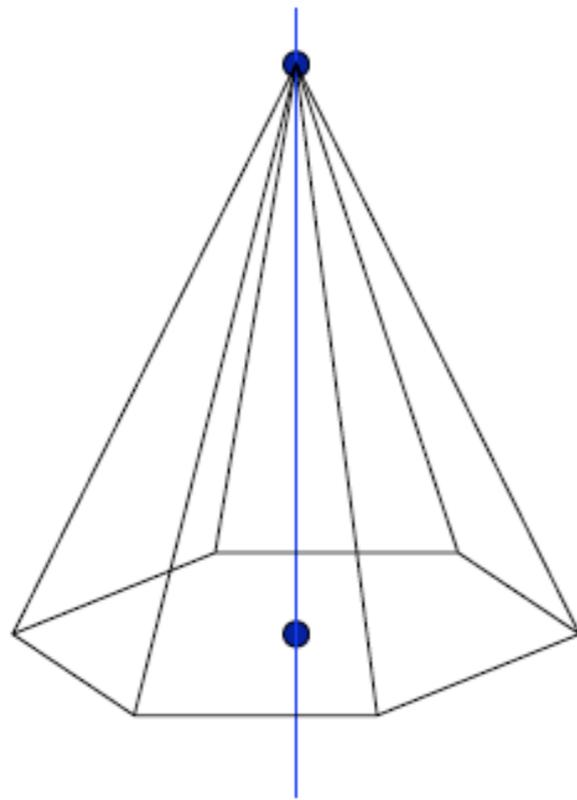
Betrachte Symmetrioperation S
die keinen Symmetriepunkt fest läßt.

$S(\vec{0}) = \vec{R} \in \text{Bravaisgitter}$

$T_{\vec{R}}^{-1}S$ - Punktsymmetrieoperation

$$S = T_{\vec{R}} \left[T_{\vec{R}}^{-1}S \right]$$

Punktgruppen: Beispiele



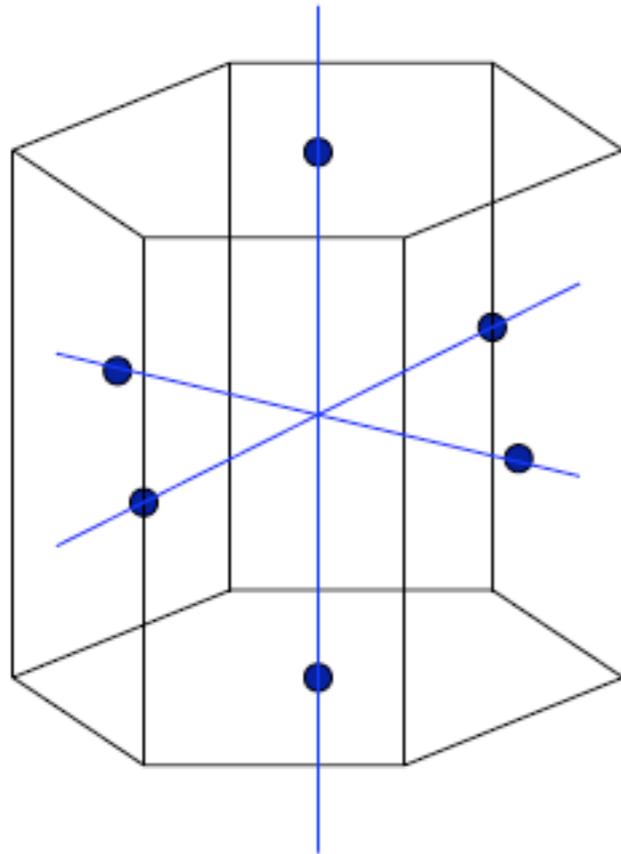
C_6

C_n

Drehachse n-ter Ordnung:
Drehungen um den Winkel $\frac{2\pi}{n} m$

$$m = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

Punktgruppen:Beispiele

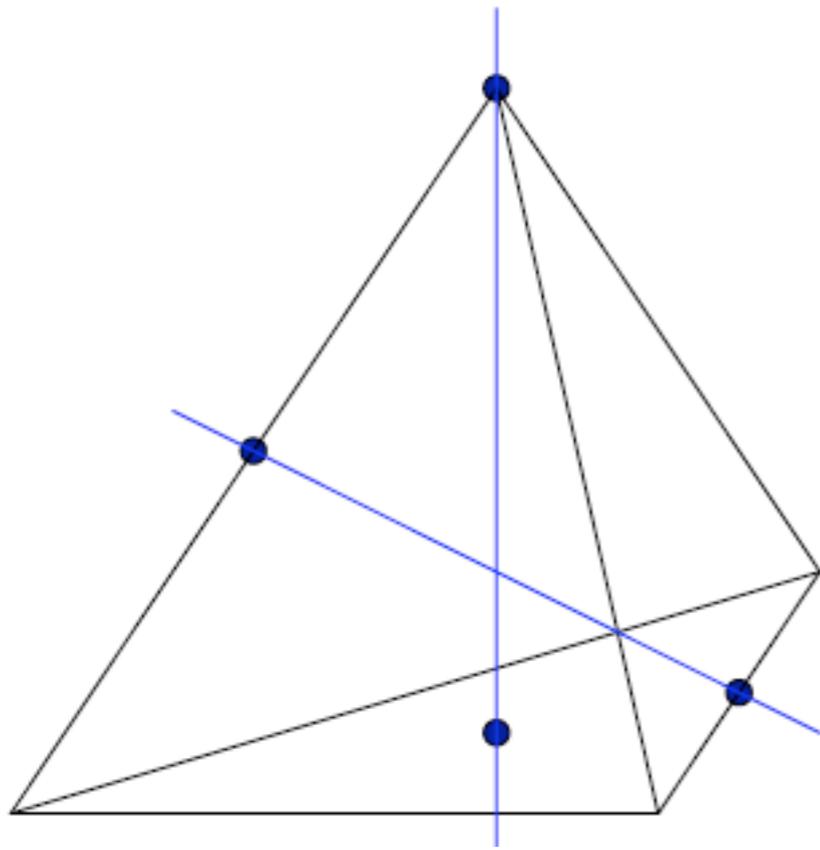


D_6

D_n

- 1 Drehachse n -ter Ordnung:
- n Drehachsen 2-ter Ordnung

Punktgruppen:Beispiele



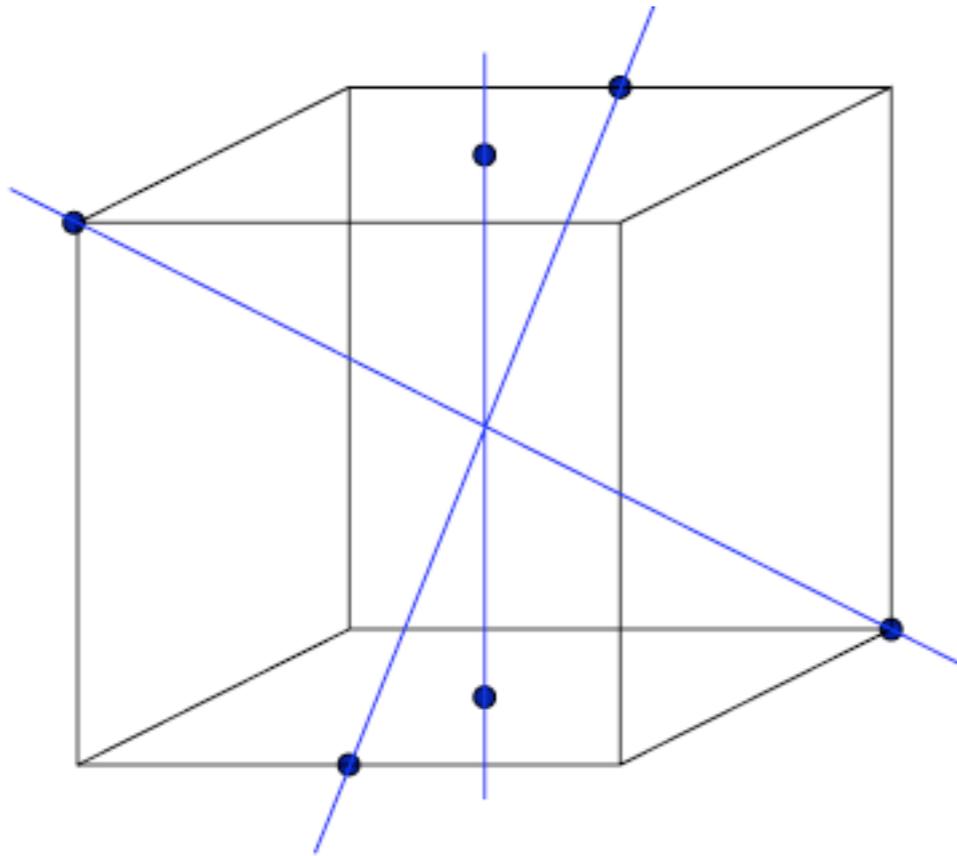
T

T Tetraedergruppe

4 Drehachse 3-ter Ordnung:
3 Drehachsen 2-ter Ordnung

12 Elemente

Punktgruppen:Beispiele



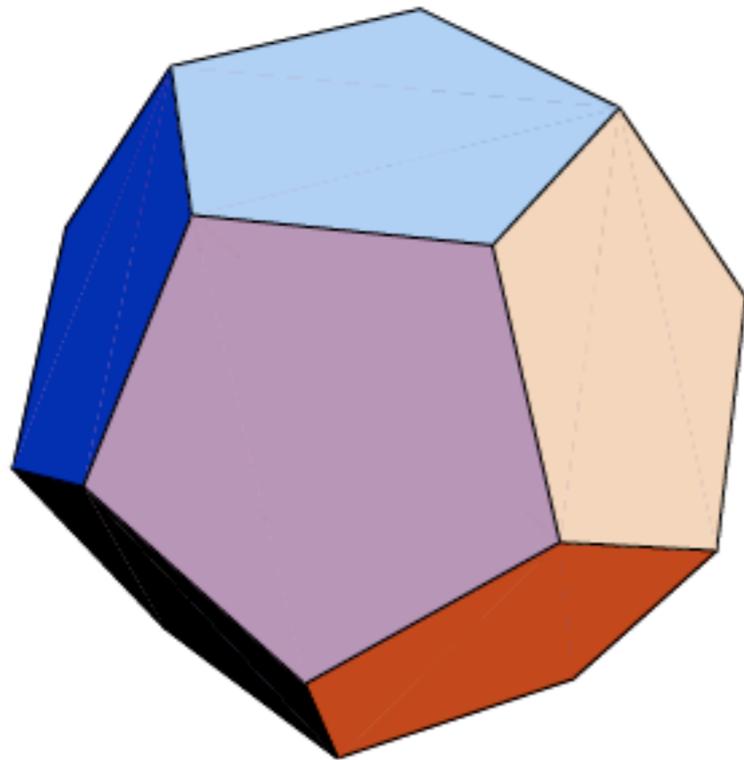
O

O Oktaedergruppe

3 Drehachse 4-ter Ordnung:
4 Drehachsen 3-ter Ordnung
6 Drehachsen 2-ter Ordnung

24 Elemente

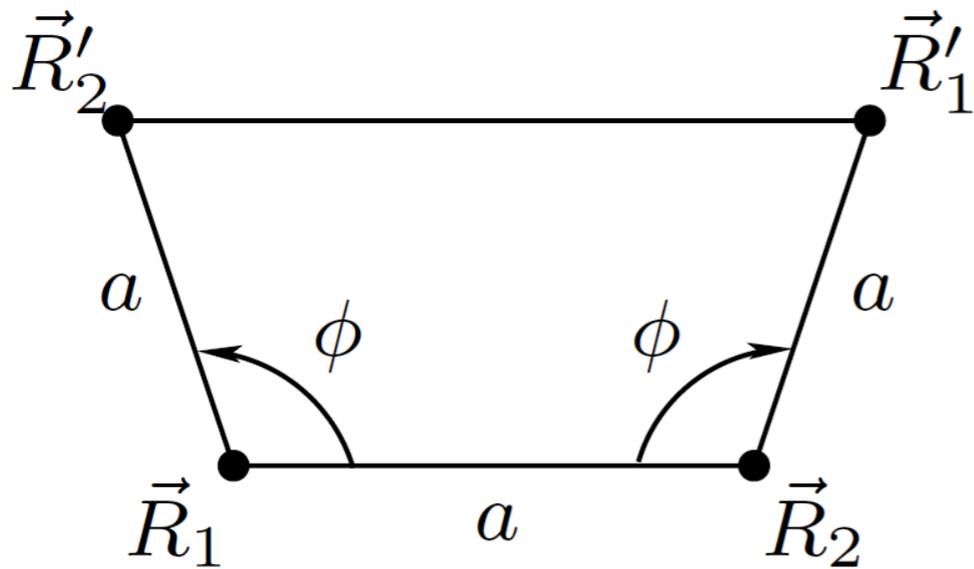
Punktgruppen:Beispiele



Y Ikosaedergruppe

60 Elemente

Erlaubte Drehungen



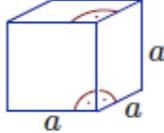
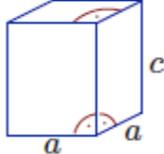
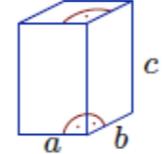
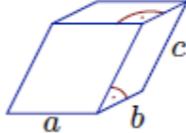
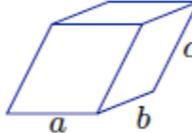
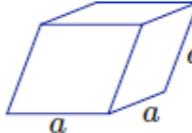
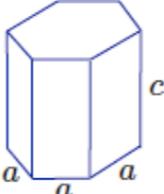
$$|\vec{R}'_1 - \vec{R}'_2| = m |\vec{R}_1 - \vec{R}_2| = (1 - 2 \cos \phi) |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$$

$$\phi = \frac{2\pi}{n}$$

n	1	2	3	4	6
m	-1	3	2	1	0

Erlaubte Winkel $\phi = \frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \pi$

Die 7 Kristallsysteme

		Bravaisgitter	
Kubisch	O_h	3 { sc bcc fcc	
Tetragonal	D_{4h}	3 { s bc	
Orthorhombisch	D_{2h}	3 { s bc fc base fc	
Monoklin	C_{2h}	3 { s bc	
Triklin	S_2	1	
Trigonal	D_{3d}	1	
Hexagonal	D_{6h}	1	
Gesamtzahl Bravaisgitter		14	

z.B. $O_h = O + \text{Inversion}$

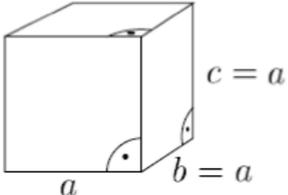
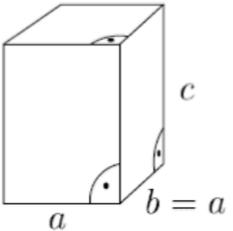
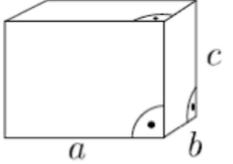
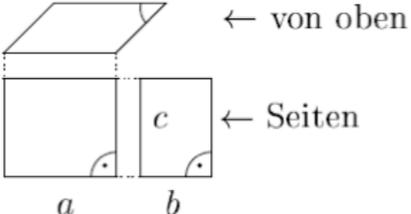
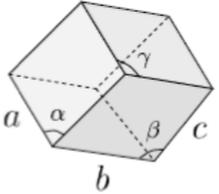
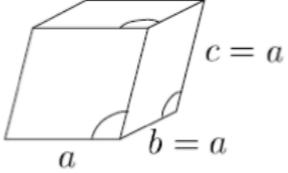
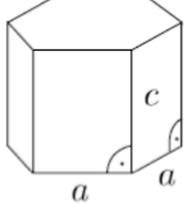
Kristallsystem	Kristallachsen	Beispiel	Bravais-Gitter
kubisch	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$		sc fcc bcc
tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$		simple tetragonal centered tetragonal
orthorhombisch (rhombisch)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$		simple base centered body centered face centered (Basis: obere bzw. untere Fläche)
monoklin	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $a \neq b \neq c$		einfach monoklin zentriert monoklin
triklin	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $a \neq b \neq c$	 Parallelepipid (Spat), gegenüberliegende Flächen sind parallel	einfach triklin
trigonal	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$		einfach trigonal
hexagonal	$\alpha = \beta$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$		einfach hexagonal

Tabelle 4.3: Die 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter.

Klassifizierung von Kristallstrukturen

Raumgruppe:
Alle Symmetrioperationen des Gitters

32 Punktgruppen
(Kristallklassen)

230 Raumgruppen
(Kristallstrukturen)