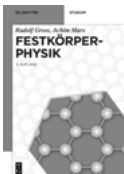


Rudolf Gross, Achim Marx, Dietrich Einzel, Stephan Geprägs
Festkörperphysik
De Gruyter Studium

Weitere empfehlenswerte Titel



Festkörperphysik

Rudolf Gross, Achim Marx, 2018

ISBN 978-3-11-055822-7, e-ISBN (PDF) 978-3-11-055918-7,

e-ISBN (EPUB) 978-3-11-055928-6



Festkörperphysik

Siegfried Hunklinger, 2017

ISBN 978-3-11-056774-8, e-ISBN (PDF) 978-3-11-056775-5,

e-ISBN (EPUB) 978-3-11-056827-1



Moderne Thermodynamik

Band 1: Physikalische Systeme und ihre Beschreibung

Christoph Strunk, 2018

ISBN 978-3-11-056018-3, e-ISBN (PDF) 978-3-11-056022-0,

e-ISBN (EPUB) 978-3-11-056034-3



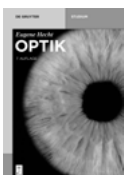
Moderne Thermodynamik

Band 2: Quantenstatistik aus experimenteller Sicht

Christoph Strunk, 2018

ISBN 978-3-11-056050-3, e-ISBN (PDF) 978-3-11-056032-9,

e-ISBN (EPUB) 978-3-11-056035-0



Optik

Eugene Hecht, 2018

ISBN 978-3-11-052664-6, e-ISBN (PDF) 978-3-11-052665-3,

e-ISBN (EPUB) 978-3-11-052670-7

Rudolf Gross, Achim Marx,
Dietrich Einzel, Stephan Geprägs

Festkörperphysik

Aufgaben und Lösungen

2. Auflage

DE GRUYTER

Autoren

Prof. Dr. Rudolf Gross
Technische Universität München und
Bayerische Akademie der Wissenschaften
Walther-Meißner-Institut
Walther-Meißner-Straße 8
85748 Garching b. München
rudolf.gross@wmi.badw.de

Prof. Dr. Dietrich Einzel
Bayerische Akademie der Wissenschaften
Walther-Meißner-Institut
Walther-Meißner-Straße 8
85748 Garching b. München
Dietrich.Einzel@wmi.badw-muenchen.de

Dr. Achim Marx
Bayerische Akademie der Wissenschaften
Walther-Meißner-Institut
Walther-Meißner-Straße 8
85748 Garching b. München
achim.marx@wmi.badw.de

Dr. Stephan Geprägs
Bayerische Akademie der Wissenschaften
Walther-Meißner-Institut
Walther-Meißner-Straße 8
85748 Garching b. München
stephan.gepraegs@wmi.badw.de

ISBN 978-3-11-056611-6
e-ISBN (PDF) 978-3-11-056613-0
e-ISBN (EPUB) 978-3-11-056635-2

Library of Congress Control Number: 2018934310

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

© 2018 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston
Coverabbildung: Prof. Dr. Rudolf Gross – Illustration: Irina Apetrei
Druck und Bindung: CPI books GmbH, Leck

www.degruyter.com

Vorwort

Die Vertiefung und Erweiterung von Fachwissen anhand von Übungsaufgaben ist sowohl als Ergänzung zu Lehrbüchern als auch vorlesungsbegleitend von unschätzbarem Wert. Da einerseits Vorlesungen einen knapp bemessenen Zeitplan haben und Lehrbücher sich auf die grundlegenden Aspekte eines Fachgebietes konzentrieren sollten, können zahlreiche Teilaspekte nicht tiefgehend behandelt werden und viele Herleitungen von wichtigen Zusammenhängen nicht explizit aufgezeigt werden. Dies trifft insbesondere auf das sehr umfangreiche Gebiet der Festkörperphysik zu. Diese Lücke kann durch Übungsaufgaben in idealer Weise geschlossen werden. Andererseits ermöglichen Übungsaufgaben den Lesern von Fachliteratur und Hörern von Vorlesungen, ihr erlerntes Wissen durch die Lösung von Übungsaufgaben zu überprüfen.

Das vorliegende Buch dient als Ergänzung zum Lehrbuch *Festkörperphysik* (Rudolf Gross und Achim Marx, Walter de Gruyter, 2018), in dem zu den verschiedenen Teilgebieten der Festkörperphysik eine große Zahl von Übungsaufgaben gestellt wird. In diesem Buch werden ausführliche Musterlösungen zu diesen Übungsaufgaben vorgestellt. Sie basieren auf Begleitmaterial, das Studenten unserer Vorlesungen an der Universität zu Köln (1996–2000) und später an der Technischen Universität München zur Verfügung gestellt wurde. Die Zielsetzung dabei ist, Studierenden anhand von Übungsaufgaben mit ausführlichen Lösungswegen eine Vertiefung und Selbstkontrolle des erlernten Wissens zu ermöglichen. Insbesondere sollen Studierende dazu angeleitet werden, sich physikalisches Wissen durch die Lösung von Übungsaufgaben selbst zu erarbeiten. Die zur Verfügung gestellten Musterlösungen sollen dabei helfen, den eigenen Lösungsweg zu überprüfen und Hindernisse bei der Erarbeitung des eigenen Lösungswegs zu überwinden.

Das Buch richtet sich an Studierende der Physik und Materialwissenschaften im Bachelor- und Master-Studiengang, die als Spezialisierungsrichtung die Physik der kondensierten Materie gewählt haben. Vorausgesetzt werden Grundkenntnisse zur Mechanik, Atomphysik, Elektrodynamik, Quantenmechanik und statistischen Physik. In allen Gleichungen wird grundsätzlich das internationale Maßsystem (SI) verwendet. Allerdings wird an einigen Stellen auf für den atomaren Bereich praktische Einheiten wie z. B. Angström oder eV zurückgegriffen.

In das vorliegende Buch sind zahlreiche Anregungen, Hinweise und Illustrationen von unseren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern sowie von verschiedenen Kolleginnen und Kollegen eingeflossen. Namentlich erwähnen möchten wir insbesondere L. Alff, M. Althammer, W. Biberacher, B. Büchner, B. S. Chandrasekhar, F. Deppe, R. Doll, K. Fedorov, S. Gönnenwein, R. Hackl, H. Hübl, M. Kartsovnik, D. Koelle, A. Lerf, M. Opel, Ch. Probst, K. Uhlig und M. Weiler. Großer Dank gebührt auch den Tutoren (u. a. A. Baust, G. Braunbeck,

J. Goetz, M. Häberlein, D. Jost, J. Lotze, H. Maier-Flaig, S. Meyer, P. Schmidt, M. Schreier, D. Schwienbacher, S. Weichselbaumer, E. Xie) und einer Vielzahl engagierter Studentinnen und Studenten für ihre zahlreichen Verbesserungsvorschläge.

Ein umfangreiches Lehrbuch ohne Fehler zu erstellen ist unmöglich. Deshalb sind wir für Hinweise auf solche Fehler sehr dankbar. Sie können direkt an unsere elektronischen Adressen (Rudolf.Gross@wmi.badw.de, Achim.Marx@wmi.badw.de, Dietrich.Einzel@wmi.badw.de, Stephan.Gepreags@wmi.badw.de) geschickt werden.

München, März 2018

Rudolf Gross, Achim Marx, Dietrich Einzel, Stephan Geprägs

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
1 Kristallstruktur	1
A1.1 Bravais-Gitter	1
A1.2 Kupfer-Sauerstoff-Ebenen.....	2
A1.3 Das Diamantgitter	4
A1.4 Tetraederwinkel	5
A1.5 Die Millerschen Indizes	6
A1.6 Die hcp-Struktur	7
A1.7 Zweidimensionales Gitter	8
A1.8 Die sc-, bcc-, fcc- und hcp-Struktur	10
A1.9 Ebenen und Richtungen in Kristallen	14
2 Strukturanalyse mit Beugungsmethoden	17
A2.1 Volumen der Brillouin-Zone.....	17
A2.2 Reziprokes Gitter eines hexagonalen Raumgitters	18
A2.3 Ebenen und Vektoren im Raumgitter bzw. reziproken Gitter	21
A2.4 Strukturanalyse von Kupfer	22
A2.5 Laue- und Debye-Scherrer-Verfahren	23
A2.6 Pulverdiffraktometrie	26
A2.7 Begrenzungsfilter für Neutronen.....	27
A2.8 Strukturfaktor von Diamant	28
A2.9 Strukturfaktor von CsCl und CsI	33
A2.10 Ein Debye-Scherrer Experiment	34
A2.11 Beugungseffekte an einem eindimensionalen Gitter	38

A2.12	Atomformfaktor von atomarem Wasserstoff	41
A2.13	Formfaktor von Fullerenen	43
3	Bindungskräfte in Festkörpern	47
A3.1	Bindungstypen	47
A3.2	Zweiatomige Moleküle	48
A3.3	Bindungsenergien eines Neonkristalls mit bcc-, hcp- und fcc-Struktur	51
A3.4	Ionenkristall aus identischen Atomen	53
A3.5	Eindimensionaler Ionenkristall	54
A3.6	sp^2 -Hybridisierung	57
4	Elastische Eigenschaften von Festkörpern	61
A4.1	Elastische Eigenschaften von Festkörpern	61
A4.2	Elastizitätstensor und Poisson-Zahl	63
A4.3	Schwingungen in einem Aluminium-Zylinder	68
A4.4	Elastische Wellen in [111]-Richtung eines kubischen Kristalls	73
5	Dynamik des Kristallgitters	79
A5.1	Lineare Kette aus gleichen Atomen	79
A5.2	Wellengleichung im Kontinuum	81
A5.3	Lineare Kette aus zweiatomigen Molekülen	85
A5.4	Lineare Kette mit übernächster Nachbarwechselwirkung	87
A5.5	Ultraschallexperiment	90
A5.6	Massendefekt in linearer Atomkette	92
A5.7	Zustandsdichte der Phononen einer eindimensionalen Kette	95
A5.8	Singularität in der Zustandsdichte	98
A5.9	Kohn-Anomalie	100
6	Thermische Eigenschaften des Kristallgitters	105
A6.1	Mittlere thermische Ausdehnung einer Kristallzelle	105
A6.2	Spezifische Wärmekapazität	106
A6.3	Nullpunkts-Gitterauslenkung und Dehnung	110

A6.4	Spezifische Wärme eines eindimensionalen Gitters und eines Stapels aus zweidimensionalen Schichten	112
A6.5	Erzeugung akustischer Phononen mit einem Ultraschallgeber	114
7	Das freie Elektronengas	117
A7.1	Fermi-Gase in d Dimensionen	117
A7.2	Fermi-Gas mit linearer Dispersion	121
A7.3	Chemisches Potenzial in zwei Dimensionen	122
A7.4	Fermi-Gase in der Astrophysik	123
A7.5	Flüssiges ^3He als Fermi-Gas	127
A7.6	Mittlere Energie, Druck und Kompressibilität eines zweidimensionalen Fermi-Gases	129
A7.7	Frequenzabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit eines Metalls	131
A7.8	Leitfähigkeitstensor	137
A7.9	Elektronische spezifische Wärmekapazität von Kupfer	139
A7.10	Ladungstransport bei Vorhandensein von zwei Ladungsträgersorten	141
A7.11	Sommerfeld-Entwicklung	145
A7.12	Temperaturabhängigkeit des chemischen Potenzials	148
8	Energiebänder	151
A8.1	Fermi-Flächen und Brillouin-Zonen	151
A8.2	Ebenes quadratisches Gitter	152
A8.3	Reduziertes Zonenschema	155
A8.4	Zweidimensionales System stark gebundener Elektronen	158
A8.5	Dreidimensionales System stark gebundener Elektronen	161
A8.6	Bandüberlappung	164
9	Dynamik von Kristallelektronen	165
A9.1	Maxwell-Gleichungen	165
A9.2	Elektromagnetische Skin-Tiefe im Drude-Modell	166
A9.3	Elektrische und thermische Leitfähigkeit	168
A9.4	Linearisierte Boltzmann-Transportgleichung	169
A9.5	Teilchen-, Ladungs-, Energie-, Entropie- und Wärmestrom	170

A9.6	Freies Elektronengas im Magnetfeld	174
A9.7	De Haas-van Alphen-Effekt	178
A9.8	Extremalbahnen im reziproken Raum	182
10	Halbleiter	185
A10.1	Hall-Effekt und elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern	185
A10.2	Ladungsträgerdichte von Halbleitern	190
A10.3	<i>p-n</i> Übergang	192
A10.4	Solarzelle	196
A10.5	Elektrischer Transport und Wärmetransport in Metallen und Halbleitern ..	198
A10.6	Quantentrog in AlAs-GaAs-Heterostruktur	199
A10.7	Quantum Confinement und Halbleiter-Laser.....	206
A10.8	MOSFET	208
11	Dielektrische Eigenschaften	213
A11.1	Polarisierbarkeit von atomarem Wasserstoff	213
A11.2	Makroskopisches elektrisches Feld	215
A11.3	Polarisation einer Kugel	217
A11.4	Plasmafrequenz, elektrische Leitfähigkeit und Reflexionsvermögen von Metallen	218
A11.5	Plasmafrequenz von Indium-dotiertem Zinkoxid (ITO)	221
A11.6	Plasmonen-Schwingung einer metallischen Kugel.....	223
A11.7	Ausbreitung von polarisiertem Licht in ionisiertem Medium – Magnetooptik	224
A11.8	Lineare ferroelektrische Anordnung	236
12	Magnetismus	239
A12.1	Festkörper im inhomogenen Magnetfeld	239
A12.2	Hundsche Regeln.....	241
A12.3	Klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung	244
A12.4	Brillouin-Funktion	246
A12.5	Quantenmechanisches Zweiniveausystem	253
A12.6	Paulische Spin-Suszeptibilität	254

A12.7	Curie-Weiss-Gesetz	258
A12.8	Ferromagnetismus der Leitungselektronen	261
A12.9	Spezifische Wärme von Magnonen	263
A12.10	Sättigungsmagnetisierung von Ferrimagneten	268
13	Supraleitung	271
A13.1	Dauerstromexperiment	271
A13.2	Magnetisierung eines Supraleiters	273
A13.3	Meißner-Ochsenfeld-Effekt und London-Gleichungen	281
A13.4	Das Eindringen eines Magnetfeldes in eine dünne Platte	285
A13.5	Spezifische Wärmekapazität von Supraleitern	287
A13.6	Cooper-Paare	290
A13.7	Spin-Suszeptibilität in BCS-Supraleitern	293
A13.8	Stromdichte in BCS-Supraleitern	295
A13.9	Zweiflüssigkeitsbeschreibung der Supraleitung	298
A13.10	Energieabsenkung im Grundzustand eines Supraleiters	299
A	SI-Einheiten	303
A.1	Die SI Basiseinheiten	303
A.1.1	Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten	304
A.2	Vorsätze	304
A.3	Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren	305
A.3.1	Länge, Fläche, Volumen	305
A.3.2	Masse	305
A.3.3	Zeit, Frequenz	306
A.3.4	Temperatur	306
A.3.5	Winkel	306
A.3.6	Kraft, Druck, Viskosität	306
A.3.7	Energie, Leistung, Wärmemenge	307
A.3.8	Elektromagnetische Einheiten	307
B	Physikalische Konstanten	309
	Abbildungsverzeichnis	313
	Tabellenverzeichnis	319
	Index	321

1 Kristallstruktur

A1.1 Bravais-Gitter



Finden Sie für das in Abb. 1.1 abgebildete Honigwabengitter eine geeignete Basis und zeichnen Sie das Bravais-Gitter. Geben Sie die fünf möglichen zweidimensionalen Bravais-Gitter an.

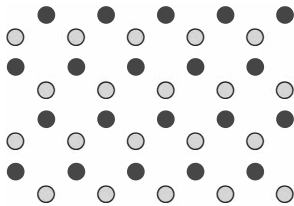


Abb. 1.1: Zweidimensionales Honigwabengitter.

Lösung

Die Basis des Honigwabengitters besteht aus einem grauen und einem schwarzen Atom (siehe Abb. 1.2(b)). Ein mögliches Bravais-Gitter ist in Abb. 1.2(c) gezeigt. Man beachte, dass nicht jede symmetrische Anordnung von Punkten auch ein Bravais-Gitter ist! Das Bravais-Gitter besitzt eine hexagonale Symmetrie.

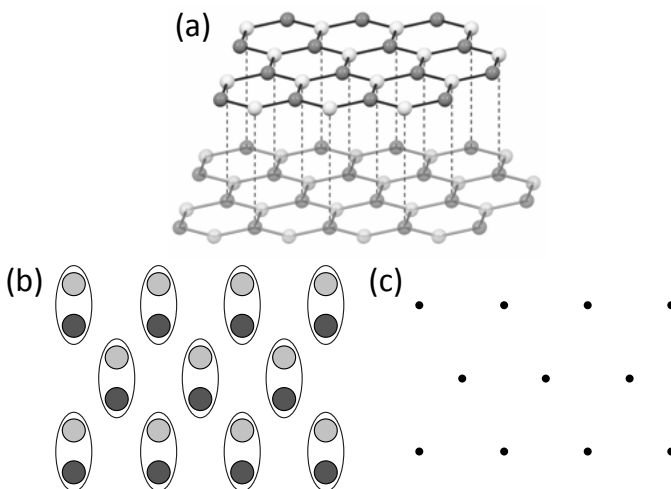


Abb. 1.2: (a) Hexagonale Kristallstruktur von Graphit in Seitenansicht, (b) mögliche Basis für ein zweidimensionales Honigwabengitter und (c) Bravais-Gitter mit hexagonaler Symmetrie.

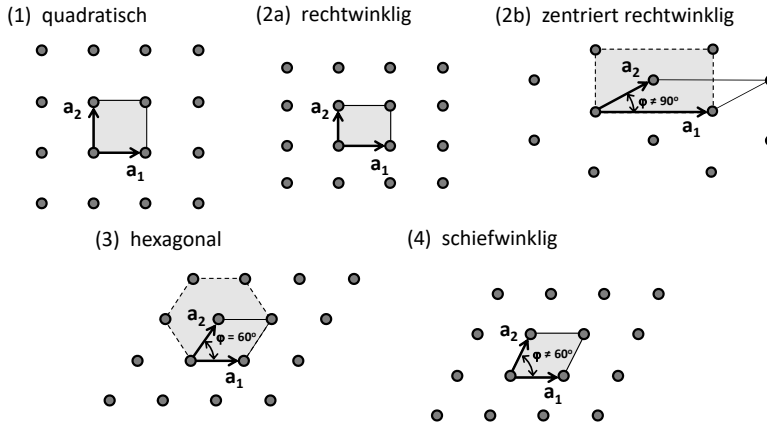


Abb. 1.3: Die fünf möglichen zweidimensionalen Bravais-Gitter: (1) quadratisches Gitter, (2a) rechteckiges Gitter, (2b) zentriert rechteckiges Gitter, (3) hexagonales Gitter, (4) schiefwinkliges Gitter. Diese können in vier Kristallsysteme gruppiert werden. Die Einheitszellen sind grau hinterlegt. Die primitiven Gitterzellen werden von den Basisvektoren $\mathbf{a}_1$ und $\mathbf{a}_2$ aufgespannt und sind durch die durchgezogene Linie markiert. Die konventionellen Zellen sind durch die gestrichelten Linien dargestellt.

Die fünf möglichen zweidimensionalen Bravais-Gitter können in vier verschiedene Kristallsysteme gruppiert werden (siehe Abb. 1.3). Die allgemeine Darstellung der Gittertranslation lautet

$$\mathbf{t}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z} \quad (\text{A1.1.1})$$

$$\cos \varphi = \frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2}{|\mathbf{a}_1| |\mathbf{a}_2|} . \quad (\text{A1.1.2})$$

Damit können wir in zwei Dimensionen die folgenden fünf Fälle unterscheiden:

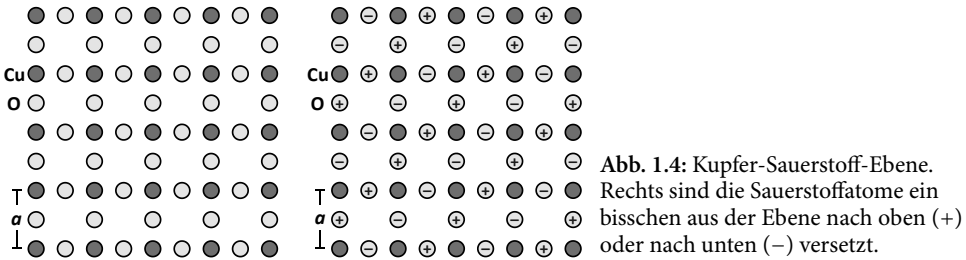
- | | | | |
|------|--------------------------------------|-----------------------------|--|
| (1) | $ \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 $ | $\varphi = \pi/2$ | quadratisches Gitter, Einheitszelle = <i>Quadrat</i> |
| (2a) | $ \mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 $ | $\varphi = \pi/2$ | rechteckiges Gitter, Einheitszelle = <i>Rechteck</i> |
| (2b) | $ \mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 $ | $\varphi \neq \pi/2, \pi/3$ | zentriert rechteckiges Gitter |
| (3) | $ \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 $ | $\varphi = \pi/3$ | hexagonales Gitter, Einheitszelle = <i>Raute</i> (60°) |
| (4) | $ \mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 $ | $\varphi \neq \pi/2$ | schiefwinkliges Gitter, Einheitszelle = <i>Raute</i> ($\neq 60^\circ$) |



A1.2 Kupfer-Sauerstoff-Ebenen

Alle Kupferoxid-basierten Hochtemperatur-Supraleiter besitzen in ihrer Kristallstruktur als zentrale Bausteine Kupfer-Sauerstoff-Ebenen. Die dunklen Atome in der Zeichnung (linkes Bild) sind die Kupferatome, während die hellen die Sauerstoffatome darstellen. Der Gitterabstand der Kupferatome sei a . Der Einfachheit halber betrachten wir das Problem nur im zweidimensionalen Fall.

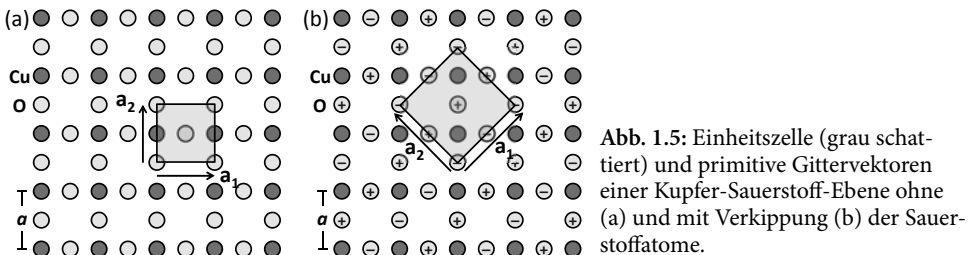
- (a) Welche Rotationssymmetrie liegt vor (Abb. 1.4, links)? Skizzieren Sie das Bravais-Gitter, geben Sie ein Paar primitiver Gittervektoren an und bestimmen Sie die Einheitszelle samt Basis.



- (b) In La_2CuO_4 sind die Kupfer-Sauerstoff-Ebenen (Abb. 1.4, links) nicht wirklich eben. Die Sauerstoffatome sind ein bisschen aus der Ebene nach oben (+) oder nach unten (–) versetzt (Abb. 1.4, rechts). Geben Sie wie in (a) die Rotationssymmetrie, die primitive Zelle und das Bravais-Gitter an. Kann man die Gitterkonstante a beibehalten?

Lösung

- (a) Die Einheitszelle wird durch das grau schattierte Quadrat beschrieben und die Basis besteht aus einem Kupferatom mit zwei Sauerstoffatomen [siehe Abb. 1.5(a)]. Als primitive Gittervektoren nehmen wir die Seiten der Einheitszelle. Die Rotationssymmetrie ist vierzählig.
- (b) Wir entnehmen die Lösung der Zeichnung in Abb. 1.5(b). Die Einheitszelle wird durch das gegenüber (a) um 45° gedrehte Quadrat beschrieben. Der neue Gitterabstand beträgt nun $\sqrt{2}a$. Die primitive Zelle enthält vier Sauerstoffatome. Die Rotationssymmetrie ist jetzt nur noch zweizählig, da je zwei Sauerstoffatome nach oben und unten verkippt sind und deshalb eine 90° -Drehung keine zulässige Symmetrieeoperation mehr ist. Die Versetzung der Sauerstoffatome aus der Ebene nach oben oder nach unten wird durch eine Verkipfung der Sauerstoffoktaeder verursacht, die in La_2CuO_4 die Cu-Atome umgeben. Verursacht wird diese Verkipfung durch eine Fehlanpassung der Cu-O-Bindungslänge in der CuO_2 -Ebene und der La-O-Bindungslänge in der darüberliegenden La-O-Ebene. Da die Cu-O-Bindungslänge etwas zu groß ist, entsteht in der CuO_2 -Ebene ein „Ziehharmonika-Effekt“, der in einer endlichen Welligkeit der CuO_2 -Ebene resultiert. Da die Verkipfung nur entlang von $\mathbf{a}_2$, nicht aber entlang von $\mathbf{a}_1$ erfolgt, ist $|\mathbf{a}_2| < |\mathbf{a}_1|$. Das heißt, es liegt im dreidimensionalen Raum eine orthorhombische Verzerrung vor.





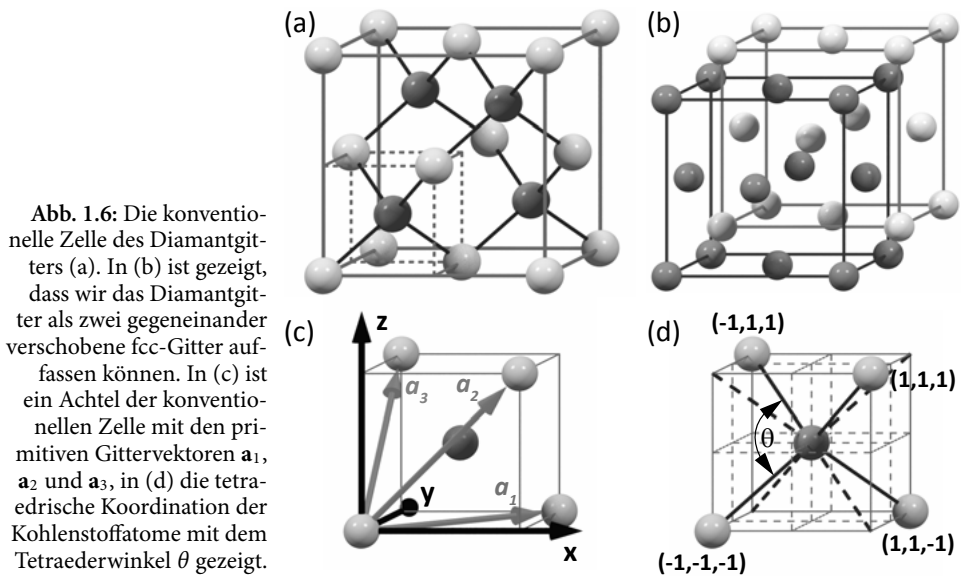
A1.3 Das Diamantgitter

Das Bravais-Gitter von Diamant ist kubisch flächenzentriert. Die Basis besteht aus zwei Kohlenstoffatomen bei den Atompositionen $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

- Geben Sie einen Satz primitiver Translationsvektoren an.
- Wie viele Atome befinden sich in der konventionellen kubischen Einheitszelle?
- Wie groß ist die Koordinationszahl?

Lösung

Das Diamantgitter kann als zwei gegeneinander verschobene fcc-Gitter mit einatomiger Basis aufgefasst werden. Die konventionelle Zelle des Diamantgitters und die beiden gegeneinander verschobenen fcc-Gitter sind in Abb. 1.6(a) und (b) gezeigt. Das vierfach koordinierte Kohlenstoffatom sitzt im Zentrum eines Würfels [siehe Abb. 1.6(c)] und die restlichen vier Atome auf vier Ecken des Würfels, so dass diese vier Atome einen Tetraeder bilden, in dessen Zentrum das fünfte Atom sitzt. Die Basis des Diamantgitters besteht aus zwei Kohlenstoffatomen mit den Positionen $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ in der konventionellen Zelle [siehe Abb. 1.6(a) und (c)].



- Da wir das Diamantgitter als zwei gegenander verschobene fcc-Gitter auffassen können [siehe Abb. 1.6(b)], müssen wir uns überlegen, mit welchen Gittervektoren wir das unverschobene und das verschobene fcc-Gitter beschreiben können. Wir sehen aus Abb. 1.6, dass wir das unverschobene Gitter durch

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}(n_1, n_2, n_3) &= n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \\
 &= \frac{a}{2} [n_1 (\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2) + n_2 (\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_3) + n_3 (\hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)] \quad (\text{A1.3.1})
 \end{aligned}$$

beschreiben können. Hierbei sind $\hat{\mathbf{e}}_i$ die Einheitsvektoren in Richtung der Achsen $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$ und $\mathbf{z}$ der konventionellen Zelle und n_i sind ganze Zahlen. Es gilt ferner $|\mathbf{a}_i| = a/\sqrt{2}$. Für das verschobene Gitter gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{R}'(n'_1, n'_2, n'_3) &= \frac{a}{4} [\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3] + \mathbf{R}(n'_1, n'_2, n'_3) \\ &= \frac{a}{4} [\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3] + \frac{a}{2} [n'_1(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2) + n'_2(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_3) + n'_3(\hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)] \\ &= \frac{a}{4} [\hat{\mathbf{e}}_1(1 + 2n'_1 + 2n'_2) + \hat{\mathbf{e}}_2(1 + 2n'_1 + 2n'_3) + \hat{\mathbf{e}}_3(1 + 2n'_2 + 2n'_3)] . \end{aligned} \quad (\text{A1.3.2})$$

- (b) In der in Abb. 1.6 gezeigten konventionellen Zelle befinden sich 4 Atome im Innern der Zelle. Weitere 8 Atome sitzen auf den Würfecken. Diese werden allerdings zwischen 8 Nachbarzellen geteilt. Schließlich verbleiben 6 Atome auf den Seitenflächen des Würfels, die zwischen 2 benachbarten Zellen geteilt werden. Somit erhalten wir die Zahl der Kohlenstoffatome in der konventionellen Zelle zu

$$N = 4 + \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 8 . \quad (\text{A1.3.3})$$

- (c) Die Koordinationszahl ist definiert als die Zahl der nächsten Nachbaratome. Im vorliegenden Fall hat jedes Kohlenstoffatom 4 nächste Nachbarn, die einen Tetraeder bilden, in dessen Zentrum ein weiteres Kohlenstoffatom sitzt [siehe Abb. 1.6(b)]. Die Koordinationszahl ist also 4. Diese Koordination resultiert aus den stark gerichteten kovalenten Bindungen in der Diamantstruktur, die auf die sp^3 -Hybridisierung der Kohlenstofforbitale zurückzuführen ist.

A1.4 Tetraederwinkel

Die Winkel zwischen den tetraedrischen Bindungen der Diamantstruktur sind dieselben wie die Winkel zwischen den Raumdiagonalen aneinandergrenzender Würfel. Bestimmen Sie mit Hilfe der elementaren Vektorrechnung die Größe dieses Winkels.

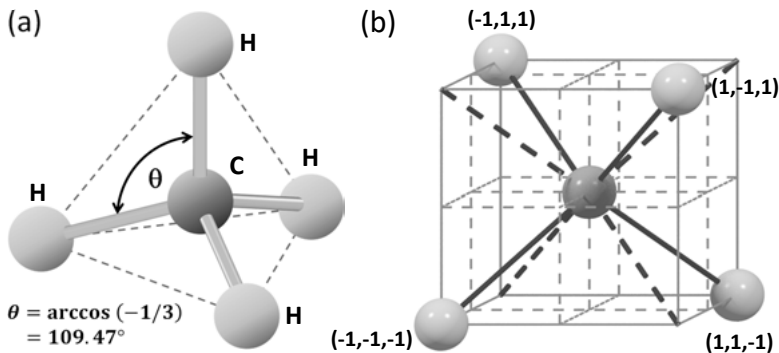


Abb. 1.7: Zur Definition (a) und Bestimmung (b) des Tetraederwinkels.

Lösung

Der Tetraederwinkel θ ist definiert als der Winkel, der von den Verbindungsstrecken zwischen dem Tetraedermittelpunkt und je zwei Ecken eingeschlossen wird, wie es in Abb. 1.7(a) für das Methan-Molekül dargestellt ist. Zur Bestimmung des Tetraederwinkels kann man die Tatsache benutzen, dass der Tetraeder aus den Hälften der vier möglichen Raumdiagonalen eines Würfels konstruiert werden kann. Um einen geeigneten Koordinatenursprung zu bekommen, benutzen wir die in Abb. 1.7(b) abgebildete Konstruktion aus 8 Würfeln, in denen die vier Tetraederkeulen durch die Vektoren $\mathbf{a}_1 = \{-1, 1, 1\}$, $\mathbf{a}_2 = \{1, -1, 1\}$, $\mathbf{a}_3 = \{1, 1, -1\}$ und $\mathbf{a}_4 = \{-1, -1, -1\}$ beschrieben werden. Der Winkel zwischen je zwei dieser Vektoren $\mathbf{a}_i$ und $\mathbf{a}_j$ ($i \neq j$) lässt sich dann wie folgt aus dem Skalarprodukt von $\mathbf{a}_i$ und $\mathbf{a}_j$ berechnen:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = |\mathbf{a}_i| |\mathbf{a}_j| \cos \theta \quad (\text{A1.4.1})$$

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j}{|\mathbf{a}_i| |\mathbf{a}_j|} \quad (\text{A1.4.2})$$

$$\theta = \arccos \left(\frac{\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j}{|\mathbf{a}_i| |\mathbf{a}_j|} \right). \quad (\text{A1.4.3})$$

Wir finden

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = -1 \quad \text{für alle } i \neq j \quad (\text{A1.4.4})$$

$$|\mathbf{a}_i| = |\mathbf{a}_j| = \sqrt{3} \quad (\text{A1.4.5})$$

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j}{|\mathbf{a}_i| |\mathbf{a}_j|} = -\frac{1}{3} \quad (\text{A1.4.6})$$

$$\theta = \arccos(-1/3) = 109.47122 \dots^\circ. \quad (\text{A1.4.7})$$

Man beachte, dass die Würfeldiagonalen, welche zum Tetraeder beitragen, ausschließlich zu Würfeln gehören, die nur eine gemeinsame Kante, jedoch keine gemeinsame Fläche aufweisen. Nur so ist gewährleistet, dass man das negative Vorzeichen beibehält und der Tetraederwinkel ein stumpfer Winkel ist.



A1.5 Die Millerschen Indizes

Wir betrachten die Ebenen mit den Millerschen Indizes (100) und (001) in einem Gitter mit kubisch-flächenzentrierter (fcc: face-centered cubic) Struktur. Die Indizes beziehen sich auf die konventionelle Zelle mit der Gitterkonstanten a . Wie lauten die Indizes dieser Ebenen, wenn sie sich auf die primitiven Achsen beziehen? (Hinweis: Die primitive Zelle ist ein Rhomboeder gebildet durch $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2)$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)$, und $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{e}}_3 + \hat{\mathbf{e}}_1)$.)

Lösung

Die $(100)_{xyz}$ -Ebene schneidet die primitive Achse $\mathbf{a}_1$ im Punkt $(2, 0, 0)$ (siehe Abb. 1.8). Sie liegt parallel zu $\mathbf{a}_2$ (das bedeutet Schnitt im Unendlichen) und schneidet $\mathbf{a}_3$ im Punkt $(0, 0, 2)$. Gemäß ihrer Definition erhalten wir die Millerschen Indizes in der von $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ und $\mathbf{a}_3$ aufgespannten Basis, indem wir die Kehrwerte des Zahlentripels $(2 \infty 2) \rightarrow (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ bilden und dann die drei kleinsten ganzen Zahlen suchen, die zueinander im selben Verhältnis stehen. Wir erhalten demnach $(101)_{a_1 a_2 a_3}$ als neue Millersche Indizes.

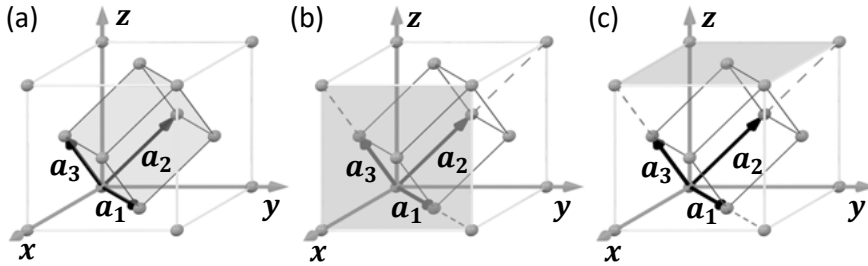


Abb. 1.8: Zur Ableitung der Millerschen Indizes (siehe Text).

Analog verfahren wir im Fall der $(001)_{xyz}$ -Ebene. Sie verläuft parallel zu $\mathbf{a}_1$, Schnittpunkte mit $\mathbf{a}_2$ und $\mathbf{a}_3$ sind $(0, 2, 0)$ und $(0, 0, 2)$ was zu den Zahlentripeln $(\infty 22) \rightarrow (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ und somit zu den Millerschen Indizes $(011)_{a_1 a_2 a_3}$ führt.

A1.6 Die hcp-Struktur

Zeigen Sie, dass das Verhältnis der Gitterkonstanten c/a für eine hexagonal dichtgepackte Kristallstruktur (hcp: hexagonal close-packed) gleich $\sqrt{8/3} \approx 1.633 \dots$ ist. Wenn c/a deutlich größer ist als dieser Wert, können wir uns die Kristallstruktur aus unsauber gestapelten Ebenen von dichtgepackten Atomen aufgebaut denken.



Lösung

Die Grundfläche der primitiven Zelle der hcp-Struktur ist hexagonal und somit aufgebaut aus gleichseitigen Dreiecken der Seitenlänge a (vgl. Abb. 1.9). Die Atome der zweiten Lage liegen genau über dem Mittelpunkt dieser Dreiecke, und zwar um die Länge $c/2$ in der $\hat{z}$ -Richtung verschoben. Der Mittelpunkt M der gleichseitigen Dreiecke liegt im Abstand $r = 2h/3 = a/\sqrt{3}$ (h = Höhe der gleichseitigen Dreiecke) von den Atomen der Grundfläche entfernt. Da der Abstand zu allen nächsten Nachbarn a beträgt, können wir zur Bestimmung

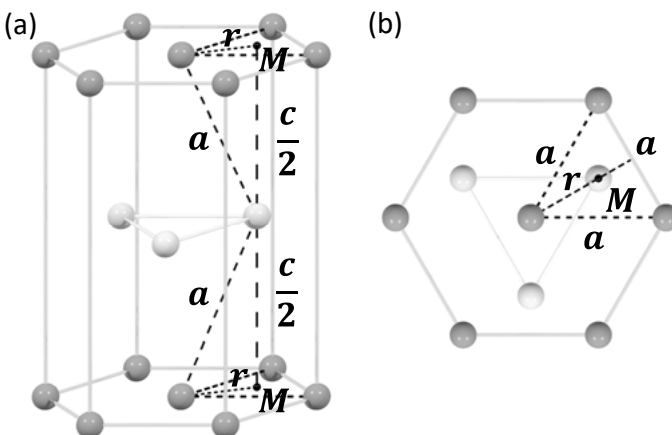


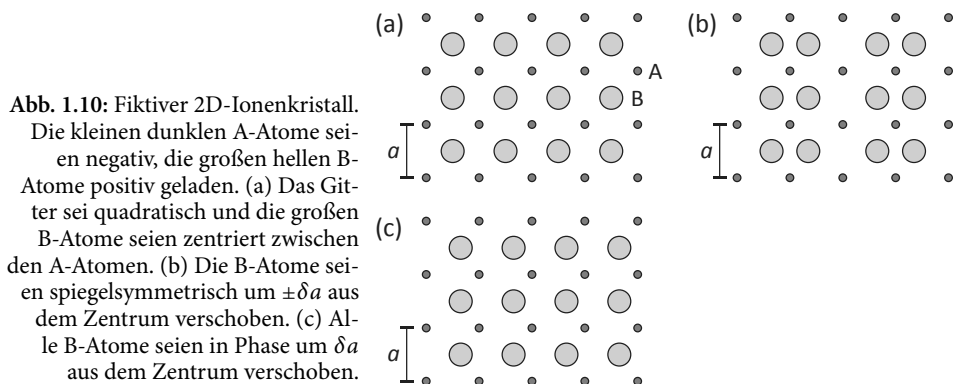
Abb. 1.9: Zur Ableitung des c/a -Verhältnisses der hcp-Struktur. In (a) ist die konventionelle Zelle, in (b) eine Draufsicht von oben gezeigt.

von c den Satz von Pythagoras benutzen: $a^2 = r^2 + (c/2)^2$. Daraus ergibt sich das Verhältnis $c/a = \sqrt{8/3}$.



A1.7 Zweidimensionales Gitter

Abbildung 1.10(a) zeigt ein zweidimensionales Gitter eines Ionenkristalls, das aus zwei Atomsorten A und B mit negativer bzw. positiver Ladung aufgebaut ist.

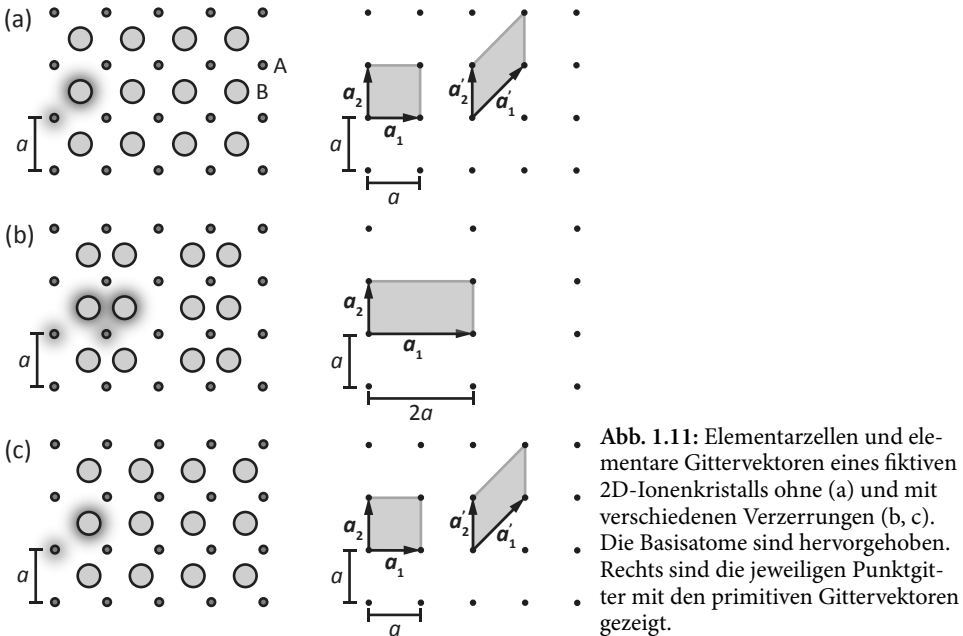


- Geben Sie eine Basis für die Atome der Elementarzelle an.
- Welches Punktgitter beschreibt die Translationssymmetrie des abgebildeten Kristalls vollständig? Geben sie primitive Gittervektoren an.
- Der Kristall mache eine Gitterphasenumwandlung. Dabei werden die B-Atome im Zentrum benachbarter Einheitszellen spiegelsymmetrisch längs der horizontalen Achse um $\pm\delta a$ gegeneinander verschoben wie in Abb. 1.10(b) gezeigt ist. Welches Punktgitter beschreibt die Translationssymmetrie?
- Beschreiben Sie, wie man die Wigner-Seitz-Zelle erhält, und skizzieren Sie diese für das Gitter vor und nach der Verzerrung.
- Zeichnen Sie das reziproke Gitter und die ersten zwei Brillouin-Zonen für den Kristall vor und nach der Verzerrung.
- Wir nehmen nun an, dass die B-Atome in Phase (in jeder der ursprünglichen Zellen gleich) um δa verschoben werden [Abbildung 1.10(c)]. Wie ändert sich die Translationssymmetrie gegenüber (a)?
- Welche der beiden Verzerrungen (b) und (c) koppelt an ein externes elektrisches Feld?

Lösung

Die Lösung ist in den Abbildungen 1.11 und 1.12 veranschaulicht:

- Im System $\mathbf{a}_1 = (1, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (0, 1)$ sowie $\mathbf{a}_1 = (1, 1)$ und $\mathbf{a}_2 = (0, 1)$ ist die Position der Basisatome in der Elementarzelle $(0, 0)$ und $(1/2, 1/2)$ sowie $(0, 0)$ und $(1/2, 0)$ [siehe Abb. 1.11(a)].



- (b) Die Translationssymmetrie wird durch ein quadratisches Gitter beschrieben. Mögliche primitive Gittervektoren sind $\mathbf{a}_1 = (1, 0)$ und $\mathbf{a}_2 = (0, 1)$, aber auch $\mathbf{a}'_1 = (1, 1)$ und $\mathbf{a}'_2 = (0, 1)$ ist möglich [siehe Abb. 1.11(a)].
- (c) Das neue Gitter ist einfach rechteckig. Die Basisatome sowie eine Wahl der primitiven Gittervektoren ist in Abb. 1.11(b) dargestellt. Der primitive Gittervektor $\mathbf{a}_1$ ist jetzt doppelt so lang. Die Basis besteht aus 4 Atomen, zweimal die Atomsorte A bei $(0, 0)$ und $(1/2, 0)$ und zweimal die Atomsorte B bei $(1/4 + \delta a, 1/2)$ und $(3/4 - \delta a, 1/2)$.
- (d) Die Wigner-Seitz Zelle ist die primitive Gitterzelle, welche die volle Symmetrie des Bravais-Gitters besitzt. Sie kann mit Hilfe der Wigner-Seitz-Konstruktion erhalten werden: Ein Gitterpunkt sei als Ursprung gewählt und die Nachbarpunkte seien mit Linien verbunden. Die Wigner-Seitz-Zelle ist das Volumen, das von Hyperebenen

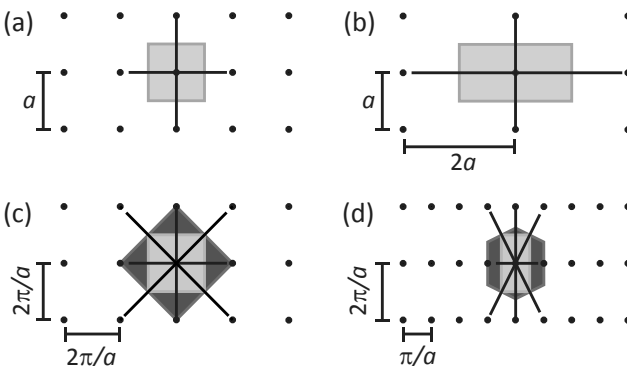


Abb. 1.12: Wigner-Seitz Zelle des direkten Gitters (a) vor und (b) nach der Verzerrung. Reziprokes Gitter für (c) das unverzerrte, quadratische Gitter und (d) das verzerrte, rechteckige Gitter. Die 1. Brillouin-Zone ist hell, die zweite dunkel markiert.

eingeschlossen wird, die diese Verbindungslinien halbieren, auf ihnen senkrecht stehen und den Ursprung umgeben. Die Wigner-Seitz-Zelle für das direkte Gitter vor und nach der Verzerrung ist in Abb. 1.12(a) und (b) dargestellt.

- (e) Analog zur Wigner-Seitz Zelle im direkten Gitter können wir für das reziproke Gitter eine primitive Zelle definieren, welche die volle Symmetrie des reziproken Gitters besitzt. Diese Zelle wird als 1. Brillouine-Zone bezeichnet. Die Konstruktion ist analog zur Konstruktion im direkten Gitter mit den primitiven Gittervektoren $\mathbf{a}_i$. Allerdings ist das reziproke Gitter durch die Vektoren $\mathbf{b}_j$ mit

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases}, \quad (\text{A1.7.1})$$

bzw. ausführlicher

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_2 \times \hat{\mathbf{e}}_3 \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{V_c} \hat{\mathbf{e}}_3 \times \mathbf{a}_1, \end{aligned} \quad (\text{A1.7.2})$$

aufgespannt. Hierbei wurde in die allgemeinen dreidimensionale Definition der Einheitsvektor $\hat{\mathbf{e}}_3$ für $\mathbf{a}_3$ eingesetzt. Das entsprechende reziproke Gitter für ein quadratisches und ein rechtwinkliges Gitter bzw. die 1. und 2. Brillouin-Zone sind in Abb. 1.12(c) und (d) dargestellt.

- (f) Die Translationssymmetrie bleibt unverändert, sie ist dieselbe wie in (a). Das Gitter besitzt jetzt aber nur noch eine zweizählige anstelle einer vierzähligen Drehachse.
- (g) Nur das Gitter in (c) koppelt an ein externes elektrisches Feld. Der positive und negative Ladungsschwerpunkt der Elementarzelle fallen nicht zusammen, so dass sich ein endliches Dipolmoment pro Elementarzelle ergibt. Diese Dipolmomente summieren sich zu einer mittleren Polarisation (Dipolmoment pro Volumen) auf, die an das externe elektrische Feld koppelt. Im Fall (b) fallen der positive und negative Ladungsschwerpunkt der Elementarzelle dagegen zusammen, so dass sich kein Dipolmoment und somit keine makroskopische Polarisation ergibt.



A1.8 Die sc-, bcc-, fcc- und hcp-Struktur

- (a) In einer einfach kubischen (sc: simple cubic) Kristallstruktur sitzen lediglich an den Ecken eines Würfels Atome. Die Berührungspunkte der Atome liegen deshalb entlang der Würfelkanten und die Gitterkonstante a beträgt $2r$, wobei r der Radius der Atome (Ionen) ist. Berechnen Sie den Volumenanteil, den die Atome in der Elementarzelle der einfach kubischen Kristallstruktur einnehmen. Diskutieren Sie in diesem Zusammenhang die Anzahl der Atome der Einheitszelle und benennen Sie die Koordinationszahl.
- (b) Wie ändert sich der Volumenanteil beim Übergang von einem einfach kubischen (sc) zu einem kubisch raumzentrierten (bcc: body-centered cubic) Gitter? Welche der beiden Kristallstrukturen nutzt den Raum besser aus? Diskutieren Sie die Anzahl der Atome sowie die Koordinationszahl der primitiven und konventionellen Einheitszelle der bcc-Struktur.

Die gemessenen Werte für die Dichte und Gitterkonstante von Eisen betragen $\rho_{\text{Fe}} = 7.86 \text{ g/cm}^3$ und $a_{\text{Fe}} = 2.87 \times 10^{-10} \text{ m}$. Können Sie aus diesen Messwerten darauf schließen, ob die Kristallstruktur einfach kubisch (sc) oder kubisch raumzentriert (bcc) ist? Die Masse eines Eisenatoms beträgt $m_{\text{Fe}} = 9.28 \times 10^{-26} \text{ kg}$.

- (c) α -Co hat eine hcp-Struktur (hcp: hexagonal closed-packed) mit den Gitterkonstanten $a = 2.51 \text{ \AA}$ und $c = 4.07 \text{ \AA}$. β -Co hat dagegen eine fcc-Struktur (fcc: face-centered cubic) mit der kubischen Gitterkonstante von $3.55 \text{ \AA}$. Wie groß ist der Dichteunterschied der beiden Erscheinungsformen?
- (d) Natrium zeigt eine Phasenumwandlung von einer bcc- zu einer hcp-Struktur bei $T = 23 \text{ K}$. Berechnen Sie die hcp-Gitterkonstante unter der Annahme, dass bei der Phasenumwandlung die Dichte gleich bleibt, das c/a Verhältnis der hcp-Struktur ideal ist und die kubische Gitterkonstante $a' = 4.23 \text{ \AA}$ beträgt.

Lösung

Das einfach kubische (sc), das kubisch raumzentrierte (bcc) und das kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitter sind in Abb. 1.13 gezeigt. Die Seitenlänge des Würfels sei a und der Radius der kugelförmig angenommenen Atome r .

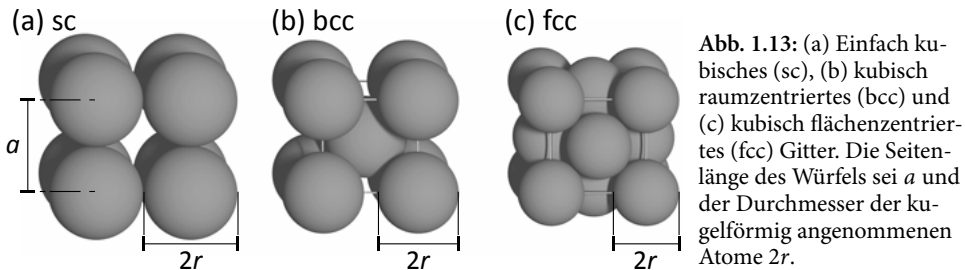


Abb. 1.13: (a) Einfach kubisches (sc), (b) kubisch raumzentriertes (bcc) und (c) kubisch flächenzentriertes (fcc) Gitter. Die Seitenlänge des Würfels sei a und der Durchmesser der kugelförmig angenommenen Atome $2r$.

- (a) Die Anzahl der Atome in der primitiven Einheitszelle des einfach kubischen (sc-) Gitters beträgt $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ (8 Atome auf den Würfecken, die zu jeweils einem Achtel in der Einheitszelle liegen, siehe Abb. 1.13(a)). Hieraus lässt sich auch die Koordinationszahl berechnen. Die Koordinationszahl ist definiert als die Zahl der nächsten Nachbaratome. Im vorliegenden Fall hat jedes Atom 6 Nachbarn. Die Koordinationszahl des sc-Gitters ist somit 6. Der Volumenanteil p_{sc} lässt sich aus dem Verhältnis des Volumens der Atome in der Einheitszelle V_{Atome} und des Volumens der kubischen Einheitszelle a^3 berechnen:

$$p_{\text{sc}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{(2r)^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0.5235 \dots \quad (\text{A1.8.1})$$

- (b) Bei der kubisch raumzentrierten (bcc) Struktur befinden sich zwei Atome in der konventionellen Einheitszelle, während sich allgemein in jeder primitiven Einheitszelle 1 Gitterpunkt bzw. bei einer einatomigen Basis 1 Atom befindet [siehe Abb. 1.13(b)]. Die Koordinationszahl ist 8 für die bcc-Struktur. Da sich die Atome

nicht entlang der Würfelkanten sondern entlang der Raumdiagonalen des Würfels berühren [siehe Abb. 1.13(b)] lässt sich der Volumenanteil p_{bcc} berechnen zu

$$p_{\text{bcc}} = \frac{2V_{\text{Atome}}}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0.6801 \dots \quad (\text{A1.8.2})$$

Der höhere Raumanteil der Atome/Ionen in der raumzentrierten Struktur entspricht dementsprechend einer besseren Nutzung des Raumes ($p_{\text{sc}} < p_{\text{bcc}}$).

Aus der Masse der Fe-Atome $m_{\text{Fe}} = 9.28 \times 10^{-26} \text{ kg}$ ergibt sich beim einfach kubischen Gitter mit einem Atom pro Gitterzelle eine theoretische Dichte von $\rho_{\text{sc}} = m_{\text{Fe}}/a^3 = 3.9255 \dots \text{ g/cm}^3$. Für das kubisch raumzentrierte Gitter mit 2 Atomen pro konventioneller Gitterzelle ergibt sich dagegen eine theoretische Dichte von $\rho_{\text{bcc}} = 2m_{\text{Fe}}/a^3 = 7.8511 \dots \text{ g/cm}^3$, die der gemessenen sehr nahe kommt. Allein aus der Messung der Dichte und der Gitterkonstanten können wir also darauf schließen, dass Eisen kein einfach kubisches, sondern ein kubisch raumzentriertes Gitter besitzt.

(c) α - und β -Co:

Allgemein tritt Cobalt in zwei Modifikationen auf. Unterhalb von 400°C liegt Co in der hcp-Struktur (α -Co) vor. Bei 400°C findet eine Phasenumwandlung in die fcc-Struktur (β -Co) statt. Die jeweiligen Teilchendichten beider Strukturen können wie folgt berechnet werden:

$$\rho_{\text{hcp}} = \frac{N_{\text{konv,hcp}}}{V_{\text{konv,hcp}}} = \frac{6}{\frac{3}{2}\sqrt{3}a_{\text{hcp}}^2 c_{\text{hcp}}} = \frac{4}{\sqrt{3}a_{\text{hcp}}^2 c_{\text{hcp}}} \approx 0.090 \text{ \AA}^{-3} \quad (\text{A1.8.3})$$

$$\rho_{\text{fcc}} = \frac{N_{\text{konv,fcc}}}{V_{\text{konv,fcc}}} = \frac{4}{a_{\text{fcc}}^3} \approx 0.089 \text{ \AA}^{-3}. \quad (\text{A1.8.4})$$

Die hcp-Struktur von Co ist also in der Realität dichter.

Um die dicht gepackte fcc-Struktur mit der hcp-Struktur zu vergleichen, betrachten wir die fcc-Struktur entlang der [111]-Richtung [siehe Abb. 1.14(e) und (f)]. Hierbei können wir in der Ebene senkrecht zur [111]-Richtung eine hcp-ähnliche in-plane (ip) Gitterkonstante $a_{\text{fcc,ip}}$ als $a_{\text{fcc,ip}} = \frac{1}{2}\sqrt{2}a = 2.51 \text{ \AA}$ definieren (entspricht dem Abstand nächster Nachbarn in der (111)-Ebene). Dieser Gitterabstand in der Ebene ist demnach identisch mit dem der hcp-Struktur ($a_{\text{fcc,ip}} = a_{\text{hcp}}$). Falls im hcp-Fall $c_{\text{hcp}}/a_{\text{hcp}} = 1.63$ wäre, wären beide Strukturen dicht gepackt mit einem identischen nächsten Nachbarabstand und hätten folglich eine identische Dichte. Allerdings ist die entsprechende Gitterkonstante entlang der [111]-Richtung (oop: out-of-plane) $c_{\text{fcc,oop}} = \frac{2}{3}\sqrt{3}a = 4.099 \text{ \AA}$ [siehe Abb. 1.14(f)] größer als für die hcp-Struktur ($c_{\text{fcc,oop}} > c_{\text{hcp}}$). Mit $c_{\text{hcp}}/a_{\text{hcp}} = 4.07/2.51 = 1.62$ können wir das Dichteverhältnis berechnen zu

$$\frac{\rho_{\text{hcp}}}{\rho_{\text{fcc}}} = \frac{V_{\text{fcc}}}{V_{\text{hcp}}} = \frac{c_{\text{fcc,oop}}/a_{\text{fcc,ip}}}{c_{\text{hcp}}/a_{\text{hcp}}} = \frac{4/\sqrt{6}}{1.62} \approx \frac{1.63}{1.62} \approx 1.006. \quad (\text{A1.8.5})$$

Das heißt, die hcp-Struktur ist um etwa 0.6% dichter.

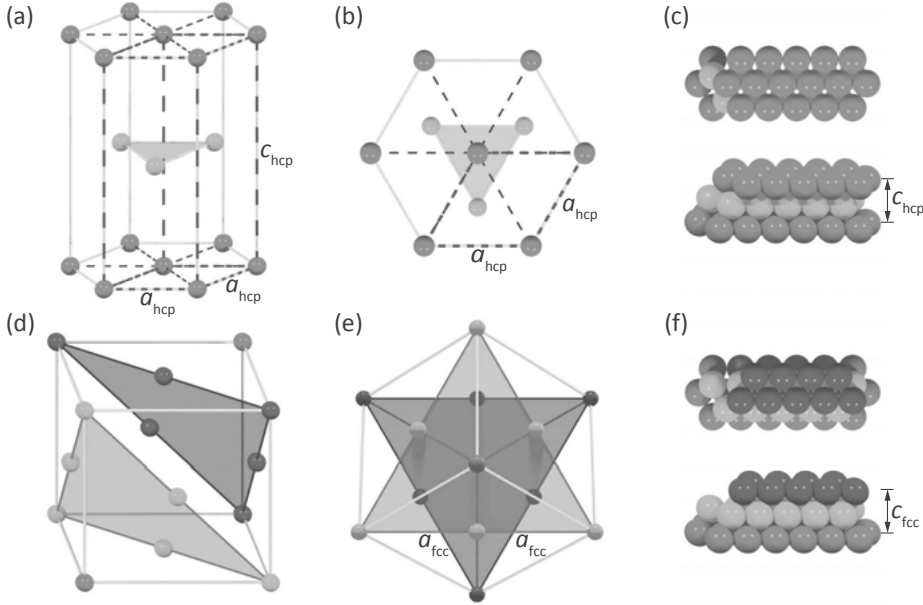


Abb. 1.14: (a)-(c) Die hexagonal dicht gepackte (hcp) und (d)-(f) die kubisch flächenzentrierte (fcc) Struktur. In (a) sind die konventionelle und die primitive (gestrichelt markiert) Einheitszelle, in (b) die Sicht in $[0001]$ -Richtung und in (c) die Stapelfolge der hcp Struktur gezeigt. In (d)-(f) sind die Stapelebenen in der fcc-Struktur dargestellt. Die gestapelten Atomschichten verlaufen hier parallel zur $[111]$ -Richtung.

(d) Phasenumwandlung von Natrium:

Wir können zur Lösung der Aufgabe die Volumina der primitiven mit denen der konventionellen Zellen vergleichen. Dabei müssen wir berücksichtigen, dass die primitive bcc-Zelle ein und die primitive hcp-Zelle zwei Atome enthält, die konventionelle bcc-Zelle dagegen zwei und die konventionelle hcp-Zelle sechs Atome. Eine Skizze der hexagonal dicht gepackten Struktur ist in Abb. 1.14(a) und (b) gezeigt. Drei Nachbaratome in der Basisebene bilden zusammen mit dem Atom in der nächsten Ebene einen Tetraeder mit der Seitenlänge a und der Höhe $c/2$ (vgl. Aufgabe A1.6).

Das Volumen der konventionellen hcp-Zelle erhalten wir als Produkt aus der Fläche des Basis-Sechsecks mit der Höhe h (siehe Abb. 1.14 und Abb. 1.9) zu

$$F_{\text{Sechseck}} = 6 \cdot F_{\text{Dreieck}} = 6 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} a_{\text{hcp}}^2 = \frac{3\sqrt{3}}{2} a_{\text{hcp}}^2 \quad (\text{A1.8.6})$$

$$V_{\text{c,hcp}}^{\text{konv}} = F_{\text{Sechseck}} \cdot c_{\text{hcp}} = \frac{3\sqrt{3}}{2} a_{\text{hcp}}^2 c_{\text{hcp}} \quad (\text{A1.8.7})$$

Das Volumen der primitiven hcp-Zelle [siehe Abb. 1.14(a) und (b)] ist dann

$$V_{\text{c,hcp}}^{\text{prim}} = \frac{1}{3} V_{\text{c,hcp}}^{\text{konv}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{hcp}}^2 c_{\text{hcp}} \quad (\text{A1.8.8})$$

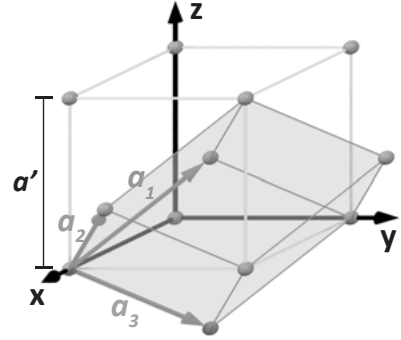


Abb. 1.15: Primitive und konventionelle Einheitszelle des kubisch raumzentrierten (bcc) Gitters.

Hierbei können wir auch ausnutzen, dass die Koordinaten des Atoms in der Ebene über der Basisebene $(a_{\text{hcp}}/2, a_{\text{hcp}}/2\sqrt{3}, c_{\text{hcp}}/2)$ sind (siehe Abb. 1.9). Da der Abstand zwischen allen Atomen a ist, erhalten wir die Beziehung

$$a_{\text{hcp}} = \sqrt{\frac{a_{\text{hcp}}^2}{4} + \frac{a_{\text{hcp}}^2}{12} + \frac{c_{\text{hcp}}^2}{4}} = \sqrt{\frac{a_{\text{hcp}}^2}{3} + \frac{c_{\text{hcp}}^2}{4}}. \quad (\text{A1.8.9})$$

Daraus erhalten wir $c_{\text{hcp}} = \sqrt{8/3} a_{\text{hcp}} = 1.633 a_{\text{hcp}}$ und damit

$$V_{\text{c,hcp}}^{\text{prim}} = \frac{1}{3} V_{\text{c,hcp}}^{\text{konv}} = \sqrt{2} a_{\text{hcp}}^3. \quad (\text{A1.8.10})$$

Das Volumen der konventionellen bcc-Zelle ist $V_{\text{c,bcc}}^{\text{konv}} = (a')^3$ und das Volumen der primitiven bcc-Zelle lässt sich aus dem Spatprodukt der primitiven Vektoren $\mathbf{a}_1 = \frac{a'}{2}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a'}{2}(\hat{\mathbf{e}}_1 - \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)$ und $\mathbf{a}_3 = \frac{a'}{2}(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 - \hat{\mathbf{e}}_3)$ zu $V_{\text{c,bcc}}^{\text{prim}} = \frac{1}{2}(a')^3$ berechnen (siehe Abb. 1.15). Hierbei sind $\hat{\mathbf{e}}_1$, $\hat{\mathbf{e}}_2$ und $\hat{\mathbf{e}}_3$ die Einheitsvektoren in x-, y- und z-Richtung. Wir müssen jetzt immer Zellvolumina mit der gleichen Zahl von Atomen betrachten, da sich ja die Dichte beim Phasenübergang nicht geändert hat. Die primitive bcc-Zelle enthält ein und die primitive hcp-Zelle zwei Atome, die konventionelle bcc-Zelle dagegen zwei und die konventionelle hcp-Zelle sechs Atome [siehe Abb. 1.14 und 1.15]. Wir erhalten damit

$$6 \cdot V_{\text{c,bcc}}^{\text{konv}} = 2 \cdot V_{\text{c,hcp}}^{\text{konv}} = 6 \cdot (a')^3 = 2 \cdot 3\sqrt{2} a_{\text{hcp}}^3 \quad (\text{A1.8.11})$$

$$2 \cdot V_{\text{c,bcc}}^{\text{prim}} = V_{\text{c,hcp}}^{\text{prim}} = 2 \cdot \frac{(a')^3}{2} = \sqrt{2} a_{\text{hcp}}^3. \quad (\text{A1.8.12})$$

In beiden Fällen ergibt sich $a_{\text{hcp}}^3 = (a')^3/\sqrt{2}$ und somit mit $a' = 4.23 \text{ \AA}$ für die hcp-Gitterkonstante $a_{\text{hcp}} \approx 3.77 \text{ \AA}$.



A1.9 Ebenen und Richtungen in Kristallen

Ebenen in Kristallen werden mit den Millerschen Indizes bezeichnet. Diese Indizes hängen von der gewählten primitiven oder konventionellen Gitterzelle ab.

- (a) Wie lauten die Vorschriften zur Bestimmung der Millerschen Indizes (hkl) zur Bezeichnung von Richtungen und Ebenen in Kristallen?
- (b) Betrachten sie die Ebenen mit den Millerschen Indizes (100), (110) und (111) des kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitters bezogen auf die konventionelle Zelle. Wie lauten die Indizes dieser Ebenen, wenn sie sich auf die primitiven Achsen beziehen?
- (c) Bestimmen Sie den Abstand von zwei benachbarten (110) Gitterebenen in einem einfach kubischen (sc) Gitter mit Gitterkonstante a . Vergleichen Sie diesen Abstand mit der Länge des reziproken Gittervektors $\mathbf{G}_{110} = [110]$. Welche Orientierung besitzt $\mathbf{G}_{110}$ relativ zur der Gitterebene (110)?

Lösung:

- (a) Die Vorschriften zur Bestimmung der Millerschen Indizes (hkl) lauten:
- (i) Bestimme den Schnittpunkt der Ebene mit den Kristallachsen in Einheiten der Gitterkonstanten a , b und c .
- (ii) Bilde den Kehrwert dieser Zahlen und reduziere die Brüche zu den drei kleinstmöglichen ganzen Zahlen mit gleichem Verhältnis.
- (b) Abbildung 1.16 zeigt die konventionelle und primitive Zelle eines fcc-Gitters.

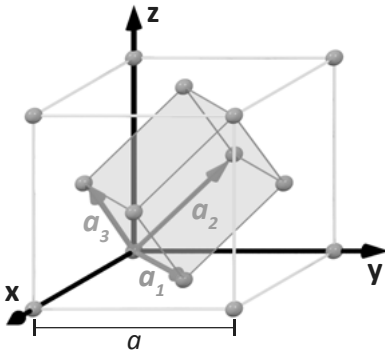


Abb. 1.16: Konventionelle und primitive Zelle eines fcc-Gitters.

Mit den Einheitsvektoren $\hat{\mathbf{e}}_1$, $\hat{\mathbf{e}}_2$ und $\hat{\mathbf{e}}_3$ in x -, y - und z -Richtung erhalten wir für die primitiven Gittervektoren

$$\mathbf{a}_{1,\text{pc}} = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2) \quad (\text{A1.9.1})$$

$$\mathbf{b}_{2,\text{pc}} = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3) \quad (\text{A1.9.2})$$

$$\mathbf{c}_{3,\text{pc}} = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{e}}_3 + \hat{\mathbf{e}}_1) \quad (\text{A1.9.3})$$

ergibt sich für (100) die Ebene $(101)_{\text{pc}}$, für (110) die Ebene $(211)_{\text{pc}}$ und für (111) die Ebene $(111)_{\text{pc}}$.

- (c) Der Verlauf der (110) Gitterebenen in einem einfach kubischen (sc) Gitter mit Gitterkonstante a ist in Abb. 1.17 gezeigt. Der Abstand d_{110} zweier benachbarter (110) Ebenen beträgt die halbe Flächendiagonale, also

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}. \quad (\text{A1.9.4})$$

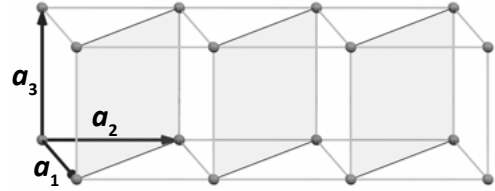


Abb. 1.17: (110) Gitterebenen (grau) in einem einfach kubischen Gitter.

Der reziproke Gittervektor $\mathbf{G}_{110} = [110] = 1 \cdot \mathbf{b}_1 + 1 \cdot \mathbf{b}_2 + 0 \cdot \mathbf{b}_3$ besitzt die Länge $|\mathbf{G}_{110}| = \sqrt{b_1^2 + b_2^2}$. Mit $b_1 = b_2 = 2\pi/a$ folgt $|\mathbf{G}_{110}| = 2\sqrt{2}\pi/a$. Vergleichen wir dies mit dem Abstand benachbarter (110)-Ebenen, so erhalten wir

$$|\mathbf{G}_{110}| = \frac{2\pi}{d_{110}}. \quad (\text{A1.9.5})$$

Dieser Zusammenhang gilt allgemein (vergleiche hierzu Aufgabe A2.3). Zu jeder Ebenenschar gibt es einen kleinsten reziproken Gittervektor, dessen Länge durch $|\mathbf{G}_{hkl}| = 2\pi/d_{hkl}$ gegeben ist. Noch kürzere $\mathbf{G}_{hkl}$ sind physikalisch nicht sinnvoll.

Um die Orientierung von $\mathbf{G}_{110}$ relativ zur der Gitterebene (110) zu diskutieren, benutzen wir folgende Sachverhalte:

- (a) Für alle Punkte $\mathbf{R}$ des Bravais-Gitters gilt $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$, wenn $\mathbf{G}$ ein reziproker Gittervektor ist.
- (b) Ebene Wellen haben in Ebenen senkrecht zum Wellenvektor den gleichen Wert. Fassen wir nun die (110) Ebenenschar als Wellenfronten einer ebenen Welle $\Psi(\mathbf{r})$ mit Wellenvektor $\mathbf{k}_{110}$ auf und zwar so, dass auf jeder Ebene die ebene Welle den gleichen Wert hat (o. B. d. A. den Wert 1), so folgt daraus

$$\Psi(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (\text{A1.9.6})$$

für alle Gitterpunkte $\mathbf{R}$ auf der Ebenenschar. Da die Punkte $\mathbf{R}$ aber die Punkte eines Bravais-Gitters sind, muss $\mathbf{k}_{110} = \mathbf{G}_{110}$ ein reziproker Gittervektor sein. Da $\mathbf{k}_{110}$ senkrecht auf den (110) Ebenen (Wellenfronten) steht, muss dies also auch für $\mathbf{G}_{110}$ gelten.

2 Strukturanalyse mit Beugungsmethoden

A2.1 Volumen der Brillouin-Zone



Seien $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ und $\mathbf{a}_3$ die primitiven Vektoren des Bravais-Gitters und $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ und $\mathbf{b}_3$ diejenigen des reziproken Gitters. Zeigen Sie, dass

$$(a) \quad \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

(b) und das Volumen der ersten Brillouin-Zone gleich $\frac{(2\pi)^3}{V_c}$ ist, wobei V_c das Volumen der primitiven Zelle des Kristalls ist.

Lösung

(a) Das Volumen des reziproken Gitters ist gegeben durch das Spatprodukt

$$V_{c,\text{reziprok}} = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3). \quad (\text{A2.1.1})$$

Mit der Definition von $\mathbf{b}_1$ ergibt sich

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3). \quad (\text{A2.1.2})$$

Unter Benutzung der Lagrangeschen Vektoridentität: $(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})$ und der Orthogonalitätsrelation $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ ($\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$ und $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$) erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) &= \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} [(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2)(\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_3) - (\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_2)(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_3)] \\ &= \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} [(2\pi)(2\pi) - (0)(0)] \\ &= \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \quad (\text{A2.1.3})$$

(b) Aus der Vektorrechnung wissen wir, dass das Spatprodukt ja gerade das Volumen des aufgespannten Spats ist. Also erhalten wir direkt aus (A2.1.3) das Ergebnis für das Volumen der 1. Brillouin-Zone. Wir sehen auch, dass die Formel stimmt, wenn wir das Ergebnis von Aufgabe A2.2 nachprüfen. Wir zeigen noch zusätzlich, dass das Spatprodukt tatsächlich das Volumen ist. Das Volumen eines Parallelepipedes ist gegeben als $V = F \cdot h$

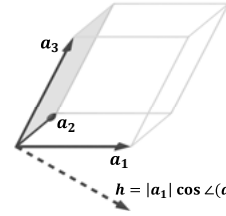


Abb. 2.1: Zur Ableitung des Volumens eines Parallelepipeds.

(vergleiche Abb. 2.1). Wir haben

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| &= |(|\mathbf{a}_1| \cdot |\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| \cdot \cos \angle(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3))| \\
 &= |(|\mathbf{a}_1| \cdot |\mathbf{a}_2| \cdot |\mathbf{a}_3| \cdot \sin \angle(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) \cdot \cos \angle(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3))| \\
 &= |(|\mathbf{a}_2| \cdot |\mathbf{a}_3| \cdot \sin \angle(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) \cdot |\mathbf{a}_1| \cdot \cos \angle(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3))| \\
 &= F \cdot h = V_c,
 \end{aligned} \tag{A2.1.4}$$

wenn wir uns den Parallelepipid auf der Grundfläche F , die durch $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ gebildet wird, liegend denken (siehe Abb. 2.1).



A2.2 Reziprokes Gitter eines hexagonalen Raumgitters

Betrachten Sie ein Raumgitter mit hexagonaler Symmetrie (Achsen und Winkel der gebräuchlichen Einheitszelle mit $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| \neq |\mathbf{a}_3|$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Wählen Sie geeignete primitive Gittervektoren mit diesen Eigenschaften, wobei $\mathbf{a}_1$ und $\mathbf{a}_2$ einen Winkel von 60° zueinander einschließen. Benutzen Sie diese, um die primitiven Gittervektoren des reziproken Gitters zu berechnen. Es ist geschickt, $\mathbf{a}_1 \parallel \hat{\mathbf{e}}_1$ und $\mathbf{a}_3 \parallel \hat{\mathbf{e}}_3$ zu wählen, wobei $\hat{\mathbf{e}}_1$ und $\hat{\mathbf{e}}_2$ die Einheitsvektoren in x - und z -Richtung sind. Welche Translationssymmetrie besitzt das reziproke Gitter? Durch welche Symmetrioperationen kann man das reziproke Gitter wieder in das Raumgitter überführen? Welche Volumina haben die primitiven Zellen des Raumgitters und des reziproken Gitters?

Lösung

Wir starten mit der expliziten Form für die Gittervektoren des hexagonalen Bravais-Gitters:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1 &= a \hat{\mathbf{e}}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\
 \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2} \hat{\mathbf{e}}_1 + \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{\mathbf{e}}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} \\
 \mathbf{a}_3 &= c \hat{\mathbf{e}}_3 = c \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{A2.2.1}$$

wobei $\hat{\mathbf{e}}_1$, $\hat{\mathbf{e}}_2$ und $\hat{\mathbf{e}}_3$ die Einheitsvektoren in x -, y - und z -Richtung sind.

Die primitiven Gittervektoren des reziproken Gitters erhalten wir durch

$$\mathbf{b}_i = \frac{2\pi}{V_{\text{c,Bravais}}} \varepsilon_{ijk} \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k, \quad i, j, k = 1, 2, 3, \quad (\text{A2.2.2})$$

wobei

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} +1, & \text{falls } (i, j, k) \text{ eine gerade Permutation von } (1, 2, 3) \text{ ist,} \\ -1, & \text{falls } (i, j, k) \text{ eine ungerade Permutation von } (1, 2, 3) \text{ ist,} \\ 0, & \text{wenn mindestens zwei Indizes gleich sind} \end{cases} \quad (\text{A2.2.3})$$

der völlig antisymmetrische (Levy-Civita-) Tensor ist. Mit

$$V_{\text{c,Bravais}} = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (\text{A2.2.4})$$

ergibt sich im Einzelnen:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_{\text{c,Bravais}}} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{a'}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{V_{\text{c,Bravais}}} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 = \frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = a' \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{V_{\text{c,Bravais}}} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 = \frac{2\pi}{c} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = c' \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{A2.2.5})$$

mit den neuen Gitterkonstanten im reziproken Raum $a' = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$ und $c' = \frac{2\pi}{c}$.

Eine alternative Herleitung der primitiven reziproken Gittervektoren können wir mit Hilfe der folgenden Matrizen $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$ durchführen. Den primitiven Vektoren $\mathbf{a}_i$ und $\mathbf{b}_i$ mit $i = 1, 2, 3$ können wir Matrizen

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & \frac{a}{2} & 0 \\ 0 & \frac{a}{2}\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (\text{A2.2.6})$$

und

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{1x} & b_{2x} & b_{3x} \\ b_{1y} & b_{2y} & b_{3y} \\ b_{1z} & b_{2z} & b_{3z} \end{pmatrix} \quad (\text{A2.2.7})$$

zuordnen. Mit Hilfe der Relation

$$\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{B} = 2\pi \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A2.2.8})$$

ergibt sich

$$\mathbf{B} = 2\pi (\mathbf{A}^T)^{-1} = 2\pi \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2}\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}^{-1} = 2\pi \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & 0 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}a} & \frac{2}{\sqrt{3}a} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{pmatrix}. \quad (\text{A2.2.9})$$

Hieraus lassen sich die Gittervektoren $\mathbf{b}_i$ mit $i = 1, 2, 3$ extrahieren.

Die primitiven Gittervektoren des reziproken Gitters $\mathbf{b}_i$ bilden ein hexagonales Gitter. Das heißt, das reziproke Gitter des hexagonalen Raumgitters ist wiederum ein hexagonales Gitter im reziproken Raum. Aus den Gleichungen (A2.2.2) und (A2.2.5) wird deutlich, dass $\mathbf{b}_3 \parallel \mathbf{a}_3$, $\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{b}_2$ und $\mathbf{a}_2 \perp \mathbf{b}_1$. Außerdem ist die Orthogonalitätsrelation

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (\text{A2.2.10})$$

erfüllt. Ferner ist $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2|$ und der Winkel zwischen $\mathbf{a}_1$ und $\mathbf{b}_1$ beträgt 30° . Das reziproke Gitter kann somit wie in Abb. 2.2(c) und (d) dargestellt, skizziert werden.

Abbildung 2.2 macht deutlich, dass das reziproke Gitter durch eine Drehung um 30° ($D_{\frac{\pi}{6}}$) kombiniert mit einer entsprechenden Stauchung (S) wieder in das Raumgitter überführt werden kann:

$$\mathbf{a}_i = (S D_{\frac{\pi}{6}} \mathbf{b}_i) = \left[\begin{pmatrix} \frac{a}{a'} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{a}{a'} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c}{c'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\pi}{6} & -\sin \frac{\pi}{6} & 0 \\ \sin \frac{\pi}{6} & \cos \frac{\pi}{6} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{b}_i \right]. \quad (\text{A2.2.11})$$

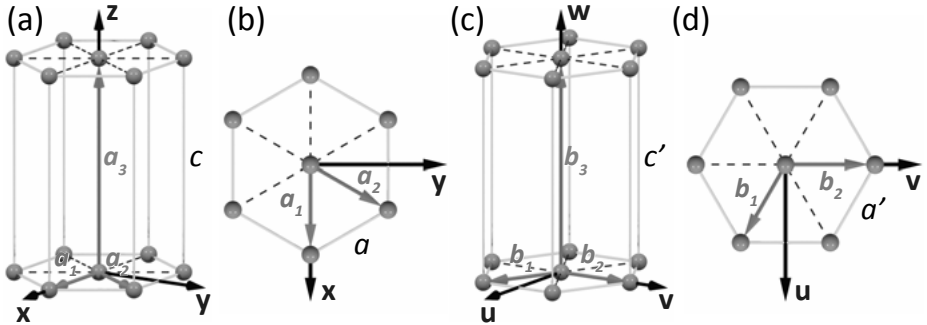


Abb. 2.2: (a), (b) Die primitiven Gittervektoren $\mathbf{a}_i$ mit $i = 1, 2, 3$ des hexagonalen Raumgitters. (c), (d) Die primitiven Gittervektoren $\mathbf{b}_i$ mit $i = 1, 2, 3$ des reziproken Gitters mit den neuen Gitterkonstanten $a' = 4\pi/\sqrt{3}a$ und $c' = 2\pi/c$.

Die Volumina sind durch die jeweiligen Spatprodukte gegeben:

$$V_{\text{c,Bravais}} = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \equiv \det \mathbf{A} \quad (\text{A2.2.12})$$

und

$$V_{\text{c,reziprok}} = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{c,Bravais}}} \equiv \det \mathbf{B}. \quad (\text{A2.2.13})$$

A2.3 Ebenen und Vektoren im Raumgitter bzw. reziproken Gitter



Beweisen Sie mathematisch möglichst genau:

- Jeder Ebenenschar im Raumgitter mit Ebenenabstand d , die alle Punkte des dreidimensionalen Bravais-Gitters enthält, entsprechen zu diesen äquidistanten Ebenen senkrechte Gittervektoren $\mathbf{G}$ des reziproken Gitters, wobei der kürzeste dieser reziproken Gittervektoren die Länge $\frac{2\pi}{d}$ besitzt.
- Umkehrung:** Zu jedem reziproken Gittervektor $\mathbf{G}$ gehört eine senkrecht auf $\mathbf{G}$ stehende Ebenenschar des Raumgitters, deren einzelne Ebenen jeweils den Abstand d haben und alle Punkte des Bravais-Gitters enthalten, wobei $\frac{2\pi}{d}$ die Länge des kürzesten reziproken Gittervektors parallel zu $\mathbf{G}$ ist.

Lösung

Zunächst erinnern wir uns an die Definition des reziproken Gitters. Es besteht gerade aus allen Wellenvektoren $\mathbf{G}$, die ebene Wellen mit gerade der Periodizität des vorgegebenen Bravais-Gitters aus Vektoren $\mathbf{R}$ ergeben. Also gilt für beliebiges $\mathbf{r}$ und $\mathbf{R}$ aus der Menge der Bravais-Gitterpunkte:

$$e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \Rightarrow e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1. \quad (\text{A2.3.1})$$

Weiterhin ist klar, dass eine ebene Welle auf Ebenen, die senkrecht zum Wellenvektor stehen, überall denselben Wert annimmt. Mehr noch, dies gilt auch auf allen dazu parallelen Ebenen mit Ebenenabstand $n\lambda$, wobei $n \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}$ und λ die Wellenlänge ist.

- Zu der gegebenen Ebenenschar bilden wir den Ebeneneinheitsvektor $\hat{\mathbf{n}}$. Gemäß den vorangegangenen Überlegungen ist $\mathbf{G} = \frac{2\pi}{d}\hat{\mathbf{n}}$ ein Vektor mit Periodizität des Raumgitters, denn die Wellenlänge ist ja gerade $\lambda = 2\pi/G = d$. Ein Gitterpunkt des Bravais-Gitters ist gerade der Ursprung ($\mathbf{R} = 0$), der in einer der Ebenen liegen muss. Also wird $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$ überall in der Ebenenschar, d. h. $\mathbf{G}$ ist tatsächlich ein Vektor des reziproken Gitters. $\mathbf{G}$ ist aber auch der kürzeste reziproke Gittervektor. Würde es nämlich einen kürzeren Vektor geben, so würde die Wellenlänge ja größer als $\lambda = 2\pi/G > d$. Diese ebene Welle hätte dann nicht denselben Wert auf allen Ebenen, sie kann also insbesondere auch nicht 1 auf allen Bravais-Gitterpunkten sein und folglich kann der dazugehörige Wellenvektor auch kein Vektor des reziproken Gitters sein.
- Umkehrung:** Es sei nun $\mathbf{G}$ der kürzeste reziproke Gittervektor. Wir betrachten – ohne Beschränkung der Allgemeinheit – die Ebenenschar, in der $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = 1$ gilt. In einer dieser Ebenen liegt wieder der Ursprung ($\mathbf{R} = 0$). Die Ebenen stehen senkrecht auf $\mathbf{G}$ und haben den Abstand $\lambda = 2\pi/G \equiv d$. Da alle Bravais-Gittervektoren die Bedingung $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$ für beliebige Punkte des reziproken Gitters erfüllen, enthalten diese Ebenen alle Punkte des Bravais-Gitters. Der Gitterabstand dieser Ebenen ist genau d . Es gibt aber auch keine Ebene, die keine Gitterpunkte enthält. Würde z. B. nur jede n -te Ebene Bravais-Gitterpunkte enthalten, dann gäbe es nach den obigen Überlegungen ja einen reziproken Gittervektor der Länge $2\pi/nd = G/n$. Dies wäre aber ein Widerspruch zu unserer Ausgangsannahme, dass $\mathbf{G}$ der kürzeste reziproke Gittervektor parallel zu $\mathbf{G}$ ist.



A2.4 Strukturanalyse von Kupfer

Kupfer hat ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit einem Atom pro Gitterpunkt.

- Geben Sie die Anzahl der Atome in der kubischen Einheitszelle, sowie die Anzahl der nächsten Nachbarn jedes Atoms an (jeweils kurze Begründung).
- Bestimmen Sie den Abstand der nächsten Nachbarn in Einheiten der Kantenlänge a der kubischen Einheitszelle.
- Der Bragg-Peak 2. Ordnung an der (001)-Ebene unter Verwendung von Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 1.5413 \text{ \AA}$) erscheint bei einem Einfallswinkel von $\theta = 25.24^\circ$. Bestimmen Sie hieraus die Gitterkonstante a von Cu.
- Warum tritt der (001)-Reflex 1. Ordnung nicht auf?
- Bestimmen Sie die Dichte von Kupfer ρ_{Cu} mit der Atommasse von Kupfer $m_{\text{Cu}} = 63.55 u$ ($u = 1.660\,538\,782(83) \times 10^{-27} \text{ kg}$).

Lösung

- In Abb. 2.3 ist das fcc-Gitter gezeigt. Die konventionelle Zelle ist ein Würfel mit Kantenlänge a . Wir haben 6 Cu-Atome in den Mittelpunkten der Seitenflächen des Würfels, die mit einer Nachbarzelle geteilt werden und deshalb nur halb zählen, und 8 Cu-Atome auf den Ecken des Würfels, die mit 8 Nachbarzellen geteilt werden und deshalb nur zu einem Achtel zählen. Die Anzahl der Atome in der konventionellen Zelle ist folglich $N_{\text{konv}} = 6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$. Die primitive Zelle enthält $N_{\text{prim}} = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ Atom. Jedes Cu-Atom auf einer Würfecke hat gemäß Abb. 2.3 drei nächste Nachbarn auf den Mittelpunkten der angrenzenden Seitenflächen. Für jedes dieser Atome auf der Würfелеcke gibt es nun aber 8 angrenzende Würfel mit je drei nächsten Nachbaratomen. Da die Atome auf den Seitenflächen jeweils mit einem Nachbarwürfel geteilt werden, zählen sie nur halb. Wir erhalten also die Zahl der nächsten Nachbarn zu $NN = \frac{1}{2} \cdot 8 \cdot 3 = 12$. Wir können auch ein Cu-Atom im Zentrum einer Seitenfläche (z. B. der oberen) betrachten. Dieses Atom hat 4 nächste Nachbarn an den Ecken dieser Seitenfläche und 8 NN jeweils im Zentrum der acht angrenzenden Seitenflächen in dem gezeigten und dem darüberliegenden Würfel, also insgesamt 12 nächste Nachbarn.
- Der Abstand der nächsten Nachbaratome beträgt die Hälfte einer Seitendiagonalen des Würfels mit Kantenlänge a , also $a\sqrt{2}/2$.

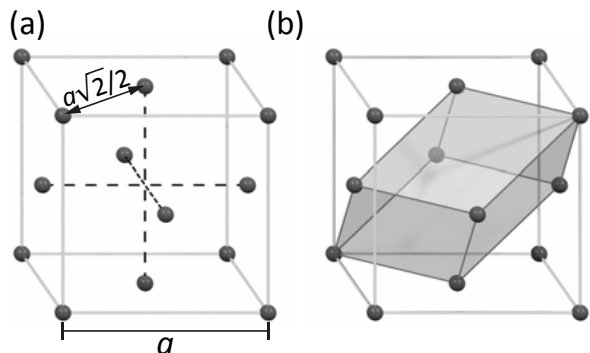


Abb. 2.3: Die fcc-Struktur: (a) konventionelle Zelle, (b) primitive Zelle (grau eingefärbt).