

## 2 Kristalle

### 2.1 Kristallstrukturen

#### 2.1.1 Raumgitter

Ein Raumgitter ist durch drei Translationsvektoren  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  derart definiert, dass von einem Gitterpunkt jeder äquivalente andere Gitterpunkt durch eine Translation

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

erreicht werden kann. Die Vektoren  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  heißen primitive Translationen und  $l_i$  sind ganze Zahlen.

Erst durch zusätzliche Angabe einer Basis, die jeden Gitterpunkt in gleicher Weise besetzt, entsteht die Kristallstruktur:

$$\text{Gitter} + \text{Basis} = \text{Kristallstruktur}$$

Die primitiven Translationen spannen als Volumen ein Parallelepiped auf. Das Volumen dieser Elementarzelle ist gegeben durch

$$V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|$$

Eine Elementarzelle enthält genau einen Gitterpunkt.

Eine weitere gebräuchliche Form der Elementarzelle ist die Wigner-Seitz-Zelle. Sie ist durch Ebenen begrenzt, die jeweils durch den halben Abstand eines Gitterpunktes zu seinen Nachbarn gehen und senkrecht auf diesen Verbindungslinien stehen.

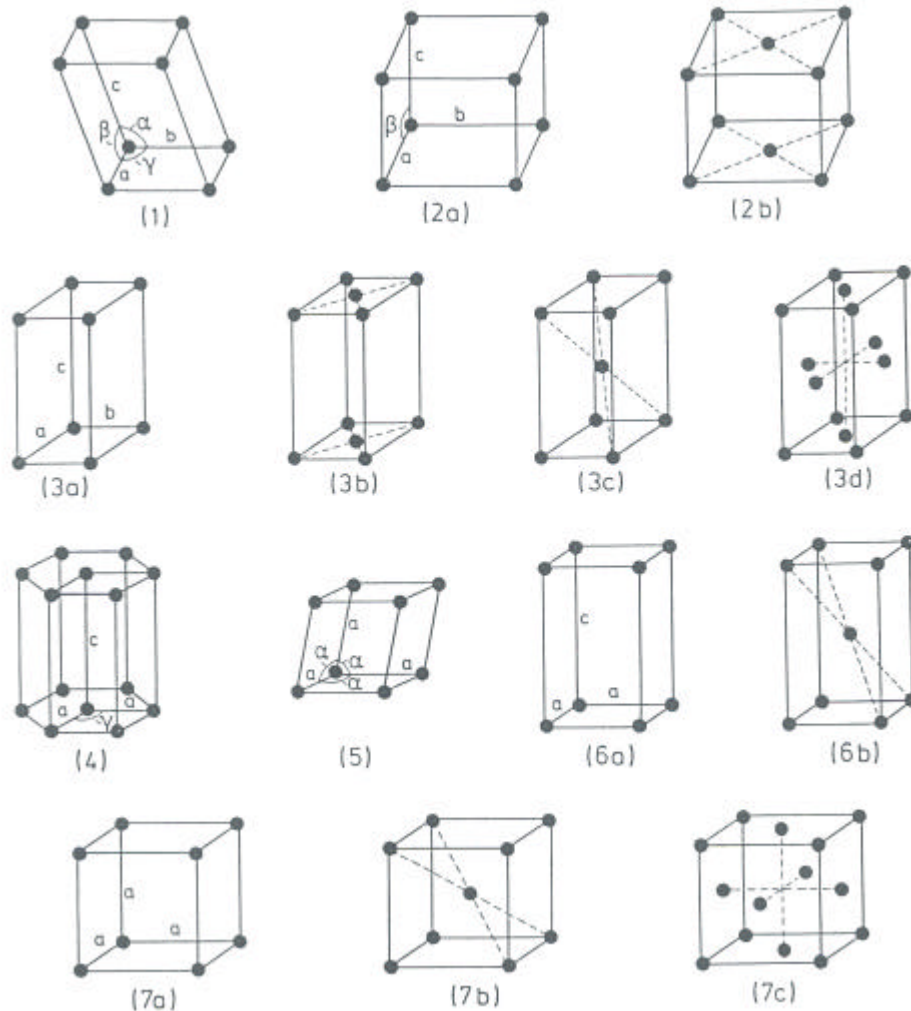
#### 2.1.2 Kristallsysteme

Kristallgitter zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch Symmetrieeoperationen in sich selbst überführt werden können. Neben den schon behandelten Translationen  $\vec{R}$  sind dies weiter Drehungen um Achsen, die durch einen Gitterpunkt gehen, Spiegelungen an Ebenen durch einen Gitterpunkt sowie die räumliche Inversion. Die Inversion entspricht einer Drehung um  $180^\circ$  sowie einer Spiegelung senkrecht zur Drehachse.

Nach Bravais sind so im dreidimensionalen Raum nur 14 verschiedene Raumgitter ("Bravais-Gitter") möglich. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit sind diese 14 Raumgitter in 7 Kristallsysteme unterteilt:

1. Triklin:  $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
2. Monoklin:  $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$   
2 Gitterarten: (a) primitiv, (b) basiszentriert

3. (ortho-)Rhombisch:  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 4 Gitterarten: (a) primitiv, (b) basiszentriert, (c) raumzentriert, (d) flächenzentriert
4. Hexagonal:  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
5. Rhomboedrisch:  $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
6. Tetragonal:  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 2 Gitterarten: (a) primitiv, (b) raumzentriert
7. Kubisch:  $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 3 Gitterarten: (a) primitiv, (b) raumzentriert / bcc, (c) flächenzentriert / fcc



Das durch die Achsenabschnitte  $a, b, c$  aufgespannte Volumen bildet die Einheitszelle. Nur für primitive Gitter ist die Einheitszelle gleich groß wie die Elementarzelle. Das kubisch primitive Gitter enthält  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$  Gitterpunkt. Das kubisch flächenzentrierte Gitter enthält dagegen  $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$  Gitterpunkte.

1. Beispiel: Primitive Translationen der fcc-Struktur

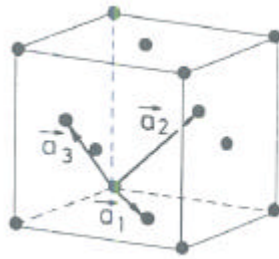


Fig. 1.5  
 Primitive Translationen  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$  eines fcc Gitters  
 eingezeichnet in die zugehörige Einheitszelle

$$V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3| = \frac{a^3}{4}$$

2. Beispiel: Primitive Translationen der bcc-Struktur

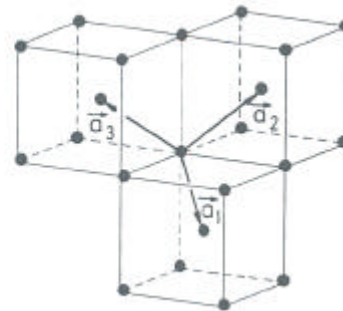


Fig. 1.6  
 Primitive Translationen  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$  eines  
 bcc Gitters eingezeichnet in drei benachbarte  
 Einheitszellen

$$V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3| = \frac{a^3}{2}$$

Natriumchloridstruktur

Die NaCl-Struktur ist kubisch flächenzentriert (fcc), die Basis besteht aus je einem Na- und Cl-Atom im Abstand der halben Raumdiagonale. Jedes Atom hat 6Nachbarn der jeweils anderen Sorte. Diese Zahl wird als Koordinationszahl bezeichnet.

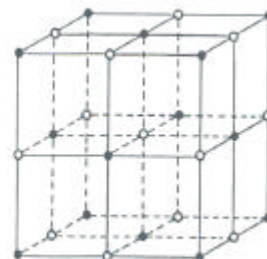


Fig. 1.10  
 Natriumchloridstruktur

### Cäsiumchloridstruktur

CsCl hat eine kubisch primitive Struktur mit einer Basis aus je einem Cs- und Cl-Atom. Das Cl-Atom ist entlang der halben Raumdiagonale verschoben. Die Koordinationszahl ist 8.

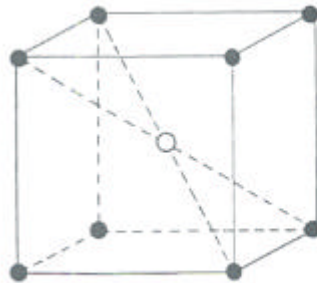


Fig. 1.11  
Caesiumchloridstruktur

### Diamantstruktur

Kohlenstoff, Silizium, Germanium und Zinn kristallisieren in der Diamantstruktur. Das Raumgitter ist kubisch flächenzentriert; die Basis besteht aus zwei gleichen Atomen, eines auf einem Eckpunkt sowie eines entlang der Raumdiagonale um ein Viertel ihrer Länge verschoben. Die Koordinationszahl ist 4. Jedes Atom bildet mit seinen nächsten Nachbarn Tetraeder aus.

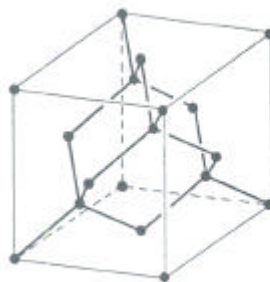


Fig. 1.7  
Diamantstruktur

### Hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp)

Hexagonal (primitive) Struktur mit einer Basis aus zwei Atomen bei  $(0,0,0)$  und  $(2/3,1/3,1/2)$ . Die Koordinationszahl ist 12.

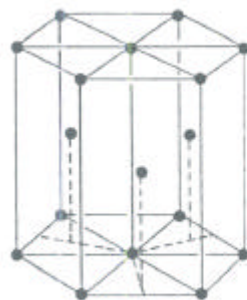


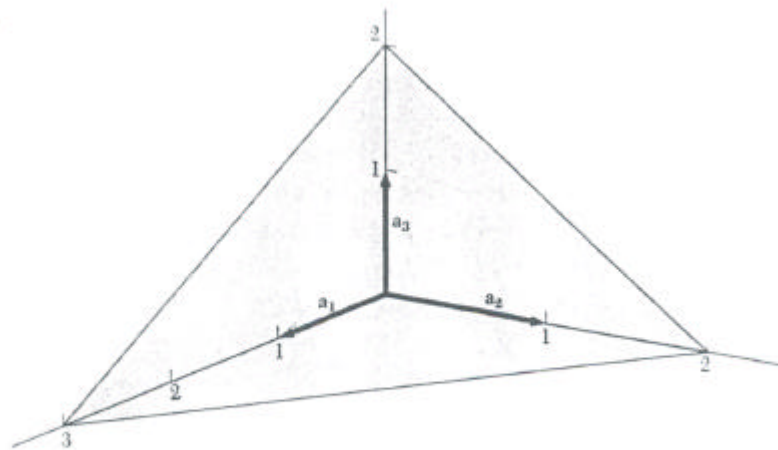
Fig. 1.8  
Hexagonal dichteste Kugelpackung

### 2.1.3 Millersche Indizes

Ort und Lage von Kristallebenen sind durch die Angabe von drei Punkten festgelegt. Ist diese Ebene mit Gitterpunkten besetzt, so wird sie als Netzebene bezeichnet. Insbesondere für die Strukturanalyse ist die Kennzeichnung von Netzebenen durch die Millerschen Indizes ( $hkl$ ) nützlich:

- Die Schnittpunkte der Ebenen mit den Achsen  $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$  werden in Einheiten der Gitterparameter bestimmt.
- Von diesen Zahlen werden die Kehrwerte gebildet und so erweitert, dass ganze Zahlen entstehen. Das Ergebnis ( $hkl$ ) heißt Indizierung der Ebene.

Beispiel:



**Bild 15** Diese Ebene schneidet die Achsen  $a_1, a_2, a_3$  bei  $3a_1, 2a_2, 2a_3$ . Die Kehrwerte dieser Zahlen sind  $1/3, 1/2, 1/2$ . Die drei kleinsten ganzen Zahlen, die in demselben Verhältnis stehen, sind 2, 3, 3. Also sind die Millerschen Indizes dieser Ebene (233).

- Achsenabschnitte  $3\bar{a}_1, 2\bar{a}_2, 2\bar{a}_3$
- Kehrwerte  $1/3, 1/2, 1/2$
- ganze Zahlen 2, 3, 3
- Millersche Indizes (233)

Ebenen, welche aus Symmetriegründen gleichwertig sind, werden durch geschweifte Klammern bezeichnet:  $\{100\}$  bezeichnet demnach die Würfeloberflächen von kubischen Kristallsystemen.

Richtungen in einem Kristall werden durch eckige Klammern bezeichnet, wobei jeweils kleinste ganze Zahlen verwendet werden.  $[100], [010], [001]$  sind die drei Richtungen der Kristallachsen,  $[111]$  ist eine Raumdiagonale,  $[\bar{1}00]$  zeigt in  $-a$ -Richtung.

In kubischen Systemen steht die Richtung  $[hkl]$  immer senkrecht auf der Ebene  $(hkl)$ .

### 2.1.4 Reziprokes Gitter

Für viele Anwendungen, insbesondere die Röntgenbeugung, ist die Definition eines reziproken Gitters hilfreich. Daher bestimmt man aus den primitiven Translationen  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  die Achsenvektoren  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  des reziproken Gitters:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\mathbf{p} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\mathbf{p} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\mathbf{p} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

$$\Leftrightarrow \vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\mathbf{p} \mathbf{d}_{ij}$$

Punkte im reziproken Gitter sind dann festgelegt durch

$$\vec{G} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$$

Jede Funktion  $f(\vec{r})$ , die gegenüber einer Translation um den Vektor  $\vec{R}$  invariant ist (d.h.  $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$ ), lässt sich als Fourier-Reihe darstellen:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r})$$

Hierbei nutzt man aus, dass definitionsgemäß gilt

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = l 2\mathbf{p}, \quad l : \text{ganze Zahl}$$

Genauso wie eine mikroskopische Aufnahme das Kristallgitter zeigt, liefert die Röntgenbeugung ein Bild des reziproken Gitters (Kap. 3).

Die zentrale Zelle im reziproken Gitter wird Brillouin-Zone genannt. Man erhält sie, analog zur Wigner-Seitz-Zelle des realen Gitters, als kleinstes Volumen, das vollständig von den Ebenen eingeschlossen wird, die die vom Ursprung aus gezeichneten reziproken Gittervektoren in der Mitte senkrecht schneiden. Die Zonengrenzen liegen dann bei den Werten  $q = \pm \mathbf{p} / a$ , wobei  $a$  eine primitive Achse des Kristallgitters ist. Die Größe  $q$  wird als Wellenzahl bezeichnet, d.h. als Betrag eines Wellenvektors.

## 2.2 Bindungsarten

Übersicht verschiedener Kristallarten bzw. Bindungen:

- Ionenkristalle / Ionenbindung:  
 Elektrostatische Bindung mit Bindungsenergien  $E_{bind} \approx 6 - 10 \text{ eV}$ , hohe Schmelzpunkte, große Packungsdichten, kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Beispiele: Alkalihalogenide
- Atomkristalle / Kovalente Bindung:  
 Austauschwechselwirkung, ähnliche Bindungsenergie wie Ionenkristalle, hohe Schmelzpunkte, geringere Packungsdichte. Beispiele: Diamant, Silizium, Germanium

- Molekulkristalle und Edelkristalle / Van-der-Waals-Bindung:  
 elektrostatische Bindung mit Bindungsenergien  $E_{bind} \approx 0.1 - 0.2$  eV, niedrige Schmelzpunkte, geringe Härte. Beispiele: Edelgase, organische Verbindungen
- Metalle / Metallische Bindung:  
 elektrostatische Bindung mit  $E_{bind} \approx 1$  eV, große Packungsdichte, sehr gute Verformbarkeit, elektrisch leitend, weitgehend legierbar
- Wasserstoffbrückenbindung:  
 Elektrostatische Bindung zwischen zwei negativen Ionen über ein Proton, Bindungsenergie  $E_{bind} \approx 0.1 - 0.2$  eV (Ausnahme: HF mit  $E_{bind} \approx 2.5$  eV). Beispiel: Eiskristalle

### 2.2.1 Ionenbindung

Elektrostatische Wechselwirkung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen. Bekanntestes Beispiel ist das Kochsalz NaCl: Natrium (Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ ) gibt das  $3s$ -Elektron an Chlor ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ) ab. Es entstehen die Ionen  $Na^+$ ,  $Cl^-$  mit abgeschlossenen Elektronenschalen. Die Ionenbindung hat keine Vorzugsrichtung.

Ionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen haben näherungsweise Kugelsymmetrie. Das Ion  $i$  befindet sich dann im Coulomb-Potential aller  $j$  weiteren Ionen:

$$U_i = \sum_{\substack{j \\ (j \neq i)}} \frac{\pm e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

$r_{ij}$ : Abstand zwischen  $i$ -tem und  $j$ -tem Ion

Für einen Kristall mit  $N$  Ionenpaaren (d.h.  $2N$  Ionen) gilt

$$U^c = N \sum_j \frac{\pm e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

Die Summe lässt sich mit  $r_0$  als Abstand nächster Nachbarionen vereinfachen zu

$$r_{ij} = p_{ij} r_0$$

$$U^c = N \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \underbrace{\sum_j \frac{\pm 1}{p_{ij}}}_{= -a}$$

Hier ist  $a$  die Madelungkonstante. NaCl hat die Struktur fcc, d.h. ein  $Na^+$ -Ion ist von sechs  $Cl^-$ -Ionen im Abstand  $r_0$  umgeben. Auf den Flächendiagonalen befinden sich im Abstand  $\sqrt{2} r_0$  zwölf weitere  $Na^+$ -Ionen, auf den Raumdiagonalen im Abstand  $\sqrt{3} r_0$  acht  $Cl^-$ -Ionen, weitere sechs  $Na^+$ -Ionen im Abstand  $2 r_0$  usw.:

$$a_{fcc} = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots = 1.747565$$

Weitere Konstanten sind

$$a_{kp} = 1.762675 \quad (\text{kubisch primitiv})$$

$$a_{zb} = 1.63806 \quad (\text{Zinkblende})$$

Neben der anziehenden Coulomb-Wechselwirkung  $U^c$  gibt es ein abstoßendes Potential  $U^B$ . Anschaulich rührt dies her von dem ab einem bestimmten Abstand einsetzenden Überlapp von (gefüllten) Elektronenschalen. Ein solcher Überlapp ist nach dem Pauli-Prinzip verboten; eine weitere Annäherung der Ionen erfordert daher die Anregung von Elektronen in energetische höhere Zustände. Dies führt zu einer Erhöhung der Gesamtenergie und damit zur Abstoßung.

Für die theoretische Beschreibung des Potentials  $U^B$  gibt es verschiedene Ansätze, z.B. Exponentialfunktionen oder Funktionen vom Typ  $c \cdot r^{-n}$ . Am meisten verbreitet ist das Born-Mayer-Potential

$$U_{ij}^B = B \exp(-r_{ij} / r)$$

$B$ : Maß für die Stärke der Abstoßung

$r$ : Maß für die Reichweite der Wechselwirkung

$B$  und  $r$  sind ionenspezifische Konstanten. Da nun nächste Nachbarn sich nennenswert überlappen können gilt

$$U^B = N z B \exp(-r_0 / r)$$

$z$ : Anzahl nächster Nachbarn bzw. Koordinationszahl

Das gesamte Wechselwirkungspotential  $U$  ist dann

$$U = -N \left( \frac{a e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} - z B \exp(-r / r) \right)$$

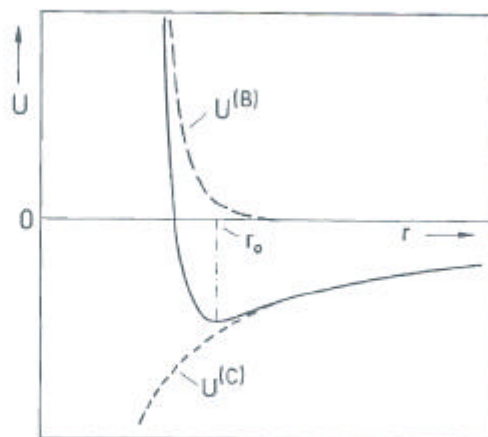


Fig. 1.24 Wechselwirkungspotential  $U$  eines Ionenkristalls in Abhängigkeit vom Ionenabstand  $r$ .  $U^{(C)}$  ist die Coulomb-Energie;  $U^{(B)}$  erfährt die abstoßende Wirkung des Born-Mayer-Potentials.  $r_0$  ist der Gleichgewichtsabstand zwischen benachbarten Ionen



Im Gleichgewicht kompensieren sich anziehende und abstoßende Kräfte

$$-F = \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0$$

$$z B \exp(-r_0 / r) = \frac{r}{r_0} \frac{a e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0}$$

Dies ist die Bestimmungsgleichung für den Gleichgewichtsabstand  $r_0$ . Umgekehrt erlaubt diese Gleichung bei bekanntem  $r_0$  über die Messung der Kompressibilität  $k$  die Bestimmung der Konstanten  $B$  und  $r$ .

Die Bindungsenergie eines Ionenpaares (bezogen auf freie Ionen) ist

$$E_{bind} = -\frac{1}{N} U(r_0)$$

$$= \frac{a e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} - z B \exp(-r_0 / r)$$

$$= \frac{a e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right)$$

Die Bindungsenergie wird dominiert durch die Coulomb-Energie, da für typische Kristalle stets  $r \ll r_0$  gilt.

Zahlenbeispiel NaCl :  $r = 0.32 \text{ \AA} , r_0 = 2.82 \text{ \AA}$

$$E_{bind,theo} = 7.92 \text{ eV}$$

$$E_{bind,exp} = 8.23 \text{ eV}$$

Dieses einfache Modell ergibt bereits eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Messwerten.

### 2.2.2 Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung beruht auf der teilweisen Überlappung von nicht abgeschlossenen Elektronenschalen. Entscheidend ist die sogenannte Austausch-Wechselwirkung, welche ein Resultat der quantenmechanischen Beschreibung ist und für die es keine klassische Erklärung gibt. Für eine theoretische Beschreibung muss die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung gelöst werden:

$$Hj = Ej$$

$j$  : (zeitunabhängige) Wellenfunktion des Mehrteilchensystems

$H$  : Hamilton-Operator

$E$  : Energieeigenwerte

Im Gegensatz zur Ionenbindung (abgeschlossene Kugelschalen) gibt es hier nun eine starke Richtungsabhängigkeit der Bindung. Dies führt zu einer relativ niedrigen Koordinationszahl (z.B. 4 für Kohlenstoffatome) und damit zu einer relativ geringen Raumausfüllung.

Die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung ist sehr kompliziert, so dass Näherungslösungen notwendig sind. Die meisten Modelle benutzen hierzu eine Entwicklung der Wellenfunktion  $\mathbf{j}$  des Mehrteilchensystems nach den Atomeigenfunktionen  $\mathbf{j}_i$  der einzelnen Atome.

### 1. Beschreibung von $\mathbf{j}$ als Linearkombination

$$\mathbf{j} = \sum_{j=1}^N c_j \mathbf{j}_j$$

LCAO-Methode (linear combination of atomic orbitals)

### 2. Beschreibung von $\mathbf{j}$ durch Produktansätze (hier: zweiatomiges Molekül)

$$\mathbf{j} = c \left[ \mathbf{j}_{a1} \mathbf{j}_{b2} + \mathbf{j}_{a2} \mathbf{j}_{b1} \right]$$

mit  $\mathbf{j}_{a1}$  : Elektron 1 an Atom  $a$  usw.

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung erfolgt durch Störungsrechnung. Für ein zweiatomiges Molekül (z.B.  $\text{H}_2$ ) erhält man Lösungen der Form

$$U \cong 2U_0 + C \mp A$$

$U_0$  : Energie des ungestörten Atoms

$C$  : Coulomb-Integral, beschreibt die elektrostatische WW

$A$  : Austausch-Integral

Das Vorzeichen von  $A$  bewirkt eine Aufspaltung der Energiewerte in bindende ( $-$ ) und nicht bindende ( $+$ ) Zustände. Bindende Zustände haben stets antisymmetrische Wellenfunktionen; sie können beim Molekül  $\text{H}_2$  mit zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt werden.

### 2.2.3 Van-der-Waals-Bindung

Bindungen zwischen Atomen bzw. Molekülen mit abgeschlossenen Elektronenschalen führen z.B. zu Edeltgaskristallen oder Molekülkristallen. Hierbei sind die einzelnen Kristallbausteine elektrisch neutral und kugelsymmetrisch. Entscheidend für die Bindung ist nun, dass die elektrische Neutralität nur im zeitlichen Mittel gilt. Tatsächlich hat man es aufgrund der Elektronenbewegung mit zeitlich fluktuierenden Dipolen zu tun. Diese fluktuierenden Dipole verschiedener Atome bzw. Moleküle sind über die Coulomb-Wechselwirkung korreliert, d.h. sie bilden gemeinsame Schwingungszustände aus.

Das Potential  $U^W$  der Van-der-Waals-Bindung lässt sich durch quantenmechanische Störungsrechnung 2. Ordnung bestimmen für ein System aus vier gekoppelten Oszillatoren:

$$U^W = \tilde{c} \frac{\bar{a}^2 U_I}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6} = -c \left( \frac{r}{r_0} \right)^6$$

- $\bar{a}$  : Polarisierbarkeit des Atoms / Moleküls
- $U_I$  : Ionisierungsenergie des Atoms / Moleküls
- $\tilde{c}$  : dimensionslose Konstante ( $\tilde{c} \gg 1$ )
- $c, r$  : empirische Konstanten

Eine einfache Betrachtung von fluktuierenden Dipolmomenten  $\mathbf{m}$  der Atome bzw. Moleküle führt bereits auf die  $r^{-6}$ -Abhängigkeit und die Größenordnung von  $DU$ . Das Molekül 1 habe zu einem Zeitpunkt das Dipolmoment  $\mathbf{m}_1$ . Am Ort des Moleküls 2 wird das Feld

$$|E| \approx \frac{m_1}{4\pi \epsilon_0 r^3}$$

erzeugt, welches über die Polarisierbarkeit  $\bar{a}_1 = \bar{a}_2 = \bar{a}$  ein Dipolmoment  $\mathbf{m}_2$  induziert

$$\mathbf{m}_2 = \bar{a} |E| \approx \frac{m_1 \bar{a}}{4\pi \epsilon_0 r^3}$$

Für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung gilt dann

$$U^{Dipol} \approx -\frac{m_1 m_2}{r^3} = -\frac{\bar{a} m_1^2}{4\pi \epsilon_0 r^6}$$

Für den abstoßenden Term  $U^A$  bei der Van-der-Waals-Bindung findet man empirisch:

$$U^A = c \left( \frac{r}{r_0} \right)^{12}$$

Das gesamte Wechselwirkungspotential bezeichnet man als Lennard-Jones-Potential:

$$U^{LJ} = c \cdot \left( \left( \frac{r}{r_0} \right)^{12} - \left( \frac{r}{r_0} \right)^6 \right)$$

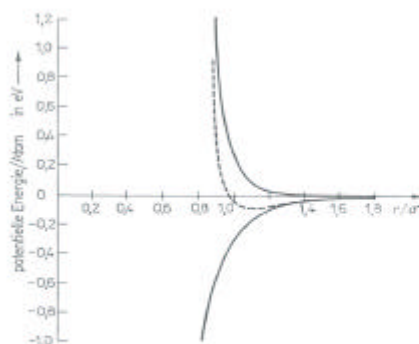


Abb. 2.11  
 Verlauf der potentiellen Energie von Edelgaskristallen als Funktionen von  $r/\sigma$ , berechnet für Argon mit  $\gamma = 1,043 \cdot 10^{-2}$  eV. Der Gleichgewichtsabstand beträgt  $r_0 = 1,122 \sigma$ .

### 2.2.4 Metallische Bindung

Kennzeichnend für Metalle sind die quasifreien Elektronen, die dem Kristall als Ganzes zugeordnet sind. Pro Atom gibt es typischerweise ein bis zwei Elektronen. In diesem Elektronensee oder -gas sind die Ionenrümpfe ortsfest eingebettet.

Die Coulomb-Wechselwirkung steigt mit abnehmendem Abstand der Ionenrümpfe. Daher kristallisieren Metalle meist in dichten Packungen und haben hohe Koordinationszahlen.

Typische Bindungsenergien liegen bei 1 eV und sind damit geringer als für ionische oder kovalente Kristalle. Bei den Übergangsmetallen mit teilweise gefüllten *d*-Schalen kommen noch zusätzliche kovalente Bindungsanteile hinzu. Hier werden z.B. für Wolfram sehr hohe Bindungsenergien von 8.9 eV erreicht.

### 2.2.5 Wasserstoffbrücken

Ein Wasserstoffatom kann von zwei Atomen mit starken Kräften angezogen werden. Die Bindungsenergie einer solchen Wasserstoffbrücke liegt bei 0.1–0.2 eV. Das Wasserstoffatom verliert hierbei vollständig sein Elektron. Aufgrund der geringen Größe von  $H^+$  sind nur zwei Nachbaratome möglich, die durch das  $H^+$ -Ion in Form einer Brücke verbunden werden.

Bekanntestes Beispiel ist Eis. Hierbei werden  $H_2O$ -Moleküle in Tetraederform angeordnet: Jedes Sauerstoffatom ist über Wasserstoffbrücken mit vier weiteren Sauerstoffatomen verbunden.

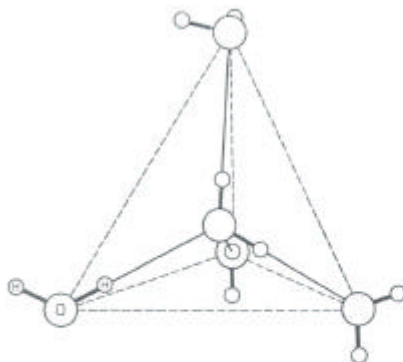


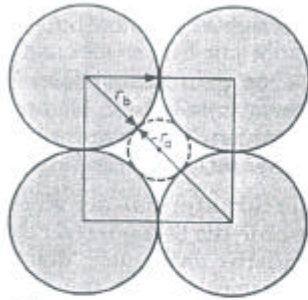
Abb. 2.12  
Tetraedrische Anordnung von Wassermolekülen im Eis.  
Die Bindungen zwischen Wasserstoffatomen und Sauerstoffatomen eines Moleküls sind als starke ausgezogene Linien gezeichnet, die Wasserstoffbrücken von H-Atomen zu den O-Atomen der Nachbarmoleküle als schwache ausgezogene Linien (nach SCHWABE, K.: Physikalische Chemie, Band 1. – Berlin: Akademie-Verlag 1973).

### 2.2.6 Atomradien

Abstände zwischen Kristallatomen können durch Röntgenbeugung mit einer relativen Genauigkeit von  $10^{-5}$  bestimmt werden. Auch wenn die Ladungsverteilung keine starre Kugelschale darstellt, so ist doch die Ableitung von Ionenradien aus den Gitterkonstanten hilfreich. Hierbei ist es notwendig, je nach Bindungstyp selbstkonsistente Radien anzugeben, d.h. verschiedene Radien etwa für Ionen- oder kovalente Bindungen. Eine weitere notwendige Unterteilung erfolgt nach der Koordinationszahl der jeweiligen Kristallstrukturen.

Beispiel: NaCl:  $r_{Na} = 0.98 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cl} = 1.81 \text{ \AA}$   
 $r_{Na} + r_{Cl} = 2.79 \text{ \AA}$ , gemessene Gitterkonstante  $r_0 = 2.82 \text{ \AA}$

Aus den Größen der Ionenradien lässt sich mit guter Übereinstimmung die Kristallstruktur vorhersagen. Ausgangspunkt ist die Forderung, dass sich die jeweils größeren Ionen noch lückenlos berühren können. Der NaCl-Struktur entspricht einer Schnittebene eine 4er-Umgebung (d.h. Koordinationszahl 6 im Raum):



c)  
 Abb. 2.4

Zur Herleitung der kritischen Ionenradienverhältnisse für bestimmte Koordinationszahlen

- a) Die sich berührenden Anionen bilden ein Quadrat der Kantenlänge  $2r_b$  mit einer Diagonale  $2(r_a + r_b)$ , wobei  $r_a$  den Radius des im Zentrum liegenden Kations bedeutet.

Als Ergebnis für lückenloses Berühren erhält man

$$\frac{r_b}{r_a + r_b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 0.707$$

Zum Vergleich:

$$\frac{r_{Cl}}{r_{Cl} + r_{Na}} = \frac{1.81}{2.79} = 0.65$$

Für die verschiedenen Koordinationszahlen gilt

$$2: \quad \frac{\sqrt{3}}{2} \leq \frac{r_b}{r_a + r_b} \leq 1$$

$$3: \quad \sqrt{\frac{2}{3}} \leq \frac{r_b}{r_a + r_b} \leq \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$4: \quad \sqrt{\frac{1}{2}} \leq \frac{r_b}{r_a + r_b} \leq \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$6: \quad \sqrt{\frac{1}{3}} \leq \frac{r_b}{r_a + r_b} \leq \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$8: \quad \frac{r_b}{r_a + r_b} \leq \sqrt{\frac{1}{3}}$$

Beispiel CsCl:  $r_{Cl} = 1.81 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cs} = 1.67 \text{ \AA}$

$$\frac{r_{Cl}}{r_{Cl} + r_{Cs}} = \frac{1.81}{3.48} = 0.52 \leq \frac{1}{\sqrt{3}}$$

CsCl kristallisiert also in der kubisch primitiven Struktur mit Koordinationszahl 8.

## 2.3 Reale Kristalle und Fehlernungen

Reale Kristalle enthalten immer auch Fehlernungen, d.h. Abweichungen von der strengen Periodizität in der Anordnung der Gitterbausteine.

Fehlernungen unterscheidet man nach ihrer Dimension. Übliche Punktdefekte sind unbesetzte Gitterplätze (Leerstellen), überschüssige Atome auf nicht regulären Gitterplätzen sowie Fremdatome. Linienhafte Kristallfehler sind z.B. Stufen- oder Schraubenversetzungen. Die Kristalloberfläche selbst sowie die Kleinwinkelkorn Grenzen bilden flächenhafte Kristallfehler.

Mit dem Begriff Störstellen werden ganz allgemein Punktdefekte bezeichnet. Solche Störstellen beeinflussen die Kristalleigenschaften ganz wesentlich. Vielfach sind Eigenschaften wie optische Absorption, Leitfähigkeit, mechanische und plastische Eigenschaften nur von Dotierungen mit Fremdatomen abhängig. Man unterscheidet hierbei zwischen intrinsischen Störstellen, bei denen Gitteratome Punktdefekte bilden, und extrinsischen Störstellen, die durch Fremdatome verursacht werden.

### 2.3.1 Leerstellen

Der einfachste Kristallfehler ist eine Gitterleerstelle, bei dem ein Gitterplatz unbesetzt bleibt. Ein solcher Kristallfehler wird als Schottky-Defekt bezeichnet.

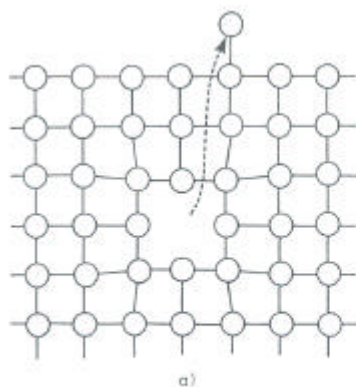


Abb. 4.1a  
Entstehung eines Punktdefektes vom Schottky-Typ.

Ein Schottky-Defekt entsteht, indem ein Atom mit der Aktivierungsenergie  $e_v$  von einem regulären Gitterplatz an die Oberfläche des Kristalls transportiert wird. Durch eine leichte Verschiebung der Nachbaratome um die Leerstelle wird Energie frei, so dass  $e_v$  stets geringer als die Bindungsenergie  $E_{bind}$  des Atoms ist.

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind immer Leerstellen vorhanden, da mit der entstehenden Unordnung eine Zunahme der Entropie verbunden ist. Sei  $n$  die Anzahl der Leerstellen und  $N$  die Anzahl der zur Verfügung stehenden Gitterplätze, dann ist die Wahrscheinlichkeit  $W_s$ , einen Makrozustand mit  $n$  gleichwertigen Leerstellen zu erzeugen

$$W_s = \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

und die zugehörige Entropiezunahme  $\Delta S$

$$\Delta S = k_B \ln W_s$$

$k_B$  : Boltzmann-Konstante

Mit der Bildung von Leerstellen ändert sich die Freie Energie  $F$  des Kristalls um

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta U - T \Delta S \\ &= n e_v - k_B T \ln W_s \end{aligned}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht muss die Freie Energie  $F$  und damit auch ihre Änderung  $\Delta F$  ein Minimum annehmen:

$$\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial n} \right)_T = e_v - k_B T \ln \left( \frac{N-n}{n} \right) = 0$$

Hierbei wurde die Stirlingsche Näherungsformel  $\ln x! = x \ln x - x$  benutzt, da in diesem Fall  $x \gg 1$  gilt. Man erhält so

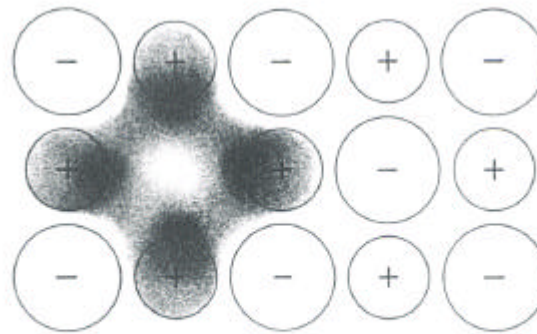
$$\ln \left( \frac{N-n}{n} \right) = \frac{e_v}{k_B T}$$

und mit der Abschätzung  $n \ll N$  weiter

$$\frac{n}{N} = \exp(-e_v / k_B T)$$

In den meisten Metallen erhält man mit  $e_v \approx 1$  eV und bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes ( $T \approx 1000$  K) Leerstellenkonzentrationen von  $10^{-3} - 10^{-4}$ . Für andere Metalle wie Wolfram mit  $e_v \approx 3.7$  eV sinkt  $n$  dagegen auf Werte von  $10^{-10}$ . Bei Raumtemperatur ist die Konzentration entsprechend geringer; hohe Konzentrationen erzielt man hier durch rasches Abkühlen (Abschrecken) der Kristalle.

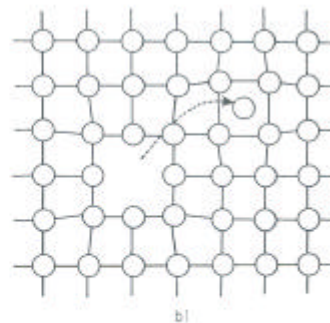
Eng verbunden mit Schottky-Defekten sind die sogenannten Farbzentren (meist  $F$ -Zentren). Hier ist in der Lücke eines negativen Ions ein Elektron eingefangen. Durch Dipolübergänge wird so insbesondere in Alkalihalogenid-Kristallen sichtbares Licht absorbiert. Solche eingefärbte Alkalihalogeniden lassen sich z.B. durch Röntgenbestrahlung oder durch Einbringen von überschüssigen Metallionen herstellen. So wird ein im Kaliumdampf erhitzter KCl-Kristall orange-rot: K-Ionen bauen sich im Kristall ein und erhöhen die Anzahl negativer Ionenleerstellen. Das Valenzelektron des K-Atoms wird in diesen Leerstellen eingefangen (Potentialtopf-Modell) und absorbiert Licht bei ca. 590 nm Wellenlänge.



**Bild 8** Ein *F*-Zentrum besteht aus einer Anionlücke und einem an die Leerstelle gebundenen überschüssigen Elektron. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Überschusselektrons ist groß in der Nähe der positiven Metallionen, die an die Leerstelle angrenzen.

### 2.3.2 Zwischengitterplätze

Wandert ein Atom von einem Gitterplatz in eine Lücke im Gitter, so entsteht ein Frenkel-Defekt.



**Abb. 4.1b**  
Entstehung eines Punktdefektes vom Frenkel-Typ.

Für die rein thermische Bildung solcher Punktdefekte erhält man in analoger Weise für die Wahrscheinlichkeit  $W_F$

$$W_F = \frac{N!}{(N-n)! n!} \frac{N_Z!}{(N_Z-n)! n!}$$

Hier ist  $N_Z$  die Anzahl der verfügbaren Zwischengitterplätze. Der zweite Term beschreibt also die Anzahl der Möglichkeiten, die herausgelösten  $n$  Atome auf  $N_Z$  Plätzen zu verteilen.

Ist  $e_v'$  der Energieaufwand für die Erzeugung von Lücke und Zwischengitterplatz, so erhält man

$$n = \sqrt{N N_Z} \exp(-e_v' / 2k_B T)$$

Hierbei wurde wieder  $n \ll N, N_Z$  benutzt.



Frenkel-Defekte sind besonders zahlreich in Kristallen mit vergleichsweise offener Struktur. Beispiele sind raumzentrierte Plätze in kubisch-flächenzentrierten Strukturen oder flächenzentrierte Plätze in kubisch-raumzentrierten Strukturen. In Metallen mit ihrer dichten Packung findet man dagegen kaum Frenkel-Defekte. Man kann sie aber durch Beschuss mit energiereichen Teilchen gezielt erzeugen.

### 2.3.3 Dotierungen / Fremdatome

Fremdatome oder Dotierungen können sowohl reguläre Gitterplätze als auch Zwischengitterplätze besetzen. Der Einbau auf Gitterplätzen ist umso wahrscheinlicher, je ähnlicher das Fremdatom dem regulären Gitteratom hinsichtlich Größe und Ladung ist. Zwischengitterplätze werden besonders von Atomen mit kleinem Radius besetzt.

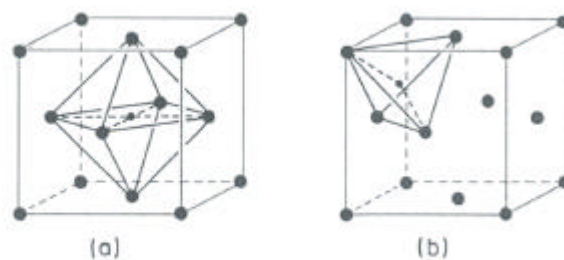


Fig. 1.36 Fremdatom auf einem Oktaederplatz (a) und Tetraederplatz (b) in einem fcc Gitter

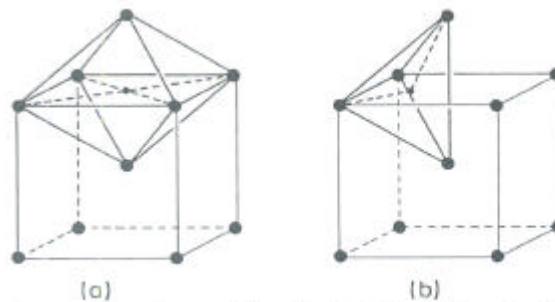


Fig. 1.37 Fremdatom auf Oktaederplatz (a) und Tetraederplatz (b) in einem bcc Gitter

### 2.3.4 Stufen- und Schraubenversetzungen

Es gibt zwei grundsätzliche Arten von eindimensionalen Defekten: Stufenversetzungen und Schraubenversetzungen.

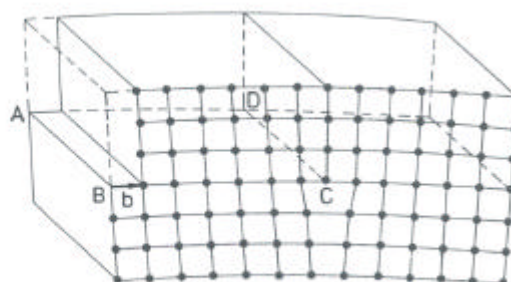


Fig. 1.39 Stufenversetzung. Der Burgers-Vektor  $\vec{b}$  steht senkrecht auf der Versetzungslinie CD.

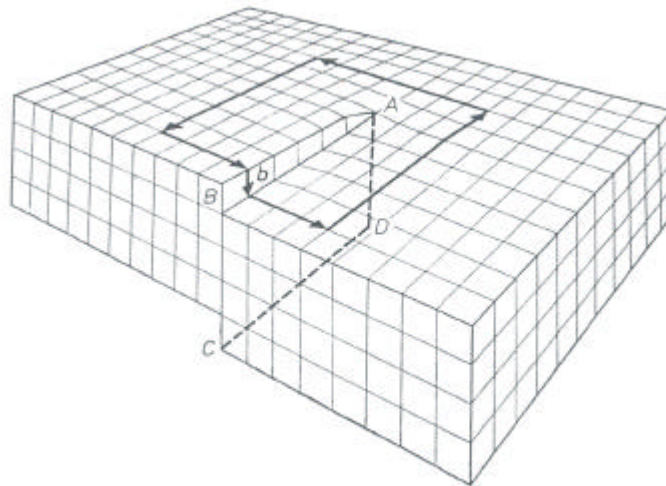


Abb. 4.13  
Schematische Darstellung einer Schraubenversetzung.

Komplexere Arten von Versetzungen können als Kombination dieser beiden Grundtypen dargestellt werden.

Eine thermodynamische Betrachtung liefert als Resultat, dass ein Kristall im Minimum der Freien Energie keine Versetzungen enthält. Tatsächlich sind jedoch stets Versetzungen vorhanden, die z.B. bei der Kristallzüchtung an der Schmelzgrenzfläche entstehen. Diese Versetzungen können nur zum Teil an die Oberfläche diffundieren und behindern sich in ihrer Bewegung gegenseitig. Die plastischen Eigenschaften von Kristallen werden wesentlich durch die Wanderung von Versetzungen bestimmt.

### 2.3.5 Kleinwinkelkorngrenzen

Eine Aneinanderreihung von Stufenversetzungen bildet den bekanntesten zweidimensionalen Kristalldefekt, die Kleinwinkelkorngrenze. Sie wird charakterisiert durch den Öffnungswinkel  $\theta$  benachbarter geordneter Kristallbereiche.

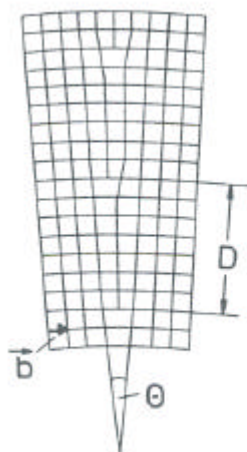


Fig. 1.48  
Kleinwinkelkorngrenze

## 2.4 Kristallzüchtung

Einkristalle sind für die Festkörperforschung und für viele Anwendungen unentbehrlich. Fortschritte bei der Untersuchung von verunreinigten bzw. dotierten Proben sowie polykristallinen Materialien lassen sich oft nur durch vorherige Herstellung extrem sauberer Einkristalle erzielen. Anhand der möglichen Phasenumwandlungen bei der Herstellung lässt sich eine grobe Einteilung verschiedener Kristallzuchtverfahren machen

### 2.4.1 Lösungszüchtung

Ein Impfkristall hängt in einer gesättigten Lösung des abzuscheidenden Stoffes. Bei Abkühlung bzw. bei Verdunsten des Lösungsmittels wird die Löslichkeitsgrenze unterschritten; als Folge wächst am Impfkristall Material einkristallin auf.

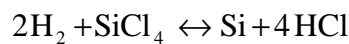
Hauptanwendung: Salze, organische Stoffe

Nachteil: Einschluss von Lösungsmitteln, unerwünschte Keimbildung

### 2.4.2 Züchtung aus der Gasphase

Material wird bei der Temperatur  $T_1$  verdampft und kondensiert bei  $T_2 < T_1$  an einem anderen Ort. Man unterscheidet zwischen geschlossenen Systemen und offenen Systemen, bei denen zusätzlich ein inertes Trägergas eingesetzt werden kann. Weiterhin können als Trägergas auch reaktive Komponenten wie z.B.  $H_2$  oder  $J_2$  eingesetzt werden (chemische Transportreaktion).

Beispiel: Epitaktische Abscheidung von Si



Bei  $T > 1000$  °C verläuft die Reaktion nach rechts. Dieser Prozess hat große Bedeutung für die Mikroelektronik, bei der dünne Si-Schichten auf einem Si-Substrat abgeschieden werden.

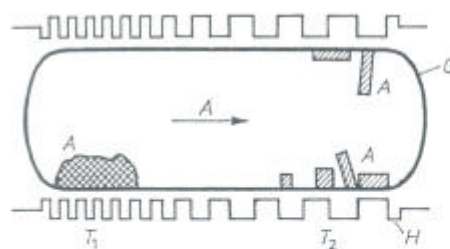


Abb. 2.43

Kristallzüchtung aus der Gasphase, geschlossenes System. In einem Quarzgefäß G befindet sich links polykristallines Ausgangsmaterial A. Durch Aufheizung auf die Temperatur  $T_1$  verdampft A und kondensiert bei  $T_2$  rechts einkristallin. Dabei ist  $T_2 < T_1$ , H – Heizung.

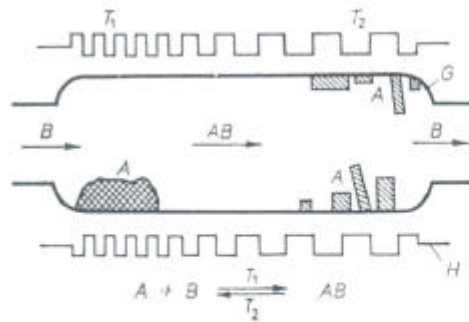


Abb. 2.44

Kristallzüchtung aus der Gasphase, offenes System. Gasförmige Komponenten B strömen über polykristallines Ausgangsmaterial A der Temperatur  $T_1$ . Die hierbei entstehenden Reaktionsprodukte zersetzen sich bei der Temperatur  $T_2$ . A scheidet sich einkristallin ab, B verläßt das Gefäß G.

### 2.4.3 Züchtung aus der Schmelze

Die Züchtung aus der Schmelze ist das wichtigste Verfahren für Wissenschaft und industrielle Anwendung. Es nutzt die direkte Umwandlung vom flüssigen in den festen Aggregatzustand. Ein Impfkristall taucht in die Schmelze; an der fest-flüssigen Phasenfront wächst dann der Kristall auf. Man unterscheidet verschiedene Verfahren, z.B.:

#### Nacken-Kyropoulos-Verfahren:

Der Impfkristall taucht vollständig in die Schmelze, beides kühlt langsam ab. Nachteil: große Verspannungen

#### Bridgeman-Stockbarger-Verfahren:

Der Impfkristall befindet sich am unteren Ende einer mit Schmelze gefüllten Ampulle, welche langsam von unten nach oben abgekühlt wird. Der Vorteil gegenüber dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren ist die gleichmäßigere Wachstumsfront.

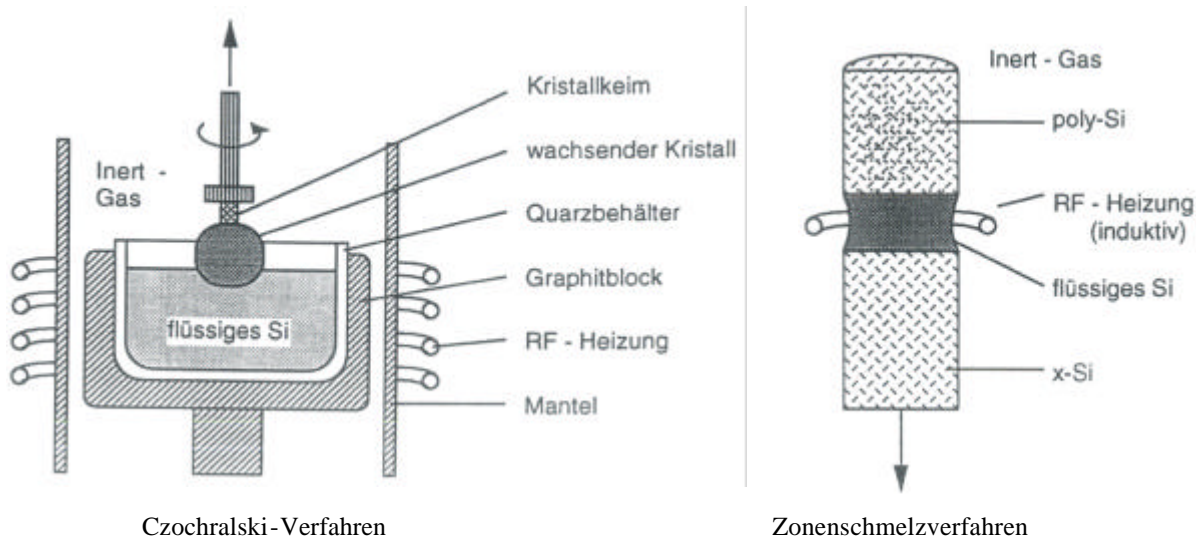
#### Czochralski-Verfahren:

Der Impfkristall wird unter Rotation von oben auf die Schmelzoberfläche abgesenkt. Es besteht ein kleiner Temperaturgradient an der Wachstumsfront. Der Impfkristall wird langsam (0.1-100 mm/h) aus der Schmelze herausgezogen. Die Rotation bewirkt eine gleichmäßige Temperaturverteilung und Durchmischung der Schmelze. Standardverfahren z.B. für Si, Ge und  $\text{LiNbO}_3$ .

Beispiel: Si-Einkristalle

Durchmesser bis 30 cm, Länge größer 1 m,  $T = 1415 \text{ °C}$

Gewicht über 200 kg



### Zonenschmelzverfahren:

Herstellung von Einkristallen aus polykristallinem Ausgangsmaterial. Ein Einkristall (z.B. Si) wird mit einem polykristallinen Zylinder verschmolzen. Durch ringförmiges Heizen der Verbindungszone und langsames Fortbewegen der Zone über den polykristallinen Bereich entstehen Einkristalle. Weiter ist ein Reinigungseffekt möglich, indem Verunreinigungen mit der flüssigen Zone nach oben verschoben werden.

Der Durchmesser der Kristalle wird durch die erforderliche Oberflächenspannung auf ca. 10 cm (Si) begrenzt. Der Hauptvorteil des Verfahrens ist die Möglichkeit, durch nachträgliche Behandlung extrem saubere Kristalle herzustellen.

### **2.4.4 Weitere Verfahren**

#### Höchstdrucksynthese:

Umwandlung der Kristallstrukturen bei Änderung von Druck und/oder Temperatur.

Beispiel: Synthetischer Diamant

Umwandlung von Graphit in Diamant bei  $p > 10^{10}$  Pa und  $T \approx 2500$  °C

#### Hydrothermalsynthese:

Mischung aus Lösungs- und Gasphasenzüchtung. Lösungsmittel ist Wasser im überkritischen Zustand oberhalb des kritischen Punktes im Phasendiagramm. Dies bewirkt eine große Löslichkeit ansonsten kaum löslicher Stoffe. Anwendung z.B. zur Herstellung von Quarzkristallen.