

# 2

## Kristallstrukturen

Kristallstrukturen kennzeichnen einen Festkörper. Ein Kristall ist nur dann stabil, wenn seine Gesamtenergie kleiner als die Gesamtenergie der freien Atome oder Moleküle ist, aus denen er aufgebaut ist. Die Atome in einem Festkörper können unterschiedlich vernetzt sein, wobei zwischen amorphen und kristallinen Strukturen unterschieden wird.

### 2.1 Amorphe Festkörper

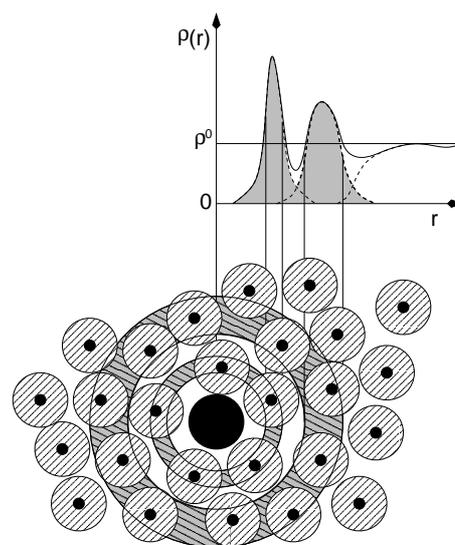
In amorphen Strukturen existiert keine langreichweitige Ordnung. Die Atome sind regellos angeordnet. Dennoch kann man von einer kurzreichweitigen Nahordnung sprechen. Aufgrund der Bindungskräfte sind die Atome nicht beliebig weit voneinander entfernt, sondern stoßen aneinander. Da es keine ausgezeichneten Bindungsrichtungen gibt, stoßen die Atome in regelloser Struktur aneinander. Es kommt auch nicht zu Strukturbildungen, da die Atome in diesen Lagen eingefroren sind und ihre Position nur unter Energieaufwand ändern können. Betrachtet man ein bestimmtes Atom, so findet man in einem Abstand von einem Atomdurchmesser eine größere Häufigkeit von Atomen. Dichter am betrachteten Atom können die anderen Atome nicht liegen, weil die Atome nicht den gleichen Platz einnehmen können. Der nächste Ring von Atomen liegt wieder weiter außen, wobei die Lage der Atome durch den inneren Ring begrenzt werden. Damit kommt es zu einer Häufigkeitsverteilung der Atome, wie sie rechts angegeben ist. In gewissen Abstandsbereichen zu einem Atom in einem amorphen Festkörper ist die Wahrscheinlichkeit erhöht, ein Atom anzutreffen.

Der amorphe Zustand geht aufgrund von thermischen Fluktuationen nach genügend langer Zeit (Größenordnung  $10^3$  a) in eine kristalline Struktur über.

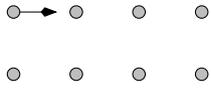
### 2.2 Symmetrien

Die Definition von Kristallstrukturen erfordert Kenntnisse über Symmetrien. Es gibt eine Reihe von Symmetrieoperationen, die die Beschreibung von Kristallstrukturen erleichtern:

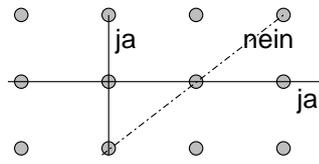
- Translationssymmetrie
- Spiegelsymmetrie
- Inversionssymmetrie
- Drehsymmetrie



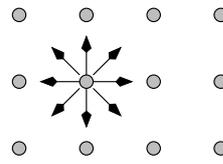
Translationssymmetrie



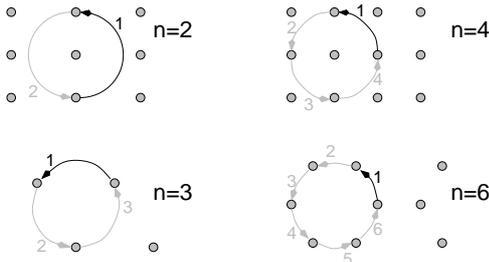
Spiegelsymmetrie



Inversionsymmetrie



Rotationssymmetrie

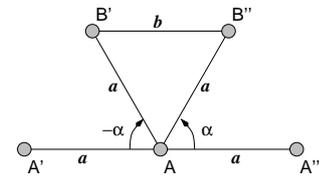


Alle gezeigten Symmetrieeoperationen führen das Gitter in sich selber über. Durch eine Translation des Gitters in Richtung eines Gittervektors sehen ursprüngliches und verschobenes Gitter gleich aus. Das Selbe gilt für die Spiegelung an einer Achse. An einem Inversionszentrum können alle Gitterpunkte gespiegelt werden, wobei genau gegenüber des gespiegelten Punktes ein Gitterpunkt zu finden ist. Jedes Gitter kann einmal um  $360^\circ$  gedreht werden und es geht in sich über. Es gibt aber auch Gitter, die nach Drehungen um  $60^\circ$  ( $n=6$ ),  $90^\circ$  ( $n=4$ ),  $120^\circ$  ( $n=3$ ) und  $180^\circ$  ( $n=2$ ) in sich übergehen, wie es oben gezeigt ist.

Einschub Zähligkeit der Drehsymmetrie

Da ein Gitter immer eine Translation besitzt muß jede weitere Symmetrieeoperation damit verträglich sein.

Der Punkt A sei ein Symmetrieelement, z.B. eine Achse senkrecht zum Papier und senkrecht zur Translation mit dem Betrag  $a$ . Zusätzlich soll die Translationsstrecke  $AA''$  unter dem Winkel  $\pm\alpha$  wiederholt werden und somit entlang  $AB''$  (bzw.  $AA' \rightarrow BB'$ ) verlaufen. Die vier Strecken  $AA'$ ,  $AA''$ ,  $AB'$  und  $AB''$  haben die gleiche Länge  $a$ . Auch  $B'B''$  liegt parallel zu  $AA''$  und ist mit ihr translatorisch gleichwertig, daher muß die Länge  $b$  mit der von  $a$  verträglich sein.



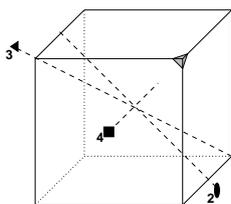
$$b = pa \quad p \text{ ganzzahlig}$$

Aus der Symmetrie der Abbildung folgt:

$$\frac{b}{2} = a \cos \alpha \cos \alpha = \frac{b}{2a} = \frac{pa}{2a} = \frac{p}{2}$$

Der cosinus kann nur halbzahlige Werte annehmen  $0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1$  und damit liegen die Winkel fest:

Winkel $\alpha$	$360^\circ$	$180^\circ$	$120^\circ$	$90^\circ$	$60^\circ$
Zähligkeit	1	2	3	4	6



An einem Würfel findet man für schiefwinklige Achsen eine einzählige Drehsymmetrie. Für ausgezeichnete Symmetriechsen findet man auch höher zählige Symmetrien. Eine Drehachse senkrecht auf einer Kante ist zweizählig, die Raumdiagonale dreizählig und eine Achse senkrecht auf einer der Flächen des Würfels hat eine vierzählige Drehsymmetrie. Entsprechend ihrer Wertigkeit werden Drehachsen mit Linien (2-zählig), Dreiecken (3-zählig), Quadraten (4-zählig) und Sechsecken (6-zählig) gekennzeichnet.

## 2.3 2-dim Gitterstrukturen

Definition: Kristallstruktur := Gitter + Basis

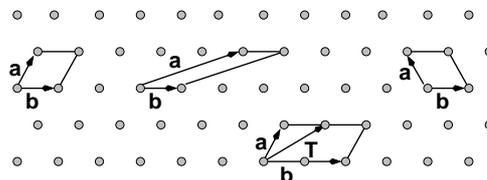
Ein Gitter ist durch 2 (3) Translationsvektoren definiert:  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ . Von jedem Punkt aus sieht die Anordnung gleich aus, wenn man das Gitter um Längen dieser Gittervektoren verschiebt.

$$\vec{r}' = \vec{r} + \underbrace{u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3}_{\text{Gittertranslation}} \quad u_i = \text{ganze Zahl}$$

Die Basis kann aus einem einzelnen Atom, oder einer Gruppe von Atomen bestehen, wobei jedem Gitterpunkt die gleiche Basis zugeordnet wird.

### 2.3.1 Die primitive Zelle

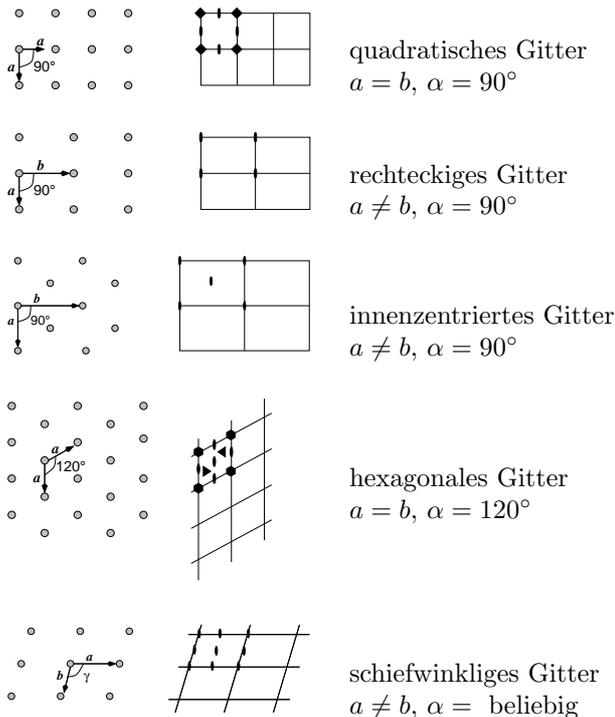
Die primitive Zelle ist die Zelle mit dem minimalen Volumen die durch Gitterpunkte beschrieben werden kann. Es sind verschiedene Darstellungen möglich. In der Praxis werden jedoch diejenigen primitiven Zellen verwendet, die die höchste Symmetrie aufweisen. Die drei oberen primitiven Zellen sind prinzipiell



möglich. Sie beinhalten die gleiche Fläche. Die untere Zelle ist keine primitive Zelle; der angezeigte Translationsvektor T ist keine ganzzahlige Kombination von a und b.

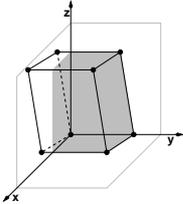
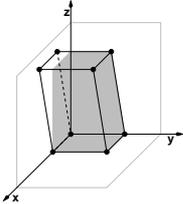
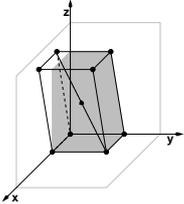
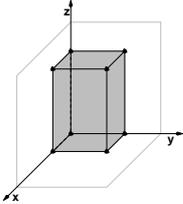
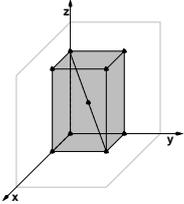
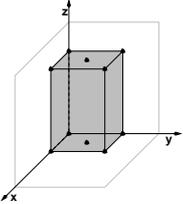
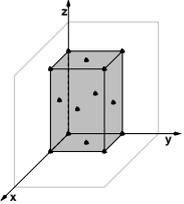
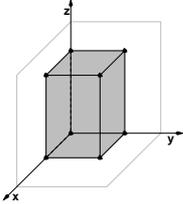
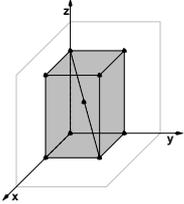
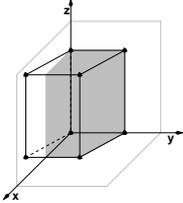
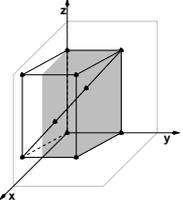
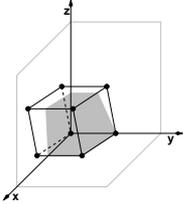
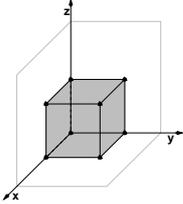
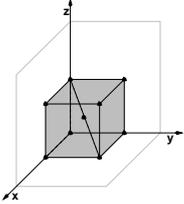
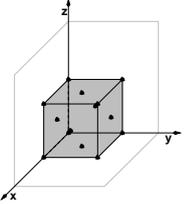
### 2.3.2 Die fünf 2-dim Gitterstrukturen

Da man immer die Kombination von Gitter und Basis angibt, deren Kristallstruktur die höchste Symmetrie aufweist, ist die Anzahl der möglichen Gitter begrenzt. Im Zweidimensionalen gibt es fünf Gitterstrukturen (Elementarmaschen).



## 2.4 3-dim Gitterstrukturen

### 2.4.1 Die 14 Bravais Gitter

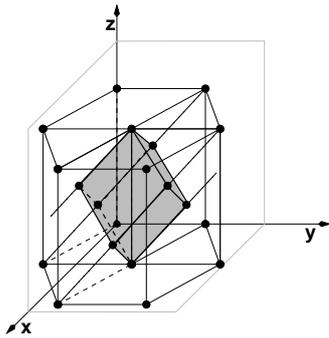
P primitiv	I innenzentriert	C basisflächen- zentriert	F flächenzentriert	R rhomboedrisch zentriert	Typ
					Trigonal
					Monoklin
					Orthorhombisch
					Tetragonal
					Hexagonal
					Rhomboedrisch
					Kubisch

siehe Text!

Unterteilung des hexagonalen Gitters führt zu rhomboedrischen Gitter

Im Dreidimensionalen gibt es 14 Gitter Typen, auf die sämtliche Strukturen (es gibt 230 Raumgruppen) zurückgeführt werden können. Diese sind in sieben Kristallklassen unterteilt. Hinzu kommen mögliche Zentrierungen, wie sie auf der vorherigen Seite angegeben sind.

Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Orthorombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$
Rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$



#### Anmerkung

In der vorstehenden Tabelle sind 15(!) Strukturen angegeben. In älteren Kristallographie Büchern ist keine rhomboedrische (oder trigonale) Kristallklasse zu finden. Dies wird dort als rhomboedrisch zentriertes hexagonales Gitter bezeichnet. Anschaulich wird lieber eine primitive Zelle verwendet, um ein Gitter zu beschreiben. In der Anwendung wird jedoch das rhomboedrische Gitter als Untergitter des hexagonalen Gitters verwendet. Drei rhomboedrische Elementarzellen aufeinandergestapelt ergeben ein rhomboedrisch zentriertes hexagonales Gitter. Es ist nämlich oft einfacher ein System anhand des hexagonalen Systems zu beschreiben indem man die rhomboedrische Zentrierung einführt, als die Beschreibung anhand der Symmetrie des rhomboedrischen Systems durchzuführen.

### 2.4.2 Indizierungen

Achsen in Kristallen werden anschaulich anhand ihrer Orientierung im Raum bezeichnet. Bei Ebenen hingegen ist nur eine Orientierung fest gegeben, nämlich die Senkrechte zu der Ebene. Um nun zu unterscheiden, ob es sich bei einer Orientierungsangabe um Achsen, oder Ebenen handelt, werden unterschiedliche Klammersymbole verwendet. Für Achsen/Richtungen werden eckige Klammern verwendet.  $[\ ]$  für eine konkrete Richtung und  $\langle \rangle$  für kristallographisch äquivalente Richtungen. Für Ebenen wird  $()$  und  $\{ \}$  (krist. äquiv.) verwendet. Zum Beispiel umfaßt die Ebenenfamilie  $\{111\}$  die Ebenen  $(111)$ ,  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$  und  $(11\bar{1})$ , sowie weiterhin die entsprechenden vorzeichenverkehrten Ebenen. Analog umfaßt die Richtungsfamilie  $\langle 111 \rangle$  die Richtungen  $[111]$  u.s.w.. Im Fall kubischer Symmetrie bezeichnet eine Ebene hkl 48 verschiedene Ebenen. Bei geringerer Symmetrie geht diese Vielfalt allerdings verloren.

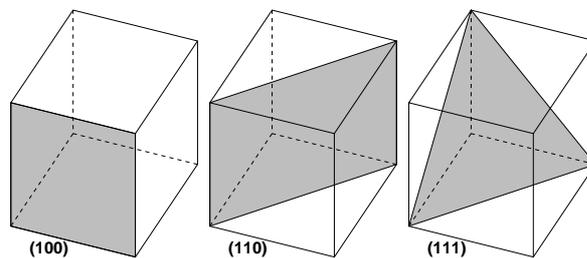


Abbildung 2.1: Miller-Indizes und räumliche Lage einiger Netzebenen in kubischen Kristallen

### 2.4.3 Kristallstruktur der Metalle

In diesem Abschnitt werden die für metallische Werkstoffe wichtigsten Gitter im Detail vorgestellt. Tabelle 2.1 zeigt die Kristallstrukturen der Elemente.

IA																				VIII									
1 H hcp																				2 He hcp									
3 Li bcc		4 Be hcp																		5 B rhom.	6 C diam.	7 N kub.	8 O	9 F	10 Ne fcc				
11 Na bcc		12 Mg hcp																		13 Al fcc	14 Si diam.	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar fcc				
19 K bcc	20 Ca fcc	21 Sc hcp	22 Ti hcp	23 V bcc	24 Cr bcc	25 Mn kub.	26 Fe bcc	27 Co hcp	28 Ni fcc	29 Cu fcc	30 Zn hcp	31 Ga	32 Ge diam.	33 As rhom.	34 Se hex.	35 Br	36 Kr fcc												
37 Rb bcc	38 Sr fcc	39 Y hcp	40 Zr hcp	41 Nb bcc	42 Mo bcc	43 Tc hcp	44 Ru hcp	45 Rh fcc	46 Pd fcc	47 Ag fcc	48 Cd hcp	49 In tetr.	50 Sn diam.	51 Sb rhom.	52 Te hex.	53 I	54 Xe fcc												
55 Cs bcc	56 Ba bcc	57 La hex.	72 Hf hcp	73 Ta bcc	74 W bcc	75 Re hcp	76 Os hcp	77 Ir fcc	78 Pt fcc	79 Au fcc	80 Hg rhom.	81 Tl hcp	82 Pb fcc	83 Bi rhom.	84 Po sc	85 At	86 Rn												
87 Fr	88 Ra	89 Ac																											

Tabelle 2.1: Kristallstrukturen der Elemente. Die angeführte Werte gelten für die gewöhnlichsten Formen bei Zimmertemperatur.

**ZUM NACHDENKEN:**

- Wieviele Elemente kristallisieren in den Kristallstrukturen sc, bcc, fcc, hdp und wieviele in Anderen?

Aus der Tabelle ist sofort ersichtlich, daß die Metalle fast ausnamslos in einer kubischen, oder hexagonal dicht gepackten Struktur kristallisieren. Diese Strukturen werden im nun Folgenden näher behandelt.

**Das kubische Gitter**

Unter den Metallen kommt das kubische Gitter am häufigsten vor. Wie bereits erwähnt, werden drei Gitter unterschieden, nämlich das einfach kubische Gitter (sc), das kubisch raumzentrierte Gitter (bcc) und das kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitter. Diese drei Gitter sind noch einmal in Abbildung 2.2 gezeigt.

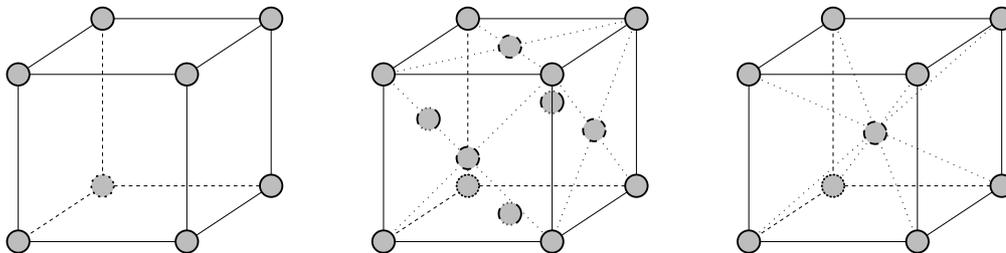


Abbildung 2.2: Die kubische Raumgitter. Die gezeigten Einheitszellen sind die gebräuchlichen Zellen.

Die wichtigsten Eigenschaften der drei kubischen Gitter sind in Tabelle 2.2 einander gegenübergestellt.

	einfach kubisch	raumzentriert	flächenzentriert
Volumen der gebräuchlichen Einheitszelle	$a^3$	$a^3$	$a^3$
Anzahl der Gitterpunkte pro Einheitszelle	1	2	4
Volumen der primitiven Zelle	$a^3$	$1/2 a^3$	$1/4 a^3$
Anzahl der Gitterpunkte pro Einheitsvolumen	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Anzahl der nächsten Nachbarn	6	8	12
Abstand zweier nächster Nachbarn	$a$	$\sqrt{3}a/2 = 0.866a$	$a/\sqrt{2} = 0.707a$
Anzahl der übernächsten Nachbarn	12	6	6
Abstand zum übernächsten Nachbarn	$\sqrt{2}a$	$a$	$a$
Pakungsverhältnis	$1/6 \pi = 0,524$	$1/8 \pi\sqrt{3} = 0,68$	$1/6 \pi\sqrt{2} = 0,74$

Tabelle 2.2: Charakteristische Eigenschaften der kubischen Gitter.