

Heft 9

KRISTALLPHYSIK - DOMINANZ DER SYMMETRIE (-)

Für nahezu alle real existierenden Substanzen (chemischen Verbindungen) existiert bei genügend tiefen Temperaturen eine thermodynamisch stabile **feste** Phase, die sich dadurch auszeichnet, dass deren Moleküle bzw. Atome ihre räumliche Position relativ zu einander im Laufe der Zeit nicht verändern. Bei fast allen dieser Substanzen sind in dieser thermodynamisch stabilen, festen Phase die Moleküle bzw. Atome in einer in 3 ausgezeichneten Raumrichtungen **periodischen** Struktur angeordnet. Einen Festkörper mit einer derartigen Struktur bezeichnet man als einen *Kristall*. Diese 3D-Periodizität bleibt bis hin zu makroskopischen Abmessungen der Größenordnung $10 \cdot \mu\text{m}$ und mehr erhalten. Unter besonderen Gegebenheiten (besonders langsames Wachstum des Kristalls unter räumlich besonders homogenen und zeitlich besonders konstanten Bedingungen) können sog. *Einkristalle* entstehen, bei denen diese strenge 3D-Periodizität bis in den *mm*- oder gar *cm*-Bereich hinein erhalten bleibt. Reale Beispiele für derartige Einkristalle sind sog. *Edelsteine* und die von der Halbleiter-Industrie benötigten Silizium-Einkristalle, s. Abb. 1.

Natürliche Einkristalle haben sich unter geeigneten Bedingungen in gewissen Bereichen der Erdkruste gebildet, vorzugsweise durch extrem langsame Auskristallisation der Verbindung aus einer wässrigen Lösung. Technische Einkristalle werden in hierfür konstruierte und optimierte technische Apparate, sog. *Kristall-Ziehanlagen* hergestellt.

Jeder einzelne Kristall hat (unabhängig von seiner Größe) i.a. eine äußere Form, die weitgehend der Form seiner Einheitszelle entspricht, s. wieder Abb. 1. Dies ist eine unmittelbare Folge der Kinetik des Kristallwachstums, auf die ich aber im Rahmen dieses Heftes nicht eingehen werde. Denn diese Phänomene gehören in den Bereich der Thermodynamik der dissipativen Ströme (Kapitel 8.2).

Die offensichtliche Vorliebe der Natur zur Ausbildung von makroskopischen Festkörpern mit einer hohen Symmetrie in ihrem geometrischen Aufbau lässt sich auf Basis sehr einfacher Vorstellungen von den Grundbausteinen der Materie nicht erklären, insbesondere nicht die dennoch gegebene Vielfalt in den real auftretenden Kristallstrukturen (s. Abschnitt 9.1.2).

Sobald die Grundbausteine eine wohl definierte Gestalt, insbesondere eine wohl definierte Oberfläche haben, lässt sich für jede periodische Anordnung dieser

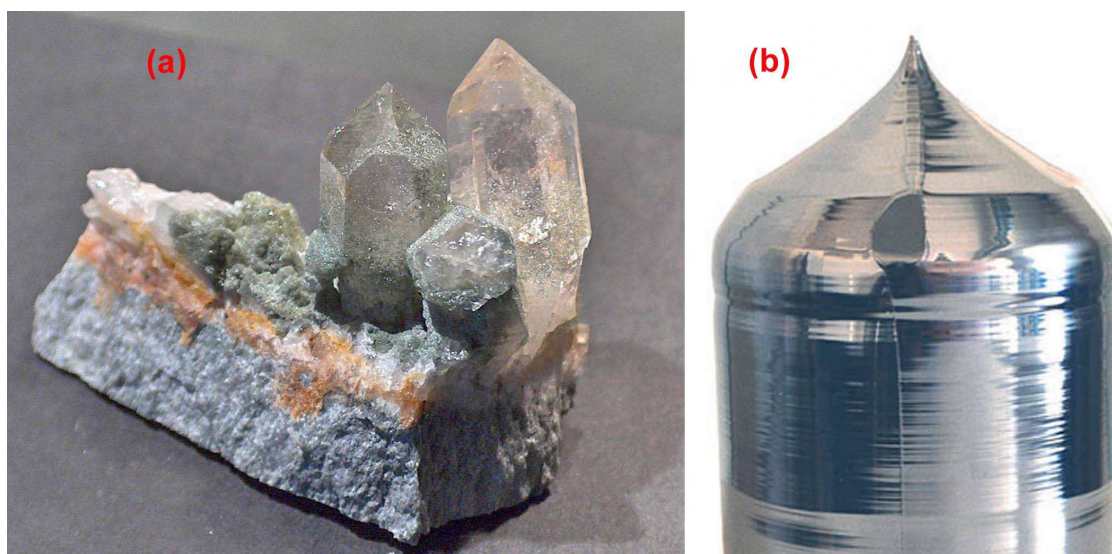


Abb. 1 Reale Festkörper mit annähernd idealer 3D-Symmetrie

(a) natürlich gewachsener Bergkristall aus SiO_2 ; Fundort Grimsel/Schweiz; © Fa. FeBaumo; Reproduktion mit frdl. Genehmigung des Eigentümers

(b) Oberteil eines einkristallinen Si -Stabes von $1,55 \cdot m$ Länge und $0,3 \cdot m$ Durchmesser, hergestellt von der Fa. Wacker Siltronic, München; © Arithmeum der Universität Bonn; Reproduktion mit frdl. Genehmigung des Eigentümers

Bausteine die sog. *Packungsdichte* \mathfrak{P} oder auch (relative) *Raumerfüllung* definieren:

$$\mathfrak{P} = \frac{\sum_{i=1}^N V_i}{V} \quad (9.1)$$

Die Summation erfolgt über alle N in dem betrachteten Volumen V enthaltenen Bausteine.

Stellt man sich z.B. als Grundbausteine eines Festkörpers eine kleine Anzahl von Kugeln mit unterschiedlichen Kugeldurchmessern vor, so gibt es nur wenige mögliche 3D-Anordnungen, die stabil sind. Wie genau die Bedingung der Stabilität einer 3D-Anordnung formuliert werden muss, will ich an dieser Stelle noch offen lassen. Intuitiv wird man geneigt sein, die Stabilitätsbedingung mit der der maximalen Packungsdichte gleich zu setzen. Wie wir bald sehen werden, ist dies keinesfalls immer richtig.

Haben alle Kugeln den gleichen Durchmesser, so gibt es bei einer Beschränkung auf eine 2-dimensionale Anordnung nur eine Anordnung mit maximaler Packungsdichte, nämlich die sog. *hexagonal-dichteste Kugelpackung*, s. Abb. XXX.

(XXX: Diese Abb. ist noch nicht verfügbar.)

Die Raumerfüllung in die 3. Dimension hinein entspricht dann einer Übereinanderschichtung einer Folge dieser 2D-Packungen. Hierbei sind leicht unterschiedliche Packungen möglich, die dadurch entstehen, dass die Ebenen in einer jeweils zyklischen, aber unterschiedlich aufgebauten Folge von Verschiebungen gegen einander geschichtet werden. Dadurch entstehen kubische oder hexagonale oder doppelt hexagonale Raungitter, s.u. . Für eine hexagonale 3D-Kugelpackung beträgt die Packungsdichte

$$\mathfrak{P}(\text{hexagon. Kugelpackung}) = \frac{\pi}{3 \cdot \sqrt{2}} \quad (9.2)$$

Dass es sich bei der für die Herleitung dieser Bez. vorausgesetzten Anordnung wirklich um die dichtest mögliche Packung handelt, bewies Gauss 1831, allerdings unter der einschränkenden Annahme, dass die Bausteine nicht beliebig angeordnet sein dürfen, sondern auf einem regelmässigen Gitter angeordnet sind.

Es ist die besondere räumliche Symmetrie in den Eigenzuständen der (äußeren) Elektronen eines Atoms oder Moleküls, die bei der Kondensation zu einem Festkörper nur moderat verändert wird und so zu diesen Kristall-Symmetrien führt. Die auch ästhetisch ansprechende Vielfalt der in der makroskopischen Welt auftretenden Kristall-Strukturen ist so auch ein Beleg für die Gültigkeit der Gesetze der Quantenmechanik.

Die 3D-Periodizität der Kristall-Struktur wirkt sich in typischer Weise auf eine Vielzahl physikalischer Eigenschaften aus, z.B. auf die elektrische und die Wärmeleitfähigkeit. Da wir uns in diesem Heft primär mit diesem **für einen Kristall spezifischen** Verhalten fester Körper befassen werden, habe ich es - im Gegensatz zu den meisten Lehrbuch-Autoren - nicht *Festkörperphysik*, sondern *Kristallphysik* genannt. Viele makroskopische Eigenschaften eines **realen** festen Körpers werden jedoch außer von den Kenndaten des ihn bildenden Kristalltyps auch noch von einer Vielzahl sekundärer Parameter bestimmt, z.B. von

- der Größenverteilung der den realen Festkörper bildenden Mikrokristalle;
- der Anzahl und Art der in den einzelnen Mikrokristallen auftretenden Abweichungen von der idealen 3D-Periodizität (Kristallfehler);
- der Struktur des Interfaces zwischen diesen Mikrokristallen;
- der Konzentration, Zusammensetzung und räumlichen Verteilung von in dem Festkörper enthaltenen Verunreinigungen;
- etc. .

Die Behandlung all dieser Effekte, die sich dem Verhalten des idealen Kristalls überlagern, gehört in den Bereich der *Materialwissenschaft*. Daher werde ich diese auch ganz überwiegend im Heft. 12 behandeln.

Festkörper sind makroskopische Objekte, ihre quantenmechanische Behandlung ist daher eine Aufgabe der *Quantenmechanik makroskopischer Systeme*, wie wir sie bereits im Kapitel 7.15 kennen gelernt haben. Wir werden daher erneut das Konzept der elementaren Anregungen einsetzen, das wir bereits im Abschnitt 7.15.1 skizziert haben.

Als Literatur zur Einführung in das Gebiet der Kristallphysik nenne ich [1].

9.1 Der ideale Kristall (-/-)

(XXX: Der Kopftext des Kapitels *Der 3D-symmetrische Festkörper* ist noch nicht verfügbar.)

9.1.1 Symmetrie-Operationen / Einheitszelle (-)

Charakteristische Eigenschaft eines als Kristall vorliegenden Festkörpers ist also die nach bestimmten Regeln vorgegebene periodische Anordnung seiner Bausteine. Dies ist äquivalent zur Existenz eines wohl bestimmten Satzes von Symmetrie-Operationen, die die vorliegende Anordnung S unverändert belassen. Insbesondere existieren 3 ausgezeichnete Richtungen ($\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$) im Raum und 3 zugehörige Abstände (a, b, c), wobei die 3 Richtungen durch die Vektoren ($\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$) der Länge 1 vorgegeben seien. Für die Anordnung S ist dann folgende Eigenschaft erfüllt:

$$S(\vec{r}_1 \cdot (1 + n_1 \cdot a), \vec{r}_2 \cdot (1 + n_2 \cdot b), \vec{r}_3 \cdot (1 + n_3 \cdot c)) = S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$$

Durch diese Bedingung wird eine *Einheitszelle* definiert, im allgemeinsten Fall ein Parallel-Epipiped (von $\epsilon\pi\iota\pi\epsilon\delta\omicron\nu$ (griech.) die Fläche) mit den Kantenlängen (a, b, c), dessen Kanten jeweils parallel zu einem der 3 Vektoren ($\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$) sind. Als *Parallel-Epipiped* bezeichnet man einen Körper, der durch 3 Paare von jeweils deckungsgleichen parallelen Flächen begrenzt ist. Im deutschsprachigen Raum ist auch die Bezeichnung *Parallelfach* oder *Spat* gebräuchlich. Diese Einheitszelle ist nun an gewissen, wohl definierten Punkten mit wohl bestimmten Elementen der die Substanz bildenden Atome, Atomgruppen oder Moleküle belegt. Typische Beispiele für diese möglichen Belegungspunkte sind die Eckpunkte der Einheitszelle, die Flächenschwerpunkte der die Einheitszelle begrenzenden Flächen und der Volumenschwerpunkt. In besonderen Fällen werden aber auch Punkte belegt, die in einem bestimmten Teilungsverhältnis zwischen 2 dieser Punkte liegen oder die gegenüber diesen gerade genannten Punkten (leicht) verschoben sind. Für alle diese Möglichkeiten werden im Folgenden konkrete Beispiele nennen.

Der gesamte Kristall entsteht nun, indem man eine große Anzahl dieser Einheitszellen in allen 3 Richtungen ($\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$) bündig an einander legt. Damit diese gedankliche Operation widerspruchsfrei möglich ist, darf man die an diesen Belegungspunkten positionierten Bauelemente nur in Ausnahmefällen genau **einer** Einheitszelle als ganzes zuordnen. I.a. stoßen nämlich an einem Belegungspunkt mehrere

Einheitszellen an einander. Wenn wir diese Anzahl Z_E nennen, dann zählt jedes Bauelement nur mit dem Faktor $\frac{1}{Z_E}$ zu der betrachteten Einheitszelle.

In diesem Konzept beschreiben wir einen Kristall

1. durch ein 3D-Gitter, das aus einer Vielzahl identischer Einheitszellen zusammengesetzt ist, und dessen geometrische Kenndaten bereits durch die geometrischen Daten der Einheitszelle eindeutig festgelegt sind, und
2. durch einen *Belegungsplan* für die Belegungspunkte der Einheitszelle mit den verschiedenen Bausteinen des Kristall-Materials.

Dieser Belegungsplan wird in der Literatur meist als *Basis* bezeichnet. Ich empfinde diese Formulierung als wenig spezifisch und tendenziell missverständlich. Denn mit der Basis eines Vektorraums hat diese Information nichts zu tun. Ich nehme mir also an dieser Stelle die Freiheit heraus, bei der Bezeichnung *Belegungsplan* zu bleiben. Die bereits erläuterten Gewichtungsfaktoren Z_E , mit denen jedes dieser Bausteine einer bestimmten Einheitszelle zuzurechnen ist, ergeben sich unmittelbar aus der Geometrie der Einheitszelle und ihrer Belegungspunkte. Die Gesamtheit der Belegungspunkte in diesem Gitter definiert nun eine Mannigfaltigkeit von als *Netzebenen* bezeichneten Ebenen mit folgenden Eigenschaften:

1. Jede Netzebene schneidet die 3 Gitterachsen einer heraus gegriffenen Einheitszelle
2. XXX

Von diesen sind jeweils eine bestimmte Untermenge einander äquivalent: (XXX: Text hier fortsetzen)

Wir erläutern diese verschiedenen Kenndaten eines Kristalls an Hand eines einfach strukturierten Beispiels.

(XXX: Der dieses Beispiel beschreibende Text ist noch nicht verfügbar. Danach folgt:)

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Symmetrie-Operationen / Einheitszelle* ist noch nicht verfügbar.)

9.1.2 Die wichtigsten Kristallklassen (-/-)

Je nachdem, wie stark eine real vorliegende Kristall-Symmetrie von der allgemeinsten Form einer Einheitszelle abweicht mit 3 unterschiedlich langen Kanten, die paarweise alle einen von $\frac{\pi}{2}$ abweichenden Winkel bilden, erhalten wir insgesamt 32 verschiedene sog. Kristallklassen. Die wichtigsten von ihnen werden wir nun kennen lernen.

Kubische Kristalle (-/-)

Die höchstmögliche Kristall-Symmetrie erhalten wir, wenn alle 3 Kanten der Einheitszelle gleich lang sind und überdies paarweise auf einander senkrecht stehen. Dann wird die Einheitszelle zu einem Kubus.

(XXX: Der weitere Text des Absatzes *Kubische Kristalle* ist noch nicht verfügbar.)

Rombische Kristalle (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Rombische Kristalle* ist noch nicht verfügbar.)

Monokline Kristalle (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Monokline Kristalle* ist noch nicht verfügbar.)

Trikline Kristalle (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Trikline Kristalle* ist noch nicht verfügbar.)

Hexagonale Kristalle (-/-)

(XXX: Der Text des Absatzes *Hexagonale Kristalle* ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Die wichtigsten Kristallklassen* ist noch nicht verfügbar.)

9.1.3 Langreichweitige und kurzreichweitige Ordnung (-/-)

Nachdem wir in den voran gegangenen Abschnitten das Konzept des **ideal** 3-dimensional geordneten Festkörpers näher betrachtet haben, werden wir nun sogleich wieder einen großen Schritt in Richtung der real vorkommenden Objekte wagen und den Fall diskutieren, dass diese Ordnung nicht ideal realisiert ist. Hierzu benötigen wir ein Kriterium, eine Form der mathematischen Beschreibung, die angibt, in welchem Maße das reale Objekt von dieser idealisierten Symmetrie (Periodizität) abweicht. Dieses mathematische Hilfsmittel ist die bereits im Absatz 7.4.10 behandelte *Autokorrelationsfunktion*.

(XXX: Der weitere, eigentliche Text des Abschnitts *Langreichweitige und kurzreichweitige Ordnung* ist noch nicht verfügbar.)

9.2 Anregungen des Gittersystems (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *Anregungen des Gittersystems* ist noch nicht verfügbar.)

9.3 Anregungen des Elektronensystems (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *Anregungen des Elektronensystems* ist noch nicht verfügbar. Er enthält auch den nachfolgenden Abschnitt:)

9.3.1 Das Elektron im periodischen Potenzial (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Das Elektron im periodischen Potenzial* ist noch nicht verfügbar.)

9.3.2 Die Dichtefunktionaltheorie (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Die Dichtefunktionaltheorie* ist noch nicht verfügbar.)

9.3.3 Plasmonen (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Plasmonen* ist noch nicht verfügbar.)

9.4 Metalle (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *Metalle* ist noch nicht verfügbar.)

9.5 Halbleiter (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *Halbleiter* ist noch nicht verfügbar.)

9.6 Kristall-Kontakte (-/-)

In diesem Kapitel werden wir Phänomene behandeln, die logisch sehr eng mit den im Abschnitt 8.3.5 diskutierten Effekten verknüpft sind. Ich habe mich entschlossen, sie dennoch an dieser Stelle aufzuführen, einfach weil wir zu ihrer Behandlung eine Reihe von physikalischen Größen benötigen werden, die wir erst in diesem Heft kennen gelernt haben.

(XXX: Der weitere, eigentliche Text des Kapitels *Kristall-Kontakte* ist noch nicht verfügbar.)

9.7 Wechselwirkungen zwischen Gitter- und Elektronensystem (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *Wechselwirkungen zwischen Gitter- und Elektronensystem* ist noch nicht verfügbar.)

9.8 Geordnete Systeme von eingeschränkter Dimension (-/-)

(XXX: Der Kopftext des Kapitels *Geordnete Systeme von eingeschränkter Dimension* ist noch nicht verfügbar.)

9.8.1 2-dimensionale geordnete Systeme (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *2-dimensionale geordnete Systeme* ist noch nicht verfügbar.)

9.8.2 1-dimensionale geordnete Systeme (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *1-dimensionale geordnete Systeme* ist noch nicht verfügbar.)

9.8.3 0-dimensionale Systeme (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *0-dimensionale Systeme* ist noch nicht verfügbar.)

9.9 Ungeordnete makroskopische Systeme (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *Ungeordnete makroskopische Systeme* ist noch nicht verfügbar. In ihm werden auch die folgenden Textpassagen und Gl.-en aufgehen:)

Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen berechnet sich demnach zu

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot n \cdot \langle v \rangle \cdot \Lambda \cdot \hat{c}_v$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \hat{m}}}$$

9.10 Tipps, Tricks und Spezialitäten (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *Tipps, Tricks und Spezialitäten* ist noch nicht verfügbar.)

9.11 Aufgaben (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *Aufgaben* ist noch nicht verfügbar.)

9.12 Zahlenwerte (-/-)

(XXX: Der Text des Kapitels *Zahlenwerte* ist noch nicht verfügbar.)

9.13 Literatur (-/-)

1. (XXX: Das an dieser Stelle vorgesehene Literaturzitat ist noch nicht verfügbar.)
2. P. Hohenberg, W. Kohn, The Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. B 136 (1964), p. 864-871,
3. W. Kohn, L.J. Sham, Self consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. A 140 (1965), p.1133 (XXX: vervollständigen)

(XXX: weitere Literaturzitate sind noch nicht verfügbar.)