

3.3 Wichtige Gitter und Kristalle

3.3.1 Die wichtigsten Gitter der Elementkristalle

Die Elemente des Periodensystems kondensieren *alle* bei genügend tiefer Temperatur (und beim **He** noch bei genügend hohem Druck) in feste Körper, und diese sind fast durchweg Kristalle. Ungefähr **95%** aller Elementkristalle haben dabei einen der drei folgenden Gittertypen:

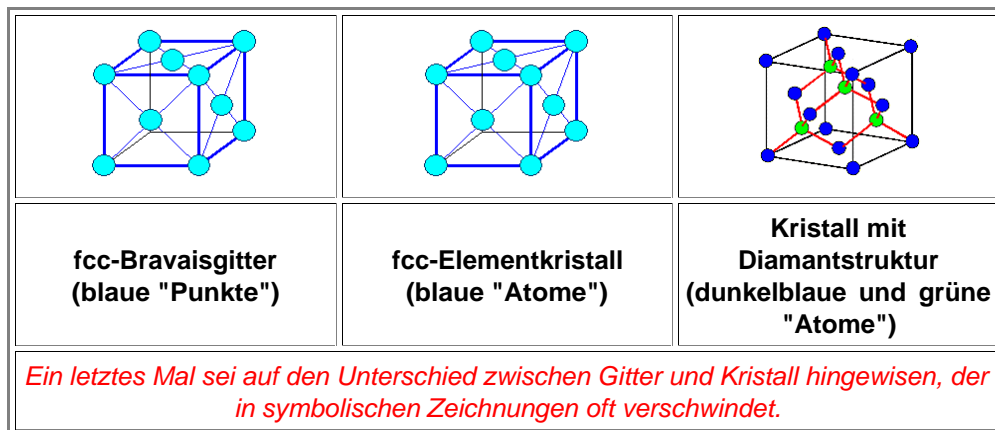
Kubisch-flächenzentriertes Bravaisgitter ,

abgekürzt **fcc** für "*face centered cubic*" oder, gelegentlich auf deutsch, **kfz**. Dieses Gitter besitzt eine dichteste Kugelpackung.

- Mit *einem* Atom in der Basis, das dann auf den Ecken und Seitenmitten des Würfels sitzt, kristallisieren z.B. **Al, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au** sowie alle Edeltgase.
- Mit *zwei* Atomen in der Basis, eines bei der Position **(0,0,0)** der Würfecke, das andere dann bei **(1/4, 1/4, 1/4)**, kristallisieren **Si, Ge, C** (als Diamant) und **Sn** unterhalb von **13 °C**. Diese Kristallsorte hat einen eigenen Namen: Man spricht vom "**Diamantgitter**" – obwohl man eigentlich "**Diamantstruktur**" meint.
- Etwa **30 %** aller Elemente kristallisieren in einem **fcc**-Gitter.

Da wir das "Diamantgitter" bisher nicht behandelt haben, wollen wir uns diesen Kristall kurz anschauen. Zeichnet man Verbindungen zwischen den Atomen (hier **rot**), erkennt man sofort die typische Symmetrie der **sp³-Hybridorbitalbindungen**.

- Bei den Elementkristallen sind natürlich alle unten gezeigten Kugeln Atome derselben Sorte. Wir bekommen denselben Kristalltyp aber auch bei vielen technisch wichtigen Halbleitern, wenn wir zum Beispiel die grünen oder blauen Kugeln als **Ga** oder **In**, und die jeweils anderen als **As, P** oder **Sb** betrachten.
- **Richtige Rohdiamanten** sind im Link gezeigt.



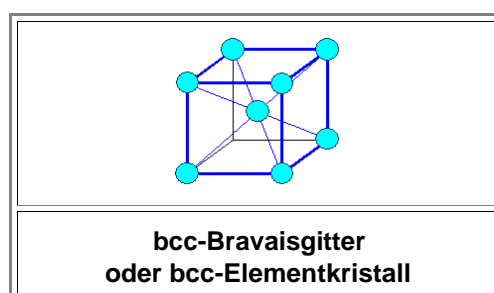
- Wie immer symbolisieren die Kugeln Atome, aber mit *viel zu kleinen* Durchmessern. Würde man die Durchmesser maßstabsgetreu zeichnen, ist nicht mehr viel zu erkennen.

Die **Zahlenwerte der Gitterkonstanten einiger Kristalle** sind im Link gezeigt.

Kubisch-raumzentriertes Bravaisgitter,

abgekürzt **bcc** für "*body centered cubic*" oder, gelegentlich auf deutsch, **krz**.

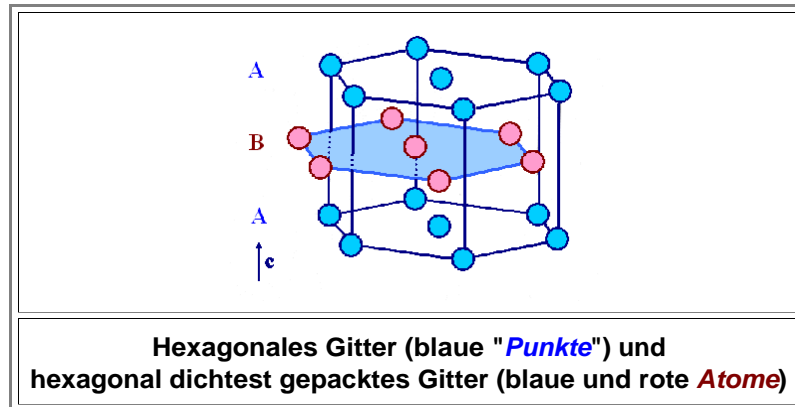
- Mit *einem* Atom in der Basis, das dann auf den Ecken und im Zentrum des Würfels sitzt, kristallisieren z.B. **K, Rb, Cs, V, Nb, Ta, Cr, Mo** und **W**.
- Etwa **30 %** aller Elemente kristallisieren in einem **bcc**-Gitter



Hexagonales Bravaisgitter und Hexagonal dichteste Kugelpackung, abgekürzt **hex** bzw. **hcp** für "hexagonal close packed".

- Die hexagonal dichteste **Kugelpackung** entsteht, wenn man ein hexagonales **Bravais-Gitter** mit einer Basis aus (mindestens) **zwei** gleichartigen Atomen kombiniert. Das erste Atom sitzt bei $(0,0,0)$, das zweite bei $(1/2, 1/4, 1/2)$; also auf halber **c**-Achsenhöhe im Zentrum eines Basisdreiecks. Es gibt also kein hexagonal dichtest gepacktes **Gitter**, sondern immer nur einen hexagonal dichtest gepackten **Kristall**.
- Daß mit dieser Anordnung eine **dichteste Kugelpackung** entsteht, d.h. dass es keine Möglichkeit gibt, mehr (gleichgroße) Kugeln in ein gleichgroßes Volumen zu packen, werden wir weiter unten sehen.
- Etwa **35 %** aller Elemente kristallisieren in einem **hcp**-Kristall, darunter beispielsweise **Mg, Re, Co, Zn, Cd, C** (als Graphit), aber auch z.B. **N** bei tiefer Temperatur.

Da wir die **hexagonal dichteste Kugelpackung** bisher nicht behandelt haben, wollen wir uns jetzt einen auf derartigen **Kristall** kurz anschauen



Die beiden mit **A** gekennzeichneten Ebenen konstituieren das bekannte hexagonale **Bravais-Gitter** mit der hexagonalen Basisebene und der hexagonalen Achse in **c**-Richtung.

- Die zusätzlichen Atome der **2er**-Basis des **hcp**-Kristalls bilden die mit **B** gekennzeichnete Ebene. Ihre Anordnung ist identisch zu der einer **A**-Basisebene, sie sind nur lateral verschoben.
- Man erkennt: Der **hcp**-Kristall kann auch gebildet werden, wenn man identische **Atomebenen** oder auch **Kristallebenen** – aber nicht **Gitterebenen!** – in einer bestimmten Stapelfolge aufeinanderpackt.

Dazu machen wir noch eine kleine Übung:

Übung 3.3-5

Hat Graphit eine **hcp** Struktur?

In diesen drei **Gitter**typen (oder **Kristall**typen) kristallisieren ca. **95%** der Elemente. Wir sehen auch, daß es zunehmend (sprachlich) schwer fällt, die saubere Unterscheidung zwischen Gitter und Kristall aufrechtzuerhalten, und wundern uns nicht mehr über gelegentliche Unsauberkeiten.

- Je nach Element wird immer diejenige Kristallstruktur gewählt, die am besten zu den Bindungsverhältnissen paßt, d.h. die größte **Energieabsenkung** zur Folge hat.
- Viele Elemente kommen aber in **mehreren** Kristallstrukturen vor - z.B. der Kohlenstoff, der, wie wir wissen, in der Regel als Graphit (**hex**-Gitter) und nur selten als Diamant (**fcc**-Gitter) vorliegt. Bei gegebenem Druck und Temperatur kann allerdings immer nur **ein** Gitter stabil, d.h. energetisch am günstigsten sein. Diamant ist bei Raumtemperatur und Normaldruck eigentlich nicht stabil sondern nur **metastabil**; glücklicherweise dauert aber die Umwandlung zum stabilen Graphit bei Raumtemperatur nahezu unendlich lange.

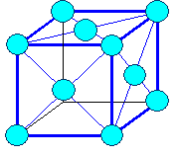
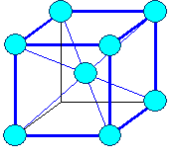
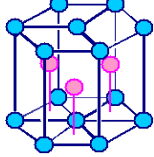
Bei anderen Elementen, oder ganz allgemein, bei **beliebigen** Kristallen, ist das aber nicht immer so.

- Bei bestimmten Temperaturen und Drücken erfolgt eine spontane Umwandlung in ein anderes, bei diesen Zustandgrößen **stabiles** und nicht nur metastabiles Gitter.
- Eisen (**Fe**), unser wichtigstes Metall, erstarrt unterhalb des Schmelzpunktes von **1536 °C** in ein **bcc**-Gitter, das sich aber unterhalb von **1402 °C** in ein **fcc**-Gitter umwandelt. Unterhalb von **723 °C** nimmt es wieder die **bcc**-Gitterstruktur an. In unserem **Periodensystem** sind diese möglichen Modifikationen eingetragen.
- Das ist hier noch ein bißchen rätselhaft: Eigentlich kann nur **ein** Gittertyp bei gegebenen Bindungspotentialen die kleinstmögliche **Energie** haben. Wie schon zuvor bemerkt, laufen wir mit dem **Prinzip der Minimierung der Energie** in Probleme, die sich erst im **Kapitel 5** lösen werden.

Wir können am Beispiel dieser einfachen Gitter noch einige allgemeine Größen und Zusammenhänge definieren bzw. aufzeigen, die wichtig sind und oft vorkommen.

- Die **Koordinationszahl KZ** gibt die Zahl der *nächsten Nachbarn* an.
- Die Beziehung zwischen den Gitterkonstanten und den Atom- (oder Ionen-)Durchmessern. Dazu müssen wir wissen, in welcher Gitterrichtung sich die Atome berühren, was wiederum aus der Geometrie folgt.
- Die Zahl der Gitterpunkte in einer (Bravais)- Elementarzelle.
- Die **Packungsdichte PD** ist dann das Verhältnis zwischen dem in einer Elementarzelle enthaltenen Volumen der Atome (immer als Kugeln gedacht; nur Teile der Kugel mögen zählen) und dem Volumen der Elementarzelle. Damit ist dann auch die **Dichte** berechenbar.

Schauen wir uns das erstmal für die obigen Kristalle an. Einige der verwendeten Zahlen und Beziehungen ergeben sich aus der nachfolgenden Übung.

Gittertyp	 fcc	 bcc	 hcp
Basisvektoren	$a = b = c =$ Gitterkonstante $4r$ $= \frac{\quad}{2^{1/2}}$ mit $r =$ Atomradius	$a = b = c =$ Gitterkonstante $4r$ $= \frac{\quad}{3^{1/2}}$ mit $r =$ Atomradius	$a = b$ $c/a = 1,633$
KZ	12	8	12
Atome pro EZ	4 (8 Eckpunkte zu 1/8; 6 Flächenpunkte zu 1/2, d.h. $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$)	2 ($8 \cdot 1/8 + 1 \cdot 1 = 2$)	2 ($8 \cdot 1/8 + 1 \cdot 1 = 2$)
	Für 1-atomige Basis		
PD	$\frac{4 \cdot 4/3\pi r^3}{3a^3} = 0,74$ (für 1-atomige Basis)	0,68 (für 1-atomige Basis)	0,74

Aus Packungsdichte, Gitterkonstante und Atomgewicht folgt natürlich sofort das **spezifische Gewicht** des Kristalls.

- Wir müssen üben!

Übung 3.3-1

Ein bißchen Geometrie zu den wichtigen Gittern

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 3.3.1