

Kapitel 9

Übungen zu Kapitel 2: Kristallstruktur des Festkörpers

9.1 Hexagonal dichteste Kugelpackung und Wurtzitstruktur

1. Bestimmen Sie für das in Abb. 9.1 (a) dargestellte hexagonale Bravais Gitter einen möglichen Satz primitiver Gittervektoren.

Ein möglicher Satz von primitiven Vektoren ist

$$\vec{a}_1 = a(1, 0, 0) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}, 0), \quad \text{und} \quad \vec{a}_3 = c(0, 0, 1) \quad (9.1)$$

2. Die hexagonal dichteste Struktur (hcp, hexagonal close-packed) entsteht, wenn gleichgroße starre Kugeln mit möglichst großer Packungsdichte angeordnet werden. In einer Ebene berührt dabei jeweils eine Kugel sechs benachbarte Kugeln (Kugelverteilung A). In der Schicht darüber werden die Kugeln in die Vertiefungen gesetzt, die sich zwischen jeweils drei Kugeln der Schicht A ergeben (Kugelverteilung B). Für die dritte Schicht gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten:

- Die Kugeln werden so positioniert, dass sie oberhalb der Vertiefungen der ersten Lage liegen, welche in der zweiten Schicht gerade nicht besetzt wurden (Kugelverteilung C). Es ergibt sich daraus eine Stapelfolge ABCABC... Diese Stapelung führt zur fcc-Struktur.
- Die Kugeln werden genauso angeordnet wie in der ersten Ebene, so dass sich die Stapelfolge ABABAB.. ergibt. Diese Anordnung entspricht der hcp-Struktur

Die hcp-Struktur kommt sehr häufig vor, etwa 35% aller Elemente kristallisieren in der hcp-Struktur, darunter zum Beispiel Magnesium, Cobalt und Zink.

- a Die hcp-Struktur ist kein Bravaisgitter, kann aber über das einfach hexagonale Bravaisgitter mit Basis beschrieben werden. Bestimmen Sie diese Basis.
- b Wie ist bei idealer Kugelform das Verhältnis c/a zu wählen?

Die hexagonal dichteste Kugelpackung hcp lässt sich als einfaches hexagonales Gitter mit einer Basis von Atomen bei

$$\vec{r}_1 = (0, 0, 0) \quad \text{und} \quad \vec{r}_2 = \frac{1}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3 \quad (9.2)$$

auffassen (s. Abb. 9.1). Für ideale Kugeln ist wegen $|\vec{r}_2| = a$

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}. \quad (9.3)$$

3. Wie beschreiben Sie die in Abb. 9.2 dargestellte Wurtzitstruktur kristallographisch.

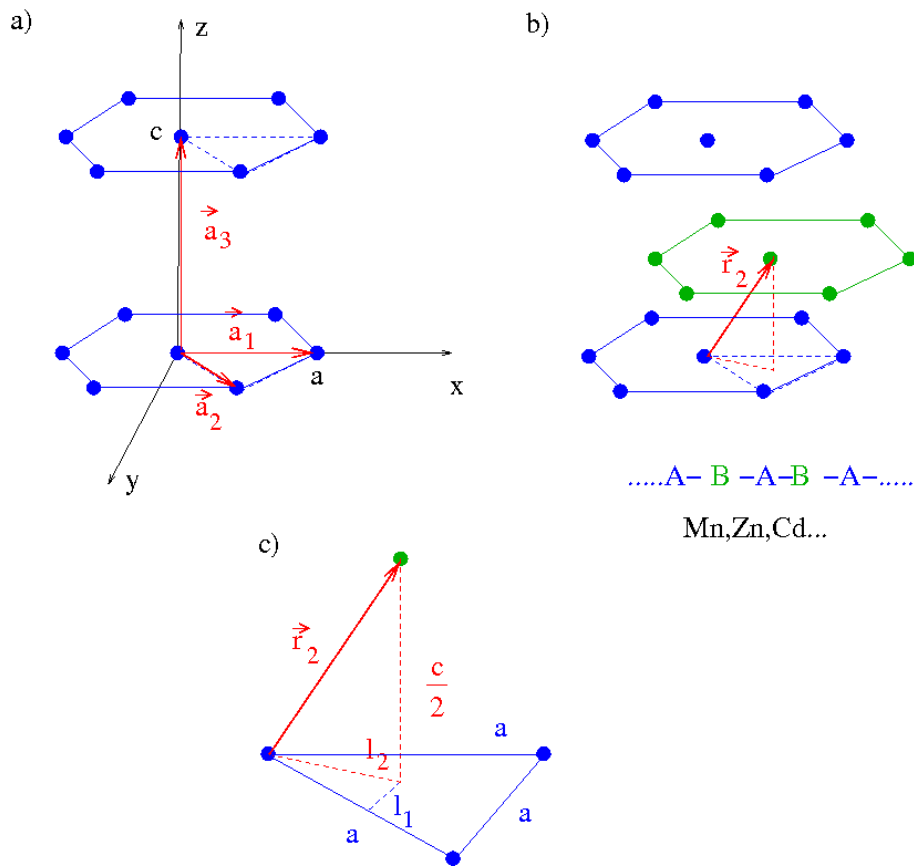


Abbildung 9.1: a) 3d-Hexagonales Bravais-Gitter, b) hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp, kein Bravais-Gitter) c) Konstruktion zur Berechnung von c/a (s. Aufgabe 5).

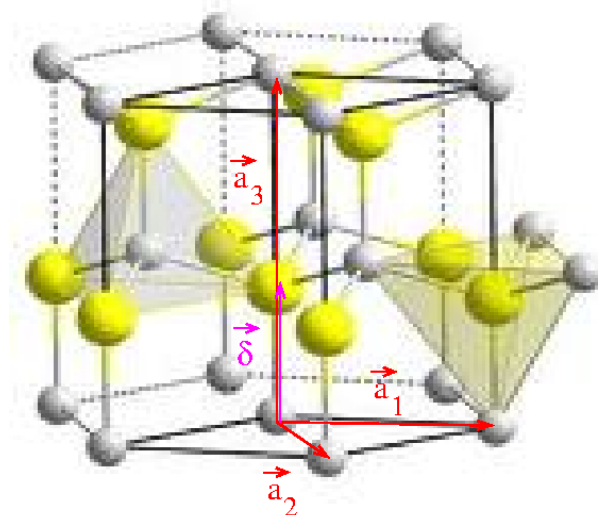


Abbildung 9.2: Wurtzitstruktur mit vier Atomen pro Einheitszelle des 3d-hexagonalen Gitters (vieratomige Basis): 2 A-Atome = hcp-Struktur (grau, z. B. Ga) und 2 B-Atome = um $\vec{\delta}$ in z-Richtung verschobenene hcp-Struktur (gelb, z. B. N).

Die Wurtzitstruktur ist im Kontext der Halbleitertechnologie wichtig, weil die Gruppe III-Nitride wie GaN und InN und ihre Mischkristalle diesen Aufbau aufweisen. Diese werden für LEDs und Laserdioden alle Farben eingesetzt. Es existieren zwei A-Atome (z. B. Ga) pro primitiver Einheitszelle des hexagonalen Gitters die eine hcp-Struktur bilden. Weiterhin liegen zwei B-Atome (z. B. N) vor, die eine um $\vec{\delta} = d\vec{e}_z$ in z-Richtung verschobene hcp-Struktur bilden. Der Parameter d wird so gewählt, dass jedes Atom fast tetraedrisch von den Gegenatomen umgeben ist. Die entstehenden Tetraeder, die wie im Diamant- und im Zinkblendegitter die Grundlage des Kristalls bilden sind jedoch nicht ganz symmetrisch. Vielmehr unterscheidet sich die Bindungslänge zum nächsten Atom entlang der Hauptsymmetrieachse des hexagonalen Kristalls - der c-Richtung- von der Länge zu den drei anderen Nachbaratomen. Dieses führt grundsätzlich zu einem spontanen Polarisationsfeld des Kristalls, das Oberflächenladungen beim Volumenkristall jedoch abschirmt. Bei Temperaturänderungen macht sich das Feld als Pyroelektrizität bemerkbar.

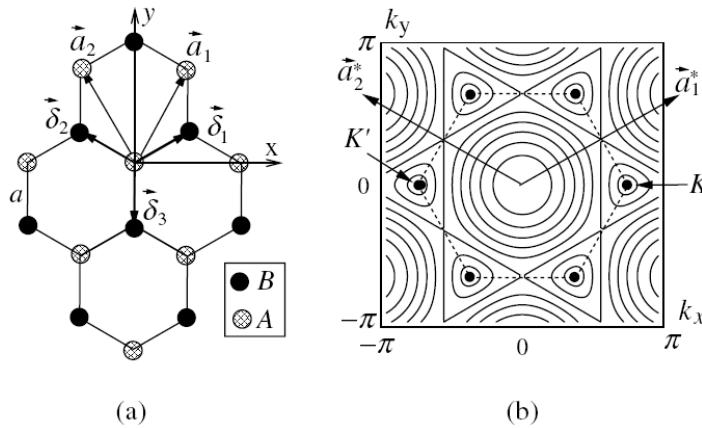


Abbildung 9.3: Honigwabenstruktur von Graphen (a) und seine Bandstruktur (b). In (b) sind die Isoenergielinien eingezeichnet und die Brillouinzone (BZ) ist mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Dirac Punkte k und K' sind mit Pfeilen markiert, die reziproken Gittervektoren $\vec{a}_{1,2}^*$ sind ebenfalls gezeigt.

9.2 Zweidimensionales hexagonales Gitter in Graphen

1. Betrachten Sie das in der folgenden Abbildung dargestellte Honigwabenstruktur Gitter:

Diese Darstellung ist dem Artikel 'Remarks on the tight-binding model of graphene' von C. Bena und G. Montabaux [BM in New Journal of Physics **11**, 95003 (2008)] entnommen.

- (a) In BM werden die die Gittervektoren des in (a) dargestellten Ortsraumgitters $\vec{R}_j = \sum_i n_i \vec{a}_i$ mit $j = (n_1, n_2)$ durch die primitiven Gittervektoren

$$\vec{a}_1 = a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_1 + d \frac{3}{2} \vec{e}_2 \quad \text{und} \quad \vec{a}_2 = -a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_1 + d \frac{3}{2} \vec{e}_2 \quad (9.4)$$

dargestellt. Hier ist a der kleinste Abstand zwischen den A und den B -Atomen. Verifizieren Sie diese Wahl. Es werden zusätzlich die Vektoren

$$\vec{R}_j^A = \vec{R}_j \quad \text{und} \quad \vec{R}_j^B = \vec{R}_j + \vec{\delta}_3 \quad (9.5)$$

mit $\vec{\delta}_3 = -a\vec{e}_2$ eingeführt. Begründen Sie dieses Vorgehen.

Lösung: Aus Abb. 9.4 entnehmen wir

$$y = d \sin(30^\circ) = \frac{1}{2}d \quad x = \frac{a}{2} = d \cos(30^\circ)d = \frac{\sqrt{3}}{2}d. \quad (9.6)$$

Dann ist die x -Komponente von \vec{a}_1

$$(\vec{a}_1)_x = x = \frac{\sqrt{3}}{2}d \quad (9.7)$$

und die y -Komponente

$$(\vec{a}_1)_y = y + d = \frac{3}{2}d. \quad (9.8)$$

- (b) Stellen Sie die primitiven Gittervektoren in Gl. (9.4) als Funktion des kleinsten Abstandes a zwischen zwei A -Atomen dar und vergleichen Sie mit den primitiven Gittervektoren des planaren hexagonalen Gitters der Wurtzitstruktur in Gl. (9.1).

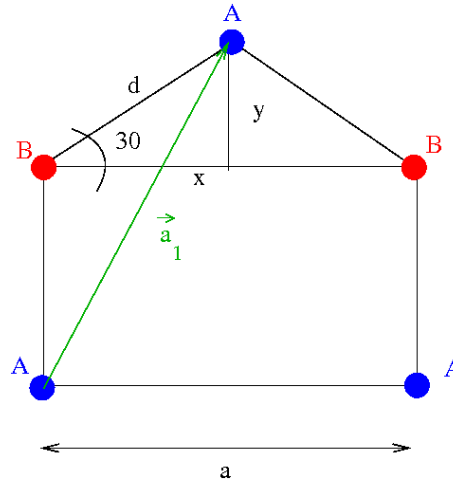


Abbildung 9.4: Beziehung zwischen d und a im Honigwabenstruktur.

Lösung: Aus (9.6) entnehmen wir $a = \sqrt{3}d$, sodass

$$\vec{a}_1 = a \frac{1}{2} \vec{e}_1 + a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_2 \quad \text{und} \quad \vec{a}_2 = -a \frac{1}{2} \vec{e}_1 + a \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_2 \quad (9.9)$$

Es folgt, dass \vec{a}_1 in Gl. (9.1) identisch ist mit $\vec{a}_1 - \vec{a}_2$ in (9.4) und \vec{a}_2 in Gl. (9.1) mit \vec{a}_1 in (9.4).

- (c) Zeigen Sie, dass das reziproke Gitter eines hexagonalen Orts-Gitters mit dem kleinsten Abstand a wieder ein hexagonales Gitter mit dem kleinsten Abstand A ist. Wie verhalten sich die Größen A und a zueinander?

Lösung: Wir betrachten als primitive Gittervektoren des reziproken Gitters

$$\vec{G}_1 = \vec{g}_2^* + \vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} \vec{e}_2 \quad (9.10)$$

und

$$\vec{g}_2 = \vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{a} \left(-\vec{e}_1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \vec{e}_2 \right). \quad (9.11)$$

Die x -Richtung wird in \vec{e}_2 -Richtung gelegt, $\vec{e}_x = \vec{e}_2$. Dann ist die y -Richtung die $-\vec{e}_1$ -Richtung, $\vec{e}_y = -\vec{e}_1$. Es folgt somit aus (9.10) und (9.11)

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} \vec{e}_x \quad \text{und} \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\vec{e}_y + \frac{1}{\sqrt{3}} \vec{e}_x \right) \quad (9.12)$$

Wir vergleichen dies mit den primitiven Gittervektoren des hexagonalen Gitters in Gl. (9.1) mit dem nächsten Nachbarabstand A

$$\vec{a}_1 = A(1, 0) \quad \vec{a}_2 = \frac{A}{2}(1, \sqrt{3}), \quad (9.13)$$

und finden Identität, wenn

$$A = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}. \quad (9.14)$$

- (d) Konstruieren Sie die erste Brillouinzone des hexagonalen Gitters. Wie sind die Koordinaten der Dirac-Punkte?

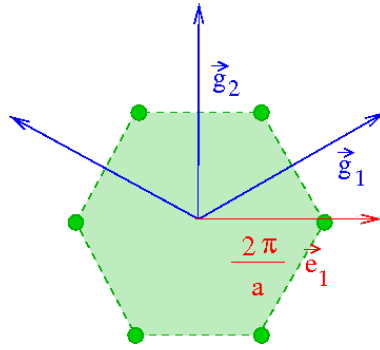


Abbildung 9.5: Erste Brillouinzone des hexagonalen Gitters mit den sechs Dirac-Punkten.

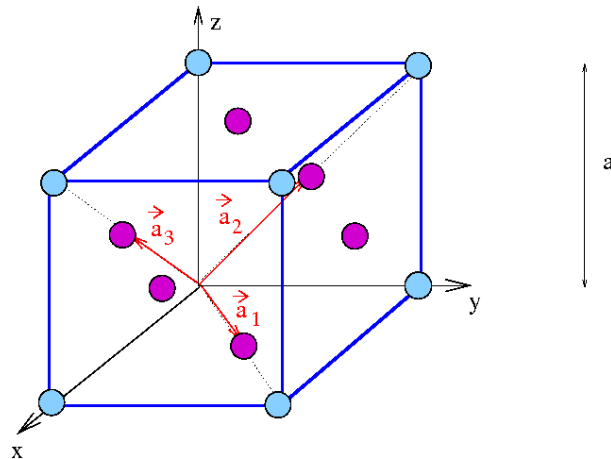


Abbildung 9.6: fcc-Gitter (kubisch flächenzentriert).

9.3 Reziproke Gitterbeziehung zwischen fcc- und bcc Gitter

1. Zeigen Sie für das kubisch flächenzentrierte Gitter in Fig. 9.6 mit der Kantenlänge a : Das Volumen der primitiven Einheitszelle entspricht gerade $a^3/4$. In einer nichtprimitiven Einheitszelle des kubisch flächenzentrierten Gitters in Fig. 9.6 mit der Kantenlänge a und dem Volumen a^3 liegen vier Gitterpunkte.

Die primitiven Gittervektoren des in Fig. 9.6 dargestellten fcc-Gitters sind

$$\vec{d}_1 = \frac{a}{2}(\vec{e}_x + \vec{e}_y), \quad (9.15)$$

$$\vec{d}_2 = \frac{a}{2}(\vec{e}_y + \vec{e}_z) \quad (9.16)$$

und

$$\vec{d}_3 = \frac{a}{2}(\vec{e}_z + \vec{e}_x) \quad (9.17)$$

Damit erhält man für das Spatprodukt

$$\vec{d}_1(\vec{d}_2 \times \vec{d}_3) = \frac{a^3}{4}. \quad (9.18)$$

Die in Fig. 9.6 dargestellte nichtprimitive Einheitszelle des fcc-Gitters umfasst also das Vierfache des Volumens der primitiven Einheitszelle und daher vier Gitterpunkte.

2. Wiederholen Sie 1) für das kubisch raumzentrierte Gitter in Abb. 9.7

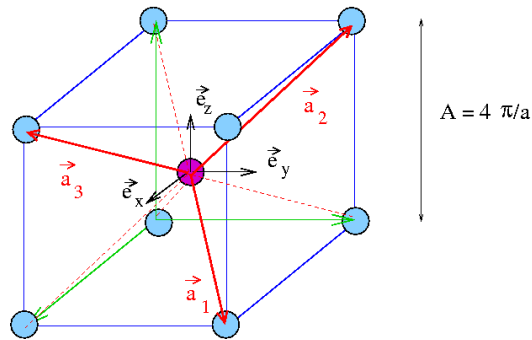


Abbildung 9.7: bcc-Gitter (kubisch raumzentriert).

3. Berechnen Sie das reziproke Gitter des fcc-Gitters in 1. Zeigen Sie im Vergleich mit Fig. 9.7, dass es sich um ein bcc-Gitter mit der Kantenlänge $A = 4\pi/a$ der nichtprimitiven Einheitszelle handelt. Wie verhält es sich mit dem kubisch raumzentrierten Gitter?

Die primitiven Gittervektoren des reziproken Gitters sind

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{d}_2 \times \vec{d}_3}{\vec{d}_1(\vec{d}_2 \times \vec{d}_3)} = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_x + \vec{e}_y - \vec{e}_z) \quad (9.19)$$

und analog

$$\vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(-\vec{e}_x + \vec{e}_y + \vec{e}_z), \quad (9.20)$$

$$\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_x - \vec{e}_y + \vec{e}_z). \quad (9.21)$$

Die primitiven Gittervektoren des in Fig. 9.7 dargestellten bcc-Gitters sind

$$\vec{d}_1 = \frac{A}{2}(\vec{e}_x + \vec{e}_y - \vec{e}_z), \quad (9.22)$$

$$\vec{d}_2 = \frac{A}{2}(-\vec{e}_x + \vec{e}_y + \vec{e}_z) \quad (9.23)$$

und

$$\vec{d}_3 = \frac{A}{2}(\vec{e}_x - \vec{e}_y + \vec{e}_z). \quad (9.24)$$

Aus dem Vergleich der letzten sechs Gleichungen ergibt sich $A = 4\pi/a$.

9.4 Ebene Gitterwellen

1. Zeigen Sie die Orthonormalität und Vollständigkeit der ebenen Gitterwellen.

Zur Demonstration der Orthonormalitätsrelation untersuchen wir das Skalarprodukt

$$\langle \vec{G}' | \vec{G} \rangle = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} d^3 r e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}}, \quad (9.25)$$

indem wir schreiben

$$\vec{r} = \sum_i u_i \vec{a}_i \quad (9.26)$$

mit den primitiven drei Gittervektoren \vec{a}_i und den Entwicklungskoeffizienten u_i . Dann ist

$$d^3 r = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u_1} & \frac{\partial x}{\partial u_2} & \frac{\partial x}{\partial u_3} \\ \frac{\partial y}{\partial u_1} & \frac{\partial y}{\partial u_2} & \frac{\partial y}{\partial u_3} \\ \frac{\partial z}{\partial u_1} & \frac{\partial z}{\partial u_2} & \frac{\partial z}{\partial u_3} \end{vmatrix} d^3 u = \begin{vmatrix} (a_1)_1 & (a_2)_1 & (a_3)_1 \\ (a_1)_2 & (a_2)_2 & (a_3)_2 \\ (a_1)_3 & (a_2)_3 & (a_3)_3 \end{vmatrix} d^3 u = V_c d^3 u. \quad (9.27)$$

Wir setzen weiterhin an

$$\vec{G} = \sum_j m_j \vec{g}_j \quad \text{und} \quad \vec{G}' = \sum_j m'_j \text{vec } g_j \quad (9.28)$$

mit den primitiven Gittervektoren des reziproken Gitters \vec{g}_j . Es folgt

$$(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r} = 2\pi i \sum_j (m_j - m'_j) u_j. \quad (9.29)$$

Einsetzen von (9.27) und (9.29) in (9.25) erbringt

$$\langle \vec{G}' | \vec{G} \rangle = \int_{0,0,0}^{1,1,1} d^3 u e^{i\pi \sum_j (m_j - m'_j) u_j} = \prod_j \int_0^1 du_j e^{i2\pi (m_j - m'_j) u_j} = \prod_j \delta_{m_j, m'_j} = \delta_{\vec{G}', \vec{G}}. \quad (9.30)$$

Zur Feststellung der Vollständigkeit schreiben wir eine vorgegebene gitterperiodische Funktion $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$ in der Form

$$f(\vec{r}) = f(x_1, x_2, x_3) = F(u_1, u_2, u_3), \quad (9.31)$$

Die Funktion $F(u_1, u_2, u_3)$ ist eine in allen Variablen periodische Funktion, $F(u_1, u_2, u_3) = F(u_1 + N_1 2\pi, u_2 + N_2 2\pi, u_3 + N_3 2\pi)$ für alle $N_i \in \mathbb{Z}$. Wir können daher mit einer Fourierreihe exakt schreiben

$$F(u_1, u_2, u_3) = \sum_{m_1, m_2, m_3} F_{m_1, m_2, m_3} e^{i2\pi \sum_j m_j u_j}, \quad (9.32)$$

mit

$$F_{m_1, m_2, m_3} = \int_{0,0,0}^{1,1,1} d^3 u F(u_1, u_2, u_3) e^{-i2\pi \sum_j m_j u_j}. \quad (9.33)$$

Wir definieren nun $\vec{G} = \sum_j m_j \vec{g}_j$ sowie $F_{m_1, m_2, m_3} = F_{\vec{G}}$ und bringen mit $\vec{G}' \cdot \vec{r} = 2\pi i \sum_j m'_j u_j$ die Gleichung (9.32) in die Form

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} F_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad (9.34)$$

wobei aus (9.33) mit (9.27) folgt

$$F_{\vec{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} d^3 r f(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}. \quad (9.35)$$