

# Theoretische Festkörperphysik 515.468

H. Sormann und E. Schachinger

4. Oktober 2007

# Kapitel 1

## Gruppentheoretische Betrachtungen am starren Gitter I

### 1.1 Allgemeines

In dieser Lehrveranstaltung werden ausschließlich *kristalline Festkörper* behandelt, also solche, deren *Bausteine* (Atome, Ionen, Moleküle, . . .) *räumlich periodisch* angeordnet sind. Dabei wird weiters angenommen, daß dieser Aufbau den gesamten Raum in idealer Weise und zur Gänze erfüllt. Einen solchen Aufbau nennt man Kristallaufbau oder das *Raumgitter*. Die Anordnung der Bauelemente ist im idealen Fall vollkommen regelmäßig und gehorcht Gesetzmäßigkeiten, welche für das betrachtete Raumgitter spezifisch sind. Es herrscht weiters *Nahordnung und Fernordnung* zum Unterschied von *amorphem Festkörpern* (Glas, Keramik, Kunststoffe, metallische Gläser, . . .), wo nur eine gewisse Nahordnung herrscht.

Es werden weiters nur *ideale Kristalle* behandelt, also Kristalle ohne Kristalldefekte (wie etwa Leerstellen, Zwischengitteratome, Versetzungen, Korngrenzen, . . .). Es werden weiters keine *Oberflächeneffekte* behandelt. Wir beschränken uns somit auf die *Ganzkörpereffekte* (Bulk-Effekte).

Ein Festkörper ist dabei ganz allgemein durch seine *Kristallstruktur* charakterisiert, womit die bereits erwähnte regelmäßige räumliche Anordnung seiner "Bausteine" (Atome, Ionen, Moleküle, Atomgruppen, . . .) zu verstehen ist. Ordnet man nun jedem Baustein einen Raumpunkt zu, so erhält man das *Raumgitter* des Kristalls (siehe Abb. 1.1).

Man kann nun, ausgehend von einem beliebigen Gitterpunkt, 3 nicht planare Vektoren  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  und  $\mathbf{a}_3$  definieren; diese drei *Basisvektoren* definieren ein Parallelepiped, genannt *Elementarzelle* des Kristalles. Eine dreidimensionale Aneinanderreihung solcher Elementarzellen erfüllt lückenlos den Raum. Wie Abb. 1.2 zeigt, gibt es in jedem Raumgitter viele Möglichkeiten der Definition einer Elementarzelle. Mit zunehmender Größe der Elementarzelle wird deren Aufbau komplizierter. Es ist daher zweckmäßig die Elementarzelle mit dem kleinstmöglichen Volumen auszuwählen.

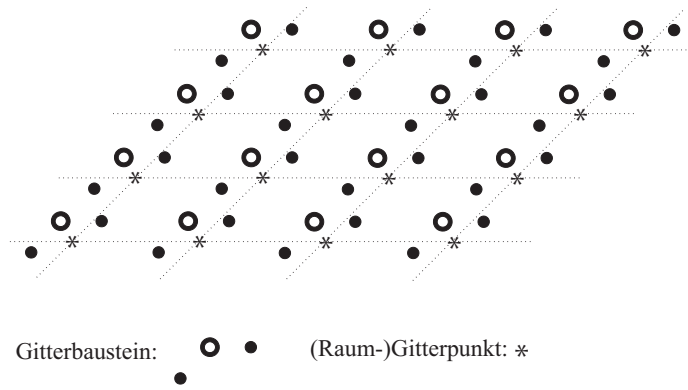


Abbildung 1.1: Skizze eines zweidimensionalen Raumgitters mit Gitterbausteinen.

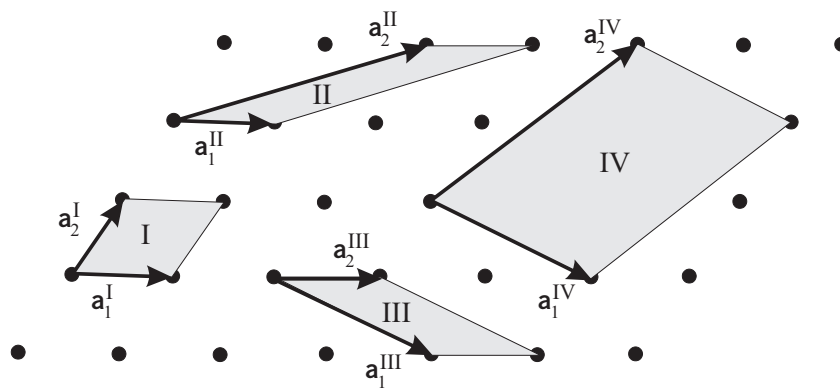


Abbildung 1.2: Beispiele für Elementarzellen im zweidimensionalen Gitter. Die Zellen I bis III sind alle primitiv und umfassen dieselbe Fläche, die Zelle IV ist hingegen nicht-primitiv, enthält 5 Gitterpunkte und ist fünfmal so groß wie die primitiven Zellen.

Ist es möglich Elementarzellen zu definieren, welche nur einen Gitterpunkt enthalten, so liegt ein Raumgitter bzw. eine Elementarzelle vom *Bravais*-Typ<sup>1</sup> vor (*Bravaisgitter*).

- In der Ebene gibt es 4 *Kristallsysteme* mit 5 Bravais-Gittern:

Schief	$P$	$\alpha \neq 60^\circ, \alpha \neq 90^\circ$	
Hexagonal	$P$	$\alpha = 60^\circ$	$ \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2 $
Rechteckig	$P$ $F$	$\alpha = 90^\circ$	$ \mathbf{a}_1  \neq  \mathbf{a}_2 $
Quadratisch	$P$	$\alpha = 90^\circ$	$ \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2 $ .

$P$  bedeutet dabei primitiv und  $F$  flächenzentriert (s. dazu Abb. 1.3).

<sup>1</sup>Auguste Bravais, franz. Naturforscher (1811-1863).

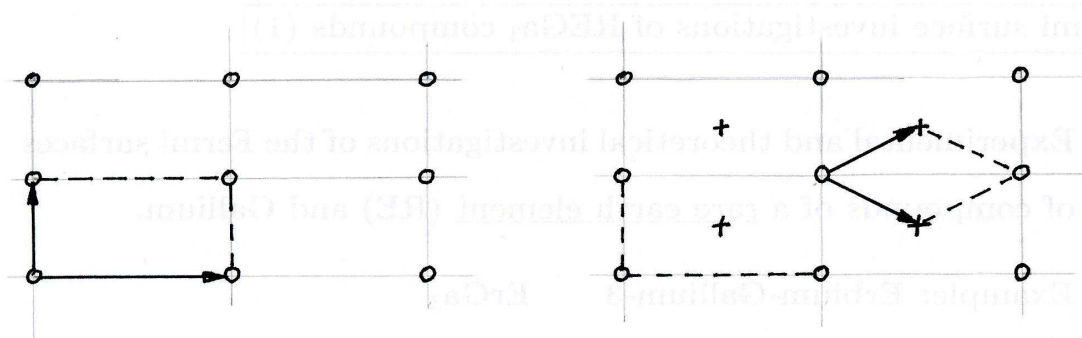


Abbildung 1.3: Zur Bedeutung von (links) *rechteckig primitiv* und (rechts) *rechteckig flächenzentriert*.

- Im dreidimensionalen Raum gibt es 7 Kristallsysteme mit 14 Bravais-Gittern

Bravaisgitter im 3D-Raum:

Triklin	$P$			
Monoklin	$P$	$C$		
Hexagonal	$P$			
Trigonal	$P$			
Orthorhombisch	$P$	$C$	$I$	$F$
Tetragonal	$P$	$I$		
Kubisch	$P$		$I$	$F$

Hier bedeutet zusätzlich  $C$  basis-flächenzentriert,  $I$  raumzentriert. Ein Überblick über diese Bravaisgitter bieten die Tabelle 1.1 und die Abb. 1.4.

Die Aufgabe dieses Abschnittes besteht nun darin, über formale Überlegungen eine Spezifikation dieser Gesetzmäßigkeiten zu erarbeiten, in der Erwartung, daß eine solche die weiteren Untersuchungen vereinfachen wird.

## 1.2 Symmetrien

Da der Festkörper durch die dreidimensionale Aneinanderreihung identer Struktureinheiten im Raum aufgebaut ist, sind Translationen die einfachste Form von Deckungsoperationen. Eine solche Translation kann man mit Hilfe dreier elementarer Basisvektoren  $\mathbf{a}_i$  wie folgt beschreiben:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \quad n_i \in \mathbb{Z}_0.$$

Die Basisvektoren sind dabei jene, welche durch die Definition der Struktureinheit eingeführt werden. Sie spannen das Parallelepiped auf, aus welchem

die Elementarzelle gebildet wird. Wir bezeichnen die Vektoren  $\mathbf{R}$  als die *primitiven Translationen* des Gitters und alle Punkte, welche sich voneinander nur durch solche Vektoren  $\mathbf{R}$  voneinander unterscheiden als *äquivalente Punkte*. Die Existenz solcher primitiver Translationen ist dabei für die kristalline Symmetrie typisch. Je nach Grad der Symmetrie des untersuchten Kristallgitters werden aber noch zusätzliche Deckungsoperationen – wie Drehungen, Spiegelungen, Gleit Spiegelungen und Schraubversetzungen – möglich sein.

Alle Operationen, welche einer Deckungsoperation des Kristallgitters entsprechen, faßt man in der *Raumgruppe*  $\mathcal{R}$  des Kristallgitters zusammen. Sie besteht aus Elementen  $\{\alpha \mid \mathbf{t}\}$ , wobei  $\alpha$  eine orthogonale (unitäre) Dreh- oder Drehspiegelmatrix darstellt und  $\mathbf{t}$  jenen Vektor darstellt, um welchen der Raumpunkt nach der Drehung  $\alpha$  verschoben wird. Der transformierte Punkt  $\mathbf{r}'$  ist somit aus  $\mathbf{r}$  wie folgt bestimmt:

$$\mathbf{r}' = \alpha \mathbf{r} + \mathbf{t} = \{\alpha \mid \mathbf{t}\} \mathbf{r}. \quad (1.1)$$

Aus dieser Definition folgt zwanglos, daß die primitiven Translationen ( $\alpha = \varepsilon$ , die Einheitsmatrix,  $\mathbf{t} = \mathbf{R}$ ) eine Untergruppe  $\Gamma$  der Raumgruppe bilden, die *Translationsgruppe*.

Daß die nicht-primitiven Deckungsoperationen  $\{\alpha \mid \mathbf{t}\}$  tatsächlich Elemente einer Gruppe sind, läßt sich dadurch zeigen, daß das Ergebnis der Multiplikation zweier Gruppenelemente wieder ein Element derselben Gruppe ist. Man berechnet

$$\begin{aligned} \{\alpha \mid \mathbf{a}\} \{\beta \mid \mathbf{b}\} \mathbf{r} &= \{\alpha \mid \mathbf{a}\} \{\beta \cdot \mathbf{r} + \mathbf{b}\} \\ &= \alpha(\beta \cdot \mathbf{r} + \mathbf{b}) + \mathbf{a} \\ &= \alpha \cdot \beta \cdot \mathbf{r} + \alpha \cdot \mathbf{b} + \mathbf{a} \\ &= \underbrace{\{\alpha\beta \mid \alpha \cdot \mathbf{b} + \mathbf{a}\}}_{\in \mathcal{R}} \mathbf{r} \end{aligned}$$

wobei  $\alpha\beta$  wieder eine Dreh- od. Drehspiegelmatrix und  $\alpha \cdot \mathbf{b} + \mathbf{a}$  wieder ein Vektor ist.

Die Gruppe  $\mathcal{R}$  enthält offensichtlich das Einselement (nichts geschieht, also  $\alpha = \varepsilon$  und  $\mathbf{t} = 0$ ) und auch das inverse Element

$$\begin{aligned} \mathbf{r}' &= \alpha \cdot \mathbf{r} + \mathbf{t} \\ \alpha^{-1} \cdot \mathbf{r}' &= \mathbf{r} + \alpha^{-1} \cdot \mathbf{t} \\ \mathbf{r} &= \underbrace{\{\alpha^{-1} \mid -\alpha^{-1} \cdot \mathbf{t}\}}_{\in \mathcal{R}} \mathbf{r}', \end{aligned}$$

da man nach einer Transformation  $\{\alpha \mid \mathbf{t}\}$  durch die zugehörige inverse Transformation auf den Ausgangspunkt zurückkehren muß. Wie bereits erwähnt, sind die Matrizen  $\alpha$  als Dreh- bzw. Drehspiegelmatrizen orthogonal (unitär), und die Inverse solcher Matrizen ist stets definiert.

Wir untersuchen nun Elemente der Form  $\{\alpha | 0\}$ , also reine Drehungen und Drehspiegelungen. Die Multiplikation zweier solcher Elemente führt zu dem Ergebnis:

$$\{\alpha | 0\}\{\beta | 0\}\mathbf{r} = \{\alpha\beta | 0\}\mathbf{r}$$

mit der Folgerung

$$\{\alpha | 0\}, \{\beta | 0\} \in \mathcal{P} \implies \{\alpha\beta | 0\} \in \mathcal{P}.$$

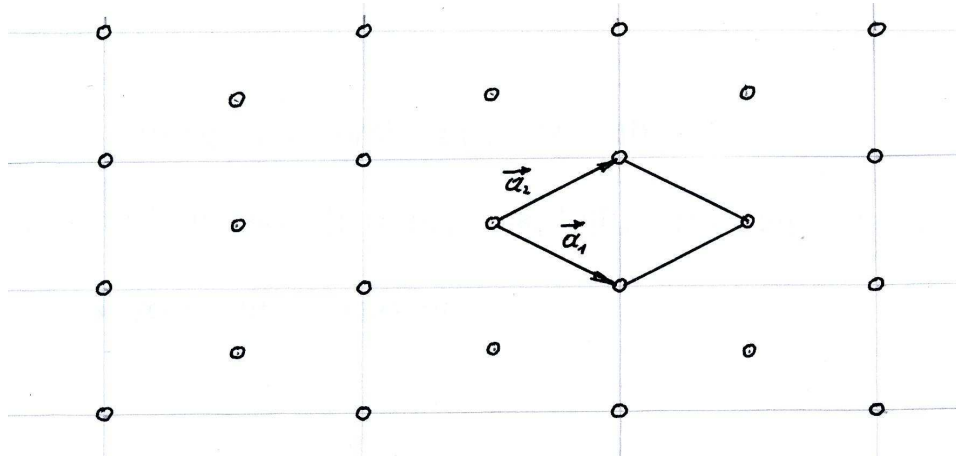
Die Elemente  $\{\alpha | 0\}$  bilden also ebenfalls eine eigene Gruppe  $\mathcal{P}$ , die *Punktgruppe*; sie werden aber im allgemeinen nicht mehr Elemente der Raumgruppe sein.

- Zum Unterschied von der Translationsgruppe  $\Gamma$  ist die Punktgruppe  $\mathcal{P}$  im allgemeinen keine Untergruppe der Raumgruppe  $\mathcal{R}$ , sondern kann aus dieser „hinaustragen“.
- Nur im Falle der 14 Bravaisgitter gilt streng:

$$\mathcal{R} = \Gamma \cup \mathcal{P}.$$

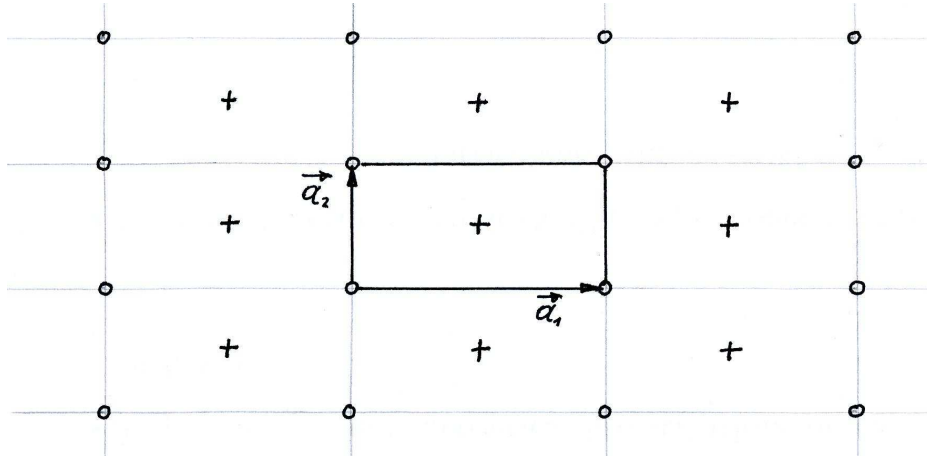
Im folgenden soll nun an einem einfachen Beispiel demonstriert werden, daß die Frage: *Bravais-Gitter ja oder nein?* natürlich nicht nur von den geometrischen Positionen der Atome abhängt, aus denen der Kristall aufgebaut ist, sondern auch davon, ob alle Atome *identisch* sind:

Betrachten wir das folgende einfache ebene Gitter, wo an jedem Gitterpunkt ein Atom derselben Sorte sitzt:



Es handelt sich hier um ein rechteckig-flächenzentriertes Gitter mit einer Elementarzelle, die von den Vektoren  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  gebildet wird und nur ein Atom enthält: es liegt also ein Bravais-Gitter vor. Man sieht auch unmittelbar, daß jede primitive Translation (z. B. entlang  $\mathbf{a}_1$  oder  $\mathbf{a}_2$ ) zu einer Deckung des Gitters mit sich selbst führt.

Nehmen wir nun an, daß dieselben Gitterpunkte von einem *zweiatomigen* System besetzt sind, nämlich von Atomen der Sorte A (Kreise) und Atomen der Sorte B (Pluszeichen):



Es ist klar, daß in diesem Fall die Bildung einer „rechteckig-flächenzentrierten“ Elementarzelle nicht möglich ist, denn die Verschiebung um die entsprechenden Basisvektoren ist keine Deckungsoperation: es würde nämlich das „Teilgitter“ A über das „Teilgitter“ B geschoben werden und umgekehrt.

Hier haben wir keine Chance mehr, eine Bravais'sche Elementarzelle zu bilden! Eine Elementarzelle, die uns hingegen sofort Deckungsoperationen garantiert, ist die oben eingezeichnete *rechteckig-primitive* Zelle: diese enthält aber 2 Atome, nämlich  $4 \times 1/4$  Atome der Sorte (A) und 1 Atom der Sorte (B).

Man sagt in einem solchen Fall: es liegt ein Kristallgitter „mit einer *Basis* von 2 (i.a.  $n$ ) Atomen vor“.

Diese Überlegungen führen zu einem für die praktische Arbeit ganz wichtigen Schluß: *abgesehen von der Tatsache, daß diese Elementarzelle mehr als ein Atom enthält (also eine Basis hat), hat sie dieselbe Translationsgruppe wie das entsprechende Bravaisgitter.*

Wie sieht das nun mit der Punktgruppe aus? Die nun folgende Aussage ist mit dem obigen einfachen Beispiel nicht so einfach zu demonstrieren:

*Die Punktgruppen-Elemente eines Gitters mit Basis rekrutieren sich aus der Menge der Punktgruppen-Elemente des entsprechenden Gitters ohne Basis (d.h., des entsprechenden Bravaisgitters); es kommt dabei aber immer zu einer zahlenmäßigen Reduktion der Menge der Elemente.*

Dieses Faktum wird Ihnen klarer, wenn Sie die Tabelle 1.1 mit den 32 möglichen Kristallpunktgruppen betrachten: in der letzten Spalte dieser Tabelle finden Sie die entsprechenden Zahlen der jeweiligen Punktgruppenelemente. Die letzte Zeile zu jedem der 7 Kristallsysteme gibt nun die „höchstsymmetrische“ Realisierung dieses Systems an, d.h. die Zahl der Punktgruppenelemente des entsprechenden Bravais-Gitters (der entsprechenden Bravais-Gitter). Da manche Kristallsysteme mehr als eine Bravais-Realisierung haben (das monokline 2, das orthorhombische 4, das tetragonale 2 und das kubische 3), gibt es mehr Bravaisgitter (14) als Kristallsysteme (7).

Tabelle 1.1: Verzeichnis der 32 Punktgruppen

Kristall- system	Zellachsen und und Winkel	Gruppen			Zahl der Elemente
		Schön- flies- Symbol	International voll	International kurz	
Triklin	$a \neq b \neq c$	$C_1$	1	1	1
	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$S_2$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	2
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$C_{1h}$	$m$	$m$	2
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$C_2$	2	2	2
	$\beta \neq \alpha$	$C_{2h}$	$2/m$	$2/m$	4
Orthorombisch	$a \neq b \neq c$	$C_{2v}$	$mm2$	$mm2$	4
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$D_2$	222	222	4
		$D_{2h}$	$(2/m)(2/m)(2/m)$	$mmm$	8
Tetragonal	$a = b \neq c$	$C_4$	4	4	4
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$S_4$	$\bar{4}$	$\bar{4}$	4
		$C_{4h}$	$4/m$	$4/m$	8
		$D_{2d}$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	8
		$C_{4v}$	$4mm$	$4mm$	8
		$D_4$	422	422	8
		$D_{4h}$	$(4/m)(2/m)(2/m)$	$4/mmm$	16
Trigonal (rhombisch)	$a = b = c$	$C_3$	3	3	3
	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	$S_6$	$\bar{3}$	$\bar{3}$	6
	$\alpha \neq 90^\circ$	$C_{3v}$	$3m$	$3m$	6
		$D_3$	32	32	6
		$D_{3d}$	$\bar{3}(2/m)$	$\bar{3}m$	12
Hexagonal	$a = b \neq c$	$C_6$	6	6	6
	$\alpha = \beta = 90^\circ$	$C_{3h}$	$\bar{6}$	$\bar{6}$	6
	$\gamma = 120^\circ$	$C_{6h}$	$6/m$	$6/m$	12
		$D_{3h}$	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	12
		$C_{6v}$	$6mm$	$6mm$	12
		$D_6$	622	622	12
		$D_{6h}$	$(6/m)(2/m)(2/m)$	$6/mmm$	24
Kubisch	$a = b = c$	$T$	23	23	12
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$T_h$	$(2/m)\bar{3}$	$m\bar{3}$	24
		$T_d$	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	24
		$O$	432	432	24
		$O_h$	$(4/m)\bar{3}(2/m)$	$m\bar{3}m$	48



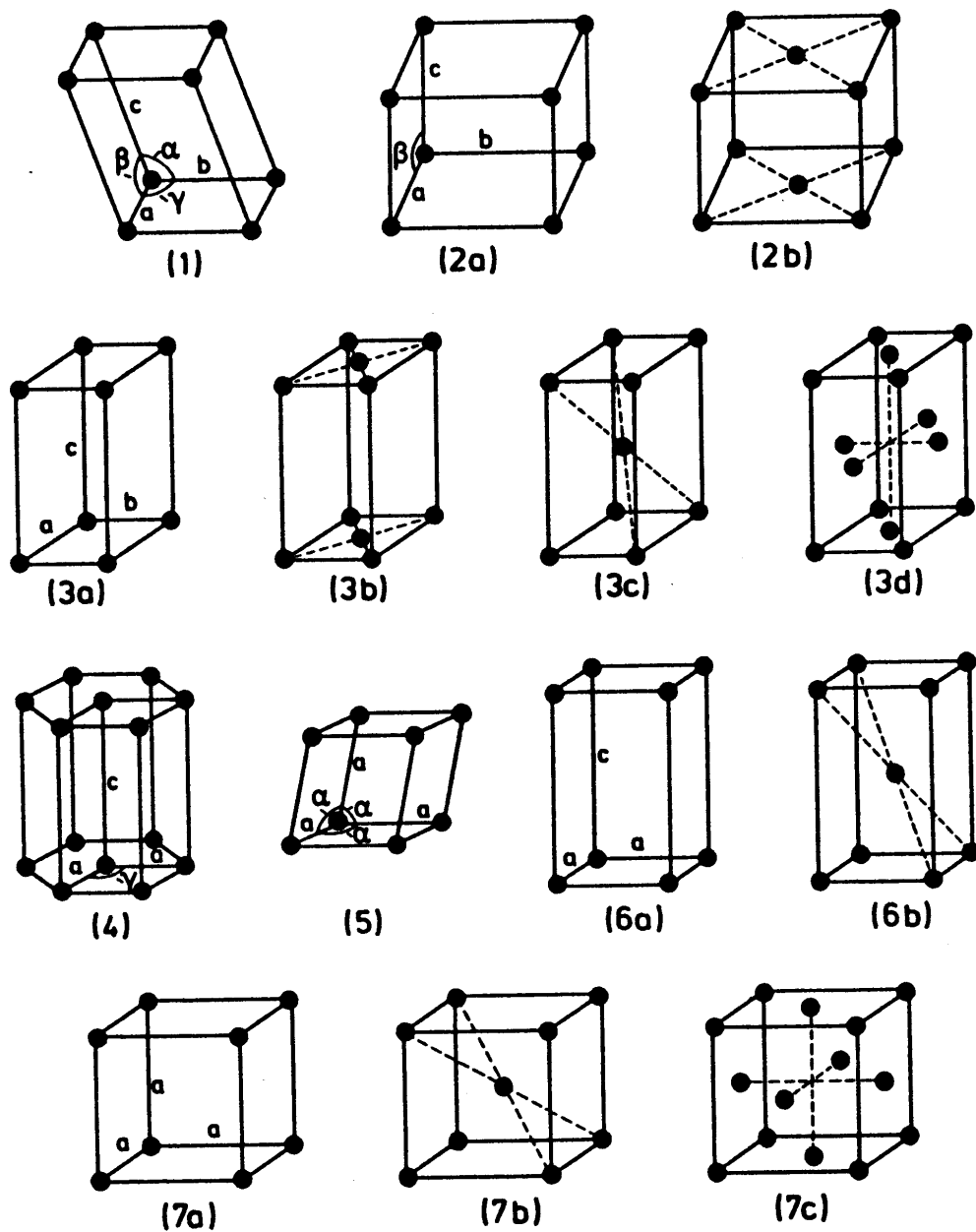


Abbildung 1.4: Die 14 Bravaisgitter.  
 Quelle: K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*,  
 Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart 1986, Seite 14.

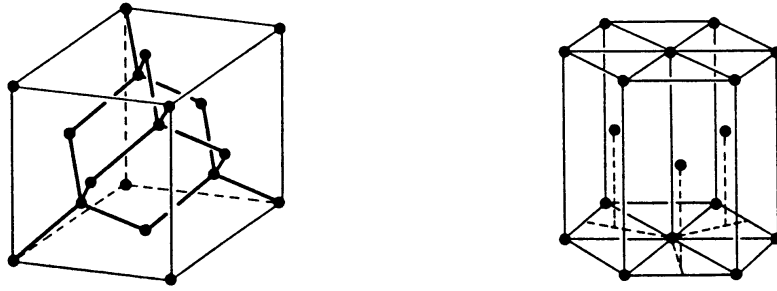


Abbildung 1.5: Diamantstruktur und hexagonal dichteste Kugelpackung.

Quelle: K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart 1986, Seite 16.

Diese 14 Bravaisgitter sind in der Abb. 1.4 dargestellt.

Die Tabelle 1.1 illustriert auch die „Punktgruppen-Aussage“ von Seite 6: beim (z.B.) *kubischen* Kristallsystem gibt es 3 Bravais-Realisierungen mit der Punktgruppe  $O_h$ , welche 48 Elemente besitzt (letzte Zeile). Alle darüberliegenden Zeilen beziehen sich auf *kubische Gitter mit Basis*, und dementsprechend ist die kubische Punktgruppe reduziert auf 24 oder gar 12 Elemente.

Es ist nicht die Intention dieser Vorlesung, die Tabelle 1.1 umfassend zu diskutieren. Es soll aber zumindest erwähnt werden, daß die Bravais-Realisierungen (also die höchst-symmetrischen jedes Systems) keineswegs immer die „von der Natur“ bevorzugten sein müssen: beim kubischen Kristallsystem ist es zwar so, daß die Bravais-Realisierungen (insbesondere kubisch-raumzentriert und kubisch-flächenzentriert) eine große Rolle spielen, aber die nicht-Bravais-Realisierung  $T_d$ , die sogenannte *Diamantstruktur*, ist ebenfalls sehr bedeutend: eine Reihe von elementaren Isolatoren (C-Diamant) und Halbleitern (Si, Ge) kristallisiert auf diese Weise<sup>2</sup>.

Noch interessanter ist es beim hexagonalen Kristallsystem: dort spielt die Bravais-Realisierung  $D_{6h}$  eine vergleichbar untergeordnete Rolle gegenüber der nicht-Bravais-Realisierung  $D_{3h}$ ; letztere wird in der Literatur als „dichteste Kugelpackung“ (*hexagonal closed packed hcp*) bezeichnet und kommt u.a. bei zahlreichen metallischen Festkörpern (Be, Mg, Ti, Y, ...) vor.

Die Diamantstruktur und die hcp-Struktur sind in der Abb. 1.5 dargestellt.

<sup>2</sup>Eine allgemeinere Form des Diamantgitters stellt das Zinksulfid-(ZnS)-Gitter dar, welches in der modernen Festkörperphysik eine bedeutende Rolle spielt, weil einige sehr wichtige binäre Halbleiter wie ZnS, GaAs, InAl, ZnSe, CdS in diesem Gitter kristallisieren.

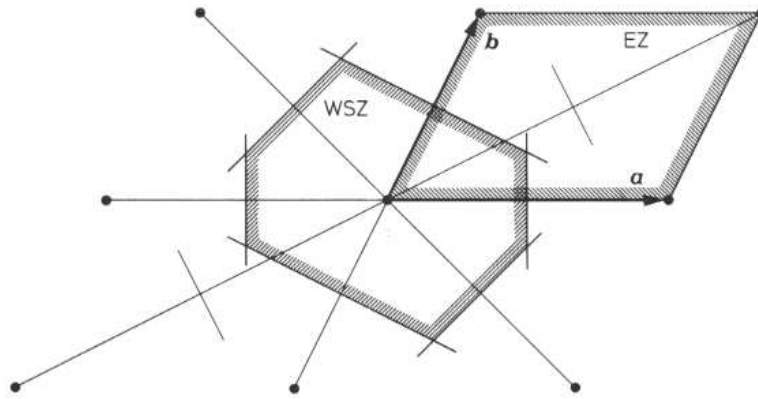


Abbildung 1.6: Wigner–Seitz–Zelle des ebenen, primitiven Gitters

### 1.3 Die Wigner–Seitz–Zelle – eine spezielle Einheitszelle

Wie bereits angedeutet, kann eine Elementarzelle aus jenem Parallelepiped bestimmt werden, dessen Eckpunkte aus den Gitterionen bestimmt werden. Dies hat den Nachteil, daß ein Gitterion stets mehreren Elementarzellen angehört, was insbesondere beim Studium der Gittereigenschaften zu Problemen führen kann. Zudem gibt es zumeist mehrere Möglichkeiten, entsprechend dieser Definition eine Elementarzelle zu bilden.

Es gibt eine *eindeutige* Möglichkeit eine Elementarzelle zu definieren, die aus der Konstruktion nach Wigner und Seitz folgt, die *Wigner – Seitz – Zelle (WSZ)*. Sie ist als jener Bereich des Raumes definiert, welcher alle jene Punkte enthält, welche dem Zentrum näher liegen als allen anderen Punkten des Gitters. (Siehe Abb. 1.6.) Als Zentrum einer solchen Zelle wird – im Falle des primitiven Gitters – ein Gitterion dienen, welches vollständig von der WSZ umgeben ist. Das Volumen  $\Omega_0$  einer solchen Zelle hängt über

$$\Omega_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3$$

mit dem Wigner – Seitz – Radius  $r_0$  zusammen.

### 1.4 Das reziproke Gitter

Zum Punktgitter des Kristalles kann man das reziproke Gitter definieren. Es wird durch die Gesamtheit der Vektoren

$$\mathbf{K}_m = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{b}_i \quad m_i \in \mathbb{Z}_0$$

aufgespannt. Die Einheitsvektoren  $\mathbf{b}_i$  sind aus den Einheitsvektoren  $\mathbf{a}_j$  wie folgt bestimmt:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (1.2)$$

Als Elementarzelle des reziproken Gitters verwendet man eine Wigner – Seitz – Zelle, welche – den frei wählbaren – Koordinatenursprung umschließt; dieser Bereich des reziproken Gitters wird die *erste Brillouin Zone (BZ)* genannt. Das Volumen einer Elementarzelle des reziproken Gitters ist offensichtlich gleich:

$$\mathbf{b}_1 [\mathbf{b}_2 \mathbf{b}_3] = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}. \quad (1.3)$$

Entsprechend dem Ergebnis (1.2) steht ein Vektor  $\mathbf{b}_i$  senkrecht auf die beiden Vektoren  $\mathbf{a}_j$  und  $\mathbf{a}_k$  ( $i, j, k = 1, 2, 3$  und zyklisch vertauscht). Es ist dann  $\mathbf{b}_i = c[\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k]$  und aus  $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_i = c\mathbf{a}_i[\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k] = 2\pi$  folgt

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k]}{\mathbf{a}_i[\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k]} \quad \mathbf{a}_i = 2\pi \frac{[\mathbf{b}_j \mathbf{b}_k]}{\mathbf{b}_i[\mathbf{b}_j \mathbf{b}_k]}. \quad (1.4)$$

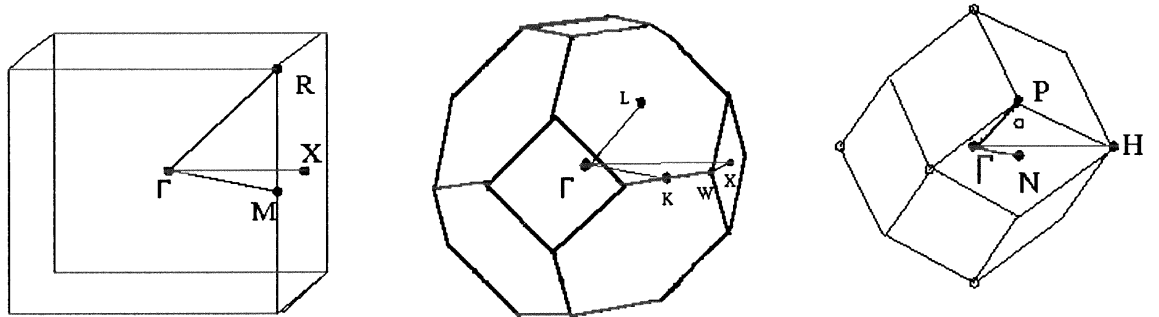


Abbildung 1.7: Die erste Brillouinzone für das primitiv-kubische, das kubisch-flächenzentrierte (fcc) und das kubisch-raumzentrierte (bcc) Gitter; eingezeichnet sind die speziellen Symmetriepunkte, zwischen denen man den Verlauf von Phononen-Dispersionen und elektronischen Energiebändern meist darstellt.

Quelle: G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, Vieweg-Verlag Braunschweig, 2000, Seite 13.