

W. KLEBER

---

EINFÜHRUNG  
IN DIE  
**KRISTALLOGRAPHIE**



VEB VERLAG TECHNIK BERLIN

# Kleber · Einführung in die Kristallographie

## *Die 32 Kristallklassen (Punktgruppen)*

Kristall- system	Nr.	Klassennamen	Symbol Schoen- flies	Symbol Inter- national	Symmetrieelemente	Enantio- morphie
triklin	1	triklin-pedial	$C_1$	1	-	-
	2	triklin-pinakoidal	$C_{\bar{4}}$	1	-	-
monoklin	3	monoklin- sphenoidisch	$C_2$	2	1 $\bullet$	-
	4	monoklin- domatisch	$C_s$	$m$	1 $m$	-
rhombisch	5	monoklin- prismatisch	$C_{2h}$	$2/m$	1 ( $\bullet + m$ )	Z -
	6	rhombisch- disphenoidisch	$D_2$	222	1 $\bullet + 1 \bullet + 1 \bullet$	- +
tetragonal	7	rhombisch- pyramidal	$C_{2v}$	$mm2$	1 $\bullet + 1m + 1m$	- -
	8	rhombisch- dipyramidal	$D_{2h}$	$mmm$	1 ( $\bullet + m$ ) + 1 ( $\bullet + m$ ) + 1 ( $\bullet + m$ ) Z	-
tetragonal	9	tetragonal- pyramidal	$C_4$	4	1 $\square$	- +
	10	tetragonal- disphenoidisch	$S_4$	$\bar{4}$	1 $\square$	- -
tetragonal	11	tetragonal- dipyramidal	$C_{4h}$	$4/m$	1 ( $\blacksquare + m$ )	Z -
	12	tetragonal- trapezoedrisch	$D_4$	422	1 $\blacksquare + 2 \bullet + 2 \bullet$	- +
tetragonal	13	ditetragonal- pyramidal	$C_{4v}$	$4mm$	1 $\square + 2m + 2m$	- -
	14	tetragonal- skalenoedrisch	$D_{2d}$	$\bar{4}2m$	1 $\square + 2 \bullet + 2m$	- -
tetragonal	15	ditetragonal- dipyramidal	$D_{sh}$	$4/mmm$	1 ( $\blacksquare + m$ ) + 2 ( $\bullet + m$ ) + 2 ( $\bullet + m$ ) Z	-
	16	trigonal-pyramidal	$C_3$	3	1 $\Delta$	- +
trigonal	17	rhomboedrisch	$C_{3\bar{1}}$	$\bar{3}$	1 $\Delta$	Z -
	18	trigonal- trapezoedrisch	$D_3$	32	1 $\Delta + 3\delta$	- +
trigonal	19	ditrigonal- pyramidal	$C_{3v}$	$3m$	1 $\Delta + 3m$	- -
	20	ditrigonal- skalenoedrisch	$D_{3d}$	$\bar{3}m$	1 $\Delta + 3 (\bullet + m)$	Z -

Kristall-system	Nr.	Klassennamen	Schoen-flies	Symbol International	Symmetrieelemente	Enantio-morphe
hexagonal	21	hexagonal-pyramidal	$C_6$	6	$1\bullet$	- +
	22	trigonal-dipyramidal	$C_{3h}$	$\bar{6}$	$1\otimes \equiv \Delta + m$	- -
	23	hexagonal-dipyramidal	$C_{6h}$	$6/m$	$1(\bullet+m)$	Z -
	24	hexagonal-trapezoedrisch	$D_6$	622	$1\bullet+3\lozenge+3\lozenge$	- +
	25	dihexagonal-pyramidal	$C_{6v}$	$6mm$	$1\bullet+3m+3m$	- -
	26	ditrigonal-dipyramidal	$D_{3h}$	$\bar{6}m2$	$1\otimes (\equiv \Delta+m)+3\lozenge+3m$	- -
	27	dihexagonal-dipyramidal	$D_{6h}$	$6/mmm$	$1(\bullet+m)+3(\lozenge+m)+3(\lozenge+m)Z$	-
kubisch	28	tetraedrisch-pentagonododekaedrisch	$T$	23	$3\lozenge+4\Delta$	- +
	29	disdodekaedrisch	$T_h$	$m\bar{3}$	$3(\lozenge+m)+4\Delta$	Z -
	30	pentagonokositetraedrisch	$O$	432	$3\square+4\Delta+6\lozenge$	- +
	31	hexakistetraedrisch	$T_d$	$\bar{4}\bar{3}m$	$3\square+4\Delta+6m$	- -
	32	hexakisoktaedrisch	$O_h$	$m\bar{3}m$	$3(\square+m)+4\Delta+6(\lozenge+m)$	Z -

#### Zeichenerklärung

● ▲ ■ ◆ 2-, 3-, 4-, 6zählige Drehachsen  
 ◇ △ □ ○ entsprechende polare Drehachsen  
 ▲ ◻ ◇ 3-, 4-, 6-Inversionsdrehachsen

*m* Symmetrieebene

*Z* Symmetriezentrum

(In den Internationalen Tabellen werden andere Symbole verwendet.)



# Einführung in die Kristallographie

WILL KLEBER

Fortgeführt und bearbeitet von  
Hans-Joachim Bautsch, Joachim Bohm  
und Irmgard Kleber

13., stark überarbeitete Auflage  
mit 358 Bildern, 45 Tafeln und 1 Beilage



VEB VERLAG TECHNIK BERLIN

Als Lehrbuch für die Ausbildung an Universitäten und Hochschulen der DDR  
anerkannt.

*Berlin, April 1975*

*Minister für Hoch- und Fachschulwesen*

Copyright by VEB Verlag Technik, Berlin, 1956  
Bearbeitete Auflage: © VEB Verlag Technik, 1977  
Lizenz 201 · 370/1/77  
DK 548.(075.8) · LSV 1424 · VT 2/4737-13  
Lektor: Obering. *Manfred Neumann*  
Schutzhülle: *Kurt Beckert*  
Printed in the German Democratic Republic  
Gesamtherstellung: IV/2/14 VEB Druckerei »Gottfried Wilhelm Leibniz«,  
445 Gräfenhainichen · 4577  
Redaktionsschluß: 20. 5. 1975  
Bestellnummer: 552 446 5  
DDR 24,80 M

## VORWORT

Vor über zwanzig Jahren schrieb *Will Kleber* im Vorwort zur ersten Auflage, daß die Kristallographie die gesamte Erscheinungswelt des kristallisierten Zustandes (Phänomenologie, Struktur, Physik, Chemie) umfaßt. Historisch hervorgegangen aus der Mineralogie, hat sich die Kristallographie zu einer modernen, wichtigen und selbständigen Wissenschaftsdisziplin entwickelt, die durch intensive und lebendige wechselseitige Beziehungen eng mit den naturwissenschaftlichen und technischen Nachbardisziplinen (Mathematik, Physik, Chemie, Mineralogie, Petrographie, Metall- und Werkstoffkunde) verbunden ist. Die Bestimmung der Kristallographie umriß *Paul Niggli*: „Das Einigende ist: der Kristall als Gegenstand und die morphologische Betrachtungsweise als Methode“ – wobei wir das Morphologische im weitesten Sinne, vor allem unter Einschluß der Struktur, verstehen müssen. Neben der Betrachtung der statischen Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften sind außerdem die dynamischen Vorgänge der Bildung und Umbildung von Kristallen sowie der Wechselwirkung mit anderer Materie hinzugereten.

Eine Einführung in die Kristallographie hat zu berücksichtigen, daß die allgemeinbildenden Schulen nur eine geringe Vorkenntnis dieses Fachgebietes vermitteln. Auch den mit der Kristallographie verflochtenen Nachbardisziplinen muß eine Einführung dienlich sein. Wir dürfen aber nicht nur die wissenschaftliche Situation sehen; die Extension der Kristallographie ist im wesentlichen Maße das Ergebnis der Wechselbeziehungen zur modernen Technik: Bergbau und Aufbereitung, Metallurgie und Baustoffindustrie, keramische und chemische Industrie, Elektronik und Datenverarbeitung sowie wissenschaftlicher Gerätebau einschließlich optischer Industrie sind in breitem und wachsendem Umfang mit kristallographischen Problemen befaßt: Der interdisziplinäre Charakter der Kristallographie ist besonders ausgeprägt!

Die Kristallographie stellt an den Anfänger einige Anforderungen an das Raumvorstellungsvermögen und benutzt mathematisch-analytische Hilfsmittel, die nicht jedem vertraut sein werden. Ein Selbststudium allein anhand dieses Buches – bei allem Bemühen um Verständlichkeit – kann nicht empfohlen werden: Wesentlich sind der immer wiederholte Umgang mit dem Gegenständlichen – einschließlich Modellen –, die erläuternde Diskussion und das Studium am Objekt.

Bestimmung und Konzeption des Buches sind durch eine rätsche Folge von bisher zwölf Auflagen bestätigt worden. Bis zur elften Auflage wurden sie von *W. Kleber* besorgt. Er war bis zu seinem viel zu frühen Tode ständig bemüht, die aktuellen Entwicklungen des Faches zu berücksichtigen. Das Buch wird nun von *Hans-Joachim Bautsch, Joachim Bohm und Irmgard Kleber* weitergeführt. Um die Aktualität beizubehalten, erfolgte eine grundlegende Überarbeitung, wobei das Bestreben darauf gerichtet war, den didaktisch vorbildlichen Stil *Klebers* zu bewahren. Der Abschnitt 1. „Kristallstrukturlehre und Kristallmorphologie“ wurde wenig verändert. Die Einführung in den Gitterbegriff ist neu dargestellt, und die analytische Beschreibung der Symmetrioperationen wurde vertieft. Die „Kristallchemie“ ist als Abschnitt 2. vorgezogen und neben den Bindungszuständen – wie bisher – aus dem Prinzip der Kugelpackung entwickelt worden. Der Abschnitt 3.

„Physikalisch-chemische Kristallographie“ wurde textlich neu gefaßt. Vor allem fanden die Realstrukturen eine ausführlichere, systematische Darstellung. Innerhalb der „Kristallisation“ wurde der Abschnitt über Kristallzüchtung, seiner gewachsenen praktischen Bedeutung Rechnung tragend, erweitert. Die „Vorgänge in Kristallen“ (Diffusion, Phasenübergänge, Strahlenwirkung) sowie die „Flüssigen Kristalle“ sind neu hinzugekommen. Der Abschnitt 4. „Kristallphysik“ wurde neu gegliedert. Anhand der thermischen Ausdehnung und der Wärmeleitung wurde der Tensorformalismus anwendungsbezogen eingeführt. Eine neueren Erkenntnissen gerecht werdende Darstellung erfuhr der Abschnitt „Elektrische Polarisation, Pyroelektrizität, Ferroelektrizität“. Der magnetischen Symmetrie und den Antisymmetriegruppen ist ein eigener Abschnitt gewidmet. Dem überarbeiteten Abschnitt „Kristalloptik“ folgt ein neuer Abschnitt über die nichtlineare Optik, die sich im Zusammenhang mit der Lasertechnik entwickelt hat. Eine neue verbesserte Darstellung erfuhren auch die Kristallplastizität sowie die stimulierte Lichtemission (Laser) und die Photochromie, die zu neuen Anwendungsbereichen für Kristalle geführt haben. Bei der röntgenographischen Untersuchung von Kristallen wurden die topographischen Methoden neu aufgenommen. Das gesamte Bildmaterial ist überarbeitet und neu klischiert worden.

Die wissenschaftliche Verantwortung tragen *J. Bohm* für den Abschnitt 1. (Kristallstrukturlehre und Kristallmorphologie), den Abschnitt 3. (Physikalisch-chemische Kristallographie) und den größten Teil des Abschnitts 4. (Kristallphysik) sowie *H.-J. Bautsch* für den Abschnitt 2. (Kristallchemie) und die Abschnitte 4.5. (Kristalloptik), 4.9. (Röntgenographische Untersuchung von Kristallen) und 4.10. (Untersuchung mit Korpuskularstrahlen). Bei der Bearbeitung wurden die Lehrprogramme der Kristallographieausbildung berücksichtigt, und die Abschnitte entsprechen den kristallographischen Lehrkomplexen: „Strukturell-geometrische Kristallographie“ (Abschnitt 1.), „Chemische Kristallographie“ (Abschnitt 2.), „Physikalisch-chemische Kristallographie“ (Abschnitt 3.) und „Physikalische Kristallographie“ (Abschnitt 4.).

Das Literaturverzeichnis enthält für das Weiterstudium und als Quellenangabe die Lehrbücher der Kristallographie und Mineralogie sowie, nach Abschnitten geordnet, weiterführende bzw. ergänzende Literatur. Hinweise auf diese Werke im Text erfolgen durch Vornameninitialen und Namen der Verfasser. Des weiteren gibt es Hinweise auf spezielle Publikationen, die durch eine Nummer in eckiger Klammer kenntlich sind.

Wertvolle Hinweise bzw. Unterstützung bei der Gestaltung einzelner Abschnitte gaben Dr. *Randolf Fischer*, Prof. Dr. *Klaus Meyer*, Prof. Dr. *Hermann Neels*, Dr. *Werner Schoenborn* und Dr. habil. *Klaus-Thomas Wilke* †. Für Arbeiten am Manuskript möchten wir *Regina Sope* und *Gertrud Bienczyk* danken. Dank gilt außerdem den Fachkollegen, die in liebenswürdiger Weise neue Originalabbildungen zur Verfügung gestellt haben. Schließlich gilt unsere besondere Anerkennung dem VEB Verlag Technik, der mit großem Verständnis auf unsere Wünsche eingegangen ist.

*H.-J. Bautsch*      *J. Bohm*      *I. Kleber*

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>Einleitung</b>	11
<b>1. Kristallstrukturlehre und Kristallmorphologie</b>	17
1.1. Gitterbau der Kristalle	17
1.2. Gittertypen und Kristallsysteme	20
1.3. Messung und Beschreibung von Kristallen	25
1.3.1. Winkelmessung	25
1.3.2. Gesetz der Winkelkonstanz	27
1.3.3. Kristallprojektionen	28
1.4. Millersche Indizes und Rationalitätsregel.	32
1.5. Zeichnen von Kristallen	38
1.6. Symmetrie von Kristallen	41
1.6.1. Drehungen	41
1.6.2. Analytische Darstellung von Drehungen	44
1.6.3. Spiegelung	46
1.6.4. Inversion	47
1.6.5. Inversionsdrehungen	48
1.6.6. Kombinationen von Symmetrieelementen	50
1.6.7. Formen	54
1.6.8. Indizes im trigonalen und hexagonalen Kristallsystem	55
1.7. Die 32 Kristallklassen	57
1.7.1. Triklines System	58
1.7.2. Monoklines System	58
1.7.3. Rhombisches System	60
1.7.4. Trigonales System	62
1.7.5. Tetragonales System	64
1.7.6. Hexagonales System	67
1.7.7. Kubisches System	69
1.7.8. Symmetriebestimmung, Symmetriemehrdeutigkeit, Scheinsymmetrie	73
1.8. Zusammengesetzte Kristalle (Parallelverwachsungen, Zwillinge)	74
1.9. Raumgruppen	76
1.9.1. Schraubungen	77
1.9.2. Gleitspiegelung	79
1.9.3. Analytische Darstellung von strukturellen Symmetrieeoperationen	80
1.9.4. Kombination der Elemente der Struktursymmetrie	81
1.10. Korrespondenz von Habitus und Struktur	87

<b>2. Kristallchemie . . . . .</b>	95
<b>2.1. Prinzip der Kugelpackungen . . . . .</b>	96
<b>2.2. Bindungszustände . . . . .</b>	101
<b>2.2.1. Ionare Bindung . . . . .</b>	101
<b>2.2.2. Kovalente Bindung . . . . .</b>	105
<b>2.2.3. Metallische Bindung . . . . .</b>	107
<b>2.2.4. Van der Waalssche Bindung . . . . .</b>	108
<b>2.2.5. Kombinierte und Mischbindungen . . . . .</b>	109
<b>2.3. Größe und Polarisationseigenschaften der Kristallbausteine . . . . .</b>	111
<b>2.4. Grundregeln zur Variation der Kristallstruktur . . . . .</b>	122
<b>2.4.1. Isomorphie . . . . .</b>	122
<b>2.4.2. Polymorphie . . . . .</b>	125
<b>2.5. Metall- und Metallresonanzstrukturen . . . . .</b>	128
<b>2.5.1. Strukturen der Metalle . . . . .</b>	129
<b>2.5.2. Intermetallische Verbindungen . . . . .</b>	132
<b>2.5.3. Sulfide . . . . .</b>	136
<b>2.6. Ionar-kovalente Resonanzstrukturen . . . . .</b>	140
<b>2.6.1. Einfache kovalente Strukturen . . . . .</b>	140
<b>2.6.2. Einfache ionare Strukturen . . . . .</b>	144
<b>2.6.3. Ionar-kovalente Resonanzstrukturen mit Komplexen . . . . .</b>	152
<b>2.7. Molekülstrukturen . . . . .</b>	164
<b>3. Physikalisch-chemische Kristallographie . . . . .</b>	168
<b>3.1. Realstrukturen . . . . .</b>	168
<b>3.1.1. Punktdefekte . . . . .</b>	171
<b>3.1.2. Verteilungsinhomogenitäten . . . . .</b>	174
<b>3.1.3. Versetzungen . . . . .</b>	178
<b>3.1.4. Korngrenzen und Stapelfehler . . . . .</b>	180
<b>3.1.5. Flüssige Kristalle . . . . .</b>	185
<b>3.2. Kristallisation . . . . .</b>	187
<b>3.2.1. Keimbildung . . . . .</b>	190
<b>3.2.2. Kristallwachstum . . . . .</b>	195
<b>3.2.3. Auflösung und Ätzung . . . . .</b>	205
<b>3.2.4. Kristallzüchtung . . . . .</b>	207
<b>3.2.5. Epitaxie, Topotaxie . . . . .</b>	214
<b>3.3. Vorgänge in Kristallen . . . . .</b>	218
<b>3.3.1. Diffusion in Kristalle . . . . .</b>	219
<b>3.3.2. Phasenübergänge . . . . .</b>	222
<b>3.3.3. Strahlenwirkung . . . . .</b>	226
<b>4. Kristallphysik . . . . .</b>	228
<b>4.1. Dichte . . . . .</b>	228

4.2. Thermische Ausdehnung und Wärmeleitung . . . . .	230
4.2.1. Thermische Ausdehnung . . . . .	230
4.2.2. Wärmeleitung . . . . .	235
4.3. Elektrische Eigenschaften von Kristallen . . . . .	239
4.3.1. Elektrische Leitung . . . . .	239
4.3.2. Elektrische Polarisation, Pyroelektrizität, Ferroelektrizität . . . . .	240
4.3.3. Piezoelektrizität . . . . .	247
4.4. Magnetische Eigenschaften von Kristallen . . . . .	250
4.4.1. Magnetisierung, Diamagnetismus, Paramagnetismus . . . . .	250
4.4.2. Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus, Antiferromagnetismus . . . . .	252
4.4.3. Magnetische Symmetrie, Antisymmetriegruppen . . . . .	255
4.5. Kristalloptik . . . . .	258
4.5.1. Lichtbrechung . . . . .	259
4.5.2. Doppelbrechung . . . . .	261
4.5.3. Polarisation . . . . .	265
4.5.4. Die Ellipsoide von <i>Fresnel</i> und von <i>Fletcher</i> (Indikatrix) . . . . .	267
4.5.5. Polarisationsmikroskopie . . . . .	273
4.5.6. Orthoskopie . . . . .	275
4.5.7. Konoskopie . . . . .	280
4.5.8. Dispersion . . . . .	286
4.5.9. Optische Aktivität . . . . .	287
4.5.10. Reflexion . . . . .	289
4.6. Nichtlineare Optik, elektrooptischer Effekt . . . . .	290
4.6.1. Nichtlineare optische Effekte 2. Ordnung . . . . .	291
4.6.2. Elektrooptischer Effekt . . . . .	294
4.6.3. Nichtlineare optische Effekte 3. Ordnung . . . . .	295
4.7. Mechanische Eigenschaften von Kristallen . . . . .	296
4.7.1. Elastizität . . . . .	297
4.7.2. Plastizität . . . . .	299
4.7.3. Härte und Spaltbarkeit . . . . .	306
4.8. Elektronische Eigenschaften von Kristallen . . . . .	310
4.8.1. Elektrische Leitfähigkeit, Bändermodell . . . . .	310
4.8.2. Lumineszenz . . . . .	314
4.8.3. Stimulierte Emission, Laser . . . . .	316
4.8.4. Photochrome Kristalle . . . . .	318
4.9. Röntgenographische Untersuchung von Kristallen . . . . .	319
4.9.1. Röntgenstrahlen und ihre Erzeugung . . . . .	319
4.9.2. Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter . . . . .	325
4.9.3. Röntgenographische Aufnahmemethoden . . . . .	329
4.9.4. Das reziproke Gitter . . . . .	339
4.9.5. Auslöschungsgesetze . . . . .	346
4.9.6. Intensitäten von Röntgenreflexionen . . . . .	348

4.9.7. Der Strukturfaktor . . . . .	352
4.9.8. Bestimmung von Punktlagen . . . . .	354
4.9.9. Röntgenographische Untersuchung der Realstruktur . . . . .	360
4.10. Untersuchung von Kristallen mit Korpuskularstrahlen . . . . .	364
4.10.1. Elektronenmikroskopie . . . . .	364
4.10.2. Elektronenbeugung . . . . .	369
4.10.3. Neutronenbeugung . . . . .	371
5. Literaturverzeichnis . . . . .	374
6. Sachwörterverzeichnis . . . . .	384

Innere Buchdecke vorn:

Die 32 Kristallklassen (Punktgruppen)

Innere Buchdecke hinten:

Periodensystem der Elemente

**Beilage**

Interferenzfarbtafel

## EINLEITUNG

Die *Kristallographie* ist die Lehre von den Kristallen, von ihren Erscheinungsformen und Eigenschaften, von ihrem inneren Aufbau und Entstehen, von den an ihnen ablaufenden Vorgängen und ihrer Wechselwirkung mit anderer Materie. Das Wort „Kristall“ hat seine Wurzel im Griechischen. „*κρύσταλλος*“, dessen ursprüngliche Bedeutung „Eis“ war, wurde zunächst die Bezeichnung für eine spezielle Mineralart, den Bergkristall (Quarz). Unser heutiger Kristallbegriff hat sich im Rahmen der Entwicklung der modernen Naturwissenschaften mit dem Erkennen des Wesens des kristallisierten Zustandes herausgebildet, vor allem durch die Erforschung des atomaren Aufbaus der Kristalle, der *Kristallstruktur*. Damit wurde auch die umfassende Verbreitung des kristallisierten Zustandes bekannt: Fast alle festen Körper sind kristallisiert, d. h., sie bestehen aus Kristallen, mag es sich dabei um künstlich erzeugte oder natürlich vorkommende Substanzen (Minerale) handeln.

Ein Gestein, z. B. der Granit, erscheint schon dem unbewaffneten Auge aus einzelnen Körnern zusammengesetzt (Bild 1), die sich jedes für sich hinsichtlich

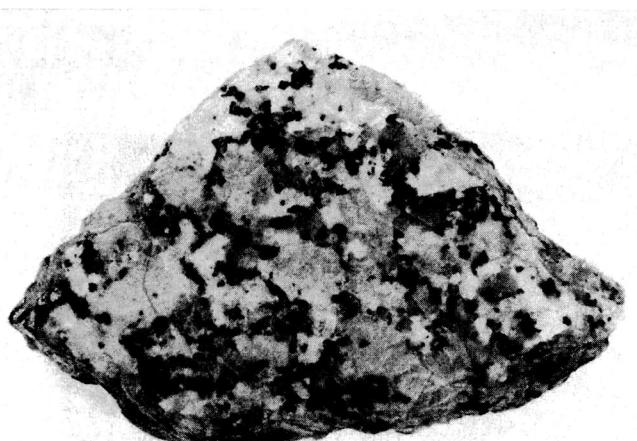


Bild 1. Angeschliffene Oberfläche eines Granits, bestehend aus Feldspat, Quarz und Glimmer

ihrer Eigenschaften als Einheit, als *homogen* erweisen und Kristalle darstellen (beim Granit lassen sich drei Kristallarten, die Minerale Feldspat, Quarz und Glimmer, unterscheiden). Das Gestein ist hingegen stofflich und physikalisch nicht einheitlich und gleichmäßig, es ist *heterogen*. Wohl könnte man einwenden, daß von einem bestimmten Standpunkt aus — sagen wir in einem hinreichenden Abstand — auch der Granit ein einheitliches, gleichsam homogenes Material zu sein scheint. Eine solche Feststellung ist, wie man sieht, summarisch und relativ. Doch sind eine gewisse Vorsicht und eine sorgfältige Abgrenzung des Geltungsbereichs bei der Verwendung der Begriffe heterogen und homogen geboten. Das zeigt sich noch

deutlicher, wenn etwa der dichte, dem bloßen Auge völlig gleichförmig erscheinende Basalt betrachtet wird. Erst unter dem Mikroskop ist zu beobachten, daß er aus vielen kleinen Kristallen (Feldspat, Olivin, Augit u. a.) zusammengesetzt ist.

Entsprechendes gilt auch für den Kalkstein, Marmor, Sandstein etc. Aber nicht nur die Natursteine sind aus einzelnen Kristallen zusammengesetzt, ebenso heterogen sind keramische Produkte, wie Porzellan und Steingut, ferner Zement, Mörtel, Ziegel, Klinker etc.; sie alle sind Aggregate aus mikroskopisch kleinen Kristallen. Von praktischer Bedeutung ist weiterhin die Tatsache, daß auch die Böden vorwiegend aus kleinen bis kleinsten Kristallen zusammengesetzt sind. Das gleiche gilt für den Ton, dessen außerordentlich feine Kristalle Abmessungen noch unter 0,002 mm haben.

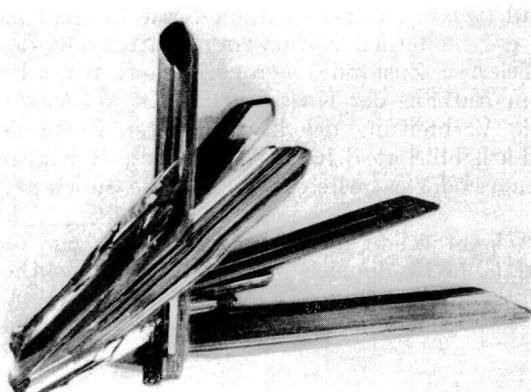


Bild 2. Kristalle von Antimonglanz  
 $Sb_2S_3$

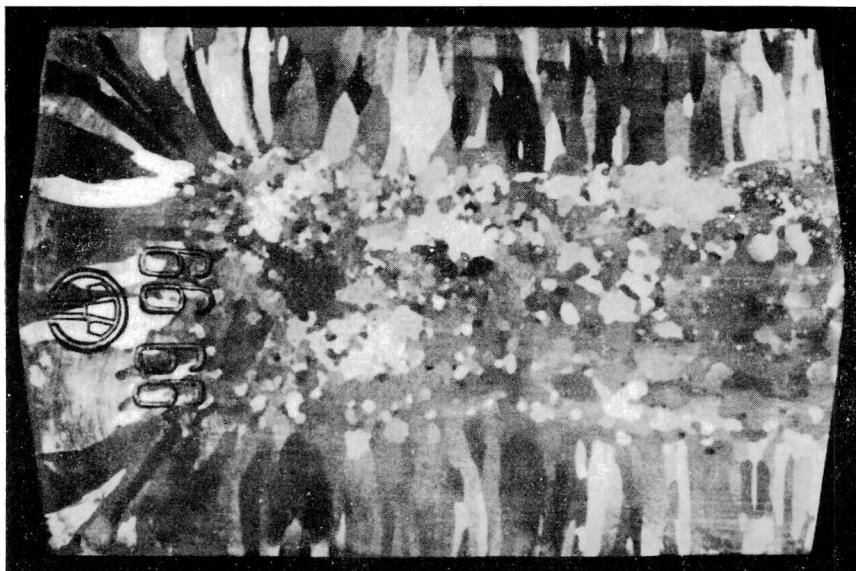
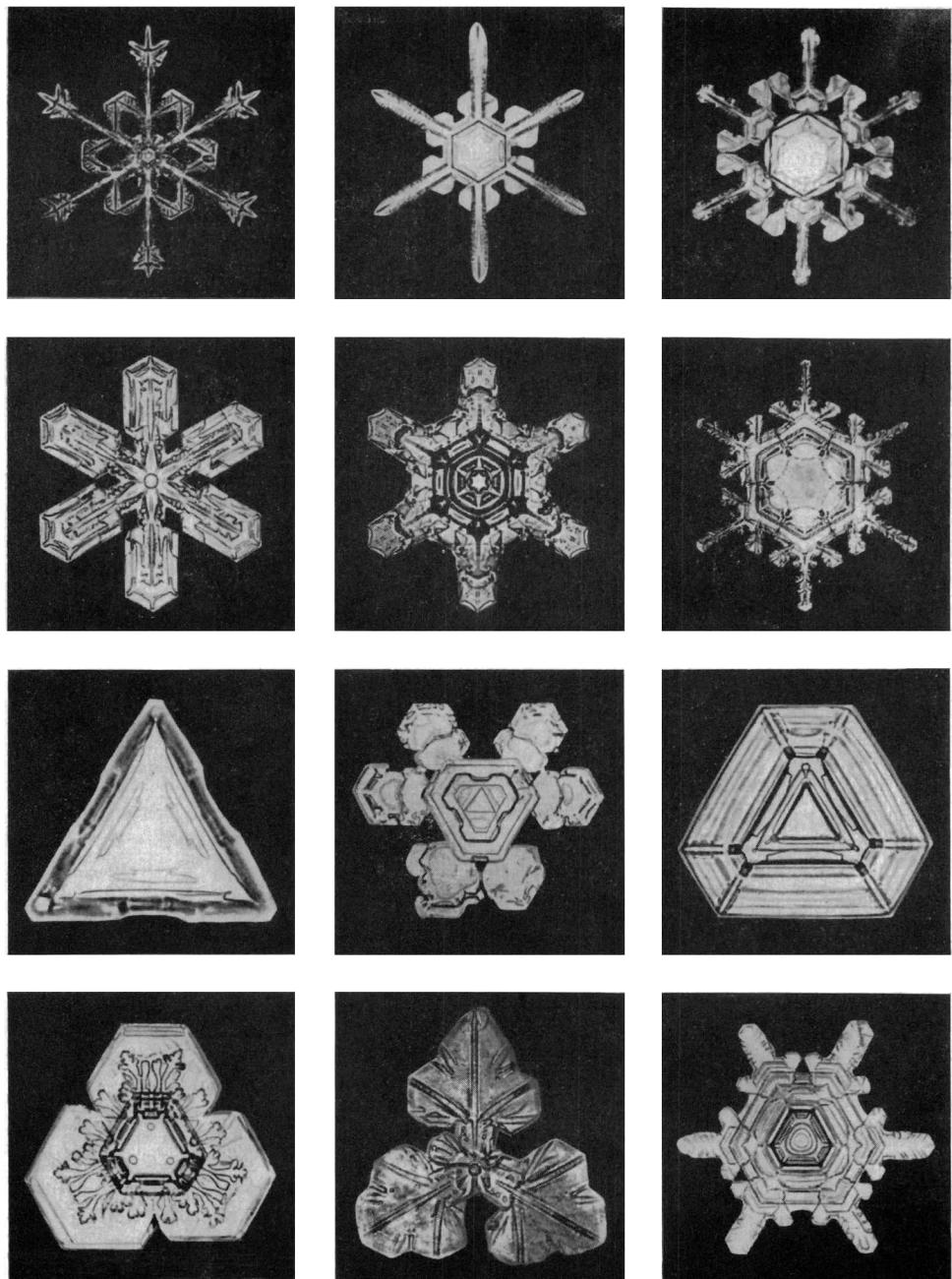


Bild 3. Angeschliffene und angeätzte Oberfläche eines Aluminiumgußstückes

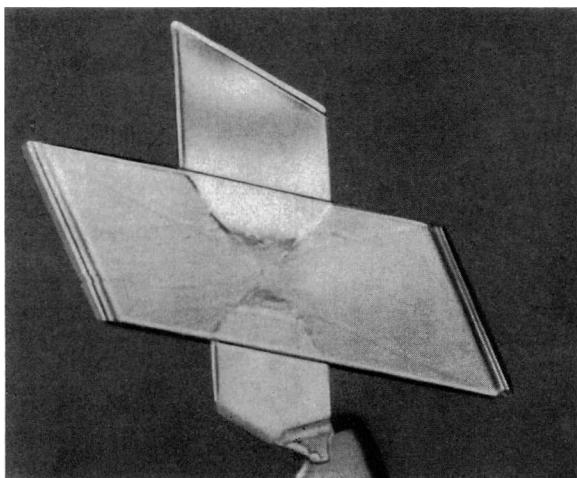
Man erkennt deutlich die größeren gestreckten Al-Kristalle am Rand, von dem die Abkühlung ausgegangen ist, und die kleineren Metallkörper im Innern (Aufn.: Zedlitz)



*Bild 4. Schneekristalle*

Besonders schön ausgebildete natürliche Kristalle sind in den mineralogischen Museen und Sammlungen zusammengetragen worden (Bild 2). Auch die Erze stellen, wie nahezu alle anderen Minerale, Kristalle oder Aggregate von Kristallen dar. Schließlich sind die metallischen Werkstoffe selbst, so einheitlich sie zunächst dem unbefangenen Beobachter erscheinen mögen, gleichfalls aus kleineren Einheiten zusammengesetzt. Ätzt man beispielsweise eine angeschliffene und polierte Aluminiumplatte an, so sind die einzelnen Metallkörner in der Platte deutlich zu erkennen (Bild 3). Auch diese Körner sind Kristalle, in diesem Fall Aluminiumkristalle. Andere Gebrauchsgüter unseres täglichen Lebens, beispielsweise Kochsalz (mineralogisch Steinsalz), auch Chemikalien aller Art, sind ebenfalls kristallisiert.

Jedem bekannt sind die Schneesterne, die durch ihre eigenartige Form auffallen (Bild 4). Aber auch das Eis des Gletschers setzt sich aus diesen Kristallen zusammen. Erwähnt sei ferner, daß Graphit und Ruß kristallisiert sind und daß Zähne und Knochen aus zahlreichen, äußerst feinen Kriställchen aufgebaut sind. Nun wäre es aber verfehlt, zu glauben, daß nur anorganische Substanzen kristallisiert auftreten können. Auch die meisten festen Stoffe, die in der organischen Chemie und von der betreffenden Industrie hergestellt werden, sind als kristallisiert zu bezeichnen. Zucker zeigt in seinen groben Formen fast ideal entwickelte Kriställchen. Weitere Substanzen, die mehr oder weniger deutlich kristallisiert erscheinen, sind Naphthalin, Anthrazen, Zellulose, Eiweiße, Vitamine (Bild 5) und viele andere mehr.



*Bild 5. Kristalle des Vitamin K*

Vitamin K findet sich vorwiegend in grünen Pflanzenteilen und in bestimmten Bakterien (Aufn.: Firma Merck, Darmstadt)

Was aber ist nun ein Kristall? Eine regelmäßige Form, wie bei den Schneesternen, oder eine von mehr oder weniger ebenen Flächen begrenzte Gestalt genügen als allgemeingültige Kennzeichnung keinesfalls, da sie z. B. für die Quarzkörner im Sandstein oder die Kristallkörper eines Metalls nicht zutreffen. Man kann auch nicht einfach sämtliche festen Substanzen zu den Kristallen rechnen, denn es existieren feste Stoffe, die nicht kristallin sind, so die Gläser. Sie werden als *amorph* bezeichnet.

Zum Wesen des Kristalls gehört zunächst, daß er homogen, d. h. stofflich und physikalisch einheitlich, ist. Das gilt jedoch gleichermaßen für Gase, Flüssigkeiten und amorphe Körper. Zu einer Abgrenzung der Kristalle von anderen homogenen Körpern können wir gelangen, wenn wir physikalische Eigenschaften betrachten,

die sich auf eine Richtung beziehen. Zu solchen Eigenschaften gehören Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Lichtgeschwindigkeit (im Kristall), Absorptionsvermögen, magnetische Suszeptibilität, Ritzhärte etc. Alle diese Eigenschaften werden entlang irgendwelcher Richtungen gemessen. Hierbei ergeben sich zwei Möglichkeiten:

- a) Die physikalischen Eigenschaften sind in allen Richtungen gleich. Dieses Verhalten wird als *isotrop* bezeichnet.
- b) Die physikalischen Eigenschaften variieren mit der Richtung, in der sie gemessen werden. Dieses Verhalten wird als *anisotrop* bezeichnet.

Es ist ein Wesensmerkmal der Kristalle, daß sie sich anisotrop verhalten. Diese Anisotropie muß nicht für alle einschlägigen Eigenschaften gleichermaßen ausgeprägt sein; prinzipiell lassen sich aber für jede Kristallart Eigenschaften angeben, die anisotrop sind. Eine Folge der Anisotropie der Kristalle ist auch das augenfällige Merkmal, bei unbehindertem Wachstum ebenflächig begrenzte Polyeder auszubilden; d. h., auch das Wachstum zeigt ein anisotropes Verhalten, denn wäre es isotrop, so müßte eine Kugel entstehen. Demnach können wir feststellen: *Kristalle sind homogene, anisotrope Körper*.

Den eigentlichen Schlüssel zum Verständnis des kristallisierten Zustandes liefert die Betrachtung des atomaren Aufbaus der Kristalle. Die Anordnung der Atome in einem Kristall wird durch bestimmte grundlegende Gesetzmäßigkeiten gekennzeichnet, die im folgenden Abschnitt behandelt werden sollen.



# 1. KRISTALLSTRUKTURLEHRE UND KRISTALLMORPHOLOGIE

Die Eigenschaften der Kristalle sind ein Ausdruck ihres atomaren Aufbaus, ihrer Struktur. Grundsätzlich sollten sich die Strukturen der Kristalle — wie die Zustände jeglicher Stoffe — aus den Eigenschaften der einzelnen Atome, den atomophysikalischen Grundgesetzen, die die Wechselwirkungen der Atome miteinander bestimmen, und den Zustandsparametern, wie Druck und Temperatur, herleiten lassen. Diese Aufgabe ist von der theoretischen Festkörperphysik erst für einige ganz einfache Strukturmodelle aus den einfachsten Atomen in Angriff genommen worden. Die Schwierigkeit besteht darin, daß es für eine Behandlung des kristallisierten Zustandes notwendig ist, die Wechselwirkungen einer sehr großen Anzahl von Atomen gleichzeitig zu erfassen. So steht die Entwicklung hier noch in den Anfängen.

Wir gehen von der Tatsache aus, daß als Ergebnis einer längeren wissenschaftlichen Entwicklung die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten der Anordnung der Atome in einem Kristall auf anderen, sehr vielfältigen Wegen geklärt worden sind. Im Laufe dieser Entwicklung wurden die Strukturen einer sehr großen Anzahl von Kristallen, teilweise bis in feine Details, sowie auch von Kristallen mit recht komplexen Zusammensetzungen und komplizierten Strukturen bestimmt.

Charakteristisch für alle Kristallstrukturen ist eine streng regelmäßige Anordnung der Atome, die eine gesetzmäßige Ordnung der Atome im Raum bedingt. In den folgenden Abschnitten werden diese Gesetzmäßigkeiten sowie die Methoden zu ihrer Beschreibung dargestellt. In engstem Zusammenhang damit können dann die grundlegenden phänomenologischen Eigenschaften der Kristalle, die Kristallmorphologie, behandelt werden.

## 1.1. Gitterbau der Kristalle

Welches ist das entscheidende Merkmal der regelmäßigen Anordnung der Atome in einem Kristall? Hierzu betrachten wir als einfaches, leicht zu überblickendes Beispiel die Struktur eines Steinsalzkristalls. In dieser Struktur sind positiv geladene Natriumatome (bzw. -ionen) und negativ geladene Chloratome (-ionen) in abwechselnder Folge entlang allen drei Raumkoordinaten aneinandergelagert (Bild 1.1). Der Zusammenhalt der Struktur wird in diesem Fall hauptsächlich durch die elektrostatischen Anziehungskräfte bewirkt, und die Struktur stellt hinsichtlich der elektrostatischen Kräfte — unter Berücksichtigung des Größenverhältnisses der beiden Ionenarten — die günstigste Möglichkeit für eine Anordnung der Atome dar.

Oft ist es für eine bildhafte Darstellung von Strukturen günstiger, statt der maßstabgerechten Zeichnung von Atomen bzw. Ionen nur deren Mittelpunkte zu zeichnen (Bild 1.2); die Größenverhältnisse der beteiligten Atome bzw. Ionen, ihre Berührungs punkte und andere Einzelheiten gehen dabei allerdings verloren. Für die folgenden Betrachtungen wollen wir stets annehmen, daß sich die Kristallstrukturen unbegrenzt weit fortsetzen.

Stellen wir uns nun vor, die NaCl-Struktur werde als Ganzes um eine bestimmte

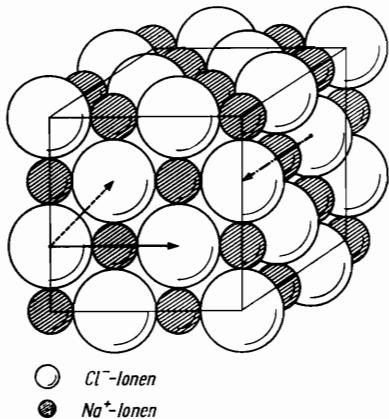


Bild 1.1. Ausschnitt der NaCl-Struktur

Die Pfeile werden im Text erläutert und haben in der Struktur keine Bedeutung

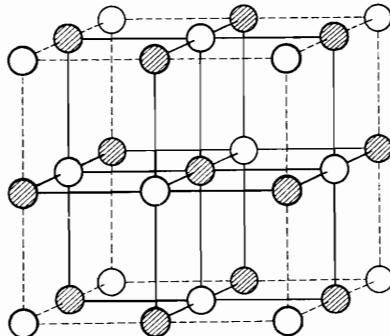


Bild 1.2. NaCl-Struktur, schematisch

Strecke verschoben (Bild 1.1, ausgezogener Pfeil). Die Struktur kommt – da sie als unbegrenzt angenommen ist – dabei wieder in genau dieselbe Position wie vor der Verschiebung, oder, wie man sagt, sie kommt mit sich zur Deckung. Diese Verschiebung wird als *Translation* bezeichnet. Da es sowohl auf den Betrag der Verschiebung als auch auf ihre Richtung ankommt, stellt die Translation einen Vektor dar.

Es ist völlig unwesentlich, an welcher Stelle der Struktur wir den Pfeil, der die Translation der Struktur angibt, einzeichnen. Auf Bild 1.1 beginnt und endet er zufällig im Mittelpunkt eines Cl-Ions. Ebenso hätte der Pfeil aber auch so eingezeichnet werden können, daß er von irgendeinem anderen Cl-Ion, von irgend-einem der Na-Ionen oder von einer beliebigen anderen Stelle der Struktur ausgeht – wenn nur Betrag und Richtung beibehalten werden. Wo immer wir den Pfeil einzeichnen, er verbindet zwei Punkte, die sich hinsichtlich ihrer Position und Bedeutung in der Struktur völlig gleich verhalten. Anders ausgedrückt, sieht von jedem der Punkte aus betrachtet die Struktur vollkommen gleich aus, und man kann keine Unterschiede in den Umgebungen dieser Punkte feststellen; wir können sie also praktisch nicht unterscheiden. Punkte einer Struktur, die untereinander in einer solchen, durch eine Translation bedingten Beziehung stehen, nennt man *identische Punkte*.

Nun ist die bisher betrachtete Translation nicht die einzige, die die Struktur mit sich zur Deckung bringt. Bezeichnen wir diese Translation (als Vektor) mit  $\mathbf{a}$ , so ist leicht zu sehen, daß auch die Translationen  $2\mathbf{a}$ ,  $3\mathbf{a}$ , allgemein  $m\mathbf{a}$  (mit  $m$  als beliebiger ganzer Zahl), die Struktur mit sich zur Deckung bringen. Alle diese Translationen beziehen, jeweils von einem Punkt ausgehend, eine ganze Kette identischer Punkte aufeinander, die einen Abstand  $|\mathbf{a}| = a_0$  voneinander haben. Wir sagen, die Struktur ist *periodisch*.

Damit ist die Menge der Translationen, die die Struktur mit sich zur Deckung bringen, noch nicht erschöpft. Das leistet offenbar auch die im Bild 1.1 durch den unterbrochenen Pfeil gekennzeichnete Translation, die wir als  $\mathbf{b}$  bezeichnen wollen, und mithin auch alle Translationen  $n\mathbf{b}$  (mit  $n$  als beliebiger ganzer Zahl). Darüber hinaus bringen auch alle Kombinationen von Translationen der Art  $m\mathbf{a} + n\mathbf{b}$  (als Vektoraddition) die Struktur zur Deckung. Die identischen Punkte, die auf

diese Weise aufeinander bezogen werden können, liegen alle in einer Ebene und bilden ein (zweidimensionales) *Gitter* oder eine *Netzebene* (Bild 1.3).

Schließlich gibt es in der betrachteten NaCl-Struktur auch noch Translationen, die aus der Zeichenebene heraus in die dritte Dimension führen. Eine solche Translation ist im Bild 1.1 mit einem strichpunktuierten Pfeil angedeutet, und wir bezeichnen sie mit  $\mathbf{c}$ . Ganz analog bringen dann alle Translationen  $p\mathbf{c}$  (mit  $p$  als beliebiger ganzer Zahl) und schließlich alle Translationen  $m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$  die Struktur mit sich zur Deckung. Die Menge aller dieser Translationen bildet im mathematischen Sinne eine Gruppe und heißt *Translationsgruppe*. Die identischen Punkte, die durch eine solche Translationsgruppe aufeinander bezogen werden, bilden eine dreidimensionale Anordnung, die *Raumgitter* genannt wird (Bild 1.4). Um sämtliche identischen Punkte zu erfassen, müssen die Ausgangsvektoren oder *Basisvektoren*

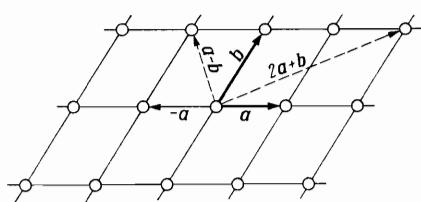


Bild 1.3. Zweidimensionales Gitter (Netzebene)

Die Maßverhältnisse entsprechen nicht dem NaCl-Gitter

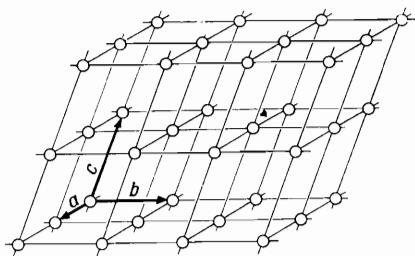


Bild 1.4. Dreidimensionales Gitter (Raumgitter)

so ausgewählt werden, daß keine dieser Punkte ausgelassen bzw. übersprungen werden. Die Basisvektoren dürfen auch nicht alle miteinander in einer Ebene liegen, sie müssen im mathematischen Sinne linear unabhängig sein.

Ein Raumgitter ist in allen drei Dimensionen periodisch. Die Beträge der Basisvektoren,  $|\mathbf{a}| = a_0$ ,  $|\mathbf{b}| = b_0$ ,  $|\mathbf{c}| = c_0$ , werden *Gitterkonstanten* genannt. Zur vollständigen Bestimmung eines Raumgitters ist neben der Angabe der Gitterkonstanten auch noch die der Winkel zwischen den Basisvektoren erforderlich, so daß wir im allgemeinen sechs Bestimmungsgrößen für ein Raumgitter haben. (Bei morphologischen Betrachtungen wird nur das sog. *Achsenverhältnis*  $a : b : c$  angegeben und zahlenmäßig in der Form  $a_0/b_0 : 1 : c_0/b_0$  ausgedrückt.)

Am Beispiel der NaCl-Struktur haben wir den Begriff des Raumgitters erläutert. Diese Eigenschaft, daß die Struktur einem Raumgitter zugeordnet werden kann, haben alle Kristalle; es ist das entscheidende Wesensmerkmal des kristallisierten Zustandes. Damit kommen wir zu der Aussage: *Ein Kristall ist eine dreidimensionale periodische Anordnung von Atomen (bzw. Ionen oder Molekülen)*.

Das Konzept des Raumgitters enthält implizit bereits alle wesentlichen Merkmale eines Kristalls. Die periodische Folge der identischen Punkte gewährleistet die Homogenität. Darüber hinaus befinden sich Bereiche oder Strukturteile eines Kristalls, die beliebig voneinander entfernt sein können, in einer wohldefinierten Lage bzw. Orientierung zueinander. Diese für die Festkörperphysik außerordentlich bedeutsame Eigenschaft wird als *Fernordnung* bezeichnet. Ein Raumgitter ist auch anisotrop; denn in den verschiedenen Richtungen folgen die Gitterpunkte in unterschiedlichen Abständen aufeinander. Auch die anderen Grundgesetze der Kristallographie – das Gesetz der Winkelkonstanz, die Rationalitäts- und Komplikationsregel und das Symmetrieprinzip – folgen, wie noch erläutert werden wird, aus dem Raumgitter.

## 1.2. Gittertypen und Kristallsysteme

Zwei (linear unabhängige) Vektoren, etwa  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$ , spannen bekanntlich ein Parallelogramm auf. Mit drei (linear unabhängigen) Vektoren lässt sich ein analoges räumliches Gebilde konstruieren, das von parallelen Flächen begrenzt wird; es heißt Parallelepiped. Das Parallelepiped, das aus den Basisvektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$  eines Raumgitters gebildet wird, heißt *Elementarzelle*. Eine Kristallstruktur lässt sich auch so beschreiben, daß untereinander gleiche Elementarzellen in den drei Richtungen der Basisvektoren fortlaufend aneinandergesetzt werden.

Nun ergibt sich aber eine Schwierigkeit insofern, als die Wahl der Elementarzelle nicht eindeutig ist. Bild 1.5 veranschaulicht für den zweidimensionalen Fall, daß in einem Gitter beliebig viele Elementarzellen möglich sind. Man wird zunächst die Elementarzelle so wählen, daß jeweils die kürzesten Translationen zugrunde gelegt werden. Das ist jedoch nicht immer zweckmäßig. Im Bild 1.6 ist der Einfachheit halber wieder ein zweidimensionaler Fall gezeigt, bei dem es nicht vorteilhaft wäre, die kürzesten Translationen für die Festlegung der Elementarzelle zu wählen. Man wird in diesem Fall zwei Basisvektoren auswählen, die senkrecht aufeinander

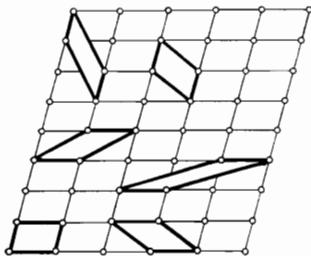


Bild 1.5. Verschiedene Elementarzellen in einem zweidimensionalen Gitter

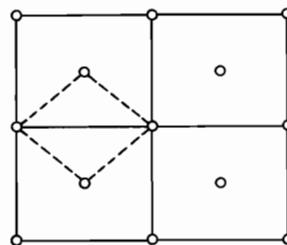


Bild 1.6. Wahl einer zentrierten Elementarzelle in einem rechtwinkligen Netz

stehen. Allerdings nimmt man dabei in Kauf, daß nicht mehr sämtliche identischen Punkte durch die Basisvektoren erfaßt werden; die Elementarzelle enthält eine „Zentrierung“ durch einen zusätzlichen identischen Punkt. In anderen Fällen kann man die Basisvektoren so wählen, daß ihre Länge gleich wird. So lässt sich für die NaCl-Struktur eine würfelförmige Elementarzelle angeben (vgl. Bild 1.2). Sämtliche Flächen des Elementarwürfels sind in diesem Fall zentriert. Im Gegensatz zu den zentrierten Zellen werden „normale“ Elementarzellen als *einfach* oder als *primitiv* bezeichnet.

Untersucht man systematisch, welche Typen von Raumgittern bzw. von Elementarzellen es nach diesen Gesichtspunkten gibt, so kommt man auf 14 Möglichkeiten, die als *Bravais-Typen* (auch *Bravais-Gitter*) bezeichnet werden (Bild 1.7):

### Triklin

a) triklines Gitter  $a_0 \neq b_0 \neq c_0 \neq a_0 \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha; \alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$

### Monoklin

b) einfache monoklines Gitter  
c) flächenzentriertes monoklines Gitter  $\left. \right\} a_0 \neq b_0 \neq c_0 \neq a_0 \quad \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$

*Rhomatisch*

- d) einfach rhombisches Gitter  
 e) basisflächenzentriertes rhombisches Gitter  
 f) innenzentriertes rhombisches Gitter  
 g) allseitig flächenzentriertes  
 rhombisches Gitter

$$\left. \begin{array}{l} a_0 = b_0 = c_0 = a_0 \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \end{array} \right\}$$

*Hexagonal*

- h) hexagonales Gitter

$$a_0 = b_0 = c_0 \quad \alpha = \beta = 90^\circ; \quad \gamma = 120^\circ$$

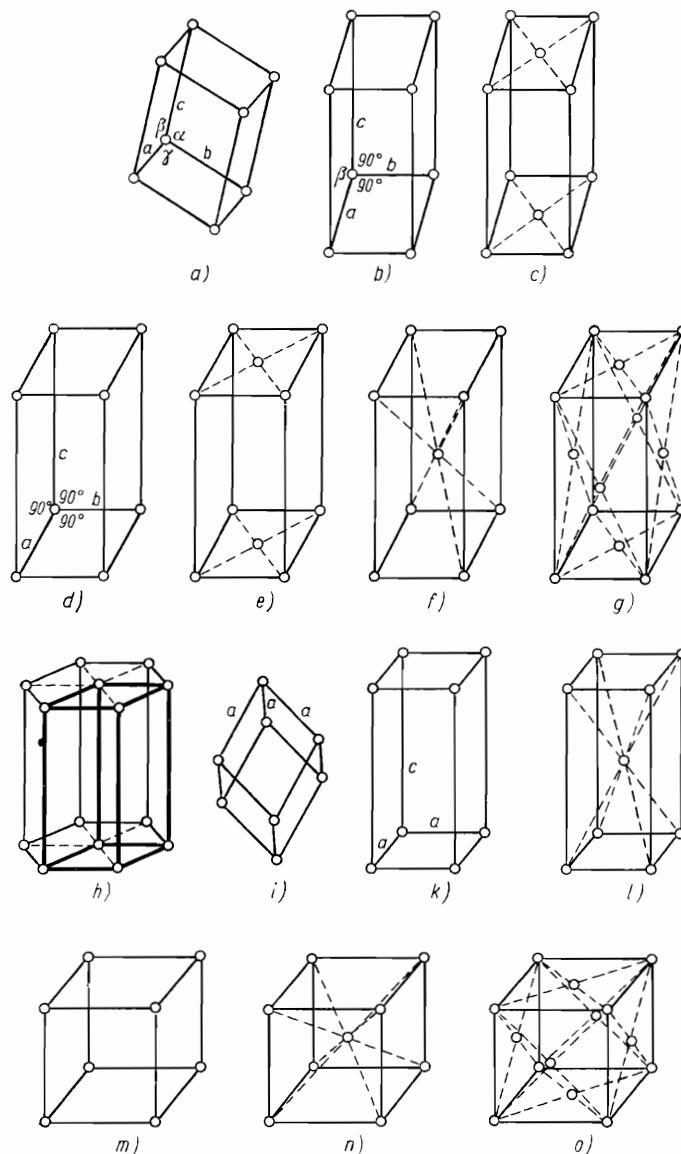


Bild 1.7. Die 14 Bravais-Gitter

*Rhomboedrisch*

i) rhomboedrisches Gitter

$$a_0 = b_0 = c_0 \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

*Tetragonal*

k) einfach tetragonales Gitter

l) innenzentriertes tetragonales Gitter

$$a_0 = b_0 + c_0 \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

*Kubisch*

m) einfach kubisches Gitter

n) innenzentriertes kubisches Gitter

o) flächenzentriertes kubisches Gitter

$$\left. \begin{array}{l} a_0 = b_0 = c_0 \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \end{array} \right\}$$

Die einfachen (primitiven) Gitter, bei denen nur die Eckpunkte der Elementarzellen mit identischen Punkten besetzt sind, bezeichnet man nach internationaler Gepflogenheit mit  $P$ . Jede Zelle enthält nur einen Gitterpunkt (da ja jeder der acht Eckpunkte einer Zelle gleichzeitig zu acht Zellen gehört, die an einer Ecke zusammenstoßen). Die Gitter, bei denen eine Fläche der Elementarzelle zentriert wird, bezeichnet man mit  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , je nachdem, ob es sich um die  $b-c$ -Fläche, die  $c-a$ -Fläche oder die  $a-b$ -Fläche handelt. Sie enthalten zwei Gitterpunkte. Das gleiche gilt für die Gitter mit innenzentrierten Zellen  $I$ , während die Gitter mit allseits flächenzentrierten Zellen  $F$  vier Gitterpunkte je Gitter enthalten. Das hexagonale Gitter wird ebenfalls mit  $P$ , das rhomboedrische mit  $R$  bezeichnet.

Beim hexagonalen Gitter (Bild 1.7h) wurde der Deutlichkeit halber ein Ausschnitt gezeichnet, der größer als eine Elementarzelle ist. Die Elementarzelle ist fett hervorgehoben. Es gibt beim hexagonalen Gitter auch die Möglichkeit, eine Elementarzelle zu wählen, deren Basisvektoren senkrecht aufeinander stehen (Bild 1.8), also  $a_0 = c_0$ ;  $b_0 = c_0$ ;  $b_0 = a_0\sqrt{3}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Bei dieser Elementarzelle ist die Basisfläche zentriert; sie wird als *orthohexagonal* bezeichnet. Außerdem gibt es noch die Möglichkeiten, ein hexagonales Gitter in Form eines rhomboedrischen darzustellen und umgekehrt. In beiden Fällen würden die so entstehenden Zellen jeweils zwei zusätzliche Gitterpunkte im Innern erhalten (vgl. Abschn. 1.6.8.).

Es läßt sich zeigen, daß jedes denkbare Gitter zu einem der 14 Bravais-Typen gehört; weitere Gittertypen existieren nicht. Beispielsweise könnte man fragen, warum unter den Bravais-Gittern nicht ein solches mit einer basisflächenzentrierten tetragonalen Elementarzelle erscheint. Diese Zelle stellt jedoch denselben Gittertyp dar wie eine einfache tetragonale Elementarzelle (Bild 1.9), ist also in den auf-

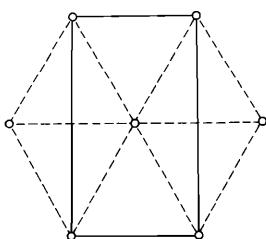


Bild 1.8. Basisfläche der orthohexagonalen Zelle

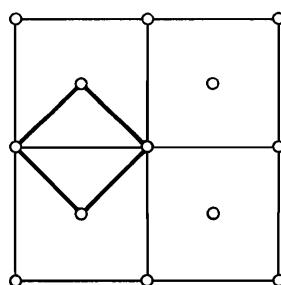


Bild 1.9. Das tetragonal basisflächenzentrierte Gitter ist identisch mit dem einfachen tetragonalen Gitter

geführten 14 Bravais-Gittern bereits enthalten. Ebenso stellt eine allseitig flächenzentrierte tetragonale Zelle denselben Gittertyp dar wie eine innenzentrierte tetragonale Zelle usw.

Für die analytische Beschreibung eines Gitters, insbesondere für die Angabe von Gitterpunkten, Punktreihen und Netzebenen, ist es notwendig, das Gitter auf ein Koordinatensystem zu beziehen. Man könnte ein derartiges Achsensystem irgendwie beliebig in das Gitter hineinlegen, doch würde das nicht zweckmäßig sein. Dem Wesen des Raumgitters ist ein Koordinatensystem angemessen, dessen drei Achsen durch einen Gitterpunkt hindurchgehen und konform mit den Basisvektoren in den Richtungen der Kanten der Elementarzellen verlaufen. Konstruiert man also die zu den 14 Gittertypen passenden Koordinatensysteme, so kommt man auf sieben Typen von kristallographischen Achsensystemen, die im wesentlichen mit den *Kristallsystemen* gleichbedeutend sind. Die Winkel zwischen den Achsen sowie die Maßeinheiten entlang den Achsen entsprechen dabei genau den zugrunde liegenden Elementarzellen (Bild 1.10).

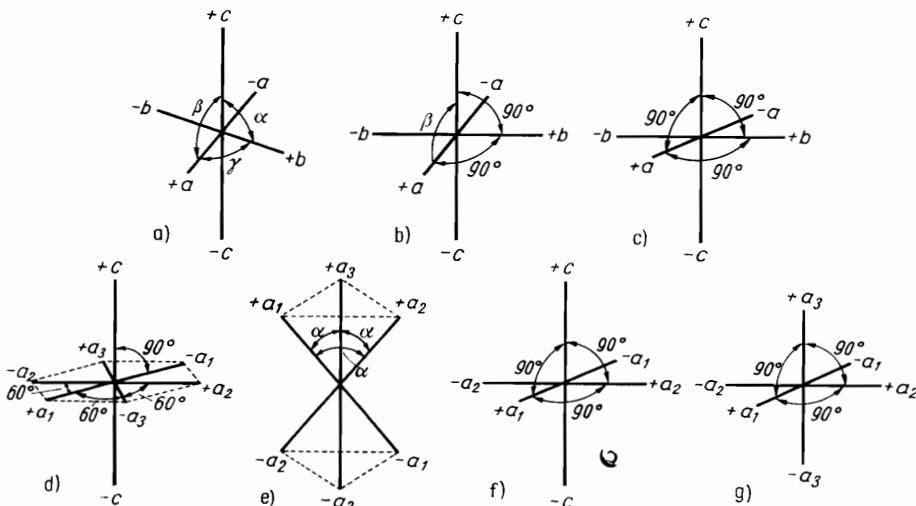


Bild 1.10. Die kristallographischen Achsensysteme („Kristallsysteme“)

a) trikline Achsensystem; b) monoklines Achsensystem; c) rhombisches Achsensystem; d) hexagonales (trigonales) Achsensystem; e) rhomboedrisches Achsensystem; f) tetragonales Achsensystem; g) kubisches Achsensystem

Im allgemeinen werden die kristallographischen Achsen, die mit  $a$ ,  $b$  und  $c$  (entsprechend den Translationsrichtungen  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$ ) bezeichnet werden, durch Konvention in folgender Weise aufgestellt: Die  $a$ -Achse zeigt von hinten nach vorn, die  $b$ -Achse von links nach rechts und die  $c$ -Achse von unten nach oben (vgl. Bild 1.10). Die Winkel zwischen den Achsen bezeichnen wir entsprechend mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Das trikline Achsensystem stellt den allgemeinsten Fall dar. Es ist schiefwinklig und hat auf allen drei Achsen unterschiedliche Maßeinheiten. Das monokline Achsensystem hat nurmehr einen schiefen Winkel  $\beta$ . Das rhombische (auch: orthorhombische) Achsensystem ist rechtwinklig, hat jedoch noch auf allen drei Achsen unterschiedliche Maßeinheiten. Das tetragonale Achsensystem ist gleichfalls rechtwinklig. Zwei Achsen haben gleiche Maßeinheiten, sie werden jetzt mit

$a_1$  und  $a_2$  bezeichnet; die dritte Achse ( $c$ -Achse) hat davon unterschiedliche Maßeinheiten. Das kubische Achsenystem ist rechtwinklig mit gleichen Maßeinheiten auf allen drei Achsen  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  und entspricht einem normalen, cartesischen Koordinatensystem. Das rhomboedrische Achsenystem hat drei Achsen mit gleichen Maßeinheiten  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , die sich unter gleichen, jedoch von  $90^\circ$  verschiedenen Winkeln  $\alpha$  schneiden. Das hexagonale Achsenystem hat zwei Achsen  $a_1$  und  $a_2$  mit gleichen Maßeinheiten, die sich unter einem Winkel von  $120^\circ$  (bzw.  $60^\circ$ ) schneiden; senkrecht darauf steht die  $c$ -Achse mit verschiedenen Maßeinheiten. Es ist üblich, noch eine vierte Achse  $a_3$  hinzuzufügen, die den Winkel zwischen  $a_1$  und  $a_2$  halbiert und – entsprechend den Eigenheiten des hexagonalen Gitters – diesen Achsen gleichwertig ist. Die Achse  $a_3$  ist jedoch eigentlich überflüssig.

Die kristallographischen Achsenysteme geben uns die Möglichkeit, Gitterpunkte analytisch zu fixieren: Für jeden Punkt  $P$  erhalten wir ein Koordinatentripel  $a_0x\ b_0y\ c_0z$  (Bild 1.11). Es ist wichtig zu bemerken, daß wir hier ein spezifisch kristallographisches Verfahren einschlagen. Wir messen in den verschiedenen Koordinatenrichtungen nicht mit der gleichen Einheit, sondern längs der  $a$ -Achse mit  $a_0$ , längs der  $b$ -Achse mit  $b_0$  und längs der  $c$ -Achse mit  $c_0$ . Bei gegebener Elementarzelle genügt es also, zur Festlegung eines Punktes das Tripel  $xyz$  anzugeben. Beispielsweise ergibt sich so für den Nullpunkt das Tripel  $000$ , für den Mittelpunkt der Elementarzelle  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  usw. Ein  $I$ -Gitter ist demnach gegeben durch die beiden Koordinatentripel  $000$  und  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , ein  $F$ -Gitter durch die Tripel  $000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . (Entsprechend den vier identischen Punkten ergeben sich hier vier Koordinatentripel.)

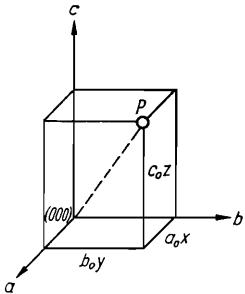


Bild 1.11. Die Koordinaten eines Gitterpunktes

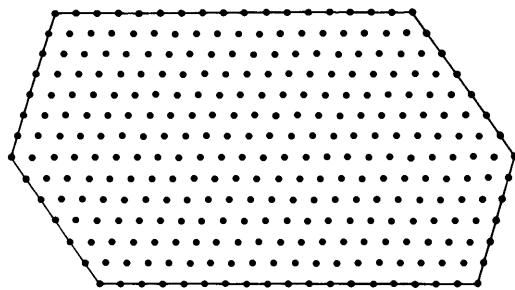


Bild 1.12. Schematische (zweidimensionale) Demonstration der Flächenbegrenzung eines Kristallpolyeders durch Netzebenen (Gittergeraden)

Für die NaCl-Struktur erhalten wir folgende Koordinaten (vgl. Bild 1.2):

$$\begin{aligned}\text{Cl}^- &\text{ in } 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \\ \text{Na}^+ &\text{ in } \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 0; 0 \frac{1}{2} 0; 0 0 \frac{1}{2}.\end{aligned}$$

Allgemein wird durch drei Punkte eines Raumgitters eine *Netzebene* festgelegt. Infolge der Periodizität des Gitters gehört zu jeder Netzebene eine unendliche Schar identischer (paralleler) Netzebenen. Durch die Netzebenen wird eine wichtige Beziehung zwischen Gitter und der äußeren Kristallgestalt gegeben. Es ist ein auffallendes (keineswegs notwendiges) Merkmal vieler Kristalle, daß sie Polyeder bilden, die von mehr oder weniger ebenen Flächen begrenzt werden. Diese Kristallflächen, die wir zunächst einmal als ideal *eben* voraussetzen wollen, liegen parallel zu Netzebenen des entsprechenden Kristallgitters. Bild 1.12 soll diese Beziehung

in einer vereinfachten zweidimensionalen Darstellung veranschaulichen. Es erscheinen hier die „Netzebenen“ als begrenzende Gittergeraden.

Wir haben damit eine erste entscheidende Beziehung zwischen Kristallgestalt und Gitterbau gefunden: Die äußeren Kristallflächen entsprechen den Netzebenen des Kristallgitters. Es ist eine Erfahrungstatsache, daß eine Fläche einer gegebenen Kristallart um so häufiger vorkommt und um so größer entwickelt ist, je dichter im allgemeinen die entsprechenden Netzebenen mit Gitterpunkten belegt sind (vgl. Abschn. 1.10).

Im Laufe der weiteren Betrachtungen werden sich immer wieder solche Zusammenhänge zwischen äußerer Gestalt und innerem Aufbau ergeben. Die Lehre von den Kristallgestalten, ihren Gesetzmäßigkeiten und ihrer Entstehung bezeichnen wir allgemein als *Kristallmorphologie*, die Lehre vom gittermäßigen Aufbau der Kristalle (Struktur der Kristalle) als *Kristallstrukturlehre*. Grundsätzlich sei schon an dieser Stelle betont, daß eine Wechselbeziehung (Korrespondenz) zwischen Morphologie und Struktur der Kristalle besteht (*Korrespondenzprinzip*). Die Korrespondenz zwischen Kristallfläche und Netzebene ist eine erste Aussage dieses Prinzips.

## 1.3. Messung und Beschreibung von Kristallen

### 1.3.1. Winkelmessung

Fragen wir nach den Gesetzmäßigkeiten der äußeren Kristallgestalten, so ist es notwendig, Beobachtungen an diesen Kristallpolyedern und ihren Flächen durchzuführen. Wir können zunächst etwa die Lagen der einzelnen Flächen zueinander, d. h. die Winkel zwischen den Flächen, bestimmen. Dabei unterscheiden wir den eigentlichen Flächenwinkel ( $\alpha$  im Bild 1.13) vom Flächennormalenwinkel ( $\varrho$  im

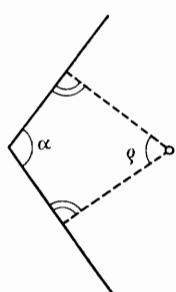


Bild 1.13. Beziehung zwischen dem Flächenwinkel  $\alpha$  und dem Flächennormalenwinkel  $\varrho$

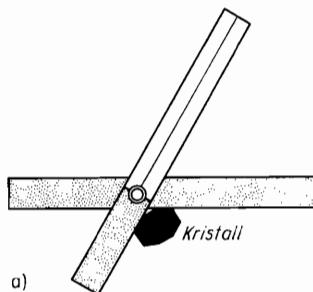
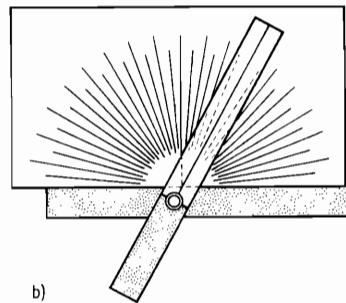


Bild 1.14. Das Anlegegoniometer  
a) scherenartig drehbarer Anlegeschenkel;



b)

b) Winkelgradteilung

Bild 1.13). Im allgemeinen wird mit dem Normalenwinkel gearbeitet. Es gilt:  $\alpha + \varrho = 180^\circ$ . Flächen- bzw. Normalenwinkel werden mit einem Goniometer bestimmt. Man bedient sich dabei entweder des Anlegegoniometers, das zuerst von Carangeot (1783) verwendet wurde, oder des Reflexionsgoniometers. Das einkreisige Reflexionsgoniometer wurde 1809 von Wollaston entwickelt; das zweikreisige Reflexionsgoniometer geht auf Fjodorow und Victor Goldschmidt (1892) zurück.

Beim Anlegeverfahren wird das Winkelmeßgerät unmittelbar mit den beiden Flächen, deren Winkel gemessen werden soll, in Kontakt gebracht. Die heute gebräuchlichste Konstruktion des Anlegegoniometers (Penfield, 1900) besteht aus zwei Teilen, dem Winkel und dem Teilkreis (Bild 1.14). Der Winkel wird aus zwei Schenkeln gebildet, die scherenartig drehbar miteinander verbunden sind. Der Teilkreis (Transporteur) stellt einen in  $180^\circ$  eingeteilten Halbkreis dar. Beim Messen legt man den „Winkel“ an die beiden Kristallflächen derart an, daß die Schenkel senkrecht auf den Flächen aufliegen. Danach wird der „Winkel“ an den Teilkreis angelegt und der Wert für den gesuchten Flächen- bzw. Normalenwinkel abgelesen. Das Anlegegoniometer wird heute nur noch selten, lediglich zur Messung größerer Kristalle, verwendet.

Für wissenschaftliche Zwecke benutzt man fast ausschließlich das Reflexionsgoniometer. Das Prinzip des Reflexionsgoniometers beruht darauf, daß die beiden zu messenden Flächen durch Drehen des Kristalls um die gemeinsame Kante als Achse für einen Lichtstrahl in Reflexionsstellung gebracht werden (Bild 1.15). Der Drehwinkel ist gleich dem Flächennormalenwinkel.

Das einkreisige Reflexionsgoniometer besteht aus einem drehbaren Goniometertisch, der eine Kreisscheibe mit einer  $360^\circ$ -Einteilung trägt. Auf einem Goniometer-

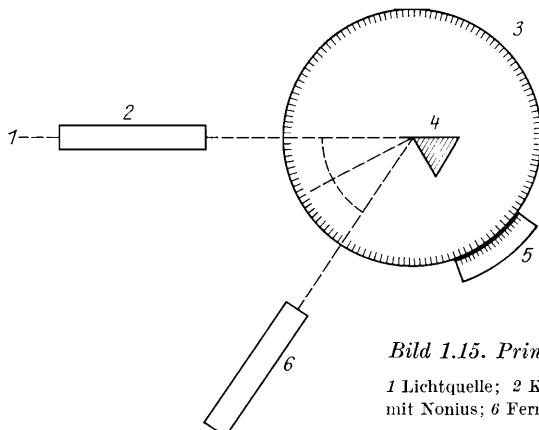


Bild 1.15. Prinzip des Reflexionsgoniometers

1 Lichtquelle; 2 Kollimator; 3 Goniometertisch; 4 Kristall; 5 Marke mit Nonius; 6 Fernrohr

kopf in der Mitte des Tisches wird der Kristall befestigt. Mit Hilfe von Kreuz- und Wiegeschlitten kann der Kristall so orientiert werden, daß die den zu untersuchenden Flächen gemeinsame Kantenrichtung in die Drehachse des Tisches zu liegen kommt (Zentrieren und Justieren). Mit Hilfe eines Kollimators wird das Lichtbündel einer Lichtquelle parallel gerichtet, trifft auf eine Kristallfläche auf, wird dort reflektiert und mit einem Fernrohr beobachtet. Durch Drehen des Goniometertisches kann jede Fläche, die parallel zur Drehachse liegt, in Reflexionsstellung gebracht werden. Das bedeutet, daß jeweils die Flächennormale in die Richtung der Winkelhalbierenden zwischen Kollimator- und Fernrohrachse gebracht wird.

Das Prinzip des zweikreisigen Goniometers ist das gleiche wie das des einkreisigen. Der Kristall kann aber jetzt um zwei Achsen (Kreise) gedreht werden, die senkrecht aufeinander stehen. Dadurch wird es möglich, jede beliebige Fläche des Kristalls in Reflexionsstellung zu drehen. Auch hier wird stets die Flächennormale in dieselbe Richtung, nämlich in die Winkelhalbierende zwischen Kollimator- und Fernrohrachse, gebracht. An den beiden Kreisen können jeweils die Winkel abgelesen wer-

den, die die Position der Flächennormalen im Raum bestimmen. Man erhält auf diese Weise die Richtungen der Normalen durch die Winkelkoordinaten  $\varphi$  und  $\varrho$ , wobei  $\varphi$  den Azimut,  $\varrho$  die Poldistanz bedeuten (Bild 1.16).

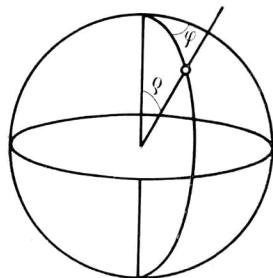


Bild 1.16. Winkelkoordinaten  $\varphi$  und  $\varrho$  eines Flächenpols

Das Bild 1.17 zeigt eine ältere Ausführung des zweikreisigen Reflexionsgoniometers, an dem der Mechanismus deutlich zu erkennen ist. Inzwischen gibt es verbesserte und zweckmäßiger Konstruktionen, die von einer Reihe einschlägiger Firmen als Präzisionsgeräte serienmäßig produziert und angeboten werden.

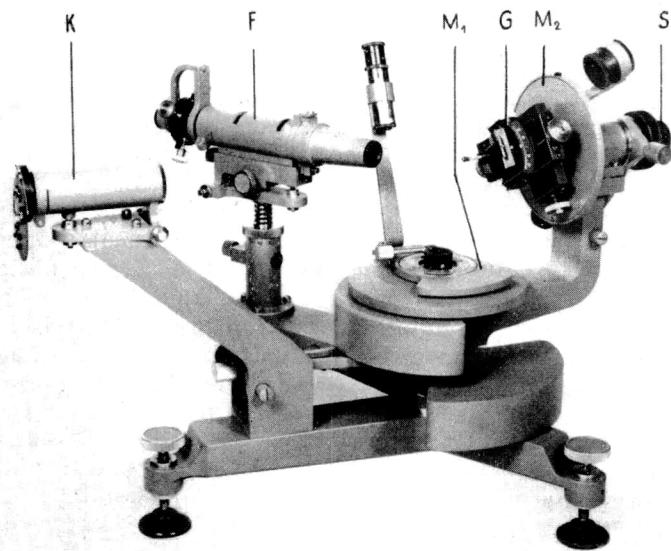


Bild 1.17. Zweikreisiges Reflexionsgoniometer (Freiburger Präzisionsmechanik)

K Kollimator; F Fernrohr; M<sub>1</sub> horizontaler Meßkreis; M<sub>2</sub> vertikaler Meßkreis; G Goniometerkopf; S Stellschraube zur Parallelverschiebung des Kopfes G in Richtung der Drehachse

### 1.3.2. Gesetz der Winkelkonstanz

Bestimmt man nun an verschiedenen Individuen derselben Kristallart die Winkel zwischen den jeweils gleichen Flächen, so wird man feststellen, daß diese Winkel gleich sind. So findet man beispielsweise beim Augit als Prismenwinkel innerhalb

der Fehlergrenzen stets  $87^\circ$ , für die Hornblende stets  $124^\circ$ . Beide Winkel sind so charakteristisch, daß sie zur Bestimmung dieser Kristallarten herangezogen werden können. Selten sind Kristalle, z. B. Oktaeder, vollkommen ideal ausgebildet (Bild 1.18 a). Meist entstehen Kristalle, deren Gestalten mehr oder weniger stark vom Idealmodell abweichen (Bilder 1.18 b und c). Man bezeichnet solche abweichenden Gestalten als *Verzerrungen*.

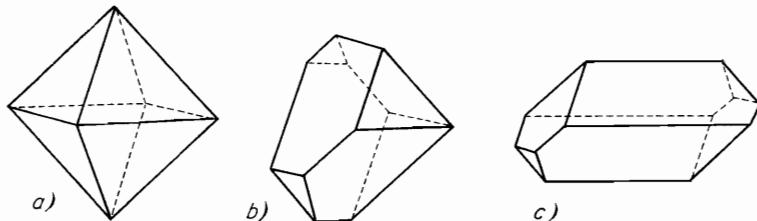


Bild 1.18. Das Oktaeder und Verzerrungen

Gleichgültig, wie stark auch ein Kristall immer verzerrt sein mag, die entsprechenden Winkel bleiben stets unverändert. Es gilt demnach das *Gesetz der Winkelkonstanz* (Nicolaus Steno, 1669): *Bei verschiedenen Individuen derselben Kristallart bilden die gleichen Flächen stets die gleichen Winkel.* Wir können das Gesetz auch so formulieren: Die Flächenwinkel sind im allgemeinen Materialkonstanten und können so zur Diagnostik der Kristalle verwendet werden.

Demnach ist nicht die Gestalt der Fläche selbst so wesentlich, sondern ihre Richtung, d. h. die Flächennormale. Wir können deshalb anstelle der Kristallfläche die Flächennormale und anstelle des Kristallopolyeders das Flächennormalenbündel betrachten. Das Flächennormalenbündel offenbart uns die Gesetzmäßigkeiten der Kristallgestalten viel reiner als die Kristallopolyeder mit ihren vielfältigen und zufälligen Verzerrungen. Die anschauliche Darstellung des Flächennormalenbündels ist allerdings nicht ganz einfach, worauf im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

Das Gesetz der Winkelkonstanz, das zur Zeit seiner Entdeckung Überraschung auslösen mußte, ist uns heute — vom Standpunkt des Gitterbaus der Kristalle aus gesehen — eine Selbstverständlichkeit: Die gleichen Kristallflächen entsprechen stets der gleichen Netzebenenschar im Kristallgitter (vgl. Bild 1.12). Die gleichen Netzebenen ein und desselben Gitters müssen aber eo ipso dieselben Lagen zueinander besitzen und damit dieselben Winkel bilden. Auch in dieser Beziehung findet das allgemeine Korrespondenzprinzip zwischen Morphologie und Struktur der Kristalle seinen Ausdruck.

### 1.3.3. Kristallprojektionen

Wenden wir uns nun der Aufgabe zu, die Flächen eines Kristalls darzustellen. Wie wir wissen, kommt es nur auf die gegenseitigen Winkelbeziehungen der Flächen an. Wir denken uns von einem im Innern eines Kristallopolyeders gelegenen Punkt aus die Normalen auf die einzelnen Flächen gezogen. Ferner denken wir uns um denselben Mittelpunkt eine Kugel konstruiert. Jede Normale schneidet die Kugel in einem Punkt (*Pol* der Fläche). Auf diese Weise erhält man eine Kugelprojektion der Flächen eines Kristalls. Zeichnet man den Pol einer wichtigen Fläche auf dieser Polkugel als „Nordpol“ sowie einen „Meridian“ durch einen weiteren wichtigen Flächenpol als Nullmeridian aus, so hat man damit kristallographische Bezugs-

elemente für die Winkelkoordinaten der Pole (vgl. Bild 1.16). Die Beziehungen auf der Polkugel sowie entsprechende Aufgaben können mit den Mitteln der sphärischen Trigonometrie erfaßt und berechnet werden.

Die graphische Darstellung der Polkugel in der Ebene bereitet dieselben Probleme wie die graphische Darstellung der Erdkugel, des Globus. Es sind verschiedene Methoden bekannt, eine Kugel auf eine Ebene zu projizieren, die jeweils ihre Vorzüge und ihre Nachteile haben. Bei der *stereographischen Projektion* wird die „Äquatorebene“ der Kugel als Projektionsebene gewählt (Bild 1.19). Als Zentralpunkt oder Augpunkt der Projektion wird der „Südpol“  $S$  der Kugel angenommen, d. h., wir verbinden den Flächenpol  $P$  mit dem Augpunkt  $S$ . Dort, wo die Gerade  $PS$  die Projektionsebene (Äquatorebene) durchstößt, erhalten wir den Projektionspunkt  $P'$  des Flächenpols bzw. der Fläche. Die Winkelkoordinaten  $\varphi$  und  $\varrho$  entsprechend Bild 1.16 werden gemäß Bild 1.20 aufgetragen. Der Winkel  $\varphi$  bleibt dabei unverändert; die Poldistanz  $\varrho$  stellt sich in der Projektion als eine Strecke  $\varrho'$  mit der Länge  $R \tan \varrho/2$  dar (mit  $R$  als Radius der Polkugel).

Ohne Beweis vermerken wir folgende Eigenschaften der stereographischen Projektion: Sie ist winkeltreu, d. h., die Winkel auf der Kugeloberfläche sind den ent-

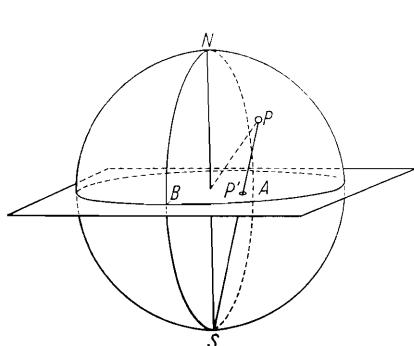


Bild 1.19. Das Prinzip der stereographischen Projektion

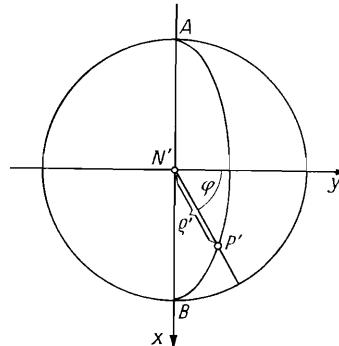


Bild 1.20. Auftragen eines Flächenpols in der stereographischen Projektion

sprechenden Winkeln in der Projektion gleich. Kreise auf der Kugel bilden sich in der stereographischen Projektion wieder als Kreise (oder als gerade Linien) ab. Eine besondere Rolle spielen die *Großkreise*; das sind Kreise, deren Mittelpunkt mit dem Kugelmittelpunkt zusammenfällt, die also den Kugeldurchmesser als Durchmesser besitzen. Damit ist ein Großkreis der geometrische Ort der Pole aller Flächen, deren Normalen in einer Ebene (nämlich der Ebene des Großkreises) liegen. Die Menge aller Flächen, deren Normalen in einer Ebene liegen, nennen wir *Zone*, die Flächen, die einer Zone angehören, *tautozonal*. Tautozonale Flächen liegen stets parallel einer Achse (Zonenachse), die senkrecht auf der Ebene der Flächennormalen steht. Flächen, die einer Zone angehören, schneiden sich schließlich in parallelen Kanten, die die Richtung der Zonenachse besitzen. Daraus folgt, daß die Pole tautozonaler Flächen stets auf Großkreisen liegen. In der stereographischen Projektion erscheinen nach dem oben Gesagten die Großkreise als Kreise bzw. Geraden.

Bei der stereographischen Projektion bildet sich die obere Hälfte der Polkugel innerhalb des Äquatorkreises ab, die untere Hälfte wird außerhalb dieses Kreises abgebildet. In der Kristallographie ist es jedoch üblich, die untere Hälfte der

Polkugel vom „Nordpol“ (als Augpunkt) zu projizieren (Bild 1.21). Damit liegen dann sämtliche Projektionspunkte der Flächen eines Kristallpolyeders innerhalb des Äquatorkreises, der als *Grundkreis* der stereographischen Projektion bezeichnet wird. Auf der Peripherie des Grundkreises liegen die Projektionspunkte der Flächen, die eine Poldistanz  $\varrho$  von  $90^\circ$  besitzen.

Um das Arbeiten mit der stereographischen Projektion zu erleichtern, verwendet man, ähnlich wie in der Geographie, ein Netz aus Meridianen und Breitenkreisen.

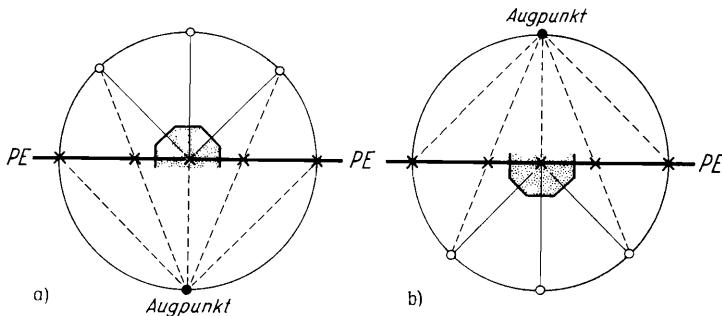


Bild 1.21. Die stereographische Projektion

a) von der Oberseite; b) von der Unterseite

Im Gegensatz zur Geographie wird jedoch ein Gradnetz verwendet, das seine Pole nicht am „Nordpol“ N und „Südpol“ S hat, sondern die Pole des Netzes liegen auf dem Grundkreis in den Punkten A und B (Bilder 1.19 und 1.20). Die Projektion dieses Gradnetzes wird *Wulffsches Netz* genannt (Bild 1.24).

Man arbeitet meist in folgender Form mit dem Wulffschen Netz: Auf das Netz legt man ein Transparentpapier, wobei der Mittelpunkt des Papiers mit dem Mittelpunkt des Netzes durch einen Stift (oder Nadel) verbunden und somit leicht über dem Netz gedreht werden kann. Es ist dann einfach, jeden Pol nach den Koordinaten  $\varphi$  und  $\varrho$  einzulezeichnen:  $\varphi$  wird auf dem Grundkreis des Netzes und  $\varrho$  vom Mittelpunkt aus längs eines Durchmessers abgetragen. Will man den Winkel zwischen zwei Polen bestimmen (Flächennormalenwinkel), so hat man nur nötig,

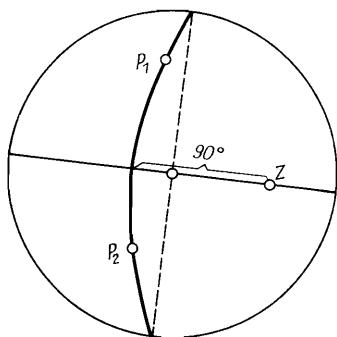


Bild 1.22. Konstruktion des Zonenkreises zu zwei Flächenpolen  $P_1$  und  $P_2$  und des zu diesem Zonenkreis gehörenden Zonenpols  $Z$

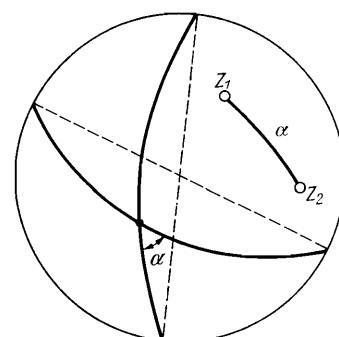


Bild 1.23. Winkel zwischen zwei Zonenkreisen.  
= Winkel zwischen den zu den Zonenkreisen gehörenden Zonenpolen

das Transparentpapier so lange zu drehen, bis die beiden Pole auf denselben Großkreis des Wulffschen Netzes fallen. Man zählt dann die Teilstriche zwischen den beiden Polen ab. Ohne weiteres gewinnt man außerdem den zugehörigen Zonenpol, indem man auf dem zum Zonenkreis senkrecht stehenden Durchmesser von dessen Schnittpunkt mit dem Zonenkreis  $90^\circ$  abträgt (Bild 1.22). Umgekehrt gelangt man ebenso einfach von einem vorgegebenen Zonenpol zu dem zugehörigen Zonenkreis.

Eine weitere Aufgabe, die sich mit Hilfe des Wulffschen Netzes lösen läßt, ist die Frage nach dem von zwei Zonenkreisen eingeschlossenen Winkel. Es ist nur notwendig, die zu den beiden Zonenkreisen gehörenden Zonenpole zu zeichnen (Bild 1.23). Auch kann man leicht von zwei Projektionspunkten  $P_1$  und  $P_2$  einen dritten Pol ( $P_3$ ) erhalten, der von den beiden anderen Polen die Winkelabstände  $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$  besitzt. Man legt einen Durchmesser des Wulffschen Netzes durch  $P_1$  bzw.  $P_2$  und mißt von diesen Polen nach beiden Seiten entsprechend die Winkel  $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$  ab. So erhält man jeweils zwei Endpunkte eines Durchmessers des Kreises, dessen Peripherie von  $P_1$  bzw.  $P_2$  den sphärischen Abstand  $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$  besitzt. Man muß dabei beachten, daß die Mittelpunkte der Kreise nicht mit den Projektionen der Mittelpunkte der beiden Kugelkreise zusammenfallen. Im allgemeinen werden sich die Kreise in zwei Punkten schneiden, so daß die Aufgabe zwei Lösungen hat.

Selbstverständlich lassen sich die angeführten sowie weitere Aufgaben auch ohne Wulffsches Netz durch geometrische Konstruktionen mit Zirkel und Lineal lösen (vgl. hierzu die Werke von *E. Fischer* und von *H. Tertsch* sowie *Bohm* und *Wade-witz* [1.1]). Die stereographische Projektion läßt sich auch in rechtwinkligen Koordinaten (z. B. auf Millimeterpapier) ausführen. Zählen die Winkelkoordinaten  $\varphi$  und  $\varrho$  wie im Bild 1.20, die  $x$ -Koordinate vom Mittelpunkt nach unten und die  $y$ -Koordinate nach rechts (gleichfalls wie im Bild 1.20), dann rechnen sich die Koordinaten wie folgt ineinander um:

$$\begin{aligned}x &= \sin \varphi \tan \varrho/2 & \tan \varphi &= x/y \\y &= \cos \varphi \tan \varrho/2 & \tan \varrho/2 &= \sqrt{x^2 + y^2}.\end{aligned}$$

Die stereographische Projektion ist für Übersichtsdarstellungen am zweckmäßigsten und wird deshalb im folgenden fast ausschließlich benutzt. Gelegentlich wird eine ähnliche Projektion verwandt, die in bezug auf die Polkugel *flächentreu* ist. Die Konstruktion dieser flächentreuen Projektion soll nicht durchgeführt werden. Als Analogon zum Wulffschen Netz gibt es hier das *Schmidtsche Netz*, das dann zu benutzen ist, wenn Flächen oder Verteilungen auf der Polkugel betrachtet und verglichen werden sollen (Bild 1.25).

Eine andere in der Kristallographie gebräuchliche Projektion ist die *gnomonische Projektion*. Hier wird der Mittelpunkt der Polkugel bzw. des Kristalls als Projektionszentrum und die Tangentialebene durch den „Nordpol“ der Polkugel als Projektionsebene gewählt. Ein Flächenpol mit der Poldistanz  $\varrho$  erhält in der Projektion den Abstand  $\tan \varrho/2$  vom Mittelpunkt (Bild 1.26). Die gnomonische Projektion ist weder flächen- noch winkeltreu. Ein weiterer Nachteil ist der, daß mit Annäherung des Polabstands  $\varrho$  an  $90^\circ$  die Entfernung der Projektionspunkte vom Mittelpunkt gegen unendlich gehen. Die Lage der Projektionspunkte mit  $\varrho = 90^\circ$  muß man daher durch Pfeile andeuten. (Beispiele für gnomonische Projektionen sind die Bilder 1.31 und 1.36.) Ein wesentlicher Vorteil dieser Projektion besteht darin, daß die Pole tautozonaler Flächen auf Geraden abgebildet werden. Das heißt, daß die Zonen als das charakteristische Merkmal einer Kristallgestalt

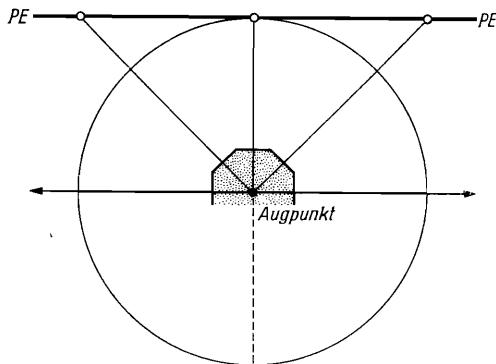


Bild 1.26. Das Prinzip der gnomonischen Projektion

im Gnomonogramm einfach mit dem Lineal festgestellt und ausgezogen werden können, während man im Stereogramm Kreise mit z. T. unbequem großem Radius aufsuchen und zeichnen muß.

#### 1.4. Millersche Indizes und Rationalitätsregel

Wie wir gesehen haben, kann man Flächen bzw. ihre Normalen durch Winkelkoordinaten festlegen. Eine andere Möglichkeit bietet uns die analytische Geometrie, die die Lage von Flächen auf ein Koordinatensystem bezieht. Für Gitterpunkte haben wir dies bereits durchgeführt (Abschn. 1.1.) und dabei die kristallographischen Achsensysteme (Bild 1.10) benutzt. Bezogen auf das Koordinatenkreuz  $a, b, c$ , können wir die Lage von Kristallflächen durch die Achsenabschnitte fixieren. Nach Bild 1.27 seien die Achsenabschnitte einer beliebigen Fläche  $OA, OB, OC$ . Da es aber nun, wie wir bereits bemerkt haben, nicht auf die Entfernung der Fläche zum Nullpunkt, sondern nur auf ihre *Richtung* (Normale) ankommt, genügt es für die morphologische Betrachtung, das *Verhältnis* der Achsenabschnitte, also  $OA : OB : OC$ , anzugeben.

Wir gehen nun davon aus, daß die Kristallflächen von Netzebenen gebildet werden (vgl. Bild 1.12). Das Bild 1.28 zeigt nochmals ein zweidimensionales Gitter mit den Gitterkonstanten  $b_0$  und  $c_0$  (die  $a$ -Achse eines dreidimensionalen Gitters würde nach vorn weisen) sowie den Spuren von zwei Flächen (Netzebenen I und II).

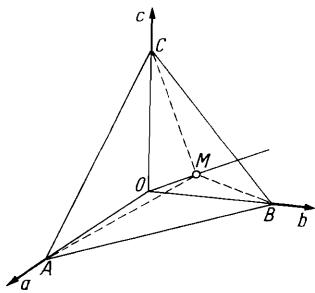


Bild 1.27. Die Achsenabschnitte einer Kristallfläche

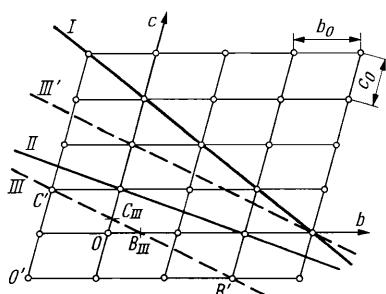


Bild 1.28. Spuren von Netzebenen und ihre Achsenabschnitte (zweidimensional)

Die Achsenabschnitte lassen sich dann in der Form  $nb_0$  und  $pc_0$  darstellen, wobei  $n$  und  $p$  ganze Zahlen sind – in unserem Fall  $n_I = p_I = 3$ ,  $n_{II} = 2$  und  $p_{II} = 1$ . Nun gibt es auch Netzebenen, die, wie die Spur  $III$ , Achsenabschnitte erzeugen, für die  $n$  und  $p$ , nicht ganzzahlig sind. Eine solche Netzebene verläuft dann durch Gitterpunkte, die nicht auf unseren Achsen liegen. Aus einfachen geometrischen Betrachtungen (Dreieck  $C_{III}OB_{III}$  ist ähnlich Dreieck  $C'O'B'$ ) folgt, daß  $n$  und  $p$  rationale Zahlen sein müssen, im vorliegenden Fall  $n_{III} = 2/3$  und  $p_{III} = 1/2$ . (Das bedeutet, wir können durch eine Parallelverschiebung der Netzebene – in unserem Fall von  $III$  nach  $III'$  – erreichen, daß die Achsen in Gitterpunkten geschnitten werden; die Spur  $III$  hat die gleiche Lage wie Spur  $III'$  mit  $n_{III'} = 3$  und  $p_{III'} = 2$ .)

Die Betrachtungen lassen sich für ein dreidimensionales Gitter verallgemeinern, indem auch die Achsenabschnitte  $ma_0$  auf der  $a$ -Achse berücksichtigt werden. Eine Kristallfläche (bzw. eine Netzebene) wird dann gemäß  $OA : OB : OC = ma_0 : nb_0 : pc_0$  durch ein Tripel  $mnp$  ganzer bzw. rationaler Zahlen festgelegt – vorausgesetzt, man bezieht sich auf ein dem Gitter angepaßtes kristallographisches Achsensystem. Nun gilt auch  $OA : OB : OC = ma_0 : nb_0 : pc_0 = ma_0/b_0 : n : pc_0/b_0$ , d. h., nicht die Gitterkonstanten als solche müssen bekannt sein, sondern nur das Achsenverhältnis wird benötigt. Daneben müssen selbstverständlich die Winkel der Achsen untereinander gegeben sein, so daß ein Achsensystem für morphologische Betrachtungen im allgemeinen Fall fünf Bestimmungsgrößen erfordert.

Wir kehren noch einmal zum Bild 1.27 zurück und fällen vom Ursprung  $O$  die Normale mit dem Fußpunkt  $M$  auf die Fläche. Die Normale bilde mit den drei Achsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Winkel  $\varrho_a$ ,  $\varrho_b$  bzw.  $\varrho_c$ . Im Dreieck  $OMA$  gilt (wegen des rechten Winkels beim Fußpunkt  $M$ )

$$\cos \varrho_a = OM/OA.$$

Entsprechend gilt

$$\cos \varrho_b = OM/OB \text{ und } \cos \varrho_c = OM/OC.$$

Daraus folgt

$$\cos \varrho_a : \cos \varrho_b : \cos \varrho_c = \frac{1}{OA} : \frac{1}{OB} : \frac{1}{OC} = \frac{1}{ma_0} : \frac{1}{nb_0} : \frac{1}{pc_0}.$$

Setzt man  $1/m = h$ ,  $1/n = k$  und  $1/p = l$ , so erhält man

$$\cos \varrho_a : \cos \varrho_b : \cos \varrho_c = \frac{h}{a_0} : \frac{k}{b_0} : \frac{l}{c_0}.$$

Da  $m$ ,  $n$ ,  $p$  ganzzahlig bzw. rational sind, handelt es sich bei  $h$ ,  $k$ ,  $l$  gleichfalls um rationale Zahlen. Die gemeinsame Multiplikation mit einer geeigneten Zahl ändert nichts an ihrem gegenseitigen Verhältnis, so daß das Zahlentripel  $hkl$  ganzzahlig und teilerfremd angegeben werden kann. In dieser Form nennen wir  $hkl$  die *Millerschen Indizes* einer Fläche und schließen sie als Flächensymbol ( $hkl$ ) in runde Klammern ein.

Die Millerschen Indizes basieren damit auf dem Verhältnis der *reziproken* Achsenabschnitte! Die Flächenspuren im Bild 1.28 erhielten somit folgende Millschersche Indizes:

$$I \dots (.11) \quad II \dots (.12) \quad III \dots (.23).$$

(Da die Abschnitte auf der  $a$ -Achse aus Bild 1.28 nicht hervorgehen, bleibt  $h$  unbestimmt!) Oder wir nehmen ein komplizierteres Beispiel: Die Achsenabschnitte

seien  $3a_0$ ,  $6b_0$  und  $8c_0$ . Dann ist

$$h : k : l = \frac{1}{3} : \frac{1}{6} : \frac{1}{8} = 8 : 4 : 3,$$

also  $(hkl) = (843)$  [sprich: „acht – vier – drei“, bzw. sprich für  $(111)$ : „eins – eins – eins“, nicht etwa „hundertelf“!].

Verläuft eine Fläche parallel zu einer Achse, gibt es also mit dieser Achse keinen Schnittpunkt, so setzt man bezüglich dieser Achse den Index 0 (Null), z. B.  $(hk0)$  für eine Fläche, die parallel zur  $c$ -Achse verläuft. Entsprechend gibt es die Flächen  $(0kl)$  und  $(h0l)$ . Schließlich kann eine Fläche auch parallel zu zwei der Achsen verlaufen, dann erhalten wir die Indizes  $(100)$  – anstelle  $(h00)$  – für eine Fläche, die nur die  $a$ -Achse schneidet, und entsprechend  $(010)$  und  $(001)$ .

Betrachten wir als Beispiel den im Bild 1.29 dargestellten Schwefelkristall. Aus den Gitterkonstanten  $a_0 = 1,048$  nm,  $b_0 = 1,292$  nm und  $c_0 = 2,455$  nm folgt ein Achsenverhältnis  $a : b : c = 0,813 : 1 : 1,903$ . Die Kristalle sind rhombisch, d. h., die Achsen schneiden sich unter rechten Winkeln. Die Fläche  $p$  schneidet die  $a$ -Achse und würde bei einer Verlängerung auch die  $b$ - und die  $c$ -Achse gerade so schneiden, daß sich die Achsenabschnitte wie das Achsenverhältnis verhalten, also  $1a : 1b : 1c$ . Das Flächensymbol lautet demnach einfach  $(111)$ . Für die Fläche  $p'$  gilt das gleiche, nur wird die  $b$ -Achse in der negativen Richtung geschnitten. Das bringt man mit einem negativen Index  $k$  zum Ausdruck, wobei das Minuszeichen im Symbol über die betreffende Zahl gesetzt wird, also  $(1\bar{1}1)$  (sprich: „eins – minus eins – eins“). Entsprechend gestalten sich die Indizes der übrigen  $p$ -Flächen, wobei die auf der Rückseite des Kristalls liegenden Flächen negative Indizes für  $h$  erhalten. Die Menge aller  $p$ -Flächen, deren betreffende Achsenabschnitte dem Betrag nach untereinander gleich sind, wird als Form bezeichnet. Man symbolisiert eine Form, indem die Indizes der Ausgangsfläche in geschweifte Klammern eingeschlossen werden, also  $\{hkl\}$  bzw. in unserem Fall  $\{111\}$ . (Eine strengere Definition der Form wird im Abschn. 1.6.7. gegeben.)

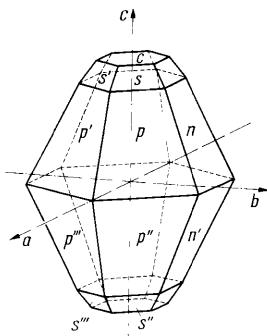


Bild 1.29. Kristall des rhombischen Schwefels mit den Flächen  $p(111)$ ;  $p'(1\bar{1}1)$ ;  $p''(1\bar{1}\bar{1})$ ;  $p'''(1\bar{1}\bar{3})$ ;  $s(113)$ ;  $s'(1\bar{1}3)$ ;  $s''(1\bar{1}\bar{3})$ ;  $s'''(1\bar{1}\bar{3})$ ;  $n(011)$ ;  $n'(01\bar{1})$ ;  $c(001)$  sowie weiteren Flächen auf der Rückseite des Kristalls

Am dargestellten Schwefelkristall sind noch weitere Formen vorhanden. So würde die Fläche  $s$  (bei ihrer Verlängerung) Achsenabschnitte bilden, die sich wie  $3a : 3b : 1c$  verhalten; demgemäß lautet das Symbol  $(113)$ . (Falsch wäre  $331$ ; nicht die Bildung der Kehrwerte vergessen!) Außerdem gibt es die Fläche  $n$ , die Achsenabschnitte im Verhältnis  $1b : 1c$  bilden und die  $a$ -Achse (auch bei Verlängerung) nicht schneiden würde; sie erhält das Symbol  $(011)$ . Schließlich schneidet die Fläche  $c$  nur die  $c$ -Achse und erhält  $(001)$ .

Einige Besonderheiten bei der Bildung von Indizes im trigonalen und im hexagonalen Kristallsystem werden im Abschn. 1.6.8. behandelt.

Die Millerschen Indizes stehen in einem einfachen Zusammenhang mit den Polabständen in der gnomonischen Projektion. Wir wollen diese Beziehung für einen vereinfachten Fall ableiten. Es sei im Bild 1.30  $NE$  die Spur der gnomonischen Projektionsebenen in der Zeichenebene,  $NA$  sei die Spur einer Kristallfläche, die die  $a$ -Achse im Abschnitt  $OA = ma$  und die  $c$ -Achse in  $1c$  schneidet.  $NP = p$  sei der

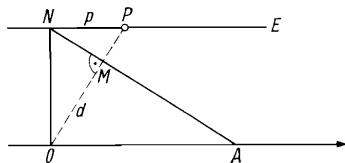


Bild 1.30. Der Zusammenhang zwischen Millerschen Indizes und Lage des Pols einer Fläche in der gnomonischen Projektion

Abstand des gnomonischen Projektionspunktes  $P$  vom Mittelpunkt  $N$  der Projektion. Ferner sei  $c \perp a$ . Dann gilt wegen  $OP \perp NA$  (Flächennormale!) und  $NP \parallel OA$ :  $\angle ONA = \angle AOP = \angle NPO$ . Damit ist  $\triangle NOA \sim \triangle PNO$ . Daraus folgt schließlich mit  $ON = c$

$$\frac{p}{c} = \frac{c}{ma} = h \frac{c}{a} \text{ bzw. } p = \frac{h}{a}.$$

Das bedeutet, daß die Koordinaten der gnomonischen Flächenpunkte direkt proportional den Millerschen Indizes sind. Dieses wichtige Ergebnis gibt uns die Möglichkeit, die Flächensymbole unmittelbar aus der gnomonischen Projektion zu entnehmen. Wie Bild 1.31 zeigt, erhält man aus der gnomonischen Projektion direkt die Zahlen  $h/l$  und  $k/l$  als Koordinaten der einzelnen Projektionspunkte. Zum Vergleich zeigen Bild 1.32 die Ansicht eines zugehörigen Kristalls von oben („Kopfbild“) und Bild 1.33 ein entsprechendes Stereogramm.

Es sei hervorgehoben, daß die Millerschen Indizes der meisten und vor allem der wichtigsten Kristallflächen *kleine* ganze Zahlen darstellen. Durch hinreichend große ganze Zahlen könnte man jedes Verhältnis beliebig genau approximieren; darin liegt keine Besonderheit. Der Umstand, daß sich die Indizes als kleine ganze Zahlen darstellen lassen, ist Ausdruck einer grundsätzlichen Beziehung, die wir am besten als *Rationalitätsregel* bezeichnen. Sie geht auf Haüy zurück und wird auch als Gesetz der rationalen Indizes bezeichnet. Ferner gibt es noch die Bezeichnung „Gesetz der rationalen Achsenabschnitte“, die jedoch irreführend ist. Es sei außerdem ausdrücklich betont, daß man klar das *kristallographische Achsenverhältnis*  $a : b : c$ , das für die einzelne Kristallart spezifisch ist, und das *Verhältnis der Achsenabschnitte*, das für eine Fläche angegeben wird, auseinanderhalten muß. Das kristallographische Achsenverhältnis hat mit der Rationalitätsregel nichts zu tun; die Verhältnisse  $a/b$  und  $c/b$  können ganz beliebige Zahlen sein!

Wir wollen uns nun noch der analytischen Darstellung von *Geraden* (Kanten eines Kristallpolyeders, Zonenachsen, Gitterrichtungen) zuwenden. Da es hierbei wie bei den Flächen nicht auf die absolute Lage in bezug auf den Nullpunkt unseres Koordinatensystems ankommt, denken wir uns von vornherein die Geraden durch den Nullpunkt des Achsenkreuzes  $a, b, c$  gelegt. Dann ist jede Richtung (Gerade) durch einen weiteren Punkt festgelegt (Bild 1.34). Die Koordinaten des Punktes  $P$  werden bezüglich des kristalleigenen Achsensystems nun genauso angegeben, wie es Bild 1.11 zeigt, nur daß sie allgemein nicht mit  $x, y, z$ , sondern mit  $u, v, w$  bezeichnet werden. Sind  $O$  und  $P$  Gitterpunkte, so sind  $u, v, w$  ganze Zahlen, und es handelt sich um eine Gittergerade. Die Koordinaten  $u, v, w$  des dem Ursprung zunächst gelegenen Gitterpunktes auf der Gittergeraden sind außerdem teilerfremd. In dieser Form bezeichnen wir das Zahlentripel  $uvw$  als *Indizes der Geraden* und schließen sie

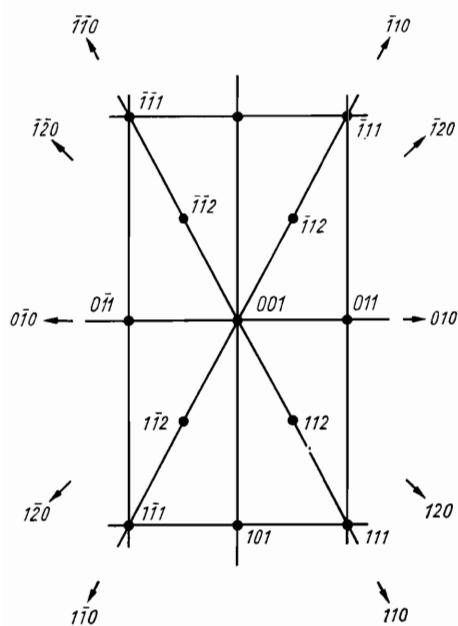


Bild 1.31. Gnomonische Projektion einiger Kristallflächen von Topas (rhombisch)

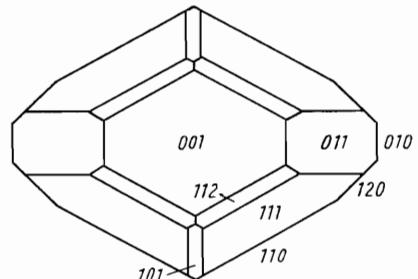


Bild 1.32. Topas  $\text{Al}_2[\text{F}_2 \mid \text{SiO}_4]$ , Kopfbild

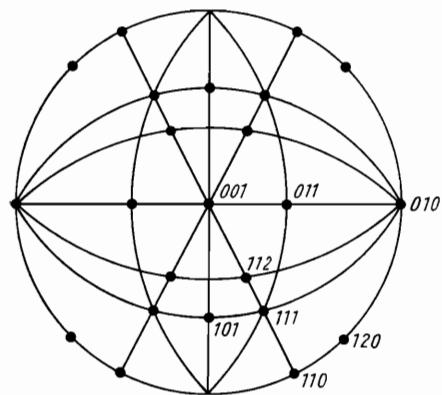
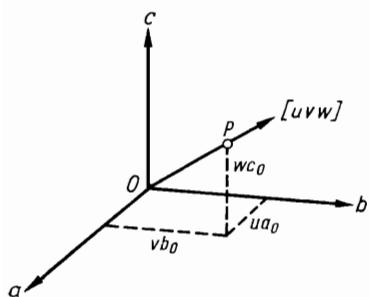


Bild 1.33. Stereographische Projektion einiger Kristallflächen von Topas



*Bild 1.34. Koordinaten einer Richtung (Geraden)*

als Symbol  $[uvw]$  in eckige Klammern ein. (Zum Unterschied von den Millerschen Indizes werden keine Kehrwerte gebildet!) Für Geraden, die nicht in allen Achsenrichtungen Komponenten haben, erscheint entsprechend die Null unter den Indizes; z. B. ist die  $a$ -Achse mit  $[100]$ , die  $b$ -Achse mit  $[010]$  und die  $c$ -Achse mit  $[001]$  zu symbolisieren. Auch negative Indizes können auftreten.

Durch eine Gittergerade kann man eine Mannigfaltigkeit von Netzebenen legen, die sich dann untereinander entlang dieser Gittergeraden schneiden. Damit stellt die Gittergerade die Zonenachse dieser Netzebenen dar, d. h., auch die Indizes einer Zonenachse sind im allgemeinen kleine ganze Zahlen. Durch zwei sich schneidende Netzebenen ist eine Zonenachse bestimmt. Bei morphologischer Betrachtung sind die Zonenachsen identisch mit den Kanten eines Kristalls, da sich entlang den Kanten die Kristallflächen schneiden.

Es ist nun leicht, das Symbol einer Zonenachse oder einer Kante zwischen zwei gegebenen Kristallflächen abzuleiten. Die Symbole der Flächen seien  $(h_1k_1l_1)$  und  $(h_2k_2l_2)$ . Die Gleichungen der beiden durch den Nullpunkt gelegten Ebenen lauten

$$\begin{aligned} h_1x + k_1y + l_1z &= 0 \\ h_2x + k_2y + l_2z &= 0. \end{aligned}$$

Dabei sind  $x, y, z$  die Koordinaten der Punkte in den jeweiligen Ebenen, bezogen auf das betreffende Achsensystem. Für die gemeinsame Schnittkante müssen die  $x, y, z$  beide Gleichungen gleichzeitig erfüllen; das sind dann gerade die gesuchten Werte  $u, v, w$ . Durch Auflösen des Gleichungssystems ergibt sich

$$u : v : w = (k_1l_2 - k_2l_1) : (l_1h_2 - l_2h_1) : (h_1k_2 - h_2k_1).$$

Nach folgendem Schema lässt sich diese Beziehung leicht merken:

$$\begin{array}{c|ccccc|c} h_1 & k_1 & & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 \\ \hline h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \\ \hline u & v & w \end{array}$$

Gegebenenfalls ist das Tripel  $uvw$  durch Division teilerfremd zu machen.

In vollständiger Analogie erhält man das Symbol  $(hkl)$  einer Fläche, die durch zwei Kanten bzw. Gittergeraden  $[u_1v_1w_1]$  und  $[u_2v_2w_2]$  bestimmt ist. Dabei wird nach folgendem Schema verfahren:

$$\begin{array}{c|ccccc|c} u_1 & v_1 & & w_1 & u_1 & v_1 & w_1 \\ \hline u_2 & v_2 & w_2 & u_2 & v_2 & w_2 \\ \hline h & k & l \end{array}$$

$$\text{also } h : k : l = (v_1w_2 - v_2w_1) : (w_1u_2 - w_2u_1) : (u_1v_2 - u_2v_1).$$

Das Tripel  $hkl$  ist gegebenenfalls durch Division teilerfremd zu machen. Auch aus diesen analytischen Beziehungen geht hervor, daß  $u, v, w$  kleine ganze Zahlen sind, wenn das für die  $h, k, l$  zutrifft, und umgekehrt.

Schließlich können wir noch die Bedingungen angeben, die gelten müssen, wenn drei Ebenen tautozonal sind, d. h. eine gemeinsame Zonenachse haben (a). Entsprechend können die Bedingungen formuliert werden, daß drei Geraden komplanar sind, d. h. in einer Ebene liegen (b). Diese Bedingungen formuliert man am über-

sichtlichsten als Determinanten:

$$\text{a) } \begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{b) } \begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} = 0.$$

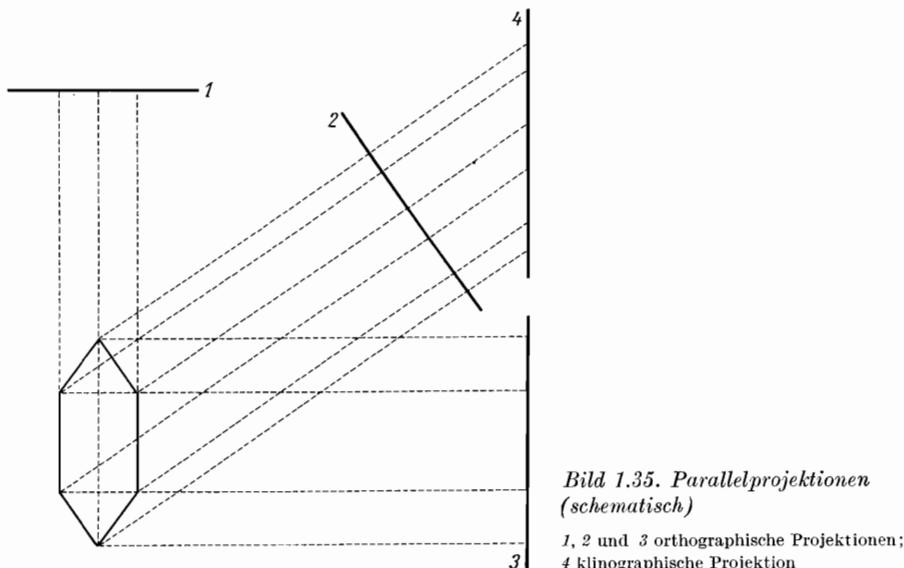
Übrigens können diese Analogie und Übersichtlichkeit der Beziehungen mit als Rechtfertigung dafür gelten, daß bei der Ableitung der Flächenindizes durch Einführung der Kehrwerte etwas umständlich verfahren wurde. Insbesondere wird folgendes deutlich: Zwei *rationale* Flächen bestimmen eine *rationale* Kante, und umgekehrt bestimmen zwei *rationale* Kanten eine *rationale* Fläche. Geht man ferner von vier Flächen aus, von denen keine drei tautozonal sind, und leitet man durch Kombination von je zwei Flächen Zonen und aus den Kombinationen dieser Zonen wieder Flächen ab usw., so lassen sich damit sämtliche kristallographisch möglichen Flächen und Zonen einer Kristallart ableiten. Dieses sog. *Zonenverbandsgesetz* wurde erstmals von *Christian Samuel Weiß* ausgesprochen. Rationalität und Zonenverband bringen letztlich dieselbe Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck (vgl. *E. Fischer*).

Wir haben aus dem Gitterbau der Kristalle auf relativ einfache Weise die grundlegenden Regeln und Gesetzmäßigkeiten abgeleitet, zu denen sich noch das Symmetriprinzip gesellt, das im Abschn. 1.6. behandelt wird. Die wissenschaftliche Entwicklung mußte den umgekehrten Weg gehen: Die grundlegenden Gesetze wurden aus dem Studium des Phänomens Kristall, durch morphologische Untersuchungen erschlossen und daraus Vorstellungen über einen Gitterbau entwickelt. Diese Vorstellungen wurden durch die Entdeckung der Röntgeninterferenzen an Kristallen durch *Max v. Laue* eindrucksvoll bestätigt, womit sich der Weg zu einer Bestimmung der atomaren Struktur der Kristalle öffnete, von deren Kenntnis wir ausgehen konnten.

## 1.5. Zeichnen von Kristallen

Zur zeichnerischen Darstellung von Kristallen wird ausschließlich die *Parallelprojektion* benutzt; perspektivische Ansichten von Kristallen sind nicht gebräuchlich. In einer Parallelprojektion erscheinen parallele Kanten am Kristall auch auf der Zeichnung parallel, so daß die Zonenverbände klar zum Ausdruck kommen. Deshalb sollte man schon bei Skizzen, die beiläufig und mit geringer Sorgfalt gefertigt werden, unbedingt darauf achten, daß parallele Kanten als Parallelen dargestellt werden.

Parallelprojektionen können entweder so gezeichnet werden, daß die Projektionsstrahlen senkrecht auf der Projektionsebene stehen (*orthographische Projektion*), oder so, daß die Projektionsstrahlen gegen die Projektionsebene geneigt sind (*klinographische Projektion*, Bild 1.35). Beide Projektionen sind in der Kristallographie gebräuchlich und mit den Mitteln der darstellenden Geometrie auszuführen, wobei es eine Reihe von Methoden und Varianten gibt, die der Spezialliteratur zu entnehmen sind (*V. Goldschmidt*; *H. Himmel*; *K. Miller*; *F. C. Phillips*; *H. Tertsch*). Das Wesentliche einer exakten Zeichnung besteht darin, daß sich die Scharen paralleler Kanten unter den korrekten, von der Projektionsrichtung abhängigen Winkeln schneiden. Für die Konstruktion einer Zeichnung müssen deshalb die Winkel zwischen den Flächen bzw., daraus abgeleitet, das Achsenystem und die Indizes der darzustellenden Flächen bekannt sein oder zuvor gemessen werden.



Wir wollen nur eine Methode kurz verfolgen, und zwar die Konstruktion einer orthographischen Projektion anhand einer gnomonischen Projektion. Letztere enthält alle Informationen über die Winkelbeziehungen und ist für zeichnerische Arbeiten am praktikabelsten. Zunächst wird eine Ansicht des Kristalls „von oben“, ein sog. *Kopfbild* gefertigt; das ist eine orthographische Projektion auf die Ebene der gnomonischen Projektion (vgl. Bild 1.26). Die Ausführung ist ganz einfach, denn die Richtung der zu einer Zone gehörenden parallelen Kanten findet man sofort als Senkrechte auf die Gerade, die im Gnomonogramm die betreffende Zone darstellt. Mit diesen Kantenrichtungen zeichnet man das Kopfbild, etwa unter Benutzung von Dreieck und Lineal zum Ziehen der Parallelen, die gleich aus dem Gnomonogramm abgenommen werden (Bild 1.36). Der gegenseitige Abstand der Kanten, d. h. die Größe der dargestellten Flächen, ist dabei mehr oder weniger

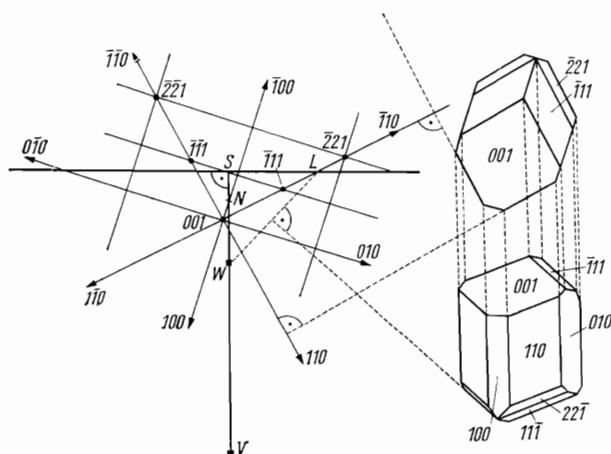


Bild 1.36. Zeichnen eines Kristalls von Borax aus dem Gnomonogramm (orthographische Projektion)

Nach F. C. Phillips.  
Borax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ist monoklin mit einem Achsenverhältnis  $a : b : c = 1,099 : 1 : 0,563$ ;  $\beta = 106^\circ 41'$

willkürlich und richtet sich nach dem Objekt, an dem man sich auch vergewissert, welche Kanten überhaupt auftreten. Die relativen Größen der Flächen bestimmen die Grundform einer Kristallgestalt, die von den größten Flächen geprägt ist und als *Habitus* bezeichnet wird. Selbstverständlich erscheint nur eine Fläche, deren Pol mit dem Mittelpunkt der Projektion zusammenfällt, in unveränderter Gestalt; die anderen Flächen erscheinen entsprechend ihrer Poldistanz  $\varrho$  um einen Faktor  $\cos \varrho$  schmäler.

Neben dem Kopfbild ist noch eine andere Ansicht gebräuchlich, die den Kristall von „vorn rechts oben“ zeigt. Die Projektionsrichtung wird meistens gegenüber der Flächennormalen auf (100) um  $18 \dots 20^\circ$  nach rechts und um  $6 \dots 10^\circ$  nach oben gewählt. Diese Richtung wird als Punkt  $V$  mit den Winkelkoordinaten (gemäß den Bildern 1.16 und 1.20)  $\varphi_V = 70 \dots 72^\circ$  und  $\varrho_V = 80 \dots 84^\circ$  im Gnomonogramm eingetragen (Bild 1.36). Die Spur der Projektionsebene ist die „Zone“ zum „Pol“  $V$ ; sie ist als Senkrechte zur Geraden  $VN$  in einer Distanz  $NS = R \tan(90^\circ - \varrho_V) = R \cot \varrho_V$  (mit  $R$  als Radius der dem Gnomonogramm zugrunde liegenden Polkugel) zum Mittelpunkt zu zeichnen und wird Leitlinie genannt. Flächen, deren Pole auf oder nahe der Leitlinie zu liegen kommen, projizieren sich als Strich, was oft nicht schön ist. Man hat es dann in der Hand, die Lage von  $V$  und der Leitlinie etwas zu variieren, um eine günstigere Projektionsrichtung zu finden. Die Gerade  $VS$  gibt bereits die Richtung der senkrechten Kanten des Kristalls in der Zeichnung an, weshalb das Gnomonogramm im Bild 1.36 so gedreht ist, daß  $VS$  vertikal verläuft. Um die Kanten der übrigen Zonen zu finden, müssen wir auf der Geraden  $VS$  den sog. Winkelpunkt  $W$  aufsuchen; wir finden  $W$  durch Abtragen der Strecke  $SW = R$  (Radius der Polkugel) oder

$$NW = R \tan \frac{\varrho_V}{2}. \quad (\text{Der Winkelpunkt hat die Eigenschaft, daß die Verbindungs-})$$

linien von  $W$  zu zwei beliebigen Punkten auf der Leitlinie untereinander einen Winkel einschließen, der dem wirklichen Winkel zwischen den durch die beiden Punkte repräsentierten Richtungen entspricht; der Winkelpunkt wird normaler-

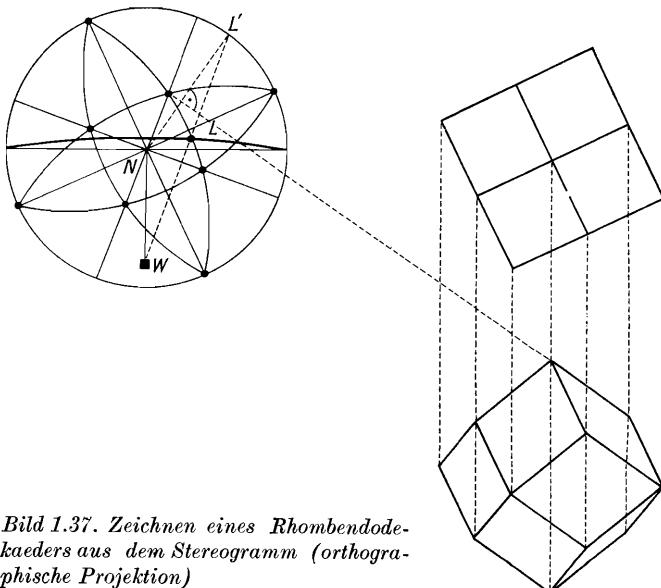


Bild 1.37. Zeichnen eines Rhombendodekaeders aus dem Stereogramm (orthographische Projektion)

weise benutzt, um den Winkel zwischen zwei Polen in einem Gnomonogramm zu messen.) Nunmehr wird der Schnittpunkt  $L$  der Leitlinie mit derjenigen Zone, deren Kantenrichtung wir bestimmen wollen, mit  $W$  verbunden und auf  $WL$  die Senkrechte errichtet, die bereits die gesuchte Richtung darstellt. Das ist im Bild 1.36 für eine Zone durchgeführt; die Richtungen der übrigen Zonen werden auf dieselbe Weise bestimmt.

Will man den Kristall so wiedergeben, daß er genau mit dem Kopfbild korrespondiert, so projiziert man die Endpunkte der Kanten aus dem Kopfbild entlang der vertikalen Ebene, also mittels Parallelen zu  $VN$ , auf die Kanten der Darstellung und findet so ihre Endpunkte bzw. ihre richtige Länge.

Die Zeichnung einer orthographischen Projektion aus einem Stereogramm verläuft weitgehend ähnlich (Bild 1.37). Die Kantenrichtungen für das Kopfbild erhält man als Tangenten an den Grundkreis des Stereogramms im Schnittpunkt der jeweiligen Zone mit dem Grundkreis. Bei der Schrägangsicht entfällt die Konstruktion eines besonderen Winkelpunktes;  $V$  und  $W$  sind in einer stereographischen Projektion identisch. Man bestimmt den Schnittpunkt  $L$  der Spur der Projektionsebene mit der zu zeichnenden Zone und zeichnet die Gerade  $WL$ , die den Grundkreis in  $L'$  schneidet; die Senkrechte auf der Geraden  $NL'$  ist die gesuchte Kantenrichtung. Alles weitere verläuft dann analog der Zeichnung aus einem Gnomonogramm.

## 1.6. Symmetrie von Kristallen

Zu den Wesensmerkmalen der Kristalle, die letztlich alle aus dem Gitterbau folgen, gehören ganz charakteristische Symmetrieeigenschaften, deren Beschreibung und Darstellung einen wesentlichen und auch kennzeichnenden Bestandteil der Kristallographie bilden. Im allgemeinen physikalischen Sinne versteht man unter Symmetrien irgendwelche Invarianzen gegenüber Transformationen der Koordinaten (allgemeiner Koordinaten, nicht nur Raumkoordinaten). In der Kristallographie beschränkt man sich jedoch auf rein räumliche bzw. geometrische Symmetrien. Anschaulich verstehen wir unter Symmetrie die gesetzmäßige Wiederholung eines Motivs (etwa eines Ausschnitts der Kristallstruktur, aber auch einer Eigenschaft des Kristalls) im Raum. Die geometrischen Operationen (Transformationen), die diese Wiederholung erzeugen, nennen wir *Symmetrieoperationen* oder *Deckoperationen*.

Eine Deckoperation, die Translation, haben wir bereits kennengelernt. Grundsätzlich unterscheidet man Symmetrien, die die Strukturen der Kristalle betreffen, und solche, die sich auf die makroskopischen Eigenschaften der Kristalle beziehen. Selbstverständlich besteht zwischen beiden eine enge Korrespondenz. – Wenden wir uns nun den einzelnen Symmetrieoperationen zu.

### 1.6.1. Drehungen

Betrachten wir noch einmal die in den Bildern 1.1 und 1.2 dargestellte NaCl-Struktur. Drehen wir diese Struktur um  $90^\circ$  um eine Achse, die durch den Mittelpunkt eines Ions und parallel zu einer Kante des auf Bild 1.2 dargestellten Würfels verläuft, so kommt diese Struktur wieder in die gleiche räumliche Position bzw. mit sich zur Deckung. Eine solche *Drehung* ist also eine Symmetrieoperation. Das gleiche ergeben offenbar auch Drehungen um  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  und  $360^\circ$ , so daß die Struktur bei einer vollen Drehung um  $360^\circ$  viermal mit sich zur Deckung kommt.

Eine solche *Drehachse (Gyre)* besitzt eine bestimmte *Zähligkeit*, in diesem Fall also vier. Zwischen der Zähligkeit  $n$  und dem kleinsten Drehwinkel  $\alpha$  besteht die einfache Beziehung  $\alpha = 360^\circ/n$ . Dieser vierzähligen Symmetrie der Struktur müssen auch die makroskopischen Eigenschaften eines NaCl-Kristalls folgen, und sofern eine Kristallgestalt ausgebildet ist, finden wir die Symmetrie auch dort: NaCl bildet würfelförmige Kristalle, und die vierzähligen Achsen (es gibt deren drei) verlaufen jeweils vom Mittelpunkt einer Würfelfläche zum Mittelpunkt der gegenüberliegenden Fläche. Allerdings kommt die Symmetrie einer Kristallgestalt nur dann deutlich zum Ausdruck, wenn diese Gestalt ideal ausgebildet ist. Eindeutige Aussagen über die Symmetrie einer Kristallgestalt lassen sich durch Messen der Winkel, die die Kristallflächen bilden, treffen. Praktisch würde man z. B. die Symmetrie einer stereographischen Projektion, in der die Kristallflächen dargestellt sind, zu bestimmen haben.

Neben den vierzähligen gibt es noch zweizählige, dreizählige und sechszählige Drehachsen (Tafel 1.1).

Tafel 1.1. Die Drehachsen

Zähligkeit <sup>1)</sup>	Drehwinkel	Benennung der Achse		Symbol
2	$180^\circ$	Digyre	digonal	◐
3	$120^\circ$	Trigyre	trigonal	▲
4	$90^\circ$	Tetragyre	tetragonal	■
6	$60^\circ$	Hexagyre	hexagonal	◆

<sup>1)</sup> gleichzeitig Schriftsymbol

Es ist bemerkenswert, daß fünfzählige Achsen und Achsen mit Zähligkeiten größer als sechs bei Kristallen nicht auftreten können. Das hängt u. a. damit zusammen, daß es nicht möglich ist, eine Ebene lückenlos mit gleichseitigen Polygonen der betreffenden Zähligkeiten zu bedecken. Das gelingt nur mit gleichseitigen Polygonen der „kristallographischen“ Zähligkeiten (Bild 1.38).

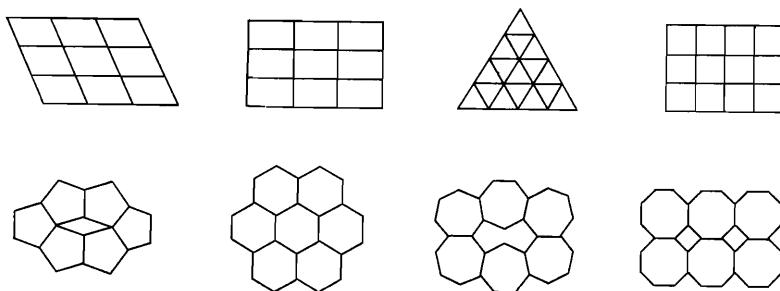


Bild 1.38. Bedeckung der Ebene mit identischen  $n$ -Ecken

Streng läßt sich der Beweis über die Beschränkung der Zähligkeit von Drehachsen in folgender Weise führen (Bild 1.39): Gegeben sei ein Translationsgitter mit einer Parallelschar von  $n$ -zähligen Drehachsen. Zu jeder dieser Achsen muß es Punktreihen geben, die senkrecht auf ihr stehen, z. B.  $P_{-2}, P_{-1}, P_0, P_1, P_2 \dots$ . Durch  $P_0$  gehe eine  $n$ -zählige Drehachse senkrecht zur Zeichenebene des Bildes 1.39. Ferner sei  $P_0P_1 = P_1P_2 = \dots = a_0$ . Denken wir uns nun die Punktreihe  $P_0P_1P_2 \dots$

um die Drehachse um den Winkel  $\alpha$  bzw.  $-\alpha$  gedreht ( $\alpha = 360^\circ/n$ ), so entstehen zwei neue (äquivalente) Punktreihen  $P_0P'_1P'_2\dots$  und  $P_0P''_1P''_2\dots$ . Dann ist die Strecke  $P'_{-1}P'_1$  parallel  $P_0P_1$ . Folglich sind  $P'_{-1}$  und  $P'_1$  identische Punkte auf einer zu  $P_0P_1$  identischen Punktreihe. Deshalb muß  $P'_{-1}P'_1 = N \cdot a_0$  sein, wobei  $N$  eine ganze Zahl ist. Aus dem Dreieck  $P'_{-1}P'_1P_0$  ergibt sich die Beziehung

$$P'_{-1}P'_1 = N \cdot a_0 = 2 a_0 \cdot \cos \alpha.$$

Es muß also gelten:  $\cos \alpha = N/2$ . Da nun  $\cos \alpha$  nur Werte zwischen  $-1$  und  $+1$  annehmen kann, sind für  $N$  nur die Werte  $0$ ,  $\pm 1$  oder  $\pm 2$  möglich. Das bedeutet: Für  $\alpha$  sind nur die Werte  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $240^\circ$ ,  $270^\circ$ ,  $300^\circ$  und  $360^\circ$  möglich, was zu beweisen war.

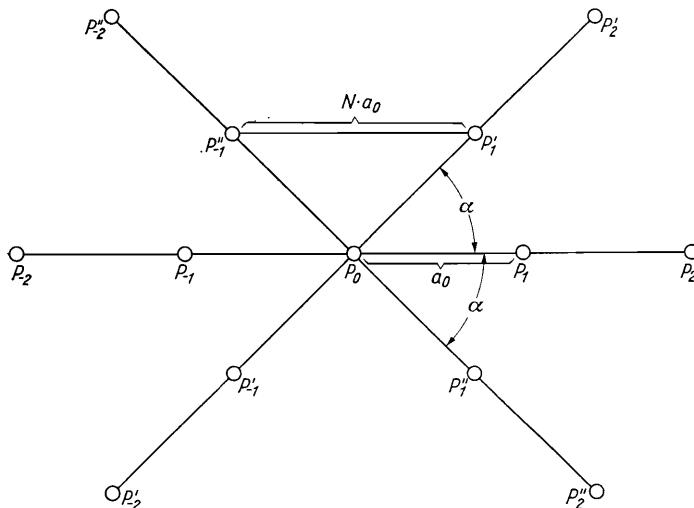


Bild 1.39. Figur zum Beweis der Beschränkung der Zähligkeit der Drehachsen

Neben den in Tafel 1.1 dargestellten figürlichen Symbolen werden im Schriftsatz für die Drehachsen einfach ihre Zähligkeiten als sog. internationale Symbole verwendet, also  $2$ ,  $3$ ,  $4$  oder  $6$  für die betreffenden Achsen. In manchen Fällen ist es zweckmäßig, auch ein Symbol  $1$  zu verwenden, z. B., wenn keine Drehachse vorhanden ist. Man kann das Symbol  $1$  als eine Drehung um  $360^\circ$  interpretieren, die trivialerweise stets eine Deckoperation darstellt.

Wenn an einem Kristall eine zweizählige Achse vorhanden ist, dann muß zu irgendeiner Fläche in einer beliebigen Lage zu dieser Achse stets eine zweite Fläche vorhanden sein, die durch Drehung um  $180^\circ$  aus der ersten Fläche hervorgeht. Beide Flächen schneiden sich (denkt man sich der Übersicht halber alle übrigen Flächen des Kristalls fortgelassen) in einer Kante, die senkrecht auf der Achse

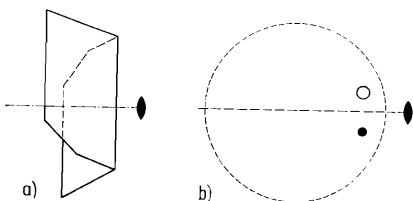


Bild 1.40. Die zweizählige Drehachse

a) Sphenoid; b) Stereogramm

steht (Bild 1.40 a). Ein solches Flächenpaar heißt *Sphenoid*. Es ist üblich, eine zweizählige Achse, sofern sie einzeln auftritt, horizontal anzurufen und als *b*-Achse zu wählen. Im Stereogramm (Bild 1.40 b) ergibt das jeweils einen Flächenpol auf der Oberseite (voll) und einen zweiten auf der Unterseite (leer) der Projektion. Besondere Fälle liegen vor, wenn die Ausgangsfläche parallel oder senkrecht zur Achse angeordnet ist. Im ersten Fall entsteht ein Paar paralleler Flächen (*Pinakoid*), im zweiten Fall tritt keine weitere Fläche auf, die Ausgangsfläche bleibt einzeln (*Pedion*).

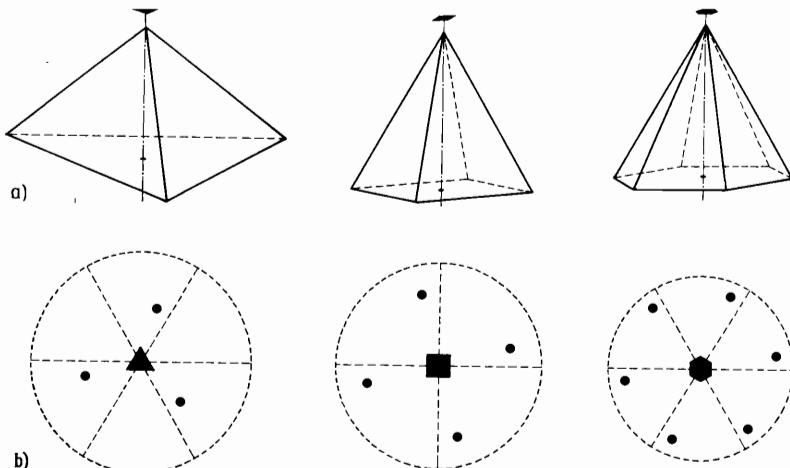


Bild 1.41. Die drei-, vier- und sechszählige Drehachse

a) trigonale, tetragonale und hexagonale Pyramide; b) zugehörige Stereogramme

Die höherzähligen Drehachsen werden (mit Ausnahme des kubischen Systems) stets senkrecht als *c*-Achse „aufgestellt“. Im Fall der dreizähligen Achse gehören zu einer Ausgangsfläche in beliebiger Lage zu dieser Achse noch zwei weitere Flächen, die sich miteinander (alle übrigen Flächen des Kristalls fortgelassen) zu einer dreiseitigen Pyramide zusammenfügen. Entsprechend gehören zur vierzähligen Achse eine vierseitige und zur sechszähligen Achse eine sechseitige Pyramide, wie es im Bild 1.41 mit den zugehörigen Stereogrammen dargestellt ist. (Die Basisflächen der Pyramiden gehören selbstverständlich nicht dazu.) Sofern die Ausgangsfläche parallel zur *c*-Achse verläuft, entsteht ein trigonales, tetragonales oder hexagonales Prisma. Wenn die Ausgangsfläche senkrecht zur *c*-Achse steht, bleibt sie wieder einzeln, sie wird dann auch *Basis* genannt.

### 1.6.2. Analytische Darstellung von Drehungen

Durch eine Drehung werde ein Punkt mit den Koordinaten  $x, y, z$  in einen Punkt mit den Koordinaten  $x', y', z'$  überführt. Als Symmetrieeoperationen kommen in der Kristallographie nur lineare Transformationen in Betracht, die (in homogener Form) durch folgende Gleichungen darzustellen sind:

$$\begin{aligned}x' &= s_{11}x + s_{12}y + s_{13}z \\y' &= s_{21}x + s_{22}y + s_{23}z \\z' &= s_{31}x + s_{32}y + s_{33}z.\end{aligned}$$

Die Koeffizienten dieser Gleichungen können zu einer Matrix zusammengestellt werden, durch die die Symmetrieeoperation repräsentiert wird:

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix}$$

Für eine Drehung um einen beliebigen Winkel  $\alpha$  um die  $c$ -Achse lautet dieses Gleichungssystem (wie anhand von Bild 1.42 leicht nachzuprüfen ist)

$$\begin{aligned} x' &= \cos \alpha \cdot x + \sin \alpha \cdot y \\ y' &= -\sin \alpha \cdot x + \cos \alpha \cdot y \\ z' &= z. \end{aligned}$$

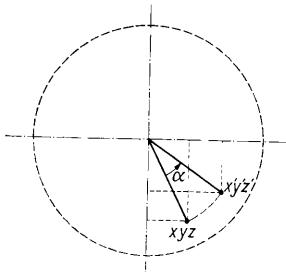


Bild 1.42. Drehung um einen Winkel  $\alpha$  (Stereogramm)

Mithin hat die darstellende Matrix folgendes Aussehen:

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Für den mit der Matrizenrechnung näher Vertrauten sei angemerkt, daß sich die Determinante dieser Matrix stets zu  $\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi = 1$  berechnet. Da die Determinante durch eine Transformation der Koordinaten nicht verändert wird, folgt die kennzeichnende Eigenschaft, daß die Determinante der eine beliebige Drehung um eine beliebige Achse darstellenden Matrix stets den Wert 1 hat.

Für eine Drehung um  $90^\circ$  bei einer vierzähligen Achse erhält die Matrix durch Einsetzen der betreffenden Werte der Winkelfunktionen die Gestalt

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Mittels des Matrixkalküls läßt sich die Auseinandersetzung von Symmetrieeoperationen auf eine sehr übersichtliche Weise durch eine Multiplikation der entsprechenden Matrizen darstellen. Die Multiplikation zweier Matrizen ist in folgender Weise definiert:

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \text{ mit } r_{kl} = \sum_{i=1}^3 s_{ki} t_{il}.$$

Dabei ist die Reihenfolge der Matrizen im allgemeinen nicht vertauschbar. Leider ist der Gebrauch bei den verschiedenen Autoren nicht einheitlich. Am zweckmäßigsten ist die Festlegung, die zuerst auszuführende Operation nach rechts zu setzen (also die  $t$ -Matrix kommt zuerst zur Anwendung, dann folgt die  $s$ -Matrix).

Es können auch mehr als zwei Operationen aufeinanderfolgen und dementsprechend mehr als zwei Matrizen miteinander multipliziert werden, wobei die Multiplikationen der einzelnen Matrizen assoziativ sind.

Die Matrixdarstellung einer Drehung um  $180^\circ$  (zweizähnige Achse) kann man mithin direkt durch Einsetzen der Werte der Winkelfunktionen oder durch Aufeinanderfolge zweier Drehungen um je  $90^\circ$  gewinnen:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Zu einer vierzähligen Achse gehören insgesamt folgende vier Symmetrioperationen, die sich durch Aufeinanderfolge (Matrixmultiplikation) von Drehungen um  $90^\circ$  gewinnen lassen:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cong 90^\circ \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cong 180^\circ \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cong 270^\circ \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cong 360^\circ$$

Die Matrix für  $180^\circ$  entspricht, wie gesagt, einer zweizähligen Drehung um die  $c$ -Achse. Eine Drehung von  $180^\circ$  um die  $b$ -Achse erhält durch Vertauschen der Achsen die Matrix

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Für die Darstellung der drei- und sechszähligen Drehungen sind einige Besonderheiten zu beachten. Es wird auf die Spezialliteratur verwiesen (*J. S. Lomont; R. S. Knox und A. Gold*). Ohne Ableitung sei die Matrix für eine Drehung um  $60^\circ$  um die  $c$ -Achse in einem hexagonalen Achsensystem angegeben:

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Hieraus lassen sich durch Multiplikation die Matrizen für die übrigen Drehungen der sechs- sowie auch der dreizähligen Achse leicht gewinnen.

### 1.6.3. Spiegelung

Die Symmetrioperation einer Spiegelung an einer Spiegelebene (dem Spiegel) dürfte von der täglichen Anschauung her jedem bekannt sein. Eine Spiegelebene bewirkt, daß zu einer Fläche in beliebiger Lage eine zweite, spiegelbildliche Fläche existiert; beide Flächen schneiden sich in einer Kante, die in der Spiegelebene ver-

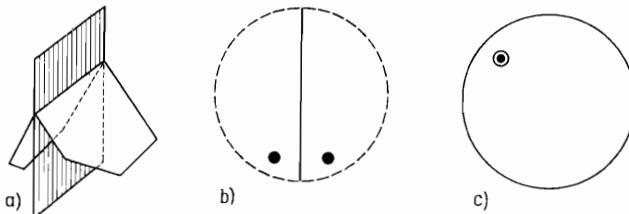


Bild 1.43. Die Spiegelebene

a) Doma; b) Stereogramm einer senkrechten Spiegelebene; c) Stereogramm einer horizontalen Spiegelebene (beide Flächenpole liegen übereinander, die Spiegelebene wird durch eine Verstärkung des Grundkreises angedeutet)

läuft; das Flächenpaar heißt *Doma* (Bild 1.43). Die Relation der beiden Flächen ist grundsätzlich anders als beim Sphenoid (vgl. Bild 1.40), was auf den Bildern durch die abgeschnittenen Ecken der Flächen angedeutet wurde. Man kann die spiegelbildlichen Domaflächen mit der Beziehung zwischen einer rechten und einer linken Hand vergleichen. Spiegelbildliche Objekte lassen sich nicht durch eine reelle Bewegung miteinander zur Deckung bringen. — Bei einer Ausgangsfläche parallel zur Spiegelebene entsteht ein Parallelflächenpaar (Pinakoid); eine Fläche senkrecht zur Spiegelebene bleibt einzeln.

Das internationale Symbol für die Spiegelebene ist  $m$ . Analytisch bedeutet eine Spiegelung die Umkehr der auf der Spiegelebene senkrechten Richtung, so daß – wenn es sich um die Achsen handelt – die betreffenden Matrizen unmittelbar hingeschrieben werden können:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ für } m \perp a \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ für } m \perp b \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ für } m \perp c$$

Auch andere Spiegelebenen sind möglich. Beispielsweise wird eine Spiegelebene in einer (110)-Ebene, die eine Vertauschung der  $a$ - mit der  $b$ -Achse bewirkt, durch die folgende Matrix repräsentiert:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Die Determinanten aller dieser Matrizen haben den Wert  $-1$ , worin die spiegelbildliche Vertauschung der Orientierung zum Ausdruck kommt.

#### 1.6.4. Inversion

Die *Inversion* ist eine Operation, bei der sämtliche Koordinaten umgekehrt werden, d. h., die darstellende Matrix hat stets folgende einfache Gestalt:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Anschaulich bedeutet das eine Spiegelung an einem Punkt, nämlich dem Ursprung des Koordinatensystems, der *Symmetriezentrum* oder kurz *Zentrum* genannt wird. Morphologisch erkennt man das Vorliegen eines Zentrums daran, daß zu jeder Fläche eines Kristallpolyeders auf der gegenüberliegenden Seite eine parallele Gegenfläche vorhanden ist (Bild 1.44). Die Flächen sind spiegelsymmetrisch, was auch durch den Wert  $-1$  für die Determinante zum Ausdruck kommt. Das internationale Symbol für das Symmetriezentrum ist  $\bar{1}$  (sprich: „eins quer“).

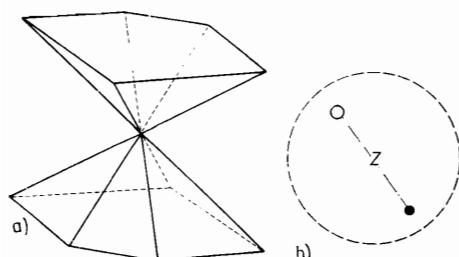


Bild 1.44. Das Symmetriezentrum

a) Parallelflächenpaar (Pinakoid); b) Stereogramm

### 1.6.5. Inversionsdrehungen

Neben den bisher beschriebenen Symmetrioperationen existiert noch eine Reihe weiterer, etwas komplizierterer Operationen. Zu ihrer Beschreibung geht man am besten von der Matrixdarstellung aus: Man gewinnt die Matrizen für die betreffenden, *Inversionsdrehung* genannten Operationen, indem man die Matrix für eine normale Drehung mit der Inversionsmatrix multipliziert. Beispielsweise ist also für eine vierzählige Inversionsdrehung von der eine Drehung um  $90^\circ$  darstellenden Matrix auszugehen:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Dieses Produkt ist die Matrix für eine vierzählige Inversionsdrehung (bezüglich der *c*-Achse). Dasselbe Verfahren kann auch auf die anderen Drehungen angewandt werden, und man gelangt so zu den *Inversionsdrehachsen* (auch *Drehinversionsachsen* oder *Gyroide* genannt) mit den internationalen Symbolen  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$  und  $\bar{6}$  (sprich: „zwei quer“ usw.). In diese Reihe kann auch noch die Inversion  $\bar{1}$  als Produkt der Einheitsmatrix („einzählige“ Drehung) mit der Inversionsmatrix aufgenommen werden.

Für eine anschauliche Deutung der Inversionsdrehungen kann man sich zunächst die betreffende Drehung und anschließend die Inversion ausgeführt denken, nur muß man sich darüber klar sein, daß nur diese gekoppelte Operation als Symmetrioperation auftritt; weder die betreffende Drehung noch die Inversion brauchen als einzelne Symmetrioperationen am betreffenden Objekt vorhanden zu sein. Dieser anschauliche Vorgang läßt sich am besten anhand der Stereogramme verfolgen (Bild 1.45).

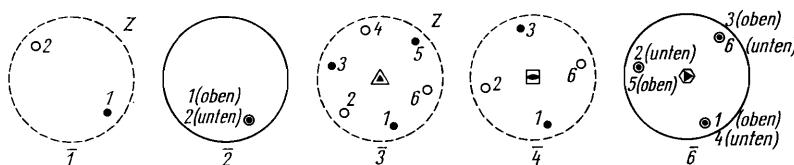


Bild 1.45. Die Inversionsdrehachsen (Stereogramme)

Die Zahlen an den Polen geben die Reihenfolge ihrer Entstehung aus dem ersten Pol bei fortgesetzter Aufeinanderfolge der betreffenden Symmetrioperationen an

Das Symmetriezentrum  $\bar{1}$  kennen wir schon. Die Inversionsdrehachse  $\bar{2}$  erweist sich als identisch mit einer Spiegelebene  $m$  senkrecht zu dieser Achse. Man kann die  $\bar{2}$ -Achse, die auf Bild 1.45 senkrecht steht, auch horizontal als  $b$ -Achse anordnen und erhält dann ein Stereogramm wie im Bild 1.43 b. Die höherzähligen Inversionsdrehachsen umfassen jedoch Symmetrioperationen, die gegenüber den bisher besprochenen neuartig sind.

Aus den Stereogrammen lassen sich die morphologischen Formen ableiten, die durch die jeweiligen Inversionsdrehachsen bedingt werden. Bei der  $\bar{3}$ -Achse treten drei Flächenpole auf der Oberseite des Stereogramms auf, die für sich eine trigonale Pyramide darstellen (vgl. Bild 1.41). Die drei Pole der Unterseite stellen gleichfalls für sich eine trigonale Pyramide dar, die mit der Spitze nach unten weist und deren Flächen gegenüber denen der oberen Pyramide um  $60^\circ$  versetzt sind.

Sämtliche sechs Flächen (die  $\bar{3}$ -Achse ist sechszählig!) schließen sich zu einem *Rhomboeder* (Bild 1.46) zusammen.

Bei der  $\bar{4}$ -Achse treten zwei Pole auf der Oberseite des Stereogramms auf, die für sich ein Sphenoid darstellen (vgl. Bild 1.40). Das gleiche gilt für die beiden Pole auf der Unterseite. Sämtliche vier Flächen schließen sich zu einem *tetragonalen Disphenoid* (Bild 1.47) zusammen.

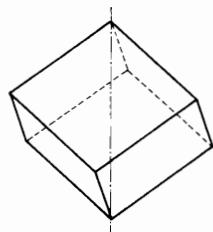


Bild 1.46. Rhomboeder

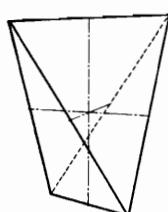


Bild 1.47. Tetragonales Disphenoid

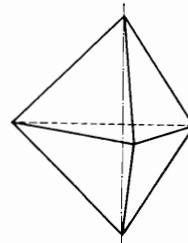


Bild 1.48. Trigonale Dipyramide

Bei der  $\bar{6}$ -Achse treten je drei Pole auf der Ober- und der Unterseite auf, die für sich jeweils trigonale Pyramiden darstellen, die mit ihren Grundflächen aufeinanderpassen. Es entsteht eine *trigonale Dipyramide* (Bild 1.48).

Wie bei den normalen Drehachsen haben wir noch die Fälle zu unterscheiden, bei denen die Ausgangsfläche eine besondere Lage zur Inversionsdrehachse einnimmt. Ist die Ausgangsfläche senkrecht zur Inversionsdrehachse angeordnet, entsteht stets ein Basisflächenpaar (Pinakoid); ist die Ausgangsfläche parallel zur Inversionsdrehachse angeordnet, entstehen Prismen, und zwar ein sechsseitiges bei  $\bar{3}$  (!), ein vierseitiges bei  $\bar{4}$  und ein dreiseitiges bei  $\bar{6}$  (!) (vgl. Bild 1.68).

#### Tafel 1.2. Die Inversionsdrehachsen

Symbole	Identische Drehspiegelachsen	Enthaltene Symmetrieelemente
$\bar{1} = Z$	$S_2$	
$\bar{2} = m$	$S_1$	
$\bar{3}$	$S_6$	$3; \bar{1}$
$\bar{4}$	$S_4$	$2$
$\bar{6}$	$S_3$	$3; m$

Die durch die Inversionsdrehachsen vermittelten Symmetrieeoperationen lassen sich auch konstruieren, indem man eine Kopplung einer Drehung mit einer Spiegelung an der zur Drehachse senkrechten Ebene vornimmt (*Drehspiegelung*). Durch Multiplikation der betreffenden Matrizen oder anhand der Stereogramme lässt sich leicht zeigen, daß daraus genau dieselben Symmetrieeoperationen folgen wie bei den Inversionsdrehachsen, nur in einer etwas veränderten Reihenfolge. Nach einer älteren Symbolik werden die so entstehenden *Drehspiegelachsen* entsprechend der Zähligkeit der zugrunde liegenden Drehung mit  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$  und  $S_6$  bezeichnet.  $S_1$  ist nunmehr mit einer Spiegelebene und  $S_2$  mit dem Symmetriezentrum identisch; ferner sind  $S_3$  mit  $\bar{6}$ ,  $S_4$  mit  $\bar{4}$  und  $S_6$  mit  $\bar{3}$  identisch (Tafel 1.2).

### 1.6.6. Kombinationen von Symmetrieelementen

Drehachsen und Inversionsdrehachsen, einschließlich Spiegelebenen und Zentrum, werden zusammenfassend als *Symmetrieelemente* bezeichnet. Zu einem bestimmten Symmetrieelement gehört also jeweils eine gewisse Anzahl einzelner Symmetrioperationen (z. B. bei einer vierzähligen Achse Drehungen um  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  und  $360^\circ$ ), die sich aus einer erzeugenden Symmetrieelementoperation (im Beispiel der Drehung um  $90^\circ$ ) ableiten lassen.

Bezüglich der makroskopischen Eigenschaften von Kristallen bzw. der Kristallmorphologie können nur die besprochenen insgesamt zehn Arten von Symmetrieelementen auftreten. Diese charakteristische Beschränkung ist (wie wir allerdings nur für die Drehachsen streng bewiesen haben) eine Folge des Gitterbaus der Kristalle.

An einem Kristall können jedoch mehrere dieser Symmetrieelemente gleichzeitig vorhanden sein. Betrachten wir als Beispiel den Würfel. Er ist ein hochsymmetrischer Körper und besitzt eine ganze Anzahl von Symmetrieelementen: So finden wir am Würfel drei vierzählige Achsen (parallel zu den Würfelkanten durch seinen Mittelpunkt), vier dreizählige Achsen (von Ecke zu Ecke entlang der Raumdiagonalen) und sechs zweizählige Achsen (von Kantenmitte zu Kantenmitte parallel zu den Flächendiagonalen, Bild 1.49).

Außerdem besitzt der Würfel noch verschiedene Arten von Spiegelebenen und das Zentrum, worauf noch zurückzukommen sein wird. So viele Symmetrieelemente wie der Würfel besitzen allerdings nur wenige Kristalle.

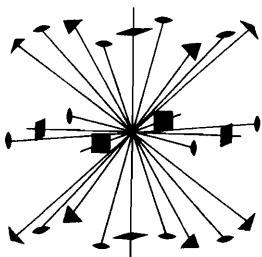


Bild 1.49. Die Drehachsen des Würfels

Nun können aber die Symmetrieelemente nicht vollkommen willkürlich miteinander kombiniert werden, sondern es treten nur solche Kombinationen auf, die auch in einem Gitter möglich sind. So können sich z. B. Drehachsen in einem Gitterpunkt nur unter ganz wenigen, bestimmten Winkeln miteinander schneiden. Führt man nämlich um zwei sich schneidende Drehachsen je eine Drehung nacheinander aus, so ist das Ergebnis stets als eine einzige Drehung um eine andere Achse und um einen bestimmten Winkel darstellbar, der von den ersten beiden Drehwinkeln und dem Winkel zwischen den Achsen abhängt. Nun sind in einem Gitter für die resultierende Drehung wiederum nur die „kristallographischen“ Drehwinkel möglich. Es lassen sich nur sechs verschiedene Kombinationen von Drehachsen miteinander finden, die diese Bedingung erfüllen (Bild 1.50). Betrachten wir daraufhin die Drehachsen des Würfels im Bild 1.49, so können wir bestätigen, daß sämtliche Kombinationen aus drei beliebigen Achsen des Würfels im Bild 1.50 enthalten sind. Entsprechende Bedingungen gelten auch für die Kombinationen von Inversionsdrehachsen miteinander und mit Drehachsen.

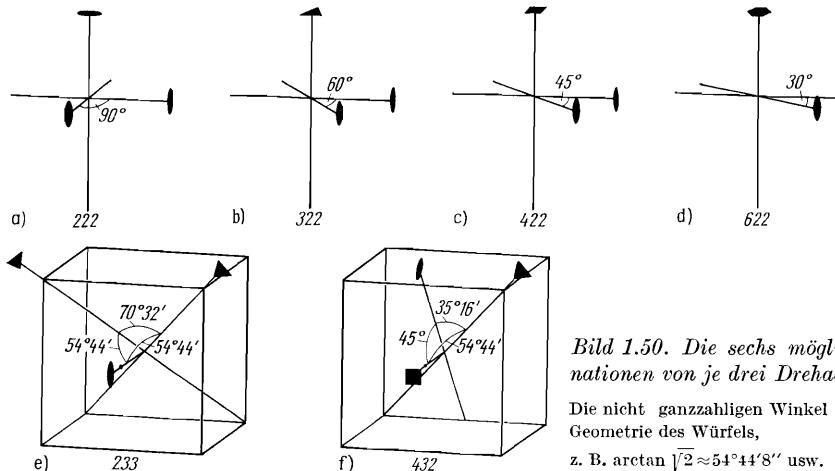


Bild 1.50. Die sechs möglichen Kombinationen von je drei Drehachsen

Die nicht ganzzahligen Winkel folgen aus der Geometrie des Würfels,

z. B.  $\arctan \sqrt{2} \approx 54^\circ 44' 8''$  usw.

Die systematische Untersuchung zeigt, daß es unter Einhaltung dieser Bedingungen nur 32 verschiedene Möglichkeiten gibt, Symmetrieelemente miteinander zu kombinieren. Diese 32 Kombinationen, denen die Kristalle gemäß ihrer makroskopischen bzw. morphologischen Symmetrie zugeordnet werden können, heißen *Kristallklassen* oder *Punktgruppen* (Bild 1.51).

Zunächst gibt es die Kristallklassen mit nur einer Drehachse  $X$  ( $X=1, 2, 3, 4$  oder  $6$ ) und jene mit nur einer Inversionsdrehachse  $\bar{X}$  (einschließlich  $\bar{2}=m$ ). Sodann gibt es Kombinationen einer Drehachse mit einer zu ihr senkrechten Spiegelebene mit dem allgemeinen Symbol  $X/m$ , und zwar  $2/m$ ,  $4/m$  und  $6/m$  (sprich: „zwei über  $m$ “ usw.; der Bruchstrich wird auch horizontal ausgeführt). Bemerkenswerterweise liefert  $3/m = \bar{6}$  keine neue Kristallklasse. Auch die Kombinationen  $\bar{X}/m$  würden keine zusätzlichen Klassen liefern. Weitere Kombinationen lassen sich aus einer Drehachse mit einer parallelen Spiegelebene, die die Achse enthält, als  $Xm$  bilden. (Hierbei muß sich die Spiegelebene entsprechend der Zähligkeit der Achse wiederholen.) Ähnliche Kombinationen gibt es mit Inversionsdrehachsen als  $\bar{X}m$ . Außerdem gibt es die Kombinationen einer Drehachse mit einer weiteren, zu ihr senkrechten zweizähligen Achse  $X2$  (vgl. Bild 1.50), wobei sich diese zweizählige Achse gleichfalls entsprechend der Zähligkeit der ersten Achse wiederholen muß. Zu diesen Achsenkombinationen kann man ferner Spiegelebenen senkrecht zu irgendeiner der Achsen treten lassen und gelangt so zu den Kristallklassen  $X/mm$ . Schließlich gibt es noch die beiden kubischen Kombinationen von Drehachsen, die aus den letzten beiden Fällen auf Bild 1.50 hervorgehen und deren Anordnung am besten auf einen Würfel bezogen wird. (Die dreizähligen Achsen in den kubischen Stereogrammen von Bild 1.51 verlaufen in Richtung der Würfelecken.) Es gibt dann noch drei unterschiedliche Möglichkeiten, zu diesen kubischen Achsenkombinationen Spiegelebenen hinzuzufügen.

Wir haben bei dieser Zusammenstellung gesehen, daß man in vielen Fällen von unterschiedlichen Kombinationen von Symmetrieelementen ausgehen kann und trotzdem zur selben Kristallklasse gelangt. Umgekehrt können wir feststellen, daß bei vielen Kombinationen von Symmetrieelementen automatisch noch weitere Symmetrieelemente hinzutreten, die man gleichfalls als „erzeugendes“ Symmetrieelement hätte wählen können. Das soll am Beispiel der Kristallklasse  $2/m$  noch einmal erläutert werden (Bild 1.52).

	<i>Monoklin und Rhomboöklin</i>	<i>Trigonal</i>	<i>Tetragonal</i>	<i>Hexagonal</i>	<i>Kubisch</i>
<i>X</i>					
$\bar{X}$					
$X/m$					
$X\bar{m}$					

$\bar{X}m$	$\bar{I}m = 2/m$	$\bar{2}m = mm^2$	$\bar{3}m$	$\bar{4}2m$	$\bar{6}3m$	$\bar{4}32$	$\bar{4}22$	$\bar{6}22$	$\bar{6}m2$	$\bar{6}32$	$\bar{4}2m$	$\bar{3}m$	$\bar{m}3m$ ( $4/m\bar{3}m$ )
$X2$	$12=2$			$222$			$32$		$3/mmm = \bar{6}m2$		$4/mmm$	$4/mmm$	
			$\bar{Z}$			$Z$		$Z$		$Z$		$Z$	
				$m/mmm$	$(2/mmm)$		$m/mmm$	$(2/mmm)$		$m/mmm$	$(2/mmm)$		

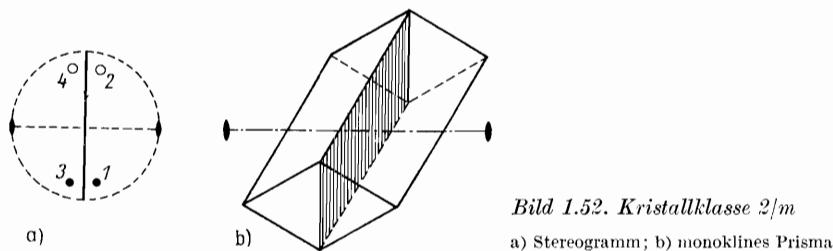
*Zeichenerklärung:*

- ▲ ■ ◆ 2-, 3-, 4-, 6 zählige Drehachsen
- ◆ △ □ ○ entsprechende polare Drehachsen
- △ □ ◇ ◆  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ -Inversionsdrehachsen
- Symmetrieebene
- Symmetriezentrum
- $Z$

*Bild 1.51. Überblick über die 32 Punktgruppen (Stereogramme.)*

In den Internationalen Tabellen werden andere Symbole verwendet.

Zu irgendeiner Ausgangsfläche (1) gehört wegen der zweizähligen Achse ( $b$ -Achse) eine weitere Fläche (2). Zufolge der zur  $b$ -Achse senkrechten Spiegelebene gehört jedoch zu (1) noch eine weitere Fläche (3). Die zweizählige Achse verlangt nun aber wieder, daß zu (3) auch noch eine Fläche (4) existiert, bzw. auch die Spiegelebene verlangt die Existenz von (4) bezüglich der Fläche (3). Weitere Flächen werden durch diese Symmetrieelemente nicht erzeugt. Nun stehen aber die Flächen (1) und (4) sowie die Flächen (2) und (3) zueinander in der Relation gemäß einem Symmetriezentrum. Dieses Symmetrieelement wird automatisch von der Kombination der beiden anderen erzeugt. Genausogut hätte man von der Kombination einer zweizähligen Achse mit einem Zentrum oder der Kombination einer Spiegelebene mit einem Zentrum ausgehen können, um die Kristallklasse  $2/m$  zu erhalten.

Bild 1.52. Kristallklasse  $2/m$ 

a) Stereogramm; b) monoklines Prisma

Als internationale Symbole für die Kristallklassen wird jeweils ein Satz erzeugender Symmetrieelemente angegeben. Die Reihenfolge der Elemente in diesem Symbol und die Schreibweise mit dem Bruchstrich geben Hinweise auf die gegenseitige Anordnung dieser Symmetrieelemente. Allerdings enthalten manche Symbole auch mehr Symmetrieelemente, als zur Erzeugung der Punktgruppe nötig wären (z. B.  $422$ ,  $4/m$  und weitere). Eine Zusammenstellung der Kristallklassen mit allen Symmetrieelementen enthält die vordere, innere Buchdecke.

### 1.6.7. Formen

Zeichnet man die dem Stereogramm auf Bild 1.52 a entsprechenden vier Flächen, so schneiden sich diese in parallelen Kanten; es entsteht ein sog. monoklines Prisma (eine Säule) mit einem Querschnitt in Gestalt eines Rhombus (Bild 1.52 b); die Endflächen gehören selbstverständlich nicht mit zu diesem Prisma). Den Symmetrieelementen der Kristallklasse  $2/m$  zufolge gehören zu einer beliebigen Ausgangsfläche mit den Indizes  $(hkl)$  also noch die Flächen  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ,  $(h\bar{k}\bar{l})$  und  $(\bar{h}k\bar{l})$ .

Die Menge dieser Flächen, die – ausgehend von einer Fläche – durch die Symmetrieelemente der jeweiligen Punktgruppe aufeinander bezogen werden, heißt *Form*. Eine Form wird durch die Indizes der Ausgangsfläche, die in geschweifte Klammern eingeschlossen werden, symbolisiert:  $\{hkl\}$ . Der Pol der Ausgangsfläche  $(hkl)$  einer solchen Form, die auch als *allgemeine Form* bezeichnet wird, kann innerhalb gewisser Bereiche der Polkugel (bzw. des Stereogramms) beliebig gewählt werden, so daß es in jeder Kristallklasse eine zweidimensionale Mannigfaltigkeit von allgemeinen Formen gibt.

Sofern die Ausgangsfläche eine spezielle Lage zu den Symmetrieelementen einnimmt, entstehen *spezielle Formen*. In  $2/m$  haben wir die speziellen Formen  $\{010\}$

– als Flächenpaar (Pinakoid) senkrecht zur  $b$ -Achse – sowie  $\{h0l\}$ , letztere als Flächenpaare senkrecht zur Spiegelebene, wovon es eine (eindimensionale) Mannigfaltigkeit gibt. Infolge der speziellen Lage zu den Symmetrieelementen gehören zu den speziellen Formen weniger Flächen als zur allgemeinen Form.

Das von einer allgemeinen Form gebildete Polyeder gibt der Kristallklasse den Namen (vgl. die Tafel auf der vorderen, inneren Buchdecke). Allerdings werden die Polyeder und damit die kristallographischen Formen nicht in allen Fällen einheitlich benannt.

Von den speziellen Formen werden manchmal noch die sog. *Grenzformen* unterschieden, die eine Zwischenstellung zwischen den allgemeinen und speziellen Formen einnehmen. Ein Beispiel: Die allgemeine Form in der Kristallklasse 3 ist eine trigonale Pyramide (vgl. Bild 1.41). Verschiebt man die Flächenpole einer solchen Pyramide dergestalt, daß sie sich im Stereogramm dem Grundkreis nähern, so wird diese Pyramide immer spitzer, bis sie schließlich beim Erreichen des Grundkreises in ein trigonales Prisma übergeht, das in diesem Fall die Grenzform darstellt. Die Anzahl der Flächen bleibt beim Übergang zu einer Grenzform unverändert, zum Unterschied von den „echten“ speziellen Formen.

Wir haben bisher die Symmetrie der Kristalle, die eine Folge des Gitterbaus ist, anhand der Kristallflächen dargestellt. Die Symmetrioperationen, die Symmetrieelemente, die Einteilung in Kristallklassen usw. beziehen sich selbstverständlich nicht nur auf die Flächen, sondern auf alle Eigenschaften der Kristalle. So lassen sich z. B. bezüglich einer Richtung  $[uvw]$  in einem Kristall alle diejenigen Richtungen angeben, die zufolge der Symmetrieelemente zu dieser Richtung gleichwertig (äquivalent) sind. Eine solche Menge äquivalenter Richtungen, die sich ganz analog einer kristallographischen Form verhält, wird mit  $\langle uvw \rangle$  symbolisiert.

### 1.6.8. Indizes im trigonalen und hexagonalen Kristallsystem

Das trigonale und das hexagonale Kristallsystem haben eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften. In beiden Systemen gibt es eine dreizählige oder sechszählige Hauptachse (in manchen Klassen als Inversionsdrehachse), die für die Indizierung senkrecht aufgestellt wird. In beiden Kristallsystemen kann man sich sowohl auf ein rhomboedrisches als auch auf ein hexagonales Achsensystem (vgl. Bilder 1.10 e und d) beziehen.

Im hexagonalen Achsensystem wird die Hauptachse als  $c$ -Achse, also in  $[001]$  aufgestellt, und wegen der drei- bzw. sechszähligen Symmetrie dieser Hauptachse gibt es senkrecht zu ihr drei gleichwertige Achsen, die untereinander Winkel von  $120^\circ$  einschließen. Für das Achsensystem benötigt man nur zwei dieser Achsen, und man könnte damit das hexagonale Achsensystem, bestehend aus den Achsen  $a_1$ ,  $a_2$  und  $c$ , als einen Spezialfall des monoklinen Systems mit einem „monoklinen“ Winkel  $\beta$  von  $120^\circ$  interpretieren. Die Indizierung der Flächen und Richtungen geschieht bezüglich dieser drei Achsen nach dem allgemeinen Schema.

Nun ist es üblich – und läßt die Symmetrieeigenschaften besser erkennen –, bei der Symbolisierung der Flächen noch einen vierten Index hinzuzufügen, der die reziproken Achsenabschnitte auf der  $a_3$ -Achse zum Ausdruck bringt. Dieser Index  $i$  wird an die dritte Stelle im Symbol  $(hkl)$  gesetzt, und man spricht von *Bravaischen Indizes*.

Der Index  $i$  steht zusätzlich im Symbol und ist zur Kennzeichnung der Fläche eigentlich nicht erforderlich; man kann ihn auf einfache Weise aus  $h$  und  $k$  berechnen: Im Bild 1.53, das die Ebene der drei Achsen  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  darstellt, sei  $ABC$

die Spur irgendeiner Fläche und  $DB$  eine Parallele zu  $OC$ . Dann ist  $BOD$  ein gleichseitiges Dreieck, und die Dreiecke  $ACO$  und  $ABD$  sind ähnlich. Somit gilt

$$DB : OC = DA : OA \text{ oder } OB : OC = (OA - OD) : OA.$$

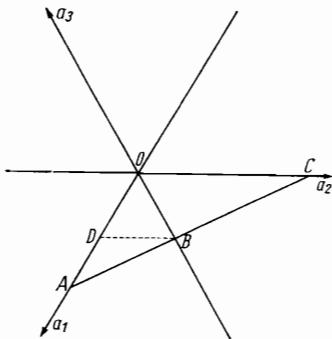


Bild 1.53. Achsenabschnitte einer Fläche im hexagonalen Achsenystem

Substituieren wir in diese Gleichung gemäß der Definition der Indizes  $h = a/OA$ ,  $k = a/OC$  und  $i = a/OB$  mit  $a$  als Maßeinheit (z. B. der Gitterkonstanten) entlang den drei  $a$ -Achsen, so liefert die Auflösung der obigen Gleichungen die einfachen Beziehungen

$$i = -(h + k) \text{ oder } h + k + i = 0.$$

Man beachte jedoch, daß dieser Algorithmus nicht für die Richtungsindizes gilt! Für die Richtungsindizes bleibt es am zweckmäßigsten, nur die Achsen  $a_1$ ,  $a_2$  und  $c$  zu berücksichtigen und keinen vierten Index zu berechnen. Zum Zeichen, daß es sich um das hexagonale Achsenystem handelt und noch eine  $a_3$ -Achse vorhanden ist, wird häufig an die entsprechende Stelle des Symbols ein Punkt  $[uv.w]$  gesetzt. Für Berechnungen (z. B. einer Zone aus zwei Flächen oder einer Fläche aus zwei Richtungen, vgl. S. 37) benutzt man auch bezüglich der Flächen stets die dreigliedrigen Symbole; der vierte Index  $i$  läßt sich nachträglich dann sofort hinschreiben.

*Beispiel 1.* Gesucht ist das Symbol der durch die Flächen  $(10\bar{1}0)$  und  $(01\bar{1}2)$  bestimmten Zone.

Dreigliedrige Symbole:  $(100), (012)$

gewöhnlicher Algorithmus:  $\begin{array}{r} 1|00 & 10|0 \\ 0|12 & 01|2 \\ \hline [0\bar{2}.1] \end{array}$

Zonensymbol:

$$\begin{array}{r} 1|00 & 10|0 \\ 0|12 & 01|2 \\ \hline [0\bar{2}.1] \end{array}$$

*Beispiel 2.* Gesucht ist das Symbol der Fläche, die von den Kanten  $[0\bar{2}.1]$  und  $[4\bar{2}.1]$  gebildet wird.

Gewöhnlicher Algorithmus:  $\begin{array}{r} 0|\bar{2}1 & 0\bar{2}|1 \\ 4|\bar{2}1 & 4\bar{2}|1 \\ \hline (048) = (012) \end{array}$

dreigliedriges Flächensymbol:  $(048) = (012)$

viergliedriges Symbol:  $(01\bar{1}2)$

Der Vollständigkeit halber sei vermerkt, daß man auch viergliedrige Richtungs-symbole einführen kann. Dann hat jedoch auch der die  $a_3$ -Achse betreffende Index eine selbständige Bedeutung als zusätzliche Vektorkomponente bei der Richtungsangabe, so daß im allgemeinen auch die ersten beiden Indizes  $u$  und  $v$  gegenüber

dem dreigliedrigen Symbol verändert sind. Der hierzu notwendige Algorithmus ist im Verhältnis zu dem Vorteil, den solche Symbole bieten, recht kompliziert; man vergleiche hierzu *Menzer* [1.2], *Frank* [1.3], *Neumann* [1.4], *Nicholas* [1.5]. In der Literatur trifft man bezüglich der Indizierung von Richtungen im trigonalen und hexagonalen System häufig Unkorrektheiten an.

Im rhomboedrischen Achsenystem erhält die Hauptachse die Richtung [111] und weist damit in die Mitte zwischen den drei Koordinatenachsen. Man kann diese rhomboedrischen Achsen als (untere) Kanten eines Rhomboeders (vgl. Bild 1.46) darstellen; die (vertikale) Raumdiagonale des Rhomboeders bildet dann die Hauptachse. Die Indizes, die auf die rhomboedrischen Achsen bezogen werden, heißen wieder Millersche Indizes und werden nach dem allgemeinen Schema gebildet. Das erwähnte Rhomboeder wäre also die Form {100}. Der Bezug zwischen dem rhomboedrischen und dem hexagonalen Achsenystem erfolgt gemäß allgemein angewandter Konvention in der Weise, daß die Fläche (100) der Millerschen Indizierung zur Fläche (1011) der Bravaischen Indizierung wird. Bezeichnen wir das Millersche Symbol zur Unterscheidung mit  $(pqr)$ , so ergeben sich folgende Umrechnungen:

$$(pqr) \text{ Miller} \leftrightarrow (hkil) \text{ Bravais}$$

$$p = h - i + l, q = k - h + l, r = i - k + l = -h - 2k + l,$$

$$h = p - q, k = q - r, i = r - p, l = p + q + r.$$

*Beispiele:*

$$(0001) = (111); (10\bar{1}0) = (2\bar{1}\bar{1}); (10\bar{1}1) = (100); (2\bar{1}\bar{1}0) = (1\bar{1}0).$$

Für die Richtungssymbole ergeben sich etwas andere Umrechnungsformeln. Schreiben wir das rhomboedrische Symbol zur Unterscheidung als  $[xyz]$  und das hexagonale wie bisher als  $[uv.w]$ , so ergeben sich

$$x = u + w; y = -u + v + w; z = -v + w$$

$$u = 2x - y - z; \quad v = x + y - 2z; \quad w = x + y + z.$$

Die behandelten Beziehungen gelten gleichermaßen für das trigonale und das hexagonale Kristallsystem, jedoch wird das rhomboedrische System nur in einigen trigonalen Kristallklassen angewendet. Wir werden im folgenden nur das hexagonale Achsenystem mit den Bravaischen Indizes anwenden. Schließlich gibt es noch das orthohexagonale Achsenystem (vgl. Bild 1.8), für das wiederum andere Indizes zu ermitteln wären, was hier nicht durchgeführt wird (vgl. *Nicholas* [1.5] [1.6]).

## 1.7. Die 32 Kristallklassen

Alle Kristalle lassen sich gemäß ihrer (makroskopischen) Symmetrie einer (und nur einer) der 32 Kristallklassen zuordnen, wie sie im Bild 1.51 als Stereogramme für die allgemeinen Formen und auf der vorderen, inneren Buchdecke dargestellt sind. Die Namen richten sich nicht ganz einheitlich nach den allgemeinen Formen und gehen auf *Groth* zurück. In den internationalen Symbolen, die auch nach *Hermann* und *Mauguin* benannt werden, kommen die erzeugenden Symmetrieelemente zum Ausdruck. Außerdem gibt es noch eine ältere, auf *Schöenflies* zurückgehende Symbolik, die mit auf der vorderen, inneren Buchdecke aufgeführt ist.

Die Kristallklassen gliedern sich ihrerseits in sieben Kristallsysteme: das trikline, monokline, rhombische, trigonale, tetragonale, hexagonale und kubische System. Diese Einteilung wird im wesentlichen nach dem zutreffenden kristallographischen Achsenkreuz vorgenommen (vgl. Abschn. 1.2.).

Nach einer veralteten Bezeichnungsweise werden innerhalb eines Kristallsystems die Kristallklasse mit der jeweils höchsten Symmetrie als *Holoedrie*, die Kristallklassen mit geringerer Symmetrie als *Hemiedrie* bzw. *Hemimorphie*, *Tetartoedrie* usw. benannt.

### 1.7.1. Triklines System

Zum triklinen Kristallsystem gehören die Kristallklassen 1 und  $\bar{1}$ . Die drei schiefwinkligen kristallographischen Achsen werden parallel zu drei wichtigen Kristallkanten (bzw. drei kürzesten Gittertranslationen) gewählt. Die Achsenverhältnisse  $a/b$  und  $c/b$  sowie die Achsenwinkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sind Materialkonstanten.

## Kristallklasse 1. Triklin-pediale Klasse

Die Klasse 1 besitzt keine Symmetrieelemente, daher sind auch *keine speziellen Formen* vorhanden. Die *allgemeine Form* ist eine einzelne Fläche (Pedion), so daß mindestens vier verschiedene Formen nötig sind, um einen geschlossenen Körper zu bilden. (Im Bild 1.54 zählt man 19 verschiedene Formen.) Zur Klasse 1 gehören nur wenige Kristallarten, und die Unterscheidung gegenüber der Klasse 1 ist oft problematisch.

Beispiel: Calciumthiosulfat  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Bild 1.54).

## Kristallklasse 1. Triklin-pinakoidale Klasse

Einziges Symmetrieelement in der Klasse  $\bar{1}$  ist das Symmetriezentrum. Auch hier gibt es *keine speziellen Formen*; die *allgemeine Form* besteht aus einem Parallelflächenpaar (Pinakoid), d. h., zu jeder Fläche am Kristall gibt es eine parallele Gegenfläche. Beispiele sind häufiger: Kupfervitriol  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Albit  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  (Bild 1.55) und die anderen Plagioklase (Kalknatronfeldspäte), Cyanit (Disthen)  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . Die Zuordnung des Minerals Axinit, eines Borosilikats (Bild 1.56), zur Klasse 1 oder  $\bar{1}$  ist problematisch; die Entwicklung seiner Formen entspricht der Klasse  $\bar{1}$ .

### 1.7.2. Monoklines System

Das monokline System umfaßt die Klassen 2,  $m$  und  $2/m$ . Die zweizählige Achse bzw. die Richtung senkrecht auf der Spiegelebene wird stets als  $b$ -Achse gewählt.

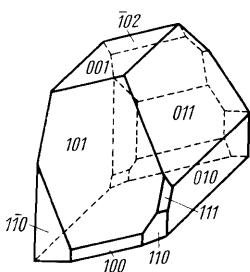


Bild 1.54. Kristall von Calcium-thiosulfat  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

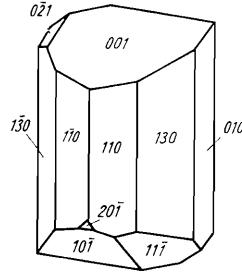


Bild 1.55. Kristall von Albit  
 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

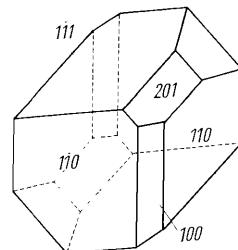


Bild 1.56. Kristall von Axinit  $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})\text{Al}_2[\text{BO}_3\text{OH}|\text{Si}_4\text{O}_{12}]$

Diesen Symmetrieelementen zufolge muß es Kanten am Kristall geben, die senkrecht zur  $b$ -Achse verlaufen. Zwei dieser Kanten, die miteinander einen schiefen Winkel bilden, werden als  $a$ - und als  $c$ -Achse gewählt. Der Winkel  $\beta$  zwischen diesen beiden Achsen und die Achsenverhältnisse  $a/b$  und  $c/b$  sind Materialkonstanten.

### Kristallklasse 2. Monoklin-sphenoidische Klasse

In der Klasse 2 ist nur eine zweizählige Drehachse als  $b$ -Achse vorhanden. *Spezielle Formen* sind die Pedien  $\{010\}$  und  $\{0\bar{1}0\}$ . Es ist bemerkenswert, daß von diesen beiden Flächen (deren Symbole man ebensogut als Form in geschweifte Klammern hätte einschließen können) jede für sich eine eigene Form darstellt, d. h., Richtung und Gegenrichtung der zweizähligen Achse sind symmetrisch nicht gleichwertig. Eine solche Achse nennt man *polar*. Man erkennt polare Achsen daran, daß die Kristalle in der betreffenden Richtung und Gegenrichtung unterschiedliche Flächen entwickeln, d. h. ein anderes Aussehen haben. *Grenzformen* sind die Pinakode  $\{h0l\}$ . *Allgemeine Formen*: Sphenoide  $\{hkl\}$  (Bild 1.40). *Beispiele*: Weinsäure  $C_4H_6O_6$  (Bild 1.57), die verschiedenen Zuckerarten (also auch Kandis-Zucker!),

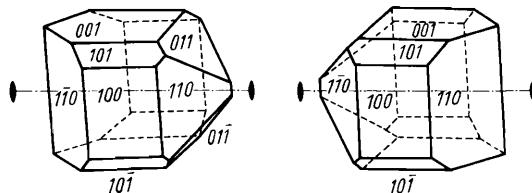


Bild 1.57. Kristalle von Rechts- und Linkswinsäure  
 $C_4H_6O_6$

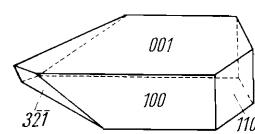


Bild 1.58. Kristall von Äthylammoniumjodid  $NH_3C_2H_5J$

Äthylammoniumjodid  $NH_3C_2H_5J$  (Bild 1.58). Am Bild 1.58 wird deutlich, daß die Kanten der verschiedenen (in diesem Fall zwei) Sphenoide im allgemeinen beliebige Winkel miteinander bilden.

Die Kristallformen von Rechts- und Linkswinsäure zeigen eine interessante morphologische Beziehung: Die Polyeder verhalten sich spiegelbildlich zueinander, d. h. wie die rechte zur linken Hand. Eine solche Relation bezeichnet man als *Enantiomorphie*, die Rechts- und Linksformen als *enantiomorph*. Enantiomorphie kann nur in Klassen auftreten, bei denen als Symmetrieelemente ausschließlich Drehungen vorhanden sind. Es gelingt nicht, die Rechtsform mit der Linksform des Kristalls durch eine reelle Bewegung (etwa durch eine Drehung um eine Achse parallel zur  $c$ -Richtung) zur Deckung zu bringen. [Das wird im Bild 1.57 nicht ganz deutlich; man gehe bei der Betrachtung des Bildes davon aus, daß die Flächen  $(101)$  und  $(\bar{1}01)$  jeweils unterschiedlich entwickelt sind!]

### Kristallklasse $m$ . Monoklin-domatische Klasse

Einziges Symmetrieelement in der Klasse  $m$  ist eine Spiegelebene, die senkrecht zur  $b$ -Achse angeordnet wird. *Spezielle Formen*: Pedien  $\{h0l\}$ , als *Grenzform* das Pinakoid  $\{010\}$ . *Allgemeine Formen*: Domen  $\{hkl\}$  (Bild 1.43). *Beispiele*: Kalium-tetrathionat  $K_2S_4O_6$ , Klinoedrit  $Ca_2Zn_2[(OH)_2|Si_2O_7] \cdot H_2O$ , Skolezit  $Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$ , Hilgardit  $Ca_8[Cl_4|(B_6O_{11})_3] \cdot 4H_2O$  (Bild 1.59).

Als isoliertes Flächenpaar ist ein Doma von einem Sphenoid nicht ohne weiteres zu unterscheiden, wohl aber durch die Gestalt des ganzen Kristalls. Man beachte

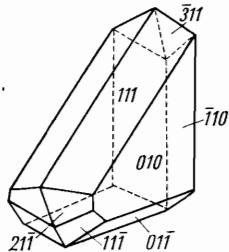


Bild 1.59. Kristall von Hilgardit  
 $\text{Ca}_8[\text{Cl}_6(\text{B}_6\text{O}_{11})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

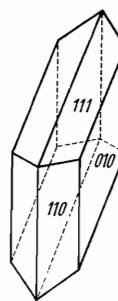


Bild 1.60. Kristall von  
 $\text{Gips } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

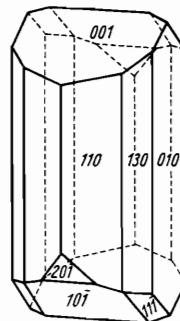


Bild 1.61. Kristall von  
 $\text{Orthoklas } \text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

auf Bild 1.59 auch die Entwicklung der hinteren Flächen und vergegenwärtige sich, daß tatsächlich keine weiteren Symmetrieelemente vorhanden sind!

#### Kristallklasse 2/m. Monoklin-prismatische Klasse

Die Klasse 2/m ist sowohl unter Mineralen als auch unter synthetischen Kristallen weit verbreitet und die mit Abstand häufigste Kristallklasse. Sie besitzt als Symmetrieelemente eine Spiegelebene und senkrecht dazu eine zweizählige Drehachse, die als  $b$ -Achse angeordnet wird. Diese ist (zum Unterschied von der Klasse 2) infolge der Spiegelebene nicht polar.

Die  $c$ -Achse wird im allgemeinen senkrecht aufgestellt, so daß die  $a$ -Achse entsprechend dem monoklinen Winkel  $\beta$  geneigt erscheint. Man beachte, daß infolgedessen z. B. die Fläche {001} auf Bild 1.61 nach vorn geneigt ist!

*Spezielle Formen:* Pinakoide {010} und {h0l}. *Allgemeine Formen:* monokline Prismen {hkl} (Bilder 1.52 und 1.67). *Beispiele:* Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Bild 1.60), Orthoklas  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  (Bild 1.61), Natriumkarbonat-Dekahydrat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , Oxalsäure  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Chinon  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , Naphthalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , Anthrazen  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ .

#### 1.7.3. Rhombisches System

Das rhombische System umfaßt die Klassen mm2, 222 und mmm. Faßt man die Spiegelebenen als  $\bar{z}$ -Achsen auf, so gibt es in jeder dieser Klassen drei aufeinander senkrecht stehende Achsen, die für das Achsenkreuz verwendet werden. Allerdings gelten in diesem rechtwinkligen Koordinatensystem auf den verschiedenen Achsen unterschiedliche Maßeinheiten, und die Achsenverhältnisse  $a/b$  und  $c/b$  sind Materialkonstanten. In Anlehnung an den englischen Sprachgebrauch wird auch die Bezeichnung „orthorhombisches System“ verwendet.

#### Kristallklasse mm2. Rhombisch-pyramidale Klasse

Die Klasse mm2 besitzt zwei zueinander senkrechte Spiegelebenen, deren Schnittlinie eine zweizählige polare Drehachse darstellt und als  $c$ -Achse angeordnet wird. *Spezielle Formen:* Pedien {001} und {001̄}, Pinakoide {100} und {010}, Domen {h0l} und {0hl} sowie als *Grenzformen* die rhombischen Prismen {hkl} (vgl. Bild 1.68). *Allgemeine Formen:* rhombische Pyramiden {hkl} (vgl. Bild 1.68). *Beispiele:* Struvit  $\text{MgNH}_4[\text{PO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Bild 1.62), Kieselzinkerz (Hemimorphit)  $\text{Zn}_4[(\text{OH})_2|\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Resorzin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , Triphenylmethan  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , Pikrinsäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ .

### Kristallklasse 222. Rhombisch-disphenoidische Klasse

Die Klasse 222 besitzt drei senkrecht aufeinander stehende zweizählig Drehachsen, die zwar unpolar, jedoch nicht äquivalent sind. Da nur Drehachsen vorhanden sind, besteht Enantiomorphie. *Spezielle Formen:* Pinakoide {100}, {010} und {001} sowie als *Grenzformen* die Prismen {hk0}, {h0l} und {0kl}. *Allgemeine Formen:* rhombische Disphenoide {hkl} (Bild 1.63). Man beachte, daß Ober- und Unterkante (wie auch die übrigen Kantenpaare) nicht rechtwinklig zueinander verlaufen! *Beispiele:* Bittersalz  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (Bild 1.64), Zinkvitriol (Goslarit)  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , Seignettesalz  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ , Glyzerin  $C_3H_8O_3$ , Asparagin  $C_4H_8O_3N_2 \cdot H_2O$ .

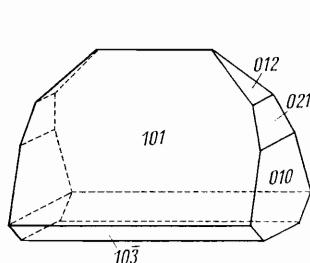


Bild 1.62. Kristall von Struvit  
 $MgNH_4[PO_4] \cdot 6H_2O$

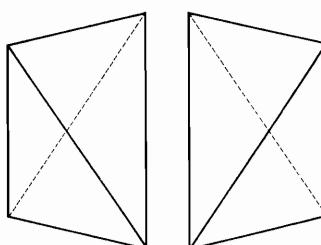


Bild 1.63. Rhombische Disphenoide  
(Rechts- und Linksform)

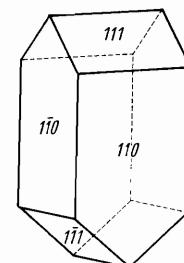


Bild 1.64. Kristall von  
Epsomit (Bittersalz)  
 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

### Kristallklasse mmm. Rhombisch-dipyramidale Klasse

In der Klasse mmm stehen drei Spiegelebenen senkrecht aufeinander, wodurch automatisch in den Schnittlinien dieser Spiegelebenen drei zweizählig Drehachsen entstehen, die nicht gleichwertig sind. Das vollständige Symbol der Klasse wäre  $2/m\ 2/m\ 2/m$ . *Spezielle Formen:* Pinakoide {100}, {010}, {001} und Prismen {hk0}, {h0l}, {0kl}, die diesmal keine Grenzformen darstellen, da die Flächenanzahl gegenüber der allgemeinen Form vermindert ist. *Allgemeine Formen:* rhombische Dipyramiden {hkl} (Bild 1.65). Im Bild 1.29 wird der Habitus von der allgemeinen Form {111} bestimmt, im Bild 1.66 treten vor allem die verschiedenen Prismen hervor, im Bild 1.67 treten nur spezielle Formen auf. *Beispiele* sind sehr zahlreich: Schwefel (Bild 1.29), Aragonit  $CaCO_3$  (Bild 1.67), Anhydrit  $CaSO_4$ , Baryt  $BaSO_4$ , Anglesit  $PbSO_4$  (Bild 1.66), Olivin  $(Fe,Mg)_2SiO_4$ , Topas  $Al_2[F_2|SiO_4]$  (Bilder 1.32 und 1.33), Benzol  $C_6H_6$ .

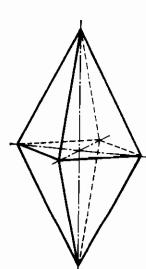


Bild 1.65. Rhombische  
Dipyramide

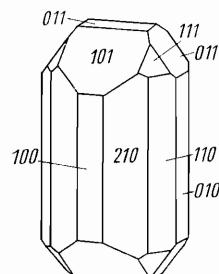


Bild 1.66. Kristall von Anglesit  
 $PbSO_4$

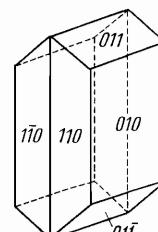


Bild 1.67. Kristall von Aragonit  
 $CaCO_3$

### 1.7.4. Trigonales System

Zum trigonalen System gehören die Kristallklassen 3,  $\bar{3}$ ,  $3m$ ,  $\bar{3}m$  und 32. Früher zählte man auch die Klasse  $\bar{6}$  unter der Bezeichnung  $3/m$  und die Klasse  $\bar{6}m2$  unter der Bezeichnung  $3/mm$  zum trigonalen System, was auf die enge Beziehung zwischen trigonalem und hexagonalem System hinweist. Im trigonalen System werden zwei Achsensysteme, das rhomboedrische und das hexagonale, verwendet (Abschn. 1.6.8.). Wir benutzen im folgenden nur die hexagonale (Bravaisse) Indizierung. Die dreizählige Achse (bzw.  $\bar{3}$ -Achse) wird dabei als  $c$ -Achse senkrecht aufgestellt. Es gibt nur noch eine Materialkonstante, das Achsenverhältnis  $c/a$ .

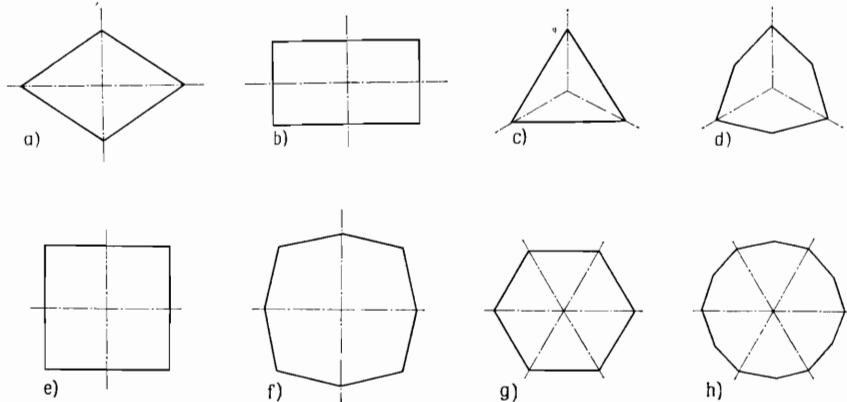


Bild 1.68. Grundflächen von Prismen bzw. Pyramiden

a) rhombisches Prisma bzw. rhombische Pyramide (auch das monokline Prisma – Bild 1.52 – hat als Grundfläche einen Rhombus); b) Rechtecksäule bzw. Rechteckpyramide treten nicht als einheitliche Form auf, sondern müssen jeweils aus zwei speziellen Formen zusammengesetzt werden; c) trigonales Prisma bzw. trigonale Pyramide; d) ditrigonales Prisma bzw. ditrigonale Pyramide; e) tetragonales Prisma bzw. tetragonale Pyramide; f) ditetragonales Prisma bzw. ditetragonale Pyramide; g) hexagonales Prisma bzw. hexagonale Pyramide; h) dihexagonales Prisma bzw. dihexagonale Pyramide

### Kristallklasse 3. Trigonal-pyramidale Klasse

In der Klasse 3 ist lediglich eine dreizählige polare Drehachse als  $c$ -Achse vorhanden. *Spezielle Formen:* Pedien  $\{0001\}$ ,  $\{000\bar{1}\}$  und als *Grenzformen* trigonale Prismen  $\{hki0\}$  (vgl. Bild 1.68c). *Beispiele* sind selten: Natriumperjodat-Trihydrat  $\text{NaJO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Bild 1.69), Gratonit  $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$  (gehört evtl. zur Klasse  $3m$ ).

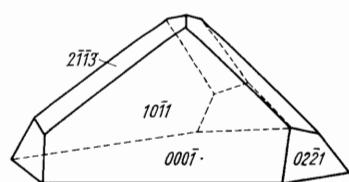


Bild 1.69. Kristall von Natriumperjodat-Trihydrat  $\text{NaJO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

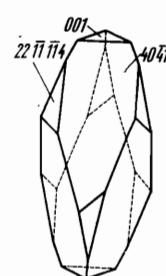


Bild 1.70. Kristall von Dolomit  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$

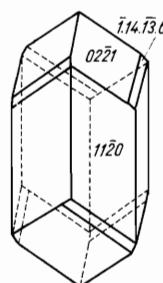


Bild 1.71. Kristall von Dioptrit  $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

### Kristallklasse $\bar{3}$ . Rhomboedrische Klasse

In der Klasse  $\bar{3}$  ist nur eine dreizählige Inversionsdrehachse als  $c$ -Achse vorhanden. Diese ist einer Kombination aus dreizähliger Drehachse und Inversionszentrum äquivalent. *Spezielle Formen*: Pinakoid {0001} sowie als *Grenzformen* hexagonale Prismen { $hki0$ } (vgl. Bild 1.68 g). *Allgemeine Formen*: Rhomboeder { $hkil$ } (Bild 1.46). *Beispiele*: Dolomit  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$  (Bild 1.70), Dioptas  $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Bild 1.71).

### Kristallklasse $3m$ . Ditrigonal-pyramidal Klasse

In der Klasse  $3m$  wird eine dreizählige Drehachse (als  $c$ -Achse) mit einer durch die Achse verlaufenden Spiegelebene kombiniert, woraus zwei weitere durch die Achse verlaufende Spiegelebenen resultieren. Die  $a$ -Achsen werden als Winkelhalbierende zwischen den Spiegelebenen gewählt. Trotz der relativ hohen Symmetrie bleibt die dreizählige Achse polar (der Turmalin ist ein Demonstrationsbeispiel für Pyroelektrizität, s. Abschn. 4.3.2.). *Spezielle Formen*: Pedien {0001}, {0001}, trigonale Prismen {1010}, {0110}, trigonale Pyramiden { $h0hl$ }, {0kk1} sowie als *Grenzformen* ditrigonale Prismen { $hki0$ }, hexagonale Pyramiden { $hh\bar{2}hl$ } und ein hexagonales Prisma {1120} (vgl. Bild 1.68). *Allgemeine Formen*: ditrigonale Pyramiden { $hkil$ }.

*Beispiele*: Turmalin (Bild 1.72), Proustit  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , Pyrargyrit  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .

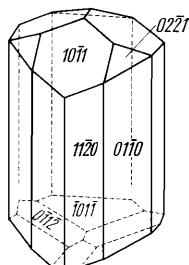


Bild 1.72. Kristall von Turmalin  $\text{NaMg}_3\text{Al}_6[(\text{OH})_4](\text{BO}_3)_3|\text{Si}_6\text{O}_{18}$

### Kristallklasse $\bar{3}m$ . Ditrigonal-skalenoedrische Klasse

In der Klasse  $\bar{3}m$  verlaufen durch die Inversionsdrehachse als  $c$ -Achse (die gleichzeitig eine dreizählige Drehachse darstellt und ein Zentrum bedingt) drei Spiegel ebenen. Daraus resultieren drei zweizählige Drehachsen senkrecht zur  $c$ -Achse in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen den Spiegelebenen, die als  $a$ -Achsen gewählt werden. *Spezielle Formen*: Pinakoid {0001}, hexagonale Prismen {1010}, {1120}, Rhomboeder { $h0\bar{h}l$ }, {0kk1} (Bild 1.46) sowie als *Grenzformen* dihexagonale Prismen { $hki0$ } und hexagonale Dipyramiden { $hh\bar{2}hl$ } (vgl. Bild 1.68 g). *Allgemeine Formen*: ditrigonale Skalenoeder { $hkil$ } (Bild 1.73). *Beispiele*: Kalkspat (Calcit)  $\text{CaCO}_3$  (Bilder 1.74 und 1.75), Korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Hämatit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Bild 1.76).

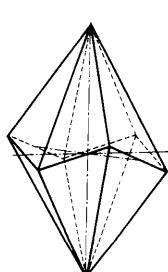


Bild 1.73. Ditrigonales Skalenoeder

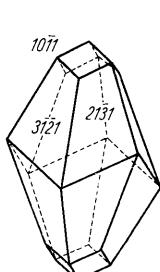


Bild 1.74. Kristall von Calcit (Kalkspat)  
 $\text{CaCO}_3$

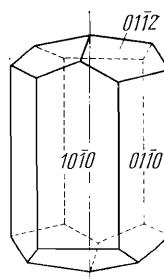


Bild 1.75. Kristall von Calcit (Kalkspat)  
(andere Ausbildung)

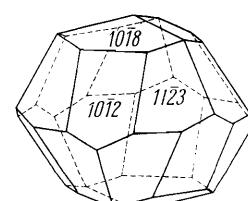


Bild 1.76. Kristall von Hämatit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

### Kristallklasse 32. Trigonal-trapezoedrische Klasse

In der Klasse 32 ist eine dreizählig Drehachse als  $c$ -Achse vorhanden, zu der drei zweizählig Drehachsen senkrecht stehen, die gleichzeitig die  $a$ -Achsen darstellen. *Spezielle Formen:* Pinakoid {0001} und trigonale Prismen { $\bar{2}\bar{1}10$ }, { $11\bar{2}0$ } sowie als *Grenzformen* das hexagonale Prisma { $10\bar{1}0$ }, ditrigonale Prismen { $hk\bar{i}0$ }, Rhom-

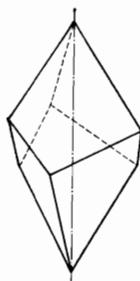


Bild 1.77. Trigonale Trapezoeder (Rechts- und Linksform)

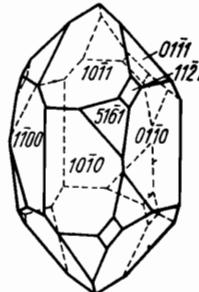
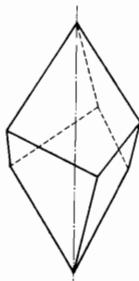
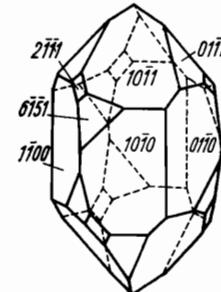


Bild 1.78. Kristalle von Rechts- und Linksquarz  $\text{SiO}_2$  (Tiefquarz)



boeder { $\bar{h}0\bar{k}l$ }, { $0kk\bar{l}$ } und trigonale Dipyramiden { $hh\bar{2}hl$ }, { $2hh\bar{h}l$ }. *Allgemeine Formen:* trigonale Trapezoeder { $hkil$ } (Bild 1.77). *Beispiele:* Quarz  $\text{SiO}_2$  (Bild 1.78), Zinnober  $\text{HgS}$ . Man beachte hier wieder die Erscheinung der Enantiomorphie!

### 1.7.5. Tetragonales System

Zum tetragonalen System gehören die Klassen 4,  $\bar{4}$ ,  $4/m$ ,  $4mm$ ,  $\bar{4}2m$ , 422 und  $4/mmm$ . Die vierzählige Drehachse bzw. die  $\bar{4}$ -Achse wird als  $c$ -Achse senkrecht aufgestellt, senkrecht dazu verlaufen zwei gleichfalls rechtwinkelige, gleichberechtigte  $a$ -Achsen, weshalb auch die Bezeichnung „quadratisches System“ vorkommt. Einige Materialkonstante ist das Achsenverhältnis  $c/a$ .

### Kristallklasse 4. Tetragonal-pyramidale Klasse

In der Klasse 4 ist eine einzelne polare vierzählige Drehachse als  $c$ -Achse vorhanden. *Spezielle Formen:* Pedien {001}, {00 $\bar{1}$ } sowie als *Grenzformen* tetragonale Prismen { $hk0$ }. *Allgemeine Formen:* tetragonale Pyramiden { $hkl$ }. *Beispiel:* Jodsuccinimid  $(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{NJ}$  (Bild 1.79). Allerdings treten auf Bild 1.79 ausschließlich Pyramiden derselben Stellung auf, so daß der Kristall rein äußerlich eine höhere Symmetrie (Scheinsymmetrie), nämlich die der Klasse 4mm, zeigt. Kristalle mit tetragonal-pyramidaler Ausbildung zeigt hingegen der Wulfenit  $\text{PbMoO}_4$  (Bild 1.80), der seiner Struktur nach jedoch zur Klasse 4/m gehört. Diese Erscheinung, daß die Kristallgestalt eine niedrigere Symmetrie als die Struktur aufweist, wird als *Hypomorphie* bezeichnet; vgl. Kleber [1.7] [1.8].

### Kristallklasse $\bar{4}$ . Tetragonal-disphenoidische Klasse

In der Klasse  $\bar{4}$  ist eine einzelne vierzählige Inversionsdrehachse (als  $c$ -Achse) vorhanden. *Spezielle Formen:* Pinakoid {001} sowie als *Grenzformen* tetragonale Prismen { $hk0$ } (vgl. Bild 1.68 e). *Allgemeine Formen:* tetragonale Disphenoide { $hkl$ } (Bild 1.47). *Beispiele:* Cahnit  $\text{Ca}_4\text{B}_2\text{As}_2\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Bild 1.81), Pentaerythrit  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ .

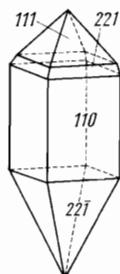


Bild 1.79. Kristall von Jod-succinimid  $(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{NJ}$

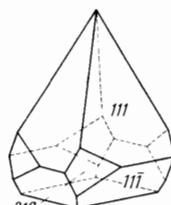


Bild 1.80. Kristall von Wulfenit  $\text{PbMoO}_4$

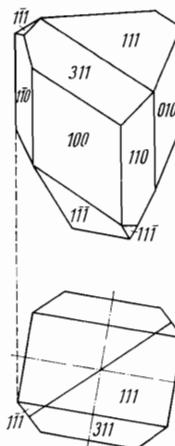


Bild 1.81. Kristall von Cahnit  $\text{Ca}_4\text{B}_2\text{As}_2\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit Kopfbild

Nach Ramdohr/Strunz „Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie“, Stuttgart 1967

#### Kristallklasse 4/m. Tetragonal-dipyramidal Klasse

In der Klasse 4/m gibt es eine vierzählige Drehachse (als  $c$ -Achse) und senkrecht dazu eine Spiegelebene; es resultiert das Inversionszentrum. *Spezielle Formen:* Pinakoid {001}, tetragonale Prismen  $\{hk0\}$ . *Allgemeine Formen:* tetragonale Dipyramiden  $\{hkl\}$  (Bild 1.82). *Beispiele:* Scheelit  $\text{CaWO}_4$ , wasserfreies Natriumperjodat  $\text{NaJO}_4$ , Fergusonit  $\text{YNbO}_4$  (Bild 1.83).

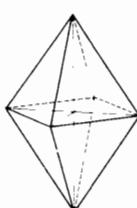


Bild 1.82. Tetragonale Dipyramide

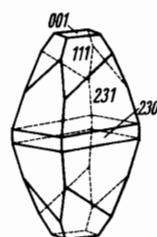


Bild 1.83. Kristall von Fergusonit  $\text{YNbO}_4$

Nach P. Ramdohr u. H. Strunz

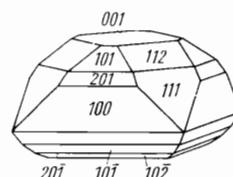


Bild 1.84. Kristall von Diaboleit  $2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$

#### Kristallklasse 4mm. Ditetragonal-pyramidal Klasse

Die erzeugenden Symmetrieelemente in der Klasse 4mm sind eine vierzählige Drehachse (als  $c$ -Achse) und eine durch diese Achse verlaufende Spiegelebene. Es resultieren drei weitere Spiegelebenen, die aber untereinander nicht alle äquivalent sind (im Gegensatz zur Klasse 3m): Zwei stehen senkrecht zu den  $a$ -Achsen, und die anderen beiden bilden mit den  $a$ -Achsen einen Winkel von  $45^\circ$ . Durch das Symbol 4mm soll das Vorliegen verschiedenartiger Spiegelebenen zum Ausdruck kommen. Die vierzählige Achse bleibt polar. *Spezielle Formen:* Pedien  $\{001\}$ ,  $\{00\bar{1}\}$ ,

tetragonale Prismen  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ , tetragonale Pyramiden  $\{h0l\}$  sowie als *Grenzformen* ditetragonale Prismen  $\{hk0\}$  (vgl. Bild 1.68 f). *Allgemeine Formen*: ditetragonale Pyramiden  $\{hkl\}$ . *Beispiel*: Diaboleit  $2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$  (Bild 1.84); allerdings zeigt das Bild 1.84 nur spezielle Formen.

### Kristallklasse $\bar{4}2m$ . Tetragonal-skalenoedrische Klasse

In der Klasse  $\bar{4}2m$  wird eine vierzählige Inversionsdrehachse (als  $c$ -Achse) mit einer durch diese Achse verlaufenden Spiegelebene kombiniert. Es resultieren eine weitere, zur ersten senkrechte Spiegelebene durch die  $c$ -Achse und zwei zur  $c$ -Achse senkrechte zweizählige Drehachsen, die mit den Spiegelebenen einen Winkel von  $45^\circ$  bilden und als  $a$ -Achsen fungieren. *Spezielle Formen*: Pinakoid  $\{001\}$ , tetragonale Prismen  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ , tetragonale Disphenoide  $\{hhl\}$  (vgl. Bild 1.47) sowie als *Grenzformen* ditetragonale Prismen  $\{hk0\}$  (vgl. Bild 1.68 d) und tetragonale Dipyramiden  $\{h0l\}$ . *Allgemeine Formen*: tetragonale Skalenoeder  $\{hkl\}$  (Bild 1.85). *Beispiele*: Chalkopyrit (Kupferkies)  $\text{CuFeS}_2$  (Bild 1.86), Kaliumdihydrogenphosphat  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Harnstoff  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

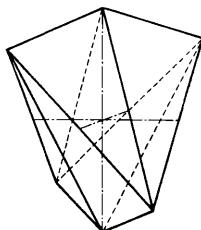


Bild 1.85. Tetragonales Skalenieder

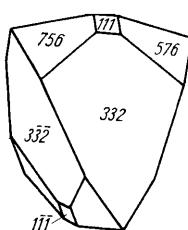


Bild 1.86. Kristall von Chalkopyrit (Kupferkies)  
 $\text{CuFeS}_2$

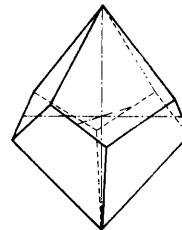


Bild 1.87. Tetragonales Trapezoeder (Rechtsform)

### Kristallklasse 422. Tetragonal-trapezoedrische Klasse

In der Klasse 422 wird eine vierzählige Drehachse (als  $c$ -Achse) mit einer senkrechten zweizähligen Drehachse kombiniert. Es resultieren drei weitere zweizählige Drehachsen. Die zweizähligen Drehachsen bilden untereinander einen Winkel von  $45^\circ$  und sind je zwei und zwei äquivalent (was im Symbol zum Ausdruck gebracht werden soll). Ein Paar dieser Achsen wird als  $a$ -Achsen gewählt. Es besteht Enantiomorphie. *Spezielle Formen*: Pinakoid  $\{001\}$ , tetragonale Prismen  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  sowie als *Grenzformen* ditetragonale Prismen  $\{hk0\}$  und tetragonale

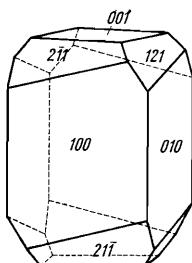


Bild 1.88. Kristall von Methylammoniumjodid  $\text{NH}_3(\text{CH}_3)\text{J}$  (Rechtsform)

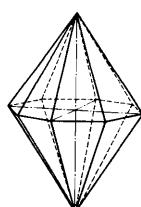


Bild 1.89. Ditetragonale Dipyramide (Rechtsform)

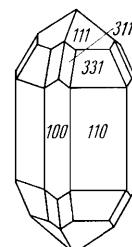


Bild 1.90. Kristall von Zirkon  
 $\text{ZrSiO}_4$

Dipyramiden  $\{h0l\}$ ,  $\{hh\}$ . *Allgemeine Formen:* tetragonale Trapezoeder  $\{hkl\}$  (Bild 1.87). *Beispiele:* Methylammoniumjodid  $\text{NH}_3(\text{CH}_3)\text{J}$  (Bild 1.88), Retgersit  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

#### Kristallklasse 4/mmm. Ditetragonal-dipyramidal Klasse

In der Klasse 4/mmm liegen folgende Symmetrieelemente vor: eine vierzählige Drehachse (als  $c$ -Achse), zwei Paare von Spiegelebenen durch diese Achse, eine Spiegelebene senkrecht zur  $c$ -Achse, zwei Paare von zweizähligen Drehachsen senkrecht zur  $c$ -Achse, von denen ein Paar als  $a$ -Achsen gewählt wird, und das Symmetriezentrum. *Spezielle Formen:* Pinakoid  $\{001\}$ , tetragonale Prismen  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ , ditetragonale Prismen  $\{hk0\}$ , tetragonale Dipyramiden  $\{h0l\}$ ,  $\{hh\}$ . *Allgemeine Formen:* ditetragonale Dipyramiden  $\{hkl\}$  (Bild 1.89). *Beispiele:* Zinnstein  $\text{SnO}_2$ , Rutil  $\text{TiO}_2$ , Zirkon  $\text{ZrSiO}_4$  (Bild 1.90).

#### 1.7.6. Hexagonales System

Zum hexagonalen Kristallsystem gehören die Klassen 6,  $\bar{6}$ ,  $6/m$ ,  $6mm$ ,  $\bar{6}m2$ ,  $622$  und  $6/mmm$ . Die sechszählige Drehachse bzw. die  $\bar{6}$ -Achse wird als  $c$ -Achse senkrecht aufgestellt. Wir benutzen im folgenden nur die hexagonale (Bravaische) Indizierung. Einzige Materialkonstante ist das Achsenverhältnis  $c/a$ .

#### Kristallklasse 6. Hexagonal-pyramidal Klasse

In der Klasse 6 ist eine polare sechszählige Drehachse (als  $c$ -Achse) vorhanden. *Spezielle Formen:* Pedien  $\{0001\}$ ,  $\{000\bar{1}\}$  sowie als *Grenzformen* hexagonale Prismen  $\{hki0\}$  (vgl. Bild 1.68 g). *Allgemeine Formen:* hexagonale Pyramiden  $\{hkl\}$  (vgl. Bild 1.68 g). *Beispiel:* Nephelin  $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$  (Bild 1.91). Die Kristallgestalt selbst zeigt hier keine allgemeine Form, so daß eine höhere Symmetrie (Schein-symmetrie) vorgetäuscht wird. Man kann anhand der asymmetrischen Ausbildung von Ätzfiguren auf den Prismenflächen die wirkliche Symmetrie erkennen (vgl. Abschn. 3.2.3.).

#### Kristallklasse $\bar{6}$ . Trigonal-dipyramidal Klasse

Die Klasse  $\bar{6}$  besitzt eine sechszählige Inversionsdrehachse (als  $c$ -Achse), die mit einer dreizähligen Drehachse und einer senkrecht dazu stehenden Spiegelebene identisch ist. *Spezielle Formen:* Pinakoid  $\{0001\}$  und trigonale Prismen  $\{hki0\}$ . *Allgemeine Formen:* trigonale Dipyramiden  $\{hkl\}$  (vgl. Bild 1.48). *Beispiel:* Blei-germanat  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  (Hochtemperaturmodifikation).

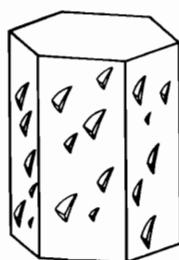


Bild 1.91. Kristall von Nephelin  $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$  mit Ätzfiguren

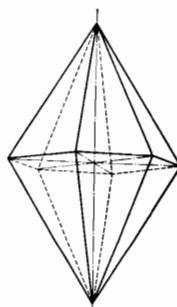


Bild 1.92. Hexagonale Dipyramide

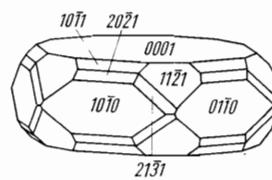


Bild 1.93. Kristall von Apatit  $\text{Ca}_5[(\text{F},\text{Cl},\text{OH})|(\text{PO}_4)_3]$

### Kristallklasse 6/m. Hexagonal-dipyramidal Klasse

In der Klasse 6/m wird eine sechszählige Hauptachse (als  $c$ -Achse) mit einer Spiegel-ebene senkrecht dazu kombiniert. *Spezielle Formen:* Pinakoid {0001} und hexagonale Prismen { $hki0$ }. *Allgemeine Formen:* hexagonale Dipyramiden { $hkil$ } (Bild 1.92). *Beispiel:* Apatit  $\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})/(\text{PO}_4)_3]$  (Bild 1.93).

### Kristallklasse 6mm. Dihexagonal-pyramidal Klasse

Die Klasse 6mm hat eine sechszählige polare Drehachse (als  $c$ -Achse) mit sechs vertikalen Symmetrieebenen, von denen jeweils drei gleichwertig sind. *Spezielle Formen:* Pedien {0001}, {0001̄}, hexagonale Prismen {1010}, {1120}, hexagonale Pyramiden { $h0hl$ }, { $hh2hl$ } sowie als Grenzformen dihexagonale Prismen { $hki0$ } (vgl. Bild 1.68 h). *Allgemeine Formen:* dihexagonale Pyramiden { $hkil$ } (vgl. Bild 1.68 h). *Beispiele:* Wurtzit  $\text{ZnS}$  (Bild 1.94), Greenockit  $\text{CdS}$ , Zinkit  $\text{ZnO}$ .

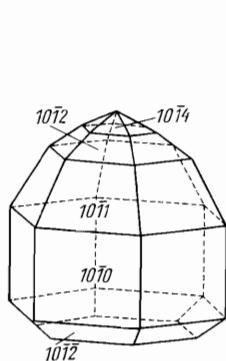


Bild 1.94. Kristall von Wurtzit  
 $\text{ZnS}$

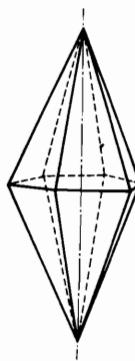


Bild 1.95. Ditrigonale  
Dipyramide

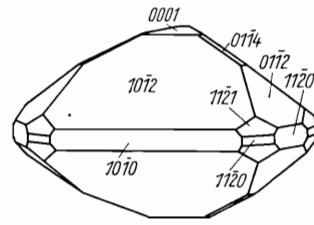


Bild 1.96. Kristall von Benitoit  
 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$

### Kristallklasse $\bar{6}m2$ . Ditrigonal-dipyramidal Klasse

In der Klasse  $\bar{6}m2$  schneiden sich in der  $\bar{6}$ -Achse (als  $c$ -Achse) drei vertikale Spiegel-ebenen; senkrecht zur  $c$ -Achse liegt eine weitere Spiegelebene. Ferner ergeben sich drei zweizählige Drehachsen, die in den vertikalen Spiegelebenen verlaufen. Als  $a$ -Achsen werden jedoch die Richtungen senkrecht auf den vertikalen Spiegel-ebenen angenommen. Außerdem ist ein Symmetriezentrum vorhanden. *Spezielle Formen:* Pinakoid {0001}, trigonale Prismen {1010}, hexagonale Prismen {1120}, ditrigonale Prismen { $hki0$ }, trigonale Dipyramiden { $h0hl$ }, { $0kk\bar{l}$ }, hexagonale Dipyramiden { $hh2hl$ }. *Allgemeine Formen:* ditrigonale Dipyramiden { $hkil$ } (Bild 1.95). *Beispiel:* Benitoit  $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$  (Bild 1.96).

### Kristallklasse 622. Hexagonal-trapezoedrische Klasse

Die Klasse 622 besitzt eine hexagonale Achse (als  $c$ -Achse) und senkrecht zu ihr sechs zweizählige Drehachsen, von denen jeweils drei gleichwertig sind. Drei gleichwertige Achsen werden als  $a$ -Achsen gewählt. Es besteht Enantiomorphie. *Spezielle Formen:* Pinakoid {0001}, hexagonale Prismen {1010}, {1120} sowie als Grenzformen dihexagonale Prismen { $hki0$ } (vgl. Bild 1.68 h), hexagonale Dipyra-miden { $h0hl$ }, { $hh2hl$ }. *Allgemeine Formen:* hexagonale Trapezoeder { $hkil$ } (Bild 1.97). *Beispiel:* Hochquarz ( $\text{SiO}_2$ , Hochtemperaturmodifikation).

**Kristallklasse 6/mmm. Dihexagonal-dipyramidal Klasse**

Die Klasse 6/mmm besitzt als Symmetrieelemente eine sechszählige Hauptachse (als *c*-Achse), sechs vertikale Spiegelebenen, von denen jeweils drei gleichwertig sind, eine Spiegelebene senkrecht zur *c*-Achse, sechs zweizählige Drehachsen senkrecht zur *c*-Achse, von denen jeweils drei gleichwertig sind und ein Satz als *a*-Achsen gewählt wird, und das Symmetriezentrum. *Spezielle Formen*: Pinakoid {0001}, hexagonale Prismen {1010}, {1120}, dihexagonale Prismen {hk10}, hexagonale Dipyramiden {h0hl}, {hh2hl}. *Allgemeine Formen*: dihexagonale Dipyramiden {hkl} (Bild 1.98). *Beispiele*: Beryll  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  (Bild 1.99), Graphit, Magnesium, Zink.

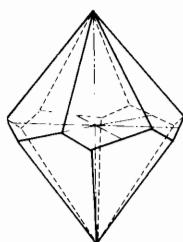


Bild 1.97. Hexagonales Trapezoeder

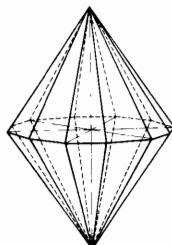


Bild 1.98. Dihexagonal Dipyramide

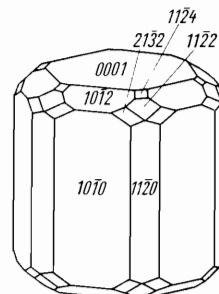


Bild 1.99. Kristall von Beryll  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

**1.7.7. Kubisches System**

Die Grundlage des kubischen Systems ist eine Kombination von Drehachsen, wie sie in den Bildern 1.50 e und f unter Bezug auf einen Würfel dargestellt sind. Das kubische Achsensystem besteht aus drei gleichwertigen, zueinander senkrechten Achsen, wie wir es von normalen cartesischen Koordinatensystemen gewohnt sind. Es gibt auch noch die Bezeichnungen „reguläres System“ und „tesserales System“. Eine morphologische Materialkonstante tritt nicht auf; jede Form ist bereits durch ihre Indizes eindeutig festgelegt. Im kubischen System treten in allen Klassen sieben verschiedene Arten von Formen auf: die allgemeinen Formen {hkl} und sechs verschiedene Arten von speziellen Formen. Diese sog. „sieben einfachen Formen“ (diese Anzahl finden wir z. T. auch bei den anderen Klassen) lassen sich auf einem Ausschnitt der Polkugel darstellen (Bild 1.100), der 1/48 ihrer Oberfläche beträgt Tafel 1.3).

**Kristallklasse 23. Tetraedrisch-pentagondodekaedrische Klasse**

In der Klasse 23 sind drei zweizählige Drehachsen, die gleichzeitig als Koordinaten dienen, mit vier dreizähligen polaren Drehachsen in der in den Bildern 1.101 und 1.50 e dargestellten Weise kombiniert. Es besteht Enantiomorphie. *Spezielle Formen*: Würfel (Hexaeder) {100}, Tetraeder {111}, {111} (Bild 1.103 b) sowie als Grenzformen Rhombendodekaeder {110} (Bild 1.103 c), Pentagondodekaeder {hk0}, {kh0} (Bild 1.103 e), Tristetraeder {hll}<sup>1)</sup>, {hll}<sup>1)</sup> (Bild 1.103 h) und Deltoiddodekaeder {hhl}<sup>1)</sup>, {hh1}<sup>1)</sup> (Bild 1.103 i). *Allgemeine Formen*: tetraedrische Pentagondodekaeder {hkl} (Bild 1.102); enantimorphe Formen! *Beispiele*: Natriumchlorat  $\text{NaClO}_3$  (Bild 1.104), Ullmannit  $\text{NiSbS}$ , Gersdorffit  $\text{NiAsS}$ , Cobaltin  $\text{CoAsS}$ .

<sup>1)</sup>  $h > l$

### Kristallklasse m3. Disdodekaedrische Klasse

In der Klasse m3 kommen im Vergleich zur Klasse 23 noch drei Spiegelebenen hinzu, die jeweils durch zwei der zweizähligen Drehachsen (und nicht durch die dreizähligen Drehachsen) gehen. *Spezielle Formen:* Würfel {100}, Rhombendodekaeder {110}, Oktaeder {111} (Bild 1.103 a), Pentagondodekaeder { $hk0$ }, { $kh0$ }\*

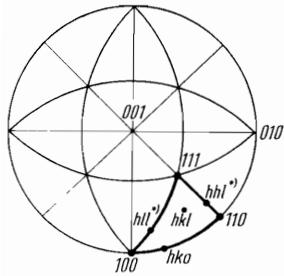


Bild 1.100. Flächenlagen entsprechend den Formen im kubischen System

\*  $h > l$

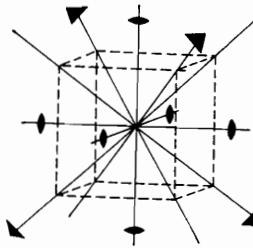


Bild 1.101. Kombination der Achsen in der Klasse 23

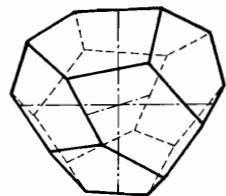
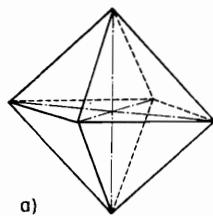
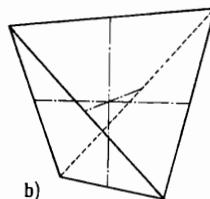


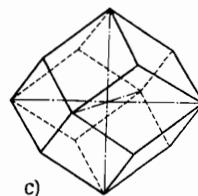
Bild 1.102. Tetraedrisches Pentagondodekaeder



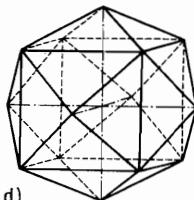
a)



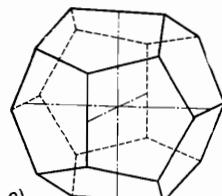
b)



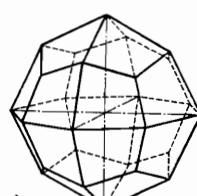
c)



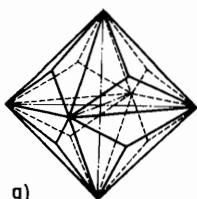
d)



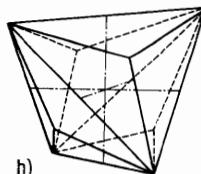
e)



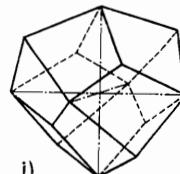
f)



g)



h)



i)

Bild 1.103. Spezielle Formen im kubischen System

a) Oktaeder; b) Tetraeder; c) Rhombendodekaeder; d) Tetrakis hexaeder; e) Pentagondodekaeder; f) Ikositetraeder; g) Trisoktaeder; h) Tristetraeder; i) Deltoiddodekaeder (ein Würfel [Hexaeder] ist nicht dargestellt)

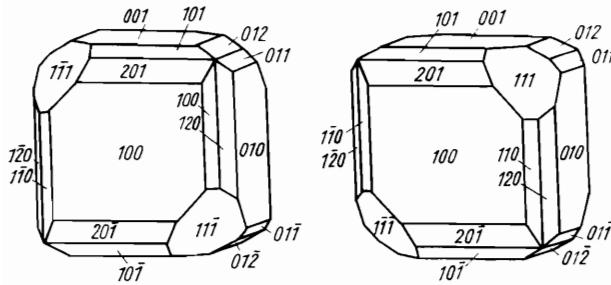
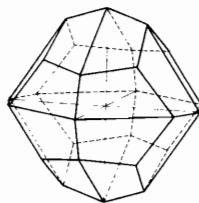
Bild 1.104. Kristall von Natriumchlorat  $\text{NaClO}_3$  (Links- und Rechtsform)

Bild 1.105. Disdodekaeder

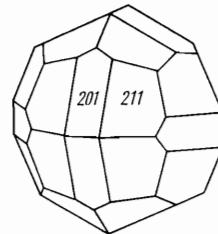
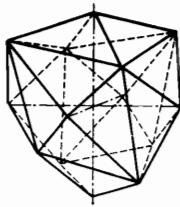
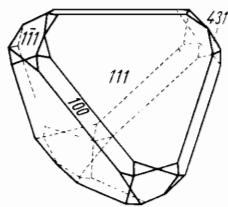
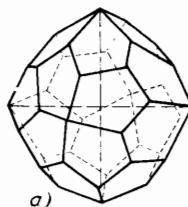
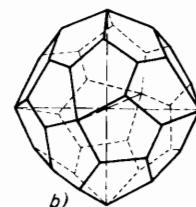
Bild 1.106. Kristall von Pyrit  $\text{FeS}_2$ 

Bild 1.107. Hexakistetraeder

Bild 1.108. Kristall von Zinkblende  $\text{ZnS}$ Bild 1.109. Pentagonikositetraeder  
a) Linksform; b) Rechtsform

sowie als Grenzformen Ikositetraeder  $\{hll\}^1$  (Bild 1.103 f) und Trisoktaeder  $\{hh\}^1$  (Bild 1.103 g). Allgemeine Formen: Disdodekaeder  $\{hkl\}$  (Bild 1.105). Beispiele: Pyrit  $\text{FeS}_2$  (Bild 1.106), Alaune, z. B.  $\text{KAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

### Kristallklasse $\bar{4}3m$ . Hexakistetraedrische Klasse

Die Klasse  $\bar{4}3m$  besitzt drei zweizählige Drehachsen, die gleichzeitig vierzählige Inversionsdrehachsen sind, vier dreizählige polare Drehachsen und sechs Spiegel ebenen, die durch die zwei- und dreizähligen Achsen verlaufen (kein Zentrum!). Spezielle Formen: Würfel  $\{100\}$ , Rhombendodekaeder  $\{110\}$ , Tetraeder  $\{111\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ , Tristetraeder  $\{hll\}$ ,  $\{h\bar{l}\bar{l}\}^1$ , Deltoiddodekaeder  $\{hhl\}$ ,  $\{h\bar{h}\bar{l}\}^1$  sowie als Grenzformen Tetrakis hexaeder  $\{hk\bar{o}\}$  (Bild 1.103 d). Allgemeine Formen: Hexakistetraeder  $\{hkl\}$  (Bild 1.107). Beispiele: Zinkblende (Sphalerit)  $\text{ZnS}$  (Bild 1.108), ferner  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuJ}$ , Eulytin  $\text{Bi}_4[\text{SiO}_4]_3$ , Fahlerze: Tennantit  $\text{Cu}_3\text{AsS}_{3,25}$  und Tetraedrit  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3,25}$ .

### Kristallklasse $432$ . Pentagonikositetraedrische Klasse

Die Klasse  $432$  vereinigt drei vierzählige, vier dreizählige und sechs zweizählige Drehachsen (Bilder 1.49 und 1.50 f). Es besteht Enantiomorphie. Spezielle Formen: Würfel  $\{100\}$ , Rhombendodekaeder  $\{110\}$ , Oktaeder  $\{111\}$ , Tetrakis hexaeder

<sup>1)</sup>  $h > l$

Tafel 1.3. Die kubischen Kristallformen

Klasse \ Form	{100}	{110}	{111}	{h00}	{hHl} <sup>1)</sup>	{hhl}	{hkl}
23	Würfel (Hexaeder)	Rhombo- dodekaeder	Tetraeder	Pentagon- dodekaeder	Tristetraeder (Trigon- Tritetraeder)	Deltoid- dodekaeder (Tetragon- Tritetraeder)	tetraedrisches Pentagon- dodekaeder (Pentagon- Tritetraeder)
m3	Würfel (Hexaeder)	Rhombo- dodekaeder	Oktaeder	Pentagon- dodekaeder	Ikositetraeder (Tetragon- Trioktaeder)	Trisoktaeder (Trigon- Trioktaeder)	Disdodekaeder (Didodekaeder)
432	Würfel (Hexaeder)	Rhombo- dodekaeder	Oktaeder	Tetrakis- hexaeder (Tetra- hexaeder)	Ikositetraeder (Tetragon- Trioktaeder)	Trisoktaeder (Trigon- Trioktaeder)	Pentagonikosi- tetraeder (Pentagon- Trioktaeder)
43m	Würfel (Hexaeder)	Rhombo- dodekaeder	Tetraeder	Tetrakis- hexaeder (Tetra- hexaeder)	Tristetraeder (Trigon- Tritetraeder)	Deltoid- dodekaeder (Tetragon- Tritetraeder)	Hexakis- tetraeder (Hexa- tetraeder)
m3m	Würfel (Hexaeder)	Rhombo- dodekaeder	Oktaeder	Tetrakis- hexaeder (Tetra- hexaeder)	Ikositetraeder (Tetragon- Trioktaeder)	Trisoktaeder (Trigon- Trioktaeder)	Hexakis- octaeder (Hexa- octaeder)

<sup>1)</sup>  $h > l$

$\{hk0\}$ , Ikositetraeder  $\{hll\}^1$ ), Trisoktaeder  $\{hh\}^1$ ). Allgemeine Formen: Pentagonikositetraeder  $\{hkl\}$  (Bild 1.1C9). Es ist kein gesichertes Beispiel bekannt. Vielleicht gehört Salmiak  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hierher. Früher wurde Cuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$  als pentagonikositetraedrisch betrachtet, jedoch gehört die Struktur zu  $m3m$ , so daß wir es wieder mit einer Erscheinung der Hypomorphie (Kleber [1.7]) zu tun haben (vgl. S. 64).

### Kristallklasse $m3m$ . Hexakisoktaedrische Klasse

In der Klasse  $m3m$  treten zu den Symmetrieelementen der Klasse 432 noch drei Spiegelebenen senkrecht zu den vierzähligen Drehachsen und sechs Spiegelebenen senkrecht zu den zweizähligen Drehachsen, so daß auch noch das Symmetriezentrum erscheint. Spezielle Formen: Würfel  $\{100\}$ , Rhombendodekaeder  $\{110\}$ , Oktaeder  $\{111\}$ , Tetrakisoktaeder  $\{hk0\}$ , Ikositetraeder  $\{hll\}^1$ , Trisoktaeder  $\{hh\}^1$ . Allgemeine Formen: Hexakisoktaeder  $\{hkl\}$  (Bild 1.110). Beispiele: Metalle Au, Ag, Cu, Pt, Pb, Fe; ferner Bleiglanz (Galenit)  $\text{PbS}$ , Fluorit  $\text{CaF}_2$  (Bild 1.111), Steinsalz  $\text{NaCl}$ , Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , (Bild 1.112), Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Granate  $\text{R}_3^{\text{II}}\text{R}^{\text{III}}_2[\text{SiO}_4]_3$  ( $\text{R}^{\text{II}}$  und  $\text{R}^{\text{III}}$  als 2- bzw. 3wertige Ionen metallischer Elemente; Bild 1.113).

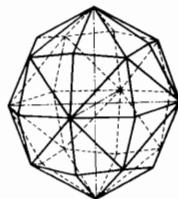


Bild 1.110. Hexakisoktaeder

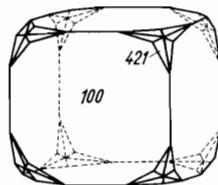


Bild 1.111. Kristall von Fluorit  $\text{CaF}_2$

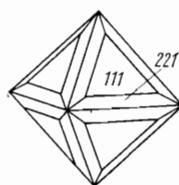


Bild 1.112. Kristall von Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

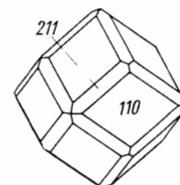


Bild 1.113. Kristall von Granat  $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

### 1.7.8. Symmetriebestimmung, Symmetriemehrdeutigkeit, Scheinsymmetrie

Einen Kristall anhand seiner Flächenentwicklung einer bestimmten Kristallklasse zuzuordnen, ist selbstverständlich nur möglich, wenn man eine hinreichende Menge von Formen am Kristall vorfindet. Am günstigsten ist es, wenn allgemeine Formen auftreten, doch ist es nicht Bedingung: Bild 1.104 gibt ein Beispiel, daß aus der Kombination der speziellen Formen Tetraeder  $\{111\}$  und Pentagondodekaeder  $\{120\}$  eindeutig auf die Klasse 23 geschlossen werden kann (vgl. Tafel 1.3). Andererseits kann man z. B. beim Vorliegen einer einzelnen trigonalen Pyramide nicht ohne weiteres entscheiden, ob der betreffende Kristall zur Klasse 3 oder  $3m$  gehört: Eine einzelne Pyramide zeigt in der Klasse 3 als Scheinsymmetrie noch eine Spiegelebene, d. h., diese Symmetrie entspricht nicht der Struktur und wäre bei einer reicheren Formenentwicklung auch nicht vorhanden. Besondere Schwierigkeiten bereitet häufig die Entscheidung, ob ein Symmetriezentrum vorhanden ist oder nicht, nämlich dann, wenn zu einer Form  $\{hkl\}$  jeweils immer die korrelaten Form  $\{h\bar{k}\bar{l}\}$  in gleicher Weise entwickelt ist. In derartigen Fällen, in denen ein Kristall systematisch die korrelaten Formen in gleicher Weise entwickelt und so eine höhere Symmetrie vortäuscht, spricht man von *Hypermorphie*.

Die speziellen Formen sind bezüglich ihrer Symmetrie meistens mehrdeutig. Das beste Beispiel ist der Würfel  $\{100\}$ , der in allen kubischen Kristallklassen auftritt

<sup>1)</sup>  $h > l$

und dem dabei in jedem Fall eine verschiedene Symmetrie zukommt. Infolge der besonderen Lage zu den Symmetrieelementen besitzen die Flächen der speziellen Formen – im Gegensatz zu den Flächen der allgemeinen Formen und der Grenzformen – eine bestimmte Flächensymmetrie, die in solchen Fällen von Symmetriemehrdeutigkeit zwischen den betreffenden Klassen unterschiedlich ist (Bild 1.114).

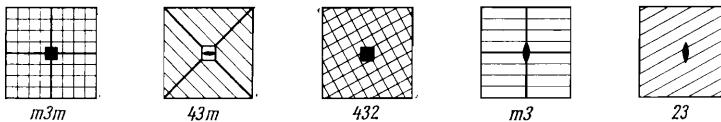


Bild 1.114. Die Flächensymmetrie von  $\{100\}$  in den fünf kubischen Kristallklassen (die dicken Linien bedeuten Spiegelebenen)

Wenn auf Kristallflächen Ätzfiguren entwickelt werden (s. Abschn. 3.2.3.) oder die Flächen vom Wachstum her irgendwelche Unregelmäßigkeiten aufweisen und nicht ganz glatt sind (z. B. Unebenheiten, Streifungen, Vizinalflächen, Ansätze von Subindividuen), dann kommt in diesen Unregelmäßigkeiten die Flächensymmetrie zum Ausdruck und kann bei der Bestimmung der Kristallsymmetrie berücksichtigt werden.

Wenn die Symmetrie nach morphologischen Merkmalen nicht eindeutig bestimmt werden kann, gibt es die Möglichkeit, bestimmte kristallphysikalische Effekte zur Entscheidung heranzuziehen. So können Pyroelektrizität, Ferroelektrizität, Piezoelektrizität, optische Aktivität oder bestimmte polarisationsoptische Eigenschaften nur in gewissen Kristallklassen auftreten. Selbstverständlich wird mit einer vollständigen Strukturbestimmung auch die Frage nach der Kristallklasse entschieden, jedoch bedeutet es gerade eine wesentliche Erleichterung, wenn bei einer Strukturbestimmung von der Kenntnis der Kristallklasse ausgegangen werden kann.

## 1.8. Zusammengesetzte Kristalle (Parallelverwachsungen, Zwillinge)

Bei der morphologischen Untersuchung von Kristallen und ihrer Symmetrie trifft man häufig auf Erscheinungen und Probleme, die daraus resultieren, daß Kristalle zusammengewachsen sind. Von besonderer Bedeutung sind dabei Verwachsungen, die nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten entstanden sind. Da gibt es zunächst die Parallelverwachsungen, bei denen die einzelnen Kristallindividuen in paralleler Orientierung zusammenhängen. Sämtliche Kanten und Flächen verlaufen parallel zueinander (Bild 1.115), so daß die Parallelverwachsungen am besten den Verzerrungen (vgl. Bild 1.18) zur Seite zu stellen sind.

Zum Unterschied davon gibt es *Zwillinge*, bei denen die zusammenhängenden Kristallindividuen (es können auch mehr als zwei sein) eine unterschiedliche, jedoch strengen Gesetzmäßigkeiten folgende Orientierung haben. Die Beziehung der einzelnen Zwillingssindividuen zueinander kann verschiedenen Gesetzmäßigkeiten entsprechen, die nicht besonders definiert oder abgegrenzt sind. Wir wollen im Hinblick auf die zuvor abgehandelten Kristallklassen auf einige *Zwillingsgesetze* eingehen, bei denen die Zwillingsspartner durch (kristallographische) Symmetrieelemente aufeinander bezogen werden.

Als ein solches Symmetrieelement kann eine Spiegelebene fungieren, die mit irgendeiner kristallographischen Fläche  $(hkl)$  identisch sein muß. Man bezeichnet diese Spiegelebene als *Zwillingsebene* und spricht von einem „Zwilling nach  $(hkl)$ “.

Ein Beispiel ist das *Spinellgesetz*, das in der Klasse  $m3m$  auftritt und bei dem die (111)-Ebene die Zwillingsebene ist (Bilder 1.116 und 1.117).

Durch die Zwillingsebene wird wohlgemerkt die Orientierung der Zwillingspartner aufeinander bezogen. Im Bild 1.116 ist die Zwillingsebene gleichzeitig die Verwachsungsfläche, und man spricht in einem solchen Fall von *Berührungs-* oder *Kontaktzwillingen*. Die Zwillingsebene braucht jedoch nicht zwangsläufig die Verwachsungsfläche zu sein (Bild 1.117). Maßgeblich für das Spinellgesetz ist die spiegelbildliche Orientierung der beiden Zwillingspartner, die sich hier gegenseitig

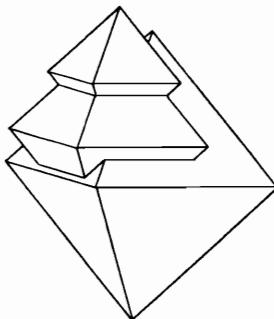


Bild 1.115. Parallelverwachsungen von Oktaedern

Nach F. C. Phillips

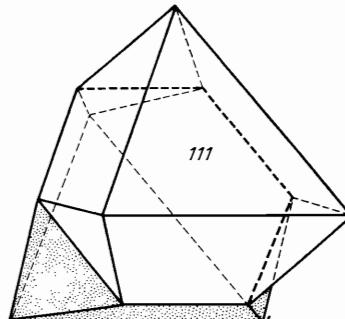


Bild 1.116. Das Spinellgesetz, Zwillling nach (111)

durchdringen und deren Verwachsungsfläche ganz unregelmäßig verlaufen kann; man spricht in einem solchen Fall von *Durchwachungs-* oder *Penetrationszwillingen*. Die Zwillingsbildung kann sich auch mehrfach wiederholen (Bild 1.118) und bis zu einer Ausbildung mikroskopisch feiner Zwillingslamellen führen; in solchen Fällen spricht man von *polysynthetischer Verzwilligung*. Geeignete Viellingsbildungen können sich auch zu ring- oder sternartigen Körpern zusammenfügen. Zwillings- und Viellingsgebilde täuschen oft eine höhere Symmetrie vor, als in der betreffenden Kristallklasse vorliegt. Grundsätzlich sind die das Zwillingsgesetz beschreibenden Symmetrieelemente in der betreffenden Kristallklasse nicht vorhanden, sondern treten zusätzlich auf. Charakteristisch für Zwillingsbildungen sind einspringende Winkel, doch müssen sie nicht unbedingt auftreten (Bilder 1.119 und 1.120).

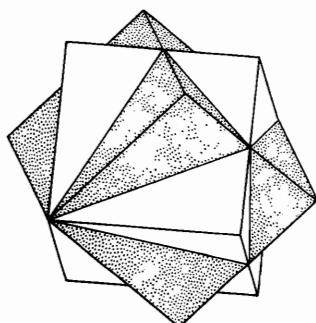


Bild 1.117. Fluorit (Flußspat)  $\text{CaF}_2$ . Zwillling nach (111) (Spinellgesetz)

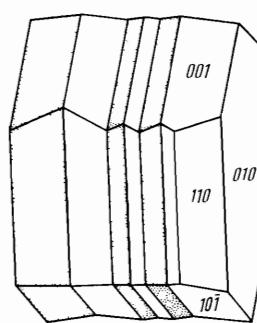


Bild 1.118. Albit, polysynthetische Verzwilligung nach (010) (Albitgesetz)

Neben den mittels einer Spiegelebene abgeleiteten Zwillingen kann die Orientierung der Zwillingspartner durch Drehung um eine Achse (um  $180^\circ$ ) aufeinander bezogen werden. Man bezeichnet diese Achse als *Zwillingsachse* und spricht von einem „Zwilling nach  $[uvw]$ “. In den Bildern 1.119 und 1.120 sind zwei äußerlich sehr ähnliche Verzwilligungen von Quarz, einmal nach einer Ebene, zum anderen nach einer Achse, gegenübergestellt: man erkennt den Unterschied an der Verteilung der Trapezoederflächen (vgl. Bild 1.78). Es gibt sogar Quarzkristalle, die nach

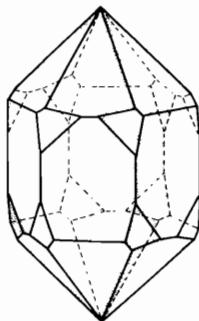


Bild 1.119. Quarz, Zwilling nach  
{1120} (Brasilianer Gesetz)

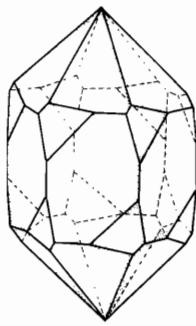


Bild 1.120. Quarz, Zwilling nach  
{001} (Dauphinier Gesetz)

beiden Gesetzen gleichzeitig verzwilligt sind, und es können ganz allgemein an Viellingsgebilden verschiedene Zwillingsgesetze gleichzeitig wirksam sein. Schließlich zeigt Bild 1.121 einen Kontaktzwillling nach einer horizontalen Achse, etwa nach  $[1\bar{1}.0]$ , der auch als Zwilling nach einem Zentrum interpretiert werden könnte. In den Lehrbüchern der Mineralogie werden viele weitere Zwillingsgesetze mit Beispielen behandelt.

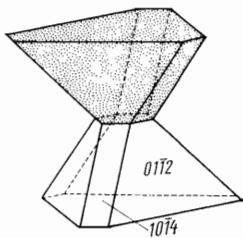


Bild 1.121.  $\text{Na}_3\text{Li}[\text{SiO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Zwilling nach  $[1\bar{1}.0]$  bzw. nach einem Symmetriezentrum

Nach P. Ramdohr u. H. Strunz

## 1.9. Raumgruppen

Wir wenden uns nun den Symmetrieeigenschaften der Kristallstrukturen zu. Zwischen der Morphologie und der Struktur der Kristalle besteht eine grundsätzliche Korrespondenz, die vor allem in der Symmetrie zum Ausdruck kommt. Die makroskopische Symmetrie der Kristalle, die durch die 32 Kristallklassen (Punktgruppen) erfaßt wird, bezieht sich auf die Äquivalenz von Richtungen. Das gilt auch für die Entwicklung der Kristallflächen und -formen, die ebenfalls nur durch ihre Richtungen bzw. die ihrer Flächennormalen festgelegt sind. Die Symmetrieelemente der Kristallklassen sind immer nur bestimmten Richtungen zugeordnet, es ist unwesentlich, durch welchen Punkt des Kristalls sie gelegt werden. Für die Beschreibung werden zweckmäßigerweise alle diese Symmetrieelemente durch einen Punkt gelegt: durch den Mittelpunkt der idealisierten Kristallgestalt.

Bei der Beschreibung der Symmetrie von Kristallstrukturen ist die Situation völlig verändert; die Symmetrieroberungen und damit die Symmetrieelemente

betreffen unmittelbar die Atome, die die Struktur zusammensetzen. Die Lage der Symmetrieelemente in der Struktur wird dann sehr wohl wesentlich. Da die Kristallstrukturen aus miteinander identischen Elementarzellen zusammengesetzt sind, interessiert letztlich die Lage der Symmetrieelemente in der Elementarzelle. Die verschiedenen Symmetrieelemente brauchen nicht mehr alle durch einen Punkt zu verlaufen. Die Symmetrieelemente müssen sich in sämtlichen Elementarzellen der Struktur wiederholen, so daß wir es stets mit Scharen paralleler Symmetrieelemente zu tun haben. Bild 1.122 zeigt ein einfaches Beispiel. Die Kombination einer zweizähligen Achse mit den Translationen liefert zunächst eine Schar zweizähler Achsen in den Identitätsabständen. Automatisch entstehen dazwischen noch weitere Scharen von zweizähligen Achsen.

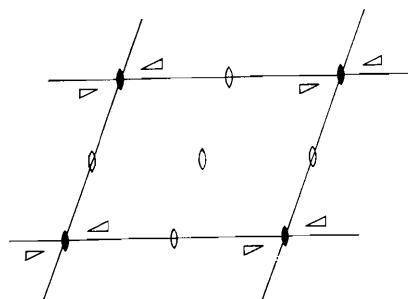


Bild 1.122. Raumgruppe  $P_2$

Als Strukturmotiv sind unsymmetrische Dreiecke gezeichnet (anstelle von Atomen einer realen Struktur). Die Kombination einer zweizähligen Achse mit den Gittertranslationen erzeugt eine Schar paralleler Achsen in den Identitätsabständen (Symbole voll gezeichnet) sowie Scharen von weiteren zweizähligen Achsen (Symbole leer gezeichnet)

In dieser etwas anderen Interpretation gibt es bezüglich der Struktursymmetrie zunächst die gleichen Symmetrieelemente wie bei den Kristallklassen. Es gibt jedoch mehr Kombinationsmöglichkeiten als bei den Kristallklassen, da die Symmetrieelemente in verschiedenen Lagen in der Elementarzelle angeordnet werden können und die Möglichkeit ihrer Kombination mit den verschiedenen, dafür in Frage kommenden Gittertypen (vgl. Abschn. 1.2.) besteht. Außerdem treten noch neuartige Symmetrioperationen auf, die durch eine Kopplung der bekannten Symmetrioperationen mit bestimmten Translationen entstehen, nämlich *Schraubungen* durch Kopplung von Drehung und Translation und *Gleitspiegelungen* durch Kopplung von Spiegelung und Translation. Die entsprechenden Symmetrieelemente heißen *Schraubenachsen* bzw. *Gleitspiegelnbenen*.

### 1.9.1. Schraubungen

Eine Schraubung besteht aus einer Drehung und einer gleichzeitigen Verschiebung um eine bestimmte Distanz in Richtung der Achse der Drehung, d. h. der Schraubenachse. Da innerhalb einer Elementarzelle bereits wieder die Identität hergestellt sein muß, kann diese Verschiebung nur einen mit der Zähligkeit der Drehung korrespondierenden Bruchteil der betreffenden Translationsperiode des Gitters betragen. Bezeichnet  $\tau$  die Translationsperiode in Richtung der Schraubenachse und  $n$  die Zähligkeit der Drehung ( $n = 2, 3, 4$  oder  $6$ ), so sind nur Verschiebungen um Beträge  $p\tau/n$  mit  $p = 1, 2, \dots, (n-1)$  möglich. Die Schraubenachsen werden dann mit dem Symbol  $n_p$  gekennzeichnet. Die gewöhnlichen Drehachsen können in diesem Zusammenhang auch mit  $n_0$  gekennzeichnet werden. Die isolierten Schraubenachsen, die sich in der Struktur gleichfalls in parallelen Scharen wiederholen, sind im Bild 1.123 dargestellt. Im Fall 2<sub>0</sub> ist die gewöhnliche zweizählige Achse lediglich mit

der Translation kombiniert. Die Punkte wiederholen sich nach Drehung um  $180^\circ$  und durch Parallelverschiebung um den Betrag  $\tau$ . Im Fall  $2_1$  kommt zur Drehung um  $180^\circ$  gleichzeitig eine Parallelverschiebung um  $\tau/2$  hinzu. Bei der gewöhnlichen trigonalen Drehachse  $3_0$  wiederholen sich die drei symmetrisch liegenden Punkte im Abstand von  $\tau$ . Bei  $3_1$  ist  $\tau/3$  Schraubungskomponente. Drehung um  $120^\circ$  und gleichzeitige Parallelverschiebung um  $\tau/3$  erzeugen aus dem untersten Punkt den nächsten, dann den dritten und schließlich einen zum ersten identischen Punkt (verschoben um  $\tau$ ). Nun gibt es aber auch noch die Möglichkeit, mit einer Drehung um  $120^\circ$  in der umgekehrten Richtung (d. h. mit einer Drehung um  $240^\circ$  in der positiven Richtung) und einer Verschiebung um  $\tau/3$  zu beginnen. Das führt auf eine entsprechende linksläufige Schraubung, die zu der ersten enantiomorph ist. Man bezeichnet diese Schraubenachse mit  $3_2$ , was eine etwas umständlichere Ableitung impliziert: Eine (positive) Drehung von  $120^\circ$  wird mit einer Verschiebung  $2\tau/3$  gekoppelt. Der nächste Punkt folgt dann nach abermaliger Drehung im Abstand  $4\tau/3$  und schließlich nach nochmaliger Drehung wieder ein identischer Punkt, jedoch im Abstand  $2\tau$ . Da der Identitätsabstand hingegen  $\tau$  betragen soll, folgen aus dieser Translation die dazwischenliegenden Punkte im Abstand  $\tau/3$  und  $5\tau/3$ , so daß sich insgesamt die zuerst beschriebene linksläufige Schraubung mit der Translationskomponente  $\tau/3$  ergibt.

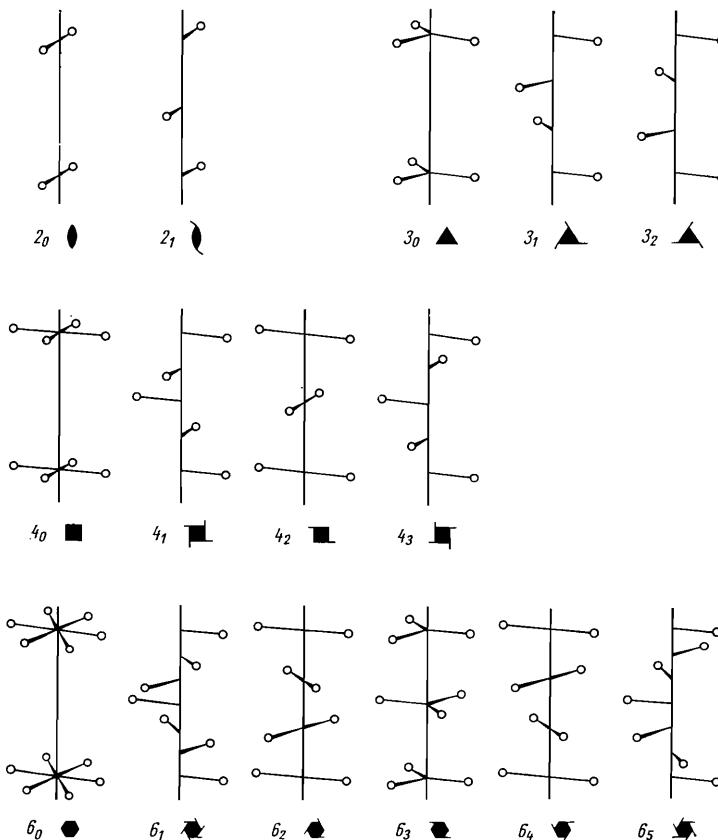


Bild 1.123. Die Achsen der Kristallstrukturen

Bei den vierzähligen Achsen unterscheiden wir vier verschiedene Arten:  $4_0$ ,  $4_1$ ,  $4_2$ ,  $4_3$  (Bild 1.123). Hier sind wieder  $4_1$  und  $4_3$  enantiomorph zueinander, während  $4_2$  gleichzeitig zweizählige gewöhnliche Drehachse ist.

Schließlich existieren die hexagonalen Achsen:  $6_0$ ,  $6_1$ ,  $6_2$ ,  $6_3$ ,  $6_4$  und  $6_5$  (Bild 1.123).  $6_1$  und  $6_5$ , ebenso  $6_2$  und  $6_4$ , sind enantiomorph.  $6_2$  bzw.  $6_4$  ist gleichzeitig *rechte* bzw. *linke* dreizählige Schraubenachse und zweizählige Drehachse.  $6_3$  ist gleichzeitig zweizählige Schraubenachse und dreizählige Drehachse.

### 1.9.2. Gleitspiegelung

Bei der Gleitspiegelung wird eine Spiegelung mit einer Verschiebung um die Hälfte des Identitätsabstands, also um  $\tau/2$ , in der Gleitrichtung gekoppelt. Diese Gleitrichtung parallel zur Gleitspiegelebene muß außerdem besonders angegeben sein, weshalb man statt des allgemeinen Symbols  $\tau$  die betreffenden Gitterkonstanten für diese Angabe verwendet (Bild 1.124).

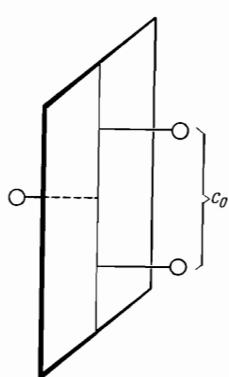


Bild 1.124. Gleitspiegelebene (010) mit Gleitkomponente  $c_0/2$

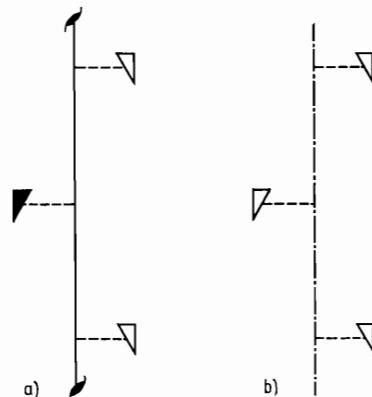


Bild 1.125.  $2_1$ -Achse (a) und Gleitspiegelebene (b). Bei den Dreiecken werden eine Vorderseite (leer) und eine Rückseite (voll) unterschieden

Es ist darauf zu achten, daß man eine Gleitspiegelebene nicht mit einer  $2_1$ -Achse verwechselt. Auf den ersten Blick könnten beide als gleichartig erscheinen. Aber das ist keineswegs der Fall! Man muß nur beachten, daß die Punktmenge, die durch eine Gleitspiegelebene aufeinander bezogen sind, *spiegelbildlich* zueinander liegen („spiegelbildlich oder enantiomorph äquivalent“). Die Punktmenge, die durch Drehung ineinander überführt werden, sind aber „*kongruent äquivalent*“. Das läßt sich anschaulich demonstrieren, wenn man als Strukturmotive anstelle einfacher Punkte unsymmetrische Dreiecke verwendet, denen noch eine Orientierung in der dritten Dimension zugeordnet wird. Bild 1.125 a zeigt die Wirkung der  $2_1$ -Achse, Bild 1.125 b die Wirkung einer Gleitspiegelebene.

Erfolgt bei einer Gleitspiegelung die Verschiebung um  $a_0/2$  (in Richtung der  $a$ -Achse also), so erhält die Gleitspiegelebene das Symbol  $a$ . Entsprechendes gilt für  $b$  und  $c$  (bei rhomboedrischen Achsen bedeutet  $c$  auch eine Gleitspiegelebene mit der Gleitkomponente  $(a_0 + b_0 + c_0)/2$  längs [111]). Das Symbol  $n$  bedeutet eine Gleitkomponente in diagonaler Richtung, also  $(a_0 + b_0)/2$ , wenn die Gleitspiegelebene || (001) liegt,  $(b_0 + c_0)/2$  für eine Gleitspiegelebene || (100) und  $(c_0 + a_0)/2$  für eine Gleitspiegelebene || (010). Im tetragonalen und kubischen System tritt  $n$  auch mit der

Gleitkomponente  $(a_0 + b_0 + c_0)/2$  auf. Mit  $d$  werden Gleitspiegelebenen gekennzeichnet, die die Gleitkomponenten  $(a_0 + b_0)/4$ ,  $(b_0 + c_0)/4$  oder  $(c_0 + a_0)/4$  besitzen. Außerdem kommen im tetragonalen und kubischen System Gleitspiegelebenen  $d$  mit der Gleitkomponente  $(a_0 + b_0 + c_0)/4$  vor.  $a$  kann nur eine Gleitspiegelebene  $\parallel (010)$ ,  $(001)$  oder  $(011)$  sein,  $b$  entsprechend nur eine Gleitspiegelebene  $\parallel (100)$ ,  $(001)$  oder  $(101)$ ,  $c$  schließlich nur eine Gleitspiegelebene  $\parallel (100)$ ,  $(010)$  oder  $(110)$ .

### 1.9.3. Analytische Darstellung von strukturellen Symmetrioperationen

Im Gegensatz zu den Symmetrioperationen der Punktgruppen (Kristallklassen), die man auch als Punktsymmetrioperationen bezeichnet, werden die Transformationen der strukturellen Symmetrioperationen im allgemeinen durch ein System von inhomogenen linearen Gleichungen dargestellt (vgl. S. 44). Durch die Wirkung einer Symmetrioperation wird ein Punkt mit den Koordinaten  $x, y, z$  in einen Punkt mit den Koordinaten  $x', y', z'$  überführt:

$$\begin{aligned}x' &= s_{11}x + s_{12}y + s_{13}z + t_1 \\y' &= s_{21}x + s_{22}y + s_{23}z + t_2 \\z' &= s_{31}x + s_{32}y + s_{33}z + t_3.\end{aligned}$$

In den inhomogenen bzw. absoluten Gliedern  $t_1$ ,  $t_2$  und  $t_3$  kommen einmal die Schraubungs- bzw. Gleitkomponenten zum Ausdruck, zum anderen treten solche Glieder auch auf, wenn Symmetrieelemente nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems verlaufen. Die erzeugende Symmetrioperation einer  $4_1$ -Achse, die in  $c$ -Richtung durch den Ursprung verläuft, wird z. B. durch folgendes Gleichungssystem dargestellt:

$$x' = y; \quad y' = -x; \quad z' = z + \frac{1}{4}.$$

Man kann diese inhomogenen Gleichungssysteme in Form einer quadratischen Matrix schreiben, die dann vier Zeilen und Spalten hat; dabei werden die absoluten Glieder als vierte Spalte geschrieben, und in die vierte Zeile werden Nullen gesetzt bis auf die letzte Stelle, auf die eine Eins gesetzt wird, also

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & t_1 \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & t_2 \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & t_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Für die angeführte  $4_1$ -Operation ergäbe sich

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Diese Matrzenschreibweise ist dann zweckmäßig, wenn zwei oder mehr Operationen miteinander verknüpft werden sollen. Die resultierenden Operationen ergeben sich in einfacher Weise als Produkt der betreffenden Matrizen (vgl. S. 45 sowie Wondratschek und Neubüser [1.9]).

### 1.9.4. Kombination der Elemente der Struktursymmetrie

Die Kombination der besprochenen Symmetrieelemente miteinander und mit den 14 Translationsgruppen führt auf insgesamt 230 verschiedenartige Anordnungen, die als *Raumgruppen* bezeichnet werden. Als Symbol für die Raumgruppen wird das Symbol der betreffenden Translationsgruppe verwendet, dem die erzeugenden bzw. wesentlichen Symmetrieelemente unter Beachtung bestimmter Konventionen für die Reihenfolge nachgestellt werden (Tafel 1.4). Die 230 Raumgruppen werden in den *Internationalen Tabellen (International Tables)* ausführlich dargestellt.

Jeder Punktgruppe (Kristallklasse) ist jeweils eine bestimmte Anzahl von Raumgruppen zugeordnet. Diese Anzahl ist von Fall zu Fall sehr verschieden. Die Zuordnung der Raumgruppe zur betreffenden Punktgruppe kann man in der Weise vollziehen, daß man die Elementarzelle zu einem Punkt zusammenschrumpfen läßt, so daß alle Symmetrieelemente wieder durch diesen einen Punkt verlaufen und alle Translationskomponenten verschwinden. Das Punktgruppensymbol erhält man aus dem Raumgruppensymbol, indem man den Buchstaben der Translationsgruppe einfach fortläßt und gegebenenfalls noch Schraubenachsen bzw. Gleitspiegelnäben gegen die korrespondierenden normalen Achsen bzw. eine Spiegelebene austauscht. Zum Beispiel gehören zur Punktgruppe 4 die Raumgruppen  $P4$ ,  $P4_1$ ,  $P4_2$ ,  $P4_3$ ,  $I4$  und  $I4_1$  (Bild 1.126). Zur Punktgruppe  $m$  gehören die Raumgruppen  $Pm$ ,  $Pc$ ,  $Cm$  und  $Cc$ , die etwas ausführlicher abgehandelt werden sollen. Die Punktgruppe  $m$  enthält eine Spiegelebene, die bei der üblichen Aufstellung parallel (010) liegt. Im Raumgitter kann anstelle von  $m$  alternativ  $c$  oder  $a$  treten. Die letzten beiden Möglichkeiten unterscheiden sich lediglich in der Aufstellung. Man braucht demnach nur eine von ihnen zu berücksichtigen. Nach Vereinbarung wählt man als Gleitspiegelnäbe  $c$ . Im monoklinen System sind ferner

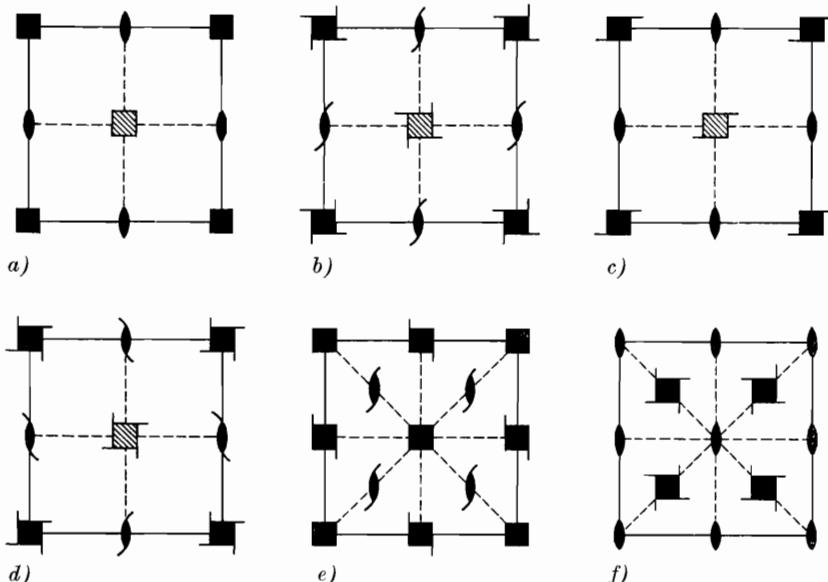


Bild 1.126. Achsenscharen der zur Punktgruppe 4 gehörenden Raumgruppen a)  $P4$ ; b)  $P4_1$ ; c)  $P4_2$ ; d)  $P4_3$ ; e)  $I4$ ; f)  $I4_1$

Nicht äquivalente Achsenscharen sind durch Schraffur unterschieden

Tafel 1.4. Die Raumgruppen

(nach „International Tables for X-ray Crystallography“, Vol. I. 1952)

Symbol nach <i>Schoenflies</i>	Vollständiges Symbol nach <i>Hermann/</i> <i>Mauguin</i>	Inter- nationales Symbol (gekürzt)	Symbol nach <i>Schoenflies</i>	Vollständiges Symbol nach <i>Hermann/</i> <i>Mauguin</i>	Inter- nationales Symbol (gekürzt)
$C_1^1$ $C_{\bar{v}}^1, S_2^1$	$P1$ $P\bar{1}$	$P1$ $P\bar{1}$	$C_{2v}^{14}$ $C_{2v}^{15}$ $C_{2v}^{16}$ $C_{2v}^{17}$ $C_{2v}^{18}$ $C_{2v}^{19}$ $C_{2v}^{20}$	$Amm2$ $Abm2$ $Ama2$ $Aba2$ $Fmm2$ $Fdd2$ $Imm2$	$Amm2$ $Abm2$ $Ama2$ $Aba2$ $Fmm2$ $Fdd2$ $Imm2$
$C_2^1$ $C_2^2$ $C_2^3$	$P121$ $P12\bar{1}$ $C121$	$P2$ $P2_1$ $C2$	$D_{2h}^1, V_h^1$ $D_{2h}^2, V_h^2$ $D_{2h}^3, V_h^3$ $D_{2h}^4, V_h^4$ $D_{2h}^5, V_h^5$ $D_{2h}^6, V_h^6$ $D_{2h}^7, V_h^7$ $D_{2h}^8, V_h^8$	$P2/m2/m2/m$ $P2/n2/n2/n$ $P2/c2/c2/m$ $P2/b2/a2/n$ $P2_1/m2/m2/a$ $P2_1/n2_1/n2/a$ $P2_1/m2/n2_1/a$ $P2_1/c2/c2/a$	$Pmmm$ $Pnnn$ $Pccm$ $Pban$ $Pmma$ $Pnna$ $Pmna$ $Pcca$
$C_s^1, C_{1h}^1$ $C_s^2, C_{1h}^2$ $C_s^3, C_{1h}^3$ $C_s^4, C_{1h}^4$	$P1m1$ $P1c1$ $C1m1$ $C1c1$	$Pm$ $Pc$ $Cm$ $Cc$	$D_{2h}^9, V_h^9$ $D_{2h}^{10}, V_h^{10}$ $D_{2h}^{11}, V_h^{11}$ $D_{2h}^{12}, V_h^{12}$ $D_{2h}^{13}, V_h^{13}$ $D_{2h}^{14}, V_h^{14}$ $D_{2h}^{15}, V_h^{15}$ $D_{2h}^{16}, V_h^{16}$ $D_{2h}^{17}, V_h^{17}$ $D_{2h}^{18}, V_h^{18}$ $D_{2h}^{19}, V_h^{19}$	$P2_1/b2_1/a2_1/m$ $P2_1/c2_1/c2_1/n$ $P2_1/b2_1/c2_1/m$ $P2_1/n2_1/n2_1/m$ $P2_1/m2_1/m2_1/n$ $P2_1/b2_1/c2_1/n$ $P2_1/b2_1,c2_1,a$ $P2_1/n2_1/m2_1,a$ $C2_1/m2_1,c2_1,m$ $C2_1,m2_1,c2_1,a$ $C2_1,m2_1/m2_1,m$	$Pbam$ $Pccn$ $Pbcm$ $Pnnm$ $Pmmn$ $Pbcn$ $Pbca$ $Pnma$ $Cmcm$ $Cmca$ $Cmmm$
$D_2^1, V^1$ $D_2^2, V^2$ $D_2^3, V^3$ $D_2^4, V^4$ $D_2^5, V^5$ $D_2^6, V^6$ $D_2^7, V^7$ $D_2^8, V^8$ $D_2^9, V^9$	$P222$ $P222_1$ $P2_12_12$ $P2_12_12_1$ $C222_1$ $C222$ $F222$ $I222$ $I2_12_12_1$	$P222$ $P222_1$ $P2_12_12$ $P2_12_12_1$ $C222_1$ $C222$ $F222$ $I222$ $I2_12_12_1$	$D_{2h}^{10}, V_h^{10}$ $D_{2h}^{11}, V_h^{11}$ $D_{2h}^{12}, V_h^{12}$ $D_{2h}^{13}, V_h^{13}$ $D_{2h}^{14}, V_h^{14}$ $D_{2h}^{15}, V_h^{15}$ $D_{2h}^{16}, V_h^{16}$ $D_{2h}^{17}, V_h^{17}$ $D_{2h}^{18}, V_h^{18}$ $D_{2h}^{19}, V_h^{19}$	$P2_1/b2_1/a2_1/m$ $P2_1/c2_1/c2_1/n$ $P2_1/b2_1/c2_1/m$ $P2_1/n2_1/n2_1/m$ $P2_1/m2_1/m2_1/n$ $P2_1/b2_1/c2_1/n$ $P2_1/b2_1,c2_1,a$ $P2_1/n2_1/m2_1,a$ $C2_1/m2_1,c2_1,m$ $C2_1,m2_1,c2_1,a$ $C2_1,m2_1/m2_1,m$	$Pbam$ $Pccn$ $Pbcm$ $Pnnm$ $Pmmn$ $Pbcn$ $Pbca$ $Pnma$ $Cmcm$ $Cmca$ $Cmmm$
$C_{2v}^1$ $C_{2v}^2$ $C_{2v}^3$ $C_{2v}^4$ $C_{2v}^5$ $C_{2v}^6$ $C_{2v}^7$ $C_{2v}^8$ $C_{2v}^9$ $C_{2v}^{10}$ $C_{2v}^{11}$ $C_{2v}^{12}$ $C_{2v}^{13}$	$Pmm2$ $Pmc2_1$ $Pcc2$ $Pma2$ $Pca2_1$ $Pnc2$ $Pmn2_1$ $Pba2$ $Pna2_1$ $Pnn2$ $Cmm2$ $Cmc2_1$ $Ccc2$	$Pmm2$ $Pmc2_1$ $Pcc2$ $Pma2$ $Pca2_1$ $Pnc2$ $Pmn2_1$ $Pba2$ $Pna2_1$ $Pnn2$ $Cmm2$ $Cmc2_1$ $Ccc2$	$D_{2h}^{20}, V_h^{20}$ $D_{2h}^{21}, V_h^{21}$ $D_{2h}^{22}, V_h^{22}$ $D_{2h}^{23}, V_h^{23}$ $D_{2h}^{24}, V_h^{24}$ $D_{2h}^{25}, V_h^{25}$ $D_{2h}^{26}, V_h^{26}$ $D_{2h}^{27}, V_h^{27}$ $D_{2h}^{28}, V_h^{28}$	$C2_1,c2_1,c2_1,m$ $C2_1,m2_1,m2_1,a$ $C2_1,c2_1,c2_1,a$ $F2_1/m2_1/m2_1,m$ $F2_1,d2_1,d2_1,d$ $I2_1/m2_1,m2_1,m$ $I2_1,b2_1,a2_1,m$ $I2_1,b2_1,c2_1,a$ $I2_1,m2_1,m2_1,a$	$Cccm$ $Cmma$ $Ccca$ $Fmmm$ $Fddd$ $Immm$ $Ibam$ $Ibca$ $Imma$

Tafel 1.4 (Fortsetzung)

Symbol nach <i>Schoenflies</i>	Vollständiges Symbol nach <i>Hermann/</i> <i>Mauguin</i>	Inter- nationales Symbol (gekürzt)	Symbol nach <i>Schoenflies</i>	Vollständiges Symbol nach <i>Hermann/</i> <i>Mauguin</i>	Inter- nationales Symbol (gekürzt)
$C_4^3$	$P4_2$	$P4_2$	$D_{2d}^4, V_d^4$	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2_c$
$C_4^4$	$P4_3$	$P4_3$	$D_{2d}^5, V_d^5$	$P\bar{4}m2$	$P\bar{4}m2$
$C_4^5$	$I4$	$I4$	$D_{2d}^6, V_d^6$	$P\bar{4}c2$	$P\bar{4}c2$
$C_4^6$	$I4_1$	$I4_1$	$D_{2d}^7, V_d^7$	$P\bar{4}b2$	$P\bar{4}b2$
			$D_{2d}^8, V_d^8$	$P\bar{4}n2$	$P\bar{4}n2$
$S_4^1$	$P\bar{4}$	$P\bar{4}$	$D_{2d}^9, V_d^9$	$I\bar{4}m2$	$I\bar{4}m2$
$S_4^2$	$I\bar{4}$	$I\bar{4}$	$D_{2d}^{10}, V_d^{10}$	$J\bar{4}c2$	$I\bar{4}c2$
			$D_{2d}^{11}, V_d^{11}$	$I\bar{4}2m$	$I\bar{4}2m$
			$D_{2d}^{12}, V_d^{12}$	$I\bar{4}2d$	$I\bar{4}2d$
$C_{4h}^1$	$P4/m$	$P4/m$			
$C_{4h}^2$	$P4_{2}m$	$P4_{2}/m$	$D_{4h}^1$	$P4/m2/m2/m$	$P4\ mm m$
$C_{4h}^3$	$P4/n$	$P4/n$	$D_{4h}^2$	$P4/m2/c2/c$	$P4\ mcc$
$C_{4h}^4$	$P4_{2}/n$	$P4_{2}/n$	$D_{4h}^3$	$P4/n2/b2/m$	$P4\ nbm$
$C_{4h}^5$	$I4/m$	$I4/m$	$D_{4h}^4$	$P4/n2/n2/c$	$P4\ nnc$
$C_{4h}^6$	$I4_1/a$	$I4_1/a$	$D_{4h}^5$	$P4/m2_1/b2/m$	$P4\ mbm$
			$D_{4h}^6$	$P4/m2_1/n2/c$	$P4\ mnc$
$D_{4h}^1$	$P422$	$P422$	$D_{4h}^7$	$P4/n2_1/m2/m$	$P4\ nmm$
$D_{4h}^2$	$P42_12$	$P42_12$	$D_{4h}^8$	$P4/n2_1/c2/c$	$P4\ ncc$
$D_{4h}^3$	$P4_122$	$P4_122$	$D_{4h}^9$	$P4_2/m2/m2/c$	$P4_2\ mmc$
$D_{4h}^4$	$P4_12_12$	$P4_12_12$	$D_{4h}^{10}$	$P4_2/m2/c2/m$	$P4_2\ mcm$
$D_{4h}^5$	$P4_222$	$P4_222$	$D_{4h}^{11}$	$P4_2/n2/b2/c$	$P4_2/nbc$
$D_{4h}^6$	$P4_22_12$	$P4_22_12$	$D_{4h}^{12}$	$P4_2/n2/n2/m$	$P4_2/nnm$
$D_{4h}^7$	$P4_322$	$P4_322$	$D_{4h}^{13}$	$P4_2/m2_1/b2/c$	$P4_2\ mbc$
$D_{4h}^8$	$P4_32_12$	$P4_32_12$	$D_{4h}^{14}$	$P4_2/m2_1/n2/m$	$P4_2\ mn m$
$D_{4h}^9$	$I422$	$I422$	$D_{4h}^{15}$	$P4_2/n2_1/m2/c$	$P4_2/nmc$
$D_{4h}^{10}$	$I4_122$	$I4_122$	$D_{4h}^{16}$	$P4_2/n2_1/c2/m$	$P4_2\ nc m$
			$D_{4h}^{17}$	$I4/m2/m2/m$	$I4\ mmm$
$C_{4v}^1$	$P4mm$	$P4mm$	$D_{4h}^{18}$	$I4/m2\ c2\ m$	$I4/mcm$
$C_{4v}^2$	$P4bm$	$P4bm$	$D_{4h}^{19}$	$I4/a2\ m2/d$	$I4\ amd$
$C_{4v}^3$	$P4_{2}cm$	$P4_{2}cm$	$D_{4h}^{20}$	$I4/a2/c2/d$	$I4\ acd$
$C_{4v}^4$	$P4_{2}nm$	$P4_{2}nm$			
$C_{4v}^5$	$P4cc$	$P4cc$	$C_3^1$	$P3$	$P3$
$C_{4v}^6$	$P4nc$	$P4nc$	$C_3^2$	$P3_1$	$P3_1$
$C_{4v}^7$	$P4_{2}mc$	$P4_{2}mc$	$C_3^3$	$P3_2$	$P3_2$
$C_{4v}^8$	$P4_2bc$	$P4_2bc$	$C_3^4$	$R3$	$R3$
$C_{4v}^9$	$I4mm$	$I4mm$			
$C_{4v}^{10}$	$I4cm$	$I4cm$	$C_{3i}^1, S_6^1$	$P\bar{3}$	$P\bar{3}$
$C_{4v}^{11}$	$I4_1md$	$I4_1md$	$C_{3i}^2, S_6^2$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
$C_{4v}^{12}$	$I4_1cd$	$I4_1cd$			
			$D_3^1$	$P312$	$P312$
$D_{2d}^1, V_d^1$	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m$	$D_3^2$	$P321$	$P321$
$D_{2d}^2, V_d^2$	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2c$			
$D_{2d}^3, V_d^3$	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1m$			

Tafel 1.4. (Fortsetzung)

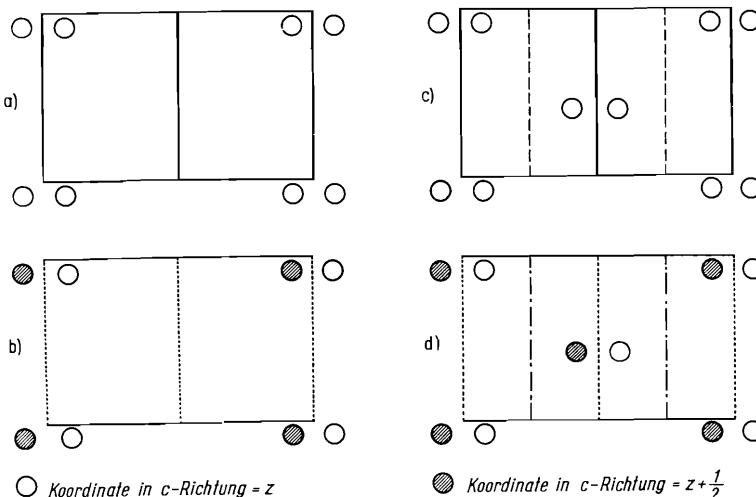
Symbol nach <i>Schoenflies</i>	Vollständiges Symbol nach <i>Hermann/</i> <i>Mauguin</i>	Inter- nationales Symbol (gekürzt)	Symbol nach <i>Schoenflies</i>	Vollständiges Symbol nach <i>Hermann/</i> <i>Mauguin</i>	Inter- nationales Symbol (gekürzt)
$D_3^3$	$P3_112$	$P3_112$	$D_6^6$	$P6_322$	$P6_322$
$D_3^4$	$P3_121$	$P3_121$			
$D_3^5$	$P3_212$	$P3_212$	$D_{3h}^1$	$\bar{P}6m2$	$\bar{P}6m2$
$D_3^6$	$P3_221$	$P3_221$	$D_{3h}^2$	$\bar{P}6c2$	$\bar{P}6c2$
$D_3^7$	$R32$	$R32$	$D_{3h}^3$	$\bar{P}62m$	$\bar{P}62m$
			$D_{3h}^4$	$\bar{P}62c$	$\bar{P}62c$
$C_{3v}^1$	$P3m1$	$P3m1$			
$C_{3v}^2$	$P31m$	$P31m$	$D_{6h}^1$	$P6_m2\ m2\ m$	$P6/mmm$
$C_{3v}^3$	$P3c1$	$P3c1$	$D_{6h}^2$	$P6\ m2\ c2_c$	$P6/mcc$
$C_{3v}^4$	$P31c$	$P31c$	$D_{6h}^3$	$P6_3\ m2_c2_m$	$P6_3/mcm$
$C_{3v}^5$	$R3m$	$R3m$	$D_{6h}^4$	$P6_3\ m2_m2_c$	$P6_3/mmc$
$C_{3v}^6$	$R3c$	$R3c$			
			$T^1$	$P23$	$P23$
$D_{3d}^1$	$P\bar{3}12_m$	$P\bar{3}1m$	$T^2$	$F23$	$F23$
$D_{3d}^2$	$P\bar{3}12_c$	$P\bar{3}1c$	$T^3$	$I23$	$I23$
$D_{3d}^3$	$P\bar{3}2/m1$	$P\bar{3}m1$	$T^4$	$P2_13$	$P2_13$
$D_{3d}^4$	$P\bar{3}2_c1$	$P\bar{3}c1$	$T^5$	$I2_13$	$I2_13$
$D_{3d}^5$	$R\bar{3}2_m$	$R\bar{3}m$			
$D_{3d}^6$	$R\bar{3}2_c$	$R\bar{3}c$			
			$T_h^1$	$P2_m\bar{3}$	$Pm3$
			$T_h^2$	$P2_n\bar{3}$	$Pn3$
$C_6^1$	$P6$	$P6$	$T_h^3$	$F2/m\bar{3}$	$Fm3$
$C_6^2$	$P6_1$	$P6_1$	$T_h^4$	$F2/d\bar{3}$	$Fd3$
$C_6^3$	$P6_5$	$P6_5$	$T_h^5$	$I2/m\bar{3}$	$Im3$
$C_6^4$	$P6_2$	$P6_2$	$T_h^6$	$P2_1/a\bar{3}$	$Pa3$
$C_6^5$	$P6_4$	$P6_4$	$T_h^7$	$I2_1/a\bar{3}$	$Ia3$
$C_6^6$	$P6_3$	$P6_3$			
			$O^1$	$P432$	$P432$
			$O^2$	$P4_232$	$P4_232$
$C_{6h}^1$	$P\bar{6}$	$P\bar{6}$	$O^3$	$F432$	$F432$
$C_{6h}^2$	$P6/m$	$P6/m$	$O^4$	$F4_132$	$F4_132$
	$P6_3/m$	$P6_3/m$	$O^5$	$I432$	$I432$
			$O^6$	$P4_332$	$P4_332$
$C_{6v}^1$	$P6mm$	$P6mm$	$O^7$	$P4_132$	$P4_132$
$C_{6v}^2$	$P6cc$	$P6cc$	$O^8$	$I4_132$	$I4_132$
$C_{6v}^3$	$P6_3cm$	$P6_3cm$			
$C_{6v}^4$	$P6_3mc$	$P6_3mc$			
			$T_d^1$	$P\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$
$D_6^1$	$P622$	$P622$	$T_d^2$	$F\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$
$D_6^2$	$P6_122$	$P6_122$	$T_d^3$	$I\bar{4}3m$	$I\bar{4}3m$
$D_6^3$	$P6_522$	$P6_522$	$T_d^4$	$P\bar{4}3n$	$P\bar{4}3n$
$D_6^4$	$P6_222$	$P6_222$	$T_d^5$	$F\bar{4}3c$	$F\bar{4}3c$
$D_6^5$	$P6_422$	$P6_422$	$T_d^6$	$I\bar{4}3d$	$I\bar{4}3d$

Tafel 1.4 (Fortsetzung)

Symbol nach Schoenflies	Vollständiges Symbol nach Hermann/Mauguin	Internationales Symbol (gekürzt)	Symbol nach Schoenflies	Vollständiges Symbol nach Hermann/Mauguin	Internationales Symbol (gekürzt)
$O_h^1$	$P4/m\bar{3}2_m$	$Pm3m$	$O_h^6$	$F4,m\bar{3}2,a$	$Fm3c$
$O_h^2$	$P4/n\bar{3}2_n$	$Pn3n$	$O_h^7$	$F4_1,d\bar{3}2_m$	$Fd3m$
$O_h^3$	$P4_2/m\bar{3}2_n$	$Pm3n$	$O_h^8$	$F4_1,d\bar{3}2_c$	$Fd3c$
$O_h^4$	$P4_2/n\bar{3}2_m$	$Pn3m$	$O_h^9$	$I4/m\bar{3}2_m$	$Im3m$
$O_h^5$	$F4/m\bar{3}2_m$	$Fm3m$	$O_h^{10}$	$I4_1/a\bar{3}2_d$	$Ia3d$

als Translationsgitter das einfach primitive ( $P$ ) und das basisflächenzentrierte ( $C$ ) Gitter zu berücksichtigen (Bild 1.7 b und c).

1. Fall: Es liegen ein  $P$ -Gitter und eine gewöhnliche Spiegelebene  $m$  vor (Bild 1.127 a). Das Symbol ist  $Pm$ . Nehmen wir einen Gitterpunkt mit den Koordinaten  $x, y, z$ , so folgt durch Spiegelung an der Ebene (010), die durch den Nullpunkt des

Bild 1.127. Die zur Punktgruppe  $m$  gehörenden Raumgruppen

a)  $Pm$ ; b)  $Pc$ ; c)  $Cm$ ; d)  $Cc$  (Projektion in Richtung der  $c$ -Achse)

Koordinatensystems ( $y=0$ ) gelegt sei, ein spiegelbildlich äquivalenter Punkt in  $x, \bar{y}, z$ . Man erkennt, daß in der Mitte ( $y=1/2$ ) zwischen zwei identischen Spiegelebenen jeweils eine weitere, zur ersten aber nicht identische Spiegelebene liegt. Es ist ferner zu erkennen, daß bei der Raumgruppe  $Pm$  zwei äquivalente Punkte allgemeiner Lage in der Elementarzelle liegen („zweizählige Punktlage“). Besetzt ein Gitterpunkt aber eine spezielle Position in einer der Spiegelebenen, dann wird kein weiterer äquivalenter Punkt erzeugt. Diese Punktlagen sind „einzählig“. Da zwei nicht identische Spiegelebenen existieren, gibt es in der Raumgruppe  $Pm$  auch zwei

verschiedene Arten spezieller Punktlagen, nämlich  $x, \frac{1}{2}, z$  und  $x, 0, z$ . Die Punktlagen der Raumgruppe  $Pm$  sind demnach

$$\begin{aligned} \text{allgemeine Punktlage (zweizählig): } & x, y, z; \quad x, \bar{y}, z; \\ \text{spezielle Punktlagen (einzhälig): } & x, \frac{1}{2}, z; \\ & x, 0, z. \end{aligned}$$

**2. Fall:** Die Translationsgruppe ist  $P$ , die Spiegelebene eine Gleitspiegelebene  $c$  in  $y=0$  (Bild 1.127 b). Symbol:  $Pc$ . Dem Punkt allgemeiner Lage mit den Koordinaten  $x, y, z$  wird ein zweiter, spiegelbildlich äquivalenter Punkt in  $x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$  zugeordnet. Auch hierbei ergibt sich eine zweite Gleitspiegelebene in  $y=1/2$ . Die angegebene Punktlage ist zweizählig. In diesem Fall sind keine weiteren (speziellen) Punktlagen möglich, denn auch für  $x, 0, z$  existiert ein symmetrischer Punkt  $(x, 0, z + \frac{1}{2})$ . Für die Raumgruppe  $Pc$  ist also nur eine Punktlage anzugeben;

$$\text{allgemeine Punktlage (zweizählig): } x, y, z; \quad x, \bar{y}, z + 1/2.$$

**3. Fall:** Es liegen die Translationsgruppe  $C$  und eine gewöhnliche Spiegelebene  $m$  vor (Bild 1.127 c). Symbol:  $Cm$ . Das Bravais-Gitter  $C$  enthält zwei *identische* Punkte:  $x, y, z$  und  $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$ . Man schreibt diese Translation in der Form:  $+ (000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ . Dazu kommt nun die gewöhnliche Spiegelung. Wir haben demnach die Punktlagen wie in  $Pm$  plus  $(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ . Auch bei dieser Raumgruppe resultieren noch eine weitere (zur ersten nicht identische) Spiegelebene in  $y=\frac{1}{2}$ , weiter aber noch zwei (ebenfalls untereinander nicht identische) Gleitspiegelebenen in  $y=1/4$  und  $y=3/4$ . Die Gleitkomponente dieser Spiegelebene ist  $a_0/2$ . Die allgemeine Punktlage ist vierzählig. Außerdem existiert eine zweizählige, spezielle Punktlage, deren Positionen in die Spiegelebenen  $m$  fallen. Hier können keine zwei speziellen Lagen wie in der Raumgruppe  $Pm$  auftreten, da die Positionen  $x, 0, z$  und  $x, \frac{1}{2}, z$  zu derselben Punktlage gehören (bedingt durch die zentrierte Basis);

$$\begin{aligned} \text{allgemeine Punktlage (vierzählig): } & x, y, z; x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z; \quad + (000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \\ \text{spezielle Punktlage (zweizählig): } & x, 0, z; x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z. \end{aligned}$$

**4. Fall:** Es sind die Translationsgruppe  $C$  und eine Gleitspiegelebene  $c$  vorgegeben (Bild 1.127 d) Symbol:  $Cc$ . Auch hier werden neue (nicht identische) Symmetrieelemente bedingt: eine weitere Gleitspiegelebene  $c$  in  $y=1/2$  und zwei Gleitspiegelebenen  $n$  in  $y=1/4$  und  $y=3/4$  (Gleitkomponente  $\frac{a_0 + c_0}{2}$ ). Man kann sie

sowohl geometrisch als auch analytisch ableiten. Beispielsweise sieht man, daß aus der allgemeinen Punktlage  $x, y, z$  wegen der Gleitspiegelebene  $c$  die äquivalente Lage  $x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$  folgt. Die Translationsgruppe  $C [ + (000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) ]$  führt  $x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$  in die identische Lage  $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}$  über. Mit der Position  $x, y, z$  verglichen, zeigt diese Transformation eine Translation der Größe  $\frac{a_0 + c_0}{2}$ , und die Punkte

liegen bezüglich der  $y$ -Koordinaten symmetrisch zu  $y=1/4$ , denn es ist  $1/4 - y = 1/2 - y - 1/4$ . Auch hier fehlt eine spezielle Punktlage, deren Zähligkeit kleiner wäre als 4. Demnach ergibt sich für die Raumgruppe  $Cc$

$$\text{allgemeine Punktlage (vierzählig): } x, y, z; x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}; (000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0).$$

Wie wir gesehen haben, können wir die Raumgruppen sowohl durch die Symmetrieelemente als auch durch die allgemeinen Punktlagen darstellen; letzteres ist offensichtlich gleichbedeutend mit der analytischen Darstellung. Die Menge aller Punkte, die aus einem gegebenen Punkt  $x, y, z$  durch die Anwendung sämtlicher

Symmetrioperationen der betreffenden Raumgruppe hervorgehen, wird als *Gitterkomplex* (Hellner [1.10], Donnay et al. [1.11]) bezeichnet, in Analogie zum Begriff der „Form“ bei den Punktgruppen (Kristallklassen). Die Zähligkeit der Gitterkomplexe aus allgemeinen Punktlagen (bezogen auf die Elementarzelle) stimmt bei den primitiven Raumgruppen mit der Zähligkeit der allgemeinen Formen der zugehörigen Punktgruppen überein. Bei den zentrierten Gruppen ist diese Zähligkeit entsprechend zu vermehrten. Somit resultieren als mögliche

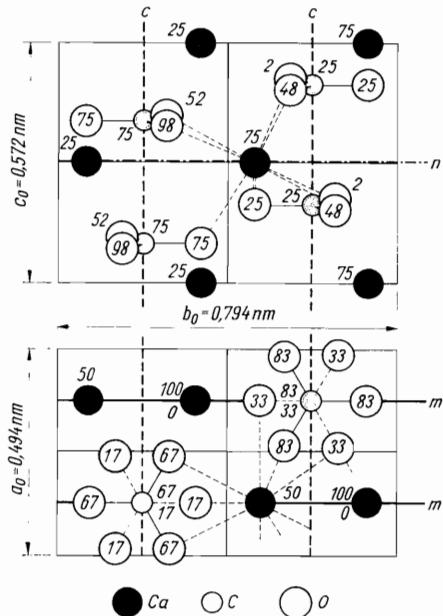


Bild 1.128. Struktur von Aragonit nach Strunz

oben: Projektion auf (100)

unten: Projektion auf (001)

Die angeschriebenen Zahlen bedeuten jeweils die dritte Koordinate  $x$  bzw.  $z$ , angegeben in Prozent der Gitterkonstanten

Zähligkeiten für Gitterkomplexe die „kristallographischen Zahlen“ 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 12, 16, 18, 24, 32, 36, 48, 64, 96 und 192.

Die Zähligkeiten der speziellen Punktlagen sind entsprechend geringer. Es ist von Bedeutung, daß die Gitterpunkte – und damit die Atome – von speziellen Gitterkomplexen bestimmte Symmetrieeigenschaften aufweisen müssen, je nach den Symmetrieelementen, auf denen sie angeordnet sind.

Als konkretes Beispiel sei schließlich die Struktur des Aragonits  $\text{CaCO}_3$  mit der Raumgruppe  $Pmcn$  angeführt (Bild 1.128). Man diskutiere die einzelnen Spiegel-Ebenen:  $m \parallel (100)$ ;  $c \parallel (010)$ ;  $n \parallel (001)$ ! Die Ca- und C-Atome (-Ionen) besetzen spezielle, die O-Atome (-Ionen) allgemeine Punktlagen.

## 1.10. Korrespondenz von Habitus und Struktur

Bei der Erörterung des Gesetzes der Winkelkonstanz (Abschn. 1.3.2.) sind wir zu der These geführt worden, daß die Kristallflächen durch bestimmte Ebenen des Kristallgitters, die sog. Netzebenen, gebildet werden. Bedingt durch das Symmetriprinzip, treten äquivalente Netzebenen als eine Form auf. Nun weisen die Kristalle im allgemeinen jeweils nur eine geringe Anzahl verschiedener Formen auf. Weiterhin zeigt es sich, daß die Formen einer Kristallart auch noch eine Rang-

ordnung haben: Formen mit einfachen Symbolen (d. h. kleinen Indizes) kommen häufig vor, sind meistens groß entwickelt und bestimmen den Habitus; Formen mit komplizierteren Symbolen (d. h. größeren Indizes) sind seltener und dann meistens nur klein entwickelt. Das ist im wesentlichen der Inhalt der auf *Victor Goldschmidt* zurückgehenden *Komplikationsregel*, die in folgender Weise formuliert wird. Leitet man aus zwei Flächen (bzw. Formen)  $(h_1 k_1 l_1)$  und  $(h_2 k_2 l_2)$  eine neue Fläche in der Weise ab, daß man die Indizes der Ausgangsflächen addiert, so ist diese Fläche  $(h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2)$  morphologisch weniger wichtig als die Ausgangsfläche.

Es erhebt sich die Frage, inwieweit man diese Erscheinung, die offenbar mit grundlegenden Eigenschaften des strukturellen Aufbaus zusammenhängen muß, einer exakteren Betrachtung zugänglich machen kann. Die Gestalt eines Kristalls ist ein Ergebnis seines Wachstums, also eines physikalisch-chemischen Vorgangs. Die Parameter, die die Wachstumskinetik der Kristalle bestimmen, gehören in den Bereich der Kristallchemie und Thermodynamik. Trotz der Vielfältigkeit dieser Parameter tritt die Komplikationsregel, wenn auch mit Modifizierungen, immer wieder in Erscheinung. Ihre Begründung müssen wir in der Struktur suchen.

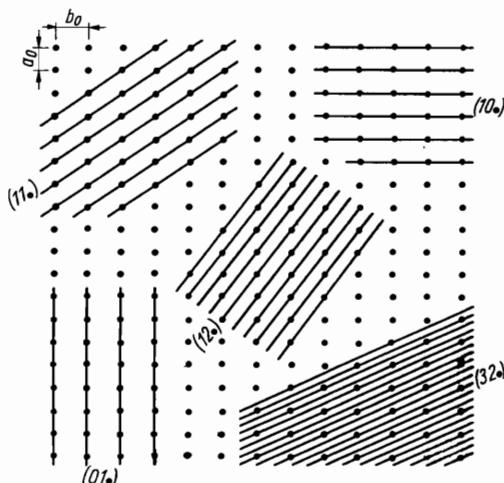


Bild 1.129. Der Zusammenhang zwischen Millerschen Indizes und Besetzungsdichten einzelner Netzebenen (zweidimensional, der dritte Index ist unbestimmt)

Zugang zu diesem Problem verschafft uns die These, daß bei den wachstums-kinetischen Vorgängen im allgemeinen diejenigen Flächen hervortreten werden, die besonders dicht mit Bausteinen (Atomen) besetzt sind. Über die Wachstums-kinetik selbst wird damit keine Aussage getroffen; die Besetzungsdichte jedoch läßt sich aus der Struktur ermitteln, und bestimmte Grundzüge dieser Besetzungsdichte lassen sich ohne Kenntnis der konkreten Kristallstruktur aus der Raumgruppe ableiten.

Betrachten wir ein zweidimensionales, rechtwinkliges, primitives Gitter (Bild 1.129), so wird ohne weiteres deutlich, daß die Netzebenenscharen (bzw. im zweidimensionalen Fall die Gittergeraden) mit komplizierteren Indizes fortlaufend geringere Besetzungsdichten aufweisen.

Um einen Überblick über die Verhältnisse bei dreidimensionalen Anordnungen zu gewinnen, definieren wir eine Belastungsdichte (oder Belastung)  $L_{hkl}$  einer Netzebene als Anzahl der Gitterpunkte je Flächeneinheit dieser Netzebene. Im

Fall eines primitiven Translationsgitters ohne weitere Symmetrieelemente ist  $L_{hkl}$  gleich dem reziproken Wert des Flächeninhalts  $S_{hkl}$  einer Elementarmasche (in Form eines Parallelogramms) dieser Netzebene:

$$L_{hkl} = 1/S_{hkl}.$$

Das Volumen  $V$  einer sich auf dieser Elementarmasche aufbauenden Elementarzelle ergibt sich aus dem Produkt von  $S_{hkl}$  mit dem Abstand  $d_{hkl}$  der Netzebenen innerhalb der betreffenden Netzebenenscharen:

$$V = S_{hkl} d_{hkl}.$$

Wie sich aus einfachen geometrischen Beziehungen herleiten läßt, ist das Volumen aller möglichen (primitiven) Elementarzellen in einem Gitter untereinander gleich, so daß  $V$  eine Konstante darstellt, die nicht von  $hkl$  abhängt. Wir können deshalb schreiben

$$L_{hkl} = \frac{1}{V} d_{hkl},$$

d. h., Belastung und Netzebenenabstand sind proportional.

Um einen Überblick über die Belastungen der einzelnen Netzebenenscharen zu gewinnen, haben wir nur noch ihren Abstand als Funktion der Indizes zu berechnen. Wir kehren noch einmal zum Bild 1.27 zurück und betrachten die Distanz  $OM$  als Netzebenenabstand  $d_{hkl}$ . Dann folgt aus den Betrachtungen zum Bild 1.27

$$\cos \varphi_a = \frac{h}{a_0} d_{hkl},$$

$$\cos \varphi_b = \frac{k}{b_0} d_{hkl},$$

$$\cos \varphi_c = \frac{l}{c_0} d_{hkl}.$$

Beschränken wir uns zunächst auf rechtwinklige Koordinatensysteme (also rhombisches, tetragonales und kubisches System), so gilt

$$\cos^2 \varphi_a + \cos^2 \varphi_b + \cos^2 \varphi_c = 1,$$

und es errechnet sich durch Einsetzen

$$1/d_{hkl}^2 = (h/a_0)^2 + (k/b_0)^2 + (l/c_0)^2$$

und damit

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h/a_0)^2 + (k/b_0)^2 + (l/c_0)^2}}.$$

Für das kubische System wird insbesondere

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Bei den Kristallsystemen, in denen auch andere als rechte Winkel auftreten, werden die geometrischen Beziehungen komplizierter. Da die Berechnung der Werte für  $d_{hkl}$  auch bei der röntgenographischen Untersuchung von Kristallen (s. Abschn. 4.9.2.) eine Rolle spielt, seien die betreffenden Formeln ohne Ableitung angegeben, und zwar für die häufiger benötigte Größe  $1/d_{hkl}$ :

*triklin*

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{b_0^2 c_0^2 \sin^2 \alpha \ h^2 + c_0^2 a_0^2 \ sin^2 \beta \ k^2 + a_0^2 b_0^2 \ sin^2 \gamma \ l^2}{a_0^2 b_0^2 c_0^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}$$

$$\times \frac{+ 2a_0 b_0 c_0 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) h k + 2a_0 b_0^2 c_0 (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) h l}{+ 2a_0^2 b_0 c_0 (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) k l}$$

*monoklin*

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a_0^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2 \sin^2 \beta} - \frac{2h l \cos \beta}{a_0 c_0 \sin^2 \beta}$$

*rhomboedrisch*

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(kl + lh + hk) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a_0^2 (1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$$

*hexagonal*

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + h k}{a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}$$

*rhomatisch*

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}$$

*tetragonal*

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}$$

*kubisch*

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2}.$$

Will man den Rechenaufwand bei den niedrigsymmetrischen Kristallsystemen vermeiden, lassen sich die  $d$ -Werte auch nach einer graphischen bzw. halbgraphischen Methode aus der gnomonischen Projektion ermitteln. Hierzu betrachten wir im Bild 1.30 NMA als Spur einer Netzebene ( $hkl$ ) und die Distanz  $OM$  als Netzebenenabstand  $d_{hkl}$ .  $ON$  gebe die  $c$ -Achse an, und die Distanz  $ON$  betrage als Achsenabschnitt auf der  $c$ -Achse  $c_0/l$ . Ferner sei  $NP = p$ . Aus den geometrischen Beziehungen im Bild 1.30 berechnet sich auf einfache Weise

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{l^2}{c_0^2} \left( \frac{p^2 l^2}{c_0^2} + 1 \right).$$

In praxi wird eine gnomonische Projektion nicht mit dem Radius  $c_0/l$ , sondern mit einem bestimmten Radius  $R$  gefertigt, und wir können dann für einen gegebenen Pol  $P$  eine Poldistanz  $OP = P$  messen. Mit

$$R : c_0/l = P : p$$

ergibt sich dann

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left( \frac{P^2}{R^2} + 1 \right) \frac{l^2}{c_0^2}.$$

Es genügt also, die Poldistanz  $P$  zu konstruieren und zu messen, um  $d_{hkl}$  zu ermitteln.

Wir bleiben zunächst beim kubischen System und betrachten den Ausdruck  $g^2 = h^2 + k^2 + l^2$ . Für das einfach primitive kubische Gitter erhalten wir die in Tafel 1.5 angegebenen Werte. Nach den vorangegangenen Ausführungen ist eine Fläche (Form) um so stabiler, je kleiner  $g^2$  wird, und man erkennt aus Tafel 1.5 ohne weiteres die allgemeinen Grundzüge der Komplikationsregel wieder.

Tafel 1.5.  $g^2$ -Werte für das kubisch einfach primitive Gitter

$hkl$	$g^2$	$hkl$	$g^2$	$hkl$	$g^2$
100	1	211	6	321	14
110	2	310	10	410	17
111	3	311	11	322	17
210	5	320	13	411	18

Wie verändert sich nun die Situation, wenn nicht mehr ein einfach primitives Gitter, sondern beispielsweise das kubisch raumzentrierte Gitter ( $I$ ) vorliegt? Man erkennt, daß ein Teil der Netzebenen – z. B. (100) – seine Belastung beibehält, während andere – z. B. (110) – die doppelte Belastung erhalten. Welche Netzebenen sind dies? Legen wir die Netzebenen  $hkl$  durch den Koordinatenursprung, so ergibt sich für sie die Gleichung

$$hx + ky + lz = 0.$$

Die zusätzlichen Punkte des innenzentrierten Gitters spannen ein Teilgitter auf mit den Punktkoordinaten

$$\frac{u_1}{2}, \frac{u_2}{2}, \frac{u_3}{2},$$

wobei die  $u_1, u_2, u_3$  ungerade ganze Zahlen sind. Die Belastung wird für alle diejenigen Netzebenen verdoppelt, die durch solche Punkte hindurchgehen, d. h. die Gleichung für die Netzebene  $hkl$  mit

$$x = \frac{u_1}{2}, y = \frac{u_2}{2}, z = \frac{u_3}{2}$$

erfüllen. Wir erhalten also die Bedingung

$$hu_1 + ku_2 + lu_3 = 0.$$

Man erkennt, daß diese Bedingung immer dann nicht erfüllt sein kann, wenn  $h+k+l$  eine ungerade Zahl ist. Für Netzebenen  $hkl$  mit  $h+k+l=2n$  gibt es stets Werte  $u_1, u_2, u_3$ , die die Ebenengleichung erfüllen. Das bedeutet aber, daß Netzebenen  $hkl$  stets dann auch Punkte des Teilgitters

$$\frac{u_1}{2} \frac{u_2}{2} \frac{u_3}{2}$$

enthalten, wenn  $h+k+l=2n$  ist. In diesem Fall wird also die Belastung verdoppelt. Oder wir können so verfahren, daß wir beim Vergleich der  $g^2$ -Werte alle diejenigen Indizes  $hkl$  verdoppeln, für die  $h+k+l$  ungerade ist (Tafel 1.6). Wir finden demnach für das  $I$ -Gitter die Rangordnung (110), (100), (211), (310), (111) usw. im Gegensatz zur Rangordnung des  $P$ -Gitters: (100), (110), (111), (210) usw.

Ganz analog läßt sich ableiten, daß beim flächenzentrierten Gitter (*F*-Gitter) alle Indizes  $hkl$  verdoppelt werden müssen, die aus „gemischten“ Zahlen bestehen, d. h. aus geraden und ungeraden Zahlen – z. B. (100) oder (211). Wir erhalten dann gemäß Tafel 1.7 für das *F*-Gitter die Rangordnung (111), (100), (110), (311), (331),

*Tafel 1.6.  $g^2$ -Werte für das kubisch innenzentrierte Gitter*

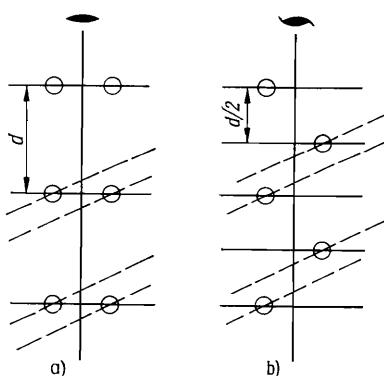
$hkl$	$g^2$	$hkl$	$g^2$	$hkl$	$g^2$
200	4	211	6	321	14
110	2	442	36	411	18
222	12	310	10	332	22
420	20	622	44	431	26
		640	52		

*Tafel 1.7.  $g^2$ -Werte für das kubisch flächenzentrierte Gitter*

$hkl$	$g^2$	$hkl$	$g^2$	$hkl$	$g^2$
200	4	422	24	642	56
220	8	442	36	331	19
111	3	620	40	511	27
420	20	311	11	531	35
		640	52		

(210) usw. Tatsächlich können beim Kupfer, das im kubisch flächenzentrierten Gitter kristallisiert, als wichtigste Formen {111}, {100}, {110} und daneben {311}, {210} usw. festgestellt werden. Die Festlegung solcher Rangordnungen für die verschiedenen Gittertypen wird als *Bravaisches Prinzip* bezeichnet.

Nun verändern aber nicht nur die verschiedenen Translationsgruppen die Rangordnung der Netzebenen (d. h. also die Folge ihrer Belastungen), sondern auch das Vorhandensein von Schraubenachsen und Gleitspiegeln. Betrachtet man beispielsweise eine zweizählige Schraubenachse  $2_1$  im Vergleich zur gewöhnlichen Drehachse 2, so erkennt man, daß der Netzebenenabstand der Ebenen senkrecht zur Schraubenachse halbiert wird (Bild 1.130). Damit ist die morphologische Bedeutung der Fläche, die senkrecht auf der Schraubenachse steht, reduziert. Dies gilt allgemein für alle Schraubenachsen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der Quarz



*Bild 1.130. Vergleich der Belastungsdichten der Netzebenen normal zu den zweizähligen Achsen a) 2; b)  $2_1$*

(Raumgruppen:  $D_3^4 - P3_12$ ,  $D_3^6 - P3_22$  für Rechts- bzw. Linksquarz). Die Schraubenachsen parallel der  $c$ -Achse erklären die Beobachtung, daß beim Quarz die Basis  $\{0001\}$  äußerst selten auftritt.

Einen ähnlichen Einfluß bewirken Gleitspiegelebenen. Liegt beispielsweise eine Gleitspiegelebene parallel (001) mit einer Gleitkomponente  $a_0/2$  vor, so müssen bei allen Netzebenen  $hk0$  mit ungeradem  $h$  die Indizes verdoppelt werden, um die richtige Rangordnung zu erzielen. Bei einer Gleitspiegelebene  $n$  parallel (001) müssen die  $hk0$  so modifiziert werden, daß stets  $h+k$  eine gerade Zahl ist. (Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß diese Regeln vollständig den sog. Auslöschungsgesetzen entsprechen, die im Abschn. 4.9.5. behandelt werden.)

Die Betrachtung der Belastungen von Strukturen mit Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen unter Berücksichtigung der Translationsgruppen erlaubt es, von morphologischen Gesichtspunkten aus Rückschlüsse auf die Raumgruppe zu ziehen.

Als Beispiel sei Aragonit (Raumgruppe:  $Pmcn$ ) angeführt. Bild 1.131 zeigt einen Quadranten der gnomonischen Projektion, wobei die morphologische Wichtigkeit der Formen durch die Dicke der Punkte angedeutet ist. Man beachte, daß in der

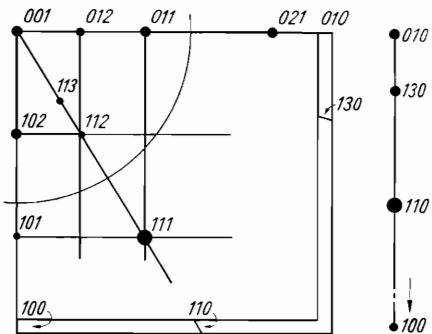


Bild 1.131. Gnomonische Projektion der Kristallformen von Aragonit (Raumgruppe  $Pmcn$ )

Zone [100] die Form {011} dominiert und ferner {012} und {021} vorkommen. Demnach liegt *keine* Gleitspiegelebene, sondern eine gewöhnliche Symmetrieebene  $m$  vor. In der Zone [010] ist {102} die wichtigste Form (und nicht {101}). Das bedeutet eine „Verschiebung“ nach der  $c$ -Achse zu und weist demnach auf eine Gleitspiegelebene  $c$  hin. Schließlich dominiert in der Zone [001] die Form {110}, aber es fehlen {120} und {210}. Dagegen kommt {130}, also  $h+k = \text{gerade}$ , mit einiger Wichtigkeit vor. Hier ist infolgedessen eine Gleitspiegelebene  $n$  angedeutet. Insgesamt ergibt sich damit die Raumgruppe  $Pmcn$ .

Allerdings gehört Aragonit zum rhombischen System, und bei einer strengen Betrachtung genügt es nicht, wie beim kubischen System, nur mit den  $g^2$ -Werten zu operieren, sondern es müssen über die  $d$ -Werte die korrekten Belastungen ermittelt werden. Die auf diese Weise festgestellte Rangordnung der Formen in den einzelnen Raumgruppen wird nach *Donnay* und *Harker* [1.12] als *morphologischer Aspekt* bezeichnet. Für einige Raumgruppen stimmen sie überein, so daß insgesamt 97 morphologische Aspekte unterschieden werden. In Tafel 1.8 sind die 17 verschiedenen morphologischen Aspekte des kubischen Systems aufgeführt. (Sofern nach Tafel 1.8 die fünf wichtigsten Formen identisch sind, treten die Unterschiede erst bei den folgenden, weniger wichtigen Formen in Erscheinung.)

Eine andere, auf *Paul Niggli* zurückgehende Betrachtungsweise der morphologisch-strukturellen Korrespondenz vergleicht Gittergeraden und Zonen. Ebenso

Tafel 1.8. Morphologische Aspekte im kubischen System

Gitter-typ	Kristallklasse					Rangfolge der fünf wichtigsten Formen					
	23	m3	43m	432	m3m	100	110	111	210	211	
<i>P</i>	<i>P</i> 23 <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 3	<i>Pm</i> 3	<i>P</i> 43 <i>m</i>	<i>P</i> 432	<i>Pm</i> 3 <i>m</i>	100	110	111	210	211	
				<i>P</i> 4 <sub>2</sub> 32		110	111	100	210	211	221
	<i>Pn</i> 3	<i>P</i> 43 <i>n</i>	<i>P</i> 4 <sub>3</sub> 32, <i>P</i> 4 <sub>1</sub> 32	<i>Pn</i> 3 <i>m</i>	110	111	210	211	221		
					<i>Pm</i> 3 <i>n</i>	110	100	210	211	310	
					<i>Pn</i> 3 <i>n</i>	110	100	211	310	111	
	<i>Pa</i> 3					111	100	210	211	110	
<i>F</i>	<i>F</i> 23	<i>Fm</i> 3	<i>F</i> 43 <i>m</i>	<i>F</i> 432	<i>Fm</i> 3 <i>m</i>	111	100	110	311	331	
		<i>F</i> d3	<i>F</i> 43 <i>c</i>	<i>F</i> 4 <sub>1</sub> 32		111	110	311	100	331	
				<i>Fd</i> 3 <i>m</i>	111	110	311	100	331		
	<i>I</i> 23, <i>I</i> 2 <sub>1</sub> 3	<i>Im</i> 3	<i>I</i> 43 <i>m</i>	<i>I</i> 432	<i>Im</i> 3 <i>m</i>	100	110	111	210	211	
		<i>Ia</i> 3	<i>I</i> 43 <i>d</i>	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> 32		211	110	310	321	100	
				<i>Ia</i> 3 <i>d</i>	211	110	321	100	210		

wie sich gezeigt hat, daß die Hauptwachstumsflächen wichtigen Netzebenen zugeordnet werden können, gilt dieselbe Relation zwischen Hauptzonen und wichtigen Gittergeraden. Daß beide Prinzipien im Grunde zusammenhängen, ist selbstverständlich; denn in wichtigen Netzebenen liegen wichtige Gittergeraden, und die Hauptzonen werden durch wichtige Flächen bestimmt. Die Belastungsdichte von Gittergeraden ist durch den reziproken Wert des Abstands der Gitterpunkte auf der betreffenden Geraden festgelegt.

An die Betrachtung wichtiger Gitterrichtungen schließen sich Überlegungen an, die die Kenntnis der konkreten Kristallstruktur voraussetzen. So wurden für Ionenkristalle von *Kleber* [1.7] die Potentiale (vgl. S. 103) von Strukturketten miteinander verglichen. Eine Verallgemeinerung dieser Methode wurde von *Hartmann* und *Perdok* [1.13] vorgeschlagen: Aus einer gegebenen, konkreten Struktur werden die intensivsten Bindungen herausgesucht und daraufhin betrachtet, inwieweit sie sich zu ununterbrochenen Ketten in der Struktur zusammenfügen. Solche Ketten, die wie das Gitter periodisch sind, werden unter Angabe ihrer resultierenden Richtung als *PBC-Vektoren* (engl. periodic bond chain vector) bezeichnet. Es zeigt sich nun, daß die morphologisch wichtigsten Zonen parallel zu PBC-Vektoren verlaufen. Die morphologisch wichtigsten Flächen verlaufen parallel zu zwei oder mehr PBC-Vektoren, während Flächen, die nur zu einem oder gar keinem PBC-Vektor parallel sind, in ihrer Bedeutung zurücktreten. Diese Betrachtungen führen uns bereits in das Gebiet der Kristallchemie.

## 2. KRISTALLCHEMIE

Nach der Formulierung des genialen Begründers der modernen Kristallchemie, *Victor Moritz Goldschmidt* [2.1], ist es die Aufgabe der Kristallchemie, „gesetzmäßige Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften kristalliner Stoffe festzustellen. Insbesondere ist es Aufgabe der Kristallchemie im engeren Sinne, zu finden, in welcher Weise die Kristallstruktur – die Anordnung der Atome im Kristall – von der chemischen Zusammensetzung abhängt“. Mit der von ihm getroffenen und als Grundgesetz der Kristallchemie bezeichneten Formulierung, daß der Bau eines Kristalls durch Mengenverhältnisse, Größenverhältnisse und Polarisationseigenschaften seiner Bausteine bedingt ist, begründete er eine fundamentale Erkenntnis und gleichzeitig ein Programm, das heute noch nicht bewältigt ist (*Goldschmidt* [2.2]).

Diese Aufgabe der Kristallchemie kann einer allgemeineren Problemstellung untergeordnet werden, die über den Rahmen des speziellen naturwissenschaftlichen Gebiets der Kristallographie hinausgreift. Es handelt sich um die prinzipielle Frage der Beziehungen zwischen einer inneren Struktur (im weitesten Sinne) und den mit ihr zusammenhängenden äußeren Formen oder Verhaltensweisen. Es sei auf die anschauliche Ausdrucksweise *Niggli* [2.3] vom „Genotypus“ und „Phänotypus“ hingewiesen, die die gleiche Relation unter besonderer Bezugnahme auf die Morphologie beinhaltet. Unter Genotypus versteht *Niggli* allgemein den inneren Aufbau, die Struktur oder Konstitution, unter Phänotypus die korrespondierende äußere Gestalt oder das Verhalten. Wenn wir den Begriff der Morphologie nicht zu eng fassen, so liegt der gesamte zur Diskussion stehende Fragenkomplex in ihrem Bereich.

Eine wichtige Aufgabe der Kristallchemie besteht auch in der Beschreibung der großen Anzahl der Kristallstrukturen, ihrer Klassifizierung und Typisierung. Es sind die Beziehungen von Struktur, chemischer Bindung und Eigenschaften zu charakterisieren und die Kristallstrukturen aus den Eigenschaften ihrer Bausteine zu erklären.

Im Rahmen der Kristallographie sind die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution, innerem Aufbau, äußerer Gestalt und physikalischem Verhalten von wesentlicher Bedeutung, und die damit gekoppelten Fragen gehören letzten Endes der Kristallchemie an. Bereits *Haüy* hat ihre erste wichtige Erkenntnis gewonnen: Jedem chemisch einheitlichen Stoff kommt eine charakteristische Menge von Kristallgestalten zu, derart, daß man in vielen Fällen Gleichheit oder Ungleichheit zweier Stoffe schon auf Grund der Kristallgestalten feststellen kann. Dieses Gesetz kann auch quantitativ formuliert werden: Die Winkel zwischen den einzelnen Flächen einer Kristallart stellen Materialkonstanten dar (Gesetz der Winkelkonstanz, vgl. Abschn. 1.3.2.). Man kann also mit Hilfe von Winkelmessungen Kristallarten identifizieren. Das Haüysesche Grundgesetz, das die enge Relation zwischen chemischer Zusammensetzung und morphologischen (und damit auch strukturellen) Verhältnissen postulierte, ist bis heute Grundlage der Kristallchemie.

Bei einigen Kristallarten schien das Grundgesetz zu versagen: *Mitscherlich* stellte im Jahre 1819 fest, daß chemisch verschiedene Substanzen (wie  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und

$\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ) gleichartige oder doch sehr ähnliche Kristallgestalten aufweisen können (*Isomorphie*). Wir wissen heute, daß sich die Gesetze von *Haüy* und *Mitscherlich* ergänzen: Wohl kommt jeder Verbindung eine ihr eigene Kristallstruktur zu; erfolgt aber eine Substitution kristallchemisch weitgehend verwandter Komponenten, dann sind auch nur geringfügige Änderungen in den Kristallgestalten zu erwarten. Eng mit der kristallehenischen Verwandtschaft verschiedener Verbindungen hängt auch die Möglichkeit der *Mischkristallbildung* zusammen, die von *Beudant* (1818) an Eisen- und Zinksulfat zuerst beobachtet wurde.

Zunächst schien auch eine weitere Beobachtung dem Haüyschen Grundgesetz zu widersprechen: *Mitscherlich* entdeckte im Jahre 1822, daß ein und dieselbe chemische Substanz unter verschiedenen physikalischen Bedingungen ganz verschiedene Kristallarten bilden kann (z. B. Graphit und Diamant): *Polymorphie*. Aber auch in diesem Fall wurde durch die Entdeckung eine wesentliche Vertiefung der morphologischen Zusammenhänge bewirkt.

Eines der anschaulichsten Beispiele, die die Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Kristallgestalt bzw. physikalischem Verhalten demonstrieren, wurde von *Pasteur* (1860) gefunden. Dieser beobachtete, daß sich d- und l-Weinsäure in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften fast völlig gleichen, nur daß die d-Weinsäure die Ebene des linear polarisierten Lichts ebensoviel nach rechts wie die l-Weinsäure nach links dreht. Daraus wurde geschlossen, daß die Atome im Weinsäuremolekül asymmetrisch angeordnet sind, wobei sich die Atomgruppierungen der d- und l-Weinsäure spiegelbildlich verhalten. *Pasteur* fand weiter, daß auch die Kristallgestalten der d- und l-Weinsäure asymmetrisch sind und sich zueinander spiegelbildlich symmetrisch verhalten (*Enantiomorphie*, Bild 1.57). Wir haben hier eine Korrespondenz zwischen der Spiegelbildisomerie der Moleküle und der Enantiomorphie der Kristallgestalten.

## 2.1. Prinzip der Kugelpackungen

Einen entscheidenden und grundsätzlichen Fortschritt in der Entwicklung der Kristallographie brachte die Entdeckung der Röntgeninterferenzen an Kristallen 1912 durch *Max v. Laue* [2.4]. Nach dieser bedeutsamen Entdeckung konnte nun auch experimentell der strukturelle Aufbau der kristallisierten Materie bestimmt werden, und schon bald erfolgten die ersten vollständigen Strukturbestimmungen im Jahre 1913 durch *William Horace Bragg* und *William Lawrence Bragg*. Die ersten ermittelten Strukturen waren die vom Steinsalz (Halit)  $\text{NaCl}$  (Bilder 1.1 und 1.2), Diamant C (Bild 2.23), Flußspat (Fluorit)  $\text{CaF}_2$  (Bild 2.28), Pyrit  $\text{FeS}_2$  (Bild 2.18) und Kalkspat (Calcit)  $\text{CaCO}_3$  (Bild 2.39). Die Anzahl der Strukturbestimmungen stieg schnell an, so daß damit ein breites und tiefes Fundament aufgebaut wurde, von dem aus die allgemeinen Prinzipien der Strukturlehre und Kristallchemie in bemerkenswertem Tempo entwickelt werden konnten.

Die Strukturbestimmung ermittelt die geometrische Anordnung der Bausteine (Atome, Ionen usw.) in einem Kristall. Beispielsweise bilden im Steinsalzkristall (Bild 1.2) die Anordnung der Natriumionen und die der Chlorionen, jeweils für sich betrachtet, ein kubisch flächenzentriertes Gitter, die um eine halbe Kantenlänge bzw. eine halbe Raumdiagonale des flächenzentrierten Würfels gegeneinander verschoben sind (vgl. S. 145).

Jedes Natriumion ist damit von sechs Chlorionen und jedes Chlorion von sechs Natriumionen im gleichen Abstand umgeben. Denken wir uns jeweils ein Ion im Mittelpunkt eines Oktaeders (s. Bild 1.103a), dann besetzen die benachbarten

Ionen die Ecken dieses Oktaeders. Betrachten wir die Ionen als starre, sich berührende Kugeln, so haben wir das Beispiel eines Modells für die Kristallstrukturen in Form einer Kugelpackung.

Das Prinzip der Kugelpackungen gestattet es, auf rein geometrischem Wege den Aufbau der Kristallstrukturen abzuleiten und anschaulich darzustellen. Eine Kugelpackung ist demnach eine Anordnung einer oder mehrerer Sorten von Kugeln, die innerhalb einer Sorte gleich groß sind, wobei jede Kugel in bestimmter Weise von anderen Kugeln umgeben ist. Wir betrachten der Einfachheit halber zunächst Kugelpackungen aus nur einer Sorte von Kugeln. Hier gilt für den Kugelradius  $R = \frac{1}{2}d$ , wenn  $d$  der kürzeste Abstand zwischen den nächsten (sich berührenden) Kugeln ist. Das von einer Kugel eingenommene Volumen ist  $\frac{4}{3}R^3\pi$ . Befinden sich in einer Elementarzelle  $n$  Atomkugeln, so ist das gesamte Atomkugelvolumen  $V_A$  je Elementarzelle (deren Volumen wir mit  $V_E$  bezeichnen)  $V_A = n \cdot \frac{4}{3}R^3\pi$ . Wir definieren dann als *Packungsdichte*  $P$  das Verhältnis  $V_A/V_E$ .

Beim einfach primitiven kubischen Gitter erhalten wir für  $V_E = a_0^3$  (Gitterkonstante  $a_0 = d = 2R$ ),  $V_A = \frac{4}{3}R^3$  und  $P = \frac{4}{3} \frac{R^3\pi}{(2R)^3}$ . Für die Packungsdichte erhalten wir demnach den Wert 0,524, d. h., nur 52,4% des Volumens werden beim einfach kubischen Gitter von den Atomen eingenommen. Beim raumzentrierten kubischen Gitter mit zwei Atomen in der Elementarzelle ist  $a_0 = \frac{4R}{\sqrt{3}}$ . Damit ergibt sich für die Packungsdichte

$$P = \frac{2 \cdot 4 R^3\pi \cdot 3\sqrt{3}}{3 (4R)^3} = 0,68.$$

Die Diskussion der bisher betrachteten einfachen Fälle von Kugelpackungen führt zu der Frage nach der dichtesten Packungsmöglichkeit. Die Überprüfung der Möglichkeiten ergibt eine dichteste Kugelpackung in der Ebene gemäß Bild 2.1 a. Eine zweite Kugelschicht kann nun in dichtester Packung so auf die erste gelegt werden, daß jede Kugel in einer der Vertiefungen zwischen je drei benachbarten Kugeln der ersten Schicht liegt. Dabei zeigt sich, daß die zweite Schicht genauso aufgebaut ist wie die erste und um einen Betrag von  $\frac{2R}{3}\sqrt{3}$  gegenüber dieser verschoben ist (Bild 2.1 b). Bezeichnen wir die Position der ersten Schicht mit A, so kann die zweite Schicht die Position B oder C einnehmen. Besetzt die zweite Schicht die Position B, so kann die dritte Schicht der Position C oder wieder der

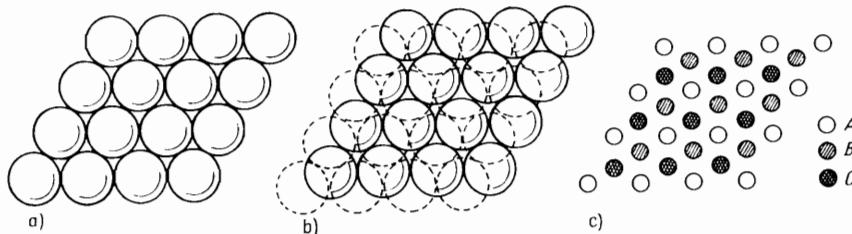


Bild 2.1. Dichteste Kugelpackungen kongruenter Kugeln

a) dichteste Anordnung von Kugeln in einer Schicht; b) zwei dicht übereinandergepackte Kugelschichten (hexagonal dichteste Kugelpackung bei Wiederholung der Stapelfolge ABAB ...); c) drei Lagen von dicht gepackten Kugelschichten (Skizzierung der Kugelschwerpunkte); entspricht der kubisch dichtesten Kugelpackung mit der Packungsfolge ABCABC ...

Position A entsprechen usw. (Bild 2.1 c). Dieses Prinzip der Stapelung dichtester Kugelschichten führt zu den dichtesten Kugelpackungen.

Zwei Hauptfälle mit kurzperiodischer Packungsfolge sind zu unterscheiden:

1. Wählen wir eine Reihenfolge ABAB ... (oder ACAC ... bzw. BCBC ...), dann ist jede Schicht bei einer Translation senkrecht zur Schicht mit der übernächsten Schicht identisch. Die hierbei entstehende Struktur zeigt hexagonale Symmetrie, wobei die hexagonale Hauptachse – eine sechszählige Schraubenachse  $6_3$  (vgl. Bild 1.123) – senkrecht auf den Kugelschichten steht. Diese Struktur wird als *hexagonal dichteste Kugelpackung* bezeichnet. Aus der Darstellung ihrer Elementarzelle im Bild 2.2 ist zu sehen, daß sie zwei Kugeln mit den Lagen 000 und  $\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$  enthält. Im Idealfall einer unverzerrten Anordnung folgen die Gitterkonstanten der Beziehung  $\left(\frac{c_0}{2}\right)^2 = a_0^2 - \left(\frac{a_0}{3}\sqrt{3}\right)^2$ , woraus sich für das kristallographische Achsenverhältnis ein Wert von  $c/a = 1,633$  ergibt.

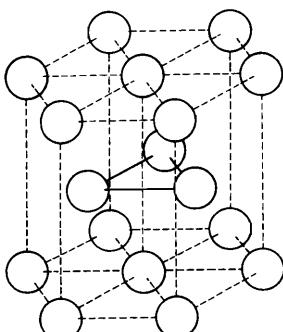


Bild 2.2. Hexagonal dichteste Kugelpackung

2. Wählen wir eine Packungsfolge ABCABC ... (oder BACBAC ... usw.), so nimmt erst die vierte Schicht wieder die identische Position der ersten Schicht ein. Die Achse senkrecht zu den am dichtesten gepackten Schichten ist jetzt dreizählig, und die Symmetrie dieser Kugelpackung ist kubisch, weshalb sie als *kubisch dichteste Kugelpackung* bezeichnet wird. Durch diese Packungsfolge ist ein kubisch flächenzentriertes Gitter entstanden. Die Elementarzelle ist ein flächenzentrierter Würfel und enthält demzufolge vier Kugeln. Die dreizählige Drehachse ist entsprechend den Raumdiagonalen des Elementarwürfels in vier identischen Richtungen vorhanden. Die am dichtesten gepackten Ebenen entsprechen den {111}-Netzebenen (bzw. den Oktaederflächen) des kubisch flächenzentrierten Gitters.

Der Wert für die Packungsdichte  $P$  beträgt bei den dichtesten Packungen kongruenter Kugeln jeweils 0,74. Das trifft auch für weitere geometrisch mögliche Packungsfolgen (deren es beliebig viele gibt) zu, z. B. für solche mit der Periode 4 (z. B. ABCBACB ...), der Periode 5 (z. B. ABCABABCAB ...) usw. oder auch mit einer statistischen, nicht periodischen Folge.

Bei den bisher dargestellten Kugelpackungen können wir weitere einfache geometrische Betrachtungen anstellen, die sich auf die Charakterisierung der Umgebung der Kugeln beziehen. Betrachten wir die Anordnung der eine Kugel jeweils umgebenden Kugeln und bezeichnen die berührenden Kugeln als *Koordination* erster Sphäre und deren Anzahl als *Koordinationszahl*, so kommen wir zu

dem in Tafel 2.1 zusammengestellten Ergebnis. Hieraus können wir die Feststellung ableiten, daß eine hohe Packungsdichte einer hohen Koordinationszahl entspricht.

*Tafel 2.1. Koordinationen und Abstandsverhältnisse verschiedener Sphären in Kugelpackungen*

Art der Kugelpackung	Packungsdichte $P$	Koordinationszahl				Abstandsdifferenz zur 1. Sphäre (=1)		
		1.S.	2.S.	3.S.	4.S.	S2/S1	S3/S1	S4/S1
pc	52%	6	12	8	6	1,41	1,73	2
bcc	68%	8	6	12	8	1,15	1,63	1,91
fcc	74%	12	6	24	12	1,41	1,73	2
hcp	74%	12	6	8	24	1,41	1,63	1,73

Häufig verwendete Abkürzungen für Kugelpackungen bzw. Gitter:

pc	(primitive cubic)	kubisch einfaches Gitter,
bcc	(body centered cubic)	kubisch raumzentriertes Gitter (krz),
fcc	(face centered cubic)	kubisch flächenzentriert (kfv),
hcp	(hexagonal close packed)	hexagonal dichteste Kugelpackung

Einer analogen Betrachtung können wir in den Kugelpackungen die verbleibenden Hohlräume (*Zwischengitterplätze*) unterziehen, die Volumenanteile von 26% bzw. 32% bzw. 48% ausmachen. In den dichtesten Kugelpackungen sind drei Arten von Hohlräumen zu erkennen, deren Kennzeichnung sich aus den umgebenden Kugeln ergibt. Beim kubisch flächenzentrierten Gitter (Bild 1.7 o) ersieht man unmittelbar, daß in der Mitte des Würfels ein größerer Hohlräum liegt, der von sechs Kugeln im gleichen Abstand umgeben ist. Diese Lücke besitzt damit eine „Sechser-Koordination“ oder – da die sechs benachbarten Kugeln die Ecken eines Oktaeders besetzen – eine „oktaedrische Koordination“. Identische Positionen befinden sich in den Kantenmittnen des Elementarwürfels, so daß je Elementarwürfel insgesamt vier oktaedrische Lücken existieren. Diese Ableitung können wir auch für die hexagonal dichteste Kugelpackung durchführen. Die daraus zu treffende allgemeinere Formulierung besagt, daß in den dichtesten Kugelpackungen je Kugel eine oktaedrische Lücke vorhanden ist.

Die zweite Art von Hohlräumen des kubisch flächenzentrierten Gitters liegt in den Mitten der Achtelwürfel, die jeweils von vier Kugeln umgeben sind. Die Kugeln besetzen die Ecken eines Tetraeders, so daß diese Lücken eine „tetraedrische Koordination“ haben. Im Elementarwürfel gibt es acht tetraedrische Lücken, und die analoge verallgemeinerte Ableitung besagt, daß in den dichtesten Kugelpackungen je Kugel zwei tetraedrische Lücken vorhanden sind. Die dritte noch zu unterscheidende Art von Hohlräumen liegt jeweils zwischen drei Kugeln in einer dicht gepackten Ebene. Von diesen Lücken mit ebener „Dreier-Koordination“ ermitteln wir hier acht je Kugel.

Beim einfach kubischen Gitter gibt es zwei leicht zu erkennende Hohlräume. Das sind eine große Lücke mit acht benachbarten Kugeln in hexaedrischer Koordination in der Mitte des Elementarwürfels und die Flächenmittnen mit vierfacher, quadratischer Koordination. Das kubisch raumzentrierte Gitter weist sechsfach koordinierte Hohlräume in den Flächen- bzw. Kantenmittnen auf. Von den sechs umgebenden Kugeln haben aber zwei einen kürzeren Abstand, so daß keine oktaedrische Koordination mehr vorliegt. Zentren von vierfach koordinierten Hohlräumen liegen in den Mitten der nicht mit Kugeln verbundenen Kanten der Achtelwürfel der Elementarzelle.

Zur weiteren Kennzeichnung der Hohlräume kann ihre relative Größe gegenüber den Kugeln dienen. Als Maß wird dazu der Radius einer jeweils gerade hineinpassenden Kugel gewählt. Die Ableitung der Radienverhältnisse ist geometrisch leicht möglich. Bezeichnen wir den Radius der die Lücken besetzenden Kugeln mit  $R_H$ , so wird für die dargestellten Hohlräume in den Kugelpackungen jeweils ein charakteristischer Wert für den Radienquotienten  $R_H/R$  erhalten. Es sind Grenzwerte, die beim Überschreiten die gegenseitige Berührung der kongruenten Kugeln in der betrachteten Kugelpackung aufheben und beim Unterschreiten keine symmetrische Berührung der kleineren Kugeln in den Lücken durch die größeren Kugeln der Packungen mehr ermöglichen.

In den dichtesten Kugelpackungen ergibt sich für die oktaedrischen Lücken auf Grund der Beziehung  $R_o = (\sqrt{2} - 1)R$  ein Wert  $R_o/R = 0,414$  und für die tetraedrischen Lücken entsprechend  $R_t = (\frac{1}{2}\sqrt{6} - 1)R$  ein Wert  $R_t/R = 0,225$ . Aus dem achtfach koordinierten Hohlraum der Würfelmitte des kubisch primitiven Gitters erhält man infolge der Beziehung  $R_h = (\sqrt{3} - 1)R$  einen relativ großen Wert für den Quotienten:  $R_h/R = 0,732$ . Die sich für die anderen aufgezeigten Lücken berechnenden Grenzwerte sind: für die ebene quadratische Koordination  $R_q/R = 0,414$  (das ist der gleiche Wert wie für die oktaedrische Lücke) und für die ebene Dreier-Koordination  $R_d/R = 0,155$ . Im kubisch raumzentrierten Gitter ergeben sich Werte von 0,154 für die unsymmetrische sechsfache Koordination (die auch als [6]-Koordination bezeichnet wird) und von 0,291 für die vierfach koordinierten Hohlräume ([4]-Koordination). Diese Werte bringen zum Ausdruck, daß die weniger dicht gepackte Struktur des kubisch raumzentrierten Gitters kleinere Lücken aufweist als die dichtesten Kugelpackungen mit ihren oktaedrischen Lücken.

Ebenso wie die einfachen Kristallstrukturen durch Kugelpackungen geometrisch beschrieben werden können, lassen sich zahlreiche weitere Strukturen anschaulich aus den dichtesten Kugelpackungen und durch die vollständige oder teilweise Besetzung ihrer Lücken ableiten. Als Beispiele betrachten wir einige Chalkogenide, bei denen die Sauerstoff- oder Schwefelatome Anordnungen dichtester Kugelpackungen bilden und die Metallatome bestimmte Lückenpositionen darin besetzen.

Von der kubisch dichten Kugelpackung sind folgende Strukturtypen abzuleiten:

MgO	Besetzung aller oktaedrischen Lücken (analog der NaCl-Struktur),
Li <sub>2</sub> O	Besetzung aller tetraedrischen Lücken,
$\alpha$ -ZnS (Zinkblende)	Besetzung von 1/2 der tetraedrischen Lücken,
Al <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub> (Spinell)	Besetzung von 1/2 der oktaedrischen und 1/8 der tetraedrischen Lücken.

Von der hexagonal dichten Kugelpackung können abgeleitet werden:

FeS	Besetzung aller oktaedrischen Lücken,
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Besetzung von 2/3 der oktaedrischen Lücken,
$\beta$ -ZnS (Wurtzit)	Besetzung von 1/2 der tetraedrischen Lücken,
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Besetzung von 1/2 der oktaedrischen und 1/8 der tetraedrischen Lücken.

## 2.2. Bindungszustände

Neben den geometrischen Prinzipien bestimmen die interatomaren Kräfte, die den Zusammenhalt der Kristallbausteine im Kristallgitter bewirken, den kristallstrukturellen Aufbau und die kristallphysikalischen Eigenschaften sowie den chemischen Charakter des Kristalls. Die Bindungen in einem Kristall und deren Intensitäten hängen von den Elektronenzuständen der einzelnen Bausteine und deren Wechselwirkungen ab. Es ist wichtig, zu verstehen, daß die Eigenschaften eines Kristalls nicht allein von der Geometrie seines inneren Aufbaus aus Ionen oder Atomen, sondern entscheidend auch von deren quantenphysikalischen Zuständen abhängen. Man vergleiche beispielsweise die physikalischen Eigenschaften von Salzen mit jenen von Metallen bzw. Halbmetallen mit der gleichen Struktur, um solche Zusammenhänge unmittelbar zu erkennen.

Bei der *chemischen Bindung* können wir drei Grenztypen unterscheiden: *ionare* (*elektrovalente, heteropolare*), *kovalente* (*homöopolare*) und *metallische* Bindungen. Als vierten Bindungstyp weisen wir dort, wo ihr Anteil bestimmend wird, die *van der Waalsschen Kräfte* aus. Die tatsächlich vorhandenen Bindungsbeziehungen sind im allgemeinen Übergänge zwischen diesen Grenztypen oder Mischungen davon.

### 2.2.1. Ionare Bindung

In vielen Fällen sind die Kristallbausteine elektrisch geladene Partikel, also in erster Linie Ionen (Kationen, Anionen). Man kann sich die Ionen in erster Näherung als positiv bzw. negativ geladene Kugeln vorstellen und sie durch das Coulombsche Kraftgesetz beschreiben. Bezeichnen wir die Radien zweier benachbarter Ionen mit  $R_1$  und  $R_2$  und ihre entsprechenden Ladungen mit  $e_1$  und  $e_2$ , so gilt für die Anziehungskraft  $K$  zwischen beiden im Vakuum

$$K = \frac{e_1 \cdot e_2}{(R_1 + R_2)^2} .$$

Die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte sind demnach um so größer, je größer die Ladungen und je kleiner die Ionenradien sind.

Die Kraft  $K$  ist für viele physikalische und chemische Eigenschaften der Kristalle von Bedeutung. So zeigt z. B. die Härte (s. Abschn. 4.7.3.) eine bemerkenswerte Abhängigkeit von dieser Größe. Analoge Abhängigkeiten ergeben sich auch für

Tafel 2.2. Schmelzpunkte und Siedepunkte in Abhängigkeit vom Ionenabstand

Kristallart	Ionenabstand in nm	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C
NaF	0,231	988	1695
NaCl	0,279	801	1441
NaBr	0,294	740	1393
NaJ	0,318	660	1300

Tafel 2.3. Schmelzpunkte in Abhängigkeit von der Ionenladung

Kristallart	Wertigkeit (Ladung)	Ionenabstand in nm	Schmelzpunkt in °C
NaF	1	0,231	988
CaO	2	0,240	2570

Schmelzpunkte, Siedepunkte, Dissoziationspunkte usw. So liegen z. B. die Schmelztemperaturen und Siedetemperaturen um so niedriger, je größer die Gitterabstände sind (Tafel 2.2). Auch der Einfluß der Ionenladung ist bemerkenswert (Tafel 2.3; das Beispiel ist so gewählt, daß der Ionenabstand etwa gleich bleibt).

Die fehlende chemische Aktivität der Edelgase und ihr hohes Ionisierungspotential kennzeichnen die Stabilität der Elektronenkonfiguration dieser Elemente. Die Hauptgruppenelemente können durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen als Ionen die Edelgaskonfigurationen annehmen. Das trifft besonders zu für die Elemente der ersten und zweiten Gruppe mit ihrem relativ geringen Ionisierungspotential für die Bildung ein- bzw. zweiwertiger Kationen sowie für die Halogene und Chalkogene mit ihrer hohen Elektronenaffinität für die Bildung ein- bzw. zweiwertiger Anionen. Die Edelgaskonfiguration weist eine kugelige Form auf. Abweichungen davon gibt es vor allem beim Auftreten größerer kovalenter Bindungsanteile.

Wir können es bei diesem kurzen Hinweis auf die Problematik der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung belassen, da sich zeigen wird, daß die Vorstellung von der Kugelform der Kristallbausteine in sehr vielen Fällen ausreicht. Insbesondere weist die ionare Bindung keine spezifische Richtungsabhängigkeit auf.

Für den Aufbau der Ionenstrukturen aus den einzelnen Ionen sind drei Faktoren von entscheidendem Einfluß:

1. Die erwähnte Kugelsymmetrie der Ladungsverteilung um das Ion bedingt, daß sich eine möglichst große Anzahl von entgegengesetzt geladenen Ionen um das Zentralion schart. Die Anzahl der Ionen, die ein entgegengesetzt geladenes Zentralion in gleichem (oder ungefähr gleichem) Abstand umgeben, bezeichnet man als *Koordinationszahl*. In Übereinstimmung mit der Erfahrung können wir bei den Ionengittern im allgemeinen eine hohe Koordination erwarten.

2. Die Abstoßung gleichartig geladener Ionen hat zur Folge, daß diese Ionen bestrebt sind, sich in möglichst großen Entfernung voneinander anzuordnen. Wir haben also die Tendenz, daß verschiedenartig geladene Ionen möglichst nahe, gleichartig geladene Ionen möglichst weit voneinander liegen. Das bedingt letzten Endes eine symmetrische Verteilung der Ionen um das Zentralion. Aus diesem Grund ist z. B. die oktaedrische Anordnung von sechs Ionen um ein Zentralion stabiler als etwa die Anordnung in Form eines dreiseitigen Prismas.

3. Schließlich muß für die gesamte Struktur die Bedingung der elektrischen Neutralität gewahrt sein. Die Gesamtanzahl der (positiven) Ladungen der Kationen muß gleich sein der Gesamtanzahl der (negativen) Ladungen der Anionen. Das heißt, ein Ionenkristall muß aus mindestens zwei verschiedenen Ionenarten aufgebaut sein. Damit hängt schließlich zusammen, daß die Koordinationszahlen für Kationen und Anionen dem stöchiometrischen Verhältnis beider entsprechen. Beispielsweise folgt beim NaCl mit [6]-Koordination für das Natrium auch die gleiche Koordination für das Chlor. Oder beim CaF<sub>2</sub> ergibt sich für das Calcium [8]-, für das Fluor [4]-Koordination. Damit resultiert für den Gitterbau der Ionenkristalle allgemein die Tendenz nach hoher Koordination und daher relativ dichten Packungen.

Die Frage nach den physikalischen Kriterien der elektrovalenten Bindung in Kristallen ist von großer Bedeutung. Das Verfahren, das heute bei der Ermittlung des Bindungszustandes am weitesten führt, ist die Bestimmung der Elektronendichte mit Hilfe der röntgenographischen Fourieranalyse, wie sie für diesen Zweck zuerst von Brill et al. [2,5] angewandt worden ist. Für unsere Betrachtung ist das Ergebnis wichtig, daß bei einer rein ionaren Bindung die Elektronendichte zwischen benachbarten Ionen praktisch auf Null sinken muß. Auf alle Fälle läßt sich mit dieser Methode die Ionenbindung eindeutig von der kovalenten und der metallischen

Bindung unterscheiden. Jedoch ist die Methodik versuchstechnisch und rechnerisch kompliziert.

Als mögliches (aber unsicheres) Kriterium für oder gegen den ionaren Bindungscharakter kann der Vergleich von beobachteten und berechneten Gitterenergien herangezogen werden. Als *Gitterenergie* einer Ionenstruktur bezeichnen wir die Energie, die notwendig ist, um einen Kristall in die einzelnen, weit voneinander getrennten Ionen zu zerlegen. Die Berechnung der Gitterenergien von Ionenkristallen, wie sie zuerst von *Born* durchgeführt worden ist, stützt sich im wesentlichen auf das Coulombsche Potential und muß daher für Ionenstrukturen charakteristisch sein.

Die elektrostatische potentielle Energie zweier Ionen 1 und 2 mit den elektrischen Ladungen  $z_1 e$  und  $z_2 e$  ( $z$  ist die Wertigkeit der Ionen,  $e$  die Elementarladung) läßt sich durch die Potentialfunktion  $\frac{z_1 z_2 e^2}{R}$  darstellen, wenn  $R$  der Abstand zwischen den beiden Ionen ist. Die sich aus der Coulombschen Anziehung zwischen einem positiven und einem negativen Ion ergebende potentielle Energie dieser beiden Ionen ist dann zu schreiben  $U = -\frac{z_1 z_2 e^2}{R}$ . (Die Werte von Bindungsenergien müssen ein negatives Vorzeichen erhalten; das Vorzeichen ergibt sich zudem aus der Ladung.)

Summiert man die Potentiale zwischen allen Ionenpaaren einer AB-Struktur, so erhält man das Gesamtpotential der Struktur pro Formeleinheit AB. Hierbei sind die geometrischen Anordnungen aller Ionen untereinander zu berücksichtigen. Da in einer gegebenen Kristallstruktur die Abstände aller Ionen zueinander mit dem kleinsten Abstand zweier Ionen  $R_0$  in geometrischer Beziehung stehen (s. Tafel 2.1), ist dieser geometrische Faktor  $\alpha$  (*Madelungsche Konstante*), der den jeweiligen Strukturtyp kennzeichnet bzw. aus dem Strukturtyp zu ermitteln ist, noch einzusetzen, so daß zu schreiben ist

$$U = -\frac{\alpha z_1 z_2 e^2}{R_0}.$$

Für die Alkalihalogenide mit einwertigen Ionen, wie NaCl oder LiF, ist dann

$$U = -\frac{\alpha e^2}{R_0}.$$

Damit allein kann die Gitterenergie noch nicht vollständig ausgedrückt werden. Je mehr sich die Ionen einander nähern und die Elektronenschalen sich überlappen, desto stärker ist zwischen ihnen eine charakteristische Abstoßungskraft wirksam. Auch hierfür können wir eine analoge Potentialfunktion darstellen, die in einfacher Form  $\frac{be^2}{R^m}$  zu schreiben ist, wobei  $b$  eine Konstante und  $m$  ein Exponent (der sog. Abstoßungsexponent) sind, die für jede Kristallart bestimmte Werte betragen. Für die meisten Alkalihalogenide hat  $m$  einen Wert von 9, sonst können die Werte zwischen 5 und 12 liegen. Eine Berechnung des Abstoßungsexponenten kann z. B. aus der Kompressibilität vorgenommen werden.

Die Konstante  $b$  kann aus dem Gleichgewichtsabstand der Ionen  $R_0$ , bei dem sich Anziehungs- und Abstoßungskräfte einander die Waage halten, ermittelt werden. Hierbei wird die erste Ableitung nach dem durch die Struktur gegebenen Abstand der Ionen gleich Null gesetzt, d. h.,

$$\left( \frac{dU}{dR} \right)_{R=R_0} = -\frac{\alpha z_1 z_2 e^2}{R_0^2} + \frac{mbe^2}{R_0^{m+1}} = 0.$$

Daraus ergibt sich

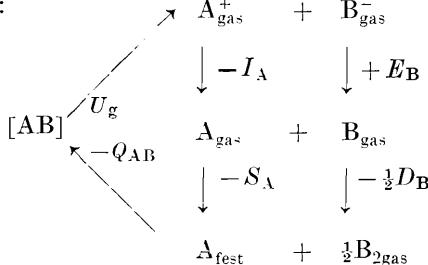
$$b = \frac{z_1 z_2 e^2 R_0^{m-1}}{m}.$$

und für die Gitterenergie, bezogen auf 1 Mol, können wir somit schreiben

$$U_g = \frac{N z_1 z_2 e^2}{R_0} \left( 1 - \frac{1}{m} \right),$$

wobei  $U_g = -NU$  (*N Loschmidttsche Zahl*) gewählt ist.

Die Formel für die Gitterenergie kann experimentell überprüft werden, und gerade damit erhält sie eine wesentliche Bedeutung. Man gelangt nämlich zu einem empirischen Ausdruck für die Gitterenergie von Ionenkristallen auf Grund des *Born-Haberschen Kreisprozesses*. Folgendes Schema soll diesen Prozeß verständlich machen:



(A Metallatom, z. B. Na; B Halogenatom, z. B. Cl).

Um ein Mol des Kristalls  $[AB]$  (Kristallzustand durch eckige Klammern gekennzeichnet) in die Ionen  $A^+$  und  $B^-$  zu zerlegen, muß die Gitterenergie  $U_g$  aufgebracht werden. Zur Überführung dieser Ionen in neutrale Atome wird die Ionisierungsenergie  $I_A$  des Kations frei, und ein Energiebetrag  $E_B$ , die Elektronenaffinität des Halogenatoms, wird benötigt. Bei der Kondensation der gasförmigen Metallatome und der Bildung von  $B_2$ -Molekülen aus den B-Atomen werden die Sublimationswärme  $S_A$  und die Dissoziationswärme  $D_B$  frei. Schließlich reagieren das feste Metall A und das gasförmige Halogen B unter Freiwerden der Bildungswärme  $Q_{AB}$  zur Bildung des Ionenkristalls  $[AB]$ , von dem ausgegangen wurde. Die Energiebilanz dieses Kreisprozesses besagt dann:

$$U_g - I_A + E_B - S_A - \frac{1}{2}D_B - Q_{AB} = 0.$$

Für die Gitterenergie erhalten wir somit

$$U_g = I_A - E_B + S_A + \frac{1}{2}D_B + Q_{AB},$$

wobei die Größen auf der rechten Seite sämtlich experimentell bestimmbar sind. In Tafel 2.4 sind zum Vergleich einige nach *Born* berechnete ( $U_g$  ber) und auf Grund des *Born-Haberschen Kreisprozesses* beobachtete ( $U_g$  beob) Werte für die Gitterenergie zusammengestellt. Im allgemeinen ist die Übereinstimmung recht gut.

*Tafel 2.4. Vergleich der beobachteten Gitterenergie  $U_g$  beob und der berechneten Gitterenergie  $U_g$  ber in kJ/mol für einige Alkalihalogenide*

	Cl		Br		J	
	$U_g$ beob	$U_g$ ber	$U_g$ beob	$U_g$ ber	$U_g$ beob	$U_g$ ber
Na	766,2	762,0	723,4	716	665,7	661,6
K	690,9	678,3	644,8	649	602,9	602,9
Rb	674,1	649,0	632,2	619,7	590,4	577,8

Sie kann noch verbessert werden, wenn die zwischen den Ionen wirkenden van der Waalsschen Anziehungskräfte (vgl. Abschn. 2.2.4.) und die Nullpunktenergie  $U_0$ , die infolge der verbleibenden Gitterschwingungen beim absoluten Nullpunkt eine schwache Auflockerung des Gitters bewirkt, berücksichtigt werden. Diese beiden Terme haben nur einen sehr geringen Anteil an der Gitterenergie, z. B. überschreitet für die Alkalihalogenide der Anteil der van der Waalsschen Kräfte an der Gitterenergie nicht den Betrag von 12,6 kJ/mol.

### 2.2.2. Kovalente Bindung

In Kristallen, die nur aus einer Atomart bestehen, kann es sicher keine ionare Bindung geben. Eine Bindung kann in solchen Fällen durch Wechselwirkungen zwischen den äußeren Elektronen der beteiligten Atome bewirkt werden, wobei die Elektronen in eine Konfiguration eintreten, die der energetisch günstigen Konfiguration der Edelgase entspricht. Treten z. B. zwei H-Atome (mit je einem Elektron) in Wechselwirkung, dann tritt eine Kopplung der beiden Elektronen zu einem Paar ein, das gleichzeitig beiden Atomkernen zugeordnet ist; damit ist eine Elektronenkonfiguration analog dem Edelgas Helium erreicht. Die beteiligten Atome bleiben im Unterschied zur Ionenbindung elektrisch neutral, weshalb man diese Bindung als *kovolente, homöopolare* oder *Atombindung* bezeichnet.

Ein anderes Beispiel: Das Fluoratom hat in seiner äußeren Elektronenschale sieben Elektronen. Treten zwei F-Atome in Wechselwirkung, dann wird sich je ein Elektron von jedem Atom zu einem Paar zusammenschließen, das beiden Atomen zugeordnet ist. Praktisch bedeutet das für jedes Atom, daß seine äußere Elektronenschale nun acht Elektronen enthält. Das entspricht aber gerade der Konfiguration des im Periodensystem benachbarten Edelgases Neon.

Im Gegensatz zu den Ionenkristallen, bei denen die Anzahl der Nachbarn eines Ions im wesentlichen durch geometrische Kriterien bestimmt ist, wird im Fall der kovalenten Bindung die Anzahl dieser Bindungen, die ein bestimmtes Atom mit anderen eingehen kann, durch andere Kriterien diktiert. Maßgeblich ist die Möglichkeit, daß Elektronenpaare gebildet werden können. Die Anzahl der kovalenten Bindungen eines Atoms wird deshalb durch seine Elektronenkonfiguration bzw. die Stellung im Periodensystem bestimmt.

Wenn (wie bei den Halogenatomen) jeweils nur ein Valenzelektron für die Herstellung einer kovalenten Bindung zur Verfügung steht, so können stets auch nur zwei Atome miteinander gekoppelt werden. In einem Kristallgitter solcher Substanzen können daher auch nur zweiatomige Moleküle vorliegen, die dann wieder unter sich durch andere (van der Waalssche) Kräfte verknüpft werden. Strukturen mit einheitlichem Bindungscharakter gibt es demnach in solchen Fällen nicht. Das gleiche gilt z. B. auch für den Sauerstoff. Hier könnten etwa zwei Atome ein Molekül oder mehrere Atome geschlossene Ringe oder schließlich unendlich viele Atome eine Kette bilden, aber ein dreidimensionales Gerüst von ausschließlich kovalent gebundenen O-Atomen ist nicht möglich. Erst in der 4. Gruppe des Periodensystems ist die Möglichkeit gegeben, daß die Atome zu einem dreidimensionalen Gitter mit einheitlicher Bindung zusammen treten. Das ist beispielsweise beim Kohlenstoff (Diamant) der Fall.

Aus dieser bemerkenswerten Eigenschaft der Atombindung folgt zunächst, daß hier keine Tendenz zu hohen Koordinationszahlen besteht wie bei der ionaren (und der metallischen) Bindung. Die Koordinaten werden immer durch die vorgegebenen Valenzen beschränkt bleiben. Außerdem ergibt sich, daß einheitlich gebundene Atomgitter verhältnismäßig selten sind.

Wir dürfen uns nicht durch die Tatsache überraschen lassen, daß die eben entwickelte, primitive, aber anschauliche Theorie der kovalenten Bindung quantitativ nicht alle Erscheinungen und Eigenschaften der Atongitter zu deuten vermag. Ein tieferes Verständnis dieses Bindungscharakters kann erst auf einer wellenmechanischen Grundlage aufgebaut werden. Die beiden darauf basierenden Theorien zur Beschreibung der kovalenten Bindung sind die *Valenzbindungstheorie* und die *Molekülorbitaltheorie*. Beide beschreiben, ohne zu gegenseitigen Widersprüchen zu führen, die chemische Bindung von verschiedenen Gesichtspunkten. Bei der Valenzbindungstheorie werden die *Orbitale* – die Bahnfunktionen der Elektronen – der einzelnen Atome und dann deren Wechselwirkung zur Bildung der Bindung betrachtet. Bei der Molekülorbitaltheorie werden die Elektronen des Moleküls in Molekülorbitale zusammengefaßt, die an das Molekül als Ganzes geknüpft sind. So wie die Orbitale eines Atoms als *s*-, *p*-, *d*-Orbitale usw. unterschieden werden, werden die der Moleküle als  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -Orbitale usw. unterschieden.

Es soll hier versucht werden, die Quantenmechanik der Atombindung, wie sie zuerst von *Heitler* und *London* entwickelt wurde, kurz zu skizzieren. Die beiden Autoren bestimmten auf Grund einer Störungsrechnung die Energieänderung, die ein System aus zwei neutralen H-Atomen im Grundzustand erfährt, wenn sie auf eine bestimmte Entfernung einander genähert werden. Diese „Wechselwirkungsenergie“ setzt sich aus zwei Termen zusammen. Der erste (stets positive) Term stellt nichts anderes als die Coulombsche Wechselwirkung der beiden Ladungswolken und Kerne dar. Der zweite Term, der positives oder negatives Vorzeichen besitzt, ist anschaulich nicht ohne weiteres zu deuten. Er wird als „Austauschintegral“ oder „Austauschenergie“ bezeichnet. Dieser Ausdruck ist für die kovalente Bindung maßgebend.

*London* postulierte weiter, daß Anziehung zweier Atome infolge der Austauschenergie nur dann stattfinden kann, wenn 1. je ein „freies“, nicht gepaartes Elektron in beiden Atomsystemen vorhanden ist und 2. diese Elektronen antiparallelen Spin besitzen. Im Wasserstoffatom ist das eine Elektron im *s*-Orbital. Die Bindung durch Paarung beider Atome im  $H_2$ -Molekül wird daher *s-s*-Bindung genannt. Im Fluoratom sind alle Elektronen bereits gepaart mit Ausnahme des Elektrons im  $2_{pz}$ -Orbital. Die Elektronenpaarung in einem  $F_2$ -Molekül ist demnach eine *p-p*-Bindung. Entsprechend liegt im HF-Molekül eine *s-p*-Bindung vor. Energetisch bedeutet es einen Unterschied, ob *s-s*-Elektronen, *s-p*-Elektronen oder *p-p*-Elektronen eine Bindung herstellen. Die Intensitäten dieser drei Bindungen verhalten sich wie  $1 : \sqrt{3} : 3$ .

Wichtig sind die Verhältnisse beim Kohlenstoff. Im Grundzustand befinden sich vier Elektronen auf der äußeren Schale, davon zwei bereits gepaart, so daß nur zwei *p*-Bindungen möglich sein sollten. Durch eine Umbesetzung eines *s*-Elektrons auf das vakante  $2_{pz}$ -Orbital können vier ungepaarte Elektronen ( $sp^3$ ) erreicht werden und somit vier Bindungen betätigt werden. Durch diesen Prozeß der Elektronenumverteilung werden diese Orbitale zur Bildung exakt äquivalenter Bindungen verknüpft. Solche Bindungen bezeichnet man allgemein als *hybridisierte Bindungen*, in diesem speziellen Fall also *sp<sup>3</sup>-Hybridbindung*. Diese vier gleichwertigen Bindungen sind zu den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet, wie dies in der Diamantstruktur der Fall ist (vgl. Bild 2.22).

Hinsichtlich ihrer Intensität ist die kovalente Bindung mit der Ionenbindung vergleichbar. Damit hängt zusammen, daß im allgemeinen Härte, Festigkeit, Schmelzpunkt und thermische Ausdehnung von Atomgittern und Ionengittern keine wesentlichen Unterschiede aufweisen. So variieren auch bei den kovalenten Strukturen die mechanischen Eigenschaften in ziemlich großen Bereichen.

Dagegen sind die elektrischen Leitereigenschaften der kovalent gebundenen Stoffe im geschmolzenen Zustand als entscheidendes Kriterium für die Atombindung angesehen worden. Im Gegensatz zu den Schmelzen von Ionenkristallen sind jene der kovalenten Kristalle Nichtleiter der Elektrizität. Allerdings kann die Tatsache, daß kovalente Kristalle im Wasser nicht löslich sind, keineswegs als entscheidendes Merkmal angesehen werden, da auch manche Ionenkristalle im Wasser praktisch unlöslich sind. Schließlich kann auch die Dissoziation nicht als maßgeblich betrachtet werden, denn durch die Anwesenheit eines Dielektrikums wird in vielen Fällen auch der Bindungscharakter selbst beeinflußt (vgl. z. B. HCl).

Die optische Absorption gibt uns bis zu einem gewissen Grad ein Maß für die Bindungsintensität der gepaarten Elektronen. So beobachten wir beispielsweise beim Diamanten mit ausgesprochen starker Bindung Absorption nur im Ultravioletten, während bei Silicium mit schwächerer Bindung intensive Absorption im sichtbaren Spektralbereich vorliegt. Charakteristisch dürfte vor allem der Unterschied der Absorption im kristallisierten und im gelösten Zustand sein: Bei Ionenkristallen ist keine Änderung der Absorption beim Übergang in den Lösungszustand zu erwarten, da ja die Elektronenkonfiguration erhalten bleibt. Bei Kristallen mit kovalenter Bindung dürfte sich beim Übergang in den gelösten Zustand auch die Absorption wesentlich ändern.

Den Einfluß der Atombindung auf die magnetischen Verhältnisse kennzeichnet die Feststellung, daß Elektronenpaare keinen Beitrag zu dem magnetischen Moment eines Moleküls oder eines Komplexions liefern. Die beobachteten Momente können also jeweils nur der Anzahl der unpaarigen Elektronen entsprechen.

### 2.2.3. Metallische Bindung

Die metallische Bindung unterscheidet sich von der kovalenten Bindung dadurch, daß die Valenzelektronen nicht einem speziellen Atompaar zugeordnet werden können, sondern der Kristallstruktur als Ganzem angehören. Jedes Metallatom vermag eine gewisse Anzahl von Valenzelektronen abzuspalten, die mehr oder weniger „frei“ im Metallgitter beweglich sind. Nach dieser Vorstellung besteht das Metall aus einem starren Gerüst von positiv geladenen Atomrumpfen, in dessen Zwischenräumen sich die Elektronen bewegen. Sie bilden eine Art „Elektronengas“, das die Atomrumpfe zu einem Gitter zusammenkittet. Oder wir können auch sagen: Ein Metallgitter stellt eine regelmäßige Anordnung von elektrisch positiv geladenen Atomrumpfen dar, die in einem Gas „freier“ Elektronen eingebettet sind. Qualitativ anschaulich verstehen wir auf Grund eines solchen elementaren Modells ohne weiteres die hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit der Metalle. Insbesondere gelingt es aber auch, auf Grund dieser einfachen Annahme das *Ohmsche* oder das *Wiedemann-Franzsche Gesetz* abzuleiten. Letzteres besagt, daß das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen Leitfähigkeit für alle Metalle den gleichen universellen Wert hat.

Allerdings führte die elementare Metalltheorie in ihrer weiteren Entwicklung zu größeren Widersprüchen mit der Erfahrung. In erster Linie gilt das für die Deutung der spezifischen Wärme. Ausgehend von der Vorstellung des Elektronengases, müßten auch die Leitungselektronen der Metalle einen Beitrag zur spezifischen Wärme liefern. Dies ist aber gerade nicht der Fall. Im Gegenteil gilt bei den Metallen das *Dulong-Petitsche Gesetz*, nach dem die spezifische Wärme fester Körper durch die Atome allein erklärt werden kann. Um die Theorie mit der Erfahrung in Einklang zu bringen, wäre anzunehmen, daß die Anzahl der „freien“ Leitungselektronen sehr klein gegen die Anzahl der Atome ist. Das aber würde wieder mit anderen Be-

obachtungen, z. B. den optischen und elektrischen Eigenschaften, in Widerspruch stehen. Zuerst versuchte *Sommerfeld*, dieser Schwierigkeiten durch Berücksichtigung des Paulischen Ausschließungsprinzips Herr zu werden. Schließlich führte die konsequente Anwendung der wellenmechanischen Theorie auf das Metallproblem zu einem entscheidenden Fortschritt. Es war *Bloch*, der die Elektronentheorie der Metalle auf folgender Basis neu aufbaute: 1. Berücksichtigung der Wellennatur der Elektronen. 2. Die Elektronen werden nicht mehr als vollkommen frei betrachtet, sondern es wird in Rechnung gestellt, daß sie sich unter dem Einfluß des periodischen (elektrischen) Feldes des Kristallgitters bewegen.

Die metallische Bindung ist, wie auch die Ionenbindung, kugelsymmetrisch, wirkt also nach allen Richtungen gleichmäßig. Aus dieser Eigenart folgt ohne weiteres, daß weder eine räumliche noch eine zahlenmäßige Beschränkung der metallischen Bindung vorliegen kann. Insbesondere wird auch bei den metallischen Strukturen die Tendenz nach möglichst hoher Koordination und möglichst dichten Packungen vorliegen müssen. In dieser Hinsicht haben wir gewisse Ähnlichkeiten mit den Eigenschaften der Ionenbindung zu erwarten. Eine weitere Folge dieser Eigentümlichkeiten der metallischen Bindung ist auch die Tatsache, daß die Metallstrukturen im allgemeinen verhältnismäßig einfach aufgebaut sind.

Daß sich andererseits hinsichtlich ihrer Zusammensetzung die Metallkristalle wesentlich von den Ionenkristallen unterscheiden, ist aus folgendem Grund zu erwarten: Die Zusammensetzung der Ionenkristalle ist stöchiometrisch durch die Bedingung der elektrischen Neutralität beschränkt. Demgegenüber können *Legierungen* eine wechselnde Zusammensetzung haben, für die die Regel der konstanten und multiplen Proportionen offenbar keine Gültigkeit mehr hat.

Es wurde bereits erwähnt, daß die Annahme „freier“ Elektronen im metallischen Gitter die elektrischen und optischen Eigenschaften der Metalle weitgehend zu deuten vermag: Thermische und elektrische Leitfähigkeit, Opazität, hohes Reflexionsvermögen und äußerer lichtelektrischer Effekt sind typische metallische Eigenschaften.

Aber auch charakteristische mechanische Eigenschaften, wie Duktilität, können auf Grund unseres einfachen Modells vom Metallgitter erklärt werden. Die erwähnten einfachen Strukturen und die Kugelsymmetrie der Bindung bedingen eine relativ leichte Verschiebbarkeit paralleler, dichtest gepackter Gitterebenen, die in dem ausgezeichneten plastischen Verhalten vieler Metalle ihren Ausdruck findet (Abschn. 4.7.2.).

Die übrigen mechanischen Eigenschaften der Metalle sind weniger charakteristisch. Wie bei den Ionenkristallen schwanken die Werte für Härte, thermische Ausdehnung, Schmelzpunkte usw. beträchtlich. Man vergleiche etwa die Härten von Natrium und Wolfram oder die Schmelzpunkte von Quecksilber und Wolfram! Ähnlich wie bei den Ionenkristallen kommen in diesen Unterschieden die verschiedenen Eigenschaften der einzelnen Gitterbausteine (Größe, Elektronenkonfiguration) zum Ausdruck.

#### 2.2.4. Van der Waalssche Bindung

Wenn in einem an sich elektrisch neutralen Molekül die Anordnung der Ladungen ungleichmäßig ist, derart, daß der Schwerpunkt der positiven mit jenem der negativen Ladungen nicht zusammenfällt, so wird eine elektrostatische Anziehung zwischen derartigen Partikeln untereinander oder mit Ionen möglich. Eine solche Partikel hat den Charakter eines elektrischen *Dipols*, und man bezeichnet diese Anziehungskräfte entsprechend als *Dipol-Dipol-Kräfte*.

Dipole liegen beispielsweise bei den Molekülen von Wasser oder Ammoniak vor. Nun besteht aber auch die Möglichkeit, daß derartige Dipole nicht von vornherein vorhanden sind, sondern erst durch benachbarte Ladungen induziert werden („induzierte Dipole“). In diesen Fällen werden durch den Einfluß eines benachbarten Ions oder Dipols die Ladungen eines an sich neutralen Moleküls so verschoben, daß damit ein elektrisches Moment erzeugt wird (*Induktionskräfte*).

Aber auch dann, wenn sich zwei zunächst vollkommen neutrale Partikeln einander nähern, ist Dipolbildung möglich. Wir brauchen uns nur vorzustellen, daß die neutralen Atome oder Moleküle elektrische Systeme darstellen, deren Ladungen nicht starr an Ruhelagen fixiert, sondern bis zu einem gewissen Grad beweglich sind. Dann werden die positiven Ladungen des einen Systems die negativen des anderen zu sich heranziehen und umgekehrt, und damit sind sowohl Dipolbildung als auch Anziehung durch Dipolkräfte möglich. Genauer gesagt, muß man annehmen, daß sich in Atomen oder Molekülen die elektrischen Ladungen in Bewegung befinden, also elektrische Oszillatoren darstellen. Nähern sich solche elektrischen Oszillatoren einander, so treten sie infolge der Influenz ihrer elektrischen Ladungen miteinander in Wechselwirkung. So kommt es zu einer Kopplung und damit Verstimmung der ursprünglichen Eigenfrequenzen. Die Gesamtenergie wird gegenüber dem Zustand der völligen Trennung geändert, und diese Energieänderung muß gleich der Energie der Wechselwirkung sein. London erhält für diese Wechselwirkungsenergie einen Ausdruck, der der 6. Potenz des Partikelabstands umgekehrt proportional ist. Diese Art der anziehenden Kräfte nennt man *Dispersionskräfte*.

Man bezeichnet alle diese Bindungskräfte summarisch als *van der Waalssche Kräfte*. Charakteristisch für die van der Waalsschen Kräfte ist die Eigenschaft, daß sie bei allen Partikeln (neutralen und elektrisch geladenen) auftreten. Es existiert demnach kein Gitter, in dem nicht auch van der Waalssche Kräfte vorliegen, so daß auch in elektrovalenten und kovalenten Strukturen die van der Waalssche Attraktion zu berücksichtigen ist.

Als einzige Bindungsart in Kristallstrukturen tritt die van der Waalssche Bindung bei den kristallisierten Edelgasen und bei den Molekülkristallen auf. Die van der Waalssche Bindung ist im Gegensatz zu den anderen Hauptbindungsarten von sehr geringer Intensität. Daher zeigen die entsprechenden Kristalle, bei denen nur van der Waalssche Kräfte wirksam sind, geringe Härte, niedrigen Schmelzpunkt und hohe thermische Ausdehnung. Sie sind Nichtleiter der Elektrizität und verhalten sich optisch ähnlich wie Lösungen bzw. Gase der gleichen Verbindungen.

## 2.2.5. Kombinierte und Mischbindungen

Wenn wir eben feststellten, daß die van der Waalssche Bindung in allen Kristallstrukturen vorliegen muß, so ist damit gleichzeitig gesagt, daß in keinem Fall ein Bindungstyp allein in einem Gitter auftritt. In jeder Kristallstruktur liegen mehrere Bindungstypen nebeneinander vor, die dann zusammen die Bindungsbeziehungen (Bindungsscharakter) einer Struktur bestimmen. Eines der augenfälligsten Beispiele ist die Graphitstruktur, in der mindestens zwei verschiedene Bindungstypen charakteristisch in Erscheinung treten. Wir bezeichnen solche Bindungen als „kombinierte Bindungen“ und Kristallstrukturen, in denen Bindungen verschiedenen Typs bestimend sind, als *heterodesmische* Strukturen. Dagegen nennen wir Strukturen, in denen eine Bindungsart entscheidend überwiegt, *homodesmische* Strukturen. Als Beispiel für einen solchen Typ können wir die Struktur des NaCl auffassen, in der zwar auch van der Waalssche Kräfte berücksichtigt werden müssen, bei der aber die Ionenbindung an Intensität jene schwachen Kräfte weitgehend

überwiegt. Treffender ist vielleicht noch das Beispiel der Diamantstruktur, die durch die kovalente Bindung entscheidend gekennzeichnet ist.

Neben der Tatsache, daß in den Kristallstrukturen verschiedene Bindungstypen nebeneinander vorkommen können, tritt noch eine weitere Komplikation im Bindungsproblem auf. Unsere Darstellung der verschiedenen Bindungen war bisher stark schematisiert. Eine genauere Analyse der Bindungszustände in Kristallstrukturen zeigt nämlich, daß eigentlich verhältnismäßig selten ganz reine Bindungstypen vorliegen. In vielen Fällen handelt es sich bei den kristallchemischen Kräften um Misch- oder Übergangsbindungen. In diesem Sinne stellen die behandelten vier Bindungstypen Grenzfälle dar, die im Grunde selten realisiert sind. In Wirklichkeit zeigen die Kristallstrukturen Bindungscharaktere oder Bindungsbeziehungen, die in erster Näherung als Kombinationen und Übergänge der Typen aufgefaßt werden dürfen.

In erster Linie sind Übergänge zwischen ionarer (elektrovalenter, heteropolarer) und kovalenter (homöopolarer) Bindung von Bedeutung. Nach Fajans kann man sich diesen Übergang entsprechend Bild 2.3 anschaulich klarmachen. Mit zunehmender Deformierbarkeit bzw. deformierender Wirkung greifen die Elektronenwolken der Partner immer intensiver ineinander. Dabei werden die Abstände zwischen den Ionen kleiner. Schließlich wird die Deformationswirkung so entscheidend, daß die äußere Elektronenhülle mehr oder weniger für beide Partner gemeinsam wird.

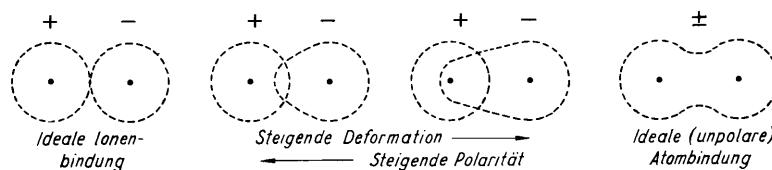


Bild 2.3. Übergänge zwischen Ionenbindung und Atombindung

In diesem Fall ist aber schließlich keine *heteropolare* (ionare), sondern eine *homöopolare* (kovalente) Bindung vorhanden. So müssen wir annehmen, daß eine kontinuierliche Reihe von Bindungscharakteren zwischen der ionaren (heteropolaren) und der kovalenten (homöopolaren) Bindung existiert. Diese Übergänge kann man am besten als *semipolare* Bindungen charakterisieren. So kristallisiert beispielsweise AgJ (im Gegensatz zum AgCl oder AgBr, die beide dem NaCl-Typ, also einer typischen Ionenstruktur, zugehören) in der Zinkblendestruktur, die bereits eine Tendenz zur kovalenten Bindung aufweist. Dieser Übergang vom reinen Ionen-gitter zum Atomgitter ist offenbar durch die hohe Polarisierbarkeit des Jodions bedingt. Ionenbindung mit Tendenz zur kovalenten Bindung (also semipolare Bindung) finden wir auch bei den Silikaten, in denen das Siliciumion tetraedrisch von vier Sauerstoffionen umgeben ist. Dabei ist es sehr wichtig, daß in den Silikatgittern die Bindungsrichtung Si—O—Si meistens gewinkelt ist. Eine derartige Anordnung widerspricht der Annahme einer reinen Ionenbindung. Die Elektronendichten in Richtung der Si—O-Bindung erwecken zunächst den Eindruck, daß es sich um kovalente Bindung handelt. Jedoch weist die geringe Höhe der Elektronendichte im Sattelpunkt zwischen den beiden Atomen auf einen Übergang zur ionaren Bindung hin.

Wegen der hohen Bedeutung der eben geschilderten Tatsachen wollen wir sie nochmals ausdrücklich festhalten: Es läßt sich keine scharfe Grenze zwischen polarer und unpolarer Bindung fixieren. Zwar kennen wir ausgesprochene Atom-

strukturen (wie Diamant), bei denen sich zwischen den verknüpften Atomen kein polarer Unterschied feststellen läßt. Auf der anderen Seite existieren Verbindungen, wie NaF, bei denen die Ionen nur sehr kleine Deformationen erfahren, so daß diese Gebilde mit großer Näherung als starre (elektrisch geladene) Kugeln aufgefaßt werden können. Aber zwischen diesen beiden Extremen liegt eine Fülle von Übergangsstrukturen. Solche Mischbindungen werden zweckmäßigerweise – wie oben angeführt – dadurch gedeutet, daß man Deformationen der Ionen in verschiedenen Graden annimmt.

Auch Übergänge zwischen ionarer und metallischer sowie zwischen kovalenter und metallischer Bindung sind möglich und spielen in der Kristallchemie der Legierungen eine wesentliche Rolle. Intermetallische Verbindungen, wie TiC, LaBi, CaSb, die in der NaCl-Struktur kristallisieren, haben eine große Ähnlichkeit mit Salzen. Der schwache Metallglanz weist ohne Zweifel auf metallartigen Charakter hin, während Sprödigkeit und Farbe für Salze typisch sind. Entsprechend liegen bei den genannten Beispielen keineswegs nur dreiwertige Ionen vor, sondern Mischbindungen (Atomrumpfe), die im Mittel einer geringeren Wertigkeit als 3 entsprechen. Eine analoge Reihe kann man auch aus Strukturen vom Flußspattyp zusammenstellen, die den Übergang vom ionaren zum metallischen Typ anschaulich erläutern: (ionar) Li<sub>2</sub>O – Li<sub>2</sub>S – Li<sub>2</sub>Se – LiMgAs – Mg<sub>2</sub>Ge – Mg<sub>2</sub>Sn – Mg<sub>2</sub>Pb (metallisch).

Aus diesen Betrachtungen wird verständlich, daß eine einfache systematische Gliederung auf der Grundlage der Bindungsbeziehungen nicht ohne weiteres möglich ist. Eine nur geometrische Systematisierung der Kristallstrukturen und ihrer Verbindungen wird aber wiederum nicht dem Anliegen der Bindungsbeziehungen und ihren physikalischen Folgerungen gerecht. Es bietet sich daher für eine systematische Kristallchemie ein Kompromiß zwischen beiden an.

### 2.3. Größe und Polarisationseigenschaften der Kristallbausteine

Eine entscheidende Bedeutung für die systematische Behandlung der Kristallstrukturen hat die Vorstellung von den Atom- und Ionenradien gewonnen. In vielen Fällen hat sich die Annahme außerordentlich bewährt, daß die Atome und Ionen in den Kristallstrukturen in erster Näherung kugelförmig sind und konstante Radien besitzen, deren Summe jeweils dem kürzesten Partikelnabstand gleichzusetzen ist. Demnach können wir in erster Näherung die Atome und Ionen in den Kristallstrukturen als starre Kugeln auffassen, die sich gegenseitig berühren, so daß also ihr Abstand als Summe der betreffenden Radien dargestellt werden kann. Es sei ausdrücklich betont, daß diese Vorstellung naturgemäß der Wirklichkeit nicht streng entsprechen kann. Trotzdem hat sie sich als sehr brauchbare Arbeitshypothese bewährt. Für die genauere Deutung des tatsächlichen Verhaltens der Atome und Ionen in den Kristallstrukturen müssen wir ihre Polarisations- bzw. Deformationseigenschaften berücksichtigen.

Da, wie bemerkt, die kürzesten Partikelnabstände gleich den Radiensummen gesetzt werden können, ist damit die Möglichkeit gegeben, aus den röntgenographisch ermittelten Gitterabständen die Atom- bzw. Ionenradien zu berechnen. *Victor Moritz Goldschmidt* war der erste, der brauchbare Ionen- und Atomradien aus den Gitterabständen ermittelte. Bei der Bestimmung der Ionenradien muß beachtet werden, daß der Radius mindestens eines Ions bekannt sein muß, da ja in Ionenkristallen stets mindestens zwei Ionensorten vorhanden sind. Als Grundlage seiner Berechnungen wählte *Goldschmidt* die Ionenradien von F<sup>-</sup> und O<sup>2-</sup>, die *Wasastjerna* auf Grund optischer Untersuchungen bestimmt hatte, und zwar sind

dies folgende Werte: Radius des  $F^-$ -Ions = 0,133 nm, Radius des  $O^{2-}$ -Ions = 0,132 nm. Mit Hilfe dieser Radien und der röntgenographisch ermittelten Ionenabstände lassen sich nun weitere Ionenradien bestimmen. Es seien dafür drei Beispiele angeführt:

$Na^+ - F^- \triangleq 0,231 \text{ nm}$	$K^+ - F^- \triangleq 0,266 \text{ nm}$	$K^+ - Cl^- \triangleq 0,314 \text{ nm}$
$F^- \triangleq 0,133 \text{ nm}$	$F^- \triangleq 0,133 \text{ nm}$	$K^+ \triangleq 0,133 \text{ nm}$
$Na^+ \triangleq 0,098 \text{ nm}$	$K^+ \triangleq 0,133 \text{ nm}$	$Cl^- \triangleq 0,181 \text{ nm}$

Auf diesem Wege erhalten wir zunächst die Werte für die vier Halogenionen  
 $F^-$  0,133 nm,  $Cl^-$  0,181 nm,  $Br^-$  0,196 nm,  $J^-$  0,220 nm;  
für die fünf Alkalimetallionen

$$\begin{array}{ll} Li^+ & 0,078 \text{ nm}, Na^+ & 0,098 \text{ nm}, K^+ & 0,133 \text{ nm}, \\ Rb^+ & 0,149 \text{ nm}, Cs^+ & 0,165 \text{ nm} \end{array}$$

und für

$$NH_4^+ \quad 0,143 \text{ nm}.$$

Die Radien der neutralen Alkalimetallatome können aus den kürzesten Atomabständen der betreffenden Metallkristalle direkt ermittelt werden. Man erhält

$$Li^0 \quad 0,156 \text{ nm}, Na^0 \quad 0,186 \text{ nm}, K^0 \quad 0,223 \text{ nm}.$$

In ganz analoger Weise können die Atom- und Ionenradien für alle Elemente des Periodensystems ermittelt werden.

Einen anderen Weg zur Bestimmung der Ionenradien hat *Pauling* [2.6] eingeschlagen. Mit Hilfe von quantenmechanischen Überlegungen versuchte er, Werte für die Ionenradien zu gewinnen, und nahm an, daß die Ladungsverteilung der Atome bzw. Ionen mit Edelgascharakter kugelsymmetrisch ist und daß jeweils mit der Besetzung einer neuen äußeren Elektronenschale der Ionenradius sprunghaft zunimmt. Außerdem wird der Ionenradius umgekehrt proportional zur effektiven Kernladung angesetzt. Dabei kann die effektive Kernladung nicht unmittelbar mit der Ordnungszahl  $Z$  identifiziert werden. Vielmehr muß der Abschirmungseffekt der Elektronenhülle ( $S$ ) berücksichtigt werden. Damit ergibt sich für die effektive Kernladung der Ausdruck  $Z - S$  und für den Ionenradius der Ansatz

$$R = \frac{C_n}{Z - S}.$$

Dabei bedeutet  $C_n$  eine Konstante, die durch die Hauptquantenzahl  $n$  der äußersten Elektronenschale bestimmt wird.

Als Beispiel betrachten wir die Verbindung  $NaF$ , in der die  $Na^+$ - und  $F^-$ -Ionen Neonkonfiguration besitzen. Nach theoretischen Bestimmungen ist für solche Ionen  $S = 4,52$ . Wegen  $Z = 11$  bzw. 9 ergibt sich die Beziehung

$$R_{Na^+} + R_{F^-} = C_n \left\{ \frac{1}{6,48} + \frac{1}{4,48} \right\} = 0,231 \text{ nm}$$

und daraus  $C_n = 6,13$  und schließlich

$$R_{Na^+} = 0,095 \text{ nm}, \quad R_{F^-} = 0,136 \text{ nm}.$$

Auf diesem Wege gelingt es *Pauling*, die Ionenradien der verschiedensten Elemente zu ermitteln. Es ist bemerkenswert, daß diese Werte recht gut mit denen von *Goldschmidt* übereinstimmen.

Tafel 2.5. Atomradien  $R_A$  und Ionenradien  $R_I$  der chemischen Elemente in nm

Symbol	Z	$R_A$	$R_I$	z	Symbol	Z	$R_A$	$R_I$	z
Ac	89		0,118	3 +	N	7	0,092	0,011	5 +
Ag	77	0,144	0,113	1 +	Na	11	0,186	0,098	1 +
Al	13	0,143	0,050	3 +	Nb	41	0,146	0,070	5 +
Am	95		0,16	3 +	Nd	60	0,182	0,108	3 +
Ar	18	0,150			Ne	10	0,110		
As	33	0,139	0,047	5 +	Ni	28	0,124	0,078	2 +
Au	79	0,144	0,137	1 +	Np	93	0,130	0,109	3 +
B	5	0,098	0,020	3 +	O	8		0,140	2 -
Ba	56	0,217	0,143	2 +	Os	76	0,135	0,67	4 +
Be	4	0,105	0,034	2 +	P	15	0,128	0,34	5 +
Bi	83	0,170	0,074	5 +	Pa	91	0,163	1,12	3 +
Br	35		0,196	1 -	Pb	82	0,174	1,21	2 +
C	6	0,077	0,015	4 +	Pd	46	0,137	0,50	2 +
Ca	20	0,197	0,106	2 +	Pm	61		1,06	3 +
Cd	48	0,149	0,103	2 +	Po	84	0,176	0,67	6 +
Ce	58	0,181	0,111	3 +	Pr	59	0,182	1,09	3 +
Cl	17		0,181	1 -	Pt	78	0,138	0,52	2 +
Co	27	0,125	0,078	2 +	Pu	94	0,164	1,07	3 +
Cr	24	0,125	0,065	3 +	Ra	88		1,40	2 +
Cs	55	0,262	0,165	1 +	Rb	37	0,243	1,49	1 +
Cu	29	0,128	0,069	2 +	Re	75	0,137	0,72	4 +
Dy	66	0,177	0,099	3 +	Rh	45	0,134	0,86	2 +
Er	68	0,175	0,096	3 +	Ru	44	0,134	0,69	3 +
Eu	63	0,204	0,112	2 +	S	16	0,127	0,29	6 +
F	9		0,133	1 -	Sb	51	0,159	0,62	5 +
Fe	26	0,126	0,076	2 +	Sc	21	0,162	0,81	3 +
Fr	87		0,176	1 +	Se	34	0,140	0,42	6 +
Ga	31	0,141	0,062	3 +	Si	14	0,118	0,039	4 +
Gd	64	0,179	0,102	3 +	Sm	62	0,166	0,104	3 +
Ge	32	0,122	0,044	4 +	Sn	50	0,140	0,074	4 +
H	1		0,154	1 -	Sr	38	0,213	0,127	2 +
He	2	0,080			Ta	73	0,146	0,073	5 +
Hf	72	0,158	0,081	4 +	Tb	65	0,177	0,100	3 +
Hg	80	0,150	0,112	2 +	Tc	43	0,136	0,056	7 +
Ho	67	0,176	0,097	3 +	Te	52	0,160	0,056	6 +
In	49	0,166	0,081	3 +	Th	90	0,180	0,114	3 +
Ir	77	0,136	0,066	4 +	Ti	22	0,147	0,090	2 +
J	53		0,220	1 -	Tl	81	0,171	0,095	3 +
K	19	0,233	0,133	1 +	Tm	69	0,174	0,095	3 +
Kr	36	0,170			U	92	0,154	0,111	3 +
La	57	0,187	0,115	3 +	V	23	0,134	0,074	3 +
Li	3	0,156	0,078	1 +	W	74	0,137	0,064	4 +
Lu	71	0,174	0,093	3 +	Xe	54	0,19		
Mg	12	0,162	0,078	2 +	Y	39	0,180	0,093	3 +
Mn	25	0,129	0,091	2 +	Yb	70	0,192	0,094	3 +
Mo	42	0,136	0,068	4 +	Zn	30	0,133	0,083	2 +
					Zr	40	0,160	0,080	4 +

Z Ordnungszahl; z Ladung des Ions

Die Atom- und Ionenradien sind in Tafel 2.5 zusammengestellt. Es ist nun sehr wichtig, daß diese Radien ganz bestimmte Beziehungen zu Ordnungszahl (Kernladung) und Ionenladung aufweisen (Bild 2.4), und zwar ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Radianen derjenigen Elemente, die der gleichen Vertikalreihe des Periodensystems angehören und sich im gleichen Ladungszustand befinden, steigen mit wachsender Ordnungszahl an. Einige Beispiele (in Klammern Ordnungszahl) sollen dies veranschaulichen:

$\text{Li}^0(3)$  0,156 nm,  $\text{Na}^0(11)$  0,186 nm,  $\text{K}^0(19)$  0,223 nm,  $\text{Rb}^0(37)$  0,236 nm,  $\text{Cs}^0(55)$  0,255 nm,

$\text{Li}^{+1}(3)$  0,070 nm,  $\text{Na}^{+1}(11)$  0,100 nm,  $\text{K}^{+1}(19)$  0,133 nm,  $\text{Rb}^{+1}(37)$  0,152 nm,  $\text{Cs}^{+1}(55)$  0,170 nm.

2. Die Atom- bzw. Ionenradien steigen beim gleichen Element mit zunehmender negativer Ladung an und umgekehrt.

3. Die Atom- und Ionenradien sinken mit zunehmender positiver Ladung.

*Beispiele:*

$\text{Fe}^0$  0,126 nm,  $\text{Si}^{4-}$  0,198 nm,  $\text{S}^{2-}$  0,182 nm,  $\text{Pb}^{4-}$  0,215 nm,

$\text{Fe}^{2+}$  0,080 nm,  $\text{Si}^0$  0,118 nm,  $\text{S}^0$  0,104 nm,  $\text{Pb}^0$  0,174 nm,

$\text{Fe}^{3+}$  0,067 nm,  $\text{Si}^{4+}$  0,040 nm,  $\text{S}^{6+}$  0,034 nm,  $\text{Pb}^{2+}$  0,118 nm,

$\text{Pb}^{4+}$  0,070 nm.

Auch die verschiedenen Perioden im System der Elemente kommen in der Kurve der Atom- und Ionenradien (Bild 2.4) recht deutlich zum Ausdruck: Die beiden kleinen Perioden des Heliums bzw. Neons haben im Fluor bzw. im Chlor ihr Minimum. Die mittleren Perioden des Argons und Kryptons haben je zwei Minima.

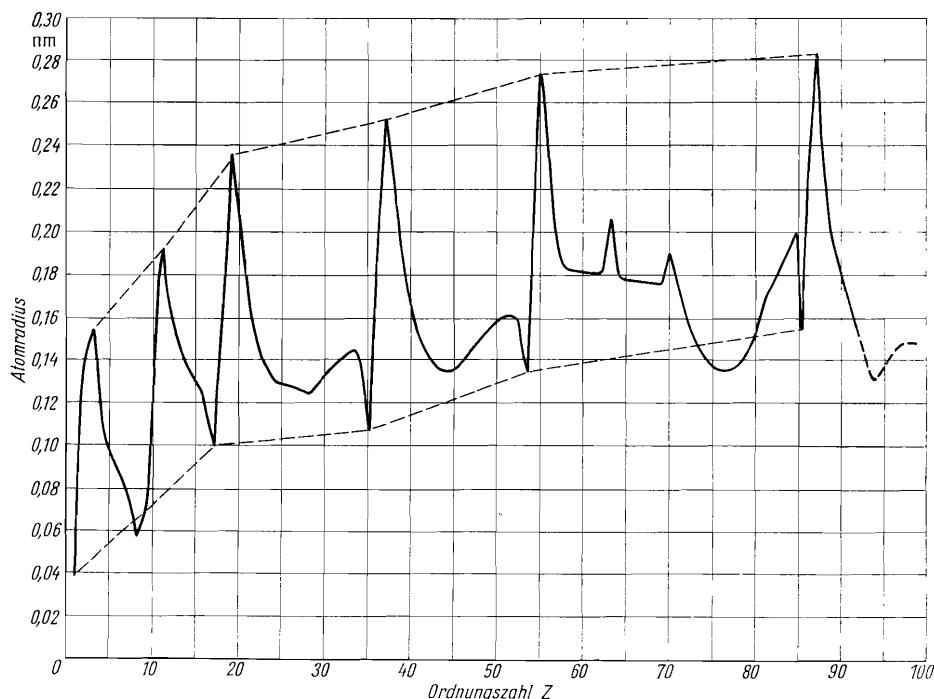


Bild 2.4. Atomradien in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

Innerhalb der Argonreihe bildet das erste Minimum die Eisentriade (Fe, Co, Ni), der in der Kryptonreihe die Ruthenium-Palladium-Triade entspricht. Die zweiten Teilminima werden vom Brom und Jod gebildet.

Auf eine bemerkenswerte Erscheinung sei noch hingewiesen: Betrachten wir die Reihe der „Lanthaniden“ oder „Seltenen Erden“, die mit Lanthan (57) beginnt und mit Lutetium (71) endet. Im großen gesehen, zeigt diese Reihe der entsprechenden dreifach positiven Ionen ein Abfallen der Ionenradien mit steigender Ordnungszahl. Für  $\text{La}^{3+}$  wurden 0,115 nm, für  $\text{Lu}^{3+}$  0,092 nm bestimmt. Diese Erscheinung, daß die Ionenradien der Lanthaniden mit zunehmender Ordnungszahl abnehmen, wird als „Lanthanidenkontraktion“ bezeichnet. Dem  $\text{La}^{3+}$  entspricht in der vorangehenden Periode des Systems der Elemente das  $\text{Y}^{3+}$  (39) mit einem Ionenradius von 0,095 nm. Es existiert demnach ein Vertreter unter den Lanthaniden, der annähernd den gleichen Radius aufweisen muß wie das  $\text{Y}^{3+}$ . Die Vergrößerung der Radien von  $\text{Y}^{3+}$  bis  $\text{La}^{3+}$  wird sonach durch die Lanthanidenkontraktion wieder in der Weise rückgängig gemacht, daß der Radius des  $\text{Y}^{3+}$  nochmals erreicht wird. Nun äußert sich diese Lanthanidenkontraktion nicht nur innerhalb der Reihe der Seltenen Erden selbst, sondern sie wirkt noch darüber hinaus. Betrachten wir etwa die Elemente Cu (29), Ag (47) und Au (79), so ist zunächst ein Anstieg der Radien von Cu nach Ag, nicht aber mehr von Ag nach Au festzustellen. Beide Elemente weisen vielmehr den gleichen Atomradius von 0,144 nm auf. Die an sich zu erwartende Volumenzunahme von Ag nach Au wird also gerade durch die Lanthanidenkontraktion kompensiert. Die Abnahme der Atomradien bei der Lanthanidenkontraktion muß man sich als tatsächliche Volumenverminderung vorstellen. Sie wird dadurch bedingt, daß die mit dem Fortschreiten der Ordnungszahl hinzukommenden Elektronen in eine innere Schale der Elektronenhülle eintreten.

Mit den Lanthaniden vergleichbar verhalten sich die Actiniden (Ac, Th, Pa, U . . .), die eine „Actinidenkontraktion“ zeigen.

Nun stellen aber auch, abgesehen von der Abhängigkeit von Atomnummer und Ionisierungsgrad, die Atom- bzw. Ionenradien noch keine absoluten Konstanten dar. Greifen wir beispielsweise die Ionenabstände für  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$  und  $\text{CsJ}$  heraus, so fällt auf, daß diese Abstände durchweg etwas höher liegen, als man auf Grund der Radiensummen erwarten sollte. So erhalten wir aus  $\text{Cs}^+$  0,165 nm und  $\text{Cl}^-$  0,181 nm eine Radiensumme von 0,346 nm. Röntgenographisch ergibt sich dagegen ein Wert von 0,357 nm. Dies liegt daran, daß  $\text{CsCl}$  nicht in der Steinsalzstruktur kristallisiert, sondern in einem anderen Strukturtyp. Ganz generell sind die Ionenabstände in Kristallen vom  $\text{CsCl}$ -Typ etwas größer (2 bis 3%) als in entsprechenden Kristallen vom  $\text{NaCl}$ -Typ. Das zeigt sich sehr instruktiv beim  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , das in beiden Typen kristallisieren kann. Dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  können folgende Abstände zugeordnet werden: Oberhalb 184 °C kristallisiert  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im  $\text{NaCl}$ -Typ mit [6]-Koordination und einem Abstand  $\text{NH}_4\text{-Cl}$  von 0,327 nm. Unterhalb 184 °C kristallisiert  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im  $\text{CsCl}$ -Typ mit [8]-Koordination und einem Abstand  $\text{NH}_4\text{-Cl}$  von 0,335 nm.

Das angeführte Beispiel ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) zeigt insbesondere, daß die Atom- bzw. Ionenradien von der Koordinationszahl abhängen, und zwar ergibt sich allgemein, daß mit Zunahme der Koordinationszahl die Atom- bzw. Ionenabstände in den Kristallstrukturen größer werden.

Strenggenommen gelten die Radien nur für ein und denselben Strukturtyp (z. B.  $\text{NaCl}$ -Struktur). Die Unterschiede werden beträchtlich, wenn man Partikelabstände in Kristallstrukturen mit verschiedenen Bindungscharakteren miteinander vergleicht (z. B.  $\text{NaCl}$ -Struktur und  $\text{ZnS}$ -Struktur).

So einfach sich die Ableitung von Ionenradien auch gestaltet, so stößt man auf

erhebliche Schwierigkeiten, wenn man Radien neutraler Atome zu ermitteln versucht. Selbstverständlich kann man Atomradien gewinnen, wenn man diese aus den kürzesten Atomabständen in den Elementstrukturen berechnet. Bei Atomen mit ausgesprochen kovalenter Bindung oder vorwiegend kovalenten Bindungszuständen, wie bei der Diamantstruktur, erweist sich die Vorstellung der sich berührenden Atomkugeln als nicht mehr recht sinnvoll. Die Existenz von Übergangsbindungen läßt vermuten, daß sich die Wirkungsbereiche benachbarter Atome überlappen, so daß der Atomabstand nicht mehr mit der Summe der Radien von Atomkugeln übereinstimmt. Die Änderung der Ionen- bzw. Atomradien müssen wir auf die wechselseitige Beeinflussung benachbarter Gitterpartikeln zurückführen. Mit dieser Berücksichtigung kommen wir zu einer zweiten Näherung hinsichtlich der Raumbeanspruchung von Gitterbausteinen.

Worauf ist eine solche Beeinflussung zurückzuführen? Wie wird sie wirksam? Es wurde bereits darauf hingewiesen (Bild 2.3), daß rein anschaulich eine Deformation der Elektronenhüllen benachbarter Ionen durch elektrostatische Anziehung zu erwarten ist. Die Ionen werden also deformiert oder, richtiger, polarisiert. Als Folge der Deformations- bzw. Polarisationserscheinungen sind insbesondere auch die Mischbindungen zwischen ionarer und kovalenter Bindung zu deuten.

Die Polarisationsphänomene werden um so intensiver sein, je leichter die am Kristallgebäude beteiligten Ionen unter dem Einfluß elektrischer Felder deformierbar sind und je stärker andererseits diese Felder in den Kristallstrukturen sind. Wir müssen demnach ein mehr passives und ein mehr aktives Verhalten der Ionen unterscheiden. Im letzteren Fall sprechen wir zweckmäßig von polarisierender Wirkung, im ersten von der Polarisierbarkeit. Folgende Gesetzmäßigkeiten ergeben sich als nahezu selbstverständlich (*Fajans*):

1. Die Polarisierbarkeit eines Anions ist im allgemeinen um so größer, je größer seine Elektronenhülle ist.
2. Die polarisierende Wirkung eines Kations ist um so intensiver, je kleiner sein Radius und je stärker seine positive Ladung ist.

Ferner sind die Polarisationseffekte von der Struktur der Elektronenhülle abhängig. Hierüber läßt sich insbesondere folgendes aussagen:

3. Kationen mit Edelgascharakter zeigen im allgemeinen eine geringere polarisierende Wirkung als Ionen ohne Edelgassähnlichkeit.

Zur Veranschaulichung der erwähnten Gesetzmäßigkeiten seien einige Beispiele zusammengestellt (Tafel 2.6). Dabei kommt der Einfluß der Polarisierung in der Koordination (bzw. im Strukturtyp) zum Ausdruck. Es werden Verbindungen vom Steinsalztyp (Koordination [6]) mit jenen des Zinkblende- bzw. Wurtzittyps (Koordination [4]) verglichen. In Strukturen vom NaCl-Typ ist die Bedeutung der

*Tafel 2.6. Abhängigkeit der Koordination von der Kationengröße, vom Ionenbau und von der Deformierbarkeit des Anions*

	Koordination [6]	[4]
Kationengröße	MgO, BaO AgCl	BeO CuCl
Ionenbau	MgO	ZnO
Deformierbarkeit des Anions	MgSe AgF, AgBr, CdO	ZnSe AgJ, CdS, CdTe

Polarisation nur gering, im Gegensatz zum ZnS-Typ, bei dem die Deformationswirkungen entscheidend ins Gewicht fallen. Wir betrachten hierzu die Zusammenstellung in Tafel 2.6.

Die Intensivierung der Deformation beim Übergang von der [6]- zur [4]-Koordination ist auf drei Möglichkeiten zurückzuführen:

1. auf die Verminderung der Kationengröße;
2. auf den Ersatz des  $Mg^{2+}$ -Ions mit Edelgascharakter durch  $Zn^{2+}$  mit 18 Außenelektronen;
3. auf die Erhöhung der Deformierbarkeit des Anions.

Am Beispiel der Silberhalogenide sei die Bedeutung der Anionengröße bei der Polarisation noch einmal in quantitativer Hinsicht verdeutlicht. Wegen seiner Edelgasunähnlichkeit weist das  $Ag^+$ -Ion (Radius  $R_{Ag} = 0,113\text{ nm}$ ) eine hohe polarisierende Wirkung auf (Tafel 2.7). Man erkennt deutlich, wie die Verkürzung

*Tafel 2.7. Vergleich von beobachtetem Ionenabstand und berechnetem Ionenabstand*

Verbindung $AgX$	$R_X$ in nm	Beob. Abstand Ag-X in nm	$R_{Ag} + R_X$ in nm	Differenz in nm
AgF	0,133	0,246	0,246	$\pm 0,00$
AgCl	0,181	0,277	0,294	-0,017
AgBr	0,196	0,288	0,309	-0,021
AgJ	0,220	0,280	0,333	-0,053

des Partikelabstands mit steigender Polarisierbarkeit (d. h. zunehmendem Radius) des Anions immer stärker in Erscheinung tritt. Die Anionen werden um so leichter polarisierbar, je größer sie sind, in unserem Beispiel also in der Richtung  $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ .

Die Ionendeforrmation kommt aber nicht nur in Änderungen der Gitterabstände zum Ausdruck. Eine Reihe weiterer physikalischer Eigenschaften der Kristalle wird durch sie entscheidend beeinflußt. So ist beispielsweise bei der Berechnung der Gitterenergie die Deformationsenergie zu berücksichtigen, und zwar wird durch sie der absolute Betrag der Gitterenergie vergrößert. Bei der Anlagerung von stark deformierbaren Ionen wird der dabei erzielte Energiegewinn um die „Deformationsenergie“ erhöht, die sich aus der Verminderung der potentiellen Energie bei der Annäherung der deformierten Elektronenhülle des Anions an das Kation ergibt. Umgekehrt muß bei der Abtrennung von Ionen aus dem Gitterverband ein um die Deformationsenergie vergrößerter Energiebetrag aufgewandt werden. Das bedeutet aber, daß der absolute Betrag der Gitterenergie größer wird. Tafel 2.8

*Tafel 2.8. Abhängigkeit der Gitterenergie in kJ/mol von der Polarisation*

AX	NaX	AgX	Differenz	AX	NaX	AgX	Differenz
AF	908,6	954,6	46,0	ABr	741,1	887,6	146,5
ACl	774,6	900,2	125,6	AJ	699,2	883,5	184,3

liefert für den angedeuteten Zusammenhang ein recht anschauliches Beispiel. Es sind die nach dem Born-Haberschen Kreisprozeß ermittelten Gitterenergien für die Natrium- und Silberhalogenide einander gegenübergestellt. Die Ionenradien für  $Na^+$  bzw.  $Ag^+$  sind nach Goldschmidt 0,098 nm bzw. 0,113 nm. Daher müßten bei gleichem Gittertyp die Gitterenergien für die Silberhalogenide kleiner sein als

für die entsprechenden Natriumhalogenide. Sie werden aber durch die Deformationsenergie vergrößert. Der Vergleich in Tafel 2.8 verdeutlicht die zunehmende Polarisierbarkeit der Anionen mit steigendem Anionenradius. Aus diesem Grund kristallisiert AgJ auch nicht mehr im NaCl-Typ, sondern mit [4]-Koordination.

Daß auch Polarisation und Lichtbrechung zusammenhängen, ist eine tiefgreifende physikalische Tatsache. Und zwar besteht nach *Lorentz-Lorenz* zwischen Polarisierbarkeit  $\alpha$  und Brechungsindex  $n$  folgender Zusammenhang:

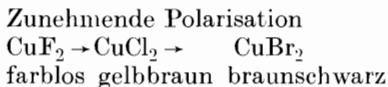
$$\alpha = \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot N} \left\{ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V \right\}.$$

Darin ist  $V$  das Molvolumen,  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ ; der Ausdruck in der geschweiften Klammer wird als Molrefraktion bezeichnet. Nach dieser Formel kann die Molrefraktion als Maß für die Polarisation der Ionen gewählt werden. Die Größe  $\alpha$  wird durch folgende Beziehung gegeben: In einem homogenen elektrischen Feld  $E$  wird durch eine geringe Verschiebung der Ladungen ein Dipol vom Betrag  $\mu = \alpha \cdot E$  erzeugt. Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  hat die Dimension eines Volumens und ist zu unterscheiden von der kristallchemischen Polarisation.

Bei gleicher Elektronenhülle nimmt die Refraktion mit zunehmender positiver Ladung des Kerns ab (z. B. O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Ne, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>). Diese Erscheinung erklärt sich zwangsläufig durch die zunehmende Anziehung der Hülle durch den Kern. Dadurch ist offenbar eine „Verfestigung“ der Elektronenhülle bedingt. Innerhalb der gleichen Spalte des Periodensystems (z. B. F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>) nehmen die Refraktionen zu, ganz entsprechend der Deformierbarkeit. In diesem Gang kommt die Vergrößerung der Elektronenhülle zum Ausdruck.

Die Refraktion gibt uns ein sehr geeignetes Hilfsmittel an die Hand, die Polarisationswirkungen in Kristallstrukturen quantitativ abzuschätzen. Ist die Ionendeformation bei der Bildung der Kristallstruktur gering, so dürfte die Refraktion des Kristalls von der Summe der Ionenrefraktionen nur unwesentlich abweichen. Werden dagegen die Ionen in der Kristallstruktur stark deformiert, so ergibt sich die Refraktion des Kristalls nicht mehr additiv aus den Refraktionen seiner Bestandteile.

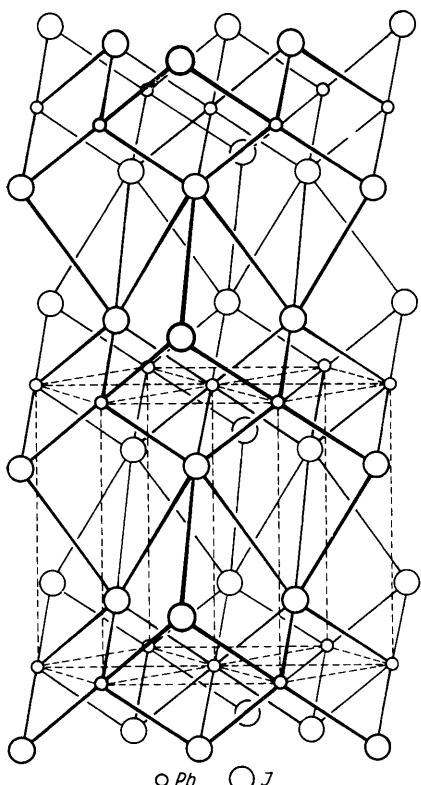
Daß Ionendefinition und Lichtabsorption (Farbe) zusammenhängen, folgt schon anschaulich aus der Vorstellung, daß die Elektronenhüllen durch die Polarisation eine Verfestigung erfahren. Dadurch wird die von dem elektrischen Feld der Lichtschwingungen erzeugte erzwungene Schwingung der Elektronenhülle modifiziert. So nimmt im allgemeinen mit zunehmender Polarisation die Intensität der Färbung zu, wie folgendes Beispiel erläutert:



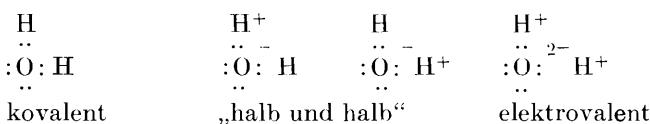
Wir haben bereits festgestellt, daß als Folge starker Polarisationswirkungen die Koordinationszahlen erniedrigt werden und damit neue Strukturtypen auftreten können. Beispiel: Übergang Steinsalztyp (AgCl) in Zinkblendetyp (AgJ). In Fällen, in denen die Deformationseffekte noch stärker in Erscheinung treten, bilden sich schließlich sog. Schichtenstrukturen, in denen der Bindungscharakter nicht mehr einheitlich ist. Beispielsweise bilden in der Schichtenstruktur PbJ<sub>2</sub> (vgl. Bild 2.5) die stark polarisierenden Bleiionen ein ebenes Netz, zu dessen beiden Seiten (oben und unten) die leicht deformierbaren Anionen (J) angeordnet sind. Bei dieser Struktur ist die Anordnung der nächsten Kationen hinsichtlich eines Anions recht bemerkenswert: Die drei benachbarten Kationen liegen alle auf der gleichen Seite

eines Jodions! Auf solche Weise entstehen Schichtpakete, die jeweils aus drei Netzebenen in der Folge  $J^- - Pb^{2+} - J^-$  zusammengesetzt sind. Stöchiometrisch ist jedes Schichtpaket nach außen „abgesättigt“. Die Bindung zwischen den Schichten kann dann nur noch durch Restkräfte erfolgen. Kristalle, die eine solche Schichtenstruktur aufbauen, zeigen stets eine ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel den Strukturschichten.

Fallen die Polarisationseffekte noch stärker ins Gewicht, so bilden sich schließlich Molekülstrukturen, wie etwa  $CO_2$ .

Bild 2.5.  $PbJ_2$ -Struktur

Naturgemäß liefert die Vorstellung von der Deformation oder Polarisation der Ionen zunächst nur eine anschauliche Beschreibung der wesentlich komplizierteren Zustände der atomaren Bausteine einer Kristallstruktur. Polarisationseffekte und Mischbindungen können wir letzten Endes auf eine Wurzel zurückführen: die *Mesomerie* oder (nach *Pauling*) *Resonanz*. Wir verstehen darunter die Wechselwirkung verschiedener Atomzustände, wobei sich ein mittlerer Zustand geringsten Energieinhalts einstellt. Die Erscheinung sei am einfachen Beispiel des  $H_2O$ -Moleküls erläutert: Wir können uns beim  $H_2O$ -Molekül insgesamt vier Bindungszustände denken. Bei dem einen haben wir reine Atombindung, wobei zwei Elektronenpaare die beiden H-Kerne mit dem Sauerstoffatom verknüpfen. Der zweite Zustand ist eine Ionenbindung. Beim dritten und vierten Zustand ist ein Wasserstoffatom kovalent, das andere elektrovalent mit dem Sauerstoff verknüpft („halb und halb“). Wir erhalten folgende vier Schemata:



Nun ist im H<sub>2</sub>O-Molekül keiner dieser vier Zustände eigentlich realisiert, sondern es stellt sich durch Resonanz (oder Mesomerie) ein mittlerer Zustand ein, bei dem nach *Pauling* etwa 40% für die kovalente Bindung, 25% für die beiden „Halb- und Halb“-Zustände und 10% für die elektrovalente Bindung anzusetzen sind.

Zum Abschätzen des elektrovalenten Anteils einer ionarkovalenten Resonanzbindung hat *Pauling* ein einfaches Verfahren unter Verwendung der sog. *Elektronegativität* angegeben. Die Elektronegativität eines Atoms kann danach qualitativ als sein Vermögen aufgefaßt werden, Elektronen an sich heranzuziehen. Die zusätzliche Resonanzenergie für den ionaren Anteil  $E_r$  eines Kristalls der chemischen Zusammensetzung AB wird durch folgende Beziehung dargestellt:

$$E_r = E_{A-B} - \frac{1}{2} \{E_{A-A} + E_{B-B}\}.$$

Hierbei ist  $E_{A-B}$  die gesamte Bindungsenergie A–B,  $E_{A-A}$  und  $E_{B-B}$  sind die entsprechenden Bindungsenergien für A–A und B–B. Für die Differenz der Elektronegativität  $x$  von A und B ist  $x_A - x_B$  proportional  $E_r^{1/2}$ . Die Resonanzenergie  $E_r$  ergibt sich sonach als Differenz zwischen der Bindungsenergie der beiden Atome A und B und der Bindungsenergie, die bei rein kovalenter Bindung zu erwarten wäre und die als arithmetisches Mittel zwischen den Bindungsenergien  $E_{A-A}$  und  $E_{B-B}$  angesetzt wird. Nach *Pauling* sind die Differenzen der Elektronegativitäten näherungsweise gleich der Quadratwurzel von  $E_r$  (gemessen in eV). Die Bindungsenergien andererseits können aus thermochemischen Daten berechnet werden (*Pauling*). Schließlich folgt für den Anteil der ionogenen Bindung  $Q_i$

$$Q_i = 1 - \exp \{-0,25 \cdot (x_A - x_B)^2\}.$$

Die Anteile der ionogenen Bindung  $Q_i$  in % hängen in folgender Weise von  $|x_A - x_B|$  ab:

$x_A - x_B$	$Q_i$	$x_A - x_B$	$Q_i$
0,2	1	1,4	39
0,4	4	1,6	47
0,6	8	1,8	55
0,8	15	2,0	63
1,0	22	2,2	70
1,2	30	2,4	76

So liefert z. B. die Bindung Al–O einen ionaren Anteil von 63%, die Si–O-Bindung von 50% und die C–O-Bindung von 22% (vgl. Tafel 2.9).

Die Betrachtungen zur *Ionizität*, den Anteil des Ionencharakters, der chemischen Bindung in Kristallen, wurden durch *Phillips* [2.7] unter Einbeziehung der dielektrischen Eigenschaften der Kristalle (dielektrische Theorie) weitergeführt und insbesondere auf Halbleiter vom Typ A<sup>N</sup>B<sub>8-N</sub> angewendet (N drückt dabei die klassische Valenz bzw. die Gruppennummer im Periodensystem der Elemente aus). Die gleichzeitige Behandlung der Ionizität und der kovalenten Bindungsenergie führt zu praktikableren Begründungen der Kristall- und Bandstruktur und damit auch der physikalischen Eigenschaften.

Ein recht instruktives Beispiel für Mesomerie finden wir bei der Bindung in der Graphitstruktur. In dieser Struktur hat jedes Kohlenstoffatom drei Nachbarn im gleichen Abstand (0,142 nm), die in derselben Ebene liegen (vgl. Bild 2.14). Die Bindung kann als Resonanzbindung von jeweils zwei einfachen und einer doppelten Kohlenstoffbindung aufgefaßt werden. Bei einer einfachen C–C-Bindung, wie sie beispielsweise in der Diamantstruktur vorliegt, ist der Atomabstand 0,154 nm.

Tafel 2.9. Elektronegativitäten  $\chi$  einiger Elemente

H 2,1							
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Se 1,3	Ti 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,3	Zr 1,6	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	J 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9						

Bei der Doppelbindung C=C beträgt er 0,133 nm. Bei der Doppelbindung vermitteln jeweils zwei Elektronenpaare die Bindung. Sie wird verständlicherweise durch einen Doppelstrich (z. B. O=O) dargestellt. Entsprechendes gilt für die Dreifachbindung (z. B. H-C≡N). Der Atomabstand in der Graphitstruktur entspricht einem Doppelbindungscharakter von etwa 30%. Ist jede dritte Bindung eine Doppelbindung, müßte dieser Wert genau  $\frac{1}{3}$  sein. Man muß folgern, daß im Mittel nicht jede dritte Bindung eine Doppelbindung, sondern – zu einem geringen Teil – eine einfache Bindung darstellt. Das dabei überschüssig gewordene Elektron wirkt als „Leitungselektron“ (nur anteilig) und bedingt eine gute Leitfähigkeit des Graphits in den Schichten parallel (0001).

Eine Resonanz zwischen kovalenter, elektrovalenter und metallischer Bindung ist in ähnlicher Weise auch beim Bleiglanz PbS anzunehmen (Krebs [2.8]).

So bedeutungsvoll auch der praktische Nutzen der Atom- und Ionenradien insbesondere für die geometrische Beschreibung und Interpretation der Kristallstrukturen sein mag, so dürfen wir doch nicht ohne strenge Kritik an diesen auf der Anschauung fundierten Begriff des Partikel „radius“ herangehen. Niggli hat bereits im Jahre 1924 mit aller Deutlichkeit darauf hingewiesen, daß sich aus den experimentell bestimmmbaren Daten immer nur unter gewissen Voraussetzungen hypothetischer Natur Größen berechnen lassen, die etwas über die Raumbeanspruchung der Kristallbausteine aussagen. Niggli spricht daher bewußt nur von Wirkungssphären bzw. deren Radien. Wir müssen uns darüber im klaren sein, daß die Aufteilung der Ionenabstände in die entsprechenden Radien stets mit einer gewissen Willkür behaftet ist.

Witte et al. [2.9] haben den Versuch unternommen, auf Grund von Elektronendichteverteilungen bei NaCl und LiF entsprechende Ionenradien abzuleiten. Diese Elektronendichteverteilungen zeigen an den Stellen der Partikelnschwerpunkte Maxima und sinken auf den Verbindungslinien zwischen Kation und Anion gegen den Wert Null ab. Die Abstände zwischen den Orten kleinster Elektronendichte und den Partikelnschwerpunkten können mit den üblichen Ionenradien verglichen werden. Dabei ergeben sich für Li<sup>+</sup> 0,093 nm (0,078 nm nach Goldschmidt; 0,060 nm nach Pauling), für Na<sup>+</sup> 0,117 nm (0,098 nm nach Goldschmidt; 0,136 nm nach Pauling) und für Cl<sup>-</sup> 0,164 nm (0,181 nm nach Goldschmidt; 0,181 nm nach Pauling). Der Vergleich zeigt also, daß für die betrachteten Kristallarten NaCl

und LiF die Ionenradien sowohl nach *Goldschmidt* als auch nach *Pauling* im Fall der Halogenionen zu groß, im Fall der Alkalionen zu klein sind.

Vom quantenmechanischen Standpunkt aus sind solche Ergebnisse nicht überraschend. Das Vorhandensein von Resonanzbindungen zwischen benachbarten Gitterbausteinen demonstriert eindringlich, daß von einem „kugelförmigen“ Aufbau der beiden Partner keine Rede sein kann. Die Elektronenhüllen der Bindungspartner werden sich weitgehend überlappen, und ihre Wechselwirkung wird in Abhängigkeit von Gitterbau, Koordination und Ladungen entscheidend das Bild von „Form“ und „Größe“ der Bausteine prägen.

## 2.4. Grundregeln zur Variation der Kristallstruktur

Bereits im letzten Abschnitt wurde auf die Bedeutung der Deformation für die Entstehung bestimmter Koordinationen bzw. Strukturtypen hingewiesen. Jetzt wollen wir an die Frage von einem allgemeineren Gesichtspunkt aus herangehen: Welche Rolle spielen Größe und Polarisationseigenschaften der Kristallpartikeln allgemein für den Gitterbau? Die bisher mitgeteilten und diskutierten Ergebnisse berechtigen zu der Vermutung, daß Größe und Deformationseigenschaften der Kristallpartikeln bei der Bildung bestimmter Strukturtypen von größtem Einfluß sein müssen.

Tatsächlich kommt eine derartige Beziehung in zwei Tatsachen zum Ausdruck, die wir anhand von Beispielen erläutern wollen:

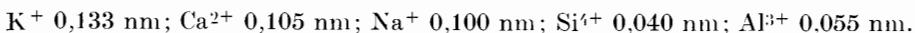
1. Ersetzt man einen Baustein einer Kristallstruktur durch einen anderen mit etwa gleicher Größe und gleichen Polarisationseigenschaften, so bleibt der Strukturtyp erhalten.
2. Ersetzt man einen Baustein durch einen anderen mit wesentlich abweichender Größe und abweichenden Polarisationseigenschaften, so wird der Gitterbau geändert.

### 2.4.1. Isomorphie

Die Erscheinung unter 1. wird als *Isomorphie* bezeichnet, jene unter 2. als *Morphotropie*. Als Beispiel betrachten wir die Gruppe der Feldspäte. Es werden im wesentlichen folgende Glieder der Reihe unterschieden:

	Orthoklas	$KAlSi_3O_8$
Plagioklase	Albit	$NaAlSi_3O_8$
	Anorthit	$CaAl_2Si_2O_8$

Dabei sind Albit und Anorthit miteinander enger verwandt und bilden auch bei gewöhnlichen Temperaturen Mischkristalle, während Orthoklas nur bei höheren Temperaturen Mischkristalle bildet. Vergleichen wir die entsprechenden Ionenradien:



Wir können feststellen, daß die Radien der  $Ca^{2+}$ - und  $Na^+$ -Ionen einander entsprechen, während jener des  $K^+$ -Ions stärker von beiden abweicht. Auch die Radien des  $Si^{4+}$ - und  $Al^{3+}$ -Ions sind vergleichbar. Damit werden die Isomorphie zwischen Albit und Anorthit und die geringere Mischbarkeit der beiden Minerale zum Orthoklas verständlich.

Bei unserem Beispiel ist wesentlich, daß sich die Ionen ohne Rücksicht auf

ihre Wertigkeit (Ladung) auch gegenseitig vertreten können, wenn nur ihre Radien innerhalb gewisser Toleranzgrenzen liegen. Selbstverständlich muß bei dem wechselseitigen Ersatz einzelner Ionen die Bedingung der Neutralität gewahrt bleiben. Diese Bedingung wird im allgemeinen durch einen gekoppelten Austausch erreicht. In unserem Beispiel tritt zu dem Austausch des einwertigen Natriums durch das zweiwertige Calcium gleichzeitig ein Austausch des vierwertigen Siliciums durch das dreiwertige Aluminium.

Der gegenseitige Austausch einzelner Ionen auf äquivalenten Gitterpositionen in einer Struktur wird als *Diadochie* bezeichnet. Im erwähnten Beispiel bilden Albit und Anorthit eine lückenlose Mischkristallreihe (Plagioklase), während bei gewöhnlicher Temperatur Orthoklas und Albit nur in sehr geringem Umfang mischbar sind. Erwähnenswert ist schließlich die Tatsache, daß KCl und NaCl bei Raumtemperatur nur gering mischbar sind. Auch hier macht sich der große Unterschied in den Ionenradien geltend.

Auf dem Gebiet der metallischen Gitter bilden Gold und Silber eine lückenlose Mischkristallreihe. Die Radien der beiden Atome sind einander praktisch gleich und betragen 0,144 nm.

Mischkristalle, bei denen die Atome eines Elements die Atome eines anderen Elements ersetzen, bezeichnet man als *Substitutionsmischkristalle*. Hierbei sind verschiedene Verteilungen denkbar. Die völlig statistische Verteilung von zwei Atomsorten A und B ist im Bild 2.6 b zweidimensional wiedergegeben (z. B. A = weiße,

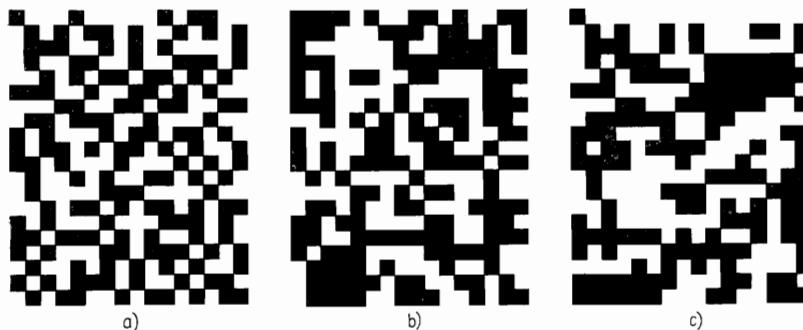


Bild 2.6. Anordnung von weißen und schwarzen Quadraten gleicher Anzahl

- a) Verteilung ist gleichmäßiger als statistisch:
- b) Verteilung ist statistisch:
- c) Verteilung ist weniger gleichmäßig als statistisch

B = schwarze Quadrate). Bild 2.6 a zeigt einen Übergangszustand zur ideal geordneten Verteilung (Überstruktur). Wenn schließlich die Verteilung der beiden Atomarten weniger gleichmäßig ist als bei der statistischen Verteilung, dann entsteht ein Bild, wie es im Bild 2.6 c dargestellt ist. Man erkennt hierauf bereits größere Bereiche von A-Atomen oder von B-Atomen. Dieser Zustand läßt schon eine Tendenz zur Entmischung in zwei Phasen des ursprünglich homogenen Mischkristalls erkennen.

Bei den *Einlagerungsmischkristallen* sind Atome mit ausreichend kleinen Radien in die Lücken der Grundstruktur zusätzlich eingebaut. Ein wichtiges Beispiel dafür ist die Einlagerung von Kohlenstoff im  $\gamma$ -Fe.

Ein lehrreiches Beispiel für eine isomorphe Doppelreihe liefert uns die Gruppe der rhomboedrischen und rhombischen Karbonate. Tafel 2.10 zeigt sehr instruktiv,

Tafel 2.10. Auftreten der Aragonit- und Calcitstruktur in Abhängigkeit vom Kationenradius

Calcittyp Formel	Kationenradius in nm	Aragonittyp Formel	Kationenradius in nm
MgCO <sub>3</sub>	0,078	CaCO <sub>3</sub>	0,106
FeCO <sub>3</sub>	0,082	SrCO <sub>3</sub>	0,127
ZnCO <sub>3</sub>	0,083	BaCO <sub>3</sub>	0,143
MnCO <sub>3</sub>	0,091		
CaCO <sub>3</sub>	0,106		

daß bei kleinen Kationenradien die Calcitstruktur, bei größeren die Aragonitstruktur auftritt. Die Grenze liegt nahe dem Radius des Ca<sup>2+</sup>-Ions mit 0,106 nm, so daß beim CaCO<sub>3</sub> beide Strukturtypen realisiert werden. Diese Erscheinung, daß ein und dieselbe chemische Substanz in mehreren Kristallarten (Modifikationen) vorkommt, wird als *Polymorphie* bezeichnet. Bei gleicher chemischer Zusammensetzung genügt hier schon eine Änderung der thermodynamischen Bedingungen (Temperatur, Druck), um eine Änderung des Strukturtyps zu verursachen.

Im folgenden seien die wichtigsten kristallchemischen Begriffe kurz zusammengefaßt, wobei im wesentlichen den Vorschlägen von *H. Strunz* gefolgt wird:

### Isotypie

Kristallarten, die den gleichen Strukturtyp bilden, werden also isotyp bezeichnet. Für eine solche Beziehung kommen Kristallarten mit gleichem Mengenverhältnis der Bausteine in Frage, deren Radienquotienten nicht allzu verschieden sind.

*Beispiele:* Isotyp sind Steinsalz (NaCl), Bleiglanz (PbS) und Periklas (MgO). Alle diese Minerale kristallisieren in der NaCl-Struktur. Wichtig ist, daß bei der Beziehung der Isotypie der Bindungscharakter verschieden sein kann.

### Isomorphie

Bilden isotype Kristallarten auch Mischkristalle, so spricht man von Isomorphie. Es findet sich diese Beziehung zwischen Kristallarten, bei denen absolute Größe und Polarisationseigenschaften der Bausteine nicht wesentlich verschieden sind. Man beachte, daß Isotypie der umfangreichere, Isomorphie der engere Begriff ist.

*Beispiele:* Mischkristalle bilden Silber und Gold, ferner die Plagioklase (siehe oben) und die Olivine. Letztere sind Glieder der Reihe Forsterit Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – Fayalit Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Nicht isomorph z. B. sind Steinsalz und Bleiglanz; ferner bei Raumtemperatur NaCl und KCl oder Orthoklas und Albit.

Im Gegensatz zur Isomorphie bezieht sich der Begriff *Diadochie* nur auf einzelne Bausteine (Atome, Ionen), nicht auf Kristallarten als solche. Elemente (z. B. Fe und Zn) können in bestimmten Kristallstrukturen diadoch sein (z. B. im FeCO<sub>3</sub> und ZnCO<sub>3</sub>), in andern Kristallarten aber nicht (z. B. im Magnetkies FeS).

### Antiisotypie

Man kennt isotype Kristallarten, bei denen die Plätze der Anionen mit denen der Kationen vertauscht sind, was als Antiisotypie bezeichnet wird. Beispiel: ThO<sub>2</sub> kristallisiert in der Fluoritstruktur gegenüber Li<sub>2</sub>O, das eine sog. Antifluoritstruktur aufbaut.

## 2.4.2. Polymorphie

Wenn bei gleicher chemischer Zusammensetzung unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen verschiedene Strukturtypen auftreten, so spricht man von Polymorphie. Beispiel:  $\text{SiO}_2$  bei verschiedenen Temperaturen und Drücken (vgl. Abschn. 2.6.3.). Die Erscheinung der Polymorphie kann sehr instruktiv am Beispiel der Karbonate (vgl. Tafel 2.10) beobachtet werden. Bei großem Kationenradius ( $R > 0,1 \text{ nm}$ ) tritt die Aragonitstruktur mit [9]-Koordination, bei kleinerem Kationenradius ( $R < 0,1 \text{ nm}$ ) die Calcitstruktur mit [6]-Koordination auf. Die Verbindung  $\text{CaCO}_3$  liegt mit dem Radius für  $\text{Ca}^{2+}$  etwa an der Grenze, und so ist es nicht überraschend, daß  $\text{CaCO}_3$  in den beiden polymorphen Kristallarten, die wir als *Modifikationen* bezeichnen, bei gewöhnlichen Temperaturen vorkommt.

Die Umwandlung Aragonit → Calcit verläuft beim Erwärmen in dieser Richtung. Aragonit ist bei höherem Druck stabil. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist bei Atmosphärendruck und niedrigen Temperaturen so gering, daß die Modifikationsänderung praktisch nicht eintritt. Erst ab etwa  $400^\circ\text{C}$  beginnt die Umwandlung merkbar zu werden. Dabei zerfällt das Aragonitgitter, und es entstehen an verschiedenen Stellen Keime des Calcitgitters. So bildet sich aus einem Einkristall von Aragonit ein Calcitpulver. Die Calcitkristallite zeigen dabei eine bevorzugte Orientierung („Textur“), die vorwiegend durch den Übergang von {001}-Aragonit in {111}-Calcit gekennzeichnet wird. Solche Transformationen sind als Beispiele der *Topotaxie* aufzufassen.

Nach *Buerger* [2.10] können vom strukturellen Standpunkt aus folgende vier Umwandlungsarten unterschieden werden:

### 1. Umwandlung in zweiter Koordination

Dabei bleibt die Anordnung der nächsten Nachbarn (erste Koordination) erhalten. Da der größte Anteil der Gitterenergie durch die Bindungskräfte zwischen den nächstbenachbarten Bausteinen einer Struktur gegeben wird, ist der Energieunterschied zwischen beiden Phasen gering. Beispielsweise bleibt bei der Umwandlung Zinkblende – Wurtzit ( $\text{ZnS}$ ) die tetraedrische Anordnung der S-Atome um ein zentrales Zn-Atom (und umgekehrt) erhalten. Die Madelungsschen Zahlen sind für die Zinkblendestruktur ( $\alpha$ ) und für die Wurtzitstruktur ( $\beta$ ) fast gleich groß:  $\alpha\text{-ZnS } 1,638$ ,  $\beta\text{-ZnS } 1,641$ . Die Unterschiede in der Anordnung der übernächsten Nachbarn bei der Zinkblende- und der Wurtzitstruktur erläutert das Bild 2.7. In beiden Fällen liegen als Koordinationspolyeder Tetraeder vor. Betrachtet man die Schwerpunkte der Zn- und S-Atome als gleichwertige Punkte, so ergibt sich für die Anordnung

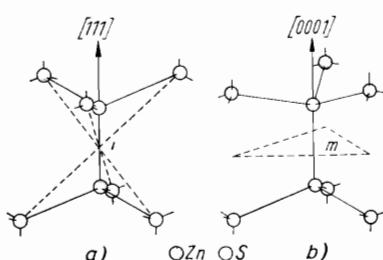


Bild 2.7. Anordnung der nächsten und zweitnächsten Nachbarn

a) in der Zinkblendestruktur; b) in der Wurtzitstruktur

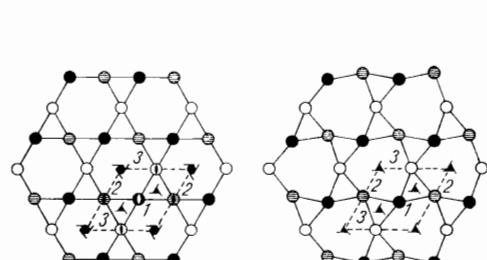


Bild 2.8. Strukturen von Hochquarz (hexagonal) und Tiefquarz (trigonal), dargestellt durch die Projektion der Positionen der Si-Atome auf (0001)

in der Zinkblendestruktur ein Inversionszentrum  $i$  (Bild 2.7 a), für jene in der Wurtzitstruktur eine Spiegelebene  $m$  (Bild 2.7 b).

*Buerger* unterscheidet hierbei noch zwei Klassen: Umwandlung durch einfache Deformation des Gitters und Umwandlung durch Zusammenbruch der alten und Aufbau der neuen Struktur. Im ersten Fall sind keine nennenswerten Potential sperren zu überspringen. Die Umwandlung erfolgt demnach ohne Hemmung und reversibel bei einer bestimmten Temperatur (Beispiel: Quarz  $\rightleftharpoons$  Hochquarz bei 573 °C, vgl. Bild 2.8). Die Umwandlung im zweiten Fall erfordert zunächst den Abbau des alten Gerüstes und dann den Aufbau des neuen. Dazu muß gegebenenfalls eine beträchtliche Energieschwelle überschritten werden, und die Umwandlung kann dann nur langsam erfolgen. Beispiele: Rutil – Anatas ( $TiO_2$ ), Zinkblende – Wurtzit, Senarmontit – Valentinit ( $Sb_2O_3$ ).

### 2. Ordnung – Unordnung – Umwandlung

Von besonderer Bedeutung sind Ordnungs-Unordnungs-Vorgänge in Mischkristallen, wobei äquivalente Gitterplätze durch zwei oder mehrere Atomsorten statistisch besetzt werden. Beispiel: CuAu. Bei höheren Temperaturen besetzen die Cu-Atome und die Au-Atome statistisch die Positionen eines flächenzentrierten kubischen Gitters im Verhältnis 1 : 1 (Unordnung). Bei tieferen Temperaturen wird eine geordnete Verteilung (Überstruktur) der verschiedenen Atomarten entsprechend Bild 2.10 erreicht (vgl. Abschn. 2.5.1.). Für den Übergang Ordnung – Unordnung ist eine bestimmte Aktivierungsgenergie für die diffundierenden Atome erforderlich.

### 3. Umwandlung in erster Koordination

In diesem Fall wird die Anordnung der nächsten Nachbarn vollständig zerstört und eine neue Anordnung mit einer anderen Koordination aufgebaut. Dabei ist eine beträchtliche Energieschwelle zu überschreiten, und die Umwandlung wird im allgemeinen langsam erfolgen. Beispiel: Aragonit – Calcit.

### 4. Umwandlung mit Veränderung des Bindungscharakters

Beispiel: Kohlenstoff bildet in der Diamantstruktur eine Atombindung und in der Graphitstruktur eine charakteristische Mesomerie mit metallischer Tendenz.

Die Resultate der modernen Hochdrucksynthese haben auch für die Kristallchemie völlig neue Aspekte gebracht. Erkenntnisse, die die Kristallchemie in erster Linie angehen, betreffen insbesondere das Koordinationsverhalten der Kristalle unter der Einwirkung hoher und höchster Drücke. Man sollte sich darüber im klaren sein, daß eine Änderung der Koordination unter dem Einfluß veränderter thermodynamischer Bedingungen nicht nur eine geometrische Angelegenheit ist. Mit der Koordinationszahl wird auch der Bindungszustand verändert. Besonders instruktiv ist in dieser Hinsicht das Beispiel der Graphit-Diamant-Transformation. Beim Graphit mit [3]-Koordination liegt eine  $sp^2$ -Hybridisierung des Kohlenstoffs mit zusätzlicher Bindung durch ein  $p$ -Elektron vor. Dagegen haben wir beim Diamant mit [4]-Koordination die bekannte  $sp^3$ -Hybridbindung.

Als weitgehend gültige Regel ist die „Druck-Koordinations-Regel“ (nach *Neuhäus* [2.11]) zunehmend anerkannt worden. Sie besagt, daß steigender Druck im allgemeinen eine zunehmende und fallender Druck eine abnehmende Koordinationszahl im Gefolge haben. Beispiele für die Druck-Koordinations-Regel sind außer Graphit – Diamant die Transformationen  $SiO_2$  (Coesit) mit [4]-Koordination in  $SiO_2$  (Stishovit) mit [6]-Koordination und Rutilstruktur bei Drücken über 100 kbar und Temperaturen über 1200 °C,  $AgJ$  mit [6]-Koordination im NaCl-Typ und  $AgJ$  mit

CsCl-Typ ([8]-Koordination) bei etwa 115 kbar und 20 °C, Mg[GeO<sub>3</sub>] (Enstatittyp) mit [4]-Koordination des Germaniums in MgGeO<sub>3</sub> (Ilmenittyp) mit [6]-Koordination, Calcit mit [6]-Koordination des Calciums in Aragonit mit [9]-Koordination bei 6 kbar und 20 °C. Das gekennzeichnete Druck-Koordinations-Verhalten gilt übrigens nicht nur für polymorphe Umwandlung, sondern generell für alle Druckreaktionen kristallisierter Phasen.

Einen geringeren Grad von Gültigkeit zeigt die Temperatur-Koordinations-Regel. Danach sollte erwartet werden, daß Temperaturniedrigung zu einer Erhöhung der Koordinationszahl führt und entsprechend Temperaturerhöhung zur Erniedrigung der Koordinationszahl. Beispiele: NH<sub>4</sub>Cl mit CsCl-Typ und [8]-Koordination wandelt sich bei 184 °C in NH<sub>4</sub>Cl mit NaCl-Typ und [6]-Koordination um; KNO<sub>3</sub>, das bei Raumtemperatur im Aragonittyp mit [9]-Koordination kristallisiert, bildet oberhalb 128 °C stabile trigonale Kristalle mit [6]-Koordination; GeO<sub>2</sub> zeigt unterhalb 1033 °C Rutiltyp mit den Koordinationszahlen [6] : [3], während oberhalb der Umwandlungs temperatur Quarztyp mit den Koordinationszahlen [4] : [2] vorliegt. Die Temperatur-Koordinations-Regel weist offenbar mehr Ausnahmen auf als die entsprechende Druckregel.

Die sog. „Druck-Homologen-Regel“ besagt, daß die Transformationsdrücke in homologen Reihen mit steigender Atomnummer (bzw. Atomradius) fallen. Das ist besonders gut an der homologen Reihe C – Si – Ge – Sn (Transformation der [4]- in die [6]-Koordination) zu erkennen: Die Drücke fallen von etwa 650 kbar bis auf 1 bar. Nicht allgemein gilt das „Druck-Abstands-Paradoxon“ (Kleber [2.12]), wonach mit steigendem Druck der kürzeste Abstand zwischen benachbarten Atomen größer werden kann. Als Beispiel kann die Transformation Graphit – Diamant erwähnt werden, wobei der C–C-Abstand von 0,142 nm auf 0,1544 nm ansteigt. Bei der entsprechenden Umwandlung von BN (hexagonal → kubisch) ändert sich der B–N-Abstand von 0,145 nm auf 0,157 nm. In der Coesitstruktur (SiO<sub>2</sub>) liegt ein Si–O-Abstand von im Mittel 0,1613 nm vor, während beim Stishovit (Rutiltyp) der Si–O-Abstand 0,1778 nm beträgt. Stishovit ist bei einem Druck von etwa 160 kbar und bei Temperaturen von 1200 bis 1400 °C synthetisiert worden.

Von großer Bedeutung für die weitere Entwicklung der Kristallechemie ist die

*Tafel 2.11. Gliederung der polymorphen Umwandlungen nach kristallchemisch-strukturellen Argumenten mit Skizzierung des Charakters und repräsentativen Beispielen*

Ordnung	Unordnung	Umwandlungen
diffusiv	langsam	AuCu Feldspat $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$
<b>Umwandlungen mit Änderungen in zweiter Koordination</b>		
displaziv	schnell	Tiefquarz–Hochquarz
rekonstruktiv	langsam	Zinkblende–Wurtzit
<b>Umwandlungen mit Änderungen in erster Koordination</b>		
dilativ	schnell	$\text{Cs}^{[8]}[\text{Cl}]^{[8]} \rightleftharpoons \text{Cs}^{[6]}[\text{Cl}]^{[6]}$
rekonstruktiv	langsam	Calcit–Aragonit
<b>Umwandlungen mit Änderungen des Bindungscharakters</b>		
rekonstruktiv	langsam	Graphit–Diamant Sn: weiß-grau
dilativ	schnell	P (Arsentyp) – P (pc)

Veränderung der Bindungszustände mit der Variation von Druck und Temperatur. Einige Tendenzen sollen hier erwähnt werden: Steigender Druck verschiebt den elektrovalenten Bindungsanteil in Richtung einer stärker kovalenten Bindung mit metallischem Anteil. Für kovalente Strukturen bedingt sukzessive Drucksteigerung halbmetallische und schließlich metallische Bindungszustände. Das allgemeine Druck-Bindungs-Verhalten ist demnach in Richtung polar – unpolar – metallisch orientiert. Hierfür ist wiederum das Beispiel C – Si – Ge – Sn wichtig, bei dem der metallische Normaldruckzustand des Zinns durch sukzessive Drucksteigerung nacheinander auch für Ge, Si und C nachgewiesen werden konnte.

Zum Abschluß dieser Betrachtungen ist die Klassifikation der polymorphen Umwandlungen nach *Buerger* in der Tafel 2.11 noch einmal zusammengestellt. Hinzugefügt sind Angaben zu ihrem Charakter und einige weitere kennzeichnende Beispiele. Nicht erfaßt sind damit die vielfältigen weiteren festkörperphysikalischen (z. B. magnetischen oder elektrischen) Phasenübergänge (vgl. Abschn. 3.3.2.).

Wenn wir die bisher erörterten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten auf spezielle Fälle anwenden wollen, so können wir Kristallstrukturen miteinander vergleichen, die hinsichtlich ihres Bindungszustandes kommensurabel sind. Wir teilen daher die Kristallstrukturen zweckmäßigerweise in folgende Gruppen ein:

- Strukturen mit vorwiegend metallischer Bindung  
(Metallstrukturen und Metallresonanzstrukturen);
- Strukturen mit Resonanz zwischen ionarer und kovalenter Bindung (ionarkovalente Strukturen);
- Molekülstrukturen.

Von der Struktursystematik geht eine andere Gliederung aus. Die Kristallstrukturen werden typisiert (Strukturtyp), wobei die Typenbezeichnung durch einen Repräsentanten (meistens ein Hauptvertreter oder der zuerst analysierte) erfolgt. Eine andere Typennomenklatur, wie sie in den Strukturberichten benutzt wird, verwendet große lateinische Buchstaben, die jeweils die Art der Verbindung bezeichnen; z. B. A Element, B Verbindung AB, C Verbindung AB<sub>2</sub>, D Verbindung A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>, E ternäre Verbindung, L Legierungsstruktur, S Silikatstruktur. Die Typensymbolisierung wird dann weiter mit einer Zahl als Index vorgenommen, die im wesentlichen die zeitliche Reihenfolge der Strukturbestimmung widerspiegelt. Die systematische Folge entspricht dann der Buchstabenfolge und geht vom Element über einfache Verbindungen zu den komplizierten Verbindungen.

## 2.5. Metall- und Metallresonanzstrukturen

Aus dem Periodensystem der Elemente (Tafel auf der hinteren, inneren Buchdecke) können wir leicht entnehmen, daß der überwiegende Teil der Elemente in geigerter Form unter den gewöhnlichen Druck- und Temperaturbedingungen als Metall vorliegt. Nur eine kleine Anzahl der Elemente, in der gewählten Darstellung im rechten oberen Teil, sind Nichtmetalle. Daraus folgt auch, daß über die Hälfte aller binären Kombinationen von Elementen rein metallische Verbindungen sind. Zudem können nach den im Abschn. 2.4. erläuterten Beziehungen unter entsprechenden Zustandsänderungen Umwandlungen nichtmetallischer Phasen in metallische erfolgen und metallische Bindungsanteile in Metall-Nichtmetall-Verbindungen erwartet werden.

Im Periodensystem der Elemente sind die Gruppen zu Elementarten zusammengestellt. Damit werden größere kristallchemische Homologiebeziehungen zusam-

mengefaßt und aus ihrer Stellung im Periodensystem — und damit ihrer Elektronenkonfiguration — charakterisiert. Als Homologiebeziehungen verallgemeinern wir die Kombinationen innerhalb einer Elementart oder zwischen ihnen. Gleichzeitig erfolgt damit auch eine Gruppierung der Metalle (und übrigen Elemente).

Als echte Metalle (engl. true metals) sind alle Übergangselemente (engl. transition elements), einschließlich der Lanthaniden und Actiniden, zusammengefaßt, mit Ausnahme der IIb-Gruppe. Wir bezeichnen sie als *T-Metalle*. Als *A-Metalle* bezeichnen wir die Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe, die durch ihren unedleren Charakter gekennzeichnet sind. Die Edelgase sind als Gruppe fixiert. Alle übrigen Elemente fassen wir zur B-Gruppe zusammen (*B-Elemente*) und können sie noch in B1- und B2-Untergruppe mit der Grenze zwischen IIIb und IVb gliedern. Hier sind also die Nichtmetalle und Metalle mit weniger dicht gepackten Strukturen und Tendenzen zur kovalenten Bindung vertreten.

In diesem Abschnitt wollen wir uns mit den Grundstrukturen der Metalle bzw. der Elemente mit metallischer Bindung, mit den intermetallischen Verbindungen — z. B. Kombinationen A—T oder T—B1 — und mit den Sulfiden — sie entsprechen z. B. der Kombination A—B2 oder T—B2 — beschäftigen.

### 2.5.1. Strukturen der Metalle

Mit wenigen Ausnahmen kristallisieren die echten Metalle in einer oder mehreren der folgenden Strukturen (vgl. Tafel auf der hinteren, inneren Buchdecke), wofür einige Beispiele in der Tafel 2.12 zusammengestellt sind:

1. dichteste Kugelpackungen, vor allem kubisch dichteste Kugelpackung (kubisch flächenzentriertes Gitter), Koordinationszahl KZ = 12 (Bild 1.50), und hexagonal dichteste Kugelpackung, KZ = 12 (Bild 2.2);
2. kubisch raumzentriertes Gitter, KZ = 8 (Bild 1.5 n).

*Tafel 2.12. Strukturen und Gitterkonstanten in nm einiger Metalle*

fcc (Cu-Typ)				
Cu	0,361	Th	0,508	$\beta$ -Ni
Ag	0,408	Pb	0,494	Rh
Au	0,404			Pd
Ca	0,556	$\gamma$ -Fe	0,363	Ir
Al	0,404	Co	0,355	Pt

hcp (Mg-Typ)				
Mg	0,320 / 0,520	Zr	0,323 / 0,514	
Be	0,228 / 0,362	Hf	0,320 / 0,516	
Y	0,363 / 0,575	Re	0,276 / 0,446	
Ce	0,365 / 0,596	Ru	0,269 / 0,428	
Te	0,340 / 0,551	Os	0,271 / 0,432	
Ti	0,295 / 0,469	$\alpha$ -Co	0,251 / 0,411	

cp mit Stapelfolge ABAC (hexagonal)				
$\alpha$ -Nd	0,366 / 1,180	$\alpha$ -Pr	0,367 / 1,184	
$\alpha$ -La	0,377 / 1,216			

bcc (W-Typ)				
Li	0,350	Nb	0,330	W
Na	0,430	Ta	0,332	Mo
K	0,520	$\alpha$ -Fe	0,280	Cr
Ba	0,502	$\delta$ -Fe	0,29	V

Es ist zu erwarten, daß viele der spezifischen Eigenschaften der Metalle durch ihren strukturellen Aufbau bedingt sind. Auf das thermische und elektrische Verhalten sei in diesem Zusammenhang nur hingewiesen. Bemerkenswert und instruktiv ist die Bedeutung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der hohen Deformierbarkeit. Sie beruht auf einer ausgeprägten Translatierbarkeit der metallischen Strukturen. Diese mechanische Translation erfolgt stets parallel den Netzebenen mit dichtester Packung, d. i. {111} im kubisch flächenzentrierten Gitter (Al, Cu, Au, Ag usw.) oder (0001) in der hexagonal dichten Kugelpackung (Mg, Zn, Cd usw.). Die Translationsrichtungen in {111} bzw. (0001) sind Richtungen dichtester Besetzung (vgl. Abschn. 4.7.2.).

Da viele echte Metalle den gleichen Bautyp aufweisen, also isotyp sind, ist auch die Erscheinung der Isomorphie und damit die Bildung von Mischkristallen (Legierungen) recht häufig. Die Legierungen aus echten Metallen spielen daher eine große Rolle. Um allgemeine Gesetzmäßigkeiten und Erscheinungen der Mischkristallbildung bei echten Metallen zu erläutern, wollen wir etwas ausführlicher auf das System Cu – Au eingehen. Die beiden Elemente sind chemisch nahe verwandt und ihre Atomradien nicht sehr verschieden (Cu: 0,128 nm; Au: 0,144 nm). Das Mischkristallsystem Cu – Au ist lückenlos, d. h., die beiden Komponenten sind in jedem Verhältnis mischbar. Nimmt Au nur wenig Cu in seinem Gitter auf, so bleibt der Bau vollständig erhalten, und zwar besetzen die Cu-Atome in zufälliger (statistischer) Verteilung einzelne Plätze des Goldgitters. Es resultiert lediglich eine Verringerung der Gitterkonstanten. Werden nun weitere Cu-Atome dem Gold hinzugefügt, so werden entsprechend mehr Au-Gitterplätze von Cu-Atomen besetzt, aber die Verteilung bleibt wenigstens bei höheren Temperaturen noch statistisch. Diese Substitution von Au durch Cu kann von reinem Gold bis zum reinen Kupfer durchgeführt werden. Dabei ändert sich die Gitterkonstante im wesentlichen linear (*Vegardsche Regel*). Es sei allerdings bemerkt, daß diese Regel in vielen Fällen versagt, insbesondere, wenn die beiden Komponenten des Mischkristalls einander ferner stehen; und zwar können die tatsächlich gefundenen Gitterkonstanten kleiner, gleich oder größer als die additiv nach *Vegard* berechneten Konstanten sein (vgl. Bild 2.9). Man kann den ersten Fall durch die Annahme einer

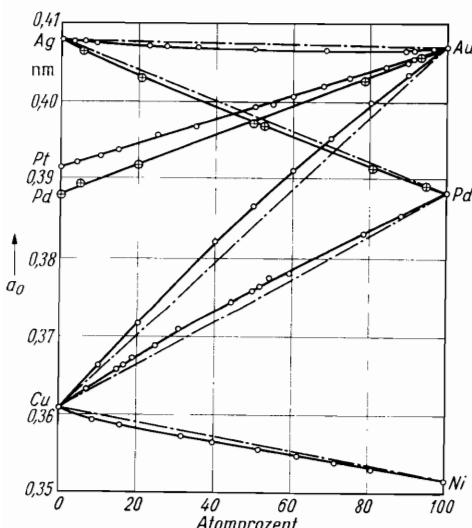


Bild 2.9. Gitterkonstanten binärer metallischer Mischkristalle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (strichpunktierte Linien entsprechen einer linearen Abhängigkeit)

besonderen Anziehung zwischen ungleichen Atomen deuten (Beispiele: Ag – Pt, Ag – Pd, Co – Ni). Im Fall 3 liegt offenbar Anziehung zwischen gleichartigen Atomen vor (Beispiele: Cu – Au, Cu – Pd, Cu – Ag). Also auch bei dem betrachteten System Cu – Au ist die Vegardsche Regel nicht erfüllt, und zwar sind hier die Gitterkonstanten größer, als es der Linearität entspricht.

Es ist nun wichtig festzuhalten, daß die ungeordnete (statistische) Verteilung der Cu- und Au-Atome auf die Plätze des kubisch flächenzentrierten Gitters nur bei höheren Temperaturen vorliegt (etwa oberhalb 420 °C). Beim langsamen Abkühlen werden diese Mischkristalle in verschiedene geordnete Phasen übergeführt: Wir denken uns wiederum Cu-Atome in ein Goldgitter eingebaut. Auch bei tieferen Temperaturen werden zunächst wieder einzelne Au-Atome durch Cu-Atome ersetzt, wobei die Verteilung statistisch bleibt. Wird nun aber der Cu-Gehalt schrittweise erhöht, so erfolgt die Einordnung nicht mehr statistisch, sondern die beiden Atomsorten besetzen mehr oder weniger bestimmte Gitterplätze. Wenn schließlich das Verhältnis  $Au : Cu = 1 : 1$  erreicht ist, dann liegt eine vollkommen geordnete Verteilung der beiden Atomsorten vor. Die ursprünglichen (001)-Netzebenen werden abwechselnd nur von Cu- bzw. nur von Au-Atomen besetzt (vgl. Bild 2.10). Eine solche Struktur ist natürlich nicht mehr kubisch, sondern tetragonal mit einem Achsenverhältnis  $c/a = 0,932$ . Fügt man dem AuCu-Mischkristall weitere

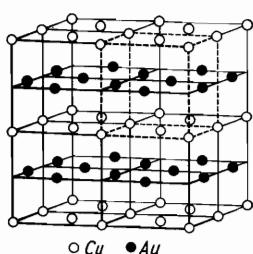


Bild 2.10. CuAu-Struktur

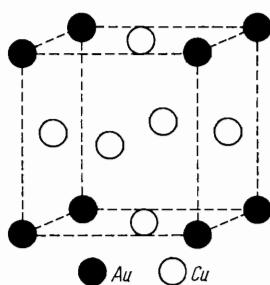
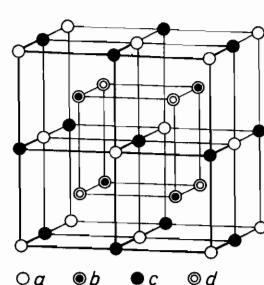
Bild 2.11. Cu<sub>3</sub>Au-Struktur

Bild 2.12. Strukturen im System Fe – Al

kleine Mengen Cu hinzu, so werden diese Cu-Atome zunächst wieder nur statistisch auf weitere Au-Plätze verteilt. Mit zunehmender Anzahl der Cu-Atome erfolgt auch jetzt wieder die Substitution stets geordneter, bis schließlich die Zusammensetzung Cu<sub>3</sub>Au erreicht ist. Die Struktur dieses Mischkristalls stellt im Grunde immer noch ein kubisch flächenzentriertes Gitter dar, falls die beiden Atomarten nicht unterschieden werden. Die geordnete Struktur ist aus vier einfach primitiven Teilgittern zusammengesetzt (Bild 2.11). Die Elementarzelle besteht aus einem Würfel, dessen Ecken von Au-Atomen besetzt sind. Die Flächenmitten werden von den Cu-Atomen eingenommen. Fügt man schließlich noch weitere Cu-Atome zu dem Cu<sub>3</sub>Au-Mischkristall hinzu, so werden die restlichen Goldatome schrittweise durch Cu ersetzt, bis schließlich ein reines Kupfergitter vorliegt.

Strukturen (wie CuAu und Cu<sub>3</sub>Au bei gewöhnlichen Temperaturen), in denen die Gitterplätze – im Gegensatz zu den entsprechenden ungeordneten Phasen – in regelmäßiger Weise aufgeteilt sind, werden als *Überstrukturen* bezeichnet. Das kennzeichnende Merkmal solcher Überstrukturen ist das Auftreten der sog. „Überstrukturlinien“ im Röntgendiagramm.

In Überstrukturen können Bereiche auftreten, deren geordnete Teile gegen einander eine Verschiebung erfahren. Veranschaulichen können wir uns das an den

Strukturbildern, indem wir z. B. im CuAu einen Wechsel des Au von den schwarzen auf die weißen und des Cu von den weißen auf die schwarzen Positionen annehmen. Die Grenzflächen der gewissermaßen nicht in Phase aneinanderstoßenden Kristallbereiche nennen wir *Antiphasengrenzen*.

Bemerkenswert ist auch das System Fe – Al, das Überstrukturen mit den Zusammensetzungen FeAl und  $\text{Fe}_3\text{Al}$  aufweist. Eisen kristallisiert im kubisch raumzentrierten Gitter. Um sich die Überstrukturen des Systems klarmachen zu können, hat sich eine im Bild 2.12 wiedergegebene Darstellung nach *Hume-Rothery* bewährt, in der die möglichen verschiedenen Punktlagen durch die Buchstaben a, b, c, d gekennzeichnet werden. Sind alle diese Positionen mit gleichen Atomen (z. B. Fe) besetzt, so liegt ein kubisch raumzentriertes Gitter vor. Bis etwa 19 Atom-% Al bleibt die Verteilung der beiden Atomsorten in diesem Gitter statistisch. Bei höheren Al-Gehalten (langsame Abkühlung vorausgesetzt) beginnen die Al-Atome die b-Positionen zu bevorzugen. Bei der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{Al}$  sind schließlich sämtliche b-Plätze von Al besetzt, während die Fe-Atome die Positionen a, c und d einnehmen. Bei etwa 50 Atom-% Al sind auch die d-Plätze von Al-Atomen besetzt, so daß eine dem CsCl-Typ analoge Struktur vorliegt.

Der Übergang von einer ungeordneten in eine geordnete Phase wird allgemein durch langsame Abkühlung erzielt. Es wird verständlich, daß sich dabei die physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle beträchtlich verändern können. So ist beispielsweise die CuAu-Überstruktur weich und dehnbar wie ein echtes Metall, dagegen ist die ungeordnete Phase hart und spröde. Im allgemeinen nehmen Härte, Zugfestigkeit und Elastizitätsgrenze bei der Ordnung ab. Auch die diamagnetische Suszeptibilität der Überstrukturen ist größer als jene der ungeordneten Phasen, und die elektrische Leitfähigkeit liegt für Überstrukturen höher als für die entsprechenden ungeordneten Phasen.

### 2.5.2. Intermetallische Verbindungen

Als intermetallische Verbindungen fassen wir binäre und polynäre Metall-Metall-Kombinationen auf, die stöchiometrisch fixierbar sind (einschließlich partieller Mischbarkeit) und geordnete Strukturen und damit besondere Strukturtypen ausbilden.

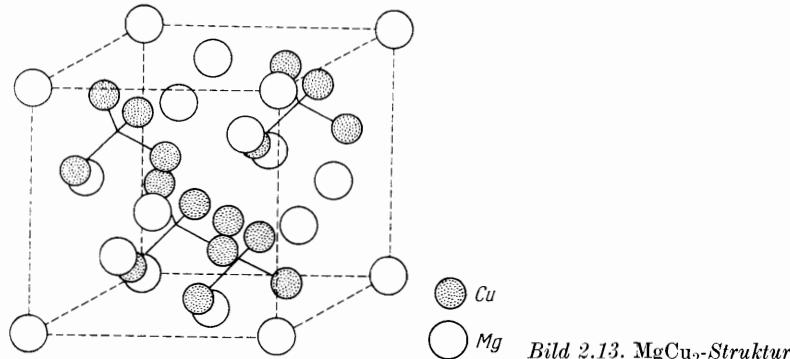
Nach *F. Halla* sind folgende wichtigsten intermetallischen Verbindungen zu unterscheiden: *Hume-Rothery-Phasen*, *Zintl-Phasen* und *Laves-Phasen*.

Für die *Hume-Rothery-Phasen* gilt die sog. Valenzelektronenkonzentrations-Regel: Danach zeigen diejenigen Verbindungen denselben Strukturtyp, für die das Verhältnis der Valenzelektronen zu dem der Atome (Valenzelektronenkonzentration; VEK) gleich ist. Beispielsweise kristallisieren die Verbindungen CuZn, CuBe, CuPd, AgMg, AuZn, NiAl, FeAl usw. in der sog.  $\beta$ -*Messing-Struktur* (CsCl-Typ). Dabei ergibt sich jeweils eine VEK von 1,5. Andere Verbindungen, wie  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Ag}_5\text{Cd}_8$ ,  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ,  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$  u. a., haben eine VEK von 1,61. Sie bilden einen verhältnismäßig kompliziert gebauten kubischen Strukturtyp mit 52 Atomen je Elementarzelle ( $\gamma$ -*Messing-Struktur*).

Nun existiert aber eine ganze Reihe von Verbindungen, die Struktur und Eigenschaften der  $\beta$ -Phasen aufweisen, aber nicht die Valenzelektronenkonzentration 1,5 besitzen. Einige Beispiele derartiger Verbindungen sind LiAg mit einer VEK von 1,0; LiTl mit einer VEK von 2,0 sowie MgTl, CaTl und SiTl mit einer VEK von 2,5. Da solche Verbindungen vorwiegend von *Zintl* und seinen Mitarbeitern untersucht wurden, faßt man sie unter dem Namen *Zintl-Phasen* zusammen. Es handelt sich dabei um intermetallische A–B<sup>III</sup>-, A–B<sup>IV</sup>- und A–B<sup>V</sup>-Verbindungen,

die strukturell recht vielgestaltig sein können und bei denen valenzchemische Beziehungen eine Rolle spielen, so daß der metallische Charakter weniger stark ausgebildet ist.

Bei einer weiteren Gruppe von intermetallischen Verbindungen (*Laves-Phasen*) ist ein bemerkenswerter Einfluß des Atomradienverhältnisses festgestellt worden. Die Laves-Phasen kristallisieren in drei Strukturtypen:  $MgCu_2$ ,  $MgNi_2$ ,  $MgZn_2$ . Im  $MgCu_2$ -Gitter (Bild 2.13) bauen die Mg-Atome eine Diamantstruktur auf, in deren



leeren Achtelwürfeln jeweils vier Cu-Atome zu Tetraedern angeordnet sind. Danach befinden sich insgesamt acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wesentlich ist an diesem Strukturtyp, daß sich lediglich Atome derselben Art berühren, nicht aber verschiedenartige Atome. Beide Atomarten bilden jeweils eine gerüstartige Struktur; sie berühren sich aber an keiner Stelle. Die Koordinationszahl des Mg-Teilgitters ist 4, die des Cu-Teilgitters 6. Ferner ist jedes Mg von 12 Cu, jedes Cu von 6 Mg umgeben. Die kürzeste Entfernung der Mg-Atome ist gleich einem Viertel der Raumdiagonalen des Würfels, die kürzeste Entfernung der Cu-Atome gleich einem Viertel der Würffelflächendiagonalen, d. h., das  $MgCu_2$ -Gitter erfordert ein theoretisches Atomradienverhältnis von  $\sqrt{3}/\sqrt{2} = 1,225$ . Dieses Atomradienverhältnis ist auch für die beiden verwandten Strukturen von  $MgNi_2$  und  $MgZn_2$  vorauszusetzen. Die  $MgZn_2$ -Struktur ist hexagonal, wobei die Mg-Atome eine Wurtzitstruktur (mit nur einer Atomsorte) aufbauen. Im übrigen sind die Koordinationsverhältnisse wie bei der  $MgCu_2$ -Struktur.  $MgNi_2$  ist ebenfalls hexagonal und nimmt eine Art Zwischenstellung zwischen  $MgCu_2$  und  $MgZn_2$  ein. Analog wie bei den dichtesten Kugelpackungen kann man sich die drei Strukturen aus äquivalenten Schichten aufgebaut denken, die jeweils in einem charakteristischen Rhythmus aufeinanderfolgen. Im Schema auf S. 134 sind die Stapelfolgen in [001]-Richtung bzw. in [111]-Richtung dargestellt.

Aus diesem Schema ist ohne weiteres abzulesen, daß sich die Identitätsperioden in der Richtung senkrecht zu den Strukturschichten in der Reihe  $MgZn_2$ ,  $MgCu_2$ ,  $MgNi_2$  wie  $2:3:4$  verhalten. Ähnlich wie bei den Strukturen mit dichten Kugelpackungen kann man sich die  $MgNi_2$ -Struktur aus Teilen der  $MgCu_2$ - und  $MgZn_2$ -Struktur aufgebaut denken. Derartige Strukturen verschiedener Verbindungen mit analogem Bauplan sind von *Laves* als *homöotekt* bezeichnet worden.

Eine große Anzahl von Verbindungen mit Strukturen der Laves-Phasen ist untersucht worden. Es hat sich gezeigt, daß die beobachteten Atomradienquotienten (1,0 bis 1,4) recht gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmen.

Wie die Strukturen der metallischen Elemente sind im allgemeinen auch die Strukturen der intermetallischen Verbindungen durch die Prinzipien der hohen

MgCu <sub>2</sub>	MgNi <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>
B	A	A
A	C	B
C	A	A
B	B	B
A	A	A
C	C	B
B	A	A
A	B	B
C	A	A
B	Identitäts- A periode	B Identitäts- C periode
A		

Koordinationszahl und der hohen Raumerfüllung ausgezeichnet. Während aber die Raumerfüllung gut definiert werden kann, trifft dies für den Begriff der Koordinationszahl bei Metallen und intermetallischen Verbindungen nicht mehr ganz zu. Im wesentlichen hängt diese Schwierigkeit damit zusammen, daß das Bindungspotential bei den Metallatomen als kugelsymmetrisch und nicht absättigbar aufgefaßt werden kann. Als Koordinationszahl wird meist die Anzahl der Atome definiert, die ein zentrales Atom im kürzesten Abstand umgeben. Es erweist sich als notwendig, solche Nachbaratome mitzuzählen, deren Abstände zum Zentralatom noch mit dem kürzesten Abstand „vergleichbar“ sind. Problematisch bleibt diese Definition deshalb, weil keine eindeutige Vorschrift darüber existiert, welche Abstände noch mit dem kürzesten Abstand „vergleichbar“ sind und welche nicht. Es ist deshalb sinnvoll, bei der Bestimmung der Koordinationszahl den Einfluß des Bindungspotentials auf die Gitterkonstante in Rechnung zu stellen (*Schulze* [2.13]). Bei Strukturen mit einer Atomsorte ergibt sich dann die Koordinationszahl aus der Summe der Anzahl verschieden weit entfernter Nachbarn, wobei bei jeder bestimmten Nachbargruppe ein bestimmtes „Gewicht“ einzusetzen ist. Im allgemeinen besitzen bereits die vierstöckigen Nachbarn nur noch einen sehr geringen Einfluß, so daß sie praktisch nicht mehr zur Koordination beitragen (vgl. Tafel 2.1). Wichtig ist die Konsequenz aus dieser Diskussion, daß auch ein so „selbstverständlicher“ Begriff, wie jener der Koordination und der Koordinationszahl, in der exakten Anwendung zu Schwierigkeiten führt.

Für die Stabilität der Strukturen intermetallischer Verbindungen ist ferner das „Atomvolumen“ von einiger Bedeutung. Diese Größe kann aus dem Volumen der Elementarzelle, dividiert durch die Anzahl der in der Zelle enthaltenen Atome, errechnet werden. Das Atomvolumen bzw. das Verhältnis der Atomvolumina bestimmt u. a. die Stabilität von Strukturen für bestimmte intermetallische Verbindungen. So ist z. B. durch das Verhältnis der Atomvolumina eine Bedingung gegeben, für die vorwiegend die Strukturen der Laves-Phasen und gittergeometrisch verwandte Strukturen auftreten. Da die Laves-Phasen im Mittel eine optimale Volumenverkleinerung aufweisen, sollten sie im Sinne des Prinzips hoher Raumerfüllung am stabilsten sein. Ohne Zweifel wird diese Folgerung durch die große Anzahl der Vertreter bestätigt. Wenn trotzdem in einigen Fällen auch andere Strukturtypen auftreten, liegt dies in erster Linie daran, daß bei den Lavesphasen noch zusätzliche geometrische Bedingungen erfüllt sein müssen.

Einfache Beispiele von *Metallresonanzstrukturen* mit variierendem Anteil des metallischen Charakters beobachten wir bei einigen Elementen der vierten, fünften und sechsten Hauptgruppe.

Beim Graphit, der bei normalem Druck stabilen Modifikation des Kohlenstoffs,

sind die Kohlenstoffatome in einer Ebene zu einem Netz von Sechsringen verknüpft (Bild 2.14). Jedes C-Atom hat damit drei nächste Nachbarn ([3]-Koordination). Die C-C-Abstände von 0,142 nm bringen die starke kovalente Bindung zum

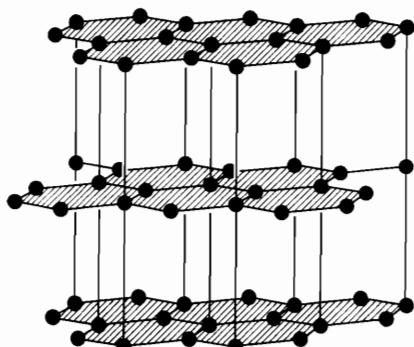


Bild 2.14. Struktur des Graphits (hexagonal)

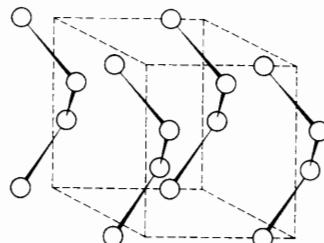


Bild 2.15. Struktur des Selens

Ausdruck und entsprechen den innermolekularen C-C-Abständen der aromatischen Verbindungen. Zwischen den Schichten herrschen nur schwache Bindungen metallischen Charakters. Der C-C-Abstand von 0,344 nm zwischen den Schichten ist ähnlich den C-C-Abständen, wie sie von Molekül zu Molekül in den organischen Verbindungen bestehen. Es sind zwei Strukturvarianten bekannt:

- die hexagonale Variante Graphit-2H mit der Schichtfolge ABAB ... (entsprechend Bild 2.14) und
- die rhomboedrische Variante Graphit-3R mit der Schichtfolge ABCABC ...

Die Elemente Arsen, Antimon und Wismut kristallisieren trigonal. Ihre Struktur kann als ein primitives pseudokubisches Elementargitter mit Deformation nach einer trigonalen Achse (entsprechend einer Raumdiagonalen des Elementarwürfels) beschrieben werden. Dadurch wird verursacht, daß von den sechs nächsten Nachbarn eines jeden Atoms drei näher heranrücken (mit stärkerer kovalenter Bindung) und drei weiter entfernt werden (mit schwächerer metallischer Bindung). Die enger verknüpften Atome bilden Schichten parallel (0001). Die Differenzen der Atomabstände in den Schichten und zwischen den Schichten nehmen vom Arsen zum Wismut ab. Die Atomabstände betragen 0,251 nm und 0,316 nm für As; 0,288 nm und 0,337 nm für Sb und 0,311 nm und 0,348 nm für Bi.

Die Kristallstruktur des Tellurs, wie auch die der isomorphen Selen-Modifikation (Bild 2.15), ist aus schraubenförmig angeordneten trigonalen Atomketten, die parallel der *c*-Achse verlaufen, aufgebaut. Diese schraubenförmigen Ketten sind alle entweder rechts- oder linkssinnig gewunden, so daß enantiomorphe Formen auftreten. Die Kettenstruktur erklärt sich aus der Elektronenkonfiguration mit sechs Elektronen in der Valenzhülle, so daß zwei gerichtete Bindungen aufgebaut werden. Der Bindungswinkel (Winkel zwischen drei Atomen in einer Kette) beträgt beim Selen 105° und beim Tellur 102°. In den Ketten liegt kovalente Bindung vor. Untereinander sind die Ketten durch die schwachen Restvalenzkräfte gebunden. Die mit steigender Ordnungszahl stärkere elektronische Kopplung der Ketten untereinander drückt sich im intensiveren metallischen Charakter des Tellurs gegenüber Selen aus.

Die Abstandsbeziehungen der Atome sind in der Tellurstruktur aufgezeigt

(Bild 2.16). Ein Te-Atom hat zwei nächste Nachbarn mit dem Abstand  $d_1$  in der gleichen Kette, vier übernächste Nachbarn mit dem Abstand  $d_2$  in anderen Ketten, sechs weitere im Abstand  $d_3$  in den umgebenden Ketten und wieder zwei im Abstand  $d_4$  innerhalb der gleichen Kette. Das Verhältnis  $d_1 : d_2 : d_3 : d_4$  ist ungefähr  $1 : 1,2 : 1,6 : 1,6$ . Ähnlich sind die Abstandsbeziehungen beim Selen.

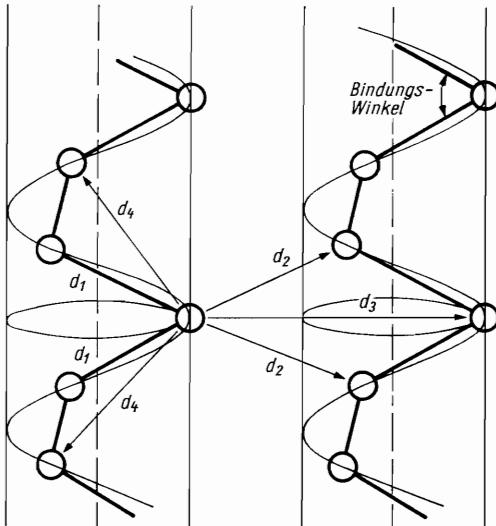


Bild 2.16. Struktur des Tellurs

### 2.5.3. Sulfide

Eine interessante und sehr umfangreiche Gruppe der polynären Strukturen mit metallischen Bindungsanteilen sind die Sulfide. Ihre systematische Einteilung auf der Grundlage kristallchemischer bzw. -struktureller Beziehungen ist heute noch nicht in allen Fragen gelöst. Wir folgen hier einer von A. F. Wells aufgestellten Systematik der einfachen sulfidischen Strukturen, die isometrische, planare und lineare Strukturtypen unterscheidet.

Bei den isometrischen Strukturen der Sulfide bauen die Atome dreidimensionale Gerüste nach Art der elektrovalenten Koordinationsgitter auf, wobei hier verständlicherweise ausgesprochene Resonanzbindungen mit starker kovalenter Tendenz vorliegen.

#### *Antiifluorittyp*

Bei diesem Typ besetzen die Metallatome die Plätze des Fluors in der Fluoritstruktur (vgl. Bild 2.28), während die Schwefelatome die Ca-Plätze einnehmen. Die Strukturformel lautet  $M_2S$  mit dem Koordinationsverhältnis [4] : [8]. Als Beispiele sind die Alkalisulfide  $Li_2S$ ,  $Na_2S$ ,  $K_2S$  und  $Rb_2S$  zu erwähnen.

#### *Steinsalztyp (Bleiglanztyp)*

In der mit Steinsalz ( $NaCl$ ) isotopen Bleiglanzstruktur ist jedes  $Pb$ -Atom oktaedrisch von sechs Schwefelatomen umgeben und umgekehrt. Das Koordinationsverhältnis ist demnach [6] : [6]. In der  $PbS$ -Struktur sind die äußeren  $p$ -Quantenzustände des  $Pb^{2+}$ -Ions zunächst nicht besetzt. Damit kann je ein  $p$ -Elektronenpaar

des Anions an unbesetzten Niveaus je zweier benachbarter Pb-Ionen mesomer anteilig werden. Wegen dieser Resonanz zwischen den  $p$ -Elektronen entstehen metallartige Kristalle oder Halbleiter, wie es gerade beim PbS der Fall ist. Wie PbS kristallisieren MgS, CaS, SrS, BaS, MnS, EuS und PuS.

### NiAs-Typ

In dieser hexagonalen Struktur (Bild 2.17) ist jedes Ni-Atom von sechs As- und zwei Ni-Atomen, jedes As-Atom von sechs Ni-Atomen umgeben. Diese sechs Ni-Atome bilden ein dreiseitiges Prisma, während die ein Ni-Atom umgebenden sechs As-Atome ein nahezu reguläres Oktaeder bilden. Die NiAs-Struktur ist als hexagonale Packung des Arsens mit vollständiger Besetzung der oktaedrischen Lücken durch Nickel aufzufassen. Im gleichen Strukturtyp wie Rotnickelkies (NiAs) kristallisiert Magnetkies, dessen chemische Zusammensetzung zwischen FeS und  $\text{Fe}_0\text{S}_7$  schwankt. Es konnte nachgewiesen werden, daß hierbei kein Schwefelüberschuß vorliegt, sondern ein Defizit an Fe-Atomen, die nur einen Teil der Metallpositionen besetzen. Auf diese Weise entsteht eine Struktur mit statistisch verteilten Lücken. Analog wie Magnetkies ist CoS (Jaipurit) aufgebaut.

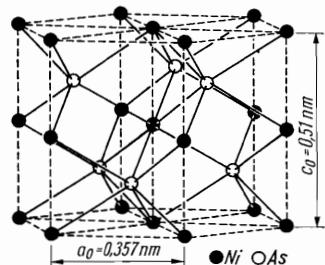


Bild 2.17. NiAs-Struktur

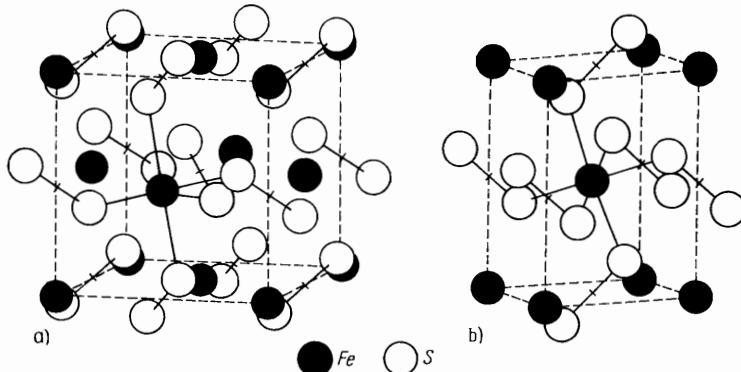


Bild 2.18. FeS<sub>2</sub>-Strukturen

a) Pyrit; b) Markasit

### Pyrittyp

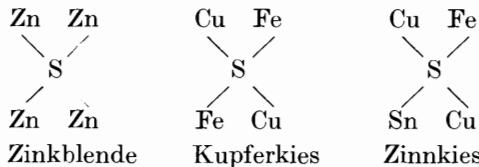
Geometrisch hat die Pyritstruktur (Bild 2.18 a) große Ähnlichkeit mit dem NaCl-Typ: Die  $\text{Na}^+$ -Plätze sind in der Pyritstruktur von Eisen besetzt, während an den Positionen der  $\text{Cl}^-$ -Ionen die Zentren von hantelartigen  $\text{S}_2$ -Gruppen sitzen. Die Achsen der  $\text{S}_2$ -Hanteln liegen jeweils parallel  $\langle 111 \rangle$ . Jedes Fe-Atom hat sechs S-Nachbarn in gleichem Abstand.

### Markasittyp

Die rhombische Elementarzelle der Markasitstruktur (Bild 2.18 b) enthält zwei Eisenatome: jeweils in den Ecken der Zelle und in der Raummitte. Je zwei S-Atome sind wiederum zu hantelartigen  $S_2$ -Gruppen verknüpft. Die Schwerpunkte der  $S_2$ -Hanteln liegen in Kantenmitten bzw. Flächenmitten. Die Koordination für das Fe-Atom ist wie bei der Pyritstruktur [6]. In der Pyrit- oder Markasitstruktur kristallisieren  $FeS_2$ ,  $CoS_2$ ,  $NiS_2$ ,  $MnS_2$ ,  $OsS_2$  und  $RuS_2$ .

### Zinkblende- und Wurtzittyp

Verbindungen, die im Zinkblendetyp (vgl. Bild 2.22) kristallisieren und starke metallische Tendenz zeigen, sind  $HgS$  (Metacinnabarit),  $HgSe$  (Tiemannit) und  $HgTe$  (Coloradoit). Eng verwandt mit der Zinkblendestruktur ist die tetragonale Kupferkiesstruktur ( $CuFeS_2$ ). Sie entsteht aus der Zinkblendestruktur durch Verdoppelung einer Würfelkante und Ersatz von zwei Zn durch Cu + Fe. Dabei ist die pseudokubische Symmetrie ausgeprägt:  $a_0 = 0,524 \text{ nm}$ ;  $c_0 = 1,03 \text{ nm} = 2 \times 0,515 \text{ nm}$ . Wie bei der Zinkblendestruktur ist jedes Metallatom von vier Schwefelatomen tetraedrisch umgeben. Die Schwefelatome haben zwei Cu- und zwei Fe-Atome als Nachbarn. Wird weiterhin die Hälfte der Fe-Atome in der  $CuFeS_2$ -Struktur durch Sn ersetzt, ergibt sich die Struktur vom Zinnkies  $Cu_2FeSnS_4$ . Die Anordnung der Metallatome um ein S-Atom ergibt sich aus folgendem Schema:



### Cooperittyp

In der Cooperit-( $PtS$ )-Struktur (Bild 2.19) ist das Pt-Atom komplanar von vier S-Atomen umgeben, die die Ecken eines Quadrats besetzen. Jedes S-Atom hat vier Pt-Nachbarn in tetraedrischer Anordnung.

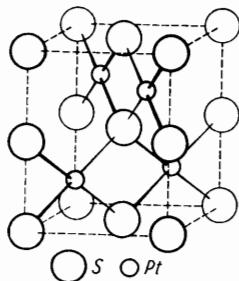


Bild 2.19. Cooperitstruktur

### Skutterudittyp

In der Skutterudit-( $CoAs_3$ )-Struktur (Bild 2.20) bilden die Co-Atome ein einfaches kubisches Teilstück von der halben Kantenlänge wie die Gesamtzelle. Jedes Co-Atom ist von sechs As-Atomen umgeben, während jedes As-Atom zwei Co-Atome und ein As-Atom als Nachbarn besitzt. Jeweils zwei As-Atome sind zu einer  $As_2$ -

Hantel gruppiert. Skutterudit kristallisiert in der Klasse *m3*. Sein starker Metallglanz und seine zinnweiße bis stahlgraue Farbe bringen den metallischen Charakter zum Ausdruck.

Bei den Schichtenstrukturen lassen sich Bauverbände unterscheiden, die sich zwischen zwei parallelen Ebenen mit endlichem Abstand einschließen lassen. Charakteristisch für derartige Kristallarten ist eine ausgeprägte Spaltbarkeit parallel zu den Strukturschichten.

### PbJ<sub>2</sub>-Typ

In dieser Schichtenstruktur sind die Metallatome von sechs S-Atomen oktaedrisch umgeben, während jedes S-Atom drei Metallatome als nächste Nachbarn hat. Diese liegen jedoch unsymmetrisch auf einer Seite des Zentralatoms (vgl. Bild 2.6). Das Koordinationsverhältnis ist also [6] : [3]. Im PbJ<sub>2</sub>-Typ kristallisieren die Sulfide TiS<sub>2</sub>, ZrS<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub> und PtS<sub>2</sub>.

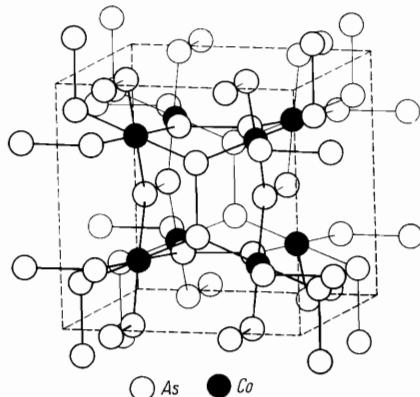


Bild 2.20. Skutteruditstruktur

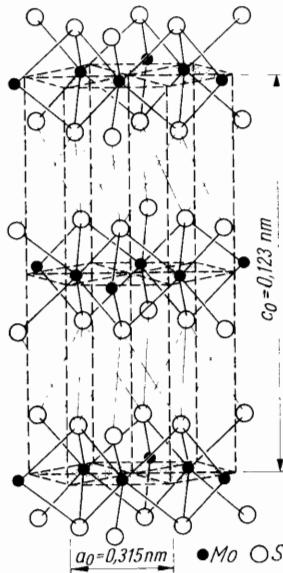


Bild 2.21. Molybdänitstruktur

### Molybdänittyp

Beim Molybdänglanz MoS<sub>2</sub> ist ebenfalls jede Metallatomenebene zwischen zwei Ebenen von S-Atomen eingeschlossen (Bild 2.21). Dabei ist jedes Mo-Atom in Form eines trigonalen Prismas (und nicht oktaedrisch wie beim PbJ<sub>2</sub>) von sechs S-Atomen umgeben. Wie bei der PbJ<sub>2</sub>-Struktur haben die S-Atome drei Nachbarn. Das Koordinationsverhältnis ist wieder [6] : [3]. Isomorph mit Molybdänglanz ist Tungstenit WS<sub>2</sub>.

Bauverbände, die sich nur in einer Dimension quasiumendlich erstrecken, werden als *Ketten* bezeichnet, die entsprechenden Strukturen als *Kettenstrukturen*. Kristallarten mit Kettenaufbau zeigen im allgemeinen Spaltbarkeiten parallel zur Kettenachse.

### *Antimonittyp*

Einen für Metallresonanzstrukturen recht charakteristischen Typ stellt die Struktur des rhombisch-dipyramidal kristallisierenden Antimonits  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  dar. In diesem Strukturtyp liegen Doppelketten der Zusammensetzung  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  mit zwei verschiedenen Sb-Atomlagen vor. Die eine Sorte von Sb-Atomen hat drei nächste S-Nachbarn, die ein Dreieck bilden. Berücksichtigt man noch etwas weiter entfernte Nachbarn, so ergibt sich eine unregelmäßige [7]-Koordination. Die zweite Art von Sb-Atomen besitzt ebenfalls drei nächste S-Nachbarn, die allerdings nicht mehr so regelmäßig angeordnet sind. Auch bei diesen Positionen erhält man bei Erweiterung des Nachbarschaftsbereichs [7]-Koordination. Jeweils eine Seite der S-Dreiecke bildet eine fortlaufende Kette in Richtung der  $c$ -Achse, die gleichzeitig als Nadelachse der Antimonitkristalle erscheint. Die Bindung innerhalb der  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Doppelketten dürfte stark kovalenten Charakter haben. Isotyp mit Antimonit ist Bismutit  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

### *SiS<sub>2</sub>-Typ*

Die Struktur des  $\text{SiS}_2$  besteht aus Ketten von  $\text{SiS}_4$ -Tetraedern, wobei zwei benachbarte Tetraeder je eine Kante gemeinsam haben. Die Ketten sind durch van der Waalssche Bindung untereinander verknüpft. Es ist bemerkenswert, daß Silikate mit den stärker ionaren Si—O-Bindungen keine Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder über die Kanten aufweisen. (Auf Grund der Elektronegativitäten ergibt sich für die Si—O-Bindung ein ionarer Anteil von 40%, für die Si—S-Bindung dagegen nur von 10%.) Lediglich eine instabile  $\text{SiO}_2$ -Modifikation besitzt eine dem  $\text{SiS}_2$  analoge Verknüpfung.

## 2.6. Ionar-kovalente Resonanzstrukturen

Ein großer Teil der anorganischen Verbindungen hat Strukturen, bei denen die Bindungen im wesentlichen durch Resonanzen zwischen elektrovalenten und kovalenten Beziehungen bewerkstelligt werden. Im allgemeinen überwiegt der elektrovalente Anteil bei den „Salzen“, aber bei den komplexer zusammengesetzten Verbindungen kommt die kovalente Tendenz bereits merkbar zum Ausdruck. Nur bei einer relativ kleinen Gruppe von Kristallarten dominiert die kovalente Bindung.

Bei der systematischen Darstellung dieser Strukturen gliedern wir nach dem Überwiegen der Bindungsanteile und der Komplexität der Baueinheiten.

### 2.6.1. Einfache kovalente Strukturen

Die Struktur, bei der der Grenztyp der kovalenten Bindung am klarsten zum Ausdruck kommt, ist die Diamantstruktur. Hier bilden die Kohlenstoffatome ein kubisch flächenzentriertes Gitter, wobei weitere vier Kohlenstoffatome je Elementarzelle alternierend die Mitten der Achtelwürfel besetzen (Bild 2.22). Die Kantenlänge des Elementarwürfels beträgt beim Diamanten 0,355 nm. Jedes Kohlenstoffatom ist somit von vier Kohlenstoffatomen in tetraedrischer Anordnung umgeben. Der C—C-Abstand beträgt jeweils 0,154 nm. Bei der Bindung der C-Atome handelt es sich nach *Pauling* um eine  $sp^3$ -Hybridbindung (vgl. Abschn. 2.2.2.). Die Bindungen bilden Winkel von  $109^\circ 28'$  und weisen auf die Ecken eines Tetraeders (vgl. Bild 2.22). Die Eigenart der Diamantstruktur ist noch deutlicher zu erkennen,

wenn man sie nicht wie üblich mit (100), sondern mit (111) horizontal betrachtet (d. h., der Elementarwürfel wird auf die Ecke gestellt; vgl. Bild 2.25). Aus dieser Darstellung erkennt man, daß die Kohlenstoffatome Sechsringe bilden, die gewinkelt sind. Diese Ringe liegen in Schichten parallel {111}. Damit hängt wohl zusammen, daß {111} die häufigste und typischste Wachstumsform des Diamanten ist. Ferner liegt eine vollkommene Spaltbarkeit des Diamanten parallel den Oktaederflächen vor, eine Eigenschaft, die bei der Technik des Diamantschleifens von wesentlicher Bedeutung ist.

Es ist plausibel, daß die Vorstellung von der Kugelgestalt der Atome bei kovalenter Bindung kaum mehr zutreffen kann. Im Grunde ist sie wohl ausschließlich für Ionen bei vorwiegend polarem Bindungscharakter gültig. In der organischen Chemie ist man daher schon länger vom Kugelmodell abgekommen und hat an dessen Stelle das Kalottenmodell gesetzt, das wesentlich besser Packungsdichte und Raumerfüllung der Moleküle wiedergibt. Im Kalottenmodell wird vor allem zum Ausdruck gebracht, daß die Elektronenhüllen benachbarter Atome einander durchdringen und daß die kovalente Bindung gerichtet ist. Ohne Zweifel muß eine solche Vorstellung auf die Diamantstruktur angewandt werden (Noll [2.14]).

Die Hälfte des kürzesten Abstands benachbarter Atome entspricht dem „Atomradius“ der älteren Vorstellung und beträgt in der Diamantstruktur 0,077 nm

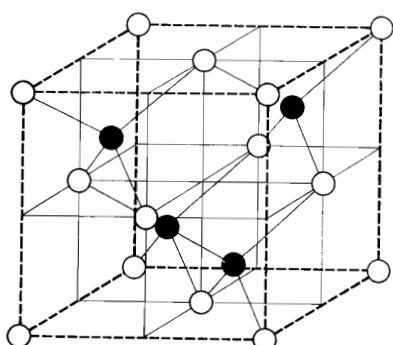


Bild 2.22. Zinkblende-(Diamant-)Struktur

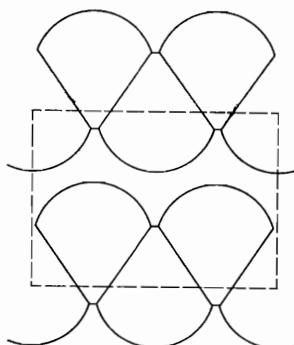


Bild 2.23. Kalottenmodell der Diamantstruktur, Schnitt parallel (110)

(C-C-Abstand = 0,154 nm). Der Radius der Kalottenkugeln heißt *Wirkungsradius* und hat für das Kohlenstoffatom – aus der Diamantstruktur berechnet – den Wert 0,126 nm. Das Bild 2.23 stellt einen Schnitt durch das Kalottenmodell von Diamant parallel zur (110)-Ebene dar. Die Packungsdichte beträgt für das Kalottenmodell 0,93, während sich für das übliche Kugelmodell (Atomradius = 0,077 nm) eine Packungsdichte von nur 0,34 ergibt. Bild 2.24 zeigt die Photographie eines Oktaederausschnitts aus dem Kalottenmodell der Diamantstruktur.

Geometrisch analog der Diamantstruktur ist die Zinkblendestruktur aufgebaut, wenn auch – und das kann mit Sicherheit ausgesprochen werden – die Atombindung in dieser Struktur nicht mehr rein und typisch vorliegt. In der Zinkblendestruktur besetzen die Zn-Atome die Plätze eines kubisch flächenzentrierten Gitters, während die S-Atome alternierend die Mitten der Achtelwürfel einnehmen (Bild 2.22). Auch hier haben wir wiederum [4]-Koordination: Jedes Zn- bzw. S-Atom ist von vier S- bzw. Zn-Atomen in gleichen Abständen tetraedrisch umgeben. Nahe verwandt mit der Zinkblendestruktur ist die Wurtzitstruktur (Bild 2.26).

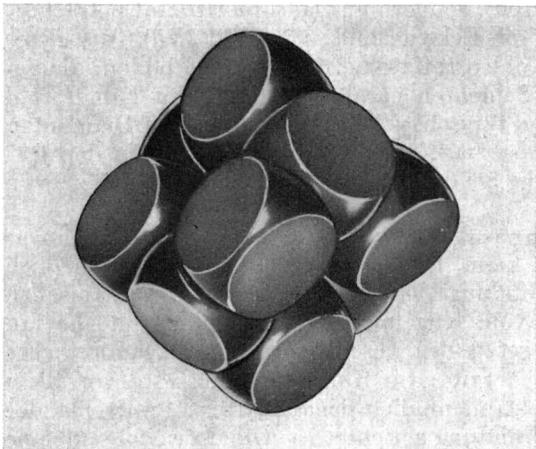


Bild 2.24. Oktaederausschnitt aus dem Kalottenmodell der Diamantstruktur  
(Aufn.: W. Noll [2.14])

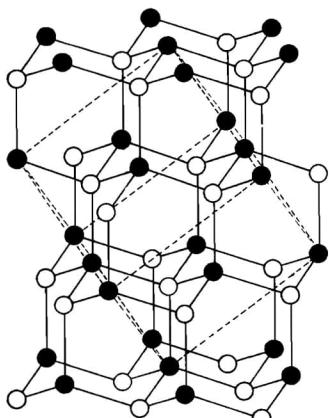


Bild 2.25. Zinkblende-(Diamant-)Struktur mit vertikal gestellter [111]-Achse

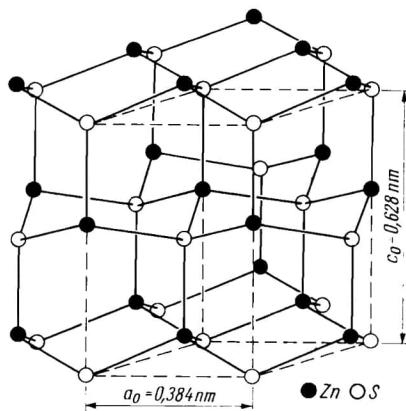


Bild 2.26. Wurtzitstruktur

Bei dieser Struktur sind die Koordinationsverhältnisse die gleichen wie bei der Zinkblendestruktur, auch die tetraedrische Anordnung der Atome bleibt erhalten. Einen Unterschied zwischen Wurtzit- und Zinkblendestruktur kann man erst erkennen, wenn die Lage der zweitnächsten Nachbarn beobachtet wird. Die Unterschiede in den beiden Anordnungen sind aus Bild 2.7 zu ersehen (s. S. 125). So gering die strukturellen Unterschiede zwischen Wurtzit und Zinkblende sind, so gering müssen naturgemäß auch die energetischen Unterschiede sein. Das geht auch bereits aus der Tatsache hervor, daß beide Kristallarten unter gewöhnlichen thermodynamischen Bedingungen nebeneinander vorkommen können.

Soll in einer Wurtzit- oder Zinkblendestruktur kovalente Bindung vorliegen, so müssen auf jede Bindungsrichtung mindestens zwei Valenzelektronen kommen. Da ferner [4]-Koordination vorhanden ist, müssen je Atom vier Valenzelektronen zur Verfügung gestellt werden können. Dies ist beispielsweise beim Diamanten der Fall. Nun haben Grimm und Sommerfeld gefunden, daß beide Atomsorten nicht zu gleichen Teilen die Bindungselektronen zu liefern brauchen. Es muß nur gefordert werden, daß die beiden benachbarten Atome insgesamt acht Valenzelektronen

zur Verfügung stellen. Die Summe der Valenzelektronen oder die Summe der (positiven) Wertigkeiten der beiden Atomsorten muß demnach stets gleich 8 sein. Das bedeutet aber folgendes: Bei einer Verbindung A–B ist eine Zinkblende- oder Wurtzitstruktur dann zu erwarten, wenn die A-Komponente um ebenso viele Spalten vor der Gruppe der vierwertigen Elemente steht (IV. Gruppe), wie die B-Komponente auf die IV. Gruppe folgt (*Grimm-Sommerfeldsche Regel*). Hierher gehören insbesondere auch die  $A^{III}$ - $B^{V}$ -Verbindungen, die durch ihre Halbleitereigenschaften großes Interesse gefunden haben. In Tafel 2.13 sind einige Beispiele

Tafel 2.13. Einige Verbindungen vom Typ  $A^N-B^{8-N}$  mit ZnS-Struktur

Verbindung	$N/8-N$	$Z_1+Z_2/Z$	Typ	Abstand in nm	Ionizität
C	4/4	6	D	0,154	0
BN	3/5	5 + 7/ 6	Z	0,157	0,26
BeO	2/6	4 + 8/ 6	W	0,165	0,60
SiC	4/4	14 + 6/10	Z, W	0,189	0,18
AlN	3/5	13 + 7/10	W	0,187	0,45
BP	3/5	5 + 15/10	Z	.	0,01
BeS	2/6	4 + 16/10	Z	.	0,31
Si	4/4	14	D	0,235	0
AlP	3/5	13 + 15/14	Z	0,236	0,31
(Si, Ge)	4/4	14 + 32/23	D	0,240	
AlAs	3/5	13 + 33/23	Z	.	0,27
GaP	3/5	31 + 15/23	Z	0,236	0,37
MgSe	2/6	12 + 34/23	W	.	0,79
ZnS	2/6	30 + 16/23	Z, W	0,235	0,62
CuCl	1/7	29 + 17/23	Z, W	0,235	0,75
Ge	4/4	32	D	0,245	0
(Si, Sn)	4/4	14 + 50/32	D	0,258	
GaAs	3/5	31 + 33/32	Z	0,245	0,31
AlSb	3/5	13 + 51/32	Z	0,266	0,43
InP	3/5	49 + 15/32	Z	.	0,42
ZnSe	2/6	30 + 34/32	Z, W	0,245	0,68
MgTe	2/6	12 + 54/32	W	0,276	0,55
CdS	2/6	48 + 16/32	Z, W	0,252	0,69
CuBr	1/7	29 + 35/32	Z, W	0,246	0,74

$N$  Gruppennummer;  $Z_1+Z_2$  Elektronensumme der beiden Atome einer Verbindung bzw. vom Mischkristall 1:1;  $Z$  Elektronensumme je Atom; Abstand kürzeste Abstände zwischen zwei Atomen; Ionizität nach *Phillips*; die isoelektronischen Reihen sind durch Linien abgegrenzt; D Diamantstruktur; Z Zinkblendestruktur; W Wurtzitstruktur

zusammengestellt. Bei der Zinkblende liegt eine ausgesprochene Mesomerie zwischen kovalentem und elektrovalentem Grenztyp vor. Dies hat auch die Elektronendichteverteilung in der Zinkblendestruktur gezeigt.

Im Zusammenhang mit den Strukturtypen Zinkblende und Wurtzit sei eine Erscheinung erwähnt, die wir als *Polytypie* bezeichnen. Die beiden Strukturen kann man sich parallel zu (111) bzw. (0001) aus ZnS-Schichten aufgebaut denken (Bilder 2.25 und 2.26), die sich bei Zinkblende im Rhythmus ABC, bei Wurtzit im Rhythmus AB wiederholen. Man hat hier eine analoge Beziehung wie zwischen der kubisch und hexagonal dichtesten Kugelpackung. Außer den beiden erwähnten

Schichtfolgen sind noch andere Sequenzen denkbar, z. B. ABCB. Beim SiC hat man z. B. eine große Anzahl solcher polytyper Modifikationen gefunden, die – bis auf den kubischen ZnS-Typ ( $\alpha$ -SiC) – hexagonale bzw. rhomboedrische Symmetrie haben. Alle diese Modifikationen besitzen dieselbe Gitterkonstante  $a_0$ , während  $c_0$  ein ganzzahliges Vielfaches einer Schicht darstellt. Weitere Beispiele für Polytypie, die wir auch als eine besondere Form der Polymorphie auffassen können, sind ZnS selbst und zahlreiche weitere Schichtstrukturen, wie C (Graphit), MoS<sub>2</sub>, CdJ<sub>2</sub> und Schichtsilikate, und einige andere Strukturen mit stapelfähigen Bauverbänden. Eine einfache Bezeichnung der polytypen Strukturvarianten kann jeweils durch die Angabe der Anzahl der Schichten bis zur translatorischen Identität und der resultierenden Symmetrie erfolgen, wobei H hexagonal, R rhomboedrisch, M monoklin, T triklin usw. bedeuten. Bekannte Beispiele sind Wurtzit-2H, -3R, -6H, -15R oder Graphit-2H, -3R u. a. Als *Syntaxie* wird das Zusammenwachsen verschiedener Polytypen zu einem Kristallindividuum bezeichnet.

### 2.6.2. Einfache ionare Strukturen

Für die Beschreibung und Systematik der Strukturen mit vorwiegend ionarem Bindungsanteil hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Koordinationen (Koordinationszahlen) zugrunde zu legen. Tatsächlich ist es so, daß bei relativ einfachen Strukturen der Strukturtyp fast vollständig durch die Koordinationen bestimmt wird. Aber auch bei kompliziert gebauten Strukturen ist die Angabe der räumlichen und zahlenmäßigen Koordinationen von größter Wichtigkeit. In diesen Fällen ist es dann zweckmäßig, den rein geometrischen Koordinationsbegriff unter Berücksichtigung der Intensität der Bindungen zu vertiefen. Wie bereits früher gezeigt wurde, ist es ja ein sehr wesentliches Merkmal ionarer Bindungen, daß jedes Ion bestrebt ist, eine möglichst große Anzahl von Ionen entgegengesetzter Ladung um sich zu scharen. Dabei macht sich eben die Tendenz bemerkbar, elektrische Ladungen lokal zu neutralisieren. Man kann die Stärke einer Kation-Anion-Bindung (A–B-Bindung) in einer ionaren Struktur quantitativ angeben durch den Quotienten aus der Ladung eines zentralen Ions und der Anzahl der unmittelbaren Nachbarn entgegengesetzter Ladung (Koordinationszahl). Insbesondere ist für die ionaren Strukturen die Gruppierung der relativ großen Anionen um die im allgemeinen wesentlich kleineren Kationen charakteristisch. Man definiert daher nach *Pauling* als Stärke  $p$  einer Valenzbindung das Verhältnis der Anzahl  $z$  der Elementarladungen eines zentralen Kations zur Koordinationszahl  $n$  des Kations. Demnach gilt

$$p = z/n.$$

Wir gehen einen Schritt weiter und vergleichen mit der Stärke einer Valenzbindung  $p$  die Ladung der Anionen (B-Ionen). Bezeichnen wir die Ladungszahl des Anions mit  $y$ , so können wir folgende Fälle unterscheiden:

1.  $p < y/2$ , die elektrostatische Valenz ist kleiner als die halbe Anionenladung. Beispiel: In der NaCl-Struktur ist jedes Na-Ion von sechs Cl-Ionen oktaedrisch umgeben, das gleiche gilt umgekehrt auch für die Cl-Ionen. Demnach ist  $n = 6$ . Da  $z = 1$ , wird  $p = 1/6$ . Wegen  $y = 1$  ist dann tatsächlich

$$p = 1/6 < 1/2 = y/2.$$

2.  $p = y/2$ , die elektrostatische Valenz ist gleich der halben Anionenladung. Beispiel: Bei den SiO<sub>2</sub>-Strukturen ist jedes Si-Ion von vier Sauerstoffionen tetraedrisch umgeben,  $n$  also gleich 4. Da  $z = 4$ , wird  $p = z/n = 4/4 = 1$ . Die Ladung des

Sauerstoffs  $y$  ist gleich 2. Somit wird

$$p = 1 = 2/2 = y/2.$$

3.  $p > y/2$ , die elektrostatische Valenz ist größer als die halbe Anionenladung. Beispiel: In den Karbonatstrukturen (z. B.  $\text{CaCO}_3$ ) ist jedes C-Ion von drei Sauerstoffionen umgeben, und zwar in der Form eines gleichseitigen Dreiecks. Somit wird  $n=3$ , und  $z$  ist bekanntlich für C gleich 4. Daraus folgt  $p=4/3$ . Da wieder  $y=2$  ( $\text{O}^{2-}$ !), so ist offensichtlich

$$p = 4/3 > 1 = 2/2 = y/2.$$

Qualitativ können wir uns die dargestellten Zusammenhänge am einfachsten in folgender Weise klarmachen: Denken wir uns Gruppierungen von Anionen um ein zentrales Kation bei konstanten Ladungen, aber mit zunehmender Koordinationszahl! Bei großer Koordinationszahl  $n(p < y/2)$  werden die Ladungen der Anionen nur zu einem geringen Bruchteil „abgesättigt“, so daß noch Bindungsmöglichkeiten nach außen hin übrigbleiben. Anders ist es bei geringer Koordination ( $p > y/2$ ): Das zentrale Kation vermag die wenigen Anionen stark zu binden – es entfallen ja jetzt jeweils große Anteile der Bindungsmöglichkeit des Kations auf ein Anion –, so daß nur geringe „Bindungen“ des Koordinationspolyeders noch nach „außen“ wirken können. Das bedeutet, daß in der Kristallstruktur ein Komplexion gebildet wird.

Wie man bereits aus diesen einfachen Beispielen erkennen kann, gehören zum Fall 3 solche Verbindungen, die Ionenkomplexe, wie  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  usw., enthalten. Im Fall 2 sind die Strukturen dadurch ausgezeichnet, daß die Komplexe, wie  $\text{SiO}_4$  bei den Silikaten oder  $\text{BO}_3^{3-}$  bei den Boraten, in mannigfacher Weise miteinander verknüpft werden können. Dagegen liegen bei den übrigen Strukturen keine ausgesprochenen Komplexbildungen vor. Wir können daher gliedern in

1. einfache Koordinationsstrukturen;
2. Strukturen mit Komplexen
  - a) Strukturen mit verknüpfbaren Komplexen,
  - b) Strukturen mit nicht verknüpfbaren Komplexen.

Die drei wichtigsten Strukturtypen der A–B-Verbindungen sind die  $\text{CsCl}$ -,  $\text{NaCl}$ - und die schon erwähnte  $\text{ZnS}$ -Struktur. Beim  $\text{CsCl}$ -Typ (vgl. Bild 2.27 a) liegen zwei einfache kubische Gitter vor, ein  $\text{Cs}$ -Ionengitter und ein  $\text{Cl}$ -Ionengitter, die so ineinander gestellt sind, daß die Raummitte des Elementarwürfels des einen Gitters von einem Ion des anderen Gitters besetzt wird. Die Elementarzelle der  $\text{CsCl}$ -Struktur hat sonach eine gewisse Ähnlichkeit mit dem kubisch raumzentrierten Gitter, wobei allerdings die Zentrierung durch eine andere Partikel sorte erfolgt. Man erkennt sofort aus der Betrachtung des Elementarwürfels, daß jedes  $\text{Cs}$ - bzw. jedes  $\text{Cl}$ -Ion von acht  $\text{Cl}$ - bzw.  $\text{Cs}$ -Ionen in Form eines Würfels umgeben ist. Das  $\text{CsCl}$ -Gitter weist sonach eine [8]-Koordination auf. Die Richtungen parallel der Raumdiagonalen des Würfels, d. h. parallel zu  $\langle 111 \rangle$ , dürften bevorzugte Richtungen dieses Gitters darstellen, da in diesen Gittergeraden abwechselnd positiv und negativ geladene Ionen in kürzesten Abständen aufgereiht sind. In solchen Richtungen ist daher die Bindung am intensivsten.

Bei der  $\text{NaCl}$ -Struktur liegen im Gegensatz dazu die kürzesten Bindungsrichtungen verschiedenartig geladener Ionen parallel der Würfelkante, d. h. parallel zu  $\langle 100 \rangle$ . Die  $\text{NaCl}$ -Struktur kann man sich aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern (ein  $\text{Na}$ -Ionengitter und ein  $\text{Cl}$ -Ionengitter) zusammengesetzt denken, die in Richtung der Würfelkante um eine halbe Kantenlänge gegeneinander verschoben sind (vgl. Bild 1.2). Man erkennt unmittelbar (z. B. beim Ion in der Mitte des

Würfels), daß jedes Ion von insgesamt sechs Ionen anderer Art oktaedrisch in gleichen Abständen umgeben ist. Im Gegensatz zur CsCl-Struktur zeigt also die NaCl-Struktur eine [6]-Koordination. Bei der Zinkblendestruktur, bei der aber bereits der Bindungscharakter weitgehend verändert ist, finden wir schließlich [4]-Koordination. Mit Hilfe der Elektronegativitäten (vgl. Abschn. 2.3.) berechnet

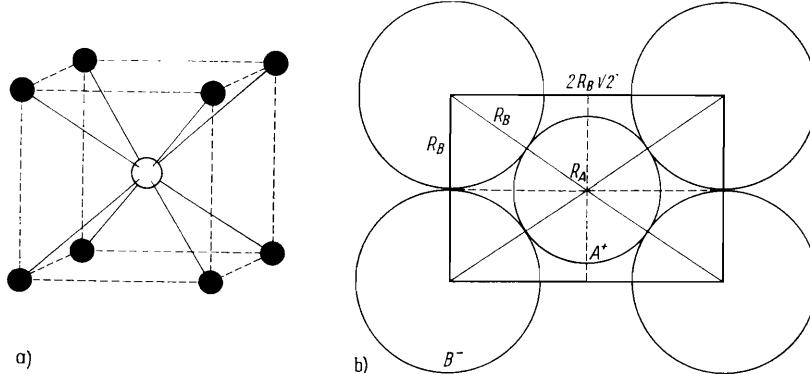


Bild 2.27. CsCl-Struktur

a) Elementarzelle; b) Anordnung der Ionen im Schnitt parallel (110)

sich der Anteil der Ionenbindung für Na – Cl zu 67%, für Zn – S dagegen nur zu 22%.

Es ist charakteristisch, daß diese verschiedenen Koordinationen und damit auch die Strukturtypen rein geometrisch nur bei bestimmten Ionengrößen realisierbar sind. Betrachten wir etwa die CsCl-Struktur und legen einen Schnitt durch die Diagonalebene (110), so erhalten wir die im Bild 2.27 b wiedergegebene Ansicht. Die angeschriebenen Beziehungen sind geometrisch ohne weiteres verständlich. Denken wir uns weiter die B-Ionen im Verhältnis zu den A-Ionen vergrößert, bis sich auch die B-Ionen untereinander berühren, dann erhalten wir gerade den Grenzwert für den Radienquotienten  $R_A/R_B$ .

Wir kommen zu den bereits aus dem Prinzip der Kugelpackungen abgeleiteten Werten der Grenzradienquotienten, die wir für die Koordination in den Ionenstrukturen ansetzen können. In Tafel 2.14 sind einige A–B-Verbindungen mit ihren Radienquotienten nach Strukturtyp geordnet zusammengestellt. Wir stellen eine

Tafel 2.14. Strukturen und effektive Radienquotienten  $R_A/R_B$  einiger A–B-Verbindungen

CsCl-Struktur ≥ 0,732	NaCl-Struktur 0,732 ··· 0,414				ZnS-Struktur 0,414 ··· 0,225
CsCl 0,91	KF 1,00	KCl 0,73	NaCl 0,54	MgTe 0,37	
CsBr 0,84	SrO 0,96	SrS 0,73	NaBr 0,50	BeO 0,26	
CsJ 0,75	BaO 1,06	RbJ 0,68	CaTe 0,50	BeS 0,20	
	RbF 0,89	KBr 0,68	MgS 0,49	BeSe 0,18	
	RbC 0,82	SrSe 0,66	NaJ 0,44	BeTe 0,17	
	BaS 0,82	CaS 0,61	LiCl 0,43		
	CaO 0,80	KJ 0,60	MgSe 0,41		
	CsF 1,25	MgO 0,59	LiBr 0,40		
	RbBr 0,76	LiF 0,59	LiJ 0,35		
	NaF 0,74	CaSe 0,56			

recht gute Übereinstimmung fest, wobei die Abweichungen erklärbar sind. Wir können also festhalten, daß eine Beziehung zwischen Koordination und Größenverhältnis der Ionen vorhanden ist.

Generell ist festzustellen, daß bei den Alkalihalogeniden die ionare Bindung vorherrscht. Bei den einwertigen Verbindungen ist allerdings die Anzahl der Valenzelektronen nicht ausreichend, um bei relativ hoher Koordination Atombindungen zu erzeugen. Anders wird dies bei Verbindungen vom Typ A–B mit höherwertigen Ionen. Bei ihnen ist zu erwarten, daß die Tendenz zur kovalenten Bindung deutlicher wird. Diese Erscheinung zeigt recht instruktiv die Reihe NaF, MgO, AlN und SiC. Die beiden zuerst genannten Verbindungen sind noch ionar und kristallisieren in der NaCl-Struktur. Dagegen ist bei den beiden zuletzt genannten Substanzen die Anzahl der Valenzelektronen hinreichend groß, um in Strukturen mit [4]-Koordination zu einer  $sp^3$ -Hybridbindung zu führen. Beide Strukturen gehören den verschiedenen ZnS-Typen an. Dieser interessante Übergang spiegelt sich auch in den Gitterabständen wider (Tafel 2.15).

Tafel 2.15. Abhängigkeit des Partikelabstands von der Wertigkeit

Substanz	Summe der Atomnummern	Wertigkeit	A–B-Abstand in nm
NaF	$9 + 11 = 20$	1	0,231
MgO	$12 + 8 = 20$	2	0,210
AlN	$13 + 7 = 20$	3	0,187
SiC	$14 + 6 = 20$	4	0,189

Die wichtigsten Strukturen von AB<sub>2</sub>-Verbindungen sind der Fluorittyp (CaF<sub>2</sub>), der Rutiltyp (TiO<sub>2</sub>) und die SiO<sub>2</sub>-Strukturen. Die Elementarzelle der Fluoritstruktur stellt einen flächenzentrierten Würfel dar (Ca-Ionen). Die Anionen (F-Ionen) besetzen darin jeweils die Mitten der Achtelwürfel (Bild 2.28). Wir können eine solche Struktur auch in der Weise aufbauen, daß wir in das kubisch flächenzentrierte Gitter der Ca-Ionen noch zwei (ebenfalls kubisch flächenzentrierte)

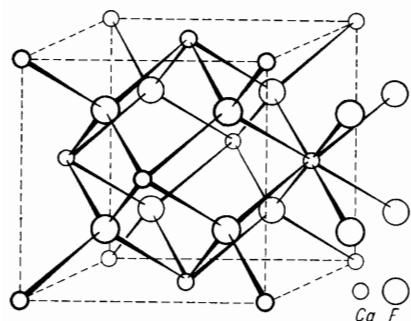


Bild 2.28. Fluoritstruktur

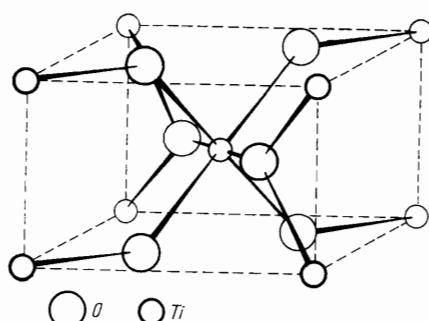


Bild 2.29. Rutilstruktur

Teilgitter von F-Ionen einbauen. Im Fluoritgitter ist jedes Ca-Ion von acht Fluorionen und jedes F-Ion von vier Ca-Ionen umgeben. Wir haben also das Koordinationsverhältnis von [8] : [4].

Die Rutilstruktur hat tetragonale Symmetrie; die Ti-Ionen bilden eine raumzentrierte tetragonale Elementarzelle (Bild 2.29) und sind in annähernd gleichen Abständen von sechs Sauerstoffionen oktaederähnlich umgeben, während die Sauer-

stoffionen jeweils drei Ti-Nachbarn haben. Die ganze  $\text{TiO}_2$ -Struktur kann also als Gerüst aus Sauerstoffoktaedern aufgefaßt werden. Dabei ist jedes dieser Oktaeder mit zwei weiteren Oktaedern durch je eine gemeinsame Kante untereinander verbunden, derart, daß in Richtung der  $c$ -Achse unendliche Ketten solcher Oktaeder liegen. Zu den Nachbarketten besteht jeweils nur eine Verknüpfung durch eine gemeinsame Oktaederecke mit einem gemeinsamen Sauerstoffion. Das Koordinationsverhältnis beim Rutil ist [6] : [3].

Auf die  $\text{SiO}_2$ -Strukturen, die bereits charakteristische Übergänge zur kovalenten Bindung aufweisen, wird erst später bei der Besprechung der Silikate eingegangen. Wichtig ist an dieser Stelle nur die Tatsache, daß diese Strukturen durch die Koordination [4] : [2] ausgezeichnet sind. Jedes Si-Ion ist tetraedrisch von vier Sauerstoffionen umgeben, und jedes Sauerstoffion liegt zwischen zwei Si-Ionen.

Von besonderer Bedeutung ist die [4]-Koordination bei den  $\text{SiO}_2$ -Strukturen. Das Verhältnis der Ionenradien beträgt in diesem Fall  $\text{Si}^{4+}$  ( $0,039 \text{ nm}$ )/ $\text{O}^{2-}$  ( $0,132 \text{ nm}$ ) = 0,29, so daß geometrisch die Tetraederanordnung tatsächlich zu erwarten ist. Es wurde allerdings bereits früher darauf hingewiesen, daß in vielen  $\text{SiO}_2$ -Strukturen nicht – wie bei reiner Ionenbindung anzunehmen wäre – die Gruppe Si—O—Si in einer geraden Linie liegt, sondern gewinkelt ist, d. h., der Winkel zwischen den Bindungsrichtungen ist kleiner als  $180^\circ$ . Nur beim  $\alpha$ -Cristobalit sprechen die röntgenographischen Untersuchungsergebnisse für eine ungewinkelte Anordnung.

Das Koordinationsverhältnis [2] : [1] ist für reine Ionenstrukturen nicht mehr möglich. Bei solcher Koordination müssen  $\text{AB}_2$ -Moleküle vorliegen, die durch andere Kräfte (van der Waalssche Kräfte) miteinander verknüpft werden.

Auch für die Strukturtypen der Verbindungen  $\text{AB}_2$  müssen wiederum die geometrischen Existenzbedingungen gelten, die bereits für die AB-Typen für verschiedene Koordinationen abgeleitet worden sind. Danach sind die in Tafel 2.16

Tafel 2.16. Strukturen und effektive Radienquotienten  $R_A/R_B$  einiger  $\text{AB}_2$ -Verbindungen

CaF <sub>2</sub> -Struktur ≥ 0,732		TiO <sub>2</sub> -Struktur 0,732 ··· 0,414				SiO <sub>2</sub> -Strukturen 0,414 ··· 0,225	
BaF <sub>2</sub>	1,05	UO <sub>2</sub>	0,79	TeO <sub>2</sub>	0,67	NbO <sub>2</sub>	0,52
PbF <sub>2</sub>	0,99	CeO <sub>2</sub>	0,77	MnF <sub>2</sub>	0,66	WO <sub>2</sub>	0,52
SrF <sub>2</sub>	0,95	PrO <sub>2</sub>	0,76	PbO <sub>2</sub>	0,64	OsO <sub>2</sub>	0,51
HgF <sub>2</sub>	0,84	CdF <sub>2</sub>	0,74	CoF <sub>2</sub>	0,62	IrO <sub>2</sub>	0,50
ThO <sub>2</sub>	0,83	ZrO <sub>2</sub>	0,67	ZnF <sub>2</sub>	0,62	TiO <sub>2</sub>	0,48
CaF <sub>2</sub>	0,80	HfO <sub>2</sub>	0,67	NiF <sub>2</sub>	0,59	VO <sub>2</sub>	0,46
				MgF <sub>2</sub>	0,58	MnO <sub>2</sub>	0,39
				SnO <sub>2</sub>	0,56	GeO <sub>2</sub>	0,36

angegebenen Beziehungen zwischen Koordination und Radienquotienten zu erwarten. Auch hier können wir feststellen, daß die Übereinstimmung zwischen der geometrischen Forderung und der Erfahrung recht gut ist.

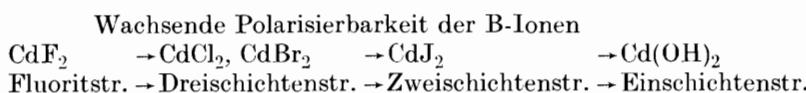
Bei den Strukturen der  $\text{AB}_2$ -Verbindungen macht sich auch der Einfluß der Polarisierung deutlich bemerkbar. So finden wir beispielsweise beim CdF<sub>2</sub> noch eine Koordinationsstruktur vom Flußspattyp, beim CdJ<sub>2</sub> dagegen infolge der hohen Polarisierbarkeit des Jodions nicht mehr. CdJ<sub>2</sub> kristallisiert in einer Schichtenstruktur.

Bei den Schichtenstrukturen vom Typ AB<sub>2</sub> finden wir allgemein Schichtpakete, die aus einer A-Ionen-Schicht und zwei B-Ionen-Schichten aufgebaut sind,

und zwar so, daß die A-Ionen-Schicht auf beiden Seiten von je einer B-Ionen-Ebene flankiert wird. Man erkennt ohne weiteres, daß die Anionen (B) in einem solchen Fall stark polarisiert sein müssen, denn ihre nächsten A-Nachbarn liegen alle auf ein und derselben Seite. Das bedeutet eine ausgesprochene Asymmetrie der Koordination. Die Kationen (A) dagegen sind noch symmetrisch (oktaedrisch) von sechs B-Ionen umgeben (vgl. Bild 2.5). Die intensive Deformation der B-Ionen kommt in einer charakteristischen Abnahme des Partikelabstands zum Ausdruck. Beispiel: Beim  $\text{CdJ}_2$  ergibt sich anstelle des aus der Radiensumme berechneten Ionenabstands von 0,323 nm (0,103 nm + 0,220 nm) ein röntgenographisch ermittelter Wert von 0,298 nm. Diese anschauliche Erklärung der Bindung in einer Schichtenstruktur kann wieder durch die Betrachtung der Elektronenzustände und ihrer quantenmechanischen Wechselwirkungen vertieft werden. In der  $\text{CdJ}_2$ -Struktur beträgt der Valenzwinkel Cd–J–Cd ziemlich genau  $90^\circ$ . Daher ist anzunehmen, daß sich die Elektronen am Halogenion in *p*-Zuständen befinden, die nun an Quantenzuständen des Kations anteilig werden können.

Bei der  $\text{PbJ}_2$ -Struktur folgen die einzelnen Schichten in bestimmten Abständen aufeinander, und zwar derart, daß entsprechende Ionen in den verschiedenen Schichten genau übereinanderliegen. Beim  $\text{CdJ}_2$  dagegen sind aufeinanderfolgende Schichten um bestimmte Beträge (in der Schichtebene) gegeneinander verschoben. Der Identitätsabstand in Richtung senkrecht zur Schicht ist demnach beim  $\text{PbJ}_2$  gleich dem Pb–Pb-Abstand zweier aufeinanderfolgender Schichten. Beim  $\text{CdJ}_2$  jedoch umfaßt die Identitätsperiode zwei Schichten. In der  $\text{CdCl}_2$ -Struktur sind es sogar drei Schichten, die aufeinanderfolgen, und erst die vierte liegt genau über der ersten. Wir können also unterscheiden: Einschichtenstruktur ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PbJ}_2$ ), Zweischichtenstruktur ( $\text{CdJ}_2$ ) und Dreischichtenstruktur ( $\text{CdCl}_2$  und  $\text{CdBr}_2$ ).

Die Beziehungen zwischen den verschiedenen Arten von Schichtenstrukturen sind ebenfalls durch die Polarisation bedingt: Mit wachsender Polarisierbarkeit erscheinen bei den Cd-Halogeniden folgende Strukturen:



Sehr interessant ist ferner, daß von  $\text{CdBr}_2$  noch eine instabile Modifikation existiert, die eine Mischstruktur aus allen drei Typen darstellt. Hier folgen die drei Schichtenarten statistisch aufeinander. Es ist anschaulich klar, daß wegen der relativ starken Bindung innerhalb der Schichten und der geringen Bindung senkrecht dazu eine ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel zu den entsprechenden Ebenen vorliegen muß. Ganz allgemein ist eine ausgeprägte Anisotropie der physikalischen Eigenschaften parallel und senkrecht zu den Schichtpaketen zu erwarten.

Bei den ternären Strukturen handelt es sich um Verbindungen, bei denen ein Anion mit zwei verschiedenen Kationen kombiniert ist (allgemeiner Typ:  $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$ ). Unter diesen Verbindungen sind strukturell solche von besonderer Bedeutung, bei denen zwei Kationen mit Sauerstoffionen zusammentreten, denen also die allgemeine Formel  $\text{A}_m\text{B}_n\text{O}_p$  zukommt. Charakteristisch für die Strukturen solcher Verbindungen ist demnach die Tatsache, daß ein Sauerstoffion stets mit zwei verschiedenen Arten von Kationen koordiniert ist. Als wichtigste Typen der  $\text{A}_m\text{B}_n\text{O}_p$ -Strukturen sind der Perowskittyp  $\text{ABO}_3$  und der Spinelltyp  $\text{AB}_2\text{O}_4$  zu nennen.

### *Perowskittyp*

Die Struktur wird aus einer kubischen (oder pseudokubischen) Elementarzelle gebildet (Bild 2.30). Die Ecken des Würfels sind von den relativ großen A-Kationen

besetzt, während in der Mitte des Würfels ein (relativ kleines) B-Ion sitzt. Die Würfflächen schließlich werden von den Sauerstoffionen zentriert. Jedes A-Ion ist zwölffach, jedes B-Ion sechsfach von Sauerstoffionen koordiniert. Dabei besitzt jedes Sauerstoffion vier A- und zwei B-Nachbarn. Wieder rein geometrisch ist

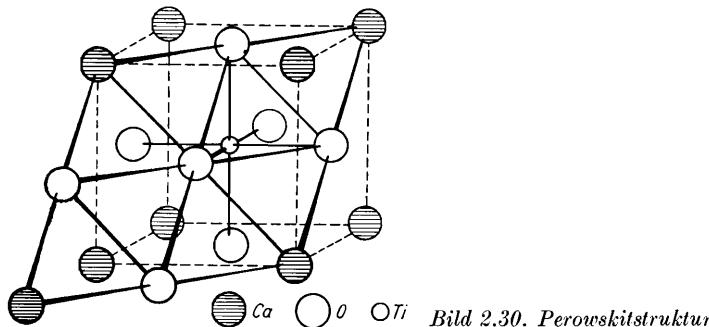


Bild 2.30. Perowskitstruktur

die Tatsache begründet, daß das größere A-Ion die Positionen mit höherer Koordinationszahl besetzt und umgekehrt das kleinere B-Ion die Plätze mit niedrigerer Koordination. Quantitativ folgt aus geometrischen Gründen

$$R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_O),$$

worin  $R$  die entsprechenden Ionenradien bedeuten. Nach Goldschmidt liegt für den Existenzbereich der Perowskitstruktur eine gewisse Toleranz vor. Danach gilt für die Ionenradien einer Verbindung, die in der Perowskitstruktur kristallisiert, die Beziehung

$$R_A + R_O = t \cdot \sqrt{2} \cdot (R_B + R_O).$$

Hierin liegt  $t$  (der sog. Toleranzfaktor) zwischen 0,8 und 1,1. Nimmt  $t$  andere Werte an, so müssen auch andere Bautypen auftreten. Die Wertigkeiten der Kationen A und B haben nur geringe Bedeutung. Selbstverständlich muß die Neutralität jeweils gewährleistet sein, d. h., die Wertigkeiten der Kationen A und B müssen zusammen die gesamte Wertigkeit der Sauerstoffionen absättigen. Es können demnach in einer Perowskitstruktur (mit  $X=O^{2-}$ ) nur solche Kationenpaare vorliegen, deren Wertigkeiten 1+5 oder 2+4 oder 3+3 betragen. In Tafel 2.17 sind solche Verbindungen zusammengestellt.

#### Tafel 2.17. Verbindungen mit Perowskitstruktur

Wertigkeitssumme für die Kationen

1+5	2+4	3+3
NaNbO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub>	YAlO <sub>3</sub>
KNbO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>	LaAlO <sub>3</sub>
KJ <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	CaZrO <sub>3</sub>	LaGaO <sub>3</sub>

#### Spinelltyp

Die A-Kationen bilden einen flächenzentrierten Würfel und besetzen außerdem alternierend die Raummitten der Achtelwürfel. Somit bilden die A-Ionen für sich geometrisch eine Diamantstruktur (vgl. Bild 2.22). Die freien Achtelwürfel nehmen

je vier B-Kationen in gleichorientierter Tetraederstellung auf. Die Sauerstoffionen bilden schließlich ebenfalls Tetraeder, deren Schwerpunkte mit den A-Schwerpunkten und zugleich mit den Schwerpunkten der B-Tetraeder zusammenfallen (Bild 2.31). Danach sind insgesamt 32 Sauerstoffionen, acht A-Kationen und

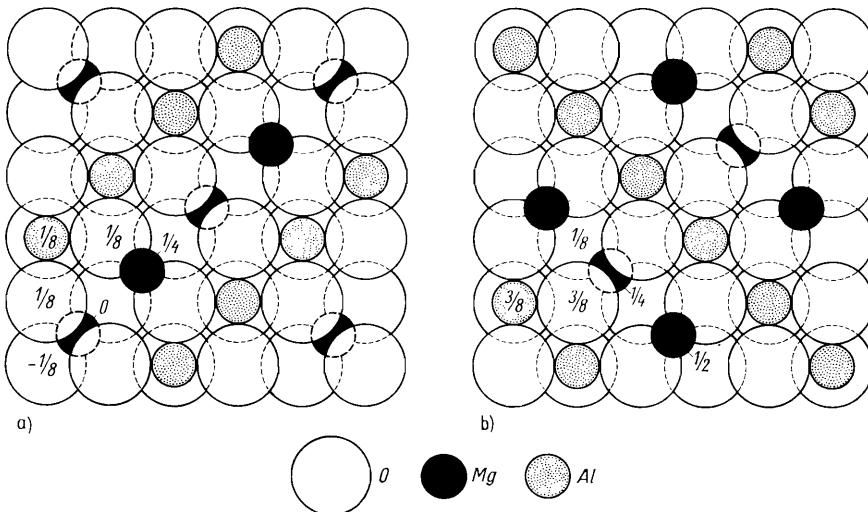


Bild 2.31. Spinellstruktur

16 B-Kationen in einer Elementarzelle vorhanden. Jedes A-Ion ist von vier Sauerstoffionen tetraedrisch und jedes B-Ion von sechs Sauerstoffionen oktaedrisch umgeben. Außerdem ist jedes Sauerstoff an ein A-Ion und an drei B-Ionen unmittelbar gebunden. Die eben beschriebene Struktur stellt die *normale Spinellstruktur* dar, wie sie beispielsweise durch Gahnit  $ZnAl_2O_4$  vertreten wird.

Es gibt aber noch eine Reihe von Verbindungen vom Typ  $AB_2O_4$ , deren Strukturen dem Spinelltyp wohl sehr nahekommen, die aber doch recht charakteristische Unterschiede in der Besetzung der Gitterplätze aufweisen. So sind etwa in der Struktur  $MgGa_2O_4$  die Sauerstoffplätze dieselben wie in der normalen Spinellstruktur, aber die Anordnung der Kationen weicht von dieser ab: Die Hälfte der Ga-Ionen besetzt die vierfach koordinierten Positionen der normalen Spinellstruktur. Die übrigen Ga-Ionen dagegen besetzen zusammen mit den Mg-Ionen in statistischer Verteilung die sechsfach koordinierten Positionen der Spinellstruktur. Derartige Spinelles werden typischer durch die Formel  $B(AB)O_4$  gekennzeichnet, und wir wollen den entsprechenden Bautyp als *statistischen Spinell* (auch *inversen Spinell*) bezeichnen. Im normalen Typ kristallisieren  $MgAl_2O_4$  (Spinell),  $MnAl_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$ ,  $NiAl_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ , im statistischen Typ die Verbindungen  $MgTiMgO_4$ ,  $FeMgFeO_4$ ,  $FeTiFeO_4$ ,  $ZnSnZnO_4$ ,  $GaMgGaO_4$  und  $InMgInO_4$ .

Die Bindungsvektoren liegen in der Spinellstruktur in den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Sie sind am dichtesten mit B-Ionen und Sauerstoffionen besetzt. Daraus leitet sich die morphologische Hauptzone  $[110]$  ab. Ebenso ist das Auftreten von  $\{111\}$  und  $\{110\}$  als Hauptformen aus der Bedeutung der  $\langle 110 \rangle$ -Gittergeraden zu verstehen.  $\{111\}$  ist außerdem (unvollkommene) Spaltfläche und Zwillingsebene („Spinellgesetz“).

Bemerkenswert ist, daß  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ebenso wie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) in einer Struktur kristallisiert, die enge Beziehungen zur Spinellstruktur aufweist. Auch in der  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -

Struktur besetzen die Sauerstoffionen die gleichen Punktlagen wie die O-Ionen in der normalen Spinellstruktur. Dagegen sind die Eisen- bzw. Aluminiumionen (je Elementarzelle sind es  $21 \frac{1}{3}$  Ionen) statistisch auf die normalen 24 Kationenplätze (A und B) verteilt. Danach sind im Mittel  $2 \frac{2}{3}$  Kationenplätze je Elementarzelle nicht besetzt. Auf Grund dieser strukturellen Beziehungen wird es verständlich, daß Spinell  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mischkristallartig in seine Struktur einbauen kann.

### 2.6.3. Ionar-kovalente Resonanzstrukturen mit Komplexen

Die Ionenstrukturen mit Komplexen sind dadurch charakterisiert, daß es in diesen Strukturen möglich ist, gewisse endliche Gruppen von Ionen (Komplexe) zu erkennen, die auf Grund der Abstandsverhältnisse in vieler Hinsicht als Baueinheiten höheren Grades aufgefaßt werden können. Solche Strukturen sind, wie bereits erwähnt wurde, dadurch ausgezeichnet, daß die Stärke der elektrostatischen Valenzbindung innerhalb der Komplexionen gleich oder größer ist als die halbe Anionenladung. Die Komplexionen können wir als regelmäßige Polyeder darstellen, wobei das Kation jeweils die Mitte einnimmt, während die Anionen die Ecken des Polyeders besetzen. Die in Tafel 2.18 zusammengestellten Modelle sind dabei für die Komplexe  $\text{AX}_n$  möglich.

Daß und wie die Koordinationszahlen von den Radianquotienten  $R_A/R_X$  abhängen, wurde bereits früher ausführlich erörtert. Es ist selbstverständlich, daß diese Be-

Tafel 2.18. Mögliche Anordnungen von Komplexen  $\text{AX}_n$

$n$	Anordnung der X-Ionen
3	Ecken eines gleichseitigen Dreiecks
4	Ecken eines regulären Tetraeders
	Ecken eines Quadrats
6	Ecken eines Oktaeders
	Ecken eines dreiseitigen Prismas
8	Ecken eines Würfels
12	Ecken eines Kubooktaeders

ziehungen auch für die Ionengruppen in Komplexen gelten. Hinsichtlich der Anionenpolyeder hat *Pauling* einige Regeln aufgestellt. Sie sind für einfache Ionengitter trivial, gestatten aber bei komplexen Ionenkristallen gewisse Rückschlüsse hinsichtlich ihrer Struktur. Die Regeln gelten für Ionengitter mit kleinen und hochgeladenen Kationen (drei- oder vierwertig,  $R_A < 0,08 \text{ nm}$ ) und für Anionen hinreichender Größe ( $R_X > 0,135 \text{ nm}$ ), aber ohne nennenswerte Polarisation.

#### 1. Regel

Jedes Kation ist von einem Anionenpolyeder umgeben. Dabei ist der Abstand Anion – Kation durch die Radiensumme ( $d_{\text{A-X}} = R_A + R_X$ ), die Koordinationszahl des Kations durch das Radianverhältnis  $R_A/R_X$  gegeben.

#### 2. Regel

Die gesamte Stärke sämtlicher Valenzbindungen, die ein Anion von allen Kationen aus erreichen, zu deren Polyeder das Anion gehört, sucht die Ladung des Anions zu kompensieren. Diese Regel wird als „elektrostatische Valenzregel“ bezeichnet.

Wird wiederum mit  $p = z/n$  die Stärke der Valenzbindung (um ein Kation) und mit  $y$  die Ladungszahl eines bestimmten Anions bezeichnet (s. Abschn. 2.6.2.), so gilt demnach

$$\Sigma z/n = y.$$

Als Beispiel betrachten wir ein einfaches Ionengitter: Beim Spinell  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  bilden die Sauerstoffionen Tetraeder mit [4] um die Zn-Ionen; sie bilden ein Oktaeder mit [6] um die Al-Ionen. Ein Sauerstoffion hat ein Zn-Ion und drei Al-Ionen als Nachbarn. Es ist für  $\text{O}^{2-}$   $y=2$ , für die  $\text{ZnO}_4$ -Tetraeder wird  $z/n = 2/4 = 1/2$ , und für die  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder wird  $z/n = 3/6 = 1/2$ . Es wird dann

$$\Sigma z/n = 1 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot \frac{1}{2} = 2,$$

das ist aber gerade der Wert für  $y$ . Für einfache Ionenstrukturen gilt die elektrostatische Valenzregel streng, für komplexe Resonanzstrukturen braucht sie nicht mit absoluter Exaktheit erfüllt zu sein.

### 3. Regel

Das Vorhandensein gemeinsamer Kanten und vor allem gemeinsamer Flächen der Anionenpolyeder setzt die Stabilität der Struktur herab. Dieser Effekt ist groß für Kationen hoher Ladungen und kleiner Koordinationszahl und ist besonders groß, wenn sich das Radienverhältnis für das betreffende Polyeder der unteren Stabilitätsgrenze nähert. Beispiel: Bei den  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen (Bild 2.29) sind  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder vorhanden, die gewisse Kanten gemeinsam haben, und zwar beträgt die Anzahl der gemeinsamen Kanten bei der Rutilstruktur 2, bei der Brookitstruktur 3 und bei der Anatasstruktur 4. Entsprechend ist zu erwarten, daß mit steigender Anzahl gemeinsamer Kanten die Stabilität in der Reihenfolge Rutil → Brookit → Anatas fällt. Ohne Zweifel ist erfahrungsgemäß Rutil die häufigste und stabilste Modifikation. Die Wirkung der Ladung des Kations ersieht man z. B. daraus, daß  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder nur Ecken mit  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern gemeinsam haben, während sie mit  $\text{MgO}_6$ -Oktaedern auch Kanten gemeinsam haben können.

### 4. Regel

Enthält eine Kristallstruktur mehrere Arten von Kationen, so streben die Kationen mit hohen Ladungen und kleiner Koordinationszahl danach, möglichst wenige Polyederelemente (Ecken, Kanten, Flächen) gemeinsam zu haben. Diese Regel stützt sich auf analoge Argumente wie die 3. Regel. Allgemein gilt, daß beim Vorhandensein gemeinsamer Kanten oder Flächen eine Verkürzung der Kantenlänge zu erwarten ist.

### 5. Regel

Die Anzahl der wesentlich verschiedenen Arten von Bausteinen in einer Kristallstruktur strebt einem Minimum zu („Sparsamkeitsregel“). Aus dieser Regel folgt, daß die Umgebung aller chemisch ähnlichen Anionen in einer Struktur ebenfalls ähnlich sein wird; oder: Alle Anionenpolyeder um chemisch identische Kationen sollen chemisch wie geometrisch ähnlich gebaut sein.

Bilden die Komplexe in den Ionenstrukturen ausgesprochene Inseln (sind sie also nicht weiter miteinander verknüpft), dann ist die Bindung innerhalb einer solchen Gruppe relativ intensiv. Die Stärke der Valenzbindung wird demnach verhältnismäßig groß. Insbesondere ist dabei, wie man leicht sieht,  $p > y/2$ . Ist  $p = y/2$ , so besteht die Möglichkeit, daß die Komplexe miteinander verknüpft sind, d. h.,

Ecken, Kanten oder Flächen der Anionenpolyeder können gemeinsam sein. Wir betrachten zunächst diese Strukturen.

### Borate

Baueinheit bei den Boraten ist im allgemeinen die  $\text{BO}_3$ -Gruppe (Komplex), wobei die Sauerstoffionen die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks besetzen, während das Borion in der Mitte sitzt (Bild 2.32).

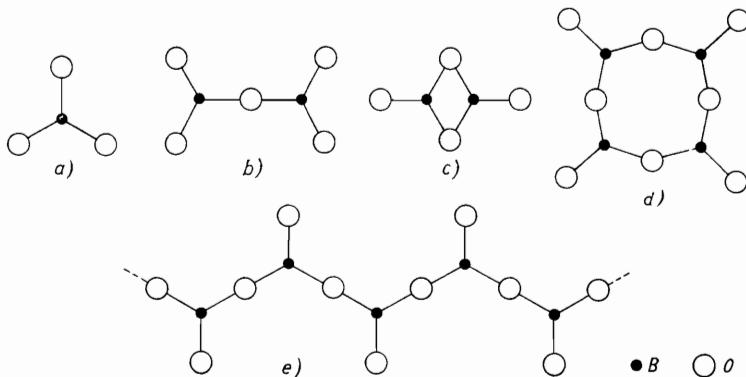
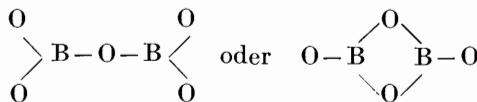


Bild 2.32. Verknüpfung der  $\text{BO}_3$ -Gruppen

Diese  $\text{BO}_3$ -Gruppen können nun in der mannigfältigsten Weise miteinander verknüpft werden. Beispielsweise können zwei Gruppen nach folgendem Schema zusammenentreten:



Man vergleiche hierzu die Bilder 2.32 b und c. Es können auch geschlossene Vierergruppen auftreten, wie es im Bild 2.32 d angedeutet ist. Schließlich können die  $\text{BO}_3$ -Gruppen unendliche Ketten bilden (Bild 2.32 e).

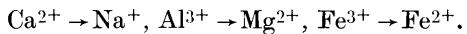
Bleiben die  $\text{BO}_3$ -Komplexe unverknüpft, bilden sie also „Inselboraten“. Sind sie zu endlichen Gruppen verknüpft, so nennen wir die entsprechenden Verbindungen *Gruppenborate*. Schließlich sprechen wir bei Kettenbildung von *Kettenboraten*. So ergibt sich für die Borate eine recht einfache Einteilung:

- Inselborate, Anion:  $[\text{BO}_3]^{3-}$ ;
- Gruppenborate, Anionen:  $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ ,  $[\text{B}_2\text{O}_4]^{2-}$ ,  $[\text{B}_4\text{O}_8]^{4-}$ ;
- Kettenborate, Anion:  $[\text{BO}_2]_n^-$ .

### Silikate

Von größter Bedeutung waren die Ergebnisse der Strukturforschung für die Systematik der Silikate. Besondere Verdienste in diesem Zusammenhang haben sich *Bragg*, *Machatschki*, *Schiebold* und *Belov* erworben. Die Grundlage der Systematik der Silikatstrukturen ist die Tatsache, daß in diesen Strukturen die Sauerstoffionen tetraedrisch um je ein zentrales  $\text{Si}^{4+}$ -Ion angeordnet sind. Solche  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder stellen Baueinheiten der Silikatstrukturen dar. Anstelle des Siliciums kann diadoch

Aluminium – also vierfach koordiniert – in die Silikatstrukturen eintreten. Es ist dabei von Bedeutung, daß Aluminium in den Silikaten auch in [6]-Koordination vorkommt. Tatsächlich liegt ja der Radienquotient  $R_A/R_O = 0,43$  dicht bei dem theoretischen Grenzwert 0,414, der die oktaedrische von der tetraedrischen Koordination trennt, so daß es ohne weiteres verständlich wird, wenn Aluminium beide Koordinationen aufweist. Mitunter ist dies sogar in ein und derselben Struktur der Fall. Selbstverständlich muß ein Ladungsausgleich stattfinden, wenn  $\text{Al}^{3+}$  an die Stelle von  $\text{Si}^{4+}$  tritt. Durch Substitution weiterer Ionen muß der Mangel an positiver Ladung wieder ausgeglichen werden. Derartige Substitutionen sind



Diese Doppelrolle, die das Aluminium in den Silikatstrukturen übernimmt, hat die Aufstellung einer chemischen Systematik der Silikate sehr erschwert.

Die  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -Tetraeder können in den Silikatstrukturen in der mannigfältigsten Art und Weise miteinander verknüpft sein: Sie können getrennte Inseln bilden oder sich zu endlichen Gruppen von zweien, dreien usw. zusammenschließen; weiter

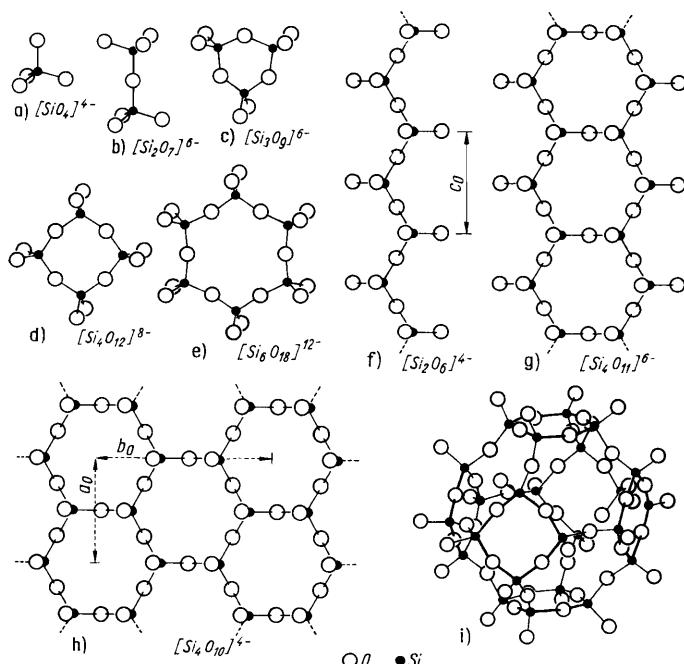


Bild 2.33. Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder

a) Inselsilikate; b) Gruppensilikate; c) bis e) Ringsilikate; f), g) Kettensilikate; h) Netzsilikate; i) Gerüstsilikate

können sie unendliche Ketten oder zweidimensionale Netze aufbauen und schließlich dreidimensionale Gerüste bilden (Bild 2.33). Entsprechend können wir die Silikate in folgende Gruppen einteilen:

- a) *Inselsilikate* (im weiteren Sinne)
  - $\alpha)$  *Inselsilikate* im engeren Sinne (Nesosilikate)
  - $\beta)$  *Gruppensilikate* mit Doppeltetraedern (Sorosilikate)

- $\gamma)$  *Ringsilikate* (Cyclosilikate)  
 mit Dreierringen  
 mit Viererringen  
 mit Sechsringen,  
 b) *Kettensilikate* (Inosilikate),  
 c) *Netzsilikate* (Phyllosilikate),  
 d) *Gerüstsilikate* (Tektosilikate).

Im folgenden seien einige Beispiele für die verschiedenen Gruppen angeführt.

### Inselsilikate

Als typischen Vertreter der Inselsilikate kennen wir den Olivin  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ . In der Olivinstruktur bilden die Sauerstoffionen annähernd eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Die dichtest gepackten Schichten pseudohexagonaler Symmetrie verlaufen parallel (100). Im Bild 2.34 ist eine Projektion der Olivinstruktur

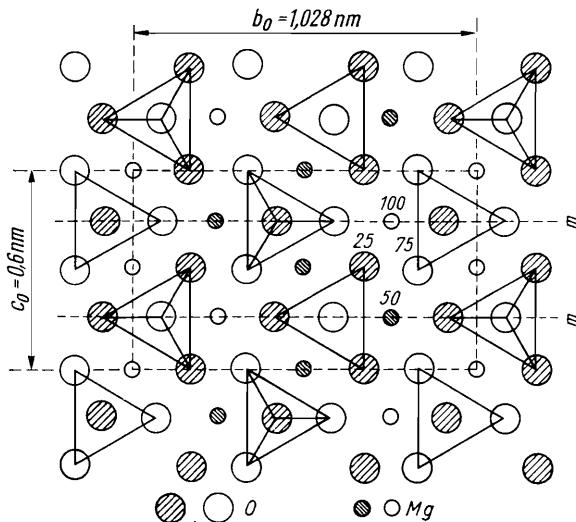


Bild 2.34. Olivinstruktur, Projektion auf (100)

auf die Ebene (100) dargestellt. Die eingezeichneten Dreiecke bedeuten  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, deren Spitzen abwechselnd nach „vorn“ bzw. nach „hinten“ zeigen. Aus der Darstellung ersieht man auch, daß die Mg-Ionen von sechs Sauerstoffionen umgeben sind. Diese Anordnung ist nahezu oktaedrisch. Die pseudohexagonale Symmetrie der Olivinstruktur kommt selbstverständlich auch in einer Pseudohexagonalität der Tracht der Kristalle zum Ausdruck.

Auch in der Phenakitstruktur  $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$  bilden die Sauerstoffionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Aber hier sind nur die tetraedrischen Lücken von den Kationen (Be und Si) besetzt.

### Gruppensilikate

Doppeltetraeder der Form  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  (Bild 2.33 b) weisen Thortveitit  $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$  und Hemimorphit  $\text{Zn}_4[(\text{OH})_2 | \text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf. Im monoklin kristallisierenden Thortveitit ist jedes Scandiumion von sechs Sauerstoffionen umgeben.

### Ringsilikate

Dreierringe von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern mit der Formel  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  (Bild 2.33 c) zeigt Benitoit  $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$  (Bild 1.96). In dieser Struktur liegen zwischen je drei der  $\text{Si}_3\text{O}_9$ -Ringe abwechselnd die Ba- bzw. Ti-Ionen. Dabei sind Ba und Ti jeweils von sechs Sauerstoffionen umgeben, beim Ti oktaedrisch, beim Ba in ziemlich unregelmäßiger Konfiguration.

Pseudokubische Kristalle bildet der trikline Axinit (Bild 1.56), in dessen Struktur die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zu Viererringen angeordnet sind; Viererringe sind auch beim synthetischen  $\text{K}_4(\text{HSiO}_3)_4$  (Bild 2.33 d) festgestellt worden.

Korrespondierend mit den Sechsringen der Formeleinheit  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  (Bild 2.33 e) zeigen die entsprechenden Kristallarten hexagonale oder pseudohexagonale Symmetrie. Das bekannteste der zu dieser Gruppe gehörenden Silikate ist der Beryll  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  (Bild 1.99). Die  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ -Ringe sind längs der c-Achse derart übereinandergeschichtet, daß dadurch relativ weite Kanäle entstehen. Zwischen den Ringen liegen die Al- und die Be-Ionen, und zwar so, daß Al von je sechs, Be von je vier Sauerstoffionen umgeben ist. Häufig sind in den Kanälen gitterfremde Ionen, wie Li, Cs, Na, OH und F, eingelagert.

Strukturell sehr nahe verwandt (isotyp) mit Beryll ist der Cordierit  $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ , der zwar rhombisch kristallisiert, aber deutlich pseudohexagonal ist. Die Formen  $\{010\}$  und  $\{110\}$  bilden ein nahezu regelmäßiges, sechsseitiges Prisma, ebenso  $\{100\}$  und  $\{130\}$ . Der Winkel zwischen  $(110)$  und  $(\bar{1}\bar{1}0)$  beträgt  $60^\circ 50'$ . So ist Cordierit auch morphologisch dem Beryll recht ähnlich.

### Kettensilikate

Bei den Kettensilikaten sind die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zu unendlichen Ketten miteinander verknüpft. Fast alle Silikate mit solchen Ketten sind dadurch ausgezeichnet, daß die strukturellen Kettenrichtungen auch morphologisch auffallend in Erscheinung treten – sei es, daß diese Kristalle säulig bis nadelig entwickelt sind oder daß Spaltbarkeiten parallel zu den Kettenachsen verlaufen.

Nach Liebau [2.15], Jost [2.16] u. a. lassen sich folgende Kettentypen unterscheiden:

**Einerketten.** Die Gitterkonstante in der Kettenrichtung wird durch ein Tetraeder ( $0,27 \text{ nm}$ ) bestimmt. Solche Einerketten können wiederum als Baueinheiten komplizierterer Kettenanionen zusammentreten, z. B. können zwei Einerketten eine Doppelkette aufbauen (Einerdoppelketten). Eine Einereinfachkette (Bild 2.35, linke Kette) besitzt das Kupferpolygermanat  $(\text{CuGeO}_3)_x$ . Einerdoppelketten sind beim Sillimanit  $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$  beobachtet worden. In diesem Gitter wechseln in der Kettenrichtung  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder miteinander ab.

**Zweierketten.** Die meisten Kettensilikate bauen Ketten auf, deren Periode in der Kettenrichtung zwei Tetraeder umfaßt und daher in dieser Richtung eine Gitterkonstante von etwa  $0,52 \text{ nm}$  besitzt. Zweiereinfachketten (Bilder 2.33 f und 2.35) liegen bei den Pyroxenen vor. Die Ketten können durch die Formel  $[\text{Si}_2\text{O}_6]$  dargestellt werden. Werden Zweiereinfachketten durch gemeinsame Brückensauerstoffe miteinander verknüpft (Bild 2.33 g), so entstehen Zweierdoppelketten (Bänder), wie sie bei den Amphibolen zu finden sind. Formeltyp dieser Kette ist  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ .

**Dreierketten.** Eine Dreiereinfachkette ist im Bild 2.35 dargestellt. Als Identitätsperiode in der Kettenrichtung ergibt sich  $0,72 \text{ nm}$ . Solche Ketten liegen im  $\beta$ -Wollastonit  $\text{CaSiO}_3$  vor. Dreierdoppelketten sind im Xonolith  $\text{Ca}_6[(\text{OH})_2 | \text{Si}_6\text{O}_{17}]$  gefunden worden.

**Viererketten.** Einfache Viererketten liegen beim Batisit  $\text{Na}_2\text{BaTi}_2[\text{O}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]$  mit

je zwei  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Gruppen ( $c_0 = 0,81 \text{ nm}$ ) vor. Eine analog gebaute Phosphatkette wurde beim  $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_x$  festgestellt.

**Fünferketten.** Fünfereinfachketten (Bild 2.35) ergeben eine Kettenperiode von 1,22 nm. Beim Rhodonit  $(\text{Mn},\text{Ca})_3 [\text{Si}_5\text{O}_{15}]$  liegt ein derartiger Aufbau vor.

**Sechserketten.** Beim Stokesit  $\text{CaSn}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  handelt es sich um eine spiralförmig gebaute Sechsereinfachkette mit einer Identitätsperiode von 1,16 nm.

**Siebenerketten.** Eine Struktur mit Siebenereinfachketten besitzt Pyroxmangit  $(\text{Mn},\text{Fe},\text{Ca},\text{Mg})_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}]$ . Die Gitterkonstante in Kettenrichtung beträgt 1,71 nm.

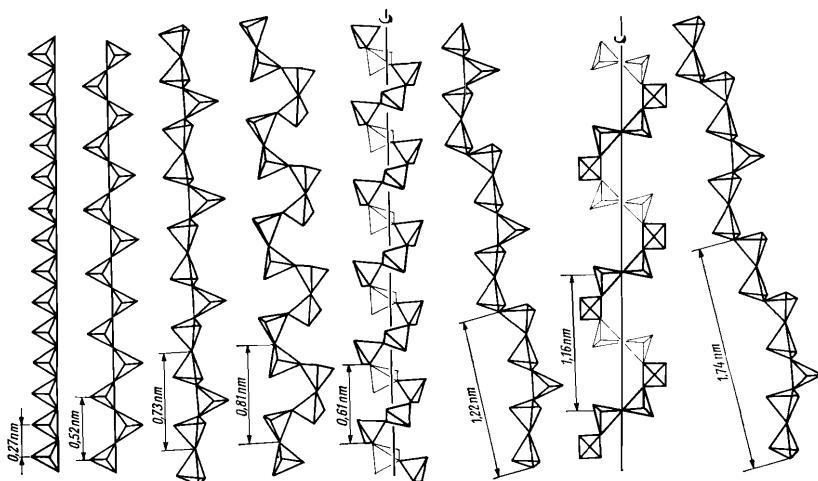


Bild 2.35. Typen von Einfachketten der Kettensilikate

von links nach rechts: Einereinfach-, Zweiereinfach-, Dreiereinfach-, Viererschrauben-, Fünfereinfach-, Sechsschrauben-, Siebenereinfachkette

### Netzsilikate

Denkt man sich die Strukturbänder der Amphibole aneinandergelegt und miteinander verknüpft, so entstehen zweidimensionale Netze. Drei Sauerstoffionen eines Tetraeders bilden jeweils Sauerstoffbrücken zu benachbarten Tetraedern, während das vierte Sauerstoffion keine Brücke darstellt. Für die Baueinheit der Schicht ergibt sich dann die Formel  $\text{SiO}_{1+\frac{3}{2}} = \text{Si}_2\text{O}_5$ . In einer Schicht bilden also die Tetraeder geschlossene, miteinander verknüpfte Sechsringe (Bild 2.33 h).

In einer (pseudo-)hexagonalen  $\text{Si}_2\text{O}_5$ -Schicht weisen die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder mit den „freien“ Sauerstoffecken stets nach ein und derselben Seite (Bild 2.36 a). An diese Sauerstoffecken können Kationen ( $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$ ) gebunden werden. Diese Kationen sind jeweils von sechs O- oder OH-Ionen umgeben und bauen auf diese Weise Schichten der Art  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  auf (Bild 2.36 b). Diese Schichten erscheinen dann mit einem  $\text{Si}_2\text{O}_5$ -Netz verknüpft, wie es im Bild 2.36 c bzw. Bild 2.37 schematisch dargestellt ist. Derartige Zweischichtenstrukturen haben die Zusammensetzung  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_4|\text{Si}_2\text{O}_5]$  (Chrysotil, Antigorit) bzw.  $\text{Al}_2[(\text{OH})_4|\text{Si}_2\text{O}_5]$  (Kaolinit). Offenbar durch den Umstand bedingt, daß  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - und  $\text{Si}_2\text{O}_5$ -Schichten nicht genau aufeinander „passen“, kommt es zu einer Krümmung der  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_4|\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Pakete. Entsprechend zeigt der Antigorit eine „wellblechartige“ Struktur, während beim Chrysotil die Schichten „Röllchen“ bilden, wie elektronen-

mikroskopisch nachgewiesen werden konnte (Bild 2.38). Eine weitere wichtige Möglichkeit der Verknüpfung besteht darin, daß die Kationen Mg bzw. Al zwei  $\text{Si}_2\text{O}_5$ -Netze miteinander koppeln, wobei die „freien“ Sauerstoffecken der beiden Netze gegeneinandergerichtet sind (Bild 2.36 d). So entsteht einmal die Talkstruktur mit der kristallchemischen Formel  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ . Dabei ist jedes Mg-Ion von

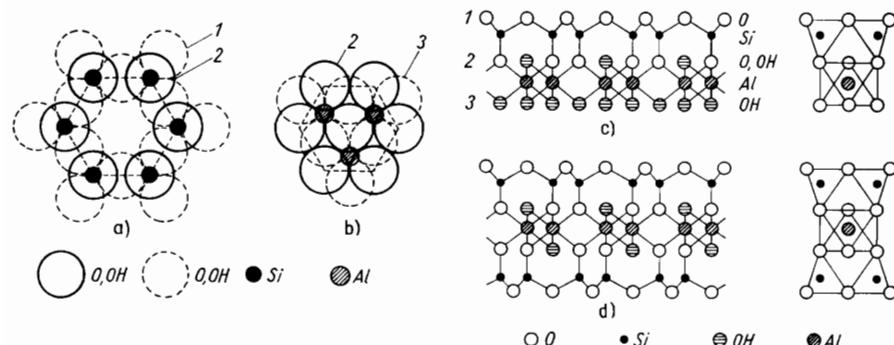


Bild 2.36. Schichtbildung bei Netzsilikaten

a)  $\text{SiO}_4$ -Netz; b)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - bzw.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schicht (jeweils Draufsicht); c) Zweisechichtenstruktur der Zusammensetzung  $\text{Mg}_3(\text{OH})_4|\text{Si}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{Al}_2(\text{OH})_4|\text{Si}_2\text{O}_5$ ; d) Dreischichtenstruktur der Zusammensetzung  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2|\text{Si}_4\text{O}_{10}$  bzw.  $\text{Al}_2(\text{OH})_2|\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (jeweils Seitenansicht). Rechts daneben schematische Darstellung

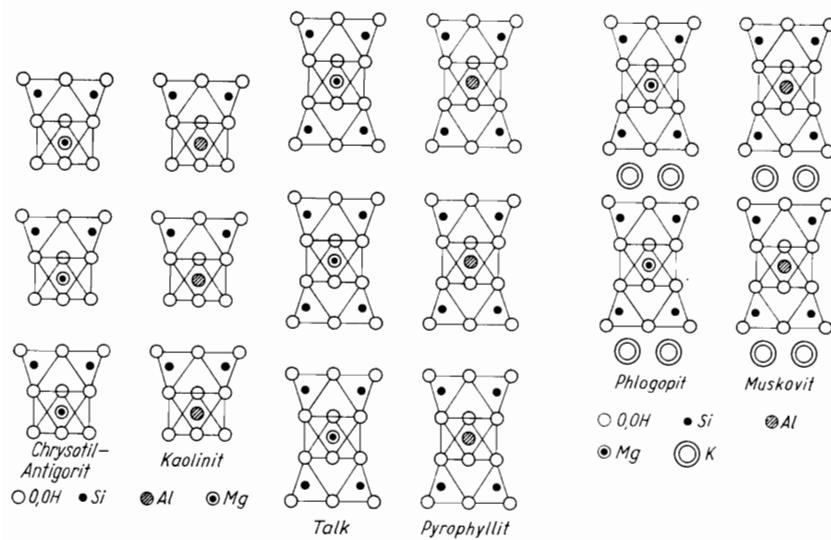


Bild 2.37. Schichtaufbau von Netzsilikaten (Schichtsilikate)

vier Sauerstoffionen und zwei (OH)-Ionen in [6]-Koordination umgeben. Tritt an die Stelle des Magnesiums Aluminium, so muß wegen des Ladungsausgleichs jeder dritte Kationenplatz unbesetzt bleiben. Auf diese Weise gelangen wir zur Struktur des Pyrophyllits  $\text{Al}_2[(\text{OH})_2|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ . Bild 2.37 links stellt den Aufbau der Netzsilikate nach dem Zweisechichten- und Dreischichtenprinzip schematisch einander gegenüber.



Bild 2.38. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Chrysotil

1 senkrecht stehende Röhren; 2 „Teleskop“, 3 Rohrende, schräg geschnitten; Vergrößerung 37500 : 1  
(Aut.: W. Noll)

Treten an die Stelle einzelner Si-Jonen Al-Ionen (maximal wird die Hälfte der Si-Jonen ersetzt), so können infolge des Mangels an positiven Ladungen die Doppelschichten nicht mehr völlig durch Mg- bzw. Al-Ionen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schichten abgesättigt sein. Zum Ladungs- oder Valenzausgleich treten dann zwischen zwei einfachen Schichten (und zwar auf der „Rücken“seite) große Kationen, wie Na, K, Rb, Cs, Ca, ein. Solche Strukturen weisen die Minerale der Glimmergruppe auf (vgl. Bild 2.37, rechts). Auch die Strukturen der Glimmer bestehen also aus  $(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5$ -Schichten, die ihren Nachbarschichten jeweils die Tetraederspitzen zukehren. Die freien Plätze in der Ebene der Tetraederspitzen sind bei fast allen Glimmern von OH-Ionen besetzt. Da diese bekanntlich die gleiche Größe haben wie die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen, sind demnach die Ebenen der Tetraederspitzen dicht mit Ionenkugeln belegt, und zwar in hexagonaler Anordnung. Die Schichten werden auf der Spitzenseite durch kleine Kationen (Mg, Al) miteinander verknüpft. Diese kleinen Kationen sind wieder oktaedrisch von vier O- und zwei OH-Ionen umgeben. Die großen Kationen (K, Ca usw.) liegen jeweils zwischen den „Rücken“-seiten benachbarter Schichten und zeigen [12]-Koordination. Wird K durch Ca ersetzt, so treten entsprechend mehr Al-Ionen die Si-Ionen. Je höher also die Ladung der großen Ionen zwischen den Schichten ist (Übergang: keine Kationen  $\rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ ), desto häufiger erfolgt in den Tetraedern die Substitution  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ .

#### *Gerüstsilikate*

Die Gerüstsilikate sind durch eine allseitige Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder charakterisiert, die zum Aufbau eines dreidimensionalen Gerüstes führt. Dabei sind alle Sauerstoffionen der Tetraeder Brückensauerstoffe, d. h., sie gehören jeweils zwei benachbarten Tetraedern an. Damit ergibt sich als chemische Formel für diese Silikate  $\text{z}_2\text{O}_4$ , wobei z ein Si- oder Al-Ion darstellt. Tritt für die Zentren z der Tetraeder ausschließlich Si ein, haben wir also die Formel  $\text{SiO}_2$ , so sind diese Tetraedergerüste valenzmäßig abgesättigt, und es liegen die  $\text{SiO}_4$ -Strukturen vor. Wird ein Teil der Si-Ionen durch Al ersetzt, dann müssen weitere Kationen in die Struktur eintreten, damit die elektrostatische Neutralität der Struktur gewahrt bleibt.

Man kann sich die Gerüstsilikate auch auf der Grundlage von glimmerartigen Schichten aufgebaut denken, indem man aufeinanderfolgende Schichten miteinander verbindet. Dabei können dann allerdings die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder der Schichten nicht wie in der Glimmerstruktur so orientiert sein, daß alle Tetraederspitzen nach einer Schichtseite zeigen, vielmehr müssen die Spitzen abwechselnd nach oben und nach unten weisen. Auf diese Art entstehen dann Gerüststrukturen mit Sechsringen, die im allgemeinen hexagonale oder pseudohexagonale Symmetrie besitzen. Eine solche Anordnung liegt z. B. beim  $\alpha$ -Tridymit vor, der hexagonale Symmetrie zeigt. Wird die Hälfte der Si-Ionen durch Al ersetzt, so entsteht eine Struktur, die dem des Nephelins entspricht. Eine weitere Möglichkeit besteht in der kubischen bis pseudokubischen Tetraederanordnung, wie sie z. B. beim  $\alpha$ -Cristobalit vorliegt. Schließlich können die  $\text{SiO}_4$ -Gruppen in den Gerüstsilikaten auch zu Ringen von vier bzw. acht Tetraedern zusammentreten, so daß die entsprechenden Strukturen tetragonale bis pseudotetragonale Symmetrie besitzen. Dies ist insbesondere bei der Gruppe der Feldspäte der Fall.

Charakteristisch für alle Gerüstsilikate ist die Tatsache, daß die Strukturerüste stets verhältnismäßig weitmaschig gebaut sind und dadurch zahlreiche Hohlräume, Kanäle u. dgl. aufweisen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß zusätzliche Ionen oder Moleküle in solche Gitter ohne wesentliche Veränderung der Gerüste eingelagert werden können („Einlagerungsstrukturen“). Typisch für eine solche Bauweise sind die Zeolithe, bei denen  $\text{H}_2\text{O}$  in die Gitterhohlräume eingelagert ist, oder auch die Ultramarine, deren Gerüst im Bild 2.33 i dargestellt ist.

Die Bauprinzipien der Silikate werden nun allerdings nicht ausschließlich durch die Verknüpfungsmannigfaltigkeit der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder bestimmt. Neben dem Tetraeder spielt noch das Oktaeder als Baueinheit eine Rolle, wobei als zentrale Kationen zunächst Li, Mg, Fe, Al usw. in Betracht kommen. Der wesentliche Gesichtspunkt hierbei ist die gute Übereinstimmung zwischen den Kanten eines  $\text{MgO}_6$ - oder  $\text{AlO}_6$ -Oktaeders und jenen eines  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders. Solche Silikate, z. B. die Olivine, bilden im allgemeinen relativ einfache Strukturen, die meist auf einer dichtesten Kugelpackung von Sauerstoffionen (auch OH oder F) aufgebaut sind.

Andere Bauprinzipien treten auf, wenn große Kationen, wie Na, K, Ca, La, Ce usw., entscheidend beim Aufbau der Silikatstruktur beteiligt sind. Diese großen Kationen zeigen oktaedrische oder noch höhere Koordination. Nach Belor [2.17] sind in diesem Fall aber die Oktaederkanten nicht mehr mit den Kanten der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder kommensurabel. Dagegen trifft dies für die Längserstreckung der  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Doppeltetraeder zu, weshalb die  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Gruppe bei den Strukturen mit großen Kationen dieselbe Rolle wie die  $\text{SiO}_4$ -Gruppe bei den Strukturen mit mittleren und kleinen Kationen spielt. Als Beispiel kann der Cuspidin  $\text{Ca}_4[(\text{OH},\text{F})_2\text{Si}_2\text{O}_7]$  angeführt werden, bei dem ein Teil der  $\text{CaO}_6$ -Oktaeder direkt mit  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -Gruppen verknüpft ist. Bei der Verknüpfung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern zu Ketten treten dann z. B. anstelle der Diopsidketten (Zweiereinfachkette) Dreierketten o. dgl. auf, wie dies beim  $\beta$ -Wollastonit  $\text{CaSiO}_3$  der Fall ist.

Die Strukturen mit nicht verknüpfbaren Komplexen sind dadurch ausgezeichnet, daß die inselbildenden Gruppen (Komplexe) durch relativ intensive Kräfte zusammengehalten werden, so daß solche Gruppen häufig auch in Lösung als komplexe Ionen auftreten. Die Komplexionen sind somit aus einem (im allgemeinen hochgeladenen, kleinen) Kation B (z. B.  $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{N}^{5+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ) aufgebaut, das in kürzesten Abständen von Anionen (X) umgeben wird. Man hat es also meist mit  $\text{BX}_n$ -Komplexen zu tun, die als selbständige Baueinheiten (Inseln) in den betreffenden Strukturen auftreten. Dabei ist die elektrostatische

Valenz  $p$  des Kations stets größer als die halbe Anionenladung ( $p > y/2$ ). Daraus folgt ohne weiteres, daß im allgemeinen keines dieser Anionen mit mehr als einem B-Ion verknüpft ist. Und darauf beruht eben letzten Endes die Tatsache, daß die Komplexe diskrete Gruppen bilden, die nicht mehr weiter miteinander verbunden sind.

Von Bedeutung sind die Strukturen mit  $\text{BX}_3$ - bzw.  $\text{BX}_4$ -Komplexen, für die wir einige Beispiele anführen.

### *Strukturen mit $\text{BX}_3$ -Komplexen*

Hierher gehören zwei der mineralogisch und kristallographisch wichtigsten Strukturtypen: der Calcittyp und der Aragonittyp.

*Calcittyp.* Anschaulich kann die Calcitstruktur am einfachsten aus dem NaCl-Typ abgeleitet werden. Man denke sich einen Elementarwürfel des NaCl-Gitters auf die trigonale Achse der Raumdiagonalen des Würfels gestellt und in dieser Richtung etwas gestaucht, so daß ein Rhomboeder gebildet wird. Ferner denke man sich die Na-Ionen durch Ca, die Cl-Ionen durch  $\text{CO}_3$ -Gruppen ersetzt (Bild 2.39). Die so entstandene rhomboedrische Zelle bildet einen Polkantenwinkel von etwa  $103^\circ$  (statt  $90^\circ$ ). Die  $\text{CO}_3$ -Komplexe stellen planare Gruppen dar, wobei die Sauerstoffionen die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks besetzen, während die C-Ionen jeweils im Mittelpunkt des Dreiecks liegen. Die Ca-Ionen sind oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen umgeben. Das im Bild 2.39 dargestellte Rhomboeder

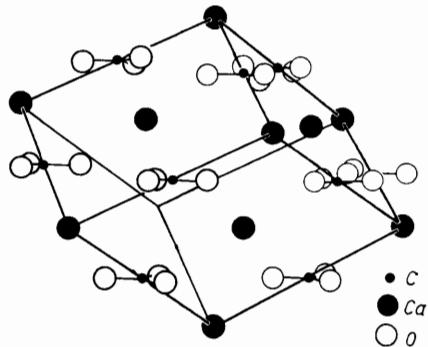


Bild 2.39. Calcitstruktur

Dargestellt ist nicht die Elementarzelle, sondern eine dem Spaltrhomboeder  $\{10\bar{1}1\}$  entsprechende Zelle, die mit der NaCl-Struktur vergleichbar ist

entspricht dem Grundrhomboeder  $\{10\bar{1}1\}$  des Calcits (vgl. Bilder 1.74 und 1.75), das auch als Spaltrhomboeder auftritt. Man beachte hier die Analogie in der Spaltbarkeit von Steinsalz und Calcit!

*Aragonittyp.* Der rhombische Aragonit (Bild 1.67) hat eine ausgesprochen pseudohexagonale Struktur. Ähnlich, wie man die Calcitstruktur aus dem NaCl-Typ ableiten kann, können wir die Aragonitstruktur aus dem hexagonalen NiAs-Typ (vgl. Bild 2.17) deduzieren. Denkt man sich in dieser Struktur die As-Atome durch Ca-Ionen, die Ni-Atome durch  $\text{CO}_3$ -Gruppen ersetzt, so entsteht bei geringer Deformation die Aragonitstruktur. Wie in der Calcitstruktur, so sind auch in der Aragonitstruktur die  $\text{CO}_3$ -Komplexe planar gebaut und liegen in Ebenen parallel (001).

### *Strukturen mit $\text{BX}_4$ -Komplexen*

Auch bei den Strukturen mit  $\text{BX}_4$ -Komplexen kennt man einige wenige Strukturtypen von allgemeiner Bedeutung. Bei den Verbindungen  $\text{A}[\text{BX}_4]$  können wir hier

zwei Gruppen von Strukturtypen unterscheiden: Bei der einen liegen noch verhältnismäßig reguläre  $BX_4$ -Tetraeder vor, während diese bei der zweiten Gruppe bereits stärker deformiert sind. Bei letzteren sind die B-Ionen durch hohe Atomnummern ausgezeichnet (W, Mo, J). Im ersten Fall tritt bei kleinem A-Radius die Anhydritstruktur, bei größerem A-Radius die Barytstruktur auf. In der zweiten Gruppe von Strukturen ist zwischen der Wolframatstruktur (kleines A-Ion) und der Scheelitstruktur (großes A-Ion) zu unterscheiden. In der Anhydritstruktur ist jedes  $S^{6+}$ -Ion von vier  $O^{2-}$ -Ionen in nahezu gleichen Abständen tetraedrisch umgeben. Jedes  $Ca^{2+}$ -Ion hat acht O-Nachbarn, die sich zu zwei ungefähr tetragonalen Disphenoiden anordnen. Damit ist eine erhebliche Annäherung an das tetragonale System gegeben (Anhydrit kristallisiert rhombisch, pseudotetragonal). Jedes Sauerstoffion ist von einem S und zwei Ca umgeben (Bild 2.40). Man kann die

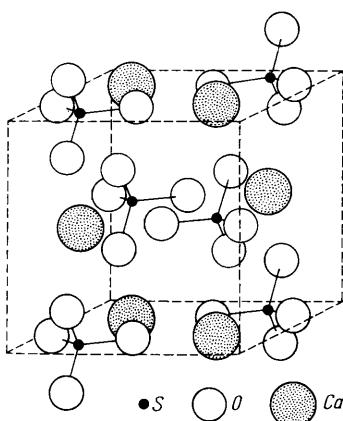


Bild 2.40. Anhydritstruktur

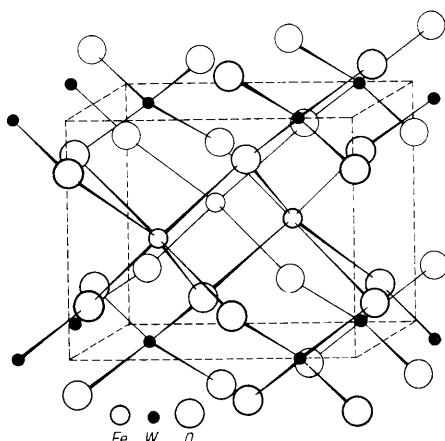


Bild 2.41. Wolframatstruktur

Anhydritstruktur auch als deformiertes Steinsalzgitter auffassen, wobei die Na-Ionen durch die Ca-Ionen und die Cl-Ionen durch  $SO_4$ -Tetraeder ersetzt sind.

In der Wolframatstruktur  $Fe[WO_4]$  liegen abgeflachte  $WO_4$ -Tetraeder vor, während die  $Fe^{2+}$ -Ionen in Form eines deformierten Oktaeders von sechs Sauerstoffionen umgeben sind (Bild 2.41). Der Wolframattyp findet sich bei Wolframataten mit kleinen Kationen mit  $R_A < 0,095$  nm:  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ .

Für größere Kationen (A-Ionen) erscheint erwartungsgemäß die höhere Koordination [8] und damit die etwas anders gebaute Scheelitstruktur  $Ca[WO_4]$ . Hier bilden die Sauerstoffionen um die Wolframionen Tetraeder, die längs der tetragonalen Achse der Struktur leicht gestaucht sind. Die Ca-Ionen haben acht nahezu gleich ferne Sauerstoff-Nachbarn, die zu je vier untereinander gleichwertig sind und sich in Form eines flachen und eines länglichen „Disphenoids“ anordnen. Jedes Sauerstoffion ist von einem  $W^{6+}$  und zwei  $Ca^{2+}$  umgeben (Bild 2.42).

Einen in der Gruppe der Verbindungen  $A[BX_4]$  sehr wichtigen Strukturtyp stellt die Barytstruktur dar. Auch die rhombische Barytstruktur kann aus einer deformierten Steinsalzstruktur abgeleitet werden. Dabei ist S tetraedrisch von vier Sauerstoffionen und Ba in etwas unregelmäßiger Koordination von zwölf Sauerstoffionen umgeben. Diese gehören sieben verschiedenen  $SO_4$ -Tetraedern an. Im Baryttyp kristallisieren erwartungsgemäß alle diejenigen Verbindungen, deren A-Kation für die Anhydritstruktur zu groß ist, z. B.  $Sr[SO_4]$  (Coelestin),  $Pb[SO_4]$

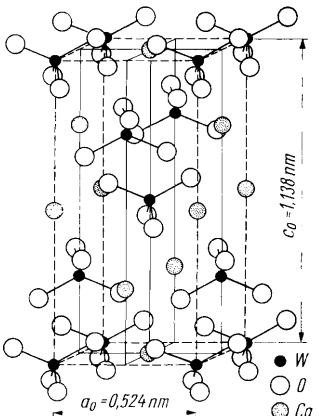


Bild 2.42. Scheelitstruktur

(Anglesit),  $\text{Sr}[\text{SeO}_4]$ ,  $\text{Ba}[\text{SeO}_4]$ ,  $\text{Pb}[\text{SeO}_4]$  (Kerstenit),  $\text{Sr}[\text{CrO}_4]$ ,  $\text{Ba}[\text{CrO}_4]$ ,  $\text{K}[\text{MnO}_4]$ ,  $\text{Rb}[\text{ClO}_4]$ ,  $\text{Cs}[\text{ClO}_4]$ ,  $\text{Ba}[\text{BeF}_4]$ ,  $\text{Rb}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{Cs}[\text{BF}_4]$ .

Bei einer vollständigen Betrachtung der  $\text{A}[\text{BX}_4]$ -Strukturen ist noch die Zirkonstruktur zu berücksichtigen. Zirkon (Bild 1.90) gehört zur Gruppe der Inselsilikate und besitzt die Zusammensetzung  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ . Es kristallisiert tetragonal. Die fast regulären  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder sind nicht miteinander verknüpft. Die Zr-Ionen sind von acht Sauerstoff-Ionen in Form von zwei tetragonalen Disphenoiden umgeben. In der Zirkonstruktur kristallisieren außer  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$  u. a. noch  $\text{Th}[\text{SiO}_4]$  (Thorit),  $\text{Y}[\text{PO}_4]$  (Xenotim),  $\text{Y}[\text{AsO}_4]$ ,  $\text{Y}[\text{VO}_4]$ ,  $\text{Sc}[\text{PO}_4]$  und  $\text{Ca}[\text{CrO}_4]$ .

Im großen und ganzen ist festzustellen, daß bei den Verbindungen  $\text{A}[\text{BX}_4]$  bei kleinem Radius des B-Kations die Baryt-, Anhydrit- und  $\text{SiO}_2$ -Strukturen bevorzugt auftreten, während bei größerem B-Kation die Scheelit-,  $\text{Bi}[\text{NbO}_4]$ - und  $\text{TiO}_2$ -Strukturen erscheinen. Für großes A-Kation findet man Baryt- und Scheelit-, für kleineres A-Kation die  $\text{SiO}_2$ - und Rutiltypen.

Die Phosphate, die kristallchemisch eng mit den Arsenaten und Vanadaten verwandt sind, zeigen bemerkenswerte Isotypiebeziehungen zu den Silikaten und Sulfaten. Diese strukturelle Analogie wird bereits durch den Umstand nahegelegt, daß auch bei den Phosphaten  $\text{PO}_4$ -Tetraeder als Baueinheiten vorliegen.

Besonders eindrucksvoll sind die Isotypiebeziehungen zwischen  $\text{AlPO}_4$  und  $\text{SiO}_2$ . Das Aluminiumorthophosphat tritt in drei polymorphen Hauptmodifikationen auf. Die eine Modifikation, Berlinit, ist isotyp mit Quarz (trigonale-trapezoedrisches  $\text{SiO}_2$ ), eine weitere mit Cristobalit (kubisches bis pseudokubisches  $\text{SiO}_2$ ) und schließlich eine dritte mit Tridymit (hexagonales bis pseudohexagonales  $\text{SiO}_2$ ). Neben diesen Hauptmodifikationen von  $\text{AlPO}_4$  existieren noch den  $\text{SiO}_2$ -Strukturen analoge Hochtemperatur-Modifikationen.

Trotz der weitgehenden Isotypiebeziehungen zwischen Phosphaten und Silikaten bzw.  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen ist diese kristallchemische Verwandtschaft nicht so eng, daß eine ausgeprägte Mischbarkeit (Isomorphiebeziehung) besteht.

## 2.7. Molekülstrukturen

Unter Molekülstrukturen verstehen wir üblicherweise solche Strukturen, bei denen chemisch definierte Moleküle als mehr oder weniger selbständige Gruppen Baueinheiten bilden. Die Bindungskräfte sind innerhalb der Moleküle wesentlich

intensiver als die zwischenmolekularen Kräfte. Die kristallchemischen Bindungskräfte sind vorwiegend von der Waalsscher Natur. Es sind aber auch Moleküle bekannt, die untereinander durch metallische oder elektrovalente Bindung gekoppelt sind. Wir wollen im engeren Sinne nur solche Strukturen als Molekülstrukturen bezeichnen, deren intermolekulare Bindung durch van der Waalssche Kräfte besorgt wird. Man kann die Molekülstrukturen nach Art der intermolekularen Bindung klassifizieren. Ein weiteres Einteilungsprinzip stützt sich auf die Gestalt der Moleküle. Wir folgen dieser (allerdings mehr qualitativen) Klassifikation.

Beispiele mit einfachen, nahezu isometrisch gebauten Molekülen sind molekulare „Gase“ ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $HCl$ ,  $CO_2$ ), Schwefel sowie alle organischen Verbindungen mit kleineren (endlichen) Molekülen (z. B. einfache Kohlenwasserstoffe). Beim rhombisch kristallisierenden  $\alpha$ -Schwefel (Bild 1.29) enthält die Elementarzelle 16 ringförmige  $S_8$ -Moleküle (Bild 2.43). Diese Moleküle sind in den Richtungen [110] und

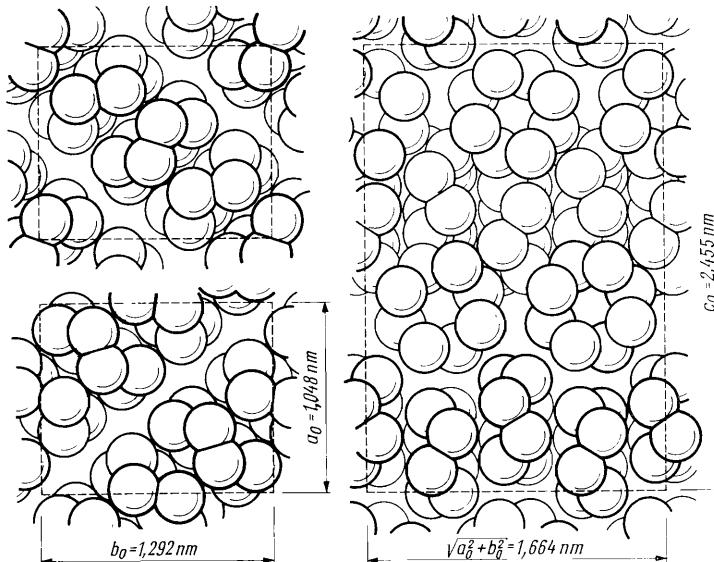


Bild 2.43. Struktur des rhombischen  $\alpha$ -Schwefels

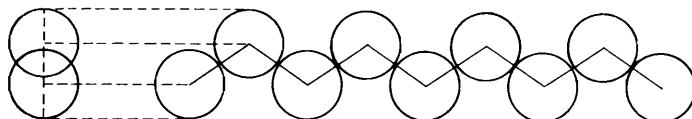


Bild 2.44. Aufbau einer Paraffinkette

[110] geldrollenartig aufeinander gestapelt. Die Ringe sind gewinkelt mit einem Winkel einer S–S–S-Verknüpfung von  $105^\circ$  und einem S–S-Abstand von 0,212 nm. Der Abstand zwischen den S-Atomen verschiedener Moleküle beträgt 0,33 nm.

Strukturen mit kettenförmigen Molekülen bilden langketige aliphatische Kohlenwasserstoffe, langketige Alkohole, Ketone und Ester, Kautschuk und Zellulose. Der Aufbau der Kette eines n-Paraffins ( $n-C_{29}H_{60}$ ) ist im Bild 2.44 dargestellt. Die Kette besteht aus zickzackförmig aneinandergereihten Kohlenstoffatomen mit

dem spezifischen Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$  und einem C–C-Abstand von 0,154 nm (vgl. die Diamantstruktur). Die Ketten liegen parallel zur *c*-Achse der rhombischen Struktur. Eine Projektion in der Kettenrichtung ist im Bild 2.45 dargestellt. Die Symmetrieebenen der Ketten sind abwechselnd in zwei Richtungen orientiert.

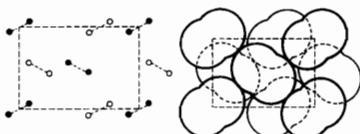


Bild 2.45. Struktur von *n*-Paraffin  $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$

Beispiele für Strukturen mit flach gebauten Molekülen sind aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Chinone, Zucker. In den Strukturen von Naphthalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  und Anthrazens  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  bilden die C-Atome ebene, regelmäßige Sechsringe mit einem C–C-Abstand von 0,142 nm (vgl. Graphit).

Die Moleküle des Naphthalins und des Anthrazens sind im Bild 2.46 a und b schematisch dargestellt. Die Anordnung der Moleküle in der monoklinen Elementar-

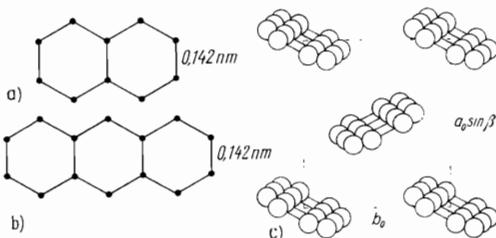


Bild 2.46. Naphthalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  und Anthrazens  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$

a)  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ -Molekül; b)  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ -Molekül; c) Struktur vom  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$

zelle des Anthrazengitters zeigt Bild 2.46 c. Die Längsachsen der Moleküle sind nahezu parallel zur *c*-Achse angeordnet. Dagegen liegen die Molekülebenen nicht sämtlich, sondern paarweise parallel. Sie sind in zwei verschiedenen Richtungen gegeneinander geneigt.

Bei den komplizierten dreidimensionalen Molekülen steht deren Strukturaufklärung selbst im Vordergrund. Die Anzahl der genauer strukturell untersuchten Substanzen mit hoch komplexen zusammengesetzten Molekülen wächst ständig an und steht zu ihrer großen biologischen und industriellen Bedeutung in Beziehung.

Als bereits länger bekannte Beispiele sind die Untersuchungen an Insulin- oder Pepsinkristallen zu erwähnen. In beiden Fällen ist die Elementarzelle sehr groß, und die Moleküle haben kugelförmige Gestalt. Beim Insulin liegt eine rhomboedrische Elementarzelle mit  $a_0 = 4,44 \text{ nm}$  und  $\alpha = 114^\circ 48'$  vor. Die Anzahl der Moleküle je Elementarzelle ist 1 und die relative Molekulmasse 39700. Pepsin besitzt eine hexagonale Elementarzelle mit  $a_0 = 6,7 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 15,4 \text{ nm}$ . Die Anzahl der Moleküle je Elementarzelle beträgt hier 12 und die relative Molekulmasse etwa 40000.

Auch bei den Viren sind kristallähnliche Ordnungszustände mit Hilfe des Elektronenmikroskops nachgewiesen worden. So kann man beispielsweise beim Tabak-Nekrose-Virus-Protein gut ausgebildete Würfelflächen einer kubisch dichten Kugelpackung der kugelförmigen Virusteilchen erkennen. Beim Rothamsted-Nekrose-Protein sind die (111)-Flächen stark entwickelt.

Bei den Viren zeigt es sich, daß die „Kristall“bildung ein ganz allgemeines Ordnungsphänomen der Materie ist: Nicht nur Atome, Ionen oder Moleküle

können Gitterbausteine darstellen, sondern auch höchst kompliziert zusammengesetzte Molekülhaufwerke. Im Grunde gehören hierher bereits auch die Seifenblasenmodelle, die zweidimensional dichteste Kugelschichten und dreidimensional eine kubisch dichteste Packung mit (111)- und (100)-Flächen als Begrenzungen aufbauen. Es ist bemerkenswert, daß hexagonale Packungen bei den dreidimensionalen Seifenblasenmodellen praktisch nicht auftreten.

Ähnliche Gitter mit komplexen Molekülhaufwerken als Bausteine zeigen u. a. Kunststofflatex-„Kristalle“, die aus eingetrockneten monodispersen Polymerisatkugeln aufgebaut sind. Als kubisch dichteste Kugelpackungen erweisen sich solche Präparate, die im sichtbaren Licht Interferenzerscheinungen liefern, die den Braggschen Reflexionen der Röntgenographie völlig analog sind. Bei den monodispersen Latex-„Kristallen“ ist es – wie sich aus den spektroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen ergeben hat – wiederum höchst typisch, daß deren kugelförmige Bausteine die kubisch dichteste Packung bevorzugen und nicht in der hexagonalen Anordnung „kristallisieren“.

Bei einer interessanten Gruppe von Strukturen bilden die Moleküle ein Gerüst mit Hohlräumen, in denen andere Moleküle eingeschlossen werden können. Von den organischen Verbindungen können u. a. Harnstoff, Chinole, Hydrochinon solche „Käfigstrukturen“, sie werden als *Clathrate* bezeichnet, aufbauen. Die Dimensionen der Käfige in den Clathratstrukturen bestimmen die Größe der Moleküle, die in den intrastrukturellen Räumen festgehalten werden können. So vermag z. B. Chinol Kristalle zu bilden und als zweite Komponente die Moleküle  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HCN$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$  sowie  $Ar$ ,  $Kr$  oder  $Xe$  einzuschließen. Argon, Krypton und Xenon werden auch bei der Kristallisation von Hydrochinon und p-Fluorphenol aus Wasser oder organischen Lösungsmitteln unter Aufbau von Clathraten eingeschlossen. Mit solchen Kristallen ist es dann z. B. möglich, die bei Kernspaltungen entstehenden radioaktiven Edelgase zu fixieren und zu beseitigen. Man kann die Spaltprodukte auch unter Verwendung von Clathraten in einen Zustand überführen, in den sie in Wissenschaft und Technik praktisch zu handhaben, zu dosieren und schließlich auch durch Erwärmen freizusetzen sind.

### 3. PHYSIKALISCH-CHEMISCHE KRISTALLOGRAPHIE

#### 3.1. Realstrukturen

Bisher haben wir die Kristalle auf der Grundlage exakt dreidimensional periodischer Gitterstrukturen beschrieben. Als reales Objekt steht ein Kristall jedoch in einem dialektischen Zusammenhang mit seiner Umgebung. Ein Kristall von 1 cm<sup>3</sup> enthält rund 10<sup>24</sup> Atome, die, der Ordnung des Gitters folgend, eine mehr oder weniger komplizierte Struktur aufbauen; da überrascht es nicht, daß Störungen der exakten Ordnung auftreten können. Denken wir z. B. nur an Verunreinigungen! Hochreine Substanzen mit einer Reinheit von 99,999% enthalten bereits 10<sup>19</sup> Fremdatome je Kubikzentimeter, die in einem Kristall die strenge Ordnung des Gitterbaus stören. Es gibt noch eine ganze Reihe weiterer Störungen der Kristallstrukturen, die zusammenfassend als *Kristallbaufehler* bezeichnet werden.

In diesem Zusammenhang stellt man dem *Idealkristall* mit einer ungestörten *Idealstruktur* den *Realkristall* mit einer verschiedenen Störungen enthaltenden *Realstruktur* gegenüber. Grundsätzlich werden alle Abweichungen von einem geometrisch strengen, dreidimensional periodischen Gitterbau zu den Erscheinungen der Realstruktur gerechnet. Viele Eigenschaften der Kristalle werden ganz wesentlich von Realstrukturerscheinungen beeinflußt, auch wenn nur ein relativ kleiner Anteil der Atome an diesen Störungen beteiligt ist. Solche Eigenschaften, zu denen vor allem Festigkeit und elektronische Eigenschaften zählen, bezeichnet man als *störungsempfindlich*. Hingegen sind andere Eigenschaften, wie etwa die normalen kristalloptischen Eigenschaften oder die Beugung von Röntgenstrahlen, relativ *störungsunempfindlich*, wenngleich es eine absolute Unempfindlichkeit gegenüber Störungen selbstverständlich nicht gibt. Manchmal wird auch eine Unterscheidung in chemische Baufehler, die durch den Einbau von Fremdatomen hervorgerufen werden, und in physikalische Baufehler, die den Stoffbestand nicht verändern, getroffen. Angesichts der Vielfalt und Differenziertheit der Realstrukturerscheinungen ist jedoch mit solchen globalen Klassifikationen nichts gewonnen, sondern es sind spezifische Betrachtungen der Realstruktur und ihrer Auswirkungen erforderlich.

Für die Erscheinungen, die die dreidimensional periodische Ordnung des Gitters durchbrechen, können wir folgenden Katalog aufstellen:

1. *Innere Spannungen*. Kristalle können innere mechanische Spannungen enthalten, die aus unbeweglichen elastischen Verzerrungen des Gitters resultieren. Sie können als Folge ungleichmäßiger Temperaturverteilungen beim Wachstum des Kristalls auftreten, durch Schwankungen in der Zusammensetzung und damit verbundenen Änderungen der Gitterkonstanten bedingt werden oder eine Folge anderer Baufehler sein. Innere Spannungen, die oft beträchtliche Werte annehmen, äußern sich vor allem durch den *elastooptischen (photoelastischen)* Effekt, der in einer Änderung der optischen Eigenschaften durch elastische Spannungen besteht. Durch diesen Effekt kommt es u. a. zur *Spannungsdoppelbrechung*.

2. *Schwingungen, Phononen*. Es ist verständlich, daß bereits thermische (oder andere) Schwingungen eine Abweichung von der periodischen Ordnung des Gitters darstellen. Diese Schwingungen sind sehr vielgestaltig. Sie können das ganze Gitter

oder komplette Teile des Gitters erfassen, die dann (als Untergitter) gegeneinander schwingen. Die Schwingungen können ferner innerhalb von Atomgruppierungen bzw. molekularartigen Gruppen stattfinden oder auch in Form von Rotationen und Librationen solcher Gruppen auftreten. Je nach dem Energiebereich, in dem die Schwingungen auftreten, werden sie mit den verschiedenen spektroskopischen Methoden und mittels (unelastischer) Streuexperimente untersucht. Sofern die Schwingungen das Auftreten elektromagnetischer Momente bewirken, bezeichnet man sie als *optisch aktiv*, andernfalls als *optisch inaktiv*.

Die Theorie der Gitterschwingungen verlangt die Anwendung quantenmechanischer Betrachtungen. Hieraus ergeben sich gequantelte Gitterwellen, die als *Phononen* bezeichnet werden. Anhand des Spektrums der Phononen eines Kristalls lässt sich u. a. die spezifische Wärme ableiten.

3. *Elektronenstörstellen, Exzitonen und andere Quasiteilchen*. Elektronenstörstellen spielen bei der elektrischen Leitung (vgl. Abschn. 4.8.1.) und bei der Lumineszenz (vgl. Abschn. 4.8.2.) eine entscheidende Rolle und stellen ein Gebiet der Festkörperphysik dar, das außerordentlich umfangreich untersucht worden ist. So können gegenüber der ungestörten Elektronenstruktur überschüssige Elektronen auftreten, oder es können Elektronen fehlen (*Elektronenlöcher*). Überschüssige Elektronen oder Elektronenlöcher, die oft im Zusammenhang mit anderen, insbesondere chemischen Baufehlern stehen, können sich im Kristallgitter bewegen oder auch an bestimmten Stellen der Struktur (sog. Fallen) festgehalten werden. – *Exzitonen* sind elektronische Anregungszustände im Kristall, die in Form einer Welle den Kristall durchlaufen können. Man behandelt die Exzitonen – ähnlich den Phononen – als Quasiteilchen; sie lassen sich auch als ein durch das Gitter wanderndes Paar aus einem Elektron und einem Elektronenloch beschreiben, das durch die gegenseitige Anziehung zusammengehalten wird und ein charakteristisches, wasserstoffähnliches Anregungsspektrum besitzt. Exzitonen können an anderen Störstellen festgehalten („gebunden“) werden. – Weitere kollektive Anregungszustände des Elektronenensembles in Kristallen, die als Quasiteilchen behandelt werden, sind *Plasmons* (Plasmawellen) und *Magnons* (Spinwellen). Schließlich treten als sekundäre Quasiteilchen *Polaronen* und *Polaritonen* auf. Polaronen entstehen, wenn freie Elektronen oder Elektronenlöcher bei ihrer Bewegung durch das Gitter eine Polarisationswirkung ausüben, die ihrerseits durch das Gitter wandert. Polaronen sind somit ein Resultat der Kopplung von Elektronen und Phononen. Polaritonen entstehen infolge einer Polarisationswirkung durch Exzitonen oder auch durch Photonen.

4. *Punktdefekte, Farbzentren*. Hierunter versteht man Störungen, die die Gitterbausteine selbst betreffen und deren Ausdehnung die Größenordnung der Atome bzw. Gitterkonstanten nicht überschreitet (ihre Ausdehnung ist gewissermaßen „nulldimensional“). Auf diese Defekte wird im Abschn. 3.1.1. ausführlicher eingegangen.

5. *Mischkristalle und Verteilungsinhomogenitäten*. Die Struktur von Mischkristallen wurde bereits im Abschn. 2.4.1. behandelt. Naturgemäß wird durch eine (mehr oder weniger) statistische Verteilung unterschiedlicher Komponenten in einem Kristall die strenge Periodizität seiner Struktur durchbrochen. Weiterhin können in Mischkristallen Schwankungen der Zusammensetzung bzw. Verteilungsinhomogenitäten auftreten, die z. T. ganz charakteristische Ausbildungen erfahren. Da alle Kristalle in gewissem Maße Verunreinigungen enthalten und in dieser Hinsicht als Mischkristalle zu bezeichnen sind, wird auf die Verteilungsinhomogenitäten im Abschn. 3.1.2. ausführlicher eingegangen.

6. *Agglomerate und Ausscheidungen*. Punktdefekte bzw. Fremdatome oder

Mischkristallkomponenten können sich unter bestimmten Bedingungen zusammenlagern. Solche Agglomerate, die auch als *Cluster* bezeichnet werden, weisen Größen von einigen Atomen bis zu kolloidalen Abmessungen ( $10 \cdots 100 \text{ nm}$ ) auf. Es gibt alle Übergänge bis zu mikroskopischen Ausscheidungen neuer Phasen im Kristall. Hierher gehören auch die *Guinier-Preston-Zonen*, die durch einen Entmischungsvorgang in Metalllegierungen entstehen, indem sich die Atome einer Legierungskomponente in zumeist flächen- oder plättchenförmigen Bereichen anreichern; solche Vorgänge sind die Ursache für ein Ansteigen der Härte und der Sprödigkeit mancher Legierungen bei bestimmten Temperaturbehandlungen oder auch beim Altern.

**7. Liniendefekte, Versetzungen.** Kristallbaufehler werden häufig nach ihrer räumlichen Ausdehnung klassifiziert. Nach diesem Einteilungsschema erscheinen als Baufehler mit einer linienhaften Erstreckung die *Versetzungen*, die im Abschn. 3.1.3. abgehandelt werden.

**8. Flächendefekte.** Zu den Baufehlern mit flächenhafter Ausdehnung zählen die verschiedenen Arten von Korngrenzen und Stapelfehlern (s. Abschn. 3.1.4.). Außerdem gehören auch Grenzen zwischen sekundären Strukturen hierher, wie Antiphasengrenzen (s. S. 132), Wände zwischen magnetischen oder ferroelektrischen Domänen u. dgl., worauf in den Abschnitten 4.3.2. und 4.4.2. eingegangen wird.

**9. Kristalloberflächen.** Der Abbruch einer Kristallstruktur an der Oberfläche stellt einen besonders abrupten Eingriff gegenüber den Verhältnissen einer ungestörten Struktur dar. Je nach den speziellen Gegebenheiten kann es zu Änderungen der Bindungszustände kommen; mit Änderungen der Gitterkonstanten parallel und senkrecht zur Oberfläche ist zu rechnen. Es sind auch Beispiele nachgewiesen worden, bei denen es an der Oberfläche zur Ausbildung besonderer Strukturen kommt. Schließlich ist jede Kristalloberfläche – sofern nicht ganz wirksame Gegenvorkehrungen getroffen wurden – mit einer mehr oder weniger intensiv gebundenen Adsorptionsschicht von Fremdatomen bedeckt. Eine Übersicht über die Problematik der Kristalloberflächen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, wurde von *Davison* und *Levine* [3.1] gegeben. Die wichtigste Methode zur Untersuchung der Struktur von Oberflächen besteht in der Beugung von Elektronen niedriger Energie (LEED-Methoden). Darüber hinaus ist auch die spezielle Struktur einer Kristalloberfläche nicht ungestört, sondern enthält ihrerseits weitere Realstrukturen, wie Stufen, Punktdefekte, Korngrenzen etc., so daß wir es mit einer außerordentlich komplexen Problematik zu tun haben.

**10. Mikro- und Subkristallite.** Eine vielgestaltige und eigene Problematik entsteht, wenn die Kristalle so klein werden, daß sie sich in ihrer Größe den Atomabmessungen bzw. den Gitterkonstanten nähern. Infolge des kleinen Volumens können neue oder veränderte festkörperphysikalische Effekte auftreten, vor allem wird der Anteil der an der Oberfläche gelegenen Atome ihrer Gesamtanzahl vergleichbar, und der Anteil exponierter Atome an Kanten und Ecken wird größer. Von besonderer Bedeutung sind auch die Gestalt der Mikrokristalle und die Wechselwirkung mit ihrer Umgebung.

**11. Parakristalle, Metakristalle.** Als *Parakristalle* bezeichnet man nach *Hosemann* [3.2] Kristalle bzw. kristallähnliche Körper, bei denen die Gitterordnung nur „ungefähr“ eingehalten wird, etwa in der Weise, daß die Gitterkonstanten um einen Mittelwert schwanken. Solche Parakristalle werden von manchen kristallisierten Hochpolymeren gebildet. – Als *Metakristalle* sollen im Gegensatz dazu kristallisierte bzw. partiell kristallisierte Körper bezeichnet werden, bei denen die Ordnung der Bausteine nur in weniger als drei Dimensionen besteht und eine dreidimensionale

Periodizität nicht mehr gewährleistet ist. Ein Beispiel dafür sind die in den Abschnitten 2.1. und 2.5.1. erwähnten dichtesten Kugelpackungen mit statistischen Stapelfolgen, die bei den Metallen Kobalt und Cer beobachtet werden. Partielle Ordnungszustände kennzeichnen auch die flüssigen Kristalle (vgl. Abschn. 3.1.5.).

Diese Vielzahl von Realstrukturerscheinungen, die teils allgemeinere, teils nur spezielle Bedeutung haben, sind nun nicht als isoliert zu betrachten, sondern treten miteinander in die verschiedensten Reaktionen und Wechselwirkungen. Alle Vorgänge in Kristallen laufen letzten Endes über Realstrukturen ab. Es ist wesentlich, daß eine Reihe der aufgeführten Realstrukturen auch im thermodynamischen Gleichgewicht auftreten kann; hierunter fallen nicht nur Wärmeschwingungen, sondern auch strukturelle Baufehler, z. B. Punktdefekte. Eine andere wichtige Eigenschaft der Realstrukturerscheinungen ist ihre Relaxationszeit, mit der der Gleichgewichtszustand jeweils wiederhergestellt wird. Viele Realstrukturen haben eine so langsame Relaxation, daß sie praktisch unverändert bleiben und so zum morphologischen Erscheinungsbild des betreffenden Kristallindividuums gehören.

### 3.1.1. Punktdefekte

Stellen wir uns eine einfache Struktur aus nur einer Atomart (wie bei den Metallstrukturen, s. Abschn. 2.5.1.) vor, so besteht der einfachste denkbare Punktdefekt darin, daß irgendwo in der Struktur ein Atom fehlt; statt dessen befindet sich an diesem Platz eine *Leerstelle*. Derartige Punktdefekte heißen *Schottky-Defekte*. Des weiteren gibt es Punktdefekte, bei denen ein Atom seinen Platz in der Struktur ver-

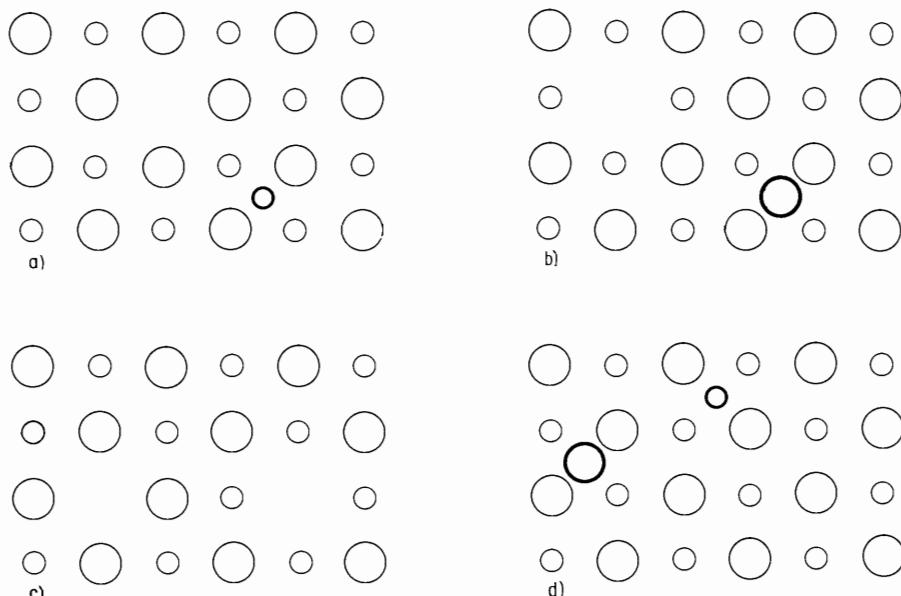


Bild 3.1. Punktdefekte in binären Ionenkristallen

- a) **Frenkel-Fehlordnung:** Leerstellen im Kationengitter und Kationen auf Zwischengitterplätzen;
- b) **Anti-Frenkel-Fehlordnung:** Leerstellen im Anionengitter und Anionen auf Zwischengitterplätzen;
- c) **Schottky-Fehlordnung:** Leerstellen im Kationen- und Anionengitter;
- d) **Anti-Schottky-Fehlordnung:** Kationen und Anionen auf Zwischengitterplätzen

lassen hat und irgendeine zusätzliche Position in der Struktur einnimmt. Das Atom befindet sich als *Zwischengitteratom* auf einem *Zwischengitterplatz* und hinterlässt anderswo eine Leerstelle. Diese Defekte heißen *Frenkel-Defekte*. In komplizierteren Strukturen sind derartige Punktdefekte etwas differenzierter, und es werden noch die Begriffe *Anti-Schottky-Fehlordnung* und *Anti-Frenkel-Fehlordnung* verwendet (Bild 3.1). Zweckmäßiger ist es, in den einzelnen Fällen die Art der Punktdefekte konkret anzugeben.

Die erwähnten Punktdefekte können sich mit einer gewissen Konzentration im Kristall im thermischen Gleichgewicht befinden. Zur Berechnung dieser Konzentration betrachtet man die freie Energie eines Kristalls mit Defekten und ermittelt, bei welcher Konzentration der Defekte die freie Energie bei einer gegebenen Temperatur ihr Minimum erreicht. Diese Rechnung (vgl. K. Meyer) führt z. B. für die Konzentration der Schottky-Defekte in Kristallen aus einer Atomart auf die Beziehung

$$n/N = e^{-E_s/kT}.$$

Hierbei bedeuten  $N$  die Anzahl der Atome des Kristalls,  $n$  die Anzahl der Defekte, mithin  $n/N$  deren Konzentration,  $E_s$  die zur Bildung einer Leerstelle nötige Energie,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur. Für die anderen Defekte kommt man auf ähnliche Exponentialausdrücke, in die als wesentlicher Parameter die jeweilige Bildungsenergie der betrachteten Defekte eintritt, die in der Größenordnung von einigen Elektronenvolt (eV) liegt. Prinzipiell sind alle aufgeführten Typen von Punktdefekten in einem Kristall gleichzeitig zugegen, jedoch überwiegt der Typ, der in der betreffenden Struktur die geringste Bildungsenergie hat. Als Beispiel sei ein Kupferkristall angeführt, in dem die Schottky-Defekte überwiegen und der bei einer Temperatur von 1100 K (also rd. 250 K unter dem Schmelzpunkt) eine Leerstellenkonzentration von rd.  $10^{-5}$  besitzt. Das bedeutet: Im Mittel bleibt jeder 10<sup>5</sup>te Gitterplatz unbesetzt. Die Energie zur Bildung einer Leerstelle in Kupfer beträgt 1,1 eV.

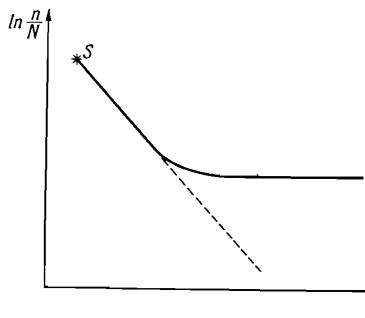


Bild 3.2. Abhängigkeit der Konzentration von Punktdefekten  $n/N$  von der Temperatur  $T$  (S Schmelzpunkt)

Trägt man in einem Diagramm  $\ln(n/N)$  gegen  $1/T$  auf, so erhält die angegebene Exponentialfunktion die Form einer Geraden, die im allgemeinen mit dem Schmelzpunkt beginnt (Bild 3.2). Verfolgt man diese Funktion experimentell vom Schmelzpunkt an (ausgezogene Kurve im Bild 3.2), so besteht mit fortsehreitender Abkühlung zunächst Übereinstimmung mit dem theoretischen Verlauf. Bei einer gewissen Temperatur biegt die experimentelle Kurve jedoch in einen konstanten Wert ab und folgt nicht mehr dem theoretischen Verlauf (im Bild 3.2 gestrichelt). Bei diesen tieferen Temperaturen können die Atome nicht mehr die Diffusions- und Platzwechselvorgänge ausführen, die für die Einstellung der Gleichgewichts-

konzentration erforderlich wären. Infolgedessen bleibt eine höhere Konzentration an Defekten „eingefroren“, als dem thermischen Gleichgewicht bei tieferen Temperaturen entspricht. Es ist deshalb nicht möglich, einen besonders defektarmen Kristall etwa dadurch herzustellen, daß man ihn sehr tief abkühlt. Andererseits kann man jedoch durch „Abschrecken“ von hohen Temperaturen entsprechend höheren Konzentrationen von Defekten einfrieren.

Punktdefekte entstehen nicht nur durch thermische Vorgänge, sondern auch durch Beschuß mit energiereichen Teilchen oder Strahlen und bei mechanischer Verformung. Die Konzentrationen liegen dann selbstverständlich über dem thermischen Gleichgewicht. Da die betroffenen Atome bei diesen Vorgängen zumeist im Gitter verbleiben, wird im allgemeinen eine Frenkel-Fehlordnung erzeugt. Auch beim Kristallwachstum können Punktdefekte eingebaut werden.

Das Ausheilen überschüssiger Punktdefekte (gegenüber dem thermischen Gleichgewicht) kann durch eine Rekombination zueinander passender Leerstellen und Zwischengitteratome erfolgen (*Annihilation*), oder es findet ein Ausscheiden der Punktdefekte an der Oberfläche, an Korngrenzen, an Versetzungen oder an anderen, größeren Baufehlern statt; wo diese nicht erreichbar sind, kann das Ausscheiden der Punktdefekte auch durch Bildung von Agglomeraten (Clusters) geschehen. Alle diese Prozesse sind an Platzwechsel- und Diffusionsvorgänge gebunden. Das thermodynamische Gleichgewicht ist dynamisch, Bildung und Ausheilung von Punktdefekten halten sich die Waage. Die Untersuchung der Konzentration von Punktdefekten kann kalorimetrisch, durch präzise Dichtebestimmungen und bei elektrischen Leitern durch Messen des Restwiderstandes bei tiefen Temperaturen erfolgen.

Wenden wir uns nun Punktdefekten zu, die mit chemischen, d. h. stofflichen Veränderungen des Kristalls verbunden sind. Die bisher betrachteten Punktdefekte bewirken, wie man sich leicht überzeugt, keinerlei Veränderung der stofflichen Zusammensetzung des Kristalls. Im Gegensatz zu den „chemischen“ Defekten bezeichnet man sie deshalb zuweilen als „strukturelle“ Defekte. „Chemische“ Punktdefekte entstehen durch Einbau von Fremdatomen aller Art, sei es auf Gitterplätzen oder auf Zwischengitterplätzen. Eine Änderung der stofflichen Zusammensetzung bzw. der Stöchiometrie wird bereits bewirkt, wenn bei Verbindungen Leerstellen für nur eine Komponente der Verbindung auftreten. (Man beachte, daß sich im Bild 3.1 c die Leerstellen gleichermaßen auf beide Komponenten verteilen!) Allerdings können aus einem Ionenkristall nicht beliebig viele Ionen einer Art entfernt werden, sondern das dadurch entstehende Ladungsdefizit muß ausgeglichen werden. Das kann durch den Einbau von Ionen anderer Wertigkeit oder durch die Aufnahme oder Abgabe von Elektronen geschehen. Derartige Defekte sind dann mit markanten Änderungen der Elektronenstruktur verbunden. Im Zusammenhang damit zeigen diese Punktdefekte charakteristische spektroskopische Eigenschaften, weshalb sie als *Farbzentren* bezeichnet werden.

Das wohl am häufigsten untersuchte Farbzentrum ist das sog. *F-Zentrum*, das z. B. in Ionenkristallen vom NaCl-Typ auftritt. Hier fehlt in der Struktur ein Anion (also im NaCl ein Cl<sup>-</sup>-Ion), und an der verbleibenden Leerstelle befindet sich ein überschüssiges Elektron, das durch die umgebenden positiven Kationen auf diesem Platz festgehalten wird (Bild 3.3). Dadurch ist die elektrische Ladungsneutralität gewährleistet; das Elektron besitzt aber in dieser Position besondere Energiezustände, die sich spektroskopisch durch eine Absorptionsbande, eine sog. *F-Bande*, bemerkbar machen. Diese Bande liegt z. B. für NaCl bei einer Wellenlänge von 465 nm. Außer dem *F-Zentrum* sind im NaCl noch eine Reihe weiterer Farbzentren gefunden worden, und die Vielfalt der überhaupt bekannt gewordenen Farbzentren

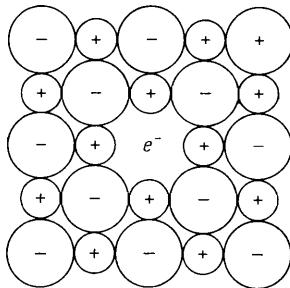


Bild 3.3. Modell des F-Zentrums

ist in der Festkörperphysik kaum mehr zu überblicken. Auch spektroskopisch wirksame molekularartige Gruppierungen – z. T. in differenzierten Ladungszuständen – werden als Farbzentren oder allgemein als Zentren bezeichnet.

Besondere Bedeutung haben „chemische“ Defekte für die elektrische Leitfähigkeit (s. Abschn. 4.8.1.).

### 3.1.2. Verteilungsinhomogenitäten

Verteilungsinhomogenitäten können Schwankungen der Zusammensetzung bei Mischkristallen, Schwankungen der Konzentration von Verunreinigungen und Dotierungen, Abweichungen von der Stöchiometrie bei Verbindungen sowie Schwankungen der Konzentration von Punktdefekten betreffen. Sie erstrecken sich über das Volumen des Kristalls und stellen stets Abweichungen vom Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts dar. In den meisten Fällen sind Verteilungsinhomogenitäten auf Ungleichmäßigkeiten beim Kristallwachstum (s. Abschnitte 3.2.2. und 3.2.4.) zurückzuführen. Einige charakteristische Verteilungsinhomogenitäten seien im folgenden kurz beschrieben.

*Kontinuierliche Verteilungsinhomogenitäten* entstehen infolge stetiger, relativ langsamer Veränderungen der Zusammensetzung der Nährphase (Schmelze, Lösung), aus der der Kristall wächst. Solche Veränderungen sind eine nicht nur in der Natur, sondern auch im Laboratorium häufig zu beobachtende Erscheinung. Die Ursache liegt darin, daß Beimengungen, Mischkristallkomponenten, Verunreinigungen etc. im allgemeinen mit einer anderen Konzentration in den wachsenden Kristall eingebaut werden, als sie in der Nährphase vorliegt. Das Verhältnis zwischen der Konzentration der jeweiligen Komponente im Kristall und der in der Nährphase wird als *Verteilungskoeffizient* bezeichnet. Bereits im thermodynamischen Gleichgewicht sind diese Konzentrationen unterschiedlich, und man spricht dann vom *Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten*  $k_0$ . Beim Kristallwachstum kommt aber nicht  $k_0$ , sondern ein *effektiver Verteilungskoeffizient*  $k_{\text{eff}}$  zur Geltung, der in komplexer Weise von der Wachstumskinetik an der Phasengrenze, von der Wachstumsgeschwindigkeit und von der Diffusion und Durchmischung in der Nährphase abhängt. Sowohl  $k_0$  als auch  $k_{\text{eff}}$  können Werte größer, kleiner oder gleich 1 annehmen. Betrachten wir den Fall  $k_{\text{eff}} < 1$ : Die betreffende Komponente wird in geringerer Konzentration als in der Nährphase eingebaut; die Folge ist, daß in der Nährphase die Konzentration dieser Komponente mit fortschreitender Kristallisation allmählich steigt. Kennt man  $k_{\text{eff}}$  und die weiteren Randbedingungen, wie Ausgangskonzentration und Volumen der Nährphase, Gestalt des wachsenden Kristalls usw., dann läßt sich der Konzentrationsverlauf theoretisch berechnen. Betrachten wir ein einfaches Modell: Aus einer Schmelze wachse ein stabförmiger

Kristall mit gleichbleibendem Durchmesser und ebener Phasengrenze; der Konzentrationsverlauf über die Länge des Kristallstabes wird dann durch folgende Beziehung wiedergegeben:

$$c_{\text{Kr}}(x) = k_{\text{eff}} c_0 (1 - x)^{k_{\text{eff}} - 1}.$$

$c_{\text{Kr}}$  bedeutet hierbei die Konzentration der betrachteten Komponente im Kristall in Abhängigkeit von dem jeweils erstarrten Anteil  $x$  der Schmelze, d. h.,  $x$  kann auch als Maß für die jeweilige Länge des kristallisierenden Stabes gelten;  $c_0$  ist die Anfangskonzentration in der Schmelze bei Beginn der Kristallisation. Der Verlauf dieser Funktion ist für verschiedene  $k_{\text{eff}}$  als Parameter im Bild 3.4 wieder-

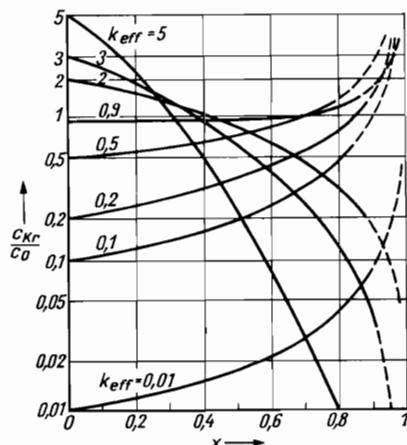


Bild 3.4. Relative Konzentration einer gelösten Komponente in einem kristallisierten Stab

$c_{\text{Kr}}$  Konzentration im Kristall;  $c_0$  Ausgangskonzentration in der Schmelze

gegeben. Es sei betont, daß solche Konzentrationsverläufe bereits durch die Wirkung eines vollkommen konstanten  $k_{\text{eff}}$  und unter ideal gleichmäßigen Ziehbedingungen zustande kommen. Durch Ungleichmäßigkeiten aller Art werden derartige Konzentrationsverläufe noch modifiziert und bleiben dann nicht mehr so monoton. Sofern  $k_{\text{eff}}$  sehr viel kleiner als 1 wird, ergibt sich für die betreffende Beimengung im zuerst kristallisierten Teil des Stabes ein beachtlicher Reinigungseffekt; im zuletzt kristallisierten Teil steigt dann die Konzentration stark an. Dieser Reinigungseffekt läßt sich durch das *Zonenschmelzen* ganz beträchtlich verstärken. Hierbei liegt das Material in fester Form vor, und es wird nur eine schmale Zone des Stabes aufgeschmolzen. Durch eine Bewegung der Heizvorrichtung oder des Stabes läßt man diese Schmelzone von einem Ende des Stabes zum anderen wandern und wiederholt den Vorgang so oft, bis sich nach 10 bis 30 Zonendurchgängen die Verteilung praktisch nicht mehr ändert (*Pfann* [3.3]).

Bisher betrachteten wir das Modell eines Stabes, der nur an seiner einen Endfläche wächst. Kristalle, die polyedrisch wachsen, zeigen entsprechende Konzentrationsverläufe von innen nach außen, und die Gebiete gleicher Konzentration bilden konzentrische Zonen. Man bezeichnet diese Erscheinung als *Zonarbau*. Die meisten natürlichen Kristalle besitzen einen mehr oder weniger ausgeprägten Zonarbau, da sich während ihres Wachstums die Bedingungen der Kristallisation langsam verändert haben. Oft geht der Zonarbau konform mit streifenförmigen Inhomogenitäten.

*Streifenförmige Inhomogenitäten* sind gleichfalls eine ganz allgemein verbreitete Erscheinung. Sie beruhen auf lokalen, relativ kurzzeitigen Fluktuationen der

Wachstumsgeschwindigkeit, die sich in der Größenordnung von Sekunden bewegen. Nun verändert sich der effektive Verteilungskoeffizient meist sehr empfindlich mit der Wachstumsgeschwindigkeit, so daß sich Fluktuationen der Wachstums geschwindigkeit in Inhomogenitäten der Konzentration von Verunreinigungen, von Mischkristallkomponenten u. dgl. niederschlagen. Die Inhomogenitäten können also je nach den Gegebenheiten ganz verschiedenartig sein; sie folgen dem Verlauf der jeweiligen Phasengrenze beim Wachstum, so daß sie in einem Schnitt des Kristalls parallel zur Wachstumsrichtung als Streifen (engl. striations) erscheinen (Bild 3.5 a).

Die Ursachen für die Fluktuationen der Wachstumsgeschwindigkeit sind komplex. Bei Kristallen, die im Laboratorium unter Anwendung einer Rotationsbe-

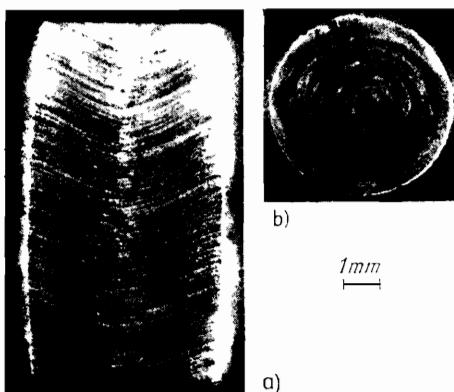


Bild 3.5. Rotationsstreifen in einem Einkristall von Molybdän, gezüchtet nach der Zonen-floating-Methode mit Elektronenheizung und dotiert mit radioaktivem Wolfram; Autoradiographie (Barthel und Jurisch [3.4])

a) Längsschnitt; b) Querschnitt

wegung gezüchtet wurden, liegt die Ursache in dem niemals ideal gleichmäßigen Temperaturfeld. Der wachsende Kristall wird bei der Rotation durch Gebiete mit geringfügigen Temperaturunterschieden bewegt. In diesem Fall haben die Streifen eine ganz regelmäßige Folge, die durch das Verhältnis zwischen Rotations- und (mittlerer) Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt wird; die Flächen gleicher Kon-

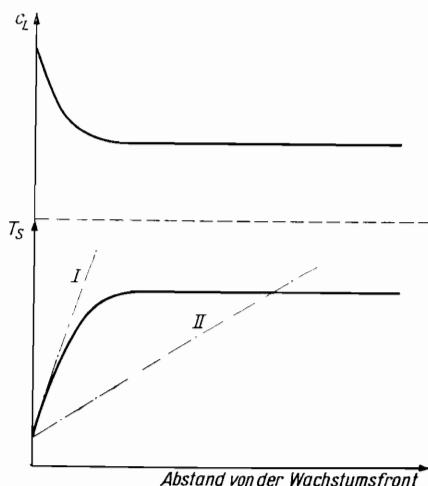


Bild 3.6. Zusammenhang zwischen der Konzentration  $c_L$  einer Beimengung in der flüssigen Phase und der Schmelztemperatur (Erstarrungstemperatur)  $T_S$  vor der Wachstumsfront eines wachsenden Kristalls (konstitutionelle Unterkühlung)

I, II mögliche Verläufe für die Temperatur vor der Wachstumsfront

zentration durchsetzen schraubenartig den Kristall (Bild 3.5). Jedoch treten Fluktuationen auch dann auf, wenn die Rotation vermieden wird. Die Ursachen sind dann in Konvektionsströmen in der Nährphase oder anderen Instabilitäten zu suchen, die immer mehr oder weniger vorhanden sind.

*Inhomogenitäten infolge Vergröberungen.* Beim Wachstum von Kristallen kann der Fall eintreten, daß sich keine glatten Oberflächen ausbilden, sondern die Wachstumsfront Strukturen zeigt, die als *Vergröberungen* bezeichnet werden. Ein Mechanismus für das Entstehen von Vergröberungen ist der folgende: Bei einer Kristallisation aus der Schmelze sammeln sich die Verunreinigungen, die einen Verteilungskoeffizienten kleiner als 1 haben, vor dem wachsenden Kristall an, da sie nur in geringerem Maße eingebaut werden; ihre Konzentration wird dort also

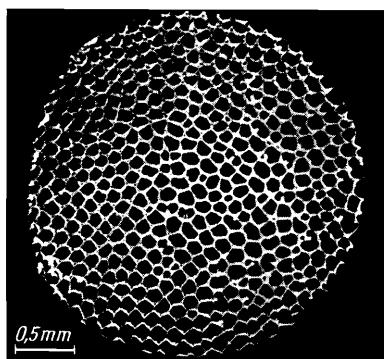


Bild 3.7. Zellenförmige Vergröberung der Wachstumsfront eines Aluminiumkristalls (Barthel und Scharfenberg [3.6])

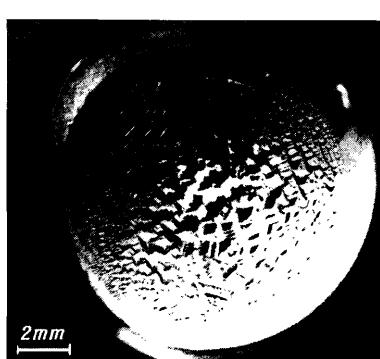


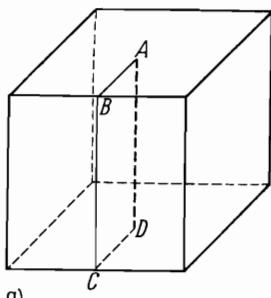
Bild 3.8. Vergröberungen der Wachstumsfront eines Kristalls aus  $\text{LiNbO}_3$  senkrecht zur  $c$ -Achse mit dreizähliger Symmetrie

(Aufn.: Bohm)

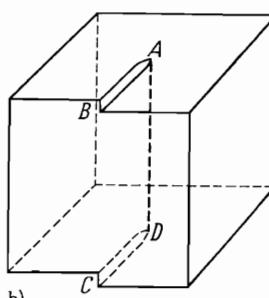
höher als in der übrigen Schmelze. Infolgedessen erniedrigt sich vor dem Kristall der Schmelzpunkt (Bild 3.6). Die Temperatur an der Wachstumsfront muß für die Kristallisation auf einen Wert bei oder noch unter dieser erniedrigten Erstarrungstemperatur gesenkt werden. In der Schmelze vor dem Kristall kann die Temperatur je nach dem Temperaturgradienten entweder vollständig oberhalb (I) oder teilweise unterhalb (II) der Kurve für die Erstarrungstemperatur verlaufen. Im letzten Fall spricht man von *konstitutioneller Unterkühlung*, unter deren Bedingung eine ebene Wachstumsfront instabil wird: Bildet sich zufällig irgendein kleiner Vorsprung auf der Wachstumsfront aus, dann wächst er sofort schneller als seine Umgebung. Die Folge ist eine Vergröberung der Fläche. Nach Tiller [3.5] ist bereits bei einem Gehalt von nur 0,5 Atom-% an Beimengungen oder Verunreinigungen unter normalen Kristallisationsbedingungen mit konstitutioneller Unterkühlung und Vergröberungen zu rechnen. Bei Metallen treten Vergröberungen häufig in Gestalt einer charakteristischen *Zellbildung* auf (Bild 3.7). In anderen Fällen folgen die Vergröberungen der Symmetrie und Morphologie des wachsenden Kristalls (Bild 3.8). In allen Fällen verursachen die Vergröberungen entsprechende Verteilungsinhomogenitäten, die sich dann in der Wachstumsrichtung durch den Kristall ziehen. Häufig bewirken die Vergröberungen noch weitere Baufehler, die bis zur Ausscheidung von Fremdphasen führen können.

### 3.1.3. Versetzungen

Versetzen sind Baufehler, die auf eine ganz spezifische Weise mit dem Gitterbau zusammenhängen; ihre Beschreibung ist jedoch etwas komplizierter als die der bisher betrachteten Baufehler. Wir führen deshalb ein Gedankenexperiment aus und denken uns einen Kristallblock (Bild 3.9 a) entlang der Fläche  $A-B-C-D$  zur Hälfte aufgeschnitten. Dann wird die eine Seite des aufgeschnittenen Blockes um einen geringen Betrag nach unten „versetzt“ und das Gitter wieder zusammengefügt. Die dazu notwendige Verzerrung des Gitters verteilt sich auf den ganzen Block, so daß eine Störung des Gitterbaus nur entlang der Linie  $A-D$  festzustellen ist. Das Aufschneiden und Wiederzusammenfügen des Gitters war schließlich nur ein Gedankenexperiment, wir hätten den Kristallblock zur Erzeugung derselben Versetzung auch von der Linie  $A-D$  aus nach irgendeiner anderen beliebigen Richtung hin aufschneiden können (von der kleinen Stufe auf der Oberfläche sehen wir ab). Die Versetzungen stellen deshalb im Kristall linienhafte Realstrukturerscheinungen dar. Wir können das Gedankenexperiment der Versetzungsbildung noch modifizieren, indem wir die Verschiebung entlang der aufgetrennten Fläche nicht in Richtung  $B-C$  (wie im Bild 3.9), sondern in Richtung  $B-A$  vornehmen (Bild 3.10). Die Versetzung erhält dadurch einen anderen Charakter. Der gestörte Struk-

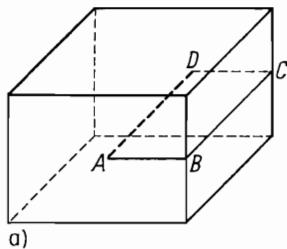


a)

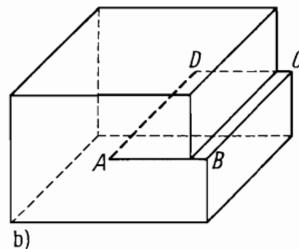


b)

Bild 3.9. Bildung einer Schraubenversetzung



a)



b)

Bild 3.10. Bildung einer Stufenversetzung

turbereich erstreckt sich wieder entlang der *Versetzungslinie*  $A-D$ ; unmittelbar oberhalb dieser Linie gibt es durch die Verschiebung der beiden Gitterteile „zuviel“ Atome, unternhalb „zuwenig“.

Beide Gedankenexperimente stellen Grenzfälle dar; im allgemeinen kann man sich die Verschiebung der aufgeschnittenen Gitterteile so vorstellen, daß es Komponenten sowohl in Richtung  $B-C$  als auch in Richtung  $B-A$  gibt. Die Verschiebung der beiden Gitterteile gegeneinander kann als Vektor im Kristallgitter angegeben werden; er heißt *Burgers-Vektor* und kennzeichnet die Versetzung. Der Grenzfall im Bild 3.9 – Burgers-Vektor und Versetzungslinie sind parallel zueinander – wird

als *Schraubenversetzung* bezeichnet. Der Grenzfall im Bild 3.10 – Burgers-Vektor und Versetzungslinie stehen senkrecht zueinander – wird als *Stufenversetzung* bezeichnet. Im allgemeinen Fall eines beliebigen Winkels zwischen Burgers-Vektor und Versetzungslinie trägt die Versetzung „gemischten Charakter“.

Da das Gitter bei unseren Gedankenexperimenten immer wieder „richtig“ zusammengefügt wurde, stellt der Burgers-Vektor stets einen Gittervektor dar, der identische Punkte des Gitters aufeinander bezieht. Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, daß im Zusammenhang mit Stapelfehlern (s. Abschn. 3.1.4.) Burgers-Vektoren mit Teilbeträgen von Gittervektoren auftreten können; die zugehörigen Versetzungen heißen *Teilversetzungen*.

Unsere Gedankenexperimente hatten den Zweck, das Wesen der Versetzungen deutlich zu machen. Die Vorstellung von den Versetzungen ist nun noch dahingehend zu modifizieren, daß die Versetzungslinien im allgemeinen keinen geradlinigen Verlauf durch den Kristall nehmen, sondern beliebig gekrümmt sein und auch Knicke aufweisen können. Der Burgers-Vektor der Versetzung bleibt dabei stets konstant, während sich sein Winkel zur Versetzungslinie und damit der Charakter der Versetzung ändern können. Aus topologischen Gründen kann eine Versetzung nicht einfach im Gitter enden; die Versetzungslinien müssen entweder bis zur Oberfläche des Kristalls durchlaufen oder sich zu einem Ring schließen; außerdem können sie sich verzweigen.

Als Maß für die in einem Kristall enthaltenen Versetzungen wird die *Versetzungsdichte* angegeben. Die Versetzungsdichte wird auf zweierlei Weise formuliert, nämlich als Gesamtlänge aller Versetzungslinien pro Volumen oder als Anzahl der Durchstoßpunkte von Versetzungen an der Kristalloberfläche pro Fläche; beide Werte stimmen in der Größenordnung überein. Normalerweise liegen die Versetzungsdichten von Kristallen bei  $10^4 \cdots 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , bei Metallen häufig noch darüber; unter besonderen Umständen können Versetzungsdichten von  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  erreicht werden.

Bisher ist noch die Frage nach der atomaren Struktur im Bereich der Versetzungslinie offen geblieben. Diese Strukturen sind so vielfältig wie die Kristall-

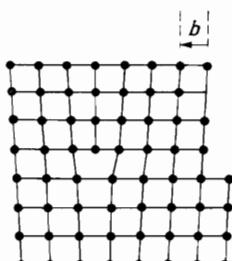


Bild 3.11. Stufenversetzung in einer kubisch primitiven Struktur

**b** Burgers-Vektor; die Stufe am Rand ist unwesentlich

strukturen selbst, so daß wir die Frage nur streifen können. Betrachten wir eine Stufenversetzung entsprechend Bild 3.10 in einer einfachen kubischen Struktur. In der oberen Hälfte des Kristallblocks erscheint eine überzählige Gitterebene, die im Bereich der Versetzungslinie abbricht (Bild 3.11).

Die Struktur einer Schraubenversetzung in einer einfachen kubischen Struktur ist schon schwieriger darstellbar (Bild 3.12). Ein Gitterblock mit einer Schraubenversetzung besteht nicht, wie das ungestörte Gitter, aus aufeinander gestapelten Netzebenen, sondern letzten Endes aus einer einzigen Atomschicht, die sich ähnlich einer Wendeltreppe um die Versetzungslinie windet.

Kristalle mit Versetzungen enthalten (gegenüber der ungestörten Struktur) eine zusätzliche Energie, die sich in der Größenordnung von  $5 \dots 10$  eV für einen Abschnitt einer Versetzungslinie von der Länge einer Gitterkonstanten bewegt. Rund  $90\%$  dieser Energie resultieren aus der elastischen Verspannung des Gitters, der Rest aus der ungünstigeren Anordnung der Atome im „Kern“ der Versetzung. Wegen dieser beträchtlichen Energie (zum Vergleich liegen Schmelzenergien in der Größenordnung von 1 eV je Elementarzelle) können Versetzungen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht erscheinen.

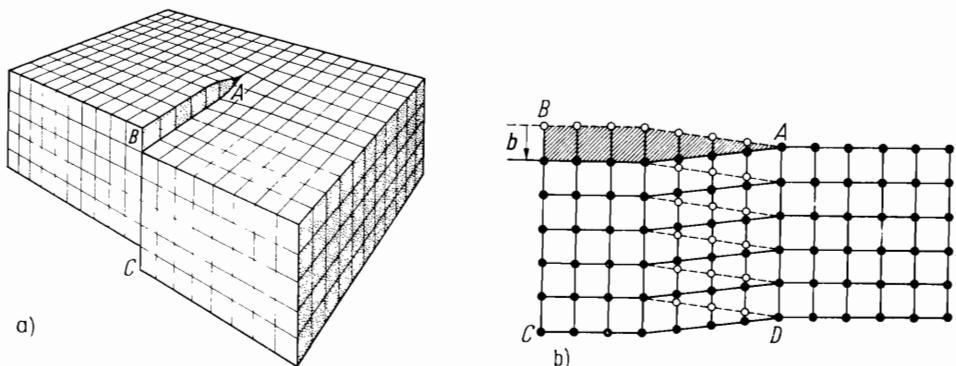


Bild 3.12. Schraubenversetzung in einer kubisch primitiven Struktur

a) Blockbild; b) Seitenriß (**b** Burgers-Vektor)

Versetzen entstehen auf verschiedene Weise: durch Fehlpassagen des Gitters zu Beginn des Wachstums, beim Zusammenwachsen von Vergröberungen und Dendriten und beim Unwachsen von Einschlüssen; durch plastische Verformung, entweder direkt oder auch indirekt infolge thermischer Spannungen oder bei einem Modifikationswechsel; schließlich gibt es noch Mechanismen, durch die Versetzungen im Zusammenhang mit der Ausscheidung von Punktdefekten entstehen können.

Versetzen lassen sich durch röntgenographische und elektronenmikroskopische Methoden beobachten (vgl. Abschnitte 4.9.9. und 4.10.). Eine andere Methode zum Nachweis von Versetzungen, die wegen ihrer einfachen Durchführung sehr verbreitet ist, besteht darin, an den Durchstoßpunkten der Versetzungslinien in der Kristalloberfläche Ätzgrübchen zu erzeugen (s. Abschn. 3.2.3.). Ferner ließen sich Versetzungen dadurch nachweisen, daß durch spezielle Verfahren Beimengungen an den Versetzungslinien zur Ausscheidung gebracht wurden, die dann mikroskopisch beobachtet wurden (Dekorationsmethode).

### 3.1.4. Korngrenzen und Stapelfehler

Um Korngrenzen zu kennzeichnen, muß die gegenseitige Orientierung der aneinander grenzenden Gitter festgelegt werden, was durch Angabe einer Drehung um einen bestimmten Winkel um eine bestimmte Achse geschehen kann. Das liefert drei unabhängige Bestimmungsstücke, da die Richtung einer Achse durch zwei unabhängige Koordinaten beschrieben wird. Außerdem muß noch die Orientierung der Grenze zum Gitter (bzw. zu einem der beteiligten Gitter) angegeben werden,

was nochmals zwei Bestimmungsstücke erfordert (etwa zur Angabe der Flächen-normalen durch zwei Winkelkoordinaten), so daß zur vollständigen Charakterisierung einer Korngrenze insgesamt fünf Bestimmungsstücke erforderlich sind. — Man unterscheidet Kleinwinkelkorngrenzen, Großwinkelkorngrenzen und Zwillingsgrenzen.

Von *Kleinwinkelkorngrenzen* spricht man, wenn der Unterschied in der Orientierung der aneinandergrenzenden Gitter gering ist und sich in der Größenordnung von Winkelminuten bis zu rd.  $10^\circ$  bewegt. Hierfür sind auch die Bezeichnungen *Subkorngrenzen* und *Subkörner* geläufig. Man kann sich auf einfache Weise ein Modell für den Aufbau einer Kleinwinkelkorngrenze konstruieren, indem man in einem Gitter Stufenversetzungen, wie sie auf Bild 3.11 dargestellt sind, in regelmäßigen Abstand in einer Reihe übereinander anordnet (Bild 3.12). Hieraus ergibt sich ein Orientierungsunterschied  $\vartheta$  zwischen den Subkörnern, der sich (für kleine

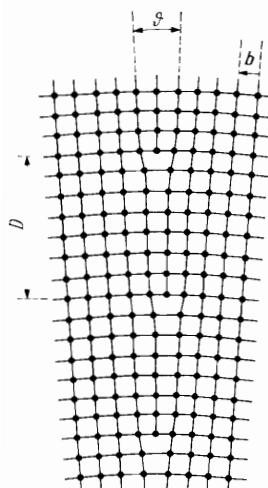


Bild 3.13. Modell einer symmetrischen Kleinwinkelkorngrenze in einer kubisch primitiven Struktur („Tilt-Korngrenze“)

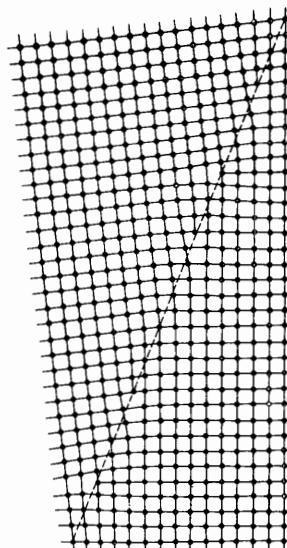


Bild 3.14. Modell einer unsymmetrischen Kleinwinkelkorngrenze in einer kubisch primitiven Struktur („Tilt-Korngrenze“)

Winkel) aus dem Burgers-Vektor  $\mathbf{b}$  der einzelnen Stufenversetzungen und ihrem Abstand  $D$  gemäß der Beziehung  $\vartheta = \mathbf{b}/D$  ergibt, wie man dem Bild 3.13 unmittelbar entnehmen kann. Es ist gewissermaßen der einfachste Fall einer Kleinwinkelkorgrenze, die symmetrisch durch das Gitter verläuft. Bei einem unsymmetrischen Verlauf der Grenze treten Stufenversetzungen mit Burgers-Vektoren anderer Richtung hinzu (Bild 3.14). Bei beiden Modellen liegt die Drehachse, mit deren Hilfe sich die Gitter der beiden Subkörner zur Deckung bringen lassen, parallel zur bzw. in der Subkorgrenze. Das ist ein Grenzfall, der als „*Tilt-Korn-grenze*“ (zu übersetzen mit „Neigungskorngrenze“) bezeichnet wird. Der andere Grenzfall besteht darin, daß die betreffende Achse senkrecht auf der Subkorgrenze steht, und wird als „*Twist-Korngrenze*“ (zu übersetzen mit „Verdrehungs-“ oder „Verschränzungskorngrenze“) bezeichnet. Will man den Aufbau einer „*Twist-Korngrenze*“ modellmäßig erfassen, so kommt man auf ein System von Schrauben-

versetzungen, die sich gegenseitig durchkreuzen und ein „Netzwerk“ bilden, wie Bild 3.15 im Vergleich mit Bild 3.12 deutlich macht.

Im allgemeinen hat eine Kleinwinkelkorngrenze sowohl „Tilt-“ als auch „Twist-Komponenten“ und verläuft mehr oder weniger unregelmäßig durch das Kristallvolumen; ihre Struktur besteht aus einem – je nach dem Grad der Verschwenkung der Subkörner – mehr oder weniger dichten Netzwerk von Versetzungen unterschiedlichen Charakters (Bild 3.16).

Die Zusammensetzung eines Kristalls aus Subkörnern bedingt (im Zusammenwirken mit den Einzelversetzungen) eine gewisse Streuung der Orientierung des

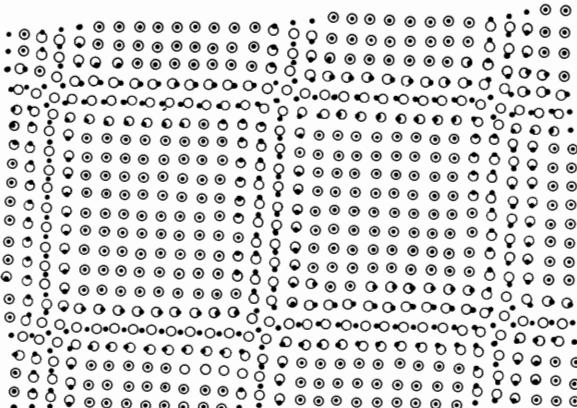


Bild 3.15. Modell einer „Twist-Korngrenze“ in einer kubisch primitiven Struktur

Kristallgitters über das Volumen des Kristalls: Das ist das Wesen des Mosaikbaus, ein Begriff, der bereits vor Kenntnis der Versetzungen und Struktur der Subkorgrenzen geprägt wurde.

Wenn die Verschwenkung zwischen den Körnern  $10 \dots 15^\circ$  übersteigt, kann für die Struktur der Korngrenze das VersetzungsmodeLL nicht mehr zutreffen, da nämlich die Versetzungen so dicht folgen müßten, daß zwischen ihnen kein Platz mehr für einen gittermäßigen Zusammenhang bleibt. Man spricht dann von *Großwinkelkorngrenzen* oder Korngrenzen schlechthin. Auch bei solchen Grenzen gibt es einen kristallchemisch bedingten Zusammenhalt: es ist nicht etwa so, daß sich die Körner entlang der Grenze nur irgendwie „berühren“.

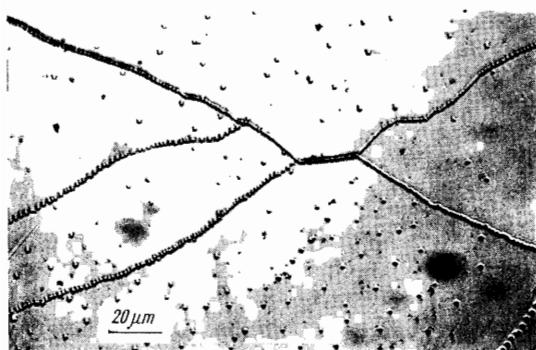


Bild 3.16. Kleinwinkelkorngrenzen als Aufreibungen von Versetzungen sowie Einzelversetzungen in einem Kristall von LiF; sichtbar gemacht durch Ätzgrübchen auf einer (100)-Spaltfläche  
(Aufn.: Bohm)

Für die Struktur von Großwinkelkongrenzen sind verschiedene Modelle entwickelt worden. Nach älteren Vorstellungen, die allerdings in den wenigsten Fällen zutreffen, besteht zwischen den Körnern eine sog. *Beilby-Schicht* aus ungeordneten Atomen mit einer Dicke von mehreren Gitterkonstanten. Andere Modelle setzen voraus, daß die beiden Gitter unmittelbar aneinandergrenzen, so daß die Übergangsschicht nur von atomarer Ausdehnung ist und zwangsläufig eine geringere Dichte als das ungestörte Gitter aufweist (Leerstellenmodelle). Nach einem weiteren Modell, dem *Inselmodell*, gibt es entlang der Korngrenze inselförmige Bereiche, in denen es zu einer gittermäßigen Passung zwischen den Körnern kommt, unterbrochen von Bereichen ohne solche Passung. In neuerer Zeit sind als Korngrenzen sog. *Koinzidenzgrenzen* diskutiert worden (Brandon et al. [3.7]). Ihr Prinzip geht aus Bild 3.17 hervor: Es gibt bestimmte Orientierungen zwischen den beiden Gittern, bei denen ein Teil der Gitterpunkte aufeinanderfallen; d. h., wenn man beide Gitter über die Grenze hinaus übereinanderzeichnete, dann würden bei den ausgefüllten Kreisen die Gitterpunkte jeweils übereinanderfallen. Diese Punkte bilden ein Gitter

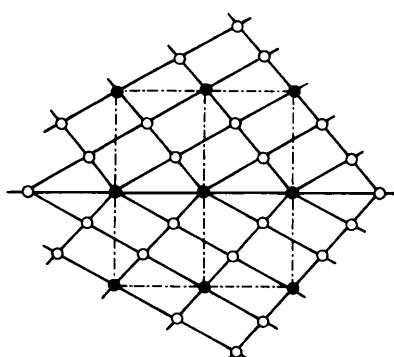


Bild 3.17. Schema einer Koinzidenzgrenze

Die Punkte des Koinzidenzgitters sind ausgefüllt gezeichnet

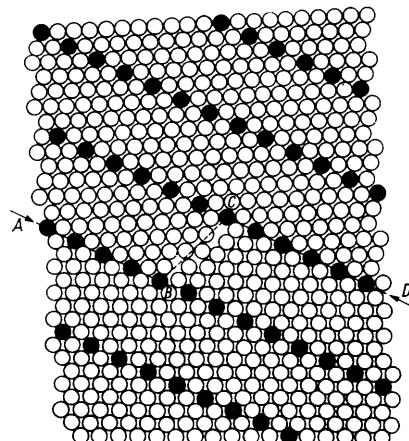


Bild 3.18. Koinzidenzgrenze in einer kubisch dichten Kugelpackung nach Brandon et al. [3.7]

Dargestellt ist eine (110)-Ebene; die Grenze A-B-C-D macht bei B-C einen Sprung von einer Koinzidenzgitterebene zur nächsten

höherer Ordnung, ein Koinzidenzgitter. Wegen der festgelegten Orientierung zwischen den beiden Gittern kann man eine solche Grenze auch als *Zwillingsgrenze* interpretieren. Entlang einer Gitterebene des Koinzidenzgitters kann ohne weiteres (Bild 3.17) eine strukturell perfekte Korngrenze verlaufen. Welche verblüffende atomare Konkordanz dabei zu erreichen ist, zeigt Bild 3.18. Bei einer perfekten Koinzidenzgrenze liegen sowohl die gegenseitige Orientierung der Gitter als auch die Richtung der Grenze fest. Es gibt jedoch die Möglichkeit, daß geringe Abweichungen der Grenze von der vorgegebenen Richtung durch Stufen von einer

Koinzidenzgitterebene zur nächsten aufgefangen werden, wie es im Bild 3.18 ange-deutet ist. Auch geringe Abweichungen von der vorgegebenen gegenseitigen Orientierung der Gitter sind möglich; hierbei kommt es zur Ausbildung versetzungsähnlicher Strukturen in den Korngrenzen.

Bei komplizierteren Strukturen gibt es für den Aufbau von Korngrenzen und speziell von Zwillingsgrenzen eine solche Vielfalt, daß hier nicht näher darauf eingegangen werden kann. Erwähnt sei, daß sich bei Zwillingsbildungen komplizierter Strukturen häufig das Teilgitter einer der beteiligten Atomarten über die Zwillingsgrenze hinweg ungestört fortsetzt. Bei Strukturen, deren Symmetrie geringer ist als die ihres Translationsgitters, gibt es ferner die Möglichkeit, daß sich das Translationsgitter ungestört fortsetzt. In beiden Fällen lassen sich in bestimmten Richtungen Zwillingsgrenzen mit einer perfekten atomaren Struktur konstruieren. Solche Grenzen werden als *kohärent* bezeichnet. Zwillingsgrenzen mit willkürlich wechselndem Verlauf sind hingegen im allgemeinen *inkohärent*.

Großwinkelkorngrenzen mit willkürlichem Verlauf und inkohärente Zwillingsgrenzen besitzen eine Energie (pro Atom) in der Größenordnung der Schmelzenergie. Bei den atomar perfekten, kohärenten bzw. Koinzidenzgrenzen ist die Energie beträchtlich kleiner, so daß solche Grenzen durchaus unterschiedliche Eigenschaften haben.

Eine weitere zweidimensionale Realstrukturerscheinung sind die *Stapelfehler*. Zu ihrem Verständnis stellen wir uns den Aufbau einer Kristallstruktur in der Weise vor, daß fortlaufend Gitterebenen in einer bestimmten Ordnung aufeinanderge-stapelt werden. Wird diese Stapelfolge einmal nicht eingehalten, indem eine Gitter-ebene gegenüber der vorangegangenen in einer anderen Position angeordnet wird, als es der richtigen Stapelordnung entspricht, dann resultiert ein flächenhaft ausgedehnter Defekt, ein *Stapelfehler*.

Ein instruktives Beispiel bieten die dichten Kugelpackungen, bei denen Stapelfehler tatsächlich häufig auftreten. Die ordnungsgemäße Aufeinanderfolge von dicht gepackten Ebenen ist auf S. 97 dargestellt. Gehen wir von einer kubisch flächenzentrierten Kugelpackung aus und betrachten die Folge

... ABCACABC ...  
1 2 3 4 5 6 7 8

dann ist die Stapelfolge zwischen der 4. und 5. Schicht nicht ordnungsgemäß eingehalten worden, es resultiert ein Stapelfehler, von dem beide Schichten gleichermaßen betroffen sind.

Die Struktur der Stapelfehler ist im allgemeinen atomar perfekt und den kohärenten Zwillingsgrenzen ähnlich, wobei im Gegensatz zu letzteren die Kristallbe-reiche beiderseits des Stapelfehlers keinen Orientierungsunterschied aufweisen. Die Stapelfehlerenergien bewegen sich zwischen einigen Hundert erg/cm<sup>2</sup> (1 erg =  $10^{-7}$  J) für Metalle (Aluminium 170 erg/cm<sup>2</sup>) bis zu sehr geringen Werten bei Schichtenstrukturen mit geringeren Bindungskräften zwischen den Schichten (Graphit 0,5 erg/cm<sup>2</sup>). Stapelfehler sind im allgemeinen eben, sie können jedoch durch Stufen von einer Gitterebene zur nächsten übergehen. Stapelfehler können auch im Kristallvolumen enden; sie werden dann von *Teilversetzungen* begrenzt, also von Versetzungen, deren Burgers-Vektor einen bestimmten Bruchteil eines Gittervektors darstellt.

Stapelfehler entstehen beim Wachstum von Kristallen, häufig im Zusammenhang mit Polytypie und Syntaxie (S. 144), bei Phasenübergängen im kristallisierten Zustand, die mit einer Unschichtung verbunden sind, und bei der mechanischen Verformung von Kristallen.

### 3.1.5. Flüssige Kristalle

Viele organische Substanzen gehen am Schmelzpunkt in sog. *flüssige Kristalle* (*kristalline Flüssigkeiten*) über. Es sind Flüssigkeiten, die im Gegensatz zu normalen, isotropen Schmelzen trüb erscheinen und durch anisotrope Eigenschaften sowie optische und rheologische Besonderheiten ausgezeichnet sind. Erst bei einer höheren Temperatur, dem *Klarpunkt*, erfolgt ein Übergang in eine isotrope Schmelze. Flüssige Kristalle sind thermodynamisch stabil, sie werden auch als Zwischen- oder Mesphasen bezeichnet. Ihr Wesen beruht auf zwei- oder eindimensionalen Ordnungszuständen der Moleküle.

Man unterscheidet bei den flüssigen Kristallen *smektische Phasen* (griech.  $\sigma\mu\gamma\mu\alpha$ , Schleim), *nematische Phasen* (griech.  $\nu\acute{e}uatoq$ , Faden) und *cholesterische Phasen* (von Cholesterin). Den smektischen Phasen liegt ein zweidimensionaler Aufbau zugrunde. Die Moleküle sind in Schichten angeordnet (Bild 3.19), die sich leicht gegeneinander verschieben lassen. Daraus resultiert ein flüssiges Verhalten, wobei allerdings die Viskosität und die Oberflächenspannung sehr groß sein können. Je nach der Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten unterscheidet man eine Reihe smektischer Zustände, die durch große Buchstaben (be-

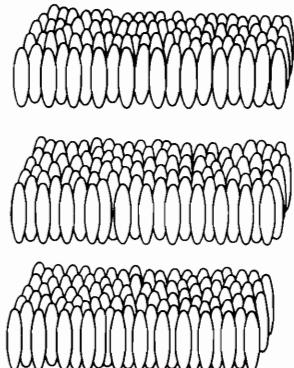


Bild 3.19. Strukturschemata smektischer Phasen

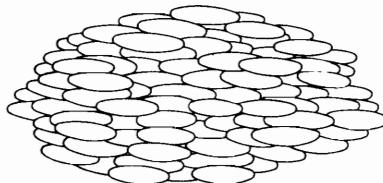


Bild 3.20. Strukturschemata nematischer Phasen

ginnend mit A) gekennzeichnet werden (Sackmann und Demus [3.8]). Die nematischen Phasen weisen hingegen nur eine Parallelorientierung der Längsachsen der Moleküle auf, die sich normalerweise auch nur jeweils über kleinere Bereiche erstreckt (Bild 3.20); sie sind daher viel dünnflüssiger als die smektischen Phasen. Eine Parallelorientierung aller Moleküle über größere Bereiche lässt sich z. B. durch Anwendung elektrischer oder magnetischer Felder erreichen. Die cholesterischen

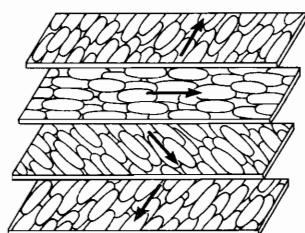
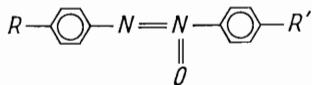


Bild 3.21. Strukturschemata cholesterischer Phasen

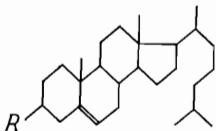
Es ist nur etwa jede dreihundertste Schicht wiedergegeben

Phasen nehmen eine Zwischenstellung ein. Sie bestehen aus Schichten, innerhalb derer eine nematische Ordnung vorliegt; die Vorzugsrichtung ändert sich jedoch von einer Schicht zur nächsten jeweils um einen bestimmten, konstanten Winkelbetrag (Bild 3.21), der durch den chiralen Charakter der beteiligten Moleküle induziert wird. Über viele Schichten hinweg ergibt sich so eine schraubenartige Anordnung, die ein extrem hohes optisches Drehvermögen, einen Zirkulardichroismus (s. Abschn. 4.5.9.) und eine selektive Reflexion für die Wellenlänge, die der Schichtdicke entspricht, bedingt. Diese Schichtdicke ändert sich mit der Temperatur.

Wie gesagt, sind bei vielen organischen Substanzen kristallin-flüssige Phasen zu beobachten, wobei im Bereich zwischen Schmelzpunkt und Klarpunkt häufig eine Reihe verschiedener Phasen auftreten, die sich bei bestimmten Temperaturen ineinander umwandeln (sog. thermotrope flüssige Kristalle). Außerdem gibt es auch in Lösungen kristallin-flüssige Phasen (sog. lyotrope flüssige Kristalle). Wesentlich ist eine große Anisotropie der Polarisierbarkeit der betreffenden Moleküle, so daß es sich bei den flüssigen Kristallen meistens um langgestreckte, planare und vor allem starre Moleküle handelt, vorzugsweise mit einem konjugierten aromatischen System. Typisch sind die Azoxybenzole



bei denen die  $\text{N}=\text{N}$ -Gruppe starr ist; R und R' sind irgendwelche Substituenten. Die cholesterischen Mesphasen treten bei Derivaten des Cholesterins auf, strukturchemisch:



Die besonderen Eigenschaften der flüssigen Kristalle eröffnen interessante Anwendungsmöglichkeiten. Die große Temperaturrempfindlichkeit der selektiven Reflexion cholesterischer Phase ermöglicht ihren Einsatz als Temperaturindikatoren in der Medizin, für Infrarot-Bildwandler und in der Werkstoffprüfung. Eine große praktische Bedeutung erlangten bereits nematische Phasen in elektrooptischen Anzeigesystemen, z. B. zur Ziffernanzeige in elektronischen Uhren, Geräten und Armaturen, auf fernbedienten Verkehrs- und Hinweistafeln usw., die sich durch flache Konstruktion und geringen Leistungsverbrauch auszeichnen. Eine solche Zelle für elektrooptische Anzeigen besteht aus zwei Glasplatten, die die Elektroden tragen, zwischen denen sich ein  $5 \cdots 50 \mu\text{m}$  dicker Film einer nematischen

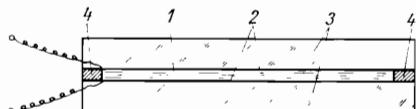


Bild 3.22. Schema einer Anzeigevorrichtung mit flüssigen Kristallen

1 kristalline Flüssigkeit ( $5 \cdots 50 \mu\text{m}$  Dicke); 2 transparente Elektroden; 3 Glasplatten; 4 Distanzfolie

Flüssigkeit befindet (Bild 3.22). Die Zellen können als Transmissions- oder Reflexionsvorrichtung konstruiert werden; als durchsichtige Elektroden dienen z. B. aufgedampfte, elektrisch leitende Schichten aus  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Wesentlich ist

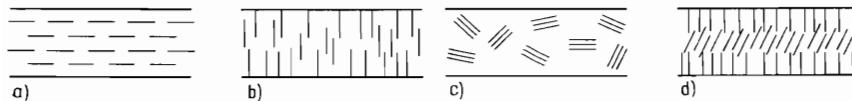


Bild 3.23. Einige Orientierungsmöglichkeiten flüssigkristalliner Schichten

a) „homogene“, b) „homöotrop“, c) inhomogene, dynamisch streuende, d) deformierte homöotrope Orientierung

eine einheitliche Orientierung der Moleküle in der flüssig-kristallinen Schicht; zur Erzeugung einheitlich orientierter Schichten ist man heute noch auf empirische Rezepte angewiesen. Es gibt verschiedene Orientierungsmöglichkeiten; die Bilder 3.23 a und b zeigen die beiden Grundtypen. Durch Einwirkung elektrischer Felder oder Ströme kommt es zu einer Änderung der Orientierungsordnung in der Schicht und damit zu einer Änderung der optischen Eigenschaften, wobei man eine ganze Reihe von Effekten unterscheiden und ausnutzen kann. Nur zwei Beispiele seien angeführt: Fließt durch eine Flüssigkristall-Zelle ein elektrischer Strom, so kommt es bei Feldstärken in der Größenordnung von  $1 \text{ MV/m}$  durch elektrohydrodynamische Wechselwirkung zu einer Störung der parallelen Ordnung der Moleküle bis auf kleinste Bereiche (Bild 3.23 c), die intensive turbulente Bewegungen ausführen und als Streuzentren für Licht wirken. Nach dem Einschalten der Spannung beobachtet man eine starke Zunahme der Streuung, als wandle sich ein durchsichtiges Glas in Milchglas um; der Effekt wird als „dynamische Streuung“ bezeichnet. Anzeigevorrichtungen dieser Art zeichnen sich durch flache Bauweise von nur  $2 \dots 3 \text{ mm}$  Dicke, Kontrastverhältnisse von  $100 : 1$  und besser, niedrige Steuerspannungen von  $20 \dots 30 \text{ V}$  und minimale Leistungsaufnahmen in der Größenordnung von  $500 \mu\text{W/cm}^2$  angesteuerter Fläche aus. — Als zweites Beispiel seien homöotrop orientierte Schichten angeführt, deren Orientierung durch ein angelegtes elektrisches Feld infolge elektroelastischer Deformation der Moleküle verändert werden kann (Bild 2.23 d). Im Extremfall kommt es zu einem Umklappen in die homogene Orientierung. Nematische Schichten mit einheitlicher Parallelorientierung der Moleküle verhalten sich wie optisch positive, einachsige Kristalle (vgl. Abschn. 4.5.2.). Durch das Umklappen der Orientierung lassen sich zwischen gekreuzten Polarisatoren Kontrastverhältnisse von  $1000 : 1$  und besser erzielen, wobei die Steuerspannung nur  $5 \dots 10 \text{ V}$  zu betragen braucht.

Neben der Darstellung von Kontrasten in einfärbigem Licht ist mit Hilfe nematischer Phasen auch die Darstellung von Farben möglich; hierbei werden Interferenzerscheinungen an orientierten nematischen Schichten oder der Effekt einer orientierten Einlagerung dichroitischer Farbstoffe (s. Abschn. 4.5.3.) zwischen die Moleküle des Flüssigkristalls ausgenutzt. Einen neueren Überblick über Chemie und Anwendungen flüssiger Kristalle geben Steinsträßer und Pohl [3.9]. Zu erwähnen ist noch die Anwendung flüssiger Kristalle als anisotrope Lösungsmittel in der optischen und magnetischen Spektroskopie von anisotropen Moleküleigenschaften sowie in der Mößbauer-Spektroskopie.

### 3.2. Kristallisation

Kristallisation bedeutet thermodynamisch den Übergang eines Stoffes aus irgend-einem anderen Zustand in den betreffenden kristallisierten Zustand. Betrachten wir als Beispiel das Zustandsdiagramm des Schwefels (Bild 3.24), in dem die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Phasen dargestellt sind. Wird ein Zustands-

diagramm in Abhängigkeit von den Parametern Druck und Temperatur betrachtet, dann ist diejenige Phase stabil, die den Zustand mit der geringsten freien Enthalpie für die betreffenden Werte von Druck und Temperatur darstellt. Entlang den Grenzen zwischen den Stabilitätsbereichen des Zustandsdiagramms ist die freie Enthalpie (je Mol) der betreffenden Phasen gleich, sie sind gleichzeitig stabil und befinden sich im Gleichgewicht.

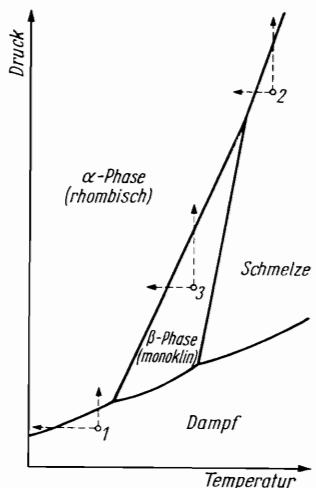


Bild 3.24. Zustandsdiagramm von Schwefel  
(nicht maßstabsgetreu)

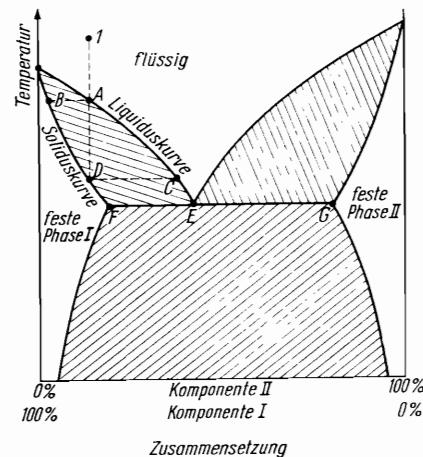


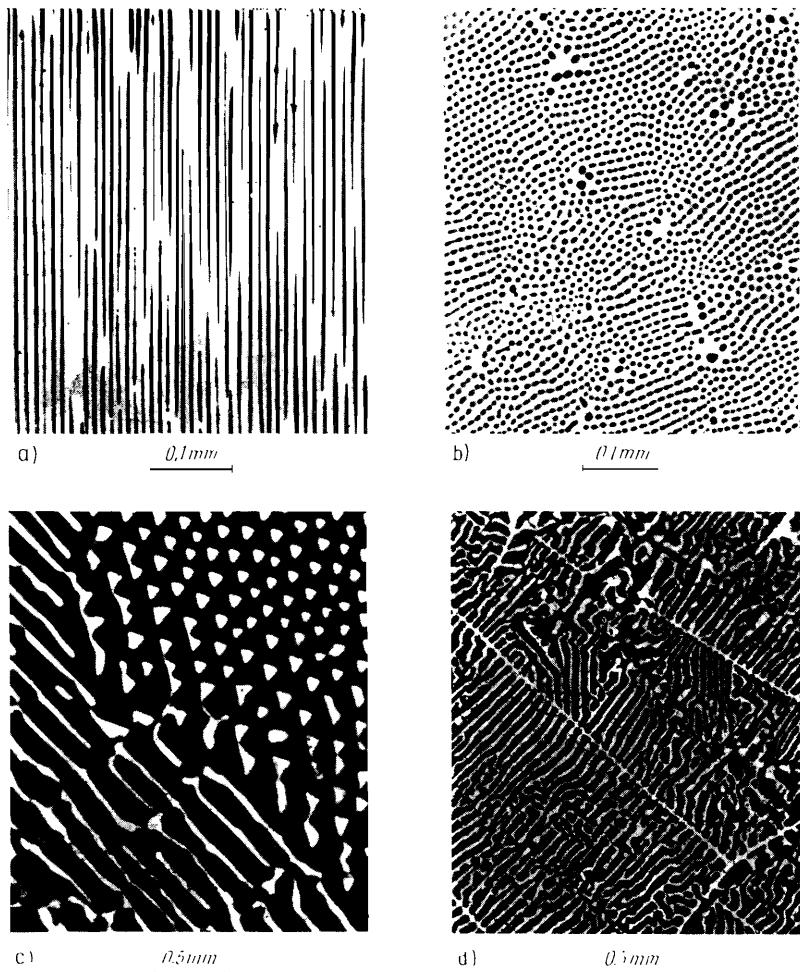
Bild 3.25. Zustandsdiagramm eines Zweistoffsystems mit Eutektikum (schematisch)

Ein Übergang in eine kristallisierte Phase kann, wie Bild 3.24 zeigt, aus dem Dampf, aus der Schmelze, aber auch aus einer anderen kristallisierten Phase erfolgen. Bei Mehrstoffsystemen gibt es außerdem noch die Kristallisation aus der Lösung. Im Beispiel des Schwefels kann in allen drei genannten Fällen der Stabilitätsbereich der  $\alpha$ -Phase durch Erniedrigung der Temperatur (entlang der Horizontalen) und durch eine Erhöhung des Druckes (entlang der Vertikalen) erreicht werden. Damit die Kristallisation stattfindet, muß die Gleichgewichtslinie überschritten werden. Der Grad dieser *Überschreitung* ist ein ausschlaggebender Parameter für den kinetischen Ablauf der Kristallisation; in bezug auf den Dampf (oder eine Lösung) wird die Überschreitung als *Übersättigung*, in bezug auf die Schmelze als *Unterkühlung* angegeben.

Beim kinetischen Ablauf einer Kristallisation sind grundsätzlich zwei Vorgänge zu unterscheiden, und zwar die *Keimbildung*, d. h. das Entstehen kleinster Partikeln der neuen Phase (s. Abschn. 3.2.1.), und das eigentliche *Kristallwachstum*, d. h. das Wachstum von solchen Kristallen, die bereits eine gewisse Größe erreicht haben (s. Abschn. 3.2.2.). Zuvor sollen aber noch kurz einige Besonderheiten bei der Kristallisation in Mehrstoffsystemen betrachtet werden.

In Mehrstoffsystemen tritt als weiterer unabhängig variabler Parameter die Zusammensetzung auf. Bei einer Kristallisation in Mehrstoffsystemen hat der Kristall im allgemeinen eine andere Zusammensetzung als die Ausgangssubstanz, was seinen Ausdruck im Verteilungskoeffizienten (s. Abschn. 3.1.2.) findet. In einem geschlossenen System kommt es deshalb mit fortschreitender Kristallisation zu

Verschiebungen in der Zusammensetzung. Das soll an einem einfachen, schematisierten Zustandsdiagramm eines Zweistoffsystems veranschaulicht werden (Bild 3.25): Gehen wir von einem Punkt *I* in der flüssigen Phase aus (es kann sich um eine Schmelze oder um eine Lösung handeln), so erreichen wir durch Abkühlen entlang der Vertikalen die *Liquiduskurve* im Punkt *A*. Im Gleichgewicht befindet sich ein Kristall, dessen Zusammensetzung durch den Punkt *B* auf der *Soliduskurve* angegeben wird. Wir wollen annehmen, daß mit dem Überschreiten der Liquiduskurve die Kristallisation hinreichend langsam verläuft, so daß sich Kristalle



*Bild 3.26. Strukturen von Eutektika*

a), b) Eutektikum im System Mn<sub>2</sub>-Sb-Bi; nadelförmige Struktur der Phase Mn<sub>2</sub>Sb in einer Matrix der Phase (Sb,Bi); a) Längsschnitt, b) Querschnitt bezüglich der Erstarrungsrichtung: Erstarrungsgeschwindigkeit  $2 \cdot 10^{-6}$  m/s (*Duvand-Charre* [3.10]); c) Eutektikum im System Sb-In: Übergang einer lamellenförmigen Struktur der Phase In<sub>2</sub>Sb in eine stäbchenförmige Struktur in einer Matrix der Phase Sb; Querschnitt: Erstarrungsgeschwindigkeit  $2 \cdot 10^{-6}$  m/s (*Fidler* [3.11]), d) Eutektikum im System Bi-Pb: komplexe Struktur der Phase Bi in einer Matrix der Phase Pb<sub>2</sub>Bi; Querschnitt; Erstarrungsgeschwindigkeit  $2 \cdot 10^{-6}$  m/s (*Fidler* [3.11])

mit der Gleichgewichtszusammensetzung ausscheiden. Dadurch verschiebt sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase allmählich nach rechts. Um die Kristallisation aufrechtzuerhalten, müssen wir weiter abkühlen, so daß sich der Zustand der flüssigen Phase entlang der Liquiduskurve in Richtung auf den Punkt *C* verschiebt. Damit verschiebt sich auch die Gleichgewichtszusammensetzung der Kristalle entlang der Soliduskurve in Richtung auf den Punkt *D*. Das heißt, es ändert sich einmal fortlaufend die Zusammensetzung der kristallisierenden Substanz, zum anderen entspricht aber auch die Zusammensetzung der zuerst ausgeschiedenen Kristallsubstanz nicht mehr dem Gleichgewicht. Zur Herstellung des Gleichgewichts müßte noch ein ständiger Stoffaustausch zwischen Kristall und Schmelze stattfinden. Nehmen wir an, daß dieser Stoffaustausch stattfindet, dann endet die Kristallisation auf der Horizontalen *C*–*D*; das letzte erstarrende Tröpfchen hat die Zusammensetzung des Punktes *C*, und das Kristallsat hat mit dem Punkt *D* wieder die Ausgangszusammensetzung erreicht. Ein Stoffaustausch zwischen Kristallen und ihrer Umgebung in Richtung auf das jeweilige Gleichgewicht kann bei Kristallisationen in der Natur im Zusammenhang mit geologischen Prozessen eine wesentliche Rolle spielen. Bei Kristallisationen im Laboratorium sind in den meisten Fällen die Reaktionszeiten zu kurz, um diesen Stoffaustausch stattfinden zu lassen. Als Folge kommt es zu Verteilungsinhomogenitäten und Zonarbau (s. Abschn. 3.1.2.), und die Kristallisation endet im Zustandsdiagramm nicht an der Horizontalen *C*–*D*, sondern reicht noch über diese Punkte hinweg.

Enthält das Zustandsdiagramm, wie im Bild 3.25, ein *Eutektikum*, dann kann im Laufe der Kristallisation der Zustand der flüssigen Phase den eutektischen Punkt *E* erreichen. (Wenn die Zusammensetzung des Ausgangspunktes zwischen den Punkten *F* und *G* liegt, geschieht das auch unter Gleichgewichtsbedingungen.) Hier kristallisieren gleichzeitig zwei verschiedene Kristallphasen aus, die (im Gleichgewicht) den Punkten *F* und *G* entsprechen. Die Kristallite der beiden Phasen bilden im Eutektikum ein inniges Gemenge im mikroskopischen Größenbereich. Polykristalline Aggregate, wie sie z. B. die Eutektika darstellen, werden allgemein nach *Struktur* und *Textur* gekennzeichnet. Die Struktur beschreibt in diesem Zusammenhang die Größe und Form der Kristallite (hat also in diesem Fall nichts mit der „Kristallstruktur“ zu tun), die Textur beschreibt die Anordnung und Lage der Kristallite. Die Strukturen und Texturen von Eutektika sind sehr mannigfaltig (Bild 3.26). Hieraus können besondere Eigenschaften resultieren, weshalb die Erforschung der Eutektika in neuerer Zeit stärker in das Blickfeld der Werkstoffwissenschaften gerückt ist. In Stoffsystmen aus mehr als zwei Komponenten können auch Eutektika mit mehr als zwei verschiedenen Phasen auftreten.

### 3.2.1. Keimbildung

Wenn in einem Stoffsystem durch Veränderung der Zustandsvariablen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung) mit dem Überschreiten der Gleichgewichtskurve das Stabilitätsgebiet einer Kristallphase erreicht wird, so findet im allgemeinen noch keine Kristallisation statt; u. U. können beträchtliche Übersättigungen oder Unterkühlungen auftreten. Zwar würde unter diesen Bedingungen ein bereits vorhandener Kristall weiterwachsen, neue Kristalle entstehen jedoch nicht; die Bildung einer neuen Phase ist offenbar ein Vorgang, der eigenen Gesetzmäßigkeiten unterliegt. Erst bei einer hinreichend großen Überschreitung der Gleichgewichtskurve bilden sich spontan submikroskopische Kristallpartikeln als *Keime* der neuen

Phase, die dann zu größeren Individuen auswachsen. Verfolgen wir diesen Vorgang noch einmal anhand von Bild 3.27: Durch Abkühlen von Lösungen von Salol in Methanol verschiedener Konzentration wird entlang horizontalen Linien die Löslichkeitskurve erreicht und überschritten, ohne daß zunächst eine Kristallisation

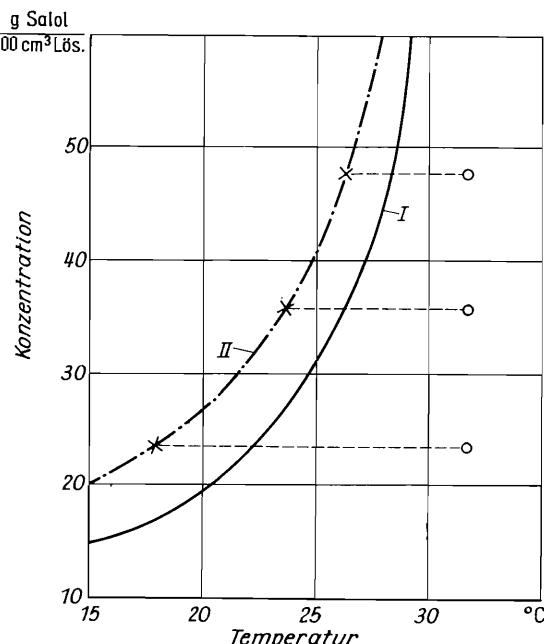


Bild 3.27. Löslichkeit und Ostwald-Miers-Bereich für Lösungen von Salol in Methanol nach Raidt [3.12]

I Löslichkeitskurve; II Grenze des Ostwald-Miers-Bereichs; x Eintritt der spontanen Keimbildung

stattfindet. Erst bei bestimmten Überschreitungen kommt es zur *spontanen Keimbildung*. Verbindet man diese Punkte miteinander, so läßt sich entlang der Löslichkeitskurve (im allgemeinen der Gleichgewichtskurve) der sog. *Ostwald-Miers-Bereich* abgrenzen, in dem praktisch noch keine spontane Keimbildung stattfindet. Dieser Bereich muß bei der Züchtung von Einkristallen möglichst eingehalten werden, um eine Störung durch die Neubildung von Keimen zu vermeiden. Um die Kristallisation einzuleiten, wird hierbei häufig ein (makroskopisches) Kristallstück vorgegeben, das manchmal auch als „Keim“ (engl. seed) bezeichnet wird; vorzuziehen ist jedoch die Bezeichnung als *Impfkristall* oder *Keimkristall*, um eine Verwechslung mit den zuvor betrachteten Keimen bei der Keimbildung (engl. nucleus) auszuschließen.

Zum Verständnis der Vorgänge bei der Keimbildung diene die folgende thermodynamische Betrachtung: Wir nehmen an, es hätte sich auf irgendeine Weise zufällig ein kleiner Keim der neuen Phase inmitten der Ausgangsphase formiert, der aus  $N_K$  Atomen bestehen möge. Als stabile Phase haben diese Atome einen Zustand mit geringerer freier Enthalpie als in der Ausgangsphase, wobei die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G_N$  infolge dieser Phasenänderung zunächst als proportional zur Anzahl der betreffenden Atome  $N_K$  angesetzt werden kann:

$$\Delta G_N = A_1 N_K,$$

wobei hier und in den folgenden Ausdrücken  $A_1, A_2 \dots$  die betreffenden Proportionalitätsfaktoren bezeichneten.

Mit der Formierung des Keimes ist jedoch außerdem eine neue Phasengrenze entstanden, deren Grenzflächenenergie einen positiven Beitrag zur Enthalpieänderung liefert. Die Grenzflächenenergie wächst proportional zur Oberfläche des Keimes und damit proportional zu  $N_K^{2/3}$ . Bei der Keimbildung in festen Phasen ist es weiterhin möglich, daß der Keim bei seiner Formierung elastische Kräfte überwinden muß, so daß auch noch eine elastische Energie zu berücksichtigen ist. Die elastischen Kräfte sind im allgemeinen proportional zu den linearen Abmessungen eines Keimes, also zu  $N_K^{1/3}$ , die elastische Energie mithin proportional zu  $N_K^{2/3}$ . Fassen wir die beiden zu  $N_K^{2/3}$  proportionalen Terme in einen zusammen, so kann man für die gesamte Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G_K$  bei der Formierung des Keimes schreiben

$$\Delta G_K = A_1 N_K + A_2 N_K^{2/3},$$

wobei die Proportionalitätsfaktoren  $A_1$  und  $A_2$  ein entgegengesetztes Vorzeichen tragen. Stellen wir diese Ausdrücke als Funktionen der Keimgröße  $N_K$  dar (Bild 3.28), so zeigt sich, daß sich bei der Formierung kleiner Keime die freie Enthalpie des Systems erhöht, also Arbeit aufgewendet werden muß. Dabei durchläuft  $\Delta G_K$  ein Maximum bei  $N_K^*$ , der sog. *kritischen Keimgröße*. Hat ein Keim unter Aufwendung der *Keimbildungsarbeit*  $\Delta G_K^*$  die kritische Größe erreicht, so wird durch sein weiteres Wachstum die freie Enthalpie wieder gesenkt; der Keim ist stabil und wird weiterwachsen. Unterhalb dieser Größe sind die Keime instabil, und ihre Auflösung ist der thermodynamisch wahrscheinlichere Vorgang: solche Keime werden *Subkeime* genannt.

Die kritische Keimgröße hängt empfindlich vom Grad der Überschreitung ab und ist z. B. umgekehrt proportional der 3. Potenz der Unterkühlung  $\Delta T$ :

$$N_K^* = A_3 / \Delta T^3.$$

In den Proportionalitätsfaktor  $A_3$  geht u. a. die spezifische Grenzflächenenergie ein.

Die wesentliche Größe bei der Kristallisation ist nun die *Keimbildungsgeschwindigkeit* oder *Keimbildungshäufigkeit*, d. h. die Anzahl der je Zeit- und Volumenein-

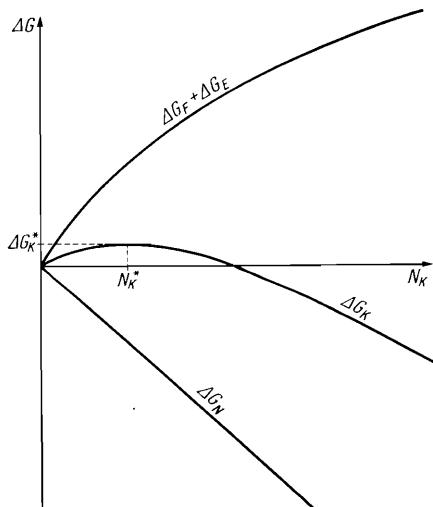


Bild 3.28. Abhängigkeit der verschiedenen Beiträge zur freien Enthalpie bei der Keimbildung von der Keimgröße  $N_K$

$\Delta G_F$  Oberflächenbeitrag;  $\Delta G_E$  elastischer Beitrag;  
 $\Delta G_K = \Delta G_N + \Delta G_F + \Delta G_E$ ;  $N_K^*$  kritische Keimgröße;  
 $\Delta G_K^*$  Keimbildungsarbeit

heit gebildeten Keime. Diese Größe kann nur durch kinetische Betrachtungen er-schlossen werden. Diese Betrachtungen gehen davon aus, daß in einer übersättigten Phase durch statistische Fluktuationen ständig (unterkritische) Subkeime ver-schiedener Größe entstehen und vergehen, wobei sich ein dynamisches Gleichge-wicht einstellt. In diesem Gleichgewicht wird die Anzahl  $K^*$  der Keime mit kri-tischer Größe durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben:

$$K^* = A_4 e^{-\Delta G_K^* / kT},$$

worin die Keimbildungsarbeit  $\Delta G_K^*$  eingeht;  $k$  ist der Boltzmann-Faktor und  $T$  die absolute Temperatur. Die Geschwindigkeit, mit der diese Keime wachsen und damit das dynamische Gleichgewicht der Subkeime verlassen, d. h. als wachstums-fähige Keime der neuen Phase in Erscheinung treten, kann als eine Reak-tionsgeschwindigkeit betrachtet werden, die einer allgemeingültigen Arrhenius-Glei-chung folgt:

$$J = A_5 k T e^{-\Delta G_A^* / kT} \cdot K^*$$

oder, durch Einsetzen von  $K^*$ ,

$$J = A_6 k T e^{-(\Delta G_K^* + \Delta G_A^*) / kT},$$

wobei  $J$  bei geeigneter Wahl der eingehenden Größen die Keimbildungsgeschwin-digkeit darstellt.  $\Delta G_A^*$  ist eine freie Aktivierungsenthalpie für das Keimwachstum,

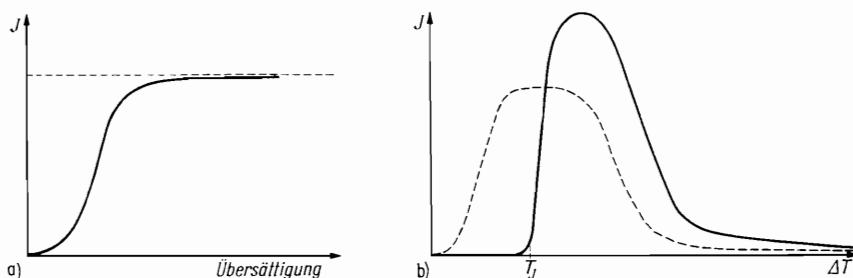


Bild 3.29. Keimbildungsgeschwindigkeit  $J$

a) in Abhängigkeit von einer Übersättigung bei konstanter Temperatur; b) in Abhängigkeit von der Unterkühlung  $\Delta T$  (gestrichelt: Wachstumsgeschwindigkeit);  $T_J$  Keimbildungstemperatur

die sich aus zwei Anteilen zusammensetzt: einem Anteil für die Aktivierung des eigentlichen Phasenübergangs und einem Anteil für die Aktivierung der Diffusion zur Phasengrenze hin.

Verfolgt man den Verlauf der Keimbildungsgeschwindigkeit  $J$  in Abhängigkeit von einer Übersättigung bei konstanter Temperatur (Bild 3.29 a), so ergibt sich zuerst ein sehr schwacher, dann ein steilerer Anstieg und schließlich ein Abbiegen zu einem Sättigungswert. Für den Fall einer Überschreitung infolge Unterkühlung nimmt  $J$  einen anderen Verlauf (Bild 3.29 b): Die Keimbildungsgeschwindigkeit verharret mit fortschreitender Unterkühlung  $\Delta T$  zunächst praktisch beim Wert Null; erst bei einer bestimmten Unterkühlung  $\Delta T_J$  bzw. Temperatur  $T_J$  kommt es zu einem außerordentlich steilen Anstieg der Funktion;  $T_J$  wird daher auch als *Keimbildungstemperatur* bezeichnet. Bei Metallen und vielen anderen Systemen geschieht dieser Anstieg so plötzlich, daß es unmöglich ist, die Keimbildungsge-schwindigkeit experimentell festzustellen; es kann nur  $T_J$  bestimmt werden. Die

Größe  $N_K^*$  der kritischen Keime bei der Keimbildungstemperatur  $T_J$ , bewegt sich in der Größenordnung von Hunderten von Atomen.

An Schmelzen geeigneter Substanzen konnte von *Tammann* [3.11] der Verlauf von  $J$  experimentell verfolgt werden. Hierzu wird in der Schmelze über eine gewisse Zeitspanne eine bestimmte Unterkühlung eingestellt und dann die Temperatur wieder bis in den Ostwald-Miers-Bereich hinein erhöht, so daß die während der Unterkühlung entstandenen Keime weiterwachsen, bis sie sichtbar werden und ausgezählt werden können.  $J$  erreicht mit fortschreitender Unterkühlung ein Maximum und fällt dann wieder auf Null ab. Auf diese Weise kann bei sehr großen Unterkühlungen ein Gebiet erreicht werden, in dem keine Kristallisation stattfinden kann; die Schmelzen (bzw. auch Lösungen) befinden sich in einem metastabilen, glasartigen Zustand. Es ist von technischer Bedeutung, daß es über längere Zeiträume und vor allem bei etwas erhöhten Temperaturen auch in Gläsern zu einer Keimbildung und damit zu einer unerwünschten *Entglasung* kommen kann. Auf der anderen Seite sind Spezialwerkstoffe, sog. *Vitrokerame*, entwickelt worden, zu deren Herstellung eine gesteuerte Kristallisation im Glas herbeigeführt wird.

Übrigens hat die Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen (vgl. Abschn. 3.2.2.) in groben Zügen den gleichen Verlauf wie die Keimbildungsgeschwindigkeit  $J$ . Wesentlich ist jedoch, daß der Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit mit der Überschreitung eher erfolgt (vgl. Bild 3.29), so daß sich das Wachstum auch bereits im Ostwald-Miers-Bereich vollziehen kann.

Die Theorie der Phasen- und Keimbildung, um deren Entwicklung sich *M. Volmer* sehr verdient gemacht hat, liefert auch ein Verständnis für die *Ostwaldsche Stufenregel*. Diese Regel besagt, daß Substanzen, die in mehreren Modifikationen existieren, stufenweise derart auskristallisieren, daß zunächst eine instabile (metastabile) Modifikation gebildet wird, die sich dann in die nächststabilere Modifikation umwandelt usw., bis die unter den betreffenden Bedingungen letztlich stabile Modifikation erreicht wird. Die in Erscheinung tretenden metastabilen Modifikationen besitzen die jeweils größte Keimbildungsgeschwindigkeit und vollziehen deshalb die Umwandlung, bevor die stabileren Modifikationen in Erscheinung treten können. Maßgebend ist dabei der Unterschied in der Keimbildungsarbeit der einzelnen Modifikationen, der seinerseits wieder von der spezifischen Grenzflächenenergie zwischen der Ausgangsphase und den betreffenden Modifikationen abhängt. In geeigneten Fällen läßt es sich durch Vorgabe von Impfkristallen einer bestimmten Modifikation erreichen, daß nur diese Modifikation gebildet wird, da der Vorgang der spontanen Keimbildung entfällt.

Grenzflächenenergien verändern sich empfindlich bei einer Adsorption von Fremdpartikeln. Deshalb können Beimengungen die Vorgänge bei der Keimbildung entscheidend beeinflussen. In ähnlicher Weise wie die Adsorption kann auch die Solvatation wirken.

Neben der bisher betrachteten, sog. *homogenen Keimbildung* gibt es die *heterogene Keimbildung*, bei der sich die Keime an fremden Teilchen (z. B. Staub), an Wänden oder kristallinen Unterlagen abscheiden. Die heterogene Keimbildung wird dann überwiegen, wenn die Grenzflächenenergien der Keime zur Fremdphase kleiner als die zur Ausgangsphase sind oder die bei der Keimbildung auftretenden Aktivierungsenergien gegenüber der homogenen Keimbildung verringert werden. Die heterogene Keimbildung spielt z. B. bei der künstlichen Regenbildung eine Rolle und ist der Ausgangspunkt für die Epitaxie (s. Abschn. 3.2.5.).

### 3.2.2. Kristallwachstum

Wir wollen nun das Wachstum eines polyedrischen Kristalls mit ebenen Flächen betrachten, der bereits eine gewisse Größe erreicht hat. Das Wachstum wird dann durch die *Verschiebungsgeschwindigkeit* beschrieben, mit der sich die Kristallflächen parallel zu sich selbst in Richtung ihrer Normalen verschieben. Nehmen wir an, daß diese Verschiebungsgeschwindigkeiten konstant für die einzelnen Flächen jedoch verschieden sind, so erkennt man aus Bild 3.30, daß sich die Flächen

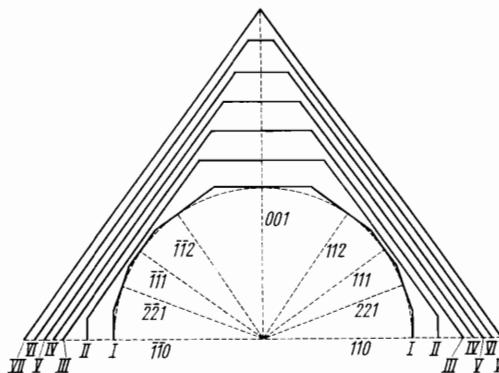


Bild 3.30. Kinematik des Wachstums eines Kristalls von Kaliummalaun nach Spangenberg [3.14]

Die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten betragen:  $\{111\} \triangleq 1,0$ ;  $\{110\} \triangleq 4,8$ ;  $\{001\} \triangleq 5,3$ ;  $\{221\} \triangleq 9,5$ ;  $\{112\} \triangleq 11,0$ ; die schneller wachsenden Flächen werden allmählich eliminiert, es verbleibt schließlich nur  $\{111\}$

mit der geringeren Verschiebungsgeschwindigkeit im Laufe des Wachstums relativ ausdehnen, während Flächen mit größeren Verschiebungsgeschwindigkeiten kleiner werden und schließlich sogar verschwinden. Die endgültige *Wachstumsform* des Kristalls wird daher von den Flächen mit den geringsten Verschiebungsgeschwindigkeiten begrenzt sein, wobei selbstverständlich auch noch die gegenseitige Anordnung, d. h. der Flächennormalenwinkel der konkurrierenden Flächen, eine Rolle spielt. Diese kinematische Betrachtung des Kristallwachstums, die auf Johnsen und Gross zurückgeht, liefert bereits den Schlüssel zur Deutung vieler experimenteller Befunde über die Ausbildung von Tracht und Habitus der Kristalle (vgl. Spangenberg [3.14]).

Bei Versuchen zur Bestimmung der Verschiebungsgeschwindigkeiten wird oft von einer (künstlich hergestellten) Kristallkugel als Ausgangskörper ausgegangen, weil bei einer Kugel sämtliche Richtungen und Flächen gleichberechtigt vorge-

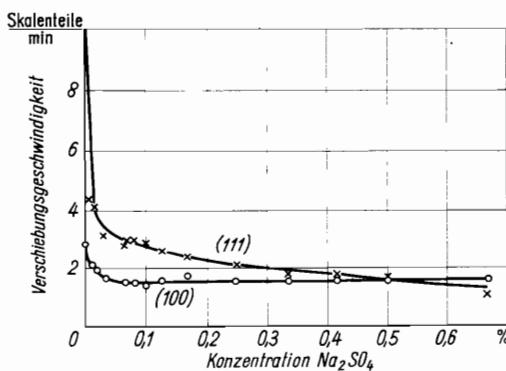


Bild 3.31. Verschiebungsgeschwindigkeiten der Flächen (100) und (111) von  $\text{NaClO}_3$  in Abhängigkeit von der Konzentration an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nach Bliznakov und Kirkova [3.15]

geben werden. Die Verschiebungsgeschwindigkeiten zeigen eine z. T. sehr empfindliche Abhängigkeit von den physikalisch-chemischen Parametern bei der Kristallisation. Der wichtigste Parameter ist die Überschreitung: je größer die Überschreitung, desto größer ist die Verschiebungsgeschwindigkeit. Mit zunehmender Überschreitung können sich aber außerdem das Verhältnis der Verschiebungsgeschwindigkeiten verschiedener Flächen und damit deren Bedeutung beim Wachstum verändern. Auch durch geeignete Fremdstoffzusätze, die an den Kristallflächen adsorbiert werden, können sowohl die absoluten Werte als auch die Rangfolge der Verschiebungsgeschwindigkeiten drastisch verändert werden. So kristallisiert z. B. Natriumchlorat  $\text{NaClO}_3$  aus reiner wässriger Lösung in Würfeln; die Würfflächen haben also die relativ kleinste Verschiebungsgeschwindigkeit. Bei einem Zusatz geringer Mengen von Natriumsulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zur Lösung nehmen die Verschiebungsgeschwindigkeiten stark ab (Bild 3.31), außerdem ändert sich ihr Verhältnis derart, daß auch die Flächen der Tetraeder  $\{111\}$  bzw.  $\{1\bar{1}\bar{1}\}$  auftreten

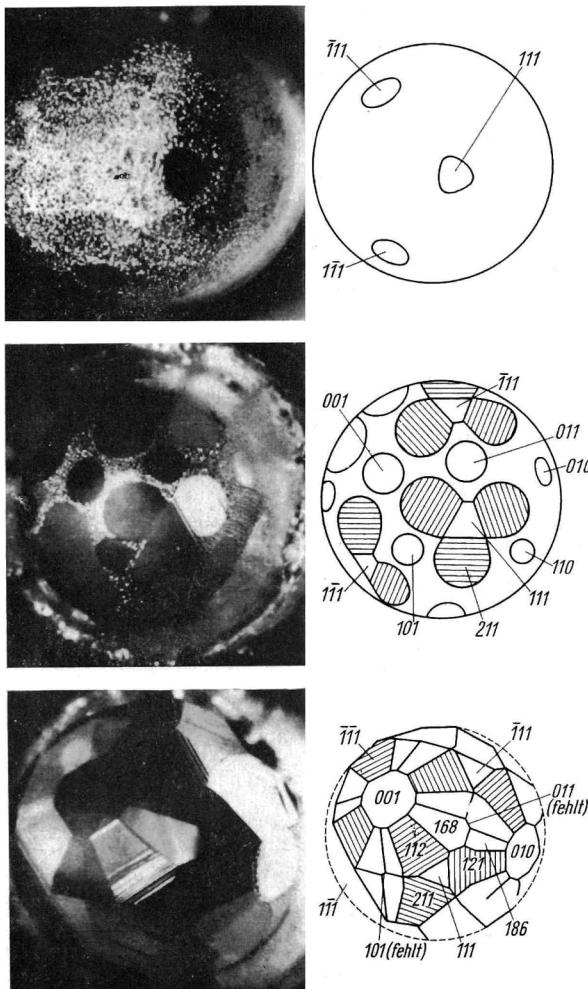


Bild 3.32. Elektrolytisches Wachstum eines kugelförmigen Einkristalls aus Silber aus einer salpetersauren Silbernitratlösung in drei aufeinanderfolgenden Wachstumsstadien (Kaišev et al. [3.16]; s. auch Honigmann „Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen“, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt 1958)

(s. Bild 1.104); wenn der Gehalt an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  über 0,5 ‰ liegt, haben die Tetraederflächen sogar die kleinste Verschiebungsgeschwindigkeit und bestimmen die Kristallgestalt. Ein instruktives Beispiel für die Wirkung von Beimengungen liefert das Kochsalz  $\text{NaCl}$ : Aus reiner wässriger Lösung kristallisiert es in Würfeln, unter Zusatz von Harnstoff jedoch in Oktaedern. Alaudin hingegen kristallisiert, wie im Bild 3.30 dargestellt, aus reiner wässriger Lösung in Oktaedern, ein Zusatz von Borax bewirkt die Kristallisation in Würfeln. Zahlreiche weitere Beispiele sind von *H. E. Buckley* aufgeführt (vgl. außerdem *Bliznakov* [3.15]). Die Änderungen von Tracht und Habitus durch äußere Einwirkungen werden als *Exomorphose* bezeichnet.

Die Wachstumsversuche an Kristallkugeln führen jedoch noch auf eine weitere charakteristische Erscheinung: Wenn das Wachstum der Kugel beginnt, dann wird von vornherein nur eine begrenzte Anzahl von Flächen, die wenigen Formen  $\{hkl\}$  angehören, ausgebildet. Folgender Vorgang ist zu beobachten (Bild 3.32): Als erstes entstehen an einigen Stellen der Kugel, die bestimmten Flächenpolen entsprechen, blanke Flecken, die sich allmählich ausdehnen und zu glatten Flächen werden. An anderen Stellen bilden sich rauhe, sog. „vergrößerte“ Flächen, die bei näherer Betrachtung stufen- oder terrassenförmig aufgebaut erscheinen. Die übrigen Gebiete zwischen den glatten und den regelmäßig vergrößerten Flächen vergrößern in unregelmäßiger Weise und verschwinden allmählich, indem die Flächen sich weiter ausdehnen und zu einem Polyeder zusammenwachsen. Die weitere Selektion der Flächen erfolgt dann nach dem kinematischen Vorgang, in dessen Verlauf schließlich nur ein Teil der ursprünglich angelegten glatten Flächen persistieren, die die geringste Verschiebungsgeschwindigkeit haben.

Es erhebt sich nun die Frage, durch welchen Mechanismus die glatten Kristallflächen gebildet werden. Die Beantwortung dieser Frage wird durch eine kinetische Betrachtung des Kristallwachstums ermöglicht, die auf Modellvorstellungen von *Kossel* und *Stranski* beruht (vgl. *Knacke* und *Stranski* [3.17]). Wir betrachten bei diesem Modell das Wachstum eines  $\text{NaCl}$ -Kristalls aus seinem Dampf und gehen von einem würffelförmigen Gitterblock des Kristalls aus. Die Ionen, die an diesen Gitterblock angelagert werden sollen, werden als kleine Würfel dargestellt, ohne dabei zwischen Art und Ladung der Ionen zu unterscheiden. Wir nehmen an, daß die oberste, im Aufbau begriffene Netzebene erst teilweise angebaut ist. Ein Baustein (Ion), der als nächstes zur Anlagerung kommt, findet dann sechs verschiedene Positionen für die Anlagerung vor (Bild 3.33). Diese verschiedenen

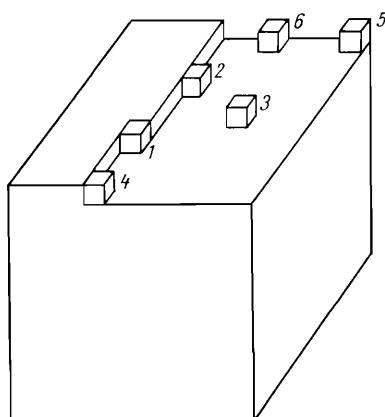


Bild 3.33. Anlagerungsmöglichkeiten von Gitterbausteinen auf einer Würfelfläche

Positionen unterscheiden sich dadurch, daß sie zu unterschiedlichen Energiegewinnen bei der Anlagerung führen. Die betreffenden Energien lassen sich in erster Näherung in Form der elektrostatischen Potentiale der Ionen in den betreffenden Positionen angeben. So beträgt das Potential (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens) für ein Ion am Ende einer (isierten) Ionenkette  $0,6932 \text{ e}^2/\text{r}$ , für ein Ion an der Kante einer (isierten) Netzebene  $0,1144 \text{ e}^2/\text{r}$  und für ein Ion mitten auf einem Gitterblock (entsprechend Position 3)  $0,0662 \text{ e}^2/\text{r}$  (vgl. S. 103 zur Ableitung der elektrostatischen Energie von Ionengittern).  $e$  bedeutet Ionenladung und  $r$  Abstand benachbarter Ionen. Hieraus lassen sich die Potentiale für Ionen auf den verschiedenen, im Bild 3.33 dargestellten Positionen ermitteln. Für den Vergleich kommt es auf den jeweils vor der Größe  $\text{e}^2/\text{r}$  stehenden Faktor an, den wir mit  $\varphi_i$  bezeichnen und der der Madelungschen Zahl analog ist. Diese Faktoren sind in Tafel 3.1. zu-

Tafel 3.1. Relative Anlagerungsenergien  $\varphi_i$  von Gitterbausteinen in verschiedenen Positionen der NaCl-Struktur

Position nach Bild 3.33	1	2	3	4	5	6
$\varphi_i$	0,8738	0,1806	0,0662	0,4941	0,2470	0,0903

sammengestellt. Der Vergleich zeigt, daß der Einbau auf Position 1, der sog. *Halbkristallage*, den günstigsten Schritt darstellt; er wird auch als „wiederholbarer Schritt“ bezeichnet. Setzen wir eine gewisse Beweglichkeit der Bausteine entlang der Kristalloberfläche voraus, so ist er auch der wahrscheinlichste Schritt, d. h., beim Wachstum wird zunächst über die wiederholbaren Schritte eine einmal begonnene Ionenkette komplettiert. Erst dann wird eine neue Kette begonnen, wofür im gewählten Modell die Position 4 den günstigsten Ausgangspunkt darstellen würde. Es ist nun wesentlich, daß die  $\varphi_i$ -Werte für den Beginn einer neuen Netzebene besonders klein sind, von welcher Position (3, 5 oder 6) man auch ausgeht. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine einmal begonnene Netzebene erst komplettiert wird, bevor irgendwo eine neue begonnen wird, sehr groß, womit das Auftreten ebener Kristallflächen (in diesem Fall der Würfflächen) erklärt ist. – Für andere Strukturen und andere Bindungsarten ist das soeben betrachtete Modell zu modifizieren, wobei je nach den Gegebenheiten auch Flächen anderer Formen, teils auch mehrerer Formen gleichzeitig als glatt wachsende Flächen abgeleitet werden können. Ferner können anhand dieses molekularkinetischen Modells die Einflüsse einer Variation der physikalisch-chemischen Parameter von adsorbierten Beimengungen und von einer Solvatation erfaßt werden, indem ihr Effekt auf die bei der Anlagerung der Bausteine frei werdende Energie analysiert wird.

Für den umgekehrten Vorgang, die Entfernung eines Bausteins vom Kristall, muß eine *Abtrennungsarbeit* aufgewendet werden, die dem Betrag nach mit der bei der Anlagerung gewonnenen Energie übereinstimmt. Anhand des Stranski-Modells kann man eine mittlere Abtrennungsarbeit  $\bar{\varphi}$  einführen. Für sehr große Kristalle nähert sich der (relative) Wert von  $\bar{\varphi}$  dem Betrag von  $\varphi_1$ , den wir jetzt (ohne Beachtung des Vorzeichens) als (relative) Abtrennungsarbeit aus der Halbkristallage interpretieren, da die wiederholbaren Schritte in ihrer Anzahl bei weitem überwiegen; für kleine Kristalle bleibt  $\bar{\varphi}$  unter diesem Betrag. Wir können nun in einer thermodynamischen Betrachtung davon ausgehen, daß für Positionen der Bausteine mit  $\varphi_i > \bar{\varphi}$  eine größere Wahrscheinlichkeit zur Anlagerung als zur Abtrennung besteht, während für Positionen mit  $\varphi_i < \bar{\varphi}$  das Umgekehrte der Fall ist. In

inem Gedankenexperiment entfernen wir von einem Kristallkörper beliebiger Form alle Bausteine auf Positionen mit  $\varphi_i < \bar{\varphi}$  und variieren anschließend die Größe der so entstehenden Kristallflächen so lange, bis für alle Flächen die gleiche mittlere Abtrennarbeit (pro Baustein) resultiert. Auf diese Weise kommen wir zur *Gleichgewichtsform* eines Kristalls als diejenige Form eines Kristalls, die mit der umgebenden Phase unter den gegebenen physikalisch-chemischen Bedingungen im Gleichgewicht ist. Alle an der Gleichgewichtsform beteiligten Flächen besitzen den gleichen Dampfdruck; die Gleichgewichtsform stellt den Körper mit der geringsten freien Oberflächenenergie dar, den man aus einem Kristall bei konstantem Volumen formen kann. Bezeichnen wir die spezifische freie Oberflächenenergie einer Fläche mit  $\sigma_i$  und ihren Flächeninhalt mit  $A_i$ , so wird für die Gleichgewichtsform die Summe

$$\sum_i \sigma_i A_i$$

über alle Flächen ein Minimum – in Übereinstimmung mit dem Gibbs-Curieschen Satz. Hieraus folgt

$$\sigma_i A_i = \text{const}$$

und, da der Flächeninhalt  $A_i$  einer Polyederfläche umgekehrt proportional zu ihrer Distanz  $h_i$  ist, auch

$$\sigma_i / h_i = \text{const.}$$

Deshalb kann man das Polyeder der Gleichgewichtsform sehr einfach nach der Wulffschen Methode konstruieren: Von irgendeinem Punkt im Innern zeichnet man die Flächennormalen der in Frage kommenden Flächen und trägt auf ihnen Distanzen proportional zu  $\sigma_i$  ab; durch die so gewonnenen Punkte legt man die betreffenden Flächen und erhält unmittelbar das Gleichgewichtspolyeder (Bild 3.34). Flächen mit einer zu großen spezifischen freien Oberflächenenergie, wie  $\sigma_3$ ,

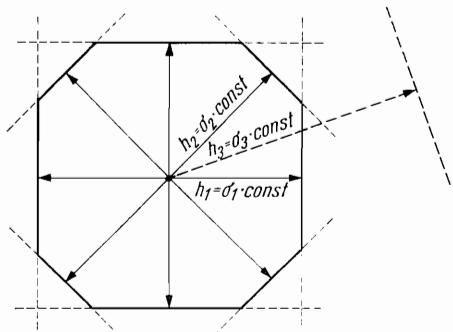


Bild 3.34. Wulffsche Konstruktion des Gleichgewichtspolyeders (zweidimensional)

können nicht auftreten. Wenn sich jedoch das Verhältnis der  $\sigma_i$  untereinander durch irgendwelche Vorgänge verändert – z. B. könnte  $\sigma_3$  durch eine flächenspezifische Adsorption erniedrigt werden –, so hat das die entsprechenden Konsequenzen für die Gleichgewichtsform. Obwohl die Gleichgewichtsform aus thermodynamischen Betrachtungen abgeleitet wurde und im allgemeinen nur für kleine Kriställchen kurz nach der Keimbildung eine unmittelbare Bedeutung haben kann, stellt sie einen wichtigen Schlüssel zum Verständnis der Vorgänge beim Kristallwachstum und der Wachstumsformen dar. (Man beachte, daß zwischen den Be-

griffen Gleichgewichts-, „form“, Wachstums-, „form“ etc. und dem einer kristallographischen „Form“  $\{hkl\}$  [S. 54] zu unterscheiden ist!) In den meisten Fällen wird eine Wachstumsform aus Flächen der Gleichgewichtsform gebildet, wobei im allgemeinen nur die Flächen mit den geringsten Verschiebungsgeschwindigkeiten in Erscheinung treten.

Wodurch werden nun die Verschiebungsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen bestimmt? Nach dem Stranski-Modell ist der entscheidende Teilvergäng beim Beginn einer neuen Netzebene zu erwarten, wenn die vorhergehende Schicht komplett und somit atomar glatt ist (vgl. Bild 3.33). Der Energiegewinn bei der Anlagerung eines Bausteins auf einer glatten Fläche hat (relativ zu  $\varphi_1$  und damit auch zu  $\bar{\varphi}$ ) einen so kleinen Betrag, daß die Wahrscheinlichkeit einer Wiederabtrennung, bevor es zur Anlagerung weiterer Bausteine kommt, groß ist. Erst eine gewisse kritische Anzahl von Bausteinen ergibt eine auf einer glatten Fläche stabile Anordnung, so daß das Wachstum einer neuen Schicht mit der Bildung eines (zweidimensionalen) *Flächenkeims* beginnt. Die Bildung von Flächenkeimen kann als ein zweidimensionales Analogon der homogenen Keimbildung (S. 190ff.) betrachtet werden. An die Stelle der Oberflächenenergie der „homogenen“ Keime tritt bei den Flächenkeimen eine Randenergie proportional zur Länge ihrer Umrandung. Diese Betrachtung liefert für die Anzahl  $J'$  der je Zeit- und Flächeneinheit gebildeten Keime einen Exponentialausdruck der Gestalt

$$J' = J'_0 e^{-\Delta G'^* / kT}$$

mit  $J'_0$  als eine Größe, in die u. a. die Aktivierungsenergie für eine Diffusion entlang der Kristallfläche zu den Anlagerungsstellen hin (Volmer-Diffusion) eingeht;  $\Delta G'^*$  bedeutet die Keimbildungsarbeit für den Flächenkeim und ist umgekehrt proportional zur Überschreitung. Deshalb ist die Bildungsgeschwindigkeit von Flächenkeimen eine sehr empfindliche Funktion der Überschreitung. Die Verschiebungsgeschwindigkeit einer Kristallfläche, die durch die Bildung von Flächenkeimen gesteuert wird, folgt schließlich derselben exponentiellen Abhängigkeit von der Überschreitung.

Von Budevski et al. [3.18] konnte durch instruktive Experimente bei der Elektrokristallisation von Silber die zweidimensionale Keimbildung direkt nachgewiesen und messend verfolgt werden. Für die Bildung von Flächenkeimen waren elektrische Überspannungen (die hier die Überschreitung charakterisieren) von rd. 50% nötig. Auch bei anderen Kristallisationen sind die kritischen Überschreitungen für die Flächenkeimbildung beträchtlich; z. B. wäre bei einer Kristallisation aus dem Dampf dafür eine Übersättigung in der Größenordnung von 10 ... 50% erforderlich. Im allgemeinen wachsen Kristalle jedoch auch bei Übersättigungen von 1% und darunter! Es ist eine wohlbekannte Erfahrung, daß gut ausgebildete Kristalle gerade bei geringen Überschreitungen entstehen, bei denen die zweidimensionale Keimbildung praktisch keine Rolle spielen kann. Unter diesen Umständen muß ein Wachstumsmechanismus vorliegen, der die zweidimensionale Keimbildung umgeht. Ein solcher Mechanismus ist nur möglich, wenn die Stufen auf einer wachsenden Kristallfläche, an denen eine energetisch günstige Anlage rung von Bausteinen erfolgen kann, mit fortschreitendem Wachstum nicht verschwinden, sondern ständig regeneriert werden. Diese Möglichkeit ist für einen Idealkristall ausgeschlossen. Grundsätzlich anders ist jedoch die Situation für eine Fläche, in der Versetzungen mit Schraubenkomponenten (s. Abschn. 3.1.3.) auftreten. Betrachten wir noch einmal das Bild 3.12, und zwar als Gitterblock im Sinne des Stranski-Modells mit einer Schraubenversetzung. Die Fläche weist eine Stufe auf, die durch die Anlagerung weiterer Bausteine nie zum Verschwinden ge-

bracht werden kann. Das ist der Ausgangspunkt der Theorie des *Spiralwachstums*, die von *Frank* begründet wurde. Verfolgt man nämlich die Entwicklung einer solchen von einer Schraubenversetzung herrührenden Stufe auf einer Fläche mit makroskopischer Ausdehnung unter der Voraussetzung, daß diese Stufe überall mit der gleichen Lineargeschwindigkeit vorrückt, so ergibt sich in der Nähe des Durchstoßpunktes der Versetzung eine größere Winkelgeschwindigkeit für die Stufe als weiter entfernt davon; dadurch windet sich die Stufe zu einer Spirale auf (Bild 3.35). Wachstumsspiralen mit größeren Stufenhöhen (rd. 10 nm) sind schon seit längerer Zeit von SiC (Bild 3.36) und anderen Verbindungen, vor allem

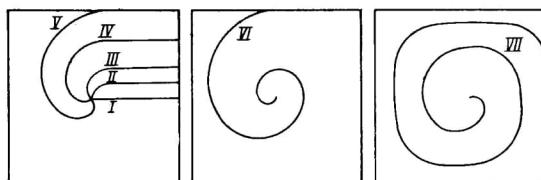


Bild 3.35. Entwicklungsphasen einer Wachstumsspirale

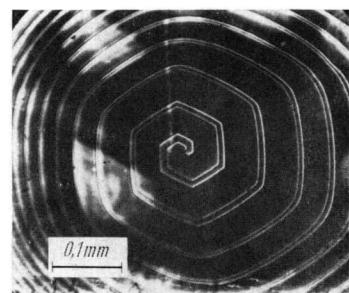


Bild 3.36. Wachstumsspirale auf einer (0001)-Fläche von Karborund SiC nach Kalb [3.19]

solchen mit Schichtenstrukturen, bekannt. Ein einwandfreier experimenteller Nachweis von Spiralstufen monoatomarer Höhe an der theoretisch übersichtlichen NaCl-Struktur wurde von *Bethge* [3.20] durch Abdampfen — einem dem Wachstum analogen Vorgang — und anschließende Dekoration der Stufen erbracht (Bild 3.37).

Verfolgt man das Spiralwachstum quantitativ, so ergibt sich als Resultat, daß die Verschiebungsgeschwindigkeit einer nach diesem Mechanismus wachsenden Fläche proportional zum Quadrat der Überschreitung wächst. Eine quadratische Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeit von der Überschreitung ist ganz allgemein ein Indiz dafür, daß das Wachstum durch die molekularkinetischen Vorgänge an einer „glatt“ wachsenden Kristallfläche bestimmt wird. Demgegenüber führt eine Kristallisation über eine atomar „rauhe“ Wachstumsfront, die

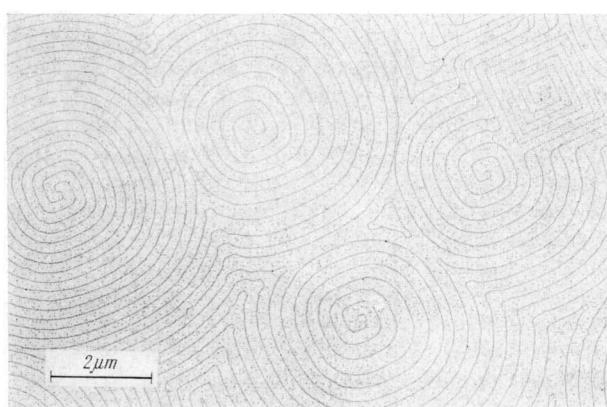


Bild 3.37. Abdampfspirale auf einer (100)-Fläche von Kochsalz NaCl, hervorgerufen durch Schraubenversetzungen mit verschiedenen Burgers-Vektoren

Die Spiralstruktur wurde durch Abdampfen im Vakuum erzeugt, anschließend wurden die Stufen durch den Niederschlag von Goldpartikeln, der bevorzugt an diesen Stufen erfolgt, „dekoriert“ und im Elektronenmikroskop beobachtet

(Aufn.: H. Bethge [3.20])

jedem auftreffenden Baustein eine gleichmäßige Dichte von Positionen für die Anlagerung bietet, zu einer linearen Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeit von der Überschreitung. Bei vielen Verfahren zur Kristallzüchtung (vgl. Abschnitt 3.2.4.) erfolgt die Kristallisation über eine atomar „rau“ Wachstumsfront; Kristallflächen im üblichen Sinne werden dabei nicht ausgebildet.

Die bisher betrachteten Wachstumsmodelle treffen bei relativ kleinen Überschreitungen zu. Bei sehr großen Überschreitungen oder unter anderen, besonderen Bedingungen werden andere Vorgänge für eine Kristallisation bestimend. Grundsätzlich sind an einer Kristallisation folgende komplexe Vorgänge beteiligt:

- Transportvorgänge. Neben dem Materialtransport (Diffusion) durch die umgebende Phase gehört dazu auch der Transport von Wärme.
- Vorgänge an der Phasengrenze. Hierzu zählen die Ausbildung von Adsorptionschichten, besondere Transportprozesse parallel zur Phasengrenze (Volmer-Diffusion) sowie die Orientierung, Fixierung und u. U. die Formierung präkristalliner Assoziate.
- Eingliederung in die Kristallphase (entsprechend den verschiedenen Wachstumsmodellen);
- Vorgänge nach der Eingliederung in die Kristallphase und gegebenenfalls Reaktionen des Kristallisats mit der Ausgangsphase.

Infolge der verschiedensten Ursachen kann es bei einer Kristallisation zur Ausbildung morphologischer Besonderheiten kommen. Bei Kristallen mit mehr oder weniger glatten Flächen werden alle Abweichungen vom ebenen Bau dieser Flächen als *Akkzessorien* bezeichnet; sie stehen im Zusammenhang mit Störungen des Gitterbaus an der Oberfläche. Häufig sind terrassenförmige Bildungen (Bild 3.38). Wir

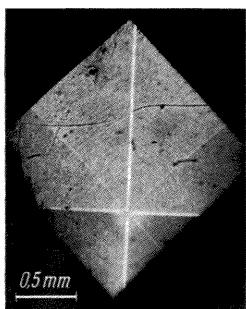


Bild 3.38. Vernalpyramide auf einer (100)-Fläche von Analcim  
 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Klasse  $m\bar{3}m$  (Kalb [3.19])

können bei diesem Beispiel im Zentrum der Terrassen eine Anhäufung stärkerer Störungen annehmen, die die Anlagerung von Bausteinen begünstigt hat; die Ausbreitung der angefangenen Schichten über die Kristallfläche konnte damit nicht Schritt halten. Wenn die Stufen fein genug ausgebildet sind, können glatte Flächen vorgetäuscht werden, deren Pole dann sehr nahe bei dem Pol der betreffenden Ausgangsfläche (mit einfachen Indizes) liegen, weshalb sie als *Vernalflächen* bezeichnet werden. (Die Angabe Millerscher Indizes für Vernalflächen, die dann recht große Zahlen enthalten, ist möglich, aber wenig sinnvoll.) Akzessorien spiegeln die Symmetrie der betreffenden Kristallfläche wider, weshalb sie zur Bestimmung der Kristallklasse herangezogen werden können.

Erfolgt der Materialtransport zum wachsenden Kristall durch Diffusion aus der umgebenden Phase, so erhalten die Ecken und Kanten den größten Materialzufluss. Können die Vorgänge, die die auftreffenden Bausteine zu den energetisch

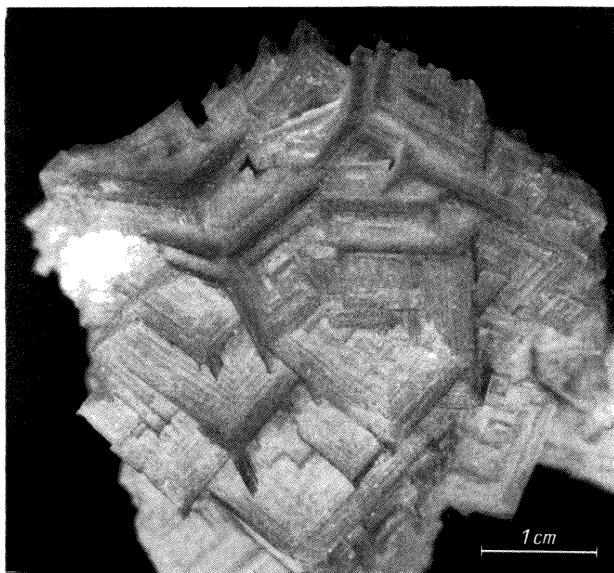
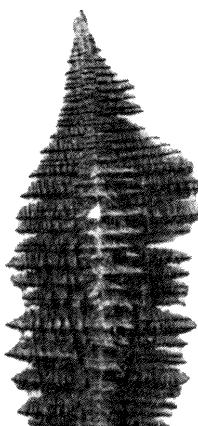
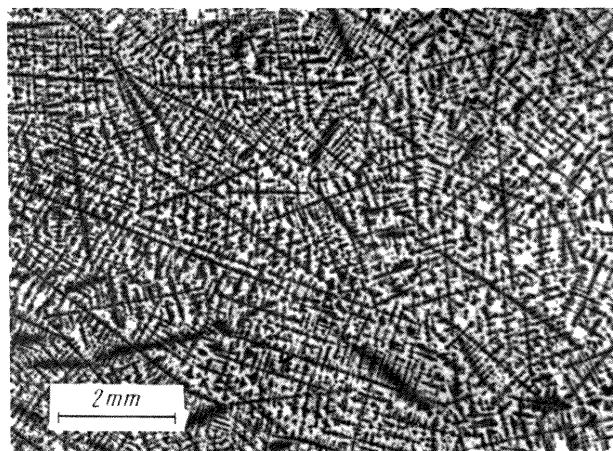


Bild 3.39. Hohlformen an KCl-Kristallen  
(Aufn. Bautsch)

günstigsten Anbaupositionen führen, mit dem Materialzustrom nicht Schritt halten, kommt es zum *Skelettwachstum*, bei dem die Flächen unter Bevorzugung des Wachstums an Kanten und Ecken unvollständig ausgebildet werden. Bei den *Hohlformen* werden nur noch die Kanten vollständig ausgebildet und so die Kristallgestalt im wesentlichen bewahrt (Bild 3.39). Unter noch extremeren Bedingungen wachsen nur Äste weiter, die von den Ecken des Kristalls ausgehen und sich auch verzweigen können; die Schneesterne (s. Bild 4) sind ein allbekanntes Beispiel. Zu einem ähnlichen Erscheinungsbild führt das Wachstum von *Dendriten* (Bilder 3.40 a und b). Dendriten wachsen bei sehr großen Überschreitungen, z. B. in stark



a)



b)

Bild 3.40 a. Eisendendrit (Eckstein und Spies [3.21])

Bild 3.40 b. Dendritisches Gefüge in einem Gußstahlblock (Eckstein und Spies [3.21])

unterkühlten Schmelzen oder stark unterkühlten, konzentrierten Lösungen. Die Äste der Dendriten wachsen in den Richtungen, in denen die schnellste Kristallisation möglich ist, und mit großen Geschwindigkeiten, die die Größenordnung von Zentimeter/Sekunde erreichen. Auch hierbei sind bestimmte einfach indizierte kristallographische Richtungen ausgezeichnet, hauptsächlich solche senkrecht auf morphologisch wichtigen Flächen. Ausschlaggebend sind vor allem die Ableitung der Kristallisationswärme und kinetische Besonderheiten eines so schnellen Phasenübergangs, weniger der Materialtransport. Häufig werden im Laufe der fortschreitenden Kristallisation die Zwischenräume zwischen den Dendritenästen nachträglich aufgefüllt, so daß dann die dendritischen Strukturen in massiven Kristallkörpern enthalten sind und z. B. beim Ätzen sichtbar werden.

Unter besonderen Bedingungen können Kristalle, bei denen ein nadelförmiger Habitus sonst keineswegs typisch ist, in feinen, haarförmigen Individuen, sog. *Whiskers* (Haarkristalle), wachsen (Bild 3.41). Whiskers sind bei den verschie-



Bild 3.41. Whiskers aus  $\alpha$ -Eisen, hergestellt durch Reduktion von Eisenbromid  $\text{FeBr}_2$  bei  $720\text{ }^\circ\text{C}$  (Sears und Brenner [3.22])

Die Durchmesser der Whiskers betragen rd. 0,006 mm

densten Substanzen, Metallen, Salzen und komplizierteren Verbindungen beobachtet worden. Ihre Durchmesser liegen zwischen  $0,01$  und  $100\text{ }\mu\text{m}$ , während ihre Länge die Größenordnung von Zentimetern erreichen kann. Sie wachsen bevorzugt in ihrer Längsrichtung, während der Anbau auf den Seitenflächen entweder völlig unterdrückt ist oder in gewissem Maße noch nachträglich geschieht. Es gibt Whiskers, die entlang ihrer Achse eine einzelne (oder einige wenige) Schraubenversetzung(en) enthalten, die an der Spitze des Whiskers ein Spiralwachstum bewirkt, wobei das Material längs der Seitenfläche zur Spitze transportiert werden muß. Es gibt aber auch Whiskers ohne Schraubenversetzungen, bei denen das bevorzugte Wachstum an der Spitze nach einem anderen Mechanismus zustande kommt. Schließlich gibt es auch Whiskers, die nicht an der Spitze, sondern an ihrer Basis wachsen, den wachsenden Kristall gewissermaßen emporstemmend. Es kommt vor, daß Whiskers „von selbst“ beim Tempern oder auch nur Lagern auf massiven Unterlagen wachsen, wobei als Triebkraft der Abbau irgendwelcher Potentialunterschiede anzunehmen ist, wie sie als Folge unbeweglicher Korngrenzen, anisotroper thermischer und mechanischer Spannungen, behinderter Rekristallisation, insbesondere in dünnen Schichten, u. a. m. auftreten können. — Den Whiskers an die Seite zu stellen ist ein Wachstum dünner Blättchen, bei denen ein Wachstum in zwei Dimensionen bevorzugt ist. Das kann durch ein zweidimensionales Versetzungsnetzwerk, aber auch durch eine Zwillingsgrenze bewirkt werden. Die Herstellung von dünnen Kristallbändern (engl. ribbons), die eine (oder einige) Zwillingsgrenze(n) enthalten und mit relativ großer Geschwindigkeit aus der Schmelze gezogen werden, spielt in der Halbleitertechnik eine Rolle.

### 3.2.3. Auflösung und Ätzung

Die Auflösung und der Abbau von Kristallen können als reziproke Vorgänge zum Kristallwachstum behandelt werden. Betrachten wir daraufhin noch einmal das Modell von Kossel und Stranski (s. Bild 3.33), so ist auch bei einem Abbau die Herausbildung glatter Kristallflächen zu erwarten: An einen von glatten Flächen begrenzten Gitterblock sind sämtliche Bausteine (auch die an den Ecken und Kanten) fester gebunden als in der Halbkristallage; der Abbau einer einmal angebrochenen Gitterebene ist gegenüber dem Beginn des Abbaus einer neuen Gitterebene der wahrscheinlichere Vorgang. Letzterer wiederum muß bei einem perfekten Kristall – in volliger Analogie zum Wachstum – mit der Bildung eines *Lochkeims* einer bestimmten kritischen Größe beginnen. Allerdings wirken sich verschiedene Störungen dieser Vorgänge bei der Auflösung nachhaltiger aus als beim Wachstum, so daß es experimentell schwieriger ist, *Auflösungskörper* von Kristallen zu erhalten, die allseitig polyedrisch ausgebildet sind (Heimann [3.23];

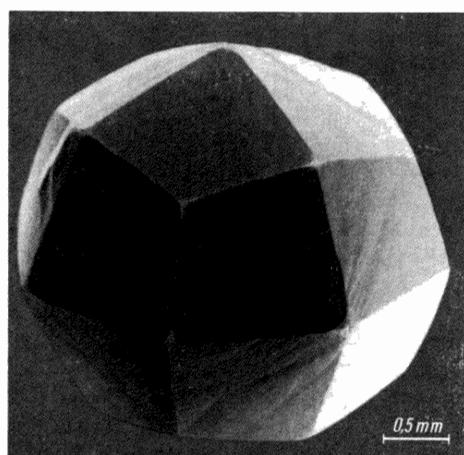


Bild 3.42. Lösungskörper aus einer Einkristallkugel von Periklas MgO (Klasse  $m\bar{3}m$ ), ungefähre Indizierung [833]

Zur Unterscheidung von Gleichgewichts- und Wachstumsformen  $[hkl]$  werden von Heimann [3.23] besondere Klammern für die Symbolisierung von Lösungsformen  $\{hkl\}$  eingeführt.

Ätzmittel: 15 Vol.-% conc.  $H_2SO_4$ , 15 Vol.-%  $H_2O$ , 70 Vol.-% gesättigte  $NH_4Cl$ -Lösung; Ätzdauer: 10 Tage bei 25 °C

(Aufn.: Heimann, Stereo-Scan)

Bild 3.42). Die Flächen von Auflösungskörpern bleiben meistens gerundet, da stets ein verstärkter Abbau von den Kanten und Ecken her eintritt. Hinzu kommt, daß sich gegenüber dem Wachstum die kinematische Situation umkehrt: Wie man sich anhand von Bild 3.30 verdeutlichen kann, dominieren bei der Auflösung eines Konvexkörpers die Flächen mit den *schnellsten* Verschiebungsgeschwindigkeiten. Eine vollständige kinematische Analogie zum Wachstum eines Konvexkörpers erhält man bei der Auflösung eines Konkavkörpers! Das konnte experimentell durch Auflösungsversuche an Hohlhalbkugeln, die in größere Kristalle hineinbohrt wurden, bestätigt werden.

Der modellmäßige Auflösungsvorgang eines Kristalls ist realiter starken Störungen unterworfen, indem der Abbau bevorzugt an Realstrukturen, wie Ausscheidungen, Punktdefektclusters, Subkorn-, Zwillings- und Domänengrenzen, Versetzungen usw., angreift. Ein besonderes Phänomen ist dabei das Auftreten von *Ätzgrübchen* (engl. etch pits). Die typischen Ätzgrübchen haben charakteristische Formen, die von den jeweiligen Bedingungen abhängen (Bilder 3.43 bis 3.45). Sie sind an morphologisch wichtige Flächen gebunden und spiegeln die Symmetrie der Kristallfläche wider. Ätzgrübchen lassen sich am besten auf frischen Spaltflächen erzeugen. Sie entwickeln sich an den Stellen, wo Versetzungen (vgl. Abschn.

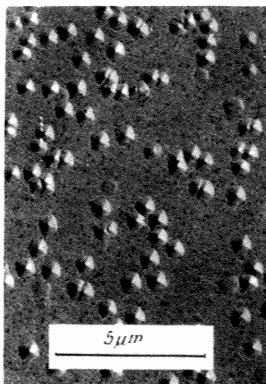


Bild 3.43. Ätzgruben auf einer (100)-Spaltfläche von Lithiumfluorid LiF (Klasse  $m\bar{3}m$ )

Ätzmittel: Lösung von 0,01 Masse-% FeCl<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O; Ätzdauer: 7 s bei 45 °C; elektronenmikroskopische Abdruckaufnahme  
(Aufn.: Bohm)



Bild 3.44. Ätzgruben auf einer (0001)-Fläche von  $\alpha$ -Siliciumcarbide SiC (Klasse  $6\bar{3}m$ )

Ätzmittel: geschmolzenes Natriumperoxid Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Ätzdauer: 3 min bei 480 °C; Mikrophotographie in polarierten Auflicht  
(Aufn.: Bohm und Fricke)

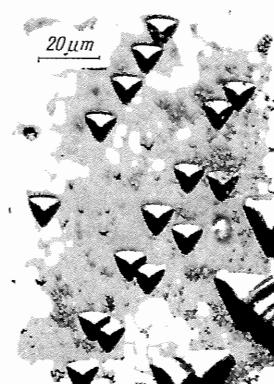


Bild 3.45. Ätzgruben auf einer (111)-Fläche von  $\beta$ -Siliciumcarbide SiC (Klasse  $\bar{4}\bar{3}m$ )

Ätzmittel: geschmolzenes Natriumperoxid Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Ätzdauer: 3 min bei 480 °C; Mikrophotographie in polarisierterem Auflicht  
(Aufn.: Bohm und Fricke)

3.1.3.) die Kristalloberfläche durchstoßen und dadurch die Bildung von Lochkeimen erleichtert wird; jedoch müssen für die Ausbildung definierter Ätzgruben noch weitere diffizile Voraussetzungen eingehalten werden: Die betreffende ungestörte Fläche darf nur eine relativ kleine (negative) Verschiebungsgeschwindigkeit aufweisen, und der laterale Abbau der Gitterebenen, der von den an der Versetzung entstehenden Lochkeimen ausgeht, muß sich langsamer vollziehen, als normalerweise zu erwarten wäre. Beispielsweise kommt es bei den im Bild 3.37 dargestellten, von Versetzungen ausgehenden Abdampfstrukturen nicht zur Ausbildung von Ätzgruben; die Strukturen im Bild 3.37 konnten nur durch die spezielle Präparationstechnik sichtbar gemacht werden. Die für die Bildung von Ätzgruben notwendige Verminderung des lateralen Abbaus wird durch Komponenten des Ätzmittels bewirkt, die bevorzugt an den vom Lochkeim ausgehenden Stufen adsorbiert werden und deren Abbau hemmen. Letztlich müssen also die Geschwindigkeiten von drei Vorgängen richtig miteinander koordiniert sein: die des vertikalen und des lateralen Abbaus der Fläche und die der Lochkeimbildung an der Versetzung. Deshalb ist es in manchen Fällen sehr schwierig, geeignete Ätzmittel zu finden. Es gibt keine allgemeingültigen Rezepte, und man bleibt auf ein mehr oder weniger systematisches Probieren angewiesen. Als „Ätzmittel“ wurden konzentrierte oder verdünnte Säuren oder Alkalien, aber auch neutrale wässrige oder organische Lösungen in den verschiedensten Mischungen und mit mannigfaltigen Beimengungen, schließlich auch Schmelzen benutzt.

Wegen ihrer relativ einfachen Handhabung auch an größeren, massiven Kristallproben ist die Erzeugung von Ätzgrübchen zu einer Standardmethode für den Nachweis von Versetzungen geworden (Bohm [3.24], Johnston [3.25], Schaarwächter [3.26]). Da es sich um einen indirekten Nachweis handelt, muß die Korrelation zwischen Ätzgruben und Versetzungen möglichst durch eine andere Nachweismethode sichergestellt sein. Für eine Korrelation zwischen Versetzungen und Ätzgruben sprechen gegebenenfalls folgende Indizien:

- a) Alle Gruben haben die gleiche Größe (da alle Gruben gleichzeitig zu wachsen beginnen – im Gegensatz etwa zu Gruben, die an Störungen entstehen, die erst im Laufe des Ätzens freigelegt werden).
- b) Nach einem Polievorgang, der die zuerst entstandenen Gruben einebnnet, und erneutem Ätzen entstehen die Ätzgruben an denselben Stellen.
- c) Werden Spaltflächen geätzt, dann bilden sich auf den beim Spalten entstehenden, gegenüberliegenden Flächenpaaren spiegelbildliche Anordnungen der Ätzgruben.
- d) Dünne Kristallplättchen zeigen auf Ober- und Unterseite korrespondierende Anordnungen von Ätzgruben.
- e) Die Ätzgruben sind z. T. in Kleinwinkelkorngrenzen oder in Gleitebenen aufgereiht.

Ist eine Korrespondenz zwischen Ätzgruben und Versetzungen sichergestellt, sind noch folgende Fragen zu klären: Bewirken alle Versetzungen oder nur ein Teil die Ausbildung von Ätzgruben (Unterschiede im Burgers-Vektor, im Winkel der Versetzungslinie zur Oberfläche und zwischen frischen und – durch Anlagerung von Fremdatomen – gealterten Versetzungen)? Entsteht evtl. ein Teil der Ätzgruben durch andere Ursachen als durch Versetzungen?

Durch die gleichen oder ähnlichen „Ätzmittel“ wie für Ätzgrübchen lassen sich auch Korngrenzen, Zwillingsgrenzen und gegebenenfalls Stapelfehler, Domänen-grenzen etc. sichtbar machen.

Im Gegensatz dazu wird eine Auflösung von Kristallen unter Bedingungen, bei denen Ungleichmäßigkeiten aller Art möglichst eingeebnet und Störungen nicht hervorgehoben werden, als *chemisches Polieren* bezeichnet; bei leitenden Kristallen wird häufig *elektrolytisches Polieren* angewendet (andererseits können durch elektrolytische „Ätzung“ unter geeigneten Bedingungen auch Ätzgruben erzeugt werden). Für die Abtragung von Kristalloberflächen werden außerdem das Abdampfen im Vakuum und ein Beschuß mit Ionen (gleichfalls im Vakuum) angewendet, hauptsächlich zur Präparation von sauberen Oberflächen, die frei von adsorbierten Fremdatomen sein sollen.

### 3.2.4. Kristallzüchtung

Die zielgerichtete Herstellung von Kristallen, die Kristallzüchtung, ist nicht nur für die Erforschung des Kristallzustandes und der Kristalleigenschaften von besonderem Interesse. Vielmehr haben *Einkristalle*, wie man größere Kristall-individuen zu nennen pflegt, in zunehmendem Maße für technische Zwecke Verwendung gefunden und stellen für viele technische Entwicklungen ein Schlüssel-material dar, für das kein Ersatz möglich ist; nur in wenigen Fällen können Einkristalle aus Naturvorräten verwendet werden. Für die verschiedenen Zwecke werden im Weltmaßstab Kristalle in Mengen von einigen hundert Tonnen je Jahr (Alkalihalogenide, Silicium) auf technisch hochentwickelten Apparaturen oder auch nur als Einzelstücke im Laboratorium hergestellt. Mit großer Intensität wird daran gearbeitet, die Züchtungsverfahren zu verbessern, und die Liste der gezüchteten Substanzen erweitert sich ständig.

Die Anwendungsbereiche für Einkristalle sind sehr vielfältig. So werden wegen herausragender allgemeiner Materialeigenschaften verwendet als

– Hartstoffe, Lagersteine, Ziehsteine usw. auf Grund besonderer Härte und Festigkeit: *Aluminiumoxid* (*Saphir*, *Rubin*), *Borazon*, *Diamant*, *Siliciumborid*, *Siliciumcarbid*, *Titandioxid*;

- optische Medien auf Grund hoher Lichtbrechung oder guter Transmission im infraroten oder ultravioletten Spektralbereich: *Aluminiumoxid (Saphir), Calciumfluorid (Flußspat), Kaliumaluminiumsulfat (Alaun), Kaliumbromid, Kaliumchlorid, Lithiumfluorid, Natriumchlorid, Quarz, Silberchlorid, Thalliumbromojudid*;
- Schmucksteine auf Grund besonderer Härte, Farbe, Lichtbrechung, Dispersion u. a. Eigenschaften: *Aluminiumoxid (Rubin), Rutil, Smaragd, Spinelle, Titanate*;
- Isoliermaterial: *Glimmer*;
- Unterlagen (Substrate) für die Herstellung elektronischer Dünnschicht-Bauelemente durch Epitaxie (s. Abschn. 3.2.5.): *Aluminiumoxid, Silicium, Spinelle*.

Besonders charakteristisch ist die Anwendung von Kristallen auf Grund ihrer Anisotropie und typischer kristallphysikalischer Effekte (vgl. Abschn. 4.), wie Doppelbrechung, Piezoelektrizität, Pyroelektrizität, Ferroelektrizität, elektrooptische und nichtlineare optische Effekte, Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus, magnetooptische Effekte, Ferroelastizität u. a., so in der

- Polarisationsoptik: *Calcit (Kalkspat), Kalomel  $Hg_2Cl_2$ , Natriumnitrat, Gips, Glimmer, Quarz*;
- Elektroakustik und Hochfrequenztechnik: *Ammoniumdihydrogenphosphat (ADP), Äthylendiamintartrat, Bariumnatriumiobat, Bleimolybdat, Ferrite, Kaliumdihydrogenphosphat (KDP), Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz), Lithiumsulfat, Quarz, Titanate*;
- elektrooptische und nichtlineare optische Bauelemente: *Ammoniumdihydrogenphosphat (ADP), Antimonsulfidjodid SbSJ, Bariumlithiumniobat  $Ba_2LiNb_5O_{15}$ , Bariumnatriumiobat  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ , Bariumtitanat  $BaTiO_3$ , Cadmiumsulfid, Calciumniobat  $CaNb_2O_6$ , Gadoliniummolybdat  $Gd_2(MoO_4)_3$ , Jodsäure, Kaliumdihydrogenphosphat, auch deuteriert (KDP, KD\*P), Kaliumlithiumniobat  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ , Kaliumtantalatniobat (KTN), Kupfer(I)-chlorid, Lithiumjodat, Lithiumniobat  $LiNbO_3$ , Lithiumtantalat  $LiTaO_3$ , Natriumnitrit, Silberantimonsulfid  $Ag_3SbS_3$  (Pyrargyrit), Silberarsensulfid  $Ag_3AsS_3$  (Proustit), Strontiumbariumniobat (Sr, Ba) $Nb_2O_6$ , Wismutgermanat  $Bi_2GeO_{20}$ , Zinksulfid, Hexamethylentetramin (Urotropin)*.

Ferner hat die Verwendung von Kristallen als Matrix oder Träger verschiedener festkörperphysikalischer Effekte, meistens unter Mitwirkung von Dotierungen, eine sehr große Bedeutung erlangt, insbesondere als

- Halbleiter: *Aluminiumantimonid, Aluminiumnitrid, Bleisulfid, Cadmiumsulfid, Vanadin- und Titanoxide, Galliumantimonid, Galliumarsenid, Galliumnitrid, Galliumphosphid, Germanium, Indiumantimonid, Indiumarsenid, Indiumphosphid, Nickeloxid, Selen, Silicium, Siliciumcarbid, Tellur, Wismuttellurid, Zinkselenid, Zinksulfid, Zinktellurid, Phthalocyanin*;
- Strahlungsgeneratoren und -wandler, wie Luminophore, Laser, Maser, Szintillatoren: *Aluminiumoxid (Rubin), Calciumfluorid (Flußspat), Cäsiumjodid, Galliumarsenid, Kaliumjodid, Lithiumjodid, Natriumjodid, Siliciumcarbid, Ytriumaluminiumgranat  $Y_3Al_5O_{12}$ , Wolframate, Zinksilikat, Zinksulfid, Anthrazin, Chelate, Dibenzyl, Phenanthren, Stilben*;
- Speicherkristalle in der Datenverarbeitung: *Alkalihalogenide, Apatite, Calciumtitannat, ferrimagnetische Granate, Lithiumniobat, Sodalithe, Strontiumtitannat, Wismuttitanoxid*.

Schließlich finden Kristalle noch Anwendungen unter Ausnutzung gitterphysikalischer Effekte, wie Beugung, Supraleitung, Mössbauer-Effekt, adiabatische

Effekte nahe dem absoluten Nullpunkt u. a. Größere Bedeutung besitzt bisher nur die Herstellung von

- Monochromatoren für Röntgenstrahlen und Neutronen: *Aluminium, Calciumfluorid, Kupfer, Lithiumfluorid, Quarz, Wismut.*

Auf die Methoden der Einkristallzüchtung soll hier nur kurz eingegangen werden (vgl. zu diesem Thema *K.-Th. Wilke*). Man kann Kristalle aus einer gasförmigen Phase, aus der Schmelze, aus Lösungen und durch Umwandlung einer festen (kristallisierten) Phase züchten. Die Vielzahl der zur Kristallzüchtung herangezogenen Substanzen bedingen wegen ihrer unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften eine Vielzahl von Züchtungsmethoden, deren Wahl und apparative Gestaltung weitgehend von den an den Kristall gestellten Anforderungen hinsichtlich der Abmessungen, der Reinheit und nicht zuletzt der Realstruktur abhängen. Bei einer Beurteilung des Niveaus von Arbeiten und Ergebnissen der Kristallzüchtung muß man sich solcher, oft drastischen Unterschiede stets bewußt sein. Die Züchtung kleinerer Kristalle undefinierter Qualität bietet bei den meisten Substanzen keine besonderen Schwierigkeiten und kann prinzipiell in jedem einschlägigen Laboratorium vorgenommen werden. Erst vom Maß der zu erfüllenden Qualitätsforderungen hängt der methodische und technologische Aufwand bei der Züchtung ab. Der Stand der Kristallzüchtung wird heute durch hochentwickelte und aufwendige Apparaturen und Verfahren bestimmt, die nicht nur für die einzelnen Züchtungsmethoden, sondern oft sogar für einzelne Substanzen und Anwendungszwecke spezifisch sind. Es ist charakteristisch, daß nur in den fortgeschrittensten Industriestaaten Herstellungsstätten für Kristalle entstanden sind, die die Züchtung auf einem hohen verfahrenstechnischen Niveau betreiben, wozu u. a. eine jahrelange Erfahrung und Entwicklung gehören.

Die Züchtung aus der Schmelze hat sowohl hinsichtlich der verfahrenstechnischen Differenziertheit und Reife als auch nach der Qualität und technischen Bedeutung weitaus den Vorrang vor den anderen Züchtungsmethoden. Die Grundzüge der verschiedenen Methoden zur Züchtung aus der Schmelze sind im Bild 3.46 zu-

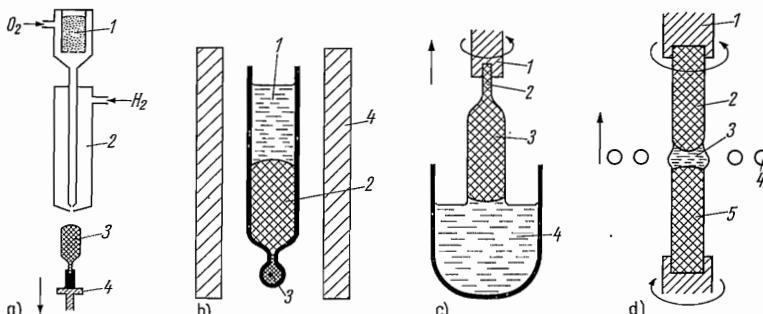


Bild 3.46. Methoden zur Züchtung von Kristallen aus der Schmelze (schematisch)

a) *Verneuil-Methode.* 1 Behälter für das pulverförmige Ausgangsmaterial mit Siebboden (das Pulver wird durch einen nicht dargestellten Rüttelmechanismus durch das Sieb getrieben); 2 Brenner; 3 wachsender Kristall; 4 Halterung mit Absenkvorrichtung. Der Kristall ist von einer keramischen Muffel umgeben, die nicht dargestellt ist

b) *Bridgman-Methode.* 1 Tiegel mit Schmelze; 2 wachsender Kristall; 3 Ansatz zur Keimauslese; 4 Ofen

c) *Czochralski-Methode.* 1 Keimhalter mit Rotations- und Ziehvorrichtung; 2 Keimkristall; 3 wachsender Kristall; 4 Tiegel mit Schmelze. Der Tiegel ist von einer Heizvorrichtung umgeben, die nicht dargestellt ist; meistens befindet sich die gesamte Anordnung in einem Rezipienten

d) *Zonen-floating-Methode.* 1 Halterung; 2 aufschmelzender Kristallstab; 3 Schmelzzone; 4 Hochfrequenzspule; 5 wachsender Kristallstab

sammengestellt. Die älteste zur technischen Reife entwickelte und nach ihrem Erfinder *Verneuil* benannte Methode (Bild 3.46 a) gestattet die Züchtung von Substanzen mit sehr hohen Schmelzpunkten. Einer Knallgasflamme, in der Temperaturen bis 2200 °C erreicht werden, wird die pulverförmige Ausgangssubstanz zugeführt; das in der Flamme geschmolzene Material fällt in Form kleiner Tröpfchen auf den Kristall und kristallisiert dort an. Der Kristall wird so von einer feinen Schmelzhaut bedeckt. Die Anordnung ist von einem wärmedämmenden Aufbau umgeben. Nach der Verneuil-Methode werden seit Beginn des Jahrhunderts synthetische Schmucksteine aus Korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  mit verschiedenen färbenden Zusätzen sowie Lagersteine für die Uhrenindustrie gefertigt. Auch Rutil  $\text{TiO}_2$ , Scheelit  $\text{CaWO}_4$  und weitere oxidische Verbindungen wurden nach dieser Methode gezüchtet. Eine durchgreifende technologische Verbesserung der Methode brachte die Züchtung von Laserstäben aus Rubin (s. Abschn. 4.8.3.) mit sich. Das technologisch ausschlaggebende Detail der Methode bei der Züchtung langer Stäbe ist die Gewährleistung einer gleichmäßigen Pulverzufuhr über Zeiträume von mehreren Tagen. Eine zusätzliche Beheizung des Ofenraums soll ein Zerspringen größerer Kristalle verhindern. Während man früher bei der Züchtung von einem Schamottestift ausging, dem eine zufällige Keimauslese im „Stiel“ der „Birne“ folgte, so wird heute durchweg ein dünner, stabförmiger Keimkristall mit definierter Orientierung vorgegeben. Charakteristisch für Verneuil-Kristalle sind der Einschluß von Bläschen sowie das Auftreten von Subkornsgrenzen, d. h., die Kristalle haben eine Realstruktur mit relativ groben Störungen. Schließlich gibt es Varianten der Verneuil-Methode, bei denen keine Flamme brennt, sondern dem von einem Gasstrom getragenen Pulver die Energie auf andere Weise, z. B. durch eine Gasentladung („Plasmafackel“), zugeführt wird.

Bild 3.46 b soll die Züchtungsmethoden durch gerichtete Erstarrung in einem Tiegel andeuten, die in zahlreichen Varianten ausgearbeitet sind und z. T. – je nach Ausführung – mit den Namen von *Stöber*, *Bridgman* oder *Stockbarger* verbunden werden. Die Schmelze befindet sich in einem Tiegel und wird langsam abgekühlt, wobei ein Temperaturgradient dafür sorgt, daß die Kristallisation am Tiegelboden beginnt und nach oben fortschreitet. Auf Bild 3.46 b beginnt die Kristallisation polykristallin in der Kugel unten am Tiegel, durch die Verjüngung erfolgt eine zufällige Keimauslese, so daß im eigentlichen Tiegel ein einkristallines Wachstum stattfindet. Bei den meisten Substanzen kann man auf eine derartige Keimauslese verzichten; man erhält Einkristalle auch in Tiegeln, die in einer Spitze oder sogar nur mit einer Rundung enden. Auch die Züchtung mit vorgegebenen Keimkristallen (die dann während des Einschmelzens gekühlt werden müssen) ist möglich. Der Tiegel kann stationär in einem Temperaturfeld abgekühlt werden, oder er wird innerhalb des Ofens aus einem heißen in einen kälteren Bereich bewegt, bzw. der Ofen bewegt sich (bei ruhendem Tiegel) in der entsprechenden Weise. Alle diese Methoden werden in erster Linie für die Züchtung von Kristallen aus Metallen, Legierungen und Metallverbindungen angewendet, z. T. von beträchtlicher Größe (10 kg und mehr). Gegenüber den anderen Züchtungsmethoden aus der Schmelze erfordert die gerichtete Erstarrung zunächst den geringsten technischen Aufwand. Die Methode wurde durch eine genaue Temperaturregelung, bei der Schwankungen peinlich vermieden werden, und durch die Einrichtung verschiedener Temperaturzonen im Ofen, die unabhängig voneinander reguliert werden können, verbessert. Hinzu kommt eine Kontrolle der Lage und Gestalt der Wachstumsfront. Im allgemeinen läßt sich eine relativ grobe Realstruktur (Subkornsgrenzen) infolge Wechselwirkung mit dem Tiegel, vor allem wegen dessen unterschiedlicher Wärmeausdehnung, nicht vermeiden. Im Vergleich zu den anderen Züchtungsmethoden

aus der Schmelze können mit der Erstarrung im Tiegel – bei sorgfältiger Temperaturregelung – die kleinsten Wachstumsgeschwindigkeiten (unter 2 mm/h) realisiert werden. – Es gibt auch Varianten, bei denen der Tiegel nicht senkrecht, sondern waagerecht in Form eines offenen Schiffbehens angeordnet wird.

Bild 3.46 c charakterisiert die Methoden des „Ziehens aus der Schmelze“: Die Schmelze befindet sich in einem Tiegel bei einer Temperatur wenig oberhalb des Schmelzpunktes; in diese Schmelze taucht von oben ein stabförmiger Keimkristall, an den die Substanz ankristallisiert. Im allgemeinen rotiert der wachsende Kristall und wird mit fortschreitender Kristallisation langsam nach oben gezogen. Mit den Namen von *Nacken* und *Kyropoulos* werden Varianten verbunden, bei denen die Wärme in den Keimkristall und in einen gekühlten Keimhalter abgeleitet wird und der Kristall infolgedessen in die Schmelze hineinwächst. Am bedeutungsvollsten ist die nach *Czochralski* bezeichnete Variante geworden, bei der die Ziegeschwindigkeit mit der Wachstumsgeschwindigkeit genau Schritt hält, so daß die Kristallisation (Bild 3.46 c) gerade in dem Schmelzmeniskus stattfindet, der mit dem Kristall etwas emporgehoben wird. Nach dem Czochralski-Verfahren, für das von verschiedenen Firmen technisch hochentwickelte und kostspielige Anlagen im Angebot sind, werden Einkristalle der Halbleiter Germanium und Silicium und vieler anderer Substanzen gezüchtet. Da der Kristall ohne Berührung des Tiegels frei wächst und relativ günstige Voraussetzungen für eine gleichmäßige Gestaltung und Kontrolle des Temperaturfeldes und des Züchtungsvorgangs bestehen, bietet das Verfahren die günstigsten Voraussetzungen für die Züchtung von Kristallen mit einer wenig gestörten Realstruktur. So ist es in speziellen Fällen gelungen, Kristalle frei von Versetzungen zu züchten. Die Entwicklung des Verfahrens richtet sich – neben einer Automatisierung der Anlagen – auf hohe Temperaturen (Züchtung von Rubin, Schmelzpunkt 2050 °C; Spinell, Schmelzpunkt 2100 °C; Yttrium-aluminiumgranat, Schmelzpunkt 1950 °C, gezüchtet unter Verwendung von Tiegeln aus Iridium) und auf die Anwendung von Druck für die Züchtung von zersetzbaren Verbindungen (z. B. ZnS, CdS, ZnSe, GaAs, GaP als interessante Halbleiter). Besondere Erwähnung verdient die Variante, durch eine *Schmelzsutzschicht* (engl. liquid encapsulation) das Ausdampfen einer flüchtigen Komponente aus der Schmelze zu unterdrücken. Hierfür hat sich bisher ausschließlich Bortrioxid  $B_2O_3$  bewährt, das in dünner Schicht die Schmelze bedeckt und auch den wachsenden Kristall benetzt, der durch diese Schicht hindurch in seine Schmelze taucht.

Bild 3.46 d zeigt das Prinzip des tiegelfreien *Zonenschmelzens* (engl. zone floating): Ein zylindrischer, an seinen beiden Enden gehalterter Stab wird nur in einer schmalen Zone aufgeschmolzen; diese Schmelzzone durchwandert dann – durch Bewegen entweder des Stabes oder der Heizvorrichtung – den Stab, meistens von unten nach oben. Das Zonenschmelzen (vgl. S. 209) wurde vor allem für die Hochreinigung von Halbleitersubstanzen entwickelt und ist für deren Herstellung der wesentliche Verfahrensschritt geworden. Der Vorgang des Zonenschmelzens wird zur Reinigung mehrmals hintereinander ausgeführt, und erst beim letzten Durchgang wird Wert darauf gelegt, daß ein Einkristall entsteht; das untere Stabende muß dabei einkristallin vorgegeben sein, um die Rolle des Keimkristalls übernehmen zu können. Insbesondere die Produktion von Halbleitersilicium wird auf technisch hochentwickelten, weitgehend automatisch arbeitenden Anlagen zum Zonenschmelzen vorgenommen. Die Entwicklung ist einmal darauf gerichtet, den Durchmesser der Stäbe zu vergrößern, wobei heute bereits 50 mm erreicht werden, zum anderen ist man bestrebt, die Realstruktur der Kristalle zu verbessern; die Voraussetzungen dafür sind wegen der starken Temperaturgradienten relativ ungünstig. Neben Silicium ist das freie Zonenschmelzen, wenn auch in weitaus

bescheidenerem Umfang, auf viele andere Substanzen zur Reinigung und Darstellung von Einkristallen angewendet und eine ganze Reihe von Varianten für das Heizsystem entwickelt worden. Im Bild 3.46 d sind die Windungen einer von einem Hochfrequenzgenerator gespeisten Hochfrequenzspule angedeutet, mittels der direkt im Stab Wirbelströme induziert werden, die die Wärme erzeugen. Ist die Substanz ein Isolator, so muß die Hochfrequenzenergie von einem geeigneten Suszeptor (z. B. einem Graphitring) aufgenommen werden, der dann die Wärme abstrahlt. Es werden auch andere Heizsysteme angewendet. Für Substanzen mit niedrigerem Schmelzpunkt genügen einfache Heizspulen. Für Substanzen mit hohen und sehr hohen Schmelzpunkten wurden Heizsysteme mit Elektronenstrahlung, Wärmestrahlung (Lichtofen, Sonnenofen, Laserstrahlung) sowie einer elektrischen Bogenentladung konstruiert. Besondere Erwähnung verdient die Züchtung hochreiner Einkristalle aus Wolfram, Molybdän und Rhenium durch Zonenschmelzen mit Elektronenstrahlung. — Schließlich wird das Zonenschmelzen zur Reinigung und zur Einkristallzüchtung auch in Tiegeln durchgeführt, und zwar sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Anordnung; letzteres ist sogar die ursprüngliche Form des Zonenschmelzens (*Pfann* [3.3]).

*Die Kristallzüchtung aus Lösungen*, vornehmlich aus wäßrigen Lösungen, ist bereits in den dreißiger Jahren zu einer relativ hohen Perfektion geführt worden. Sie wird noch heute nach den gleichen Methoden für Substanzen angewendet, die nicht aus der Schmelze gezüchtet werden können, weil sie sich z. B. nicht schmelzen lassen oder während der Abkühlung auf Raumtemperatur Phasenübergänge erleiden. Je nach dem Verlauf der Löslichkeitskurve in Abhängigkeit von der Temperatur wird die für die Kristallisation notwendige Übersättigung durch Abkühlen oder Verdunsten des Lösungsmittels hergestellt. In jedem Fall ist eine sehr genaue Temperaturregelung erforderlich, um gute Resultate zu erzielen. Bei der Verdunstungsmethode wird bei konstanter Temperatur ein Strom getrockneten Gases über die Oberfläche der Lösung geleitet. Bei der Abkühlungsmethode wird eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung über einen Zyklus von mehreren Wochen auf Raumtemperatur abgekühlt. Andere Varianten arbeiten mit mehreren Gefäßen, in denen die Lösung umläuft. Prinzipiell gibt es dabei ein sog. Sättigungsgefäß, in dem die Lösung bei einer geeigneten Temperatur mit der zu lösenden Substanz gesättigt wird, und ein Kristallisierungsgefäß, das auf einer tieferen Temperatur gehalten wird, wodurch sich die Übersättigung einstellt und der Kristall unter konstanten Bedingungen wachsen kann. Meistens werden als Keimkristalle recht große Keimplatten verwendet, die in bestimmten Orientierungen aus großen Kristallen herausgesägt werden. In größerem Maßstab werden aus wäßrigen Lösungen Kristalle von Alaun, Seignettesalz und anderen Tartraten, Ammoniumhydrogenphosphat (ADP), Kaliumdihydrogenphosphat (KDP), Jodsäure, Lithiumjodat, Triglycinsulfat u. a. gezüchtet, teilweise in respektabler Größe mit Abmessungen bis 50 cm. Bemerkenswert ist die Züchtung von deuteriertem KDP aus Lösungen in „schwerem Wasser“, das als KD\*P bezeichnet wird und bessere elektrooptische Eigenschaften als normales KDP hat. — In der chemischen Stoffwirtschaft spielt die Kristallisation aus Lösungen aller Art eine wichtige Rolle (Kalialze, synthetische Düngemittel, Soda und viele andere Chemikalien) und ist zu großtechnischen Verfahren ausgebaut worden. Im Gegensatz zur Züchtung von Einkristallen spricht man hier von *Massenkristallisation*.

Für die Kristallzüchtung von schwer löslichen Verbindungen werden Diffusionsmethoden angewendet, bei denen die Komponenten in einer geeigneten Anordnung in der Lösung zueinander diffundieren und in einer Reaktionszone auskristallisieren. Bemerkenswert sind Varianten, bei denen man die Diffusion (und Kristallisation)

in einem Gel stattfinden läßt, in dem keine Konvektion auftreten kann und die Diffusion langsamer vonstatten geht und besser kontrollierbar ist als in beweglichen Lösungen.

Eine spezielle Methode der Kristallisation aus heißen wässrigen Lösungen unter erhöhtem Druck ist die sog. *Hydrothermalsynthese*, die bereits seit den vierziger Jahren im technischen Maßstab, hauptsächlich zur Züchtung von Quarz, in einem Druckbereich von  $200 \dots 2000$  bar und bei Temperaturen von  $300 \dots 500$  °C in Autoklavnen aus Spezialstählen betrieben wird. Der Druck wird durch die Überhitzung der Lösung im Autoklaven erzeugt, wobei die Lösung je nach der Temperatur einen überkritischen Zustand erreichen kann.

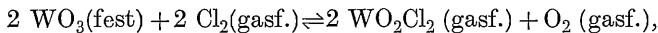
Außer wässrigen Lösungen können auch andere Lösungsmittel zur Kristallisation dienen, z. B. Schmelzen geeigneter Substanzen bei höheren Temperaturen. Aus derartigen „Schmelzlösungen“ sind im Laboratorium Kristalle von zahlreichen Substanzen gezüchtet worden. Die Züchtung größerer einwandfreier Kristalle aus Schmelzlösungen bietet beträchtliche Schwierigkeiten; die Methode hat jedoch eine wichtige technische Bedeutung für die Abscheidung von Epitaxieschichten (s. Abschn. 3.2.4.). Um eine Kristallisation aus schmelzflüssiger Lösung handelt es sich auch bei der sog. VLS-Methode (engl. vapor-liquid-solid): Die zu kristallisierende Komponente gelangt aus einer Gasphase in eine Schicht von Schmelzlösungsmittel, aus dem die Kristallisation auf einer Unterlage erfolgt. Schließlich kann man auch eine Schicht von Schmelzlösung durch einen kompakten Kristallkörper hindurchwandern lassen, ähnlich der Anordnung beim Zonenschmelzen; die schmelzflüssige Zone kann dabei durch eine (relative) Bewegung der Heizvorrichtung (engl. travelling heater) oder in einem Temperaturgradienten selbsttätig (engl. travelling solvent) bewegt werden.

Eine ganz spezielle Entwicklung stellen die Hochdruck-Hochtemperatursynthesen dar. Die Synthese künstlicher Diamanten, die in den fünfziger Jahren ungefähr gleichzeitig in einigen Laboratorien gelang, krönt eine langwierige apparative Entwicklung, die erst durch den Einsatz neuartiger Werkstoffe, wie Spezialstähle, Carbolooy (in Kobalt gebundenes Wolframcarbid) und Pyrophyllit (als Dichtungsmittel, s. S. 159), zum Erfolg gebracht werden konnte. Heute werden in Apparaturen mit konischen Hochdruckstempeln verschiedener Konstruktion (deren berühmteste die „Belt-Apparatur“ ist) Drücke bis 200 kbar bei Temperaturen bis 2000 °C über Reaktionszeiten bis zu einigen Stunden erreicht. Ein beträchtlicher Anteil des Weltverbrauchs an Industriediamanten wird bereits auf synthetischem Wege erzeugt. Die Diamanten kristallisieren bei diesen Synthesen aus einer Metallschmelze (vor allem Nickel), in der sich der Kohlenstoff löst, so daß der Vorgang als Kristallisation aus einer Schmelzlösung betrachtet werden kann. Andere Ergebnisse der Hochdrucksynthesen sind die Herstellung von „Borazon“, kubischem Bornitrid (BN), das eine ähnliche Härte wie Diamant aufweist, sowie Hochdruckmodifikationen einer Reihe von Verbindungen und Mineralen. Die experimentelle Beherrschung dieser Druck-Temperatur-Gebiete hat durch das Verständnis der Hochdruckkristallisation zu bedeutsamen Fortschritten auf den Gebieten der Geowissenschaften und der Kristallechemie geführt (Kleber und Wilke [3.27]).

Schließlich ist noch die *Elektrokristallisation* zu erwähnen, die gleichfalls aus Lösungen vorgenommen und in der Technik zur Raffination von Metallen sowie zur Herstellung metallischer Überzüge umfangreich angewendet wird, jedoch zur Züchtung von Einkristallen bisher kaum Anwendung gefunden hat.

Die *Kristallzüchtung aus der Gasphase*, die theoretisch am besten überschaubar ist, findet im allgemeinen schon bei der Züchtung kleinerer Kristalle ihre Grenzen. Die Züchtung größerer, einwandfreier Kristalle ist bisher erst in wenigen Labo-

ratorien mit beträchtlichem verfahrenstechnischem Aufwand gelungen. Das wesentliche technische Anwendungsgebiet ist in der Präparation von Epitaxieschichten zu sehen. Die gebräuchlichen Züchtungsmethoden sind die Sublimation in geschlossenen oder offenen Systemen mit oder ohne Verwendung von Trägergasen sowie chemische Reaktionen, die sich am wachsenden Kristall abspielen. Zu diesen Methoden gehört eine Zersetzung flüchtiger Verbindungen an einem heißen Draht, der durch Stromdurchgang erhitzt wird (Van Arkel-de Boer-Methode). Besonders interessant sind Methoden der Kristallzüchtung durch *chemische Transportreaktionen* (Schäfer [3.28]). Grundlage einer Transportreaktion ist eine chemische Gleichgewichtsreaktion, z. B.



deren Partner auf der einen Seite des Gleichgewichts (hier der rechten) sämtlich gasförmig sind. Bei der Transportreaktion reagiert ein Bodenkörper an einer Stelle der Versuchsanordnung mit der Temperatur  $T_1$  unter Bildung der gasförmigen Reaktionsprodukte („Hinreaktion“), diese gelangen durch Diffusion und Konvektion, auch unter Mitwirkung von Trägergasen, in einen Bereich der Versuchsanordnung mit der Temperatur  $T_2$ , wo die „Rückreaktion“ stattfindet und die feste Phase wieder ausgeschieden wird. Je nach Lage des Gleichgewichts bzw. je nach den Reaktionsenthalpien ist  $T_1$  oder  $T_2$  die höhere Temperatur, d. h., der Transport kann in Richtung auf den wärmeren oder den kälteren Teil der Versuchsanordnung geschehen.

Eine *Züchtung aus fester Phase* wird nur in einzelnen, speziellen Fällen angewendet. So können Verfahren, die durch eine „Sammelkristallisation“ beim Tempern eine Kornvergrößerung polykristalliner Materialien bewirken, kaum als Züchtungsmethode angesprochen werden. Insbesondere für die Züchtung von Einkristallen aus  $\alpha$ -Eisen (die wegen des Übergangs von der  $\gamma$ -Modifikation nicht aus der Schmelze gezüchtet werden können) wird die sog. *Strain-anneal-Methode* angewendet. Hierbei wird eine polykristalline Probe einer bestimmten, sog. „kritischen“ Verformung unterworfen und danach eine Temperung durchgeführt, in deren Zuge die Probe einen steilen Temperaturgradienten durchläuft; dabei findet eine Rekristallisation (s. S. 218) statt, die unter günstigen Bedingungen so geleitet werden kann, daß die Probe im wesentlichen zu einem Einkristall umgewandelt wird.

### 3.2.5. Epitaxie, Topotaxie

Als *Epitaxie* wird das gesetzmäßig orientierte Aufwachsen einer kristallinen Substanz auf einer anderen bezeichnet. Beispiele gesetzmäßig orientierter Aufwachsungen bzw. „Verwachsungen“ von Kristallen verschiedener Art sind zuerst aus der Mineralwelt bekannt geworden; so verwächst Albit  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Kristallklasse I) orientiert mit Orthoklas  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  ( $2/m$ ), wobei jeweils die (010)-Flächen und die [001]-Kanten der beiden Partner parallel orientiert sind. Zahlreiche weitere Beispiele wurden von v. Vultée [3.29] zusammengestellt. Hierzu gesellen sich experimentelle Beispiele aus den Laboratorien: Läßt man auf einer Rhomboederfläche von Kalkspat  $\text{CaCO}_3$  aus einer wässrigen Lösung Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$  austrocknen, so scheidet sich Rhomboeder von  $\text{NaNO}_3$  ab, die so orientiert sind, daß die Gitter der beiden isotypen Kristalle (vgl. Bild 2.43) parallel zueinander liegen. Andere markante Beispiele sind die orientierte Abscheidung von Alkalihalogeniden aus wässriger Lösung auf frischen Spaltflächen von Glimmer oder von

Flußspat, die orientierte Abscheidung von Eis aus der Dampfphase auf unterkühlten Kristallen von Bleijodid  $PbJ_2$  (Bild 3.47), die für die Erzeugung von künstlichem Regen eine Rolle spielt, die orientierte Abscheidung einer Reihe von Metallen beim Aufdampfen auf Spaltflächen von Alkalihalogeniden sowie orientierte Aufwachslungen organischer Substanzen auf Ionenkristallen, z. B. von Alizarin auf  $NaCl$  (Bild 3.48). Das Gesetz der Aufwachslung lautet hier (in der allgemein üblichen Formulierung): (010)-Alizarin  $\parallel$  (001)- $NaCl$  und [001]-Alizarin  $\parallel$  [110]- $NaCl$ .

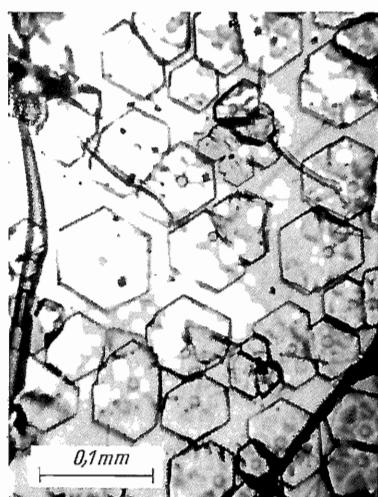


Bild 3.47. Orientierte Aufwachslung von Eis-(I) auf der Basisfläche von Bleijodid  $PbJ_2$  (Kleber und Weis [3.30])

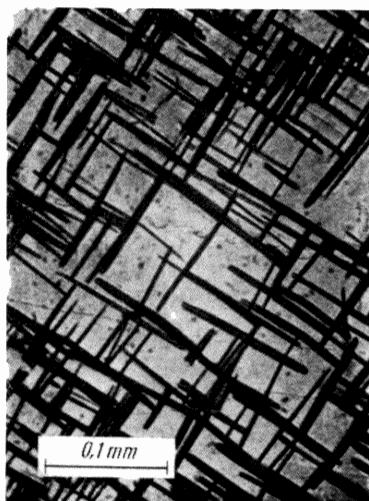


Bild 3.48. Orientierte Aufwachslung von Alizarin auf einer (100)-Fläche von Steinsalz (Neuhaus [3.31])

Bei den orientierten Verwachsungen der Mineralwelt sind die Partner meistens gleichzeitig auskristallisiert. Ihnen sind diejenigen Eutektika (s. S. 190) an die Seite zu stellen, die mit gesetzmäßiger Orientierung der Komponenten auskristallisieren. Bei der eigentlichen Epitaxie wird auf einem vorgegebenen Kristall (Unterlage, Träger, Substrat) eine zweite kristallisierte Phase (Gast, Deposit) aus einem dispersen Zustand abgeschieden. Neben den Fällen, wie sie auf den Bildern dargestellt sind, bei denen sich einzelne Kristallchen orientiert abscheiden, gibt es die Möglichkeit, daß das Deposit eine geschlossene Schicht (einen Film) bildet, deren einkristalline Struktur und Orientierung durch Elektronen- oder Röntgenbeugung nachzuweisen sind. Eine große technische Bedeutung hat die Epitaxie solcher Schichten aus Halbleiterstoffen erlangt. Weit mehr als die Hälfte aller in der Welt hergestellten Dioden, Transistoren und monolithischen integrierten Schaltungen werden heute nach der „Planar-Epitaxie-Technik“ gefertigt, wobei manche dieser Bauelemente oft aus einer ganzen Folge von epitaktischen Schichten aus Metallen, Halbleitern und Isolatoren bestehen.

Es mag zunächst überraschen, daß Epitaxie auch zwischen Partnern mit grundlegend verschiedenem kristallchemischem Charakter stattfinden kann (vgl. Neuhaus [3.31]), wenngleich u. U. nur bei Einhaltung diffiziler Versuchsbedingungen. Ein erstes Verständnis zur Deutung des außerordentlich umfangreichen Beobachtungsmaterials brachte die Vorstellung, daß die Epitaxie durch

eine – mehr oder weniger genaue – Übereinstimmung von Gitterabständen entlang den verwachsenden Netzebenen bedingt wird, und zwar am günstigsten durch eine zweidimensionale geometrische Analogie, wie im Bild 3.49 für das Beispiel Alizarin auf NaCl dargestellt. Zunächst hat man solchen strukturgeometrischen Beziehungen die ausschlaggebende Rolle für eine Epitaxie zugemessen. Inzwischen sind Beispiele bekannt geworden, bei denen sich trotz genauer Übereinstimmung entsprechender Gitterabstände zwischen beiden Partnern keine Epitaxie erreichen läßt; außerdem ist beim Auftreten von Epitaxie einer Substanz auf einer zweiten nicht von vornherein gewährleistet, daß auch die umgekehrte Epitaxie der zweiten

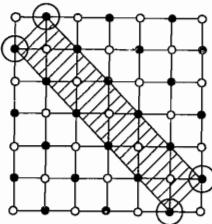


Bild 3.49. Zweidimensionale Strukturanalogie bei der orientierten Aufwachsung von Alizarin auf Steinsalz gemäß Bild 3.48

Es ist die Auflage einer Elementarmasche von Alizarin mit den Gitterkonstanten  $a_0 = 2,1 \text{ nm}$  und  $c_0 = 0,375 \text{ nm}$  auf einer (100)-Netzebene von NaCl dargestellt. Beim NaCl beträgt der Abstand zweier gleichnamiger Ionen auf der (100)-Fläche in Richtung der Flächendiagonalen  $0,398 \text{ nm}$  und korrespondiert mit  $c_0$  vom Alizarin. Die Distanz  $5 \cdot 0,398 \text{ nm} = 1,99 \text{ nm}$  korrespondiert mit  $a_0$  von Alizarin.

Substanz auf der ersten durchgeführt werden kann. Andererseits gibt es zahlreiche Beispiele, daß eine Epitaxie trotz größerer Unterschiede in den betreffenden Gitterabständen (Fehlpassung, engl. misfit) zustande kommt. Solche Unterschiede führen zu mechanischen Spannungen, die von der Verwachsungsfläche ausgehen. Die Fehlpassung kann durch Anordnungen spezieller Versetzungen in der Verwachungsschicht, sog. *Fehlpassungs- oder „Misfit-Versetzung“*, ausgeglichen werden. Außerdem können besondere Übergangsschichten zwischen Substrat und Deposit auftreten. Neben den strukturgeometrischen Beziehungen haben sich als weitere wichtige Parameter für eine Epitaxie die Aufwachsgeschwindigkeit, die Realstruktur der Oberfläche des Substrats, der Einfluß adsorbiertes Fremdatome (der bei Aufdampfversuchen vom Vakuum und von der Vorbehandlung abhängt) und die Temperatur erwiesen. Bei einer Abscheidung des Deposits aus der gasförmigen Phase läßt sich (im Gegensatz zu einer Abscheidung aus Lösungen oder Schmelzlösungen) die Temperatur des Substrats über große Bereiche variieren. Oft wird eine vollständig orientierte Abscheidung erst beim Überschreiten bestimmter kritischer Temperaturen erreicht. Als Vorstufe kann es zu einer Abscheidung kommen, bei der sich die Orientierungen statistisch um eine Vorzugsorientierung gruppieren, so daß wir von Verwachungstexturen sprechen können. In Abhängigkeit von der Temperatur können auch unterschiedliche Verwachsgesetze wirksam werden; u. U. können Verwachsungen nach verschiedenen Gesetzen gleichzeitig nebeneinander auftreten, insbesondere bei höheren Temperaturen.

Die molekularkinetischen Vorgänge bei einer Epitaxie sind ziemlich kompliziert. Der Initialvorgang ist eine heterogene Keimbildung (s. Abschn. 3.2.1.) auf der Unterlage. Die kritische Keimgröße kann dabei sehr gering sein und sich u. U. in der Größenordnung von einigen Atomen bewegen, so daß zahlreiche Keime gebildet werden. In vielen Fällen folgen die einzelnen Keime zwar der durch das Verwachsgesetz gegebenen Orientierung der Verwachungsflächen, jedoch ist die azimutale Orientierung innerhalb der Verwachungsebene noch nicht ausgeprägt. Mit zunehmender Abscheidung nimmt zunächst die Keimanzahl zu, ohne daß die Keime wesentlich wachsen, die durchschnittliche azimutale Orientierung verbessert sich dabei nur geringfügig. Wenn die Keime so zahlreich werden, daß sie

miteinander in Kontakt kommen, findet ein „Zusammenlaufen“ (*Koaleszenz*) der Keime statt, wobei gleichzeitig die richtige azimutale Orientierung hergestellt wird. Die Kristallite erlangen in dieser Phase eine flüssigkeitsähnliche Beweglichkeit und stellen die azimutale Orientierung durch eine Drehung her. Die letzte Phase bei der Entstehung von Epitaxieschichten ist das Auffüllen (engl. filling in) der noch freien Zwischenräume in der Schicht und das weitere Dickenwachstum, wobei gegebenenfalls Keime, die die richtige azimutale Orientierung nicht vollzogen haben, überwachsen werden. — Es versteht sich, daß angesichts der Vielfalt von Epitaxievorgängen auch andere Abläufe auftreten und die komplexen Wachstumsvorgänge eine vielfältige Realstruktur bedingen.

Insbesondere in der Halbleitertechnologie ist es gebräuchlich, auf einen entsprechend präparierten Kristall eine Schicht aus der gleichen Substanz, jedoch mit anderer Dotierung (s. S. 313) und anderen elektronischen Eigenschaften, orientiert abzuscheiden, gewissermaßen als Parallelverwachsung (s. S. 74). Auch hierfür wird der Begriff Epitaxie oder, spezifiziert, *Homoepitaxie* verwendet. Will man den Gegensatz zur Homoepitaxie betonen, dann wird die orientierte Abscheidung verschiedenartiger Substanzen als *Heteroepitaxie* bezeichnet. Ferner gibt es Vorgänge, bei denen durch eine chemische Reaktion der Oberflächenschicht des Substratkristalls mit einer anderen Substanz eine orientierte Reaktionsschicht auf dem Kristall entsteht; sie werden als *Chemoepitaxie* bezeichnet.

Ein mit der Epitaxie verwandter Vorgang ist die Bildung sog. *Adsorptionsmischkristalle*. Man versteht darunter Mischkristalle, bei denen eine Gastkomponente in einen kristallchemisch völlig verschiedenenartigen Wirtskristall orientiert mit einer bestimmten strukturgeometrischen Relation eingelagert wird. Diese Einlagerung geschieht durch eine heterogene Keimbildung und Abscheidung einer Schicht mit einer Dicke von wenigen Atomlagen; diese Schicht wird vom Wirtskristall wieder

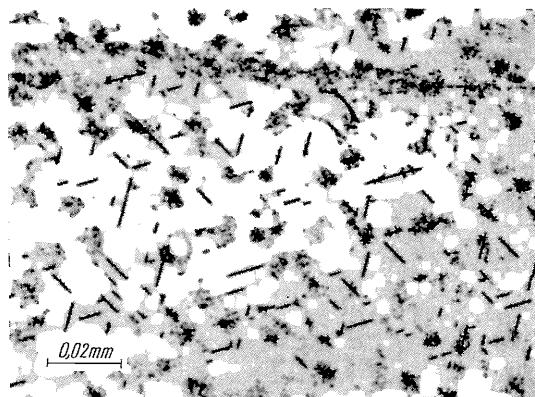


Bild 3.50. Orientierte Ausscheidungen in Zirkondiborid ZrB<sub>2</sub> (Haggerty et al. [3.32]; s. auch Wilke „Kristallzüchtung“, Berlin 1973)

Die Natur der Ausscheidungen ist nicht eindeutig geklärt, es kann sich um ZrB, ZrN oder ZrO handeln

überwachsen, und der Vorgang wiederholt sich gelegentlich. Es ist charakteristisch, daß diese Abscheidung auch bei einer Untersättigung der Gastkomponente in der umgebenden Phase stattfinden kann. Bekannte Beispiele sind der Einbau der Farbstoffe Eosin und Fluoreszein in Bleiazetat.

Strukturelle Relationen spielen ferner bei der Bildung *orientierter Ausscheidungen* eine Rolle. Sie können in Kristallen entstehen, die Beimengungen in Form fester Lösungen enthalten, wenn deren Löslichkeitsbereich überschritten wird (Bild 3.50). Derartige Vorgänge werden als *Endotaxie* bezeichnet. Des weiteren werden Reaktio-

nen aller Art in Kristallen, insbesondere chemische Reaktionen, die – *in situ* – zu einer neuen kristallisierten Phase mit einer strukturellen Orientierungsrelation zum Ausgangskristall führen, als *Topotaxie* bezeichnet (*Kleber* [3.33]). So führt die Entwässerung von Brucit  $Mg(OH)_2$  (Kristallklasse  $\bar{3}m$ ) zu Periklas  $MgO$  ( $m\bar{3}m$ ), wobei bestimmte Strukturrelationen zwischen beiden Partnern aufrechterhalten bleiben. Bei den Silikaten kennt man ganze topotaktische Reaktionsreihen, bei denen die einzelnen Kristallphasen unter weitgehender Erhaltung von Elementen der Ausgangsstruktur aufeinanderfolgen. – Schließlich gibt es noch den Begriff der *Heterotaxie*, worunter alle Vorgänge zusammengefaßt werden, die von einer heterogenen Keimbildung ausgehen und zu einem gesetzmäßig orientierten Verband verschiedener Kristallarten führen (*Kleber* [3.33]).

### 3.3. Vorgänge in Kristallen

Für die Vorgänge in Kristallen, die durch physikalisch-chemische Betrachtungen zu erschließen sind, können wir folgenden Katalog aufstellen:

1. *Diffusion* einschließlich *Selbstdiffusion*. Sie ist die Grundlage aller Vorgänge in Kristallen, die substantiellen Charakter tragen (s. Abschn. 3.3.1.).
2. *Reaktionen von Realstrukturen* einschließlich von Vorgängen ihrer Entstehung, Bewegung und Ausheilung. Hierzu gehört auch die *Erholung* (s. S. 305).
3. *Rekristallisation*. Im engeren Sinne bezeichnet die Rekristallisation eine Umkristallisation ohne Änderung der Modifikation. Zur Abgrenzung gegenüber Erscheinungen, wie Erholung, Polygonisation, Aushärtungen usw., ist eine Rekristallisation dadurch charakterisiert, daß sich Großwinkelkorngrenzen (s. Abschn. 3.1.4.) im Material verschieben. Die treibende Kraft beruht auf dem Abbau von Korngrenzenenergie, von Verformungsenergie (s. S. 303) oder anderer Fehlordnungsenergien. Im weiteren Sinne bezeichnet die Rekristallisation auch eine Umkristallisation infolge einer Modifikationsänderung.
4. *Phasenübergänge*. Im kristallisierten Zustand können in Abhängigkeit von den thermodynamischen Parametern Phasenübergänge auftreten. Hierzu gehören Änderungen der Modifikation (s. Abschn. 2.4.2.), aber auch Übergänge, die ohne Änderung der Kristallstruktur verlaufen, z. B. Übergänge, die magnetische Kristalle bei der Curie-Temperatur oder der Neel-Temperatur erfahren (s. Abschn. 3.3.2.).
5. *Chemische Reaktionen in Kristallen (Festkörperreaktionen)*. Hierzu gehören die thermischen Zersetzung und Entwässerungsreaktionen, Oxydationsreaktionen sowie Reaktionen zwischen zwei und mehr festen Phasen einschließlich den Erscheinungen der Topotaxie (s. S. 217).
6. *Vorgänge bei Einwirkung ionisierender Strahlung*. Sie haben für den Einsatz kristalliner Werkstoffe in der Kerntechnik eine große Bedeutung (s. Abschn. 3.3.3.).
7. *Vorgänge infolge mechanischer Bearbeitung*. Bei einer mechanischen Bearbeitung von Kristallen, z. B. durch Mahlen, kommt es unter Aufnahme von Reibungs- und Stoßenergie zu Veränderungen der Struktur im Bereich der Oberfläche. Die Vorgänge, die beim mechanischen Eingriff in das Gefüge fester Körper ablaufen, werden als *Tribomechanik* bezeichnet. Allgemein umfaßt der Begriff der *Tribophysik* die Wechselwirkungen zwischen mechanischen Eingriffen und physikalischen Erscheinungen, wozu die Änderungen des Kristallgefüges bis zu einer Amorphisierung, kristallchemische Umwandlungen, dynamische Vorgänge lokaler Aufschmelzung und lokaler Bildung plasmaartiger Zustände während des

Eingriffs, Emission von Elektronen (*Exoelektronen*) und von Licht (*Trilolumineszenz*) gehören. Schließlich können aus mechanischen Eingriffen chemische Veränderungen und Umsetzungen resultieren, die unter *Tribochemie* zusammengefaßt werden.

### 3.3.1. Diffusion in Kristallen

Im Gegensatz zur Diffusion in gasförmigen und flüssigen Phasen, denen eine mehr oder weniger freie Beweglichkeit der Atome oder Moleküle inhärent ist, erhebt sich bei Kristallen sofort die Frage nach dem Bewegungsmechanismus bei einer Diffusion. Der einfachste Mechanismus besteht theoretisch darin, daß zwei benachbarte Atome ihre Plätze tauschen. Wegen der mit einem direkten Platzwechsel verbundenen starken Verzerrung des Gitters sind jedoch so hohe Aktivierungsenergien erforderlich, daß dieser Mechanismus im allgemeinen nicht in Frage kommt (Tafel 3.2). Die geringsten Aktivierungsenergien erfordert in vielen Fällen der Leerstellenmechanismus: Ein Atom rückt in eine benachbarte Leerstelle und so weiter, so daß der Vorgang formell auch als eine Diffusion von Leerstellen betrachtet werden kann. Des weiteren können sich Atome durch Sprünge über Zwischengitterplätze bewegen; hierfür weist Tafel 3.2 wieder eine sehr große Aktivierungsenergie aus; jedoch gibt es auch Systeme, z. B. Einlagerungsmischkristalle (s. S. 123), in denen

Tafel 3.2. Berechnete Aktivierungsenergien  $E_A$  für verschiedene Mechanismen der Selbstdiffusion in Kupfer

Diffusionsmechanismus	$E_A$ in eV
Direkter Platzwechsel	11,0
Leerstellendiffusion	2,8
Zwischengitterdiffusion	10,0
Ringmechanismus mit vier Atomen	3,9

für die kleinere Atomart (bzw. Ionenart) der Zwischengittermechanismus so geringe Aktivierungsenergien benötigt, daß er gegenüber dem Leerstellenmechanismus den Vorrang erhalten kann. Schließlich sind auch Mechanismen diskutiert worden, in denen Gruppen von Atomen, sog. *crowdions*, simultan eine kollektive Bewegung ausführen. So ist z. B. ein „Ringtausch“ denkbar, bei dem mehrere Atome in ringförmiger Anordnung gemeinsam um einen Platz in diesem Ring weiterschrücken, wofür sich eine überraschend niedrige Aktivierungsenergie errechnet (Tafel 3.2). Die Aktivierungsenergien für die Diffusion bewegen sich in vielen Fällen in der Größenordnung der Schmelz- oder Sublimationswärme und sind für vergleichbare Substanzen annähernd proportional der Schmelztemperatur.

Ein Realkristall bietet aber neben der Diffusion durch das ungestörte Gitter (Volumendiffusion) noch andere Wege für die Bewegung von Atomen. So gibt es die Möglichkeit einer Diffusion entlang von Versetzungen („*Pipe-Diffusion*“), entlang von Korngrenzen aller Art und entlang der Oberfläche (*Volmer-Diffusion*), deren Aktivierungsenergien beträchtlich unter denen der Volumendiffusion liegen können. Infolgedessen kann die Diffusion in Kristallen einen sehr komplexen Vorgang darstellen, worin die topographischen Besonderheiten der beteiligten Realstrukturerscheinungen zur Auswirkung kommen.

Die phänomenologische Beschreibung beruht auch bei einer Diffusion in Kristallen auf den *Fickschen Gesetzen*: Das 1. Ficksche Gesetz beschreibt den durch eine Fläche

vom Querschnitt  $q$  hindurchtretenden Teilchenstrom  $dN/dt$ , der aus der ungeordneten Bewegung der Teilchen resultiert, sofern ein Konzentrationsgradient  $\partial c/\partial x$  bezüglich der Konzentration  $c = N/V$  (Teilchenanzahl pro Volumen) und der Raumkoordinate  $x$  vorliegt:

$$\frac{1}{q} \cdot \frac{dN}{dt} = -D \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Das negative Vorzeichen röhrt daher, daß ein positiver Gradient in Richtung auf eine steigende Konzentration gerechnet wird, während der Teilchenstrom entgegengesetzt in Richtung auf die geringere Konzentration fließt.  $D$  ist der *Diffusionskoeffizient*; der Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie  $E_A$  wird durch eine Arrhenius-Gleichung hergestellt, insofern die Diffusion als ein kinetischer Vorgang 1. Ordnung betrachtet werden kann, was im allgemeinen zutrifft:

$$D = D_0 e^{-E_A/kT}.$$

Diese Beziehung gibt auch die Temperaturabhängigkeit der Diffusion wieder: Beim Auftragen von  $\ln D$  gegen  $1/T$  erhält man eine Gerade. Die Größe  $D_0$ , auch *Frequenzfaktor* genannt, läßt sich durch eine Betrachtung der Wärmeschwingungen der Gitterbausteine erschließen.

Die zeitliche Veränderung der Konzentration  $dc/dt$  während eines Diffusionsvorgangs wird durch das 2. Ficksche Gesetz erfaßt:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right).$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  darf nur dann vor die Differentialoperatoren gezogen werden, wenn  $D$  unabhängig von der Konzentration  $c$  ist. Gerade das ist aber bei Festkörpern im allgemeinen nicht der Fall, die Konzentrationsabhängigkeit von  $D$  kann einen Faktor 10 ausmachen! Somit ist die sonst übliche Formulierung des 2. Fickschen Gesetzes

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

nicht verwendbar, ausgenommen bei der Selbstdiffusion. Bisher wurde jedoch noch nicht berücksichtigt, daß die Diffusion in Kristallen ein anisotroper Vorgang ist und u. U. eine starke Richtungsabhängigkeit zeigen kann. Ein extremes Beispiel bietet das Wismut (Kristallklasse  $\bar{3}m$ ), für das bei der Selbstdiffusion  $D_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  parallel zur  $c$ -Achse und  $D_0 = 6,9 \cdot 10^{43} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  senkrecht zur  $c$ -Achse sowie Aktivierungsenergien  $E_A = 1,3 \text{ eV}$  parallel zu  $c$  und  $E_A = 6,1 \text{ eV}$  senkrecht zu  $c$  festgestellt wurden. Bei einer Formulierung der Diffusionsgesetze in drei Dimensionen ist der Teilchenstrom ein Vektor, und der Diffusions „koeffizient“ stellt einen Tensor zweiter Stufe dar. Das 1. Ficksche Gesetz lautet dann (vgl. Abschn. 4.2.2.)

$$\mathbf{j} = -\mathbf{D} \operatorname{grad} c$$

mit  $\mathbf{j}$  als Vektor der Teilchenstromdichte (pro Zeit und Fläche) und  $\operatorname{grad} c$  als räumlichen Konzentrationsgradienten;  $\mathbf{D}$  soll den Tensor symbolisieren. Die Vektoren  $\mathbf{j}$  und  $\operatorname{grad} c$  sind im allgemeinen nicht parallel. Das 2. Ficksche Gesetz lautet entsprechend

$$dc/dt = -\operatorname{div} \mathbf{j} = \operatorname{div} (\mathbf{D} \operatorname{grad} c)$$

( $\operatorname{div}$  und  $\operatorname{grad}$  bedeuten die üblichen Operatoren der Vektoranalysis). Die Lösungen dieses Differentialansatzes richten sich nach den Randbedingungen. In vielen

Fällen enthalten die Lösungen ein sog. parabolisches Zeit-Abstands-Gesetz in der Form

$$x_c = a_c \sqrt{t}.$$

$a_c$  ist eine Konstante und  $x_c$  die Koordinate bzw. der Abstand von einer Bezugsfläche, wo nach Ablauf einer Zeit  $t$  eine Konzentration  $c$  anzutreffen ist. Diese parabolische Abhängigkeit wird häufig zur Prüfung benutzt, ob eine ungestörte Volumendiffusion vorliegt.

Bei Systemen aus mehreren Komponenten, wie Verbindungen und Mischkristalle, ist der Anteil der einzelnen Komponenten am Diffusionseffekt durchaus verschieden. Es ist zweckmäßig, jeder Komponente  $i$  einen partiellen Diffusionskoeffizienten (bzw. -tensor)  $D_i$  zuzuordnen. So ist z. B. in Einlagerungsmischkristallen von Kohlenstoff in Eisen der Wert  $D_i$  für Kohlenstoff um mehrere Zehnerpotenzen größer als der für Eisen, und es diffundieren praktisch nur die Kohlenstoffatome. Geringere Unterschiede sind naturgemäß für Substitutionsmischkristalle aus kristallchemisch ähnlichen Komponenten zu erwarten; aber auch in Messing ist z. B. die Beweglichkeit der Zinkatome dreimal größer als die der Kupferatome. Durch thermodynamische Betrachtungen läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Diffusionskoeffizienten erschließen. Wir wollen nur das Ergebnis zur Kenntnis nehmen:

$$D_i = B_i k T \left( 1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln x_i} \right).$$

$B_i$  ist ein temperaturabhängiger Faktor (bzw. ein Tensor zweiter Stufe), der als Beweglichkeit bezeichnet wird;  $x_i$  ist der Molenbruch und  $f_i$  der thermodynamische Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$ . Der Klammerausdruck wird *thermodynamischer Faktor* genannt und bringt die Konzentrationsabhängigkeit zum Ausdruck. Es ist wesentlich, daß unter gewissen Umständen dieser Faktor negativ werden kann. Dann kommt es zu einer „Bergauf“-Diffusion: Konzentrationsunterschiede werden nicht ausgeglichen, sondern verstärkt, und die Folge sind Entmischungsvorgänge. Der Bereich im Zustandsdiagramm, in dem diese Entmischung stattfindet, wird durch eine Kurve, die sog. *Spinodale*, abgegrenzt. Entlang dieser Kurve gilt

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln x_i} = -1.$$

Aus den partiellen Diffusionskoeffizienten  $D_i$  ergibt sich der summarische Diffusionskoeffizient  $D$ , der dann auch als chemischer Diffusionskoeffizient bezeichnet wird, bei zwei Komponenten gemäß

$$D = x_1 D_2 + x_2 D_1.$$

Unterschiedliche partielle Diffusionskoeffizienten  $D_i$  bewirken einen resultierenden Netto-Materialtransport durch eine Bezugsfläche, die auf die äußeren Probenbegrenzungen festgelegt ist. Infolgedessen wird der Probenteil mit der höheren Konzentration an der langsamer diffundierenden Komponente sein Volumen vergrößern, während der Probenteil mit der höheren Konzentration an der schneller diffundierenden Komponente sein Volumen verkleinert (*Kirkendall-Effekt*, Bild 3.51). Hier kann es sogar zu einer Bildung von Löchern und Poren im vorher massiven Material kommen. Im Zusammenhang mit dem Kirkendall-Effekt wird auch verständlich, daß die Diffusionskoeffizienten in solchen Fällen erheblich vom

hydrostatischen Druck abhängen. Insbesondere kann der Kirkendall-Effekt bei einer Diffusion durch verschiedene Phasen und über Phasengrenzen hinweg eine Rolle spielen, die als *Mehrphasendiffusion* bezeichnet wird und die Grundlage vieler Festkörperreaktionen ist. Beispielsweise können durch Mehrphasendiffusion neue Phasen präpariert werden, die u. U. auch metastabil sein können und auf anderen Reaktionswegen nicht zugänglich sind.

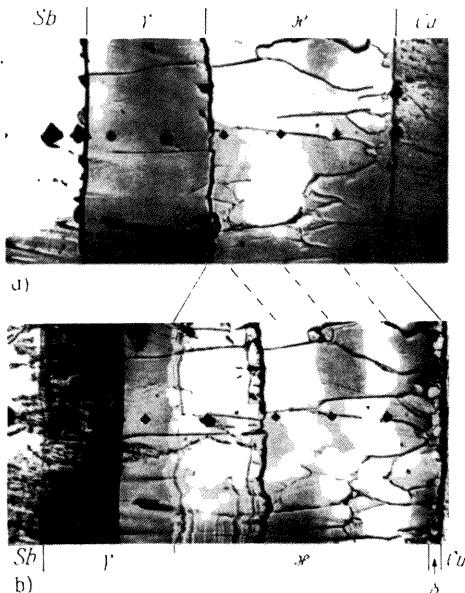


Bild 3.51. Mehrphasendiffusion im System Antimon - Kupfer a) vor, b) nach einer Temperatur bei 390 °C

Zwischen den Endgliedern Sb und Cu wachsen die Mischkristallphasen  $\gamma$ ,  $\kappa$  und  $\delta$ . Entlang der Probenmitte dienen Härteeindrücke als Markierungen; ihre Verschiebung demonstriert den Kirkendall-Effekt (Aufn.: Heumann; s. auch Wilke „Kristallzüchtung“, Berlin 1973)

### 3.3.2. Phasenübergänge

Ein Stoffsystem in einem gewissen Zustand, der durch die thermodynamischen Zustandsvariablen gegeben ist, wird als *Phase* bezeichnet. Als unabhängige Zustandsvariable dienen meistens Temperatur, Druck und Zusammensetzung (bei Mehrstoffsystemen); bei physikalischen Betrachtungen treten weitere Zustandsvariable, wie elektrisches oder magnetisches Feld, hinzu. Die Zustandsgrößen, wie Volumen, Energie, Enthalpie, Entropie, freie Energie, freie Enthalpie (vgl. Lehrbücher der Thermodynamik), aber auch Polarisation und Magnetisierung, sind dann Funktionen der unabhängigen Zustandsvariablen. Allerdings birgt die Definition des Phasenbegriffs in der Kristallographie eine Reihe von Problemen. So erhebt sich die Frage, in welcher Weise bestimmte Realbauerscheinungen, wie Übergänge zwischen verschiedenen Stapelfolgen (Syntaxie, s. S. 144), Kristallkeime, dünne Epitaxieschichten u. dgl., zu betrachten sind.

Ein *Phasenübergang* ist per definitionem dann gegeben, wenn in mindestens einer der Zustandsfunktionen bei einer Änderung der unabhängigen Variablen eine Unstetigkeit auftritt. Die Art dieser Unstetigkeit wird zur Klassifizierung der Phasenübergänge benutzt. Tritt bei einem Phasenübergang eine Unstetigkeit (in Form eines Sprunges) in der ersten Ableitung der freien Enthalpie  $G$  auf (bei Benutzung von Druck  $p$  und Temperatur  $T$  als unabhängige Variable), so handelt es

sich um einen *Übergang 1. Ordnung* (Umwandlung 1. Grades) (Bild 3.52). In An-  
betracht der allgemeinen thermodynamischen Beziehungen

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

bedeutet das bei einer Umwandlung infolge Änderung des Druckes  $p$  einen Sprung im Volumen  $V$ , bei einer Umwandlung infolge Änderung der Temperatur  $T$  einen Sprung in der Entropie  $S$ . Letzteres ist gemäß der thermodynamischen Beziehung  $T_0 \Delta S = \Delta H$  gleichbedeutend mit dem Auftreten einer (latenten) Umwandlungs-  
wärme  $\Delta H$ , was daher gleichfalls für einen Phasenübergang 1. Ordnung kenn-  
zeichnend ist.

*Phasenübergänge höherer Ordnung* oder kontinuierliche Übergänge sind dadurch gekennzeichnet, daß die ersten Ableitungen von  $G$  — also  $V$  bei einer Änderung von  $p$  oder  $S$  bzw.  $H$  (Enthalpie) bei einer Änderung von  $T$  — stetig verlaufen. Charakteristisch ist dann der Verlauf der zweiten Ableitungen von  $G$ . Im Fall des Phasenübergangs durch Druckänderung kann hierfür gemäß

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = V K_T$$

der Verlauf der isothermen Kompressibilität  $K_T$  verfolgt werden. Im Fall eines Phasenübergangs durch Temperaturänderung ist gemäß

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$$

der Verlauf der spezifischen Wärme  $C_p$  (bei konstantem Druck) kennzeichnend. Zeigen die Funktionen  $S(T)$  bzw.  $H(T)$  bei  $T_0$  einen Knick, so tritt im Verlauf von  $C_p(T)$  entsprechend ein Sprung auf (Übergang 2. Ordnung; eine derartige Nume-

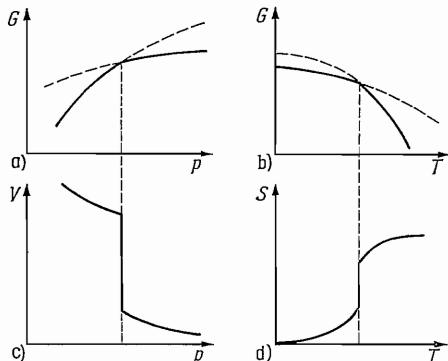


Bild 3.52. Phasenübergänge 1. Ordnung

- a) Verlauf der freien Enthalpie  $G$  in Abhängigkeit vom Druck  $p$  (bei konstanter Temperatur); b) Verlauf der freien Enthalpie  $G$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  (bei konstantem Druck); c) Verlauf des Volumens  $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$  in Abhängigkeit vom Druck  $p$  (bei konstanter Temperatur); d) Verlauf der Entropie  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  (bei konstantem Druck)

rierung der Übergänge höherer Ordnung wird aber in der modernen Literatur nicht mehr wahrgenommen). Weiterhin gibt es Übergänge, bei denen die Funktion  $C_p(T)$  einen Verlauf zeigt, der in seiner Form an den griechischen Buchstaben  $\lambda$  erinnert („ $\lambda$ -Umwandlungen“, Bild 3.53). Sodann gibt es Übergänge, bei denen  $C_p(T)$  eine Singularität zeigt und (theoretisch) über alle Grenzen wächst (Bild 3.54). Ein derartiger Verlauf ist insbesondere im Zusammenhang mit kritischen Phänomenen zu beobachten. Hierzu gehört das Verhalten eines liquiden Systems (Gas/

Flüssigkeit) am kritischen Punkt. Es wird dadurch gekennzeichnet, daß eine charakteristische Größe, die als Ordnungsparameter bezeichnet wird, mit Annäherung an die kritische Temperatur verschwindet. Beispielsweise dient als Ordnungsparameter in fluiden Systemen der Unterschied  $\varrho_{\text{fl}} - \varrho_g$  zwischen den

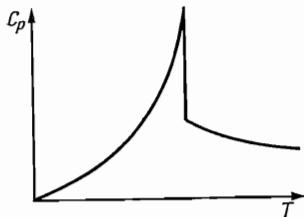


Bild 3.53.  $\lambda$ -Umwandlung: Verlauf der spezifischen Wärme (bei konstantem Druck)

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

in Abhängigkeit von der Temperatur

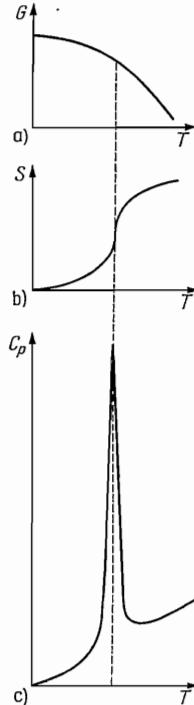


Bild 3.54. Phasenübergänge bei kritischem Verhalten

- a) Verlauf der freien Enthalpie  $G$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  (bei konstantem Druck);
  - b) Verlauf der Entropie  $S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  (bei konstantem Druck);
  - c) Verlauf der spezifischen Wärme (bei konstantem Druck)
- $$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$
- in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$

Dichten  $\varrho_{\text{fl}}$  bzw.  $\varrho_g$  der flüssigen bzw. der gasförmigen Phase als Funktion der Temperatur, der bekanntlich bei der kritischen Temperatur  $T_c$  verschwindet.

Für uns ist wesentlich, daß auch eine Reihe von Phasenübergängen im kristallisierten Zustand mit kritischen Phänomenen verknüpft ist. Hierzu gehören die Übergänge zwischen ferroelektrischen und paraelektrischen Phasen (s. Abschn. 4.3.2.) sowie zwischen ferromagnetischen oder antiferromagnetischen und paramagnetischen Phasen (s. Abschn. 4.4.2.). Als Ordnungsparameter, die mit Annäherung an die kritische Temperatur  $T_c$  (die hier als Curie-Temperatur bzw. Neel-Temperatur bezeichnet wird) verschwinden, dienen im ersten Fall die spontane Polarisierung und im zweiten Fall die spontane Magnetisierung (bezüglich des Eindomänen-Zustandes, vgl. Abschnitte 4.3.2. und 4.4.2.; bei antiferromagnetischen Übergängen dient die Magnetisierung der magnetischen Untergitter als Ordnungsparameter). Der Abfall der als Ordnungsparameter dienenden Größe mit der Annäherung an  $T_c$  verläuft (in hinreichender Nähe von  $T_c$ ) nach einer Potenzfunktion des Temperaturunterschieds  $\Delta T = T_c - T$  (vgl. Bild 4.6), die für das Beispiel eines Übergangs ferroelektrisch – paraelektrisch wie folgt formuliert wird:

$$P = A_p (-\Theta)^\beta.$$

$P$  bedeutet spontane Polarisierung,  $A_p$  eine Konstante und  $\Theta = (T - T_c)/T_c$ ;

$\beta$  ist ein sog. *kritischer Exponent*, der sich in der Größenordnung 0,3 bis 0,5 bewegt. Auch andere zugeordnete Größen zeigen einen charakteristischen Verlauf, wie beim betrachteten Beispiel die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ .

Für  $\chi' = \epsilon - 1$  (s. Abschn. 4.3.2.) lautet die Formulierung der Potenzfunktion

$$\begin{aligned}\chi' &= A'_\epsilon (-\Theta)^{-\gamma'} && \text{für } T < T_c \text{ und} \\ \chi' &= A_\epsilon \Theta^{-\gamma} && \text{für } T > T_c\end{aligned}$$

mit  $A_\epsilon$  bzw.  $A'_\epsilon$  als geeignete Konstanten und  $\gamma$  bzw.  $\gamma'$  wiederum als kritische Exponenten (die nach dieser Formulierung als solche stets positiv sind).  $\gamma$  und  $\gamma'$  bewegen sich in der Größenordnung von 1,1 bis 1,4. Auch die Funktion der spezifischen Wärme  $C_p(T)$  zeigt einen ähnlichen Verlauf (Bild 3.54 c). Für die betreffenden kritischen Exponenten werden hier (in der Formulierung für  $C_V$ , der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen) meistens die Symbole  $\alpha$  und  $\alpha'$  verwendet; sie bewegen sich in der Größenordnung von 0 bis 0,2. Es gibt noch eine ganze Reihe weiterer „kritischer Exponenten“, zwischen denen Relationen auf thermodynamischer Grundlage existieren. Es überrascht zunächst, daß sich die entsprechenden kritischen Exponenten für die verschiedenen Substanzen und die verschiedenartigen kritischen Phänomene (hierzu gehören noch Entmischungsvorgänge, Übergänge zur Supraleitung u. a.) nur sehr wenig unterscheiden oder sogar den gleichen Wert haben. Das hängt damit zusammen, daß sich diese Vorgänge nach analogen Modellen vollziehen, in denen thermische Schwankungen der Korrelation der atomaren Komponenten des betrachteten Systems eine wesentliche Rolle spielen. Die Theorie der kritischen Phänomene ist noch in der Entwicklung.

Die strukturellen Unterschiede zwischen verschiedenen Modifikationen sind in ihrem kristallchemischen Zusammenhang im Abschn. 2.4.2. behandelt worden. Bei einer strukturellen Betrachtung von Übergängen zwischen kristallisierten Phasen ist es zweckmäßig, zwischen kohärenten Übergängen, Übergängen durch Scherung und inkohärenten Übergängen zu unterscheiden.

Bei *kohärenten Übergängen* bleibt das Kristallgitter identisch, allerdings unter geringfügigen metrischen Änderungen der Elementarzelle, die u. U. eine Änderung der Symmetrie und der Kristallklasse bedingen können. Hierher gehören die „physikalischen“ Phasenübergänge, wie magnetische und ferroelektrische Übergänge (vgl. z. B. Tafel 4.5). Ferner gehören die Ausbildung von Überstrukturen, eine Reihe „kohärenter“ Ausscheidungsvorgänge (z. B. Co aus fester Lösung in Cu, Ni<sub>3</sub>Al aus fester Lösung von Al in Ni) sowie die „Ordnungs-Unordnungs“-Übergänge hierher. Die kohärenten Übergänge können entweder allein durch die Änderung von Korrelationen oder auch durch die Mitwirkung diffusionsartiger Umordnungsvorgänge bestimmt werden.

Die *Übergänge durch Scherung* werden durch die *martensitischen Umwandlungen* repräsentiert. Die Bezeichnung leitet sich von den metallurgisch bedeutsamen Umwandlungen des Eisens (kubisch flächenzentrierte  $\gamma$ -Phase [*Austenit*] in kubisch raumzentrierte  $\alpha$ -Phase [*α-Martensit*] oder hexagonal dicht gepackte  $\epsilon$ -Phase [*ε-Martensit*]) ab. Heute versteht man darunter allgemein Umwandlungen, die durch korrelierte Bewegungen der Gitterbausteine vorstatten gehen, die kleiner sind als die Gitterkonstante; diffusionsartige und Platzwechselvorgänge sind dabei ausdrücklich unwesentlich. Martensitische Umwandlungen zeigen u. a. die Elemente Fe, Co, Ce, Sm und weitere Seltene Erden sowie eine Reihe von Legierungen. Beispielsweise erfolgt bei der Umwandlung  $\gamma$ -Fe –  $\epsilon$ -Fe eine Verschiebung von dicht gepackten (111)-Atom-Doppelschichten um einen Betrag von 0,259 nm in der Richtung [112] (Gitterkonstante von  $\gamma$ -Fe  $a_0 = 0,366$  nm), wodurch die kubische

in die hexagonale Stapelfolge übergeht (vgl. S. 98); das entspricht einer Scherung des Gitters um  $19^\circ 28'$ . Der Mechanismus der Verschiebung ist ganz ähnlich dem der mechanischen Zwillingsbildung (s. Abschn. 4.7.2.): Die Verschiebung geschieht infolge der Bewegung spezieller Teilversetzungen durch den Kristall, von denen (bei einer vollständigen Umwandlung) das gesamte Volumen des Kristalls überstrichen wird. Martensitische Umwandlungen werden in starkem Maße vom Druck beeinflußt, insbesondere von gerichtetem Druck (Stress). Die Umwandlungsgeschwindigkeiten sind relativ zu anderen Umwandlungen sehr groß.

Bei *inkohärenten Übergängen* entsteht ein vom Ausgangsgitter grundsätzlich verschiedenes Kristallgitter, das völlig neu aufgebaut wird. Dieser Vorgang wird durch die Diffusion der einzelnen Bausteine bestimmt; häufig zerfällt der betreffende Kristall bei der Umwandlung in ein polykristallines Aggregat.

Die *Keimbildung in kristallisierten Phasen* stellt einen besonderen Problemkreis dar. Bei völlig kohärenten Übergängen entfällt eine Keimbildungsarbeit und damit eine Keimbildung im eigentlichen Sinne, und es treten nur die Aktivierungsenergien für die Korrelationsänderungen und gegebenenfalls für die Diffusion in Erscheinung. Bei stärkeren Änderungen der Gitterparameter sowie bei den Scherungs- und den inkohärenten Umwandlungen läßt sich zwar grundsätzlich eine Keimbildungsarbeit angeben, in der neben der häufig sehr geringen Grenzflächenenergie des Keimes vor allem der Beitrag der elastischen Energie wesentlich ist. Eine homogene Keimbildung kommt in Kristallen jedoch nicht vor, d. h., es ist nicht möglich, aus thermodynamischen Daten auch nur qualitative Aussagen zur Keimbildung zu gewinnen. Von großer Bedeutung sind strukturspezifische Relationen zwischen den beteiligten Phasen, die unter den Begriff der Topotaxie (s. S. 218) fallen. Praktisch findet die Keimbildung neuer Phasen in Kristallen stets im Zusammenhang mit Erscheinungen der Realstruktur statt. Gitterbaufehler, wie Korngrenzen, Subgrenzen, Stapelfehler, Versetzungen und Clusters von Punktdefekten, können die Energien für die Formierung von Strukturelementen der neuen Phase oder auch für die Diffusion wesentlich herabsetzen; in speziellen Fällen werden Strukturelemente der neuen Phase durch Stapelfehler oder bestimmte Versetzungsanordnungen bereits vorgebildet.

### 3.3.3. Strahlenwirkung

Ionisierende Strahlen ( $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Strahlen, Protonen, Neutronen, kurzwellige Röntgenstrahlen, Positronen, Fragmente der Kernspaltung usw.) besitzen eine hohe Energie (je Quant oder Korpuskel), die bei der Durchdringung eines Kristalls teilweise und bei einer Absorption im Kristall vollständig auf diesen übertragen wird. Hierbei können sich eine Reihe von Vorgängen abspielen. Das Primärteilchen kann direkt mit einem Atomkern im Kristall wechselwirken und eine Kernreaktion auslösen. Die betreffenden Reaktionsprodukte besitzen ihrerseits infolge der Kernreaktion eine hohe kinetische Energie und verlassen ihren Gitterplatz und zumeist auch den Kristall als sog. *Rückstoßatome*, wobei sie ihrerseits als ionisierende Strahlen wirken und Schottky-Löcher hinterlassen. Die Kernreaktionen treten in ihrer Auswirkung für das Gitter jedoch gegenüber den im folgenden aufgeführten Vorgängen zurück. Entlang der Flugbahn des Primärteilchens werden Gitteratome von ihren Gitterplätzen gestoßen und gelangen auf Zwischengitterplätze, es entstehen also Frenkel-Defekte. Theoretische Berechnungen haben ergeben, daß sich die durch das Primäratom ausgelösten Stoßwellen hauptsächlich entlang dicht gepackten Atomreihen im Gitter fortpflanzen; diese Stoßwellen, die gewissermaßen

auf diese Gitterrichtungen fokussiert werden, nennt man *Fokussonen*. Wenn die Energie der Stoßwelle einen gewissen Betrag übersteigt, können die Atome ihren Gitterplatz verlassen und sich in Richtung der Stoßfortpflanzung zusammendrängen. Solche Atomgruppierungen werden als „*crowdions*“ bezeichnet, und zwar als *dynamisches „crowdion“* für zeitweilige und als *statisches „crowdion“* für bleibende Gruppierungen. An dem Ort, an dem das Primärteilchen zur Ruhe kommt, entsteht eine tröpfchenförmige Zone (engl. *spike*) mit einem Durchmesser in der Größenordnung von 1 nm, in der es zum zeitweiligen lokalen Aufschmelzen kommt und eine völlig zerstörte Struktur geringerer Dichte verbleibt.

Je nach der Temperatur, bei der die Bestrahlung stattfindet, können die Defekte ganz oder zum Teil durch thermisch aktivierte Vorgänge ausheilen oder sich anammeln. Im letzten Fall kann durch fortgesetzte Bestrahlung eine beträchtliche Energie (*Wigner-Energie*) gespeichert werden. Unter gewissen Umständen kann solche Wigner-Energie in heftigen Reaktionen freigesetzt werden, was bei der Konstruktion kerntechnischer Einrichtungen berücksichtigt werden muß. Durch Temperungen lassen sich die Ausheilungsvorgänge beschleunigen und die Wigner-Energie abbauen. Bei manchen Substanzen führt die Strahleneinwirkung zu Phasenumwandlungen (*Hauser* und *Schenk* [3.34]) oder zur Zerstörung von Überstrukturen. In anderen Fällen kann eine fortgesetzte Strahleneinwirkung zu einer völligen Amorphisierung des Kristalls führen, die dann als *isotropisiert* oder *metamikt* bezeichnet werden. Es gibt Minerale, z. B. Zirkon  $ZrSiO_4$ , Fergusonit  $Y(Nb,Ta)O_4$ , die Beimengungen radioaktiver Atome (Th, U) enthalten und durch deren Zerfall im Laufe geologischer Zeiträume isotropisiert worden sind. Werden solche Kristalle erhitzt, so glühen sie plötzlich von selbst auf und stellen ihr Gitter wieder her.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle der kristallphysikalische Effekt der *Kanalleitung* (engl. *chanelling*) erwähnt: Korpuskeln mit einer gewissen Energie (denen zufolge der de Broglie-Beziehung eine bestimmte Wellenlänge zukommt) können einen Kristall parallel zu wichtigen Gitterebenen oder zu wichtigen Gitterrichtungen (engl. *channels*) unter Beachtung bestimmter Winkelrelationen durchdringen, wobei die Absorption drastisch vermindert ist. Der Vorgang zeigt Analogien zur Beugung von Röntgen- und Elektronenstrahlen, die jedoch auf einer elektromagnetischen Streuung beruht, während die Kanalleitung von einer elastischen mechanischen Wechselwirkung ausgeht.

## 4. KRISTALLPHYSIK

Die Physik als Wissenschaftsdisziplin enthält als ihr wohl umfangreichstes Teilgebiet die *Festkörperphysik*. Die Objekte festkörperphysikalischer Untersuchungen sind naturgemäß in ihrer überwiegenden Mehrheit Kristalle. Wenn kristallographische Eigenheiten und Betrachtungsweisen im Vordergrund stehen, spricht man von *Kristallphysik*, wobei es nicht zweckmäßig ist, die Kristallphysik gegenüber der Festkörperphysik besonders abzugrenzen. Wir wollen unser Augenmerk auf diejenigen kristallphysikalischen Erscheinungen konzentrieren, bei denen die kristallographischen Beziehungen besonders hervortreten.

In der Einleitung haben wir festgestellt, daß Kristalle homogene anisotrope Körper sind. Diese Begriffsbestimmung ist physikalischer Natur und hat für die Kristallphysik eine grundsätzliche Bedeutung: Das physikalische Verhalten in Kristallen ist als Folge ihres Gitterbaus und der dadurch gewährleisteten Fernordnung der Atome im allgemeinen richtungsabhängig. Deshalb ist für eine klare Erfassung kristallphysikalischer Zusammenhänge der Bezug auf einen *Einkristall* – sowohl in theoretischer als auch weitgehend in experimenteller Hinsicht – Voraussetzung. Selbstverständlich können nur solche kristallphysikalischen Größen und Effekte richtungsabhängig sein, denen eine Richtung zugeordnet werden kann. Größen, denen keine Richtung zugeordnet ist, nennt man *Skalare*. Skalare Größen sind Masse, Dichte, Konzentration, spezifische Wärme, Temperatur, Entropie, Gitterenergie, Schmelzwärme, chemisches Potential u. a. m. In der Kristallphysik gibt es jedoch viele Größen, denen eine Richtung zuzuordnen ist und die den Charakter von *Vektoren* haben. Die Eigenschaften der Kristalle, die die Beziehungen zwischen den vektoriellen, richtungsabhängigen Größen bestimmen, werden durch *Tensoren* wiedergegeben; Tensoren stellen den adäquaten Formalismus zur Beschreibung anisotroper Kristalleigenschaften dar. Wem der Umgang mit Tensoren nicht vertraut ist, darf sich durch diesen Formalismus nicht den Blick auf das Wesen der betreffenden Eigenschaften und Erscheinungen verstellen lassen. In vielen Fällen kann man auf die umfassende Darstellung der Anisotropie und einen expliziten Tensorformalismus verzichten, wenn man sich nur der Anisotropie bewußt bleibt; in anderen Fällen macht gerade die Anisotropie erst das Wesen der Erscheinung aus, wofür die gesamte Kristalloptik ein markantes Beispiel bietet.

### 4.1. Dichte

Als einzige skalare Größe wollen wir auf die Dichte eingehen, die häufig zu diagnostischen Zwecken (Minerale, Edelsteine) und bei der Strukturbestimmung herangezogen wird. Die Dichte ist als Masse pro Volumen definiert, ihre Maßeinheit ist traditionsgemäß  $\text{g/cm}^3 = 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Zu ihrer Bestimmung werden folgende Methoden angewendet:

*Methode der hydrostatischen Waage.* Der Kristall wird an einem Faden aufgehängt und mit einer Analysenwaage einmal an Luft und sodann in Wasser gewogen.

Sind  $m_L$  bzw.  $m_W$  die bei diesen Wägungen ermittelten Massen, so ergibt sich die Dichte  $\rho$  zu

$$\rho = \frac{m_L \rho_W}{m_L - m_W},$$

wobei formell die Dichte des Wassers mit  $\rho_W = 1 \text{ g/cm}^3$  (bei  $4^\circ\text{C}$ ) eingeht. Die Methode liefert nur dann zuverlässige Werte, wenn die Masse der Kristallprobe mindestens 1 g beträgt.

*Pyknometermethode.* Ein Pyknometer ist ein kleines Glasgefäß von  $2 \cdots 20 \text{ cm}^3$  Inhalt, das mit einem eingeschliffenen Stopfen verschlossen wird, der von einer Kapillare durchzogen ist. Dadurch wird eine genau reproduzierbare Auffüllung des Pyknometers mit Wasser gewährleistet. Durch Wägungen werden die Masse  $m_P$  des nur mit Wasser gefüllten Pyknometers, die Masse  $m_L$  der Kristallprobe (die hierbei auch in Form feiner Körner vorliegen kann) und die Masse  $m_A$  des Pyknometers nach dem Einbringen der Probe und anschließender Wiederauffüllung mit Wasser bestimmt.

Dann gilt

$$\rho = \frac{m_L \rho_W}{m_P + m_L - m_A}.$$

Bei wasserlöslichen Substanzen wird anstelle des Wassers eine andere geeignete Flüssigkeit von bekannter Dichte verwendet; in die angegebenen Gleichungen ist dann statt  $\rho_W$  die Dichte der betreffenden Flüssigkeit einzusetzen.

*Schwebemethode.* Die zu untersuchende Probe wird in eine Flüssigkeit („schwere Lösung“) gebracht, deren Dichte durch Mischen zweier Komponenten so lange variiert wird, bis der Kristall darin schwebt; sodann wird die Dichte der Flüssigkeit bestimmt. Das kann mit Hilfe des Pyknometers, der Westphalschen Waage oder sehr einfach, aber weniger genau, mit sog. Indikatoren erfolgen, einem Satz von Glas- und Mineralwürfchen bekannter Dichte. Schließlich kann die Dichte der Flüssigkeit auch indirekt durch Messung des Brechungsindex bestimmt werden. Für die Schwebemethode genügt ein winziges Körnchen einer Probe. Das Problem besteht darin, „schwere Lösungen“ genügender Dichte zu finden, die durchsichtig und bequem verdünnbar sein müssen. Bekannt geworden sind vor allem folgende „schweren Lösungen“:

*Thouletsche Lösung* (wässrige Lösung von Kaliumquecksilberjodid), maximale Dichte  $3,196 \text{ g/cm}^3$ , verdünnbar mit Wasser, zersetzt Sulfide;

*Clerici-Lösung* (wässrige Lösung von Thalliummalonat und Thalliumformiat im Molverhältnis 1 : 1), maximale Dichte  $4,2 \cdots 4,5 \text{ g/cm}^3$  (bei Erwärmung), verdünnbar mit Wasser, giftig!

*Braunsche Lösung* (Methylenjodid), maximale Dichte  $3,32 \text{ g/cm}^3$ , verdünnbar mit Äther oder Benzol, geeignet für wasserlösliche Substanzen;

*Rohrbachsche Lösung* (wässrige Lösung von Bariumquecksilberjodid), maximale Dichte  $3,57 \text{ g/cm}^3$ , verdünnbar mit Wasser.

Der experimentell zu ermittelnden Dichte kann die *röntgenographische Dichte* (kurz: *Röntgendichte*) gegenübergestellt werden. Sie wird als Quotient aus der Masse der in einer Elementarzelle gemäß der Strukturbestimmung theoretisch enthaltenen Atome und dem Volumen der Elementarzelle gebildet. Meistens ergibt sich die Röntgendichte als etwas größer als die experimentell gemessene Dichte. Das ist ein Hinweis auf die Realstruktur (Leerstellen) sowie auf Poren, Einschlüsse von Gasbläschen, von Mutterlauge etc.

## 4.2. Thermische Ausdehnung und Wärmeleitung

### 4.2.1. Thermische Ausdehnung

Wir wollen uns nun den richtungsabhängigen Eigenschaften der Kristalle zuwenden und als erstes die Wärmeausdehnung (*thermische Dilatation*) betrachten, bei der die Anisotropie der Kristalle anschaulich zum Ausdruck kommt. Wird ein Kristallstab erwärmt, so erfährt er eine Längenänderung. Sei  $l_0$  die ursprüngliche Länge des Stabes, der um eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$  erwärmt wird, dann gilt für die Länge  $l$  des Stabes

$$l = l_0 (1 + \beta \Delta T),$$

wobei  $\beta$  als *linearer Ausdehnungskoeffizient* bezeichnet wird. Eine solche Beziehung gilt für alle Materialien; für Kristalle ist jedoch wesentlich, daß  $\beta$  von der Richtung abhängt, in der der Stab aus einem Kristall herausgeschnitten worden ist. Je nach der Orientierung des Kristallgitters bezüglich der Stabachse kann es beträchtliche Unterschiede zwischen den betreffenden Ausdehnungskoeffizienten geben (Tafel 4.1); beim Calcit und Graphit zieht sich der Kristall in der Richtung senkrecht zur  $c$ -Achse beim Erwärmen sogar etwas zusammen!

Tafel 4.1. Lineare Ausdehnungskoeffizienten  $\beta$  einiger Kristallarten

Mineral	Kristallklasse	Ausdehnungskoeffizient $\beta$ in $\text{K}^{-1}$		
Diamant C	$m\bar{3}m$	$\beta$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	
Steinsalz NaCl	$m\bar{3}m$		$40 \cdot 10^{-6}$	
Fluorit CaF <sub>2</sub>	$m\bar{3}m$		$19 \cdot 10^{-6}$	
(Quarzglas SiO <sub>2</sub> )	(zum Vergleich)		$0,5 \cdot 10^{-6}$	
Quarz SiO <sub>2</sub>	32	$\beta_{\parallel}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$\beta_{\perp}$
Cadmium Cd	$6/mmm$		$49 \cdot 10^{-6}$	$17 \cdot 10^{-6}$
Zink Zn	$6/mmm$		$55 \cdot 10^{-6}$	$14 \cdot 10^{-6}$
Eis H <sub>2</sub> O	$6mm$ bzw. $6/mmm$			$64 \cdot 10^{-6}$
Graphit C	$6/mmm$ bzw. $\bar{3}m$		$26 \cdot 10^{-6}$	$-1,2 \cdot 10^{-6}$
Brucit Mg(OH) <sub>2</sub>	$\bar{3}m$		$45 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$
Portlandit Ca(OH) <sub>2</sub>	$\bar{3}m$		$33 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$
Calcit CaCO <sub>3</sub>	$\bar{3}m$		$26 \cdot 10^{-6}$	$-6 \cdot 10^{-6}$
Aragonit	$mmm$	$\beta_a$	$10 \cdot 10^{-6}$	$\beta_b$
Chrysoberyll	$mmm$		$6,0 \cdot 10^{-6}$	$\beta_c$
				$33 \cdot 10^{-6}$
				$6,0 \cdot 10^{-6}$
				$5,2 \cdot 10^{-6}$

$\beta_{\parallel}$  Ausdehnungskoeffizient parallel zur  $c$ -Achse

$\beta_{\perp}$  Ausdehnungskoeffizient senkrecht zur  $c$ -Achse

$\beta_a, \beta_b, \beta_c$  Hauptausdehnungskoeffizienten

Denken wir uns aus einem (nicht kubischen) Kristall eine Kugel mit dem Radius  $R_0$  herausgeschnitten und erwärmt, so wird wegen der Anisotropie der thermischen Dilatation die Kugel dabei nicht nur größer, sondern sie verändert außerdem ihre Form und wird zu einem im allgemeinen dreiachsigem Ellipsoid (Bild 4.1 a) definiert. Die Hauptachsen dieses Ellipsoide haben die Länge  $R_0 (1 + \beta_a \Delta T)$ ,

$R_0(1 + \beta_a \Delta T)$  bzw.  $R_0(1 + \beta_c \Delta T)$ ;  $\beta_a, \beta_b, \beta_c$  sind die sog. *linearen Hauptausdehnungskoeffizienten* in den Richtungen der Hauptachsen des Ellipsoids. Dieses Ellipsoid bringt die Anisotropie der thermischen Ausdehnung, aber auch deren Symmetrie anschaulich zum Ausdruck: Der Vorgang als solcher hat auch im allgemeinen, anisotropen

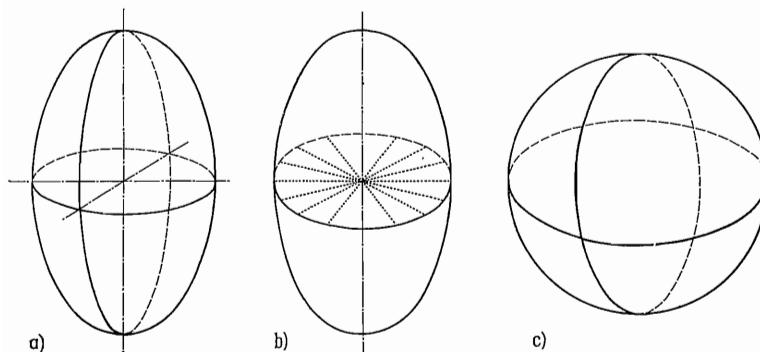


Bild 4.1. Ellipsoide

a) dreiachsiges Ellipsoid; b) Rotationsellipsoid; c) Kugel (als Spezialfall eines Ellipsoids mit drei gleichgroßen Hauptachsen)

Fall eine ihm eigene Symmetrie. Zunächst ist selbstverständlich, daß von vornherein Richtung und Gegenrichtung bezüglich der thermischen Ausdehnung gleichwertig sind; der Vorgang ist inversionssymmetrisch. Weiterhin besitzt ein dreiachsiges Ellipsoid neben dem Symmetriezentrum noch Spiegelebenen und zweizählig Achsen; es hat dieselbe Symmetrie wie die Kristallklasse  $mmm$ . Diese, dem Vorgang eigene Symmetrie vereint sich nun mit der Symmetrie des Kristalls. Im kubischen System sind die drei senkrecht aufeinander stehenden kristallographischen Achsen (vier- bzw. zweizählig Drehachsen) gleichwertig; das ist z. B. durch die dreizähligen Drehachsen des kubischen Systems bedingt. Infolgedessen müssen auch die Ausdehnungskoeffizienten in diesen Richtungen übereinstimmen. Dieser Forderung kann nur ein Ellipsoid mit drei gleichen Hauptachsen entsprechen; das ist aber eine Kugel (Bild 4.1 c). Im kubischen System stimmen also nicht nur die Hauptausdehnungskoeffizienten überein, sondern auch für alle anderen Richtungen sind die Ausdehnungskoeffizienten gleich: Hinsichtlich der thermischen Ausdehnung verhalten sich die Kristalle des kubischen Systems isotrop, und es gibt nur einen einheitlichen Ausdehnungskoeffizienten  $\beta$ . Bei Kristallen des hexagonalen, tetragonalen und trigonalen Systems (den sog. wirteligen Systemen) müßten sich in der Ebene senkrecht zur  $c$ -Achse die Werte der Ausdehnungskoeffizienten entsprechend der Zähligkeit der  $c$ -Achse wiederholen. Dieser Bedingung kann aber nur ein rotationssymmetrisches Ellipsoid (Bild 4.1 b) genügen, dessen Rotationsachse mit der  $c$ -Achse zusammenfällt. In der Ebene senkrecht zur  $c$ -Achse sind deshalb alle Koeffizienten gleich und man hat zwei Hauptausdehnungskoeffizienten parallel und senkrecht zur  $c$ -Achse zu unterscheiden. Den übrigen Kristallsystemen (rhombisch, monoklin und triklin) entspricht ein im eigentlichen Sinne dreiachsiges Ellipsoid. Die Diskussion der Symmetrieverhältnisse ergibt, daß im rhombischen System die Hauptachsen des Ellipsoids mit den kristallographischen Achsen ( $a$ -,  $b$ - bzw.  $c$ -Achse) zusammenfallen müssen; beim monoklinen System muß nurmehr eine Hauptachse des Ellipsoids mit der kristallographischen  $b$ -Achse zusammenfallen; beim triklinen System gibt es keine Bedingung für die Lage des Ellipsoids. Es gilt zu

beachten, daß sich damit die Indizierungsbuchstaben der Größen  $\beta_a$ ,  $\beta_b$  und  $\beta_c$  im triklinen (und bis auf  $\beta_b$  auch im monoklinen) System nicht auf die kristallographischen Achsen, sondern nur auf die Ellipsoidachsen beziehen, was zu Mißverständnissen führen kann!

Betrachten wir als Beispiel noch einmal eine Kugel aus einem rhombischen Kristall, die wir erwärmen wollen, und nehmen wir an, daß die Kugel so klein (bzw. die Elementarzelle so groß) ist, daß die Kugeloberfläche gerade durch einen Eckpunkt der Elementarzelle in der Ebene der  $b$ - und  $c$ -Achse verläuft (Bild 4.2). Zu diesem Punkt der Kugeloberfläche führe der Vektor  $\mathbf{r}$  mit den Komponenten

$x_2$  und  $x_3$  (die hier gerade mit den Gitterkonstanten übereinstimmen). Nach dem Erwärmen sind die Gitterkonstanten in unterschiedlichem Maße größer geworden, und der betreffende Eckpunkt hat sich um einen Vektor  $\mathbf{u}$  (mit den Komponenten  $u_2$  und  $u_3$ ) verschoben; er liegt jetzt auf der Oberfläche des Ellipsoids, und zu ihm führt nun der Vektor  $\mathbf{r}'$  (mit den Komponenten  $x'_2$  und  $x'_3$ ). Bezuglich der thermischen Ausdehnung gilt

$$x'_2 = x_2 (1 + \beta_b \Delta T), \quad x'_3 = x_3 (1 + \beta_c \Delta T)$$

und somit für die Komponenten von  $\mathbf{u}$

$$u_2 = \beta_b \Delta T x_2, \quad u_3 = \beta_c \Delta T x_3$$

bzw., wenn wir  $\beta_b \Delta T = \varepsilon_b$  und  $\beta_c \Delta T = \varepsilon_c$  setzen,

$$u_2 = \varepsilon_b x_2, \quad u_3 = \varepsilon_c x_3.$$

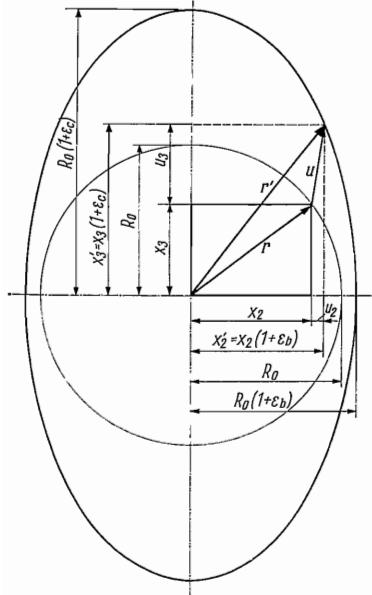


Bild 4.2. Vektoren zur Beschreibung der thermischen Ausdehnung

Unsere Betrachtung war bisher gewissermaßen zweidimensional. Wir erweitern sie auf drei Dimensionen, indem wir einen Gitterpunkt auf der Kugeloberfläche annehmen, zu dem ein Vektor  $\mathbf{r}$  mit den drei Komponenten  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$  bezüglich der  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achse führt. Der Vektor  $\mathbf{r}'$  erhält dann gleichfalls drei Komponenten  $x'_1$ ,  $x'_2$  und  $x'_3$ ,

$$\begin{aligned} x'_1 &= x_1 (1 + \beta_a \Delta T) = x_1 (1 + \varepsilon_a), & x'_2 &= x_2 (1 + \beta_b \Delta T) = x_2 (1 + \varepsilon_b), \\ x'_3 &= x_3 (1 + \beta_c \Delta T) = x_3 (1 + \varepsilon_c) \end{aligned}$$

mit  $\beta_a \Delta T = \varepsilon_a$  usw., und die Komponenten des Vektors  $\mathbf{u}$  lauten:

$$u_1 = \varepsilon_a x_1, \quad u_2 = \varepsilon_b x_2, \quad u_3 = \varepsilon_c x_3.$$

Die Deformation wird also in der Weise beschrieben, daß einem Vektor  $\mathbf{r}$  ein Vektor  $\mathbf{u}$  zugeordnet wird, der im allgemeinen nicht nur eine andere Länge, sondern auch eine andere Richtung hat. Die Zuordnung geschieht nach einem Formalismus, der die Komponenten von  $\mathbf{u}$  linear (über die Koeffizienten  $\varepsilon_a$ ,  $\varepsilon_b$  und  $\varepsilon_c$ ) mit den Komponenten von  $\mathbf{r}$  verknüpft. Das ist das Charakteristikum eines Tensors, der in diesem Fall *Deformationstensor* genannt wird und durch die Koeffizienten  $\varepsilon_a$ ,  $\varepsilon_b$  und  $\varepsilon_c$  bestimmt ist. Dieser einfache Formalismus gilt jedoch nur für das rhombische und die

höhersymmetrischen Kristallsysteme. In voller Allgemeinheit (also im triklinen System) ist jede Komponente von  $\mathbf{u}$  linear mit jeder Komponente von  $\mathbf{r}$  verknüpft, also

$$u_1 = \varepsilon_{11}x_1 + \varepsilon_{12}x_2 + \varepsilon_{13}x_3, \quad u_2 = \varepsilon_{21}x_1 + \varepsilon_{22}x_2 + \varepsilon_{23}x_3, \quad u_3 = \varepsilon_{31}x_1 + \varepsilon_{32}x_2 + \varepsilon_{33}x_3,$$

wobei man die Numerierung der Koeffizienten zweckmäßigerweise mit zwei Indizes als  $\varepsilon_{ij}$  vornimmt. Es ist üblich, die Koeffizienten  $\varepsilon_{ij}$  in Form einer Matrix darzustellen, die den Tensor repräsentiert und von manchen Autoren mit eckigen Klammern versehen wird, also

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad \text{oder} \quad \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

Die Koeffizienten  $\varepsilon_{ij}$  werden als Komponenten des Tensors bezeichnet und durch die Hauptachsen  $\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c$  des Tensors und ihre Lage im jeweiligen Koordinatensystem bestimmt.

Das Auftreten von Koeffizienten  $\varepsilon_{ij}$  mit  $i \neq j$  bedeutet, daß sich im triklinen System bei der Deformation nicht nur die Gitterkonstanten, sondern auch die Winkel zwischen den Gittervektoren ändern. Im monoklinen System betrifft das nur den (monoklinen) Winkel  $\beta$  (vgl. S. 23). Allerdings können auch im triklinen System nicht alle neun Komponenten  $\varepsilon_{ij}$  des Deformationstensors voneinander unabhängig sein, was bereits daraus hervorgeht, daß eine Ellipse (in allgemeiner Lage) durch sechs Bestimmungsstücke gegeben ist. Aus den physikalischen Zusammenhängen folgt für den Deformationstensor die Bedingung  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ . Ein Tensor, der dieser Bedingung genügt, wird als *symmetrischer Tensor* bezeichnet. Der Umstand, daß eine physikalische Eigenschaft eines Kristalls dessen Symmetrie zum Ausdruck bringt (*Neumannsches Prinzip*), muß sich bei einer Tensordarstellung entsprechend in dem Koeffizientenschema widerspiegeln. Betrachten wir als Beispiel einen Kristall der Klasse  $m$  mit einer Spiegelebene senkrecht zur  $b$ -Achse. Wie bisher seien die Vektoren  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{u}$  durch den Tensor der  $\varepsilon_{ij}$  aufeinander bezogen. Nun seien  $\mathbf{s}$  der zu  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{v}$  der zu  $\mathbf{u}$  spiegelbildliche Vektor. Man erhält ihre Komponenten durch Multiplikation der Komponenten des Ausgangsvektors mit der die Symmetrieroberung einer Spiegelung darstellenden Matrix (vgl. S. 47):

$$\begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix}$$

Die Vektoren  $\mathbf{s}$  und  $\mathbf{v}$  müssen aber ihrerseits durch den genannten Tensor aufeinander bezogen sein, also

$$\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}$$

bzw.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

Das Ausmultiplizieren der Matrizen ergibt

$$\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & -\varepsilon_{12} & -\varepsilon_{13} \\ -\varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & -\varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & -\varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

Der Vergleich der Koeffizienten  $\varepsilon_i$  mit denen der ursprünglichen Darstellung liefert

$$-\varepsilon_{12} = \varepsilon_{12}; \quad -\varepsilon_{21} = \varepsilon_{21}; \quad -\varepsilon_{23} = \varepsilon_{23} \text{ und } -\varepsilon_{32} = \varepsilon_{32},$$

was nur durch  $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} = 0$  erfüllt werden kann. Schließlich gilt für den symmetrischen Tensor noch  $\varepsilon_{31} = \varepsilon_{13}$ , und es verbleibt für die Klasse  $m$  das Koeffizientenschema

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13} \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ \varepsilon_{13} & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

mit vier unabhängigen Komponenten ( $\varepsilon_{22}$  bezieht sich jetzt auf eine Hauptachse des Tensors, d. h.,  $\varepsilon_{22} = \varepsilon_b$ ). In analoger Weise können für alle Kristallklassen durch Anwendung der erzeugenden Symmetrieeoperationen die Bedingungen für die Koeffizienten abgeleitet werden; die Ergebnisse sind in Tafel 4.2. zusammengestellt.

Bei der thermischen Ausdehnung sind die Komponenten des Deformationstensors proportional zur Temperaturänderung  $\Delta T$ :

$$\varepsilon_{ij} = \beta_{ij} \Delta T.$$

Die Koeffizienten  $\beta_{ij}$  repräsentieren damit ihrerseits einen Tensor mit den gleichen Symmetrieeigenschaften wie der Deformationstensor, nämlich den Tensor der linearen thermischen Ausdehnung.

Tafel 4.2. Form eines polaren symmetrischen Tensors 2. Stufe in den Kristallsystemen

Kristallsystem	Tensorfläche	Schema der Koeffizienten $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$	Bezug zu den Hauptachsen	Anzahl der unabhängigen Komponenten
triklin	dreiachsiges Ellipsoid in beliebiger Lage	$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$	—	6
monoklin <sup>1)</sup>	b-Achse $\perp$ zur a- und c-Achse	dreiachsiges Ellipsoid, eine Achse $\parallel$ zur b-Achse	$\varepsilon_{22} = \varepsilon_b$	4
	c-Achse $\perp$ zur a- und b-Achse	dreiachsiges Ellipsoid, eine Achse $\parallel$ zur c-Achse	$\varepsilon_{33} = \varepsilon_c$	
rhombisch	dreiachsiges Ellipsoid, Achsen $\parallel$ zur a-, b- und c-Achse	$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\varepsilon_{11} = \varepsilon_a$ $\varepsilon_{22} = \varepsilon_b$ $\varepsilon_{33} = \varepsilon_c$	3
trigonal	Rotationsellipsoid,	$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$	$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{\perp}$ $\varepsilon_{33} = \varepsilon_{\parallel}$	2
tetragonal	Rotationsachse $\parallel$ zur c-Achse			
hexagonal				
kubisch	Kugel	$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{11} \end{pmatrix}$	$\varepsilon_{11} = \varepsilon$	1

<sup>1)</sup> Im Gegensatz zur kristallographischen Aufstellung der monoklinen Achsen mit der b-Achse senkrecht zur a- und c-Achse wird in der physikalischen Literatur häufig die c-Achse senkrecht zur a- und b-Achse aufgestellt.

Der lineare Ansatz kann nur insoweit angewendet werden, als die Ausdehnungskoeffizienten als unabhängig von der Temperatur vorausgesetzt werden können. Beispielsweise gelten die in Tafel 4.1 angegebenen Werte für einen mittleren Temperaturbereich in der Größenordnung von  $0 \dots 100^\circ\text{C}$ . Über größere Temperaturbereiche bleiben die Ausdehnungskoeffizienten im allgemeinen nicht konstant. Bei atomistischer Betrachtung ist die thermische Ausdehnung auf eine Verstärkung der Wärmeschwingungen der Kristallbausteine zurückzuführen. Bei Kristallen mit Ketten- oder Schichtenstrukturen ist deshalb die Anisotropie der Wärmeausdehnung ohne weiteres verständlich, und es überrascht nicht, daß sich z. B. bei  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  die größten Veränderungen parallel zur  $c$ -Achse in Richtung der schwächsten Bindungen ergeben (s. Tafel 4.1). Die Calcitstruktur (vgl. Bild 2.39) ist durch die dicht gepackten Sauerstoffebenen senkrecht zur  $c$ -Achse gleichfalls ausgesprochen anisotrop. Als Gegenbeispiel bilden beim Chrysoberyll  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  die Sauerstoffionen praktisch eine dichte Kugelpackung; die Struktur ist insgesamt relativ „isotrop“, und die Ausdehnungskoeffizienten unterscheiden sich nur wenig. Andererseits zeigen aber die hexagonalen Metalle wie Cd und Zn, die auch gleichmäßig dicht gepackt sind, eine markante Anisotropie in der thermischen Ausdehnung.

Neben dem linearen Ausdehnungskoeffizienten unterscheidet man noch den *kubischen* oder *Volumenausdehnungskoeffizienten*  $\alpha$  gemäß

$$V = V_0(1 + \alpha \Delta T)$$

mit  $V_0$  als Volumen des Kristalls vor und  $V$  als Volumen nach der Temperaturänderung  $\Delta T$ .  $\alpha$  ist ein Skalar. Ein Einheitswürfel mit den Kanten parallel zu den Hauptachsen des Tensors der linearen Ausdehnung erhält nach der Erwärmung das Volumen:

$$V = (1 + \beta_a \Delta T)(1 + \beta_b \Delta T)(1 + \beta_c \Delta T).$$

Geht man mit diesem Ausdruck in die vorige Gleichung, so ergibt sich für kleine Deformationen unter Vernachlässigen von Größen höherer Ordnung:

$$\alpha = \beta_a + \beta_b + \beta_c.$$

In rhombischen und höhersymmetrischen Kristallklassen gilt unmittelbar

$$\alpha = \beta_a + \beta_b + \beta_c = \beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33},$$

und  $\alpha$  ergibt sich als Summe der Komponenten in der Diagonalen der Tensormatrix, die als *Spur* bezeichnet wird und gegenüber Koordinatentransformationen invariant ist. Das heißt, die letzte Beziehung gilt allgemein für alle Kristallsysteme. Für kubische Kristalle und isotrope Substanzen gilt

$$\alpha = 3\beta.$$

#### 4.2.2. Wärmeleitung

Eine weitere, im allgemeinen anisotrope Eigenschaft der Kristalle, die durch einen Tensor zu beschreiben ist, ist ihr *Wärmeleitvermögen* oder ihre *Wärmeleitfähigkeit*. Das Wärmeleitvermögen bestimmt die Wärmemenge, die z. B. durch einen Kristallstab bei gegebenem Querschnitt und gegebenem Temperaturgradienten in der Zeiteinheit fließt. Ein Stab, der in einer anderen Richtung aus dem betreffenden Kristall herausgeschnitten wurde, zeigt im allgemeinen ein unterschiedliches Wärmeleitvermögen. Durch einen Stab der Länge  $l$  mit einem Querschnitt  $A$ , zwischen

dessen Enden eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$  besteht, fließt während der Zeit  $t$  eine Wärmemenge  $Q$ :

$$Q = \lambda A \frac{\Delta T}{l} t;$$

$\lambda$  ist die betreffende *Wärmeleitzahl* (*Wärmeleitfähigkeitskoeffizient*). Mit der Einheit  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  gibt  $\lambda$  die Wärmemenge in Wattsekunden (Joule) an, die innerhalb 1 s durch einen Stab von 1 m Länge und  $1 \text{ m}^2$  Querschnitt fließt, wenn die Temperaturdifferenz zwischen den Stabenden 1 K beträgt.

In Tafel 4.3 sind einige Wärmeleitzahlen zusammengestellt. Die größten Werte erreichen Metalle. Auffällig ist der Rückgang von  $\lambda$  bei Legierungen gegenüber den

Tafel 4.3. Wärmeleitzahlen  $\lambda$  einer Reihe von Substanzen

Substanz	$\lambda$ in $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Substanz	$\lambda$ in $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Silber	419	Schwefel	0,3
Kupfer	20 °C 386	Silicium-carbid	71,3
	-183 °C 466	0 °C 100 °C	58,4
Nickel	20 °C 800 °C 83,8 46,2	Bittersalz	2,51
Zink	122	Quarz $\perp$ zur <i>c</i> -Achse	0 °C 7,25
Wismut	8,38	Quarz $\parallel$ zur <i>c</i> -Achse	100 °C 5,58
Messing	109		
$\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$ (Legierung)	20 °C 100 °C 58,4 75,5	Quarzglas	0 °C 100 °C 13,2 9,03
$\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$ (Konstantan)	20 °C 100 °C 22,6 25,6	Porzellan	1,38 1,04
		Schamotte	300 °C 1200 °C 0,93 1,45
Natriumchlorid	8,38		

Werte ohne Temperaturangabe verstehen sich bei Raumtemperatur.

1  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 2,39 \cdot 10^{-3} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1} = 0,86 \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{grd}^{-1}$ .

reinen Komponenten. Ionenkristalle und kovalente Kristalle haben nur eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Charakteristisch ist die bessere Wärmeleitfähigkeit von kristallisierten gegenüber glasigen Phasen ( $\text{SiO}_2$ ). Die Wärmeleitzahl nimmt bei Kristallen mit steigender Temperatur im allgemeinen ab, während sie bei Gläsern, Keramiken etc., aber auch bei Legierungen mit der Temperatur zunimmt. Die experimentelle Bestimmung des absoluten Wärmeleitvermögens ist schwierig. Deshalb sind in der Literatur manchmal differierende Angaben anzutreffen. Die Werte in Tafel 4.3 sind unkritisch verschiedenen Quellen entnommen und sollen nur dem Überblick dienen.

Von Sénarmont stammt hingegen eine sehr einfache Methode, um die relativen Unterschiede im Wärmeleitvermögen festzustellen: Eine Kristallfläche wird mit einer dünnen Wachsschicht überzogen und auf das festgewordene Wachs die Spitze eines heißen Nagels gedrückt. Die Spitze wirkt als punktförmige Wärmequelle, und das Wachs beginnt von innen nach außen fortschreitend zu schmelzen. Wenn man den Nagel entfernt und damit die Wärmezufuhr unterbricht, bildet sich beim Wiedererstarren an der Grenze zwischen geschmolzenem und ungeschmolzenem Wachs eine kleine Wulst, die die Lage der Schmelzisotherme im Moment des Unterbrechens bezeichnet. Bei anisotropen Kristallen ist das eine Ellipse (Bild 4.3).

Denkt man sich diesen Versuch durch Schnitte in verschiedenen Richtungen auf drei Dimensionen ergänzt, so gelangt man wieder auf ein im allgemeinen dreiachsiges Ellipsoid, das in den einzelnen Kristallsystemen denselben Symmetriebedingungen unterliegt wie das Ellipsoid bei der thermischen Ausdehnung.

Vergleichen wir das Wärmeleitvermögen mit der Kristallstruktur, so treffen wir die größere Wärmeleitfähigkeit in den Richtungen dichtester Packung und stärkster Bindungskräfte an, z. B. bei Schichtenstrukturen parallel zu den Schichten und bei Kettenstrukturen parallel zu den Ketten.

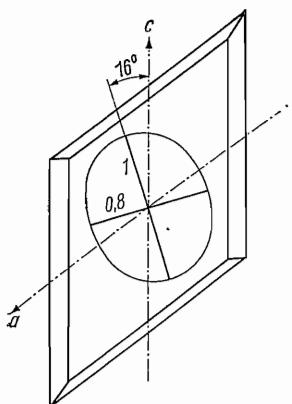


Bild 4.3. Anisotropie des Wärmeleitvermögens auf einer (010)-Fläche von Gips ( $2/m$ ), gekennzeichnet durch eine ellipsenförmige Schmelzisotherme einer Wachsschicht

Wir wollen uns nun dem Tensorformalismus zur Beschreibung der Wärmeleitung zuwenden. Ein analoger Formalismus gilt auch für andere Transportphänomene in Kristallen, wie Diffusion und elektrische Leitung. Wir gehen von einem Kristall aus, in dessen Volumen Temperaturunterschiede vorliegen. Die Größe und Richtung des Temperaturgefälles ist ein Vektor, der als *Temperaturgradient* bezeichnet und nach den Regeln der Vektoranalysis wie folgt gebildet wird:

$$\text{grad } T = \frac{\partial T}{\partial x_1} \mathbf{i} + \frac{\partial T}{\partial x_2} \mathbf{j} + \frac{\partial T}{\partial x_3} \mathbf{k}.$$

$\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  und  $\mathbf{k}$  sind die Einheitsvektoren unseres Koordinatensystems, und die Komponenten des Vektors  $\text{grad } T$  sind die partiellen Ableitungen  $\partial T / \partial x_i$  der Temperatur nach den räumlichen Koordinaten. Die Wärmeleitung wird durch den Wärmefluß  $\mathbf{w}$  erfaßt, einen Vektor, der die in einer bestimmten Richtung pro Zeit und Querschnitt transportierte Wärme angibt. Die beiden Vektoren  $\mathbf{w}$  und  $\text{grad } T$  sind über das Wärmeleitvermögen linear miteinander verknüpft, symbolisch:

$$\mathbf{w} = -\lambda \text{grad } T.$$

Das negative Vorzeichen resultiert aus der Konvention, daß die positive Richtung des Gradienten von der niedrigeren zur höheren Temperatur weist, der Wärmefluß aber umgekehrt von der höheren zur niedrigeren Temperatur erfolgt. Da das Wärmeleitvermögen, wie erwähnt, bei Kristallen in verschiedenen Richtungen im allgemeinen unterschiedlich ist, können die Vektoren  $\mathbf{w}$  und  $\text{grad } T$  eine unterschiedliche Richtung haben (analog den Vektoren  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{u}$  bei der thermischen Ausdehnung), d. h.,  $\lambda$  symbolisiert einen Tensor (2. Stufe). Die Komponenten von  $\mathbf{w}$  sind jeweils linear mit allen Komponenten von  $\text{grad } T$  verknüpft:

$$w_1 = -\lambda_{11} \frac{\partial T}{\partial x_1} - \lambda_{12} \frac{\partial T}{\partial x_2} - \lambda_{13} \frac{\partial T}{\partial x_3}, \quad w_2 = -\lambda_{21} \frac{\partial T}{\partial x_1} - \lambda_{22} \frac{\partial T}{\partial x_2} - \lambda_{23} \frac{\partial T}{\partial x_3}, \\ w_3 = -\lambda_{31} \frac{\partial T}{\partial x_1} - \lambda_{32} \frac{\partial T}{\partial x_2} - \lambda_{33} \frac{\partial T}{\partial x_3}$$

oder kurz

$$w_i = - \sum_j \lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}.$$

Es ist üblich, das Summenzeichen wegzulassen mit der Konvention, über alle gleichlautenden Indizes zu summieren, so daß man noch kürzer schreiben kann:

$$w_i = - \lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}.$$

Die Koeffizienten  $\lambda_{ij}$  stellen einen linearen Zusammenhang zwischen den Komponenten der Vektoren  $w$  und  $\text{grad } T$  her; sie sind die Komponenten des Leitfähigkeittensors für die Wärmeleitung. Auf Grund der physikalischen Natur der Wärmeleitung handelt es sich wieder um einen symmetrischen Tensor; es gilt  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ . Für die einzelnen Kristallsysteme gelten deshalb die gleichen Symmetriebedingungen wie in Tafel 4.2.

Wir fragen nun nach dem Wärmeleitvermögen  $\lambda$  in einer bestimmten Richtung des Kristalls, die bezüglich der für die  $\lambda_{ij}$  geltenden Koordinatenrichtungen durch die Richtungskosinus  $l_i$  gegeben sei. Mit den Mitteln der Tensoranalysis läßt sich zeigen (vgl. z. B. W. Kleber/K. Meyer/W. Schoenborn), daß sich  $\lambda$  gemäß

$$\lambda = \lambda_{ij} l_i l_j$$

ergibt, wobei nach der Summenkonvention über beide Indizes  $i$  und  $j$  zu summieren ist.  $\lambda$  bestimmt die Komponente von  $w$  in der Richtung des  $\text{grad } T$ . Wir denken uns nun eine Fläche konstruiert, indem wir vom Ursprung aus in jeder Richtung den zugehörigen Wert von  $1/\sqrt{\lambda}$  abtragen. Für die Koordinaten  $x_i$  eines Punktes auf dieser Fläche gilt:

$$x_i = l_i / \sqrt{\lambda} \text{ bzw. } x_i^2 = l_i^2 / \lambda \text{ und } x_i x_j = l_i l_j / \lambda.$$

Hieraus kann man die sog. *quadratische Form*

$$\lambda_{ij} x_i x_j = 1 \text{ mit } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$$

bilden (Summation über  $i$  und  $j$ ). Sie stellt die analytische Gleichung für eine Fläche 2. Grades dar, die den Tensor – unabhängig vom gewählten Koordinatensystem – charakterisiert. Sind die Komponenten  $\lambda_{ij}$  in der Diagonalen – wie bei den meisten kristallphysikalischen Eigenschaften – sämtlich positiv, dann handelt es sich um ein (dreiachsiges) Ellipsoid. (In anderen Fällen, z. B. bezüglich der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [vgl. Tafel 4.1] können als Repräsentationsflächen Hyperboloiden auftreten.) Wählen wir die drei Hauptachsen des Ellipsoids als Koordinatenachsen, dann vereinfacht sich die quadratische Form als Gleichung des Tensorellipsoids zu

$$\lambda_{11} x_1^2 + \lambda_{22} x_2^2 + \lambda_{33} x_3^2 = 1,$$

und die Koeffizienten sind identisch mit den (thermischen) Hauptleitfähigkeiten  $\lambda_a$ ,  $\lambda_b$  und  $\lambda_c$  in Richtung der Hauptachsen. Die Halbmesser der Hauptachsen betragen  $1/\sqrt{\lambda_a}$ ,  $1/\sqrt{\lambda_b}$  bzw.  $1/\sqrt{\lambda_c}$ .

Analog wie bei der elektrischen Leitung kann man der Wärmeleitfähigkeit einen spezifischen Wärmewiderstand gegenüberstellen, und zwar symbolisch

$$-\text{grad } T = \varrho w \text{ oder ausgeführt } -\frac{\partial T}{\partial x_i} = \varrho_{ij} w_j.$$

Die Koeffizienten  $\varrho_{ij}$  repräsentieren den *Widerstandstensor*. Während im isotropen Fall Leitfähigkeit und Widerstand reziprok sind ( $\varrho = 1/\lambda$ ), hat man im anisotropen Fall den *reziproken Tensor* zu bilden. Zur Bestimmung der  $\varrho_{ij}$  aus den  $\lambda_{ij}$  ist ein System linearer Gleichungen zu lösen, was darauf hinausläuft, die zur Matrix der  $\lambda_{ij}$  inverse Matrix zu bilden. Das geschieht nach dem Schema

$$\varrho_{ij} = \frac{(-1)^{i+j} A_{ji}^2}{|\lambda_{ij}|}.$$

Im Nenner steht die Determinante der Matrix der  $\lambda_{ij}$ , und  $A_{ji}^2$  soll eine Unterdeterminante symbolisieren, die man aus letzterer durch Streichen der  $j$ -ten Zeile und der  $i$ -ten Spalte bildet, also z. B.

$$\varrho_{23} = \frac{-\begin{vmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{13} \\ \lambda_{21} & \lambda_{23} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \lambda_{23} \\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & \lambda_{33} \end{vmatrix}}$$

(Nach demselben Schema wird übrigens bei der Matrixdarstellung von Symmetrioperationen – s. S. 45 – die Matrix zur Darstellung der inversen Symmetrioperation gebildet.) Auch dem Widerstandstensor können wir eine Tensorfläche zuordnen, deren Gleichung im Hauptachsensystem

$$\varrho_a x_1^2 + \varrho_b x_2^2 + \varrho_c x_3^2 = 1$$

lautet. Die Halbmesser dieses Tensorellipsoids haben die Längen

$$1/\sqrt{\varrho_a} = \sqrt{\lambda_a}, \quad 1/\sqrt{\varrho_b} = \sqrt{\lambda_b} \quad \text{und} \quad 1/\sqrt{\varrho_c} = \sqrt{\lambda_c}.$$

Die Hauptwerte der Wärmeleitfähigkeit und des Wärmewiderstandes sind reziprok:

$$\varrho_a = 1/\lambda_a, \quad \varrho_b = 1/\lambda_b \quad \text{und} \quad \varrho_c = 1/\lambda_c.$$

Nun läßt sich noch zeigen (was hier nicht ausgeführt wird), daß beim zuvor geschilderten Wärmeleitversuch von *Sénarmont* mit einer punktförmigen Wärmequelle die Isothermen (die sich als Schmelzwulst abzeichneten) die Gestalt der zum Widerstandstensor gehörenden Tensorfläche haben. Das Verhältnis der Achsen der Schmelzellipse gibt also das Verhältnis der Wurzeln aus den betreffenden Wärmeleitzahlen an. Würde man beispielsweise einen solchen Schmelzversuch auf einer Prismenfläche von Graphit (Klasse 6/mmm) ausführen, so würde man eine Schmelzellipse mit Achsen im Verhältnis 1 : 2 finden, was ein Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten von 1 : 4 bedeutet! Die größere Wärmeleitfähigkeit findet man senkrecht zur  $c$ -Achse, also parallel zu den Schichten in der Struktur.

## 4.3. Elektrische Eigenschaften von Kristallen

### 4.3.1. Elektrische Leitung

Die elektrische Leitung in Kristallen läßt sich phänomenologisch durch denselben Formalismus beschreiben wie die Wärmeleitung. Anstelle des Wärmeflusses tritt jetzt der Vektor der Stromdichte  $\mathbf{j}$  (als elektrischer Strom pro Fläche), anstelle der Wärmeleitfähigkeit die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und anstelle der Temperatur

das elektrische Potential  $\varphi$ , so daß wir zu schreiben hätten:

$$j_i = -\sigma_{ij} \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}.$$

Nun wird aber durch den (negativen) Gradienten des elektrischen Potentials das elektrische Feld, gekennzeichnet durch den Vektor  $E$  mit den Komponenten  $E_i$ , gegeben:

$$E = -\operatorname{grad} \varphi \text{ bzw. } E_i = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}.$$

Die vorige Beziehung geht dann über in

$$j_i = \sigma_{ij} E_j.$$

$\sigma_{ij}$  sind die Komponenten des *Leitfähigkeitstensors*, und wie bei der Wärmeleitung sind die Richtungen von Feld und Strom im anisotropen Fall im allgemeinen nicht parallel. Wollen wir umgekehrt  $E$  in Abhängigkeit von  $j$  darstellen, so ergibt sich

$$E_i = \varrho_{ij} j_j$$

als kristallphysikalische Formulierung des *Ohmschen Gesetzes*. Der *Widerstandstensor* mit den Komponenten  $\varrho_{ij}$  ist wie bei der Wärmeleitung als reziproker Tensor zum Leitfähigkeitstensor zu bilden. Beide Tensoren sind symmetrisch, und für die Symmetrieeigenschaften der Tensoren gelten dieselben Beziehungen wie in Tafel 4.2.

### 4.3.2. Elektrische Polarisation, Pyroelektrizität, Ferroelektrizität

Steht eine elektrisch nichtleitende Substanz, die in diesem Zusammenhang als *Dielektrikum* bezeichnet wird, unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes, so verschieben sich die in der Substanz – z. B. einem Kristall – enthaltenen elektrischen Ladungen; die Substanz wird *polarisiert*. Da es im Nichtleiter, im Gegensatz zum Leiter, keine frei beweglichen Ladungsträger gibt, können die Ladungen nur so weit aus ihrer Gleichgewichtslage verschoben werden, bis die dabei auftretende rücktreibende Kraft derjenigen entspricht, die durch das elektrische Feld ausgeübt wird. Da positive und negative Ladungen in entgegengesetzter Richtung verschoben werden, entstehen im Innern des Kristalls elektrische Dipole, und an den in Feldrichtung gegenüberliegenden Oberflächen treten entgegengesetzte Ladungen in Erscheinung, die jedoch nicht abgeleitet werden können: Der Kristall trägt auch makroskopisch ein Dipolmoment. Das makroskopische Dipolmoment pro Volumen wird als *Polarisation* bezeichnet. Zur Polarisation können drei Mechanismen beitragen: die Verschiebung der Elektronenhüllen gegenüber den Atomkernen, die Verschiebung von Ionen und eine Orientierung bereits vorhandener molekularer Dipole.

Meistens ist die Polarisation  $P$  proportional zur elektrischen Feldstärke  $E$ , was im isotropen Fall wie folgt formuliert wird:

$$P = \epsilon_0 \chi E.$$

Hierbei ist  $\chi$  die dielektrische Suszeptibilität und stellt eine Materialeigenschaft des Dielektrikums dar;  $\epsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante oder Dielektrizitätskonstante des Vakuums ( $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{12} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ), durch deren Einfügung man  $\chi$  als dimensionslose Zahl erhält;  $E$  bezeichnet das (makroskopische) Feld im Dielektrikum. Im Hinblick auf Kristalle ist zu berücksichtigen, daß einem Dipol-

moment eine Richtung zugeordnet ist: Es ist ein Vektor. Damit ist auch die Polarisierung  $\mathbf{P}$  ebenso wie die elektrische Feldstärke  $\mathbf{E}$  ein Vektor. Die Suszeptibilität wird als anisotrope Materialeigenschaft durch einen Tensor (2. Stufe) dargestellt; für die Komponenten gilt

$$\mathbf{P}_i = \epsilon_0 \chi_{ij} \mathbf{E}_j.$$

Der Tensor der dielektrischen Suszeptibilität ist symmetrisch ( $\chi_{ij} = \chi_{ji}$ ) und hat im allgemeinen sechs unabhängige Komponenten (vgl. Tafel 4.2).

Polarisation und Suszeptibilität werden häufig durch Kapazitätsmessungen erfasst: Füllt man den Raum zwischen den Platten eines Kondensators mit einem Dielektrikum aus, so erhöht sich seine Kapazität. Das Verhältnis der Kapazität des mit dem Dielektrikum gefüllten Kondensators zu der des leeren Kondensators (im Vakuum) wird als *Dielektrizitätszahl* oder *relative Dielektrizitätskonstante*  $\epsilon_r$  bezeichnet. Daneben gibt es die *absolute Dielektrizitätskonstante* oder *Permittivität*  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ . Suszeptibilität  $\chi$  und  $\epsilon_r$  bzw.  $\epsilon$  hängen im isotropen Fall wie folgt zusammen (vgl. Lehrbücher der Physik):

$$\chi = \epsilon_r - 1 = \epsilon/\epsilon_0 - 1.$$

Auch  $\epsilon_r$  und  $\epsilon$  sind Materialeigenschaften, die im anisotropen Fall durch Tensoren (2. Stufe) darzustellen sind; für die betreffenden Tensorkomponenten gilt der Zusammenhang

$$\chi_{ij} = \epsilon_{rij} - \delta_{ij} = \epsilon_{ij}/\epsilon_0 - \delta_{ij}$$

mit  $\delta_{ij} = 1$  für  $i=j$  und  $\delta_{ij} = 0$  für  $i \neq j$  (Kronecker-Symbol).

Bei den meisten Kristallen hat  $\epsilon_r$  Werte zwischen 1 und 100. Bei einer reinen Verschiebungspolarisation hängt  $\epsilon_r$  von der auf S. 118 angeführten Polarisierbarkeit  $\alpha$  der Atome bzw. Ionen des Kristalls ab (vgl. Lehrbücher der Physik).

Aus der Proportionalität von  $\mathbf{P}$  und  $\mathbf{E}$  folgt, daß die Polarisierung bei Wegnahme des Feldes wieder verschwindet. Nun gibt es jedoch Kristalle, die auf Grund ihrer Struktur auch dann eine Polarisierung aufweisen, wenn kein äußeres Feld auf sie einwirkt. Wie kann man sich diese sog. *spontane Polarisierung* erklären? Bei allen Verbindungen mit einer gewissen Ionizität (vgl. S. 120) treten zwischen den verschiedenenartigen Atomen bzw. Ionen Dipolmomente auf. Man kann sich ohne weiteres vorstellen, daß ein kleines Volumenelement eines NaCl-Kristalls, das gerade ein Na- und ein Cl-Ion enthält, eine beträchtliche Polarisierung aufweist. Auf Grund der Symmetrie der NaCl-Struktur treten aber solche Dipolmomente in verschiedenen Richtungen auf, und zwar dergestalt, daß sich alle Dipolmomente gegenseitig aufheben müssen; die resultierende Polarisierung wird Null. Eine systematische Untersuchung der betreffenden Symmetrieverhältnisse in den einzelnen Kristallklassen ergibt, daß eine makroskopische spontane Polarisierung nur in singulären polaren Richtungen möglich ist. Das sind solche Richtungen, denen als morphologische Form (vgl. S. 54) ein Pedion zugeordnet ist. Damit entfallen von vornherein alle kubischen Klassen und alle Klassen mit einem Symmetriezentrum, aber auch in Klassen wie 222,  $\bar{4}$  usw. kann keine spontane Polarisierung auftreten. Die verbleibenden zehn („pyroelektrischen“ oder „polaren“) Klassen sind in Tafel 4.4 mit den für die spontane Polarisierung möglichen Richtungen zusammengestellt.

Prinzipiell sollte ein Kristall mit einer spontanen Polarisierung an den polaren Enden eine elektrostatische Ladung zeigen. Diese Ladung wird jedoch infolge unvollständiger Isolation, Adsorption geladener Partikeln usw. kompensiert und läßt sich nicht ohne weiteres feststellen. Hingegen ändert sich der Wert der spontanen Polarisierung bei einer Änderung der Temperatur. Das bedeutet eine zusätzliche Verschiebung von Ladungen, die als pyroelektrischer Effekt an den polaren Enden

Tafel 4.4. Die Kristallklassen mit Pyroelektrizität

Klasse	Mögliche Richtungen für die spontane Polarisation
1	jede Richtung
$m$	jede Richtung $\perp$ zur $b$ -Achse (d. h. in der Spiegelebene)
2	Richtung $\parallel$ zur $b$ -Achse (d. h. zur zweizähligen Achse)
$mm2$	Richtung $\parallel$ zur $c$ -Achse
3	Richtung $\parallel$ zur $c$ -Achse
$3m$	Richtung $\parallel$ zur $c$ -Achse
4	Richtung $\parallel$ zur $c$ -Achse
$4mm$	Richtung $\parallel$ zur $c$ -Achse
6	Richtung $\parallel$ zur $c$ -Achse
$6mm$	Richtung $\parallel$ zur $c$ -Achse

des Kristalls unmittelbar nach der Temperaturänderung nachgewiesen werden können. Der Effekt wurde am Turmalin (Klasse  $3m$ ) entdeckt. Zum Nachweis der Pyroelektrizität wurde von *Kundt* ein einfaches Verfahren bekanntgemacht: Auf den erhitzten Turmalinkristall wird ein feingepulvertes Gemenge von Schwefel und Mennige durch ein engmaschiges Baumwollsieb geblasen. Durch Reibung laden sich die Schwefelteilchen negativ, die Mennigeteilchen positiv auf. Die gelben Schwefelteilchen haften deshalb am positiv geladenen, die roten Mennigeteilchen am negativ geladenen Ende des Kristalls. Heute bevorzugt man für einen raschen qualitativen Test eine Abkühlung mit flüssiger Luft (beim Abkühlen kehrt sich das Vorzeichen der auftretenden Ladungen um): Der zu untersuchende Kristall wird auf einem Metallöffel in flüssige Luft getaucht; sind Ladungen entstanden, dann haftet der Kristall am Löffel; in freier Atmosphäre kondensieren Eispartikel so auf dem Kristall, daß sie Fäden in Richtung der elektrischen Feldlinien bilden.

Allerdings stellt sich dem einwandfreien Nachweis der Pyroelektrizität eine systematische Schwierigkeit entgegen: Durch die Temperaturänderung kann es infolge der thermischen Ausdehnung bei ungleichmäßiger Erwärmung und bei in Versuchsanordnungen eingeklemmten Kristallen zu mechanischen Spannungen kommen, die über den Piezoeffekt (s. Abschn. 4.3.3.) zu Ladungen führen und einen Pyroeffekt vortäuschen oder den „wahren“ bzw. primären Pyroeffekt verfälschen können. Mit Sicherheit kann man daher beim Auftreten pyroelektrischer Erscheinungen nur folgern, daß die betreffende Kristallart kein Symmetriezentrum besitzt (vgl. Tafel 4.6). Umgekehrt ist es aber nicht zulässig, aus dem Ausbleiben pyroelektrischer Erscheinungen auf das Vorliegen eines Symmetriezentrums zu schließen, da ja die Möglichkeit besteht, daß der Effekt für den Nachweis nur zu schwach ist. Zur quantitativen Messung des pyroelektrischen Effektes bedient man sich heute elektrodynamischer Methoden nach der Anwendung kurzer Wärmeimpulse. Die Stärke des Effektes wird als Materialeigenschaft durch den pyroelektrischen „Koeffizienten“  $\mathbf{p}$  erfaßt:

$$\Delta \mathbf{P}_0 = \mathbf{p} \Delta T .$$

$\Delta T$  ist die Temperaturänderung und  $\Delta \mathbf{P}_0$  die Änderung der spontanen Polarisation;  $\mathbf{p}$  ist ein Vektor in Richtung des Vektors  $\Delta \mathbf{P}_0$ . Seine Komponenten lassen sich in der Form

$$\partial P_{0i} / \partial T = p_i$$

ausdrücken. Für Turmalin hat  $p$  (in Richtung der  $c$ -Achse) bei Raumtemperatur den Betrag von  $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Pyroelektrika finden interessante technische Anwendungen als thermische Strahlungsdetektoren, Laserkalorimeter und andere thermoelektrische Geräte. Man verwendet hier vorwiegend Einkristalle aus Triglycinsulfat, die für den pyroelektrischen „Koeffizienten“ einen Wert von  $2 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  erreichen, und neuerdings Mischkristalle aus Strontiumbariumniobat  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ , die je nach Zusammensetzung einen Wert bis  $3 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  haben.

Die spontane Polarisation  $P_0$  hat einen Betrag, der beispielsweise bei den in neuerer Zeit vielfach untersuchten Alkali- und Erdalkaliniobaten  $0,1 \dots 1 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$  beträgt. Wollten wir dieselbe Polarisation mit einem künstlich angelegten elektrischen Feld induzieren, so ergibt die Abschätzung (mit  $\epsilon = 10 \dots 100$ ), daß hierzu eine Feldstärke in der Größenordnung von  $10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  nötig wäre! Diese enormen Feldstärken sind auch als „innere Felder“ interpretiert worden, die in einem Pyroelektrikum herrschen, was allerdings problematisch ist. Die spontane Polarisation nimmt mit steigender Temperatur im allgemeinen ab, woraus eben der pyroelektrische Koeffizient bzw. Effekt resultiert. Die Änderung der spontanen Polarisation infolge einer Temperaturänderung von 1 K hat bei diesen Substanzen immerhin einen Betrag, der einer angelegten elektrischen Feldstärke in der Größenordnung von  $10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  entspricht.

Eine spezielle Gruppe pyroelektrischer Kristalle sind die *ferroelektrischen* (*seignettelektrischen*) Kristalle. Sie zeichnen sich gegenüber den normalen Pyroelektrika dadurch aus, daß ihre spontane Polarisation durch ein angelegtes elektrisches Feld umkehrbar ist. Das bedeutet: Die Kristallstruktur (bzw. Teillbereiche der Struktur, von denen die Polarisation ausgeht) unterliegt einem Umlappvorgang, der die Orientierung der Struktur bezüglich der Richtung der spontanen Polarisati-

#### 4.5. Einige ferroelektrische Kristallarten

Substanz	Kristallklasse der ferroelektrischen Phase	Kristallklasse der paraelektrischen Phase	Curie-Temperatur in °C
Bariumtitanat $\text{BaTiO}_3$	$4mm^1)$	$m3m$	120
Lithiumniobat $\text{LiNbO}_3$	$3m$	$\bar{3}m$	1210
Bariumnatriumniobat (Banana) $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	$4mm^2)$	$4/mmm$	570
Strontiumbariumniobat (SBN) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	$4mm$	$4/mmm$	$20 \dots 100^3)$
Gadoliniummolybdat (GMO) $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	$mm2$	$\bar{4}2m$	159
Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) $\text{KH}_2\text{PO}_4$	$mm2$	$\bar{4}2m$	-150
Kaliumdideuteriumphosphat (KD *P) $\text{KD}_2\text{PO}_4$	$mm2$	$\bar{4}2m$	-60
Triglycinsulfat (TGS)	2	$2/m$	47
Kaliumnatriumtartrat			24
(Seignettesalz).	2	222	-16 <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>  $\text{BaTiO}_3$  zeigt weitere Phasenübergänge bei 5 °C (nach  $mm2$ ) und bei -80 °C (nach  $3m$ ); auch diese Phasen sind ferroelektrisch.

<sup>2)</sup>  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  zeigt einen weiteren Phasenübergang bei 300 °C (nach  $mm2$ ); auch diese Phase ist ferroelektrisch.

<sup>3)</sup> in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für den Bereich  $x = 0,25 \dots 0,75$

<sup>4)</sup> Es gibt einen oberen und einen unteren Curie-Punkt, unterhalb -16 °C geht Seignettesalz wieder in eine paraelektrische Phase (Klasse 222) über.

tion umkehrt. Beim Seignettesalz, an dem die Ferroelektrizität entdeckt wurde, und an Verbindungen, wie KDP (Tafel 4.5), ist die spontane Polarisation auf eine Ordnung von unsymmetrischen Wasserstoff-Brückenbindungen O—H . . . O zurückzuführen, die ein Dipolmoment besitzen. Das „Umpolen“ wird durch eine Umordnung der Protonen in den Brückenbindungen erreicht, so daß das resultierende Dipolmoment dann umgekehrt gerichtet ist. Bei den ferroelektrischen Oxidverbindungen (Titanate, Niobate, Tantalate) kommt die spontane Polarisation durch verzerrte Koordinationsoktaeder der Sauerstoffionen um die höherwertigen Kationen zustande. Die Verzerrung der Koordinationsoktaeder wird ihrerseits durch die niedrigerwertigen Kationen in den betreffenden Strukturen beeinflußt, deren Lage beim „Umpolen“ etwas verändert wird. Ein instruktives Beispiel ist das Lithiumniobat  $\text{LiNbO}_3$ . Seine Struktur läßt sich vom Perowskitttyp (vgl. Bild 2.30) herleiten. Anstelle des Ti tritt das Nb; das Koordinationsoktaeder der O-Ionen ist aber stark verzerrt, und das Nb sitzt etwas außerhalb des Zentrums. Die kleinen Li-Ionen, die anstelle des Ca treten, rücken ganz dicht an jeweils drei O-Ionen des für sie zu großen Koordinationsraumes der Perowskitstruktur heran (Bild 4.4). Gegenüber dem kubischen Perowskitttyp ist die Symmetrie vermindert, sie wird trigonal und polar (Klasse 3m). Man kann die Struktur als eine Folge von über die Flächen verknüpften, verzerrten O-Oktaedern in Richtung der  $c$ -Achse beschreiben, wobei die Li-Ionen in ihren Oktaedern noch eine stark azentrische Lage einnehmen und eigentlich nur von drei O-Ionen koordiniert sind. Die Polarität kommt im Bild 4.4 c gut zum Ausdruck. Beim Umpolen treten die Li-Ionen durch die benachbarte O-Schicht hindurch auf deren andere Seite, so daß sich die Polarität umkehrt (Bild 4.4 d). Es ist verständlich, daß dieses Umpolen im Fall des  $\text{LiNbO}_3$  durch ein elektrostatisches Feld erst bei hohen Temperaturen ( $\approx 1200^\circ\text{C}$ )

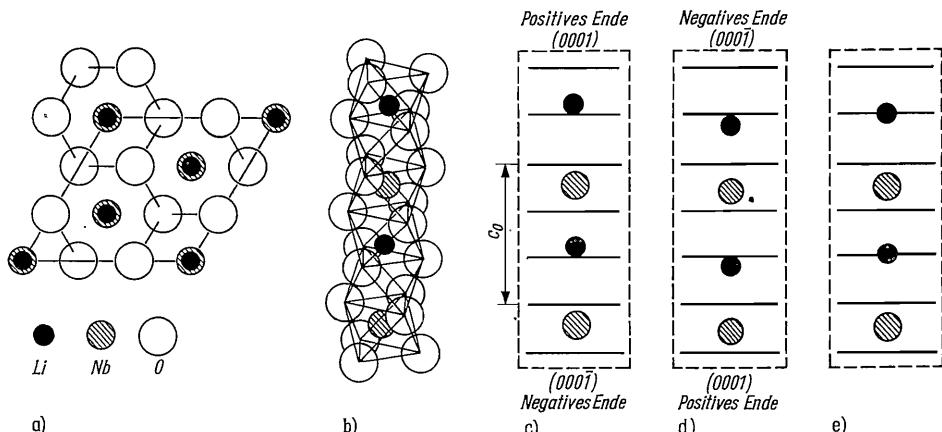


Bild 4.4. Struktur von Lithiumniobat  $\text{LiNbO}_3$  nach Abrahams et al. [4.1]

a) Elementarzelle (idealisiert; Li und Nb liegen übereinander); b) Folge von verzerrten Koordinationsoktaedern in Richtung der  $c$ -Achse; c) Schema der Anordnung der Ionen und Richtung der spontanen Polarisation. Die ausgezogenen Linien stellen die Ebenen dar, in denen die O-Ionen angeordnet sind; d) Schema der Anordnung der Ionen nach dem Umpolen; e) Schema der Anordnung der Ionen in der paraelektrischen Phase

vorgenommen werden kann, wenn die Lücken in der O-Schicht durch starke Wärmeschwingungen „aufgeweitet“ sind; bei tieferen Temperaturen ist die Polarität „eingefroren“ und nicht ohne weiteres umzukehren.

Betrachten wir noch einmal den Vorgang der „Umpolung“ von Ferroelektrika

phänomenologisch, indem wir den Betrag der Polarisation  $\mathbf{P}$  gegenüber dem der angelegten Feldstärke  $\mathbf{E}$  auftragen (Bild 4.5). Beginnen wir beim Punkt 1 mit der spontanen Polarisation  $-\mathbf{P}_0$  und legen in der entgegengesetzten Richtung ein all-

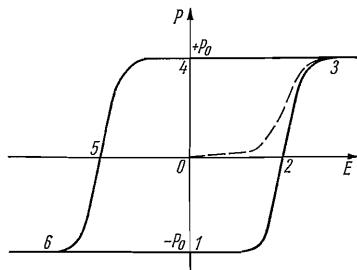


Bild 4.5. Hysterese der Polarisation  $P$  gegenüber der Feldstärke  $E$  bei Ferroelektrika

mählich wachsendes Feld an, so ändert sich die Polarisation zunächst praktisch nicht. Bei einer gewissen Feldstärke, die neben der Substanz von der Temperatur und anderen Parametern abhängt, geschieht die Umpolung, und die Polarisation erreicht sehr rasch den Wert  $+ \mathbf{P}_0$ . Bei weiterer Erhöhung des Feldes ändert sich die Polarisation praktisch nicht mehr; denn wie wir gesehen haben, ist der zur Feldstärke proportionale Betrag der Verschiebungspolarisation um Größenordnungen geringer und läßt sich in dem betrachteten Maßstab nicht darstellen. Bei einer Abnahme des Feldes bleibt wiederum die spontane Polarisation  $+ \mathbf{P}_0$  erhalten, bis bei einer entsprechenden negativen Feldstärke das Umpolen in die erste Richtung erfolgt. Diese Hysterese der Polarisation gegenüber der Feldstärke ist der *ferroelektrische Effekt* und entspricht formell der Hysterese der Magnetisierung gegenüber einem angelegten Magnetfeld bei den Ferromagnetika (vgl. Abschn. 4.4.2.).

Der Umstand, daß sich Ferroelektrika durch ein elektrisches Feld umpolen lassen, weist darauf hin, daß die Struktur gegenüber den damit verbundenen Veränderungen nicht sehr stabil sein kann. In der Tat treten bei Ferroelektrika häufig Phasenänderungen auf, die mit Veränderungen dieser weniger stabilen Relationen in der Struktur verknüpft sind. Typisch für Ferroelektrika ist ein Phasenübergang in eine Hochtemperaturphase mit höherer Symmetrie, in der die spontane Polarisation entfällt. In Analogie zu den Ferromagnetika nennt man die Übergangstemperatur *Curie-Temperatur* und die Hochtemperaturphase die *paraelektrische Phase*. Sie ist z. B. beim  $\text{LiNbO}_3$  dadurch gekennzeichnet, daß die Li-Ionen durch die bei höherer Temperatur genügend großen Lücken in der benachbarten Sauerstoffschicht hindurchschwingen; ihre Gitterposition liegt damit (im zeitlichen Mittel) innerhalb der Sauerstoffschicht (s. Bild 4.4 e). Die höhere Symmetrie dieser Anordnung ist sofort zu erkennen. Auch die erwähnten Wasserstoff-Brückebindungen sind zu Schwingungen fähig, die im zeitlichen Mittel eine symmetrische Anordnung ergeben. In theoretischen Ansätzen der Festkörperphysik wird in diesem Zusammenhang die Frequenz dieser Schwingungen in der paraelektrischen Phase mit abnehmender Temperatur verfolgt. Das Potential für diese sog. „weichen“ Schwingungsmoden (engl. soft mode) erhält durch anharmonische Beiträge mit Annäherung an die Curie-Temperatur eine solche Form, daß die Frequenz der betreffenden Mode gegen Null geht und die Schwingung bei der Curie-Temperatur gewissermaßen in einer polaren Position „erstarrt“. Mit derartigen strukturellen Instabilitäten, die den Charakter kritischer Phänomene (vgl. Abschn. 3.3.2.) tragen, hängt es auch zusammen, daß in der Umgebung der Curie-Temperatur die

Polarisierbarkeit besonders groß wird, und zwar nicht die der Einzelionen, sondern die von irgendwelchen Gruppierungen in der Struktur. Die Folge sind anormal große Werte für die Dielektrizitätskonstante (Werte von  $10^3$  und mehr! Bild 4.6) sowie für elektrooptische, nichtlineare optische und piezoelektrische Koeffizienten, weshalb die Ferroelektrika als Medien für eine ganze Reihe von Anwendungen — Ultraschallgeber, akustische und optische Frequenzvervielfacher, dielektrische Verstärker, akustische und optische Frequenzmodulatoren, elektrooptische Modulatoren und Schalter u. a. m. — eine außerordentlich wichtige Rolle spielen.

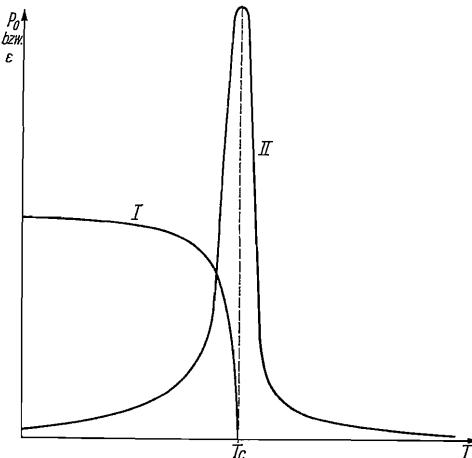


Bild 4.6. Spontane Polarisation  $P_0$  (I) und Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  (II) eines Ferroelektrikums in der Umgebung der Curie-Temperatur  $T_c$

Der Übergang der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase vollzieht sich unter normalen Bedingungen nun nicht in der Weise, daß aus einem paraelektrischen Einkristall ein ferroelektrischer Einkristall mit einer einheitlichen Orientierung der spontanen Polarisation entsteht, sondern innerhalb des Kristalls bilden sich Bereiche, sog. *Domänen*, in denen die Orientierung der spontanen Polarisation einheitlich ist, während die Orientierung von Domäne zu Domäne wechselt. Die Orientierung der Domänen zueinander läßt sich aus der (höheren) Symmetrie der paraelektrischen Phase herleiten, und die Domänen stehen zueinander in der Relation von Zwillingen mit entsprechenden Zwillingsgesetzen (s. Abschn. 1.8.). Die Domänen können nach verschiedenen Methoden sichtbar gemacht werden (Bilder 4.7 und 4.8). In einem aus vielen Domänen zusammengesetzten Kristall hebt sich die spontane Polarisation über größere Bereiche hinweg auf. Man kann den Eindomänen-Zustand durch „Polen“ mit einem elektrischen Feld unter den gleichen Bedingungen wie beim „Umpolen“ erreichen; die Polarisation folgt dann der im Bild 4.5 gestrichelt eingetragenen „jungfräulichen“ Kurve von 0 nach 3. Ein anderes Verfahren zur Präparation von Eindomänen-Kristallen besteht darin, die paraelektrische Phase des Kristalls unter Einwirkung eines elektrischen Feldes über die Curie-Temperatur hinweg in den ferroelektrischen Zustand hinein abkühlen zu lassen.

An dieser Stelle sind außerdem sog. *antiferroelektrische Phasen* zu erwähnen. Bei ihnen sind Strukturelemente mit Dipolmomenten, wie sie den Ferroelektrika entsprechen, in alternierender Folge mit antiparalleler Orientierung angeordnet. Die resultierende makroskopische Polarisation ist Null, doch zeichnen sich die betreffenden Substanzen durch dielektrische Anomalien aus. Ein Vertreter ist Ammoniumdihydrogenphosphat (ADP)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

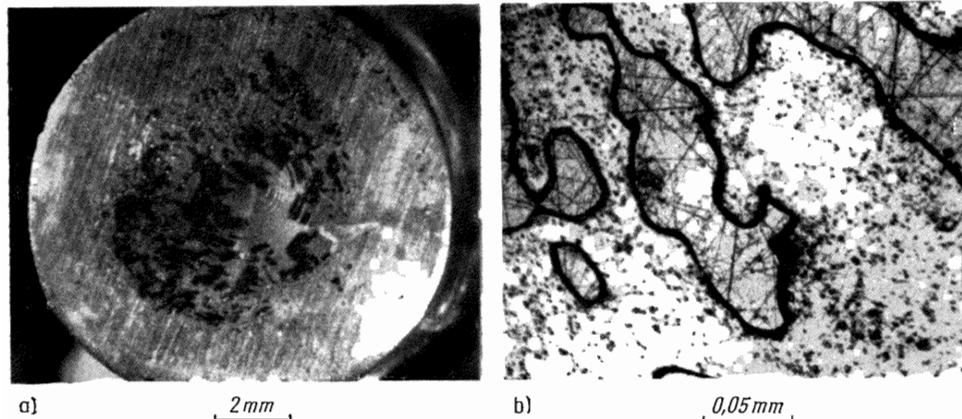


Bild 4.7. Ferroelektrische Domänen auf einer angeschliffenen (0001)-Fläche eines Einkristalls von Lithiumniobat  $\text{LiNbO}_3$ , mikroskopische Aufnahme im Auflicht

a) Verteilung der Domänen über den Querschnitt des Kristalls (gezüchtet nach der Czochralski-Methode); b) Vergrößerung eines Ausschnitts. Die Domänen der positiven Orientierung (dunkel) sind kaum abgetragen, so daß noch die Schleifspuren erkennbar sind. Die Domänen der negativen Orientierung (heller) sind stärker abgetragen und zeigen Ätzhügelchen.

Geätzt mit einer Mischung aus  $\text{HF}$  und  $\text{HNO}_3$  bei  $110^\circ\text{C}$   
(Aufn.: Bohm und Schubert)

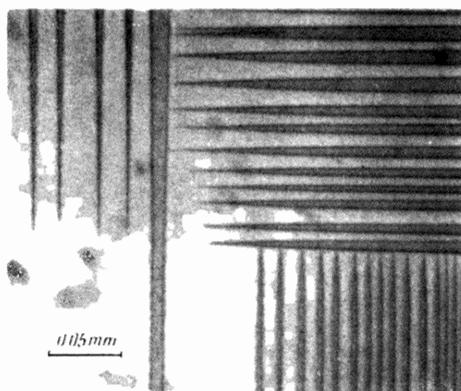


Bild 4.8. Ferroelektrische Domänen in Gadoliniummolybdat (GMO)  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Polarisationsmikroskopische Aufnahme bei gekreuzten Polarisatoren  
(Aufn.: Bohm und Kürsten)

Ferner gibt es Kristalle, bei denen ein ferroelektrischer Effekt mit einem sog. *ferroelastischen Effekt* gekoppelt erscheint. Der ferroelastische Effekt besteht in einer elastischen Hysterese der Deformation gegenüber mechanischen Spannungen. Ein Vertreter ist Gadoliniummolybdat (GMO)  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Die regelmäßige Domänenstruktur in (ungepoltem) GMO (Bild 4.8) ist auf die Mitwirkung ferroelastischer Kräfte bei der Domänenbildung zurückzuführen.

#### 4.3.3. Piezoelektrizität

Der *piezoelektrische Effekt* läßt sich in folgender Weise demonstrieren: Man schneidet aus einem Quarzkristall (Klasse 32; vgl. Abschn. 1.7.4.) eine Platte senkrecht zu einer der zweizähligen polaren Achsen und damit parallel zur *c*-Achse heraus (Bild 4.9). Die zweizählige Achse — auch elektrische Achse genannt — wird in der

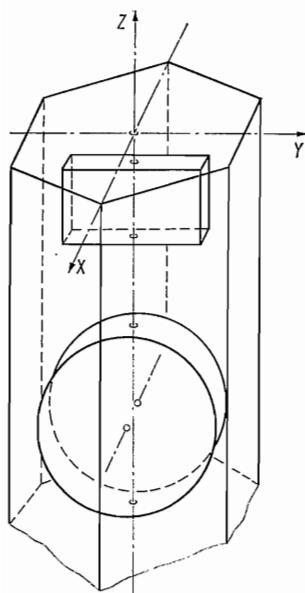


Bild 4.9. Schnittlage von Piezokeramikplatten

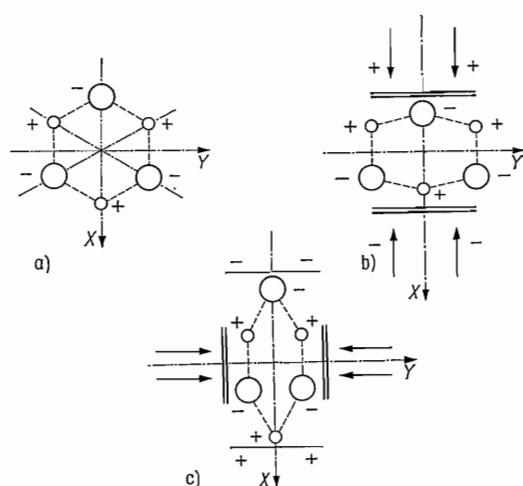


Bild 4.10. Strukturmodell zur Deutung des Piezoeffekts beim Quarz

a) Detail der Quarzstruktur (schematisiert); b) Druck in Richtung der  $X$ -Achse; c) Druck in Richtung der  $Y$ -Achse

physikalischen Literatur als  $X$ -Achse, die  $c$ -Achse als  $Z$ -Achse bezeichnet; senkrecht zu beiden wird die  $Y$ -Achse gewählt. Wird die Quarzplatte nun in Richtung der  $X$ -Achse zusammengedrückt, dann erscheinen auf den beiden normal zur Achse liegenden Flächen Ladungen, und zwar ergibt beim Quarz ein Druck von  $1 \text{ N/m}^2$  eine Ladungsdichte von  $2,3 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$  (*longitudinaler direkter Piezoeffekt*). Wird auf die Platte in der  $X$ -Richtung ein Zug ausgeübt, dann kehren sich die Vorzeichen der Ladungen um. Ein Druck in Richtung der  $Y$ -Achse erzeugt gleichfalls elektrische Ladungen auf den Flächen senkrecht zur  $X$ -Achse (*transversaler direkter Piezoeffekt*), und zwar (im Fall der Klasse 32) von gleichem Betrag, aber entgegengesetztem Vorzeichen wie beim longitudinalen Piezoeffekt. Der Piezoeffekt lässt sich umkehren (*reziproker Piezoeffekt*): Legt man an eine Quarzplatte in den entsprechenden Richtungen ein elektrisches Feld an, dann zeigt die Platte eine Kontraktion bzw. Dilatation; auch hierbei gibt es den longitudinalen und den transversalen Effekt.

Durch ein stark vereinfachtes Modell sei das Zustandekommen des Piezoeffektes im Gitter veranschaulicht: Die Quarzstruktur enthält ringförmige Gruppierungen aus Si- und O-Ionen senkrecht zur  $c$ -Achse (Bild 4.10 a). Drückt man diese Gruppierung in Richtung einer elektrischen Achse zusammen, so kommt es zu einer Verschiebung von Ladungen (Bild 4.10 b), die als elektrostatische Oberflächenladungen in Erscheinung treten und eine Polarisation bewirken. Übt man den Druck senkrecht zur elektrischen Achse aus, so kommt es gleichfalls zu einer Verschiebung von Ladungen in Richtung der elektrischen Achse (Bild 4.10 c), jedoch mit einem umgekehrten Vorzeichen. Auch der reziproke Piezoeffekt kann mit Hilfe dieses Modells veranschaulicht werden.

Der Piezoeffekt, der an Kristallklassen ohne Symmetriezentrum gebunden ist, hat verschiedene technische Anwendungen gefunden, z. B. Frequenzstabilisierung von Röhrensendern, Ultraschallerzeugung, elektroakustische Bauelemente. Neben

den Quarz ist hier in jüngster Zeit vor allem das ferroelektrische Lithiumniobat  $\text{LiNbO}_3$  (Klasse 3m) getreten, das einen um den Faktor 15 größeren Piezoeffekt als Quarz zeigt.

Für eine korrekte Formulierung des piezoelektrischen Effektes müssen wir zunächst die mechanischen Spannungen in einem Kristall umfassend darstellen. Hierzu betrachten wir einen würzelförmigen Bereich im Kristall. Die mechanischen Kräfte können senkrecht (Normalkomponenten) und tangential (Scherkomponenten) an den Würffelflächen angreifen. Die Spannung wird als Kraft pro Fläche angegeben. Wir betrachten nun die verschiedenen an den Würffelflächen angreifenden Spannungskomponenten (Bild 4.11) und bezeichnen mit  $\sigma_{ij}$  diejenige Kom-

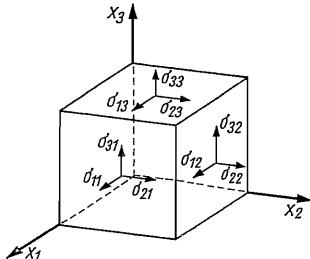


Bild 4.11. Die Komponenten des Spannungstensors

ponente, deren Kraftvektor in Richtung von  $x_i$  zeigt und an der Fläche senkrecht zu  $x_j$  angreift. Für die Normalkomponenten gilt dann  $i=j$  und für die Scherkomponenten  $i \neq j$ . Bei einem homogenen Spannungszustand sind die Spannungen an entgegengesetzten Würffelflächen von gleichem Betrag und entgegengesetzter Richtung, so daß wir negative  $i$  und  $j$  nicht zu berücksichtigen brauchen. Die  $\sigma_{ij}$  bilden die Komponenten eines Tensors (zweiter Stufe), der als *Spannungstensor* bezeichnet wird und den Spannungszustand umfassend beschreibt. Der Spannungstensor ist symmetrisch:  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ . (Wie man sich anhand des Bildes 4.11 veranschaulichen kann, würde beispielsweise  $\sigma_{12} \neq \sigma_{21}$  ein Drehmoment um die  $x_3$ -Achse bewirken, und der Kristall könnte nicht im statischen Gleichgewicht sein.) Der Spannungstensor zu einem hydrostatischen Druck  $p$  ergibt sich übrigens als

$$\begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix},$$

denn der Druck wirkt nur als Normalkomponente auf die Würffelflächen und in der Richtung entgegengesetzt zu der der Achsen.

Der direkte piezoelektrische Effekt besteht in der Erzeugung einer elektrischen Polarisierung  $\mathbf{P}$  durch einen mechanischen Spannungszustand. Die Komponenten  $P_i$  von  $\mathbf{P}$  hängen von allen Komponenten  $\sigma_{ij}$  ab:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}.$$

Die Summation ist sowohl über  $j$  als auch über  $k$  auszuführen, also ausgeschrieben für  $P_1$ :

$$\begin{aligned} P_1 = & d_{111} \sigma_{11} + d_{112} \sigma_{12} + d_{113} \sigma_{13} \\ & + d_{121} \sigma_{21} + d_{122} \sigma_{22} + d_{123} \sigma_{23} \\ & + d_{131} \sigma_{31} + d_{132} \sigma_{32} + d_{133} \sigma_{33}. \end{aligned}$$

Die insgesamt 27  $d_{ijk}$  werden als *piezoelektrische Koeffizienten* bezeichnet. Sie vermitteln eine lineare Beziehung zwischen einem Tensor 2. Stufe und einem Vektor (der in diesem Zusammenhang auch als Tensor 1. Stufe bezeichnet wird) und stellen einen Tensor 3. Stufe dar.

Wie aus thermodynamischen Überlegungen hervorgeht, gilt für den reziproken Piezoeffekt

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk} E_i$$

mit den gleichen piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{ijk}$  wie beim direkten Piezoeffekt, nur daß die Summation jetzt über den ersten Index  $i$  erfolgt.  $\varepsilon_{jk}$  sind die Komponenten des Deformationstensors (wie er im Abschn. 4.2.1. zur Beschreibung der thermischen Ausdehnung eingeführt wurde), der durch die Komponenten des elektrischen Feldes  $E_i$  hervorgerufen wird. Wegen  $\varepsilon_{jk} = \varepsilon_{kj}$  gilt  $d_{ijk} = d_{ikj}$ , d. h., der piezoelektrische Tensor besteht aus nurmehr 18 unabhängigen Komponenten. Diese Anzahl reduziert sich in den einzelnen Kristallklassen durch Anwendung der Symmetrietransformationen (Tafel 4.6). Für alle nicht in der Tafel aufgeführten Kristallklassen werden sämtliche Koeffizienten  $d_{ijk}$  gleich Null, d. h., es gibt keinen Piezoeffekt. Das betrifft alle Klassen mit einem Symmetriezentrum sowie die Klasse 432.

Tafel 4.6. Die Kristallklassen mit Piezoelektrizität

Kristallklasse	1	$m$	2	3	$mm2$	$3m, 4\bar{4}, 6$	$222, 4mm, 6mm$	$32, \bar{6}, 42m$	$422, 622, \bar{6}m2, 23, \bar{4}3m$
Anzahl der unabhängigen piezoelektrischen Koeffizienten	18	10	8	6	5	4	3	2	1

In der Fachliteratur ist es üblich, die maximal je sechs unabhängigen Komponenten  $\sigma_{ij}$  und  $\varepsilon_{jk}$  umzunumerieren und mit einem einfachen Index  $n=1, \dots, 6$  zu versehen; die 18 unabhängigen  $d_{ijk}$  werden in der Weise umnumbert, daß zwei Indizes als  $d_{mn}$  mit  $m=1, \dots, 3$  und  $n=1, \dots, 6$  erscheinen. Diese Schreibweise gestattet die Anwendung des Kalküls der Matrixmultiplikation:  $P_m = d_{mn} \sigma_n$  sowie  $\varepsilon_n = d_{mn} E_m$ . (Einzelheiten dieser Umnummerierung werden z. B. von W. Kleber/K. Meyer/W. Schoenborn behandelt.)

#### 4.4. Magnetische Eigenschaften von Kristallen

##### 4.4.1. Magnetisierung, Diamagnetismus, Paramagnetismus

Der Magnetismus der Kristalle beruht auf den in den Atomen bewegten elektronischen Ladungen und auf den magnetischen Momenten der Elektronen im Zusammenhang mit ihrem Eigendrehimpuls (Spin) sowie deren Wechselwirkungen. Steht eine Substanz unter der Einwirkung eines magnetischen Feldes der Stärke  $H$ , so wird in dieser Substanz eine magnetische Polarisation oder *Magnetisierung*  $M$  erzeugt.  $M$  stellt das in der Substanz erzeugte magnetische Dipolmoment pro Volumen dar und ist meistens  $H$  proportional:

$$M = \mu_0 \chi H .$$

Hierbei ist  $H$  das in der Substanz (nach deren Magnetisierung) wirksame Magnetfeld;  $\chi$  ist diesmal die magnetische Suszeptibilität, die von der elektrischen Suszepti-

bilität trotz des allgemein gebräuchlichen gleichen Symbols  $\chi$  zu unterscheiden ist. Durch die Einfügung von  $\mu_0$ , der magnetischen Feldkonstante oder Permeabilität des Vakuums ( $\mu_0 = 1,256 \cdot 10^{-6} \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-4}$ ), erhält man  $\chi$  als dimensionslose Zahl. Gelegentlich werden Magnetisierung und Suszeptibilität nicht auf das Volumen, sondern auf die Masse oder auf die Stoffmenge (Mol) bezogen.

Bei den Kristallen ist die Suszeptibilität im allgemeinen eine anisotrope Materialeigenschaft, die die Vektoren  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{M}$  zueinander in Beziehung setzt und durch einen Tensor (2. Stufe) darzustellen ist; für die Komponenten ist zu schreiben:

$$\mathcal{M}_i = \chi_{ij} H_j .$$

Der Tensor der magnetischen Suszeptibilität ist symmetrisch ( $\chi_{ij} = \chi_{ji}$ ) und hat im allgemeinen sechs unabhängige Komponenten (vgl. Tafel 4.2).

Die Kristalle können hinsichtlich ihrer magnetischen Suszeptibilität in mehrere Gruppen eingeteilt werden. Bei den *diamagnetischen Kristallen* liegt die Suszeptibilität in der Größenordnung  $-10^{-5}$ ; sie ist also negativ. Hierher gehören z. B. Steinsalz, Fluorit, Calcit, Quarz, Eis. Man erkennt diamagnetische Kristalle daran, daß sie durch die magnetischen Kräfte in einem inhomogenen Magnetfeld aus dem Bereich hoher Feldstärke herausgedrängt werden. Die Atome bzw. Ionen, Moleküle oder Komplexionen eines diamagnetischen Kristalls besitzen ohne Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes kein eigenes magnetisches Moment; es wird erst durch die magnetische Induktion im Magnetfeld erzeugt. Die diamagnetische Suszeptibilität ist von der Temperatur weitgehend unabhängig, sofern das Volumen konstant gehalten wird.

Die *paramagnetischen Kristalle* enthalten in ihrer Struktur Atome (bzw. Ionen), die bereits ein eigenes magnetisches Moment, unabhängig von einem äußeren Magnetfeld, besitzen. Die Ursache hierfür sind Elektronen mit „ungesättigtem“ Spin. Diese permanenten magnetischen Momente der paramagnetischen Atome (Ionen) sind zunächst ungeordnet, so daß kein makroskopisches Moment resultieren kann. Die Suszeptibilität der paramagnetischen Kristalle kommt dadurch zustande, daß die atomaren Momente in einem angelegten Magnetfeld je nach dessen Stärke ausgerichtet werden, was eine positive Suszeptibilität bedeutet. Daneben existiert ein kleiner, (negativer) diamagnetischer Beitrag zur Suszeptibilität. Die relative Suszeptibilität paramagnetischer Kristalle liegt in der Größenordnung  $+10^{-5} \dots 10^{-3}$ . Charakteristisch ist das Temperaturverhalten paramagnetischer Kristalle; denn die Wärmebewegung wirkt der Ausrichtung der atomaren Momente durch das angelegte Magnetfeld entgegen. Es läßt sich theoretisch zeigen und wurde experimentell bestätigt, daß die paramagnetische Suszeptibilität umgekehrt proportional zur (absoluten) Temperatur verläuft:

$$\chi = C/T \quad (C \text{ ist die Curie-Konstante}).$$

Im anisotropen Fall gilt

$$\chi_{ij} = C_{ij}/T .$$

Paramagnetische Kristalle werden in inhomogenen Magnetfeldern in den Bereich hoher Feldstärke hineingezogen; hierher gehören Aluminium, Platin, Siderit, Beryll, Olivin, Granat, Augit, Pyrit. Paramagnetische Kristalle können von diamagnetischen mit Hilfe eines Elektromagneten getrennt werden, was bei der Aufbereitung von Eisenerzen ausgedehnte technische Anwendung findet.

Diamagnetismus und Paramagnetismus sind nicht an den kristallisierten Zustand gebunden, sondern können auch in Flüssigkeiten und Gasen erscheinen. Wegen der kleinen Werte der betreffenden Suszeptibilitäten ist der Beitrag der

diamagnetischen und der paramagnetischen Magnetisierung zum magnetischen Fluß (vgl. Lehrbücher der Physik) in einem angelegten Magnetfeld zu vernachlässigen.

#### 4.4.2. Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus, Antiferromagnetismus

Die in diesem Abschnitt zu betrachtenden magnetischen Erscheinungen beruhen auf einer Wechselwirkung der Spins von Atomen, die in einem Kristallgitter angeordnet sind. *Ferromagnetische Kristalle* (Eisen, Kobalt, Nickel und verschiedene Legierungen) enthalten Atome mit einem permanenten magnetischen Moment; die Atome selbst sind also paramagnetisch. Infolge einer quantenmechanischen Wechselwirkung zwischen den Spins sind die permanenten Momente der Atome streng parallel geordnet. Diese Ordnung erstreckt sich (analog den Ferroelektrika) jeweils auf bestimmte Bereiche, die *Weißschen Bezirke* oder *ferromagnetischen Domänen*. Die Orientierung des resultierenden Moments dieser Bereiche zueinander ist beliebig (im Gegensatz zu den Ferroelektrika, bei denen diese Orientierung Zwillingssrelationen folgt).

Die ferromagnetischen Domänen können nach verschiedenen Methoden sichtbar gemacht werden (Bild 4.12). Ein Zusammenhang der Domänenstruktur mit

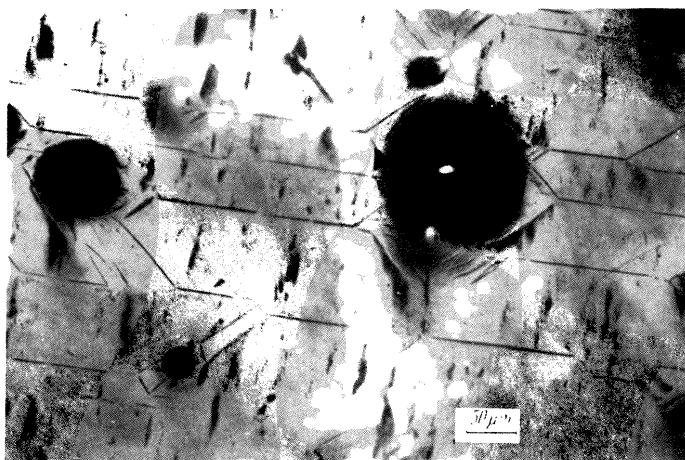


Bild 4.12. Ferromagnetische Domänen auf einer (100)-Fläche eines Einkristalls aus Eisen-Silicium

„Bitter-Muster“, Niederschlag feiner ferromagnetischer Teilchen aus einer flüssigen Suspension auf die Kristalloberfläche  
(Aufn.: Trüuble [4.2])

anderen Störungen und Realstrukturercheinungen ist auf diesem Bild unverkennbar. An den Grenzen der Domänen, den *Bloch-Wänden*, erfolgt der Übergang in die andere Spinorientierung nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich über eine Distanz in der Größenordnung von 100 Gitterkonstanten; die Bloch-Wände haben also eine gewisse Dicke.

Im unmagnetisierten Zustand kompensieren sich die Momente der Weißschen Bezirke untereinander. Unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes kommt es zu einer Ausrichtung der Momente der verschiedenen Weißschen Bezirke. Das

führt zu einer positiven Magnetisierung, die die paramagnetische Magnetisierung um mehrere Größenordnungen übertrifft: Der magnetische Fluß durch einen Ferromagneten wird durch dessen Magnetisierung bestimmt. Die Ausrichtung der magnetischen Momente bei der Magnetisierung erfolgt nach zwei Mechanismen: Einmal wachsen diejenigen Weißschen Bezirke, deren Moment zum angelegten Magnetfeld günstig orientiert ist, durch Verschiebung der Bloch-Wände; zum anderen erfolgt eine Rotation der magnetischen Momente der Weißschen Bezirke in die Richtung des angelegten Magnetfeldes. Bei niedrigen Feldstärken dominiert der erste, bei hohen Feldstärken der letzte Mechanismus. Die Ausrichtungsvorgänge verlaufen unstetig (*Barkhausen-Sprünge*) und zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung, in der die Magnetisierung vorgenommen wird. Es existieren Richtungen besonders *leichter Magnetisierbarkeit*. Beim kubisch raumzentrierten  $\alpha$ -Eisen ist das die [100]-Richtung, während die [111]-Richtung für die Magnetisierung am ungünstigsten ist. Beim kubisch flächenzentrierten Nickel dagegen liegt die Richtung leichter Magnetisierung parallel [111] und beim hexagonal dicht gepackten Kobalt parallel zur  $c$ -Achse. Demnach existieren beim  $\alpha$ -Fe sechs, beim Ni acht und beim Co nur zwei Richtungen leichter Magnetisierbarkeit.

Durch die Beziehung  $\chi = \Delta M / \mu_0 \Delta H$  lässt sich auch den Ferromagnetika eine (effektive) Suszeptibilität zuordnen, die große, positive Werte annimmt und anisotrop ist. Doch ist der für die Dia- und Paramagnetika geltende lineare Zusammenhang zwischen Feld und Magnetisierung keineswegs mehr zutreffend.  $\chi$  ist nicht konstant, sondern stark von  $H$  abhängig, und die Magnetisierung zeigt eine typische Hysterese (Bild 4.13). Bei einem Ferromagneten mit regellos orientierten

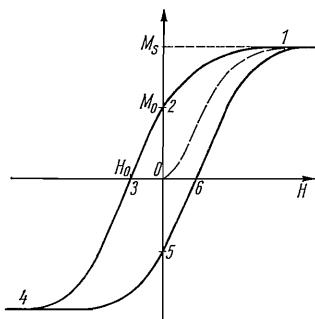


Bild 4.13. Magnetisierung  $M$  eines Ferromagneten in Abhängigkeit von einem Magnetfeld  $H$  (Hysterese)

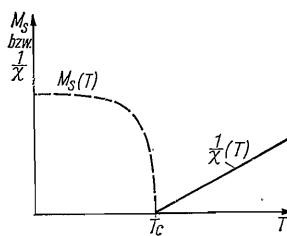


Bild 4.14. Verlauf der spontanen Magnetisierung (*Sättigungsmagnetisierung*)  $M_S$  eines Ferromagneten bei Annäherung an die Curie-Temperatur  $T_C$  und der reziproken Suszeptibilität  $1/\chi$  oberhalb  $T_C$  in der paraelektrischen Phase

Weißschen Bezirken folgt die Magnetisierung der „jungfräulichen“ Kurve von 0 nach 1 und erreicht eine Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ , wenn sämtliche Weißschen Bezirke ausgerichtet sind. Geht man mit dem Magnetfeld zurück (Kurve 1–2), so bleibt die Orientierung teilweise erhalten, und auch für  $H=0$  bleibt eine gewisse Magnetisierung  $M_0$  bestehen (Remanenz). Die Magnetisierung geht erst mit dem Anlegen eines *Koerzitivfeldes* mit dem Betrag  $H_0$  in der entgegengesetzten Richtung wieder auf den Wert Null zurück usw. Wie schon angedeutet, ist die Form der Hystereseschleifen stark von der kristallographischen Richtung abhängig, in der

die Magnetisierung vorgenommen wird. Die Suszeptibilität kann in den Bereichen des steilen Anstiegs der Hysteresekurven je nach Material Werte von  $+10^6$  und mehr erreichen (man vgl. demgegenüber die paramagnetischen Suszeptibilitäten).

Bei einer bestimmten Temperatur  $T_c$ , der *Curie-Temperatur* ( $768^\circ\text{C}$  für Fe;  $360^\circ\text{C}$  für Ni), bricht die Ordnung der Spins zusammen; der Ferromagnetismus verschwindet, und der Kristall wird paramagnetisch. Die Suszeptibilität folgt dann dem Curie-Weißschen Gesetz:  $\chi = C/(T - T_c)$ .

[Bild 4.14;  $\chi$  ist im allgemeinen anisotrop und wie bei allen Paramagnetika durch einen Tensor 2. Stufe darzustellen:  $\chi_{ij} = C_{ij}/(T - T_c)$ .] Magnetische Phasenübergänge zählen zu den kritischen Phänomenen (vgl. Abschn. 3.3.2.).

Eine parallele Orientierung der Spins, wie sie bei den Ferromagnetika vorliegt, ist allerdings nicht die einzige Möglichkeit einer Ordnung der Spins. Es gibt weiterhin die Möglichkeit, daß sich die Spins und damit die magnetischen Momente benachbarter (paramagnetischer) Atome entgegengesetzt (antiparallel) ausrichten (Bild 4.15). Welche dieser beiden Möglichkeiten auftritt, hängt von dem Vorzeichen eines sog. Austauschintegrals ab, das bei der quantentheoretischen Behandlung des Problems erscheint und die Wechselwirkungen zwischen den Spins erfaßt.

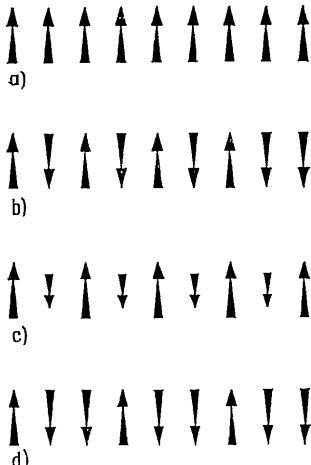


Bild 4.15. Schema der Spinordnung  
a) in Ferromagnetika; b) in Antiferromagnetika;  
c) und d) in Ferrimagnetika

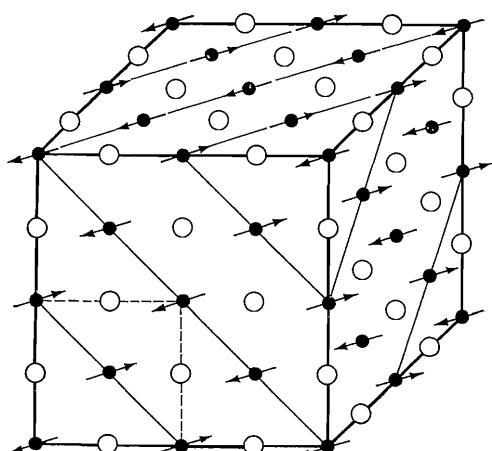


Bild 4.16. Anordnung des Spins der Mn<sup>2+</sup>-Ionen im Manganoxid MnO

Erstmals wurde eine solche antiparallele Spinordnung bei den Mn<sup>2+</sup>-Ionen in Manganoxid MnO beobachtet. MnO kristallisiert in der NaCl-Struktur, und die Spins der Mn<sup>2+</sup>-Ionen sind in einer (111)-Ebene jeweils alle parallel zu einer Flächen-diagonalen des Elementarwürfels orientiert, z. B. parallel [110]. In der nächsten Ebene ist die Orientierung entgegengesetzt, also parallel [110] (Bild 4.16). Die Orientierung wechselt hier von Ebene zu Ebene. Antiparallele Spin-Ordnungen lassen sich auch auf andere Weise herstellen, z. B. durch eine Umkehr der Spinorientierung zwischen benachbarten Ketten oder durch Wechsel der Spins innerhalb einer Kette. Man hat inzwischen zahlreiche derartige Substanzen, die als *Antiferromagnetika* bezeichnet werden, festgestellt und die Anordnung der Spins durch Neutronenbeugung (s. Abschn. 4.10.) nachgewiesen.

Antiferromagnetika können (wie Antiferroelektrika) kein resultierendes, spontanes makroskopisches Moment besitzen, heben sich jedoch durch magnetische Anomalitäten von den Paraelektrika ab. Charakteristisch ist der Verlauf ihrer Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (Bild 4.17):  $\chi$  nimmt bis zu einer gewissen Temperatur  $T_N$ , der *Neel-Temperatur*, zu; bei  $T_N$  bricht die antiferromagnetische Ordnung zusammen, die Substanz wird paramagnetisch, und  $\chi$  nimmt mit steigender Temperatur wieder ab; bei  $T_N$  zeigt  $\chi$  ein Maximum. Unter dem Einfluß der Temperatur oder äußerer Felder können antiferromagnetische Spinordnungen in andere antiferromagnetische Spinordnungen oder auch in eine ferromagnetische Spinordnung übergehen. Derartige Übergänge nennt man *metamagnetisch*; sie sind meistens bei sehr tiefen Temperaturen zu beobachten.

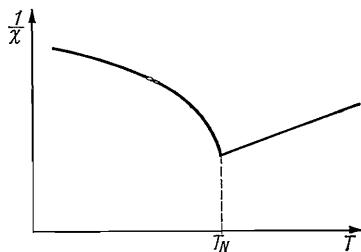


Bild 4.17. Verlauf der reziproken Suszeptibilität  $1/\chi$  eines Antiferromagneten in Abhängigkeit von der Temperatur

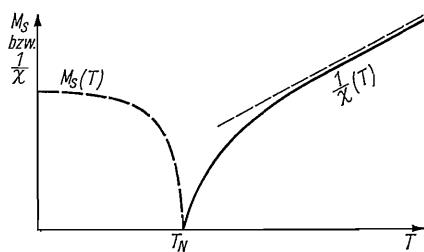


Bild 4.18. Verlauf der spontanen Magnetisierung (Sättigungsmagnetisierung)  $M_s$  und der reziproken Suszeptibilität  $1/\chi$  bei einem Ferrimagneten

Schließlich werden noch sog. *Ferrimagnetika* unterschieden. Zu ihrem Verständnis geht man am besten vom Schema der antiferromagnetischen Spinordnung aus: Wenn bei einem solchen Ordnungsschema verschiedenartige Atome mit unterschiedlichen Momenten beteiligt sind (Bild 4.15 c) oder die Anzahl der atomaren Momente für die beiden Richtungen unterschiedlich ist (Bild 4.15 d), resultieren eine spontane Magnetisierung und ein ferromagnetisches Verhalten. Gegenüber den normalen Ferromagnetika zeigen die Ferrimagnetika gewisse Anomalien, die am deutlichsten im Verlauf der Suszeptibilität oberhalb der Temperatur  $T_N$ , die gleichfalls als *Neel-Temperatur* bezeichnet wird und bei der die spontane Magnetisierung verschwindet, zum Ausdruck kommen (Bild 4.18): Der lineare Verlauf von  $1/\chi$  gegen  $T$  wird erst allmählich erreicht. Ferrimagnetische Verhalten zeigen insbesondere eine Reihe von Substanzen mit Spinellstruktur (vgl. Bild 2.31), in denen die verschiedenenartigen Gitterpositionen und die beteiligten verschiedenartigen Ionen mit unterschiedlichen magnetischen Momenten die Möglichkeit derartiger magnetischer Anordnungen eröffnen. Entsprechende magnetische Werkstoffe haben als *Ferrite* in der Hochfrequenztechnik eine große praktische Bedeutung erlangt; sie vereinen (im Gegensatz zu den metallischen Ferromagneten) eine ferromagnetische Suszeptibilität mit einem hohen elektrischen Widerstand.

#### 4.4.3. Magnetische Symmetrie, Antisymmetriegruppen

Betrachten wir die Struktur des MnO (Bild 4.16) noch einmal im Hinblick auf ihre Symmetrie. Wie NaCl gehört MnO zur kubischen Kristallklasse  $m\bar{3}m$  bzw. zur Raumgruppe  $F\bar{m}3m$ . Damit wird die Symmetrie der Anordnung der Atome oder Ionen bzw. auch die Symmetrie der Elektronendichte, die bei der Strukturbestim-

mung eine Rolle spielt (s. Abschn. 4.9.8.), beschrieben. Die Symmetrie der Spinanordnung im antiferromagnetischen Zustand bleibt dabei unberücksichtigt. Untersuchen wir, welche unserer bisher betrachteten Symmetrioperationen und -elemente auf die Spinanordnung zutreffen, dann verbleibt schließlich nur eine rhombische Symmetrie. Eine solche Beschreibung der Symmetrie des antiferromagnetischen MnO bliebe aber unbefriedigend, da so die offensichtlich sehr hohe Symmetrie der Struktur überhaupt nicht zum Ausdruck kommen würde. Deshalb werden die bisherigen Symmetriebetrachtungen erweitert, indem solche Symmetrioperationen eingeführt werden, die nicht nur die räumlichen Positionen der Gitterbausteine, sondern auch gegebenenfalls ihren Spin zur Deckung bringen. Bei diesem Verfahren werden einem Gitterbaustein neben seinen Raumkoordinaten weitere Parameter zugeordnet, die ihren Spin beschreiben, und die verallgemeinerten Symmetrioperationen wirken sowohl auf die Raumkoordinaten als auch auf die Parameter für den Spin ein. Auf diese Weise lassen sich die Symmetrien der verschiedenen denkbaren Spinanordnungen (z. B. lineare, gewinkelte bzw. verkippte oder schraubenförmige Spinanordnungen) beschreiben (vgl. hierzu *Kitz* [4.3]).

Wir wollen uns auf die Betrachtung der Symmetrie linearer Spinanordnungen beschränken, in denen wie beim MnO nur parallele oder antiparallele Richtungen der Spins auftreten. Für die Spinorientierung genügt dann ein Parameter, der nur zwei Werte anzunehmen braucht; symbolisch z. B. +1 für die eine Spinorientierung und -1 für die entgegengesetzte Spinorientierung (der Zahlenwert 1 ist dabei völlig unerheblich). Eine verallgemeinerte Symmetrioperation besteht aus einer räumlichen Transformation – wie bisher –, die aber jetzt gleichzeitig den Parameter der Spinorientierung entweder beläßt oder umkehrt. Im letzteren Fall spricht man von einer *Antisymmetrioperation*. Die Aufeinanderfolge der gleichen Antisymmetrioperationen führt auf die *Antisymmetrieelemente*. Die zweimalige Ausführung einer Antisymmetrioperation ergibt dabei wieder eine Operation, die den Orientierungsparameter nicht umkehrt. Insofern gehören zu jedem Antisymmetrieelement sowohl Antisymmetrioperationen, die den Orientierungsparameter umkehren, als auch „normale“ Symmetrioperationen, die dies nicht tun. Die Kombination von Antisymmetrieelementen miteinander bzw. die Kombination von Antisymmetrieelementen mit „normalen“ Symmetrieelementen führt auf die *Antisymmetriegruppen (AS-Gruppen)*. Die Symbolisierung der Antisymmetrieelemente geschieht auf zweierlei Weise: Die Symbole der „normalen“ Symmetrieelemente werden entweder mit einem Beistrich versehen oder unterstrichen, z. B.  $m'$  oder  $\underline{m}$  für eine AntispiegelEbene,  $4'$  oder  $\underline{4}$  für eine vierzählige Antisymmetriearchse. Es gibt auch Antisymmetrietranslationen, die einer Translation mit Umkehr des Orientierungsparameters entsprechen.

Bei einer graphischen Darstellung kann die Antisymmetrie durch zwei verschiedene Farben zum Ausdruck gebracht werden, und da es am naheliegendsten war, die „Farben“ Schwarz und Weiß zu verwenden, bezeichnet man die AS-Gruppen auch als *Schwarz-Weiß-Gruppen*. Diese Darstellung ist von Schubnikow [4.4] eingeführt worden, weswegen die AS-Gruppen auch als *Schubnikow-Gruppen* bezeichnet werden. Bei einer Schwarz-Weiß-Darstellung des antiferromagnetischen MnO (Bild 4.16) hätte man alle Mn-Ionen der einen Spinorientierung weiß, alle Mn-Ionen der entgegengesetzten Spinorientierung schwarz darzustellen; da das magnetische Moment der O-Ionen Null ist, ist deren Farbqualität nicht relevant.

Für die magnetischen Strukturen sind so insgesamt 1421 *AS-Raumgruppen* (Schwarz-Weiß-Raumgruppen) möglich; hierzu zählen 1191 AS-Raumgruppen, die durch Verteilungen weißer und schwarzer Punkte darzustellen sind, und 230 Raumgruppen, in denen die Spins alle in der gleichen Richtung orientiert sind, die

also mit einer Farbe auskommen und gar keine echten AS-Operationen enthalten; sie entsprechen genau den 230 „normalen“ Raumgruppen. Schließlich findet man bei der Kombination von AS-Symmetrieelementen noch Gruppen, die schwarze und weiße Gitterpunkte aufeinander abbilden würden: Die Gitterpunkte sind gewissermaßen „grau“, ihnen kann kein Moment mit einer Orientierung zugeordnet werden; es gibt insgesamt 230 „graue“ Raumgruppen, die wiederum genau den „normalen“ Raumgruppen entsprechen. Addiert man sie zu den 1421 „magnetischen“ AS-Raumgruppen, so kommt man auf insgesamt 1651 AS-Raumgruppen (Belov et al. [4.5]).

Die zweifarbigen AS-Raumgruppen sind 22 zweifarbigen Translationsgittern zuzuordnen (AS-Bravais-Gitter); hinzu kommen 14 einfarbige und 14 „graue“ Translationsgitter. Das ergibt dann 36 „magnetische“ AS-Bravais-Gitter und 50 AS-Bravais-Gitter insgesamt. Den AS-Raumgruppen sind ferner die *AS-Punktgruppen* bzw. die „magnetischen“ Kristallklassen an die Seite zu stellen, die die makroskopische Symmetrie antisymmetrischer Strukturen zum Ausdruck bringen. Analog den „normalen“ Punktgruppen lassen sich auch die AS-Punktgruppen durch Polyeder repräsentieren, und zwar durch zweifarbige (schwarz-weiße) Polyeder. Als Beispiel zeigt Bild 4.19 die zweifarbigen Polyeder, die sich

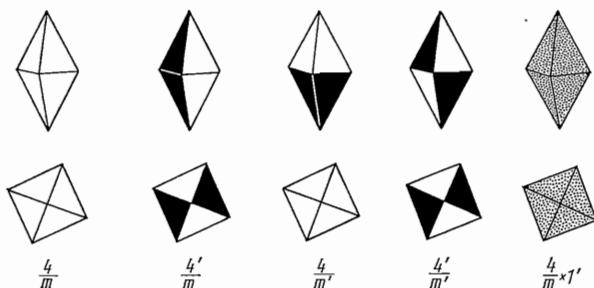


Bild 4.19. Die antisymmetrischen tetragonalen Dipyramiden, Seitenansicht und Draufsicht

$4/m$  einfarbig;  $4'/m$ ,  $4/m'$  und  $4'm'$  zweifarbig;  $4m'x1'$  grau

aus der Punktgruppe  $4/m$ , repräsentiert durch eine tetragonale Dipyramide, ableiten lassen. Insgesamt gibt es 58 AS-Punktgruppen, die durch zweifarbige Polyeder darzustellen sind. Hinzu kommen die 32 einfarbigen Punktgruppen, so daß es zusammen 90 „magnetische“ Kristallklassen gibt. Entsprechend gibt es wieder 32 „graue“ Punktgruppen; die Gesamtanzahl der AS-Punktgruppen beträgt damit 122.

Die AS-Gruppen sind nicht nur zur Beschreibung der Symmetrie von Anordnungen magnetischer Momente geeignet, sondern können auch herangezogen werden, um die Symmetrie von Anordnungen anderer Eigenschaften zu erfassen, sofern diese Eigenschaft zwei Werte annehmen kann, die im Zusammenhang mit den räumlichen Symmetrieeoperationen wechseln. Ein Beispiel sind die Anordnungen elektrischer Dipolmomente entgegengesetzter Richtung (Antiferroelektrika). Es ist zu beachten, daß bei derartigen Betrachtungen sog. „axiale“ und „polare“ Eigenschaften unterschieden werden müssen. So zeigen polare Vektoren das Transformationsverhalten des Ortsvektors bzw. der Koordinaten von Gitterpunkten; das elektrische Feld und elektrische Dipolmomente werden durch polare Vektoren

dargestellt. Axiale Vektoren hingegen kehren ihre Richtung bei solchen Transformationen um, die die Orientierung (den Drehsinn) des Koordinatensystems umkehren. Derartige Transformationen sind die Spiegelungen sowie alle diejenigen Symmetrieroberationen, die durch eine Matrix mit der Determinanten  $-1$  (vgl. S. 47) repräsentiert werden. Das magnetische Feld bzw. magnetische Dipolmomente werden durch axiale Vektoren dargestellt. Daraus folgt, daß eine „normale“ Spiegelung ein magnetisches Moment umkehrt, hingegen eine Antispiegelung die Richtung des magnetischen Moments erhält. Diese Zusammenhänge sind bei *Donnay et al.* [4.6] ausführlich dargestellt. Entsprechend sind auch polare und axiale Tensoren zu unterscheiden. Die bisher behandelten Tensoren sind alle polar. Ein axialer Tensor (2. Stufe) ist z. B. der „Gyrationstensor“, der bei einer umfassenden Darstellung der optischen Aktivität (s. Abschn. 4.5.9.) einzuführen wäre.

Das Symmetriprinzip kann noch über die AS-Gruppen hinaus erweitert werden. Betrachtet man einerseits mehrere, jeweils zweiwertige Eigenschaften gleichzeitig, so gelangt man zu „mehrfaichen AS-Gruppen“ (vgl. *Bohm* [4.7]). Betrachtet man andererseits eine Eigenschaft, die mehr als zweier Werte fähig ist (z. B. die Orientierung von Spins in mehr als zwei Richtungen), so gelangt man zu den *Farbgruppen*. Die Farbgruppen werden graphisch unter Verwendung von mehr als zwei Farben dargestellt, wobei jede Farbe einen bestimmten Wert der betrachteten Eigenschaft repräsentiert (*Niggli* und *Wondratschek* [4.8], *Loeb* [4.9]).

Schließlich können die Symmetrien von Gittern nicht nur in drei Dimensionen, sondern auch in weniger und in mehr als drei Dimensionen verfolgt werden — letzteres allerdings nur algebraisch (*Wondratschek* [4.10]). So gibt es zehn zweidimensionale kristallographische Punktgruppen und siebzehn zweidimensionale „Raumgruppen“ (*Ebenengruppen*). Ferner weiß man heute, daß 227 vierdimensionale Punktgruppen, 4783 vierdimensionale Raumgruppen und 64 vierdimensionale Bravais-Gitter existieren.

#### 4.5. Kritalloptik

Die Kritalloptik befaßt sich mit der Ausbreitung und Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen — dem Licht — in Kristallen, d. h. in einem anisotropen Medium. Der durch die Quantentheorie begründete korpuskulare Aspekt des Lichts spielt in der Kritalloptik keine Rolle; wesentlich ist die Wellennatur des Lichts, wie sie von *Huygens* erkannt wurde. Bei den Lichtwellen handelt es sich um miteinander verknüpfte Schwingungen elektrischer und magnetischer Feldstärken, die zueinander senkrecht gerichtet sind und sich mit einer endlichen Geschwindigkeit, der *Lichtgeschwindigkeit*, ausbreiten. Im Vakuum beträgt die Lichtgeschwindigkeit  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s. Die Schwingungen sind transversal, d. h., die Schwingungsrichtungen stehen senkrecht auf der Fortpflanzungsrichtung. Die Entfernung zweier benachbarter Punkte in der Fortpflanzungsrichtung, die sich im gleichen Schwingungszustand (der gleichen *Phase*) befinden, heißt *Wellenlänge*. Die Wellenlängen des sichtbaren Lichts liegen (im Vakuum) zwischen 400 (Violett) und 800 nm (Rot). Licht einer bestimmten Wellenlänge wird als *monochromatisch* bezeichnet. Die Anzahl der an einem Punkt pro Zeit ausgeführten Schwingungen ist die *Schwingungszahl* oder *Frequenz*. Lichtgeschwindigkeit  $v$ , Frequenz  $\nu$  und Wellenlänge  $\lambda$  sind gemäß  $v = \nu \lambda$  miteinander verknüpft. Danach ist  $v$  also die Phasengeschwindigkeit des Lichts, mit der sich ein bestimmter Schwingungs-

zustand (eine Phase) durch den Raum bewegt. Während  $v$  vom Ausbreitungsmedium unabhängig ist, hängen  $v$  und  $\lambda$  vom Ausbreitungsmedium ab: Im Vakuum ist  $v=c$ ; für Medien mit einem Brechungsindex (s. Abschn. 4.5.1.) größer als 1 hat  $v$  einen kleineren, für Medien mit einem Brechungsindex kleiner als 1 hat  $v$  einen größeren Wert als  $c$ . Neben den genannten Größen wird in der Spektroskopie noch die Wellenzahl  $\nu'=1/\lambda$  benutzt.

Die Lichtwellen werden als zeitlich veränderliche elektromagnetische Felder durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben. Die Lösung der Maxwell'schen Gleichungen für die Fortpflanzung von Lichtwellen in einem anisotropen optischen Medium und die theoretische Ableitung der kristalloptischen Erscheinung werden z. B. bei M. Born gegeben. Die wesentlichen Wechselwirkungen zwischen dem Licht und einem durchstrahlten Medium erfolgen über die elektrische Polarisation des Mediums durch die elektrischen Anteile der elektromagnetischen Schwingungen. Die maßgebliche Materialeigenschaft für die Kristalloptik ist damit die dielektrische Permittivität  $\epsilon$  bzw.  $\epsilon_r$  (Dielektrizitätskonstante), die in anisotropen Kristallen durch einen polaren symmetrischen Tensor 2. Stufe dargestellt werden (vgl. Abschn. 4.3.2. und Tafel 4.2). Zu beachten ist, daß  $\epsilon$  sowie  $\epsilon_r$  von der Frequenz der Schwingung abhängen (Dispersion) und von den elektrostatisch gemessenen Werten abweichen können.

#### 4.5.1. Lichtbrechung

Ein Lichtstrahl (Lichtbündel), der von einem optischen Medium in ein anderes übertritt, verändert im allgemeinen seine Richtung; er wird gebrochen. Diese als *Lichtbrechung* bezeichnete Erscheinung läßt sich nach dem Prinzip von Huygens für die Fortpflanzung von Lichtwellen erklären. In einem optisch isotropen Medium breitet sich eine Welle, die von einem Punkt ausgeht, kugelförmig aus. Bei der Fortpflanzung einer Wellenfront breitet sich nach dem Huygensschen Prinzip von jedem Punkt dieser Wellenfront eine eigene, kugelförmige Welle aus. Alle diese Wellen überlagern sich, und nach einer gewissen Zeit wird die neue Wellenfront durch die „Einhüllende“ gebildet, die die kugelförmigen Teilwellen umschließt.

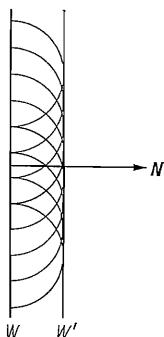


Bild 4.20. Huygenssche Konstruktion für die Fortpflanzung einer ebenen Welle im isotropen Medium

$W$  Wellenfront zur Zeit  $t=0$ ;  $W'$  Wellenfront zur Zeit  $t=t_0$ ;  $N$  Wellennormale

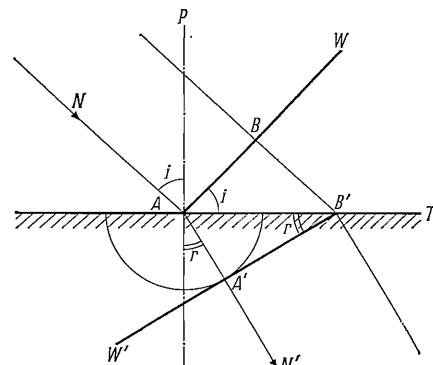


Bild 4.21. Huygenssche Konstruktion für die Lichtbrechung an einer ebenen Grenzfläche zwischen zwei isotropen Medien

$W$  einfallende Wellenfront;  $W'$  gebrochene Wellenfront

Bei einer ebenen Wellenfront (Bild 4.20) ist die „Einhüllende“ die Tangentialebene an die kugelförmigen Teilwellen; senkrecht auf ihr steht die Wellennormale  $\mathbf{N}$ . Ist  $v$  die Ausbreitungsgeschwindigkeit (Lichtgeschwindigkeit), dann ist nach einer gewissen Zeit  $t_0$  die Wellenfront um die Distanz  $vt_0$  in der Richtung von  $\mathbf{N}$  fortgeschritten.

Trifft eine ebene Wellenfront  $W$  (Bild 4.21) auf die ebene Grenzfläche  $T$  zwischen zwei optischen Medien, in denen die Lichtgeschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$  unterschiedlich sind, so breitet sich im zweiten Medium nach dem Huygensschen Prinzip um den Punkt  $A$  eine Kugelwelle mit der Geschwindigkeit  $v_2$  aus. Die Wellenfront durchläuft im ersten Medium während der Zeit  $t_0$  die Distanz  $BB' = v_1 t_0$ . In derselben Zeit hat die Kugelwelle um  $A$  den Radius  $AA' = v_2 t_0$  erreicht; folglich bezeichnet die Tangente  $B'A'$  die Wellenfront  $W'$  im zweiten Medium. Die Wellennormalen  $\mathbf{N}$  und  $\mathbf{N}'$  haben unterschiedliche Richtungen. Der Winkel, den  $\mathbf{N}$  und das Einfalls- lot  $P$  auf die Grenzfläche miteinander einschließen, ist der Einfallswinkel  $i$ ; der Winkel zwischen  $\mathbf{N}'$  und  $P$  ist der Brechungswinkel  $r$ . Der Winkel  $i$  tritt auch im Dreieck  $ABB'$  auf (paarweise senkrecht aufeinander stehende Schenkel), und es gilt  $\sin i = BB'/AB' = v_1 t_0/AB'$ . Entsprechend gilt im Dreieck  $AB'A'$ , in dem auch der Winkel  $r$  auftritt,  $\sin r = AA'/AB' = v_2 t_0/AB'$ . Daraus folgt

$$\sin i / \sin r = v_1 / v_2 = \text{const.}$$

Das ist das Brechungsgesetz von *Snellius*: Das Verhältnis zwischen den Sinus von Einfallswinkel und Brechungswinkel ist konstant und gleich dem Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten in den beiden Medien. Ein senkrecht einfallender Lichtstrahl ( $i=0$ ) wird nicht gebrochen ( $r=0$ ). Ist das erste Medium ein Vakuum, also  $v_1=c$  (Lichtgeschwindigkeit im Vakuum), so wird durch

$$\sin i / \sin r = c / v_2 = n$$

der Brechungsindex  $n$  definiert. Er ist demnach umgekehrt proportional zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts im betreffenden Medium. Für die Brechung an der Grenzfläche zweier Medien gilt mithin auch

$$\sin i / \sin r = v_1 / v_2 = n_2 / n_1.$$

Mit der (relativen) Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  ist der Brechungsindex isotroper Medien durch die einfache Beziehung  $n^2 = \epsilon_r$  verknüpft.

Praktisch genügt es, den Brechungsindex eines Mediums gegen Luft zu ermitteln, da der Brechungsindex von Luft den Wert 1,000294 besitzt, der nur bei sehr präzisen Messungen eine Korrektur erforderlich macht. Solche präzisen Messungen werden auf einkreisigen Goniometern an prismenförmigen Probekörpern durchgeführt. Eine andere Methode zur Ermittlung des Brechungsindex beruht auf der Messung des Grenzwinkels der *Totalreflexion*. Betrachten wir noch einmal Bild 4.21! Es stellt den Fall  $v_1 > v_2$ , d. h.  $n_1 < n_2$  dar; hieraus folgt  $i > r$ . Hingegen folgt für den Fall  $v_1 < v_2$ , d. h.  $n_1 > n_2$ , die Relation  $i < r$ . Lassen wir in diesem Fall den Einfallswinkel  $i$  größer werden, so wird bei einem bestimmten Wert  $i_t$  ein Brechungswinkel  $r_t = 90^\circ$  erreicht („streifende Brechung“). Alle Wellen, die mit einem Einfallswinkel  $i > i_t$  eindringen, treten nicht mehr in das zweite Medium über, sondern werden mit ihrer gesamten Intensität reflektiert (Totalreflexion). Wegen  $\sin r_t = \sin 90^\circ = 1$  gilt

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin i_t}{\sin r_t} = \sin i_t \quad \text{oder} \quad n_2 = n_1 \sin i_t.$$

Ist  $n_1$  bekannt, so lässt sich  $n_2$  durch Messung von  $i_t$ , des Grenzwinkels der Totalreflexion, bestimmen; die betreffenden Meßgeräte nennt man *Totalrefraktometer*.

Das Kernstück eines Totalrefraktometers ist ein optischer Prüfkörper mit einem möglichst großen Brechungsindex  $n_1$ , der größer sein muß als der zu bestimmende Brechungsindex  $n_2$  des zu untersuchenden Probekörpers. Auf diesen Prüfkörper wird der Probekörper mit einer Immersionsflüssigkeit aufgesetzt, deren Brechungsindex gleichfalls größer als  $n_2$  sein muß. Gegenüber den Prismenmethoden muß am Probekörper also nur eine ebene Fläche vorhanden sein.

In der Praxis wird außerdem häufig die *Einbettungsmethode* (*Immersionsmethode*) benutzt (vgl. Abschn. 4.5.6.).

#### 4.5.2. Doppelbrechung

Im Jahre 1669 entdeckte *Bartholin* an einem Spaltrhomboeder von Calcit die Doppelbrechung: Ein Lichtstrahl (Lichtbündel), der den Kristall durchdringt, wird bei der Brechung in zwei Strahlen zerlegt (Bild 4.22). Betrachten wir beispielsweise eine punktförmige Lichtquelle durch das Spaltrhomboeder, so sehen wir zwei Lichtpunkte. Die nähere Untersuchung zeigt, daß der eine Strahl dem Snelliusschen Brechungsgesetz folgt, er wird als *ordentlicher Strahl* bezeichnet; für den zweiten Strahl gilt dieses Brechungsgesetz nicht, und er wird als *außerordentlicher Strahl* bezeichnet. Der außerordentliche Strahl wird auch bei senkrechtem Einfall gebrochen (Bild 4.22 a). Stets bleibt der außerordentliche Strahl in einer Ebene, die

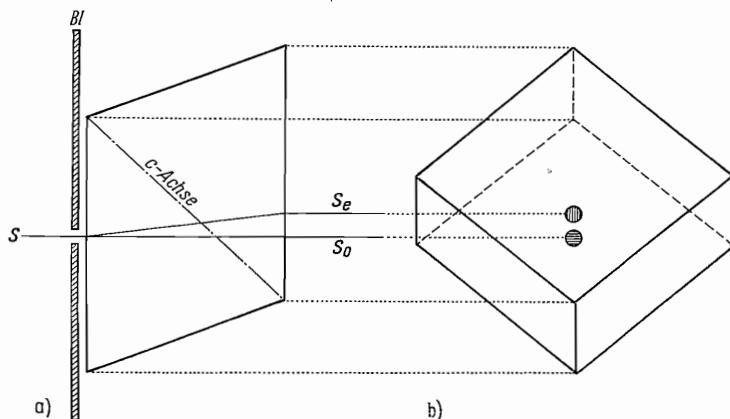


Bild 4.22. Doppelbrechung beim Calcit

- a) Strahlengang beim Durchgang des Lichts durch ein Spaltrhomboeder {10\bar{1}1} von Calcit (Schnitt)
- $S$  einfallender Strahl (Lichtbündel);  $S_e$  außerordentlicher Strahl (Lichtbündel);  $S_o$  ordentlicher Strahl (Lichtbündel);
- Bl Blende
- b) Bild einer punktförmigen Lichtquelle, betrachtet durch ein Spaltrhomboeder von Calcit

durch den einfallenden Strahl und die  $c$ -Achse des Kristalls aufgespannt wird (Hauptschnitt): Drehen wir den Kristall um die Richtung des einfallenden Strahls, so bleibt der ordentliche Strahl an seiner Position, während der außerordentliche Strahl mit herumwandert.

Zur Erklärung der Doppelbrechung nahm *Huygens* an, daß sich im Kristall zwei verschiedene Wellen ausbreiten: Die zum ordentlichen Strahl gehörende Welle pflanzt sich wie in einem optisch isotropen Medium in allen Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit fort. Nehmen wir an, daß die Welle von einem Punkt ausgeht, dann hat die Wellenfront, die in diesem Fall als *Wellenfläche*, *Strahlenfläche*

oder auch *Strahlengeschwindigkeitsfläche* bezeichnet wird, nach einer gewissen Zeit die Gestalt einer Kugel. Hingegen ist die Geschwindigkeit, mit der sich die zum außerordentlichen Strahl gehörende Welle im Kristall fortpflanzt, von der Richtung abhängig: Geht die Welle von einem Punkt aus, dann hat die Wellenfläche (Strahlenfläche) nach einer gewissen Zeit die Gestalt eines Rotationsellipsoids. Dieses Rotationsellipsoid hat eine bestimmte Orientierung im Kristall: Seine Rotationsachse, die als *optische Achse* bezeichnet wird, fällt mit der *c-Achse* des Kristalls zusammen; die Länge der Rotationsachse stimmt mit dem Durchmesser der kugelförmigen Wellenfläche des ordentlichen Strahls überein.

Nach dem Huygensschen Prinzip breitet sich also im Calcit um jeden Punkt, der von einer sich fortpflanzenden Lichtwelle erfaßt wird, eine doppelte oder — wie man sagt — *zweischalige Wellenfläche (Strahlenfläche)* aus. Sie besteht aus einem Rotationsellipsoid, dem eine Kugel eingeschrieben ist (Bild 4.23 a). Beide berühren

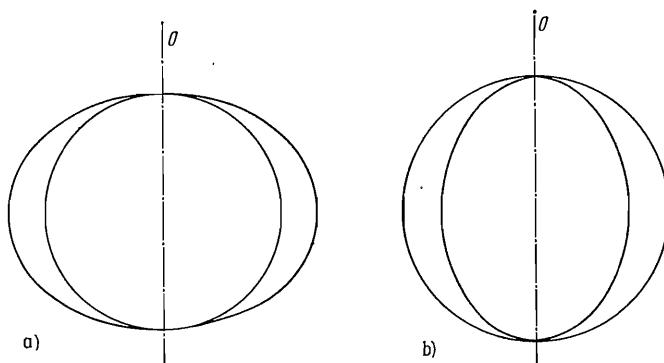


Bild 4.23. Schnitt durch die Strahlenfläche (Wellenfläche) eines

a) optisch einachsigen negativen Kristalls und b) eines optisch einachsigen positiven Kristalls  
Die Strahlenfläche ergibt sich durch Rotation um die optische Achse  $O$

sich an den Durchstoßpunkten der optischen Achse (*c-Achse*). Die Huygenssche Konstruktion der Fortpflanzung einer senkrecht einfallenden Lichtwelle in Calcit ist im Bild 4.24 ausgeführt. Die beiden Wellenfronten (für den ordentlichen und für den außerordentlichen Strahl) ergeben sich als Tangenten an die betreffenden Strahlenflächen (Wellenflächen). Sie pflanzen sich parallel zueinander und parallel zur einfallenden Wellenfront mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch den

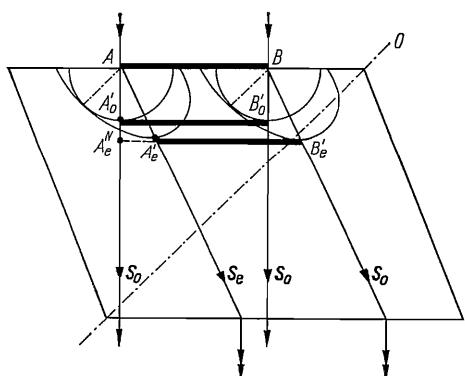


Bild 4.24. Huygenssche Konstruktion für die Fortpflanzung von Licht in einem Calcitrhomboeder {1011} bei senkrechtem Einfall

$O$  optische Achse (*c-Achse*);  $S_0$  ordentlicher Strahl;  
 $S_e$  außerordentlicher Strahl

Zur Verdeutlichung der Konstruktion ist die Exzentrizität des Ellipsoids für die Strahlenflächen des außerordentlichen Strahls übertrieben dargestellt (vgl. Bild 4.23)

Kristall fort; ihre Wellennormalen stimmen also im Fall senkrechter Inzidenz überein. Im allgemeinen ist beim außerordentlichen Strahl die Wellennormalengeschwindigkeit (kurz: *Normalengeschwindigkeit*), die durch  $AA_e^N/t_0 = v_e^N$  gegeben ist, von der Strahlengeschwindigkeit, gegeben durch  $AA'_e/t_0 = v$ , verschieden. In der Kristallographie betrachtet man meistens Wellennormalen und Normalengeschwindigkeiten. Wie aus Bild 4.25 im Vergleich mit Bild 4.20 hervorgeht, gilt

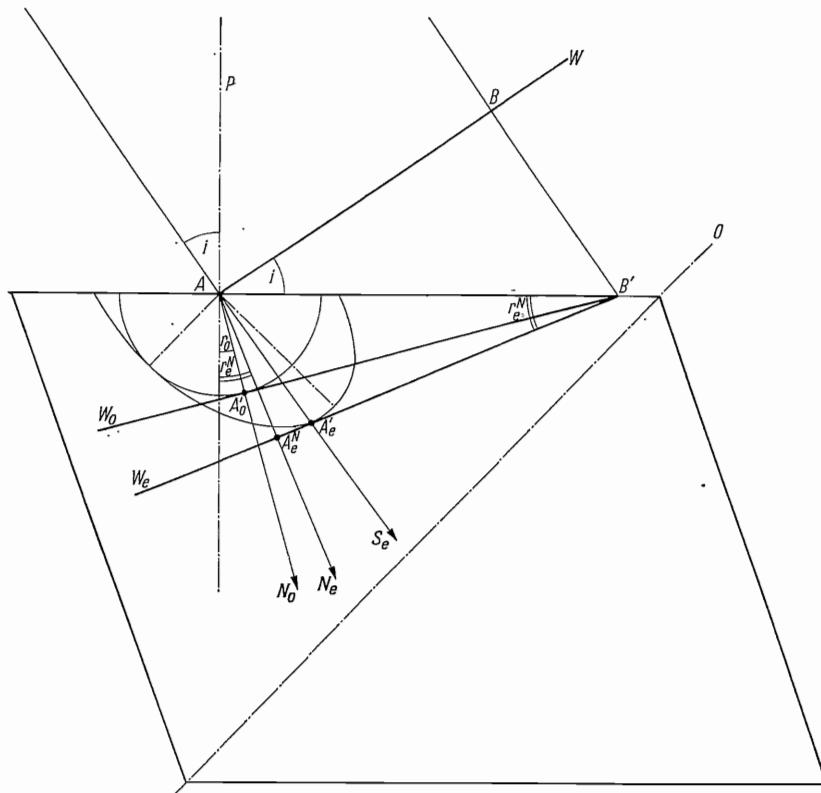


Bild 4.25. Fortpflanzung von Licht in Calcit bei schrägem Einfall

$O$  optische Achse ( $c$ -Achse);  $W$  einfallende Wellenfront;  $W_o$  Wellenfront der ordentlichen Welle;  $W_e$  Wellenfront der außerordentlichen Welle

Zur Verdeutlichung der Konstruktion ist die Exzentrizität des Ellipsoids für die Strahlenflächen des außerordentlichen Strahls übertrieben dargestellt (vgl. Bild 4.23)

für die Normalenrichtungen und -geschwindigkeiten (im Gegensatz zu den Strahlenrichtungen und -geschwindigkeiten) auch beim außerordentlichen Strahl das Brechungsgesetz

$$\sin i / \sin r_e^N = c / v_e^N = n'_e$$

mit  $n'_e$  als Brechungsindex der außerordentlichen Welle. Sei  $n_o$  der Brechungsindex der ordentlichen Welle, dann wird die Größe der Doppelbrechung durch die Differenz der Brechungsindizes  $\Delta n' = n'_e - n_o$  angegeben. Allgemein gilt bei der Brechung ebener Wellenfronten an der Grenze zweier Medien für den Zusammenhang der Normalenrichtungen und -geschwindigkeiten

$$\sin i^N / \sin r^N = v_1^N / v_2^N = n_2 / n_1$$

mit  $n_1$  und  $n_2$  als Brechungsindizes der betreffenden Medien, wobei man gegebenenfalls die Brechungsindizes der ordentlichen und der außerordentlichen Wellen zu unterscheiden hat.

Für die Fortpflanzungsrichtung der Lichtwellen gibt es zwei Grenzfälle: 1. Wenn die Fortpflanzung in der Richtung der optischen Achse erfolgt, kann keine Unterscheidung zwischen einer ordentlichen und einer außerordentlichen Welle getroffen werden (Bild 4.26 a); es gibt nur eine Wellenfront. In Richtung der  $c$ -Achse verhält

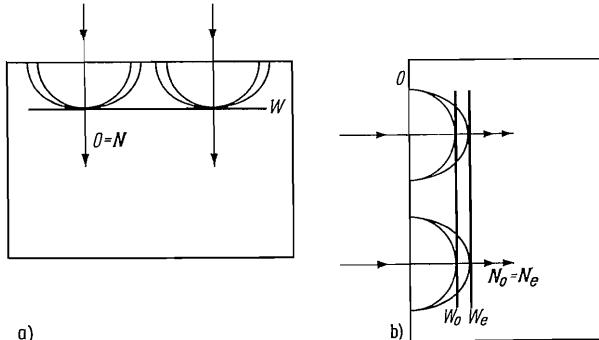


Bild 4.26. Grenzfläche für die Fortpflanzungsrichtung von Licht in Calcit

- a) parallel zur optischen Achse ( $c$ -Achse);  
b) senkrecht zur optischen Achse ( $c$ -Achse)

sich Calcit also wie ein optisch isotropes Medium. 2. Wenn die Fortpflanzung senkrecht zur optischen Achse erfolgt, ist der Unterschied in den Geschwindigkeiten der ordentlichen und der außerordentlichen Welle am größten (Bild 4.26 b). Der Brechungsindex der außerordentlichen Welle wird in diesem Fall auch als außerordentlicher Brechungsindex  $n_e$  schlechthin bezeichnet.  $n_e$  sowie  $n_o$  sind Materialkonstanten; die Werte von Calcit sind  $n_e = 1,4864$  und  $n_o = 1,6584$  (gemessen im Licht der D-Linie von Na mit einer Wellenlänge von 589,3 nm). Für alle übrigen Fortpflanzungsrichtungen nimmt der Brechungsindex  $n'$  der außerordentlichen Welle einen Wert zwischen  $n_e$  und  $n_o$  an. Im Fall der Fortpflanzung senkrecht zur optischen Achse ist die Doppelbrechung  $\Delta n = n_e - n_o$  am stärksten und gleichfalls eine Materialkonstante; für Calcit ergibt sich  $\Delta n = 1,4864 - 1,6583 = -0,172$ , eine im Vergleich zu anderen Kristallen sehr starke Doppelbrechung. Auf das negative Vorzeichen wird gleich noch zurückzukommen sein. Allerdings stimmen bei einer Fortpflanzung senkrecht zur optischen Achse die Strahlenrichtungen der ordentlichen und der außerordentlichen Welle überein (s. Bild 4.26 b): Obwohl die Doppelbrechung am stärksten ist, findet keine Aufspaltung der Richtungen von ordentlichem und außerordentlichem Strahl statt. Die Strahlenaufspaltung ist also an die Fortpflanzungsrichtungen zwischen den Grenzfällen parallel und senkrecht zur optischen Achse gebunden und erreicht ein Maximum, wenn die Wellen-normalen mit der optischen Achse einen Winkel  $\nu = \arctan n_e/n_o$  einschließen (zur Ableitung vgl. D. S. Beljankin/W. P. Petrow). Für Calcit ergibt sich  $\nu = 41^\circ 52'$  und eine maximale Strahlaufspaltung von  $6^\circ 16'$ . Ein senkrecht auf eine Fläche des Spaltrhomboeders  $\{10\bar{1}\}$  auffallender Lichtstrahl kommt der Richtung der maximalen Strahlaufspaltung sehr nahe, die Strahlaufspaltung beträgt hier  $6^\circ 14'$ . (In den Bildern 4.24 und 4.25 ist auch die Strahlaufspaltung übertrieben dargestellt.) Calcit gehört, wie gesagt, zu den stark doppelbrechenden Kristallen. Für den schwach doppelbrechenden Quarz mit  $n_o = 1,5442$  und  $n_e = 1,5533$  erreicht die Aufspaltung zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl dagegen nur einen Maximalwert von  $0^\circ 20'$  und lässt sich deshalb nicht so unmittelbar wie bei Calcit beobachten.

Auf Grund der Definition der Doppelbrechung  $\Delta n = n_e - n_o$  erhält  $\Delta n$  bei Calcit ein negatives Vorzeichen. Aus diesem Grund bezeichnet man Calcit als *optisch negativ* bzw. spricht man von einem negativen *optischen Charakter*. Das bedeutet, die Geschwindigkeit der außerordentlichen Welle ist stets größer als die der ordentlichen Welle. Beim Quarz sind die Verhältnisse umgekehrt: Dessen Doppelbrechung  $\Delta n = n_e - n_o = 1,5533 - 1,5442 = +0,0091$  ist positiv. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der außerordentlichen Welle ist somit kleiner als die der ordentlichen. Die zweischalige Wellenfläche (Strahlenfläche) für die Fortpflanzung der von einem Punkt ausgehenden Wellen besteht wieder aus einer Kugel für die ordentliche Welle und aus einem Rotationsellipsoid für die außerordentliche Welle, das diesmal jedoch innerhalb der Kugel liegt (Bild 4.23 b). Kugel und Rotationsellipsoid berühren sich wieder an den Durchstoßpunkten der optischen Achse. Mit dieser zweischaligen Wellenfläche (Strahlenfläche) werden analog die Wellenfronten nach dem Huygensschen Prinzip konstruiert. Die betreffenden Kristalle, z. B. Quarz, bezeichnet man als *optisch positiv*, bzw. man spricht von einem *positiven optischen Charakter*. Sowohl Calcit als auch Quarz haben nur eine optische Achse; sie werden als *optisch einachsig* bezeichnet. Optisch einachsig sind die Kristalle des trigonalen, des tetragonalen und des hexagonalen Kristallsystems. Die optische Achse fällt stets mit der kristallographischen *c*-Achse zusammen.

#### 4.5.3. Polarisation

Die Lichtbündel, die gemäß Bild 4.22 einen doppelbrechenden Kristall durchlaufen, haben noch eine weitere charakteristische Eigenschaft: Ihr Licht ist *linear polarisiert*. In gewöhnlichem (unpolarisiertem) Licht wechselt nicht nur ständig die Größe, sondern auch die Richtung des elektrischen Feldvektors, die *Schwingungsrichtung*; unpolarisiertes Licht enthält praktisch alle beliebigen Schwingungsrichtungen (senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung). Entsprechendes gilt für den magnetischen Feldvektor. Fortpflanzungsrichtung und Schwingungsrichtung (des elektrischen Feldvektors) spannen die jeweilige *Schwingungsebene* auf. Bei einer linearen Polarisation behält die Schwingungsebene ständig ihre Lage bei und verändert sich nicht. Die Projektionen sämtlicher in einer polarisierten Lichtwelle auftretenden elektrischen Feldvektoren auf eine Ebene senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung liegen auf einer Geraden. Die Ebene senkrecht zu dieser Geraden, die also senkrecht auf der Schwingungsebene steht und die Fortpflanzungsrichtung enthält, wird als *Polarisationsebene* bezeichnet; in dieser Ebene schwingt der magnetische Feldvektor einer linear polarisierten Lichtwelle.

In einem optisch anisotropen Medium haben wir im allgemeinen zwischen der Richtung des Strahls *S* und der Wellennormalen *N* zu unterscheiden (s. Bild 4.25). Der elektrische Feldvektor *E* schwingt senkrecht zur Strahlrichtung *S*. Senkrecht zur Wellennormalen *N*, also in der Wellenfront, schwingt hingegen der Vektor der dielektrischen Verschiebung  $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$  (vgl. Abschn. 4.3.2.). *E*, *S*, *D* und *N* liegen stets in einer Ebene; senkrecht zu dieser Ebene schwingt der magnetische Feldvektor *H*. Die nähere Untersuchung zeigt, daß bei der Doppelbrechung die Schwingungsebenen der beiden entstehenden Lichtwellen senkrecht aufeinander stehen. Bei optisch einachsigen Kristallen, wie Calcit oder Quarz, liegt die optische Achse (d. h. die *c*-Achse des Kristalls) in der Schwingungsebene der außerordentlichen Welle, die mit einem „Hauptschnitt“ zusammenfällt. Die Schwingungsebene der ordentlichen Welle steht senkrecht auf diesem „Hauptschnitt“. Die beiden Schwingungsebenen sind im Bild 4.22 b durch die Schraffur innerhalb der Bildpunkte angedeutet.

Zur Erzeugung linear polarisierten Lichts könnte man ein Lichtbündel gemäß Bild 4.22 durch ein Spaltrhomboeder von Calcit hindurchtreten lassen und hinter dem Kristall eines der beiden entstehenden Bündel abdecken. Für Bündel mit einem etwas größeren Querschnitt würde man jedoch wegen der geringen Strahlaufspaltung von  $6^{\circ}14'$  sehr dicke Kristalle benötigen, um eine komplette Trennung der beiden Bündel herbeizuführen. Eine effektivere Trennung der beiden senkrecht zueinander polarisierten Lichtbündel ist mit geeigneten Prismenkombinationen möglich. Am bekanntesten ist das „Nicolsche Prisma“ (Bild 4.27): Ein Spalt-

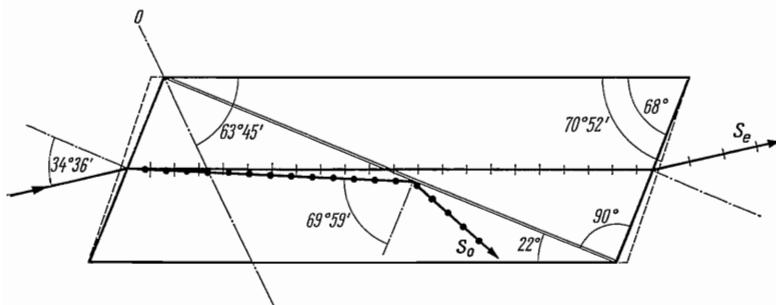


Bild 4.27. Nicolsches Prisma (Originalkonstruktion von Nicol, nach P. Ramdohr/H. Strunz)  
O optische Achse;  $S_e$  ordentlicher Strahl;  $S_o$  außerordentlicher Strahl

rhomboeder aus Calcit mit geeigneten Abmessungen, an dem die Orientierung der Endflächen durch Abschleifen noch etwas verändert wurde, wird durch einen Schnitt in einer bestimmten Orientierung in zwei Teile zerlegt und mit Kanadabalsam wieder zusammengekittet, so daß letzten Endes das Calcitrhomboeder von einer dünnen Schicht aus Kanadabalsam (einem optischen Kitt mit einem Brechungsindex  $n = 1,54$ ) durchzogen wird. Der Schnitt und die Strahlenrichtungen sind so gewählt, daß der Brechungsindex der außerordentlichen Welle den gleichen Wert,  $n'_e = 1,54$ , erhält und die Welle deshalb die Schicht aus Kanadabalsam ohne Brechung durchläuft. Hingegen hat die ordentliche Welle mit  $n_o = 1,66$  einen bedeutend größeren Brechungsindex und trifft auf die Schicht aus Kanadabalsam unter einem Winkel, bei dem sie Totalreflexion erfährt, und wird dann an der geschwärzten Fassung des Prismas absorbiert. Es gibt noch verschiedene andere Varianten von Polarisationsprismen (z. B. nach Hartnack/Prazmowski sowie Glan/Thompson).

Neben diesen Prismen für höchste Ansprüche werden heute überwiegend die billigeren *Polarisationsfilter* verwendet. Sie beruhen auf der unterschiedlichen Absorption der ordentlichen und der außerordentlichen Welle in manchen doppelbrechenden Kristallen (*Pleochroismus* oder *Dichroismus*). Eine Substanz mit extrem unterschiedlicher Absorption ist „Herapathit“ (Perjodid des Chininsulfats), das in Form dünner Kristallplättchen oder dünner Folien aus Nitrozellulose mit orientiert eingelagerten Herapathitnadelchen als Polarisationsfilter verwendet wird. Andere Polarisationsfilter sind Folien aus organischen Substanzen mit langketten Molekülen und geeigneten eingelagerten Farbstoffen; durch einen Streckungsprozeß werden die langketten Moleküle gerichtet und dabei die eingelagerten Farbstoffmoleküle orientiert, wodurch künstlich ein starker Pleochroismus hervorgerufen wird.

#### 4.5.4. Die Ellipsoide von Fresnel und von Fletcher (Indikatrix)

Bisher haben wir die kristallographischen Eigenschaften optisch einachsiger Kristalle betrachtet und durch eine Diskussion der zweischaligen Strahlenfläche (Wellenfläche) erklärt. Um allgemeingültige Aussagen zu gewinnen, ist es zweckmäßig, von einschaligen Bezugsflächen auszugehen, die sich von der (relativen) Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  herleiten lassen. Bei einem anisotropen Medium wird  $\epsilon_r$  durch einen polaren, symmetrischen Tensor 2. Stufe dargestellt. Nach genau demselben Formalismus, wie im Abschn. 4.2.2. für den Tensor der Wärmeleitfähigkeit ausgeführt, können wir aus den Koeffizienten des Tensors eine quadratische Form bilden, die unter den gegebenen Voraussetzungen die Gleichung eines im allgemeinen dreiachsigem Ellipsoids darstellt. Es ist das *Fresnelsche Ellipsoid*. Wählen wir unser Koordinatensystem so, daß es mit den Hauptachsen dieses Ellipsoids zusammenfällt, und bezeichnen wir die Koeffizienten des Tensors bezüglich dieser Hauptachsenrichtung mit  $\epsilon_{ra}$ ,  $\epsilon_{rb}$ ,  $\epsilon_{rc}$ , so lautet die Gleichung des Fresnelschen Ellipsoids

$$\epsilon_{ra}x^2 + \epsilon_{rb}y^2 + \epsilon_{rc}z^2 = 1.$$

Die Halbmesser der Hauptachsen des Ellipsoids betragen  $1/\sqrt{\epsilon_{ra}}$ ,  $1/\sqrt{\epsilon_{rb}}$  bzw.  $1/\sqrt{\epsilon_{rc}}$  (vgl. Abschn. 4.2.2.). Auf die Bedeutung dieses Ellipsoids als kristallographische Bezugsfläche wird noch zurückzukommen sein.

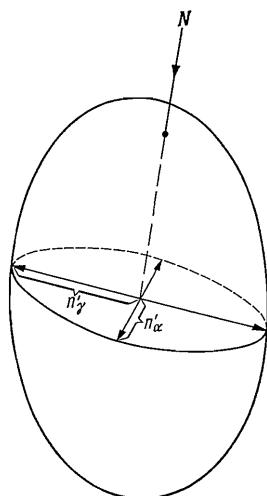
Die kristallographischen Eigenschaften lassen sich besonders übersichtlich darstellen, wenn wir von dem zu  $\epsilon_r$  reziproken Tensor ausgehen. Auch diesem reziproken Tensor können wir mittels seiner quadratischen Form ein im allgemeinen dreiachsiges Ellipsoid zuordnen. Es wurde von *Fletcher* eingeführt und *Indikatrix* genannt. Bezogen auf die Hauptachsen, lautet die Gleichung der Indikatrix

$$x^2/\epsilon_{ra} + y^2/\epsilon_{rb} + z^2/\epsilon_{rc} = 1.$$

Die Halbmesser der Hauptachsen der Indikatrix betragen  $\sqrt{\epsilon_{ra}}$ ,  $\sqrt{\epsilon_{rb}}$  bzw.  $\sqrt{\epsilon_{rc}}$ . Diese Beträge sind gemäß den Beziehungen  $\sqrt{\epsilon_{ra}} = n_\alpha$ ;  $\sqrt{\epsilon_{rb}} = n_\beta$ ;  $\sqrt{\epsilon_{rc}} = n_\gamma$  die sog. *Hauptbrechungsindizes* des betreffenden Kristalls. Ein Hauptbrechungsindex ist der Brechungsindex einer Welle, die in Richtung der betreffenden Hauptachse der Indikatrix schwingt. Die Indizierung der Hauptbrechungsindizes wird stets so vorgenommen, daß  $n_\alpha \leq n_\beta \leq n_\gamma$  gilt; sofern sie unterschiedlich sind, ist also  $n_\alpha$  stets der kleinste,  $n_\gamma$  der größte und  $n_\beta$  der mittlere Hauptbrechungsindex. (In der Literatur werden außerdem die Bezeichnungen  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ ;  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ ;  $N_\alpha$ ,  $N_\beta$ ,  $N_\gamma$ ;  $N_x$ ,  $N_y$ ,  $N_z$ ;  $N_x$ ,  $N_y$ ,  $N_z$ ;  $N_p$ ,  $N_m$ ,  $N_g$  oder  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  verwendet.)

Anhand der Indikatrix kann das Verhalten von Lichtwellen beliebiger Fortpflanzungsrichtung im Kristall sehr anschaulich verfolgt werden. Die Wellennormale  $\mathbf{N}$  der betreffenden Lichtwelle wird durch den Mittelpunkt der Indikatrix gelegt und eine zu  $\mathbf{N}$  senkrechte Ebene (entsprechend einer Wellenfront) durch den Mittelpunkt konstruiert, die die Indikatrix diametral durchschneidet. Die Schnittfigur eines Ellipsoids mit einer Ebene ist im allgemeinen eine Ellipse (Bild 4.28). Die Achsen dieser Schnittellipse geben die Schwingungsrichtungen der beiden zu  $\mathbf{N}$  gehörenden Wellen an, die den Kristall durchlaufen. Die Halbmesser der betreffenden Ellipsenachse stellen gleichzeitig den Brechungsindex der in der jeweiligen Achsenrichtung schwingenden Welle dar. Der von der längeren Achse der Schnittellipse dargestellte größere Brechungsindex wird als  $n'_\gamma$  bezeichnet und gehört zur langsameren Welle; der von der kürzeren Achse der Schnittellipse dargestellte kleinere Brechungsindex wird als  $n'_\alpha$  bezeichnet und gehört zur schnelleren Welle.

(Eine Unterscheidung in eine ordentliche und eine außerordentliche Welle gibt es von vornherein nicht; bei einem dreiachsigem Ellipsoid verhalten sich beide Wellen im allgemeinen „außerordentlich“.)



Da die Indikatrix den Eigenschaften eines Kristalls zugeordnet ist, muß sie auch die Symmetrie des betreffenden Kristalls widerspiegeln. Daraus folgt (vgl. Abschn. 4.2.1. und Bild 4.1): Im kubischen System ist die Indikatrix eine Kugel. Jeder Schnitt mit einer Ebene ist ein Kreis; die Brechungsindizes sind für sämtliche Richtungen gleich. Es gibt bei ungestörten Kristallen weder Polarisierung noch Doppelbrechung. Die Kristalle des kubischen Systems sind optisch isotrop.

Bild 4.28. Dreiachsiges Ellipsoid (Indikatrix) mit Schnittellipse zur Konstruktion der beiden zur Wellennormalen  $\mathbf{N}$  gehörenden Schwingungsrichtungen

In den wirteligen Systemen (trigonal, tetragonal, hexagonal) ist die Indikatrix ein Rotationsellipsoid. Die Rotationsachse fällt mit der  $c$ -Achse zusammen und ist die *optische Achse*; die Kristalle sind *optisch einachsig*. Eine Ebene senkrecht zur optischen Achse durch den Mittelpunkt der Indikatrix schneidet diese in einem Kreis: Für alle Schwingungsrichtungen senkrecht zur optischen Achse ergibt sich der gleiche Brechungsindex  $n_o$ . Eine Welle, die sich parallel zur optischen Achse fortpflanzt, verhält sich wie in einem isotropen Medium. Es gibt in dieser Richtung (bei ungestörten Kristallen) weder Polarisierung noch Doppelbrechung. Der Halb-

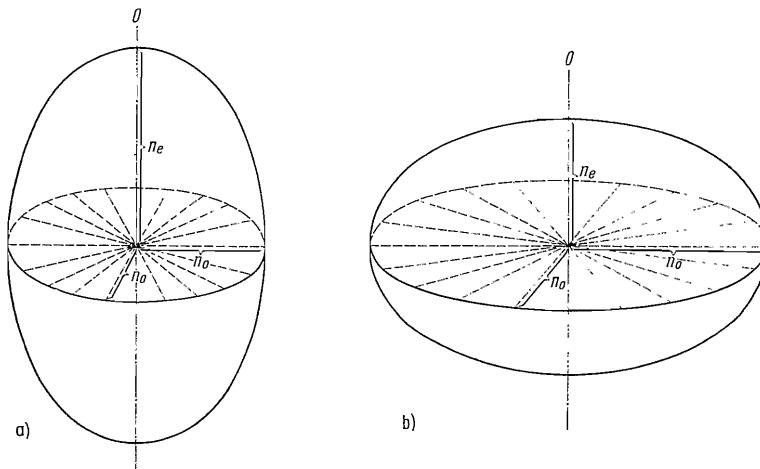


Bild 4.29. Indikatrix a) eines optisch einachsig positiven Kristalls und b) eines optisch einachsig negativen Kristalls

$O$  optische Achse

messer der Rotationsachse gibt uns den Brechungsindex  $n_e$  für eine Welle, die parallel zur optischen Achse schwingt. Ist die Rotationsachse länger als der dazu senkrechte Durchmesser des Rotationsellipsoids (Bild 4.29 a), gilt  $n_e > n_o$ ;  $n_e = n_\gamma$ ;  $n_o = n_\alpha = n_\beta$  sowie  $\Delta n = n_e - n_o > 0$ ; der Kristall ist *optisch positiv*. Ist die Rotationsachse kürzer als der dazu senkrechte Durchmesser des Rotationsellipsoids (Bild 4.29 b), so gilt  $n_e < n_o$ ;  $n_e = n_\alpha$ ;  $n_o = n_\gamma = n_\beta$  sowie  $\Delta n = n_e - n_o < 0$ ; der Kristall ist *optisch negativ*. Für irgendeine beliebige Richtung der Wellennormalen  $\mathbf{N}$  schneidet die zu  $\mathbf{N}$  senkrechte Diametralebene die Indikatrix in einer Ellipse, deren eine Achse (Halbmesser) stets dieselbe Länge  $n_o$  hat. Damit haben wir Schwingungsrichtung und Brechungsindex der zu  $\mathbf{N}$  gehörenden ordentlichen Welle, letzterer hat für alle Richtungen von  $\mathbf{N}$  denselben Wert. Die andere Achse (Halbmesser) der Schnittellipse hat eine Länge  $n'_e$ , die zwischen  $n_e$  und  $n_o$  liegt; damit haben wir Schwingungsrichtung und Brechungsindex der zu  $\mathbf{N}$  gehörenden außerordentlichen Welle. Schwingungsrichtung, Wellennormale  $\mathbf{N}$  und optische Achse liegen in einer Ebene („Hauptschnitt“). Man vergegenwärtige sich, daß mittels der Indikatrix für optisch einachsige Kristalle dieselben Ergebnisse erhalten werden wie im Abschn. 4.5.2. anhand der zweischaligen Strahlenfläche (Wellenfläche) nach *Huygens*!

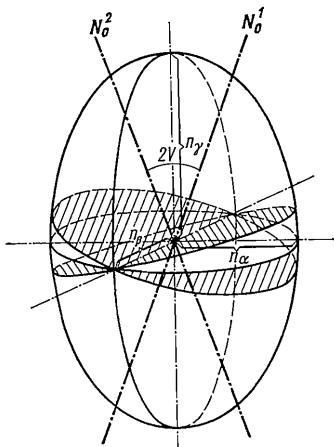


Bild 4.30. Dreiachsiges Ellipsoid (Indikatrix) mit den beiden Kreisschnitten und den zugehörigen Binormalen  $N_o^1$  und  $N_o^2$

Im rhombischen, monoklinen und triklinen System ist die Indikatrix ein Ellipsoid, dessen drei Hauptachsen von unterschiedlicher Länge sind, und wir haben drei unterschiedliche Hauptbrechungsindizes  $n_\alpha < n_\beta < n_\gamma$ . Im rhombischen System müssen die Hauptachsen der Indikatrix mit den orthogonalen kristallographischen Achsen übereinstimmen. Im monoklinen System fällt nur die kristallographische  $b$ -Achse mit einer der drei Hauptachsen der Indikatrix zusammen. Im triklinen System gibt es keine Bedingungen für die Orientierung der Indikatrix gegenüber den kristallographischen Achsen. Die größte Doppelbrechung erfolgt, wenn  $\mathbf{N}$  in die Richtung der zu  $n_\beta$  gehörenden Hauptachse fällt, nämlich  $\Delta n = n_\gamma - n_\alpha$  (Bild 4.30). Fällt  $\mathbf{N}$  in die Richtung der Hauptachse von  $n_\gamma$ , so ist  $\Delta n = n_\beta - n_\alpha$ ; fällt  $\mathbf{N}$  in die Richtung der Hauptachse von  $n_\alpha$ , so ist  $\Delta n = n_\gamma - n_\beta$ . In allen drei Hauptachsenrichtungen der Indikatrix findet also Doppelbrechung statt, jedoch enthält auch eine dreiachsiges Indikatrix Richtungen, in denen keine Doppelbrechung auftritt. Um sie zu finden, lassen wir  $\mathbf{N}$  zwischen den Richtungen der Hauptachsen von  $n_\gamma$  und  $n_\alpha$  variieren. Die zugehörigen Schnittellipsen haben alle eine gemeinsame Achse in Richtung der Hauptachse von  $n_\beta$  (Bild 4.30) und damit für die betreffende

Schwingungsrichtung denselben Brechungsindex  $n_\beta$ . Der Brechungsindex der zweiten, dazu senkrechten Schwingungsrichtung entsprechend dem anderen Halbmesser der Schnittellipse bewegt sich bei den verschiedenen Schnitten zwischen  $n_\alpha$  und  $n_\gamma$ . Wegen  $n_\alpha < n_\beta < n_\gamma$  gibt es dabei den Fall, daß auch der zweite Brechungsindex gerade den Wert  $n_\beta$  annimmt. In diesem Fall wird die Schnittellipse zu einem Kreis, und es gibt keine Doppelbrechung. An einem dreiaxischen Ellipsoid gibt es zwei solcher Kreisschnitte (Bild 4.30). Die zugehörigen Normalenrichtungen  $N_0^1$  und  $N_0^2$ , in denen es also keine Doppelbrechung gibt, heißen *optische Achsen*, auch *primäre optische Achsen* oder *Binormalen*. Die betreffenden Kristalle nennt man *optisch zweiachsig*. Merke: Eine *dreiachsige* Indikatrix gehört zu einem optisch *zweiachsigem* Kristall!

Die optischen Achsen schließen den optischen Achsenwinkel  $2V$  ein. In der durch die optischen Achsen bestimmten optischen Achsenebene liegen stets die Hauptachsen von  $n_\gamma$  und  $n_\alpha$ , die die Winkel zwischen den optischen Achsen halbieren und deshalb als *positive* ( $n_\gamma$ ) bzw. *negative* Bisektrix ( $n_\alpha$ ) bezeichnet werden. Diejenige von ihnen, die den spitzen Winkel halbiert, heißt außerdem *spitze Bisektrix (erste Mittellinie)*; diejenige, die den stumpfen Winkel halbiert, heißt *stumpfe Bisektrix (zweite Mittellinie)*. Die Hauptachse von  $n_\beta$  steht stets senkrecht auf der optischen Achsenebene und heißt *optische Normale*. Ist die Hauptachse von  $n_\gamma$  die spitze Bisektrix ( $2V_\gamma < 90^\circ$ ), so nennt man den Kristall *optisch (zweiachsig) positiv*; ist die Hauptachse von  $n_\gamma$  die spitze Bisektrix ( $2V_\gamma > 90^\circ$ ), so nennt man den Kristall *optisch (zweiachsig) negativ*.  $2V_\gamma$  ist dabei derjenige Achsenwinkel, der die Hauptachse von  $n_\gamma$  als Bisektrix hat; er berechnet sich auf Grund der geometrischen Zusammenhänge in einem Ellipsoid aus den Hauptbrechungsindizes gemäß

$$\sin^2 V_\gamma = \frac{n_\gamma^2 (n_\beta^2 - n_\alpha^2)}{n_\beta^2 (n_\gamma^2 - n_\alpha^2)} = \frac{1/n_\alpha^2 - 1/n_\beta^2}{1/n_\alpha^2 - 1/n_\gamma^2}.$$

In der Literatur wird als  $2V$  gewöhnlich der jeweilige spitze Winkel zwischen  $N_0^1$  und  $N_0^2$  angegeben; er ist gleich den Hauptbrechungsindizes eine kennzeichnende Materialeigenschaft.

Wie in den folgenden Abschnitten noch weiter ausgeführt wird, können anhand der Indikatrix die kristalloptischen Eigenschaften auf eine sehr übersichtliche Weise erklärt werden. Wir wollen uns zunächst aber noch einmal dem Ellipsoid von *Fresnel* zuwenden. Die Hauptsachen dieses Ellipsoids stimmen in ihrer Richtung mit jenen der Indikatrix überein, ihre Halbmesser entsprechen jedoch den reziproken Hauptbrechungsindizes:

$$\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{ra}}} = \frac{1}{n_\alpha}; \quad \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{rb}}} = \frac{1}{n_\beta} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{rc}}} = \frac{1}{n_\gamma}.$$

Reziproke Brechungsindizes sind bekanntlich den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten proportional, und mit Hilfe des Fresnelschen Ellipsoids können wir deshalb die Strahlenfläche (Wellenfläche) ableiten, die für die Huygenssche Konstruktion benötigt wird. Die Halbmesser der Hauptachsen sind proportional den sog. *Hauptlichtgeschwindigkeiten*,

$$v_a = c/n_\alpha; \quad v_b = c/n_\beta; \quad v_c = c/n_\gamma,$$

die den Schwingungsrichtungen in Richtung der Hauptachsen zugeordnet sind (c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum). Die Lichtgeschwindigkeiten für beliebige Strahlrichtungen erhalten wir mit einer Konstruktion ganz analog der zu Bild 4.28 beschriebenen: Anstelle der Wellennormalen  $N$  tritt die Strahlrichtung  $S$ ; senkrecht zu  $S$  wird eine Diametralebene durch das Fresnelsche Ellipsoid gelegt. Die Achsen

(Halbmesser) der Schnittellipse geben die beiden Schwingungsrichtungen und Strahlengeschwindigkeiten für die Richtung  $S$  an. Tragen wir die beiden Geschwindigkeiten entlang von  $S$  ab und lassen  $S$  alle Richtungen durchlaufen, so erhalten wir die zweischalige Strahlenfläche (Wellenfläche) optisch zweiachsiger Kristalle (Bild 4.31). Sie hat die gleiche Funktion wie die Strahlenfläche (Wellenfläche) für optisch einachsige Kristalle in den Bildern 4.23 a und b, stellt jedoch eine Fläche 4. Ordnung dar. Auch am Fresnelschen Ellipsoid gibt es zwei kreisförmige Schnitte: Für die dazu senkrechten Strahlrichtungen  $S_\theta^1$  und  $S_\theta^2$  gibt es nur eine Strahlengeschwindigkeit; sie heißen *Biradialen* oder *sekundäre optische Achsen*. In den Richtungen der Biradialen berühren sich die innere und die äußere Schale der Strahlenfläche. Die äußere Schale ist an diesen Berührungs punkten gleich einem Nabel eingetieft, während sich die innere Schale dieser Eintiefung entgegenwölbt. Die Biradialen fallen im allgemeinen nicht mit den Binormalen zusammen, liegen jedoch wie diese in der optischen Achsenebene. Deshalb finden wir bei optisch

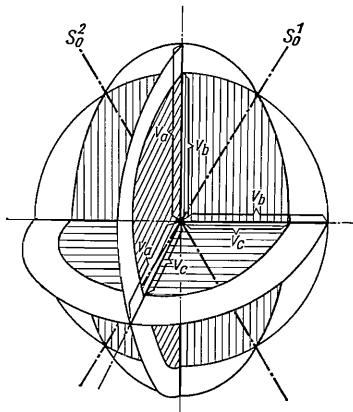


Bild 4.31. Strahlenfläche (Wellenfläche) eines optisch zweiachsigen Kristalls

$S_\theta^1$  und  $S_\theta^2$  Biradialen

zweiachsigem Kristallen keine Richtung völliger optischer Isotropie wie bei den einachsigen Kristallen in Richtung ihrer optischen Achse. So gibt es folgende besonderen Erscheinungen: Ein Lichtstrahl (Lichtbündel), der in einer Anordnung gemäß Bild 4.22 einen optisch zweiachsigen Kristall durchdringt und dessen Wellennormale die Richtung einer Binormalen (z. B.  $N_\theta^1$ ) hat, verwandelt sich in einen Strahlenkegel. Alle Strahlen entlang einem bestimmten Kegelmantel haben nach der Huygensschen Konstruktion (die hier nicht im einzelnen dargestellt wird) die-

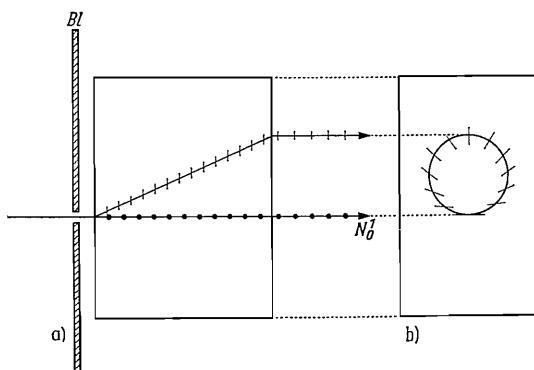


Bild 4.32. Innere konische Refraktion

a) Strahlengang (Schnitt); b) Seitenansicht mit Lichtring;  $N_\theta^1$  Richtung einer Binormalen; Bl Blende  
Die Schwingungsrichtungen im Schnitt und im Lichtring sind angedeutet (im Experiment erscheint der Lichtring aus hier nicht dargelegten Gründen doppelt)

selbe Wellennormalenrichtung  $N_0^1$ : Die Tangentialebene senkrecht zu  $N_0^1$  an die äußere Schale der Strahlenfläche deckt die nabelförmige Vertiefung am Austrittspunkt von  $S_0^1$  gerade zu und berührt die äußere Schale nicht nur an einem Punkt, sondern entlang einem Kreis. Hinter einer senkrecht zu  $N_0^1$  geschnittenen Kristallplatte beobachten wir deshalb einen Lichtring mit bestimmten Schwingungsrichtungen, die sich umlaufend verändern (Bild 4.32). Diese Erscheinung wird *innere konische Refraktion* genannt.

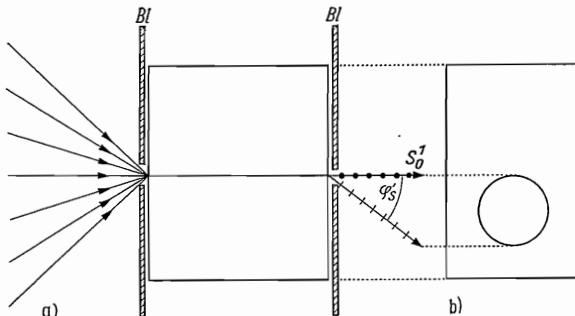


Bild 4.33. Äußere konische Refraktion

a) Strahlengang (Schnitt); b) Seitenansicht mit Lichtring;  $S_0^1$  Richtung einer Biradialen; Bl Blende

Der Winkel  $\varphi'_S$  ist wegen der Brechung beim Übergang Kristall – Luft größer als  $\varphi_S$  im Bild 4.34

Andererseits ergibt sich die Strahlrichtung einer Biradialen (z. B.  $S_0^1$ ) nach der Huygensschen Konstruktion (die hier gleichfalls nicht dargestellt wird) gleichzeitig für eine ganze Mannigfaltigkeit von Wellenfronten im Kristall. Die Normalen dieser Wellenfronten bilden wiederum einen Kegelmantel. Lassen wir deshalb ein divergentes Lichtbündel, das alle diese Wellenfronten enthält, in den Kristall eintreten und blendet einen Strahl durch den Kristall in Richtung  $S_0^1$  aus (Bild 4.33), dann wandelt sich dieser Strahl beim Austritt aus dem Kristall entsprechend den

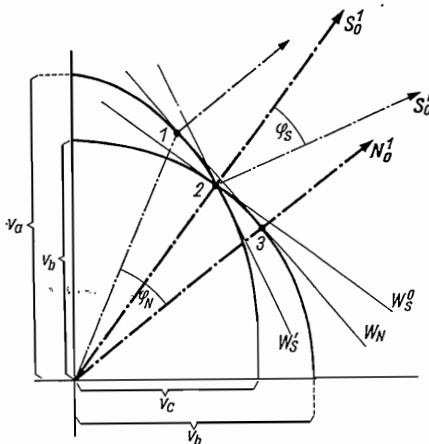


Bild 4.34. Winkelbeziehungen bei den konischen Refraktionen (Teilschnitt durch die doppelschalige Strahlenfläche, vgl. Bild 4.31)

$\varphi_N$  Winkel der inneren konischen Refraktion;  $\varphi_S$  Winkel der äußeren konischen Refraktion;  $N_0^1$  Richtung einer Binormalen (primäre optische Achse);  $S_0^1$  Richtung einer Biradialen (sekundäre optische Achse);  $W_N^0$  Wellenfront des Kegels der inneren konischen Refraktion (Tangente an die Ellipse im Punkt 1 und an die Kugel im Punkt 3);  $W_S^0$  und  $W_S'$  zwei Wellenfronten des Kegels der äußeren konischen Refraktion (Tangente an die Ellipse und an die Kugel im Punkt 2)

zugehörigen Wellenfronten in einen Strahlenkegel um: Wir beobachten hinter dem Kristall wiederum einen Lichtring, der sich diesmal mit zunehmender Entfernung vom Kristall immer weiter öffnet. Diese Erscheinung wird *äußere konische Refraktion* genannt. Die Winkelbeziehungen bei den konischen Refraktionen sind noch einmal im Bild 4.34 zusammengestellt. Als Beispiel finden wir für Kristalle von Schwefel (Klasse  $mmm$ ):  $n_\gamma = c/v_a = 2,2483$ ;  $n_\beta = c/v_b = 2,0401$ ;  $n_\alpha = c/v_c = 1,9598$ ;  $2V = 69^\circ 05'$ ;  $\varphi_N = 6^\circ 56'$ ;  $\varphi_S = 7^\circ 20'$  (alle Werte für die Wellenlänge der D-Linie von Na;  $c$  Lichtgeschwindigkeit im Vakuum).

#### 4.5.5. Polarisationsmikroskopie

Kristalloptische Experimente und Beobachtungen werden praktisch ausschließlich mit polarisiertem Licht vorgenommen. Wichtige optische Bauelemente sind dabei *Polarisatoren*, die – vor dem Kristall – zur Erzeugung von polarisiertem Licht dienen oder – hinter dem Kristall – zur Analyse des Schwingungszustandes des Lichts benutzt und dann als *Analysator* bezeichnet werden. Als weitere polarisationsoptische Bauelemente werden sog. *Kompensatoren* verwendet, die den Schwingungszustand der Lichtwellen in bestimmter Weise verändern. Zum Beobachten und Messen kristalloptischer Eigenschaften, vornehmlich zur Diagnose von Mineralen und anderen Materialien, spielt das *Polarisationsmikroskop* eine wichtige Rolle. Es vereint die Funktion und die Bauteile eines gewöhnlichen Mikroskops – Objektiv, Tubus, Okular – mit verschiedenen polarisationsoptischen Einrichtungen (Bild 4.35). Der Polarisator befindet sich unter dem drehbaren

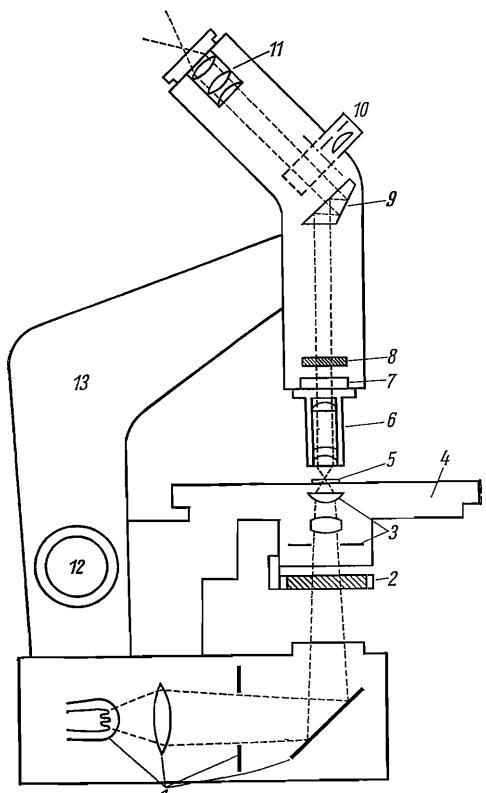


Bild 4.35. Polarisationsmikroskop mit Strahlengang (Schema)

1 Beleuchtungseinrichtung mit Lichtquelle, Kollektor, Leuchtfeldblende und Spiegel; 2 Polarisator; 3 Kondensor mit Kondensor-Aperturblende; 4 drehbarer Objekttisch; 5 Objekt; 6 Objektiv; 7 Einschub für Kompensatoren; 8 Analysator; 9 Umlenkprisma; 10 einklappbare Amici-Bertrand-Linse mit Tubus-Irisblende; 11 Okular; 12 „Tubustrieb“ (bei modernen Mikroskopen wird nicht der Tubus, sondern der Objekttisch samt Kondensor bewegt); 13 Stativ

Objekttisch zwischen einer lichtstarken Beleuchtungseinrichtung und dem Kondensator, dessen Apertur verstellbar ist. Das Objekt wird mit dem Objekttisch gemeinsam gedreht, so daß die Schwingungsrichtungen optisch anisotroper Kristalle gegenüber dem Polarisator beliebig eingestellt werden können. Der Objekttisch ist zentrierbar und besitzt eine Gradeinteilung; seine Stellung kann gegen ein Fadenkreuz im Okular abgelesen werden.

Das Objektiv ist auswechselbar. Die verschiedenen Objektive nehmen vom Objekt unterschiedlich weit geöffnete Strahlenbündel auf: die schwächeren Objek-

tive schmale, die stärkeren weite. Der Öffnungswinkel wird nach *Ernst Abbé* durch die numerische Apertur  $A = n \sin \alpha_n$  gekennzeichnet;  $n$  ist der Brechungsindex des Mediums (Luft, Wasser oder Öl) zwischen Objekt und Objektiv,  $\alpha_n$  die Neigung des Grenzstrahls in diesem Medium gegen die Mikroskopachse. Auf den Objektiven sind jeweils ihre Eigenvergrößerung und Apertur angegeben, z. B. 10/0,25; 63/0,85; 90/1,20 (Wasser) oder 100/1,30 (Öl). Für Messungen müssen die Objektive völlig frei von Spannungsdoppelbrechung sein (gewöhnliche Objektive sind es häufig nicht!). Unmittelbar über dem Objektiv hat der Tubus einen Schlitz zum Einschieben von Kompensatoren. Darauf folgt ein zweites Polarisationsfilter, der *Analysator*; er kann ein- und ausgeklappt sowie gedreht werden. Die Schwingungsrichtungen von Polarisator und Analysator stehen in der gebräuchlichen Arbeitsstellung senkrecht aufeinander (gekreuzte Polarisatoren oder „gekreuzte Nicols“) und werden dabei parallel zum Fadenkreuz im Okular eingestellt. Zur bequemeren Beobachtung können die Mikroskope einen Schrägtubus haben; der Strahlengang wird durch ein Umlenkprisma geknickt. Vor dem Okular kann eine Linse, die *Amici-Bertrand-Linse*, in den Tubus eingeschoben werden. An verschiedenen Stellen des Mikroskops sind Blenden angebracht, die zur Eingrenzung des Gesichtsfeldes oder zur Begrenzung der Apertur der abbildenden Strahlen dienen. Je eine solche Blende befindet sich vor dem Polarisator, im Kondensor und an der Amici-Bertrand-Linse und bei manchen Mikroskopen auch im Objektiv und im Gesichtsfeld des Okulars.

Das Polarisationsmikroskop gestattet zwei Einstellungsmöglichkeiten. Die *orthoskopische Einstellung* (s. Abschn. 4.5.6.) entspricht der üblichen mikroskopischen Beobachtungsweise; es wird ein vergrößertes Bild des Präparats betrachtet. Die Vergrößerung ergibt sich als Produkt der Vergrößerungen von Objektiv und Okular. Der Kondensor wird auf eine geringe Apertur eingestellt, und die Divergenz des Strahlenbündels, das das Präparat durchdringt, bleibt gleichfalls gering („paralleles Licht“). Bei der *konoskopischen Einstellung* (s. Abschn. 4.5.7.) wird das Präparat von einem stark konvergierenden Strahlenbündel durchsetzt, zu dessen Erzeugung der Kondensor auf eine hohe Apertur eingestellt wird. Es wird auch kein Bild des Objektes, sondern — bei gekreuzten Polarisatoren — die Interferenzfigur in der hinteren Brennebene des Objektes betrachtet; hierzu wird die Amici-Bertrand-Linse in den Tubus eingeschoben.

Die geschilderten Einstellungen werden bei der Durchlichtmikroskopie angewendet und setzen durchsichtige Objekte voraus. Vornehmlich werden Dünnschliffe untersucht; das sind geschliffene Präparate, meistens mit einer Dicke von  $20 \dots 30 \mu\text{m}$ . Bei stark absorbierenden, undurchsichtigen (opaken) Materialien wird die *Auflichtmikroskopie* (auch Metall- oder Erzmikroskopie genannt) angewendet. Hierbei wird das Objekt — ein ebener, möglichst relieffrei polierter Anschliff — mit einem *Opakilluminator* von oben durch das Objektiv hindurch beleuchtet. Aus einer Beleuchtungseinrichtung tritt das Licht, nachdem es gegebenenfalls einen Polarisator passiert hat, von der Seite in den Tubus ein, wo es durch ein kleines Prisma oder Glasplättchen umgelenkt wird. Beobachtet wird also im reflektierten Licht.

Bei Untersuchungen von Dünnschliffen oder Körnerpräparaten ist es von Nachteil, daß die Kristalle nur in den zufällig vorgegebenen Schnittlagen zu beobachten sind. Es wird daher nur selten gelingen, im Polarisationsmikroskop ohne weiteres die genaue Lage der Indikatrix in einem Kristall zu ermitteln. In solchen Fällen führt der *Universaldrehtisch* („U-Tisch“) nach *Fedorow* weiter. Der U-Tisch wird auf den Objekttisch geschraubt und gestattet es, das Objekt um — je nach der Ausführung — zwei bis fünf Achsen in alle Richtungen zu drehen (Bild 4.36).

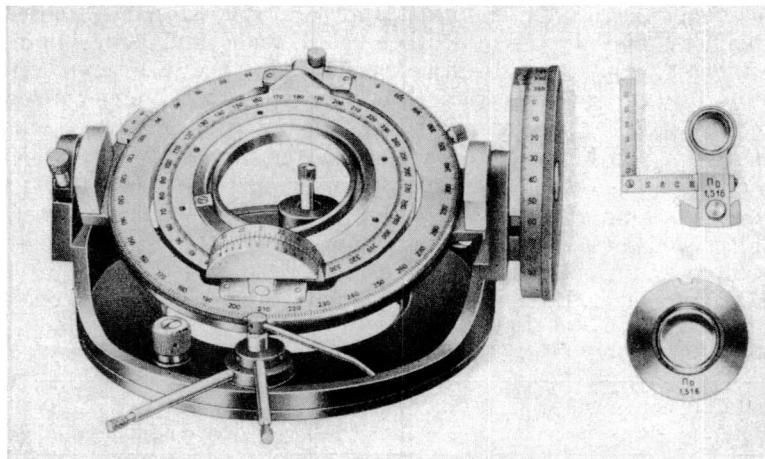


Bild 4.36. Vierkreisiger Universaldrehtisch des VEB Carl Zeiss JENA

rechts oben: oberes Halbkugelsegment mit Parallelführer; rechts unten: unteres Halbkugelsegment

Dadurch kann das Objekt in nahezu jede beliebige Lage zur Mikroskopachse und zu den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren gebracht und Orientierung und Form der Indikatrix ermittelt werden, insbesondere die Lage der optischen Achsen und der Achsenwinkel (vgl. Abschn. 4.5.7.). Kristallographische Bezugsrichtungen (Spaltrisse, Zwillingsebenen) können gleichfalls eingemessen werden. Das Objekt wird in dem U-Tisch mit einer Immersionsflüssigkeit zwischen zwei Kugelsegmenten aus Glas mit einem dem Objekt ähnlichen Brechungsindex aufgenommen, um eine Totalreflexion an der Grenze Kristall – Luft bei den Schrägstellungen zu vermeiden.

#### 4.5.6. Orthoskopie

Bei orthoskopischen Beobachtungen — vornehmlich ist an das Polarisationsmikroskop gedacht — haben die den Kristall durchsetzenden Strahlen eine geringe Divergenz; zur Erklärung der Beobachtungen genügt es meistens, von der Annahme paralleler Strahlen auszugehen.

*Bestimmung von Brechungsindizes.* Die Bestimmung von Brechungsindizes, die sehr empfindliche Merkmale zur Charakterisierung und Unterscheidung von Kristallen darstellen, erfolgt in orthoskopischer Anordnung. Bei ihrer Messung in polarisiertem Licht erhält man die Brechungsindizes  $n_x'$  und  $n_y'$  für die betreffende Schwingungsrichtung und die der jeweiligen Schnittlage entsprechenden Wellen-normalen (vgl. Bild 4.28). Einzelheiten dieser Messungen nach den verschiedenen Methoden (s. Abschn. 4.5.1.) entnehme man der weiterführenden Literatur (z. B. F. Raaz/H. Tertsch). Erwähnt sei, daß nach der *Methode der Totalreflexion* (s. S. 260) an einem beliebig orientierten Schnitt eines doppelbrechenden Kristalls alle Hauptbrechungsindizes bestimmt werden können.

Von besonderer Bedeutung für die Bestimmung der Brechungsindizes mikroskopischer Präparate ist die *Immersionsmethode*. Die Kristallkörnchen werden auf einen Objektträger gestreut, ein Tropfen der Immersionsflüssigkeit wird hinzugegeben und mit einem Deckgläschen abgedeckt. Das zu bestimmende Korn wird zwischen gekreuzten Polarisatoren in Auslöschungsstellung (siehe weiter unten)

gebracht, dann wird der Analysator herausgeklappt und das Korn beobachtet. Wenn die Konturen der Probe scharf und deutlich zu erkennen sind, dann sind die Brechungsindizes von Flüssigkeit und Probe verschieden. Die Konturen verschwinden, wenn die Brechungsindizes übereinstimmen. Es muß also eine Immersionsflüssigkeit mit dem gleichen Brechungsindex gefunden werden. Man verwendet dazu entweder einen Satz von Flüssigkeiten mit bekanntem Brechungsindex, oder es werden Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Brechungsindizes gemischt, und der Brechungsindex der Mischung wird danach mit einem Refraktometer gemessen. Einige günstige Flüssigkeitssysteme für derartige Mischungen, die sich auch bei längerem Aufbewahren kaum verändern, sind in Tafel 4.7 mit den erreichbaren Brechungintervallen angeführt. Es ist unbequem, bei der Immersionsmethode die

*Tafel 4.7. Immersionsflüssigkeiten für die mikroskopische Bestimmung von Brechungsindizes*

Immersion flüssigkeit (Mischung)	Bereich des Brechungsindex
Wasser – Glyzerin	1,33 ··· 1,48
Paraffinöl – $\alpha$ -Bromnaphthalin	1,48 ··· 1,66
$\alpha$ -Bromnaphthalin – Dijodmethan (Methylenjodid)	1,66 ··· 1,74
Dijodmethan mit gelöstem Schwefel und Phosphor	1,74 ··· 2,07
Schmelzen von Schwefel – Selen – Arsenselenid	1,93 ··· 3,17

Flüssigkeiten zu wechseln. Daher sind Methoden entwickelt worden, um den Brechungsindex der Flüssigkeit durch eine Veränderung der Temperatur zu variieren, wozu einmal ein Heiztisch, zum anderen eine Immersionsflüssigkeit mit einem hohen Temperaturkoeffizienten des Brechungsindex erforderlich sind. Bei der sog. *Doppelvariationsmethode* nach *Emmons* [4.12] werden sowohl die Temperatur als auch die Wellenlänge variiert.

Für die Genauigkeit der Immersionsmethode ist ausschlaggebend, daß das Verschwinden der Kristallkonturen möglichst genau eingegrenzt wird. Die Empfindlichkeit der Beobachtung kann durch Verstellen der Beleuchtungseinrichtung, durch schiefe Beleuchtung sowie durch Einschieben einer Halbblende in den Tubus über dem Objektiv u. U. bedeutend gesteigert werden.

Einen wertvollen Hinweis bei der Beobachtung gibt die sog. *Beckesche Linie*: An der Grenze zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes ist ein heller Lichtsaum zu beobachten, der durch ein Zusammenspiel von Brechung, Totalreflexion und Beugung zustande kommt. Ist die Grenze scharf eingestellt, so sieht man den Lichtsaum an der Seite des höher brechenden Mediums. Verändert man die Einstellungsschärfe, so verschiebt sich der Lichtsaum. Es gilt die Regel: Beim Heben des Tubus wandert die Beckesche Linie in das höher brechende Medium. Beim Senken des Tubus verschiebt sie sich dagegen in das schwächer brechende Medium. Auch in einem Dünnschliff können mit Hilfe der Beckeschen Linie die Brechungsindizes durch Vergleich mit benachbarten, bekannten Kristallen oder mit dem Einbettungsmittel (z. B. Kanadabalsam mit  $n=1,54$ ) eingegrenzt werden.

*Kristalle zwischen gekreuzten Polarisatoren*. Sind die Schwingungsrichtungen von Polarisator und Analysator genau senkrecht zueinander eingestellt (gekreuzte Polarisatoren), so herrscht – ohne Präparat – Dunkelheit: Die durch den Polarisator vorgegebene Schwingungsrichtung kann den Analysator nicht passieren und wird ausgelöscht. Wenn als Objekt ein optisch isotroper Kristall oder ein doppelbrechender Kristall, der senkrecht zu einer (primären) optischen Achse geschnitten

ist, eingesetzt wird, ändert sich diese Situation nicht: Die durch den Polarisator vorgegebene Schwingungsrichtung wird im Kristall nicht verändert und im Analysator vernichtet. Der Kristall bleibt dunkel, auch beim Drehen des Objektisches.

Die Situation ändert sich jedoch grundlegend, wenn ein Kristallschnitt mit einer bestimmten Doppelbrechung  $\Delta n = n'_\gamma - n'_\alpha$  beobachtet wird. Nach Bild 4.37 wird eine Lichtwelle mit der Schwingungsrichtung  $P$  des Polarisators im Kristall entsprechend dem zutreffenden Schnitt der Indikatrix (vgl. Bild 4.28) in zwei Wellen mit den Schwingungsrichtungen  $H_1$  und  $H_2$  zerlegt, die den Kristall mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten  $v_1 = c/n'_\alpha$  und  $v_2 = c/n'_\gamma$  durchlaufen ( $c$  Lichtgeschwindigkeit im Vakuum). Eine Kristallplatte der Dicke  $d$  wird von einer

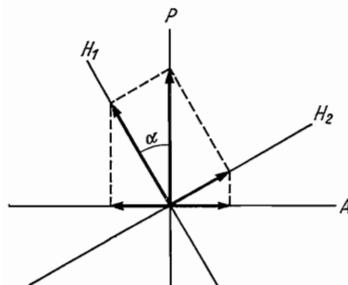


Bild 4.37. Lichtdurchgang durch eine Kristallplatte

Projektion in Richtung der Wellennormalen sowie der Mikroskopachse

Wellenfront der schnelleren Welle in der Zeit  $t_1 = d/v_1 = d n'_\alpha / c$ , von der zugehörigen Wellenfront der langsameren Welle hingegen in der Zeit  $t_2 = d/v_2 = d n'_\gamma / c$  durchlaufen. Wenn die langsamere Wellenfront die Kristallplatte verläßt, hat die schnellere Wellenfront außerhalb der Kristallplatte (im Vakuum) einen Vorsprung von

$$\Gamma = (t_2 - t_1) c = d (n'_\gamma - n'_\alpha) = d \Delta n'.$$

$\Gamma$  wird als Gangunterschied bezeichnet;  $\Delta n' = n'_\gamma - n'_\alpha$  ist die Doppelbrechung des betreffenden Kristallschnitts. Beide Wellen sind kohärent und kommen hinter dem Kristall zur Interferenz. Infolge des Gangunterschieds haben die interferierenden Wellen jedoch eine gewisse gegenseitige Phasenverschiebung erfahren, so daß bei ihrer Interferenz im allgemeinen nicht wieder dieselbe Welle entsteht, wie sie in den Kristall eingetreten ist. Nehmen wir zunächst an, es gibt keinen Gangunterschied ( $\Gamma = 0$ ), so folgt aus Bild 4.37, daß die resultierende Welle wieder die Schwingungsrichtung des Polarisators hat; sie wird im Analysator ausgelöscht. Dasselbe muß eintreten, wenn der Gangunterschied gerade eine Wellenlänge oder ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge beträgt, also die Bedingung  $\Gamma = m\lambda$  ( $m$  ganze Zahl) erfüllt ist. In allen anderen Fällen ( $\Gamma \neq m\lambda$ ) hat die resultierende Welle im allgemeinen auch Komponenten außerhalb der Schwingungsrichtung des Polarisators und wird deshalb im Analysator nicht völlig ausgelöscht; wir beobachten eine gewisse Aufhellung. Diese Aufhellung zwischen gekreuzten Polarisatoren ist ein empfindliches Kennzeichen für eine (auch sehr schwache) Doppelbrechung. Das Maximum der Helligkeit wird erreicht, wenn der Gangunterschied eine halbe Wellenlänge oder ungeradzahlige Vielfache davon beträgt:  $\Gamma = (2m-1)\lambda/2$ .

Die Helligkeit hängt aber nicht nur von  $\Gamma$ , sondern auch vom Winkel  $\alpha$  (Bild 4.37) zwischen den Schwingungsrichtungen des Polarisators und im Kristall ab. Bei der Umpolarisation im Kristall wird die Komponente für  $H_1$  proportional zu  $\cos \alpha$ , die Komponente für  $H_2$  proportional zu  $\sin \alpha$ . Für die Schwingungsrichtung

des Analysators sind deren Komponenten hingegen proportional zu  $\sin \alpha$  bzw. zu  $\cos \alpha$ . Damit wird die Helligkeit (bei konstantem  $\Gamma$ ) proportional zur Funktion  $\cos \alpha \cdot \sin \alpha$ . Diese Funktion hat ein Maximum bei  $\alpha = 45^\circ$  und wird Null für  $\alpha = 0^\circ$  und  $\alpha = 90^\circ$ . Wenn die Schwingungsebenen im Kristallschnitt mit jenen der Polarisatoren übereinstimmen, wird also Dunkelheit beobachtet (Auslöschungsstellung). Bei einer vollen Umdrehung der Kristallplatte um die Mikroskopachse (Drehung des Objekttisches) um  $360^\circ$  kommt der Kristall viermal in eine Auslöschungsstellung. Dieser vierfache Wechsel von Auslöschung und Aufhellung ist ein sicheres Kennzeichen für eine Doppelbrechung.

Durch Einstellen einer Auslöschungsstellung ist die Orientierung der beiden Schwingungsrichtungen in einem Kristallschnitt leicht zu bestimmen und auch gegenüber morphologischen Elementen am Kristall (Kanten, Spaltrisse) festzulegen. Den Winkel zwischen einer durch die Auslöschungsstellung bestimmten Schwingungsrichtung im Kristall und einer geeigneten morphologischen Richtung bezeichnet man als *Auslöschungsschiefe* und unterscheidet in diesem Zusammen-

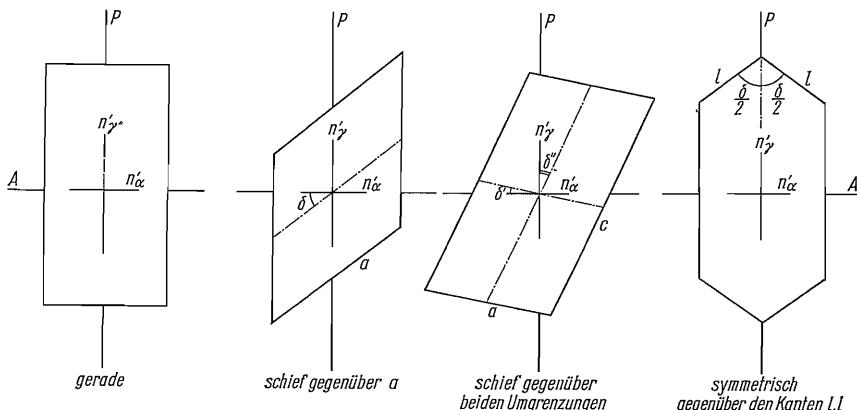


Bild 4.38. Auslöschungsstellungen von Kristallschnitten

hang *gerade Auslöschung*, *schiefe Auslöschung* und *symmetrische Auslöschung* (Bild 4.38). Die Auslöschungsschiefe wird unter Benutzung der Gradeinteilung am Objektisch gemessen und liefert Hinweise zur Ermittlung des Kristallsystems.

*Interferenzfarben und Kompensatoren*. Für eine doppelbrechende Kristallplatte zwischen gekreuzten Polarisatoren haben wir  $\Gamma = m\lambda$  als Bedingung für eine Auslöschung festgestellt ( $\Gamma$  Gangunterschied;  $\lambda$  Wellenlänge;  $m$  ganze Zahl). Verwenden wir bei der Beobachtung kein monochromatisches, sondern weißes Licht, das alle Wellenlängen enthält, so tritt folgender Effekt auf: Bei einem durch die Kristallplatte gegebenen Gangunterschied  $\Gamma$  werden alle Wellen ausgelöscht, die der Bedingung  $\lambda = \Gamma/m$  genügen. Löscht man aber in weißem Licht bestimmte Wellenlängenbereiche aus, dann erscheint es farbig; wir beobachten hinter dem Analysator eine *Interferenzfarbe*. Zerlegt man das Licht hinter dem Analysator in einem Spektroskop, so zeigt das Spektrum eine Reihe schmäler, dunkler Streifen (*Müllersche Streifen*), die den ausgelöschten Wellenlängen entsprechen. Bei einem kleinen  $\Gamma$  in der Größenordnung der Wellenlängen des sichtbaren Lichts gibt es gemäß der Bedingung  $\lambda = \Gamma/m$  nur einen oder wenige solcher Auslöschungsstreifen; bei einem großen  $\Gamma$  sind zahlreiche Auslöschungsstreifen über das gesamte Spektrum verteilt. Infolgedessen ändert sich mit zunehmendem Gangunterschied die Inter-

ferenzfarbe in charakteristischer Weise (vgl. Farbtafel am Ende des Buches): Bei  $\Gamma=0$  herrscht bekanntlich Dunkelheit; bei kleinem Gangunterschied erscheint zunächst eine ungefärbte Aufhellung (Grau), bei mittleren Gangunterschieden folgen lebhafte Interferenzfarben (Gelb, Rot, Violett, Blau, Grün), die sich in etwas helleren Farbtönen wiederholen, bis die Interferenzfarben bei großen Gangunterschieden immer „weißlicher“ werden. Der geübte Beobachter kann anhand der Interferenzfarbe den Gangunterschied abschätzen, wobei er die z. T. subtilen Unterschiede zwischen den Interferenzfarben 1., 2. und höherer Ordnung kennen muß (vgl. Farbtafel). Die diagonalen Linien in der Farbtafel entsprechen den Funktionen  $\Gamma = d\Delta n'$  mit der Doppelbrechung  $\Delta n'$  als Parameter. Aus der Interferenzfarbe kann man also auf  $\Gamma$  und bei bekannter Dicke  $d$  der Kristallplatte auf die Doppelbrechung  $\Delta n'$  des Kristallschnitts schließen; das kann z. B. zur Identifizierung von Kristallarten beitragen. Bei Kenntnis von  $\Delta n'$  kann man aus der Interferenzfarbe auf  $d$  (z. B. die „Schliffdicke“ bei der Anfertigung von Dünnschliffen) schließen. Kristalle mit einer stärkeren Dispersion der Doppelbrechung (s. Abschn. 4.5.8.) zeigen anomale Interferenzfarben, die von den auf der Farbtafel dargestellten normalen Interferenzfarben abweichen. Anomale Interferenzfarben zeigen u. a. die Minerale Chrysoberyll  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  und Sanidin  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ .

Mit der Festlegung der Schwingungsrichtungen in einem Kristallschnitt mittels der Auslöschungsstellung kennt man noch nicht die Zuordnung von  $n'_\gamma$  und  $n'_\alpha$ , d. h., man weiß nicht, welche Schwingungsrichtung der langsameren Welle ( $n'_\gamma$ ) und welche der schnelleren ( $n'_\alpha$ ) zugehört. Eine solche Bestimmung kann mit Hilfe von Kompensatoren geschehen. Einfach gestaltet sich die Verwendung eines Gipsplättchens „Rot 1. Ordnung“. Das ist ein Spaltplättchen von Gips parallel zu (010), dessen Dicke  $d$  gerade so groß ist, daß zwischen gekreuzten Polarisatoren das

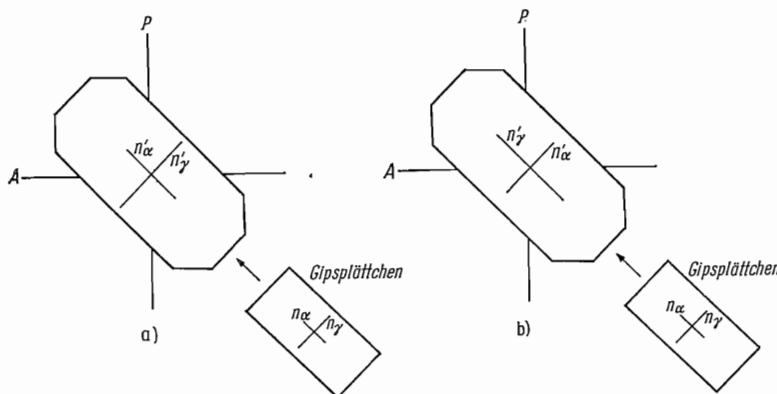


Bild 4.39. Unterscheidung der Richtungen von  $n'_\alpha$  und  $n'_\gamma$  mit Hilfe des Gipsplättchens

a) Additionsstellung (Interferenzfarbe steigt); b) Subtraktionsstellung (Interferenzfarbe fällt)

empfindliche Rot 1. Ordnung erscheint ( $\Gamma=551 \text{ nm}$ ). Die Richtungen von  $n_\gamma$  oder  $n_\alpha$  des Gipsplättchens sind jeweils markiert. Zunächst stellt man (ohne Hilfsplättchen) bei gekreuzten Polarisatoren die Auslöschungsstellung des zu untersuchenden Kristallschnitts ein. Sodann dreht man den Kristall (Objektivtisch) um  $45^\circ$ , also bis zur maximalen Aufhellung (Diagonalstellung). Nun wird – gleichfalls unter  $45^\circ$  zu den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren – das Gipsplättchen Rot 1. Ordnung über das Präparat geschoben. Dabei sind zwei Fälle möglich (Bild 4.39):

1.  $n'_\gamma$  (Kristall)  $\parallel n_\gamma$  (Gips) und  $n'_\alpha$  (Kristall)  $\parallel n_\alpha$  (Gips),
2.  $n'_\gamma$  (Kristall)  $\parallel n_\alpha$  (Gips) und  $n'_\alpha$  (Kristall)  $\parallel n_\gamma$  (Gips).

Im Fall 1 wird der Gangunterschied beim Durchgang durch das Gipsplättchen vergrößert; denn die schnellere Welle im Kristall ist auch im Gips die schnellere. Entsprechendes gilt für die langsamere Welle. Im Fall 2 wird dagegen der Gangunterschied verkleinert: Die schnellere Welle im Kristall ist im Gipsplättchen die langsamere, und die langsamere Welle im Kristall ist im Gipsplättchen die schnellere. In beiden Fällen ändert sich die Interferenzfarbe in unterschiedlicher Weise, wie man unmittelbar aus der Farbtafel ablesen kann: Liefert z. B. der Kristall einen Gangunterschied von etwa 100 . . . 200 nm (graue Interferenzfarbe), so verändert sich die Farbe des Gipsplättchens vom Rot 1. Ordnung im Fall 1 nach Blau, im Fall 2 hingegen nach Gelb. Im Fall 1 (Vergrößerung des Gangunterschieds) spricht man von steigenden Interferenzfarben (Additionsstellung), im Fall 2 (Verringerung des Gangunterschieds) von fallenden Interferenzfarben (Subtraktionsstellung).

Der  $\lambda/4$ -Kompensator („ $\lambda/4$ -Plättchen“) ist ein Glimmerplättchen, das den Gangunterschied um  $\lambda/4$  einer bestimmten angegebenen Wellenlänge verändert. Er wird am günstigsten angewendet, wenn das Objekt Interferenzfarben Ende der 1. Ordnung bis Anfang der 2. Ordnung zeigt.

Bei stärkerer Doppelbrechung des Kristalls werden Kompensatoren eingesetzt, mit deren Hilfe der Gangunterschied kontinuierlich verändert werden kann, z. B. der *Quarzkeil*. Bei ihm wird die Änderung des Gangunterschieds durch die Dickenänderung erzielt. Schiebt man den Quarzkeil in den Tubusschlitz (in Diagonalstellung) ein, so nimmt der Gangunterschied zu. Befindet sich der Kristallschnitt zum Quarzkeil in Subtraktionslage, so fällt die Interferenzfarbe stetig, bis schließlich völlige Kompensation eintritt. Trägt der Quarzkeil eine Skaleneinteilung, die auf Gangunterschiede geeicht wird, so lässt sich der Gangunterschied des Kristallschnitts unmittelbar ablesen.

Andere über mehrere Ordnungen kontinuierlich verstellbare Kompensatoren, wie der *Berek-Kompensator* oder der *Ehringhaus-Kompensator*, enthalten ein neigbares, doppelbrechendes Kristallplättchen. Durch Drehen an einem Triebknopf wird die Neigung des Plättchens zur Tubusachse verändert und der Gangunterschied auf diese Weise kontinuierlich variiert.

#### 4.5.7. Konoskopie

Bei konoskopischer Beobachtung – gekreuzte Polarisatoren, konvergente Objekt-durchstrahlung, eingeschobene Amici-Bertrand-Linse (Bild 4.40) – werden gleichzeitig alle Wellen erfaßt, deren Wellennormalen innerhalb eines größeren Winkelbereichs liegen. In der hinteren Brennebene des Objektes entsteht ein charakteristisches Interferenzbild, das Informationen über die kristallographischen Eigenschaften für Wellennormalen eines größeren Winkelbereichs enthält.

*Optisch einachsige Kristalle*. Das Interferenzbild eines senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Kristalls zeigt in monochromatischem Licht ein dunkles Kreuz, dessen Mittelpunkt von konzentrischen dunklen Ringen umgeben ist (Bild 4.41). Beim Drehen des Objekttisches ändert sich das Interferenzbild nicht. Der Mittelpunkt ist dunkel, weil in Richtung der optischen Achse keine Doppelbrechung stattfindet, und es kann kein Gangunterschied entstehen:  $\Delta n' = 0$ ;  $\Gamma = 0$ . Außerdem besteht für alle Wellennormalen, deren Schwingungsrichtungen gemäß dem zugehörigen Indikatrixschnitt senkrecht bzw. parallel zu den Schwingungsebenen der

Polarisatoren stehen, Auslöschung. So entsteht das schwarze Kreuz, dessen Balken (*Isogyren*) parallel zu den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren verlaufen. Lage und Form der Indikatrixschnitte für die verschiedenen Richtungen der

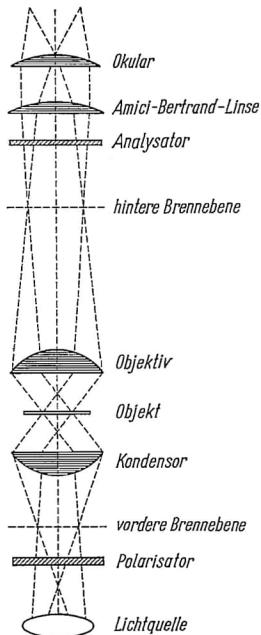


Bild 4.40. Schema des Strahlengangs im Polarisationsmikroskop bei konoskopischer Anordnung

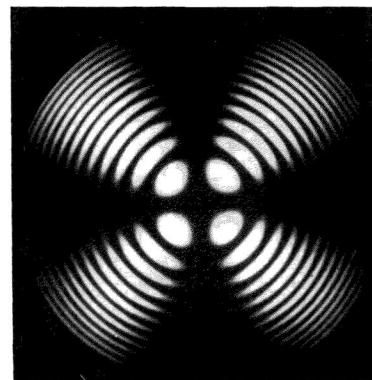


Bild 4.41. Konoskopisches Interferenzbild einer senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Platte eines optisch einachsigen Kristalls (Calcit)

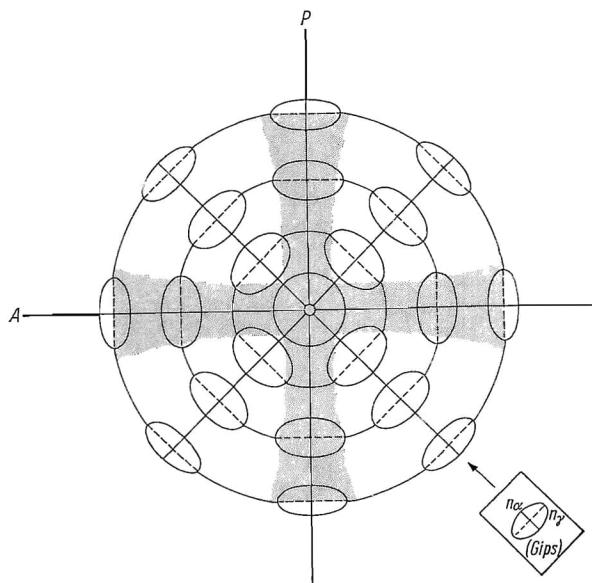


Bild 4.42. Lage und Form der Indikatrixschnitte bei konoskopischer Beobachtung eines optisch einachsig negativen Kristalls sowie eines Kompensators „Gips Rot 1. Ordnung“

Wellennormalen sind schematisch im Bild 4.42 dargestellt. Trägt man die Schwingungsrichtungen für alle Wellennormalen auf der Oberfläche einer Polkugel ein (sog. *Skiodromen* nach *Becke*), dann verlaufen die Schwingungsrichtungen der außerordentlichen Wellen stets entlang den Meridianen auf der Polkugel durch die optische Achse; die Schwingungsrichtungen der ordentlichen Wellen verlaufen entlang den Breitenkreisen um die optische Achse. Aus dem Bild kann man unmittelbar den Verlauf der ausgelöschten Bereiche (Isogyren) ablesen.

Zwischen den Isogyren sind nun noch die Stellen im Interferenzbild dunkel, in denen der Gangunterschied in der betreffenden Richtung ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist ( $\Gamma = m\lambda$ ). Da die Indikatrix rotationssymmetrisch ist, liegen diese Richtungen auf konzentrischen Kreisen um die optische Achse, die nach außen immer dichter aufeinanderfolgen: Mit zunehmender Neigung der Wellennormalen gegenüber der optischen Achse nimmt die Doppelbrechung zu, außerdem wird der Lichtweg in der Kristallplatte bei schrägem Durchgang länger ( $\Gamma = \Delta n \cdot d$ ). Die Ringe folgen um so dichter aufeinander, je stärker die Doppelbrechung des betreffenden Kristalls und je dicker die Kristallplatte ist. Verwenden wir statt des monochromatischen Lichts weißes Licht, so erscheint anstelle der Ringe von innen nach außen die Folge der Interferenzfarben eines Keils, entsprechend der Farbtafel am Ende des Buches. Das Isogyrenkreuz bleibt schwarz.

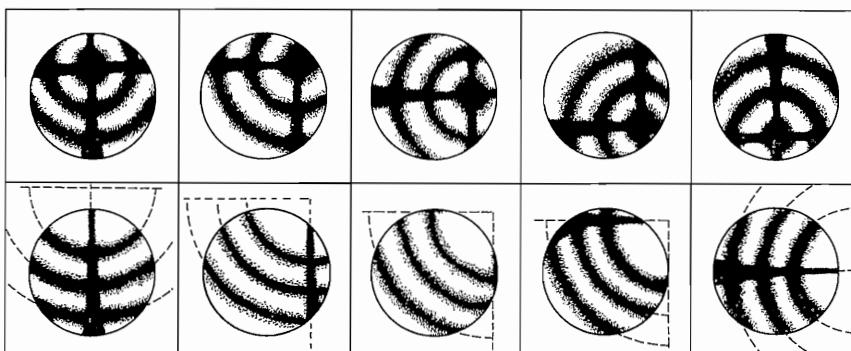


Bild 4.43. Konoskopische Interferenzbilder optisch einachsiger Kristalle

obere Reihe: Schnitt mit geringer Neigung zur optischen Achse; untere Reihe: Schnitte mit stärkerer Neigung zur optischen Achse

Die Interferenzbilder von Schnitten schräg zur optischen Achse kann man sich leicht aus der entsprechenden Projektion des Skiodromennetzes herleiten. Meistens ist nur ein Balken des Isogyrenkreuzes zu beobachten, der sich beim Drehen des Objekttisches, bei nicht zu starker Neigung des Schnittes zur optischen Achse, nahezu parallel zu sich selbst verschiebt, bis schließlich der zweite Balken erscheint (Bild 4.43). Die Balken bleiben also nahezu parallel zu den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren. Bei stärkerer Neigung des Schnittes zur optischen Achse verschiebt sich beim Drehen des Objekttisches das achsenferne Ende des Balkens etwas rascher (es „schwänzelt“).

Der optische Charakter lässt sich an Schnitten senkrecht oder mit geringer Neigung zur optischen Achse mit einem Kompensator in weißem Licht sehr einfach bestimmen. Der Kompensator wird wieder in der 45°-Stellung eingeschoben. Benutzen wir ein Gipsplättchen „Rot 1. Ordnung“, so ist das Ergebnis (für einen negativen Kristall) aus Bild 4.42 abzulesen: Wo die Indikatrixschnitte von Gips und

Kristall konform sind, steigt die Interferenzfarbe, wo die Indikatrixschnitte von Gips und Kristall gegensinnig sind, fällt die Interferenzfarbe; das vordem schwarze Isogyrenkreuz erscheint in der Interferenzfarbe des Gipsplättchens, also Rot (Bild 4.44 a). Bei einem positiven Kristall sind die Verhältnisse umgekehrt (Bild 4.44 b); wir können uns die Farbverteilung aus einer ähnlichen Skizze wie Bild 4.42 ableiten, indem wir alle dort dargestellten Indikatrixschnitte (außer dem des Gipsplättchens) um  $90^\circ$  drehen.

*Optisch zweiachsige Kristalle.* Die konoskopischen Interferenzbilder optisch zweiachsiger Kristalle sind komplizierter als die einachsiger Kristalle. Bei einem Schnitt senkrecht zur spitzen Bisektrix erscheint Bild 4.45 a, sofern die optische Achsenebene mit der Schwingungsebene eines Polarisators übereinstimmt (Normalstellung); im Gegensatz zu den Interferenzbildern einachsiger Kristalle sind die Balken jedoch unterschiedlich breit. Dreht man den Kristall um  $45^\circ$  (Diagonal-

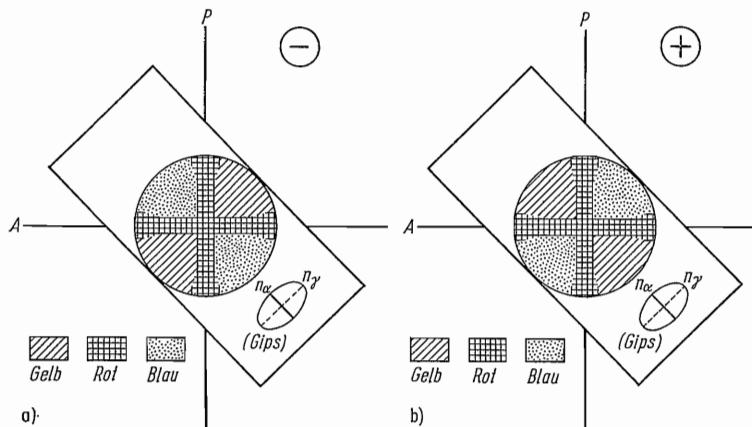


Bild 4.44. Konoskopisches Interferenzbild mit übergelegtem Gipsplättchen „Rot 1. Ordnung“  
a) eines optisch einachsig negativen Kristalls und b) eines optisch einachsig positiven Kristalls

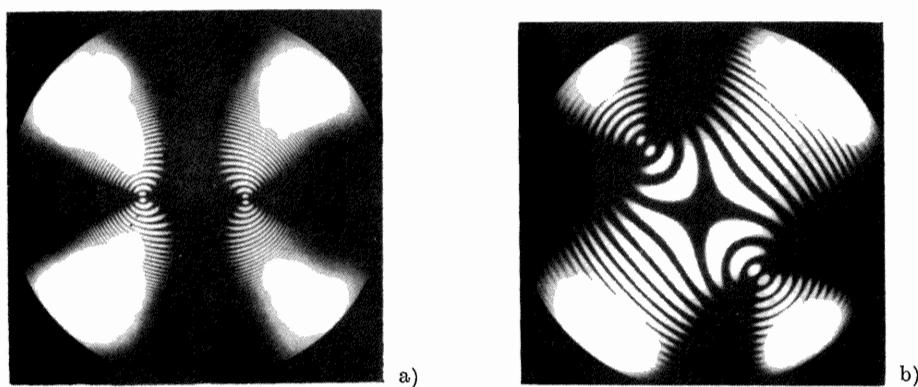


Bild 4.45. Konoskopische Interferenzbilder optisch zweiachsiger Kristalle senkrecht zur spitzen Bisektrix

- a) Normalstellung: Achsenebene und Schwingungsebene des Analysators stimmen überein (Cerussit)
- b) Diagonalstellung: Achsenebene und Schwingungsebene der Polarisatoren schließen einen Winkel von  $45^\circ$  ein (Aragonit)

stellung), so öffnet sich die kreuzähnliche Figur zu zwei hyperbelähnlichen Ästen (Bild 4.45 b). Die Durchstoßpunkte der (primären) optischen Achsen sind im Scheitelpunkt der Hyperbeln gut zu erkennen. Die Kurven gleichen Gangunterschieds um diese Achsen stellen sog. *Cassinische Kurven* dar; diejenige, die gerade die spitze Bisektrix kreuzt, ist eine Lemniskate. Wird statt monochromatischen Lichts weißes Licht verwendet, dann erscheinen im Bereich dieser Kurven die Interferenzfarben. Der Verlauf der Isogyren wird verständlich, wenn wir die Indikatrixschnitte für die verschiedenen Richtungen auf einer Polkugel betrachten (Bild 4.46). Die Achsen der Indikatrixschnitte verlaufen parallel zu zwei Sätzen konfokaler Kugelellipsen, die sich in jedem Punkt senkrecht durchschneiden und deren

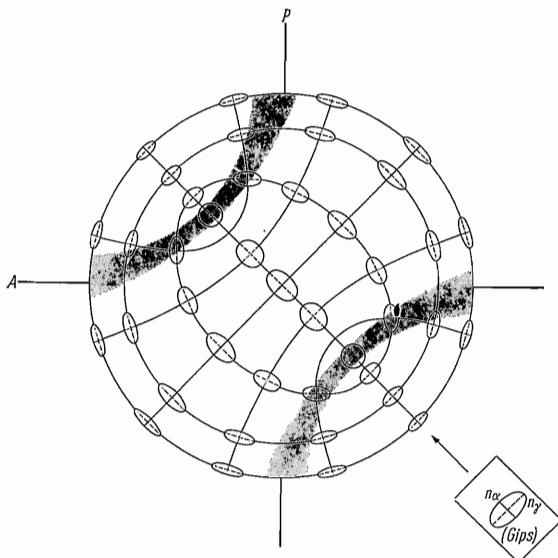


Bild 4.46. Lage und Form der Indikatrixschnitte bei konoskopischer Beobachtung eines optisch-zweiachsig negativen Kristalls sowie eines Kompensators „Gips Rot 1. Ordnung“

Tangenten die betreffenden Schwingungsrichtungen angeben. Aus dem Bild können wir den Verlauf der ausgelöschten Bereiche (Isogyren) unmittelbar ablesen. Der Abstand der Durchstoßpunkte der optischen Achsen liefert — je nach der in der benutzten Anordnung gegebenen Vergrößerung — ein Maß für den Achsenwinkel  $2V$ . Wegen der Lichtbrechung an der Grenze Kristall — Luft wird jedoch nicht der Winkel  $2V$  zwischen den Achsen als solcher wirksam, sondern es tritt ein scheinbarer Achsenwinkel  $2E$  auf, der durch  $\sin E = n_\beta \sin V$  gegeben ist.

Das Verhalten der konoskopischen Interferenzbilder zweiachsigiger Kristallplatten in verschiedene Schnittlagen beim Drehen des Objekttisches geht aus Bild 4.47 hervor. Bemerkenswert ist dabei, daß sich die dunklen Balken nicht parallel zu sich und den Schwingungsebenen der Polisatoren verschieben — wie bei einachsigen Kristallen —, sondern hin- und herpendeln. Verwechslungen mit einachsigen Kristallen sind allerdings möglich, wenn deren Schnitt ungefähr parallel zur optischen Achse verläuft.

Auch bei optisch zweiachsigigen Kristallen läßt sich der optische Charakter ermitteln. Am besten sind dafür Schnitte ungefähr senkrecht zur spitzen Bisektrix oder zu einer der optischen Achsen geeignet. Es genügt, wenn ein Hyperbelast der Isogyren im Blickfeld ist; seine konvexe Seite ist stets der spitzen Bisektrix, die konkave Seite der stumpfen Bisektrix zugekehrt. Die optische Achsenebene wird

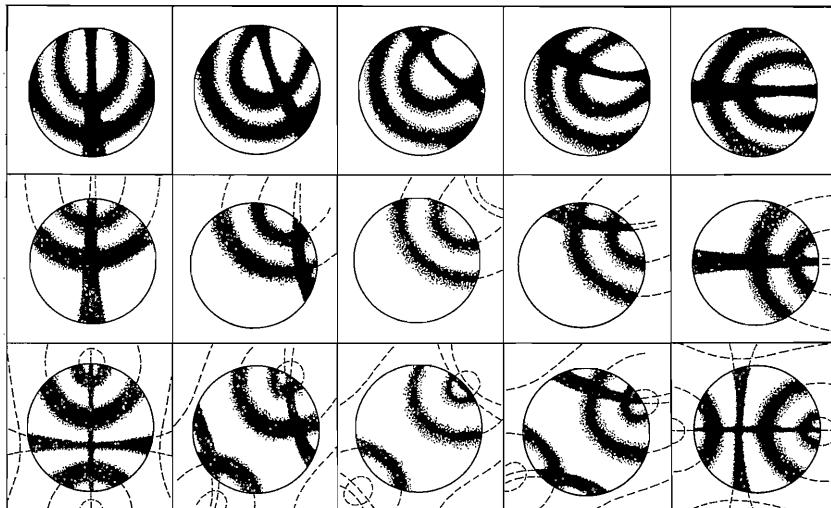


Bild 4.47. Konoskopische Interferenzbilder optisch zweiachsiger Kristalle bei Drehung des Objektisches

obere Reihe: Schnitt fast senkrecht zu einer optischen Achse; mittlere Reihe: Schnitt mit schiefem Achsenaustritt; untere Reihe: Schnitt fast senkrecht zur spitzen Bisektrix

in  $45^\circ$ -Stellung gebracht. Lage und Form der Indikatrixschnitte für die verschiedenen Richtungen eines optisch negativen Kristalls sind im Bild 4.46 dargestellt. Schieben wir einen Kompensator (z. B. ein Gipsplättchen „Rot 1. Ordnung“) darüber, so sehen wir, wo die Interferenzfarben steigen (gleichsinnige Orientierung der Indikatrixschnitte von Kristall und Kompensator) und wo sie fallen (gegensinnige Orientierung der Indikatrixschnitte). Die Orientierung der Indikatrixschnitte des Kristalls wechselt beim Überschreiten des Hyperbelastes entlang der optischen Achsenebene, so daß wir Interferenzfarben entsprechend Bild 4.48 a erhalten. Lage und Form der Indikatrixschnitte eines positiven Kristalls erhalten wir, wenn wir alle Schnitte (außer dem des Gipsplättchens) im Bild 4.46 um  $90^\circ$  drehen; man kann auch hier entsprechend Bild 4.48 b die Änderung der Interferenzfarben ablesen.

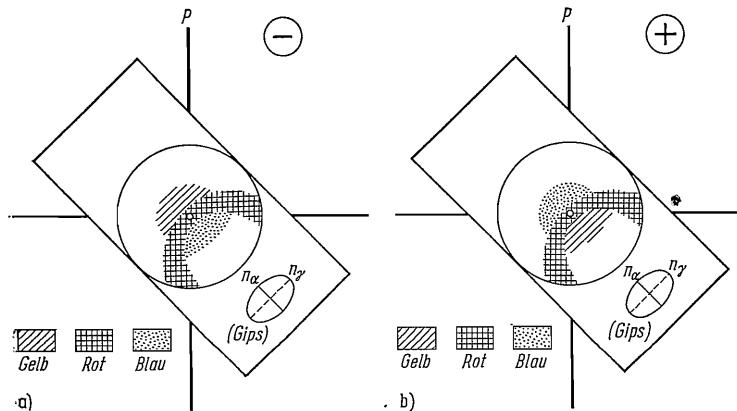


Bild 4.48. Konoskopisches Interferenzbild mit übergelegtem Gipsplättchen „Rot 1. Ordnung“ a) eines optisch zweiachsig negativen Kristalls und b) eines optisch zweiachsig positiven Kristalls

#### 4.5.8. Dispersion

Die Brechungsindizes der Kristalle (wie auch anderer optischer Medien) verändern sich — je nach der Substanz mehr oder weniger stark — mit der Wellenlänge (Frequenz) des Lichts. Diese Erscheinung wird als *Dispersion* bezeichnet. Einer Dispersion unterliegen deshalb auch die von den Brechungsindizes abhängigen Größen: die Doppelbrechung, der optische Achsenwinkel, die Abmessungen der Indikatrix und — bei Kristallen des monoklinen und triklinen Systems — auch die Orientierung der Indikatrix.

Eine extrem starke Dispersion des optischen Achsenwinkels zeigt z. B. der rhombische Brookit. Im rhombischen System stimmen bekanntlich die Hauptachsen der Indikatrix stets mit den kristallographischen Achsen überein. Der Dispersion unterliegt jedoch nicht nur die Größe der Brechungsindizes, sondern auch ihr gegenseitiges Größenverhältnis, wodurch sich der optische Achsenwinkel ändert. Beim Brookit liegt für rotes Licht die optische Achsenebene parallel zu (001);  $2V$  wird mit abnehmender Wellenlänge kleiner und erreicht für gelbgrünes Licht den Wert Null (Einachsigkeit), um sich für grünes und blaues Licht in (010) als optische Achsenebene zu öffnen.

Im monoklinen Kristallsystem ändert sich — wie gesagt — mit der Wellenlänge auch die Lage der Indikatrix. Da jedoch stets eine Hauptachse der Indikatrix mit der kristallographischen  $b$ -Achse zusammenfällt, kann man bei monoklinen Kristallen die folgenden drei Fälle unterscheiden:

*geneigte Dispersion*. Die optische Normale (Hauptachse von  $n_\beta$ ) fällt mit der  $b$ -Achse zusammen; infolgedessen bleibt die optische Achsenebene unverändert (Bild 4.49).

*gekreuzte Dispersion*. Die spitze Bisektrix (Hauptachse von  $n_y$  oder  $n_z$ ) fällt mit der  $b$ -Achse zusammen; infolgedessen dreht sich die optische Achsenebene mit Veränderung der Wellenlänge um die  $b$ -Achse (Bild 4.50).

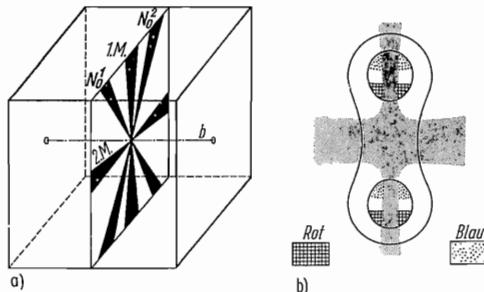


Bild 4.49. Geneigte Dispersion (optische Normale =  $b$ -Achse)

a) Schema; b) konoskopisches Interferenzbild

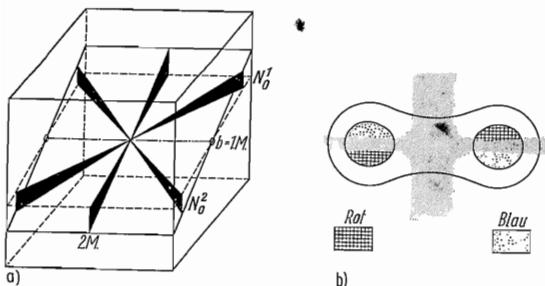


Bild 4.50. Gekreuzte Dispersion (spitze Bisektrix =  $b$ -Achse)

a) Schema; b) konoskopisches Interferenzbild

*horizontale Dispersion.* Die stumpfe Bisektrix (Hauptachse von  $n_x$  oder  $n_y$ ) fällt mit der  $b$ -Achse zusammen; die optische Achsenebene dreht sich gleichfalls um die  $b$ -Achse; in einem Schnitt ungefähr senkrecht zur spitzen Bisektrix erscheint die optische Achsenebene parallel zu sich verschoben (Bild 4.51).

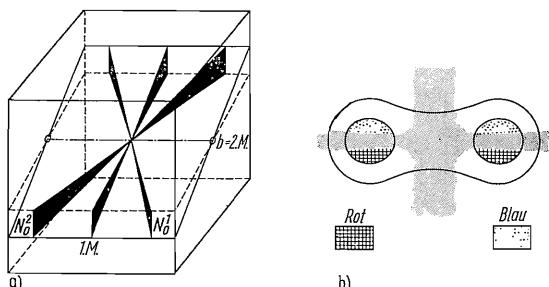


Bild 4.51. *Horizontale Dispersion  
(stumpfe Bisektrix =  $b$ -Achse)*

a) Schema; b) konoskopisches Interferenzbild

Im triklinen Kristallsystem gibt es keine Bedingungen für die Veränderung der Lage der Indikatrix mit der Wellenlänge, und man spricht von *schiefer* oder *asymmetrischer Dispersion*.

Wie viele andere Materialeigenschaften ändern sich die Brechungsindizes sowie die von ihnen abhängigen Größen auch mit den physikalisch-chemischen Zustandsgrößen Druck und Temperatur. Ein Beispiel extremer Abhängigkeit des optischen Achsenwinkels  $2V$  von der Temperatur bietet der monokline Gips:  $2V$  beträgt bei Raumtemperatur  $62^\circ$  und fällt auf  $0^\circ$  bei  $116^\circ\text{C}$  (für rotes Licht).

#### 4.5.9. Optische Aktivität

Betrachtet man eine rd. 1 mm dicke Quarzplatte, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten ist (Quarz [Klasse 32] ist optisch einachsig positiv), zwischen gekreuzten Polarisatoren mit monochromatischem Licht, so stellt man keine Dunkelheit, sondern Aufhellung fest – im Gegensatz zu den bisherigen Ausführungen über die Eigenschaften einachsiger Kristalle. Im konoskopischen Interferenzbild (Bild 4.52) erscheint die Mitte des Isogyrenkreuzes, die der Richtung der optischen Achse entspricht, aufgehellt (vgl. hingegen Bild 4.41!). Auch durch Drehen der Platte (des Objekttisches) können wir keine Auslöschung erreichen, wohl aber

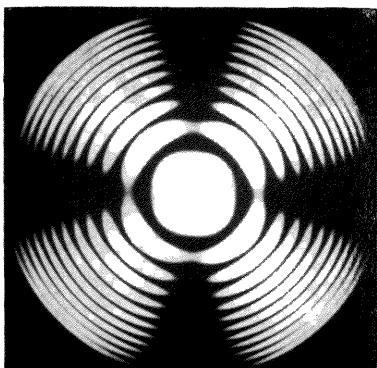


Bild 4.52. *Konoskopisches Interferenzbild einer Quarzplatte, senkrecht zur optischen Achse geschnitten*

durch Drehen des Analysators um einen bestimmten Winkel. Demnach wird also die Schwingungsebene beim Durchgang durch die Quarzplatte gedreht, was als *optische Aktivität* bezeichnet wird. Der Drehwinkel  $\varphi$  der Schwingungsebene um die Wellennormale ist proportional zur Dicke  $d$  der Platte und hat denselben Wert in Hin- und Rückrichtung:

$$\varphi = \varrho d.$$

Der Faktor  $\varrho$  heißt *spezifische Drehung (Drehvermögen)*; er stellt eine Materialeigenschaft dar und hängt von der Wellenlänge ab, und zwar wird  $\varrho$  mit kleiner werdender Wellenlänge größer und beträgt z. B. für Quarz  $18^\circ/\text{mm}$  in rotem Licht,  $28^\circ/\text{mm}$  in grünem Licht und  $44^\circ/\text{mm}$  in violettem Licht. Verwenden wir also weißes Licht, so zeigt eine Quarzplatte zwischen gekreuzten Polarisatoren in Richtung der optischen Achse eine Interferenzfarbe, die sich beim Drehen des Analysators ändert. Das Vorzeichen von  $\varrho$  (Drehung nach rechts oder nach links) hängt gleichfalls vom Material ab. Beispielsweise dreht ein Rechtsquarz (s. Bild 1.78) die Schwingungsebene nach rechts, ein Linksquarz hingegen nach links. (Die gleichlautende Zuordnung rechts-rechts bzw. links-links ergibt sich zufällig aus der Konvention, welcher Quarzkristall mit „rechts“ bezeichnet wird.)

Zur Erklärung der optischen Aktivität nimmt man an, daß eine linear polarisierte Welle im Kristall in zwei gegenläufige, zirkular polarisierte Wellen aufgespalten wird. Eine *zirkular polarisierte Welle* ist eine Welle, in der der Feldvektor  $\mathbf{E}$  bzw.  $\mathbf{P}$ , auf eine Ebene senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung projiziert, auf einem Kreis umläuft, d. h., die Feldvektoren bilden in einer zirkular polarisierten Welle eine Schraube. Wir können eine zirkular polarisierte Welle erzeugen, indem wir zwei senkrecht zueinander linear polarisierte, kohärente Wellen gleicher Ampli-

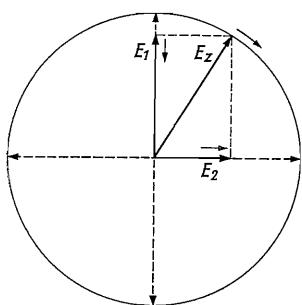


Bild 4.53. Superposition zweier linearer und senkrecht zueinander polarisierter Wellen (Vektoren  $\mathbf{E}_1$  und  $\mathbf{E}_2$ ) mit einem Gangunterschied von  $\lambda/4$  zu einer zirkular polarisierten Welle (Vektor  $\mathbf{E}_z$ : Projektion in Fortpflanzungsrichtung)

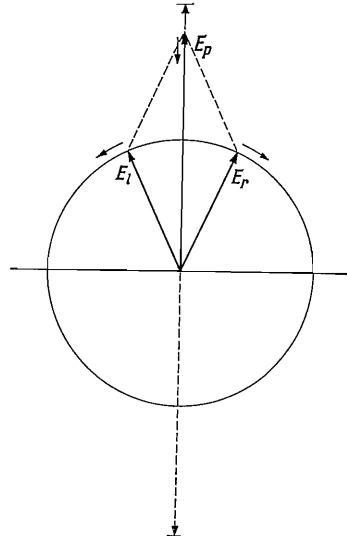


Bild 4.54. Aufspaltung einer linear polarisierten Welle (Vektor  $\mathbf{E}_p$ ) in zwei gegenläufige, zirkular polarisierte Wellen (Vektoren  $\mathbf{E}_r$  und  $\mathbf{E}_l$ : Projektion in Fortpflanzungsrichtung)

tude mit einem Gangunterschied von  $\lambda/4$  miteinander interferieren lassen (Bild 4.53). Demnach erhalten wir zirkular polarisiertes Licht nach Passage durch ein „ $\lambda/4$ -Plättchen“.

Wie Bild 4.54 zu entnehmen ist, läßt sich eine linear polarisierte Welle in zwei gegenläufige, zirkular polarisierte Wellen aufspalten. Beide Wellen durchlaufen einen optisch aktiven Kristall mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, so daß man ihnen auch unterschiedliche Brechungszahlen  $n_r$  (für die rechtsläufige) und  $n_l$  (für die linksläufige Welle) zuordnen kann. Infolge der unterschiedlichen Geschwindigkeit haben beide Wellen beim Verlassen des Kristalls einen Gangunterschied; ihre Superposition gemäß Bild 4.54 ergibt wieder eine linear polarisierte Welle, deren Schwingungsebene jedoch gegenüber der der Ausgangswelle gedreht erscheint. Die aus diesem Vorgang abzuleitende spezifische Drehung  $\varrho$  (angegeben im Bogenmaß) beträgt

$$\varrho = \frac{\pi}{\lambda} (n_r - n_l).$$

Die optische Aktivität von Kristallen ist am deutlichsten in Richtungen ohne „gewöhnliche“ Doppelbrechung zu beobachten. In anderen Richtungen lassen sich die Effekte der optischen Aktivität nur schwierig von den bedeutend stärkeren Effekten der „gewöhnlichen“ Doppelbrechung unterscheiden. In voller Allgemeinheit erfolgt die Beschreibung der optischen Aktivität mit Hilfe eines Tensors, des sog. *Gyrationstensors*. Ohne den betreffenden Formalismus auszuführen, sei festgestellt, daß es sich hierbei um einen axialen Tensor 2. Stufe handelt. Ein Vergleich dieses Tensors mit der Symmetrie der 32 Kristallklassen ergibt, daß optische Aktivität in folgenden 15 Kristallklassen auftreten kann: 1, 2, m, 222, mm2, 3, 32 (Beispiele: Quarz, Zinnoxyd HgS), 4, 4, 422, 42m, 6, 622, 23, 432. Optische Aktivität kann danach in allen elf enantiomorphen Klassen (vgl. S. 59) auftreten, außerdem aber auch in vier weiteren nicht enantiomorphen Klassen, wie neuerdings experimentell nachgewiesen werden konnte (*Hobden* [4.12]). Optische Aktivität gibt es ferner in zwei kubischen Klassen, die anderweitig optisch isotrop sind (Beispiel: Natriumchlorat NaClO<sub>3</sub>, Klasse 23, Bild 1.104), sowie in Klassen mit optisch zweiachsigem Kristall (Beispiele: Bittersalz [Epsomit] MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, Klasse 222, Bild 1.64, und Rohrzucker, Klasse 2). Es ist bemerkenswert, daß hierbei die spezifische Drehung  $\varrho$  in den Richtungen der beiden optischen Achsen in einigen Klassen unterschiedlich sein kann und z. B. beim Rohrzucker 5,4°/mm in Richtung der einen und -1,6°/mm in Richtung der anderen optischen Achse beträgt.

Die Erscheinung der optischen Aktivität ist nicht nur an Kristalle gebunden, sondern findet sich auch bei Flüssigkeiten, die asymmetrische (enantiomorphe) Moleküle enthalten, insbesondere bei flüssigen Kristallen (s. Abschn. 3.1.5.). Sofern die gegenläufigen, zirkular polarisierten Wellen bei optisch aktiven Substanzen unterschiedlich stark absorbiert werden, spricht man von *Zirkulardichroismus*.

#### 4.5.10. Reflexion

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von stark absorbierenden bzw. undurchsichtigen Kristallen wird die Reflexion herangezogen. Der Anteil des Lichts, der bei senkrechtem Auffall auf eine ebene, spiegelglatte Oberfläche reflektiert wird, ist das *Reflexionsvermögen R*. Für optisch isotrope Medien gilt

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2 \kappa^2}{(n+1)^2 + n^2 \kappa^2}$$

mit  $n$  als Brechungsexponent und  $\alpha$  als Extinktionskoeffizient (Absorptionsindex), der ein Maß für das Absorptionsvermögen darstellt (vgl. Lehrbücher der Physik). Die Reflexion an Kristallen ist außerdem in komplizierter Weise von der Richtung, vom Einfallswinkel, vom Polarisationszustand des einfallenden Lichts und von der Oberflächenbeschaffenheit sowie von der Wellenlänge abhängig. So weit wir die obige Formel als Näherung gelten lassen, entnehmen wir ihr, daß die Reflexion sowohl mit zunehmendem Brechungsindex als auch mit zunehmendem  $\alpha$  wächst. Bei durchsichtigen Kristallen ( $\alpha \approx 0$ ) ist allein  $n$  ausschlaggebend; z. B. ergibt sich für Quarz  $R = 0,04$ , für Diamant  $R = 0,17$ . Bei stark absorbierenden Kristallen, wie Erze und Metalle ( $\alpha$  kann Werte bis 20 erreichen), ist die Reflexion bedeutend stärker, und wir finden z. B. für Kupfer ( $n = 0,6$ ;  $\alpha = 4$ )  $R = 0,73$ .

Ein Ausdruck des Reflexionsvermögens ist der *Glanz* der Kristalle. In der mineralogischen Praxis werden eine ganze Reihe von Nuancen des Glanzes unterschieden. Im wesentlichen unterscheidet man Glasglanz, wie ihn die meisten klar durchsichtigen Kristalle mit mittleren Brechungsindizes zeigen, Diamantglanz, der für durchsichtige Kristalle mit hohen Brechungsindizes typisch ist, und Metallglanz, der an Kristalle mit hohem Absorptionsindex gebunden ist.

Undurchsichtige Kristalle werden im Anschliff mit dem Auflichtmikroskop (Erzmikroskopie, vgl. S. 274) untersucht. Die Erscheinungen und ihre Unterschiede sind häufig sehr subtil und nur von einem geübten Beobachter einwandfrei zu erkennen. Das *Reflexionsvermögen* ist eines der wichtigsten Merkmale und kann mit geeigneten Zusatzgeräten gemessen werden. Die *Farben* der opaken Kristalle im Auflicht zeigen sehr zarte Tönungen und erfordern zu ihrer Charakterisierung große Erfahrung; bei der Verwendung von Immersionen werden die Farbnuancen meist deutlicher. Unter *Bireflexion* (*Reflexionspleochroismus*) versteht man die Erscheinung, daß die Kristalle im polarisierten Licht beim Drehen des Objekttisches Helligkeit und Farbe ändern (Beobachtung mit einem Polarisator). Unter Verwendung des zweiten Polarisators (Analysator) werden *Anisotropieeffekte* beobachtet. Sie können auch an Kristallen auftreten, die kubisch sind, also anderweitig als optisch isotrop gelten (z. B. Cuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Pyrit  $\text{FeS}_2$ ). Die Anisotropieeffekte sind schwierig zu erklären, da bei der Reflexion an stark absorbierenden Kristallen elliptisch polarisiertes Licht entsteht; sie liefern jedoch wertvolle Hinweise für die Identifizierung von Kristallen. *Innenreflexe* zeigen Kristalle, die nicht völlig undurchsichtig sind; die Reflexe kommen nicht von der Oberfläche, sondern aus dem Innern und geben die Farbe dünnster Splitter im durchfallenden Licht wieder. Sie entsprechen in ihrer Farbe häufig der des Striches. Der *Strich* ist ein wichtiges qualitatives Kennzeichen zur Mineralbestimmung: Viele dunkle bzw. opake Minerale liefern beim feinsten Zerreiben auf unglasiertem Porzellan (Strichtafel) ein Pulver von charakteristischer, oft überraschend lebhafter Farbe.

#### 4.6. Nichtlineare Optik, elektrooptischer Effekt

Bisher konnten wir die kristallphysikalischen Eigenschaften einschließlich der Kristalloptik durch lineare Ansätze beschreiben, in denen Einwirkung und Effekt linear über eine Materialkonstante miteinander verknüpft sind. Beispielsweise ergab sich die dielektrische Polarisation  $P$  (s. Abschn. 4.3.2.) unter Einwirkung einer elektrischen Feldstärke  $E$  gemäß  $P = \epsilon_0 \chi E$ . Hierbei stellt die dielektrische Suszeptibilität  $\chi$  eine Materialeigenschaft dar, die insbesondere nicht von der Größe der Feldstärke  $E$  abhängig ist: Eine doppelte Feldstärke bedingt eine doppelte Polari-

sation usf. Diese Linearität ist auch der Tensorschreibweise eigen, die zur Darstellung des anisotropen Verhaltens benötigt wird: Die betreffenden Tensorkomponenten  $\chi_{ij}$  (s. S. 241) sind als Materialkonstanten nicht von der Größe der Einwirkung abhängig.

Ein linearer Ansatz stellt im allgemeinen nur eine Näherung dar, die jedoch für die Beschreibung vieler Eigenschaften völlig ausreichend ist; die Abweichungen von einem linearen Verhalten sind so gering, daß sie nicht beobachtet werden. Hingegen haben wir bereits ein Beispiel für ein nichtlineares Verhalten kennengelernt, nämlich die Magnetisierung ferromagnetischer Kristalle (vgl. Abschn. 4.4.2.). In diesem Fall resultiert die Nichtlinearität aus der Besonderheit, daß innerhalb der Domänen die (spontane) Magnetisierung bereits vorhanden ist und der Effekt nur in einer Umorientierung der Magnetisierungsrichtung der Domänen besteht. Neben solchen besonderen Vorgängen wird allgemein zu erwarten sein, daß Abweichungen von einem linearen Verhalten dann deutlich werden, wenn die Einwirkungen sehr groß sind. Diese Voraussetzung ist bei der Anwendung von Laserstrahlung (s. Abschn. 4.8.3.) gegeben. Mit dem im hohen Grad kohärenten und monochromatischen Laserlicht lassen sich sehr große Feldstärken in den elektromagnetischen Wellen erreichen; außerdem sind die optischen Meßmethoden sehr empfindlich, so daß in entsprechenden Anordnungen nichtlineare optische Effekte beobachtet werden können. Das hat für die Kristalloptik eine neue, vielfältige Entwicklung eröffnet.

Wir gehen davon aus, daß sich die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und einem durchstrahlten dielektrischen Medium über eine elektrische Polarisierung des Mediums vollzieht. Eine nichtlineare Abhängigkeit der Polarisierung  $P$  von der Feldstärke  $E$  beschreiben wir (für den isotropen Fall) durch die folgende Potenzreihe:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 \dots$$

Hierin ist  $\chi^{(1)}$  die lineare (dielektrische) Suszeptibilität im Sinne des Abschnitts 4.3.2., die in diesem Zusammenhang als absolute, dimensionsbehaftete Größe formuliert wird; im Vergleich zum Abschn. 4.3.2. gilt  $\chi^{(1)} = \epsilon_0 \chi$  mit  $\epsilon_0$  als Dielektrizitätskonstanten des Vakuums;  $\chi^{(2)}, \chi^{(3)} \dots$  sind die sog. *nichtlinearen Suszeptibilitäten* der verschiedenen Ordnung, die die Abweichungen vom linearen Verhalten zum Ausdruck bringen. Zum Beschreiben der nichtlinearen optischen Effekte in Kristallen ist allerdings noch deren Anisotropie wesentlich; d. h., Polarisierung und elektrisches Feld sind durch Vektoren darzustellen und die verschiedenen Suszeptibilitäten durch entsprechende Tensoren. Das führt für die betreffenden Komponenten zu folgender Darstellung der Potenzreihe:

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l \dots$$

(Über doppelt auftretende Indizes ist, wie stets, zu summieren.)  $\chi_{ij}^{(1)} = \epsilon_0 \chi_{ij}$  entsprechen den aus Abschn. 4.3.2. bekannten Komponenten eines Tensors 2. Stufe für die lineare dielektrische Suszeptibilität, die u. a. die im Abschn. 4.5. abgehandelten „normalen“ kristalloptischen Eigenschaften bestimmen.  $\chi_{ijk}^{(2)}$  sind die Komponenten eines Tensors 3. Stufe und  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  die eines solchen 4. Stufe.

#### 4.6.1. Nichtlineare optische Effekte 2. Ordnung

Der in der Potenzreihe auftretende Tensor der nichtlinearen Suszeptibilität 2. Ordnung mit den Komponenten  $\chi_{ijk}^{(2)}$  entspricht in seinen Symmetrieeigenschaften dem Tensor des piezoelektrischen Effektes (vgl. Abschn. 4.3.3.), d. h., es gilt  $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$ .

Wesentlich ist vor allem, daß dieser Tensor in den Klassen mit einem Inversionszentrum sowie in der Klasse 432 verschwindet. Das bedeutet: Die Effekte 2. Ordnung sind an Kristalle der verbleibenden Kristallklassen gebunden, in denen auch der piezoelektrische Effekt auftritt (vgl. Tafel 4.6). In nichtkristallisierten Medien können diese Effekte gleichfalls nicht auftreten (im Gegensatz zu Effekten höherer Ordnung). In der Literatur wird anstelle der  $\chi_{ijk}^{(2)}$  häufig ein Tensor mit den Komponenten

$$\chi'_{ijk}^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)} / 2\epsilon_0$$

benutzt. Außerdem ist es analog wie beim piezoelektrischen Tensor üblich, die Komponenten so umzunumerieren, daß sie zwei Indizes erhalten:

$$\begin{aligned} d_{im} &= \chi'_{ijk}^{(2)} \text{ für } j=k \text{ und} \\ d_{im} &= (\chi'_{ijk}^{(2)} + \chi'_{ikj}^{(2)})/2 \text{ für } j \neq k \end{aligned}$$

mit  $i=1, \dots, 3$  und  $m=1, \dots, 6$  (Tafel 4.8).

Bei der theoretischen Behandlung der Effekte 2. Ordnung geht man im allgemeinen davon aus, daß im durchstrahlten Medium zwei Schwingungen mit den Frequenzen  $\omega_2$  und  $\omega_3$  in Wechselwirkung treten und (neben der linearen) eine nichtlineare Polarisation hervorrufen, die (im allgemeinen) in einer dritten Frequenz  $\omega_1$  schwingt:

$$P_i^{(2)}(\omega_1) = \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) .$$

(In der einschlägigen Literatur ist es üblich, anstelle der gewöhnlichen Frequenzen  $\nu$  (s. S. 258) Winkelfrequenzen  $\omega = 2\pi\nu$  zu benutzen.) Wie sich theoretisch zeigen läßt, sind diese drei Frequenzen voneinander abhängig. Sie genügen der Bedingung

$$\omega_1 = \omega_2 + \omega_3 \text{ (Summenfrequenz).}$$

Tafel 4.8. Relative Komponenten  $d_{im} / d_{36}^{\text{KDP}}$  der nichtlinearen dielektrischen Suszeptibilität 2. Ordnung bei der Generation der zweiten Harmonischen (nach Minck et al. [4.14])

Kristall	Kristallklasse	Laserwellenlänge der Messung $\mu\text{m}$	$d'_{im} = d_{im} / d_{36}^{\text{KDP}}$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (KDP)	$\bar{4}2m$	0,69 <sup>1)</sup>	$d'_{36} = 1,00$
		1,06 <sup>2)</sup>	$d'_{14} = 0,95$ $d'_{36} = 1,00$ $d'_{14} = 1,01$
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)	$\bar{4}2m$	1,06	$d'_{36} = 0,93$ $d'_{14} = 0,89$
$\text{LiNbO}_3$	$3m$	1,06	$d'_{22} = 6,3$ $d'_{31} = 11,9$
CdS	$6mm$	1,06	$d'_{15} = 35$ $d'_{31} = 32$ $d'_{33} = 63$
GaAs	$\bar{4}3m$	1,06	$d'_{14} = 560$
		10,6 <sup>3)</sup>	$d'_{14} = 294$
Se	32	10,6	$d'_{11} = 63$
Te	32	10,6	$d'_{11} = 4230$

Die Komponenten sind relativ zu  $d_{36}$  von KDP, gemessen bei einer Wellenlänge von 0,6328  $\mu\text{m}$ , angegeben; der absolute Wert liegt bei  $d_{36}^{\text{KDP}} \approx 10^{-12} \text{ m/V}$ . (Die Messung absoluter Werte ist mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft.)

<sup>1)</sup> Wellenlänge eines Rubinlasers;

<sup>2)</sup> Wellenlänge eines Lasers mit Nd-Dotierung;

<sup>3)</sup> Wellenlänge des CO<sub>2</sub>-Gaslasers

Außerdem kann auch eine Beziehung  $\omega_1 = \omega_2 - \omega_3$  (Differenzfrequenz) existieren. Die betreffenden Suszeptibilitäten sind — gleich den Suszeptibilitäten 1. Ordnung — von den betrachteten Frequenzen abhängig.

Wenden wir uns nun einigen nichtlinearen optischen Phänomenen zu. Zunächst gibt es die *Generation einer Summenfrequenz* gemäß  $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$ . Zwei Wellen der Frequenzen  $\omega_2$  und  $\omega_3$  werden in einen „nichtlinearen“ Kristall eingestrahlt, und es tritt eine neue Welle der Frequenz  $\omega_1$  in Erscheinung. Dieser Effekt hat Anwendung als Wandler für Infrarotstrahlung gefunden, wobei die Infrarotstrahlung ( $\omega_3$ ) in einem Kristall mit einer geeigneten, konstanten Laserstrahlung ( $\omega_2$ ) überlagert wird und die „gewandelte“ Strahlung ( $\omega_1$ ) im sichtbaren Spektralbereich beobachtet werden kann. Die Generation einer Differenzfrequenz gemäß  $\omega_1 = \omega_2 - \omega_3$  findet eine umgekehrte Anwendung: Durch Überlagerung zweier Laserstrahlen, deren Frequenzen ( $\omega_2$  und  $\omega_3$ ) nahe beieinanderliegen, läßt sich als Differenzfrequenz ( $\omega_1$ ) eine intensive Strahlung im Infrarot oder sogar im fernen Infrarot erzeugen.

Der wohl auffälligste nichtlineare optische Effekt ist die Generation der sog. *Zweiten Harmonischen*; das ist die Umwandlung einer Lichtstrahlung der Frequenz  $\omega$  in eine solche der doppelten Frequenz  $2\omega$ . Hierfür gehen wir wieder von der Bildung der Summenfrequenz  $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$  aus und setzen  $\omega_2 = \omega_3 = \omega$ , womit sich  $\omega_1 = \omega + \omega = 2\omega$  für die Harmonische ergibt. Die Suszeptibilitätskoeffizienten einiger Kristalle für die Generation der zweiten Harmonischen sind nach der oben erwähnten Umrechnung als  $d_{1m}'$  in Tafel 4.8 angegeben. Neben der Summenfrequenz  $2\omega$  tritt als Differenzfrequenz gemäß  $\omega_1 = \omega_2 - \omega_3 = \omega - \omega = 0$  eine nichtlineare Polarisation in Erscheinung, die keine Schwingung ausführt (Frequenz Null). Diesen Effekt bezeichnet man als *optische Gleichrichtung*. Da die nichtlinearen optischen Effekte relativ klein sind, ist für eine effektive Umwandlung eine große Kohärenzlänge der beiden Wellen — Grundwelle ( $\omega$ ) und Zweite Harmonische ( $2\omega$ ) — wesentlich, d. h., die Phasengeschwindigkeiten der Grundwelle und der Harmonischen im Kristall müssen übereinstimmen. Wegen der Dispersion der Brechungsindizes (s. Abschn. 4.5.8.) ist das aber im allgemeinen nicht der Fall. In doppelbrechenden Kristallen läßt sich eine *Phasenanpassung* (engl. phase matching) in ganz bestimmten Richtungen erreichen, indem die eine Welle als ordentlicher, die andere als außerordentlicher Strahl schwingt, so daß in der betreffenden Richtung die Brechungsindizes der beiden Wellen gerade den gleichen Wert haben. (Die Zuordnung hängt hierbei davon ab, ob der verwendete Kristall optisch positiv oder negativ ist.)

Allerdings wird der Effekt bei kleineren Strahlquerschnitten dadurch wieder gemindert, daß die Strahlen infolge der Doppelbrechung auseinanderlaufen (vgl. Bild 4.22). Deshalb ist es von besonderer Bedeutung, daß man in Kristallen aus Lithiumniobat  $\text{LiNbO}_3$  auch in der Richtung senkrecht zur optischen Achse zu einer Phasenanpassung gelangen kann, in der der ordentliche und der außerordentliche Strahl nicht auseinanderlaufen. Dabei wird die starke Temperaturabhängigkeit der Brechung und Doppelbrechung in  $\text{LiNbO}_3$  ausgenutzt, und man stellt eine Temperatur ein, bei der die betreffenden Brechungsindizes gerade übereinstimmen.

Ein weiteres wichtiges nichtlineares Phänomen sind die sog. *parametrischen Effekte*. Hierbei wird eine intensive Laserstrahlung als sog. „Pumpfrequenz“ in einen „nichtlinearen“ Kristall eingestrahlt, und gemäß dem allgemeinen Zusammenhang zwischen jeweils drei Wellen treten zwei neue Wellen auf, deren Frequenzen als „Signalfrequenz“ und als „Idlerfrequenz“ bezeichnet werden. Die betreffenden Wellen müssen wieder bestimmte Bedingungen hinsichtlich der nunmehr drei Phasengeschwindigkeiten erfüllen; letztere lassen sich gleichfalls mittels der Temperatur des Kristalls verändern. Auf diese Weise sind Lichtquellen kon-

struiert worden, die über einen großen Frequenzbereich kontinuierlich abstimmbare sind, und zwar unter Bewahrung der besonderen Eigenschaften des Laserlichts (*parametrischer Oszillator*).

#### 4.6.2. Elektrooptischer Effekt

Der elektrooptische Effekt besteht in einer Änderung der Brechungsindizes eines Kristalls, d. h. seiner Indikatrix, durch Anlegen einer elektrischen Spannung. Auch dieser Effekt lässt sich aus einer nichtlinearen Suszeptibilität 2. Ordnung (mit den Komponenten  $\chi_{ijk}^{(2)}$ ) ableiten, wobei entsprechend der angelegten Gleichspannung eine der wechselwirkenden Frequenzen Null wird, etwa  $\omega_3 = 0$ . Nehmen wir die Frequenz der betrachteten Lichtwelle  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  als gegeben an, dann ist die Größe des Effektes proportional zur Stärke des angelegten Gleichfeldes mit den Komponenten  $E_k$ . Die allgemeine analytische Gleichung der Indikatrix lautet

$$\varepsilon_{rij}^{(-1)} x_i x_j = 1$$

mit  $\varepsilon_{rij}^{(-1)}$  als Komponenten des reziproken Tensors der Dielektrizitätskonstanten (s. Abschnitte 4.3.2. und 4.5.4.). Deshalb wird der elektrooptische Effekt als Änderungen  $\Delta \varepsilon_{rij}^{(-1)}$  der Komponenten dieses Tensors formuliert, die ihrerseits die Änderung der Indikatrix charakterisieren (*Kaminow* und *Turner* [4.13]):

$$\Delta \varepsilon_{rij}^{(-1)} = z_{ijk} E_k.$$

Die Koeffizienten  $z_{ijk}$  lassen sich aus den Suszeptibilitätskomponenten  $\chi_{ijk}^{(2)}$  berechnen und bewegen sich in der Größenordnung von  $10^{-12} \text{ m/V}$ . Wiederum ist es üblich, die Koeffizienten  $z_{ijk}$  umzumerken und mit zwei Indizes als  $r_{mk}$ ,  $m = 1, \dots, 6$ ;  $k = 1, \dots, 3$ , anzugeben. Wegen der linearen Abhängigkeit des Effektes von den Komponenten  $E_k$  des angelegten elektrischen Feldes bezeichnet man ihn als *linearen elektrooptischen Effekt (Pockels-Effekt)*. Wie alle nichtlinearen optischen Effekte 2. Ordnung ist auch der lineare elektrooptische Effekt an die piezoelektrischen Kristallklassen gebunden.

Daneben gibt es noch den *quadratischen elektrooptischen Effekt (Kerr-Effekt)* gemäß

$$\Delta \varepsilon_{rij}^{(-1)} = R_{ijkl} E_k E_l,$$

der auf die nichtlinearen Suszeptibilitäten 3. Ordnung zurückgeht. Hier erscheint ein Tensor 4. Stufe. Der Kerr-Effekt kann deshalb in allen Kristallklassen (und auch in Flüssigkeiten) auftreten, ist jedoch im allgemeinen bedeutend kleiner als der Pockels-Effekt, weshalb letzterer für Anwendungen interessanter ist.

Durch den elektrooptischen Effekt kommt es zu einer Veränderung der optischen Weglänge im durchstrahlten Kristall, womit man eine elektrisch gesteuerte Phasenmodulation des Lichts erhält. Diese Phasenmodulation ist für verschiedene Polarisationsrichtungen (ordentlicher und außerordentlicher Strahl) unterschiedlich, so daß es bei ihrer Interferenz (in Anordnungen mit gekreuzten Polarisatoren, vgl. Abschn. 4.5.6.) auch zu einer Amplitudensmodulation kommt (elektrooptische Modulatoren; vgl. *Kaminow* und *Turner* [4.13]). Von einem „elektrooptischen Schalter“ spricht man, wenn durch das Ein- und Ausschalten einer festgelegten elektrischen Spannung (der sog. „Halbwellenspannung“) gerade der Übergang von einer Modulationsstellung maximaler Helligkeit zu einer solchen maximaler Auslöschung oder umgekehrt erfolgt. Elektrooptische Bauelemente gewinnen eine zunehmende Bedeutung in der Optoelektronik sowie in nachgeordneten Anwendungen im wissenschaftlichen Gerätbau, in der Datenverarbeitung, der Informationsübertragung u.a.m.

### 4.6.3. Nichtlineare optische Effekte 3. Ordnung

Einen nichtlinearen optischen Effekt 3. Ordnung haben wir als Kerr-Effekt bereits kennengelernt; mit Hilfe des Laserlichts konnten weitere entsprechende Effekte beobachtet werden. Durch die nichtlineare Polarisation 3. Ordnung wird im allgemeinen eine Wechselwirkung zwischen vier elektromagnetischen Wellen vermittelt:

$$P_i^{(3)}(\omega_1) = \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) E_l(\omega_4).$$

Die nichtlineare Suszeptibilität 3. Ordnung wird durch einen Tensor 4. Stufe beschrieben, dessen Komponenten  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  gleichfalls von den betrachteten Frequenzen abhängig sind.

In der Literatur werden meistens die Koeffizienten

$$\chi'_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)} / 4\epsilon_0$$

angegeben, die sich in der Größenordnung von  $10^{-23} \text{ m}^2/\text{V}^2$  bewegen. Nichtlineare Effekte 3. Ordnung sind also sehr klein, sie können aber, im Gegensatz zu den Effekten 2. Ordnung, in allen Kristallklassen und in nichtkristallisierten Medien auftreten. (In einigen Flüssigkeiten, die für den Kerr-Effekt herangezogen werden, wie Nitrobenzol, werden für die Suszeptibilität 3. Ordnung anomal große Werte von  $10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$  erreicht; sie beruhen auf einer Orientierung von polaren Molekülen im Gegensatz zu einer „normalen“ Polarisation höherer Ordnung der Elektronenwolken von Atomen oder symmetrischen Molekülen.) Zwischen den vier im Zusammenhang stehenden Frequenzen lassen sich auf verschiedene Weise Summen- oder Differenzrelationen aufstellen. Welcher der denkbaren Effekte in Erscheinung tritt, wird durch die Bedingungen der Phasenanpassung bestimmt. Zu erwähnen sind hier u. a. die Generation der *Dritten Harmonischen* mit  $\omega_2 = \omega_3 = \omega_4 = \omega$  und  $\omega_1 = 3\omega$ , ferner die Generation der zweiten Harmonischen bei gleichzeitigem Anlegen einer elektrischen Gleichspannung mit  $\omega_3 = \omega_4 = \omega$  sowie  $\omega_2 = 0$  (für das Gleichfeld) und  $\omega_1 = 2\omega$ , die so auch in Kristallen möglich wird, die nicht zu den „piezoelektrischen“ Kristallklassen gehören.

Die Änderung der Brechungsindizes durch ein elektrisches Gleichfeld ergibt den bereits erwähnten Kerr-Effekt. Außerdem gibt es die Möglichkeit, daß ein intensiver Laserstrahl die Brechungsindizes im durchstrahlten Medium verändert und so vermöge seiner ortsabhängigen Intensität einen Effekt auf die Fortpflanzung des Strahls selbst ausübt. Bei hinreichender Intensität führt dieser Effekt zu einer *Selbstfokussierung* des Laserstrahls, der sich dabei zu einem engen Lichtfaden zusammenzieht. Diese Selbstfokussierung konzentriert den Energiefluß auf ein kleines Volumen und kann dadurch Schäden in dem durchstrahlten Medium hervorrufen (engl. optical damage).

Schließlich können nichtlineare Effekte 3. Ordnung als Absorptions- bzw. Resonanzvorgänge in Erscheinung treten, insbesondere auch in Spektralbereichen, in denen die betreffenden Medien sonst durchsichtig sind (Bild 4.55). Da bei der Absorption und Emission von Licht seine korpuskulare Natur in den Vordergrund tritt, spricht man von „Mehrphotonenprozessen“. Sei beispielsweise  $\omega_t$  die Frequenz für einen elektronischen Übergang im Kristall, dann zeigt das „normale“ Spektrum eine Absorption bei  $\omega_t$ . Steht das Medium nun unter der Einwirkung einer intensiven Laserstrahlung der Frequenz  $\omega_L$ , dann kann dieser Übergang auch durch die simultane Absorption von zwei Photonen der Frequenzen  $\omega_L$  und  $\omega_1$  mit  $\omega_1 + \omega_L = \omega_t$  bewirkt werden (*Zweiphotonenabsorption*); infolgedessen erscheint eine zusätzliche Absorptionsbande bei  $\omega_1$  (die Absorption des Laserlichts bei  $\omega_L$  ist praktisch unbeeinflußt).

tisch nicht zu bemerken). Sei ferner  $\omega_R$  die Frequenz für einen Raman-Übergang, so tritt eine zusätzliche Absorptionsbande bei  $\omega_2 = \omega_L + \omega_R$  auf; sie erklärt sich aus der simultanen Absorption eines Photons der Frequenz  $\omega_2$  und der Emission eines

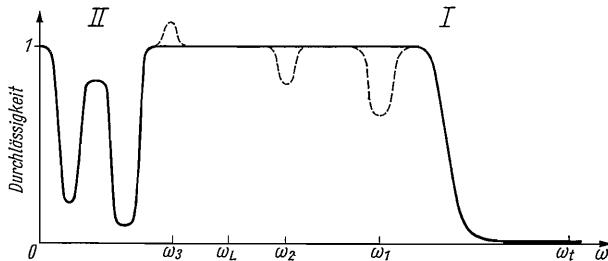


Bild 4.55. Änderungen eines typischen Absorptionsspektrums bei Einstrahlung eines intensiven Laserstrahls der Frequenz  $\omega_L$

I Absorptionskante im Ultravioletten;  
II Absorptionsbanden im Infrarot (weitere Erläuterungen im Text; nach Minck et al. [4.14])

Photons der Frequenz  $\omega_L$  (die wiederum praktisch nicht zu bemerken ist). Außerdem tritt der inverse Effekt in Erscheinung, nämlich die simultane Absorption eines Photons der Frequenz  $\omega_L$  und die Emission eines Photons der Frequenz  $\omega_3 = \omega_L - \omega_R$ . Das bedeutet eine zusätzliche, induzierte Emission bei  $\omega_3$  (*induzierter Raman-Effekt*, „Raman-Laser“). — Es gibt noch eine Reihe weiterer nichtlinearer optischer Phänomene; es sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.

#### 4.7. Mechanische Eigenschaften von Kristallen

Wird ein Kristall durch mechanische Einwirkungen, wie Zug oder Druck, beansprucht, so erleidet er Formänderungen oder *Deformationen*, beispielsweise eine Längenänderung. Soweit diese Verformungen reversibel sind, d. h. wieder verschwinden, wenn die Beanspruchung aufhört, sprechen wir von *elastischen Deformationen*. Formänderungen, die nach der Beanspruchung verbleiben, werden als *plastische Deformationen* bezeichnet.

Verfolgt man an einem kristallinen Werkstück die Deformation (Dehnung)  $\varepsilon$  in Abhängigkeit von einer einwirkenden mechanischen Spannung  $\sigma$  (Bild 4.56), so

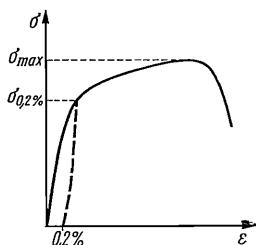


Bild 4.56. Zerreißdiagramm (Abhängigkeit der Dehnung  $\varepsilon$  von einer mechanischen Spannung  $\sigma$ )

beobachtet man zunächst einen (näherungsweise) linearen Bereich, den sog. *Hooke'schen Bereich*, der nur eine elastische Dehnung darstellt, d. h., wenn die Spannung  $\sigma$  abgesetzt wird, geht auch  $\varepsilon$  auf Null zurück. Mit zunehmendem  $\sigma$  treten jedoch in steigendem Maße plastische Beiträge zur Deformation in Erscheinung; die Kurve biegt vom linearen Verlauf ab, und bei einer Entlastung geht  $\varepsilon$  nicht mehr auf Null zurück. Da der Beginn der plastischen Deformation nicht präzise zu erfassen ist, definiert man als *Elastizitätsgrenze*  $\sigma_{0,2\%}$  diejenige Spannung, die (nach der Entlastung) eine bleibende Verformung von 0,2% hervorruft. Meistens setzt wenig ober-

halb von  $\sigma_{0,2\%}$  eine stärkere plastische Deformation ein, wofür man die Bezeichnung *Streckgrenze* verwendet. Die Spannung  $\sigma_{\max}$  am Maximum der Kurve bezeichnet die *Zerreißfestigkeit* der Probe. Die Kurve (Bild 4.56) ist typisch für ein metallisches Werkstück. Bei anderen Werkstoffen kann es bereits nach einem kurzen, steilen elastischen Anstieg zu einem Bruch kommen, ohne daß eine nennenswerte plastische Deformation zu beobachten ist (*Sprödbruch*).

#### 4.7.1. Elastizität

Eine elastische Deformation ist proportional der mechanischen Spannung. Wird ein Stab der Länge  $l$  durch eine Zugspannung  $\sigma$  (Kraft pro Fläche) in Richtung der Stabachse belastet, so erfährt er eine Längenänderung (Dilatation)  $\Delta l$ , und es gilt das *Hooke'sche Gesetz*

$$\Delta l/l = s\sigma \text{ oder } \sigma = E \Delta l/l$$

mit  $s = 1/E$ .  $s$  ist der *Elastizitätskoeffizient* und  $E$  der *Elastizitätsmodul*.

Bei Kristallen sind die elastischen Eigenschaften ausgeprägt anisotrop; beispielsweise sind die Elastizitätsmoduln von der Richtung abhängig, in der der Probestab aus dem Kristall herausgeschnitten wurde. Trägt man auf bestimmten Kristallflächen den Betrag des Elastizitätsmoduls in Richtung des jeweiligen Radiusvektors ab, so erhält man Figuren entsprechend Bild 4.57, die die Symmetrie der betreffenden Kristallflächen widerspiegeln. Ergänzt man diese Figuren für alle Richtungen im Kristall auf drei Dimensionen, so kommt man auf „Elastizitätsmodulkörper“ (Bild 4.58), die gleichfalls der Symmetrie des Kristalls folgen. Es sind

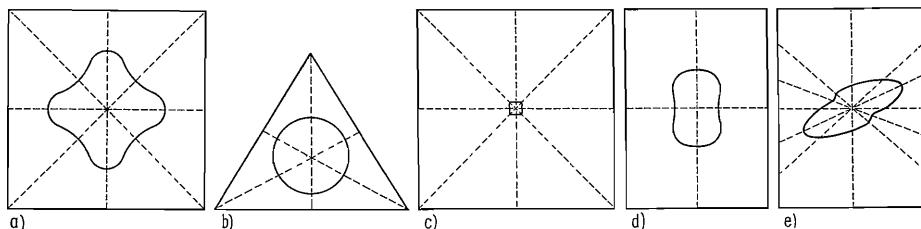


Bild 4.57. Elastizitätsfiguren auf Flächen einiger Kristallarten

a) auf (100) von Fluorit (Klasse  $m\bar{3}m$ ); b) auf (111) von Fluorit; c) auf (100) von Chromalum (Klasse  $m\bar{3}$ ); d) auf (010) von Baryt (Klasse  $mmm$ ); e) auf (112̄0) von Kalkspat (Klasse  $3m$ )

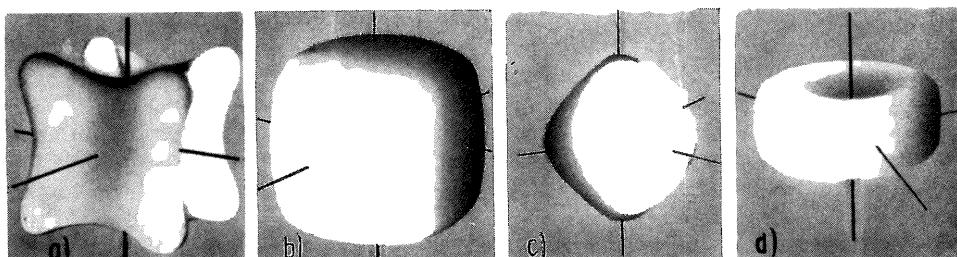


Bild 4.58. Elastizitätsmodulkörper

a) von Gold; b) von Aluminium; c) von Magnesium; d) von Zink. Die Elastizitätsmoduln sind von einem Ursprung aus in Abhängigkeit von der Richtung abgetragen

Flächen 4. Grades, die auch im kubischen System (Bild 4.58 a und b) von der Kugelgestalt abweichen – im Gegensatz zu den Flächen 2. Grades (Ellipsoide) im Zusammenhang mit den Eigenschaftstensoren 2. Grades, die im kubischen System auf isotropes Verhalten führen. Bemerkenswert ist der Umstand, daß die Modulkörper trotz gleichen Gittertyps sehr verschiedenartig geformt sein können (vgl. Au gegenüber Al oder Mg gegenüber Zn): Die elastischen Eigenschaften reagieren empfindlich auf Unterschiede der im Kristallgitter wirkenden Kräfte.

Für eine umfassende Darstellung der elastischen Eigenschaften eines Kristalls ist sein Spannungszustand mit seinem Deformationszustand in Beziehung zu setzen. Der Spannungszustand wird durch den Spannungstensor mit den Komponenten  $\sigma_{ij}$  beschrieben, wie er bereits im Zusammenhang mit dem Piezoeffekt (s. Abschn. 4.3.3.) aufgetreten ist. Der Deformationszustand wird durch den Deformationstensor mit den Komponenten  $\varepsilon_{ij}$  beschrieben, wie er bereits im Zusammenhang mit der thermischen Ausdehnung (s. Abschn. 4.2.1.) aufgetreten ist. Ein linearer Ansatz, der jede Komponente des Deformationstensors mit jeder Komponente des Spannungstensors in Beziehung setzt, ist dann zu formulieren als

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl}.$$

In jeder dieser  $3^2 = 9$  Summen ist jeweils über  $k$  und  $l = 1, \dots, 3$  zu summieren; die insgesamt  $3^4 = 81$  Elastizitätskoeffizienten  $s_{ijkl}$  bilden einen Tensor 4. Stufe, der zwei Tensoren 2. Stufe miteinander in Beziehung setzt. Aus der Symmetrie des Deformationstensors  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$  folgt  $s_{ijkl} = s_{jikl}$ ; aus der Symmetrie des Spannungstensors  $\sigma_{kl} = \sigma_{lk}$  folgt  $s_{ijkl} = s_{ijlk}$ . Zufolge dieser Symmetrien können nurmehr 36 der 81 Koeffizienten voneinander unabhängig sein. Wie bereits bei der Darstellung der Koeffizienten des Piezoeffektes, ist es üblich, die je sechs unabhängigen Komponenten des Deformations- und des Spannungstensors umzumerken, so daß sie nur einen Index als  $\varepsilon_m$  und  $\sigma_n$  mit  $m, n = 1, \dots, 6$  erhalten. Die 36  $s_{ijkl}$  werden mit zwei Indizes als  $s_{mn}$ , gleichfalls mit  $m, n = 1, \dots, 6$ , ummerken, so daß dann gilt

$$\varepsilon_m = s_{mn}\sigma_n$$

und somit auch die elastischen Eigenschaften in Matrixschreibweise erfaßt werden können. (Für Einzelheiten dieser Umbenennung vgl. man z. B. W. Kleber/K. Meyer/W. Schöenborn.)

Durch Betrachtung der Deformationsenergie läßt sich schließlich zeigen, daß auch noch  $s_{mn} = s_{nm}$  gelten muß, so daß im allgemeinen (für einen triklinen Kristall) nurmehr 21 unabhängige elastische Parameter verbleiben – eine immerhin noch beachtliche Anzahl, die für eine vollständige Beschreibung der elastischen Eigenschaften alle bestimmt werden müssen!

Die Abhängigkeit des Spannungszustandes vom Deformationszustand wird umgekehrt als

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl}$$

mittels der *Elastizitätsmoduln*  $c_{ijkl}$  angegeben. Auch hier erfolgt eine Umnummerierung, die die Anwendung der Matrixschreibweise gestattet:

$$\sigma_m = c_{mn}\varepsilon_n \quad (m, n = 1, \dots, 6)$$

mit  $c_{mn} = c_{nm}$  und 21 unabhängigen Elastizitätsmoduln. Die Matrizen der  $s_{mn}$  und der  $c_{mn}$  sind zueinander reziprok (vgl. S. 239). In den höhersymmetrischen Kristallklassen verringert sich durch die Kristallsymmetrie die Anzahl der unabhängigen elastischen Parameter (Tafel 4.9). Im kubischen System treten noch drei unabhängige Parameter auf, die gegebenenfalls gesondert zu bestimmen sind – zum

Tafel 4.9. Anzahl der unabhängigen elastischen Komponenten

Kristall-system	triklin	monoklin	rhom-bisch	trigonal			tetra-gonal	hexa-gonal	kubisch	isotrop
Kristall-klasse	alle Klassen	alle Klassen	alle Klassen	3 3	32 3m	4 4	4mm 42m 4/m 422 4/mmm	alle Klassen	alle Klassen	
Anzahl der un-abhängi-gen Kom-ponenten	21	13	9	7	6	7	6	5	3	2

Unterschied von isotropen Körpern, die bekanntlich zwei unabhängige elastische Parameter haben. Bei isotropen Körpern ist es üblich (vgl. Lehrbücher der Physik), einen Elastizitätsmodul  $E = \sigma_l / \epsilon_l$  (Verhältnis von Dehnungsspannung  $\sigma_l$  zur Längsdilatation  $\epsilon_l = \Delta l/l$ ), einen Torsionsmodul  $G = \sigma_{\text{Sch}}/\alpha$  (Verhältnis von Scherspannung  $\sigma_{\text{Sch}}$  zum Scherwinkel  $\alpha$ ) und eine Poisson-Zahl  $\nu = (\Delta d/d)/(\Delta l/l)$  (Verhältnis von Querkontraktion  $\Delta d/d$  zur Längsdilatation  $\Delta l/l$ ) anzugeben. Nur zwei dieser Größen sind linear unabhängig, und es gilt bei isotropen Körpern

$$2G = E/(1 + \nu).$$

Diese Beziehung gilt für Kristalle einschließlich der kubischen Kristalle im allgemeinen nicht; der Torsionsmodul (Schermodul, Schubmodul) ist vom Elastizitätsmodul (in Längsrichtung) und von der Poisson-Zahl unabhängig.

#### 4.7.2. Plastizität

Die Plastizität der Kristalle, die zu ihrer bleibenden Verformung führt, spielt in Natur und Technik eine große Rolle. Beispielsweise wird die Bewegung der Gleitscher durch die Plastizität der Eiskristalle verständlich. Metalle werden im kristallisierten Zustand verformt, zu Drähten gezogen, zu Folien, Blechen und Röhren gewalzt usw. Die Grundvorgänge der plastischen Deformation sind durch systematische Untersuchungen an Einkristallen erschlossen worden. Bild 4.59 zeigt einige Einkristallstäbe, die durch eine Zugspannung plastisch deformiert (gestreckt) worden sind. Die Deformation ist durch ein „Abgleiten“ bestimmter Gitterebenen (*Gleitebenen*) in einer bestimmten Richtung (*Gleitrichtung*) erfolgt, wie es das Modell im Bild 4.60 noch einmal verdeutlicht. Es ist wesentlich, daß der gittermäßige Zusammenhang des Kristalls bei einer Gleitung erhalten bleibt, von sekundären, kleineren Störungen einmal abgesehen. Bei fortgesetzter Streckung drehen die Gleitebene und die Gleitrichtung allmählich in Richtung auf die Stabachse (Zugrichtung), der Stab wird dünner und sein ursprünglich kreisförmiger Querschnitt elliptisch.

Gleitebene und -richtung bilden zusammen das *Gleitsystem*. Meistens handelt es sich bei den Gleitflächen um relativ dicht besetzte Netzebenen und bei den Gleitrichtungen um dicht besetzte Gittergeraden (Tafel 4.10). Bei manchen Kristallarten kommen verschiedenartige Gleitsysteme vor, außerdem gibt es, zumindest bei den höhersymmetrischen Kristallklassen, zu einem bestimmten Gleitsystem meistens noch eine Reihe symmetrisch äquivalenter Gleitsysteme. Welches der

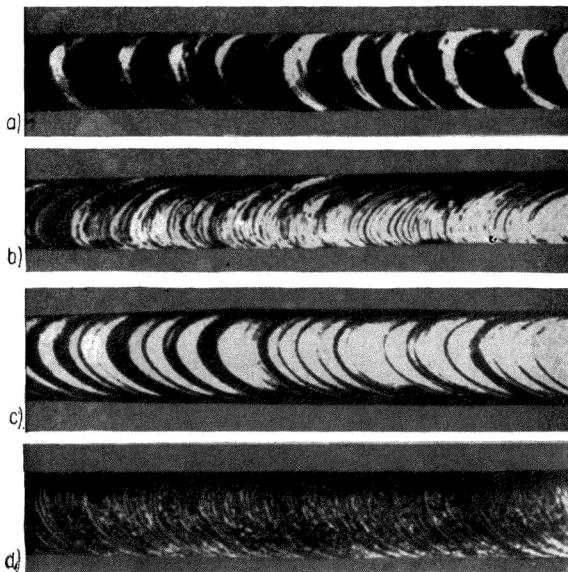


Bild 4.59. Einkristallstäbe von Metallen, verformt im Zugversuch  
a)  $\beta$ -Zinn; b) Wismut; c) Zink; d) Aluminium

potentiellen Gleitsysteme betätigt wird, hängt davon ab, für welches Gleitsystem sich in der jeweiligen Anordnung die größte Schubspannung (Scherspannung) ergibt; denn es handelt sich bei der Gleitung um eine reine Scherbewegung. Aus einfachen geometrischen Zusammenhängen folgt für die im Gleitsystem wirksame Schubspannung  $\tau$

$$\tau = \sigma \cos\varphi \cos\lambda = \mu\sigma$$

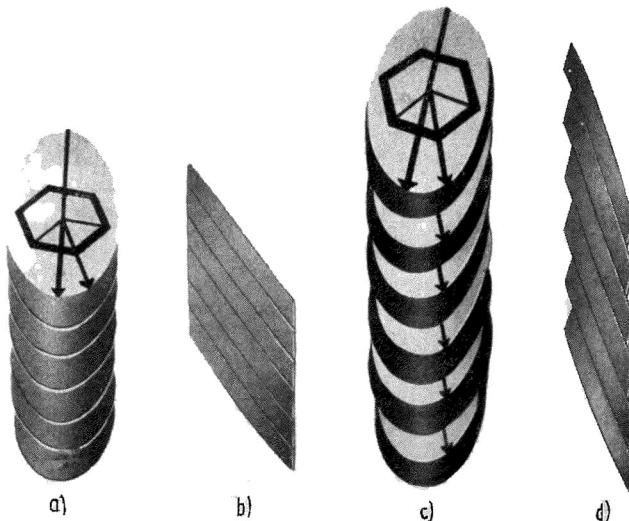


Bild 4.60. Modell der mechanischen Gleitung durch Translation

a) und c) schräge Draufsicht; b) und d) Seitenansicht; a) und b) vor, c) und d) nach der Gleitung. Die Translationsrichtung ist durch einen Pfeil angegeben. Man beachte das Einkippen der Gleitrichtung in die Zugrichtung (Richtung der Stabachse)

mit  $\sigma$  als angelegte Zugspannung (bzw. auch als gerichteter Druck),  $\varphi$  als Winkel zwischen der Richtung von  $\sigma$  und der Normalen der Gleitebene und  $\lambda$  als Winkel zwischen der Richtung von  $\sigma$  und der Gleitrichtung. Die Größe  $\mu = \cos \varphi \cos \lambda$  bezeichnet man als *Orientierungsfaktor*. In keinem Fall kann  $\tau$  einen maximalen Wert  $\tau_{\max} = 0,5 \sigma$  überschreiten, der für  $\varphi = \lambda = 45^\circ$  erreicht wird. Wie bereits erwähnt, drehen Gleitebene und -richtung bei fortgesetzter Gleitung in Richtung auf die Stabachse, so daß spätestens von dem Moment an, da  $\tau_{\max}$  erreicht wurde, der Orientierungsfaktor für das betreffende Gleitsystem immer kleiner und damit ungünstiger wird. Schließlich wird der Punkt erreicht, an dem auf ein anderes Gleitsystem eine größere Schubspannung als auf das zuerst betätigte entfällt, so daß dann jenes betätigt wird (*Quergleitung*).

Tafel 4.10. Gleitsysteme einiger Kristallarten

Kristallart	Kristallklasse	Gleitsystem
Al, Cu, Ag, Au, $\gamma$ -Fe	$m3m$ (flächenzentriert)	$\{111\} \langle 10\bar{1} \rangle$
W, Mo, $\alpha$ -Fe	$m3m$ (raumzentriert)	$\{110\} \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$
Mg, Zn, Cd, Be, Re	$6/mmm$	$\{0001\} \langle \bar{1}0.0 \rangle$ $\{01\bar{1}1\} \langle 10.0 \rangle$ $\{01\bar{1}0\} \langle 10.0 \rangle$
Steinsalz NaCl	$m3m$	$\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$
Bleiglanz PbS	$m3m$	$\{100\} \langle 011 \rangle$ $\{100\} \langle 010 \rangle$
Anhydrit $\text{CaSO}_4$	$mmm$	$\{001\} \langle 010 \rangle$
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2/m$	$\{010\} \langle 001 \rangle$
Disthen $\text{Al}_2\text{SiO}_5$	$\bar{1}$	$\{100\} \langle 001 \rangle$

Bei einer quantitativen Untersuchung des Gleitvorgangs wird ein Einkristallstab in einer entsprechenden Apparatur mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt (in die Länge gezogen) und die dafür notwendige Dehnungsspannung  $\sigma$  gemessen. Diese Dehnungsspannung wird auf die im Gleitsystem wirkende Schubspannung  $\tau$  umgerechnet, die in Abhängigkeit von der jeweiligen Abgleitung  $a$  graphisch aufgetragen wird (Bild 4.61). Die *Abgleitung* ist der Quotient aus der Gleitstrecke  $s$  (gemessen in der Gleitrichtung) und der Dicke  $h$  des betrachteten, der Gleitung unterworfenen Kristallbereichs (gemessen senkrecht zur Gleitebene):  $a = s/h$ . Die so gewonnene *Gleitkurve* oder *Verfestigungskurve* hat vor allem bei reinen Kristallen einen charakteristischen Verlauf: Nach einem kurzen elastischen Anstieg beginnt mit dem Erreichen einer gewissen *kritischen Schubspannung*  $\tau_0$  der Gleitvorgang.

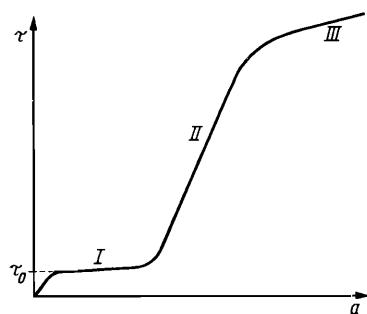


Bild 4.61. Gleitkurve (schematisch)

$a$  Abgleitung;  $\tau$  Schubspannung;  $\tau_0$  kritische Schubspannung

Die Abgleitung schreitet im Bereich I der Gleitkurve fort, ohne daß sich die nötige Schubspannung wesentlich erhöht; dann schließt sich ein Bereich II an, in dem die Schubspannung  $\tau$  linear mit der Abgleitung  $a$  steigt und gegenüber der kritischen Schubspannung den mehrfachen Wert erreichen kann (*Verfestigung*). Die Steigung der Gleitkurve  $\vartheta = d\tau/da$  ist der *Verfestigungskoeffizient*. Schließlich biegt die Gleitkurve im Bereich III wieder vom linearen Verlauf ab, bevor es zum Zerreissen der Probe kommt. (Neben der Gleitkurve wird auch eine sog. *Kriechkurve* aufgenommen, bei der die Probe mit einer konstanten Spannung belastet und die Abgleitung in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt wird.)

Vergleicht man die so gewonnenen Daten mit theoretisch zu erwartenden Werten, die sich aus der Annahme ergeben würden, daß die als Gleitebene fungierenden Gitterebenen einfach als Ganzes übereinander hinweggleiten (wie es im Bild 4.59 angedeutet ist), so zeigt sich eine markante Diskrepanz: Zu erwarten wären kritische Schubspannungen in der Größenordnung von  $10^9 \text{ N/m}^2$ , gemessen werden hingegen Werte in der Größenordnung von nur  $10^6 \text{ N/m}^2$ ! Das einfache Modell des Übereinandergleitens kompletter Gitterebenen kann also keinesfalls zutreffen, außerdem vermag es auch nicht das Verfestigungsverhalten zu erklären.

Der tatsächliche Verformungsmechanismus besteht in einer Bewegung von Versetzungen (s. Abschn. 3.1.3.) entlang den Gleitebenen. Die Bildserie 4.62 zeigt

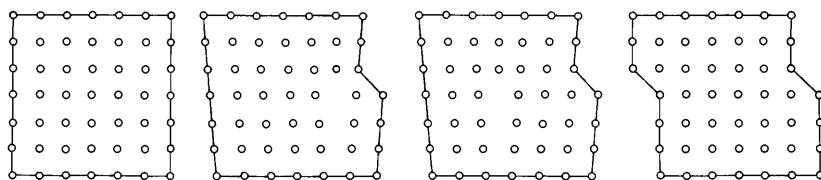


Bild 4.62. Abgleiten eines Gitterblocks durch Bewegung einer Stufenversetzung (schematisch)

schematisch die Bewegung einer Stufenversetzung (vgl. Bild 3.11) durch einen Gitterblock. Im Ergebnis dieser Bewegung ist der obere Teil des Gitterblocks gegenüber dem unteren um den Burgers-Vektor verschoben worden, und an der Oberfläche ist nach diesem Vorgang eine entsprechende Gleitstufe entstanden. Die im Bild 4.59 sichtbaren Stufen sind allerdings viel größer und das Ergebnis einer Bewegung von sehr vielen einzelnen Versetzungen entlang einer bzw. mehreren benachbarten Gitterebenen. Analysiert man die Bewegungsmöglichkeiten der verschiedenen Versetzungstypen genauer, so findet man, daß ein Gleiten von Versetzungen jeweils nur in der Ebene möglich ist, die durch den Burgers-Vektor und die Versetzungslinie aufgespannt wird; die so definierte *Gleitebene einer Versetzung* muß also mit der Gleitebene des Verformungsvorgangs übereinstimmen. Eine Schraubenversetzung, bei der Burgers-Vektor und Versetzungslinie parallel verlaufen, kann in jeder beliebigen Ebene, die die Versetzungslinie enthält, gleiten. (Bewegungen von Versetzungen, die diese Bedingung nicht einhalten, werden als *Klettern* bezeichnet; sie sind mit stärkeren Gitterstörungen, insbesondere mit der Erzeugung von Punktdefekten verbunden.)

Bei der Diskussion des Verformungsmechanismus durch die Bewegung von Versetzungen stößt man auf den Umstand, daß die Dichte der normalerweise in einem Kristall enthaltenen Versetzungen ( $10^4 \cdots 10^8/\text{cm}^2$ ) nicht ausreichend ist, um die beobachteten Verformungen zu erklären. Gleichzeitig mit der Bewegung der Versetzungen müssen bei einer Verformung auch noch Prozesse stattfinden, die für eine Vermehrung der Versetzungsdichte sorgen (Versetzungsmultiplikation).

Für diese Multiplikation sind verschiedene Modelle, sog. *Versetzungsquellen*, vorgeschlagen und in einzelnen Fällen auch nachgewiesen worden, von denen nur die *Frank-Read-Quelle* namentlich erwähnt sein soll. Der einfachste Mechanismus einer Vermehrung der Versetzungsdichte vollzieht sich durch wiederholtes Quer gleiten von Versetzungen: Eine mehr oder weniger gerade Versetzung stößt bei ihrer Gleitbewegung auf ein Hindernis, das einen kurzen Abschnitt der Versetzungslinie festhält, während die übrigen Teile der Versetzungslinie weitere Bereiche der Gleitebene überstreichen; die Versetzungslinie wird dadurch länger. Schließlich weicht der festgehaltene Teil durch Quer gleiten auf eine benachbarte Gleitebene aus und überstreich dann diese Gitterebene. Durch Wiederholung dieses Vorgangs, der noch verschiedentlich modifiziert werden kann, wird die Gesamtlänge der im Volumen enthaltenen Versetzungslinien, d. h. die Versetzungsdichte, immer größer. In stark verformten Kristallen findet man Versetzungsdichten von  $10^{14}/\text{cm}^2$  und mehr.

Der Versetzungsmechanismus erklärt sowohl die beobachteten Schubspannungen als auch das Verfestigungsverhalten. Und zwar wird die Schubspannung durch den Widerstand bestimmt, der der Gleitbewegung einer Versetzung durch das elastische Spannungsfeld der übrigen Versetzungen im Kristall entgegengesetzt wird. Im Bereich I (Bild 4.63) der leichten Verformbarkeit bewegen sich — von den Ver-

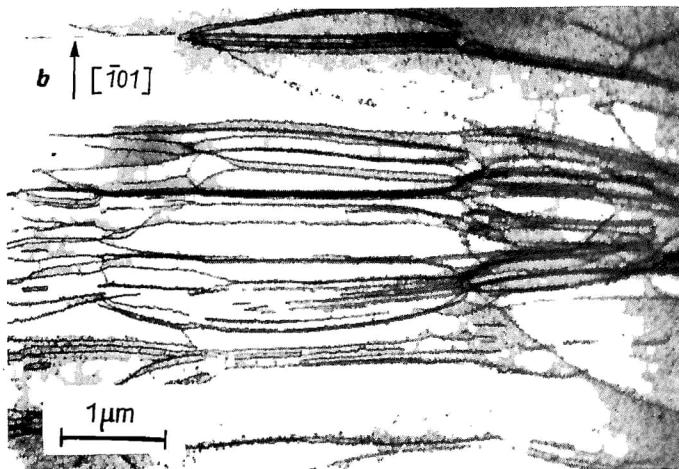


Bild 4.63. Versetzungsstruktur in Kupfer im Bereich I der Gleitkurve (Eßmann [4.15])  
verformt bei 78 K bis  $\tau = 0,11 \text{ kp/mm}^2$  und  $a = 0,044$ . Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme der Hauptgleitebene (111) im entlasteten Zustand; b Richtung des Burgers-Vektors (Gleitvektor)  $\frac{1}{2} [\bar{1}01]$

setzungsquellen ausgehend — relativ lange und gestreckte Versetzungsschnitte durch das noch relativ ungestörte Kristallgitter. Hierbei nimmt die Versetzungsdichte ständig zu, und wenn das ganze Volumen davon erfaßt ist, behindern sich die Versetzungen gegenseitig in ihrer Bewegung, indem sie sich durchschneiden usw., woraus eine zunehmende Verfestigung resultiert: Die Gleitkurve geht in den Bereich II (Bild 4.64) über. Der Bereich III (Bild 4.65) schließlich wird durch Reaktionen der nunmehr sehr dicht liegenden Versetzungen gekennzeichnet, die zu ihrer Zusammenballung und anderen Differenzierungsvorgängen führen.

Ein stark verformter Kristall hat nicht nur eine größere Versetzungsdichte und besondere mechanische Eigenschaften, sondern auch einen höheren Energieinhalt

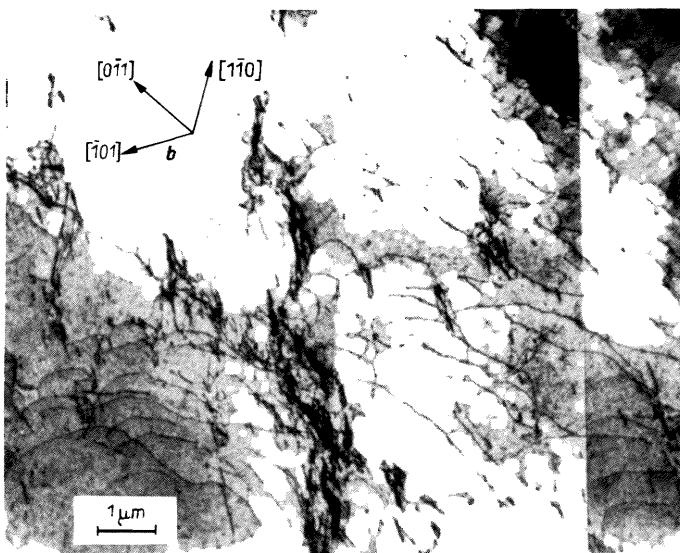


Bild 4.64. Versetzungsstruktur in Kupfer im Bereich II der Gleitkurve (Mughrabi [4.16])

verformt bei 78 K bis  $\tau = 1,2 \text{ kp/mm}^2$  und  $a = 0,15$ . Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme der Hauptgleitebene (111) nach Fixierung der Versetzungsstruktur im belasteten Zustand durch Bestrahlung mit Neutronen;  $b = \frac{1}{2} [\bar{1}01]$  ist der Burgers-Vektor (Gleitvektor)

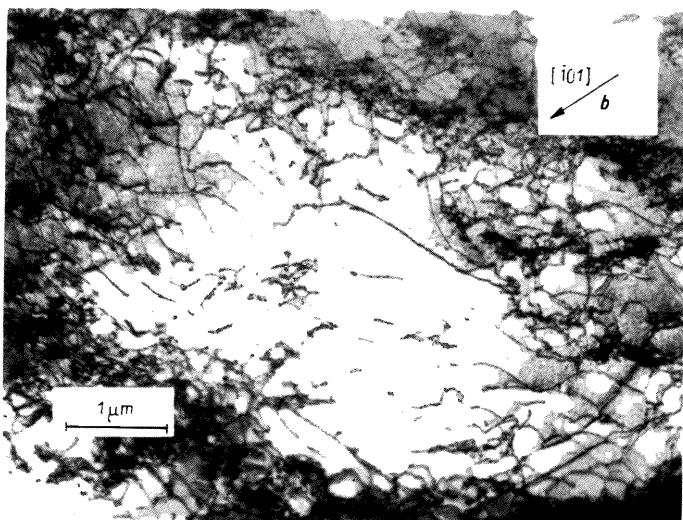


Bild 4.65. Versetzungsstruktur in Kupfer im Bereich III der Gleitkurve (Eßmann [4.17])

verformt bei Raumtemperatur bis  $\tau = 4,4 \text{ kp/mm}^2$  und  $a = 0,43$ . Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme der Hauptgleitebene (111) im entlasteten Zustand;  $b$  Richtung des Burgers-Vektors (Gleitvektor)  $[\bar{1}01]$

als ein unverformter Kristall. Durch Temperbehandlungen lassen sich der Versetzungsgehalt und die anderen im Gefolge der Verformung entstandenen Gitterfehler wieder reduzieren und die ursprünglichen Eigenschaften im wesentlichen wiederherstellen; diesen Vorgang bezeichnet man als *Erholung*. Im Gegensatz dazu wird eine Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften durch eine langzeitige mechanische Beanspruchung und allmäßliche Speicherung der strukturellen Defekte als *Ermüdung* bezeichnet.

Bei den bisher betrachteten Gleitvorgängen haben die betroffenen Gitterpunkte bzw. -bereiche eine mehr oder weniger große Translationsbewegung ausgeführt. Abgesehen von der Zunahme der Versetzungen und anderer Defekte, blieb das

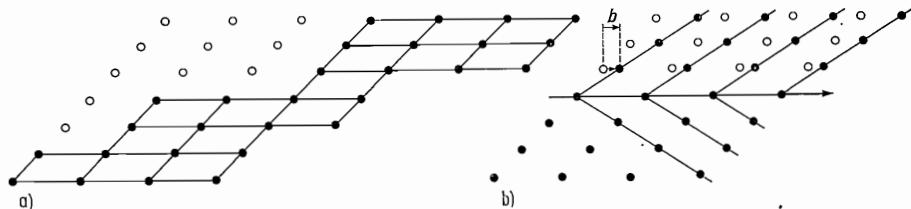


Bild 4.66. Bewegung der Gitterpunkte

a) bei mechanischer Translation; b) bei mechanischer Zwillingsbildung;  $b$  Gleitvektor

Gitter dabei jedoch identisch. Es gibt noch andere Möglichkeiten einer Gleitbewegung, bei denen die betroffenen Gitterpunkte nicht in die Position irgendeines anderen Gitterpunktes, sondern um einen genau definierten Betrag in die Position einer Zwillingsstellung geschoben werden (*Zwillingsgleitung* oder *mechanische Zwillingsbildung*, Bild 4.66). Bild 4.66 b ist in der Weise zu interpretieren, daß in jeder Gitterebene des oberen, abgeglittenen Teiles eine (einmalige) Verschiebung um den Vektor  $b$  geschehen ist. Auch dieser Gleitvorgang erfolgt durch die Bewegung von Versetzungen: Jede Gitterebene wird von einer Versetzung mit dem Burgers-Vektor  $b$  überstrichen; da  $b$  kein Gittervektor ist, handelt es sich um eine Teilversetzung. Die mechanische Zwillingsbildung setzt also eine streng gleichmäßige,

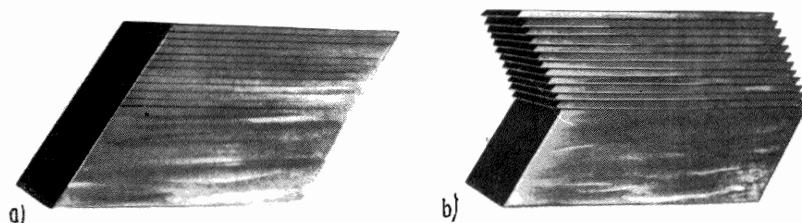


Bild 4.67. Modell der mechanischen Zwillingsbildung

a) vor, b) nach der Zwillingsgleitung (Schiebung)

homogene Deformation voraus. Unregelmäßigkeiten, wie das Auslassen einer Gitterebene beim Gleitvorgang, führen zu Stapelfehlern (vgl. Abschn. 3.1.4.). Die mechanische Zwillingsbildung läßt sich auch anhand eines (makroskopischen) Scheibenmodells veranschaulichen (Bild 4.67). Sie tritt bevorzugt bei Kristallen mit niedriger Symmetrie auf und ist vor allem am Calcit bekannt geworden.

### 4.7.3. Härte und Spaltbarkeit

Ohne Zweifel gehört die *Härte* zu den praktisch wichtigsten Eigenschaften der Kristalle, doch ist sie theoretisch schwierig zu erfassen. Allgemein kommt in der Härte ein Widerstand zum Ausdruck, den der Kristall mechanischen Eingriffen entgegensemmt. Hierbei wirken verschiedene anisotrope Eigenschaften, wie Elastizität, Plastizität, Bruchfestigkeit, Spaltbarkeit, in komplexer Weise zusammen, und je nach der Versuchsanordnung bei der Messung werden verschiedene Härtearten unterschieden. Als *Ritzhärte* wird der Widerstand bezeichnet, den der Kristall dem Ritzten entgegensemmt. Zur qualitativen Bestimmung gibt es eine von *Mohs* zusammengestellte Skala von zehn Standardmineralen mit zunehmender Ritzhärte (Tafel 4.11), und es wird geprüft, von welchem dieser Standardminerale sich

Tafel 4.11. Härteskala nach Mohs

Härtegrad	Mineral	Formel	Kristallklasse
1	Talk	$\text{Mg}_3[(\text{OH})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}]$	$2/m$
2	Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2/m$
3	Kalkspat	$\text{CaCO}_3$	$\bar{3}m$
4	Flußspat	$\text{CaF}_2$	$m3m$
5	Apatit	$\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})   (\text{PO}_4)_3]$	$6/m$
6	Feldspat	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	$2/m$
7	Quarz	$\text{SiO}_2$	$32$
8	Topas	$\text{Al}_2[\text{F}_2   \text{SiO}_4]$	$mmm$
9	Korund	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\bar{3}m$
10	Diamant	C	$m3m$

die Probe gerade noch ritzen lässt. Materialien bis zur Härte 2 sind mit dem Fingernagel ritzbar, bis zur Härte 5 mit dem Messer; Materialien ab Härte 6 ritzen Fensterglas. Quantitativ wird die Ritzhärte mit *Sklerometern* gemessen. Der zu untersuchende Kristall wird mit einer möglichst ebenen Fläche unter einer belasteten Stahl- oder Diamantspitze vorbeibewegt und so eine Ritzfurche erzeugt. Als Maß werden Breite oder Tiefe der Ritzfurche bestimmt oder das Belastungsgewicht an-

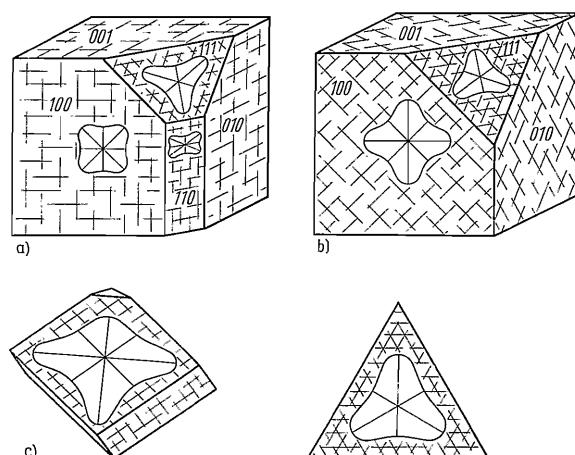


Bild 4.68. Härtekurven

- a) Steinsalz  $\text{NaCl}$  (Klasse  $m3m$ ), Spaltbarkeit nach  $\{100\}$ ;
- b) Fluorit  $\text{CaF}_2$  (Klasse  $m3m$ ), Spaltbarkeit nach  $\{111\}$ ;
- c) Calcit  $\text{CaCO}_3$  (Klasse  $3m$ ), Spaltbarkeit nach  $\{10\bar{1}\}$

gegeben. Diese Härtemessung ermöglicht es, die Ritzhärte in verschiedenen Richtungen auf der Kristallfläche zu ermitteln. Trägt man die ermittelten Werte in den entsprechenden Richtungen auf, so werden „Härtekurven“ gewonnen (Bild 4.68), die die Symmetrie der betreffenden Kristallfläche widerspiegeln müssen; Richtung und Gegenrichtung können dabei durchaus unterschiedliche Werte zukommen. Ein bekanntes Beispiel für die Anisotropie der Ritzhärte bietet der Disthen  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ : Auf (100) beträgt parallel [001] die Mohs-Härte 4,5, parallel [010] hingegen 6,5; auf (010) liegt sie bei 7!

Eine andere Härteart ist die *Schleifhärte*, die den Widerstand eines Kristalls gegen das Abschleifen zum Ausdruck bringt. Zu ihrer Bestimmung wird eine gegebene Menge eines Schleifmittels auf eine zu untersuchende Fläche gebracht und bis zur Unwirksamkeit verschliffen (Bild 4.69); als Maß wird der erreichbare

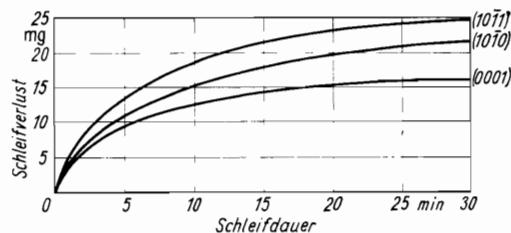


Bild 4.69. Schleifverluste von Quarz in Abhängigkeit von der Schleifdauer und Flächenlage

Schleifverlust angegeben. Bei der *Bohrhärte* wiederum wird die Anzahl der Umdrehungen einer Diamantschneide angegeben, die nötig ist, um aus einer Kristallfläche ein Loch bestimmter Tiefe auszubohren.

In der Werkstoffprüfung spielen *Eindruckhärten* eine wichtige Rolle. Bei der *Brinell-Härte* misst man die bleibende Eindruckfläche, die mit einer Kugel unter vorgegebener Belastung erzeugt wird. Anstelle der Kugel kann als Eindruckkörper ein Kegel oder eine Pyramide (*Vickers-Härte*) verwendet werden. Bei einem *Mikrohärteprüfer* ist an der Frontlinse eines Mikroskopobjektivs eine kleine Diamantpyramide montiert. Die zu prüfende Stelle, beispielsweise bei polykristallinen Werkstoffen, kann unter dem Mikroskop ausgesucht und durch den Eindruck der Pyramide auf ihre Härte untersucht werden. Mit einem Pendelsklerometer schließlich wird die sog. *Pendelhärte* gemessen: Ein Pendel ruht mit einer Schneide auf der zu untersuchenden Kristallfläche und wird in Schwingungen versetzt. Je weicher der Kristall ist, um so größer ist die Dämpfung der Pendelschwingungen.

So komplex, wie sich die theoretische und experimentelle Erfassung der Eigen-

Tafel 4.12. Ritzhärte nach Mohs in Abhängigkeit vom Partikelabstand in nm

		Mg	Ca	Sr	Ba
0	Abstand	0,210	0,240	0,257	0,277
	Ritzhärte	6,5	4,5	3,5	3,3
S	Abstand	0,259	0,284	0,300	0,318
	Ritzhärte	4,5 ··· 5	4,0	3,3	3
Se	Abstand	0,274	0,296	0,312	0,331
	Ritzhärte	3,5	3,2	2,9	2,7
Te	Abstand	—	0,317	0,332	0,349
	Ritzhärte	—	2,9	2,8	2,6

schaft der Härte darstellt, ist auch ihre strukturelle Deutung. Bei Kristallen des selben Gittertyps lassen sich einige Abhängigkeiten feststellen: Die Härte ist um so größer, je kleiner die Partikelabstände sind (Tafel 4.12) und je größer die Wertigkeit (Ladung) der Komponenten ist (Tafel 4.13). Allgemein bedingt eine große

*Tafel 4.13. Ritzhärte nach Mohs in Abhängigkeit von der Wertigkeit bei Kristallarten mit NaCl-Struktur*

Kristallart	Wertigkeit	Partikelabstand nm	Ritzhärte
NaF	1	0,231	3,2
MgO	2	0,210	6,5
SiN	3	0,223	7 ··· 8
TiC	4	0,223	8 ··· 9

Gitterenergie auch eine große Härte. Nach *Plendl* und *Gielisse* [4.18] stellt die volumenspezifische Gitterenergie  $U/V$  ein brauchbares absolutes Maß für die Härte dar. (Wird die Gitterenergie  $U$  auf 1 mol bezogen, so ist für  $V$  das Molvolumen einzusetzen.)

Andere Autoren führen die Härte auf die Oberflächenenergie zurück und benutzen als absolutes Maß für die Härte den Quotienten  $A/O$  aus der beim Zerkleinern von Kristallen aufgewandten Arbeit  $A$  zur neu gebildeten Oberfläche  $O$ . In vielen Fällen erweist sich dieser Quotient als proportional zur spezifischen Oberflächenenergie  $\sigma$ . Auch die *Abriebfestigkeit* von Kristallen steht in Beziehung zur spezifischen Oberflächenenergie  $\sigma$ : Unter bestimmten Voraussetzungen sind beim gegenseitigen Schleifen zweier verschiedenartiger Kristalle die Abriebvolumina  $V_1$  und  $V_2$  umgekehrt proportional zu den betreffenden spezifischen Oberflächenenergien ( $V_1/V_2 = \sigma_2/\sigma_1$ ), so daß z. B. bei Kenntnis von  $\sigma_1$  durch Abriebmessungen  $\sigma_2$  ungefähr bestimmt werden kann (Kusnezow [4.19]).

Unter *Spaltbarkeit* versteht man die Eigentümlichkeit vieler Kristallarten, bei mechanischen Einwirkungen (Druck, Zug, Schlag) entlang bestimmten Gitterebenen zu spalten. Es entstehen dabei verhältnismäßig ebene Spaltflächen, und es ist nachgewiesen worden, daß die Spaltflächen über relativ große Bereiche atomar glatt sein können. Auf Kristallflächen, die von der Spaltfläche geschnitten werden, kann die Spaltbarkeit durch Ausbildung von *Spaltrissen* zum Ausdruck kommen, die als präzise kristallographische Bezugsrichtungen (z. B. bei der Messung der Auslösungschiefe, s. S. 278) dienen können. Im Bild 4.68 sind einige Spaltbarkeiten angegeben und die Spaltrisse angedeutet. Die Spaltbarkeit wird häufig als Erkennungsmerkmal zur Identifizierung von Mineralen herangezogen. So unterscheiden sich die einander sehr ähnlichen Silikatminerale der Pyroxene und Amphibole, die alle nach  $\{110\}$  spalten, durch den Winkel von  $87^\circ$  bzw.  $56^\circ$ , den die Spaltflächen miteinander einschließen. Qualitativ unterscheidet man vollkommene, gute, deutliche und angedeutete Spaltbarkeiten. Experimentell zeigen sich sämtliche Spaltbarkeiten eines Kristalls, wenn man eine Kugel herstellt und sie eine gewisse Zeit lang in einer Kugelmühle (gefüllt mit kleineren Stahlkugeln) oder auf ähnliche Weise mechanisch beansprucht; hierbei werden alle Spaltflächen angesprochen, die sich dann bei einer reflexionsgoniometrischen Untersuchung der Kugel abzeichnen.

Als Spaltflächen treten meistens einfach indizierte, dicht besetzte Gitterebenen in Erscheinung, die oft auch morphologisch als Wachstumsflächen bedeutsam sind.

Im allgemeinen haben die am dichtesten besetzten Gitterebenen in einer Struktur den größten Abstand voneinander (vgl. Abschn. 1.10.), und es ist deshalb verständlich, daß die Kohäsion zwischen solchen Gitterebenen ein Minimum erreicht. Bei vielen Kristallarten ist der Zusammenhang zwischen Spaltbarkeit und Struktur sehr augenfällig. Kristalle mit Schichtenstrukturen (Graphit, Schichtsilikate) zeigen auffallend vollkommene Spaltbarkeiten parallel zu den Schichten, Kristalle mit Kettenstrukturen (Pyroxene, Amphibole) zeigen prismatische Spaltbarkeiten

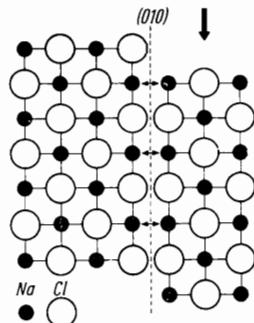


Bild 4.70. Strukturelle Deutung zur Spaltbarkeit von NaCl

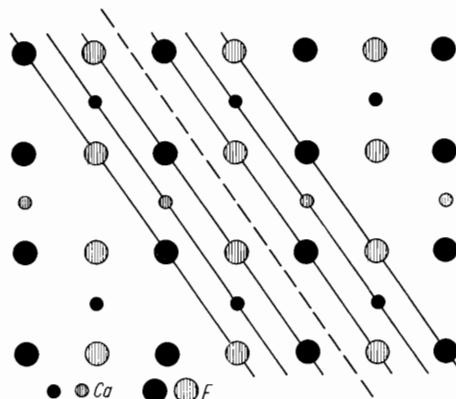


Bild 4.71. Netzebenenfolge parallel {111} von Fluorit, Projektion auf (110)

Nicht so ohne weiteres ist die Spaltbarkeit von isometrisch gebauten Strukturen, wie den einfachen Ionenkristallen, verständlich. Betrachten wir daraufhin die NaCl-Struktur (Spaltbarkeit nach {100}, Bild 4.70). Nach einer Hypothese von Stark kommen bei einer geringfügigen Verschiebung des Gitters infolge einer mechanischen Einwirkung entlang einer (100)-Fläche jeweils gleichartig geladene Ionen in unmittelbare Nachbarschaft, und durch die elektrostatische Abstoßung trennt sich das Gitter. Beim Fluorit  $\text{CaF}_2$  (Spaltbarkeit nach {111}, Bild 4.71) haben wir eine analoge Situation bezüglich der (111)-Ebenen: Eine geringfügige Verschiebung entlang der gestrichelten Ebene bringt die Anionen in unmittelbare Nachbarschaft. Obwohl derartige Betrachtungen noch spezifiziert und auch auf andere Gittertypen angewandt worden sind, gewähren gittertheoretische Er-

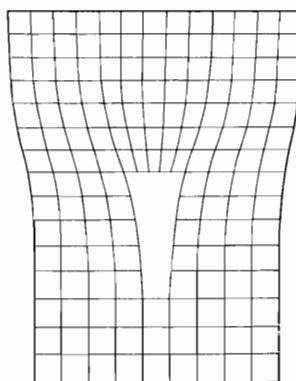


Bild 4.72. Vereinigung von vier (einfachen) Stufenversetzungen als Entstehungsmechanismus für einen Riß

wägungen allein keinen Zutritt zum tatsächlichen Vorgang einer Spaltung und zu den quantitativen Verhältnissen. Den Schlüssel zu kinetischen Betrachtungen von Spaltvorgängen liefern spezielle Versetzungsreaktionen. Laufen etwa durch Verformungsprozesse eine Anzahl von Versetzungen gegen ein Hindernis auf, so können sich die elastischen Spannungen der einzelnen Versetzungen zu so hohen Werten summieren, daß die Kohäsion des Gitters überschritten wird. Es gibt auch Mechanismen, bei denen gleitfähige Versetzungen auf verschiedenen, sich schneidenden Gleitebenen zueinanderlaufen und sich beim Aufeinandertreffen zu einer neuen Versetzung vereinigen, die nicht gleitfähig ist; auch hierbei können sich die Versetzungen aufstauen. Bild 4.72 zeigt schematisch eine Gruppe von vier Stufenversetzungen (vgl. Bild 3.11), die vereinigt unmittelbar einen keilförmigen Riß in der Struktur bedeuten. Derartige Elementarvorgänge sind für die Auslösung von Spaltrissen anzunehmen. Eine weitere Frage ist die nach der Ausbreitung des Spaltrisses unter einwirkenden Spannungen; auch hierfür ist die Mitwirkung von Versetzungen, die sich im Rißgrund bewegen, diskutiert worden.

Durch mäßigen Druck lassen sich auf Kristallflächen sog. *Druckfiguren*, durch einen scharfen Schlag mit einer Spitze *Schlagfiguren* erzeugen. Die entstehenden Risse entsprechen teils Gleitflächen, teils Spaltflächen und spiegeln die Symmetrie der Kristallfläche wider, so daß sie zur Festlegung der kristallographischen Orientierung herangezogen werden können.

## 4.8. Elektronische Eigenschaften von Kristallen

### 4.8.1. Elektrische Leitfähigkeit, Bändermodell

Die elektrische Leitfähigkeit (s. Abschn. 4.3.1.) von Kristallen variiert innerhalb ungewöhnlich weiter Grenzen. So beträgt die Leitfähigkeit von metallischem Silber, einem guten metallischen Leiter,  $6 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ , die Leitfähigkeit von Quarz, einem Isolator, beträgt hingegen senkrecht zur *c*-Achse nur  $3 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ . Das ist ein Unterschied von 22 Größenordnungen! Zwischen die metallischen Leiter (Leitfähigkeiten  $10^5 \dots 10^8 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ) und die Isolatoren (Leitfähigkeiten  $10^{-20} \dots 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ) schieben sich die Halbleiter mit Leitfähigkeiten von  $10^{-10} \dots 10^5 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ . Die Leitfähigkeit von Metallen nimmt bei tiefen Temperaturen noch beträchtlich zu. Reine Metalle erreichen dabei einen sog. *Restwiderstand* von  $10^{-10} \Omega \cdot m$ , d. h. eine Leitfähigkeit von  $10^{10} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ . Schließlich ist mit dem Phänomen der Supraleitung, die bei einer Reihe von Substanzen bei sehr tiefen Temperaturen eintritt, eine Erhöhung der Leitfähigkeit nur bis zu weiteren zehn Größenordnungen verknüpft.

Wie bei allen elektrischen Leitern, sind auch bei den Kristallen Stromtransport durch Ionen und der durch Elektronen zu unterscheiden. Die Ionenleitung ist mit einer Diffusion von Ionen durch das Kristallgitter verbunden; sie spielt vor allem in Ionenkristallen bei höheren Temperaturen eine Rolle und wird von elektrolytischen Erscheinungen begleitet.

Die Elektronenleitung spiegelt in besonders charakteristischer Weise den physikalischen Zustand eines Kristalls wider. In der Festkörperphysik ist ein Kristall grundsätzlich als ein System sehr vieler miteinander in Wechselwirkung stehender Teilchen (Atomkerne und Elektronen) quantenmechanisch zu beschreiben. Dieses Problem läßt sich nur unter Anwendung von Näherungen behandeln. Im Zuge dieser Näherungen wird das Teilsystem der äußeren Elektronen (das im wesentlichen die elektronische Leitung, die kristallechemische Bindung und die physi-

kalisch-chemischen Eigenschaften bestimmt) vom Teilsystem der Ionen oder, besser ausgedrückt, der Atomrümpfe getrennt. Weitere Näherungen im Teilsystem der (äußeren) Elektronen gelten der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und der quantenmechanischen Zustandsfunktion und laufen darauf hinaus, daß theoretisch die energetischen Zustände, sog. „Einelektronen“, im periodischen Potential des Kristallgitters dargestellt werden. Diese „Einelektronennäherung“ führt auf das *Bändermodell*. Es besagt, daß die Energieniveaus, die die Elektronen in Kristallen einnehmen können, in gewissen Energiebereichen, den „Bändern“, eng benachbart liegen. Praktisch kann man die Energieniveaus innerhalb der Bänder nicht auflösen; sie bilden eine kontinuierliche Reihe und werden durch die *Zustandsdichte* erfaßt. Zwischen den Bändern liegen Bereiche, in denen keine Energiezustände möglich sind; sie werden „verbotene Zone“ (engl. gap) genannt.

Wir können uns dem Bändermodell auch mit einer anschaulichen Vorstellung nähern: In einem isolierten Atom können die Elektronen nach dem Bohrschen Atommodell bekanntlich nur ganz bestimmte, diskrete Energiewerte annehmen, wie sie durch die Spektrallinien demonstriert werden. Erfahren solche Atome eine Annäherung auf Abstände in der Größenordnung von Gitterkonstanten, so spalten die Energieniveaus durch die eintretenden Wechselwirkungen auf, vermischen sich und verbreitern sich im Endeffekt zu den Bändern, zwischen denen einzelne, mehr oder weniger breite verbotene Energiezonen verbleiben.

Beim Benutzen des Bändermodells müssen wir uns stets der einschneidenden Näherungen bewußt sein, die zu seiner Ableitung eingeführt wurden; das Modell ist kein Absolutum! Diejenigen Wechselwirkungen bzw. Kopplungen zwischen den Teilsystemen, die vernachlässigt oder vereinfacht wurden, sowie ihre Effekte können durch das Bändermodell nicht oder nicht richtig beschrieben werden. Die „Einelektronen“ des Bändermodells sind auch nicht dem einzelnen Elektron im Wasserstoffatom und schon gar nicht einem Elektron im Vakuum vergleichbar. Hierauf weist bereits der Umstand hin, daß den „Einelektronen“ eine vom jeweiligen System abhängige *effektive Masse* zuzuordnen ist, die sich von der Masse des Elektrons (im Vakuum) erheblich unterscheiden kann. Das Bändermodell stellt nur die Energieniveaus bzw. Anregungszustände dieser „Einelektronen“ im idealen, ungestörten Gitter dar. Störungen des Kristallgitters und ihre Auswirkungen auf die Bandstruktur müssen gesondert betrachtet werden; außerdem gibt es kollektive Anregungszustände des Elektronensystems eines Kristalls, die durch Quasiteilchen, wie Exzitonen, Plasmons, Magnons etc. (s. Abschn. 3.1.), beschrieben und durch das Bändermodell nicht erfaßt werden.

Nach dem Bändermodell kann jeder Energiezustand (wie er durch die Bänder und die zugehörige Zustandsdichte gegeben ist) nach dem Pauli-Prinzip von jeweils zwei Elektronen besetzt werden. Infolgedessen werden die Niveaus von den Elektronen (am absoluten Nullpunkt) bis zu einer bestimmten Grenze, der *Fermi-Kante*, aufgefüllt. Bei höheren Temperaturen kann je nach den Gegebenheiten die Fermi-Kante durch thermische Anregung der „obersten“ Elektronen etwas verwischen werden, bleibt aber auch unter diesen Bedingungen noch deutlich. Das höchste voll aufgefüllte Band heißt *Valenzband*; das nächsthöhere Band heißt *Leitungsband*. Die Bandstruktur ist für die elektronische Leitfähigkeit der Kristalle bestimmend. Bei einem *Metall* verläuft die Fermi-Kante mitten durch das Leitungsband (Bild 4.73 a), d. h., das Leitungsband ist teils gefüllt, teils leer. Die Elektronen des Leitungsbandes können aus einem angelegten elektrischen Feld ohne weiteres Energie aufnehmen, indem sie „beschleunigt“ werden und in die im Band eng benachbarten, nächsthöheren leeren Energieniveaus übergehen. Die resultierende gerichtete Komponente der Elektronenbewegung (*Drift*) bewirkt den elektrischen

Leitungseffekt. Diese gerichtete Bewegung der Elektronen wird durch die thermischen Schwingungen des Gitters gestört, d. h., der elektrische Widerstand der Metalle kommt durch die Streuung der Leitungselektronen an Phononen zustande. Bei tiefen Temperaturen, wenn die Gitterschwingungen erloschen, tritt die Streuung der Leitungselektronen an Fremdatomen und anderen Störstellen des Gitters in den Vordergrund (*Restwiderstand*).

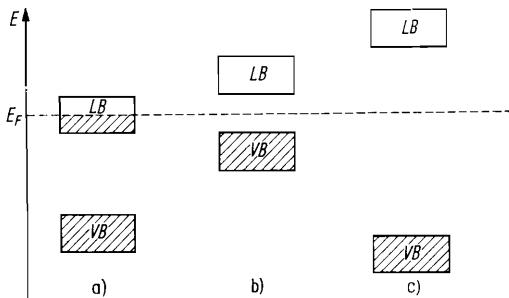


Bild 4.73. Bandstruktur (schematisch)

a) bei Metallen; b) bei Halbleitern; c) bei Isolatoren;  
 $E$  Energie der Elektronenzustände;  $VB$  Valenzband;  $LB$  Leitungsband;  $E_F$  Fermi-Kante

Bei einem *Isolator* ist das Valenzband vollkommen gefüllt und das Leitungsband leer; zwischen beiden erstreckt sich eine breite verbotene Zone (Bild 4.73 c), die eine Breite von mehreren Elektronenvolt besitzt. Die Elektronen des Valenzbandes haben keine Möglichkeit, Bewegungsenergie aus einem angelegten elektrischen Feld aufzunehmen, da ja sämtliche erreichbaren Energieniveaus besetzt sind; eine elektronische Leitung ist nicht möglich. Die geringe Leitfähigkeit, die auch Isolatoren noch zeigen, kommt durch Vorgänge außerhalb des Bändermodells zustande, wie Ionenleitung oder im Zusammenhang mit Störstellen. Die Leitfähigkeit der Isolatoren vergrößert sich bei hohen Temperaturen, insbesondere bei Annäherung an ihren Schmelzpunkt.

Ein *Halbleiter* unterscheidet sich von einem Isolator in der Bandstruktur dadurch, daß die verbotene Zone zwischen Valenz- und Leitungsband relativ schmal ( $0,1 \cdots 3$  eV) ist (Bild 4.73 b). Es gibt verschiedene Mechanismen, nach denen bei Halbleitern Elektronen in das Leitungsband gelangen können, womit die Voraussetzung für eine gewisse elektronische Leitfähigkeit gegeben ist. Da die Anzahl dieser Elektronen (relativ zu den Metallen) klein bleibt, ist die Leitfähigkeit auch nur begrenzt. Das große Interesse an den Halbleitern erklärt sich daraus, daß ihre elektronischen Eigenschaften auf vielfältige Weise beeinflußt, variiert und gesteuert werden können. Auf dieser Grundlage haben sich breite technische Anwendungen entwickelt, auf denen bedeutungsvolle Industriezweige basieren. Ein Mechanismus, nach dem Elektronen in das Leitungsband gelangen können, ist die thermische Anregung: Einzelne Elektronen erhalten bei hinreichend hohen Temperaturen so viel thermische Energie, daß sie aus dem Valenzband in das Leitungsband „gehoben“ werden. Diese *Eigenhalbleitung* wächst mit steigender Temperatur stark an. Zur Leitung tragen dabei nicht nur die Elektronen im Leitungsband bei, sondern auch die „Löcher“, die durch die Anregung dieser Elektronen im Valenzband verbleiben. Die Elektronen des Valenzbandes können in diese nunmehr freien Zustände nachrücken. Man beschreibt die Bewegung dieser Löcher als Quasiteilchen positiver Ladung, die im elektrischen Feld beschleunigt werden können usw., und ordnet ihnen gleich den „Einelektronen“ im Bändermodell eine effektive Masse zu. Die Leitung durch Elektronen im Leitungsband wird als *n-Leitung*, die Leitung durch Löcher im Valenzband als *p-Leitung* bezeichnet.

Die elektronischen Eigenschaften von Halbleitersubstanzen werden durch geeignete Beimengungen oder Verunreinigungen entscheidend beeinflußt. Beispielsweise ist die Eigenleitfähigkeit von reinem Germanium oder reinem Silicium, zwei wichtige Halbleitersubstanzen, (bei Raumtemperatur) sehr gering. Bei einem substitutionellen Einbau von fünfwertigen Elementen, wie P oder As, in das Ge- bzw. Si-Gitter (Diamantstruktur) wird jeweils ein Valenzelektron dieser Atome nicht zur Bindung benötigt; es bleibt gewissermaßen übrig und gelangt in das Leitungsband. Der Halbleiter wird n-leitend, und die Leitfähigkeit erhöht sich bereits bei sehr geringen Konzentrationen des Dotierungselements beträchtlich. Im Gegensatz dazu „fehlt“ bei einem substitutionellen Einbau dreiwertiger Elemente, wie B oder Al, ein Elektron; es verbleiben Löcher im Valenzband, der Halbleiter wird p-leitend. Allgemein werden atomare Zentren in Halbleitern, wie sie durch den Einbau von Fremdatomen entstehen, als *Donatoren* bezeichnet, wenn sie bewegliche Elektronen in das Leitungsband abgeben. Hingegen werden Zentren, die Elektronen aus dem Valenzband aufnehmen und auf diese Weise bewegliche Löcher erzeugen, als *Akzeptoren* bezeichnet. Halbleiter enthalten normalerweise sowohl Donatoren als auch Akzeptoren in unterschiedlicher Konzentration. Die Zentren mit der überwiegenden Konzentration bestimmen den *Leitungstyp* (n- oder p-Leitung). Neben den Ladungsträgern (Elektronen oder Löcher), die dem Leitungstyp entsprechen und als *Majoritätsladungsträger* bezeichnet werden, sind in der Minderzahl auch die *Minoritätsladungsträger* des anderen Leitungstyps vorhanden. Ladungsträger beiderlei Art können auch durch *Injektion* von außen (durch die Elektroden) in den Halbleiter hineingelangen. Beide Arten von Ladungsträgern können miteinander *rekombinieren*, meistens unter der Mitwirkung von atomaren *Rekombinationszentren*, und tragen dann nicht mehr zur Leitung bei. Im Hinblick auf die Rekombination spricht man von einer *mittleren Lebensdauer* der Ladungsträger.

Die Technologie der Halbleiter ist einmal durch eine Hochreinigung der Halbleitersubstanzen gekennzeichnet, um den undefinierten und unerwünschten Einfluß der verschiedenen Verunreinigungen auszuschalten; zum anderen werden durch gezielte *Dotierung* mit geeigneten Beimengungen nach unterschiedlichen Präparationsverfahren die gewünschten Eigenschaften hergestellt. Dabei kann die Dotierung auf engstem Raum wechseln (pn-Übergänge u. dgl.); dies ist die Grundlage für die vielfältigen Entwicklungen der Halbleiterbauelemente.

Kristallchemisch instruktive Halbleiterphänomene zeigen die Chalkogenide der Übergangsmetalle. So findet man beim Zinkoxid  $ZnO$  einen gewissen Metallüberschuß gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis: Das  $ZnO$ -Gitter enthält zusätzliche  $Zn$ -Atome auf Zwischengitterplätzen, die jedoch ionisiert sind; die hierbei abgegebenen Elektronen sind beweglich und bewirken n-Leitung. Derartige Metallüberschußhalbleiter sind auch  $BaO$ ,  $WO_3$  und  $SnO_2$ . Demgegenüber gibt es Chalkogenide mit einem Metallunterschuß. So bleibt beim Kupfer-I-Oxid  $Cu_2O$  ein Teil der Kationenplätze im Gitter unbesetzt; das wird dadurch ausgeglichen, daß ein Teil der  $Cu$ -Ionen ein zweites Elektron abgibt, also zweiseitig wird; im entsprechenden Valenzband fehlen diese Elektronen, es resultiert p-Leitung. Neben  $Cu_2O$  gehören  $Ag_2O$ ,  $NiO$ ,  $FeO$  und  $FeS$  hierher, wobei Ni und Fe vom zweiseitigen in den dreiwertigen Zustand übergehen.

### 4.8.2. Lumineszenz

Unter *Lumineszenz* verstehen wir eine Emission von Licht bzw. von elektromagnetischer Strahlung, die zusätzlich zur Temperaturstrahlung auftritt und deshalb besondere Anregungsvorgänge zur Voraussetzung hat. Man spricht ferner von *Fluoreszenz*, wenn die Emission unmittelbar nach der Anregung einsetzt und die Dauer des Nachleuchtens sehr kurz ist, und von *Phosphoreszenz*, wenn das Nachleuchten länger anhält und insbesondere temperaturabhängig ist.

Die Deutung der Lumineszenzerscheinung kann auf das Bändermodell zurückgeführt werden, wobei eine einem Isolator bzw. einem Halbleiter entsprechende Bandstruktur vorauszu setzen ist. Eine weitere Bedingung ist die Existenz atomarer Zentren, sog. *Aktivatoren*, die lokal zusätzliche diskrete Energieniveaus in der an sich verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsbau mit sich bringen. Diese Aktivatorniveaus sind zunächst mit Elektronen aufgefüllt. Als Aktivatoren können geeignete Fremdatome oder andere Gitterstörungen wirken. Bei der Anregung werden die Elektronen von diesen Niveaus in das Leitungsbau „gehoben“. Die Anregung kann auch in der Form modifiziert werden, daß Elektronen aus dem Valenzbau in das Leitungsbau „gehoben“ werden. Die Elektronen in den Aktivatorniveaus „fallen“ in die dadurch entstehenden Löcher im Valenzbau. Die Lichtemission findet dann beim Übergang von Elektronen aus dem Leitungsbau in die freien Aktivatorniveaus statt. Nach dem Fortfall der Anregung klingt die Lumineszenz (Fluoreszenz) im allgemeinen exponentiell ab.

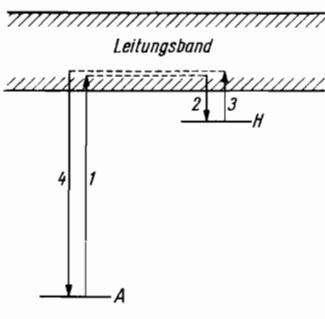


Bild 4.74. Schema der Phosphoreszenz

A Aktivatorterm; H Haftterm

Zum Verständnis der Phosphoreszenz wird angenommen, daß im Kristall noch weitere Energieniveaus dicht unterhalb des Leitungsbau, sog. *Haftterme*, vorhanden sind (Stöckmann [4.20]). Die angeregten Elektronen, die sich im Leitungsbau bewegen und an diese Haftterme gelangen, werden dort festgehalten; die Anregung ist damit gewissermaßen „gespeichert“ (Bild 4.74). Die Elektronen können diese Haftterme erst nach einer neuerlichen Anregung um einen kleinen Energiebetrag, der thermisch aufgebracht werden kann, wieder verlassen, um sich im Leitungsbau weiterzubewegen und mit einem freien Aktivatorniveau unter Lichtemission zu rekombinieren. Bei Temperaturerhöhung oder Ultraroteinstrahlung verstärkt sich das Leuchten der Phosphore.

Je nach den konkreten Gegebenheiten kann dieses Grundschema noch modi-

fiziert werden und ein recht komplexes Zusammenspiel von Zentren und Niveaus verschiedener Art, von Anregungs-, Energietransport- und Energieumwandlungsvorgängen vorliegen. Zentren, die eine strahlunglose Rekombination der angeregten Elektronen (unter Anregung von Phononen) vermitteln und damit die Lumineszenz unterdrücken, heißen „Killer“.

Als Luminophore sind vor allem Substanzen mit Beimengungen Seltener Erden, Zinksulfid, Silikate (z. B. Willemit  $Zn_2SiO_4$ ), Wolframate (z. B. Scheelit  $CaWO_4$ ), Erdalkalisulfide und -halogenide bekannt geworden. Es ist bemerkenswert, daß Zinksulfid, der technisch wichtigste Luminophor, in stöchiometrisch reiner und störungsfreier Form nicht leuchtet. Als Aktivatoren wirken hier Cu, Ag oder Mn; ferner spielen Anionenleerstellen sowie Beimengungen von Sauerstoff oder Chlor eine wichtige Rolle. Von Einfluß auf die Lumineszenzeigenschaften ist auch die strukturelle Perfektion, da ZnS in starkem Maße Phänomene der Polytypie und der Stapelfehlordnung (s. Abschn. 3.1.4.) zeigt. Die Präparation von Leuchtstoffen ist eine diffizile Angelegenheit.

Nach der Anregung werden folgende Arten der Lumineszenz unterschieden:

**Photolumineszenz.** Die Luminophore oder Leuchtstoffe werden durch Absorption von Licht angeregt. Abgesehen von wenigen Ausnahmen, gilt die *Stokesche Regel*, wonach das emittierte Licht eine längere Wellenlänge hat als das eingestrahlte Licht, so daß vor allem eine Anregung durch Ultravioletstrahlung angewendet wird. Daneben können Leuchtstoffe auch durch Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen sowie durch Korpuskularstrahlen aller Art angeregt werden. Hierauf begründet sich ihre große technische Bedeutung (Leuchtstofflampen, Leuchtschirme, Verstärkerfolien, Fernsehbildschirme, Leuchtfarben etc.).

**Thermolumineszenz.** Die Thermolumineszenz entspricht grundsätzlich der Phosphoreszenz, doch findet die Emission erst bei höheren Temperaturen statt. Diese Erscheinung ist am natürlichen Flußspat einiger Fundorte untersucht worden, der beim Erhitzen auf etwa 100 °C eine intensive Phosphoreszenz zeigt, und zwar auch dann, wenn sich die Kristalle zuvor niemals unter Lichteinwirkung befunden haben. Es wird daher angenommen, daß die Erregung des Fluorits im Erdinnern über lange Zeiträume durch radioaktive Strahlung stattgefunden hat. Die Thermolumineszenz hat eine Anwendung in der Strahlungsdosimetrie gefunden. Die betreffenden Luminophore werden als Dosimeter getragen und speichern die durch die Strahlungseinwirkung hervorgerufene Erregung. Zur Auswertung werden sie ausgeheizt und das dabei emittierte Licht gemessen.

**Elektrolumineszenz.** Hierunter versteht man Lumineszenzerscheinungen, die unmittelbar durch Anlegen eines elektrischen Feldes an den Kristall angeregt werden. Hauptsächlich spielt die Anregung halbleitender Luminophore, wie SiC, ZnS, GaAs, Ga(As,P), ZnO und  $Zn_2SiO_4$ , durch Wechselfelder eine Rolle. Es ist aber auch schon eine Anregung durch Gleichspannung beobachtet worden. Bei der Anregung im Wechselfeld erfolgt die Erregung an pn-Übergängen, von denen dann auch die Lichtenission ausgeht. Elektroluminophore werden als „kalte“ Lichtquellen geringster Abmessungen in Skalen und Geräten eingesetzt; in Reihe mit einem Photowiderstand geschaltet, können sie als Lichtverstärker dienen. Da sie elektronische Signale praktisch trägeheitslos in Licht umsetzen, haben sie eine grundlegende Bedeutung als Bauelemente in der Optoelektronik. Außerdem läßt sich mit ihrer Hilfe Laserlicht (vgl. Abschn. 4.8.3.) erzeugen (Halbleiterlaser). Von der Elektrolumineszenz im engeren Sinne ist die *Elektrophotolumineszenz* zu unterscheiden; hierher gehören Effekte, bei denen durch Licht erregte Luminophore unter Einwirkung elektrischer Felder besondere Emissionserscheinungen zeigen (z. B. der Gudden-Pohl-Effekt).

**Chemolumineszenz.** Verschiedene chemische Reaktionen, insbesondere langsame Oxydationen, können eine Phosphoreszenz auslösen. Bekannt sind die zahlreichen biologischen Leuchterscheinungen. An Kristallen sind solche Vorgänge wenig untersucht worden; wahrscheinlich gehören die Leuchterscheinungen bei der Oxydation von Phosphortrioxid zum Phosphorpentoxid hierher.

**Tribolumineszenz.** Unter Tribolumineszenz versteht man eine Lichtemission, die im Zusammenhang mit einer mechanischen Beanspruchung (Brechen, Pressen, Reiben) von Kristallen beobachtet werden kann. Die Vorgänge sind hierbei sehr komplex, und obwohl bereits eine große Anzahl von experimentellen Arbeiten vorliegt, sind deren Resultate nicht ohne weiteres zu deuten und teilweise auch widersprüchlich. Die Intensität der Tribolumineszenz hängt von der Art der Einwirkung, der Temperatur, der Realstruktur, aber auch von der Kristallitgröße, von Art und Druck der Arbeitsatmosphäre, von mechanischem Stress und weiteren Parametern u. U. empfindlich ab (*Meyer und Polly* [4.21]). Es sind deshalb sehr subtile Versuchstechniken erforderlich, um überhaupt reproduzierbare Ergebnisse zu erreichen.

**Kristallolumineszenz.** Als Kristallolumineszenz bezeichnet man Leuchterscheinungen, die beim Kristallisieren, beispielsweise von Saccharin aus einer Acetonlösung oder von Natriumhydroxid aus der Schmelze, beobachtet werden konnten.

Im Zusammenhang mit der Lumineszenz erscheint es geboten, die Emission von sog. *Exoelektronen* zu erwähnen. Es handelt sich dabei um eine „kalte“ Emission von Elektronen nach mechanischen Beanspruchungen, bei exothermen Umwandlungen und nach Bestrahlung mit elektromagnetischer oder Korpuskularstrahlung. In vieler Hinsicht ist die Exoelektronenemission den Lumineszenzerscheinungen analog. Problematisch ist jedoch, nach welchem Mechanismus der hohe Energiebetrag aufgebracht wird, der zum Elektronenaustritt benötigt wird. Hierfür gibt es noch keine geschlossene und befriedigende Theorie.

#### 4.8.3. Stimulierte Emission, Laser

Betrachten wir noch einmal das Grundschema bei einer Fluoreszenz! Die Energieniveaus, die Elektronen in Kristallen einnehmen können, werden im wesentlichen durch das Bändermodell gegeben; dazu treten weitere Energieniveaus (Terme), die durch das Bändermodell nicht erfaßt werden, z. B. im Zusammenhang mit eingelagerten Fremdatomen oder anderen Störstellen. Alle diese Energieniveaus sind nun am absoluten Nullpunkt bis zur Fermi-Kante mit Elektronen aufgefüllt. Bei höheren Temperaturen gelangt eine gewisse, jedoch relativ kleine Anzahl von Elektronen im thermischen Gleichgewicht in höhere Energieniveaus, d. h., die Besetzung der höheren Niveaus bleibt (oberhalb der Fermi-Kante) im thermischen Gleichgewicht stets geringer als die der tieferen Niveaus. Tritt eine elektromagnetische Welle durch den Kristall, deren Frequenz gerade dem Energieunterschied  $\Delta E$  zwischen zwei Niveaus entspricht ( $h\nu = \Delta E$ ), so kann sie einen Übergang von Elektronen aus dem tieferen in das höhere Niveau „induzieren“. Die Übergangsenergie  $\Delta E$  wird (als Quant) der elektromagnetischen Welle entnommen, deren Intensität dadurch abnimmt: Sie wird absorbiert. Normalerweise kehrt das Elektron nach einer gewissen „Lebensdauer“ des Zustandes mit der höheren Energie „spontan“ in das Ausgangsniveau (oder in ein anderes tieferes Niveau) zurück, wobei die entsprechende Energiedifferenz als Lichtquant wieder ausgesendet wird. Auf dieser spontanen Emission beruht normalerweise eine Fluoreszenz. Eine elektromagnetische Welle passender Frequenz, die durch einen

Kristall tritt, kann jedoch prinzipiell mit der gleichen Wahrscheinlichkeit, mit der ein Übergang von einem tieferen in ein höheres Niveau induziert wird, einen umgekehrten Übergang vom höheren in das tiefere Niveau induzieren, wobei sich die Intensität der Lichtwelle um den Energiebetrag  $\Delta E$  verstärkt, und man spricht von *induzierter Emission*. Da jedoch im allgemeinen die Anzahl der Elektronen im höheren Niveau sehr viel kleiner ist als im tieferen Niveau, überwiegt die Absorption, und der Effekt der induzierten Emission ist zu vernachlässigen. Gelingt es jedoch durch irgendwelche Manipulationen, eine größere Anzahl von Elektronen in das höhere Niveau zu bringen, als im korrespondierenden tieferen Niveau vorhanden ist (Besetzungsinversion), dann überwiegt die induzierte Emission die Absorption: Eine Lichtwelle entsprechender Frequenz, die durch den Kristall tritt, wird verstärkt! Hierauf beruht das Prinzip des *Lasers* (light amplification by stimulated emission of radiation).

Beispielsweise besteht der zur Zeit am häufigsten verwendete Festkörperlaser, der Rubinlaser, aus einem einkristallinen Rubinstab ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit ca. 0,03 Masse-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) von  $5 \cdot \cdot \cdot 10$  mm Durchmesser und  $4 \cdot \cdot \cdot 12$  cm Länge. (Es wurden auch schon Laserstäbe bis 30 cm Länge und mehr hergestellt.) Der Effekt spielt sich an Niveaus der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen ab. Durch eine intensive Lichteinstrahlung werden die Elektronen in eine Bande höherer Niveaus „gepumpt“. Die intensive Lichtstrahlung gewinnt man aus Gasentladungslampen, die den Laserstab umgeben und über die eine Kondensatorbatterie blitzartig entladen wird („Schuß“). Die „hochgepumpten“ Elektronen bleiben nun nicht in der betreffenden Anregungsbande der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen, sondern fallen in ein nur wenig tieferliegendes metastabiles Niveau (Dublett), d. h. in ein Niveau mit relativ langer Lebensdauer (bezüglich des spontanen Übergangs in den Grundzustand). Auf diese Weise bleibt die Anregungsbande immer relativ leer, so daß (solange der Lichtblitz währt) ständig neue Elektronen nachgepumpt werden können, während sich die Elektronen im metastabilen Niveau anreichern und eine Besetzungsinversion gegenüber dem Grundzustand erreicht wird. Nunmehr wird eine Lichtwelle der betreffenden Wellenlänge ( $0,69 \mu\text{m}$ ), die etwa von einem spontanen Übergang ihren Anfang nimmt, durch induzierte Emission verstärkt. Dieser Verstärkungseffekt ist jedoch nach dem Durchlaufen des Kristalls nur dann beträchtlich, wenn die Besetzungsinversion sehr groß war (Superstrahler). Normalerweise bleibt die Besetzungsinversion und damit die Verstärkung gering; um den Effekt zu vergrößern, werden an den Enden des Laserstabes Spiegel angeordnet, die die Lichtwelle zurückspiegeln, so daß sie den Kristall hin und her immer wieder von neuem durchläuft, wobei sie jedesmal ein wenig verstärkt wird. In kurzer Frist baut sich eine außerordentlich intensive Laserstrahlung auf, wobei die Besetzungsinversion rasch zusammenbricht. Das Laserlicht wird aus dem „Resonator“, den das optische System zwischen den Spiegeln darstellt, „ausgekoppelt“, indem z. B. einer der Spiegel teildurchlässig ausgeführt wird und jeweils ca.  $1\%$  der auffallenden Intensität durchläßt. Es versteht sich, daß die Güte der Spiegel und der Endflächen des Laserstabes sowie deren Justierung höchsten Ansprüchen genügen müssen. Wegen der dennoch unvermeidlichen Lichtverluste sowie der Auskopplung muß die Besetzungsinversion eine gewisse „Schwelle“ überschreiten, damit der Laser anschwingt.

Mit Laserstrahlung lassen sich gegenüber „normalem“ Licht eine bedeutend größere Kohärenz, Monochromasie, spektrale Intensität und geringere Divergenz erreichen, wodurch die Erfindung des Lasers für die Optik eine Epoche neuer stürmischer Entwicklungen eröffnet hat (s. Abschn. 4.6.). Neben dem Rubin sind im Laufe der Zeit viele Stoffsysteme auf ihre Eignung als Lasermaterial untersucht worden. Eine wichtige Rolle spielen noch Kristalle von Yttrium-Aluminium-Granat

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) und Yttriumaluminat  $\text{YAlO}_3$  (YALO) sowie Gläser, die mit Neodym dotiert sind, dessen Anregungsniveaus einen Lasereffekt bei  $1,06 \mu\text{m}$  (also im nahen Infrarot) ergeben. Gegenüber den leichter herstellbaren Glaslasern haben die Kristallaser den Vorteil besserer Wärmeleitfähigkeit, weshalb sie stärker belastbar sind. Es gibt bereits kontinuierlich arbeitende YAG-Laser (mit einer kontinuierlich brennenden Pumplichtquelle). – Neben der Anregung durch Licht gibt es noch andere Möglichkeiten, um eine Besetzungsinvolution bestimmter Niveaus zu erreichen; auch ist der Lasereffekt nicht an Festkörper gebunden. So erfolgt bei Gaslasern die Anregung durch eine hochfrequente Gasentladung, bei Halbleiterlasern durch Energieaufnahme an einem pn-Übergang (Diode), bei chemischen Lasern durch chemische Reaktionen. Es gibt außerdem Laser, die im fernen Infrarot, und solche, die im Ultravioletten arbeiten; man ist heute bemüht, Laser zu finden, die im Frequenzbereich der Röntgenstrahlung strahlen.

Bereits vor der Erfindung des Lasers wurde ein entsprechender Effekt im Bereich der Mikrowellen, das sind Radiowellen mit Wellenlängen in der Größenordnung von Zentimetern bzw. mit Frequenzen in der Größenordnung von Gigahertz, gefunden. Solche Anordnungen werden *Maser* (microwave amplification by stimulated emission of radiation) genannt; die Besetzungsinvolution und die stimulierten Übergänge finden zwischen dicht beieinanderliegenden Energieniveaus, sog. Feinstrukturtermen, statt. Auch für den Maser lassen sich Rubineinkristalle verwenden.

#### 4.8.4. Photochrome Kristalle

Photochrome Substanzen verändern ihre Farbe, d. h. ihr optisches Absorptionspektrum, wenn sie mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt werden. Diese Änderungen können in einer Verfärbung oder in einer Entfärbung bestehen, sie können permanent oder reversibel sein. Neben der Bezeichnung „photochrom“ gibt es noch die Bezeichnung „phototrop“. Von besonderem Interesse sind photochrome Kristalle, deren Verfärbung sich durch Bestrahlung mit Licht einer anderen Wellenlänge wieder ausbleichen lässt. Solche Kristalle können in geeigneten Anordnungen – mit Lasern (s. Abschn. 4.8.3.) und elektrooptischen Bauelementen (s. Abschn. 4.6.2.) – als optisch adressierbare Informationsspeicher dienen.

Wir wollen uns den Mechanismus eines solchen Vorgangs in schematisierter Weise verdeutlichen (*Kiss* [4.22]): Voraussetzung ist ein Kristall mit einer möglichst breiten verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband (s. Abschn. 4.8.1.), z. B. Fluorit  $\text{CaF}_2$ . Dieser Kristall sei mit zweierlei Arten geeigneter Fremdatome, z. B. den Seldenen Sm und Eu, dotiert, die als isolierte „Farbzentren“ zusätzliche, lokalisierte Energieniveaus in der verbotenen Zone bedingen (Bild 4.75 a). Wir nehmen ferner an, daß das Samarium als  $\text{Sm}^{2+}$  und das Europium als  $\text{Eu}^{3+}$  vorliegt (Zustand A). Der Kristall zeigt in diesem Zustand das im Bild 4.75 b ausgezogen gezeichnete, schematisierte Absorptionsspektrum, das auf die  $\text{Sm}^{2+}$ -Ionen zurückgeht; die dreiwertigen Ionen bewirken keine Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich. (In Wirklichkeit sind die betreffenden Spektren bedeutend differenzierter.) Die Bande bei  $\lambda_R = 600 \text{ nm}$  entsteht durch den Übergang  $R$  des  $\text{Sm}^{2+}$  aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand, der noch unterhalb der Unterkante des Leitungsbandes liegt. Diese Absorption bewirkt keine anderweitigen Veränderungen, so daß  $\lambda_R$  zum „Lesen“ benutzt werden kann, d. h. zum Abfragen des Zustandes, in dem sich der Kristall gerade befindet. Die Bande bei  $\lambda_W = 400 \text{ nm}$  entsteht durch den Übergang  $W$ , der das Elektron bis ins Leitungsband

hebt. Hier kann das Elektron wandern und durch ein  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion eingefangen werden, das dadurch in ein  $\text{Eu}^{2+}$ -Ion übergeht, während anstelle des  $\text{Sm}^{2+}$ -Ions ein  $\text{Sm}^{3+}$ -Ion zurückbleibt. Das  $\text{Eu}^{2+}$ -Ion besitzt aber eine andere Absorptionsbande bei  $\lambda_E = 500 \text{ nm}$ , entsprechend dem Übergang  $E$  vom  $\text{Eu}^{2+}$ -Grundzustand in das Leitungsband. Bei fortgesetzter Einstrahlung von  $\lambda_w = 400 \text{ nm}$  verschwinden allmählich die Banden sowohl bei  $\lambda_w$  als auch bei  $\lambda_R$ , und es wird eine neue Bande bei  $\lambda_E$  aufgebaut (Zustand  $B$ ), so daß man die Wellenlänge von  $\lambda_w$  zum „Schreiben“ benutzen kann, d. h. zum Einspeichern einer Information. Der ganze Vorgang ist reversibel und kann durch Einstrahlen von  $\lambda_E = 500 \text{ nm}$  wieder rückgängig gemacht werden, so daß man die Wellenlänge  $\lambda_E$  zum „Löschen“ benutzen kann.

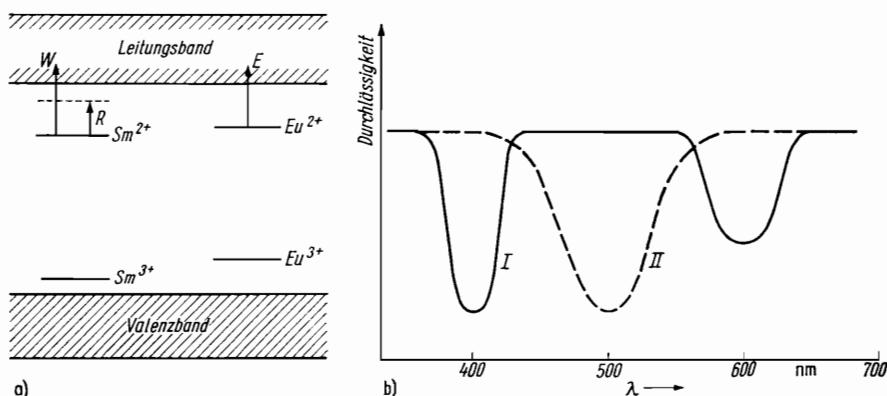


Bild 4.75. Schematisiertes Diagramm der Energieniveaus (a) und Absorptionsspektrum (b) eines idealen photochromen Kristalls

I Zustand A; II Zustand B

Als photochrome Kristalle sind vor allem  $\text{CaF}_2$  (dotiert mit Kombinationen von Seltenen Erden) und Titanate, z. B.  $\text{SrTiO}_3$  (dotiert mit Kombinationen von Übergangsmetallen, z. B. Fe + Mn), untersucht worden. Für einschlägige Anwendungen photochromer Kristalle sind neben den Details der Spektren die thermische Stabilität der Zustände und die Frage nach sekundären, permanenten Veränderungen in den Kristallen wesentlich, die als „Ermüdungserscheinungen“ nach dem Durchlaufen vieler Zyklen auftreten können.

## 4.9. Röntgenographische Untersuchung von Kristallen

### 4.9.1. Röntgenstrahlen und ihre Erzeugung

Bei Experimenten mit einer Kathodenstrahlröhre wurden von *Wilhelm Conrad Röntgen* 1895 unsichtbare Strahlen mit beträchtlichem Durchdringungsvermögen entdeckt. Sie vermochten Photoplatte zu schwärzen, Gase zu ionisieren und an geeignetem Material Fluoreszenz hervorzurufen. Er nannte sie X-Strahlen. Heute bezeichnet man sie in den meisten Sprachen nach ihrem Entdecker als *Röntgenstrahlen*. Sie sind ein Teil des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung ähnlich dem Licht und umfassen einen Wellenlängenbereich von rd.  $10^{-9} \text{ m} \dots 5 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ ; zu größeren Wellenlängen schließt sich der Bereich des ultravioletten Lichts an, zu kleineren Wellenlängen der Bereich der  $\gamma$ -Strahlen. Das entspricht gemäß der

Beziehung  $\nu \cdot \lambda = c$  (vgl. Abschn. 4.5.) einer Frequenz  $\nu$  zwischen  $10^{18}$  und  $10^{20}$  Hertz ( $\lambda$  Wellenlänge;  $c$  Lichtgeschwindigkeit im Vakuum).

Die Röntgenstrahlen sind gegenüber dem sichtbaren Licht wesentlich energiereicher und haben Photonenergien von  $5000 \dots 500000$  eV (gegenüber rd. 2 eV beim sichtbaren Licht). Das Durchdringungsvermögen nimmt mit kürzer werdender Wellenlänge zu und ist für die energiereicheren, kurzweligen „harten“ Strahlen größer als für die langwelligen „weichen“ Röntgenstrahlen. In der Medizin werden deshalb zum Durchstrahlen harte Röntgenstrahlen verwendet. Auch in der zerstörungsfreien Materialprüfung benutzt man harte Röntgenstrahlen oder  $\gamma$ -Strahlen, um z. B. Poren, Risse, Lunker, Einschlüsse etc. in Werkstücken festzustellen, Schweißnähte zu prüfen usw.

Analog arbeitet die *Mikroradiographie*, bei der eine dünne, ebene Probe durchstrahlt und das Röntgenbild aufgenommen und vergrößert wird. Es lassen sich so z. B. Verteilungsinhomogenitäten, Ausscheidungen, kleine Poren etc. nachweisen.

Für die spezifische Untersuchung der Struktur von Kristallen mit Röntgenstrahlen kommt im wesentlichen nur ein schmaler Wellenlängenbereich mit Wellenlängen von  $0,03 \dots 0,5$  nm in Betracht. Diese Wellenlängen sind den Abständen der Atome im Kristallgitter vergleichbar, so daß die Beugungseffekte (s. Abschn. 4.9.2.), auf denen die röntgenographische Strukturbestimmung beruht, am deutlichsten werden.

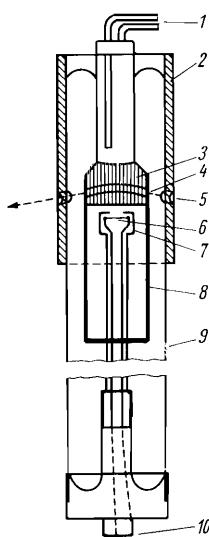


Bild 4.76. Aufbau einer modernen Röntgenröhre

1 Wasserkühlung; 2 Schutzmantel; 3 Anodenklotz (Target); 4 Strahlaustritt; 5 Austrittsfenster; 6 Glühkatode; 7 Fokussierungskappe; 8 Metallrohr; 9 Glaskolben; 10 Fassung für Heizstromzuführung

Röntgenstrahlen entstehen beim Eindringen energiereicher Elektronen in irgendwelche Materialien und werden in *Röntgenröhren* erzeugt (Bild 4.76). In einem evakuierten Glaskolben 9 ist eine Glühkatode 6 mit einer Heizstromzuführung 10 eingelassen. Durch den einstellbaren Heizstrom wird die Katode zum Glühen gebracht und emittiert Elektronen. Diese Elektronen werden durch eine zwischen Katode und Anode („Antikatode“) 3 angelegte hohe Spannung ( $10 \dots 60$  kV) beschleunigt und fokussiert auf die Anode geschossen. Auf diese Weise fließt durch die Röhre der sog. Röhrenstrom. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Anode (Target) entsteht die Röntgenstrahlung, die aus der Röntgenröhre durch seitliche Fenster 5 austritt. Sie bestehen aus Beryllium oder einem speziellen Li-Be-Boratglas, um die Absorption gering zu halten. Allerdings wird nur der geringere Teil der kinetischen Energie in Röntgenstrahlung umgewandelt; der größte Teil ihrer Energie wird in Wärme umgesetzt, so daß die Anode gekühlt werden muß. Die Wärmeableitung begrenzt die erreichbare Elektronenstromdichte und damit die maximale Strahldichte der Röhre. Durch die Verkleinerung des Brennfleckes (Fokus) auf der Anode läßt sich die Strahldichte erhöhen (*Feinfokus- oder Mikrofokusröhren*).

Das Spektrum der Röntgenstrahlen, das von der Anode emittiert wird (Emissionspektrum), wird vom Material der Anode und von der Beschleunigungsspannung bestimmt. Die verschiedenen Emissionsspektren sind einander ähnlich und weisen zwei Komponenten auf (Bild 4.77 a): Die erste Komponente bildet einen kontinuier-

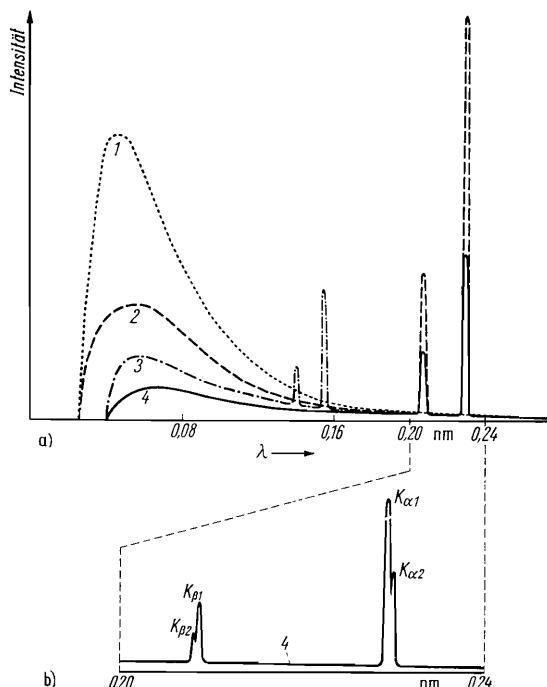


Bild 4.77. a) Röntgenspektren bei verschiedener Beschleunigungsspannung und verschiedenem Anodenmaterial (schematisch)

1 Wolfram und 2 Chrom bei einer Spannung von rd. 50 kV; 3 Kupfer und 4 Chrom bei einer Spannung von rd. 30 kV

b) Spreizung der Abszissenachse zwischen 0,20 nm und 0,24 nm zur Darstellung der  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\beta}$ -Aufspaltung

lichen Untergrund („weiße“ Röntgenstrahlung), der bei einer gewissen Wellenlänge einsetzt, die von der Beschleunigungsspannung bestimmt wird. Die Intensität der weißen Röntgenstrahlung steigt von dieser minimalen Wellenlänge steil an und fällt zu längeren Wellenlängen allmählich ab. Ein Erhöhen der Beschleunigungsspannung führt zu einer allgemeinen Erhöhung der Intensität und einer Verschiebung der minimalen Wellenlänge sowie des Intensitätsmaximums der weißen Strahlung zu kleineren Wellenlängen. Die zweite Komponente besteht aus scharfen Maxima (Spektrallinien), die über den Untergrund herausragen. Ihre Intensität wächst mit steigender Anregungsspannung gleichfalls, ihre Wellenlängen verändern sich dabei jedoch nicht und werden nur durch das Anodenmaterial bestimmt. Diese Komponente des Emissionsspektrums wird als *charakteristische Röntgenstrahlung* bezeichnet. Die Anzahl der charakteristischen Linien hängt gleichfalls vom Anodenmaterial ab. Für die gebräuchlichen Targets sind unter gewöhnlichen Bedingungen zwei Linien vorhanden, die in je zwei Doublets aufgelöst werden können (Bild 4.77 b). Das relative Intensitätsverhältnis der Linien beider Doublets ist ungefähr 100 : 50 : 30 : 15.

Die beiden Komponenten der Röntgenspektren entstehen im Target auf unterschiedliche Weise. Die weiße Strahlung erscheint beim Abbremsen der Elektronen in der Oberflächenschicht des Targets und wird daher auch als *Bremsspektrum* bzw. *Bremsstrahlung* bezeichnet. Die Elektronen geben dabei ihre kinetische Energie meistens in einer Reihe von Einzelschritten ab. Es ist aber auch möglich,

daß ein Elektron seine gesamte Energie auf einmal als Quant abstrahlt. Durch diesen Vorgang wird die untere Grenze des Bremspektrums bedingt: Nach dem Durchfallen der Röhrenspannung  $U$  beträgt die kinetische Energie der Elektronen  $eU$  ( $e$  Elektronenladung), die die maximale Energie für ein Röntgenquant bezeichnet,  $eU = h\nu_{\max}$ . Dabei ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\nu_{\max}$  die maximale Frequenz der emittierten weißen Strahlung. Für die minimale Wellenlänge  $\lambda_{\min} = c/\nu_{\max}$  folgt  $eU = hc/\lambda_{\min}$  bzw.  $\lambda_{\min} U = hc/e$ . Der Ausdruck  $hc/e$  ist konstant und beträgt  $12,4 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{V}$ . Mit diesem Wert können wir  $\lambda_{\min}$  unmittelbar aus der Röhrenspannung  $U$  errechnen:

$$\lambda_{\min} = 12,4 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{V}/U.$$

Die gesamte ausgestrahlte Intensität  $I$  ist proportional der Ordnungszahl  $Z$  des Targets, dem Quadrat der Röhrenspannung  $U$  und dem Röhrenstrom  $i$ :

$$I \sim ZU^2i.$$

Die Strahlungsintensität nimmt also beispielsweise vom Chrom ( $Z=24$ ) über Kupfer ( $Z=29$ ) zum Wolfram ( $Z=74$ ) zu (Bild 4.77 a) und verlagert sich mit steigender Ordnungszahl und zunehmender Spannung immer mehr zum kurzwelligen Teil des Bremspektrums. Als Nutzeffekt einer Röntgenröhre wird das Verhältnis der Gesamtintensität  $I$  zur Leistung  $W = iU$  bezeichnet. Für Spannungen von einigen zehntausend Volt liegt  $I$  bei wenigen Promille; bei 1 MV beträgt  $I$  dann 7% (Wolframttarget).

Die scharfen Linien der charakteristischen Strahlung haben viele Parallelen zu den Atomspektren in anderen Wellenlängenbereichen. Sie resultieren aus Elektronenübergängen eines Atoms von einem Energieniveau in ein anderes. Die Energiedifferenz dieser Niveaus entspricht der Energie des ausgesandten Photons und damit einer bestimmten Wellenlänge. Bei der charakteristischen Röntgenstrahlung vollziehen sich diese Übergänge zwischen den inneren Schalen der Atome des Targets. Gewöhnlich sind diese Schalen alle voll besetzt, und die eingeschossenen Elektronen müssen eine beträchtliche Energie besitzen, um die in diesen Orbitalen gebundenen Elektronen herauszuschlagen und dort freie Energieniveaus zu erzeugen. In diese können dann Elektronen aus höheren Niveaus unter Emission eines entsprechenden Photons übergehen (Bild 4.78 a). Für jedes Element gibt es deshalb eine minimale Anregungsenergie für die charakteristische Strahlung, die

Tafel 4.14. Gebräuchliche Anodenmaterialien in Röntgenröhren

Element	$Z$	$\lambda$ in nm $K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta}$	$U_{\min}$ kV	$\lambda_{AK}$ nm	Filter <sup>1)</sup>
(W	74	0,0209	0,0214	0,0184	69,3	0,0178	Hf)
Ag	47	0,0559	0,0564	0,0497	25,5	0,0485	Rh
Mo	42	0,0709	0,0714	0,0632	20,0	0,0620	Zr
Cu	29	0,1541	0,1544	0,1392	9,0	0,1380	Ni
Ni	28	0,1658	0,1662	0,1500	8,3	0,1487	Co
Co	27	0,1789	0,1793	0,1621	7,7	0,1607	Fe
Fe	26	0,1936	0,1940	0,1757	7,1	0,1743	Mn
Cr	24	0,2290	0,2294	0,2085	6,0	0,2070	V

$\lambda$  Wellenlänge der charakteristischen Strahlung;  $U_{\min}$  minimale Anregungsspannung;  $\lambda_{AK}$  Lage der Absorptionskante des Anodenmaterials;  $Z$  Ordnungszahl

<sup>1)</sup> Filter zur Absorption der  $K_{\beta}$ -Strahlung

z. B. beim Kupfer einer Röhrenspannung von 11,4 kV entspricht, d. h., es ist eine Energie von 11,4 keV erforderlich, um ein Elektron aus der innersten Schale (der  $K$ -Schale) zu entfernen. Das freie Niveau in der  $K$ -Schale wird sofort durch ein Elektron aus einer höheren Schale besetzt und die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen beiden Niveaus als Photon mit einer charakteristischen Wellenlänge abgestrahlt:

$$\Delta E = h\nu.$$

Die  $K_\alpha$ -Linien entsprechen dabei dem Übergang von Elektronen aus der  $L$ -Schale auf die  $K$ -Schale, die  $K_\beta$ -Linien dem Übergang von der  $M$ -Schale auf die  $K$ -Schale usw. (Bild 4.78 a). Die Wellenlängen der charakteristischen Linien der

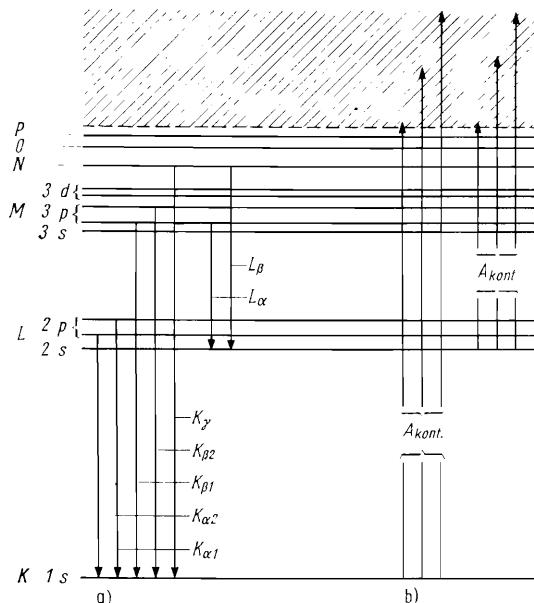


Bild 4.78. Energieniveauschema eines Atoms

a) Schema zur Emission von Röntgenstrahlung durch Elektronenübergänge zwischen inneren Schalen; b) Schema zur Absorption von Röntgenstrahlung;  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ ,  $O$ ,  $P$  Bezeichnung der Schalen von innen nach außen

einzelnen Elementen (Tafel 4.14) sind umgekehrt proportional dem Quadrat der Ordnungszahl (Moseleysches Gesetz). Deshalb kann das charakteristische Röntgenspektrum zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Kristallen und anderen Materialien herangezogen werden (*Röntgenemissionsspektralanalyse*).

Wie andere elektromagnetische Strahlungen werden Röntgenstrahlen beim Übergang von einem Medium in ein anderes gebrochen, jedoch sind die Brechungsindizes nur wenig kleiner als 1 und differieren erst in der fünften oder sechsten Dezimalstelle, weshalb die Brechung bei den meisten Untersuchungen vernachlässigt werden kann. Auch die Erscheinung der Polarisation ist bei Röntgenstrahlen zu beobachten. Die Bremsstrahlung ist teilweise polarisiert, die charakteristische Röntgenstrahlung ist unpolarisiert. Die Polarisation hat einen Einfluß auf die Intensität der Röntgenstreuung (vgl. Abschn. 4.9.6.).

Von praktischer Bedeutung bei allen Untersuchungen ist die Absorption der Röntgenstrahlen beim Durchgang durch ein Medium. Die Absorption, bei der verschiedene Vorgänge zusammenwirken, läßt sich für monochromatische Strahlung durch ein Exponentialgesetz beschreiben:

$$I = I_0 e^{-\mu d}.$$

Hierbei bedeuten  $I_0$  die eingestrahlte Intensität,  $I$  die jeweilige Intensität nach dem Durchdringen einer Schicht der Dicke  $d$  und  $\mu$  den Absorptionskoeffizienten. Bei gleicher chemischer Zusammensetzung ist der Absorptionskoeffizient der Dichte  $\rho$  des absorbierenden Stoffes proportional, und wir definieren  $\mu/\rho = \mu_M$  als *Massenabsorptionskoeffizienten*, der das Absorptionsvermögen der verschiedenen Elemente zum Ausdruck bringt;  $\mu_M$  wächst mit der Ordnungszahl. Für ein gegebenes Element steigt  $\mu_M$  mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlung an (Kurve 2 im Bild 4.79). Bei bestimmten Wellenlängen wird dieser Anstieg durch einen scharfen

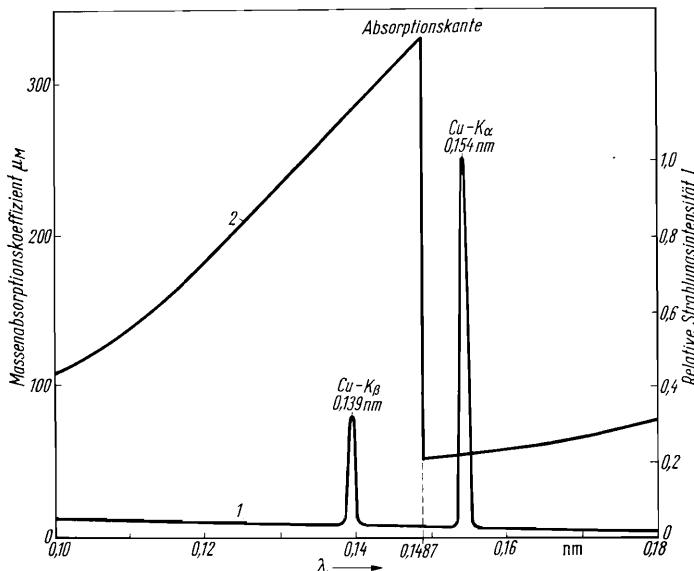


Bild 4.79. Erläuterung der Trennung von Cu- $K_\alpha$ - und Cu- $K_\beta$ -Strahlung einer Röntgenröhre durch ein Filter aus Nickel

1 Teil des Emissionsspektrums von Kupfer; 2 Teil des Absorptionsspektrums von Nickel

Abfall unterbrochen. Diese *Absorptionskanten* erscheinen in den Absorptionspektren der einzelnen Elemente bei Wellenlängen, bei denen die Energie der absorbierten Röntgenphotonen gerade ausreicht, um Elektronen aus einer bestimmten inneren Schale zu entfernen (Bild 4.78 b). Dadurch werden gleichfalls freie Energieniveaus auf inneren Schalen erzeugt, die von Elektronen aus höheren Schalen unter Emission der charakteristischen Strahlung des Materials wieder aufgefüllt werden (*Röntgenfluoreszenz*). Die Fluoreszenzstrahlung ist stets langwelliger als die absorbierte Strahlung und kann zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des absorbierenden Materials dienen (*Röntgenfluoreszenzanalyse*).

Die Charakteristika der Röntgenabsorptionsspektren benutzt man zur Herstellung von Filtern. Man verwendet hierfür ein Element, dessen Absorptionskante gerade zwischen den Wellenlängen der  $K_\alpha$ - und der  $K_\beta$ -Linien des Targetmaterials liegt (Kurve 1 im Bild 4.79); in diesem Fall werden die  $K_\beta$ -Linien und ein großer Teil des Bremsspektrums absorbiert, und es verbleibt mit den  $K_\alpha$ -Linien eine für viele Experimente ausreichend monochromatische Röntgenstrahlung. In Tafel 4.14 sind in der letzten Spalte geeignete Filtermaterialien für das jeweilige Targetelement angeführt.

#### 4.9.2. Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter

Wenn Röntgenstrahlen, die wie das sichtbare Licht als elektromagnetische Wellen betrachtet werden können, auf ein Elektron treffen, wird es zu Schwingungen angeregt. Das Elektron befindet sich als Oszillator in Phase mit der Röntgenwelle und ist damit wiederum die Quelle einer elektromagnetischen Welle derselben Frequenz und Wellenlänge wie die ursprüngliche Röntgenwelle: Die Röntgenwelle wird von dem Elektron gestreut. Wird ein Atom von einer Röntgenwelle getroffen, so streut dessen gesamtes Elektronenensemble. (Die Schwingung des Atomkerns kann wegen seiner großen Masse vernachlässigt werden.) Der Röntgenstrahl wird vom Atom mit einer Intensität gestreut, die von der Anzahl seiner Elektronen, d. h. von der Ordnungszahl, abhängt.

Zunächst betrachten wir eine Reihe von punktförmigen Streuzentren, die entlang einer Geraden in gleichen Abständen angeordnet sind (eindimensionales Gitter). Trifft eine ebene Welle auf diese Punktreihe, so wird jeder Punkt zum Zentrum einer sekundären Welle, die sich kugelförmig ausbreitet. Die resultierenden Wellenfronten ergeben sich dann als Tangenten an die einzelnen kreis- bzw. kugelförmigen Wellen (Bild 4.80). Die erste Tangente liegt parallel zur einfallenden Wellenfront. Die Normale dieser Wellenfront hat die Richtung des Primärstrahls. Es existieren aber noch weitere Tangenten an die kugelförmigen Wellenflächen,

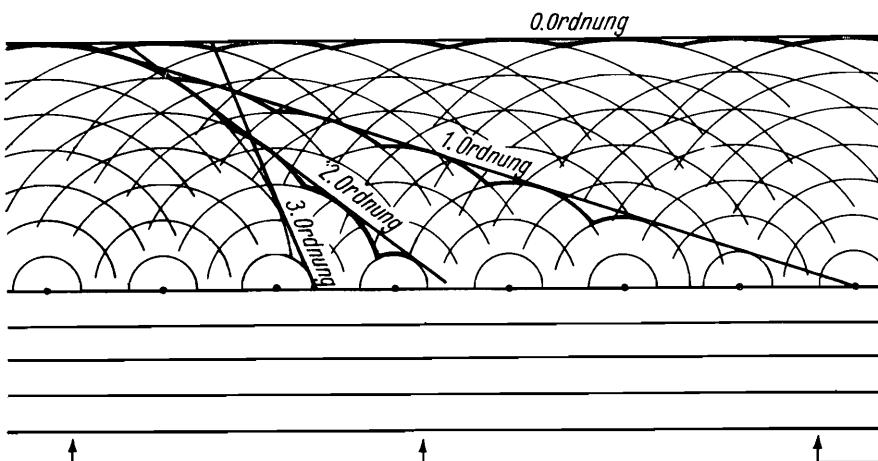


Bild 4.80. Beugung einer ebenen Welle an einer Punktreihe

deren Normalen mit der Primärstrahlrichtung bestimmte Winkel einschließen und die als abgebeugte Wellen der verschiedenen Ordnungen in Erscheinung treten.

Wir wollen nun die Beziehung zwischen den Richtungen der unter einem beliebigen Winkel einfallenden primären und den der abgebeugten sekundären Strahlen betrachten. Hierzu gehen wir wiederum von einem linearen Gitter mit den Punkten  $P_0, P_1 \dots$  und der Translation  $a_0$  aus (Bild 4.81). Auf dieses Gitter falle ein paralleles Röntgenstrahlenbündel auf. An den Punkten  $P_0, P_1 \dots$  werden die Röntgenstrahlen gestreut, und wir betrachten irgendein in eine bestimmte Richtung abgebeugtes paralleles Strahlenbündel. Wir fragen nach dem Gangunterschied, den zwei benachbarte abgebeugte Wellen erfahren. Es sei  $P_0P'_0 \perp P'_0P_1$  und  $P_1P'_1 \perp P_0P'_1$ . Ferner sei  $\varphi$  der Winkel der einfallenden Strahlen mit der Punktreihe

( $\angle P_0P_1P'_0$ ) und  $\bar{\varphi}$  der Winkel der abgebeugten Strahlen mit der Punktreihe ( $\angle P_1P'_0P'_1$ ). Für den Gangunterschied gilt dann

$$P_0P'_1 - P'_0P_1 = a_0 \cos \bar{\varphi} - a_0 \cos \varphi = a_0 (\cos \bar{\varphi} - \cos \varphi).$$

Die abgebeugten Strahlen erreichen bei ihrer Interferenz dann ein Maximum an Intensität, wenn dieser Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ( $h\lambda$ ) beträgt, wobei  $h$  eine ganze Zahl ist:

$$a_0 (\cos \bar{\varphi} - \cos \varphi) = h\lambda.$$

Ergänzen wir den zweidimensionalen Schnitt von Bild 4.81 zu einer räumlichen Darstellung, dann liegen die Intensitätsmaxima der gebeugten Strahlung auf einer Schar von Kegelmänteln um die Richtung der  $a$ -Achse. Für jeden Wert von  $h$  gibt

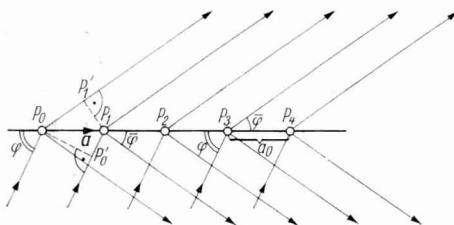


Bild 4.81. Beugung von Röntgenstrahlen an einer Punktreihe

es eine eigene Reihe von Kegelmänteln mit einem bestimmten Öffnungswinkel ( $2\bar{\varphi}$ ). Bei einem dreidimensionalen Gitter müssen für die Maxima der abgebeugten Strahlung drei analoge Gleichungen simultan erfüllt sein:

$$\begin{aligned} a_0 (\cos \bar{\varphi}_a - \cos \varphi_a) &= h\lambda, \\ b_0 (\cos \bar{\varphi}_b - \cos \varphi_b) &= k\lambda, \\ c_0 (\cos \bar{\varphi}_c - \cos \varphi_c) &= l\lambda. \end{aligned}$$

Diese drei Gleichungen werden als *Laue-Gleichungen* bezeichnet. Hierbei sind  $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$  die Winkel, die das einfallende Strahlenbündel (Primärstrahl) mit den Gittervektoren  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  bilden;  $\bar{\varphi}_a, \bar{\varphi}_b, \bar{\varphi}_c$  sind die entsprechenden Winkel für den abgebeugten Strahl;  $h, k, l$  sind ganze Zahlen. Jede der drei Gleichungen bezeichnet eine Schar von Kegelmänteln: eine Schar um die  $a$ -Achse, die zweite Schar um die  $b$ -Achse und die dritte Schar um die  $c$ -Achse. Ein abgebeugter Strahl kann nur auftreten, wenn alle drei Gleichungen gleichzeitig erfüllt sind, d. h., wenn jeweils alle drei Kegelmäntel eine gemeinsame Schnittlinie haben. Das ist aber im allgemeinen nicht der Fall, wie die geometrische Lösung (Bild 4.82) verdeutlicht,

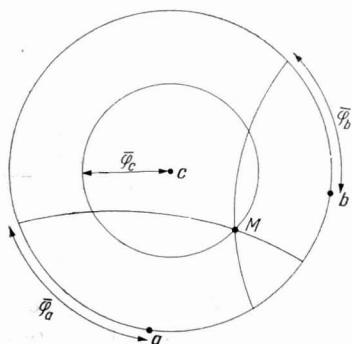


Bild 4.82. Stereographische Darstellung der Laue-Bedingungen für die Beugung an einem Kristallgitter.  $M$  ist die Richtung der gemeinsamen Schnittlinie von drei Kegeln um die Richtungen der Gittervektoren  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$ .

so daß die Laue-Bedingungen nur erfüllt werden können, wenn spezielle Relationen zwischen den Gittervektoren, der Einfallsrichtung und der Wellenlänge eingehalten werden. In diesem Fall spricht man von „Interferenz“.

Man gelangt leicht zu einer den Laue-Bedingungen gleichwertigen Beziehung, wenn man die Beugung der Röntgenstrahlung als eine Reflexion der Röntgenstrahlen an Netzebenen des Gitters auffaßt. Es seien  $E_1, E_2, E_3$  drei parallele Netzebenen.

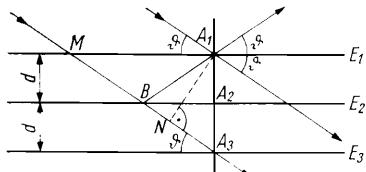


Bild 4.83. Beugung von Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar

ebenen, die im Abstand  $d$  aufeinanderfolgen (Bild 4.83). Auf diese Netzebenenschar trifft ein paralleles Röntgenstrahlbündel unter dem Winkel  $\vartheta$  auf. Wir betrachten nun die Interferenz der beiden Strahlen, die in  $A_1$  bzw. in  $B$  reflektiert werden. Sie laufen in dieselbe Richtung. Auch hier berechnen wir den Gangunterschied. Wir zeichnen  $A_1N \perp BA_3$ . Dann ist die Wegdifferenz der beiden Strahlen  $BA_1 - BN$ ; denn das ist der Weg, den der an  $B$  reflektierte Strahl zusätzlich gegenüber dem an  $A_1$  reflektierten Strahl zurücklegen muß. Wegen  $BA_1 = BA_3$  ist die gesuchte Wegdifferenz  $BA_3 - BN = NA_3$ . Andererseits gilt

$$NA_3 = A_1A_3 \cos(90^\circ - \vartheta) = A_1A_3 \sin \vartheta = 2d \sin \vartheta .$$

Ein Interferenzmaximum muß stets dann zu beobachten sein, wenn die Bedingung

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta$$

erfüllt ist (*Braggsche Gleichung*), wobei  $n$  eine ganze Zahl (Ordnung der Interferenz) ist;  $\vartheta$  wird in diesem Fall als *Glanzwinkel* bezeichnet.

Der Abstand  $d$  einer Netzebenenschar parallel zur Fläche  $(hkl)$  ist abhängig von den Indizes  $hkl$  und den Dimensionen der Elementarzelle ( $a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma$ ; vgl. Abschn. 1.10.).

Es soll nun noch gezeigt werden, daß die Laue-Gleichungen mit der Braggschen Gleichung identisch sind. Wir schreiben die Laue-Gleichungen in der Form

$$\cos \bar{\varphi}_a - \cos \varphi_a = \frac{h \lambda}{a_0}, \quad \cos \bar{\varphi}_b - \cos \varphi_b = \frac{k \lambda}{b_0}, \quad \cos \bar{\varphi}_c - \cos \varphi_c = \frac{l \lambda}{c_0} .$$

Die Gleichungen werden quadriert und addiert:

$$\begin{aligned} & (\cos^2 \bar{\varphi}_a + \cos^2 \bar{\varphi}_b + \cos^2 \bar{\varphi}_c) + (\cos^2 \varphi_a + \cos^2 \varphi_b + \cos^2 \varphi_c) \\ & - 2(\cos \bar{\varphi}_a \cos \varphi_a + \cos \bar{\varphi}_b \cos \varphi_b + \cos \bar{\varphi}_c \cos \varphi_c) \\ & = \lambda^2 [(h/a_0)^2 + (k/b_0)^2 + (l/c_0)^2] . \end{aligned}$$

Setzen wir ein rechtwinkliges Achsenystem (z. B. rhombisches System) voraus, so gilt

$$\begin{aligned} & \cos^2 \bar{\varphi}_a + \cos^2 \bar{\varphi}_b + \cos^2 \bar{\varphi}_c = 1, \quad \cos^2 \varphi_a + \cos^2 \varphi_b + \cos^2 \varphi_c = 1, \\ & \cos \bar{\varphi}_a \cos \varphi_a + \cos \bar{\varphi}_b \cos \varphi_b + \cos \bar{\varphi}_c \cos \varphi_c = \cos 2\vartheta . \end{aligned}$$

Bei der letzten Gleichung wird eine Beziehung der analytischen Geometrie des Raumes benutzt, wonach der Kosinus des Winkels zwischen zwei Geraden mit den

Richtungen  $\bar{\varphi}_a, \bar{\varphi}_b, \bar{\varphi}_c$  und  $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$  durch die linke Seite der Gleichung gegeben ist. Das ist aber der Winkel zwischen dem Primärstrahl und dem abgebeugten Strahl. Nach der Braggschen Vorstellung (Bild 4.83) ist dieser Winkel gleich  $2\vartheta$ . Unter Berücksichtigung der drei oben angeführten Beziehungen ergibt sich schließlich

$$\begin{aligned} 2 - 2 \cos 2\vartheta &= 2 - 2(\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) = 4 \sin^2 \vartheta \\ &= \lambda^2 [(h/a_0)^2 + (k/b_0)^2 + (l/c_0)^2]. \end{aligned}$$

Darin sind  $h, k, l$  zunächst lediglich ganze Zahlen. Gemäß der Braggschen Gleichung ist

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \text{ oder } 4 \sin^2 \vartheta = \lambda^2 (n/d)^2.$$

Unter Berücksichtigung des Ausdrucks für  $d$  im rhombischen System (s. S. 89) wird hieraus

$$4 \sin^2 \vartheta = \lambda^2 [(nh/a_0)^2 + (nk/b_0)^2 + (nl/c_0)^2].$$

Damit ist (exakt nur für das rhombische, tetragonale und kubische System) gezeigt, daß die Laue-Gleichungen und die Braggsche Gleichung identisch sind. Außerdem ergibt sich, daß die ganzen Zahlen  $h, k, l$  der Laue-Gleichungen gleich den mit einer ganzen Zahl  $n$  (Ordnung der Interferenz) multiplizierten Millerschen Indizes sind. Beispielsweise ist 200 die 2. Ordnung der Reflexion an (100) oder 333 die 3. Ordnung der Reflexion an (111). Im folgenden soll  $hkl$  stets in diesem Sinne verstanden werden. Man nennt die mit  $n$  multiplizierten Tripel  $hkl$  auch *Laue-Symbole*.

Die Beugungsbedingungen nach von *Laue* oder *Bragg* gehen davon aus, daß am Ort eines Interferenzmaximums die Partialstreuwellen aller Atome mit gleicher Phase zusammenkommen, wobei sich die Strecken, die sie zurücklegen, um ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge unterscheiden. Man erhält so Aussagen über die Geometrie der Beugungsbilder sowie über Ort, Form und Größe der Beugungsreflexe. Diese Form der Betrachtung – die *geometrische Theorie* der Röntgenbeugung – enthält jedoch eine Vereinfachung der Streuvorgänge; insbesondere läßt sie die Wechselwirkungen zwischen einfallender und reflektierter Strahlung und die Mehrfachreflexion außer acht. Auch die sog. *kinematische Theorie* enthält ähnliche Vereinfachungen und ist geometrischen Charakters; sie betrachtet jedoch nicht mehr nur die Streuung an Gitterpunkten, sondern die Streuung an den im Volumen des Kristalls verteilten Atomen bzw. ihren Elektronen. Das Volumen wird so klein angenommen, daß Absorptionseffekte vernachlässigt werden können. Für viele Probleme der Röntgenbeugung, so bei der Kristallstrukturanalyse, reichen die Ansätze der geometrischen oder kinematischen Theorie aus. Bei der *dynamischen Theorie* werden diese Vernachlässigungen vermieden; sie betrachtet das Verhalten von Wellenfeldern im Kristall in voller Allgemeinheit und sucht nach Lösungen der aus den Maxwellschen Gleichungen folgenden Wellengleichungen unter den Bedingungen einer gitterperiodischen Elektronendichteverteilung. Die dynamische Theorie liefert Aussagen über die Ausbreitung der Wellenfelder im Kristall, über den Energietransport, über den Energieverlust der Primärwelle infolge Reflexion (*primäre Extinktion*) sowie über die resultierenden Intensitäten und ihre Verteilung. Sie ist damit die Grundlage für ein tieferes Verständnis der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen und Kristallen.

Es ist bemerkenswert, daß die Röntgenwellenfelder in Kristallen im Sinne der dynamischen Theorie erst verhältnismäßig spät experimentell nachgewiesen werden konnten. In gewöhnlichen Kristallen wird durch Versetzungen und Mosaikbau (s. Abschnitte 3.1.3. und 3.1.4.) die Kohärenz des Kristallgitters gestört, so daß die Wellenfelder in den Kristallen nach kurzen Distanzen wieder zerfallen. Die Untersuchung der Wellenfelder gelingt lediglich an nahezu idealen Kristallen, die nur

wenige Baufehler enthalten dürfen. Ein Beispiel ist der von *Borrmann* gefundene Effekt der *anomalen Absorption*: Im Zusammenhang mit der Ausbreitung der Wellenfelder ist die Absorption von Röntgenstrahlen im Interferenzfall gegenüber der normalen Absorption verändert (verringert).

#### 4.9.3. Röntgenographische Aufnahmemethoden

Betrachten wir die Braggsche Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta .$$

Wir stellen fest, daß nur dann Reflexion an einer gegebenen Netzebenenschar  $hkl$  auftritt, wenn bei festgelegter Wellenlänge ein bestimmter Glanzwinkel vorliegt. Die Braggsche Beziehung zeigt uns, auf welche Weise wir Interferenzen erhalten können:

- a) Bei festgehaltenem  $\vartheta$  wird  $\lambda$  variiert (Laue-Methode).
- b) Bei festgehaltenem  $\lambda$  (monochromatisches Röntgenlicht) wird  $\vartheta$  variiert. Die Variation von  $\vartheta$  kann entweder durch Drehen des Kristalls erreicht werden (Drehkristallmethoden) oder dadurch, daß eine große Anzahl kleiner Kristalle in beliebiger Orientierung (Kristallpulver) durchstrahlt wird (Pulver-Methode).

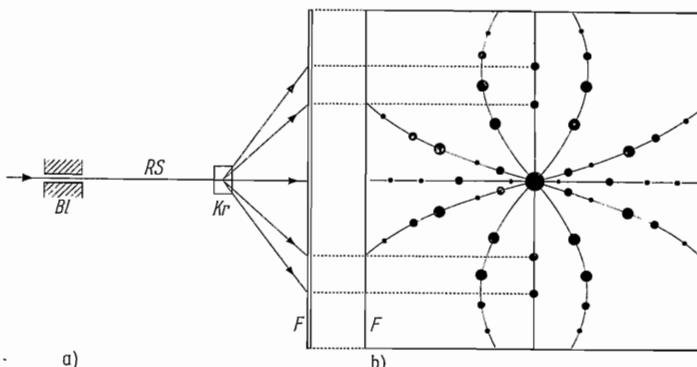


Bild 4.84. Laue-Methode

- a) Aufnahmeanordnung bei der Durchstrahlung;
- b) Laue-Diagramm (schematisch) mit einer Symmetrie  $2mm$  in der Durchstrahlungsrichtung; *Bl* Blende; *RS* Röntgenstrahl; *Kr* Kristall; *F* Film. Die dünnen Linien entsprechen Zonen des Kristallgitters

Bei der *Laue-Methode* wird ein feststehender (orientierter) Einkristall mit weißem Röntgenlicht (Bremsspektrum) durchstrahlt (Bild 4.84 a). Es ist dann anzunehmen, daß für jede Netzebenenschar mit bestimmtem  $d$ -Wert die entsprechende Wellenlänge im Primärstrahlenbündel vorhanden ist, die die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt. Die Netzebenenschar reflektiert dann die Wellen mit der passenden Wellenlänge in eine bestimmte Richtung ( $\vartheta$ -Wert). Die abgebeugten Strahlen können auf einer photographischen Platte aufgefangen werden und erzeugen dort einen Schwärzungsfleck (Interferenzfleck, Laue-Fleck) (Bilder 4.84 und 4.85). Auf diese Weise erhält man eine Projektion der Netzebenen eines Kristalls, das *Laue-Diagramm*, aus dem sich ohne Schwierigkeit die einzelnen  $\vartheta$ -Werte bestimmen lassen. Die zur Reflexion kommende Wellenlänge  $\lambda$  bleibt

allerdings unbekannt, so daß z. B. auch die  $d$ -Werte der reflektierenden Netzebenenscharen nicht unmittelbar aus dem Laue-Diagramm bestimmt werden können.

Da das Laue-Diagramm eine Projektion der Netzebenen darstellt, muß es die Symmetrieeigenschaften des Kristalls zum Ausdruck bringen. Durchstrahlt man z. B. einen Kristall in der Richtung einer zweizähligen Achse, so zeigt auch das Laue-Diagramm eine zweizählige Symmetrie. Allerdings kommt bei der Laue-Methode stets ein Symmetriezentrum zum Ausdruck, auch dann, wenn die betreffende Kristallstruktur kein Symmetriezentrum enthält. Man kann daher anhand ihrer „Laue-Symmetrie“ nur elf Klassen von Kristallen (*Laue-Klassen*)

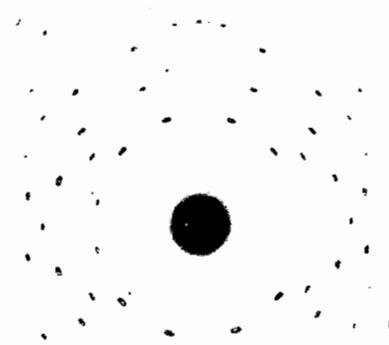


Bild 4.85. Laue-Diagramm eines Einkristalls von Aragonit (Klasse  $mmm$ ), durchstrahlt in Richtung der  $c$ -Achse

unterscheiden; sie entsprechen den elf Kristallklassen mit einem Symmetriezentrum. Die *Laue-Symmetrie* der übrigen Kristallklassen ergibt sich durch Addition des Symmetriezentrums zu den Symmetrieelementen der betreffenden Kristallklasse (Tafel 4.15). Die Laue-Methode wird hauptsächlich zur Symmetriebestimmung und zur Ermittlung der Orientierung von Einkristallen sowie bei der Untersuchung von Texturen polykristalliner Materialien angewendet. Bei größerer Dicke des Objektes benutzt man anstelle einer Durchstrahlung die Rückstrahltechnik, bei der die vom Kristall zur Seite des einfallenden Strahls abgebeugten

Tafel 4.15. Die Laue-Gruppen und ihre azentrischen Untergruppen

Kristallsystem	Laue-Gruppe	Azentrische Untergruppen
triklin	$\bar{1}$	1
monoklin	$2/m$	$2, m$
rhombisch	$mmm$	$222, mm2$
tetragonal	$4/m$ $4/mmm$	$4, \bar{4}$ $4mm, \bar{4}m2, 422$
trigonal	$\bar{3}$ $\bar{3}m$	3 $3m, 32$
hexagonal	$6/m$ $6/mmm$	$6, \bar{6}$ $6mm, \bar{6}m2, 622$
kubisch	$m\bar{3}$ $m\bar{3}m$	$\bar{2}3$ $\bar{4}3m, 432$

Strahlen aufgenommen werden. Der Film befindet sich in diesem Fall (vgl. Bild 4.84 a) zwischen Blende und Kristall.

Bei den *Drehkristallmethoden* wird monochromatisches Röntgenlicht verwendet und damit eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda$  vorgegeben. Der zu untersuchende Ein-Kristall wird in bezug auf die Primärstrahlrichtung orientiert und um eine Zonenachse senkrecht zum Primärstrahl gedreht (Bild 4.86 a). Wählen wir die  $a$ -Achse (mit der Gitterkonstanten  $a_0$ ) als Drehachse, so ergibt sich aus der Laue-Gleichung

$$a_0 (\cos \bar{\varphi}_a - \cos \varphi_a) = h\lambda$$

wegen  $\varphi_a = 90^\circ$  die Beziehung

$$\cos \bar{\varphi} = h\lambda/a_0 ,$$

d. h., für die Beugungsreflexe mit konstantem  $h$  ergibt sich ein konstantes  $\bar{\varphi}$ ; alle diese Reflexe liegen auf einem zur  $a$ -Achse koaxialen Kegel. Umgibt man den Kristall mit einem zylindrischen Film, dessen Zylinderachse mit der Drehachse des Kristalls zusammenfällt, so liegen die Reflexe mit konstantem  $h$  auf einer Linie, der Schichtlinie. Für  $h=0$  ( $\bar{\varphi}=90^\circ$ ) entartet der Kegel zu einer Ebene; die abgebeugten Strahlen liegen in der Ebene senkrecht zur Drehachse. In dieser Ebene liegt auch der Primärstrahl, so daß die entsprechende Schichtlinie (0. Schichtlinie oder Äquator) durch den Primärstrahlfleck des Films geht. Auf ihr liegen die Reflexe  $0kl$  unseres Beispiels. Die 1. Schichtlinie ( $h=1$  bzw.  $-1$ ) liegt im gleichen Abstand über und unter dem Äquator (Reflexe:  $1kl$ ). Analoges gilt für die 2. Schichtlinie (Bild 4.86 b) usw. Aus dem Schichtlinienabstand  $e$  und dem Abstand  $r$  zwischen Kristall und Film kann leicht die Gitterkonstante berechnet werden. Es ist

$$\tan (90^\circ - \bar{\varphi}) = e/2r .$$

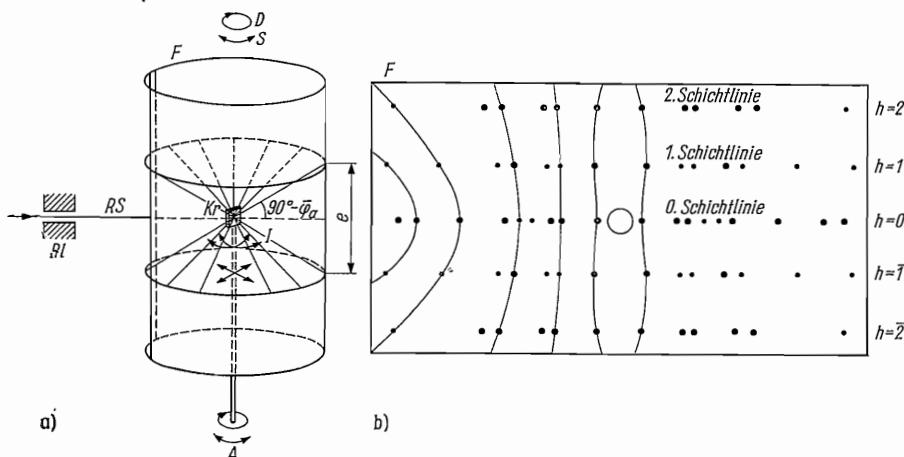


Bild 4.86. Drehkristallmethode

a) Aufnahmeanordnung

$D$  Rotationsbewegung bei der Drehkristallaufnahme;  $S$  Bewegung bei einer Schwenkaufnahme;  $Bl$  Blende;  $RS$  Röntgenstrahl;  $Kr$  Kristall mit  $a$ -Achse parallel zur Dreh- bzw. Schwenkachse  $A$ ;  $I$  Bewegungsmöglichkeiten des Kristalls (der Kristall befindet sich auf einem Goniometerkopf) zur Justierung;  $r$  Radius der Röntgenkammer;  $e$  Schichtlinienabstand der 1. Schichtlinien

b) Drehkristallaufnahme (schematisch) mit Beugungsreflexen der 0., 1. und 2. Schichtlinie bei Drehung des Kristalls um die  $a$ -Achse

Hieraus kann  $\bar{\varphi}$  bestimmt werden und damit schließlich  $a_0$  gemäß

$$a_0 = h\lambda/\cos \bar{\varphi}.$$

Auf diesem Wege können im allgemeinen ohne Schwierigkeit die Gitterkonstanten eines Kristalls ermittelt werden, indem nacheinander Drehkristallaufnahmen um alle drei Achsen angefertigt werden. Mitunter ist es zweckmäßig, den Kristall nicht um volle  $360^\circ$ , sondern nur um einen begrenzten Winkelbereich (z. B.  $30^\circ$ ) zu drehen (*Schwenkaufnahme*, Bild 4.87). Durch die damit reduzierte Anzahl der erscheinenden Reflexe kommt die Symmetrie im Schwenkbereich zum Ausdruck und wird die Auswertung erleichtert.

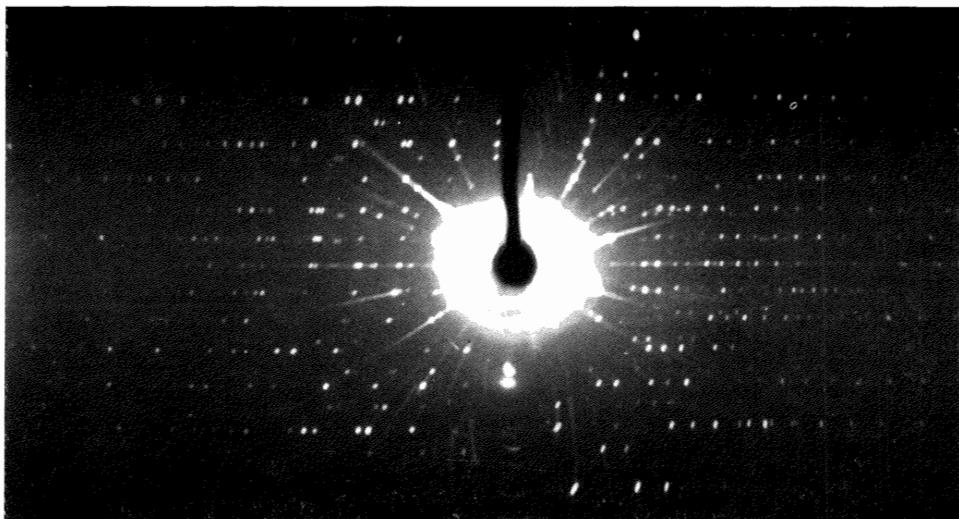


Bild 4.87. Schwenkaufnahme eines Einkristalls von  $\text{AsN}_8\text{C}_{43}\text{H}_{26}$

Raumgruppe  $P1$ ; Schwenkachse  $b$ ; Schwenkwinkel  $5^\circ$   
(Aufn.: Kulpe)

Die *Weissenberg-Methode* (Röntgengoniometermethode) stellt eine Erweiterung der Drehkristallmethode dar. Das Prinzip der Methode ist die synchrone Kopplung von Kristalldrehung und Linearverschiebung des Films, wobei die Achse des zylindrisch gerollten Films mit der Drehachse und gleichzeitig mit der Verschiebungsrichtung zusammenfällt. Der Kristall befindet sich auf einem Goniometerkopf und wird um eine Achse gedreht. Zylindrisch um diese Drehachse befindet sich der Film, der in Richtung der Drehachse hin- und herbewegt wird. Kristalldrehung und Filmverschiebung verlaufen synchron, z. B. so, daß einer Kristalldrehung von  $1^\circ$  eine Filmbewegung von 1 mm entspricht. Durch eine zylindrische Blende, in die ein Schlitz eingeschnitten ist, werden alle Schichtlinien bis auf eine abgedeckt. Dadurch werden die Reflexe, die bei der gewöhnlichen Drehkristallmethode auf dieser einen Schichtlinie liegen, über die ganze Filmebene auseinandergezogen (Bild 4.88). Es ist dann relativ einfach, die Indizes der einzelnen Reflexe zu bestimmen (Indizierung).

Die Weissenberg-Aufnahme zeigt (anstelle des Primärfleckes der Drehkristallaufnahme) eine Mittellinie, die die Schnittlinie zwischen Film und der Ebene

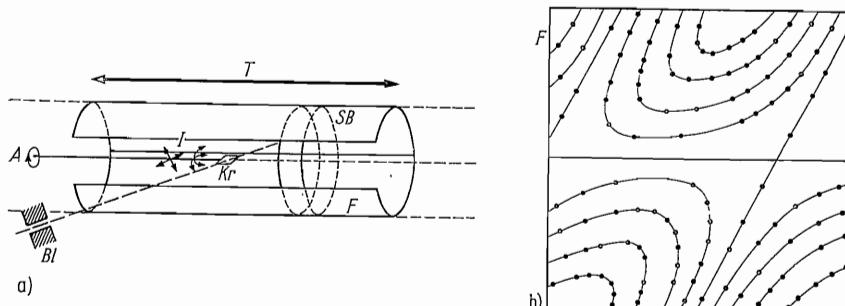


Bild 4.88. Weissenberg-Methode

## a) Aufnahmeanordnung

A Zylinder- und Drehachse des Kristalls Kr; I Bewegungsmöglichkeiten des Kristalls zur Justierung; T synchroner Filmtransport parallel zu A; F Film; Bl Blende; SB Schichtlinienblende (feststehend)

## b) Weissenberg-Aufnahme (schematisch)

Primärstrahl — Drehachse darstellt. Jedem Reflex können zwei Koordinaten  $\xi$  und  $\eta$  zugeordnet werden (Bild 4.89). Die  $\eta$ -Koordinate wird in Richtung der Mittellinie gemessen, die  $\xi$ -Koordinate senkrecht dazu. Wie man sieht, ist  $\xi$  proportional  $2\vartheta$ . Daher liegen sämtliche Reflexe mit gleichem Glanzwinkel  $\vartheta$  auf der

selben, zur Mittellinie parallelen Geraden. Die Koordinate  $\eta$  ist dem Drehwinkel des Kristalls proportional. Wir betrachten nun ein und dieselbe Netzebene, die parallel zur Drehachse des Kristalls liegt, z. B. (110) mit  $[001] = c$  als Drehachse, und ferner zwei verschiedene Ordnungen von Reflexionen an dieser Netzebene (z. B. für  $n=1$  und 2). Dann ist der Winkel, um den man den Kristall drehen muß, um von der einen in die andere Reflexionsstellung zu kommen, gleich  $2(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ , wenn  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  die entsprechenden Glanzwinkel sind. Das heißt, bei Äquatoraufnahmen (Aufnahme der 0. Schichtlinie) sind Drehwinkel und Glanzwinkel und damit auch  $\eta$  und  $\xi$  für Reflexionen an derselben Netzebene zueinander proportional.

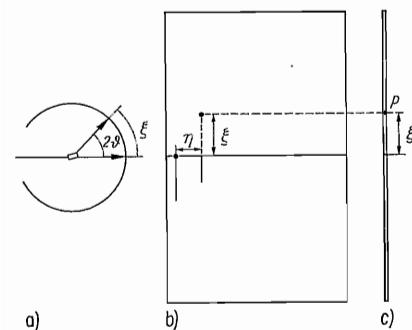


Bild 4.89. Koordinaten der Reflexe auf einer Weissenberg-Aufnahme

nal. Daher liegen die Reflexe verschiedener Ordnung derselben Netzebene in diesem Fall auf geraden Linien, die unter gleichem Winkel schräg zur Mittellinie verlaufen. Für unser Beispiel sind dies die Reflexionen (110), (220), (330) etc. Meistens ist diese Anordnung der Reflexe bei den Weissenberg-Aufnahmen gut zu erkennen (Bild 4.90).

Eine andere Goniometermethode, die ebenfalls mit einer Filmbewegung arbeitet, ist die Methode von Schiebold und Sauter. Hierbei wird ein ebener Film um den Primärstrahl als Achse gedreht, und zwar wiederum synchron mit der Kristalldrehung.

Bei den Pulvermethoden wird gleichfalls monochromatisches Röntgenlicht verwendet. Die notwendige Variation von  $\vartheta$  wird dadurch erzielt, daß ein möglichst feinkörniges Pulver durchstrahlt wird, bei dem die einzelnen Kriställchen beliebig orientiert sind; meistens wird das Präparat außerdem noch gedreht. Eine bestimmte

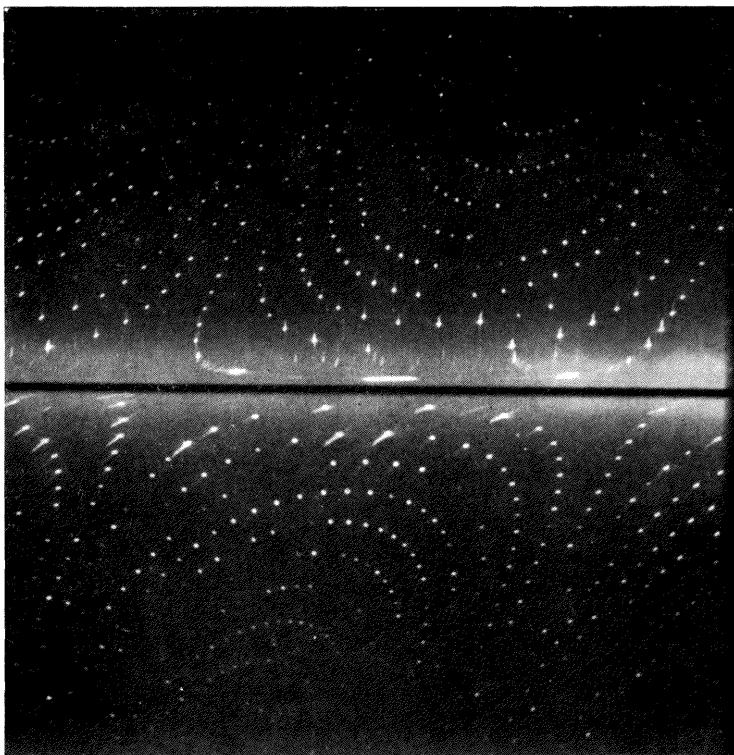


Bild 4.90. Weissenberg-Aufnahme eines Einkristalls von  $\text{AsN}_8\text{C}_{43}\text{H}_{26}$

Schwenkachse  $b$ ; Schicht  $(h2l)$   
(Aufn.: Kulpe)

Netzebenenschar  $hkl$  des Kristalls reflektiert dann mit einer bestimmten Ordnung  $n$  nach der Braggschen Gleichung unter dem Winkel  $\vartheta$  mit

$$\sin \vartheta = n\lambda / 2d.$$

Damit ist  $\vartheta$  für eine bestimmte Reflexion konstant, und die reflektierten Strahlen der einzelnen, in Reflexionsstellung befindlichen Kriställchen bilden einen Kreiskegel, dessen Achse der Primärstrahl ist. Die Reflexionen der verschiedenen Netzebenenscharen liegen demnach alle auf koaxialen Kreiskegeln. Bringt man diesen Kegel zum Schnitt mit einer ebenen Photoplatte, die senkrecht zum Primärstrahl steht, so entstehen konzentrische Kreise als Schnittkurven. Im allgemeinen benutzt man aber einen Film, der zylindrisch um das Präparat gelegt wird, wobei die Zylinderachse senkrecht zum Primärstrahl gerichtet ist (*Debye-Scherrer-Methode*, Bild 4.91). Auf einem solchen Film entstehen die Interferenzlinien als Schnittkurven der koaxialen Kegelmäntel mit dem Zylinderfilm.

Zur Aufnahme verwendet man sog. Debye-Scherrer-Kammern. An der Innenseite eines zylindrischen Metallmantels ist ein Röntgenfilm angedrückt. In der Achse des Zylinders wird das Präparat – ein mit dem Kristallpulver gefülltes Kapillarröhrchen oder beklebter Faden – montiert und sorgfältig in die Achsenrichtung zentriert. Im Zylindermantel befinden sich zwei diametral einander gegenüberliegende Öffnungen. Durch die eine, die mit einer Blende versehen ist, fällt das

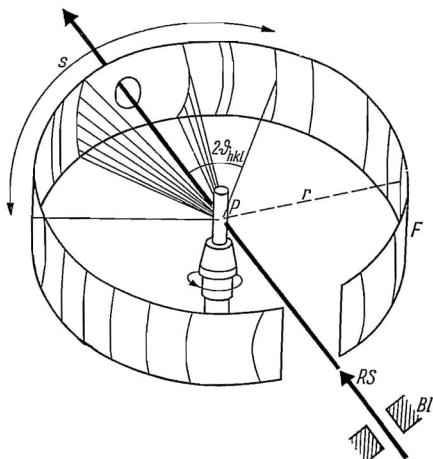


Bild 4.91. Debye-Scherrer-Methode (schematisch)

RS Röntgenstrahl; P Pulverpräparat; r Kammerradius;  
F Film; s Abstand zusammengehörenden Interferenzlinien  
auf dem Film; Bl Blende

Primärstrahlenbündel ein, die andere dient zum Beobachten beim Zentrieren. Um zu vermeiden, daß der Primärstrahl direkt auf den Film fällt, wird der Eintrittsöffnung gegenüber ein kreisförmiges Loch in den Film gestanzt.

Der Abstand zwischen zwei zusammengehörenden Interferenzlinien auf dem Pulverdiagramm (rechts und links von der ausgestanzten Öffnung) sei  $s$  (Bild 4.91). Es ist dann

$$s = 4(\vartheta/360^\circ) 2\pi r,$$

wenn  $r$  den Kammerradius bedeutet. (Meistens wählt man  $2r = 57,4$  mm, wobei  $s$ , in mm abgelesen,  $2\vartheta$  in Grad ergibt.) Mit Hilfe der Braggschen Gleichung können dann die  $d$ -Werte für die einzelnen Linien berechnet werden. Üblicherweise wird der Film so eingelegt, daß sich die Interferenzlinien symmetrisch um die Strahleneintritts- bzw. -austrittsöffnung verteilen (Bild 4.92 oben). Zur einfacheren Korrektur

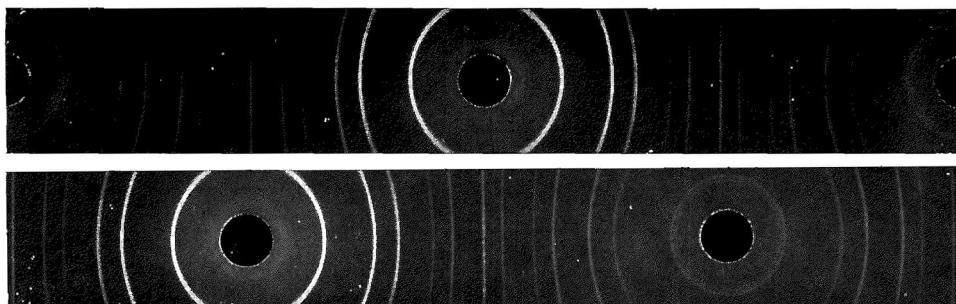


Bild 4.92. Debye-Scherrer-Aufnahme eines Pulverpräparats von Silicium

oben: symmetrische, unten: asymmetrische Filmanordnung

der Abweichungen des Filmdurchmessers vom exakten Kameradurchmesser (z. B. Schrumpfen beim Entwickeln) wird der Film nach Straumanis um  $90^\circ$  versetzt eingelegt (Bild 4.92 unten).

Die Bedeutung der Debye-Scherrer-Methode liegt im Identifizieren von Kristallarten. Der wesentliche Vorteil dabei ist, daß hierzu nur pulverisiertes Material und

keine größeren, gut ausgebildeten Kristalle notwendig sind. Es existieren bereits umfangreiche Tafelwerke mit den  $d$ -Werten zahlreicher anorganischer und organischer Verbindungen. Beim ASTM-Index (eine Kartei der American Society of Testing and Materials) beispielsweise wurde für jede Substanz eine Karteikarte angelegt, die die einzelnen Linien, geordnet nach den  $d$ -Werten, mit Angabe der relativen Intensitäten enthält. Stets kann man sich selbstverständlich auch mit Vergleichsaufnahmen helfen. Wichtig ist das Pulververfahren zur Ermittlung mehrerer kristallisierte Phasen in einem Gemisch (*röntgenographische Gemischsanalyse* oder *Phasenanalyse*). Da jede Komponente eines Gemisches ihr eigenes Röntgendiagramm liefert, ist es möglich, durch genaues Messen der relativen Intensitäten kennzeichnender Linien den Anteil  $x$  der Komponente am Gemisch zu bestimmen. Allerdings stehen  $x$  und Linienintensität  $I_x$  nicht in einem linearen Zusammenhang, sondern es gilt

$$x = I_x \bar{\mu_M} / I_0 \mu_M$$

mit  $\mu_M$  als Massenabsorptionskoeffizienten (s. S. 324) der Komponente und  $\bar{\mu_M}$  als (mittleren) Massenabsorptionskoeffizienten des Gemisches;  $I_0$  ist die Intensität des betreffenden Reflexes bei einer Aufnahme der reinen Komponente.

Die Breite der Interferenzlinien im Debye-Scherer-Diagramm ist von der Kristallgröße abhängig. Wenn die mittlere Teilchengröße  $10^{-4}$  mm unterschreitet, werden die Interferenzlinien bei der gewöhnlichen Aufnahmetechnik breiter und verwaschener. Diese Abhängigkeit liefert die Möglichkeit, die Kristallitgröße in einem feinkörnigen Material zu bestimmen.

Bei Kristallen des kubischen Systems kann im allgemeinen mit recht großer Genauigkeit die Gitterkonstante bestimmt werden. Dazu ist zunächst eine Identifizierung (Indizierung) der beobachteten Interferenzlinien notwendig. Für kubische Kristalle gilt  $d = a_0 / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ . (Die  $h, k, l$  enthalten gleichzeitig die Ordnung der Reflexion.) Durch Einsetzen von  $d$  in die Braggsche Gleichung und Quadrieren erhalten wir

$$\sin^2 \vartheta = (\lambda/2a_0)^2 (h^2 + k^2 + l^2).$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist ein Produkt aus dem konstanten Faktor  $(\lambda/2a_0)^2$  und einer ganzen Zahl. Die linke Seite ist durch die  $\vartheta$ -Werte für die einzelnen Linien gegeben, die sich aus der Pulveraufnahme bestimmen lassen. Man schreibt

*Tafel 4.16. Auswertung einer Pulveraufnahme, Indizierung und Ermittlung der Gitterkonstanten (Beispiel: KCl, Cu-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0,154$  nm)*

Nr. des Reflexes	$\vartheta$	$\sin^2 \vartheta$	$Q \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$	$hkl$
1	17,99°	0,0954	0,0239 · 4	200
2	25,91°	0,1909	0,0239 · 8	220
3	32,32°	0,2858	0,0238 · 12	222
4	38,18°	0,3821	0,0239 · 16	400
5	43,62°	0,4759	0,0238 · 20	420
6	49,09°	0,5711	0,0238 · 24	422
7	60,66°	0,7599	0,0238 · 32	440
8	67,55°	0,8542	0,0237 · 36	442, 600
9 <sup>1)</sup>	76,75°	0,9479	0,0237 · 40	620
10 <sup>2)</sup>	77,23°	0,9522	0,0238 · 40	620

<sup>1)</sup>  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung;

<sup>2)</sup>  $K_{\alpha 2}$ -Strahlung (vgl. Bild 4.77)

die einzelnen Werte für  $\sin^2\theta$  der Reihe nach untereinander und spaltet diese Werte in den konstanten Faktor und eine ganze Zahl auf, aus der dann sofort die Indizes der Reflexion hervorgehen. Aus dem konstanten Faktor kann ohne weiteres die Gitterkonstante  $a_0$  berechnet werden. Ein Auswertungsschema für einige Linien einer Pulveraufnahme bringt Tafel 4.16. Aus der Tafel ergibt sich  $Q = (\lambda/2a_0)^2 = 0,0238$  und hieraus  $a_0 = 0,628 \text{ nm}$ .

Bei Kristallen trigonaler, tetragonaler und hexagonaler Symmetrie (also bei Kristallen mit zwei Gitterkonstanten  $a_0$  und  $c_0$ ) ist es noch grundsätzlich möglich, die Pulvermethode zur Gitterkonstantenbestimmung zu verwenden. Allerdings ist das Verfahren dann nicht mehr so einfach wie im kubischen Fall. Für rhombische und vor allem monokline und trikline Kristalle ist die Anwendung des Debye-Scherrer-Verfahrens zur Ermittlung der Gitterdimensionen im allgemeinen langwierig und führt nicht immer zum Erfolg. Sind die Gitterkonstanten bestimmt, so lässt sich die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle ( $z$ ) ohne weiteres berechnen. Es gilt nämlich

$$z = \frac{\rho VL}{M},$$

wobei  $V$  das Volumen der Elementarzelle,  $\rho$  die Dichte des zu untersuchenden Kristalls,  $L$  die Loschmidttsche Zahl ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ) und  $M$  die Molmasse (der Zahlenwert von  $M$  in Gramm entspricht dem „Molekulargewicht“) bedeuten.

Bei den *fokussierenden Pulvermethoden* wird das reflektierte Röntgenstrahlbündel durch eine geeignete geometrische Anordnung in einem Punkt oder einer Linie fokussiert. Dabei wird eine entscheidende Erhöhung der Linienintensität erzielt, außerdem werden die Linien sehr scharf (wenigstens an einer Kante der Linie). Das Prinzip der Fokussierung beruht auf folgendem geometrischem Zusammenhang: Wenn sich bei divergierendem Primärstrahlbündel der Röntgenstrahlen die an verschiedenen Oberflächenstellen des Pulverpräparats reflektierten Strahlen in einem Punkt schneiden, dann liegt stets dieser Schnittpunkt, der Eintrittspunkt und die reflektierende Stelle auf dem Umfang ein und desselben Kreises (Bild 4.93).

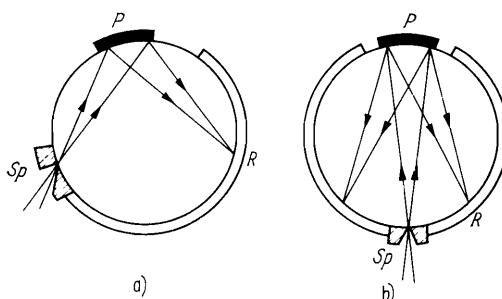


Bild 4.93. Fokussierungsbedingungen nach Seemann und Bohlin

a) asymmetrischer, b) symmetrischer Strahlengang; Sp Spalt; P Pulverpräparat; R Reflex

Dies lässt sich beispielsweise so durchführen, daß Präparat und Film kreisbogenförmig auf dem gleichen Zylinder angebracht werden. Der Spalt liegt ebenfalls im Zylindermantel (Methode von Seemann und Bohlin). Exakt erfolgt die Fokussierung nur in der Ebene senkrecht zum Spalt, der parallel zur Zylinderachse liegt. Auf demselben Prinzip beruht die Methode nach Bragg und Brentano, wie sie vor allem bei den Zählrohrgoniometern (s. Abschn. 4.9.6.) genutzt wird. Das Kristallpulver wird auf eine ebene Platte aufgetragen, die mit einer einstellbaren Winkelgeschwindigkeit geschwenkt werden kann (Bild 4.94). Auf einem Kreis um diese Achse,

dessen Radius den Fokussierungsbedingungen entspricht, bewegt sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit ein Zählrohr, das die Beugungsreflexe bei den entsprechenden  $\vartheta$ -Werten registriert.

Eine Kombination der Methode von *Seemann* und *Bohlin* mit einem Monochromator wird bei der *Guinier-Methode* benutzt. Zum Erzielen einer streng monochromatischen Primärstrahlung genügt die Anwendung von Filtern (s. Abschn. 4.9.1.) nicht. Man kann zum Monochromatisieren der Strahlung die Reflexionen an Kristallen heranziehen. Zu einem lichtstarken Monochromator gelangt man,

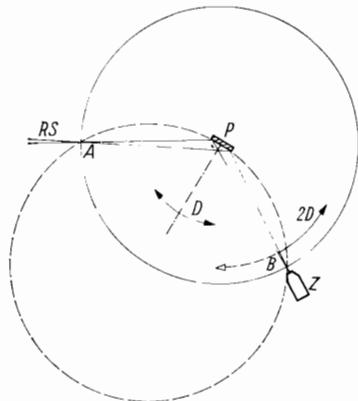


Bild 4.94. Schematische Darstellung des Fokussierungsprinzips nach Bragg-Brentano in einem Zählrohrinterferenzgoniometer

*RS* divergierender Röntgenstrahl, fokussiert in *A* und *B*; *P* ebenes Pulverpräparat; *D* Bewegung mit einstellbarer Winkelgeschwindigkeit; *Z* Zählrohr

wenn man die Braggsche Reflexion an der Konkavseite eines zylindrisch gebogenen Einkristalls verwendet, in dem die reflektierenden Netzebenen parallel zur Krümmung liegen. An die Konkavseite des Monochromators wird dann ein Hohlkehleff mit dem halben Krümmungsradius angelegt. Hierfür werden z. B. geeignet geschnittene dünne Quarzplättchen verwendet. Für Aufnahmen mit der Guinier-Kammer (Bild 4.95) benutzt man zweckmäßigerweise eine Röntgenröhre mit

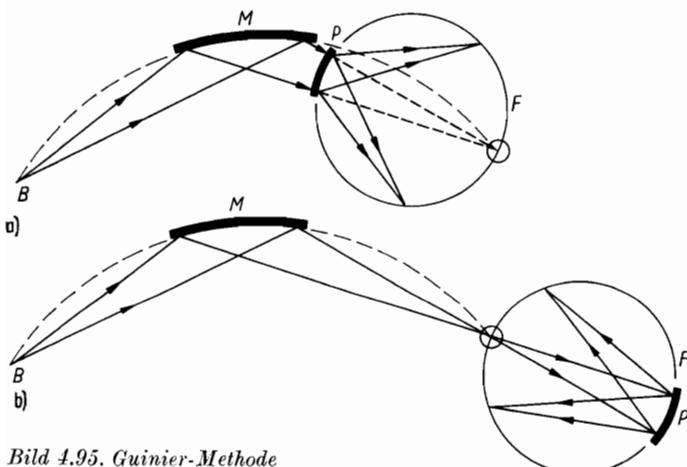


Bild 4.95. Guinier-Methode

a) Anordnung bei symmetrischer Durchstrahlung; b) Anordnung bei symmetrischer Rückstrahlung; *M* Monochromator; *P* Präparat; *F* Film; *B* Brennfleck (Strichfokus) der Röntgenröhre

Strichfokus. Vom Monochromator  $M$  wird ein sehr schmaler Spektralbereich des divergierenden Primärbündels ausgesondert, das dann in einer höchst feinen Linie konvergiert. Nach der Fokussierungsbedingung von *Seemann* und *Bohlin* werden die Röntgeninterferenzen dann scharf abgebildet, wenn diese Linie und das Präparat auf dem durch den Filmzylinder gegebenen Fokussierungskreis liegen. Man kann Durchstrahlungs- und Rückstrahlungsaufnahmen herstellen.

#### 4.9.4. Das reziproke Gitter

Nach *Bragg* können die Röntgeninterferenzen an Kristallgittern als Reflexionen an den verschiedenen Netzebenenscharen  $hkl$  dieser Gitter aufgefaßt werden. Will man sich einen Überblick über die Netzebenen und damit über die entsprechenden Reflexionen verschaffen, so ist dies kompliziert, da es sich dabei ja allgemein um dreidimensionale Beziehungen handelt. Es liegt hier ein ähnliches Problem vor, wie wir es bei der Morphologie bereits kennengelernt haben (s. Abschn. 1.3.3.). Dort wurden zur besseren Übersicht die Flächen der Kristalle durch ihre Normalen ersetzt, deren Pole schließlich in einer geeigneten zweidimensionalen Projektion dargestellt wurden. Für die Darstellung von Netzebenenscharen verfährt man hingegen wie folgt: Zu jeder Netzebenenschar  $hkl$  eines gewöhnlichen Raumgitters zeichnen wir durch einen festgelegten Nullpunkt die Normale und tragen auf ihr vom Nullpunkt aus eine Strecke ab, deren Länge dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  umgekehrt proportional ist. Diese Strecke sei  $d_{hkl}^* = C/d_{hkl}$ , wobei  $C$  einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Auf diesem Wege erhalten wir ein System von Punkten  $P_{hkl}^*$ , das den Charakter eines Gitters hat. Das soll am Beispiel eines einfach primitiven rhombischen Gitters mit den Gitterkonstanten  $a_0$ ,  $b_0$  und  $c_0$  gezeigt werden. In diesem Gitter ist (vgl. S. 89)

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h/a_0)^2 + (k/b_0)^2 + (l/c_0)^2}}.$$

Die  $hkl$  sollen hierbei gleich wieder die Ordnung der Interferenz enthalten, so daß außer dem Netzebenenabstand selbst auch die ganzzahligen Teile von  $d_{hkl}$  ( $d/2$ ,  $d/3$ , ...) vorkommen. Wegen  $d_{hkl}^* = C(1/d_{hkl})$  wird, wenn wir der Einfachheit halber  $C = 1$  setzen,

$$d_{hkl}^* = \sqrt{(h/a_0)^2 + (k/b_0)^2 + (l/c_0)^2}.$$

Setzen wir weiterhin

$$x^* = h/a_0 = ha_0^*; \quad y^* = k/b_0 = kb_0^*; \quad z^* = l/c_0 = lc_0^*,$$

so wird

$$d_{hkl}^{*2} = x^{*2} + y^{*2} + z^{*2}.$$

Diese Beziehung stellt bekanntlich die Entfernung eines Punktes vom Nullpunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems dar und bedeutet daher, daß die Punkte  $P^*$  ein dreidimensionales Punktgitter mit den Koordinaten  $ha_0^*$ ,  $kb_0^*$ ,  $lc_0^*$  aufspannen. Die Einheiten dieser Koordinaten  $a_0^* = 1/a_0$ ,  $b_0^* = 1/b_0$ ,  $c_0^* = 1/c_0$  sind gleich den reziproken Werten der Gitterkonstanten des entsprechenden Raumgitters. Das Gitter der Punkte  $P_{hkl}^*$  bezeichnet man als *reziprokes Gitter*. Man sieht, daß die Punkte des reziproken Gitters deshalb ein Gitter mit ganzen Laufzahlen aufspannen, weil die  $hkl$  ganzzahlig sind (Rationalitätsprinzip). Dies wiederum ist, wie im Abschn. 1.4. ausgeführt wurde, darin begründet, daß auch das direkte Translationsgitter aus Punkten mit den Koordinaten  $ma_0$ ,  $nb_0$ ,  $pc_0$  gebildet wird, wobei die  $mnp$  ebenfalls

ganzzahlig sind. Das direkte Raumgitter stellt seinerseits das reziproke Gitter des reziproken Gitters dar.

Im allgemeinen Fall eines schiefwinkligen Raumgitters (triklines System) gibt es sechs unabhängige Bestimmungsgrößen

$$a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma \text{ (vgl. Abschn. 1.2.)};$$

für das reziproke Gitter haben wir entsprechend

$$a_0^*, b_0^*, c_0^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*.$$

Dabei stehen  $a^*$  senkrecht auf  $b$  und  $c$ ;  $b^*$  senkrecht auf  $c$  und  $a$ ;  $c^*$  senkrecht auf  $a$  und  $b$ . Entsprechendes gilt umgekehrt für  $a, b, c$ . Ferner gilt

$$a_0^* = \frac{b_0 c_0 \sin \alpha}{V}, \quad b_0^* = \frac{a_0 c_0 \sin \beta}{V}, \quad c_0^* = \frac{a_0 b_0 \sin \gamma}{V},$$

wobei  $V$  das Volumen der Elementarzelle des Kristallgitters darstellt. Es ist

$$V = a_0 b_0 c_0 \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}.$$

Analoge Beziehungen gelten für  $V^*$  und für  $a_0, b_0, c_0$ . Bild 4.96 zeigt die geometrische Beziehung zwischen einem zweidimensionalen Gitter (z. B. der  $ac$ -Gitterebene eines monoklinen Kristalls) und dem zugehörigen reziproken Gitter. Man beachte, daß im reziproken Gitter auf einer Geraden durch den Nullpunkt 000 und den Gitterpunkt  $hkl$  alle Punkte mit  $nh, nk, nl$  liegen, z. B. 101, 202, 303 usw.

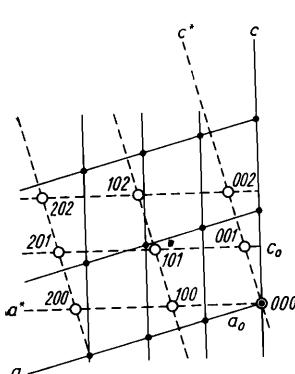


Bild 4.96. Zweidimensionales Gitter (volle Punkte) und zugehöriges reziprokes Gitter (leere Punkte)

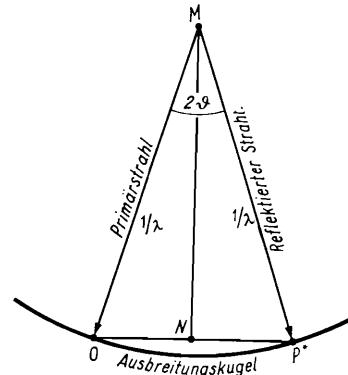


Bild 4.97. Ewaldsche Konstruktion

Die Bedeutung des reziproken Gitters für die Diskussion der Beugungseffekte von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter zeigt uns bereits die Braggsche Gleichung. Wir schreiben sie jetzt in der Form

$$\sin \vartheta_{hkl} = \lambda / 2d_{hkl}.$$

Danach ist also der Sinus des Glanzwinkels proportional dem reziproken  $d$ -Wert.  $O$  sei der Ursprung 000 des reziproken Gitters (Bild 4.97).  $MO$  sei die Richtung des Primärstrahls. Wir konstruieren nun die Kugel mit dem Radius  $1/\lambda$ , so daß  $O$  auf der Kugeloberfläche liegt und  $MO$  einen Kugelradius darstellt. Ferner sei  $P^*$  ein weiterer Punkt des reziproken Gitters, der auf der Kugeloberfläche liegt.

Dann ist wegen der Eigenschaft der reziproken Gitterpunkte  $OP^* = 1/d_{hkl}$ . Nun sei weiter  $MN$  die Mittelsenkrechte auf  $OP^*$ , demnach  $ON = 1/2d_{hkl}$ . Dann ist im Dreieck  $MON$

$$\sin \angle OMN = ON/OM = \lambda/2d_{hkl}.$$

Daraus folgt, daß  $\angle OMN = \vartheta_{hkl}$  und  $MP^*$  die Richtung des an  $hkl$  reflektierten Strahls ist, da nach Bild 4.97 Primärstrahl und reflektierter Strahl den Winkel  $2\vartheta$  einschließen. Das hier angegebene Verfahren wird als *Ewaldsche Konstruktion*, die Kugel mit dem Radius  $1/\lambda$  als *Ausbreitungskugel* bezeichnet. Mit Hilfe der Ewaldschen Konstruktion ist es nun einfach, sämtliche Reflexionen bei gegebenen Versuchsbedingungen zu überschauen: Man konstruiere die Ausbreitungskugel mit dem Radius  $1/\lambda$ , wobei der Ursprung des reziproken Gitters auf der Kugeloberfläche liegen muß. Der Radiusvektor vom Mittelpunkt der Ausbreitungskugel zum Ursprung des reziproken Gitters entspricht der Primärstrahlrichtung. Dann treten jeweils diejenigen Reflexionen  $hkl$  auf, für die die entsprechenden Punkte  $P_{hkl}^*$  des reziproken Gitters auf der Oberfläche der Ausbreitungskugel liegen. Die Radienvektoren vom Mittelpunkt der Ausbreitungskugel zu den Punkten  $P_{hkl}^*$  entsprechen den Richtungen der abgebeugten Strahlen.

Bei der Laue-Methode verwendet man weißes Röntgenlicht mit einem bestimmten Wellenlängenbereich. Bei der Ewaldschen Konstruktion ergibt sich sonach eine unendliche Serie von Ausbreitungskugeln, die sich alle im Ursprung berühren (Bild 4.98) und deren Mittelpunkte auf derselben Geraden (Richtung des Primär-

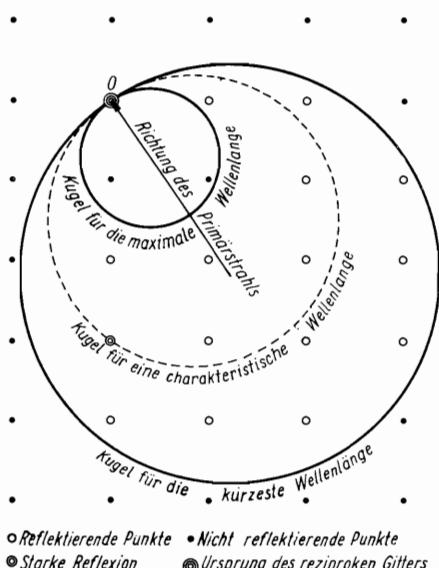


Bild 4.98. Die Laue-Methode in der Ewaldschen Konstruktion

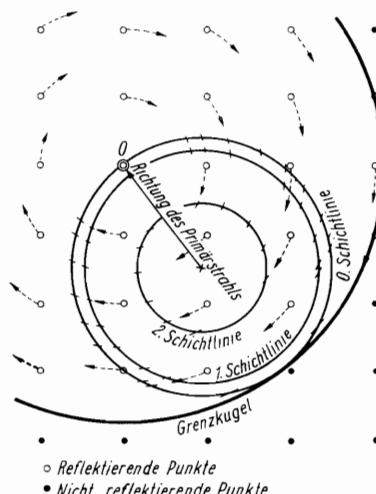


Bild 4.99. Die Drehkristallmethode in der Ewaldschen Konstruktion

strahls) liegen. Die Kugel mit dem größten Radius entspricht der kleinsten Wellenlänge, die mit dem kleinsten Radius der größten Wellenlänge, die die Röntgenanlage liefert. Alle Punkte des reziproken Gitters, die zwischen diesen beiden extremen Ausbreitungskugeln liegen, geben gleichzeitig zu Reflexionen Anlaß.

Bei der Drehkristallmethode, bei der man mit monochromatischem Röntgenlicht arbeitet, gibt es nur eine Ausbreitungskugel (Bild 4.99). Das reziproke Gitter wird um den Ursprung um eine Achse senkrecht zum Primärstrahl gedreht. Man kann sich selbstverständlich auch vorstellen, daß – umgekehrt – die Ausbreitungskugel gedreht wird. Bei den üblichen Drehkristallmethoden liegt die Drehachse außerdem in der Richtung einer Zonenachse. Da aber die Zonenachse senkrecht auf den Normalen der tautozonalen Flächen steht, liegen die entsprechenden reziproken Gitterpunkte in einer und derselben Ebene durch  $O$  und senkrecht zur Drehachse. Bei der Drehung treffen der Reihe nach die einzelnen Punkte des reziproken Gitters die Ausbreitungskugel. Die Netzebenen des reziproken Gitters, die senkrecht zur Drehachse stehen, liefern im Drehkristalldiagramm die verschiedenen Schichtlinien (0., 1., 2. Ordnung etc.).

Die Pulvermethode setzt ebenfalls nur eine Ausbreitungskugel voraus (Bild 4.100). Die Reflexion an den verschieden orientierten Kriställchen des Pulvers entspricht einer Drehung des reziproken Gitters um seinen Ursprung nach allen

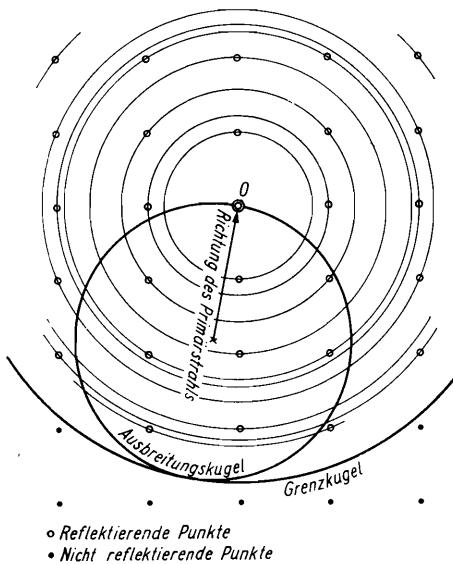


Bild 4.100. Die Debye-Scherrer-Methode in der Ewaldschen Konstruktion

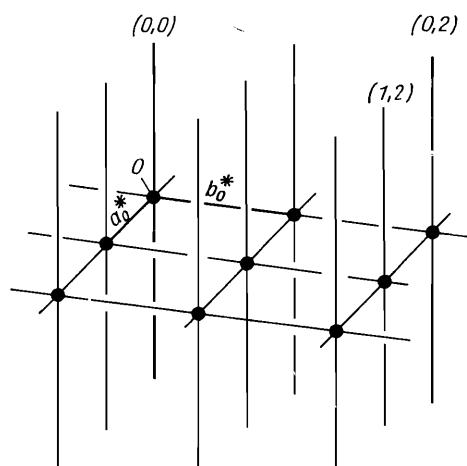


Bild 4.101. Reziprokes Gitter eines Gitters mit Stapelfehlordnung in Richtung der  $c$ -Achse

Richtungen. Jeder reziproke Gitterpunkt  $hkl$  beschreibt dabei die Oberfläche einer Kugel mit dem Mittelpunkt im Ursprung. Diese Kugeln schneiden die Ausbreitungskugel in Kreisen. Demnach bilden die abgebeugten Strahlen für die Reflexionen  $hkl$  die Mantel von koaxialen Kreiskegeln. Aus Bild 4.100 kann man entnehmen, daß nur solche reziproken Gitterpunkte Interferenzlinien liefern können, deren Entfernung vom Ursprung kleiner oder gleich  $2\lambda$  ist, d. h., es muß gelten  $1/d \leq 2\lambda$  oder  $2d \geq \lambda$ . Wegen  $\sin \vartheta \leq 1$  ergibt sich dies aber auch unmittelbar aus der Braggschen Gleichung.

Die Ewaldsche Konstruktion erweist sich auch bei der Diskussion von Röntendiagrammen fehlgeordneter Kristalle als zweckmäßig. Betrachten wir beispielsweise einen Kristall mit Stapelfehlordnung in Richtung der  $c$ -Achse, so können wir diesen

Sachverhalt auch so interpretieren, daß die Gitterkonstante  $c_0$  unendlich groß ist. Damit geht die reziproke Gitterkonstante  $c_0^*$  gegen Null. Im reziproken Gitter entarten die Punktreihen in Richtung  $c^*$  zu kontinuierlichen Stäben (Bild 4.101). Die möglichen Reflexionen eines solchen reziproken Gitters können wir wieder mit Hilfe der Ewaldschen Ausbreitungskugel ermitteln. Die reziproken Gitterstäbe durchschnitten bei der Drehung des Kristalls die Oberfläche der Ausbreitungskugel entlang von Kugellellipsen (Schnittlinien zwischen einer Kugel und einem Zylinder bzw. Kegel). Bei einer Drehkristallaufnahme mit der Drehachse parallel zu den Gitterstäben legen die Schnittkurven alle diejenigen Reflexionsrichtungen fest, die beim ungestörten Kristall die Interferenzen  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $hk2$  etc. enthalten würden. Auf dem Film erhalten wir Kurven, wie sie im Bild 4.86 b teilweise dargestellt sind.

Die Röntgendiagramme von Einkristallen, insbesondere beispielsweise nach der Laue-Methode, liefern Projektionen des reziproken Gitters. Für das Laue-Diagramm ist dies nach Bild 4.98 nicht schwer einzusehen. Es gelingt relativ leicht, die Punkte eines Laue-Diagramms in die gnomonische Projektion zu übertragen, die im Grunde nichts anderes als eine Projektion des reziproken Gitters darstellt. Auch bei der Weissenberg-Methode erhalten wir Projektionen des reziproken Gitters, allerdings in einer geometrisch recht komplizierten Form. Methoden, die zu unverzerrten Aufnahmen des reziproken Gitters führen, bezeichnet man als *retigraphische Methoden* und die entsprechenden Röntgenkameras als *Retigraphen* (Netzschreiber). Nach dem Charakter der Bewegung des Kristalls zum Röntgenstrahl werden *Rotationsretigraphen* und *Präzessionsretigraphen* unterschieden.

Beim Rotationsretigraphen von *de Jong* und *Bouman* wird der Kristall um eine seiner Achsen gedreht, die schief mit einem Winkel  $\alpha$  zum Primärstrahl steht (Bild 4.102). Als Drehachse des Kristalls ist hier die  $c$ -Achse gewählt, und es wird die  $hk0$ -Ebene des reziproken Gitters abgebildet. Der Drehung des Kristalls entspricht eine Drehung der reziproken Gitterebene um die durch den Ursprung  $O$  gehende Normale  $AR$ . Mit dem Durchmesser  $OP$  durchqueren die einzelnen reziproken Gitterpunkte die Ausbreitungskugel. Ihre Reflexionen liegen auf einem

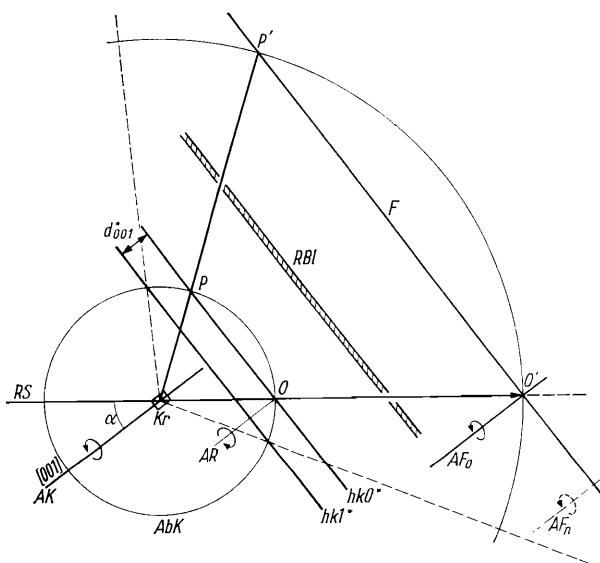


Bild 4.102. Rotationsretigraph nach de Jong-Bouman (Schema)

RS Röntgenstrahl; Kr Kristall mit der Drehachse AK; AR Drehachse des reziproken Gitters;  $AF_0$  Drehachse des Films F bei Aufnahme der 0. Ebene;  $AF_n$  Drehachse des Films bei Aufnahme der  $n$ -ten Ebene; RBI Ringblende; AbK Ausbreitungskugel

Kegel mit dem Winkel  $2\alpha$ . Der ebene Film, auf dem die Reflexe aufgenommen sowie die einzelnen Ebenen des reziproken Gitters entsprechend dem Abstand zum Kristall vergrößert abgebildet werden, bildet mit dem Röntgenstrahl einen Winkel von  $(90^\circ - \alpha)$  in der Ebene der Drehachse des Kristalls. Zur unverzerrten Abbildung dreht sich der Film synchron mit dem Kristall um seine Normale  $AF_0$

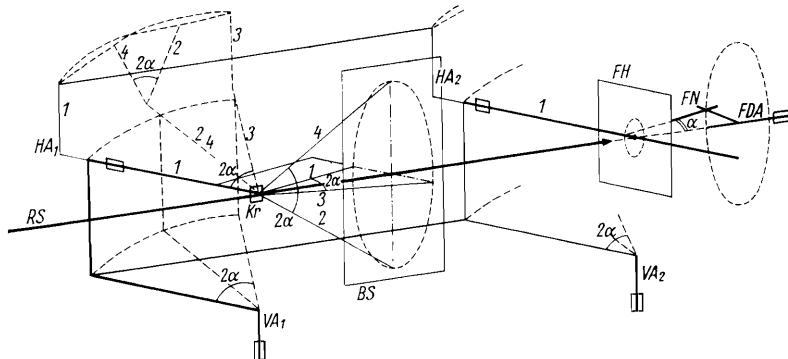


Bild 4.103. Präzessionsretigraph nach Buerger (Schema)

RS Röntgenstrahl; Kr Kristall; HA Horizontalachse; VA Vertikalachse; BS Blendenschirm; FH Filmhalterung; FN Filmnormale; FDA Achse für die Drehung des Films; 1, 2, 3 und 4 Stellungen der Kristallachse

durch den Abbildungspunkt des Ursprungs  $O'$ . Eine Ringblende lässt nur die Reflexe der ausgewählten Ebene zum Film gelangen. Soll die zweite oder, allgemeiner, die  $n$ -te Ebene abgebildet werden, so wird die Ausblendung verändert, und die Drehnormale  $AF_n$  des Films verschiebt sich entsprechend, so daß sie nach wie vor durch den im Primärstrahl liegenden Punkt  $O'$  geht.

Beim Präzessionsretigraphen nach Buerger (Bild 4.103) wird der Kristall gleich-

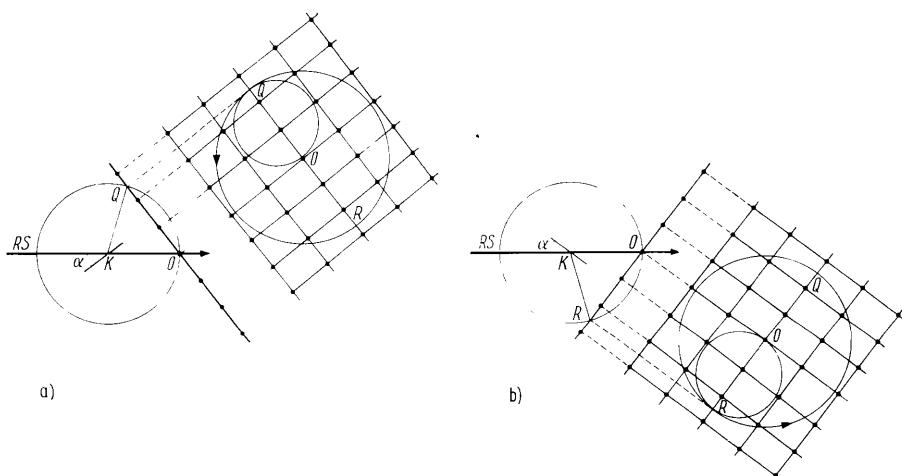


Bild 4.104. Bewegung der 0. Ebene durch die Ausbreitungskugel bei der Präzessionsmethode  
a und b sind zwei um  $180^\circ$  in der Präzession differierende Stellungen

zeitig um eine vertikale Achse und eine damit gekoppelte horizontale Achse jeweils um den gleichen Winkelbetrag  $2\alpha$  geschwenkt. Der Kristall ist so orientiert, daß eine ausgewählte Achse (z. B. [001] wie im Bild 4.102) senkrecht zur Horizontalachse steht. Er beschreibt eine zum Primärstrahl symmetrische horizontale Schwenkung um die Vertikalachse  $VA_1$  mit dem Winkelbetrag  $2\alpha$  und gleichzeitig eine weitere zum Primärstrahl symmetrische Schwenkung um die Horizontalachse  $HA_1$  um gleichfalls  $2\alpha$ . Beide Schwenkungen erfolgen gleichzeitig, jedoch um  $\pi/2$  in der Phase verschoben. Infolgedessen führt die Kristallachse eine Präzessionsbewegung um die Primärstrahlrichtung aus (Bild 4.103). Kristallachse und Primärstrahl bilden immer einen Winkel  $\alpha$  miteinander, d. h., die Kristallachse beschreibt einen Kegel mit dem Primärstrahl als Kegelachse. Entsprechend der Kristallbewegung erfolgt die Drehung des reziproken Gitters, wie in zwei Schritten im Bild 4.104 am Beispiel der 0. Ebene veranschaulicht ist. Die Ebene bildet einen

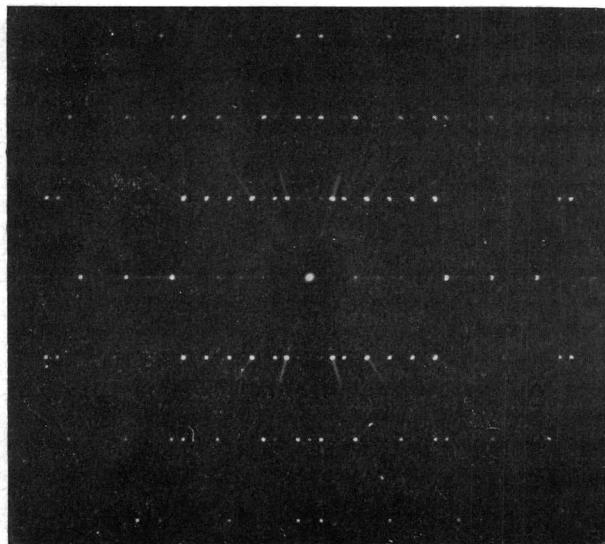


Bild 4.105. Präzessionsaufnahme eines Kristalls von Orthopyroxen ( $(Mg, Fe)_2Si_2O_6$ )

Raumgruppe  $Pbca$ ; Präzessionsachse  $b$ ;  
reziproke Gitterebene  $h0l$   
(Aufn.: Schubert)

Winkel von  $(90^\circ - \alpha)$  mit der Primärstrahlrichtung und dreht sich in dieser Stellung um den Ursprung  $O$  und den Primärstrahl. Damit durchläuft die reziproke Ebene die Ausbreitungskugel mit dem Durchmesser  $OQ = OR$ . Bei einem vollen Umlauf werden die Punkte der Ebene abgebildet, die innerhalb der Kreisfläche mit dem Durchmesser  $QR$  liegen. Auch hier ist zur Abblendung von Reflexionen anderer Ebenen ein Blendenschirm eingebaut, der mit der Horizontalachse gekoppelt ist, damit die Achse des Kristalls und die Normale der Blende stets parallel bleiben. Der Film führt synchron die gleichen Schwenkbewegungen aus. Die Schwenkachsen für den Kristall und den Film sind dazu miteinander verbunden (vgl. Bild 4.103). Dementsprechend führt die Normale durch den Filmmittelpunkt die gleiche Präzessionsbewegung aus wie die Kristallachse. Zur unverzerrten Abbildung wird der Film wieder um eine im Primärstrahl liegende Achse synchron mit der Präzession gedreht. Das Beispiel einer Präzessionsaufnahme zeigt Bild 4.105. Die Präzessionsmethode ist besonders dann vorteilhaft, wenn der Kristall eine sehr große Elementarzelle hat, wie es bei den komplizierten organischen Substanzen der Fall ist. Sie ist deshalb in der Strukturanalyse sehr gebräuchlich geworden.

#### 4.9.5. Auslöschungsgesetze

Bei den bisherigen Betrachtungen über die Beugung von Röntgenstrahlen ist stillschweigend angenommen worden, daß einfache (primitive) Translationsgitter vorliegen. Wie die Diskussion des reziproken Gitters lehrt, können beim einfachen Translationsgitter grundsätzlich sämtliche Reflexionen  $hkl$  auftreten. Das ist nicht mehr der Fall, wenn zentrierte Gitter betrachtet werden. Wir erörtern zunächst die Beugung an einem raumzentrierten Gitter ( $I$ -Gitter). Hier treten außer den Eckpunkten 000 noch  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  als Punktlagen auf. Nun ist gemäß den Laue-Gleichungen bei einer Reflexion  $hkl$  der Phasenunterschied zwischen Strahlen, die an zwei Punkten gestreut werden, die längs der  $a$ -Achse um  $a_0$  auseinanderliegen, gleich  $h$  (in der Laue-Gleichung bedeutet ja die linke Seite den Gangunterschied). Entsprechendes gilt für  $b$  und  $c$ . Geht man nun vom Punkt 000 zum Punkt  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  über, so erhält man in den drei Achsenrichtungen die Phasendifferenzen  $\frac{h}{2} \frac{k}{2} \frac{l}{2}$  und somit insgesamt eine Phasendifferenz von  $(h+k+l)/2$ . Ist diese Phasendifferenz eine ganze Zahl, also  $h+k+l$  eine gerade Zahl, so addieren sich bei Superposition der Wellen ihre Amplituden und damit ihre Intensitäten. Wird aber die Phasendifferenz gleich  $(2n-1)/2$ , so vernichten sich die Wellen, d. h., es tritt keine Reflexion auf, oder, wie man sagt, die Reflexion ist ausgelöscht. Im Fall des  $I$ -Gitters finden wir daher Auslöschung aller Reflexionen  $hkl$ , für die  $h+k+l=2n-1$ , also eine ungerade Zahl ist ( $n$  ist eine beliebige ganze Zahl).

Beim flächenzentrierten Gitter treten außer 000 noch die Punktlagen  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$  und  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  auf. Als Phasendifferenz der an den betreffenden Punkten gestreuten Wellen ergeben sich somit  $(h+k)/2$ ;  $(k+l)/2$ ;  $(l+h)/2$ . Man sieht sofort, daß die gesamte Phasendifferenz in diesem Fall dann eine ganze Zahl ist, wenn die drei Zahlen  $hkl$  entweder alle gerade oder alle ungerade sind (ungemischte Indizes). Dagegen sind die Reflexionen ausgelöscht, wenn die Indizes  $hkl$  gemischt (d. h. gerade und ungerade Zahlen, z. B. 112) sind. Man überzeugt sich weiterhin leicht, daß z. B. bei einem basisflächenzentrierten Gitter ( $C$ -Gitter) alle Reflexionen  $hkl$  mit  $h+k+l=\text{ungerade}$  ausgelöscht sind. Diese Auslöschungen gestatten es, die Translationsgruppe (Bravais-Gitter) eines Kristalls zu bestimmen. Sie werden *allgemeine Auslöschungsgesetze* genannt (vgl. Tafel 4.17, Teil a).

Auch das Vorhandensein von Schraubenachsen oder Gleitspielebenen gibt zu systematischen Auslöschungen Anlaß (*spezielle Auslöschungsgesetze*). Als Beispiel betrachten wir eine vierzählige Schraubenachse  $4_1$  (vgl. Bild 1.123), die in Richtung der  $c$ -Achse (tetragonales System) orientiert ist. Für Gitterpunkte, die nicht auf der Achse liegen, sind die Koordinaten in den  $a$ -Richtungen beliebig. Daher können keine systematischen Auslöschungen für Reflexionen  $hkl$  mit  $h\neq 0$  und  $k\neq 0$  auftreten. In Richtung der  $c$ -Achse dagegen folgen die Punkte in den Abständen  $0$ ,  $c_0/4$ ,  $c_0/2$ ,  $3c_0/4$  aufeinander. Man sieht sofort, daß bei einer Reflexion  $00l$  mit  $l=\text{ungerade}$  die Punkte mit den Koordinaten  $0$ ,  $c_0/2$  bzw.  $c_0/4$ ,  $3c_0/4$  jeweils mit entgegengesetzter Phase streuen. Das gleiche gilt für Reflexionen  $00l$  mit  $l=\text{gerade}$ , aber nicht durch 4 teilbar, für die Punktpaare  $0$ ,  $c_0/4$  bzw.  $c_0/2$ ,  $3c_0/4$ . Unter den Reflexionen  $00l$  sind daher nur diejenigen mit  $l=4n$  vorhanden. Bei einer Schraubenachse  $2_1$  sind hingegen alle Reflexionen  $00l$  mit  $l\neq 2n$ , bei einer Achse  $3_1$  mit  $l\neq 3n$ , bei  $6_1$  mit  $l\neq 6n$  usw. ausgelöscht (vgl. Tafel 4.17, Teil c).

Ebenso einfach lassen sich für Gleitspielebenen Auslöschungsgesetze ableiten. Wir betrachten die Gleitspielebene (100) mit der Gleitkomponente  $b_0/2$ . Ein Gitterpunkt habe die Koordinaten  $x, y, z$ ; dann hat der Punkt, der durch Einwirkung der Gleitspielebene entsteht, die Koordinaten  $x, y+1/2, z$ . Die Phasendifferenz für die an beiden Punkten gestreuten Wellen beträgt  $2x \cdot h + k/2$ . Da  $x$

Tafel 4.17. Allgemeine und spezielle Auslöschungsgesetze

a) Vom Translationsgitter gegebene Bedingungen für mögliche Reflexe

Gittertyp	Beobachtbare Reflexionen	Ausgelöschte Reflexionen
<i>P</i>	$hkl$ beliebig	keine
<i>I</i>	$h+k+l=2n$	$h+k+l=2n+1$
<i>F</i>	$h, k, l$ alle gerade oder alle ungerade	$h+k=2n+1$ oder $k+l=2n+1$ oder $h+l=2n+1$
<i>A</i>	$k+l=2n$	$k+l=2n-1$
<i>B</i>	$h+l=2n$	$h+l=2n-1$
<i>C</i>	$h-k=2n$	$h-k=2n-1$
<i>R</i>	$-h+k+l=3n$ oder $h-k+l=3n$ <sup>1)</sup>	

<sup>1)</sup> Diese Bedingungen beziehen sich auf Bravaische Indizes (vgl. Abschn. 1.6.8.).

b) Durch Gleitspiegelebenen gegebene Bedingungen für mögliche Reflexe

Gleitspiegelebene Symbol	Orientierung	Betroffene Reflexionen	Reflexionsbedingungen
<i>a</i>	(010)	$hol$	$h=2n$
	(001)	$hk0$	$h=2n$
<i>b</i>	(100)	$0kl$	$k=2n$
	(001)	$hk0$	$k=2n$
<i>c</i>	(100)	$0kl$	$l=2n$
	(010)	$hol$	$l=2n$
	(110)	$hhl$	$l=2n$
	(1100)	$hhl$	$l=2n$
<i>d</i>	(1120)	$hh.l$	$l=2n$
	(100)	$0kl$	$k+l=4n$ ( $k, l=2n$ )
	(010)	$hol$	$h+l=4n$ ( $h, l=2n$ )
	(001)	$hk0$	$h+k=4n$ ( $h, k=2n$ )
<i>n</i>	(110)	$hhl$	$2h+l=4n$
	(100)	$0kl$	$k+l=2n$
	(010)	$hol$	$h+l=2n$
	(001)	$hk0$	$h+k=2n$

c) Durch Schraubenachsen gegebene Bedingungen für mögliche Reflexe

Schraubenachse Symbol	Orientierung	Betroffene Reflexionen	Reflexionsbedingungen
$2_1$	[100]	$h00$	$h=2n$
	[010]	$0k0$	$k=2n$
	[001]	$00l$	$l=2n$
$4_1, 4_3$	[100]	$h00$	$h=4n$
	[010]	$0k0$	$k=4n$
	[001]	$00l$	$l=4n$
$4_2$	[100]	$h00$	$h=2n$
	[010]	$0k0$	$k=2n$
	[001]	$00l$	$l=2n$
$3_1, 3_2$	[00.1]	$00.l$	$l=3n$
$6_1, 6_5$	[00.1]	$00.l$	$l=6n$
$6_2, 6_4$	[00.1]	$00.l$	$l=3n$
$6_3$	[00.1]	$00.l$	$l=2n$

beliebig ist, können für Reflexionen mit  $h \neq 0$  keine systematischen Auslöschungen auftreten. Solche sind nur möglich für  $h = 0$ , also für Reflexionen  $0kl$ . Wie man aus der Phasendifferenz entnimmt, müssen alle Reflexionen  $0kl$  ausgelöscht sein, für die  $k$  eine ungerade Zahl ist. In gleicher Weise lässt sich zeigen, daß bei der Gleitspielebene (001) mit der Gleitkomponente  $a_0/2$  alle Reflexionen  $hk0$  mit  $h = 2n - 1$  ausgelöscht sein müssen oder daß bei der Gleitspielebene (010) mit der Gleitkomponente  $(a_0 + c_0)/2$  (Gleitspielebene  $n$ ; vgl. Abschn. 1.9.2.) alle Reflexionen  $h0l$  mit  $h + l = 2n - 1$  nicht auftreten können (vgl. Tafel 4.17, Teil b).

Tafel 4.17 gibt eine Übersicht über die allgemeinen und speziellen Auslöschungsgesetze. Auf Grund der Auslöschungen kann man demnach auf das Vorliegen zentrierter Gitter, auf Schraubenachsen und auf Gleitspielebenen schließen und damit bis zu einem gewissen Grad die Raumgruppe ermitteln. Allerdings können gewöhnliche Drehachsen und Spiegelebenen keine Auslöschungen veranlassen. Sind also beispielsweise bei einem monoklinen Kristall keine systematischen Auslöschungen festzustellen, so können wohl die Raumgruppen  $P2_1$ ,  $P2_1/m$ ,  $Pa$  und  $P2/a$  ausgeschlossen werden, aber es ist nicht möglich, zwischen den Raumgruppen  $P2$ ,  $Pm$  oder  $P2/m$  zu unterscheiden, es sei denn, es gibt noch andere, z. B. morphologische Hinweise. Es ist ferner darauf zu achten, daß allgemeine Auslöschungsgesetze spezielle Gesetze mit einschließen. Wenn z. B. das Auslöschungsgesetz für das raumzentrierte Gitter,  $h + k + l \neq 2n$ , gilt, müssen u. a. auch die Reflexionen  $00l$  mit  $l \neq 2n$  ausgelöscht sein. Daher können z. B. die kubischen Raumgruppen  $I23$  und  $I2_13$  nicht unterschieden werden.

Die Auslöschungsgesetze geben uns auch ein einfaches Hilfsmittel an die Hand, um das Auftreten von Überstrukturlinien (Abschn. 2.3.) zu erklären. Wie wir früher gesehen haben, beobachtet man dann Überstrukturlinien, wenn eine ungeordnete Phase in eine geordnete übergeht. Bei der ungeordneten Cu<sub>3</sub>Au-Phase z. B. sind die Cu- und Au-Atome statistisch auf die Plätze eines kubisch flächenzentrierten Gitters verteilt. Danach sind die Auslöschungen des flächenzentrierten Gitters ( $h, k, l$  gemischt) festzustellen. Dagegen ist die geordnete Cu<sub>3</sub>Au-Struktur (vgl. Bild 2.11) kein flächenzentriertes Gitter mehr, sondern ein einfacher primitiver. Jetzt müssen also auch die Interferenzlinien  $hkl$  mit  $h, k, l$  gemischt (z. B. 100, 210, 211 etc.) auftreten; das sind die sog. Überstrukturlinien.

#### 4.9.6. Intensitäten von Röntgenreflexionen

Bisher haben wir festgestellt, daß aus den Richtungen der Röntgenreflexionen bzw. aus ihren Positionen auf den Filmen die Abmessungen der Elementarzelle, d. h. das Kristallgitter, ermittelt werden können. Aus den Auslöschungen folgen der Typ des Translationsgitters und – nicht immer eindeutig – die Raumgruppe. Eine vollständige Strukturanalyse eines Kristalls hat darüber hinaus die Ermittlung der Positionen der einzelnen Atome innerhalb der Elementarzelle zum Ziel. Hierzu ist die Kenntnis der Intensitäten möglichst vieler Reflexionen  $hkl$  nötig. Die *Intensitätsmessungen* von Röntgenreflexionen sind mit verschiedenen Problemen verbunden. Für die photographischen Aufnahmemethoden werden spezielle, meistens doppelseitig beschichtete Röntgenfilme verwendet. Als Maß für die Intensität einer Röntgenreflexion dient die im Film hervorgerufene Schwärzung  $S$ , die mit einem Mikrophotometer gemessen wird. Dabei ist  $S$  der Logarithmus des Quotienten der beim Photometrieren des entwickelten Films auffallenden Lichtintensität  $I_0$  zur durchgelassenen Lichtintensität  $I$  an der Stelle des Reflexes:  $S = \lg(I_0/I)$ . Selbstverständlich ist die Schwärzung nur ein relatives Maß für die Intensität

der Röntgenreflexionen und hängt außerdem von Primärstrahlintensität, Expositionsduer, Entwicklung, Filmsorte und weiteren Faktoren ab. Eine absolute Eichung ist problematisch, jedoch ist zur Auswertung verschiedener Aufnahmen eines Kristalls eine Eichung auf einen relativen Standard unumgänglich.

Für die exakte Intensitätsmessung und als empfindlicher Nachweis wird das Ionisationsvermögen der Röntgenstrahlen ausgenutzt. Die Ionisation wird – wie auch bei anderen ionisierenden Strahlen – mit *Ionisationskammern* oder *Zählrohren* gemessen. Diese sind mit einem geeigneten Gas unter einem bestimmten, verminderten Druck gefüllte Kammern, in denen axial ein dünner Metalldraht gespannt ist. Zwischen dem Draht und der Kammerwand liegt eine Hochspannung an. Jedes Röntgenquant (Photon), das durch eine dünne Folie in die Kammer eindringt, erzeugt in dem Gas Ionen. In dem hohen elektrischen Feld werden die Ionen beschleunigt, bilden durch Stoßionisation weitere Ionen und bewirken einen stoßförmigen Entladungsstrom zwischen Draht und Kammerwand. Entweder wird der Entladungsstrom gemessen (Ionisationskammer), oder die Stromstöße werden einzeln gezählt (Zählrohr). Ähnliche Eigenschaften wie die Ionisationsmeßgeräte haben die *Szintillationszähler*. Hier treffen die zu messenden Röntgenquanten auf einen geeigneten Kristalldetektor, der ihre Energie in Fluoreszenzlicht umwandelt. Die entstehenden Lichtquanten lösen auf einer Photokatode Photoelektronen aus, deren Strom in einem Sekundärelektronenvervielfacher (engl. *multiplier*) verstärkt wird. Die von den verschiedenen genannten Meßeinrichtungen ausgehenden elektrischen Impulse werden elektronisch aufbereitet und in geeigneter Weise registriert (Bild 4.106). Für die röntgenographische Strukturanalyse befinden sich die Meßeinrichtungen in Goniometern, in denen sie automatisch den vorgesehenen Winkelbereich durchfahren (*Zählrohrgoniometer*). Die betreffende Winkelgeschwindigkeit sowie die Empfindlichkeit lassen sich in weiten Grenzen einstellen. Die elektronischen Zählgeräte (*Zählrohrgoniometer*) sind den photographischen Methoden sowohl hinsichtlich der Messung der relativen Intensitäten als auch hinsichtlich des Winkelauflösungsvermögens überlegen. Sie werden in zunehmendem Maße bei der Strukturbestimmung verwendet und bieten die Möglichkeit einer weitgehenden Automatisierung in Verbindung mit Einrichtungen zur Datenverarbeitung und entsprechenden Rechenprogrammen. Außerdem werden sie als weitgehend automatische Analysengeräte eingesetzt, vorwiegend zur Gemischanalyse (Phasenanalyse; vgl. S. 336).

Die Intensität der Röntgenreflexionen hängt nicht nur von der Struktur des beugenden Kristalls ab, sondern wird außerdem von einer Reihe geometrischer und physikalischer Faktoren bestimmt, von denen einige besprochen werden sollen. Durchweg wird als Intensität  $I_{hkl}$  einer Reflexion  $hkl$  die *integrale Intensität* angegeben; sie entspricht dem Inhalt des Flächenstückes zwischen Intensitätskurve und Untergrund im Bereich des Glanzwinkels  $\vartheta$  (Braggscher Winkel) – also nicht der Höhe des Intensitätsmaximums.

Als ersten intensitätsbestimmenden Faktor haben wir bei Pulver- und z. T. auch bei Drehkristallaufnahmen die *Flächenhäufigkeitszahl*  $H$ . Betrachten wir als Beispiel in einem Pulverdiagramm von NaCl (Klasse  $m3m$ ) die Linien 311 und 222! (Im Gegensatz zur Kennzeichnung der Indizes von Kristallflächen, -formen etc. mit bestimmten Klammern werden bei den Indizes von Netzebenenscharen, Reflexionen etc. keine Klammern gesetzt.) In der Kristallklasse  $m3m$  (s. Abschn. 1.7.7.) entspricht dem Symbol {311} ein Deltoidikositetraeder mit 24 Flächen, dem Symbol {222} bzw. {111} das Oktaeder mit acht Flächen. Genauso viele Netzebenenscharen tragen also zur Intensität der betreffenden Linie bei. Sofern die

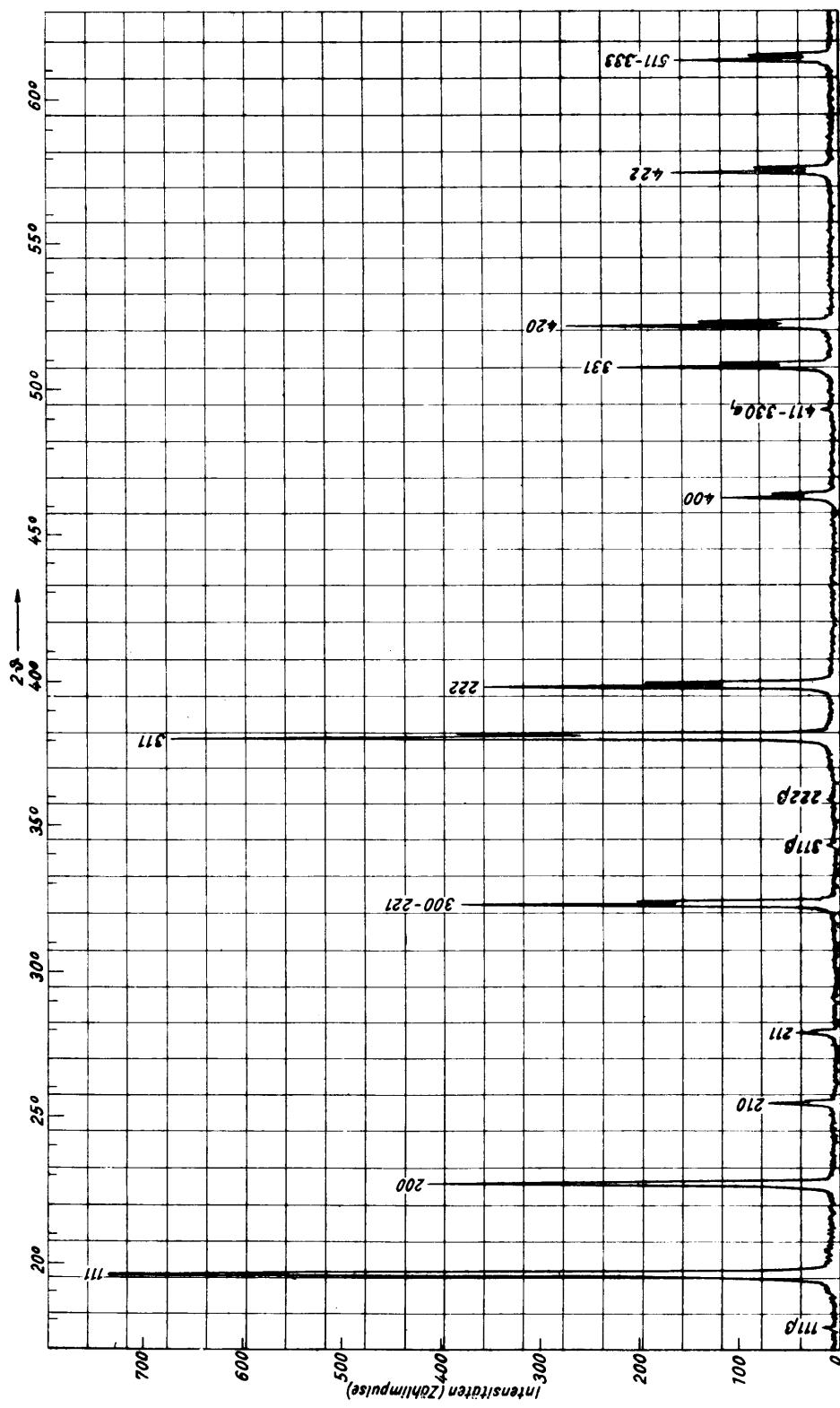


Bild 4.106. Aufnahme eines Pulverpräparats von Bleinitrat  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   
aufgenommen mit dem „Norelco“-Gerät der Fa. Philips

Kristallkörner im Pulver regellos orientiert sind, ist die Wahrscheinlichkeit der Braggschen Reflexionsstellung für die einzelnen Netzebenenscharen ihrer Häufigkeit proportional, d. h., die Linienintensität wird proportional zur Flächenhäufigkeitszahl:  $I_{hkl} \sim H_{hkl}$ .

Ein weiterer intensitätsbestimmender Faktor ist der *Polarisationsfaktor*  $p$ . Dieser Faktor ist damit zu begründen, daß die Streuung der Röntgenstrahlen durch die Elektronen des streuenden Atoms bewirkt wird. Nun können aber die Elektronen nur senkrecht zur Strahlrichtung schwingen, und es ist verständlich, daß ein Elektron nicht in seiner Schwingungsrichtung streut. Die Komponente des Schwingungsvektors in der Ebene des einfallenden und abgebeugten Strahls muß daher um so kleiner werden, je mehr sich  $2\vartheta$  dem Wert  $90^\circ$  nähert. Für eine unpolarisierte Primärstellung ergibt diese Betrachtung

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \quad \text{sowie } I_{hkl} \sim p.$$

Ein weiterer Faktor, der sog. *Lorentz-Faktor*  $L$ , wird dadurch bedingt, daß die Reflexion nicht genau bei einem bestimmten Wert für  $\vartheta$  erfolgt, sondern über einen Winkelbereich von einigen Bogensekunden ausgedehnt ist. Wenn wir unserer Betrachtung das reziproke Gitter zugrunde legen, so können wir uns anstelle der exakten reziproken Gitterpunkte  $P^*$  kleine „Höfe“ denken, die zu Reflexionen Anlaß geben, wenn sie die Ausbreitungskugel treffen. Wie gezeigt wurde, kann die Entstehung eines Röntgendiagramms dadurch erklärt werden, daß man annimmt, das reziproke Gitter bewege sich um seinen Nullpunkt. Dann ist die Intensität einer Reflexion umgekehrt proportional der Geschwindigkeit, mit der der reflektierende „Hof“ die Oberfläche der Ausbreitungskugel durchsetzt. Mit Hilfe des Bildes 4.97 kann abgeleitet werden, daß die zutreffende Geschwindigkeitskomponente proportional  $\sin \vartheta \cos \vartheta$  ist: Die gesuchte Komponente hat die Richtung  $MP^*$ . Die Geschwindigkeit des Punktes  $P^*$  bei Drehung des reziproken Gitters um  $O$  steht jedoch senkrecht auf  $OP^*$  (liegt also parallel zu  $MN$ ) und ist der Strecke  $OP^*$  proportional. Nun ist aber  $OP = 1/d = 2/\lambda \sin \vartheta$ . Diesen Vektor parallel zu  $NM$  durch  $P^*$  mit dem Betrag  $2/\lambda \sin \vartheta$  müssen wir nun noch auf die Richtung  $MP$  projizieren. Da  $\angle NMP^* = \vartheta$  ist, ergibt sich noch der Faktor  $\cos \vartheta$ , und die gesuchte Geschwindigkeitskomponente ist dem Produkt  $\sin \vartheta \cos \vartheta$  proportional. Es folgt

$$L = \frac{1}{\sin \vartheta \cos \vartheta} \quad \text{sowie } I_{hkl} \sim L.$$

Ferner tritt bei Pulveraufnahmen noch ein *geometrischer Faktor*  $g$  in Erscheinung. Nach Bild 4.91 verteilen sich die abgebeugten Strahlen aller reflektierenden Kristallchen für eine Linie  $hkl$  auf einem Kegelmantel. Je kleiner der Öffnungswinkel  $4\vartheta$  dieses Kegels ist, um so größer wird die Intensität der Linie sein. Das führt auf einen Faktor proportional zu  $1/\sin 2\vartheta$ . Auch die Flächennormalen der reflektierenden Netzebenenscharen bilden einen Kegel. Je größer der Öffnungswinkel dieses letzten Kegels ist, um so größer wird (bei einer regellos statistischen Orientierung) die Anzahl der Kristallite in Reflexionsstellung, d. h., um so intensiver wird die Linie. Das führt auf einen Faktor proportional zu  $\cos \vartheta$ . Zusammen ergibt sich

$$g = \cos \vartheta / \sin 2\vartheta \quad \text{sowie } I \sim g.$$

Schließlich ist bei sämtlichen Röntgenaufnahmen zu berücksichtigen, daß ein Teil der abgebeugten Strahlung bereits in der Kristallprobe wieder absorbiert wird. Das kommt in einem *Absorptionsfaktor*  $A$  zum Ausdruck, der von  $\lambda$ ,  $\vartheta$  und der Probenform und -größe abhängt.

Fassen wir alle Faktoren zusammen, so erhalten wir für die (relative) Intensität  $I_{hkl}^P$  der Linien einer Pulveraufnahme folgende Intensitätsformel:

$$I_{hkl}^P \approx A H_{hkl} p L g |F_{hkl}|^2 = A H_{hkl} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos^2 \theta} |F_{hkl}|^2.$$

Das Näherungszeichen ( $\approx$ ) soll ausdrücken, daß noch weitere, untergeordnete Korrekturen von Einfluß sein können. Der Faktor  $|F_{hkl}|^2$  gibt die Abhängigkeit der Intensität einer Reflexion von der Struktur an; die Größe  $F_{hkl}$  heißt *Strukturfaktor* (s. Abschn. 4.9.7.) und ist im allgemeinen eine komplexe Zahl. Für die (relative) integrale Intensität  $I_{hkl}$  der einzelnen Reflexionen eines Mosaikkristalls ist die Intensitätsformel etwas kürzer:

$$I_{hkl} \approx A p L |F_{hkl}|^2.$$

Die Beschränkung auf den Mosaikkristall soll bedeuten, daß sich Effekte der dynamischen Theorie der Beugung (s. S. 328) auf die Intensität nicht auswirken (das wäre nur bei nahezu idealen Kristallen der Fall).

#### 4.9.7. Der Strukturfaktor

Im Abschn. 4.9.5. haben wir untersucht, wie die Amplitude des gestreuten Röntgenlichts für bestimmte Reflexionen dadurch vernichtet (ausgelöscht) werden kann, daß in ein primitives Translationsgitter zusätzliche Gitterpunkte eintreten. Wir betrachten jetzt den allgemeineren Fall eines Gitters mit den beiden Punktlagen 000 und  $xyz$  (wobei die  $x, y, z$  in Bruchteilen der Gitterkonstanten  $a_0, b_0, c_0$  angegeben sind). In analoger Weise wie früher erhalten wir jetzt die Phasendifferenz  $\varphi = hx + ky + lz$  der an den beiden Punktlagen gestreuten Wellen bei einer Reflexion  $hkl$ . Der Phasenwinkel ist dann  $2\pi\varphi$ . Nehmen wir zunächst an, daß die von den beiden Punkten gestreuten Amplituden einander gleich und gleich 1 sind. Die resultierende Welle erhalten wir nun durch vektorielle Addition der beiden Amplituden unter Berücksichtigung des Phasenwinkels  $2\pi\varphi$ , d. h., wir addieren 1 (für die erste Welle) mit dem Schwingungsvektor der zweiten Welle, dessen Komponenten  $1 \cdot \cos 2\pi\varphi$  und  $1 \cdot \sin 2\pi\varphi$  sind. Um diese Addition durchführen zu können, denken wir uns beide Vektoren in der komplexen Zahlenebene dargestellt, und somit ergibt sich für die resultierende Amplitude nach der Superposition beider Wellen

$$F = 1 + 1 \cdot (\cos 2\pi\varphi + i \cdot \sin 2\pi\varphi).$$

Nach der Eulerschen Formel ist

$$\cos 2\pi\varphi + i \cdot \sin 2\pi\varphi = e^{2\pi i \varphi}$$

und demnach

$$F = 1 + e^{2\pi i \varphi} \text{ oder } F_{hkl} = 1 + e^{2\pi i (hx + ky + lz)}.$$

Sind nun allgemeiner in der Elementarzelle eines Gitters  $N$  Punktlagen mit den Koordinaten  $x_r, y_r, z_r$  ( $r = 1 \dots N$ ) vorhanden, so wird für die resultierende Amplitude jetzt

$$F_{hkl} = \sum_{r=1}^N e^{2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r)};$$

$F_{hkl}$  wird als *Strukturfaktor*,  $|F_{hkl}|$  als *Strukturamplitude* bezeichnet. Die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung ist proportional  $|F_{hkl}|^2$ .

Bisher haben wir angenommen, daß die verschiedenen Punktlagen in gleicher Weise mit der Amplitude 1 streuen. Wird das Gitter aus verschiedenen Atomarten aufgebaut, so haben wir selbstverständlich auch verschiedene Streuamplituden zu berücksichtigen. Bezeichnen wir mit  $f_r$  das Verhältnis der Amplitude der vom  $r$ -ten Atom gestreuten Welle zur Amplitude der von einem einzelnen Elektron gestreuten Welle, so erhalten wir jetzt für den Strukturfaktor

$$F_{hkl} = \sum_{r=1}^N f_r \cdot e^{2\pi i(hx_r + ky_r - lz_r)},$$

wobei  $f_r$  Atomformfaktor genannt wird.

Die Atomformfaktoren sind proportional der Anzahl der Elektronen des streuenden Atoms (bei neutralen Atomen also gleich der Ordnungszahl), nehmen aber ab mit wachsendem  $\sin \vartheta/\lambda$ . Atome mit kleiner Ordnungszahl haben deshalb ein geringes Streuvermögen, so daß z. B. für Wasserstoff eine röntgenographische Bestimmung der Punktlagen kaum möglich ist. Schwierigkeiten können ferner dadurch auftreten, daß Ionen gleicher Elektronenzahlen ähnlich streuen, z. B.  $Mg^{2+}$  und  $Al^{3+}$  (Elektronenzahl jeweils 10) in der Verbindung  $MgAl_2O_4$  (Spinell).

Zur Erläuterung der Intensitätsberechnung mit Hilfe des Strukturfaktors soll als einfaches Beispiel das NaCl-Gitter betrachtet werden. Die Punktlagen sind folgende (S. 24):

$$\begin{aligned} Na^+: & 000, \frac{1}{2}\bar{1}0, \frac{1}{2}0\bar{1}, 0\frac{1}{2}\bar{1}, \\ Cl^-: & \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{1}, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich

$$F_{hkl} = f_{Na^+} \{1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(k+l)}\} + f_{Cl^-} \{e^{\pi i(h+k+l)} + e^{\pi ih} + e^{\pi ik} + e^{\pi il}\}.$$

Wir können jetzt folgende Fälle unterscheiden:

1.  $hkl$  gemischt. Es wird  $F_{hkl} = 0$ . (Die Ausdrücke  $h+k+l$ ,  $h+k$  usw. und  $h$  usw. sind bei gemischten Indizes stets abwechselnd gerade und ungerade, die Werte der Exponentialfunktion daher abwechselnd +1 und -1.)
2.  $hkl$  ungemischt.
  - a) Alle Indizes sind gerade:  $F_{hkl} = 4 (f_{Na^+} + f_{Cl^-})$ .
  - b) Alle Indizes sind ungerade:  $F_{hkl} = 4 (f_{Na^+} - f_{Cl^-})$ .

Daß alle Reflexionen  $hkl$  mit gemischten Indizes ausgelöscht sind, ergibt sich bereits nach den Auslöschungsgesetzen, denn das NaCl-Gitter ist ja ein flächenzentriertes kubisches Gitter. Vernachlässigen wir die Abhängigkeit der  $f_r$  von  $\sin \vartheta/\lambda$  und setzen  $f_{Na^+} = 10$ ,  $f_{Cl^-} = 18$ , so erhalten wir für nur gerade Indizes  $F_{hkl} = +112$ , für nur ungerade Indizes  $F_{hkl} = -32$ . Zusammenfassend ist z. B. für eine Pulveraufnahme von Steinsalz folgende Intensitätsverteilung zu erwarten: Linien mit gemischten Indizes fehlen (z. B. 100 und 110), Linien mit nur geraden  $hkl$  sind im allgemeinen intensiver als Linien mit nur ungeraden Indizes (z. B. 311 schwach gegen die intensive Linie 222).

Die Röntgenintensitäten sind proportional dem Quadrat der Strukturamplitude, also  $|F_{hkl}|^2$ . Für die Berechnung der Intensitäten einer gegebenen Struktur gilt es also, diese Werte auszurechnen. In den „International Tables for X-Ray Crystallography“ (Band I) ist für die praktische Rechnung die e-Funktion in die sin- und cos-Glieder zerlegt. Es wird dort nach folgender Rechenvorschrift verfahren:

$$|F_{hkl}| = \left\{ \sum_r [f_r A_r]^2 + \sum_r [f_r B_r]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

mit

$$A = \sum_r \cos 2\pi (hx_r + ky_r + lz_r),$$

$$B = \sum_r \sin 2\pi (hx_r + ky_r + lz_r).$$

Da in den Raumgruppen, die irgendwelche Symmetrieelemente besitzen, neben einer Punktlage  $x_r, y_r, z_r$  weitere äquivalente Punktlagen auftreten, können die Ausdrücke  $A$  und  $B$  für solche Punktlagen zusammengefaßt werden, und die Rechenarbeit wird dadurch vereinfacht. Beispielsweise gehören in der Raumgruppe  $P222$  vier äquivalente Punktlagen zusammen. Ihre Koordinaten sind

$$x, y, z; \quad x, \bar{y}, \bar{z}; \quad \bar{x}, y, \bar{z}; \quad \bar{x}, \bar{y}, z.$$

Durch Zusammenfassung dieser vier Punktlagen und entsprechende Umformung der Winkelfunktionen ergibt sich

$$\begin{aligned} A &= \sum \cos 2\pi (hx + ky + lz) \\ &= \cos 2\pi (hx + ky + lz) + \cos 2\pi (hx - ky - lz) \\ &\quad + \cos 2\pi (-hx + ky - lz) + \cos 2\pi (-hx - ky + lz) \\ &= 2 \cos 2\pi lz [\cos 2\pi (hx + ky) + \cos 2\pi (hx - ky)] \\ &= 4 \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky \cdot \cos 2\pi lz. \end{aligned}$$

In analoger Weise gewinnt man für  $B$

$$B = -4 \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky \cdot \sin 2\pi lz.$$

Die „International Tables for X-Ray Crystallography“ (Band I) geben für jede Raumgruppe die entsprechenden Formeln für  $A$  und  $B$  an.

Bei einer exakten Berechnung der Strukturfaktoren ist es nötig, den Einfluß der Temperatur zu berücksichtigen. Die Atomformfaktoren  $f_r$  gelten streng nur für Atome, die sich in Ruhe befinden. Durch die thermischen Schwingungen der Atome findet eine „Aufrauhung“ der Netzebenen statt, wodurch sich die Atomformfaktoren effektiv vermindern. Diese Verminderung hängt neben der Temperatur von der Wellenlänge  $\lambda$  und dem jeweiligen Glanzwinkel  $\vartheta$  ab, und der effektive Atomformfaktor  $f'_r(T)$  ergibt sich zu

$$f'_r(T) = f_r \cdot e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}.$$

$B$  ist eine von der Temperatur  $T$  und der Atomart abhängige Konstante.

#### 4.9.8. Bestimmung von Punktlagen

Der Hauptschritt einer Strukturanalyse ist die Ermittlung der Koordinaten (Parameter)  $x_r, y_r, z_r$  der einzelnen Atome. Diese Koordinaten lassen sich im allgemeinen nicht direkt aus den einer Messung zugänglichen  $|F|^2$ -Werten berechnen. Man verfährt dann so, daß man sich ein plausibles Modell der zu bestimmenden Struktur entwirft, wobei die spezifischen Punktlagen der gegebenen Raumgruppe zu berücksichtigen sind. Auf Grund des Strukturmodells berechnet man die  $|F_{hkl}|^2$ -Werte bzw. die entsprechenden Intensitäten und vergleicht diese mit den beobachteten Intensitäten. Unter sukzessiver Veränderung der Koordinatenwerte  $x_r, y_r, z_r$  kann es durch Ausprobieren gelingen, eine weitgehende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten zu erzielen. Die Rechenarbeit kann bei diesem Verfahren (engl. trial and error) recht umständlich werden.

Im allgemeinen geht man daher bei der Parameterbestimmung von Kristallen anders vor. Grundlage ist die Elektronendichtevertteilung  $\rho(X, Y, Z)$ , in der die

Schwerpunkte der Atome als Maxima ausgezeichnet sind.  $\varrho(X, Y, Z)$  gibt die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit am Ort mit den Koordinaten  $X, Y, Z$  in der Elementarzelle an, wobei die Koordinaten in Bruchteilen der Kantenlängen  $a_0, b_0, c_0$  der Elementarzelle angegeben werden. Da im Kristall die Atome dreidimensional periodisch angeordnet sind, ist die Elektronendichtevertteilung eine periodische Funktion, die sich durch eine Fourier-Synthese darstellen lässt.

Für die Elektronendichte im Kristallraum ergibt sich die Beziehung

$$\varrho(X, Y, Z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hX+kY+lZ)},$$

wobei  $V$  das Volumen der Elementarzelle und  $|F_{hkl}|$  proportional der Wurzel aus der integralen Intensität des Reflexes  $hkl$  ist.

Für den Fall, daß die zu bestimmende Struktur ein Symmetriezentrum im Koordinatenursprung besitzt, vereinfacht sich diese Beziehung zu

$$\varrho(X, Y, Z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \pm F_{hkl} \cos 2\pi(hX+kY+lZ).$$

Wir wollen uns am eindimensionalen Fall klarmachen, warum als Fourier-Koeffizienten die Strukturfaktoren auftreten. Für den Strukturfaktor  $F_{hkl}$  gilt der Ausdruck (s. Abschn. 4.9.7.)

$$F_{hkl} = \sum_{r=1}^N f_r e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)}.$$

Der Atomformfaktor  $f_r$  gibt uns ein Maß für das Streuvermögen des  $r$ -ten Atoms oder Ions, das für  $\vartheta=0$  der Anzahl der Elektronen des Bausteins gleich ist. Wenn wir die Summe über die Atome in der Elementarzelle durch das über die Elementarzelle erstreckte Integral für die Elektronendichte ersetzen, erhalten wir im eindimensionalen Fall

$$F_h = a_0 \int_0^1 \varrho(X) e^{2\pi i h X} dX.$$

Dabei tritt  $a_0$  vor dem Integral auf, weil ja die Koordinate  $X$  (bzw.  $Y, Z$ ) in Bruchteilen von  $a_0$  (bzw.  $b_0, c_0$ ) gemessen wird. Die periodisch veränderliche Elektronendichte  $\varrho(X)$  kann als Fourier-Reihe dargestellt werden, und zwar

$$\varrho(X) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \Phi(p) \cdot e^{-2\pi i p X}.$$

Wir setzen diese Reihe für  $\varrho(X)$  in die Beziehung für  $F_h$  ein. Es ergibt sich dann

$$F_h = a_0 \int_0^1 \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \Phi(p) \cdot e^{-2\pi i p X} \cdot e^{2\pi i h X} dX = a_0 \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \Phi(p) \int_0^1 e^{2\pi i(h-p)X} dX.$$

Für  $h=p$  erhalten wir

$$\int_0^1 dX = [X]_0^1 = 1$$

und für  $h \neq p$

$$\int_0^1 e^{2\pi i(h-p)X} dX = \left[ \frac{e^{2\pi i(h-p)X}}{2\pi i(h-p)} \right]_0^1 = \frac{1 - 1}{2\pi i(h-p)} = 0.$$

Damit wird

$$F_h = a_0 \Phi(p) \quad \text{oder} \quad \Phi(p) = \frac{1}{a_0} F_h$$

und schließlich

$$\varrho(X) = \frac{1}{a_0} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} F_h e^{-2\pi i h X}.$$

Übertragen wir diese Beziehung ins Dreidimensionale, so erhalten wir die oben angegebene Beziehung für die Elektronendichte  $\varrho(X, Y, Z)$ .

Manchmal ist es nicht notwendig, diese Fourier-Synthese über den gesamten Kristallraum zu erstrecken. Vielmehr genügt es, Projektionen der Elektronendichteverteilung längs kristallographischer Achsen zu berechnen, die sich als zweidimensionale Fourier-Synthesen darstellen lassen. Dies bedeutet eine große Erleichterung des Rechenaufwands, und zur Bestimmung der Beträge der Fourierkoeffizienten genügen die Intensitäten der Reflexe der 0. Schicht bezüglich der Projektionsrichtung. Zum Beispiel erhält man für die Projektion  $\varrho(X, Y)$  der Elektronendichte längs der  $z$ -Achse bei Vorhandensein eines Symmetriezentrums

$$\varrho(X, Y) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \pm F_{hk0} \cos 2\pi (hX + kY).$$

$A$  ist dann der Flächeninhalt einer Elementarmasche in (001). Ein Beispiel für eine Elektronendichteverteilung und die zugehörige Struktur zeigt Bild 4.107. Die Elektronendichteverteilung ist durch „Höhenlinien“ dargestellt, die entstehen, wenn man Punkte gleicher Elektronendichte verbindet.

Die Schwierigkeit in der Berechnung der Elektronendichteverteilung liegt darin,

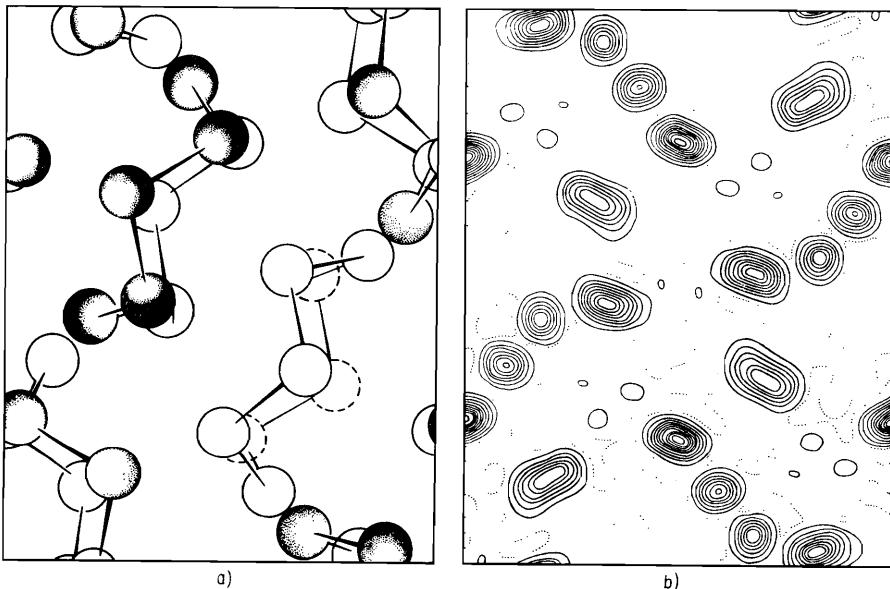


Bild 4.107. Struktur des  $\alpha$ -Selens

a) Projektion auf (100); b) entsprechende Projektion der Elektronendichte

daß man experimentell nur die  $|F_{hkl}|$  erhält, nicht aber deren Phasen bzw. Vorzeichen. Um diese zu bestimmen, bedient man sich zweier Arten von Methoden:

1. Die sog. *direkten Methoden* beruhen auf Zusammenhängen zwischen dem Vorzeichen eines bestimmten  $F_{hkl}$  mit dem Vorzeichen anderer  $F_{hkl}$  und mit der Größe anderer  $|F_{hkl}|^2$ . Auf diese Weise erhält man also direkt die Vorzeichen der  $F_{hkl}$  und kann somit eine Elektronendichteverteilung berechnen.
2. Die *Patterson-Methode*n gehen von einer Deutung der in der Struktur auftretenden zwischenatomaren Abstandsvektoren aus. Hierbei erhält man ungefähre Atomlagen, mit deren Hilfe man genäherte Strukturfaktoren berechnet. Deren Phasen oder Vorzeichen gibt man den beobachteten  $F_{hkl}$  und berechnet mit diesen die Elektronendichteverteilung.

Auf das zweite Verfahren sei etwas näher eingegangen. Die sog. *Patterson-Funktion*  $P(u, v, w)$  oder – im eindimensionalen Fall –  $P(u)$  ist definiert als

$$P(u) = \int_0^1 \varrho(X) \varrho(X+u) dX .$$

Man sieht, daß diese Funktion dann einen großen Wert annehmen wird, wenn  $\varrho(X)$  und  $\varrho(X+u)$  beide groß sind. Ist dagegen  $\varrho$  an einer der beiden Stellen klein, so ist es auch  $P(u)$ . Immer hat  $P(u)$  dann ein Maximum, wenn in der Elektronendichte  $\varrho(X)$  Maxima im Abstand  $u$  auftreten und umgekehrt. Der Abstand eines Maximums der Funktion  $P(u)$  vom Nullpunkt ( $u=0$ ) entspricht dem Abstand zwischen zwei Atomen. Wie man erkennt, ist auch die Richtung dieser beiden Vektoren dieselbe. Wir wandeln nun das Integral  $P(u)$  um, indem wir darin die Elektronendichte  $\varrho(X)$  durch den Ausdruck

$$\frac{1}{a_0} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} F_h e^{-2\pi i h X}$$

ersetzen. Dann finden wir

$$\begin{aligned} P(u) &= \int_0^1 \frac{1}{a_0} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} F_h e^{-2\pi i h X} \cdot \frac{1}{a_0} \sum_{h'=-\infty}^{+\infty} F_{-h'} e^{2\pi i h'(X+u)} dX \\ &= \frac{1}{a_0^2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{h'=-\infty}^{+\infty} F_h F_{-h'} e^{2\pi i h' u} \int_0^1 e^{-2\pi i (h-h') X} dX . \end{aligned}$$

Wieder nimmt das Integral für  $h=h'$  den Wert 1 und für  $h \neq h'$  den Wert 0 an. Es wird also

$$P(u) = \frac{1}{a_0^2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} F_h^* F_h e^{2\pi i h u} = \frac{1}{a_0^2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} |F_h|^2 e^{2\pi i h u} ,$$

da außerdem

$$F_{-h} = F_h^* \quad \text{und} \quad F_h F_h^* = |F_h|^2$$

ist (wobei  $F^*$  konjugiert komplex zu  $F$  ist). Weiterhin gilt

$$\begin{aligned} P(u) &= \frac{1}{a_0^2} \left\{ |F_0|^2 + \sum_{h=1}^{+\infty} |F_h|^2 (\cos 2\pi h u + i \sin 2\pi h u) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{h=1}^{+\infty} |F_{-h}|^2 (\cos 2\pi h u - i \sin 2\pi h u) \right\} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{a_0^2} \left\{ |F_0|^2 + 2 \sum_{h=1}^{+\infty} |F_h|^2 \cos 2\pi h u \right\}$$

oder auch

$$P(u) = \frac{1}{a_0^2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} |F_h|^2 \cos 2\pi h u .$$

Übertragen wir dieses Ergebnis wieder auf den dreidimensionalen Fall, so erhalten wir schließlich

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V^2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw) .$$

Diese Patterson-Reihe enthält also nur die  $|F|^2$ -Werte, die sich unmittelbar aus den Intensitäten ergeben.  $P(u,v,w)$  ist also auch ohne Kenntnis der Phasenwinkel zu berechnen. Häufig führt man keine dreidimensionalen, sondern zweidimensionale Patterson-Synthesen (meist als Projektionen) durch. In diesem Fall erhalten wir z. B. die vereinfachte Beziehung

$$P(u,v) = \frac{1}{A^2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} |F_{hk0}|^2 \cos 2\pi (hu + kv)$$

für eine Projektion auf (001).

Die Patterson-Funktion ist eine Darstellung aller zwischenatomaren Abstandsvektoren, die in einer Struktur vorkommen. Da alle diese Vektoren vom Ursprung aus abgetragen sind, gibt die Verbindung des Ursprungs von  $P$  mit einem Maximum in  $P$  einen Abstandsvektor in der Struktur an. Die Höhe der Maxima in  $P$  ist proportional dem Produkt der Ordnungszahlen der beiden Atome, zwischen denen der betreffende Abstand besteht. In  $P$  fallen also besonders Abstandsvektoren zwischen schweren Atomen auf. Das hohe Maximum im Ursprung wird dadurch verursacht, daß jedes Atom von sich selbst den Abstand Null hat; die entsprechenden Maxima in den anderen Ecken der „Zelle“ der Patterson-Funktion folgen aus den Translationsvektoren des Raumgitters. Im Bild 4.108 ist eine Projektion der Patterson-Funktion und die zugehörige Elektronendichtevertteilung dargestellt.

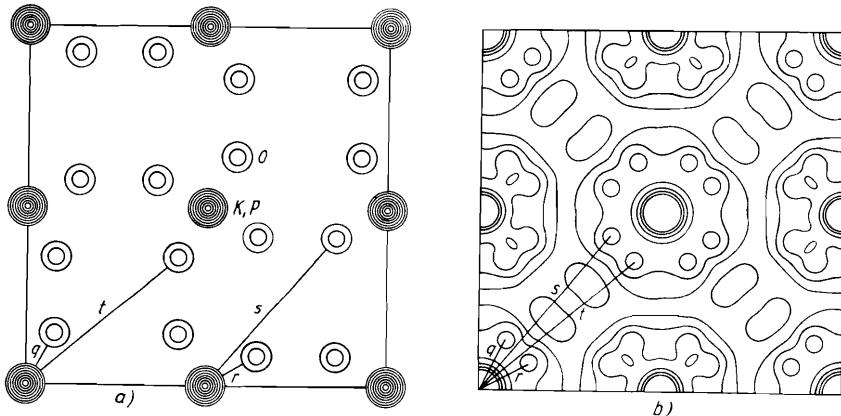


Bild 4.108. Struktur von Kaliumdihydrogenphosphat  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP), schematische Projektion der Elektronendichte

a) zweidimensionale Fourier-Synthese; b) zweidimensionale Patterson-Synthese

Die vor allem bei organischen Verbindungen häufig angewandte *Schweratommethode* beruht darauf, daß es bei wenigen schweren Atomen neben vielen leichten Atomen in der Zelle im allgemeinen keine Schwierigkeiten bereitet, die Abstandsvektoren zwischen den schweren Atomen zu finden, da die entsprechenden Maxima auf Grund des hohen Wertes der Ordnungszahl des schweren Atoms besonders hoch sind. Bei wenigen schweren Atomen ist es leicht, hieraus deren Anordnung in der Struktur zu entnehmen. Da die Beiträge der schweren Atome zu den Strukturfaktoren besonders groß sind, bestimmen diese allein schon die gesuchten Vorzeichen der  $F_{hkl}$ .

Auf die Bedeutung des Phasenwinkels  $\alpha(hkl)$  des Strukturfaktors  $F(hkl)$  ist bereits hingewiesen worden. Er ist durch folgende Beziehung festgelegt:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \cdot e^{i\alpha(hkl)}.$$

Für den Fall, daß kein Symmetriezentrum vorhanden ist, gilt für die Elektronendichte

$$\varrho(X, Y, Z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)| \cos[2\pi(hX + kY + lZ) - \alpha(hkl)].$$

Man erkennt unmittelbar, daß  $\alpha = 0$  bzw.  $\alpha = \pi$  ist, falls ein Symmetriezentrum vorliegt; nur dann verschwinden die sin-Glieder in der Summe, so daß  $\varrho(X, Y, Z) = \varrho(-X, -Y, -Z)$  wird. Nun gilt im allgemeinen der *Friedelsche Satz*, wonach die Interferenzerscheinungen selbst zentrische Symmetrie besitzen. Es ist dann

$$F(-h, -k, -l) = F^*(hkl) \text{ und } \alpha(-h, -k, -l) = -\alpha(hkl)$$

mit  $F^*$  als konjugiert komplexe Zahl zu  $F$ . Der Friedelsche Satz verliert seine Gültigkeit, wenn es zu einer *anomalen Streuung* an einer Atomsorte der betreffenden Kristallstruktur kommt, d. h., wenn die Frequenz der Röntgenstrahlung im Bereich der Absorptionskante dieses Elements liegt. Die Phasendifferenz zwischen Primärwelle und Streuwelle kann dann für die verschiedenen Atomsorten verschieden werden. Ist die anomale Phasenverschiebung, die durch eine Atomart verursacht wird, gleich  $\delta$ , so resultieren für die an  $hkl$  bzw.  $\overline{hkl}$  reflektierten Wellen die Phasenwinkel

$$\alpha(hkl) + \delta \quad \text{und} \quad \alpha(\overline{hkl}) + \delta = -\alpha(hkl) + \delta,$$

d. h., sie unterscheiden sich voneinander. Für die Strukturfaktoren gilt entsprechend

$$F(hkl) + \Delta F' \quad \text{und} \quad F^*(hkl) + \Delta F'.$$

Schreiben wir für  $F(hkl) = A(hkl) + i \cdot B(hkl)$ , so erhält man für die Differenz der Röntgenintensitäten bei anomaler Streuung

$$\begin{aligned} \Delta P(hkl) &= |F'(hkl)|^2 - |F^*(\overline{hkl})|^2 = [B(hkl) + \Delta F']^2 - [-B(hkl) + \Delta F']^2 \\ &= 4B(hkl) \Delta F'. \end{aligned}$$

Dabei ist  $\Delta F' = A(hkl) \tan(\alpha + \delta) - B(hkl)$ .

Mit Hilfe der anomalen Röntgenstreuung können auf diese Weise die absoluten Konfigurationen asymmetrischer Strukturen, z. B. von Rechts- und Linkswineinsäure, ermittelt werden. Die anomale Röntgenstreuung bietet außerdem ein Hilfsmittel zur Entscheidung, ob in einer Struktur ein Inversionszentrum vorhanden ist oder nicht.

#### 4.9.9. Röntgenographische Untersuchung der Realstruktur

Die bisher behandelten Probleme und Aufgabenstellungen bei der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen betreffen im wesentlichen die Aufklärung der Kristallstruktur, d. h. der Idealstruktur der Kristalle. Weitere Probleme und Aufgaben ergeben sich bei der Aufklärung der Realstruktur der Kristalle (vgl. Abschn. 3.1.). Einige Beispiele für den Einfluß von Realstrukturerscheinungen wurden bereits erwähnt, so der Einfluß der Kristallitgröße bei den Pulvermethoden oder die eindimensionale Stapelfehlordnung von Kristallen mit Schichtenstruktur.

Die röntgenographische Untersuchung der Realstruktur beruht auf Effekten, die von den lokalen Verzerrungen des Gitters im Bereich der verschiedenen Baufehler ausgehen. Diese Verzerrungen verändern die Abstände und die Orientierung der Netzebenen. Hierdurch werden eine Verbreiterung und eine Verschiebung der Interferenzlinien bewirkt. Außerdem wird die Kohärenz der an verschiedenen Punkten des Kristalls gestreuten Wellen gestört, was zu Veränderungen in der Intensität der abgebeugten Röntgenstrahlen führt. Die Untersuchungsmethoden können nach Art der Aufnahmeanordnung und der Registrierung eingeteilt werden in solche, die die Beugungseffekte von dem zu untersuchenden Kristallvolumen integral erfassen und damit indirekte Aussagen über die Defekte geben, und solche, die die einzelnen Defekte in dem zu untersuchenden Kristall direkt abbilden (*Röntgenbeugungstopographie*).

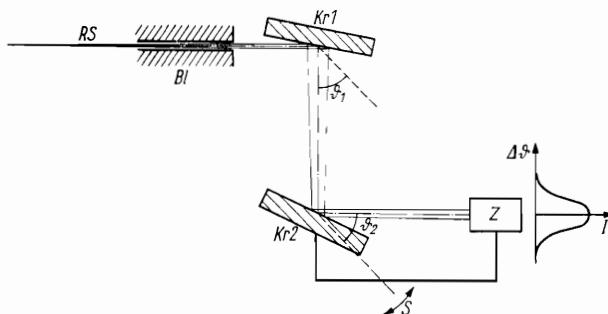


Bild 4.109. Prinzip zur Aufnahme einer Röntgenbeugungsverteilungskurve eines Einkristalls in Doppelkristallanordnung

RS Röntgenstrahl; Bl Blende;  
Kr 1 Monochromatorkristall; Kr 2 zu untersuchender Kristall; Z Zählrohr;  
S Schwenleinrichtung

Die zuerst genannten Methoden beruhen auf der Messung von Röntgenbeugungskurven. Durch die Störungen im Gitter wird die Beugungskurve eines Reflexes gegenüber der eines idealen Kristalls in ihrer Intensität, in ihrer Breite und ihrer Form verändert. Der zu untersuchende Kristallbereich wird in Reflexionsstellung durch ein monochromatisches und sehr gering divergierendes Röntgenstrahlbündel geschwenkt und die reflektierte Intensität in Abhängigkeit von der Winkelstellung des Kristalls mit dem Zählrohr aufgenommen (*Rocking-Kurve*). Bei höheren Forderungen nach Empfindlichkeit und detaillierteren Aussagen zu den Strukturdefekten werden Anordnungen benutzt, bei denen der Röntgenstrahl vorher an einem oder mehreren Kristallen reflektiert wird (*Doppel- oder Mehrkristalldiffraktometer*). Beim Doppelkristalldiffraktometer dient ein möglichst perfekter Kristall mit gleichen oder fast übereinstimmenden Netzebenenabständen wie beim zu untersuchenden Kristall als Monochromatorkristall. Der Röntgenstrahl eines Punktfookus wird entsprechend der gewählten Einstellung des Kristalls an einer Netzebenenschar reflektiert (Bild 4.109). Der zu untersuchende Kristall wird mit entgegengesetztem Ablenkungssinn in den reflektierten Strahl gebracht und um eine senkrecht zur Strahlenebene stehende Achse durch den Reflexionsbereich

einer Netzebene geschwenkt. Die mit dem Zählrohr dabei registrierte Verteilungskurve (Rocking-Kurve) gestattet im Vergleich zur Rocking-Kurve eines perfekten Kristalls Aussagen über die Verteilung der Abweichungen  $\Delta d$  und  $\Delta\theta$ . Damit ist es z. B. möglich, Angaben über die Versetzungsichte oder über Gitterverzerrungen zu machen.

Bei der *Röntgenbeugungstopographie* werden größere Kristallbereiche in Reflexionsstellung auf einem Film abgebildet. Die einzelnen Defekte zeichnen sich im Topogramm durch die in ihrer Umgebung veränderte Reflexionsintensität direkt ab. Der Film kann bis zu einem durch die Körnung der Filmschicht begrenzten Maßstab vergrößert werden. Entsprechend der hohen Empfindlichkeit der Röntgenbeugung gegenüber geringen Verschwenkungen und Abstandsänderungen der Netzebenen werden weitreichende Verzerrungsfelder um die Defekte abgebildet. Für eine Versetzungslinie beträgt z. B. die sich im Kontrast äußernde Bildbreite je nach Aufnahmemethode  $3 \dots 10 \mu\text{m}$ . Damit ergibt sich eine sehr gute Möglichkeit, bei geringen Versetzungsichten (bis  $10^5/\text{cm}^2$ ) einzelne Versetzungen abzubilden.

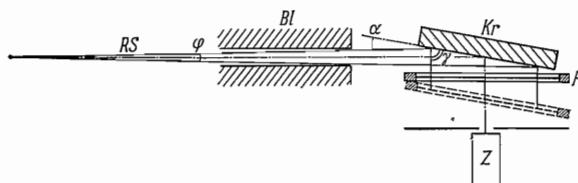


Bild 4.110. Berg-Barrett-Methode

RS Röntgenstrahl; Bl Blende;  $\varphi$  Divergenz des Röntgenstrahls; Kr Kristall;  $\alpha$  Winkel zwischen Kristalloberfläche und einfallendem (bzw. reflektiertem) Röntgenstrahl; F Film; Z Zählrohr zur Justierung

Topographien können in Reflexion und in Transmission aufgenommen werden. Von der großen Anzahl röntgentopographischer Techniken soll die *Berg-Barrett-Methode* etwas näher beschrieben werden. Sie arbeitet im allgemeinen in Reflexion (Bild 4.110). Die auf die ebene Kristalloberfläche auffallende, monochromatische Röntgenstrahlung wird in der Oberflächenschicht reflektiert und mit einem Film

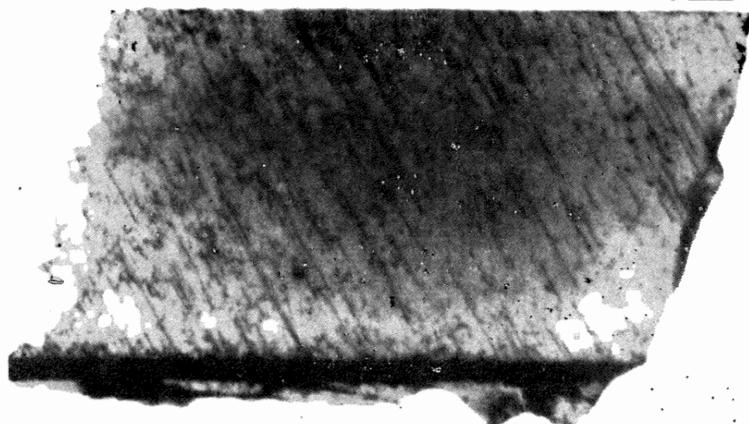


Bild 4.111. Berg-Barrett-Topogramm eines Siliziumkristalls

(111)-Oberfläche; Cu- $K_\alpha$ -Strahlung; Reflex (440); Vergrößerung 40fach; Originalkontrast; Kontraste an oberflächenparallelen Versetzungslinien und Versetzungsdurchstoßpunkten (Extinktionskontrast)

(Aufn.: Berger und Kundorf)

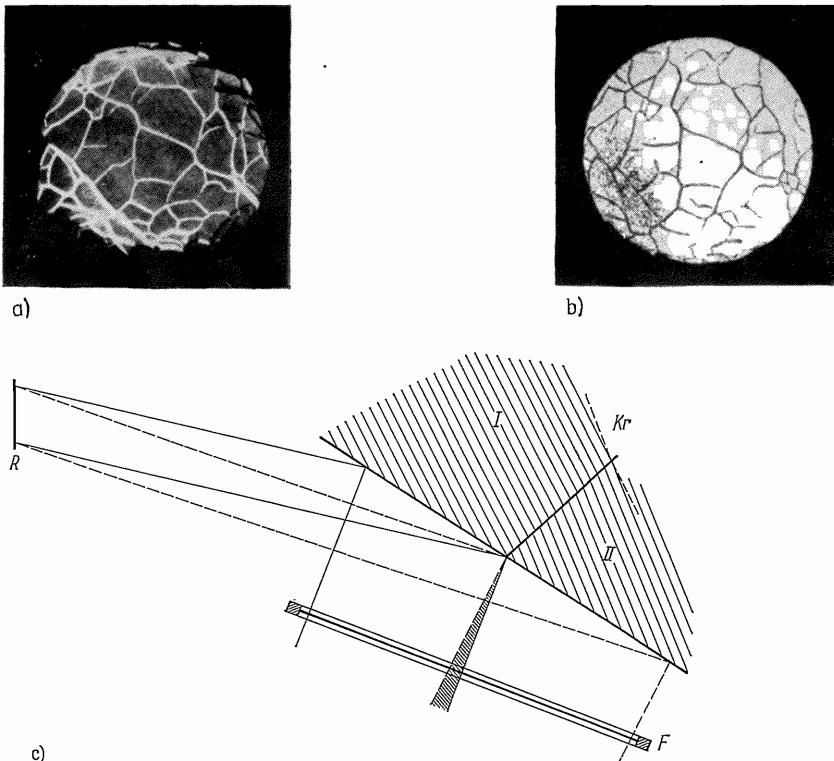


Bild 4.112. Substruktur in einem stabförmigen Wolframeinkristall (Querschnitt)

a) Röntgentopogramm nach der Berg-Barrett-Methode; b) Subkörngrenzen an derselben Probe, durch Ätzen sichtbar gemacht (Aufn.: Wadewitz [4.28]); c) Entstehung des Kontrastes an den Subkörngrenzen;

*Kr* Kristall, bestehend aus den Subkörnern *I* und *II*; *R* Strichfokus einer Röntgenröhre; *F* Film.

Beim Subkorn *I* wird die Reflexionsbedingung für die skizzierte Netzebenenversetzung durch das ausgezogene Parallelstrahlenbündel erfüllt, beim Subkorn *II* durch das gestrichelt gezeichnete Bündel. In dem schraffierten Bereich trifft Intensität von beiden Subkörnern auf den Film, was den Kontrast ergibt. Die Breite des schwarzen Bereichs ist der Komponente der Verkipfung der Subköerner in der Einfallsebene proportional. (Eine Verkipfung in der entgegengesetzten Richtung würde auf dem Film einen entsprechenden Bereich bewirken, auf den keine Intensität trifft.)

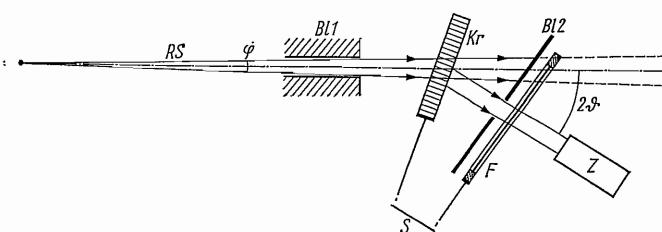


Bild 4.113. Seitenansicht der Röntgentransmissionstopographie nach der Lang-Methode

*RS* Röntgenstrahl mit geometrischer Strahldivergenz; *Bl* Blende; *Kr* Kristall; *F* Film; *S* simultane Schwenkung von Kristall und Film; *Z* Zählrohr zur Justierung

aufgenommen. Auf Bild 4.111 werden hauptsächlich Versetzungen abgebildet, wobei der *Extinktionskontrast* ihrer Verzerrungsfelder wirksam wird. Bei Mosaikkristallen gibt es außerdem den *Orientierungskontrast*, mittels dessen einzelne Mosaikblöcke (Subkörner, Abschn. 3.1.4.) abgebildet werden können, wobei der Orientierungsunterschied der reflektierenden Netzebenenscharen in den Subkörnern wirksam wird (Bild 4.112). In bestimmten Fällen können auch Aussagen über weitreichende Gitterkrümmungen erhalten werden.

Um einen genügend großen Kristallbereich zu erfassen, trifft der Röntgenstrahl bei der Berg-Barrett-Methode sehr flach auf die Kristallfläche. Die reflektierten Strahlen sollen möglichst senkrecht zur Kristallfläche stehen. Der Abstand des Films vom Kristall wird sehr gering gehalten, um Bildverzerrungen und die Aufspaltung in  $K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\alpha 2}$ -Reflexion zu vermeiden. Bei paralleler Stellung von Kristallfläche und Film gibt es keine perspektivische Verzerrung des Bildes. Da die Strahlen schräg auf den Film treffen, wird jedoch – bedingt durch die Dicke der Filmschicht – das Auflösungsvermögen in horizontaler Richtung verringert. Deshalb wird der Film meistens senkrecht zur reflektierten Strahlung angeordnet und die dadurch verursachte geringe Maßstabverzerrung in Kauf genommen.

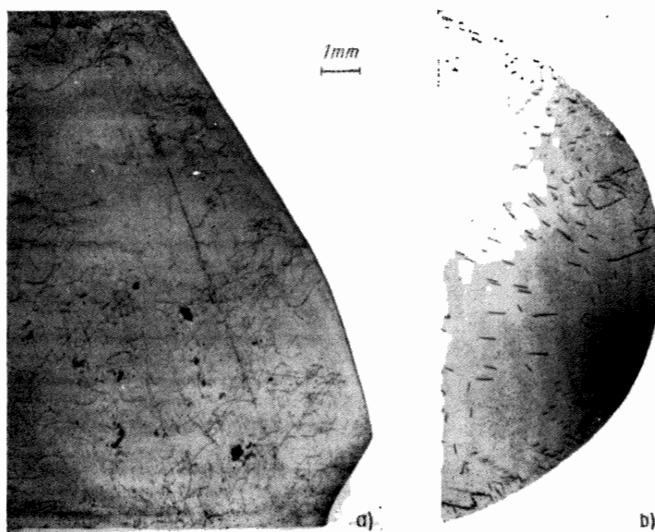


Bild 4.114. Röntgentopographische Aufnahme nach der Lang-Methode von einem Siliciumkristall, gezeichnet nach der Crochalski-Methode

Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung; Dicke der Kristallscheibe 0,6 mm; a) Längsschnitt durch den halben Kristall; b) Querschnitt. Die linienförmigen Konturen auf den Topogrammen sind Versetzungen, die sich beim Querschnitt hauptsächlich von der Oberseite zur Unterseite der Kristallscheibe erstrecken  
(Aufn.: Becker)

In Transmission wird zur Defektabbildung und zu ihrer Analyse vorteilhaft die *Lang-Methode* eingesetzt (Bild 4.113). Die Divergenz  $\varphi$  der von einer Röntgenröhre gelieferten Strahlung soll dabei größer sein, als der Linienbreite  $\Delta\lambda$  der verwendeten charakteristischen  $K_{\alpha 1}$ -Linie entspricht. Sie muß andererseits kleiner sein als der Winkelabstand zwischen den  $K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\alpha 2}$ -Linien, so daß dieses Liniendublett getrennt wird. Der Kristall wird mit dem Zählrohr auf Reflexionsstellung justiert,

wobei die Netzebenenschar, die zur Beugung gelangt, senkrecht zur Kristalloberfläche gewählt wird. Die abgebeugten Strahlen werden als schmaler Streifen auf dem Film abgebildet. Durch simultane Bewegung von Kristall und Film wird nacheinander ein größerer Kristallbereich durchfahren und abgebildet (Bild 4.114), wobei die Blende unbewegt bleibt. Die durchstrahlbare Dicke wird vom jeweiligen Massenabsorptionskoeffizienten (s. S. 324) bestimmt.

#### 4.10. Untersuchung von Kristallen mit Korpuskularstrahlen

Die Untersuchung von Kristallen mit Korpuskularstrahlen, in erster Linie mit Elektronen- und Neutronenstrahlen, gewinnt zunehmend an Bedeutung. Infolge der quantenmechanischen Doppelnatur jeder Materie als Teilchen und als Welle können jedem Teilchenstrom entsprechende *Materiewellen* zugeordnet werden. Ein Teilchenstrom aus Teilchen der Energie  $E$  hat nach *de Broglie* eine Frequenz  $\nu = E/h$  und eine Wellenlänge  $\lambda = h/p$ . Hierbei ist  $h$  die Plancksche Konstante und  $p = mv$  der Impuls eines Teilchens mit der relativistischen Masse  $m = m_0/\sqrt{1 - (v/c)^2}$  ( $m_0$  Ruhemasse des Teilchens,  $v$  Geschwindigkeit des Teilchens,  $c$  Lichtgeschwindigkeit im Vakuum). Für die Wellenlänge erhalten wir dann die sog. de Broglie-Beziehung  $\lambda = h/\sqrt{1 - (v/c)^2/m_0 v}$ . Betrachten wir Elektronen, die in einem elektrischen Feld beschleunigt werden, so erhalten wir für die Elektronenwellenlänge im Vakuum durch Einsetzen der betreffenden Größen

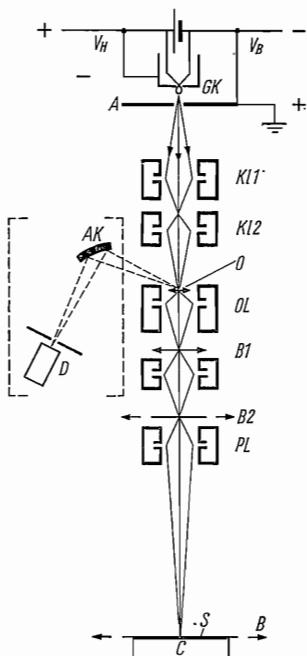
$$\lambda = h/\sqrt{2m_e e U} \left(1 + \frac{eU}{2m_e c^2}\right).$$

Dabei bedeuten  $e$  die Elementarladung des Elektrons,  $m_e$  seine Ruhemasse ( $m_e = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ g}$ ) und  $U$  die Beschleunigungsspannung. Danach ergeben sich für eine Beschleunigungsspannung von 1 kV eine Wellenlänge von 0,039 nm, für 10 kV von 0,012 nm, für 100 kV von 0,004 nm und für 1 MV von 0,0009 nm. Die Wellenlänge von schwereren Teilchen, wie Neutronen oder Protonen, mit einer Masse  $M$  ist um den Faktor  $m_e/M$  kleiner. Für langsame thermische Neutronen mit einer Energie von 0,025 eV beträgt sie z. B.  $\lambda_n = 0,18 \text{ nm}$ . Für schnelle Neutronen mit Energien von 1 MeV liegt die Wellenlänge in der Größenordnung der Durchmesser von Atomkernen und darunter. Nach diesen Angaben sind insbesondere für Elektronen bei niedrigen und mittleren Beschleunigungsspannungen und für thermische Neutronen Beugungseffekte an Kristallgittern zu erwarten. Die Wechselwirkung der Materiewellen mit Kristallen und anderen Stoffen ist gegenüber den elektromagnetischen Wellen wesentlich größer.

##### 4.10.1. Elektronenmikroskopie

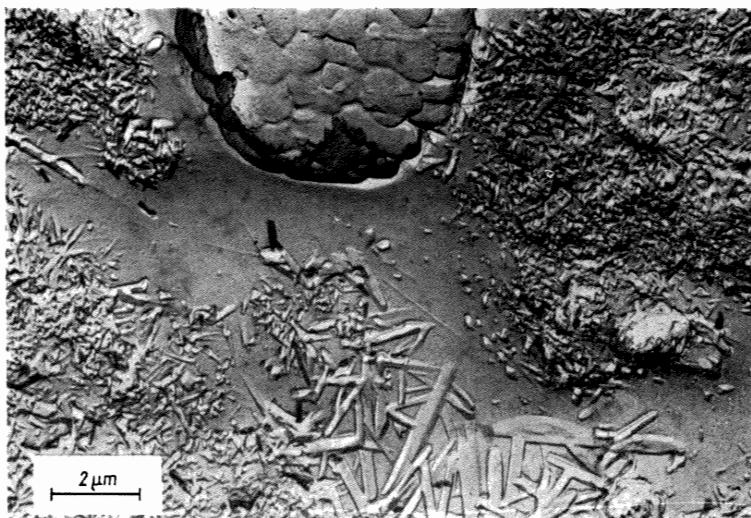
Das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops ist durch die Wellenlänge des Lichts begrenzt. Je kleiner die verwendete Wellenlänge ist, um so höher ist das Auflösungsvermögen. Beim *Elektronenmikroskop* werden Elektronenstrahlen anstelle der Lichtstrahlen verwendet. Konventionelle Elektronenmikroskope benutzen Beschleunigungsspannungen von  $30 \dots 100 \text{ kV}$ , denen Wellenlängen von  $0,007 \dots 0,004 \text{ nm}$  entsprechen. Das Elektronenmikroskop (Bild 4.115) ist im Prinzip wie ein Lichtmikroskop aufgebaut. Die Elektronenquelle ist eine haarnadelförmige Glühkatode in einem zylindrischen Schirm mit negativem Potential, der

auf die Elektronen gleichzeitig als elektrostatische Linse wirkt. Zwischen Anode und Katode wirkt die angelegte Beschleunigungsspannung. Rotationssymmetrische elektrische oder magnetische Felder üben auf Elektronenstrahlen die Wirkung von Linsen aus. In der Elektronenmikroskopie bezeichnet man als Linsen diejenigen Bauteile, die diese Felder erzeugen. Man unterscheidet *elektrostatische* und *magnetische Linsen*. Die Elektronen werden nach Durchtritt durch die Anode vom Kondensatorlinsensystem fokussiert und treffen als intensiver monochromatischer Strahl mit kleiner Apertur auf das Objekt. Die Objektivlinse und u. U. noch eine zusätzliche Linse erzeugen ein Zwischenbild, das durch die Projektivlinse auf einem Beobachtungsschirm abgebildet wird. Dabei können direkte Vergrößerungen zwischen 100 : 1 und 300 000 : 1 erreicht werden. Bei der Gitterabbildungstechnik, die Netzebenenscharen abbildet, sind sogar Vergrößerungen bis 500 000 : 1 möglich.



*Bild 4.115. Aufbau eines modernen Elektronenmikroskops (schematisch)*

*GK* Glühkatode; *A* Anode; *V<sub>H</sub>* Heizspannung; *V<sub>B</sub>* Beschleunigungsspannung; *KL1* und *KL2* Kondensatorlinsen; *O* Objekt; *B1* und *B2* Zwischenbilder; *OL* Objektivlinse; *ZL* Zwischenlinse; *PL* Projektivlinse; *B* Bildebene; *S* Bildschirm; *C* Kamera; *AK* Analysatorkristall; *D* Detektor



*Bild 4.116. Elektronenmikroskopische Gefügeaufnahme eines Elektroporzellans nach der Abdrucktechnik (Triafol-C/Pt-Abdruck) mit Mullit (nadelig und tafelig) und Tridymit (rundes Korn) in Glasmatrix*

(Aufn.: Hadan)

Da das Elektronenmikroskop eine Hochvakumanlage ist, wird das Objekt durch eine Objektschleuse in das Mikroskop eingebracht. Im Hinblick auf die Objektvorbereitung unterscheidet man Transmissions- und Abdrucktechniken. Die *Abdrucktechniken* dienen der Untersuchung der Oberflächenmorphologie auch dickerer Objekte. Hierzu wird ein Abdruck der Oberfläche hergestellt. Bei Verwendung direkter Abdrücke wird eine dünne Lackschicht oder eine Kohle- bzw. Kohle-Metall-Aufdampfschicht auf die Oberfläche gebracht und die Unterlage, das Objekt, in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst. Beim Durchstrahlen dieser Filme werden Elektronen absorbiert und die Intensität der Elektronenstrahlen entsprechend der durch das Oberflächenrelief bedingten unterschiedlichen Dicke geschwächt. Das ergibt einen Bildkontrast auf dem Leuchtschirm. Der Kontrast kann durch schräges Bedampfen mit Schwermetallen noch verstärkt werden. Häufig verwendet man Matrizenabdrücke. Dabei werden auf einen dicken Lackabzug (Negativ) abermals dünne Lackfilme aufgetragen oder Schichten aufgedampft, die dann nach Auflösung des Negativs im Elektronenmikroskop abgebildet werden (Bild 4.116). Mit den (direkten) Abdruckverfahren können ein laterales Auflösungsvermögen von  $1 \cdots 15 \text{ nm}$  und ein Stufenauflösungsvermögen von  $1 \cdots 2 \text{ nm}$  erreicht werden.

Wegen des im Vergleich zu Röntgenstrahlen sehr viel größeren Absorptionsvermögens aller Stoffe für Elektronenstrahlen können im Elektronenmikroskop nur sehr dünne Schichten durchstrahlt werden. Die maximale Schichtdicke hängt von der Dichte des Objektes und von der Beschleunigungsspannung ab und liegt gewöhnlich im Bereich von  $0,01 \cdots 1 \mu\text{m}$ . Mit zunehmender Beschleunigungsspannung wächst das Durchdringungsvermögen der Elektronenstrahlen, weshalb für die *Transmissionstechnik*, bei der ein geeignetes Objekt unmittelbar im Elektronenmikroskop durchstrahlt wird, bereits Geräte mit Beschleunigungsspannungen von einigen Megavolt konstruiert worden sind. Falls das Objekt nicht bereits in geeigneter Größe oder als dünne Schicht vorliegt, muß es für die Transmissionstechnik auf die maximale Dicke „abgedünnt“ werden. Das kann chemisch, elektrochemisch oder durch Ionenzerstäubung geschehen.

Der Bildkontrast entsteht bei der *Transmissionselektronenmikroskopie* auf verschiedene Weise. Zunächst gibt es einen Absorptionskontrast analog den Abdruck-

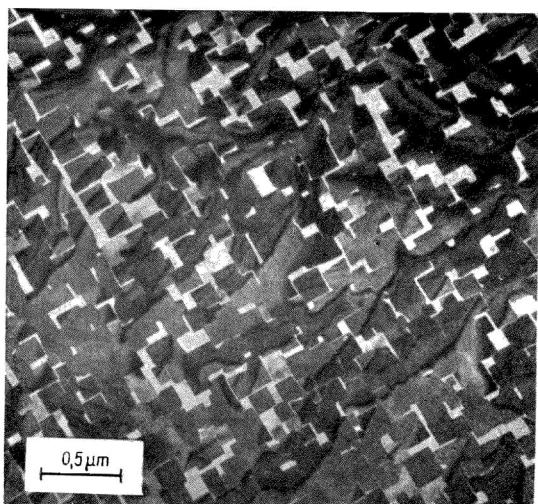


Bild 4.117. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Epitaxieschicht von PbTe auf einer NaCl-Spalträume

(Aufn.: Rechenberg)

techniken entsprechend der Dicke- bzw. Masseverteilung des Objektes (Bild 4.117). Bei kristallinen Objekten gibt es weiterhin Kontraste auf Grund von Beugungserscheinungen analog den Erscheinungen bei der Röntgenbeugungstopographie (s. Abschn. 4.9.9.). Mittels Beugungskontrastes lassen sich u. a. Gitterfehler, wie Versetzungen, Stapelfehler (Bild 4.118) und Zwillingsgrenzen abbilden. Die Breite des abgebildeten Bereichs einer Versetzungslinie beträgt hierbei rd. 1 nm. Dementsprechend ist das Auflösungsvermögen gegenüber der Röntgentopographie um den Faktor 1000 höher. Die elektronenmikroskopische Beobachtung ist also vor allem bei höheren Versetzungsdichten angebracht.

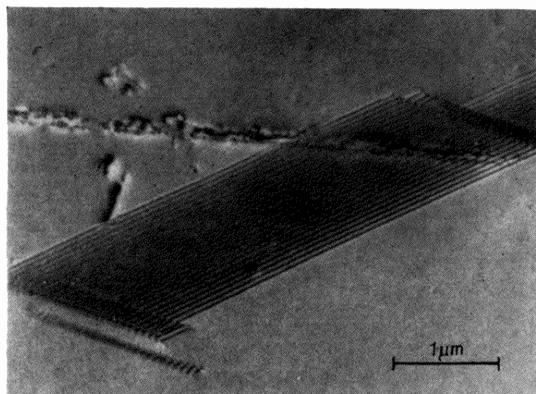


Bild 4.118. Höchstspannungselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahme eines Stapelfehlers in einer Silicium-Epitaxieschicht  
(Aufn.: Bartsch)

Während bei der *Hellfeldabbildung* von kristallinem Material stark beugende Bereiche dunkel erscheinen, da die abgebeugten Elektronen durch die Objektivapertur abgefangen werden und nicht zur Bildentstehung beitragen, werden bei der *Dunkelfeldabbildung* nur abgebeugte Strahlen ausgeblendet und zur Bilderzeugung genutzt. Ein Vergleich von Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung des gleichen Bereichs oder einer Serie von Dunkelfeldaufnahmen, die unterschiedliche Interferenzen zur Abbildung nutzen, kann wesentliche Informationen über die Natur der Kristalldefekte liefern. So können der Burgers-Vektor von Versetzungen, der Charakter von Stapelfehlern oder die Identität von Defektclustern bestimmt werden.

Hohe technische Anforderungen an die elektronenmikroskopische Anlage stellt die *Gitterabbildungstechnik* oder direkt auflösende Mikroskopie. Wie in einem normalen Mikroskop die Lichtstrahlen, so werden in einem Elektronenmikroskop die Elektronenstrahlen am Objekt in verschiedenen Ordnungen abgebeugt. Eine normale Hellfeldabbildung benutzt nur die nicht abgebeugten Strahlen (0. Ordnung) zur Abbildung im Beugungskontrast. Bei einer Dunkelfeldabbildung werden nur die Strahlen einer bestimmten Beugungsordnung benutzt, und man beobachtet als Beugungskontrast das lokale Beugungsvermögen für diese Ordnung. Bei den Gitterabbildungstechniken werden abgebeugte Strahlen verschiedener Ordnung zur Interferenz gebracht; es handelt sich um ein optisches Bild im Sinne der Theorie von *Abbé*. Bei der *Zweistrahltechnik* werden zur Abbildung einer Netzebenenschar nur die 0. Ordnung und ein Strahlenbündel der 1. Ordnung benutzt, wozu die Probe in richtiger Weise orientiert sein muß. Bei der Interferenz beider Strahlenbündel entstehen Interferenzstreifen, die ein Bild der betreffenden Netzebenenschar darstellen. Es ist bereits möglich, Netzebenenabstände bis herunter zu 0,1 nm auf-

zulösen. Damit lassen sich z. B. auch Stufenversetzungen oder Stapelfehler direkt abbilden. Bei der Überlagerung mehrerer Beugungsordnungen (Mehrstrahltechnik) ist es möglich, die atomaren Perioden (Netzebenenscharen) in mehreren Richtungen abzubilden. Für die Gitterabbildungstechnik werden bevorzugt die *Höchstspannungsmikroskope* mit Beschleunigungsspannungen in der Größenordnung von  $0,5 \cdots 3$  MV eingesetzt. Bei diesen Beschleunigungsspannungen erreichen die Elektronen fast die Lichtgeschwindigkeit, und relativistische Effekte erhalten Bedeutung. Die Höchstspannungselektronenmikroskopie erweitert die Untersuchungsmöglichkeiten beträchtlich. So wird die Durchstrahlbarkeit der Objekte besser, ist eine größere Objektbelastung auf Grund der geringeren Wechselwirkung der Elektronen mit dem Objekt möglich und wird ein höherer Kontrast in den Beugungsaufnahmen erzielt.

*Reflexionselektronenmikroskope* sind in ihrem prinzipiellen Aufbau mit dem Auflichtmikroskop vergleichbar. Mit ihnen können Oberflächen direkt elektronenoptisch abgebildet werden. Die Achse des Kondensorsystems bildet mit der Achse des übrigen Gerätes einen Winkel. Das Bild zeigt in Helffeld- oder Dunkelfeldabbildung topographische Details des Objektes mit hohem Kontrast, jedoch ist das Auflösungsvermögen geringer. Das Reflexionselektronenmikroskop wird in der Anwendungsbreite von dem *Scanningelektronenmikroskop* (*Rasterelektronenmikroskop*) überflügelt, das sowohl in Reflexion als auch in Transmission angewendet wird. Das Prinzip der Scanningelektronenmikroskopie beruht darauf, daß ein sehr schmaler Elektronenstrahl zeilenförmig über das meistens unpräparierte Objekt geführt wird und die zurückgestreuten Elektronen gesammelt werden. Diese Signale werden verstärkt und zu einem Gesamtbild zusammengesetzt. Das so entstandene Bild zeigt mit einer mehr als hundertfachen Tiefenschärfe gegenüber einem stark vergrößernden Lichtmikroskop das Oberflächenrelief (Bild 4.119) und Unterschiede im elektrischen oder magnetischen Zustand der einzelnen Objektbereiche. Die Vergrößerung kann über ein weites Gebiet (20 : 1 bis 100000 : 1)

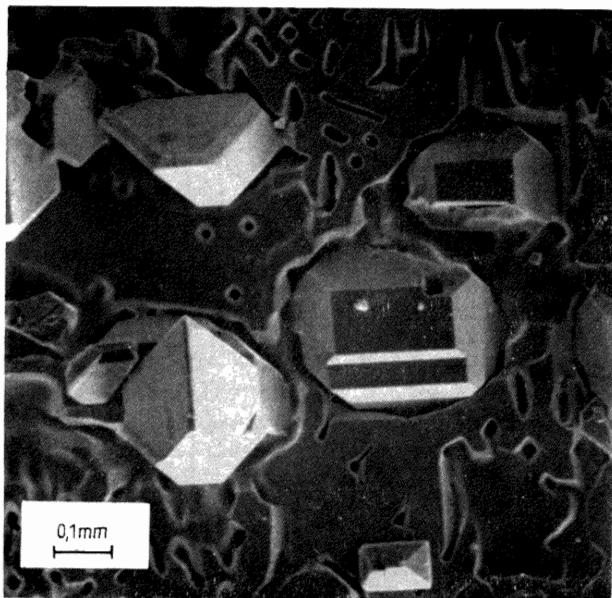


Bild 4.119. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Mischkristalls von  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$   
(Aufn.: Johansen u. Herrmann)

elektronisch variiert werden. Das Auflösungsvermögen reicht, bedingt durch die Elektronendiffusion im Objekt, in Reflexion nur bis zur Größenordnung von 10 nm, in Transmission bis zu 1 nm.

Nach einem ähnlichen Prinzip arbeitet die *Elektronenstrahlmikroanalyse*, bei der ebenfalls ein feiner Elektronenstrahl mit einem Durchmesser in der Größenordnung von  $1 \dots 0,1 \mu\text{m}$  zeilenförmig über die Probe geführt wird. Beim Auftreffen der Elektronen auf das Objekt werden nicht nur Elektronen gestreut und Sekundärelektronen erzeugt, sondern es entstehen auch Röntgenstrahlen (vgl. Abschn. 4.9.1.). Diese von der Probe als Strahlenquelle ausgehenden charakteristischen Röntgenstrahlen werden in ihrer spektralen Zusammensetzung und Intensität analysiert. Der Elektronenstrahlmikroanalysator besteht als selbständiges Gerät aus einer elektronenoptischen Anlage, einem optischen Beobachtungssystem, einem mechanischen Objektträger, einem Röntgenspektrometer, Detektoren und entsprechenden Aufzeichnungsgeräten. Es ist eine Kopplung mit einer anderen elektronenoptischen Anlage, z. B. einem Elektronenmikroskop, möglich (Bild 4.115, linke Seite). Die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung ist proportional der Sondenintensität. Die von der Probe ausgehende Röntgenstrahlung wird von einem Kristallspektrometer aufgelöst und von einem Detektor registriert. Mit geeigneten Spektrometerkristallen können alle Elemente vom Beryllium aufwärts qualitativ und quantitativ bis zu einem Verhältnis von 1 : 10 000 bestimmt werden. Das kleinste analysierbare Probenvolumen liegt in der Größenordnung von  $1 \mu\text{m}^3$ . Mit diesem Auflösungsvermögen kann man eine Punkt-, Linien- oder Flächenanalyse der Elementverteilung des Untersuchungsobjektes erhalten. Da keine andere mikroanalytische Methode eine so hohe lokalisierende und quantitative Bestimmung der einzelnen Elemente in einer Probe liefert, findet die Elektronenstrahlmikroanalyse breite Anwendung.

#### 4.10.2. Elektronenbeugung

Für die Beugung der Elektronen an einem Kristallgitter bzw. an den Netzebenenscharen des Kristalls gelten dieselben Grundgleichungen der geometrischen Theorie wie für die Röntgenbeugung. Man muß aber beachten, daß der Mechanismus der Elektronen- und Röntgenstreuung grundsätzlich verschieden ist. Während die elektromagnetischen Röntgenstrahlen lediglich durch die Elektronen der Atomhülle beeinflußt werden, kommt bei der Elektronenstreuung insbesondere die Wirkung der Atomkerne zur Geltung. Die Wechselwirkung der Elektronenstrahlen mit den Atomkernen ist etwa um den Faktor  $10^4$  größer als jene der Röntgenstrahlen mit den Atomelektronen. Infolgedessen ist die Intensität der Elektroneninterferenzen wesentlich größer als die Intensität der Röntgeninterferenzen. Im allgemeinen benötigen daher Elektronenaufnahmen eine viel kürzere Belichtungsdauer, und man erhält bereits bei dünnen Schichten intensive Elektroneninterferenzen. Durch die stärkere Streuung der Elektronenstrahlen ist es andererseits bedingt, daß die Absorption im Kristall wesentlich stärker ist als für die Röntgenstrahlen und nur dünne Schichten durchstrahlt werden können.

Die geometrische Auswertung der Braggschen Gleichung geschieht wieder mit Hilfe der auf dem reziproken Gitter beruhenden Ewaldschen Konstruktion. Wegen der geringeren Wellenlängen ( $0,004 \dots 0,007 \text{ nm}$ ) gegenüber den Röntgenwellenlängen wird der Radius der Ausbreitungskugel sehr groß. Unter Berücksichtigung der sich daraus ergebenden geringeren Glanzwinkel (bis rd.  $5^\circ$ ) kann die Ewald-Kugel praktisch als Ebene angesehen werden. Daraus folgt, daß die jeweils mit der

Ewald-Fläche zusammenfallende reziproke Ebene auf einem ebenen Schirm oder Film nahezu unverzerrt abgebildet wird.

Die *Elektronenbeugung* kann in Transmission oder Reflexion durchgeführt werden. Transmissionselektronenmikroskope gestatten gewöhnlich auch Beugungsuntersuchungen. Das Objekt befindet sich dann oberhalb einer sonst nicht betätigten Diffraktionslinse. Die übrigen Linsen dienen in diesem Fall zur Intensitätskontrolle. Andere Anordnungen gestatten auch die Beugung des Objektes in der zur normalen Abbildung verwendeten Position. Beim linsenlosen Strahlengang befindet sich zwischen Objekt und Aufzeichnungsfläche keine Linse mehr, und der Elektronenstrahl trifft entweder in Transmission mit senkrechtem Einfall auf die Objektfolie oder in Reflexion mit streifendem Einfall auf eine Objekt-oberfläche. Dabei kann die Fokussierung einmal im Objekt erfolgen, wobei nur sehr kleine Bereiche bestrahlt werden, zum anderen in der Aufzeichnungsebene, wobei größere Objektbereiche erfaßt werden.

Wie bereits erwähnt, ist das Beugungsbild eine nahezu unverzerrte Abbildung einer Ebene des reziproken Gitters auf die Abbildungsebene mit dem gewählten Abbildungsmaßstab. Wählen wir als geometrische Parameter den Abstand  $L$  zwischen dem Objekt und der Abbildungsebene und den Abstand  $R$  zwischen dem Primärstrahlfleck und den Beugungsreflexen, so erhalten wir für die Braggschen Reflexionsbedingungen die Beziehung  $R \cdot d = \lambda \cdot L$ . Der Faktor  $\lambda \cdot L$  ist die durch die Aufnahmeverhältnisse gegebene *Kamerakonstante*. Mit diesem Faktor ergibt sich aus dem Abstand zwischen Primärstrahlfleck und Beugungsreflex direkt der reziproke Wert des Netzebenenabstands. Bei polykristallinen Materialien ohne Textur liegt eine räumlich statistische Verteilung der Kristallorientierungen vor.

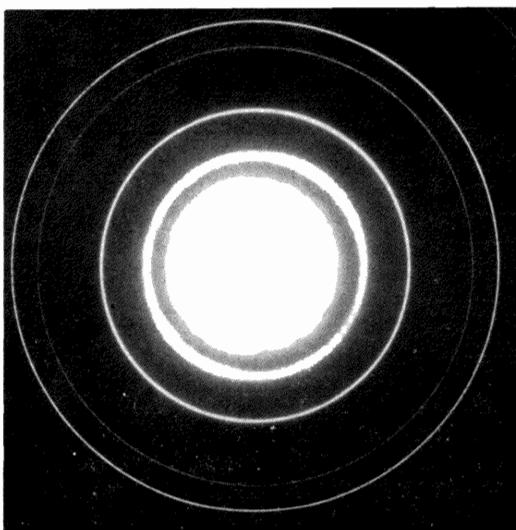


Bild 4.120. Elektronenbeugungsaufnahme einer polycristallinen Aluminiumauf-dampfschicht

(Aufn.: Raether)

Das reziproke Gitter wird so zu einer Folge von Kugeln, deren Mittelpunkte alle im Ursprung des reziproken Gitters liegen. Ihre Schnittkurven auf der Ewald-Fläche und damit auf der Abbildungsebene sind konzentrische Kreise um den Ursprung (Bild 4.120). Aus ihren Radien  $R$  können die entsprechenden  $d$ -Werte bestimmt werden. Aus dem Vergleich mit bekannten  $d$ -Werten (z. B. aus der

ASTM-Kartei) kann die Zusammensetzung der Probe aus einzelnen Kristallphasen ermittelt werden. Die Indizierung der Beugungsringe und die Bestimmung der Gitterkonstanten geschehen analog den Röntgenpulvermethoden (s. Abschn. 4.9.3.).

Das *Beugungsdiagramm* einer Einkristallprobe oder einer einkristallinen dünnen Schicht (Bild 4.121) resultiert aus der jeweils vorliegenden Orientierung. Das Beugungsbild kann analog dem Pulverdiagramm zur Phasendiagnostik heran-

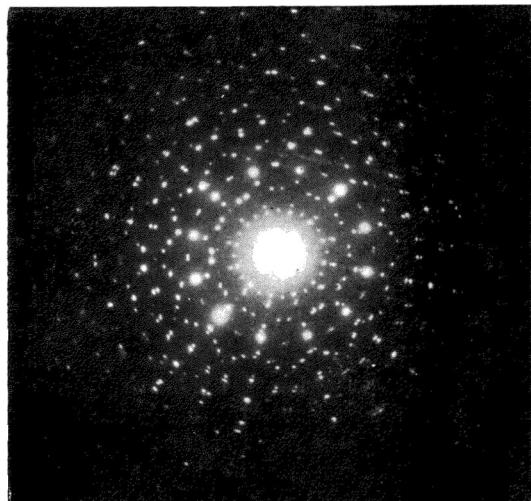


Bild 4.121. Transmissionselektronenbeugungsaufnahme einer Antimonschicht, orientiert in symmetrieäquivalenten Stellungen auf einer NaCl-Spaltafläche gewachsen,  $(0001)_{\text{Sb}}$  parallel  $(001)_{\text{NaCl}}$

(Aufn.: Rechenberg)

gezogen werden. Aus dem Beugungsbild sind weiterhin Informationen zu entnehmen, wie weit eine Schicht einkristallin ist, desorientierte Kristallite enthält oder – bei polykristallinem Material – eine Textur aufweist. Für die Auswertung von Beugungsdiagrammen und bei der Bestimmung einer vorliegenden Orientierung, z. B. bei Aufwachsschichten oder Epitaxieschichten auf einer einkristallinen Unterlage, sind theoretisch berechnete Beugungsdiagramme eine gute Hilfe. Das Beispiel einer solchen Beugungsaufnahme mit dem entsprechenden rechentechnisch simulierten Beugungsdiagramm zeigt Bild 4.122.

#### 4.10.3. Neutronenbeugung

Wie die Elektronen können auch die Neutronen an einem Kristallgitter gestreut werden. Für die Deutung der Interferenzen kann wieder, wie bei den Röntgenstrahlen und Elektronenstrahlen, die geometrische Theorie herangezogen werden. Die *Streuung der Neutronen* vollzieht sich im wesentlichen am Atomkern, wobei allerdings – im Gegensatz zu den Elektronen – wegen der elektrischen Neutralität des Neutrons keine Coulombsche Wechselwirkungen mit dem Kern auftreten können. Deshalb bestehen sehr charakteristische Unterschiede zwischen der *Neutronenbeugung* und der Röntgen- bzw. Elektronenbeugung, die gerade zur Bedeutung der Neutronenmethoden geführt haben. Die Streuamplitude ist für verschiedene Isotope verschieden, so daß diese mit Neutronenstrahlen zu unterscheiden sind. Da das Neutron ein Spinnmoment besitzt, hängt die Streuamplitude auch vom Spin des Kerns ab. Deshalb ist die Neutronenbeugung zur Untersuchung magnetischer Momente in Kristallstrukturen geeignet (vgl. Abschn. 4.4.3.). Schließ-

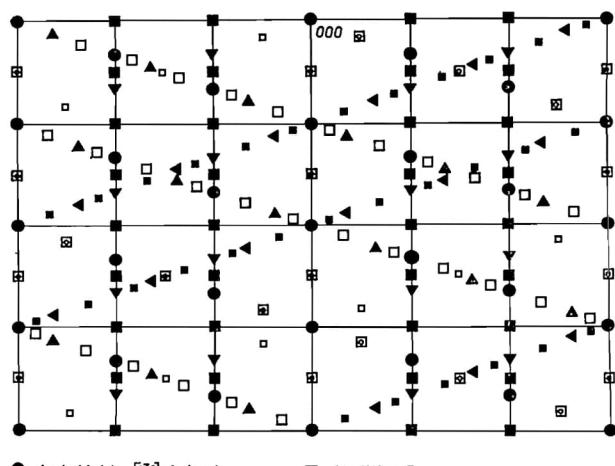
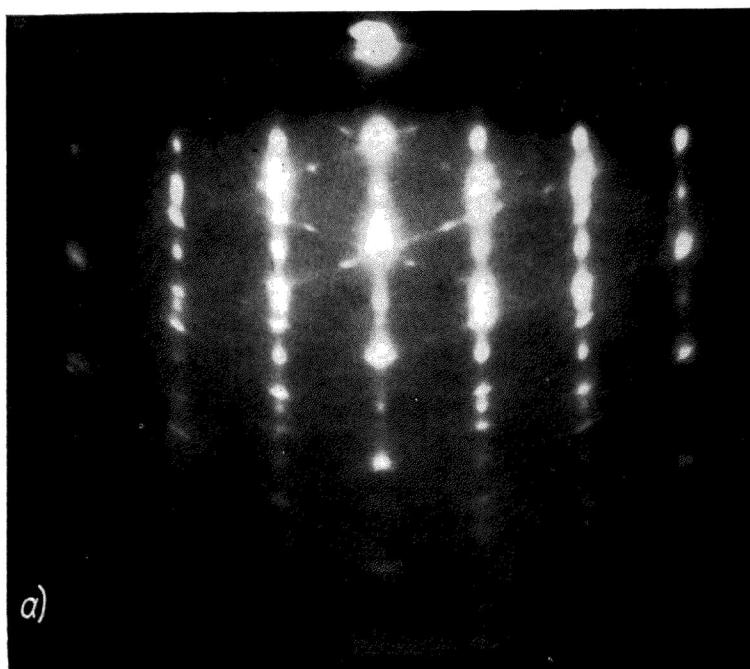


Bild 4.122. Reflexionselektronenbeugungsdiagramm einer CdSe-Aufdampfschicht auf einer (111)-Fläche von CaF<sub>2</sub>

- a) Beugungsdiagramm, Einstrahlazimut [1̄10];
- b) rechentechnisch simuliertes theoretisches Beugungsdiagramm  
(Aufn.: Messerschmidt)

lich ist die Streuamplitude des Wasserstoffatoms für Neutronen durchaus mit jenen anderer Atome vergleichbar, während es mit Hilfe von Röntgenstrahlen sehr schwierig ist, die Lage von Wasserstoffatomen in Kristallstrukturen zu ermitteln, da das Streuvermögen von Wasserstoff im Vergleich zu anderen Atomen äußerst gering ist. Daher hat die Neutronenmethode insbesondere auch zur Bestimmung von Wasserstoff-Positionen Anwendung gefunden. Bei den Röntgenmethoden sind im allgemeinen Atome mit benachbarten Ordnungszahlen (z. B. Fe mit  $Z = 26$  und Co mit  $Z = 27$ ) praktisch nicht zu unterscheiden. Demgegenüber können bei den Neutronen starke Unterschiede im Streuvermögen solcher Atome vorkommen. Ein Nachteil der Neutronenmethode ist darin zu sehen, daß die Streuamplituden nicht von  $\sin \vartheta/\lambda$  abhängen, während die Atomformfaktoren für die Röntgenstrahlen mit wachsendem  $\sin \vartheta/\lambda$  abnehmen (vgl. Abschn. 4.9.6.). Der bemerkenswerte Abfall des Atomformfaktors  $f_r$  bei großen Glanzwinkeln ist der entscheidende Faktor für die Konvergenz der Reihen, die bei der Fourier- und Patterson-Analyse verwendet werden. Ohne diese Konvergenz ist aber eine direkte Strukturbestimmung nicht möglich.

Auch hinsichtlich des Absorptionsverhaltens existieren zwischen Elektronen-, Röntgen- und Neutronenstrahlen erhebliche Unterschiede. Die Absorption von Elektronenstrahlen ist sehr hoch, so daß nur dünne Schichten durchstrahlt werden können. Bei den Röntgenstrahlen ist die Absorption stets größer als die Streuung, während die eigentliche Absorption bei der Neutronenbeugung praktisch vernachlässigbar klein ist. Die unelastische Streuung von Neutronen wird außerdem zur Untersuchung des Phononenspektrums von Kristallen eingesetzt.

## 5. LITERATURVERZEICHNIS

### Lehrbücher der Kristallographie und Mineralogie

- Backhaus, K.-O.*: Kristallografie-Wörterbuch. Englisch-Deutsch-Französisch-Russisch. Berlin: VEB Verlag Technik 1972.
- Battey, M. H.*: Mineralogy for Students. Edinburgh: Oliver and Boyd 1972.
- Betechtin, A. G.*: Lehrbuch der speziellen Mineralogie. 6. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1974.
- Buerger, M. J.*: Contemporary Crystallography. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1970.
- Correns, C. W.*: Einführung in die Mineralogie. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1968.
- Gay, P.*: The Crystalline State. Edinburgh: Oliver and Boyd 1972.
- Jagodzinski, H.*: Kristallographie. In: Handbuch der Physik (Hrsg.: S. Flügge). Bd. VII, Teil 1. Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1955.
- Kostov, I.*: Mineralogy. Edinburgh, London: Oliver and Boyd 1968.
- Kostov, I.*: Mineralogia. Moskva: Izd. Mir 1971.
- Leutwein, F.; Sommer-Kulazewski, C.*: Allgemeine Mineralogie. Bergakademie Freiberg 1960.
- McKie, D.; McKie, Chr.*: Crystalline Solids. London: Thomas Nelson and Sons Ltd. 1974.
- Phillips, F. C.*: An introduction to crystallography. 4. Aufl. Edinburgh: Oliver and Boyd 1971.
- Ramdohr, P.; Strunz, H.*: Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. 15. Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke-Verlag 1967.
- Sands, D. E.*: Introduction to Crystallography. New York: W. A. Benjamin 1969.

### Weiterführende Literatur zum Abschn. 1. Kristallstrukturlehre und Kristallmorphologie

Alle Lehrbücher sowie

- Buerger, M. J.*: Elementary Crystallography. New York: John Wiley & Sons 1956.
- Buerger, M. J.*: Introduction to Crystal Geometry. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1971.
- Burkhardt, I. I.*: Die Bewegungsgruppen der Kristallographie. Basel: Birkhäuser-Verlag 1947.
- Fischer, E.*: Einführung in die geometrische Kristallographie. Berlin: Akademie-Verlag 1956.
- Fischer, E.*: Einführung in die mathematischen Hilfsmittel der Kristallographie. Bergakademie Freiberg 1966.
- Goldschmidt, V.*: Atlas der Kristallformen. Heidelberg: Carl Winters Universitätsbuchhandlung 1913 bis 1923.
- International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. I-III. Birmingham: Kynoch Press 1965, 1966, 1968.
- Janssen, T.*: Crystallographic Groups. Amsterdam, London: North-Holland Publishing Company 1973, und New York: American Elsevier Publishing Company 1973.
- Jaswon, M. A.*: An Introduction to Mathematical Crystallography. London: Longmans 1965.
- Kopčík, V. A.*: Šubnikovskie gruppy (Schubnikow-Gruppen). Moskva: Izd. Moskovskogo Universiteta 1966.
- Lomont, J. S.*: Application of Finite Groups. New York, London: Academic Press 1959.
- Niggli, P.*: Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig: Gebrüder Borntraeger 1919.
- Raaz, F.; Tertsch, H.*: Geometrische und physikalische Kristallographie. 3. Aufl. Wien: Springer-Verlag 1958.
- Šafraňovskij, I. I.*: Lekcii po kristallomorfologii (Lektion der Kristallmorphologie). 3. Aufl. Moskva: Izd. Vyššaja Škola 1968.
- Šubnikov, A. V.; Kopčík, V. A.*: Simmetrija v nauke i iskusstve (Symmetrie in Wissenschaft und Kunst). 2. Aufl. Moskva: Izd. Nauka 1972.

- Streitwolf, H.-W.*: Gruppentheorie in der Festkörperphysik. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellsch. Geest & Portig K.-G. 1967.  
*Terpstra, P.; Codd, L. W.*: Crystallometry. London: Longmans, Green and Co. 1961.

### Weiterführende Literatur zum Abschn. 2. Kristallchemie

- Belov, N. V.*: Crystal Chemistry of Large-Cation Silicates. New York: Consultants Bureau 1961.  
*Bloss, F. D.*: Crystallography and Crystal Chemistry. New York: Holt Rinehart & Winston 1971.  
*Boki, G. B.*: Kristallochimija (Kristallchemie). 3. Aufl. Moskva: Izd. Nauka 1971.  
*Bragg, L.*: Claringbull, G. F.: Crystal Structures of Minerals. London: Bell 1965.  
*Bunn, C. W.*: Chemical Crystallography. 2. Aufl. Oxford: Clarendon Press 1961.  
*Coulson, C. A.*: Valence. 2. Aufl. Oxford: University Press 1963.  
*Dorain, P. B.*: Symmetrie und anorganische Strukturchemie. Berlin: Akademie-Verlag 1972.  
*Evans, R. C.*: An Introduction to Crystal Chemistry. 2. Aufl. Cambridge: University Press 1964.  
*Gorjunowa, N. A.*: Halbleiter mit diamantähnlicher Struktur. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellsch. 1971.  
*Greig, D.*: Elektronen in Metallen und Halbleitern. Berlin: Akademie-Verlag 1971.  
*Hartmann, H.*: Die chemische Bindung. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1964.  
*Hume-Rothery, W.*: Atomic Theory for Students of Metallurgy. 4. Aufl. London: Inst. of Metals 1962.  
*Jaffé, H. H.; Orchin, M.*: Symmetrie in der Chemie. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1967.  
*Kitaigorodskij, A. I.*: Molekuljarnye kristally (Molekülkristalle). Moskva: Izd. Nauka 1971.  
*Kleber, W.*: Kristallchemie. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellsch. 1963.  
*Krebs, H.*: Grundzüge der anorganischen Kristallchemie. Stuttgart: Ferdinand Enke-Verlag 1968.  
*Murrell, J. N.; Kettle, S. F. A.; Tedder, J. M.*: Valence Theory. London, New York, Sydney: John Wiley & Sons 1965.  
*Naray-Szabo, I.*: Inorganic Crystal Chemistry. Budapest: Akademiai Kiado 1969.  
*Pauling, L.*: The Nature of the Chemical Bond. 3. Aufl. Ithaca: Cornell University Press 1960 (deutsche Übersetzung: Verlag Chemie, Weinheim 1962).  
*Phillips, J. C.*: Covalent Bonding in Crystals, Molecules and Polymers. Chicago: University of Chicago Press 1970.  
*Schubert, K.*: Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1964.  
*Seel, F.*: Atomic Structure and Chemical Bonding. 3. Aufl. London: Methuen Monographs 1963.  
*Spicer, J. E.*: Chemische Bindung und Struktur. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellsch. Geest & Portig K.-G. 1971.  
*Strunz, H.*: Mineralogische Tabellen, 5. Aufl. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellsch. Geest & Portig K.-G. 1970.  
*Verma, A. R.; Krishna, P.*: Polymorphism and Polytypism in Crystals. New York, London, Sydney: John Wiley & Sons 1966.  
*Wells, A. F.*: Structural Inorganic Chemistry. 3. Aufl. Oxford: Clarendon Press 1962.  
*Wyckoff, R. W. G.*: Crystal Structures. 2. Aufl. New York: Interscience Publishers 1963 bis 1968.

### Weiterführende Literatur zum Abschn. 3. Physikalisch-chemische Kristallographie

- Amelinckx, L.*: The Direct Observation of Dislocations. New York: Academic Press 1964.  
*Batist, R. de*: Internal friction of structural defects in crystalline solids. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1972.  
*Bennet, A.; et al.*: Crystal Perfection and Imperfection. New York 1965.  
*Bollmann, W.*: Crystal defects and crystalline interfaces. New York: Springer-Verlag 1970.  
*Brice, J. C.*: The growth of Crystals from Liquids. Amsterdam, London: North-Holland Publishing Comp. und New York: American Elsevier Publishing Comp. 1973.

- Buckley, H. E.*: Crystal Growth. New York: John Wiley & Sons 1956.
- Chalmers, B.*: Principles of Solidification. New York, London, Sydney: John Wiley & Sons 1964.
- Crawford, J. H.; Slifkin, L. M.* (Hrsg.): Point Defects in Solids. Bd. 1–3. New York: Plenum Publishing Corp. 1973.
- Demus, D.; et al.*: Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1973.
- Elwell, D.; Scheel, H.J.*: Crystal Growth from High-Temperatur Solutions. London, New York: Academic Press 1975.
- Findlay, A.*: Die Phasenregel und ihre Anwendungen. 9. Aufl. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie 1958.
- Friedel, J.*: Dislocations. Oxford, Frankfurt (M.): Pergamon Press 1964.
- Gilman, J. J.* (Hrsg.): The Art and Science of Growing Crystals. London, New York: John Wiley & Sons 1963.
- Girifalco, L. A.*: Atomic Migration in Crystals. New York: Blaisdell Publishing Company 1964.
- Goodman, C. H. L.* (Hrsg.): Crystal Growth. London, New York: Plenum Publishing Corp. 1974.
- Hartmann, P.* (Hrsg.): Crystal Growth. Amsterdam, London: North-Holland Publishing Company und New York: American Elsevier Publishing Comp. 1973.
- Hirth, J. P.; Lothe, J.*: Theory of Dislocations. New York, St. Louis, San Francisco, Toronto, London, Sydney: McGraw-Hill Book Comp. 1968.
- Hirth, J. P.; Pound, G. M.*: Condensation and Evaporation. Nucleation and Growth Kinetics. Oxford: Pergamon Press 1963.
- Honigmann, B.*: Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen. Darmstadt: Steinkopff-Verlag 1958.
- Hook, A. v.*: Crystallization: Theory and Practice. New York, London: Reinhold Publishing Corporation 1961.
- Hull, D.*: Introduction to dislocations. 2. Aufl. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig: Pergamon Press 1975.
- Laudise, A.*: The Growth of Single Crystals. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall 1970.
- Leteurtre, J.; Quéré, Y.*: Irradiation effects in fissile materials. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1972.
- Matthews, I. W.* (Hrsg.): Epitaxial Growth. New York, San Francisco, London: Academic Press 1975.
- Matz, G.*: Kristallisation. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1969.
- Meyer, K.*: Physikalisch-chemische Kristallographie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1968.
- Mullin, J. W.*: Crystallization. London: Butterworth-Scientific Publications 1961.
- Newkirk, J. B.; Wernick, J. H.* (Hrsg.): Direct Observation of Imperfections in Crystals. New York, London: John Wiley & Sons 1962.
- Niedermayer, R.; Mayer, H.* (Hrsg.): Grundprobleme der Physik dünner Schichten. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1966.
- Nielsen, A. E.*: Kinetics of Precipitation. Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt (M.): Pergamon Press 1964.
- Nývlt, J.*: Industrial Crystallization from Solutions. London: Butterworth & Co 1971.
- Pamplin, R. P.* (Hrsg.): Crystal Growth. Oxford, New York, Toronto, Sydney: Pergamon Press 1975.
- Schneider, H. G.*: Epitaxie – Endotaxie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1969.
- Schneider, H. G.; Ruth, V.* (Hrsg.): Advances in Epitaxy and Endotaxy. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1971.
- Schultze, D.*: Differentialthermoanalyse. 2. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1971.
- Schumann, H.*: Metallographie. 7. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1969.
- Seeger, A.*: Theorie der Gitterfehlstellen. In: Handbuch der Physik (Hrsg.: S. Flügge). Bd. VII, Teil 1 (Kristallphysik), S. 383–665. Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1955.

- Shewmon, P. G.*: Diffusion in Solids. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1963.  
*Shewmon, P. G.*: Diffuzija v tverdykh telach (Diffusion in Festkörpern). Moskva: Izd. Metallurgija 1966.  
*Smakula, A.*: Einkristalle. Wachstum, Herstellung und Anwendung. Berlin, Göttingen, Heidelberg, München: Springer-Verlag 1962.  
*Stanley, H. E.*: Introduction to phase transition and critical phenomena. Oxford: Clarendon Press 1971.  
*Strickland-Constable, R. F.*: Kinetics mechanism of crystallization. London, New York: Academic Press 1968.  
*Ubbelohde, A. R.*: Melting and Crystal Structure. Oxford: Clarendon Press 1965.  
*Vogel, R.*: Die heterogenen Gleichgewichte. 2. Aufl. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellsch. Geest & Portig K.-G. 1959.  
*Vogel, W.*: Struktur und Kristallisation der Gläser. 2. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1971.  
*Volmer, M.*: Kinetik der Phasenbildung. Dresden, Leipzig: Th. Steinkopff-Verlag 1939.  
*Wilke, K.-Th.*: Kristallzüchtung. Berlin: VEB Verlag der Wissenschaften 1973.

#### Weiterführende Literatur zum Abschn. 4. Kristallphysik

- Abelés, F.* (Ed.): Optical Properties of Solids. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1972.  
*Adler, R. B.; Smith, A. C.; Longini, R. L.*: Introduction to Semiconductor Physics. New York, London: John Wiley and Sons 1964.  
*Amelinckx, L.*; et al.: Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1970.  
*Auleytner, J.*: X-Ray Methods in the Study of Defects in Single Crystals. Warschau: PWN – Polish Scientific Publishers 1967.  
*Azaroff, L. V.*: Introduction to Solids. New York, London: McGraw-Hill Book Comp. 1960.  
*Azaroff, L. V.*: Elements of X-Ray Crystallography. New York, London: McGraw-Hill Book Comp. 1968.  
*Azaroff, L. V.; Brophy, J. J.*: Electronic Processes in Materials. New York, London: McGraw-Hill Book Comp. 1963.  
*Azaroff, L. V.; Buerger, M. J.*: The Powder Method in X-Ray Crystallography. New York, London: McGraw-Hill Book Comp. 1958.  
*Bacon, G. E.*: X-Ray and Neutron Diffraction. London: Pergamon Press 1966.  
*Barrett, C. S.*: Structure of Metals. 2. Aufl. New York, Toronto, London: McGraw-Hill Book Comp. 1952.  
*Beljankin, D. S.; Petrow, W. P.*: Kristalloptik. Berlin: VEB Verlag Technik 1954.  
*Beyer, H.* (Hrsg.): Handbuch der Mikroskopie. Berlin: VEB Verlag Technik 1973.  
*Bhagavantam, S.*: Crystal Symmetry and Physical Properties. London, New York: Academic Press 1966.  
*Birss, R. R.*: Symmetry and Magnetism. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1964.  
*Born, M.*: Optik. Ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie. 3. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1965.  
*Born, M.; Wolf, E.*: Principles of Optics. 2. Aufl. Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt (M.): Pergamon Press 1964.  
*Bowkett, K. M.; Smith, D. A.*: Field-ion microscopy. Amsterdam, London: North-Holland Publishing Company 1968.  
*Brown, F. C.*: The Physics of Solids. London: W. A. Benjamin 1967.  
*Buchwald, E.*: Einführung in die Kristalloptik. Berlin: Walter de Gruyter 1963.  
*Buerger, M. J.*: Crystal Structure Analysis. New York, London: John Wiley and Sons 1960.  
*Buerger, M. J.*: The Precession Method in X-Ray Crystallography. New York, London: John Wiley and Sons 1964.  
*Donnay, J. D. H.*; et al.: Crystal Data (Determinative Tables). 3. Aufl. New York: Amer. Crystallographic Assoc. 1973.

- Emons, H.-H.; Keune, H.; Seyfarth, H.-H.:* Chemische Mikroskopie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1973.
- Fatuzzo, E.; Merz, W. J.:* Ferroelectricity. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1967.
- Freund, H. (Hrsg.):* Handbuch der Mikroskopie in der Technik. 8 Bde. Frankfurt (M.): Umschau Verlag 1957 bis 1968.
- Galopin, R. E.; Henry, N. F. M.:* Microscopic Analysis of the Opaque Minerals. Cambridge: Jeffer & Sons 1972.
- Gay, P.:* An Introduction to Crystal Optics. London: Longmans 1967.
- Glocker, R.:* Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. 5. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1971.
- Greig, D.:* Elektronen in Metallen und Halbleitern. Berlin: Akademie-Verlag 1971.
- Hartshorne, N. H.:* Practical Optical Crystallography. 4. Aufl. New York: American Elsevier Publishing Comp. 1970.
- Hartshorne, N. H.; Stuart, A.:* Crystals and the Polarising Microscop. 4. Aufl. London: Arnold 1970.
- Hawkes, P. W.:* Electron Optics and Electron Microscopy. London: Taylor & Francis 1972.
- Hayden, H. W.; Moffatt, W. G.; Wulff, J.:* The Structure and Properties of Materials. Vol. III: Mechanical Behaviour. New York, London: John Wiley and Sons 1965.
- Henry, N. F. M.; Lipson, H.; Wooster, W. A.:* The Interpretation of X-Ray Diffraction Photographs. London: Macmillan 1960.
- Hirsch, P. B.; et al.:* Electron Microscopy of Thin Crystals. London: Butterworth 1965.
- Holden, A.:* The Nature of Solids. New York, London: Columbia University Press 1968.
- Hornbogen, E.:* Durchstrahlungselektronenmikroskopie fester Stoffe. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie 1971.
- Hull, D.:* Introduction to Solids. Oxford: Clarendon Press 1965.
- James, R. W.:* The Crystalline State. Vol. II. The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays. London: Bell 1962.
- James, R. W.:* X-Ray Crystallography. London: Methuen Monographs 1963.
- Jona, F.; Shirane, G.:* Ferroelectric Crystals. Oxford, London, New York, Paris: Pergamon Press 1962.
- Kittel, C.:* Quantentheorie der Festkörper. München, Wien: R. Oldenbourg Verlag 1970.
- Kittel, C.:* Einführung in die Festkörperphysik. München, Wien: R. Oldenbourg Verlag 1969, und Leipzig: Akadem. Verlagsgesellsch. Geest & Portig K.-G. 1973.
- Kleber, W.:* Angewandte Gitterphysik. 3. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter 1960.
- Kleber, W.; Meyer, K.; Schoenborn, W.:* Einführung in die Kristallphysik. Berlin: Akademie-Verlag 1968.
- Kordes, E.:* Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem Polarisationsmikroskop. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie 1960.
- Kreher, K.:* Festkörperphysik. Berlin: Akademie-Verlag 1973.
- Laue, M. v.:* Röntgenstrahlinterferenzen. 3. Aufl. Frankfurt (M.): Akadem. Verlagsgesellsch. 1960.
- Lipson, M. S.:* Crystals and X-Rays. London, Winchester: Wykeham Publications 1970.
- Lipson, H.; Cochran, W.:* The Crystalline State. Vol. III: The Determination of Crystal Structure. London: Bell 1966.
- Lipson, H.; Taylor, C. A.:* Fourier Transforms and X-Ray Diffraction. London: Bell 1958.
- Loeb, A. L.:* Color and Symmetry. New York: Wiley Interscience 1966.
- Mirkin, L. I.:* Spravočník po rentgenostrukturálnomu analizu polikristalov (Handbuch der Röntgenstrukturanalyse von Polykristallen). Moskva: Gos. Izd. Fiziko Matemat. Literatury 1961.
- Moffatt, W. G.; Pearsall, G. W.; Wulff, J.:* The Structure and Properties of Materials. Vol. I: Structure. New York: John Wiley & Sons 1964.
- Müller, E. W.; Tsong, T. T.:* Field-Ion Microscopy. New York: American Elsevier Publishing Comp. 1969.
- Nuffield, E. W.:* X-Ray Diffraction Methods. New York: John Wiley & Sons 1966.
- Nye, J. F.:* Physical Properties of Crystals. Oxford: Clarendon Press 1957.

- Paufler, P.; Leuschner, D.*: Kristallographische Grundbegriffe der Festkörperphysik (WTB-Reihe, Bd. 156). Berlin: Akademie-Verlag 1975.
- Phillips, R. W.*: Mineral Optics. San Francisco: Freeman & Co. 1971.
- Picht, J.; Heydenreich, J.*: Einführung in die Elektronenmikroskopie. Berlin: VEB Verlag Technik 1966.
- Ramachandran, G. N.; Rameshan, S.*: Crystal Optics. In: Handbuch der Physik (Hrsg.: S. Flügge). Bd. XXV, Teil 1. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1961.
- Rath, R.*: Theoretische Grundlagen der allgemeinen Kristalldiagnose im durchfallenden Licht. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1969.
- Reimer, L.*: Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1967.
- Richardson, J. H.*: Optical Microscopy for the Materials Sciences. New York: Marcel Dekker 1971.
- Rinne, F.; Berek, M.*: Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop. 2. Aufl. Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung 1953.
- Rose, R. M.; Shepard, L. A.; Wulff, J.*: The Structure and Properties of Materials. Vol. IV: Electronic Properties. New York: John Wiley & Sons 1966.
- Sarantschina, G. M.*: Die Fedorow-Methode. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1963.
- Schatt, W.*: Einführung in die Werkstoffwissenschaft. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1972.
- Schimmel, G.*: Elektronenmikroskopische Methodik. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1969.
- Schulze, G. E. R.*: Metallphysik. Berlin: Akademie-Verlag 1967.
- Sheludew, I. S.*: Elektrische Kristalle. Berlin: Akademie-Verlag 1975.
- Smolenskij, G. A.; Krajnik, N. N.*: Ferroelektrika und Antiferroelektrika. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellsch. 1972.
- Sonin, A. S.; Strukow, B. A.*: Einführung in die Ferroelektrizität. Berlin: Akademie-Verlag 1974.
- Stout, G. H.; Jensen, L. H.*: X-Ray Structure Determination. London: Macmillan 1968.
- Tröger, W. E.*: Optische Bestimmung der gesteinbildenden Minerale. Teil 1. Bestimmungstabellen. 4. Aufl. Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung 1971.
- Wahlstrom, E. E.*: Optical Crystallography. 4. Aufl. New York: John Wiley & Sons 1969.
- Weissmantel, C.; u. a.*: Atom. Struktur der Materie. Leipzig: VEB Bibliographisches Institut 1970.
- Wert, C. A.; Thomson, R. M.*: Physics of Solids. New York, London: McGraw-Hill Book Comp. 1964.
- Winchell, A. N.*: Elements of Optical Mineralogy. Vol. I–III. New York: John Wiley & Sons 1957.
- Woolfson, M. M.*: An Introduction to X-Ray Crystallography. Cambridge: University Press 1970.
- Wooster, W. A.; Breton, A.*: Experimental Crystal Physics. Oxford: Clarendon Press 1970.
- X-Ray Powder Data File. Kontinuierliche Veröffentlichung der American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia.
- Ždanov, G. S.*: Fizika tverdogo tela (Festkörperphysik). Moskva: Izd. Moskovskogo Universiteta 1962.
- Želudev, I. S.*: Osnovy segnetoélektričeska (Grundlagen der Seignette-Elektrika). Moskva: Atomisdat 1973.

#### Zitierte Literatur zum Abschn. 1. Kristallstrukturlehre und Kristallmorphologie

- [1.1] *Bohm, J.; Wadewitz, H.*: Bestimmung von kristallographischen Elementen stabförmiger kubischer Einkristalle. Teile I, II, III. Krist. u. Techn. **1** (1966) S. 333–345; **1** (1966) S. 657–663; **2** (1967) S. 141–149.
- [1.2] *Menzer, G.*: Symbole von Flächen, Kanten und Punkten im hexagonalen System. Z. Kristallogr. **102** (1940) S. 391–414.

- [1.3] *Frank, F. C.*: On Miller-Bravais indices and fourdimensional vectors. *Acta Cryst.* **18** (1965) S. 862–866.
- [1.4] *Neumann, P.*: Vereinfachung kristallographischer Rechnungen in hexagonalen Gittern durch konsequente Benutzung des vierachsigen hexagonalen Koordinatensystems. *phys. stat. sol.* **17** (1966) S. K71–K74.
- [1.5] *Nicholas, F. J.*: The indexing of hexagonal crystals. *phys. stat. sol. (a)* **1** (1970) S. 563–571.
- [1.6] *Nicholas, F. J.*: The simplicity of Miller-Bravais indexing. *Acta Cryst.* **21** (1966) S. 880 u. 881.
- [1.7] *Kleber, W.*: Die Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur der Kristalle. *Naturwiss.* **42** (1955) S. 170–173.
- [1.8] *Kleber, W.*: Zum Problem der polaren Hemiedrie. *Chemie der Erde* **18** (1956) S. 167–178.
- [1.9] *Wondratschek, H.; Neubüser, J.*: Determination of the symmetry elements of a space group from the „general positions“ listed in the „International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. I“. *Acta Cryst.* **23** (1967) S. 349–352.
- [1.10] *Hellner, E.*: Descriptive symbols for crystal-structure types and homeotypes based on lattice complexes. *Acta Cryst.* **19** (1965) S. 703–712.
- [1.11] *Donnay, J. D. H.; Hellner, E.; Niggli, A.*: Symbolism for lattice complexes, revised by a Kiel symposium. *Z. Kristallogr.* **123** (1966) S. 255–262.
- [1.12] *Donnay, J. D. H.; Harker, D.*: A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *J. Mineral. Soc. Amer.* **22** (1937) S. 446–467.
- [1.13] *Hartmann, P.; Perdok, W. G.*: On the relation between structure and morphology of crystals I. *Acta Cryst.* **8** (1955) S. 49–52.

#### Zitierte Literatur zum Abschn. 2. Kristallchemie

- [2.1] *Goldschmidt, V. M.*: Kristallchemie. In: *Handwörterbuch der Naturwissenschaften*. 2. Aufl., Bd. 5, S. 1128–1154. Jena: Gustav Fischer-Verlag 1934.  
*Goldschmidt, V. M.*: Kristallchemie. *Fortschr. Miner. Krist. Petrogr.* **15** (1931) S. 73–146.
- [2.2] *Goldschmidt, V. M.*: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII: Die Gesetze der Kristallchemie. *Skrifter Norsk Vid. Akad. Oslo, I Mat. Naturv. Kl. Jp.* 1926, Nr. 2; VIII: Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Kristallen. *ibid.* 1927, Nr. 8.
- [2.3] *Niggli, P.*: Probleme der Naturwissenschaften. Basel: Birkhäuser-Verlag 1949.
- [2.4] *Friedrich, W.; Knipping, P.; Laue, M. v.*: Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Sitz.-Ber. Bayr. Akad. Wiss.* 1912, S. 303–330; *Ann. Phys.* **41** (1912) S. 971–981.
- [2.5] *Brill, R.; Grimm, H. G.; Hermann, C.; Peters, C.*: Studien über die chemische Bindung mittels Fourier-Analyse. *Naturwiss.* **26** (1938) S. 29 u. 30, 479–481; *Ann. Phys.* (**5**) **34** (1939) S. 393–400.
- [2.6] *Pauling, L.*: The Size of Ions and the Structure of Ionic Crystals. *J. Amer. Chem. Soc.* **49** (1927) S. 765–790.
- [2.7] *Phillips, J. C.*: Ionicity of the Chemical Bond in Crystals. *Rev. Mod. Phys.* **42** (1970) S. 317–356.
- [2.8] *Krebs, H.*: Chemische Bindung und Halbleitereigenschaften. *Physica* **20** (1954) S. 1125–1129.  
*Krebs, H.*: Der Einfluß homöopolarer Bindungsanteile auf die Struktur anorganischer Salze. *Z. anorg. Chem.* **278** (1955) S. 82–92.  
*Krebs, H.*: Die Entstehung metallischer Eigenschaften in Ionen- und Valenzgittern. *Naturwiss.* **40** (1953) S. 525 u. 526.
- [2.9] *Krug, J.; Wagner, B.; Witte, H.; Wölfel, E.*: Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen. *Naturwiss.* **40** (1953) S. 599–601.
- [2.10] *Buerger, M. J.*: Polymorphism and phase transformations. *Fortschr. Mineral.* **39** (1961) S. 9–24.  
*Buerger, M. J.*: Phasenumwandlungen. *Kristallografija* **16** (1971) S. 1084–1096 (russ.).
- [2.11] *Neuhaus, A.*: Synthese, Strukturverhalten und Valenzzustände der anorganischen Materie im Bereich hoher und höchster Drücke. *Chimia* **18** (1964) S. 93–103.
- [2.12] *Kleber, W.; Wilke, K.-Th.*: Synthese und Kristallchemie anorganischer Stoffe bei hohen Drücken und Temperaturen. *Krist. u. Techn.* **4** (1969) S. 165–199.

- [2.13] Schulze, G. E. R.; Wieting, J.: Über Bauprinzipien des CuZn<sub>2</sub>-Gitters. Z. Metallk. **52** (1961) S. 743–746.
- [2.14] Noll, W.: Zur Frage der Packungsdichte in Gittern: Die Packungsdichte im Diamantgitter. N. Jb. Miner. Mh. (1959) S. 34–37.
- [2.15] Liebau, F.: Bemerkungen zur Systematik der Kristallstrukturen von Silikaten mit hochkondensierten Anionen. Z. phys. Chem. **206** (1956) S. 73–85.  
Liebau, F.: Über die Kristallstruktur des Pyroxmangits (Mn,Fe,Ca,Mg) SiO<sub>3</sub>. Acta Cryst. **12** (1959) S. 177–180.
- [2.16] Jost, K. H.: Die Struktur des Bleiphosphats Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und allgemeiner Überblick über Polyphosphatstrukturen. Acta Cryst. **17** (1964) S. 1539–1544.
- [2.17] Below, N. W.: Chapter B of the Crystal Chemistry of Silicates. Fortschr. Mineral. **38** (1960) S. 4–6.

### Zitierte Literatur zum Abschn. 3. Physikalisch-chemische Kristallographie

- [3.1] Davison, S. G.; Levine, S. D.: Surface states. Solid State Physics **25** (1970) S. 2–149.
- [3.2] Hosemann, R.: Röntgenographische Untersuchungen der Ordnungszustände in Polymeren. Ber. Bunsen-Ges. f. phys. Chemie **74** (1970) S. 755–767.
- [3.3] Pfann, W. G.: Zone melting. New York: John Wiley & Sons 1957.
- [3.4] Barthel, J.; Jurisch, M.: Oszillation der Erstarrungsgeschwindigkeit beim Kristallwachstum aus der Schmelze mit rotierendem Keimkristall. Krist. u. Techn. **8** (1973) S. 199–206.
- [3.5] Tiller, W. A.: Principles of solidification. The art and science of growing crystals. New York, London: John Wiley & Sons 1963, S. 276–312.
- [3.6] Barthel, J.; Scharfenberg, R.: Autoradiographische Beobachtungen der Verteilung der Verunreinigungen in aus der Schmelze gewachsenen Aluminium-Einkristallen. In: Ausscheidungsvorgänge in Legierungen. Berlin: Akademie-Verlag 1964, S. 222–230.
- [3.7] Brandon, D. G.; et al.: A field ion microscope study of atomic configuration at grain boundaries. Acta Metall. **12** (1964) S. 813.
- [3.8] Sackmann, H.; Demus, D.: Eigenschaften und Strukturen thermotroper kristallin-flüssiger Zustände. Fortschr. chem. Forsch. **12** (1969) S. 349–386.
- [3.9] Steinträßer, R.; Pohl, L.: Chemie und Verwendung flüssiger Kristalle. Angew. Chem. **85** (1973) S. 706–718.
- [3.10] Durand-Charre, M.; Durand, F.: Effects of growth rate on the morphology of monovariant eutectics: MnSb-(Sb,Bi) and MnSb-(Sb,Sn). J. Cryst. Growth **13/14** (1972) S. 747–750.
- [3.11] Fidler, R. S.; Croker, M. N.; Smith, R. W.: The thermodynamics and morphologies of eutectics containing compound phases. J. Cryst. Growth **13/14** (1972) S. 739–746.
- [3.12] Kleber, W.; Raidt, H.: Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die exogene Symmetrie von Salol. Z. phys. Chem. **222** (1963) S. 1–14.
- [3.13] Tammann, G.: Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig: Verlag Johann Ambrosius Barth 1903.
- [3.14] Spangenberg, K.: Wachstum und Auflösung der Kristalle. In: Handwörterbuch der Naturwissenschaften. 2. Aufl., Bd. 10, S. 362–401. Jena: Gustav Fischer-Verlag 1935.
- [3.15] Bliznakov, G.: Die Kristalltracht und die Adsorption fremder Beimischungen. Fortschr. Min. **36** (1958) S. 149–191.
- [3.16] Kaišev, R.; Budevski, E.; Malinovski, S.: Elektrolytische Wachstumsformen von kugelförmigen Silbereinkristallen. C. R. Acad. Bulg. Sci. **2** (1949) S. 29–32.
- [3.17] Knacke, O.; Stranski, J. N.: Die Theorie des Kristallwachstums. Ergebnisse d. exakt. Naturwiss. **24** (1952) S. 383–427.
- [3.18] Budevski, E.; et al.: Zweidimensionale Keimbildung und Ausbreitung von monoatomaren Schichten an versetzungsfreien (100)-Flächen von Silbereinkristallen. phys. stat. sol. **13** (1966) S. 577–588.
- [3.19] Kalb, G.: Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Bestimmung der Symmetrie und Formenentwicklung der Kristallarten. Z. Krist. **89** (1934) S. 400–409.
- [3.20] Bethge, H.: Oberflächenstrukturen und Kristallbaufehler im elektronenmikroskopischen Bild, untersucht am NaCl. phys. stat. sol. **2** (1962) S. 3–27 u. 775–820.

- [3.21] Eckstein, H.-J.; Spies, H.-J.: Dendritenmorphologie und Mikroseigerung bei dentritischer Erstarrung von Stahl. In: Kristallisation. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1969, S. 95–111.
- [3.22] Sears, G. W.; Brenner, S. S.: Metal whiskers. Metal. Progr. **70** (1956) S. 85–89.
- [3.23] Heimann, R.: Dissolution forms of single crystal spheres of quartz in acid alkali fluoride melts. J. Cryst. Growth **18** (1973) S. 61–69.
- [3.24] Bohm, J.: Experimentelle Verfahren zur unmittelbaren Untersuchung von Versetzungen. Fortschr. Min. **38** (1960) S. 82–95.
- [3.25] Johnston, W. G.: Dislocation etch pits in non metallic crystals. Progr. in Ceram. Sci. (Oxford) Vol. **2** (1961) S. 3–75.
- [3.26] Schaarwächter, W.: Zum Mechanismus der Versetzungsätzung. phys. stat. sol. **12** (1965) S. 375–382 u. 865–876.
- [3.27] Kleber, W.; Wilke, K.-Th.: Synthese und Kristallchemie anorganischer Stoffe bei hohen Drücken und Temperaturen. Krist. u. Techn. **4** (1969) S. 165–199.
- [3.28] Schäfer, H.: Chemische Transportreaktionen. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie 1962.
- [3.29] Vultée, J. v.: Die orientierten Verwachsungen der Mineralien. Fortschr. Min. **29/30** (1950/51) S. 297–378.
- [3.30] Kleber, W.; Weis, J.: Keimbildung und Epitaxie von Eis. Z. Krist. **110** (1958) S. 30–46.
- [3.31] Neuhaus, A.: Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie). Fortschr. Min. **29/30** (1950/51) S. 136–296.
- [3.32] Haggerty, J. S.; O'Brien, J. L.; Wenckus, J. F.: Growth and characterisation of single crystal  $ZrB_2$ . J. Cryst. Growth **3/4** (1968) S. 291–294.
- [3.33] Kleber, W.: Über orientierte heterogene Keimbildung in kristallisierten Phasen. Forschg. Fortschr. **36** (1962) S. 257–262.
- [3.34] Hauser, O.; Schenk, M.: Strahleninduzierte Phasenumwandlungen. Kernenergie **6** (1963) S. 655–667; phys. stat. sol. **18** (1966) S. 547–555.

### Zitierte Literatur zum Abschn. 4. Kristallphysik

- [4.1] Abrahams, S. C.; Reddy, J. M.; Bernstein, J. L.: Ferroelectric lithium niobate 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24 °C. J. Phys. Chem. Solids **27** (1966) S. 997–1012.
- [4.2] Träuble, H.: Der Einfluß innerer Spannungen und der Feldstärke auf die magnetische Bereichsstruktur von Eisen-Silizium-Einkristallen. Z. Metallk. **53** (1962) S. 211–231.
- [4.3] Kitz, A.: Über die Symmetriegruppen von Spinverteilungen. phys. stat. sol. **10** (1965) S. 455–466.
- [4.4] Šubnikov, A. V.: Simmetrija i antisimetrija konečnyh figur (Symmetrie und Antisymmetrie endlicher Figuren). Moskva: Izd. Akad. Nauk SSSR 1951.
- [4.5] Belov, N. V.; Neronova, N. N.; Smirnova, T. S.: Šubnikovskie gruppy (Die Schubnikow-Gruppen). Kristallografija **2** (1957) S. 315–325.
- [4.6] Donnay, G.; et al.: Symmetry of magnetic structures: Magnetic structure of chalcopyrite. Phys. Rev. **112** (1958) S. 1917–1923.
- [4.7] Bohm, J.: Zur Systematik der kristallographischen Symmetriegruppenarten. N. Jb. Miner. Abh. **100** (1963) S. 113–124.
- [4.8] Niggli, A.; Wondratschek, H.: Eine Verallgemeinerung der Punktgruppen I und II. Z. Krist. **114** (1960) S. 215–231; **115** (1961) S. 1–20.
- [4.9] Loeb, A. L.: Color and symmetry (Ed.: M. J. Buerger). London: John Wiley & Sons 1971.
- [4.10] Wondratschek, H.; Bülow, R.; Neubüser, J.: On crystallography in higher dimensions. Acta Cryst. A **27** (1971) S. 517–535.
- [4.11] Emmons, R. C.: The double variation method. Amer. Mineral. **14** (1929) S. 482–490.
- [4.12] Hobden, M. V.: Optical activity in a non-enantimorphous crystal of class 4:  $CdGa_2S_4$ . Acta Cryst. A **25** (1969) S. 633–638.
- [4.13] Kaminow, J. P.; Turner, E. H.: Electrooptic light modulators. Proc. IEEE **54** (1966) S. 1374–1390.
- [4.14] Minck, R. W.; Terhune, R. W.; Wang, C. C.: Nonlinear optics. Appl. Optics **5** (1966) S. 1595–1612.

- [4.15] Eßmann, U.: Elektronenmikroskopische Untersuchung der Versetzungsanordnung in plastisch verformten Kupfereinkristallen. *Acta Metall.* **12** (1964) S. 1468–1470.
- [4.16] Mughrabi, H.: Elektronenmikroskopische Untersuchung der Versetzungsanordnung verformter Kupfereinkristalle im belasteten Zustand. *Phil. Mag.* **23** (1971) S. 897–929.
- [4.17] Eßmann, U.: Die Versetzungsanordnung in plastisch verformten Kupfereinkristallen. *phys. stat. sol.* **3** (1963) S. 932–949.
- [4.18] Plendl, J. N.; Gielisse, J. P.: Hardness of nonmetallic solids on an atomic basis. *Phys. Rev.* **125** (1962) S. 828–832.
- [4.19] Kusnezow, W. D.: Einfluß der Oberflächenenergie auf das Verhalten fester Körper. Berlin: Akademie-Verlag 1961.
- [4.20] Stöckmann, F.: Zur Physik der Kristallphosphore. *Naturwiss.* **39** (1952) S. 226–240.
- [4.21] Meyer, K.; Polly, F.: Tribolumineszenzuntersuchungen an Alkalihalogeniden und Rohrzucker. *phys. stat. sol.* **8** (1965) S. 441–456.
- [4.22] Kiss, Z. J.: Photochromic materials for quantum electronics. *IEEE Journal QE*–**5** (1969) S. 12–17.
- [4.23] Wadewitz, H.: Zum Ätzverhalten von Kleinwinkelkorngrenzen in Wolfram. In: Realstruktur und Eigenschaften von Reinststoffen. Berlin: Akademie-Verlag 1967.

## 6. SACHWÖRTERVERZEICHNIS

- A-, B-, C-Gitter** 22  
**Abdrucktechnik** 366  
**Abgleitung** 301  
**Abriebfestigkeit** 308  
**Absorptionsfaktor** 351  
**Absorptionskante** 324  
**Abtrennungsarbeit** 198  
**Achsen der Kristallstruktur** 78  
**Achsenystem** 23  
**Actiniden** 115  
**Actinidenkontraktion** 115  
**Adsorptionsmischkristalle** 217  
**Aktivatoren** 314  
**Aktivierungsenergie** 219  
**Akzeptoren** 313  
**Akzessorien** 202  
**Alaun** 212  
**Albit** 58, 75, 214  
**Alizarin** 215f.  
**Aluminium** 251  
**A-Metalle** 129  
**Ammoniumhydrogenphosphat** 212  
**Amorph** 14  
**Analcim** 202  
**Anglesit** 61  
**Anisotrop** 15, 19  
**Annihilation** 173  
**Antiferroelektrisch** 246  
**Antiferromagnetika** 254f.  
**Anti-Frenkel-Fehlordnung** 172  
**Antigorit** 158  
**Antisotypie** 124  
**Antimonglanz** 12  
**Antiphasengrenze** 132  
**Anti-Schottky-Fehlordnung** 172  
**Antisymmetrieelement** 256  
**Antisymmetriegruppe** 256  
**Antisymmetrieoperation** 256  
**Apatit** 67  
**Aragonit** 61, 125, 283  
**Äthylammoniumjodid** 59  
**Atombindung** 105  
**Atomfaktor** 353  
**Atomradien** 111, 113f., 116, 121  
**Atomvolumen** 134  
**Ätzgrübchen** 180, 205ff.  
**Auflichtmikroskopie** 274  
**Auflösungskörper** 205  
**Auflösung von Kristallen** 205  
**Augit** 27  
**Ausbreitungskugel** 340f.  
**Auslöschungsgesetze** 346ff.  
**Auslöschungsschienen** 278  
**Auslösungsstellung** 278  
**Außerordentlicher Strahl** 261  
**Axinit** 58  
**Bändermodell** 311, 314  
**Barkhausen-Sprünge** 253  
**Basis** 44  
**Basisvektor** 19  
**Beckesche Linie** 276  
**Beilby-Schicht** 183  
**Belastungsdichte** 88f.  
**B-Elemente** 129  
**Benitoit** 68, 157  
**Berg-Barrett-Methode** 361  
**Beryll** 69, 157, 251  
**Besetzungsichte** 88  
**Beugungsdiagramm** 371  
**Beugungskontrast** 367  
**Beugung von Röntgenstrahlen** 325ff.  
**Bindungstyp** 110  
**Bindungszustände** 101ff.  
**Binormale** 270  
**Biradiale** 271  
**Bireflexion** 290  
**Bisektrix** 270, 284  
**Bleijodid** 215  
**Blochwände** 252  
**Borax** 39  
**Borazon** 213  
**Born-Haberscher Kreisprozeß** 104  
**Bortrioxid** 211  
**Bragg-Brentano-Methode** 337f.  
**Braggsche Gleichung** 327  
**Bravais-Gitter** 20ff.  
**Bravais-Indizes** 55  
**Bravaissches Prinzip** 92  
**Brechungsgesetz** 260  
**Brechungsindex** 118, 260, 275  
**Bremsstrahlung** 321  
**Bridgman-Methode** 209f.  
**Burgers-Vektor** 178, 367  
**Cahnit** 65  
**Calcit** 63, 122, 251, 264, 266, 305  
**Calciumthiosulfat** 58

- Cerussit 283  
 Chalkopyrit 66  
 Charakteristische Röntgenstrahlung 321f.  
 Chemisches Polieren 207  
 Chemische Transportreaktionen 214  
 Chrysotil 158, 160  
 Clathrate 167  
 Cluster 170  
 Coesit 126f.  
 Cordierit 157  
 Coulombsches Kraftgesetz 101  
 Cristobalit 161  
 Crowdions 227  
 Czochralski-Methode 209, 211
- D**ebye-Scherrer-Methode 334f., 342  
 Deckoperation 41  
 Defektcluster 367  
 Deformation 296  
 Deformationstensor 232  
 Deltoiddodekaeder 70, 72  
 Dendriten 203  
 Diaboleit 65  
 Diadochie 123f.  
 Diamagnetische Kristalle 251f.  
 Diamant 105, 126f., 213  
 Dichroismus 266  
 Dichteste Kugelpackung 97f., 100  
 Dielektrikum 240  
 Dielektrische Polarisation 290  
 Dielektrizitätskonstante 240f., 291, 294  
 Diffusion 218ff.  
     Bergauf-Diffusion 221  
     Mehrphasendiffusion 222  
     Pipe-Diffusion 291  
     Selbstdiffusion 219f.  
     Volmer-Diffusion 219  
     Volumendiffusion 219  
 Diffusionskoeffizient 220  
 Dihexagonale Dipyramide 69  
 Dioptas 62  
 Dipol-Dipol-Kräfte 108  
 Disdodekaeder 71f.  
 Dispersion 286f.  
 Dispersionskräfte 109  
 Disthen 307  
 Ditetragonale Dipyramide 66, 68  
 Ditrigonales Skalenoeder 63  
 Dolomit 62  
 Doma 46f.  
 Domäne 246f.  
 Domänengrenze 207  
 Donatoren 313  
 Doppelbrechung 261, 264  
 Doppelvariationsmethode 276  
 Dotierung 313  
 Drehachse 42ff., 50f.
- Drehkristallmethode 331ff., 341f.  
 Drehspiegelachse 49  
 Drehspiegelung 49  
 Drehung 41, 44  
 Druck-Abstands-Paradoxon 127  
 Druck-Homologen-Regel 127  
 Druck-Koordinations-Regel 126  
 Dublett 317  
 Dulong-Petitsches Gesetz 107  
 Dunkelfeldabbildung 367  
 Durchlichtmikroskopie 274
- Effektiver Verteilungskoeffizient 174f.  
 Eigenhalbleitung 312  
 Einelektronen 311f.  
 Einfachketten 157f.  
 Einkristall 207  
 Einlagerungsmischkristalle 123  
 Einlagerungsstruktur 161  
 Eis 13, 215, 251  
 Elastizitätsgrenze 296  
 Elastizitätskoeffizient 297f.  
 Elastizitätsmodul 297f.  
 Elastooptischer Effekt 168  
 Elektrische Leitfähigkeit 310  
 Elektrische Leitung 239f.  
     Leitfähigkeitstensor 240  
     Stromdichte 239  
     Widerstandstensor 240  
 Elektrokristallisation 213  
 Elektrolytisches Polieren 207  
 Elektronegativität 120f.  
 Elektronenbeugung 369f.  
 Elektronendichte 354  
 Elektroneninterferenz 369  
 Elektronenleitung 310  
 Elektronenlöcher 169, 312  
 Elektronenmikroskop 364  
     Höchstspannungsmikroskop 368  
     Rasterelektronenmikroskop 368  
     Reflexionselektronenmikroskop 368  
 Elektronenstörstellen 169  
 Elektronenstrahlmikroanalyse 365  
 Elektrooptischer Effekt 294  
 Elektrostatische Valenzregel 152f.  
 Elektrovalente Bindung 101f.  
 Elementarzelle 20, 77  
 Ellipsoide 231  
 Emissionsspektrum 321  
 Enantimorphie 59, 96  
 Endotaxie 217  
 Entglasung 194  
 Epitaxie 214ff.  
 Epsomit 61  
 Erholung 218, 305  
 Ermüdung 305  
 Eutektikum 188ff.

- Ewaldsche Konstruktion 340 ff., 369  
 Exoelektronen 219, 316  
 Exomorphose 197  
 Extinktionskontrast 363  
 Exzitonen 169, 311
- F**arbgruppen 258  
 Farbzentren 169, 173  
 F-Bande 173  
 Fehlpassungsversetzung 216  
 Feldspat 161  
 Fergusonit 65, 227  
 Fermi-Kante 311 f.  
 Fernordnung 19  
 Ferrimagnetika 255  
 Ferrite 255  
 Ferroelastischer Effekt 247  
 Ferroelektrische Kristalle 243  
 Ferromagnetische Domäne 252  
 Ferromagnetische Kristalle 252  
 F-Gitter 22, 24  
 Ficksches Gesetz 219 f.  
 Flächenhäufigkeitszahl 349  
 Flächenkeim 200  
 Flächennormale 28  
 Flächennormalenbündel 28  
 Flächennormalenwinkel 25  
 Flächenpol 28 f.  
 Flächensymbol 33  
 Flächenwinkel 25  
 Fluorit 73, 75, 251, 309, 318  
 Flüssige Kristalle 185 ff.  
 Fokus 320  
 Fokussonen 227  
 Form 34, 54, 87 f., 200  
     allgemeine Form 54  
     Grenzform 55  
     spezielle Form 54  
 Formsymbol 34  
 Fourier-Synthese 355 f.  
 Frank-Read-Quelle 303  
 Frenkel-Defekt 172  
 Frequenzfaktor 220  
 Fresnelsches Ellipsoid 267  
 Friedelscher Satz 359  
 F-Zentrum 173 f.
- Gangunterschied 277  
 Gekreuzte Polarisatoren 276  
 Geometrischer Faktor 351  
 Germanium 211  
 Gerüstsilikate 160  
 Gesetz der Winkelkonstanz 28  
 Gips 60  
 Gitter 19 ff.  
 Gitterabbildungstechnik 367  
 Gitterenergie 103 f., 308
- Gittergerade 35  
 Gitterkomplex 87  
 Gitterkonstante 19  
 Glanz 290  
 Glanzwinkel 327  
 Gläser 194  
 Gleichgewichtsform eines Kristalls 199 f.  
 Gleichgewichtsverteilungskoeffizient 174  
 Gleitebene 299  
 Gleitebene einer Versetzung 302  
 Gleitkomponente 79 f.  
 Gleitkurve 301  
 Gleitrichtung 299  
 Gleitspiegeline 77, 79 f., 80, 92, 346 f.  
 Gleitspiegelung 77, 79  
 Gleitsystem 300  
 Goniometer 25  
     Anlegegoniometer 25 f.  
     Reflexionsgoniometer 25 ff.  
 Granat 73, 251  
 Graphit 126 f.  
 Grimm-Sommerfeldsche Regel 143  
 Großwinkelkorngrenze 182 f.  
 Guinier-Methode 338  
 Guinier-Preston-Zone 170  
 Gyre 42  
 Gyroide 48
- H**abitus 40, 88  
 Haftterme 314  
 Halbkristallage 198  
 Halbleiter 310, 312  
 Halbwellenspannung 294  
 Hämatit 63  
 Harmonische 293, 295  
 Härte 306 f.  
     Bohrhärte 307  
     Brinell-Härte 307  
     Härteskala nach Mohs 306 f.  
     Pendelhärte 307  
     Ritzhärte 306  
     Schleifhärte 307  
     Vickers-Härte 307  
 Hauptbrechungssindizes 267, 269  
 Hauptschnitt 261  
 Hellfeldabbildung 367  
 Hemiedrie 58  
 Hemimorphie 58  
 Heterodesmisch 109  
 Heterogen 11  
 Heteropolare Bindung 101, 110  
 Heterotaxie 218  
 Hexagonale Dipyramide 67  
 Hexagonales Trapezoeder 69  
 Hexakisoktaeder 72 f.  
 Hexakistetraeder 71 f.  
 Hilgardit 60

- (hkl) Flächensymbol 33  
 {hkl} Formsymbol 34  
 Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese 213  
 Hohlformen 203  
 Holoedrie 58  
 Homodesmisch 109  
 Homogen 11  
 Homöopolare Bindung 101, 105, 110  
 Homöotekt 133  
 Hookesches Gesetz 297  
 Hornblende 28  
 Hume-Rothery-Phase 132  
 Hybridbindung 106  
 Hydrostatische Waage 228f.  
 Hydrothermalsynthese 213  
 Hypermorphie 73  
 Hypomorphie 64
- Idealkristall 168  
 Idealstruktur 168  
 Identische Punkte 18  
 Idlerfrequenz 293  
 I-Gitter 22, 24, 346  
 Ikositetraeder 70, 72  
 Immersionsmethode 275  
 Impfkristall 191  
 Indikatrix 267ff., 281, 294  
 Indizes der Geraden 35  
 Induktionskräfte 169  
 Induzierte Emission 317  
 Induzierter Raman-Effekt 296  
 Inkohärent 184  
 Innenreflex 290  
 Innere Spannung 168  
 Intensitätsmessung von Röntgenrefle-  
     xionen 348f.  
 Interferenzfarben 278f.  
 Internationale Symbole 43, 47, 57  
 Inversion 47  
 Inversionsdrehachse 48f.  
 Inversionsdrehung 48  
 Ionare Bindung 101ff., 105  
 Ionare Struktur 144  
 Ionenleitung 310  
 Ionenradien 111, 113f., 116, 121  
 Ionisationskammer 349  
 Ionisierende Strahlung 226  
 Ionizität 120  
 Isogyren 281, 284  
 Isometrische Struktur 136  
 Isomorphie 96, 121, 124  
 Isotrop 15  
 Isotypie 124
- Jodsäure 212  
 Jodsuccinimid 65
- Käfigstruktur 167  
 Kaliumdihydrogenphosphat 212  
 Kalottenmodell 141f.  
 Kanalleitung 227  
 Karborund 201  
 Keimbildung 188, 190ff., 226  
 Keimbildungsgeschwindigkeit 192f.  
 Keimbildungshäufigkeit 192  
 Keimbildungstemperatur 193  
 Kerr-Effekt 294  
 Kettenstruktur 139  
 Kirkendall-Effekt 221  
 Kleinwinkelkorngrenze 181f.  
 Klettern 302  
 Koaleszenz 217  
 Koerzitivfeld 253  
 Kohärent 184  
 Koinzidenzgrenze 183  
 Kompensatoren 279f.  
     Berek-Kompensator 280  
     Ehringhaus-Kompensator 280  
     Gipsplättchen 280  
     Glimmerplättchen 280  
     Quarzkeil 280  
 Komplexion 145  
 Komplikationsregel 88, 91  
 Konische Refraktion 271f.  
 Konoskopie 280ff.  
 Konstitutionelle Unterkühlung 177  
 Koordination 98f.  
 Koordinationszahl 98, 134, 144  
 Korngrenzen 180ff., 207  
 Korrespondenz 87  
 Korrespondenzprinzip 25  
 Korund 210  
 Kossel-Stranski-Modell 197  
 Kovalente Bindung 101, 105ff.  
 Kovalente Struktur 140  
 Kriechkurve 302  
 Kristall 14f., 19  
 Kristallbaufehler 168  
 Kristallfläche 24  
 Kristallisation 187ff.  
 Kristallklassen 51, 57ff.  
 Kristallmorphologie 25  
 Kristalloberfläche 170  
 Kristallographische Achsenabschnitte 32  
 Kristallographische Achsenmodelle 23  
 Kristallographisches Achsenverhältnis 19,  
     35  
 Kristallprojektion 28ff.  
     gnomonische Projektion 31f., 35f., 39  
     stereographische Projektion 29, 36  
         Großkreis 29  
         Grundkreis 30  
         Schmidtsches Netz 31  
         Wulffsches Netz 30

- Kristallstruktur 17, 25, 97  
 Kristallsysteme 23  
     hexagonal 67  
     kubisch 69  
     monoklin 58  
     orthorhombisch 60  
     rhombisch 60  
     tetragonal 64  
     trigonal 62  
     triklin 58  
 Kristallwachstum 188  
 Kristallzüchtung 207  
     aus fester Phase 214  
     aus Gasphase 213f.  
     aus Lösung 212f.  
     aus Schmelze 209ff.  
 Kritische Keimgröße 192  
 Kritische Schubspannung 301  
 Kugelpackung 97, 99  
 Kupfer-I-Oxid 313
- Lang-Methode 363  
 Lanthaniden 115  
 Lanthanidenkontraktion 115  
 Laser 317  
     Gaslaser 318  
     Glaslaser 318  
     Halbleiterlaser 318  
     Kristalllaser 318  
     Raman-Laser 317  
     Rubinlaser 286  
 Laue-Diagramm 329f.  
 Laue-Gleichung 326  
 Laue-Klasse 330  
 Laue-Methode 329, 341, 343  
 Laue-Symbole 328  
 Laue-Symmetrie 330  
 Laves-Phase 132f.  
 Leerstelle 171, 219  
 Leitungsband 311  
 Lichtbrechung 259  
 Lichtgeschwindigkeit 258, 275  
 linear elektrooptischer Effekt 294  
 Liquiduskurve 189  
 Lithiumfluorid 206  
 Lithiumjodat 212  
 Lorentz-Faktor 351  
 Lumineszenz 314  
     Chemolumineszenz 316  
     Elektrolumineszenz 315  
     Elektrophotolumineszenz 315  
     Fluoreszenz 314  
     Kristolllumineszenz 316  
     Phosphoreszenz 314  
     Photolumineszenz 315  
     Thermolumineszenz 315  
     Tribolumineszenz 316
- Madelungsche Konstante 103  
 Magnetisierung 250, 253  
 Magnons 169, 311  
 Majoritätsladungsträger 313  
 Manganoxid 254  
 Massenabsorptionskoeffizient 324, 336  
 Massenkristallisation 212  
 Materiewellen 364  
 Mehrkristalldiffraktometer 360  
 Mesomerie 119  
 Metakristalle 170  
 Metallische Bindungen 101, 105, 107ff.  
 Metallresonanzstruktur 134  
 Methylammoniumjodid 66  
 Mikroradiographie 320  
 Millersche Indizes 32ff., 57  
 Minoritätsladungsträger 313  
 Mischkristallbildung 96  
 Mischkristalle 122f., 130f., 169  
 Misfit-Versetzungen 216  
 Modifikation 125  
 Molekülorbitaltheorie 106  
 Molrefraktion 118  
 Molybdän 176, 212  
 Monochromator 338  
 Monoklines Prisma 54  
 Morphotropie 121  
 Mosaikbau 182  
 Moseleyches Gesetz 323  
 Müllersche Streifen 278
- Natriumchlorat 71, 196  
 Natriumperjodat-Trihydrat 62  
 Nephelin 67  
 Netzebene 19, 24f., 87  
 Netzebenenabstand 89  
 Netzebenenschar 367  
 Neutronenbeugung 371  
 Nichtlineare Suszeptibilität 291f.  
 Nicolsches Prisma 266  
 n-Leitung 312f.  
 Normalengeschwindigkeit 263
- O**hmsches Gesetz 107  
 Oktaeder 28, 70, 72  
 Olivin 251  
 Optisch aktiv 169  
 Optische Achsen 262, 268, 270  
 Optische Achsenebene 270  
 Optische Aktivität 287  
 Optisch einachsig 268, 280  
 Optische Normale 270  
 Optischer Achsenwinkel 270  
 Optischer Charakter 265, 270, 284f.  
 Optisch inaktiv 169  
 Optisch zweachsig 270f., 283ff.  
 Orbitale 106

- Ordentlicher Strahl 261  
 Ordnungszahl 112 ff.  
 Orientierte Ausscheidungen 217  
 Orientierungskontrast 363  
 Orthoklas 60, 214  
 Orthorhombisch 60  
 Orthoskopie 275  
 Ostwald-Miers-Bereich 191  
 Ostwaldsche Stufenregel 194
- Packungsdichte 97  
 Parakristalle 170  
 Parallelepiped 20  
 Parallelverwachsungen 74 f.  
 Paramagnetische Kristalle 251 f.  
 Parametrischer Effekt 293  
 Parametrischer Oszillator 294  
 Patterson-Funktion 357  
 Patterson-Synthese 358  
 Pedion 44  
 Pentagondodekaeder 70, 72  
 Pentagonikositetraeder 71 f.  
 Perikles 205  
 P-Gitter 22  
 Phasenanalyse 336  
 Phasendifferenz 352  
 Phasenübergänge 222 ff.  
 Phononen 168 f.  
 Photochrom 318 f.  
 Photoelastischer Effekt 168  
 Piezoelektrischer Effekt 242, 247 ff.  
 Pinakoid 44, 47  
 Plasmawellen 169  
 Plasmons 169, 311  
 Plastizität 299  
 Platin 251  
 Platzwechsel 219  
 P-Leitung 312 f.  
 Pleochroismus 266  
 Pockels-Effekt 294  
 Poisson-Zahl 299  
 Polare Achsen 59  
 Polarisation 116, 240 f., 243 ff., 265  
 Polarisationsebene 265  
 Polarisationsfaktor 351  
 Polarisationsfilter 266  
 Polarisationsmikroskop 273, 281  
   Amici-Bertrand-Linse 274  
   Analysator 273 f.  
   Kompensator 273  
   Opakilluminator 274  
   Polarisator 273  
 Polarisierbarkeit 116 ff., 149  
 Polaritenen 169  
 Polaronen 169  
 Polymorphie 96, 124 f.  
 Polytypie 143
- Primäre Extinktion 328  
 Primärstrahl 325  
 Prisma 62  
 Pulvermethode 333 ff., 342  
 Pumpfrequenz 293  
 Punktdefekte 169, 171 ff.  
 Punktgruppe 51 ff., 81  
 Punktlage 85 f.  
 Pyknometer 229  
 Pyramide 62  
 Pyrit 71, 251  
 Pyroelektrischer Effekt 241 f.
- Quadratischer elektrooptischer Effekt 294  
 Quarz 64, 76, 92, 126, 247 f., 251, 264  
 Quergleitung 301
- Radienquotient 146, 148  
 Rationalitätsregel 35  
 Raumerfüllung 134, 141  
 Raumgitter 19  
 Raumgruppen 76 ff., 82, 88  
 Realkristall 168  
 Realstruktur 168, 218, 360  
 Reflexionspleochroismus 290  
 Reflexionsvermögen 289 f.  
 Rekombinationszentrum 313  
 Rekristallisation 218  
 Remanenz 253  
 Resonanz 119  
 Retigraph 343  
 Reziprokes Gitter 339 ff.  
 R-Gitter 22  
 Rhenium 212  
 Rhombendodekaeder 40, 70, 72  
 Rhombische Dipyramide 61  
 Rhombisches Disphenoid 61  
 Rhomboeder 49  
 Röntgenbeugung 360  
 Röntgenbeugungstopographie 361  
 Röntgendichte 229  
 Röntgenfluoreszenz 324  
 Röntgengraphische Gemischanalyse 336  
 Röntgenröhre 320  
 Röntgenstrahlen 319 f.  
 Rotnickelkies 137  
 Rubin 210 f., 317  
 Rückstoßatom 226  
 Rutil 210
- Scheelit 210  
 Scheinsymmetrie 74  
 Schiebold-Sauter-Methode 333  
 Schmelzlösung 213  
 Schmelzsichtschicht 211  
 Schneekristalle 13  
 Schottky-Defekte 171

- Schraubenachse 77, 92, 346f.  
 Schraubenversetzung 179f.  
 Schraubung 77  
 Schubnikow-Gruppen 256  
 Schwarz-Weiß-Gruppen 256f.  
 Schwebemethode 229  
 Schwefel 34  
 Schwenkaufnahme 332  
 Schweratommethode 359  
 Schwingungsebene 265  
 Schwingungsr chtung 265  
 Schwingungszahl 258  
 Seemann-Bohlin-Methode 337  
 Seignettelektrisch 243  
 Seignettesalz 212  
 Sekundäre optische Achsen 271  
 Selbstfokussierung 295  
 Semipolare Bindung 110  
 Siderit 251  
 Signalfrequenz 293  
 Silber 200  
 Silicium 211, 361, 363  
 Siliciumcarbid 206  
 Skalare 228  
 Skelettwachstum 203  
 Skiodromen 282  
 Soliduskurve 189  
 Spaltbarkeit 308 ff.  
 Spaltisse 308  
 Spannungsdoppelbrechung 168  
 Spannungstensor 249  
 Sparsamkeitsregel 153  
 Sphenoid 44  
 SpiegelEbene 46f.  
 Spiegelung 46  
 Spike 227  
 Spin 250, 254, 256  
 Spinell 73, 210f.  
 Spinodale 221  
 Spinwellen 169  
 Spiralwachstum 201  
 Sprödbruch 297  
 Stapelfehler 184, 207, 367  
 Stapelfehlordnung 342  
 Steinsalz 17, 96, 197, 201, 215f., 251, 309  
 Stishovit 126f.  
 Stokessche Regel 315  
 Strahlenfläche 261f.  
 Strahlengeschwindigkeitsfläche 262  
 Streckgrenze 297  
 Strich 290  
 Struktur  
   Anhydrit 163  
   Anthrazen 166  
     Antifluorittyp 136  
   Antimonit 140  
     Antimononittyp 140  
 Aragonit 87  
   Aragonittyp 162  
 Baryt 163  
   Baryttyp 163  
   Bleiglanztyp 136  
 Borate 154  
   Gruppenborate 154  
   Inselborate 154  
   Kettenborate 154  
 Calcit 162  
   Calcittyp 162  
 CdBr<sub>2</sub> 149  
 CdJ<sub>2</sub> 149  
 Cooperit 138  
   Cooperittyp 138  
 CsCl 145f.  
   CsCl-Typ 132  
   Cu-Typ 129  
 CuAu 131  
 Cu<sub>3</sub>Au 131  
 Diamant 110, 133, 140ff.  
 Fe-Al-System 131  
 Fluorit 147  
   Fluorittyp 147  
 Glimmer 160  
 Graphit 135  
 Jaipurit 137  
 Kaliumdihydrogenphosphat 358  
 Kupferkies 138  
 Lithiumniobat 244  
 Magnetkies 137  
   Markasittyp 138  
 Messing 132  
 MgCu<sub>2</sub> 133  
 MgNi<sub>2</sub> 133  
 MgZn<sub>2</sub> 133  
   Mg-Typ 129  
 Molybdänit 139  
   Molybdänittyp 139  
 NiAs 137  
   NiAs-Typ 137  
 Olivin 156, 161  
 n-Parafin 166  
 PbJ<sub>2</sub> 119, 149  
 Perowskit 149f.  
   Perowskittyp 149  
   Pyrittyp 137  
 Pyrophyllit 159  
 Rutil 147f.  
 Scheelit 163f.  
 Schwefel 165  
 Selen 135, 356  
 Silikate 154ff.  
   Gruppensilikate 155f.  
   Inselsilikate 155f.  
   Kettensilikate 155, 157  
   Netzsilikate 158f.

- Ringsilikate 155, 157  
 $\text{SiO}_2$  148  
 $\text{SiS}_2$  140  
    $\text{SiS}_2$ -Typ 140  
 Skutterudit 138f.  
   Skutterudittyp 138  
 Spinell 151  
   Spinelltyp 150  
 Steinsalz 18, 24, 145f.  
 Talk 159  
 Tellur 135f.  
 Wolframit 163  
   Wolframittyp 163  
 Wurtzit 141f.  
   Wurtzittyp 138  
 Zinkblende 141f., 145  
   Zinkblendetyp 138  
 Zinnkies 138  
 Zirkon 164  
 Strukturamplitude 352  
 Strukturanalyse 354  
 Strukturfaktor 352ff.  
 Struvit 61  
 Stufenversetzung 179  
 Subkeime 192  
 Subkorngrenzen 181  
 Substitutionsmischkristalle 123  
 Summenfrequenz 292  
 Suszeptibilität 240f., 250f.  
 Symmetrieelemente 50f., 77  
 Symmetrioperation 41  
 Symmetrie von Kristallen 41  
 Symmetrie von Kristallstrukturen 76  
 Symmetriezentrum 47  
 Syntaxie 144  
 Szintillationszähler 349
- Tautozonale Flächen 29  
 Teilversetzung 179, 184  
 Temperatur-Koordinations-Regel 127  
 Tensoren 228  
 Tetartoedrie 58  
 Tetraeder 70, 72  
 Tetraedrisches Pentagondodekaeder 70, 72  
 Tetragonale Dipyramide 65  
 Tetragonales Disphenoid 49  
 Tetragonales Skalenoeder 66  
 Tetragonales Trapezoeder 66  
 Tetrakis hexaeder 70, 72  
 Textur 190  
 Thermische Dilatation 230ff.  
   Hauptausdehnungskoeffizient 231  
   linearer Ausdehnungskoeffizient 231  
   Volumenausdehnungskoeffizient 235  
 Thermodynamischer Faktor 221  
 Tilt-Korngrenze 181  
 T-Metall 129
- Topas 36  
 Topotaxie 125, 218  
 Torsionsmodul 299  
 Totalreflexion 260  
 Totalrefraktometer 260f.  
 Translation 18f., 89  
 Translationsgitter 347  
 Translationsgruppen 19, 92  
 Transmissionstechnik 366  
 Tribiochemie 219  
 Tribolumineszenz 219  
 Tribomechanik 218  
 Tribophysik 218  
 Tridymit 161  
 Triglycinsulfat 212  
 Trigonale Dipyramide 49  
 Trigonales Trapezoeder 64  
 Trisoktaeder 70, 72  
 Tristetraeder 70, 72  
 Turmalin 63  
 Twist-Korngrenze 181
- Übersättigung 188, 190  
 Überstruktur 123, 131f.  
 Überstrukturlinien 348  
 Universaldrehtisch 274f.  
 Unterkühlung 188, 190
- Valenzband 311  
 Valenzbindung 144  
 Valenzbindungstheorie 106  
 Valenzelektronenkonzentrations-Regel 132  
 Van der Waalsche Bindung 108  
 Van der Waalssche Kräfte 109  
 Vegardsche Regel 130  
 Vektoren 228  
 Verbogene Zone 311  
 Verfestigungskoeffizient 302  
 Vergrößerung 177, 197  
 Verhältnis der Achsenabschnitte 35  
 Verneuil-Methode 209f.  
 Verschiebungsgeschwindigkeit 195, 200f., 205  
 Versetzungen 170, 178ff., 206, 367  
 Versetzungsichte 179  
 Versetzungsquelle 303  
 Versetzungsstruktur 303f.  
 Verteilungskoeffizient 174  
 Verwachsungen 214  
 Verzerrungen 28  
 Vitrokerame 194  
 Vizinalflächen 202
- Wachstumsform 195, 200  
 Wachstumsspirale 201  
 Wärmeleitfähigkeit 235ff.  
   Wärmeleitzahl 236

- Wärmewiderstand 238  
 Widerstandstensor 239  
 Weinsäure 59  
 Weissenberg-Methode 332f., 343  
 Weiße Bezieke 252f.  
 Wellenfläche 261f.  
 Wellenlänge 258  
 Wellenzahl 259  
 Whiskers 204  
 Wiedemann-Franzsches Gesetz 107  
 Wigner-Energie 227  
 Wirkungsradius 141  
 Wismut 220  
 Wolfram 212, 362  
 Wulfenit 65  
 Würfel 50, 72  
 Wurtzit 68, 125  
  
**Yttriumaluminat** 318  
**Yttriumaluminium-Granat** 211, 317  
  
**Zähligkeit** 42f.  
**Zählrohrgoniometer** 349  
 Zeichnen von Kristallen 33ff.  
     klinographische Projektion 38  
     Kopfbild 35f., 39f.  
     orthographische Projektion 38f.  
     Parallelprojektion 38f.  
 Zellbildung 177  
 Zerreißfestigkeit 297  
 Zinkblende 71, 125  
 Zinkoxid 313  
  
 Zintl-Phase 132  
 Zirkon 66, 227  
 Zirkondiborid 217  
 Zirkulardichroismus 289  
 Zirkular polarisiert 288  
 Zonarbau 175  
 Zone 29  
     Zonenachse 29, 37  
     Zonenkreis 30f.  
     Zonenpol 30f.  
 Zonen-floating-Methode 209, 211  
 Zonenschmelzen 175  
 Zonenverbandsgesetz 38  
 Zustandsdiagramm 188  
 Zustandsdichte 311  
 Zweidimensionale Keimbildung 200  
 Zweistrahltechnik 367  
**Zwillinge** 74  
     Kontaktzwillinge 75  
     Penetrationszwillinge 75  
     polysynthetische Zwillinge 75  
     Zwillingsachse 76  
     Zwillingsebene 74  
     Zwillingsgesetze 74  
         Albitgesetz 75  
         Brasilianer Gesetz 76  
         Dauphinéer Gesetz 76  
         Spinellgesetz 75  
     Zwillingsgleitung 305  
     Zwillingsgrenze 183, 367  
     Zwischengitterplätze 99f.,



# Periodensystem der Elemente (kristallchemische Gruppen)

Periode \ Gruppe	A-Metalle			T-Metalle			
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa
1	1 H x ○ ○						
2	3 Li ○ ○ □	4 Be □ ○ x					
3	11 Na □ ○	12 Mg ○					
4	19 K □	20 Ca ○ ○ □ x	21 Sc ○ ○	22 Ti □ ○	23 V □	24 Cr ○ ○ x	25 Mn ○ ○ x x
5	37 Rb □	38 Sr ○ ○ □	39 Y □ ○	40 Zr □ ○	41 Nb □	42 Mo □ ○	43 Tc ○
	55 Cs □	56 Ba □	57 *) La ○ ○ x	72 Hf □ ○	73 Ta □	74 W □	75 Re ○
7	87 Fr	88 Ra	89 **) Ac ○	104 Ku			

6	* ) <i>Lanthaniden</i>	58 Ce ○ ○	59 Pr ○ ○	60 Nd ○	61 Pm
7	** ) <i>Aktiniden</i>	90 Th ○ □	91 Pa x	92 U x □	93 Np x

*Symbole der Strukturtypen:*

- *A1-Typ, kubisch dichteste Kugelpackung*
- *A2-Typ, kubisch innenzentriertes Gitter*
- *A3-Typ, hexagonal dichteste Kugelpackung*

und ausgebildete Strukturen)

			B-Elemente							Edelgase	
VIIIa		Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb		VIIIb	
									1 H x o o	2 He o	
				5 B x	6 C ▽ x	7 N x o	8 O x	9 F x	10 Ne o		
				13 Al o	14 Si ▽	15 P x x	16 S s x	17 Cl x	18 Ar o		
26 Fe o □	27 Co o o	28 Ni o o	29 Cu o	30 Zn o	31 Ga x	32 Ge ▽	33 As ◊ x	34 Se s x	35 Br x	36 Kr o	
44 Ru o	45 Rh o	46 Pd o	47 Ag o	48 Cd o	49 In x	50 Sn ▽ x	51 Sb ◊	52 Te s	53 J x	54 Xe o	
76 Os o	77 Ir o	78 Pt o	79 Au o	80 Hg x	81 Tl □ o	82 Pb o	83 Bi ◊	84 Po x	85 At x	86 Rn o	

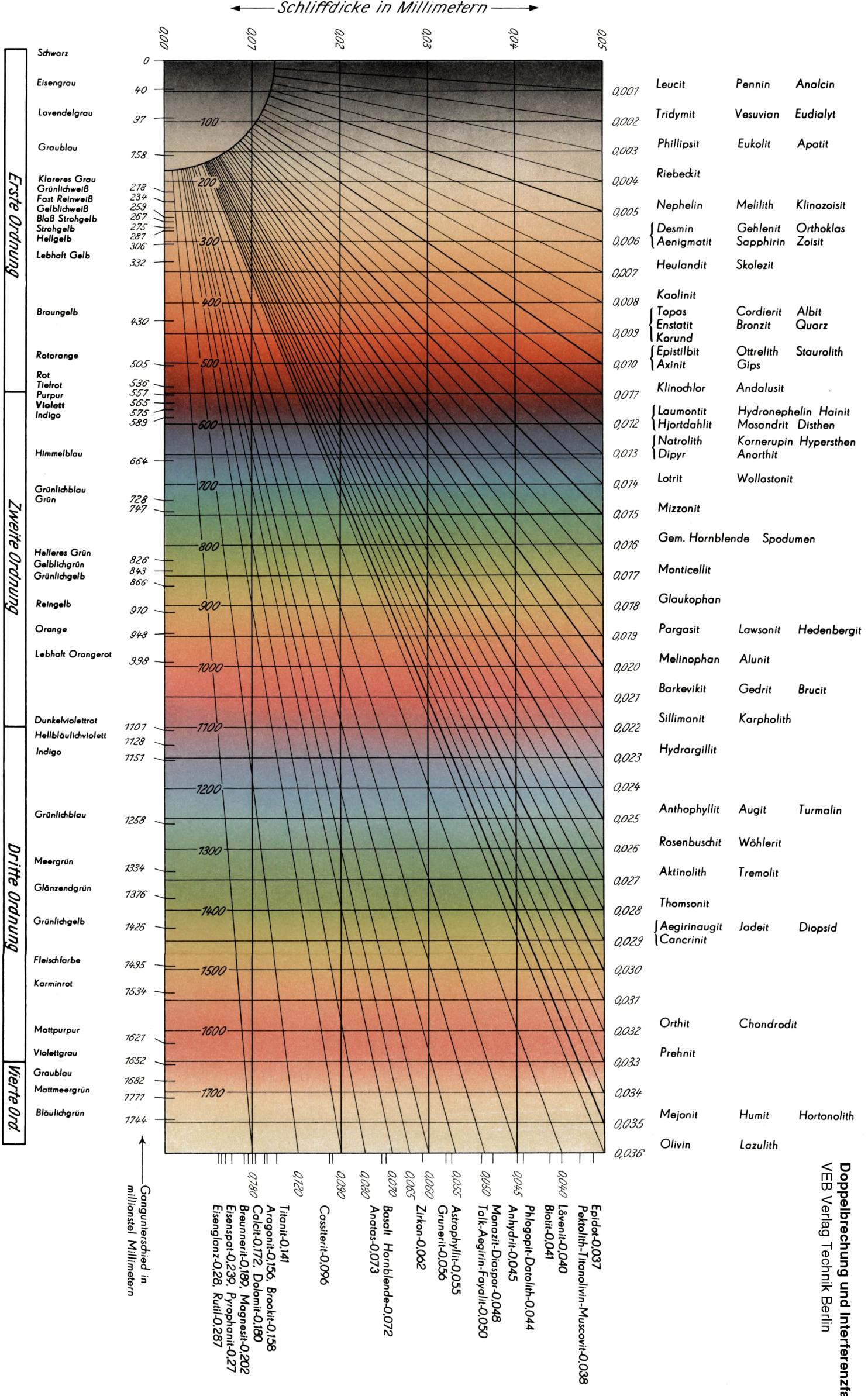
62 Sm o	63 Eu □	64 Gd o	65 Tb o	66 Dy o	67 Ho o	68 Er o	69 Tm o o	70 Yb o o	71 Lu o
94 Pu o □ x	95 Am □ o	96 Cm o	97 Be o	98 Cf o	99 Es o	100 Fm o	101 Md o	102 No o	103 Lw o

▽ A4-Typ, Diamantstruktur

◊ A7-Typ, rhomboedrische Arsenstruktur

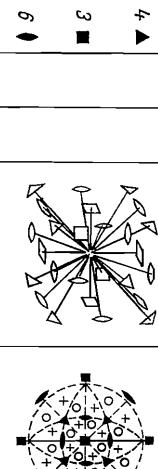
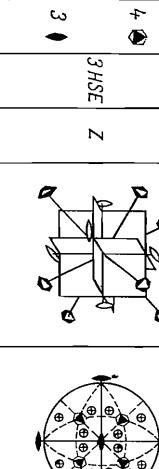
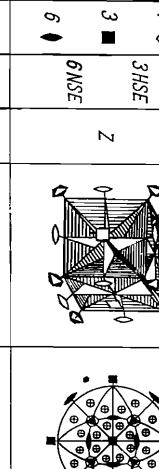
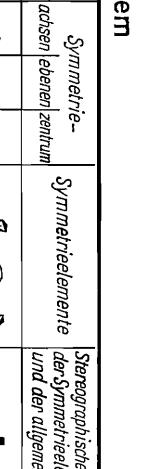
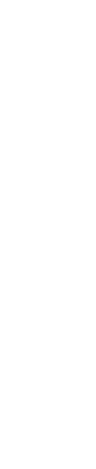
§ Kettenstruktur

× andere Strukturen



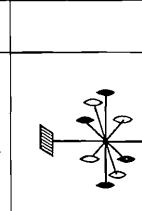
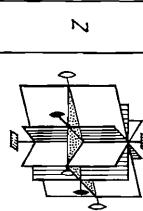
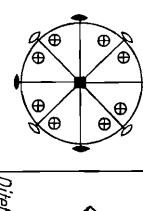
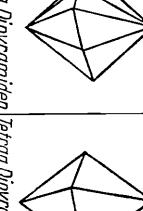
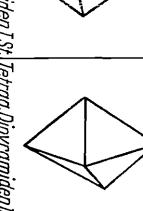
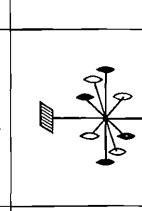
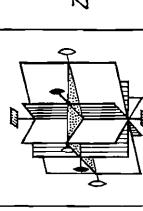
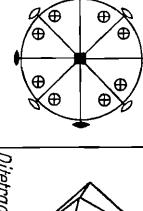
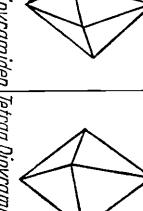
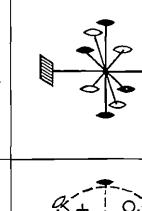
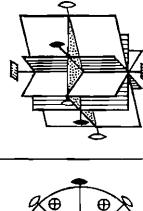
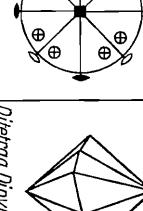
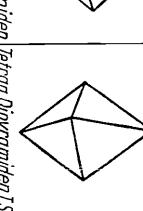
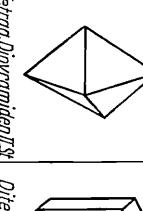
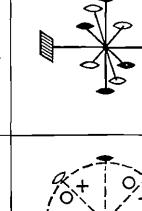
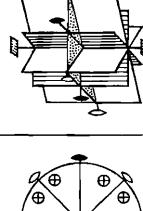
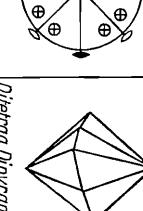
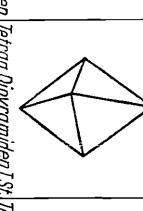
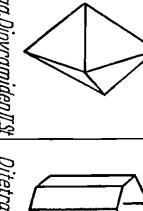
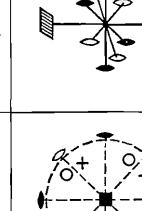
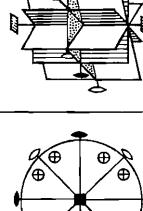
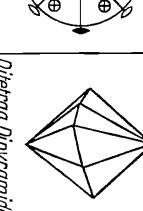
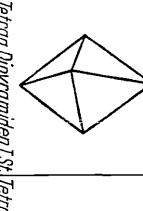
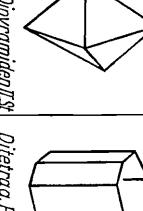
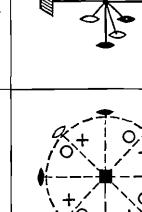
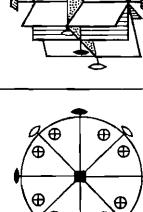
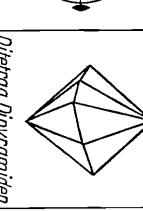
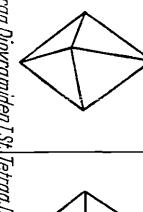
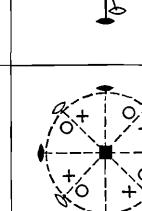
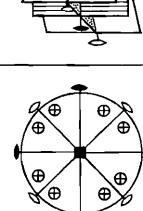
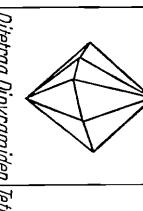
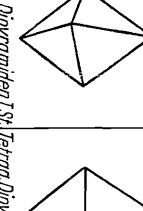
## Kubisches Kristallsystem

Tafel 1

Lfd. Nr.	Symmetrieklasse	Symbol	Symmetrie-achsen	Symmetrieelemente	Stereographische Projektion der Symmetrieelemente und den allgemeinen Formen	Allg. Form $[hkl]$	$\{h11\}$	$\{hhl\}$	$\{111\}$	$\{110\}$	$\{100\}$	Mineralbeispiele
1	<u>Kubische Holoedrie</u> <u>Hexakisoktaedrische Klasse</u>	$O_h$ 3 ■ 6 ♦	4 ◆ 3 ■ $m_{3\bar{m}}$	3HSE Z $\sigma_{NSC}$		$\{hkl\}$ ( $a : ma : na$ )	$\{h11\}$ ( $a : a : ma$ )	$\{111\}$ ( $a : ma : \infty a$ )	$\{110\}$ ( $a : a : a$ )	$\{100\}$ ( $a : \infty a : \infty a$ )		
2	<u>Parallelflächige Hemidrie</u> <u>Dodekaderatische Klasse</u>	$T_h$ 0 3 ♦ $m^3$	4 ◆ 3 ■ $3HSE$	Z		$\{hkl\}$ ( $a : ma : na$ )	$\{hhl\}$ ( $a : a : ma$ )	$\{111\}$ ( $a : a : a$ )	$\{110\}$ ( $a : a : a$ )	$\{100\}$ ( $a : \infty a : \infty a$ )		
3	<u>Gyrondrische Hemidrie</u> <u>Pentagonokositetraedrische Klasse</u>	0 3 ■ 43	4 ▲ 3 ■ 6 ♦			$\{hkl\}$ ( $a : ma : na$ )	$\{hhl\}$ ( $a : a : ma$ )	$\{111\}$ ( $a : a : a$ )	$\{110\}$ ( $a : a : a$ )	$\{100\}$ ( $a : \infty a : \infty a$ )		
4	<u>Geneigtfächige Hemidrie</u> <u>Hexakistetraedrische Klasse</u>	$T_d$ 0 $\bar{4}3m$	4 ▲ 3 ♦ $\bar{4}3m$	$\sigma_{NSE}$		$\{hkl\}$ ( $a : ma : na$ )	$\{hhl\}$ ( $a : a : ma$ )	$\{111\}$ ( $a : a : a$ )	$\{110\}$ ( $a : a : a$ )	$\{100\}$ ( $a : \infty a : \infty a$ )		
5	<u>Kubische Tetraedrie</u> <u>Tetraedrisch-Pentagonododekaedrische Klasse</u>	T oder 3 ♦ 23	4 ▲ 3 ♦			$\{hkl\}$ ( $a : ma : na$ )	$\{hhl\}$ ( $a : a : ma$ )	$\{111\}$ ( $a : a : a$ )	$\{110\}$ ( $a : a : a$ )	$\{100\}$ ( $a : \infty a : \infty a$ )		

## Tetragonales Kristallsystem

Tafel 2

Nr.	Name	Symmetrieklasse	Symbol achsenzentrum	Symmetrie- elemente	Symmetrieelemente der allgemeinen Form	Stereogr. Projektion der Symmetrieelemente u. ( $a : ma : nc$ )		Algem. Form {fkl}		Mineralbeispiele
						$\{h\bar{h}l\}$	$\{h0l\}$	$\{\bar{h}k0\}$	$\{110\}$	
6	Tetragonale Holozentrie	$D_{4h}$ <u>Ditetragonal-dipyrami- dale Klasse</u>	1 ■ I HSE 2 + 2 NSE 4mm	1 ■ I HSE Z						Cassiterit
7	Tetragonal-dipyrami- dale Hemizentrie	<u>Tetragonal-dipyrami- dale Klasse</u>	$C_{4h}$ 4/m	1 ■ THSE	Z					Zirkon Rutil Anatas Lésuvian
8	Tetragonal-trapezoed- rische Hemizentrie	<u>Tetragonal-trapezoe- drische Klasse</u>	$D_4$ 42	1 ■ 2 + 2 2						Tetrag. Dipyramiden III. St.
9	Hemimorphie der tetragonalen Holoedrie	<u>Ditetragonal-pyrami- dale Klasse</u>	$C_{4v}$ 4mm	1 ■ 2 + 2 2						Scheelite
10	Hemimorphie der tetragonalen Hemiedrie	<u>Tetragonal-pyrami- dale Klasse</u>	$C_4$ 4	1 ■ 2 + 2 2						Basispinakoid
11	Tetragonal-sphenoï- dische Hemizentrie	<u>Tetragonal-Skalenzen- trische Klasse</u>	$D_{2d}$ 42m	1 ♦ 2 +	2NSE					Basispinakoid
12	Tetragonal-sphenoï- dische Tetraedrie	<u>Tetragonal-disphenoi- dische Klasse</u>	$S_4$ 4	1 ♦						Chalkopyrit

Hexagonales Kristallsystem

Tafel 3

## Trigonales Kristallsystem

Tafel 4

Nr./Klasse	Name	Symmetrieklasse	Symbol	Symmetriezentrum	Symmetrieelemente	Stereo-Projektion der allgemeinen Form $[h\bar{k}\bar{l}]$ ( $a : m : -x : n : c$ )	Mineralbeispiele
						Symmetrieelemente der allgemeinen Form	
18	Trigonale Hemiedrie <u>Dritigonal-dipyramidal-Klasse</u>	$D_{3h}$ oder $\bar{6}2m$	1 $\blacktriangle$ 1HSE 3 $\uparrow$ 3NSE			$\{h0\bar{h}\}$ ( $a : \infty a : -a : nc$ )	
19	Trigonale Tetraedrie <u>Trigonal-dipyramide-Klasse</u>	$C_{3h}$ oder $\bar{6}$	1 $\blacktriangle$ 1HSE			$\{h\bar{h}2\bar{h}\}$ ( $a : a : \frac{1}{2}a : nc$ )	
20	Hexagonal-rhomboedrische Hemiedrie <u>Dritigonal-skalenoidische Klasse</u>	$D_{3d}$ oder $\bar{3}\bar{m}$	1 $\bullet$ 3 $\blacktriangledown$	Z		$\{h\bar{k}\bar{0}\}$ ( $a : \infty a : \infty c$ )	
21	Hemimorphie der rhomboidischen Hemiedrie <u>Dritigonal-pyramidal-Klasse</u>	$C_{3v}$ oder $3m$	1 $\blacktriangle$ 3NSE			$\{10\bar{7}0\}$ ( $a : a : -\frac{1}{2}a : \infty c$ )	
22	Hexagonal-rhomboedrische Tetraedrie <u>Rhomboedrische Klasse</u>	$C_{3i}$ oder $\bar{3}$		Z		$\{11\bar{2}0\}$ ( $\infty a : \infty a : \infty a : c$ )	
23	Hexagonal-trapezoedrische Tetraedrie <u>Trigonal-trapezoidalische Klasse</u>	$D_3$ oder $32$				$\{0001\}$	
24	Hemimorphie der trigonalen Tetrtaedrie <u>Trigonal-pyramidal-Klasse</u>	$C_3$ oder $3$				Mineralbeispiele	

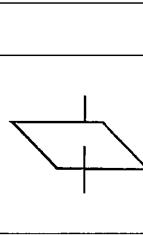
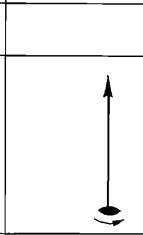
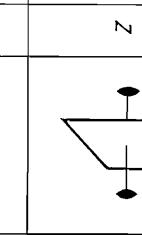
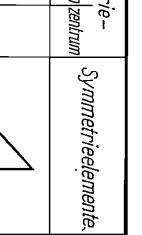
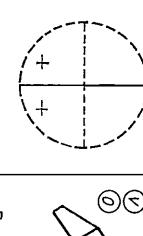
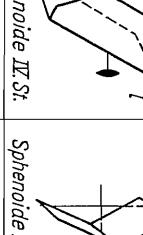
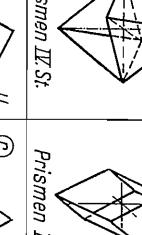
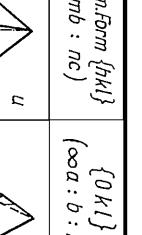
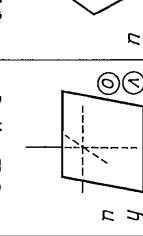
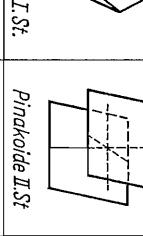
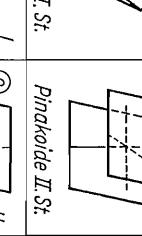
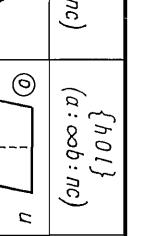
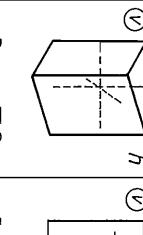
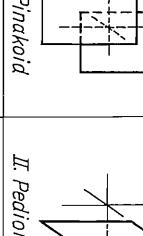
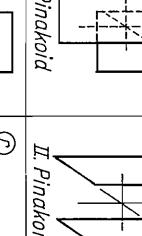
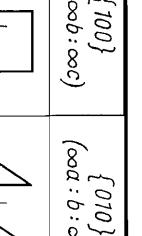
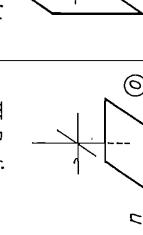
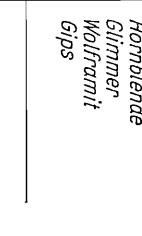
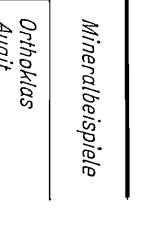
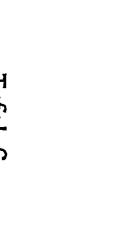
Die Symmetrieklassen Nr. 18, 19 werden auch häufig im hexagonalen Kristallsystem eingeordnet.

(Ortho-)Rhombisches Kristallsystem

Tafel 5

## Monoklines Kristallsystem

Tafel 6

Lfd.Nr.	Symmetrieklasse Name	Symbol achsenlebenzentrum	Symmetrie- achsenlebenzentrum	Symmetrieelemente, der allgemeinen Form	Stereogr. Projektion der Symmetrieelemente u. der allgemeinen Form	Allgem. Form $\{hkl\}$ ( $a : mb : nc$ )	$\{0kl\}$ ( $a : \infty b : nc$ )	$\{h0l\}$ ( $a : \infty b : \infty c$ )	$\{10l\}$ ( $\infty a : b : \infty c$ )	$\{010\}$ ( $\infty a : \infty b : c$ )	$\{00l\}$ ( $\infty a : \infty b : c$ )	Mineralbeispiele	
[28]	Monoklines Holoedrie <u>Monoklin-Prisma- tische Klasse</u>	$C_{2h}$ oder $2/m$	1	1SE	Z							Orthoklas Augit Hornblende Glimmer Wolframat Gips	
[29]	Monokline Hemimorphie <u>Monoklin-sphenoi- dische Klasse</u>	$C_2$ oder $2$		1T								(Zucker)	
[30]	Monokline Hemiedrie <u>Monoklin-dominatische Klasse</u>	$C_s$ oder $m$		1SE								I. Pinakoid II. Pedion III. Pinakoid	
[31]	Trikline Holoedrie <u>Triklin-pinkoideale Klasse</u>	$C_i$ oder $\tilde{T}$	Z	Z								Chalkanthit Plagioklaas	
[32]	Trikline Hemiedrie <u>Triklin-pediale Klasse</u>	$C_i$ oder $\tilde{T}$			Pedien IV. St.								Axinit

## Triklines Kristallsystem