

2. Kristallstrukturen

Nach der Diskussion der Bindungstypen soll nun die räumliche Anordnung der Atome + Moleküle in FK sowie die Bestimmung dieser Strukturen ~~bestimmen~~ diskutiert werden.

Man unterscheidet:

- Kristalle = FK mit geordnetem, regelm. Aufbau (*)
- Amorphe FK (z.B. Gläser) = irreguläre, ungeordnete Struktur

(*) Bei der Erstarrung aus einer Schmelze entstehen i. d. Regel polykristalline FK bestehend aus vielen kleinen Einkristallen. Herstellung von größeren Einkristallen ist meist aufwendig; Es existieren unterschiedliche technische Verfahren mit denen Einkristalle aus der Schmelze gezogen werden.

Polykristalline FK = i. d. Regel isotrop, ohne ausgez. Achse
Einkristalle = klare Kristallachsen, anisotrop

2.1 Beschreibung von Kristallstrukturen:

Idealer Kristall besteht aus identischen, gleich orientierten Atomgruppen, die in 3dimen. streng period. Anordnung der einander gerichtet sind:

Kristall = Punktgitter \times Basis

\Rightarrow Fig. 1.1. a
2.1. b

Basis (Strukturwert) = "was an jedem Gitterplatz sitzt"

Punktgitter = räumliche Anordng.

Basis: • In vielen Metallen = einzelnes Atom
 • aber auch ausgedehntere Strukturen möglich:
 z.B. in Proteinen Metallen, $O(10^4)$ Atome

Punkt gitter: (erlaubt einfache mathem. Beschreibg)

Wird durch Gittervektoren od. fundamentale Translationsvektoren definiert: $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$; $|\vec{a}_i| = \text{Gitterkonst.}$

$$\text{Gitterpunkt } R = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

Translationssym.: Umgebung $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + R)$

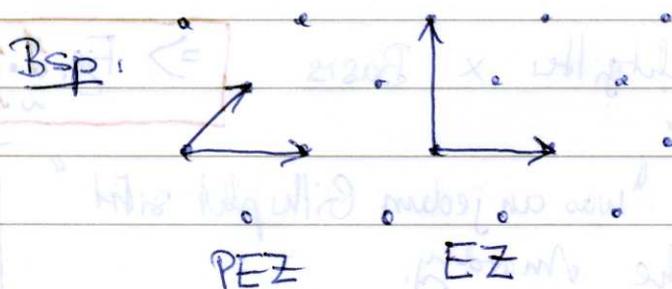
Elementarzelle EZ \equiv • Parallelepiped
 durch Parallelverschiebung kann ganzer Raum
 abgedeckt werden

→ Fig. 2.1c

• typ. mehr als ein Gitterpunkt/EZ

Primitive EZ = enthält nur 1 Gitterpunkt

Bem.: Man verwendet zur Kristallbeschreibung häufig nicht primitive
 Bemm. EZ, da diese die Gittersymmetrien meist besser zum Ausdruck
 bringen (Punktsymmetrien !!)



= Spiegelung + inversionssymmetrie des Gitters bei EZ (2 Atome/V) sichtbar.

Fig. 2.1c

Bravais - Gitter

→ Fig 2.1.d

Verwendung von EZ mit der größtmöglichen Zahl von Punktsymmetrien (Drehung, Spiegelung, Inversion) führt bei 3dim. Gittern zu 14 verschiedenen Typen; sogen. Bravais - Gittern, die 7 Kristallsystemen angehören.

Bem.: Für 2-dim Gitter existieren nur 5 Bravais - Gitter.

Kubische Kristallgitter:

Fig 2.1e

- Kubisch primitiv (simple cubic = sc)

1 GP/EZ, Raumerfüllung 52% (*)
(Packungsdichte)

$$\frac{1 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{(2R)^3} = \frac{\pi}{6} = 52\%$$

Bsp. CsCl hat allerdings 2-atomige Basis
(0,0,0); ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

- Kubisch raumzentriert (body centered cubic = bcc)

2 GP/EZ, Raumerfüllung 68%

Häufiger als sc; Alkali metalle, Fe, Cr, Ba
(17 Elemente)

- Kubisch flächenzentriert (face-centered cubic = fcc)

4 GP/EZ, größtmögliche Packungsdichte: 74%

wegen der hohen Packungsdichte bevorzugt;

Edeleisen, viele Metalle: Cu, Ag, Au, Ni

Kohlenstoff:

(Fig 2.1.f, g, h)
Diamantstruktur

(* Packungsdichte/Raumerfüllung lässt sich unter der Annahme harter Kugeln mit Radius R berechnen:

$$\rho_{fcc} = \frac{N_{\text{Atome}} \cdot V_{\text{Atom}}}{V_{\text{EZ}}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{(2\sqrt{2} R)^3} = 0,74$$

Neben fcc - Gitter mit höchster Packungsdichte gibt es eine zweite Anordnung mit ~~gleich hoher~~ gleich hoher Dichte: hcp = hexagonal close-packed; ^{Fig. 2.10}

• fcc und hcp = Kugelstapel mit verschiedener Stapelfolge

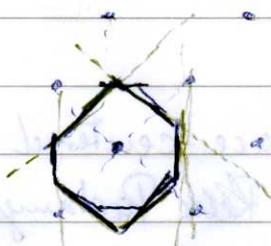
fcc: A B C A B C } Fig.
hcp: A B A B A B }

⊗ hcp = hexagonale Kristallstruktur mit 2-atomiger Basis = $(0, 0, 0) + (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$

Wigner-Seitz Zelle

= (PEZ) mit Gitterpunkt = Zentrum der Elementarzelle
(Vorzeichen bei Beschreibung von Elektronen in EZ)

Fig. 2.1i



in 2d: 6-Ecke

in 3d: Polyeder

WS-Zellen spielen im Falle des reziproken Gitters eine wichtige Rolle = 1. Brillouin Zone

2.2 Strukturbestimmung

Detaillierte Kenntnisse über Kristallstruktur durch Beugungs- od. Streuexperimente mit Röntgenstrahl (Photonen), Neutronen od. Elektronen.

Röntgenbeugung durch Kristalle wurde 1912 durch M. v. Laue entdeckt und auch beschrieben. Für den Nachweis, daß es sich bei Röntgenstrahl um Lichtwellen sehr hoher Frequenz handelt erhielt Laue ^(e.m.) 1914 den Nobelpreis.

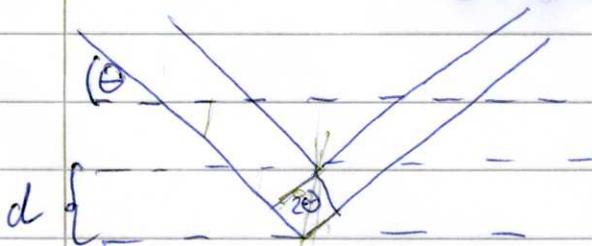
→ ~~Fig 2.2a~~

a) Bragg-Theorie

Eine einfache und für die Strukturanalyse eingängigere Erklärung lieferte W. L. Bragg zusammen mit seinem Vater W. H. Bragg (Nobelpreis 1915).

Beobachtete Beugungsmaxima entstehen durch Interferenz an den Gitter od. Netzebenen des Kristalls reflektierten Röntgenstrahl.

→ **Fig 2.2a**



Max Interferenzmaximum:

$$2d \sin \theta = m \cdot \lambda$$

(Bedingung $\lambda < 2d$)

Bragg-Theorie erlaubt Bestimmung der Netzebenenabstände im Kristall
 → aus der Kenntnis vieler Ebenenabstände \Rightarrow Gittertyp.

b.) Netzebenen in Kristallen und Miller indizes

3 nicht auf Gerade liegende Punkte spannen Ebene auf:

→ Fig 2.2b
2.2c

1) Achsenabschnitte in Einheit der Basisvektoren (n_1, n_2, n_3)

Bsp $(1, 1, 1)$

2) Reziproke Werte

$$h' = \frac{1}{n_1} \quad k' = \frac{1}{n_2} \quad l' = \frac{1}{n_3}$$

3) Multiplikation mit gemeinsamer Zahl p

→ Tupel teilerfremder Zahlen

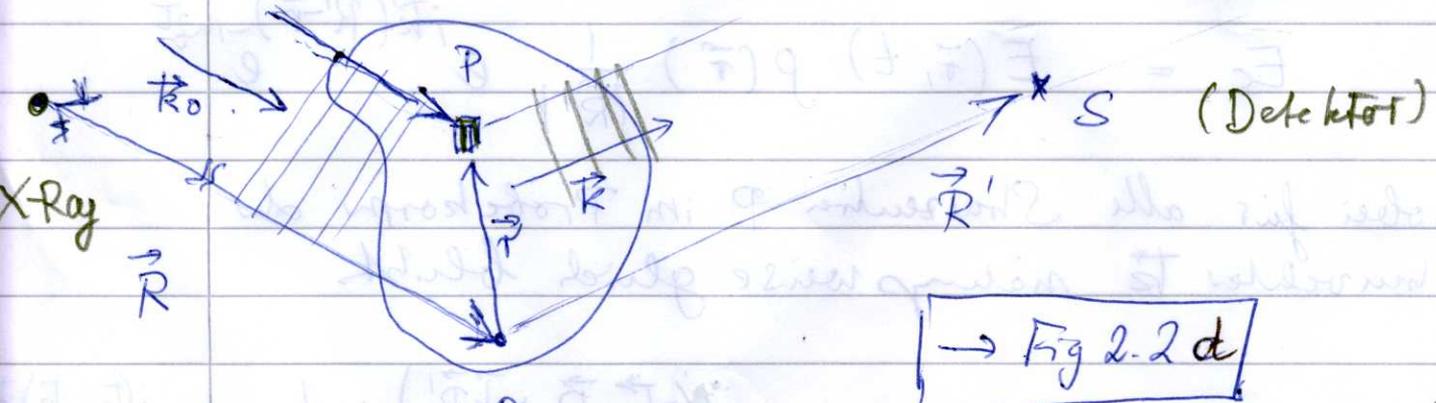
$$p \cdot (h', k', l') = (h, k, l)$$

Beim 1) neg. Zahlen $(-)$ → \bar{x}

Beim 2) Netzebenenabstände in kubischen Gittern:

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

c) Allgemeine Streutheorie (M. v. Laue)



→ Fig 2.2 d

E^+ / Amplitude

Erinnerung: Reflexen \sim Intensität \sim (Amplitude)²

- Feld der Röntgenstrahl versetzt Elektronen der Atome in Schwingung
 → Elektronen im Streuzentrum (hier P) sind Nutzepole
 von Elementarwellen die sich am Detektor interferieren.
- Bei genügend großem Abstand zwischen Röntgenquelle und Probe kann die einfallende Welle als ebene Welle betrachtet werden. Welle als ebene Welle betrachtet werden.

Elektrische Feldstärke $E_p(\vec{r}, t)$ am Punkt P:

$$E_p(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(k_0(\vec{r}-\vec{R}) - \omega t)}$$

Gestreuete Welle in \vec{R}' (Kugelwelle): $i k(\vec{R}' - \vec{r}) - i \omega t$

$$E_s = E_p(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}) \frac{e}{|\vec{R}' - \vec{r}|}$$

Streudichteverteilung

X-Rays: Elektronendichte

Diese Betrachtung nimmt nur 'Einfachstrahlung' an

= Born'sche Näherung in QM.

Für große Entfernung des Detektors zum Streuzentrum \vec{r} :

$$E_s = E(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{R}'|} e^{i\vec{k}(\vec{R}' - \vec{r}) - i\omega t}$$

wobei für alle Streuzentren P im Probekörper der Streuvektor \vec{k} näherungsweise gleich bleibt

$$E_s(\vec{R}', t) = \underbrace{\frac{E_0}{R'}}_{\text{konst. Faktor}} e^{i(-\vec{k}_0 \vec{R} + \vec{k} \vec{R}')} e^{-i\omega t} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \vec{r}}$$

Über alle Streuvolumina integriert erhält man die Amplitude:

$$E_s \sim e^{-i\omega_0 t} \int \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \vec{r}} d\vec{r}$$

Fourier transformierte des Streubehältnisses
verh. bzgl. $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$

$$\text{Intensität: } I_s(\vec{K}) \sim |E_s|^2 \sim \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \vec{r}} d\vec{r} \right|^2$$

$$\vec{K} = \text{Streuvektor} = \vec{k} - \vec{k}_0$$

Da die Intensität $I_s(\vec{K})$ keine Phaseninfo mehr enthält ist Reichtausformalraum weit möglich.

Stattdessen wird $I_s(\vec{K})$ mit Beugungsmustern verschiedener Strukturmodelle verglichen (s. a. Kumplynske)

d.) Strukturdichteverteilung periodischer Strukturen

1-dim. Gitter: $0 \cdots 0 \cdots 0 \cdots 0$ \xrightarrow{a}

$$\rho(x) = \rho(x + na) \quad \text{mit } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$\rho(x)$ lässt sich als Fourierreihe darstellen:

$$\rho(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \rho_n e^{i \left(n \cdot \frac{2\pi}{a} x \right)}$$

(Invariant unter Translation $x_m = m \cdot a$)

Bem.: Damit $\rho(x)$ reell: $\rho_n^* = \rho_n$

3-dim Gitter:

erhältliche
Verfahren aufgrund
der Periodizität.

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R})$$

mit $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{h,k,l} \rho_{hkl} e^{i \vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}}$$

mit

$$\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R} = 2\pi \cdot m$$

(Periodizität)

Die Vektoren \vec{G}_{hkl} lassen sich allg. mittels Basis $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ darstellen:

$$\vec{G}_{hkl} = h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2 + l \cdot \vec{b}_3$$

\vec{b}_i legen neues, i.a. schiefwinkeliges Koordinatensystem fest.

Jeder Vektor \vec{G}_{hkl} präsentierte ^{Punkt} eines neuen Gitters das als reziprokes Gitter bezeichnet wird

e) Reziprokes Gitter

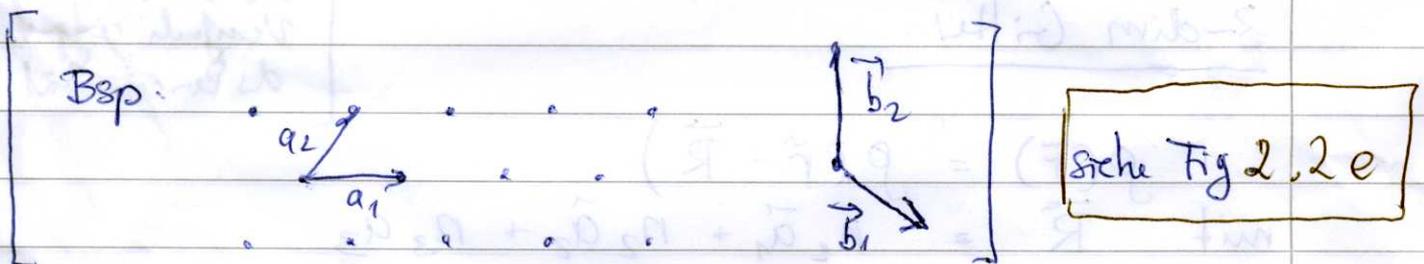
Wegen $\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R} = 2\pi \cdot m$ findet man für \vec{b}_i :

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \text{d.h. } b_i \perp a_j$$

Daraus ergibt sich für die \vec{b}_i :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{EZ}} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_{EZ}} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_{EZ}} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)$$

wobei $V_{EZ} = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3$ das Vol. des EZ.



Kubisches Gitter: $|\vec{a}_i| = a \quad V_{EZ} = a^3$

→ Reziprokes Gitter: $|\vec{b}_i| = \frac{2\pi}{a}$

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

Interpretation: • Vektore des reziproken Gitters sind Wellenvektoren die ebene Wellen mit Periodizität des 3D-Gitters beschreiben;
 • Reziproker Gittervekt. $\vec{G}_{hkl} \perp$ auf Netzebene (hkl)
 $|\vec{G}_{hkl}| \sim \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ (Reziprozität Netzebenenabst.)

f.) Streubedingung für reziprokes Gitter

$$I(\vec{K}) \sim \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\vec{r}} d\vec{r} \right|^2$$

$$\sim \left| \sum_{hke} \int \rho_{hke} e^{-i(\vec{K}-\vec{G})\vec{r}} d\vec{r} \right|^2$$

Für ausgedehnte Kristalle und große Erndung trifft der Strahl:

$$\int_V e^{-i(\vec{K}-\vec{G})\vec{r}} d\vec{r} = \begin{cases} V & \vec{G} = \vec{K} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$\underbrace{\int_V}_{\rho^3(\vec{G}-\vec{K})}$

⇒ Intensitätsmaxima $I(\vec{K}=\vec{G}) = I_{hke} \sim |\rho_{hke}|^2$ (*)

Bem.: Reziproke Gitter-Vektor \vec{G}_{hke} steht senkrecht auf Netzebene (hkl).

Netzebenenabstand d_{hke} : $|\vec{G}_{hke}| = \frac{2\pi}{d_{hke}}$

[für kubisches Gitter: $d_{hke} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$]

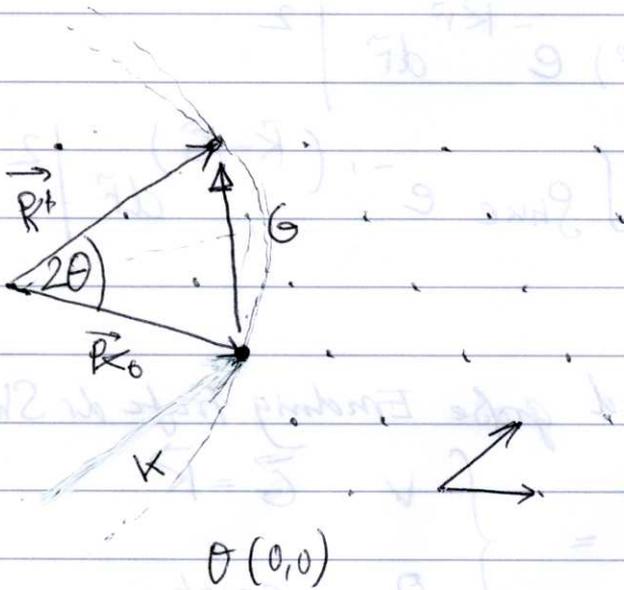
(*) im nächsten Abschnitt sollen die Formeln koef. der Strahlstärke vertieft werden

$$\rho_{hke} = \frac{1}{V_{EZ}} \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} d\vec{r}$$

für Ladungsverteilungen von Atomen diskutiert werden.

Ewald-Konstruktion und Bragg-Bedingung

Fig 2.2f



Reziprokes Gitter
 (= jedes Gitterpt entspricht
 einer Netzebene schar.)

Streubedingung:
 für Interferenzmax.

$$\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{K}$$

$$\frac{1}{2} |\vec{G}| = \sin \theta \cdot |\vec{k}_0|$$

d.h. Reflex an Gitterpt \vec{G}_{hkl} (Ebenenschar (hkl)) mit

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta$$

$$\Rightarrow \boxed{\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta}$$

Bragg-Bedingung als Sonderfall
 der v. Laue Streutheorie.

g) Intensität und Strukturfaktoren

Bisher: - Mögliche Reflexe aufgrund der Gitterperiodizität.
- keine Aussage über die Stärke der Reflexe.

Intensität wird durch Fourier-Koeff. S_{hke} von Streudichte bestimmt.

→ S_{hke} enthalten Informationen über Atome der Basis, insbesondere können für mehr-atom. Basen Interferenzen zu Variationen der Gitter-Reflexe führen.

→ Behandlung der Einzelatome der Basis.

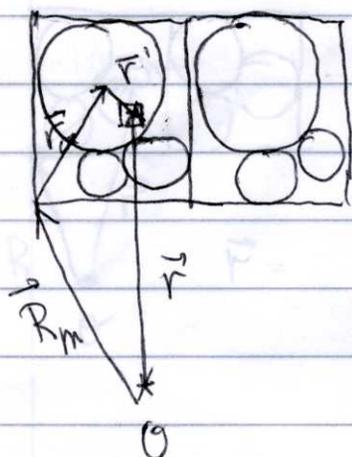


Fig. 2.2g

$$\vec{r} = \vec{R}_m + \vec{r}_\alpha + \vec{r}'$$

$$S_{hke} := \frac{1}{V_{EZ}} \int g(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} d\vec{r}$$

$$= \frac{1}{V_{EZ}} \sum_{\alpha (\text{Atom})} e^{-i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \int g_\alpha(\vec{r}') e^{-i\vec{G}\vec{r}'} d\vec{r}'$$

↑
wegen $\vec{G} \cdot \vec{R}_m = n \cdot 2\pi$ Atomstrukturfaktor $f_\alpha(\vec{G})$

mit $\vec{r}_\alpha = u_\alpha \vec{a}_1 + v_\alpha \vec{a}_2 + w_\alpha \vec{a}_3$ (ausgedrückt in Gittervektoren)

→ Strukturfaktor: $S_{hke} = S_{hke} \cdot V_{EZ} = f_\alpha(\vec{G}) e^{-2\pi i(hu_\alpha + kv_\alpha + lw_\alpha)}$

(Strukturausplitude)

$$\vec{G}_{hke} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \rightarrow = \sum_{\alpha} f_\alpha(\vec{G}) e^{-2\pi i(hu_\alpha + kv_\alpha + lw_\alpha)}$$

Bsp: Strukturfaktor des kubisch primitiven CsCl
mit 2 atomiger Basis: $\vec{r}_{Cs} = (0, 0, 0)$ $\vec{r}_{Cl} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
Cs Cl

$$S_{hkl} = \begin{cases} f_{Cs} + f_{Cl} & h+k+l = \text{gerade} \\ f_{Cs} - f_{Cl} & h+k+l = \text{ungerade} \end{cases}$$

Bem: Wären $f_{Cs} = f_{Cl}$ würden sich die Beiträge für ungerade $h+k+l$ gerade eliminieren \rightarrow keine Reflexe.

Bsp: kubisch - raumzentriert, kann man behandeln wie sc mit 2 atomiger Basis:

$$S_{hkl} = \begin{cases} 2f & h+k+l = \text{gerade} \\ 0 & h+k+l = \text{ungerade} \end{cases}$$

Atom-Strukturfaktoren f_{α}

$$f_{\alpha}(\vec{K}) = \int_{V_{\text{Atom}}} \rho_{\alpha}(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\vec{r}} d\vec{r} \quad \text{wg. } \vec{K} = \vec{G} \text{ und unabh. vom Gittertyp!}$$

ρ_{α} = Elektronendichte verteilt im Atom
 \rightarrow in guter Näherung kugelsymmetrisch.

$$\hookrightarrow f_{\alpha}(\vec{K}) = \int_0^{R_{\alpha}} 4\pi r^2 \rho_{\alpha}(r) \frac{\sin Kr}{Kr} dr \quad R_{\alpha} = \text{Radius der Elektronenhülle}$$

Bem.: für $Kr \rightarrow 0$ $\frac{\sin Kr}{Kr} \rightarrow 1$ ($K \approx 0$, d.h. Vorwärtshin)
 $f_{\alpha}(\vec{K}) \rightarrow \int_0^{R_{\alpha}} 4\pi r^2 \rho_{\alpha}(r) dr = Z = \text{Zahl der Hüll } e^{-}$
d.h. $I \sim Z^2$

2.3 Methoden der Strukturanalyse

Vor allem Streuexperimente mit Röntgenstrahl, Elektronen, Neutronen.
Teilweise auch Mikroskopie von Oberflächen.

Wellenlänge der "Sonde" muß die Bragg-Bedingung erfüllen:

$$d = \lambda =$$

$\theta (\text{\AA}) \Leftrightarrow$ Photonen: 10 ... 100 keV

\rightarrow Fig. 2.3a

Elektronen: 0.1 ... 1 keV

Neutronen: 0.1 ... 1 eV \leftarrow "kalte Neutronen"

2.3.1 Röntgenbeugung

Strahl Quellen:

a) Röntgenröhre

b) Synchrotronstrahl (typ 1 keV ... 100 keV) \leftarrow Fig. 2.3b

• Elektronenstrahl in einem Speicherring strahlt Synchrotronstrahl ab (tangential)

Abgestrahlte Leistung: $P_{str} = \frac{2e^2 c \gamma^4}{2R^2} \sim \frac{E_{e-str}^4}{m^4} \cdot \frac{1}{R^2}$

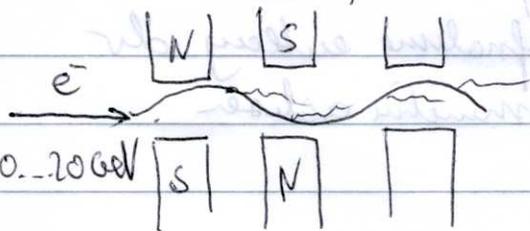
Spektrum ist theor. sehr genau berechenbar \rightarrow großer Energiebereich (typ 1 keV ... 100 keV)

• Freis-Elektronen Röntgen Laser (SASE-Prinzip)

(nächste Schritt in Synchrotronstrahl) Self amplified spontaneous emission

Fig. 2.3c

Undulator / Wiggler



\rightarrow kohärente Verstärkung

\rightarrow kurzzeitiger Laser blitz sehr großer Intensität

Bsp: XFEL bei DESY

3 Verfahren zur Strukturbestimmung

1) Drehkristallverfahren: Monochromat. Strahl + Einkristall
 Fig. 2.3d Reflex muss dann sein eine Netzebenencharakter die Bragg-Bedingung erfüllt (kann häufiger eintreten).
 Nachweis: Film- oder Röntgenkammer (Halbleiterschicht)

2) Pulver oder Debye-Scherrer Verfahren
 (Kristallite sind zufällig orientiert, monochrom. Strahl)
 Fig. 2.3e Richtig orientierte Kristallite erzeugen Bragg-Reflexe,
 Winkel 2θ mit Primärstrahl, wobei aufgrund der
 regellosen Orientierung die gebeugten Strahl. auf Kugel
 liegen \rightarrow Debye-Scherrer-Ringe auf Nachweisfilm

Aufgrund der zufälligen Orientierung misst man alle Gitterebenen
 auf einmal \rightarrow Satz von Viethelm + Jankovits \Rightarrow Struktur
 (Besonders gute Auflösung für zurückgestraute Ebenen)

3) Laue-Verfahren: Bestrahlung eines Einkristalls mit breit. Spektrum

Fig. 2.3f Falls man entlang einer Symmetrie-Achse einstrahlt
 findet man Beugungsmuster mit der Symmetrie dieser Achse

Für unbekannte Strukturen:

- 1) Aufnahme zur Bestimmung der Symmetrieachsen
- 2) Aufnahme entlang der Symmetrieachsen

2.3.2 Neutronenstreuung

- Sensitiv auf Kerne und Magnetisierung der Atome (WW mit magn. Moment)
- Neutron-Kern WW hat für alle ^{in etwa} gleiche Größenordn. der e^-
 - Neutron-Elektron (Spin-Spin) WW ist vergleichbar zu n-Kern WW

Problem: Erzeugung eines intensiven kalten Neutronenstrahl
(0.1... 1 eV)

Quellen:

- 1) Kernreaktoren (ILL Grenoble, FRM II TU München)
Typ. $1.5 \cdot 10^{15} \text{ n/cm}^2$ mit $O(1 \text{ MeV})$
- 2) Spallationsquellen $p(0.1 \text{ GeV}) + (\text{Ta, W})\text{-Target} \rightarrow n$
(gepulster Neutronenstrahl, MeV n)

Moderierung mit Paraffin und Polyethylen-Folien:
(Wasserstoffreiche Medien \rightarrow Impulsübertrag maximal)

$$\text{" } 2 \text{ \AA Neutronen " } \leftrightarrow v = 2000 \text{ m/s}$$

Selektion monochromatischer Neutronen mittels Flugzeit
und einem Chopper.

Nachweis von Neutronen: $n + {}^8\text{B}^{10} \rightarrow {}^7\text{Li} + {}^4\text{He} + 2.3 \text{ MeV}$
Proportionalzähler ausgerichtet mit
 BF_3 Gas.
 $n + {}^3\text{He} \rightarrow p + {}^3\text{H} + \dots$

2.4 Defekte in Kristallgittern

Anordnung von $\approx 10^{23}$ Atomen in Kristallen nicht ohne Defekte:

- Punktdefekte (Fehlstellen)
- Liniendefekte (Versetzung)
- Flächendefekte (z.B. Korngrenzen)

Kristalldefekte bestimmen sehr erheblich die physikal. Eigenschaften (z.B. elektrische, optische und mechan.) der Materialien. Viele Low-tech (z.B. Stahl) und High-tech (z.B. Halbleiter) Materialien basieren auf „Defect Engineering“.

a) Punktdefekte:

3 Typen: Fehlendes Atom (Schottky Defekt), Zwischen-gitterplatze (Frankeldefekt) und Fremdatom (Effekt von C in Fe, Sn in Cu, O in Si)

Schottkydefekte: Man findet für die Zahl n an Fehlstellen:



$$\langle n \rangle \approx N e^{-E_L/k_B T}$$

wobei N = Zahl der Atome, E_L = Energie um Fehlstelle zu schaffen ist.

Mit $E_L = 1\text{eV}$ findet man $\langle n \rangle/N \approx 10^{-5}$ (10^{-10}) $T = 1000\text{K}$ (300K)

Frankeldefekte: $\langle n \rangle = \sqrt{N_1 N_2} e^{-E_F/k_B T}$

wobei E_F = Energie ein Atom auf Zwischen-gitterplatze zu bringen.

N_1, N_2 = Zahl der Gitter / Zwischen-gitterplatze

Bem! In realen Kristallen liegt Defektkonzentration meist erheblich höher als erwartet \rightarrow Kristalle nach Jolly schnell abgekühlt

Bem 2: Viele Ionenkristalle sind in reiner Form durchsichtig
 → erhalten durch Fehlstellen (Farbzentren) Farbe.

(z.B. an Ammoniumchlorid kann e^- gebunden werden ^(Fehlstellen) → Noyseffekte in Salzen)

b) Liniendefekte: • Stufenversetzung, • Schraubenversetzung.

Versetzungen haben große Bedeutung für mechanische Eigenschaften

Fließgrenze bei mechanischer Spannung:

„Berechnungen der Schubspannungen um Kristallebenen gegeneinander zu verschieben, liegen meist mehrere Größenordnungen oberhalb der experimentellen Werte.“ Grund: Kristall löst kleine Bereiche mit Aufbau von Linienversetzungen abgibt Fig 2.4d

Während der Verformung eines Makroals (zunächst relativ defekt frei) wächst Dichte der Versetzungen sprunghaft auf.

Bei sehr hohen Versetzungsdichten können sich die Versetzungslinien regelrecht ineinander verheften was dem Makroal hohe Festigkeit verleiht.

⇒ Kaltverfestigung aufgrund plastischer Verformung.

• Bedeutung: Erzeugung einer Leerstelle kostet Energie, gleicht sich aber im thermischen Gleichgewicht stellt sich ein Minimum der freien Energie $F = U - TS$ ein. (Entropieerhöhung)

Veränderung durch Fehlstellen:

$\Delta U = \Delta E_L \cdot N_L$ mit ΔE_L = Energie zur Erzeugung der Leerstelle

dS = Konfigurationsentropie: N_L Leerstellen in $(N+N_L)$ Gitterplätzen

⇒ $\Delta F = N_L \cdot \Delta E_L - k_B T \ln \left(\frac{(N+N_L)!}{N! N_L!} \right)$

Thermodynam. Gleichg. $\frac{\partial F}{\partial N_L} \stackrel{!}{=} 0$ ⇒ $\langle N_L \rangle \approx N e^{-E_L/k_B T}$