

1.2. Realkristalle

1. Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen

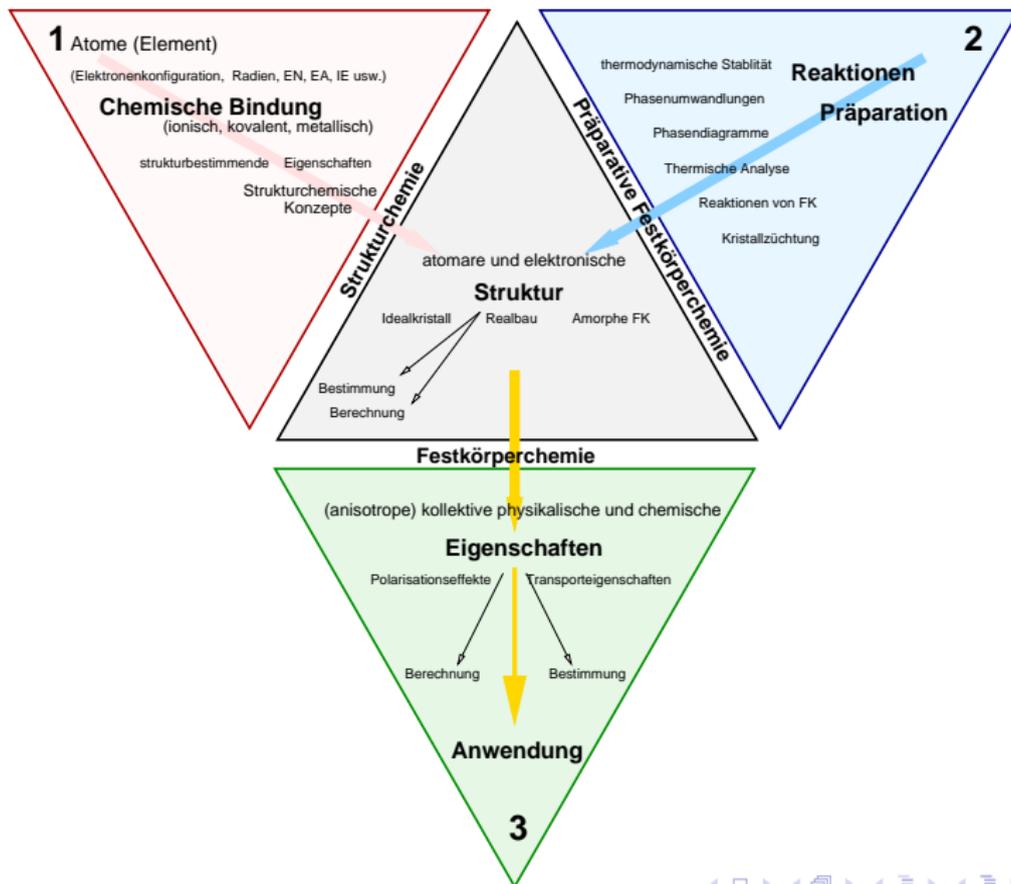


Caroline Röhr

Vorlesung: Festkörper-Chemie, SS 2022

- 1. Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen**
 - 1.1. Idealkristalle ✓
 - 1.2. Realkristalle ▶▶
 - 1.3. Amorphe Festkörper: Gläser
- 2. Reaktionen und Synthesen von Festkörpern**
 - 2.1. Thermodynamische Grundlagen, Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - 2.2. Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - 2.3. Thermische Analyse (TA, DTA, DSC, TG)
 - 2.4. Reaktionen/Synthesen von Festkörpern
 - 2.5. Einkristallzüchtung
 - 2.6. Spezielle Verfahren
- 3. Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. Übersicht
 - 3.2. Polarisierungseffekte (statischer Response)
 - 3.3. Transporteffekte (dynamischer Response)
 - 3.4. Optische Eigenschaften

Themen der Festkörperchemie/Materialchemie



- ▶ A. R. West: Solid state chemistry and it's application, 2. Aufl., Wiley, 2014 (Kap. 2)
- ▶ R. D. Tilley: Understanding solids: The science of materials, 3. Aufl., Wiley, 2021 (Kap. 3.6. und 3.7.)
- ▶ R. D. Tilley: Defects in solids, Wiley, 2008.
- ▶ D. R. Askeland, W. Wright: Science and engineering of materials, 7. Aufl., Cengage Learning, 2021 (Kap. 4)
- ▶ J. Maier: Festkörper – Fehler und Funktion, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, 2000.

- ① Übersicht: Klassifizierung und Bedeutung von Baufehlern
- ② 0-dimensionale Fehler (Punktdefekte)
- ③ 1-dimensionale Fehler (Linienfehler)
- ④ 2-dimensionale Fehler (Flächenfehler)
- ⑤ 3-dimensionale Fehler (Volumenfehler)
- ⑥ kombinierte Fehler: Scherstrukturen

① Übersicht: Klassifizierung und Bedeutung von Baufehlern

② 0-dimensionale Fehler (Punktdefekte)

③ 1-dimensionale Fehler (Linienfehler)

④ 2-dimensionale Fehler (Flächenfehler)

⑤ 3-dimensionale Fehler (Volumenfehler)

⑥ kombinierte Fehler: Scherstrukturen

- ▶ **nicht substanziiell** (Art und Anzahl der Atome unverändert)
 - Schwingungen, Phononen*
 - innere Spannungen, lokale Felder
 - Elektronenstörstellen, Excitonen, Plasmonen, Magnonen, Polaronen, ...
- ▶ **substanziiell** (Art und/oder Anzahl der Atome in der Elementarzelle verändert)
 - Kristalloberflächen
 - Punktdefekte, Fremdatome, Farbzentren
 - Mischkristalle
 - Versetzungen
 - Stapelfehler, Antiphasengrenzen
 - Korngrenzen, Zwillingsgrenzen, Domänenwände
 - Verteilungsinhomogenitäten
(Cluster, Agglomerate, Ausscheidungen, Einschlüsse von Fremdphasen)

→ bestimmend für sehr viele Eigenschaften, besonders Transporteffekte
(Ionen- und Elektronenleitung, mechanische Eigenschaften, Reaktivität, etc.)

0D Punktfehler

- Leerstellen (\mapsto Diffusion/Reaktion, Ionenleitung)
- Zwischengitteratome (\mapsto Diffusion/Reaktion, Ionenleitung)
- Fremdatome (\mapsto elektrische Leitfähigkeit, optische Eigenschaften, ...)

1D Linienfehler

- Schrauben/Stufen-Versetzung (\mapsto Kristallwachstum, plastische Verformung)

2D Flächenfehler

- Kleinwinkelkorngrenzen, 'Mosaik'-Struktur
- Korngrenzen (\mapsto Keimbildung, Stofftransport)
- Stapelfehler, Polytypie
- Antiphasengrenzen (\mapsto Phasenübergänge)
- Zwillingsgrenzen (\mapsto Dielektrische Eigenschaften)

3D: Volumenfehler

- Poren, makroskopische Einschlüsse, ...

+ **kombinierte Fehler**, z.B. Scherstrukturen

0D Punktfehler

- Reaktionen von Festkörpern, Kristallwachstum
- Diffusion elektronischer und ionischer Ladungsträger
- optische Eigenschaften (Farbe, Fluoreszenz, etc.)
- besonders bei Ionenkristallen (und kovalenten Festkörpern) relevant
- \mapsto **thermodynamisch** determiniert, d.h. $f(T, \dots)$

1/2D ausgedehnte Fehler

- mechanische Eigenschaften
- besonders bei Metallen (und kovalenten Festkörpern) relevant
- \mapsto **kinetisch** determiniert, d.h. $f(\text{Probenvorbehandlung})$

① Übersicht: Klassifizierung und Bedeutung von Baufehlern

② 0-dimensionale Fehler (Punktdefekte)

③ 1-dimensionale Fehler (Linienfehler)

④ 2-dimensionale Fehler (Flächenfehler)

⑤ 3-dimensionale Fehler (Volumenfehler)

⑥ kombinierte Fehler: Scherstrukturen

Klassifizierung punktueller Fehler

Klassifizierung I

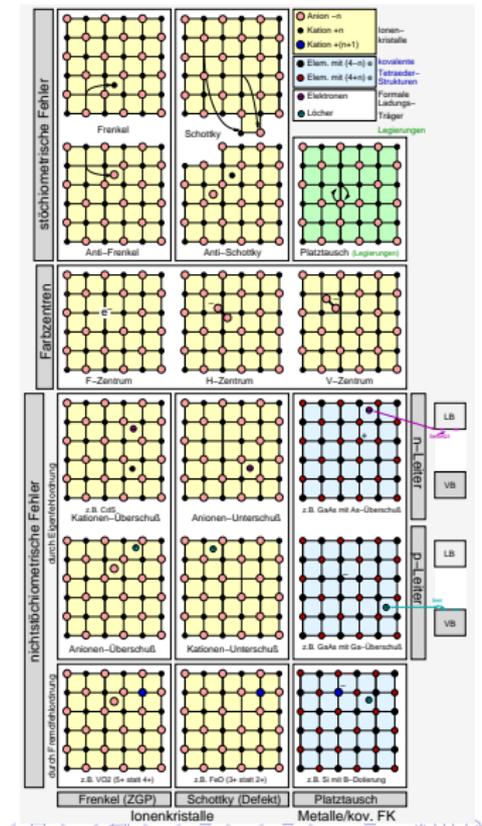
- ▶ Fehlstellen (unbesetzte Gitterplätze)
- ▶ Zwischengitterteilchen (in Lücken des Gitters)
- ▶ Substitutionsfehlordnung (regulärer Gitterplatz durch Fremdteilchen besetzt)

Klassifizierung II

- ▶ Eigenfehlordnung (intrinsische Fehler)
 - thermodynamische Fehlordnung (keine Variation der Zusammensetzung)
 - Nichtstöchiometrie (Variation der Zusammensetzung)
- ▶ Fremdfehlordnung (extrinsische Fehler)
 - Einbau von Fremdatomen

Klassifizierung III (s.u.) ⇒

- ① stöchiometrische Fehler
- ② Farbzentren (minimale Stöchiometrieabweichung)
- ③ nichtstöchiometrische Fehler

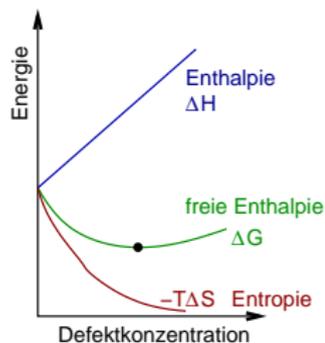


Bedeutung für Eigenschaften

- ▶ Diffusion (Mechanismen über Zwischengitterplätze)
- ▶ Ionenleitfähigkeit
- ▶ Änderung der Zustandsdichten
(bei Nichtstöchiometrie + Fremdfehlordnung)
- ▶ zusätzlicher Beitrag zur spezifischen Wärme ↓

Thermodynamik

- ▶ GIBBS'sche freie Enthalpie: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- ▶ ΔH für Bildung von Defekten immer \oplus
korreliert mit Gitterenergie
- ▶ aber: Entropie S erhöht bei höherer Temperatur
- ▶ bei $T \neq 0K \mapsto$ Punktdefekte erhöhen Entropie
- ▶ Konfigurationsentropie*: (statistische Thermodynamik)
 $\Delta S = k_B \ln W$ mit $W = \frac{N!}{N_D!(N-N_D)!}$
- ▶ \mapsto Baufehler thermodynamisch notwendig



* N : Zahl der Gitterplätze; N_D : Zahl der Defekte

► allgemeine Bezeichnungen

Symbol:

Ladung:*

Index:

V Vacancy = Leerstelle

' -1

s Oberflächenatom

M (A) = Metall-Kationen

• $+1$

i interstitial, ZGP**

X (Y) = Nichtmetall-Anionen

x ± 0

M, X Originalposition

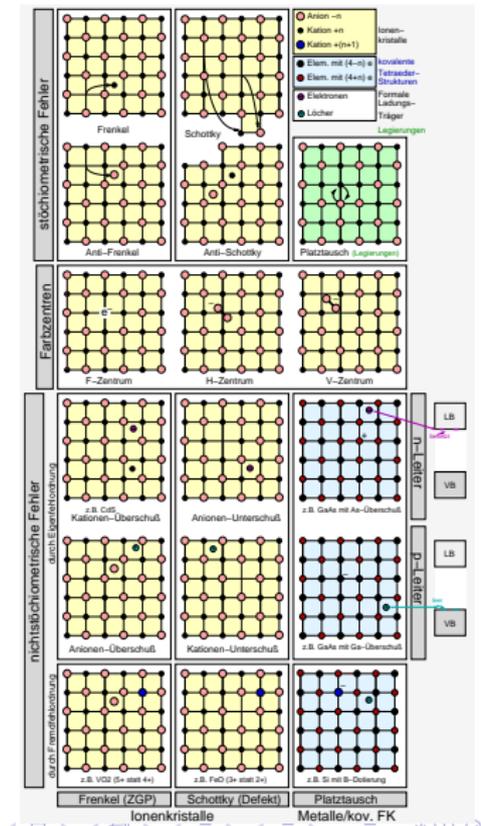
► im Einzelnen/Beispiele

Fehlstelle	auf Nichtmetallplatz auf Metallplatz	V_X V_M
Zwischengitter-	-Nichtmetall-Atom -Metall-Atom	X_i M_i
Fremdatom	Y (Nichtmetall) auf Nichtmetall-Platz A (Metall) auf Metall-Platz	Y_X A_M
Ladung der Fehlstelle	neutral positiv, Nichtmetall negativ, Metall	V_X^x bzw. V_M^x V_X^\bullet V_M'
geladenes Zwischengitter-	-Metall-Atom -Nichtmetall-Atom	M_i^\bullet bzw. M_i' X_i' bzw. X_i^\bullet
freie	Elektronen Löcher	e' h^\bullet

* relativ zum Idealkristall; ** ZGP = Zwischengitterplatz

Weitere Gliederung

- ① stöchiometrische, intrinsische, thermodynamische Fehler
- ② Farbzentren: sehr geringe Abweichungen von Stöchiometrie
- ③ nichtstöchiometrische Fehler
 - erhebliche Abweichung von der Stöchiometrie des Idealkristalls
 - ▶ durch Eigenfehlordnung (A)
 - ▶ durch Fremdfehlordnung (B)



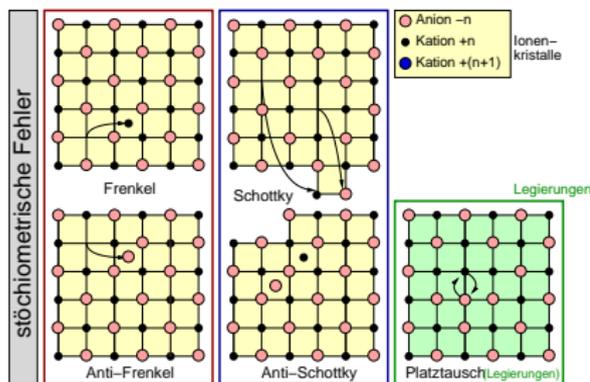
① Stöchiometrische (thermodynamische) Fehler

- ▶ keine Fremdatome (+ alle gleiche OS)
- ▶ keine Änderung der Stöchiometrie
- ▶ thermodynamisch ausgehend vom Idealkristall berechenbar
- ▶ Synthesen bedingen i.A. höhere Fehlordnung als GG
- ▶ 3 Gruppen:

F FRENKEL** (F/aF^*) (nur Salze)

S SCHOTTKY** (S/aS^*) (nur Salze)

P Platztausch ('anti-site', Legierungen)



Verbindungen	Strukturtyp	Fehlordnungstyp
AgCl, AgBr	NaCl	Kationen-FRENKEL
Erdalkalimetall-Fluoride, CeO ₂ , ThO ₂	CaF ₂	Anionen-FRENKEL
Alkalimetall-Halogenide (ohne Cs)	NaCl	SCHOTTKY
Erdalkalimetall-Oxide	NaCl	SCHOTTKY
Cs-Halogenide, TiCl	CsCl	SCHOTTKY
BeO	ZnS (Wurtzit)	SCHOTTKY

*: 'Anti'; **: Jakow Iljitsch Frenkel (1894-1952); Walter Schottky (1886-1976)

F: Kationen-FRENKEL-Fehlordnung

▶ Prinzip

- M -Kationen auf ZGP*
- K-Leerstellen (V) verbleiben



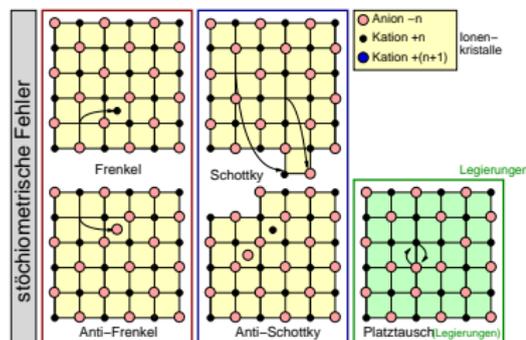
- stöchiometrischer, intrinsischer Defekt
- ρ unverändert

▶ Beispiel: AgCl und AgBr

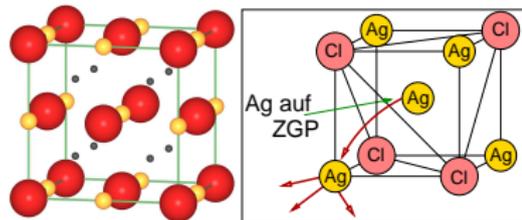
- beide NaCl-Strukturtyp
- Ag^+ auf ZGP, d.h. von OL auf TL verschoben
- TL: günstig wegen kovalentem Bindungsanteil
- $\Delta H = 140/109$ kJ/mol für AgCl/AgBr
- bei erhöhten Temperaturen Ionenleiter

▶ Mechanismus der Ag^+ -Ionen-Leitung

- hier: indirekter Zwischengittermechanismus: wandernde Ag^+ 'kicken' reguläre weg \implies
- dagegen: direkter Zwischengittermechanismus (Wanderung ausschliesslich über ZGP, Tracer-Ionen bleiben Ladungsträger)



Stöchiometrische Punktfehler



Ionenleitung in Ag-Halogeniden

*: Zwischengitterplatz

- ▶ Zahl der Defekte (N_i) als $f(T)$



GG:

$$K_{\text{Frenkel}} = \frac{[M_i^\bullet][V'_M]}{[M_M][V_i]}$$

- ▶ mit

N_i : Zahl besetzter Zwischengitterplätze

N : Zahl besetzter Gitterplätze im perfekten Kristall

- ▶ und

- $N_i = [V'_M] = [M_i^\bullet]$
- $[M_M] = N - N_i$
- sowie $[V_i] = 2N$ (z.B. für AgCl: Zahl verfügbarer ZGP: 2 TL/Ag⁺)

- ▶ folgt für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{N_i^2}{(N - N_i)(2N)} \approx \frac{N_i^2}{2N^2}$$

- ▶ ARRHENIUS für T -Abhängigkeit der Zahl der Defekte

$$K \propto e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

- ▶ mit $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ folgt

$$K \propto e^{-\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

$$K = \text{const.} \times e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

- ▶ Einsetzen der GG-Konstante

$$N_i = N\sqrt{2} \times \text{const.} \times e^{-\frac{\Delta H}{2RT}}$$

- ▶ \mapsto Gerade $\frac{1}{T} - \log\left(\frac{N_i}{N}\right)$

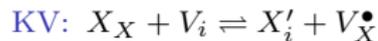
- ▶ typische Werte für AgCl:

- $M_p(\text{AgCl}) = 456 \text{ }^\circ\text{C}$
- bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$: 0.6 % Defekte
- (1 von 200 Ag auf M_i^\bullet)

aF: Anti(Anionen)-FRENKEL-Fehlordnung

► Prinzip:

- analog Kationen-FRENKEL-Fehlordnung, aber Anionen auf ZPG



GG:

$$K_{\text{anti-Frenkel}} = [V_X^\bullet][X'_i]$$

► Beispiele: (beide Fluorit-Typ)

- f.c.c. der Kationen, Anionen in allen TL

CaF_2 : • F^- von TL auf OL verschoben

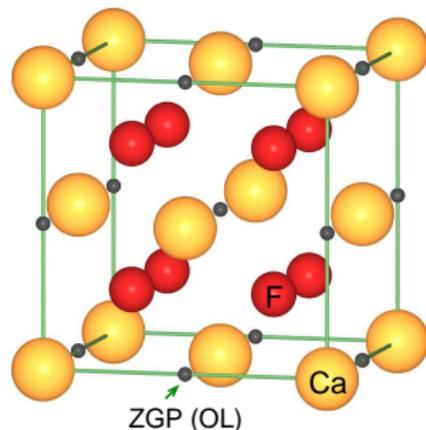
• $\Delta H = 261 \text{ kJ/mol}$

ZrO_2 : • Anwendung: λ -Sonde, Brennstoffzelle (O^{2-} -Ionenleiter)

- praktisch: extrinsische Baufehler, Zahl durch M kleinerer Ladung (z.B. Ca^{2+}) erhöht

► Mechanismus der Ionenleitung

- im Unterschied zu FRENKEL/Kationen-Defekten
- Anionen-Leerstellen beweglicher als F^-/O^{2-} auf ZPG
- \leftrightarrow Bewegung der Leerstelle



S: SCHOTTKY-Fehlordnung

► Prinzip:

- K und A verlassen Gitter und sind an der Oberfläche (Surface: s) angebaut

- Bildung von zwei Fehlstellen

$$\text{KV: } M_M + X_X + V_{M,s} + V_{X,s} \rightleftharpoons V'_M + V'_X + M_{M,s} + X_{X,s}$$

- $\rho < \rho_{\text{Ideal-Kristall}}$

► Beispiel: NaCl

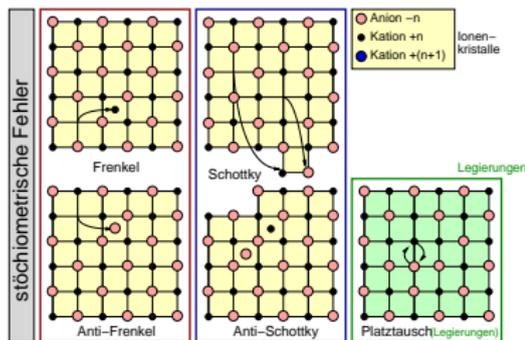
- nur bei hohen T
- $\Delta H = 226 \text{ kJ/mol}$
- in reinem NaCl \mapsto K-Leerstellen (intrinsisch)
- bei Dotierung, z.B. mit $M^{2+} \mapsto$ extrinsische Leerstellen denn: $\text{Na}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{L}_x\text{Cl}$ (s.u.)

► Thermodynamik (ohne Ableitung)

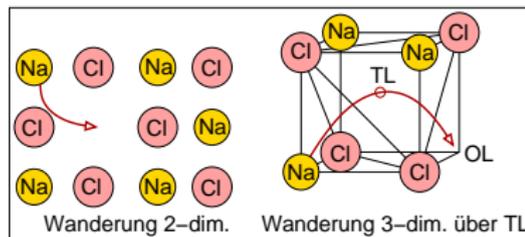
- ohne Ableitung: $N_V = N \times \text{const.} \times e^{-\frac{\Delta H}{2RT}}$

► Mechanismus der Na^+ -Ionenleitung

- direkter Mechanismus, über SCHOTTKY-Leerstellen + TL
- komplizierte T -Abhängigkeit, da mehrere Schritte



Stöchiometrische Punktfehler



direkter Zwischengitter-Mechanismus

▶ Prinzip:

- Einbau von A und K auf ZGP \mapsto sehr unwahrscheinlich



- $\rho > \rho_{\text{Ideal-Kristall}}$

▶ Thermodynamik

- fast identisch wie bei FRENKEL
- aber Faktor 2, da zwei Defekte entstehen

P: Platztausch ('anti-site'-Defekt)

► Prinzip:

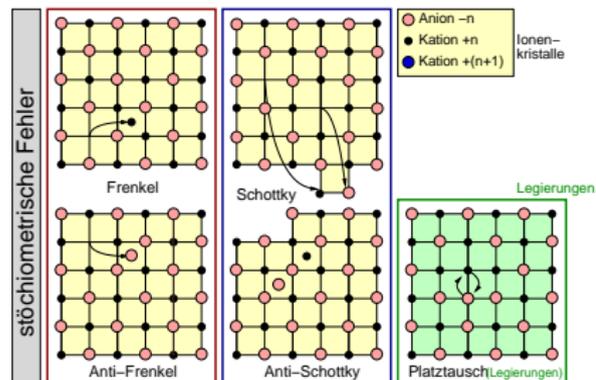
- zwei Teilchen A und B tauschen die Plätze



- ρ unverändert

► Beispiele: möglich nur bei ...

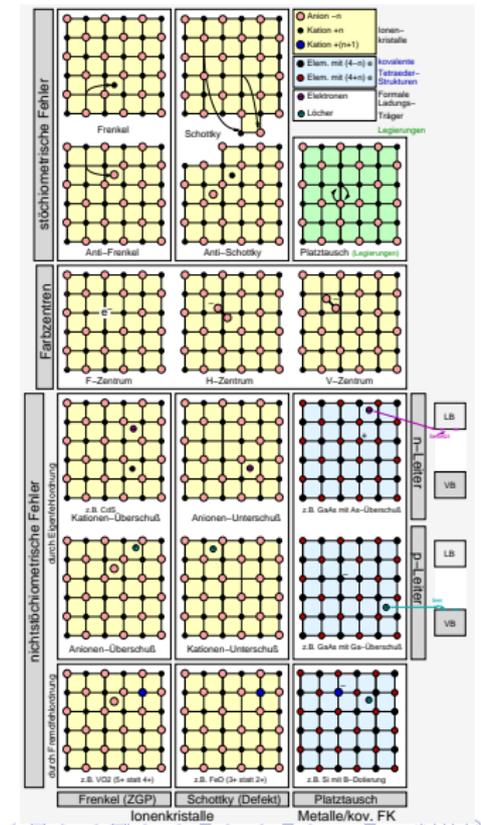
- ... Legierungen: erste Stufe von Ordnungs-Unordnung-Phasenumwandlungen (z.B. β - β' -Messing, CuZn)
- ... kovalenten Festkörpern aus Atomen mit gleicher v.e.-Zahl (z.B. SiC)
- ... ternären Ionenkristallen mit zwei verschiedenen Kationen



Stöchiometrische Punktfehler

Weitere Gliederung

- ① stöchiometrische, intrinsische, thermodynamische Fehler ✓
- ② **Farbzentren**: sehr geringe Abweichungen von Stöchiometrie
- ③ nichtstöchiometrische Fehler
erhebliche Abweichung von der Stöchiometrie des Idealkristalls
 - ▶ durch Eigenfehlordnung (A)
 - ▶ durch Fremdfehlordnung (B)



② Farbzentren

- ▶ nur sehr geringe Stöchiometrie-Abweichungen

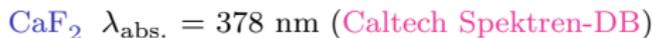
- ▶ **F-Zentrum:**

- 'getrapptes' e^- auf A-Platz
- nichtstöchiometrischer Fehler (mehr K)



Herstellung:

- ionisierende Strahlung (Tesla-Spule, Röntgenstrahlung)
- NaCl mit Na-Dampf behandeln
- Farbe = f(Größe des A-Platzes)
 - NaCl: gelb (Absorption bei 465 nm)
 - KCl: violett ($\lambda_{\text{abs.}} = 551 \text{ nm}$)
 - KBr: cyan ($\lambda_{\text{abs.}} = 626 \text{ nm}$)



- paramagnetisch \leftrightarrow ESR !

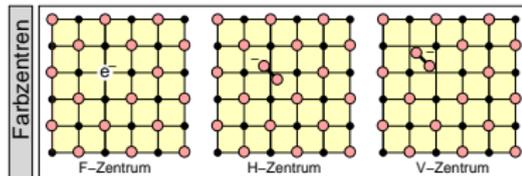
- ▶ **H-Zentrum:**

- Cl_2^- auf Cl^- -Platz

- ▶ **V-Zentrum:**

- Cl_2^- auf ZGP, Bildung von zwei Cl^- -Fehlstellen

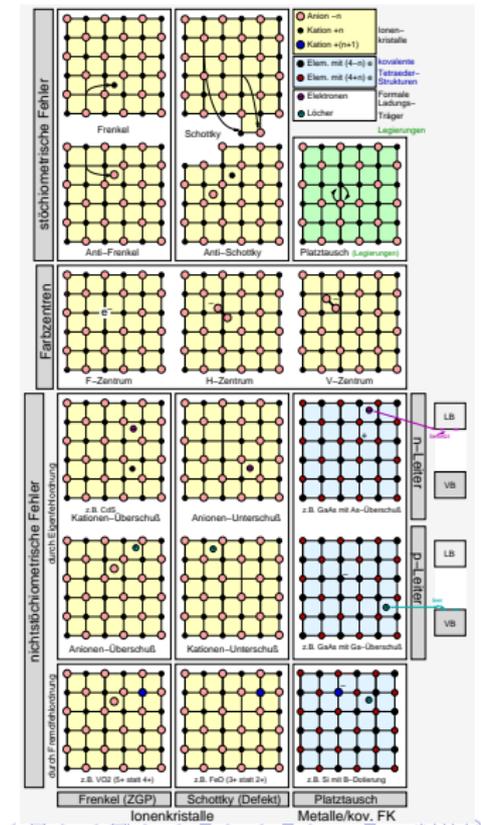
- ▶ Cluster ('Assoziat') aus mehreren Fehlern häufig



Steinsalz: durch F-Zentren gefärbt (?)

Weitere Gliederung

- ① stöchiometrische, intrinsische, thermodynamische Fehler ✓
- ② Farbzentren: sehr geringe Abweichungen von Stöchiometrie ✓
- ③ nichtstöchiometrische Fehler
erhebliche Abweichung von der Stöchiometrie des Idealkristalls
 - ▶ durch Eigenfehlordnung (A)
 - ▶ durch Fremdfehlordnung (B)

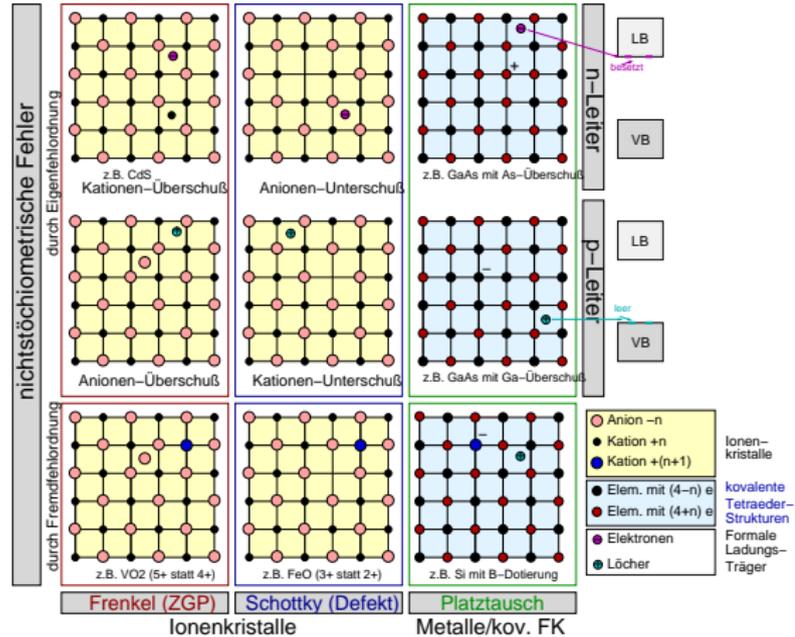


③ Nichtstöchiometrische Fehler

- ▶ Stöchiometrieabweichung durch

A: Eigenfehlordnung (ohne fremde Atome oder Ionen mit anderen OS)

B: Fremdfehlordnung (Fremdatome oder Ionen (K) mit anderen OS)



- ▶ wie F-Zentren, nur höhere Konzentration
- ▶ vom Idealkristall abweichendes A:K-Verhältnis
- ▶ Änderung der DOS $\mapsto p$ (Akzeptor) bzw. n (Donor) Defekte
- ▶ scharfe, lokalisierte Zustände, keine Bänder !!
 - n besetzte Zustände an LB-Unterkante \mapsto freie e^- als Ladungsträger
 - p unbesetzte Zustände an VB-Oberkante (Löcher/Defekt- e^-) \mapsto Löcher = Defekt- e^- als Ladungsträger
- ▶ **Entstehung** durch verschiedene Baufehler
 - S:** SCHOTTKY-Typ: Besetzung von ZGP (1. Spalte, für Ionenkristalle)
 - F:** FRENKEL-Typ: Bildung von Lücken (2. Spalte, für Ionenkristalle)
 - P:** Platztausch (3. Spalte, für kovalente FK und bei Ionenkristallen mit mehreren Kationen)
- ▶ jeweils nach Bindungstyp differenziert \Downarrow

A: Eigenfehlordnung bei Ionenkristallen

► n/p -Dotierung durch Anionen/Kationen Über- (ZGP, i) bzw. Unterschuss (V)

n $N_K > N_A$: K-Überschuß (F) oder A-Unterschuß (S) z.B. Erhitzen: $O_2 \uparrow$)

F zusätzliche Kationen auf ZGP (M_i^\bullet)

- $Fe_{2+x}O_3$, $Zn_{1+x}O$

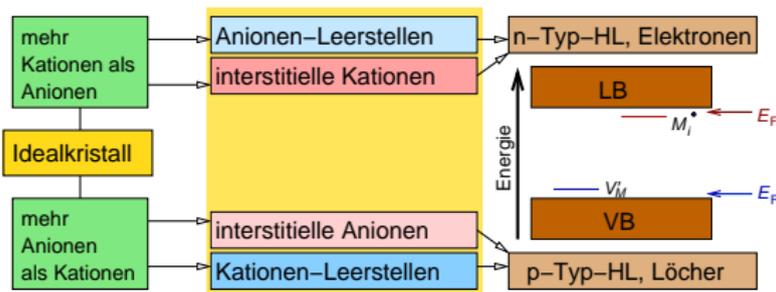
S Anionen-Leerstellen (V_X^\bullet)

- ZnO_{1-x} (x bis 0.03: grün bis rot)
- CdO_{1-x} (tiefgelb)

p $N_A > N_K$: A-Überschuß (F) oder K-Unterschuß (S)

F zusätzliche Anionen auf ZGP (X_i')

S Kationen-Leerstellen (V_M')



P Eigenfehler gekoppelt mit 'Platzwechsel'

- nur bei Ionenkristallen mit mehreren Kationen, z.B. Inversionsgrad bei Spinellen
- in geringem Ausmaß bei kovalenten Festkörpern ↓

A: Eigenfehlordnung bei kovalenten Festkörpern

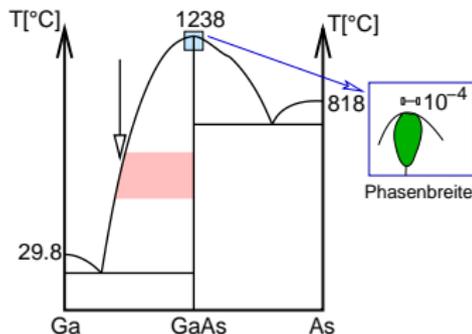
- ▶ Eigendotierung durch Stöchiometrieabweichung (Problem z.B. bei GaAs \Rightarrow)
- ▶ relevant für III-V- und II-VI-HL
- ▶ keine echten Ionen, daher Platztausch möglich

n durch V/VII-Überschuß, eingebaut auf III/II-Plätzen

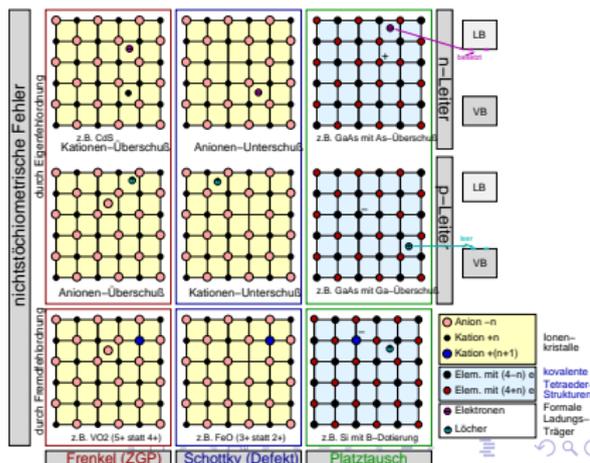
(As vierbindig, d.h. formal \oplus , damit \ominus beweglich)

p durch III/II-Überschuß, eingebaut auf V/VI-Plätzen

(Ga vierbindig, d.h. formal \ominus , damit \oplus beweglich)



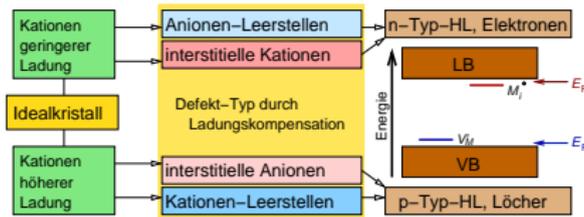
Phasendiagramm Ga-As



- ▶ 'extrinsische' Fehler, Dotierung
- ▶ alle Bindungstypen
 - Atome gleicher Größe und Ladung/Valenz
↳ Substitutionsmischkristalle, 'feste Lösungen'
- ▶ Metalle/Legierungen
 - ausgedehnte FRENKEL-Defekte ↳ interstitielle feste Lösungen
- ▶ Ionenkristalle
 - Ionen derselben Sorte mit anderer Ladung ↳ Gemischtvalenz
 - Ionen unterschiedlicher Ladung/Valenz: ggf. Ladungskompensationen
- ▶ Differenzierung nach Bindungstyp ↓

B: Fremdfehlordnung bei Ionenkristallen

- 1 Ionen gleicher Ladung/ähnlicher Größe \mapsto 'feste Lösungen'
P z.B. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (Korund); Ln^{3+} -Salze; Fe/Al-Mineraie; ...
- 2 gleiche Ionen (i.A. Kationen), aber geänderte Ladung (Gemischtvalenz)
 - \mapsto **FRENKEL-** oder **SCHOTTKY-**Defekte und lokale n/p -Zustände



- Beispiele für Kationen höherer Ladung (p -HL)

S Ladungskompensation durch K-Leerstellen (V'_M)

- Fe_{1-x}O (Wüstit, schwarz), mit Fe^{3+}
- Ni_{1-x}O mit Ni^{3+}
- Cu_2O mit Cu^{2+}

F Ladungskompensation durch zusätzliches A (hier O^{2-}) auf ZGP (X'_i)

- VO_2 mit V^{5+}
- UO_{2+x} mit U^{6+} (CaF_2 -Typ, x bis 0.25)

- Beispiele für Kationen niedrigerer Ladung (n -HL)

S Ladungskompensation durch A-Leerstellen

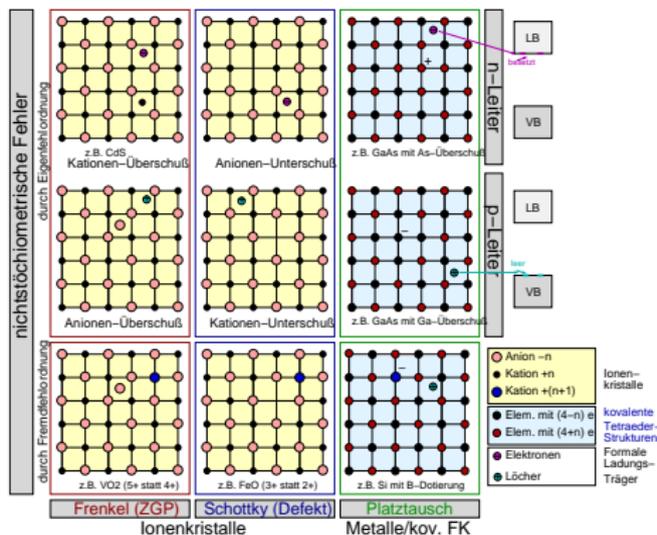
- TiO_2 mit Ti^{3+}

3 andere Ionen mit anderer Ladung

- i.A. Ladungsausgleich
- auch Steuerung der n/p -Ladungsträger bei gemischtvalenten Oxiden (s.o.)

B: Fremdfehlordnung bei kovalenten Festkörpern/Halbleitern

- ▶ Fremdfehler \mapsto Dotierungen = Defekte vom Typ 'Platztausch'
- ▶ Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (**Online-Rechner dazu**)
- ▶ Änderung der Bandstrukturen und FERMI-Flächen
- ▶ extrem wichtig für sämtliche Anwendungen von Halbleitern
- ▶ **n -Halbleiter**
 - Element mit mehr v.e.
 - z.B. Si \mapsto P, As
 - \mapsto Besetzung der LB-Unterkante
 - \mapsto konvexe FERMI-Fläche
- ▶ **p -Halbleiter**
 - Element mit weniger v.e.
 - z.B. Si \mapsto B, Al, Ga
 - \mapsto 'Loch' im VB
 - \mapsto konkave FERMI-Fläche



- ▶ Änderungen vor allem der mechanischen Eigenschaften
- ▶ nur leichte Änderungen der Zustandsdichte bei E_F
- ▶ Hauptkriterium: passende Größen (v.e.-Zahlen weniger relevant)

P Platztausch mit Fremdatomen ('Zulegierung')

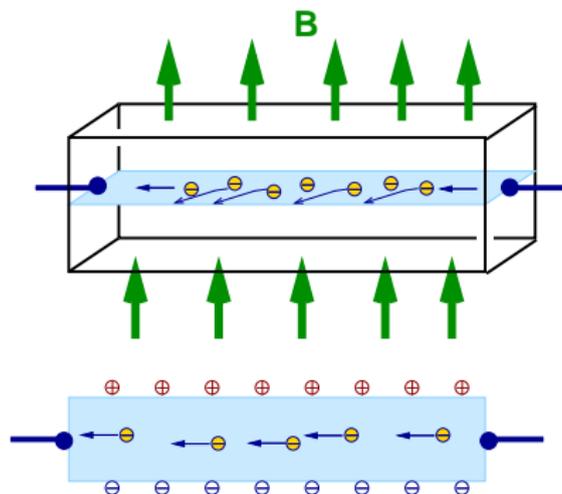
- etwa gleiche Größe und ähnliche v.e.-Zahl und Elektronegativität
- für praktisch alle technischen metallischen Materialien relevant
- z.B. Stähle ($\text{Fe} \mapsto \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{W} \dots$)

F Besetzung von ZGP: 'interstitielle feste Lösungen'

- Einbau von kleinen Nichtmetallatomen: C, N, B, H
- z.B. Stahl (+C), Hydridspeicher (+H)

- ▶ mikroskopischen Methoden mit atomarer Auflösung (i.A. begrenzt auf Oberflächen)
 - HR-TEM (Transmissions-Elektronenmikroskopie):
Bsp: **Te-Defekte in MoTe_2**
 - STM, AFM (Tunnel- und Kraft-Mikroskopie):
Bsp: **Defekte in MoSe_2**
- ▶ sehr präzise Dichtemessungen (± 0.00001)
- ▶ kalorische Messungen (Energie der Defekte)
- ▶ elektrische Leitfähigkeit
 - sinkt bei Metallen
 - steigt bei Halbleiter mit der Defektanzahl
- ▶ HALL-Effekt \Downarrow
- ▶ Positronenannihilation: Rekombination e^+/e^- , Emission von γ -Quanten
- ▶ Spektroskopie: ESR, UV/vis ...

HALL-Effekt: Messung der Art der Ladungsträger



- ▶ Ablenkung bewegter Ladungsträger im magnetischen Feld
- ▶ Vorzeichen des HALL-Koeffizienten \mapsto Art der Ladungsträger
- ▶ Größe $\propto \frac{1}{\text{Ladungsträgerdichte}}$
- ▶ für typische Metalle:
 - Cu: Ladungsträger sind e^- (HALL-Koeffizient \ominus)
 - Al, In: Ladungsträger sind Löcher (HALL-Koeffizient \oplus)

① Übersicht: Klassifizierung und Bedeutung von Baufehlern

② 0-dimensionale Fehler (Punktdefekte)

③ 1-dimensionale Fehler (Linienfehler)

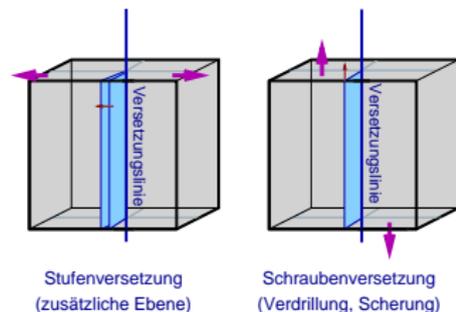
④ 2-dimensionale Fehler (Flächenfehler)

⑤ 3-dimensionale Fehler (Volumenfehler)

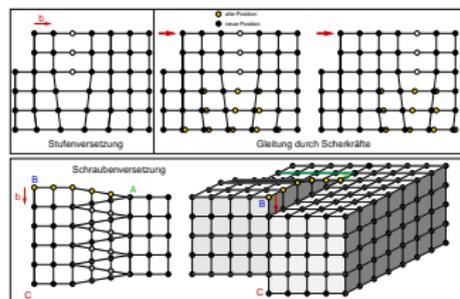
⑥ kombinierte Fehler: Scherstrukturen

1-dimensionale Fehler (Linienfehler): Übersicht

- ▶ Ordnung im Kristall entlang einer Linie (Versetzungslinie) gestört
- ▶ häufig bei Metallen/Legierungen
- ▶ bestimmen mechanische Eigenschaften
- ▶ zwei verschiedene Typen:
 - ① Stufen-Versetzung
 - ② Schrauben-Versetzung
- ▶ Charakterisierung durch BURGERS-Vektor \vec{b}
 - Weg um Fehlordnung herum
 - \vec{b} schließt diesen Pfad
- ▶ Energie von Linienfehlern $\propto |\vec{b}|^2$

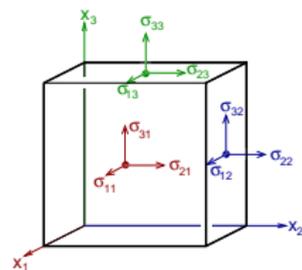
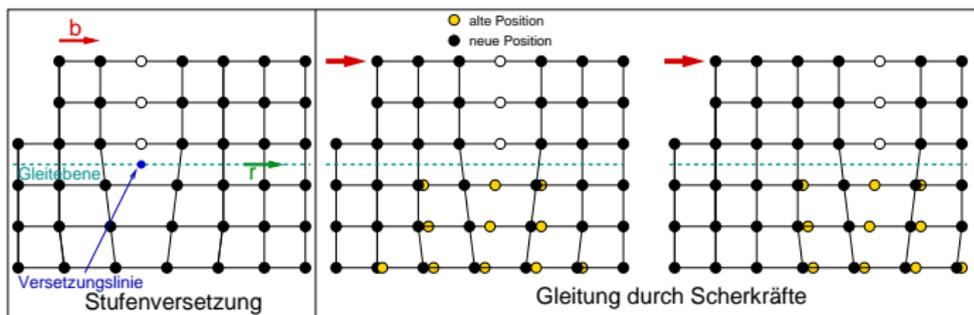


Modell für die beiden Linienfehler



Details zu den Linienfehlern

① Stufen-Versetzung



$\sigma_{i,j}$: 9 Komponenten
 $\sigma_{i,i}$ ($i = j$): Normal-K.
 $\sigma_{i,j}$ ($i \neq j$): Scher-K.

► Prinzip

- Idealkristall auseinanderschneiden (Schnitt-Ende = Versetzungslinie s)
- Aufspreizen und Atomebene (Fläche) einschieben
- Versetzungslinie \vec{s} : Kante der eingeschobenen Atomebene
- $\vec{b} \perp$ Versetzungslinie \vec{s}

► Bedeutung \mapsto für mechanische Eigenschaften

- Scherkräfteinwirkung \mapsto Gleitung stark erleichtert
- Abgleiten einer kompletten Fläche (**animated-gif**)
- Gleitebene $\parallel \vec{b}$
- wichtig damit: Zahl und Art der sog. 'Gleitsysteme'
- günstig: hexagonal dichtest gepackte Ebenen
- Einfluß des Strukturtyps auf die mechanischen Eigenschaften \Downarrow

Grundlagen: 'gewöhnliche' mechanische Eigenschaften (blaue Kurve)

- ▶ 1D-Fall: 'Normalspannung', reine Streckung

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

- ▶ Spannungs-Dehnungs-Diagramm \Rightarrow

- ▶ 'elastisches' Verhalten:

- Spannungs(σ)-Dehnungs(ϵ)-Kurve mit konstanter Steigung = E-Modul:

$$\sigma = E\epsilon$$

- Pb (f.c.c.): 13.8 GPa; Al (f.c.c.): 69 GPa;
Fe (b.c.c.): 207 GPa; Al₂O₃: 380 GPa

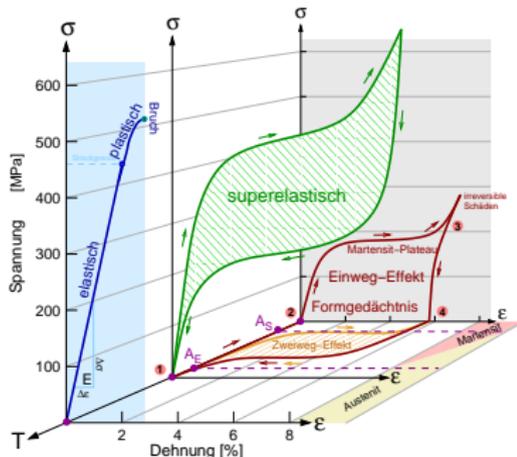
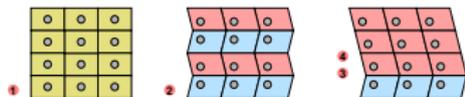
- ▶ 'plastisches' Verhalten:

- bei höheren Spannungen Abweichungen von Linearität

- ▶ Übergang elastisch \mapsto plastisch

- Streckgrenze (1D, bzw. ein σ_{ii})
- kritische/maximale Schub- oder Scher-Spannung (bei Scherungen σ_{ij})

- ▶ bei höherem $\sigma/\epsilon \mapsto$ Bruch



① Stufen-Versetzung (Fort.)

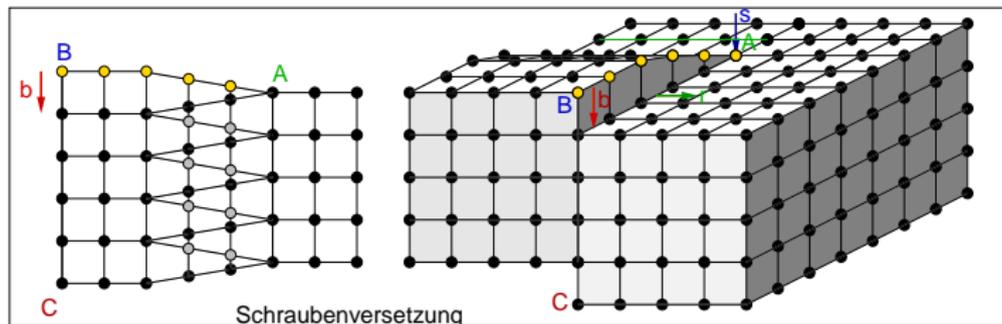
► Strukturtyp und mechanische Eigenschaften

	f.c.c.	b.c.c.	h.c.p.
kritische Scherspannung [N/mm ²]*	0.35 - 2.0	35 - 70	0.35 - 0.70 ($\frac{c}{a} > 1.633$)
Gleitebene	{111}	{110}, {112}, {123}	{0001}
Gleichrichtungen	[$\bar{1}\bar{1}0$]	[$\bar{1}11$], [$11\bar{1}$] (2×)	[11 $\bar{2}0$]
Anzahl Gleitsysteme	12 (4×3 R.)	(48)	3
Gesamteigenschaft	duktil	fest	duktil ($\frac{c}{a} > 1.633$) bis fest
Beispiel	Cu	α -Fe	Zn, Mg, (Ti, Zr)

- kritische Schub/Scher-Spannungen τ_{\max})
- Werte: theoretisch/ohne Baufehler: 1000-3000 N/mm² \mapsto real: 1-30 N/mm²
 - f.c.c. meist sehr duktil (viele Gleitsysteme, geringe kritische Scherspannung), z.B. Cu
 - b.c.c. fest (hohe kritische Scherspannung da keine dichtesten Schichten), z.B. α -Fe
 - h.c.p. meist spröde (wenige Gleitsysteme), z.B. Zn, Ti
abhängig vom c/a -Verhältnis
- Beispiele für experimentelle Werte von τ_{\max} . (in MPa)
 - f.c.c. Al: 0.78; Ni: 2
 - b.c.c. α -Fe: 10
 - h.c.p. Mg ($c/a=1.600$): 0.39; Ti ($c/a=1.587$): 13.7

* 1 N/mm² = 1 MPa = 0.001 GPa

② Schrauben-Versetzung



► Prinzip

- Idealkristall auseinanderschneiden (Schnitt-Ende = Versetzungslinie s)
- 'verdrillt' aneinanderfügen
- $\vec{b} \parallel$ zur Versetzungslinie \vec{s}
- $\vec{r} =$ Vektor vor/nach dem Fehler $\perp \vec{b}$

► Bedeutung \mapsto für Kristallwachstum/Auflösung

- schnelleres Kristallwachstum am Durchstoßpunkt von \vec{s}
- \mapsto Ausbildung von Wachstumsspiralen **auf Graphit, 1.2 mm Kristall**

► häufig auch Kombinationen von Stufen- und Schraubenversetzung

▶ Verschiebungs-Spannung

- wächst mit $|\vec{b}|$ quadratisch
- fällt mit steigendem Netzebenenabstand der Gleitebene

▶ Versetzungsdichten (in Gesamtlänge/Volumen)

- typische Werte für Metalle:
 - $10^2 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$, nach starker Deformation auch bis 10^{14} cm^{-2}
 - bei $10^8 \text{ cm}^{-2} \mapsto 1000 \text{ km}/1 \text{ cm}^3$!!!

▶ Härtung durch Fremdatome

- Fremdatome an Defektstellen konzentriert
- erschweren Wanderung des Defektes \mapsto erhöhte Härte

▶ Nachweis der Defekte

- z.B. Ätzgruben auf Kristalloberflächen (Durchstoßpunkte der Linien)
- Spannungsdoppelbrechung
- Röntgentopographie

▶ Zusammenfassung Linienfehler

Stufenversetzung	Schraubenversetzung
$\vec{b} \perp \vec{s}$ (90° -Versetzung)	$\vec{b} \parallel \vec{s}$ (0° -Versetzung)
$\vec{r} \parallel \vec{b}, \vec{r} \perp \vec{s}$	$\vec{r} \perp \vec{b}, \vec{r} \perp \vec{s}$
an Gleitebene gebunden	nicht an Gleitebene gebunden (Quergleitung)

- 1 Übersicht: Klassifizierung und Bedeutung von Baufehlern
- 2 0-dimensionale Fehler (Punktdefekte)
- 3 1-dimensionale Fehler (Linienfehler)
- 4 2-dimensionale Fehler (Flächenfehler)
- 5 3-dimensionale Fehler (Volumenfehler)
- 6 kombinierte Fehler: Scherstrukturen

2-dimensionale Fehler (Flächenfehler): Korngrenzen

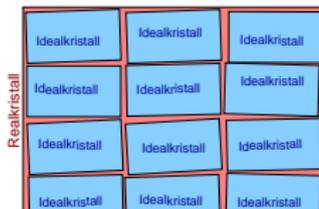
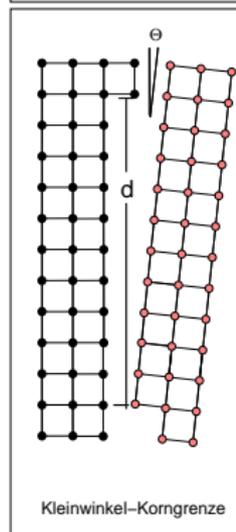
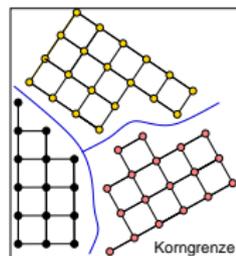
- ▶ Abweichungen vom Idealkristall über ganze Flächen
- ▶ \mapsto **Korngrenzen** ('grain boundaries')
- ▶ charakteristisch: Orientierung und Winkel zwischen Grenzflächen benachbarter Körnern \mapsto 3 Gruppen:

① normale/echte Korngrenzen

- ▶ große Winkelabweichungen
- ▶ Eigenschaften unabhängig von Orientierung der Körner
- ▶ div. Modelle zur Struktur der Grenzen

② Kleinwinkelkorngrenzen

- ▶ sehr kleiner Kippwinkel ($< 4^\circ$)
- ▶ konstruierbar aus Abfolge von Stufenversetzungen
- ▶ bewirken Mosaik-Struktur von Kristallen

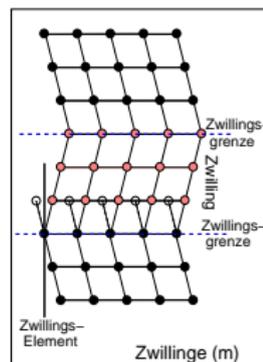


▶ Links zu TEM-Aufnahmen verschiedener Korngrenzen

- verschiedene Baufehler (Univ. Kiel)
- Kleinwinkelkorngrenze in SrTiO_3
- verschiedene Typen von Korngrenzen in einem Material

③ Zwillinge/Zwillingsgrenzen

- ▶ an einer oder mehreren Fläche(n) definierte Orientierung von Einzel-Kristalliten (Individuen) der gleichen chemischen und kristallographischen Spezies
- ▶ \mapsto zusätzliche Symmetrieeoperationen ('Zwillingselement')
 $\mapsto t$ -Obergruppen
- ▶ viele Eigenschaften wie idealer Einkristall, aber mit Symmetrie des Zwillingsgesetzes \mapsto Beugungsbilder, Fehlen physikalischer Eigenschaften wie z.B. Piezoelektrizität
- ▶ Bildung bei Phasenumwandlungen während Synthese
- ▶ z.B. Beispiel α -Quarz \Downarrow



③ Zwillinge: Beispiel Quarz

no. 180

$P 6_2 2 2$

Hochquarz

$a=499.7$ pm
 $c=545.7$ pm
 (860 K)

t₂

$0, 0, -\frac{1}{3}$

no. 154

$P 3_2 2 1$

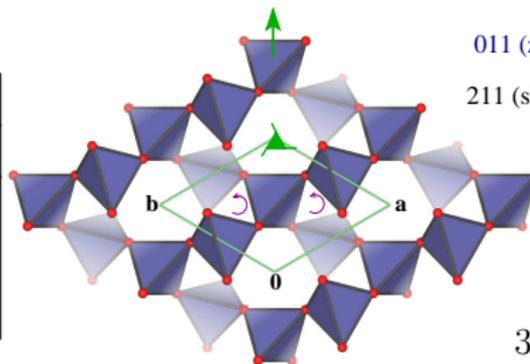
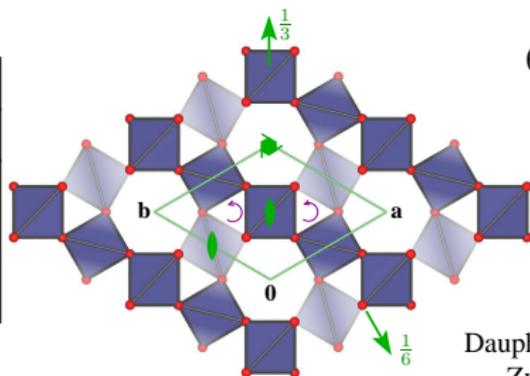
Tiefquarz

$a=476.5$ pm
 $c=529.6$ pm

Si:	3d	O:	6i
222		..2	
$\frac{1}{2}$		0.416	
0		0.208	
$\frac{1}{2}$		$\frac{2}{3}$	

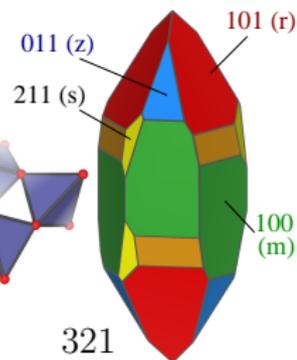
$x, y, z - \frac{1}{3}$

Si:	3b	O:	6c
.2		1	
0.470		0.414	
0		0.268	
$\frac{1}{6}$		0.286	



622

Dauphine
Zwilling



③ Zwillinge: Klassifizierung

a) nach dem **Zwillingengesetz**

- Ebenen-Zwilling (Spiegelung an Flächen, z.B. Brasilianer-Quarz)
- Achsen-Zwillinge (z.B. Dauphiné-Quarz)
- Inversions-Zwillinge (Bildung bei k -Übergängen*)

b) nach den **physikalischen Eigenschaften/Beugungsbildern**

- Meroedrie: komplette exakte Überlappung der (reziproken) Gitter
- Pseudomeroedrie: komplette, aber nur ungefähre Überlappung
- reticulare (partielle) Meroedrie: teilweise, aber exakte Überlappung
- reticulare Pseudomeroedrie: teilweise und ungefähre Überlappung

c) nach der **Morphologie** (Fotos s.u.)

- Kontaktzwillinge/Berührungszwillinge (Schwalbenschwanz, Spinelle nach (111), ...)
- Durchdringungszwillinge (Aragonite, Staurolith, ...)
- Komplementärzwillinge (Ergänzungszwillinge)
- (unechte Zwillinge)

▶ Zwillingbildung als Prinzip bei 'Shape Memory Alloys' ([PDF mit Erklärung](#))

▶ Links zu Zwillingen

- [Bi-Ausscheidung an Zwillingsgrenze](#) (TEM)
- [Mineralienatlas: Zwillingseite](#)

*: klassen-gleiche Phasenübergänge: vergrößerte primitive Elementarzelle, Kristallklasse bleibt unverändert

Beispiele für Zwillinge



Staurolith: Durchdringungszwillinge nach (231)



Zinkblende: Multiple Zwillinge



Zinnober (HgS)



Aragonit: Aggregat aus pseudo-hexagonalen Durchwachsungs-Drillingen nach $\{110\}$



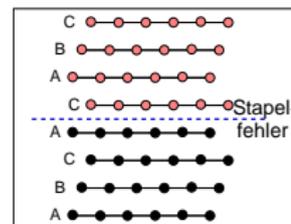
unechte 'Zwillinge'

▶ Stapelfehler

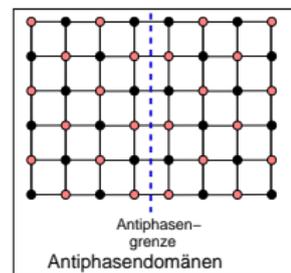
- typisch bei Schichtverbindungen, z.B.
 - Metalle mit dichtesten Kugelpackungen
 - Wurtzit/Zinkblende (Polytypie von SiC)
 - Schichtverbindungen vom $\text{CdCl}_2/\text{CdI}_2$ -Typ
 - Schichtsilicate
- geringe Fehlerrangenergie

▶ Translationsfehler

- diverse Baufehler, bei der Idealkristalle verschoben sind
- Antiphasendomänen, z.B. in Legierungen, wichtig bei Ausordnungsprozessen



Stapelfehler



Antiphasendomänen

① Übersicht: Klassifizierung und Bedeutung von Baufehlern

② 0-dimensionale Fehler (Punktdefekte)

③ 1-dimensionale Fehler (Linienfehler)

④ 2-dimensionale Fehler (Flächenfehler)

⑤ 3-dimensionale Fehler (Volumenfehler)

⑥ kombinierte Fehler: Scherstrukturen

3-dimensionale Fehler (Volumenfehler)

- ▶ **Einschlüsse**, häufig auch bei farbigen Mineralen
 - KCl (Sylvin): mit Hämatit Fe_2O_3 -Einschlüssen orange
 - NaCl: mit Na-Clustern blau
 - CaF_2 : violett durch MIE-Streuung an kolloidalem Ca ($\lambda_{\text{abs.}} = 555 \text{ nm}$)
 - ...
- ▶ **Poren**
- ▶



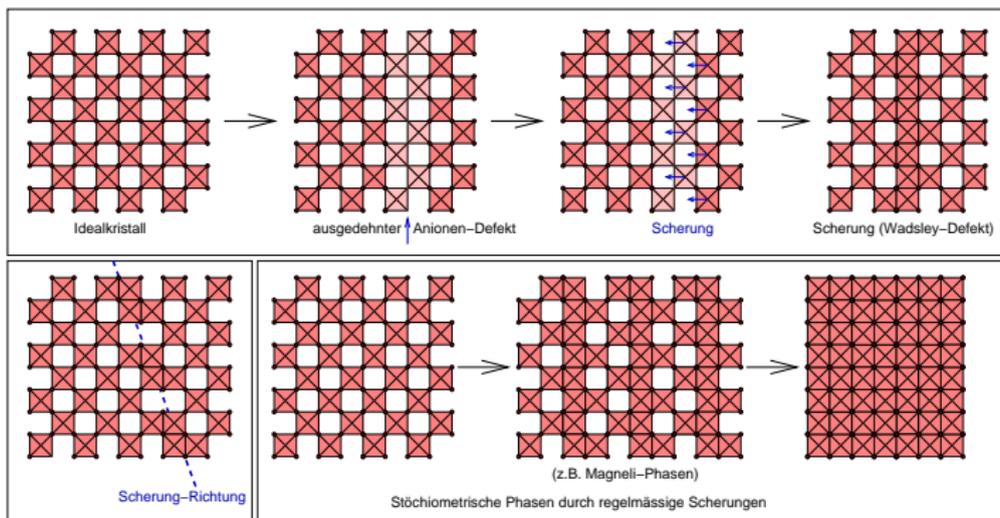
Sylvin (KCl)



Steinsalz (NaCl)

- 1 Übersicht: Klassifizierung und Bedeutung von Baufehlern
- 2 0-dimensionale Fehler (Punktdefekte)
- 3 1-dimensionale Fehler (Linienfehler)
- 4 2-dimensionale Fehler (Flächenfehler)
- 5 3-dimensionale Fehler (Volumenfehler)
- 6 **kombinierte Fehler: Scherstrukturen**

kombinierte Fehler: Scherstrukturen



► Prinzip

- ausgedehnte Anionen-Leerstellen (z.B. in WO_{3-x})
- verbunden mit Scherung \mapsto sog. WADSLY-Defekte
- Grund für Nichtstöchiometrie bei gemischtvalenten Mo-, W- und V-Oxiden

► MAGNELI-Phasen

- regelmässige Scherungen
- \mapsto stöchiometrische Phasen komplizierter Zusammensetzung
- \mapsto MAGNELI-Phasen (**Web, Vorlesung Oxide, Kap. 4**)
- Bezug zwischen Oktaeder-Strukturen: $\text{ReO}_3 \leftrightarrow \text{Rutil} \leftrightarrow \text{NaCl}$

- 1. Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen**
 - 1.1. Idealkristalle ✓
 - 1.2. Realkristalle ✓
 - 1.3. Amorphe Festkörper: Gläser
- 2. Reaktionen und Synthesen von Festkörpern**
 - 2.1. Thermodynamische Grundlagen, Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - 2.2. Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - 2.3. Thermische Analyse (TA, DTA, DSC, TG)
 - 2.4. Reaktionen/Synthesen von Festkörpern
 - 2.5. Einkristallzüchtung
 - 2.6. Spezielle Verfahren
- 3. Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. Übersicht
 - 3.2. Polarisierungseffekte (statischer Response)
 - 3.3. Transporteffekte (dynamischer Response)
 - 3.4. Optische Eigenschaften