

Kristallbaufehler

Im Rahmen dieser Vorlesung wurde der perfekte atomare Aufbau und die daraus resultierenden Kristallstrukturen bereits behandelt. Dennoch sind es gerade die Abweichungen und Störungen von diesen perfekten Anordnungen, die ein reales Material ausmachen und zu vielen Eigenschaften führen, die für die Anwendung von Bedeutung sind, wie zum Beispiel:

- mechanische Eigenschaften
- elektrische Eigenschaften
- kritische Ströme in Supraleitern
- Härtung magnetischer Materialien

Generell werden die verschiedenen Störungen der Kristallbaufehler, die zu einer Änderung der genannten und weiterer Eigenschaften führen, anhand ihrer Dimensionalität unterschieden.

11.1 Punktdefekte (nulldimensional)

Ein Überblick über die verschiedenen Arten von Punktdefekten ist in Abbildung 11.1 gegeben.

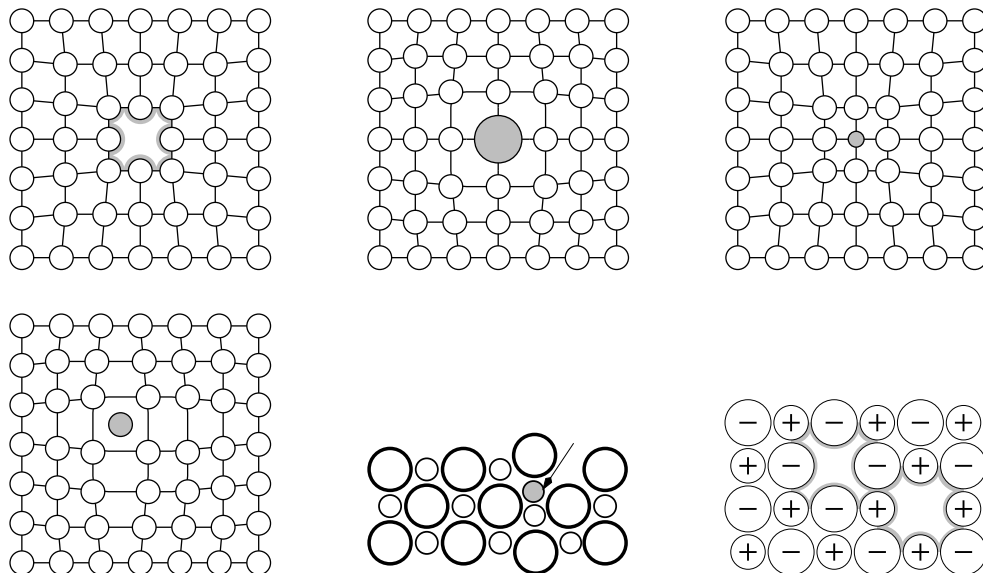


Abbildung 11.1: Überblick über die verschiedenen Typen von Punktdefekten. Leerstelle, kleines Fremdatom, größeres Fremdatom (obere Reihe), Zwischengitteratom, Frenkel-Defekt, Shottky-Defekt (Anionen-Kationen-Leerstellenpaar) (untere Reihe).

Prinzipiell gibt es zwei Arten von Punktdefekten, nämlich das Fehlen eines Atomes im Kristallverbund,

	Au	Al	Cu	W	Cd
H_L [eV]	0,94	0,66	1,27	3,6	0,41
S_L [k]	0,7	0,77	2,4	2,0	0,4
x_L [10^{-4}]	7,2	9,4	2,0	1,0	5,0

Tabelle 11.1: Leerstellenbildungsenthalpie; Schwingungsentropie (in Einheiten der Boltzmann-Konstante k) und Gleichgewichtskonzentration am Schmelzpunkt für verschiedene Metalle. (Quelle: Gottstein S.61))

beziehungsweise die Besetzung mit einem besonderen Atom (wobei hier zwischen besonderem Ort oder Größe des Atoms unterschieden werden kann). Diese Arten können auch in Kombination oder in speziellen Anordnungen auftreten (z. B. Frenkel- oder Schottky-Defekt).

Der wohl bedeutenste Punktdefekt ist die Leerstelle, die besonders für die Diffusion wichtig ist. Die Entstehung von Leerstellen kann man sich so vorstellen, daß ein oberflächennahes Atom an die Oberfläche springt und einen leeren Gitterplatz zurück läßt, der sich aufgrund von anschließenden Platzwechselvorgängen ins Innere des Gitters bewegt.

11.1.1 Konzentration von Leerstellen

Im Folgenden soll die Thermodynamik von Leerstellen betrachtet werden, die uns die Konzentration derselben im thermodynamischen Gleichgewicht liefert. Im thermischen Gleichgewicht ist die Freie Enthalpie G eines Einkristalls, der Leerstellen enthält, gegeben durch:

$$G = (1 - x_L)G_g + x_L G_L + G^{\text{Mix}} \quad (11.1)$$

Hierin sind: G^{Mix} - freie Mischungsenthalpie; G_g - freie Gitterenthalpie; G_L - freie Leerstellenenthalpie; x_L - molarer Anteil an Leerstellen. Nach dem Modell der idealen Lösung gilt:

$$G^{\text{Mix}} = H^{\text{Mix}} - TS^{\text{Mix}} \quad (11.2)$$

$$= 0 + kT [(1 - x_L) \ln(1 - x_L) + x_L \ln x_L] \quad (11.3)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G^{\text{Mix}}}{\partial x_L} &= 0 \text{ (Produktregel anwenden!)} \\ &= kT [-\ln(1 - x_L) + (1 - x_L) \frac{-1}{1 - x_L} + \ln x_L + x_L \frac{1}{x_L}] \\ &= kT [-\ln(1 - x_L) - 1 + \ln x_L + 1] \\ &= kT [\ln x_L - \ln(1 - x_L)] \end{aligned}$$

Unter der Annahme, daß $x_L \ll 1 \Rightarrow 1 - x_L \simeq 1 \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G^{\text{Mix}}}{\partial x_L} &\simeq kT \ln x_L \\ \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial x_L} &= 0 = 0 + G_L + kT \ln x_L \\ x_L &= \exp \left[-\frac{G_L}{kT} \right] = \exp \left[\frac{S_L}{k} \right] \exp \left[-\frac{H_L}{kT} \right] \end{aligned} \quad (11.4)$$

Die freie Enthalpie der Leerstellenbildung, sowie die Entropie und die daraus ermittelte Konzentration der Leerstellen am Schmelzpunkt ist in Tabelle 11.1 für verschiedene ausgewählte Metalle zusammengefasst. Leerstellen sind immer im Material vorhanden und zwar in der Größenordnung $10^{-4} \ll 1$. Für $T \rightarrow 0$ geht zwar auch $x_L \rightarrow 0$, aber dort ist die Beweglichkeit so gering, daß sich die Leerstellen nicht mehr ausheilen.

11.1.2 Leerstellen-Parameter

Punktdefekte stören den idealen Kristallaufbau und verursachen eine Änderung physikalischer Eigenschaften. Am einfachsten ist ihr Einfluß auf den elektrischen Widerstand zu messen. Aus Gleichung 11.4 kann entnommen werden, daß die Leerstellenkonzentration temperaturabhängig ist. Diese Temperaturabhängigkeit kann gemessen werden, indem ein Material bei verschiedenen Temperaturen geglüht und anschließend so schnell abgeschreckt wird, daß die gebildeten Leerstellen nicht mehr ausheilen können. Aufgrund der eingefrorenen Gitterfehler kann nun die Widerstandsüberhöhung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden:

$$\Delta\rho = N_{\text{cL}}\rho_{\text{p}} = N\rho_{\text{p}} \exp\left[-\frac{G_{\text{L}}}{kT}\right] \quad (11.5)$$

$$= N\rho_{\text{p}} \exp\left[\frac{S_{\text{L}}}{K}\right] \underbrace{\exp\left[-\frac{H_{\text{L}}}{kT}\right]}_{\text{nur dieser Teil hängt von } T \text{ ab}} \quad (11.6)$$

nur dieser Teil hängt von T ab

N - Anzahl der Gitterstellen, S_{p} - Anstieg des elektrischen Widerstandes pro Punktdefekt. Auf diese Weise kann die Leerstellenbildungsenthalpie H_{L} bestimmt werden, wenn die Widerstandsüberhöhung für verschiedene Temperaturen bekannt ist. Allerdings gibt diese Messung keine Aussage über die Art des Defektes, da sowohl eine Leerstelle, als auch ein Zwischengitteratom zu einer Erhöhung des Widerstandes führen. Demzufolge ist eine Messung der Dichte erforderlich.

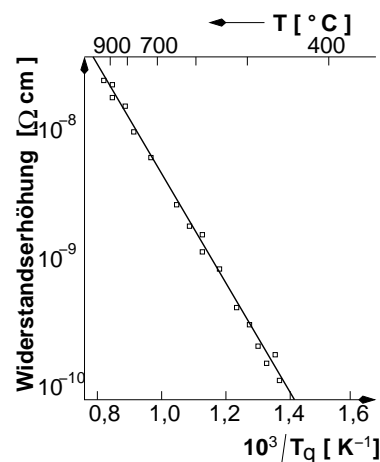


Abbildung 11.2: Widerstandsänderung durch eingeschreckte Leerstellen in Au. Aus der Steigung der Arrhenius-Auftragung erhält man die Bindungsenthalpie der Leerstelle H_{L}^{B} (Quelle: Gottstein S. 62).

Eine erste Näherung über die vorliegende Art der Störstellen kann aus folgendem Gedankenexperiment gezogen werden:

Werden Leerstellen erzeugt, indem ein Atom aus dem Inneren an die Oberfläche gebracht wird, so kann man die Volumenänderung des Defektes V_{D} beschreiben als:

$$\Delta V_{\text{D}} = \Omega + \Delta V_{\text{LSr}} \quad (11.7)$$

Ω - Atomvolumen; ΔV_{LSr} - relatives Volumen der Leerstelle. Am Ort der Leerstelle relaxieren die Atome in das frei gewordene Volumen hinein und verringern das Volumen pro Defekt um ΔV_{LSr} . Der Gitterparameter - man kann ihn zum Beispiel aus Röntgendiffraktionsexperimenten bestimmen - wird nur durch das relaxierte Volumen beeinflusst, da er das Volumen der Elementarzelle mißt und nicht durch Atome

ZUM NACHDENKEN:

- Welche Arten von Kristallbaufehlern gibt es?
- Wie wird die Anzahl der Defekte bestimmt?

beeinflusst wird, die an die Oberfläche gesetzt werden. Für die Änderung ΔV des äußeren Volumens V_0 durch eine Zahl n Leerstellen gilt (lineare Approximation):

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{n(\Omega + \Delta V_{\text{LSr}})}{V_0} = \underbrace{\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{(L_0 + \Delta L)^3 - L_0^3}{L_0^3}}_{\text{Betrachte einen Kubus mit der Länge } L_0} \simeq 3 \frac{\Delta L}{L_0} \quad (11.8)$$

Besteht V_0 aus m Elementarzellen ($V_0 = mV_{\text{EZ}}$), so ist n/m die Anzahl der Leerstellen pro Elementarzelle. Die mittlere Volumenänderung pro Elementarzelle ist dann:

$$\Delta V_{\text{EZ}} = \frac{n}{m} \Delta V_{\text{LSr}}$$

und man erhält:

$$\frac{n \Delta V_{\text{LSr}}}{V_0} = \frac{m \Delta V_{\text{EZ}}}{V_0} = \frac{m \Delta V_{\text{EZ}}}{m V_{\text{EZ}}} = \frac{\Delta V_{\text{EZ}}}{V_{\text{EZ}}} = \frac{(a_0 + \Delta a)^3 - a_0^3}{a_0^3} \simeq 3 \Delta a / a_0 \quad (11.9)$$

und für die Konzentration der Leerstellen $x_{\text{L}} = n/N$ gilt

$$\frac{m \Omega}{V_0} = \frac{\Delta V}{V_0} - \frac{n \Delta V_{\text{LSr}}}{V_0} = 3 \left(\frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta a}{a_0} \right) = x_{\text{L}} \quad (11.10)$$

$N = V_0/\Omega$ - Anzahl der Gitterplätze. Bei Leerstellen muß also $\frac{\Delta L}{L_0} > \frac{\Delta a}{a_0}$ gelten, für ein Zwischengitteratom hingegen: $\frac{\Delta L}{L_0} < \frac{\Delta a}{a_0}$ da ein Atom von der Oberfläche weg in die Elementarzelle gebracht wird. $\Delta V = n(V_{\text{LSr}} - \Omega) < 0$

11.2 Versetzungen (eindimensional)

Es ist verwunderlich, wie einfach Einkristalle verformt werden können und das lediglich aufgrund ihrer intrinsischen mechanischen Weichheit. Auch für eindimensionale Kristallbaufehler gilt, daß sie aus thermodynamischen Gründen praktisch nicht komplett aus dem Kristall entfernt werden können. Ist der perfekte Kristallbau entlang von Linien gestört, so spricht man von Versetzungen. Das Verhalten und die Auswirkungen dieser eindimensionalen Kristallbaufehler auf die mechanischen Eigenschaften soll im Folgenden erklärt werden.

11.2.1 Theoretische Scherfestigkeit von Einkristallen

Hierzu wird zunächst ein einfaches Modell von zwei aufeinander liegenden Atomlagen (-reihen) betrachtet, die gegeneinander verschoben werden. Im elastischen Ansatz lautet das Hooke'sche Gesetz:

$$\tau = G\gamma = \frac{Gx}{d} \quad (11.11)$$

τ - Scherspannung; G - Schubmodul, d - Abstand zwischen den Ebenen x - Versatz des Atoms.

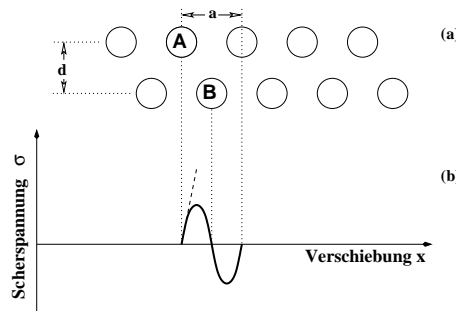


Abbildung 11.3: Relative Verschiebung zweier Gitterebenen (oben) sowie die Scherspannung in Abhängigkeit von der Verschiebung der Ebenen um die Gleichgewichtslage. Die gestrichelte Linie repräsentiert die Anfangssteigung der Kurve und definiert so den Schermodul G .

Bei einem größeren Versatz liegt das Atom A irgendwann über dem Atom B. Der Versatz beträgt dann die Hälfte der Gitterkonstanten, was einem instabilen Gleichgewicht entspricht ($\tau = 0$). Dieses Szenario wiederholt sich mit der Periode des Gitters und demzufolge gilt für die Spannung:

$$\tau = \Xi \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$$

a - Gitterkonstante, Ξ - Vorfaktor, der für kleinen Versatz und kleine Argumente $x \ll a$ genähert werden kann. Dann gilt:

$$\tau = \frac{Gx}{d}$$

Mit $\sin \frac{2\pi x}{a} \approx \frac{2\pi x}{a}$ folgt $\tau = \Xi \frac{2\pi x}{a} = \frac{Gx}{d} \rightarrow \Xi = \frac{Ga}{2\pi d}$ und schließlich:

$$\tau = \frac{Ga}{2\pi d} \sin \frac{2\pi x}{a} \quad (11.12)$$

Demzufolge gibt es eine kritische Schubspannung, die benötigt wird, um den Kristall abzuscheren. Zur Erinnerung: Hier wird ein Idealfall ohne Versetzungen betrachtet. Der Ebenenabstand d ist ungefähr gleich dem Gitterabstand a und es gilt:

$$\tau_c = \frac{Ga}{2\pi d} \simeq \frac{G}{2\pi} \simeq \frac{G}{6} \quad (11.13)$$

Dies ist die theoretische Scherfestigkeit. Dieser Wert von $G/6$ ist eine obere Grenze. In Tabelle 11.2 sind die theoretischen Scherfestigkeiten für verschiedene reine Metalle mit den experimentellen Werten der Streckgrenze (Einsetzen der plastischen Verformung) verglichen.

Material	$\tau_{th}(10^9 \text{N/m}^2)$	$\tau_{exp}(10^6 \text{N/m}^2)$	τ_{exp}/τ_{th}	$\sigma_B(10^6 \text{N/m}^2)$
Ag	1.0	0.37	0.00037	20
Al	0.9	0.78	0.00087	30
Cu	1.4	0.49	0.00035	51
Ni	2.6	3.2	0.0070	121
α -Fe	2.6	27.5	0.011	150

Tabelle 11.2: Theoretische Scherfestigkeit τ_{th} , experimentelle kritische Schubspannung τ_{exp} und Bruchspannung σ_B verschiedener Metalle. (Quelle: Gottstein)

Typischerweise gilt: $\tau_{exp} \simeq 10^{-4} \dots 10^{-2} \tau_{th}$

Daraus kann man schließen, daß plastische Verformung wohl eher nicht aufgrund des gleichzeitigen Abgleitens von zwei benachbarten Gitterebenen erfolgt, sondern vielmehr aufgrund der Bewegung spezieller Gitterfehler, den Versetzungen.

11.2.2 Das Peierls Potential

Die Atomkonfiguration des kristallinen Gitters verursacht ein Periodisches Potential, das Peierls Potential genannt wird. Während ein Kristall geschert wird, muß für jede Bewegung um die Länge eines Gitterabstandes eine Potentialbarriere überwunden werden. Für dieses periodische Potential U_P gilt:

$$U_P = E_P \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \quad (11.14)$$

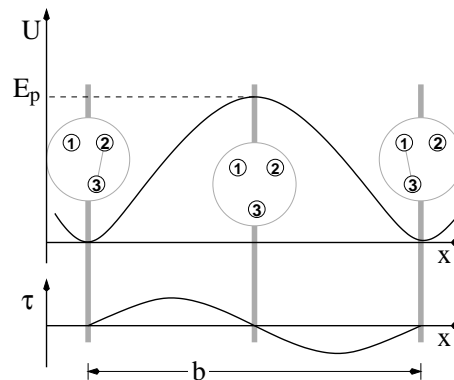


Abbildung 11.4: Das periodische Peierls Potential als Funktion des Ortes.

Die zur Überwindung der Barriere nötige Kraft errechnet sich dann gemäß: $F_P = \frac{dU_P}{dx} = \tau_P b$

$$\begin{aligned}\tau_P &= \frac{1}{b} \left. \frac{dU_P}{dx} \right|_{\max} = \frac{2\pi}{b^2} E_P \\ &= \frac{2G}{1-\nu} \exp\left[-\frac{2\pi d}{b}\right]\end{aligned}$$

Hieraus ergeben sich einige wichtige Abhängigkeiten:

- $\tau_P \propto G$ - hoch für elastisch feste Materialien (man kann eine Versetzung leichter durch Aluminium als durch Wolfram bewegen).
- $\tau_P \propto \exp[|\vec{b}|]$ - Keramiken haben praktisch keine Versetzungen und sind spröde.
- $\tau_P \propto 1/\exp[d]$ - Gleitebenen sind in der Regel dichtest gepackt und demzufolge weit voneinander entfernt.

ZUM NACHDENKEN:

- Welche Größen bestimmen die kritische Schubspannung?
- Wie verhält sich die Scherspannung als Funktion der relativen Verschiebung von zwei Kristalllagen?

11.2.3 Versetzungstypen

Stellt man sich die Frage, wie ein Material plastisch verformt wird, so wissen wir nur, daß nicht eine ganze Ebene gleichzeitig abgescher wird, sondern 'Reihe für Reihe'. Die dabei entstehenden Gitterfehler nennt man Versetzungen. Von einem ungestörten Ausgangszustand zu einem Endzustand, dessen Gestalt derart ist, daß ein Teil um eine atomare Stufe (Gitterlänge) abgescher ist, kann man auf zwei unterschiedlichen Wegen gelangen. Hierbei wird angenommen, daß eine ganze Reihe von Atomen verschoben werden kann, aber nicht die ganze Ebene. Theoretisch kann man also eine Reihe abscheren, die in Richtung der Schubspannung liegt, oder eine, die senkrecht dazu liegt. Diese beiden Möglichkeiten sind in Abbildung 11.5 zusammen mit Ausgangs- und Endzustand gezeigt.

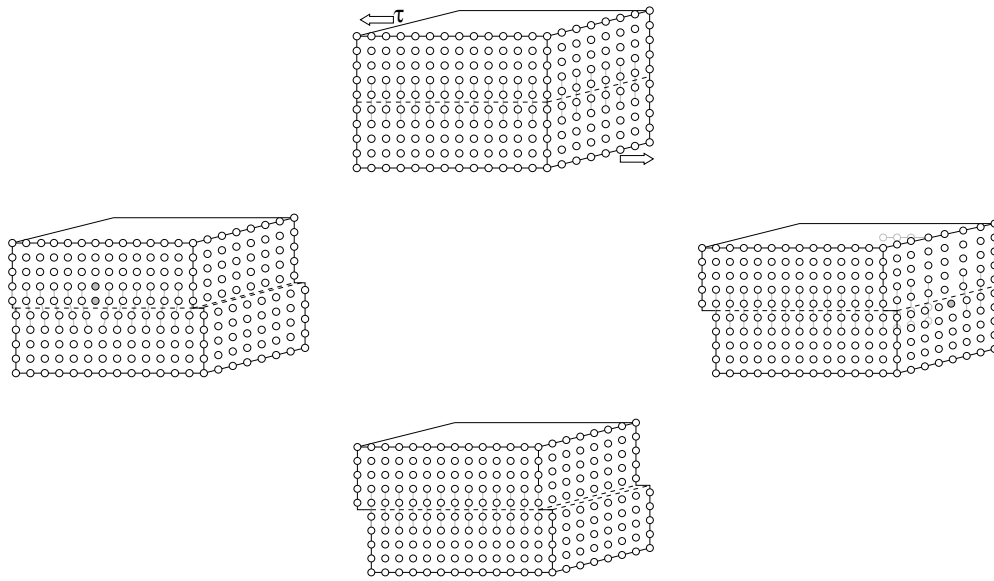


Abbildung 11.5: Möglichkeiten einen Kristall anhand einzelner Reihen abzuscheren. Abgescherte Reihe senkrecht zur anliegenden Spannung (links) und parallel (rechts) zu ihr.

Im linken Fall (Abscherung einer Reihe senkrecht zur Kraft) wird von einer **Stufenversetzung** gesprochen, im anderen (rechts; Abscherung einer Reihe parallel zur anliegenden Kraft) von einer **Schraubenversetzung**. Letztere Begriffsbildung wird deutlich, wenn man sich die atomare Anordnung an der Grenze von ursprünglichem und bereits abgeschertem Bereich ansieht. Dieses ist in Abbildung 11.6 dargestellt.

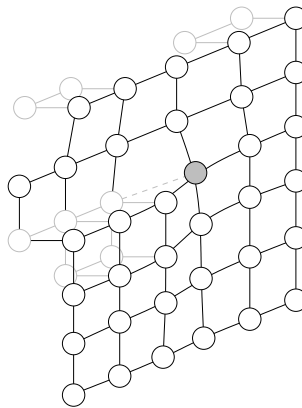


Abbildung 11.6: Detailansicht auf atomarer Ebene einer Schraubenversetzung.

In Abbildung 11.5 (rechts) beginnt das Gleiten an der Stirnfläche und zieht sich Schritt für Schritt nach hinten durch den Kristall durch. Verfolgt man den Weg auf der Oberfläche um die Versetzungslinie (markiert durch das graue Atom in Abb. 11.6) herum, so wechselt man bei einem kompletten Umlauf die Etage im atomaren Netzwerk. Bei Wiederholung dieses Verlaufes entsteht eine Schraubenlinie als Trajektorie.

Die Gestalt der Stufenversetzung ist leichter zu erkennen. Blickt man in Richtung der Atomreihe, die bewegt wird, so sieht man am Ort der Störung eine zusätzliche Reihe von Atomen, die auf der gegenüberliegenden Seite des Kristalls keine Fortsetzung findet.