

Werkstoffe der Elektrotechnik 1

Prof. Dr. H. Schaumburg

1. Atome und Festkörper

1.1 Atomaufbau und Periodensystem 2

1.2 Größen von Atomen und Ionen 18

1.3 Atombindung und Kristallstruktur

1.3.1 Atombindung und Aggregatzustand 21

1.3.2 Ionische Bindung 24

1.3.3 Kovalente Bindung 35

1.3.4 Metallische Bindung 49

1.4 Raumgitter und reziproke Gitter

1.4.1 Kristallgitter und Kristallrichtungen 55

1.4.2 Kristallebenen und Millersche Indizes 62

1.5 Bragg-Reflexion 68

2 Einführung in die Gibbs'sche Thermodynamik

2.1 Entropie 76

2.2 Chemisches Potential 86

2.3 Konfigurationsenergie 96

2.4 Freie Energie von Legierungen 100

2.5 Zustandsdiagramme 112

2.6 Ternäre Legierungen 125

2.7 Punktfehler und Diffusion

2.7.1 Löslichkeit und Leerstellenkonzentration 127

2.7.2 Diffusion 135

2.7.3 Stromdichtegleichung und Ionenleitung 148

2.8 Übergang in das thermische Gleichgewicht

2.8.1 Phasenmischung 153

2.8.2 Ausscheidung und Entmischung 157

2.8.3 Dipolschichten 162

1. Atome und Festkörper

1.1 Atomaufbau und Periodensystem

Atome bestehen aus elektrisch positiv geladenen *Atomkernen* (typischer Durchmesser 10^{-14}m), der aus N Kernbausteinen (*Nukleonen: Protonen, Neutronen* und andere *Elementarteilchen*) zusammengesetzt ist und elektrisch negativ geladenen *Elektronen* (typischer Abstand vom Atomkern 10^{-10}m), welche durch das elektrostatische Feld des Atomkerns gebunden werden. Die Wechselwirkung zwischen dem Atomkern und den Elektronen ist also elektrostatischer Natur und führt zu einer Anziehungskraft, die sich durch die folgende Beziehung beschreiben läßt (s. Standardliteratur der Physik oder Band 11 dieser Reihe):

$$F(r) = -|q|E(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N|q|^2}{r^2} \quad (1)$$

Dabei ist für den kugelsymmetrischen Abstand r zwischen Atomkern und Elektron, $E(r)$ die *elektrische Feldstärke* (s. Anhang C1), ϵ_0 die *Influenzkonstante* (s. Anhang B), $N|q|$ die Kernladung (die *Kernladungs- oder Ordnungszahl* N ist eine ganze positive Zahl, $|q|$ die Elementarladung nach Anhang B). Die Ortsabhängigkeit von (1) ist in Bild 1.1-1c dargestellt.

Die Form von (1) läßt sich ableiten aus der **Poissongleichung**, die im Abschnitt 6 dieses Buches eine große Rolle spielen wird: Sie gehört zu der Gruppe der Maxwellschen Gleichungen und besitzt eine fundamentale Bedeutung in der Elektrotechnik. Wir wollen sie hier zur Herleitung von (1) im Vorgriff verwenden (der noch ungetübte Leser kann ohne Verständniseinbuße die folgende Rechnung überschlagen):

$$\text{div}(\epsilon_0 \vec{E}(\vec{r})) \equiv \frac{\partial}{\partial \vec{r}} (\epsilon_0 \vec{E}(\vec{r})) \equiv \nabla(\epsilon_0 \vec{E}(\vec{r})) = \rho_Q(\vec{r}) \quad (2)$$

Integrieren wir (1) über das Volumen, dann folgt aus (2):

$$\iiint_{\text{Volumen}} \nabla(\epsilon_0 \vec{E}(\vec{r})) d^3 \vec{r} = +N|q| \quad (3)$$

Da das elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r})$ um die positive Kernladung herum einen radialsymmetrischen Verlauf besitzt (also nur vom Abstand zum Kern abhängt und nicht von der speziellen Richtung der Verbindungslinie zwischen Kern und Elektron) wählt man zweckmäßigerweise als Volumen in (3) eine Kugel, in deren Mittelpunkt sich der Atomkern und damit die Kernladung befindet (Bild 1.1-1a). In diesem Fall ergibt sich aus (3) speziell:

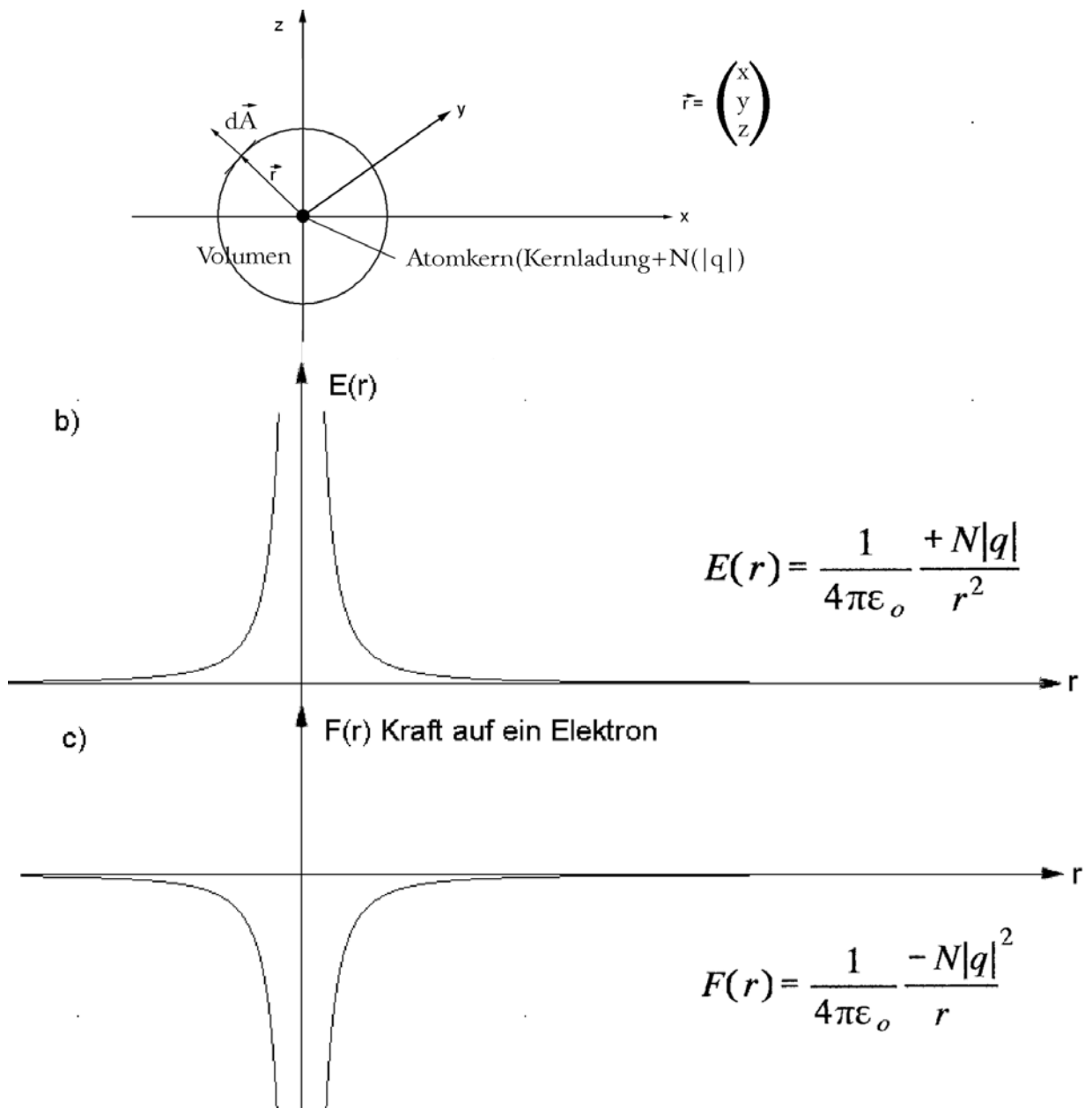
$$\iiint_{\text{Kugelvolumen}} \nabla(\epsilon_0 \vec{E}(\vec{r})) d^3 \vec{r} = \iint_{\text{Kugelfläche}} (\epsilon_0 \vec{E}(\vec{r})) d\vec{A} = +N|q| \quad (4)$$

Bei der Umformung des Integrals über das Kugelvolumen in ein Integral über die Kugeloberfläche haben wir den bekannten Gaußschen Integralsatz (s. Standardliteratur zur Mathematik oder Band 14 dieser Reihe) angewendet. Für jeden Kugelradius $r = |\vec{r}|$ hat dann die Feldstärke auf der dazugehörigen Kugeloberfläche denselben Betrag $E(r)$. Damit kann das Flächenintegral in (3) leicht ausgewertet werden, so daß man erhält:

$$\oint_{\text{Kugeloberfläche}} (\epsilon_o \vec{E}(\vec{r})) d\vec{A} = \epsilon_o E(r) \cdot \text{Kugeloberfläche} = \epsilon_o E(r) \cdot 4\pi r^2 = +N|q|$$

$$\Rightarrow E(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{+N|q|}{r^2} \quad (5)$$

Der Ortsverlauf der elektrischen Feldstärke aus (4) ist in Bild 1.1-1b dargestellt



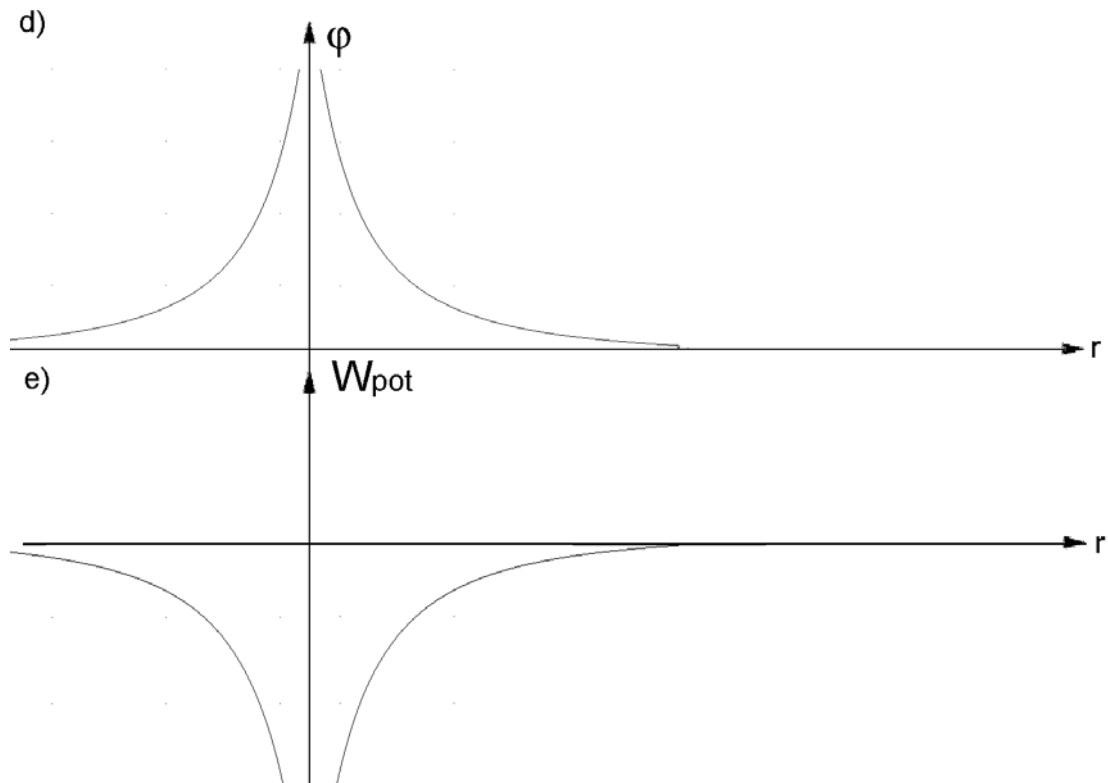


Bild 1.1-1: Elektrostatische Wechselwirkung von Atomkern und Elektron (die grundlegenden Definitionen und Zusammenhänge zwischen den elektrischen Feldgrößen sind im Anhang C1 zusammengestellt)

- a) Der Atomkern mit der Kernladung $N|q|$ wird in den Ursprung eines Koordinatensystems gelegt. Aus Symmetriegründen ist zu erwarten, daß die elektrostatische Wechselwirkung mit den Elektronen (Ladung $-|q|$) nur von dem Abstand zum Atomkern, nicht aber von der Raumrichtung abhängt. Aus diesem Grund haben die entsprechenden Größen eine Kugelsymmetrie: Auf den eingezeichneten Kugeloberflächen haben sie dieselbe Größe.
- b) Ortsverlauf der elektrischen Feldstärke $E(r)$ nach (5)
- c) Ortsverlauf der Kraft $F(r)$ auf ein Elektron nach (5) und (6)
- d) Ortsverlauf des elektrostatischen Potentials $\varphi(r)$
- e) Ortsverlauf der potentiellen Energie $W_{pot}(r)$.

Bringt man eine Ladung Q in ein Gebiet mit der Feldstärke $E(r)$, dann wirkt eine **Feldkraft** F (zu unterscheiden von **Entropie-** oder **Diffusionskräften** in Systemen vieler Teilchen, s. Abschnitt 2.2) auf die Ladung der Größe

$$\vec{F} = Q \cdot \vec{E}(\vec{r}) \quad (6)$$

Die Anwendung dieser Beziehung auf ein Elektron mit der Ladung $-|q|$ im Feld (5) der Kernladung ergibt dann eine ebenfalls kugelsymmetrisch wirkende Kraft $F(r)$ gemäß (1), die in Bild 1.1-1c dargestellt ist.

Die Anwesenheit von Kräften führt bei einer hinreichend großen Teilchenbeweglichkeit zu einer mechanischen Bewegung der betroffenen Teilchen. Bei den Feldkräften liegt die Ursache hierfür darin, daß bei einer Ortsverlagerung in einem Kraftfeld die Teilchen von einem Ort höherer potentieller Energie $W_{pot}(r)$ in einen mit einer niedrigeren übergehen. Die entsprechende Energiedifferenz wird dann zumindest teilweise in Wärme umgesetzt; dieses ist ein Kriterium dafür, daß Prozesse von selbst (d.h. ohne weitere Einwirkung von außen) ablaufen (s. Abschnitt 2.1). Zwischen den Ortsabhängigkeiten von Feldkraft und potentieller Energie allgemein die Beziehung

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla W_{pot}(\vec{r}) \quad (7a)$$

$$\text{bei Kugelsymmetrie: } F(r) = -\frac{\partial W_{pot}(r)}{\partial r} \quad (7b)$$

Da die Kraft nur von der Ortsableitung der potentiellen Energie abhängt, ist W_{pot} nur bis auf eine Konstante definiert. Wenn nicht anders spezifiziert, wählen wir die folgende Konvention: $W_{pot} = 0$ entspricht der **Vakuumergie**, die als Energie eines unbewegten Teilchens im Weltenraum abseits von jeder Wechselwirkung mit anderen Teilchen definiert ist.

In dem betrachteten System aus einer positiven Kernladung und dem Elektron ergibt sich damit als (ebenfalls kugel- oder radialsymmetrischer) Verlauf der potentiellen Energie:

$$W_{pot}(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N|q|^2}{r} \quad (8)$$

Der entsprechende Kurvenverlauf ist in Bild 1.1-1e abgebildet.

Eine elektrische Feldstärke ist nach Anhang C1 darstellbar als der Gradient eines **elektrostatischen Potentials** φ (die Differenz des elektrostatischen Potentials zwischen zwei Ortsvektoren wird auch als **elektrische Spannung** U bezeichnet):

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\nabla\varphi(\vec{r}) \quad (9a)$$

$$\text{bei Kugelsymmetrie: } E(r) = -\frac{\partial\varphi(r)}{\partial r} \quad (9b)$$

so daß wir aus (4) den (ebenfalls radialsymmetrischen) Verlauf des elektrostatischen Potentials bestimmen können:

$$\varphi(r) = +\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N|q|}{r} \quad (10)$$

Aus (8) und (10) folgt für das System Atomkern–Elektron die Beziehung

$$W_{pot}(r) = -|q|\varphi(r) \tag{11}$$

Dieses ist ein Beispiel für den allgemeinen Zusammenhang (Anhang C1) zwischen der potentiellen Energie eines System mit der Ladung Q in einem elektrostatischen Feld mit dem Potential φ :

$$W_{pot}(\vec{r}) = Q \cdot \varphi(\vec{r}) \tag{12}$$

Die Bewegung von Elektronen in einem elektrostatischen Kraftfeld, bzw. im Feld der dazugehörigen potentiellen Energie hängt stark davon ab, wie groß die Gesamtenergie (kinetische und potentielle Energie) des Teilchens ist (Bild 1.1-2).

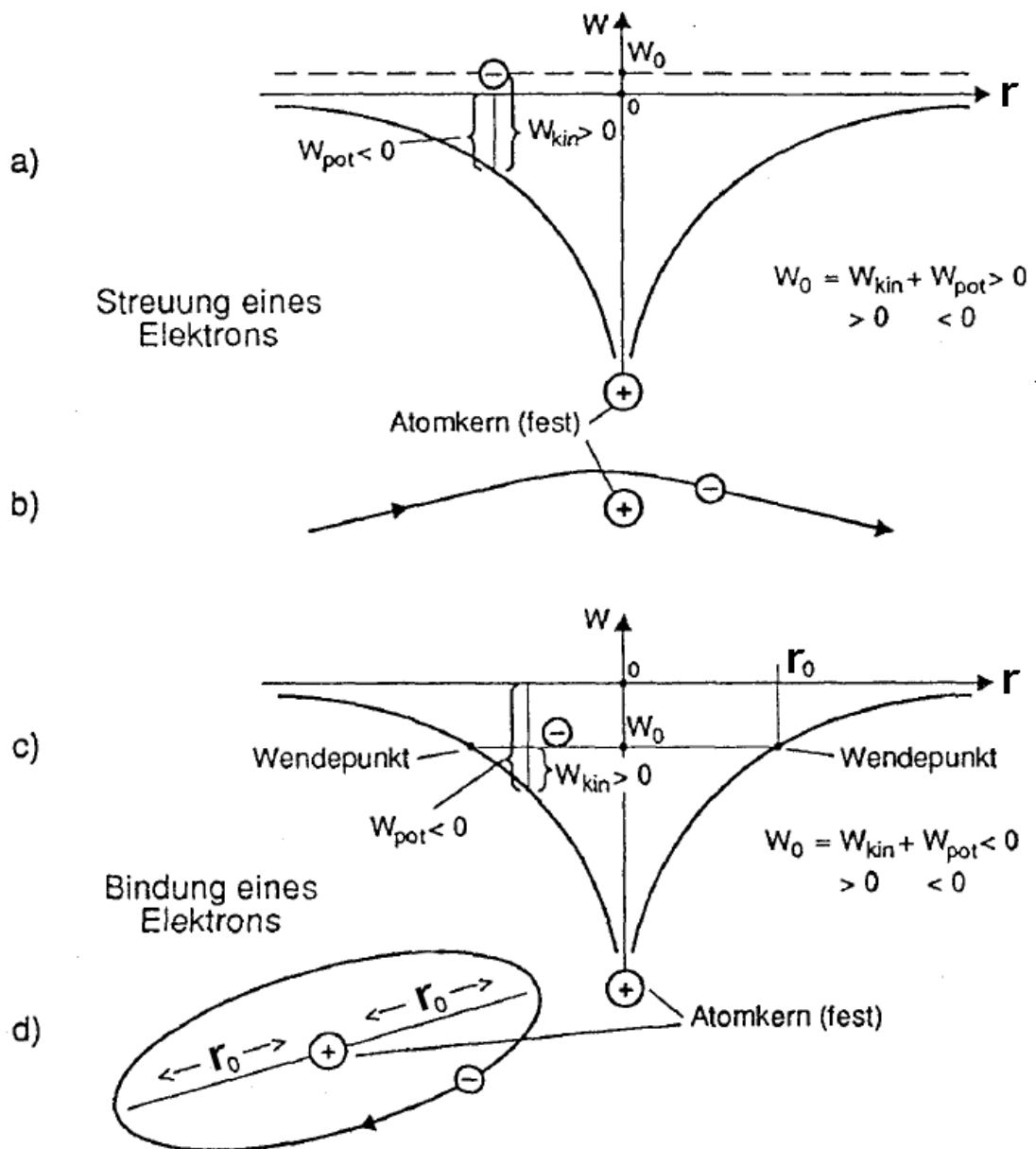


Bild 1.1-2: Elektronenbahnen im Feld der potentiellen Energie W_{pot} nach Bild 1.1-1e um einen Atomkern.
 a) Gesamtenergie des Elektrons W_0 größer Null: Das Elektron hat auch ohne

Wechselwirkung mit dem Atomkern bereits eine kinetische Energie. Es wird durch den Atomkern nur abgelenkt (gestreut), aber nicht eingefangen

b) perspektivische Darstellung der Bahn eines gestreuten Elektrons für die Verhältnisse in a): Bewegung auf einer abgelenkten Bahn

c) Gesamtenergie des Elektrons W_0 kleiner Null: Das Elektron kann sich nur im Einflußbereich des Atomkerns zwischen den Wendepunkten bewegen (außerhalb der Wendepunkte würde sich eine negative kinetische Energie ergeben)

d) perspektivische Darstellung der Bahn eines gebundenen Elektrons für die Verhältnisse in c): Bewegung auf einer geschlossenen Bahn

Nach den Gesetzen der klassischen Physik kann ein gebundenes Elektron entsprechend Bild 1.1.2-c und d jeden beliebigen Energiewert $W_0 < 0$ annehmen. Seit vielen Jahrzehnten gehört es aber zu den gesicherten Erkenntnissen der Physik, daß im Bereich der atomaren Dimensionen (Größenordnung Nanometer) die Gesetze der *klassischen Physik* nicht gültig sind, es müssen vielmehr die Gesetze der *Quantenphysik* angewendet werden. Diese besagen, daß nur solche Energiewerte W_n eingenommen werden können, welche sich als Lösung der folgenden Differentialgleichung (**zeitunabhängige Schrödingergleichung**) ergeben (s. Standardliteratur der Physik oder Band 11 dieser Reihe):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + W_{pot}(\vec{r}) \right] \Psi_n(\vec{r}) = W_n \cdot \Psi_n(\vec{r}) \quad (13)$$

Dabei ist m die Masse des Elektrons, \hbar ist das Planck'sche Wirkungsquantum, eine Naturkonstante, geteilt durch 2π . Die Funktion Ψ_n wird als **Wellenfunktion des Teilchens** bezeichnet. Diese beschreibt die Eigenschaften des Teilchens zwar nicht unmittelbar, aus ihr lassen sich aber anschaulich interpretierbare Teilcheneigenschaften ableiten. Zum Beispiel ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das Teilchen in einem Volumenelement dV befindet, gleich $|\Psi_n|^2 \cdot dV$.



Bild 1.1-3: Verlauf der potentiellen Energie eines Elektrons im elektrostatischen Feld eines Atomkerns wie in Bild 1.1-1e: Eingetragen sind die quantentheoretisch erlaubten Energieeigenwerte (Energieniveaus) W_n . Die Indizes n heißen in diesem Beispiel **Hauptquantenzahlen**.

Die Schrödingergleichung ist eine **Eigenwertgleichung**, d.h. nur für bestimmte **Energieeigenwerte** oder **Energieniveaus** W_n ergeben sich dazugehörige Lösungsfunktionen ψ_n . Die Konsequenz ist, daß nicht alle Energiewerte W_0 (d.h. ein **kontinuierliches Energiespektrum**) angenommen werden können, sondern nur bestimmte Werte W_n (d.h. ein **diskretes Energiespektrum**). Dieser Sachverhalt ist in Bild 1.1-3 veranschaulicht.

Bei einem isolierten Wasserstoffatom wird das diskrete Energiespektrum beschrieben durch die Gleichung:

$$W_n = -\frac{m_o |q|^4}{8\epsilon_o^2 h^2 n^2} = -\frac{13,6eV}{n^2} \quad (14)$$

Dabei wird als Einheit der Energie die Größe Elektronenvolt eV verwendet, d.h. diejenige Energie, welche ein Elektron gewinnt oder verliert, wenn es sich durch einen Plattenkondensator mit der Plattenspannung 1 Volt (s. Anhang CI) bewegt. Dieses ist eine anschaulich gut zu interpretierende Einheit, die sich sowohl in der Werkstoff-, wie in der Bauelementphysik zunehmend durchgesetzt hat.

Die Frage ist nun, wie sich die Elektronen eines Atoms auf die Energiewerte verteilen. Dabei müssen zwei Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

1. Nach den Gesetzen der Thermodynamik werden in einem Energiespektrum die energetisch tiefer liegenden Energieniveaus stärker besetzt (s. Abschnitt 4.1.3), weil andernfalls durch einen Übergang von einem höher- auf ein tieferliegendes Niveau Wärme produziert werden könnte.

2. Das quantentheoretisch begründete Pauli'sche Prinzip postuliert, daß pro Energieniveau nur zwei Elektronen zugelassen sind, die ein unterschiedliches magnetisches Moment (Elektronenspin) besitzen müssen (s. Abschnitt 7).

Die Anzahl der nach (13) zugelassenen Energieeigenwerte wird dadurch vergrößert, daß sich Elektronen mit gleichem Energieeigenwert in einer anderen physikalischen Eigenschaft, dem **Bahndrehimpuls**, unterscheiden können (man kann zeigen, daß jede Bewegung in einem Zentralfeld mit einem konstanten Wert des Drehimpulses verbunden ist). Auf diese Weise spalten die zu einer Hauptquantenzahl gehörenden Energieniveaus jeweils in Gruppen auf (**Drehimpuls-Entartung**). Die Charakterisierung dieser "Unterniveaus" erfolgt jetzt durch weitere charakteristische Größen, die **Drehimpulsquantenzahlen**. Alle diese zusätzlichen Niveaus können wieder mit jeweils zwei Elektronen unterschiedlichem Spins besetzt werden.

Die für die Drehimpulsentartung maßgeblichen Quantenzahlen können durch eine Lösung einer Schrödingergleichung bei Verwendung von Radialkoordinaten berechnet werden. Es ergeben sich die folgenden Regeln, die in den Standardbüchern über die Quantentheorie bewiesen werden:

1. Die erste Drehimpulsquantenzahl charakterisiert den **Betrag des Bahndrehimpulses** l , der hierfür zugelassene Wertebereich steigt mit der Hauptquantenzahl n an. Die Rechnung zeigt, daß l die Werte

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1) \quad (15)$$

annehmen kann.

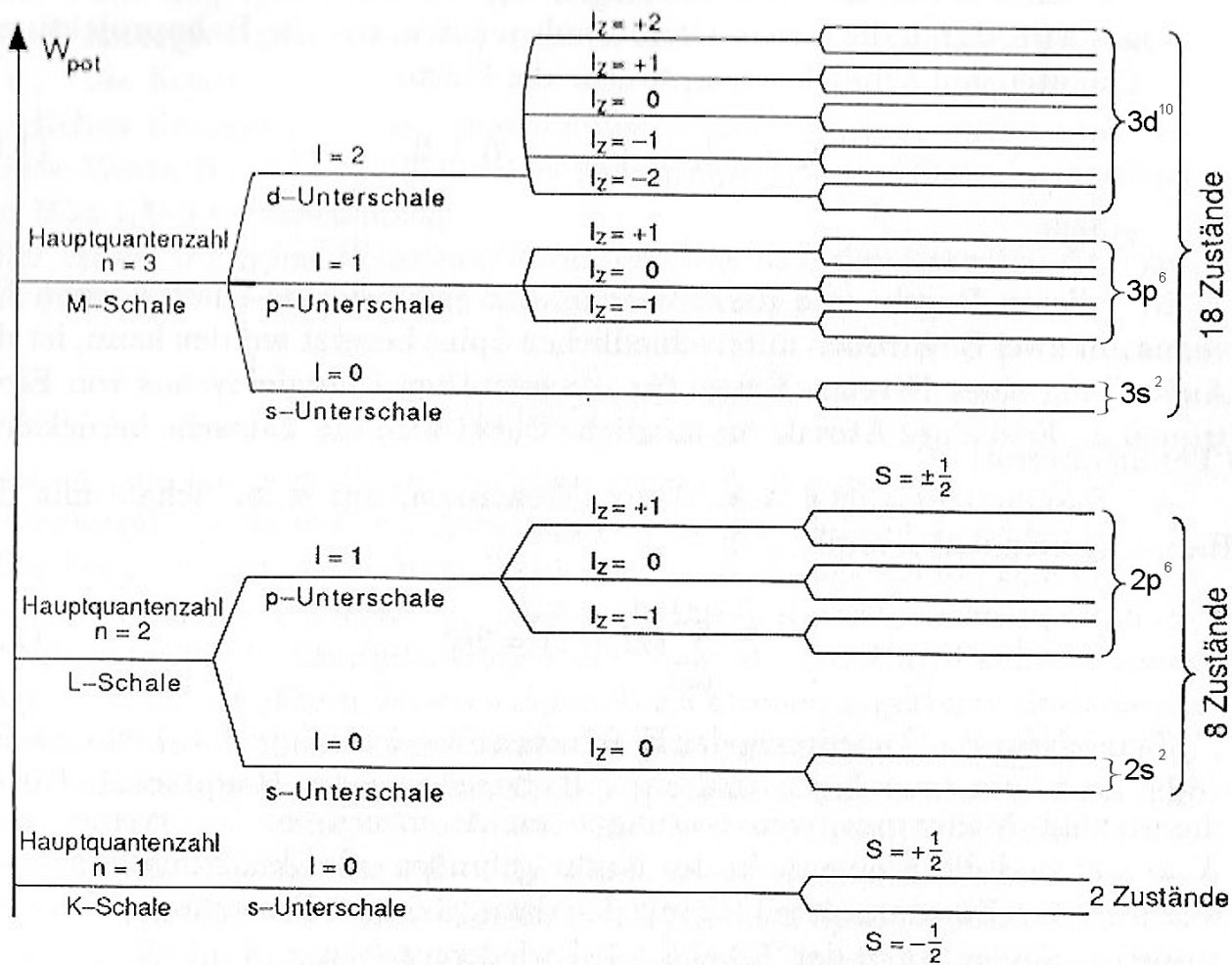
2. Zusätzlich hat die Elektronenbahn einen weiteren Freiheitsgrad: Sie kann (ebenfalls gequantelte, d.h. bestimmten diskreten Werten entsprechende) unterschiedliche Orientierungen im Raum annehmen. Diese Tatsache wird durch die zweite Drehimpulsquantenzahl, die **Bahnprojektionsquantenzahl** l_z beschrieben, welche die Werte

$$l_z = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, 2, \dots, +l \quad (16)$$

zuläßt.

Mit den genannten Regeln und der Tatsache, daß jedes einzelne Niveau mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden kann, ist die Aufstellung eines Schemas für die erlaubten Energieniveaus möglich (Bild 1.1-4a). und deren Besetzung durch Elektronen für Atome mit unterschiedlicher Kernladungszahl N möglich. Dabei wird Die energetische Lage der entsprechenden Niveaus ist in Bild 1.1-4b dargestellt.

a)



b)

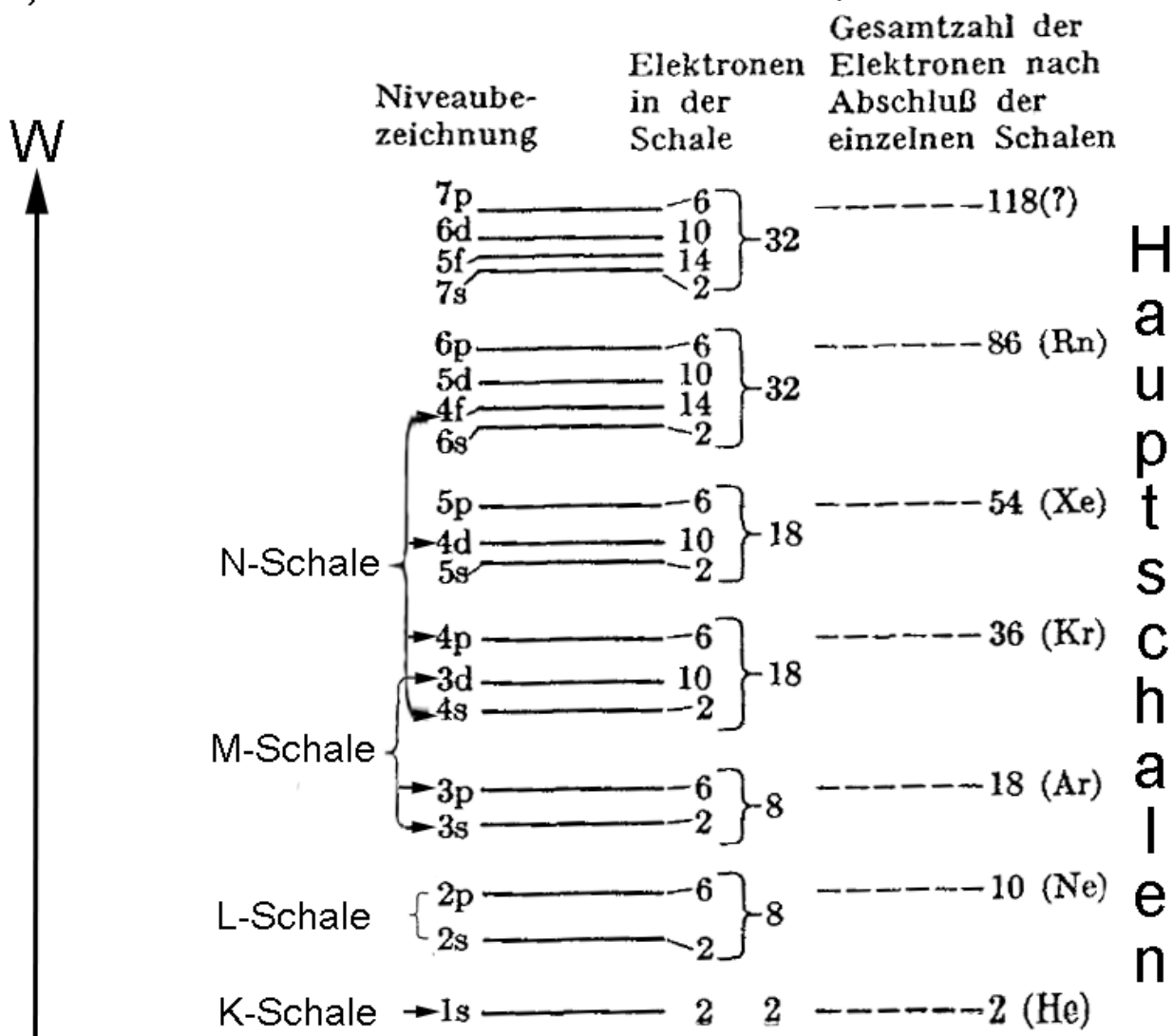


Bild 1.1-4:

Quantentheoretisch zugelassene Energieniveaus bei der Wechselwirkung von Elektronen mit dem elektrostatischen Feld eines Atomkerns:

a) Schema der quantentheoretisch erlaubten Energieniveaus im elektrostatischen Feld eines Atomkerns mit Aufspaltung nach den Drehimpulsquantenzahlen. Die Energieniveaus, welche zu einer gemeinsamen Hauptquantenzahl gehören, bestehen aus Unterschalen mit unterschiedlichen Beträgen l des Drehimpulses, die als s-, p-, d-...Unterschalen bezeichnet werden.

b) Typische energetische Lage der Energieniveaus für die meisten Atomsorten (nach [1.1]): Typisch sind bestimmte Gruppen von Energieniveaus (**Hauptschalen**), die relativ dicht beieinander liegen und durch einen größeren Energieabstand voneinander getrennt werden. Die zuunterst liegenden Energieniveaus werden zuerst besetzt, wobei nach dem Pauli-Prinzip nicht mehr als zwei Elektronen unterschiedlichen Spins ein Energieniveau besetzen dürfen. Die Anzahl der zur Verfügung stehenden Elektronen wird durch die Kernladungszahl N bestimmt.

Als maximal mögliche Anzahl von Elektronen mit gleicher Hauptquantenzahl n ergibt sich:

$$2 \cdot \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2 \quad (17)$$

Typisch für die Anordnung der Elektronenniveaus in Bild 1.1-4b ist eine Periodizität bestimmter Eigenschaften: z.B. treten in verschiedenen Hauptschalen Unterschalen mit denselben Drehimpulsquantenzahlen (sofern nach (15) und (16) erlaubt) in vergleichbarer energetischer Lage auf: s-Elektronen haben stets die niedrigsten Energiewerte in einer Hauptschale, darüber liegen die Niveaus der p-Elektronen. Dieses ist die Ursache die häufig auftretende Periodizität in den chemischen Eigenschaften der Elemente.

Die **Elemente** des **Periodensystems** lassen sich charakterisieren durch die Anzahl N der positiven Ladungen im Atomkern; bis hin zu Werten über $N = 100$ sind die entsprechenden Elemente in der Natur gefunden oder künstlich hergestellt worden. Eine Zusammenstellung mit den dazugehörigen Besetzungen der Elektronenzuständen ist in der Tabelle 1.1-1 (nächste Seite) wiedergegeben.

Tab. 1.1-1 Elektronenkonfiguration der Elemente (Namen der Elemente im Periodensystem im Umschlag dieses Buches). In den eckigen Klammern sind jeweils die Elemente (Edelgase) aufgeführt, deren Termschema die inneren Schalen beschreibt (nach [1.1]).

K-Schale					L-Schale				
Z	Symbol	Grundzustand	Grundzustandskonfiguration	Ionisationsenergie, eV	Z	Symbol	Grundzustand	Grundzustandskonfiguration	Ionisationsenergie, eV
1	H	2S	1s	13.595	52	Te	³ P ₂	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	9.01
2	He	1S	1s ²	24.581	53	I	² P _{3/2}	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	10.454
3	Li	2S	[He] 2s	5.390	54	Xe	1S	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	12.127
4	Be	1S	2s ²	9.320	55	Cs	2S	[Xe] 6s	3.893
5	B	² P _{1/2}	2s ² 2p	8.296	56	Ba	1S	6s ²	5.210
6	C	³ P ₀	2s ² 2p ²	11.256	57	La	² D _{3/2}	5d 6s ²	5.61
7	N	4S	2s ² 2p ³	14.545	58	Ce	¹ G ₄	4f 5d 6s ²	6.54
8	O	³ P ₂	2s ² 2p ⁴	13.614	59	Pr	⁴ I _{9/2}	4f ³ 6s ²	5.48
9	F	² P _{3/2}	2s ² 2p ⁵	17.418	60	Nd	⁵ I ₄	4f ⁴ 6s ²	5.51
10	Ne	1S	2s ² 2p ⁶	21.559	61	Pm	⁶ H _{5/2}	4f ⁵ 6s ²	
11	Na	2S	[Ne] 3s	5.138	62	Fm	⁷ F ₀	4f ⁶ 6s ²	5.6
12	Mg	1S	3s ²	7.644	63	Eu	⁸ S	4f ⁷ 6s ²	5.67
13	Al	² P _{1/2}	3s ² 3p	5.984	64	Gd	⁹ D ₂	4f ⁷ 5d 6s ²	6.16
14	Si	³ P ₀	3s ² 3p ²	8.149	65	Tb	⁶ H _{15/2}	4f ⁹ 6s ²	6.74
15	P	4S	3s ² 3p ³	10.484	66	Dy	⁵ I ₈	4f ¹⁰ 6s ²	6.82
16	S	³ P ₂	3s ² 3p ⁴	10.357	67	Ho	⁴ I _{15/2}	4f ¹¹ 6s ²	
17	Cl	² P _{3/2}	3s ² 3p ⁵	13.01	68	Er	³ H ₆	4f ¹² 6s ²	
18	Ar	1S	3s ² 3p ⁶	15.755	69	Tm	² F _{7/2}	4f ¹³ 6s ²	
19	K	2S	[Ar] 4s	4.339	70	Yb	1S	4f ¹⁴ 6s ²	6.22
20	Ca	1S	4s ²	6.111	71	Lu	² D _{3/2}	4f ¹⁴ 5d 6s ²	6.15
21	Sc	² D _{3/2}	3d 4s ²	6.54	72	Hf	³ F ₂	4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	7.0
22	Ti	³ F ₂	3d ² 4s ²	6.83	73	Ta	⁴ F _{3/2}	4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	7.88
23	V	⁴ F _{3/2}	3d ³ 4s ²	6.74	74	W	⁵ D ₀	4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	7.98
24	Cr	7S	3d ⁵ 4s	6.764	75	Re	6S	4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	7.87
25	Mn	6S	3d ⁵ 4s ²	7.432	76	Os	⁵ D ₄	4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	8.7
26	Fe	⁵ D ₄	3d ⁶ 4s ²	7.87	77	Ir	⁴ F _{9/2}	4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	9.2
27	Co	⁴ F _{9/2}	3d ⁷ 4s ²	7.86	78	Pt	³ D ₃	4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ²	8.88
28	Ni	³ F ₄	3d ⁸ 4s ²	7.633	79	Au	2S	[Xe, 4f ¹⁴ 5d ¹⁰] 6s	9.22
29	Cu	2S	3d ¹⁰ 4s	7.724	80	Hg	1S	6s ²	10.434
30	Zn	1S	3d ¹⁰ 4s ²	9.391	81	Tl	² P _{1/2}	6s ² 6p	6.106
31	Ga	² P _{1/2}	3d ¹⁰ 4s ² 4p	6.00	82	Pb	³ P ₀	6s ² 6p ²	7.415
32	Ge	³ P ₀	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	7.88	83	Bi	4S	6s ² 6p ³	7.287
33	As	4S	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	9.81	84	Po	³ P ₂	6s ² 6p ⁴	8.43
34	Se	³ P ₂	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	9.75	85	At	² P _{3/2}	6s ² 6p ⁵	
35	Br	² P _{3/2}	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	11.84	86	Rn	1S	6s ² 6p ⁶	10.745
36	Kr	1S	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	13.996	87	Fr	2S	[Rn] 7s	
37	Rb	2S	[Kr] 5s	4.176	88	Ra	1S	7s ²	5.277
38	Sr	1S	5s ²	5.692	89	Ac	² D _{3/2}	6d 7s ²	6.9
39	Y	² D _{3/2}	4d 5s ²	6.377	90	Th	³ F ₂	6d ² 7s ²	
40	Zr	³ F ₂	4d ² 5s ²	6.835	91	Pa	⁴ K _{11/2}	5f ² 6d 7s ²	
41	Nb	⁶ D _{1/2}	4d ⁴ 5s	6.881	92	U	⁵ L ₆	5f ³ 6d 7s ²	4.0
42	Mo	7S	4d ⁵ 5s	7.10	93	Np	⁶ L _{11/2}	5f ⁴ 6d 7s ²	
43	Tc	6S	4d ⁵ 5s ²	7.228	94	Pu	⁷ F ₀	5f ⁶ 7s ²	
44	Ru	⁵ F ₅	4d ⁷ 5s	7.365	95	Am	8S	5f ⁷ 7s ²	
45	Rh	⁴ F _{9/2}	4d ⁸ 5s	7.461	96	Cm	⁹ D ₂	5f ⁷ 6d 7s ²	
46	Pd	1S	4d ¹⁰	8.33	97	Bk		(5f ⁸ 6d 7s ²)	
47	Ag	2S	4d ¹⁰ 5s	7.574	98	Cf		(5f ⁹ 6d 7s ²)	
48	Cd	1S	4d ¹⁰ 5s ²	8.991	99	E		(5f ¹⁰ 6d 7s ²)	
49	In	² P _{1/2}	4d ¹⁰ 5s ² 5p	5.785	100	Fm		(5f ¹¹ 6d 7s ²)	
50	Sn	³ P ₀	4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	7.342	101	Mv			
51	Sb	4S	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	8.639	102	No			
					103	Lw			

*Die chemischen Symbole in Klammern deuten die äquivalenten Konfigurationen der übrigen Elektronen in den abgeschlossenen Schalen an. Die Konfigurationen in runden Klammern sind unsicher.

Bei den Elementen 19 und 20 (Kalium und Kalzium) finden wir die in Bild 1.1-4b dargestellte Systematik wieder: Die 4s-Schale wird eher besetzt als die 3d-Schale. Auch der Elektronenspin hat einen Einfluß auf die Besetzung der Atomniveaus: Nach der **Hundschen Regel** erfolgt die Besetzung der Weise, daß der resultierende Gesamtspin den größt möglichen Wert hat, der mit dem Pauliprinzip vereinbar ist, d.h. die Spins haben eher die Tendenz, benachbarte Energieniveaus mit gleichgerichteter Spinausrichtung zu besetzen, als dieselben mit entgegengesetzter (Bild 1.1-5). Diese Tatsache hat einen erheblichen Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften der Elemente (Abschnitt 7).

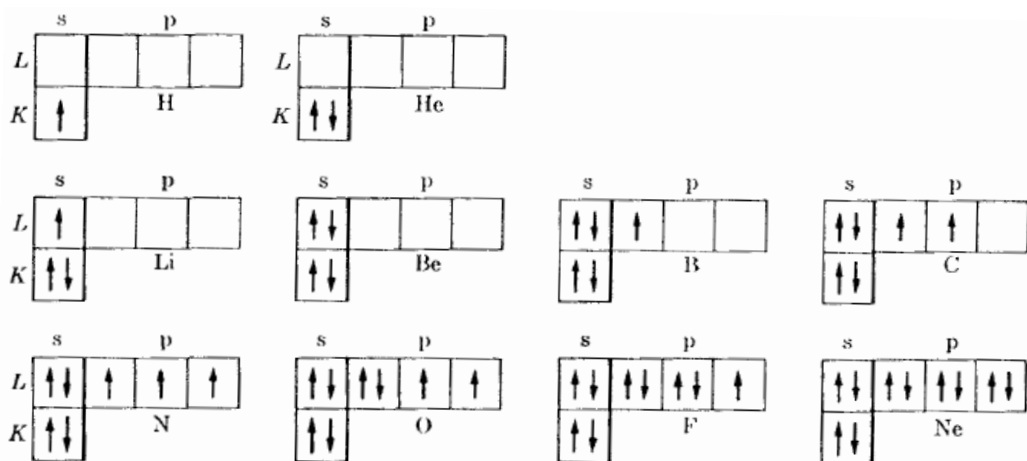
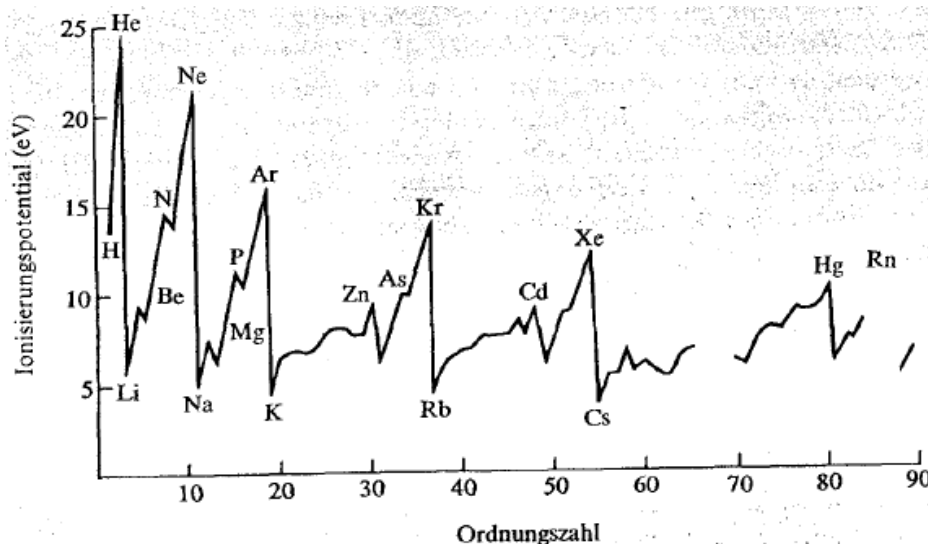


Bild 1.1-5: Hund'sche Regel: Bei der Besetzung von Unterschalen werden eher verschiedene Energieniveaus mit gleichgerichtetem Spin, als gleiche mit entgegengesetztem besetzt. Auf diese Weise erhalten die Atome insgesamt ein magnetisches Moment. Diese Tatsache hängt damit zusammen, daß Elektronen mit demselben Energieniveaueng beieinander liegende Verteilungen (Bahnen) besitzen, so daß eine Abstoßung stattfindet, welche die Energie insgesamt vergrößert (s. Abschnitt 7.1.4).

Die **Bindungsenergien** der Elektronen eines Atoms entsprechen dem Absolutbetrag der Energieniveaus: Je niedriger das Energieniveau im Termschema liegt, umso größer ist die Bindungsenergie. Die Bindungsenergie des am schwächsten gebundenen (also im Termschema am weitesten oben liegenden) Elektrons wird auch als **Ionisationsenergie** bezeichnet. Bei der Bestimmung der Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Ordnungszahl (Kernladungszahl) N gibt es im Prinzip zwei gegenläufige Tendenzen: Einerseits führt die zunehmende Auffüllung der Schalen in Bild 1.1-4b zu höheren Energieniveaus, andererseits bewirkt aber auch die zunehmende elektrische Anziehung des Kerns eine festere Bindung aller Elektronen der Atomhülle. Die gemessenen Ionisationsenergien in Tab. 1.1-1 zeigen, daß innerhalb einer Hauptschale im wesentlichen der zweite Effekt dominiert: Die Ionisierungsenergien nehmen dort mit steigender Ordnungszahl N zu (Bild 1.1-6a). Dasselbe Ergebnis gilt auch für die Bindungsenergien der stärker gebundenen **inneren Elektronen** des Atoms (Bild 1.1-6b).

a)



b)

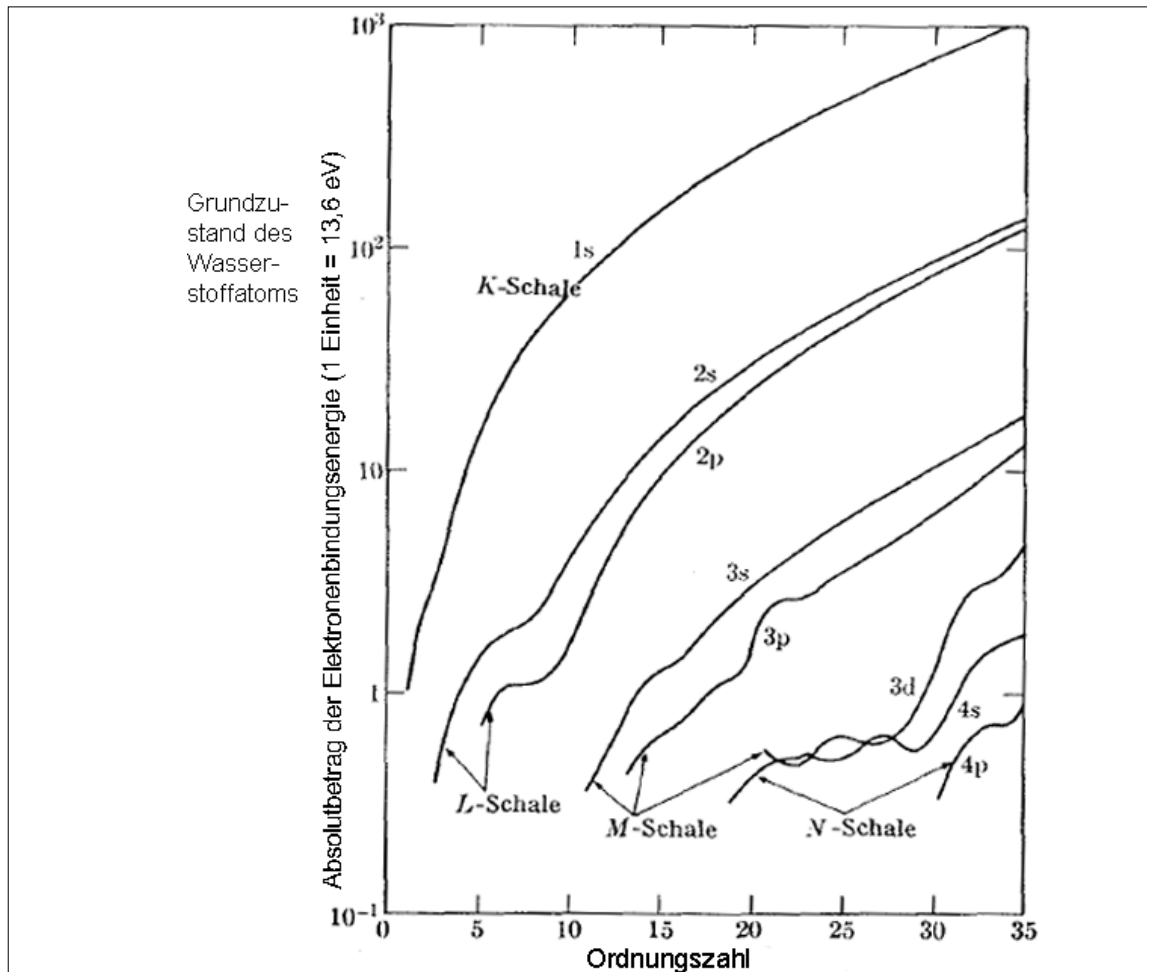


Bild 1.1-6: Abhängigkeit der Bindungsenergien (Absolutbetrag des Energieniveaus z.B. in Bild 1.1-3 oder 4b) von Elektronen an den Atomkern in Abhängigkeit von der Kernladungszahl N : Diese Energie muß aufgebracht werden, wenn das betrachtete Elektron aus dem entsprechenden Zustand von dem Atom entfernt werden soll.

a) Ionisationsenergie (Bindungsenergie des am schwächsten gebundenen äußersten Elektrons (nach [1.2])

b) Bindungsenergien der inneren Elektronen (nach [1.1]).

Die Bindungsenergie ist nur ein sehr grobes Maß für die Tendenz eines Atoms, Elektronen abzugeben: Nach Entfernung des Elektrons ist nämlich das Atom elektrisch positiv geladen (**ionisiert**), d.h. die Verhältnisse am Atom werden so stark verändert, daß eine Verschiebung der Atomniveaus auf der Energieskala zu erwarten ist. Ein exakter Wert für die Ionisationsenergie ergibt sich daher aus der Differenz der Gesamtenergie des Atoms vor und nach der Entfernung des Elektrons. Dasselbe gilt auch für die Anlagerung eines Elektrons an ein neutrales Atom: Dadurch wird das Elektron negativ ionisiert. Bei diesem Prozeß wird in der Regel eine Energie gewonnen, die als **Elektronenaffinität** bezeichnet wird (Tab. 1.1-2). In der Chemie werden die experimentell gefundenen Werte der Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität vielseitig verwendet.

Tab. 1.1-2: Elektronenaffinitäten einiger Elemente des Periodensystems (nach [1.2])

H -0.7							He 0
Li -0.5	Be ~0	B -0.3	C -1.1	N ~0	O -1.5 (+7.3) ^a	F -3.6	Ne 0
Na -0.7	Mg ~0	Al -0.4	Si -1.9	P -0.8	S -2.1 (+3.4) ^a	Cl -3.8	Ar 0
						Br -3.5	Kr 0
						J -3.2	Xe 0

^a Die eingeklammerten Werte sind die Gesamtenergie-Effekte bei der Anlagerung von zwei Elektronen.

Der Energiegewinn ist beim Übergang von Elektronen von einem Atom auf das andere ist allerdings nicht der einzige Gesichtspunkt bei der chemischen Bindung: Wie in den Abschnitten 2.1 und 2.2 ausführlich erläutert, spielt auch die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten des Elektrons in dem Gesamtsystem aller beteiligten Atome (charakterisiert durch eine Größe, die als **Entropie** bezeichnet wird) eine ebenso wichtige Rolle. Als entscheidende Größe wird sich in Abschnitt 2.2 das **chemische Potential** der Elektronen ergeben.

Wegen des Schalenbaus der Atomniveaus (Bild 1.1-4) sind die Voraussetzungen für eine Elektronenabgabe daher besonders günstig bei Atomen, deren Valenzelektronen auf s-Unterschalen liegen. Entsprechend werden Elektronen leichter aufgenommen von anderen Atomen mit Valenzelektronen in nicht vollständig besetzten p-Unterschalen. Der Aufbau der äußersten Elektronenschale ist daher oft entscheidend für das chemische Verhalten der Elemente. Bild 1.1-7 zeigt, daß es dabei periodisch wiederkehrende Regelmäßigkeiten gibt, wie z.B. die vollständige Besetzung von Hauptschalen oder die Besetzung der jeweils obersten Schale nur mit einem s-Elektron.

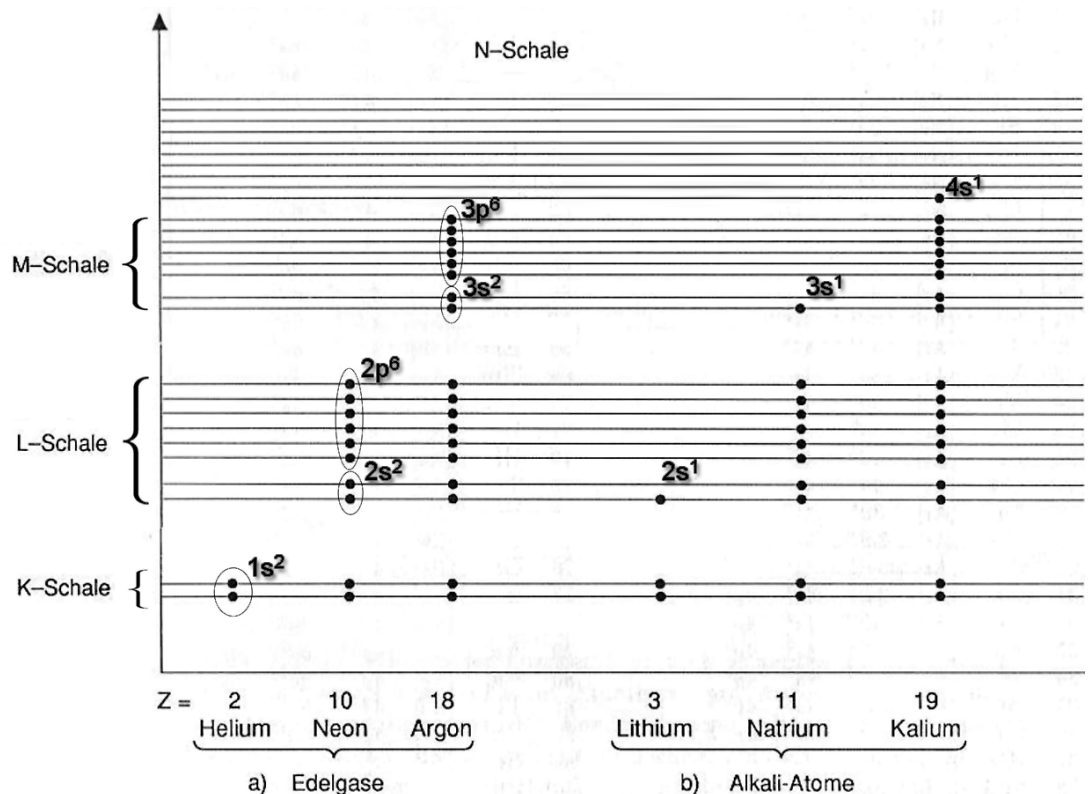


Bild 1.1-7: Elektronenstruktur von Elementen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften.
 a) gemeinsames Merkmal: vollständig gefüllte Schalen (Edelgase)
 b) gemeinsames Merkmal: Nur das unterste Energieniveau der jeweils höchsten Schale ist besetzt (Alkaligruppe)

Wegen der Periodizität der in Bild 1.1-7 auftretenden oder anderer Merkmale ist es sinnvoll, die Elemente in einer zweidimensionalen Darstellung so anzuordnen, daß Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften in einer **Gruppe** (Spalte) untereinander liegen (siehe Tabelle im Umschlag des Buches).

1.2 Größen von Atomen und Ionen

Die Größe der Atome wird bestimmt durch die Abmessungen der Elektronenhülle. Mit zunehmender Ordnungszahl steigt die Anzahl der Elektronen, gleichzeitig werden Elektronenzustände mit zunehmend höheren Energien besetzt. Nach Bild 1.1-3 nimmt dann auch der Abstand der Wendepunkte, d.h. der Durchmesser der Elektronenbahn zu, so daß man eine Zunahme des Atomradius mit der Ordnungszahl erwarten könnte. Dem wirkt aber entgegen, daß mit steigender Kernladungszahl die elektrostatische Anziehung an den Kern zunimmt, so daß dadurch die Vergrößerung des Atoms kompensiert wird. Bild 1.2-1 zeigt die theoretisch und experimentell bestimmten Werte: Tatsächlich ist der Größenzuwachs der Atome mit der Ordnungszahl nicht erheblich.

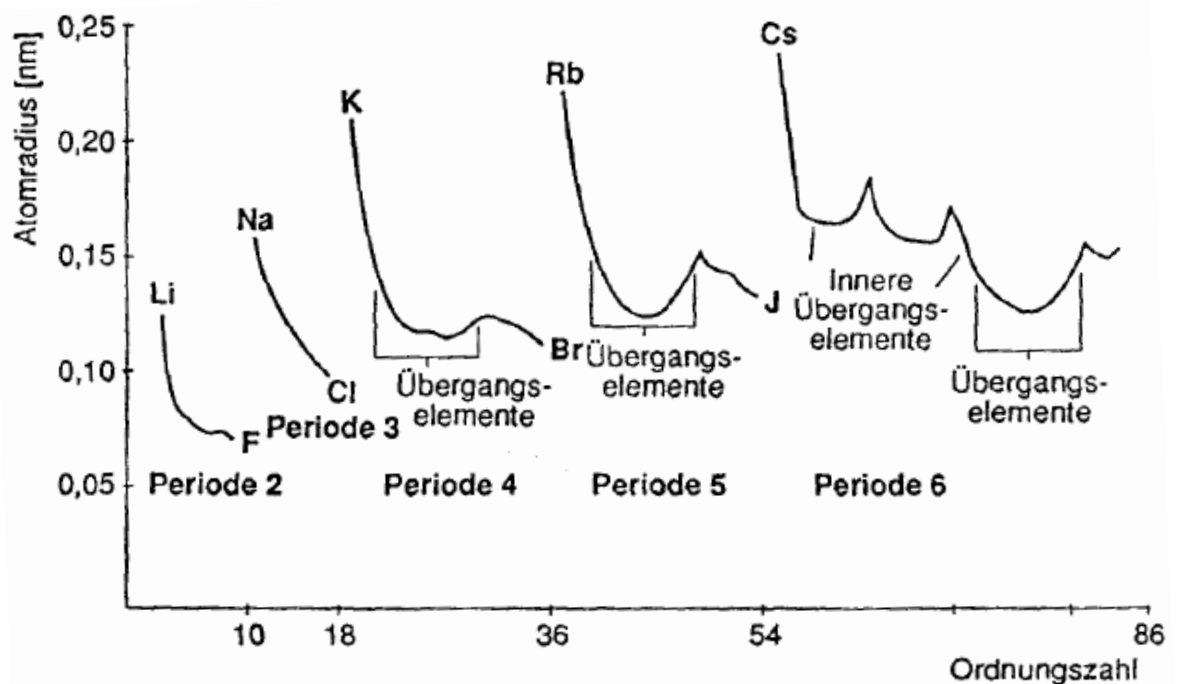


Bild 1.2-1: Abhängigkeit der Atomradien von der Ordnungszahl (nach [1])

Durch Entfernung eines Elektrons aus der Elektronenhülle kann das Atom elektrisch positiv aufgeladen werden, in diesem Zustand wird das Atom als **positiv geladenes Ion** oder **Kation** bezeichnet. Entsprechend ist eine negative Aufladung des Atoms durch Anlagerung eines zusätzlichen Elektrons an die Hülle möglich, dadurch wird ein **Anion** gebildet. In beiden Fällen ist auch eine mehrfache Ionisation durch Entfernung oder Anlagerung mehrerer Elektronen möglich. Die innerhalb von chemischen Verbindungen häufig vorkommenden Ionisationszustände (auch **Oxidationszahlen** genannt) der Elemente sind in Tab. 1.2-1 zusammengefaßt.

leicht positiv ionisiert werden, sie haben daher nur eine geringe Elektronegativität von 1 oder noch weniger. Tabelle 1.2-2 zeigt die Elektronegativitäten der Elemente.

													<table border="1"> <tr> <td colspan="5" style="text-align: center;">H 2,1</td> </tr> </table>					H 2,1										
H 2,1																												
<table border="1"> <tr> <td>Li 1,0</td> <td>Be 1,5</td> </tr> </table>		Li 1,0	Be 1,5											<table border="1"> <tr> <td>B 2,0</td> <td>C 2,5</td> <td>N 3,1</td> <td>O 3,5</td> <td>F 4,1</td> </tr> <tr> <td>Al 1,5</td> <td>Si 1,8</td> <td>P 2,1</td> <td>S 2,4</td> <td>Cl 2,9</td> </tr> </table>					B 2,0	C 2,5	N 3,1	O 3,5	F 4,1	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,4	Cl 2,9
Li 1,0	Be 1,5																											
B 2,0	C 2,5	N 3,1	O 3,5	F 4,1																								
Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,4	Cl 2,9																								
K 0,9	Ca 1,1	Sc 1,2	Ti 1,3	V 1,5	Cr 1,6	Mn 1,6	Fe 1,7	Co 1,7	Ni 1,8	Cu 1,8	Zn 1,7	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,5	Br 2,8												
Rb 0,9	Sr 1,0	Y 1,1	Zr 1,2	Nb 1,3	Mo 1,3	Tc 1,4	Ru 1,4	Rh 1,5	Pd 1,4	Ag 1,4	Cd 1,5	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,0	I 2,2												
Cs 0,9	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,2	Ta 1,4	W 1,4	Re 1,5	Os 1,5	Ir 1,6	Pt 1,5	Au 1,4	Hg 1,5	Tl 1,5	Pb 1,6	Bi 1,7	Po 1,8	At 2,0												
Fr 0,9	Ra 0,9	Ac 1,0	Lanthaniden: 1,0-1,2 Actiniden: 1,0-1,2																									

Tab. 1.2-2: Elektronegativitäten der Elemente (nach [3])

Durch eine positive Ionisation nimmt der Atomradius ab, bei negativer Ionisation dagegen zu. Tab. 1.2-3 zeigt, daß dieser Effekt recht erheblich sein kann.

Eine Zusammenstellung wichtiger Ionenradien der Elemente ist in Tab. 1.2-3 wiedergegeben. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Ionenradien in Abhängigkeit von der chemischen Bindung zu den Nachbarionen variieren können, d.h. die angegebenen Werte sind mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Atomnummer	Elemente	Ionen	Ionenradius, nm	Atomnummer	Elemente	Ionen	Ionenradius, nm
78	Pt	Pt ²⁺	0.052	84	Po		
		Pt ⁴⁺	0.055	85	At		
79	Au	Au ⁺	0.137	86	Rn		
80	Hg	Hg ²⁺	0.112	87	Fr		
81	Tl	Tl ⁺	0.149	88	Ra	Ra ⁺	0.152
		Tl ³⁺	0.106	89	Ac		
82	Pb	Pb ⁴⁺	0.215	90	Th	Th ⁴⁺	0.152
		Pb ²⁺	0.132	91	Pa		
		Pb ⁴⁺	0.084	92	U	U ⁴⁺	0.105
83	Bi	Bi ⁺	0.120				

Tab. 1.2-3: Größen einiger Atome und Ionen. Zahlenangaben in Nanometern (nach [3,4]).

1.3 Atombindung und Kristallstruktur

1.3.1 Atombindung und Aggregatzustand

Eine Bindung von Atomen untereinander entsteht dadurch, daß die Atome im gebundenen Zustand, also bei einem relativ kleinen Abstand voneinander, insgesamt eine geringere potentielle Energie besitzen als in einem Ausgangszustand, bei dem sie weit voneinander entfernt und völlig getrennt sind. Die Abnahme der potentiellen Energie mit dem Atomabstand beschreibt nach Anhang C1 eine anziehende Feldkraft F zwischen den Atomen. Wird der Abstand zwischen den Atomen aber so klein, daß sich die Elektronenhüllen berühren, dann überlagert sich der *anziehenden* eine entgegengesetzt gerichtete *abstoßende* Kraft, welche eine weitere Annäherung der Atome verhindert. Die abstoßende Kraft entsteht dadurch, daß eine Verformung der Elektronenhüllen durch eng benachbarte Atome mit einer starken Vergrößerung der Energie verbunden ist :In vielen Fällen verhalten sich viele Atome sogar wie "**harte Kugeln**", d.h. bei Unterschreiten eines Mindestabstandes der Atome nimmt die Abstoßungskraft sprunghaft zu (Bild 1.3-1).

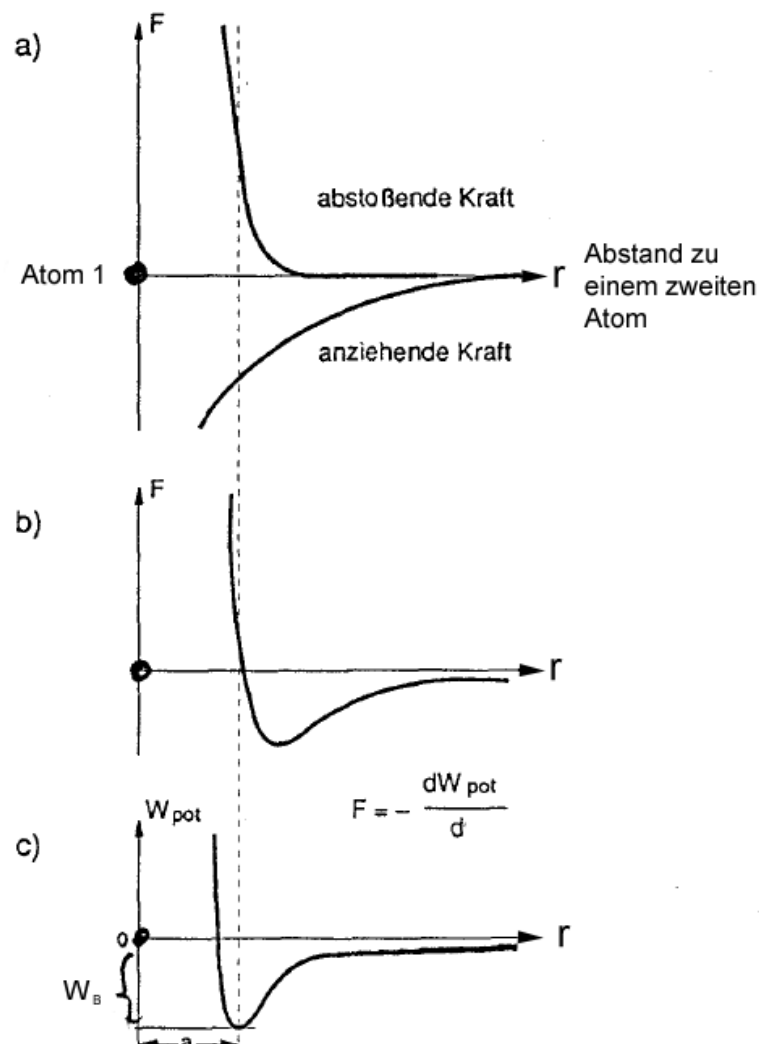


Bild 1.3.1-1 Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen:

- Ein Atom 1 möge bei $r = 0$ ortsfest sein; wir betrachten die Feldkräfte F , die auf ein Atom 2 wirken in Abhängigkeit vom Abstand r zum Atom 1. Eine anziehende Kraft ist negativ (wirkt in negativer r -Richtung), sie nimmt mit kleiner werdendem r im Betrag zu. Die abstoßende Kraft wirkt auf Atom 2 mit einem positiven Vorzeichen, d.h. in positiver r -Richtung
- Die Summe der wirkenden Feldkräfte aus a) ergibt bei $r = a$ ein Kräftegleichgewicht (die abstoßende ist gleich der anziehenden Kraft).
- Die Umrechnung der Feldkraft aus b) in die dazugehörige potentielle Energie (Anhang C1) ergibt ein Minimum bei $r = a$ (Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomen).

Typisch für die Konfiguration gebundener Atome ist daher eine Anordnung in einem durch das Kräftegleichgewicht vorgegebenen Gleichgewichtsabstand a . Um die Verbindung der Atome wieder zu lösen, muß der Betrag der (negativen) **Bindungsenergie** W_B aufgebracht werden. Einen solchen Vorgang nennt man **Dissoziation**, er kann durch Einbringen mechanischer, optischer, thermischer Energie oder einer anderen Energiform ausgelöst werden. Die *thermische* Dissoziation ist von besonderer Bedeutung, weil sie – die entsprechende Temperatur und damit thermische Energie vorausgesetzt – von selbst abläuft (Bild 1.3.1-2).

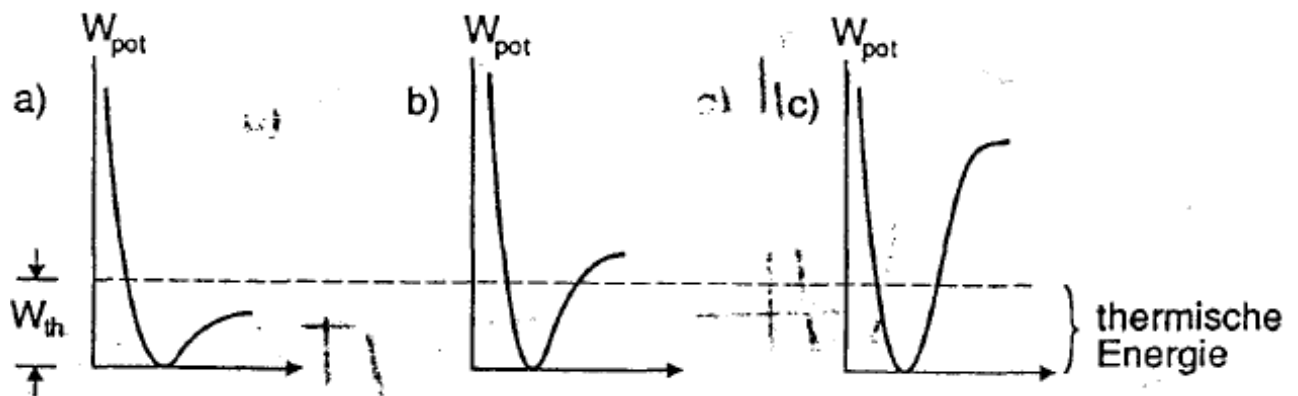


Bild 1.3.1-2: Verschiedene Ortsabhängigkeit der potentiellen Energie (Energiekurven) entsprechend Bild 1.3-1c im Vergleich zu einer thermischen Energie W_{th} der beteiligten Atome. Die Kurve a) führt zu einer (fast) vollständigen thermischen Dissoziation der Verbindung: **gasförmiger Aggregatzustand**, die Kurve b) zu einer teilweisen Dissoziation: **flüssiger Aggregatzustand**, die Kurve c) zu einem fest gebundenen Zustand: **fester Aggregatzustand**.

Anmerkung: Diese Darstellung ist stark vereinfacht und hat nur orientierenden Charakter. Bei einer exakten Darstellung geht eine zusätzliche Entropiekraft (Abschnitt 2) ein.

Für Anwendungen in der Elektrotechnik und Elektronik sind mit großem Abstand am wichtigsten die *Festkörperwerkstoffe*. Gase und Flüssigkeiten haben Bedeutung als Isolatoren, weiterhin ergeben sich spezielle Anwendungen bei Gasentladungsröhren, Flüssigkristallanzeigen u.a.. Für diese Materialien wird auf die umfangreiche Spezialliteratur verwiesen, z.B. [5].

Typisch für den Festkörperzustand ist eine feste Bindung zwischen den Atomen, die in der Regel nicht leicht durch äußere Einwirkung aufgebrochen werden kann. Dabei ist kennzeichnend, daß die in Bild 1.3.1-1 dargestellte Wechselwirkung nicht nur zwischen zwei Atomen stattfindet, sondern jedes Atom eine gewisse Anzahl von Nachbarn, z.B. 4, 8 oder 12 hat, mit denen es jeweils eine Bindung eingeht. Unter dieser Voraussetzung ergibt die Minimierung der Energie häufig streng symmetrische Konfigurationen, bei denen eine festgelegte geometrische Anordnung der Atome in einem **Kristall** immer wieder aufs neue wiederholt wird, d.h. man erhält eine **periodische Struktur**. Die Ortsabhängigkeit der potentiellen Energie wie in Bild 1.3.1-1c muß diese Periodizität widerspiegeln. Man erhält dann Darstellungen wie in Bild 1.3.1-3.

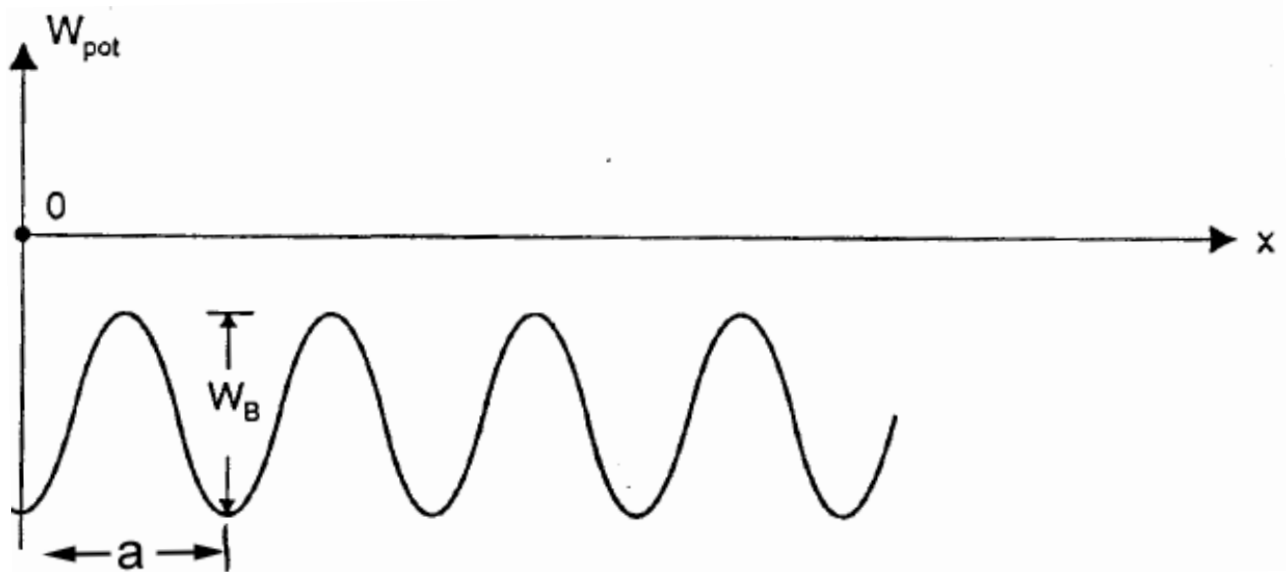


Bild 1.3.1-3: Ortsverlauf der potentiellen Energie in einem periodisch angeordneten Kristall. Die Periodizitätskonstante a wird auch als **Gitterkonstante** bezeichnet. In jedem Minimum der Kurve befindet sich in der Regel ein Atom des Kristalls und nur ausnahmsweise kein Atom, d.h. eine Kristall-Leerstelle (s. Abschnitt 2.7.1).

Für viele Eigenschaften des Festkörpers ist es von Bedeutung, auf welche Art der Wechselwirkung die Bindung zwischen den Atomen zustande kommt.

Aus diesem Grund werden im folgenden die verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen mit den dazu gehörenden Festkörperstrukturen ausführlich beschrieben.

1.3.2 Ionische Bindung

Eine wichtige Form der Wechselwirkung ist die **ionische Anziehung**: Ist ein stark elektronegatives zentrales Atom von weniger stark elektronegativen Nachbaratomen umgeben, dann wird das Zentralatom negative Ladung von seinen Nachbarn heranziehen und diese entsprechend positiv aufladen. In diesem Fall entsteht die Wechselwirkung über eine elektrostatische Anziehungskraft (Coulombkraft) nach (1.1-6) zwischen den entgegengesetzt geladenen Nachbaratomen. Werkstoffe, deren Bindung rein oder vorwiegend ionisch ist, gibt es in sehr großer Zahl: z.B. entsteht eine Vielzahl der anorganisch-chemischen Verbindungen durch eine ionische Wechselwirkung, dadurch erklärt sich die große praktische Bedeutung der Oxidationszahlen in der Chemie. Das Element Sauerstoff ist stark elektronegativ, deshalb hat eine Vielzahl der Sauerstoffverbindungen (Oxide) ionischen Charakter. Damit fällt ein sehr großer Teil der keramischen Werkstoffe, die in der Elektronik zunehmend Bedeutung erhalten, in die Gruppe der Ionenverbindungen (häufig *Ionenkristalle*). Typisch für viele dieser stark polaren (d.h. positive und negative Ladung enthaltende) Stoffe ist die Tatsache, daß sie Elektronen schlecht leiten, weil diese negativ geladenen Teilchen allzu leicht von positiven Ladungen im Ionenkristall eingefangen und dadurch fest gebunden werden, so daß sie für einen Ladungstransport nur mit Einschränkungen zur Verfügung stehen.

Legt man äußere elektrische Felder an, dann werden die Atome aufgrund der durch Gleichung (1.1-5) beschriebenen Kraft aus ihren Gleichgewichtspositionen herausgezogen und bilden dann elektrische Dipole (gleich große positive und negative elektrische Ladungen, die in der Regel nicht voneinander getrennt werden, s. Abschnitt 6.2), d.h. Ionenverbindungen sind leicht polarisierbar und haben oft eine große Dielektrizitätskonstante. Darüber hinaus sind sie – bei einem hinreichend ungestörten Kristallaufbau – häufig optisch transparent und damit bedeutend für viele Anwendungen in der Optoelektronik. Schließlich haben sie nach Einbau von magnetisch aktiven Atomen – wie Eisen, Cobalt oder Nickel – in der Praxis sehr gut anzuwendende magnetische Eigenschaften. Beispiele dafür sind die Ferrite und Granate.

Zwei grundlegende Forderungen an eine periodische Anordnung von Ionen in einem Ionenkristall sind:

1. Der Kristall muß gleich viele positive Ladungen (der positiv ionisierten Atome oder **Kationen**) wie negative (der negativ ionisierten Atome oder **Anionen**) enthalten, anderenfalls wäre er elektrostatisch geladen und würde schnell aus der Umgebung Ladungen umgekehrten Vorzeichens anziehen und in den Kristall einbauen.
2. Im Kristall dürfen nicht gleichartig geladene Teilchen auf benachbarten Plätzen sitzen. In diesem Fall würde die wegen des relativ kleinen Gitterabstandes besonders starke elektrostatische Abstoßung zu instabilen Verhältnissen führen.

Ein Beispiel für ein Kristallgitter, das diese beiden Forderungen erfüllt, ist das **NaCl-Gitter** (Bild 1.3.2-1b), so benannt, weil der Ionenkristall Kochsalz (NaCl) diese Struktur besitzt.

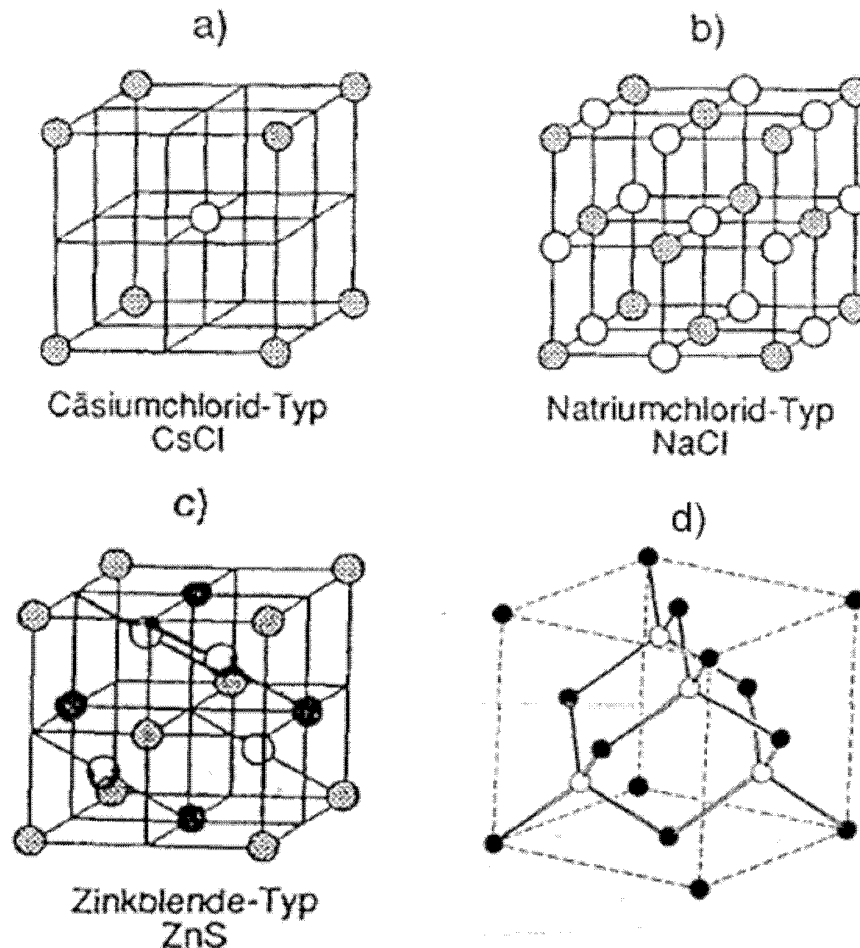


Bild 1.3.2-1: Ionengitter: Die Kationen (positive Ionen) sind jeweils als leere Kreise dargestellt
 a) Cäsiumchlorid-Gitter
 b) Natriumchlorid-Gitter
 c) Zinkblende-Gitter
 d) anderer Darstellung des Zinkblende-Gitters: Jedes Ion ist in der Mitte eines Tetraeders angeordnet, an dessen Spitzen sich die jeweils anders geladenen Nachbarn befinden. Dieselbe Gitterstruktur wird auch bei einer kovalenten Gitterbindung angenommen und hat bei vielen Halbleitern eine besondere Bedeutung.

Es gibt aber auch eine Vielzahl von anderen Gittertypen, welche die obengenannten beiden Bedingungen erfüllen (weitere Gitterstrukturen in den folgenden Bildern). Die gleiche Anzahl von Anionen und Kationen ist in den Gittermodellen häufig nicht unmittelbar ersichtbar, da auch einzelne Ionen aus benachbarten Gitterzellen eingezeichnet sind (s. Abschnitt 1.4).

Wodurch wird nun bei den vielen vorhandenen Möglichkeiten die von einer ionischen Verbindung speziell angenommene Gitterstruktur bestimmt? Eine wichtige Rolle spielen dabei die Atom- oder Ionengrößen (Abschnitt 1.2): Das große Cäsium-Kation (Tab. 1.2-3, Ordnungszahl 55) findet in der Mitte eines Würfels (Bild 1.3.2-1a) mehr Raum als in den Würfelkantenmitten der NaCl-Struktur. Dadurch wird Energie eingespart: Das Cäsium-Atom braucht seine Nachbarn weniger auseinanderzudrücken (hierbei wird nach Bild 1.3.1-1 der Gitterabstand vergrößert, das ist mit einer größeren potentiellen Energie verbunden). Es gilt allgemein die Regel [1] (von der es allerdings aus anderen Gründen auch viele Ausnahmen gibt): *Große* Kationen mit einem Verhältnis von Kationen- zu Anionenradius r^+/r^- größer als 0,73 bevorzugen die Cäsiumchloridstruktur, *mittelgroße* Kationen mit einem Radienverhältnis größer als 0,414 die Natriumchloridstruktur und *kleine* Kationen mit einem Radienverhältnis von mehr als 0,225 die Zinkblendestruktur.

Technisch wichtige Werkstoffe mit einer NaCl-Struktur sind **ionenleitende** Verbindungen wie Alkalihalogenide: Bei diesen Materialien erfolgt der Leitungstransport häufig nicht über die Bewegung von *Elektronen*, sondern von *Ionen*, meistens über die Ionensorte mit der kleineren Ionengröße. Viele neue Anwendungen für die Ionenleitung befinden sich noch im Forschungsstadium. Eine andere wichtige Gruppe von Ionenleitern mit NaCl-Struktur sind halbleitende Bleisalze wie PbTe, PbSe und PbS, aus denen sich optische Bauelemente für den Infrarotbereich herstellen lassen.

Sehr viele wichtige Halbleiterverbindungen wie Galliumarsenid, Indiumantimonid u.a. kristallisieren in einer Zinkblendestruktur. Auch Zinkusulfid (Zinkblende) selber zählt zu den Verbindungshalbleitern. Die Tatsache, daß die Zinkblendestruktur relativ häufig angenommen wird, liegt auch darin begründet, daß eine andere Bindungsart, die kovalente Bindung (Abschnitt 1.3.3) zu einer ähnlichen Kristallstruktur führen kann. Diese Struktur ist also nicht nur typisch für reine Ionenkristalle, sondern auch für rein kovalent gebundene Kristalle, sowie Mischformen zwischen beiden Bindungsarten: Verbindungshalbleiter aus Elementen der III. und V. Gruppe des Periodensystems (III-V-Halbleiter) haben meistens zu ca. 30% einen ionischen Anteil der Bindung, II-VI-Halbleiter ca. 60%, der jeweils restliche Anteil der Bindung ist kovalent.

Die bisher beschriebenen Ionenkristalle zeichnen sich durch ein stöchiometrisches Verhältnis von Kationen zu Anionen von 1:1 aus. Ändert sich dieses Verhältnis, dann werden weitere, häufig kompliziertere Kristallstrukturen angenommen. Bild 1.3.2-2 zeigt die Kristallstrukturen für Stöchiometrieverhältnisse von 2 :1 und 1 : 2 .

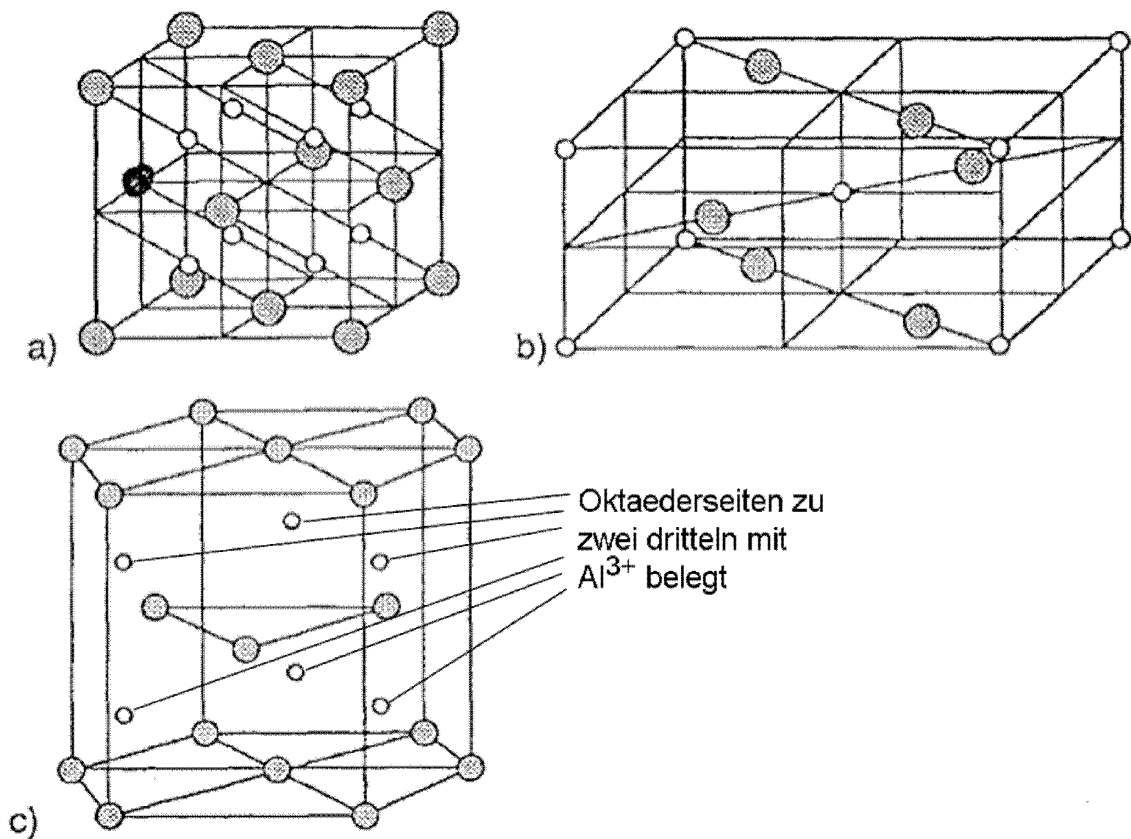


Bild 1.3.2-2: Ionengitter mit unterschiedlichen Stöchiometrieverhältnissen. Die leeren Kreise stellen jeweils die Kationen (positive Ionen) dar.

- a) Stöchiometrieverhältnis 2:1: Antifuoritgitter (Na_2O , beim Fluoritgitter CaF_2 sind Kationen und Anionen vertauscht)
- b) Stöchiometrieverhältnis 2:1: Rutilgitter (TiO_2)
- c) Stöchiometrieverhältnis 3:2: Korundstruktur (Saphir Al_2O_3 , mit Chromdotierung Rubin).

Der zum Antifluoritgitter inverse Gittertyp (Plätze von Kationen und Anionen vertauscht) ist das Fluoritgitter. In diesem Gitter kristallisiert bei hohen Temperaturen ein für die Anwendung wichtiger Sauerstoff-Ionenleiter: ZrO_2 , das Grundmaterial für die **Lambda-Sonde**. Diese regelt die Verbrennung in Kfz-Motoren, so daß eine optimale Katalyse umweltschädlicher Auspuffgase erfolgen kann.

Zwei Materialien mit einer Rutilstruktur finden Anwendung als gasempfindliche Festkörpersensoren: Titan- und Zinndioxid.

Verbindungen mit zwei Atomsorten bezeichnet man als **binäre**, solche mit drei als **ternäre**, solche mit vier als **quaternäre**, usw. **Legierungen**, wobei das stöchiometrische Verhältnis der Legierungsbestandteile keine Rolle spielt. Auch ternäre Verbindungen können eine typische Struktur von binären, wie die NaCl-Struktur, annehmen. In diesem Fall kann der Gitterplatz *einer* Ionensorte von zwei unterschiedlichen ladungsäquivalenten (bei Abweichungen davon müssen gezielt sogenannte **konstitutionelle Leerstellen** eingebaut werden) Ionen besetzt werden.

Eine wichtige Struktur für ternäre und quaternäre Ionenkristalle ist die Perovskitstruktur mit der Zusammensetzung ABX_3 (Bild 1.3.2-3):

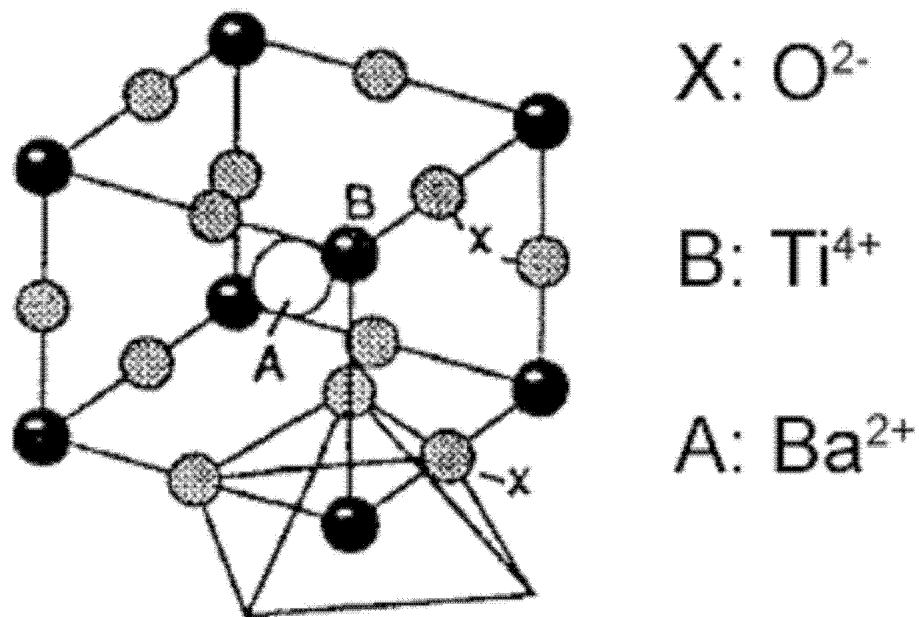


Bild 1.3.2-3: Perovskitstruktur: A ist ein großes metallisches Kation, B ein kleineres. Die X-Atome sind Anionen, häufig Sauerstoffionen.

Die Perovskitstruktur gilt als besonders variabel. In dieser Struktur lassen sich Verbindungen der verschiedensten Elemente und Stöchiometrien energetisch günstig kristallisieren. Deshalb sind die Perovskite auch als die am häufigsten vorkommende Struktur bei den Mineralien auf der Erde. Die Eigenschaften der Perovskite überspannen einen sehr weiten Bereich. Vielfältige Anwendungen in der Elektronik sind schon vorhanden, weitere noch im Forschungsstadium. Hierzu einige Beispiele:

Bariumtitanat ($BaTiO_3$, Bild 1.3.2-4, weiteres in Abschnitt 6.3.3): Das kleine Ti^{4+} -Ion hat in der Würfelmitte relativ viel Raum und kann dort leicht aus seiner Gleichgewichtsposition verschoben werden. Bei Einwirkung eines elektrischen Feldes erfolgt damit die große Auslenkung eines hochgeladenen Ions, d.h. es wird ein großes Dipolmoment induziert. Dem entspricht eine große Dielektrizitätskonstante. Tatsächlich haben Bariumtitanat-Keramikkondensatoren relative Dielektrizitätskon-

stanten von mehreren Tausend. Aufgrund einer kleinen – in den abgebildeten Kristallstrukturen nicht erkennbaren – Gitterverzerrung besitzt Bariumtitanat (wie viele andere Perovskite auch) ein *permanentes* elektrisches Dipolmoment: es ist **ferroelektrisch** (Band 3, Abschnitt 3.5). Die Aufhebung der Ferroelektrizität oberhalb einer bestimmten Temperatur (Curie-Temperatur) führt zu einem Anstieg des Widerstandes um mehrere Größenordnungen: Dieser Effekt wird bei **Kaltleitern** (Band 3, Abschnitt 3.3.4) ausgenutzt.

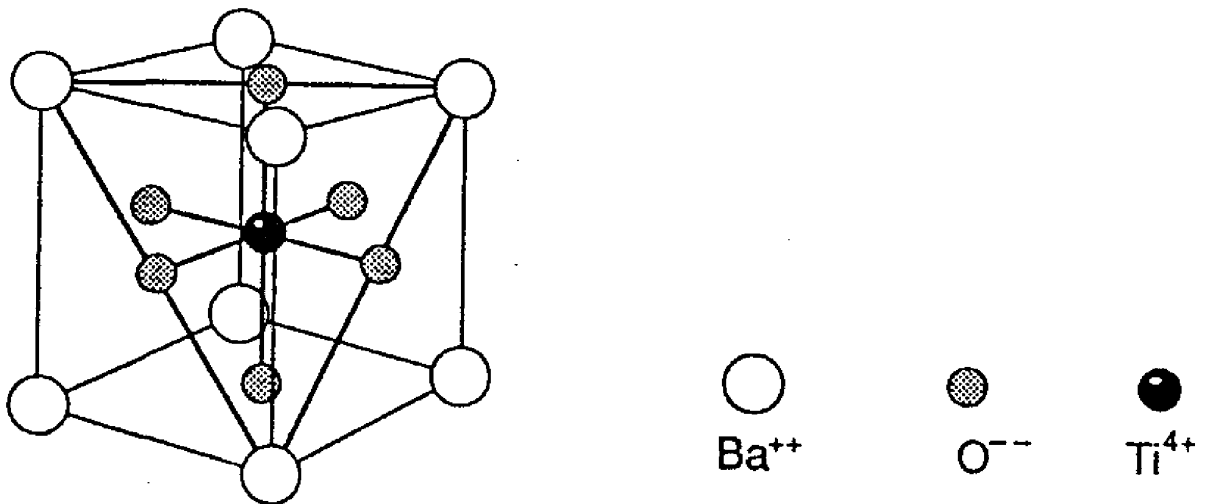


Bild 1.3.2-4: Bariumtitanat: Die Struktur ist genauso perovskitisch wie die in Bild 1.3.2-3, jedoch ist hier das kleinere Metallkation in die Würfelmitte gelegt. Die Würfelkante wird von B-Atomen aus Bild 1.3.2-3 besetzt.

Läßt man eine mechanische Spannung einwirken auf einen ferroelektrischen (und einige nicht-ferroelektrische Werkstoffe wie Quarz) Kristall, dann verändert sich das permanente Dipolmoment: auf die Oberfläche des Kristalls wird eine Flächenladung induziert (Abschnitt 6.2). Auch die Umkehrung dieses Prozesses ist realisierbar: Durch Induzieren einer Flächenladung (Anlegen einer Spannung an zwei kontaktierte Oberflächen) wird eine mechanische Verzerrung erzeugt. Diesen Effekt bezeichnet man als **Piezoelektrizität**, er ist besonders ausgeprägt, wenn man in der Bariumtitanatstruktur das Barium durch Blei und das Titan teilweise durch Zirkon ersetzt: Dabei entsteht die keramische Mischverbindung Bleizirkonat-Titanat (PZT).

Eine piezoelektrisch erzeugte elektromechanische Umwandlung findet vielfältige Anwendungen bei Schwingquarzen, keramischen Mikrofonen, Schallgeneratoren, Drucksensoren und mechanischen Aktuatoren, bei denen ein elektrisches Signal direkt in eine mechanische Bewegung umgesetzt wird.

Auch die neuartigen Hochtemperatursupraleiter, deren Widerstand auf außerordentlich kleine Werte abnimmt bei Abkühlung auf Temperaturen bei ca. minus 150 Grad Celsius, haben eine perovskitische Struktur (Bild 1.3.2-5).

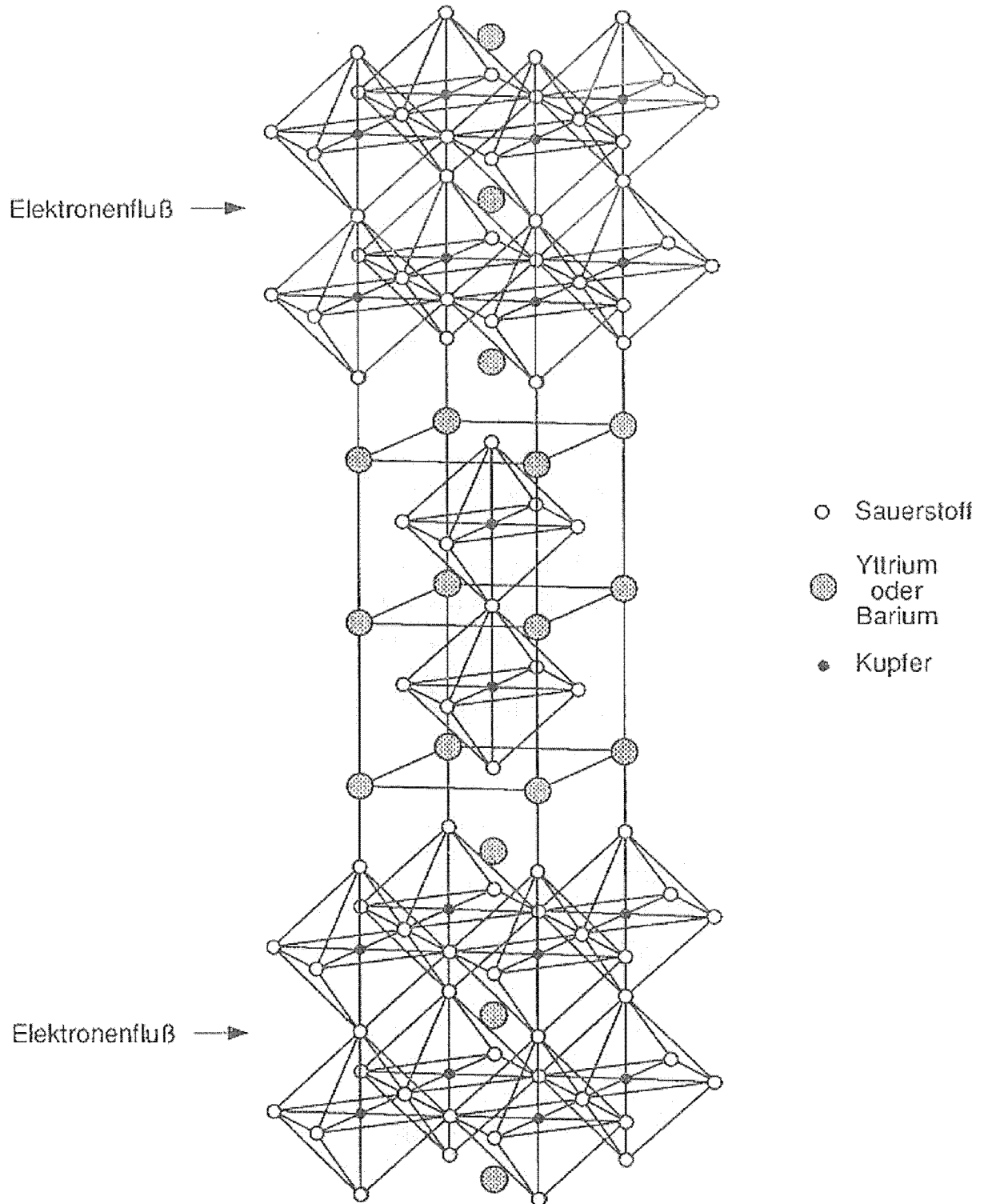


Bild 1.3.2-5: Perovskitische Struktur des Hochtemperatursupraleiters Y-Ba-Cu-O [55]

Sehr wichtige Anwendungen finden die Perovskite und andere verwandte Strukturen in der Optoelektronik und integrierten Optik (s. Abschnitt 6.4). Das hängt damit zusammen, daß z.B. der optisch transparente Ilmenit (perovskitähnlich) Lithiumniobat (LiNbO_3) aufgrund seiner Kristallstruktur optisch doppelbrechend ist, d.h. der Brechungsindex des Materials hängt ab von der *Polarisationsrichtung* des Lichtstrahls. Die Größe dieses Effekts läßt sich durch Anlegen von elektrischen Feldern variieren: Man bezeichnet dieses als den **linearen optischen** oder **Pockels-Effekt**. Da man in Lithiumniobat Leiter für optische Strahlung (Streifenleiter) gezielt einführen kann, läßt sich der Pockelseffekt zum Aufbau eines Umschalters für Lichtstrahlen einsetzen (Bild 1.3.2-6). Hierfür gibt es in der optischen Datenübertragung und Nachrichtentechnik vielfältige Anwendungen.

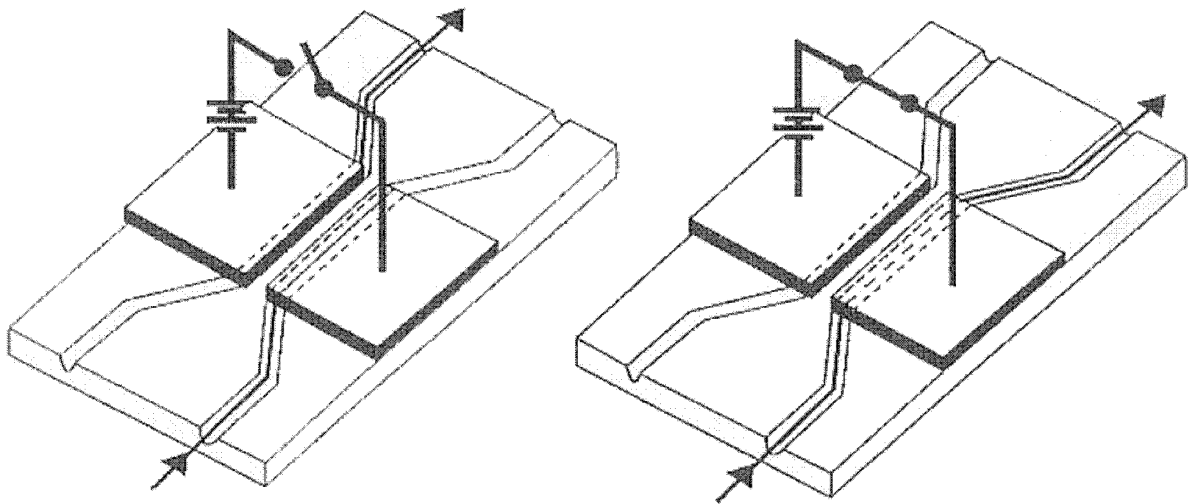


Bild 1.3.2-6: Elektrooptischer Schalter für Streifen-Lichtleiter in einer Platte aus Lithiumniobat: Ohne angelegte elektrische Spannung wird der Lichtstrahl auf eine benachbarte Lichtleitung übergekoppelt. Dieser Effekt läßt sich durch Anlegen einer äußeren Spannung unterdrücken (nach [7]). Derselbe Effekt läßt sich auch zum Aufbau von optischen Modulatoren bis in den GHz-Bereich verwenden (Abschnitt 6.4).

Durch die Kopplung von elektrischen und Schallwellen lassen sich weitere wichtige Bauelemente der Elektronik realisieren: Elektronische Ablenkung von Laserstrahlen über den akusto-optischen Effekt und zeitliche Verzögerung elektrischer Signale über Oberflächen-Schallwellen (**SAW—surface acoustic waves**).

Komplizierter aufgebaut als die Perovskite sind die Spinelle mit einer Zusammensetzung AB_2X_4 (Bild 1.3.2-7). Das Spinellgitter wird im wesentlichen festgelegt durch die großen Anionen X, die in vielen Fällen aus Sauerstoffatomen bestehen. In dieses Anionengitter sind die Kationen eingebaut: Die kleineren Kationen des Typs A werden auf Zwischengitterplätzen mit tetraedrischer Umgebung, die größeren des Typs B auf solche mit oktaedrischer Umgebung (dort ist mehr Raum vorhanden) eingebaut. Von den insgesamt 64 vorhandenen tetraedrischen Zwischengitterplätzen sind jedoch nur 8 besetzt, von den 32 oktaedrischen nur 16.

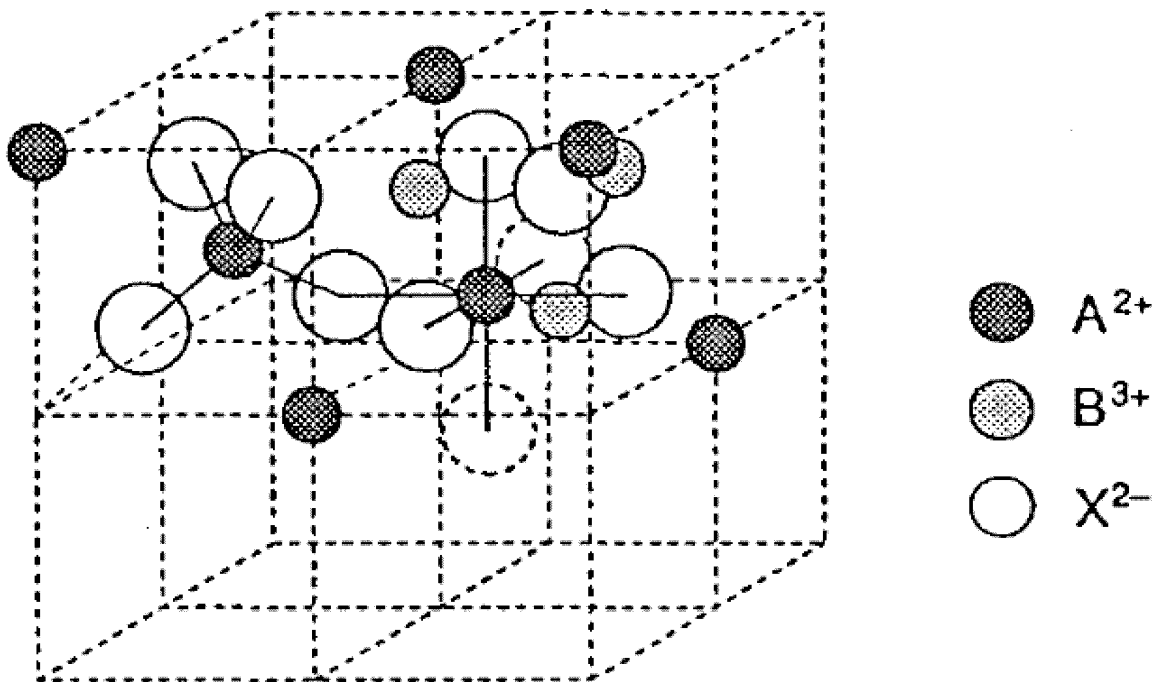


Bild 1.3.2-7: Charakteristische Merkmale der kubischen Spinellstruktur: Die kleinste periodisch angeordnete Zelle mit der Kantenlänge von ca. 1 nm besteht aus 8 kubischen Unterzellen mit der Zusammensetzung von jeweils AB_2X_4 . Die tetraedrische und oktaedrische Umgebung von Zwischengitteratomen mit Sauerstoffionen ist hervorgehoben.

Das Sauerstoffgitter selbst kann auf zweierlei Weise aufgebaut werden: in kubischer Symmetrie mit weitgehend isotropen (d.h. von der Kristallrichtung unabhängigen) Eigenschaften oder in hexagonaler Symmetrie mit anisotropen Eigenschaften, bei denen die Eigenschaften in Richtung einer vorgegebenen Kristallachse markant abweichen (s. Abschnitt 1.3.4). Die Isotropie kubischer Spinelle macht man sich bei den kubischen Ferriten zunutze mit einer Zusammensetzung von z.B. $Ni_{1-x}Zn_xFe_{2-y}O_4$ (Nickel-Zink-Ferrit, x -variiert je nach Zusammensetzung, y ist ein "Unterschuß" an Eisen, d.h. eine Abweichung vom stöchiometrischen Gleichgewicht). Damit können Eigenschaften wie die **magnetische Permeabilität** (Abschnitt 7.1.2) beeinflusst werden: Diese Ferrite besitzen ein großes magnetisches Moment (Gesamtheit aller Elektronenspins) pro Volumen, das durch äußere Magnetfelder leicht in beliebige Richtungen gedreht werden kann (Weichmagnet). Relative Permeabilitäten von einigen Tausend können ohne weiteres erreicht werden, d.h. diese Werkstoffe eignen sich zur Verstärkung der Selbstinduktion von Spulen und Transformatoren (Ferritkerne, Abschnitt 7.2.3).

Bei den anisotropen hexagonalen Ferriten (z.B. Bariumferrit $BaFe_{12}O_{19}$) richten sich die Elektronenspins häufig in Richtung einer kristallographischen Achse aus und lassen sich von dort aus nur schwer durch äußere Magnetfelder auslenken (Hartmagnete,

Abschnitt 7.3.2). Aus diesen Werkstoffen lassen sich daher Permanentmagnete herstellen. Eine besonders wichtige Anwendung für sehr kleine Kristalle mit permanentmagnetischen Eigenschaften ist die magnetische Datenaufzeichnung (Datenbänder, floppy disks usw., Abschnitt 7.3.3): Über das starke Magnetfeld eines Aufnahmekopfes werden diese Teilchen in gewünschter Weise magnetisiert, die Magnetisierung kann durch kleinere Magnetfelder nicht mehr verändert werden. Für diese Anwendung kommen aber auch weichmagnetische Materialien (Fe_2O_3 oder CrO_2) in Frage, denen man über eine spezielle Formgebung der magnetisierbaren Teilchen, z.B. eine Nadelform, hartmagnetische Eigenschaften eingeprägt hat.

Eine weitere wichtige Gruppe von Ionenkristallen bilden die **Granate**, z.B. die Eisengranate mit der Zusammensetzung $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M = Metallion). Die kubische Einheitszelle der Granate umfaßt 160 Ionen, d.h. aus 8 Einheiten der oben angegebenen Zusammensetzung, mit einer Kantenlänge von ca. 1,2 nm (Bild 1.3.2-8).

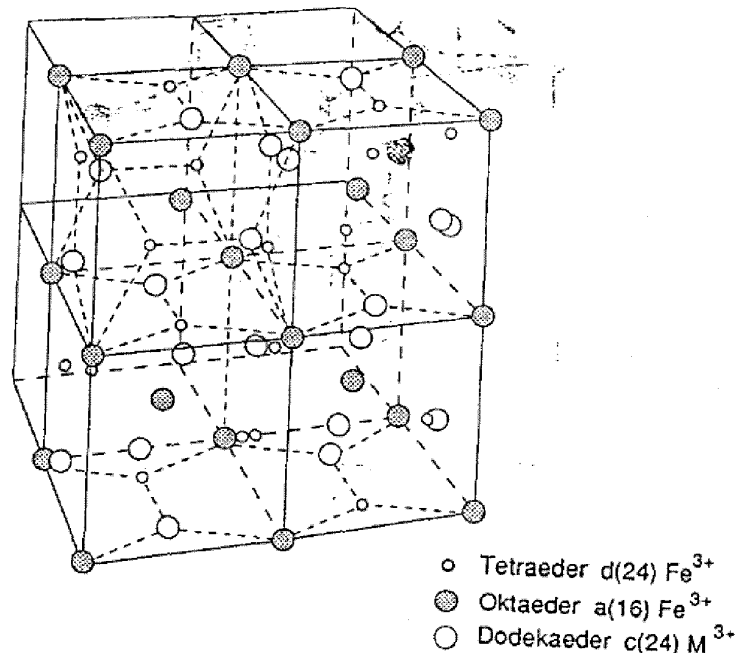


Bild 1.3.2-8: Anordnung der Kationen eines Granatkristalls (nach [9]).

Granate sind beliebte Werkstoffe für optisch besonders störungsarme Stäbe von *Feststofflasern*, in die Fremdatome zur Erzeugung metastabiler Elektronenzustände eingebaut werden können. Am häufigsten angewendet wird Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG), wobei der Neodymgehalt bis zu einer stöchiometrischen Konzentration gesteigert werden kann [10].

Weitere Anwendungen sind mit den magnetischen Eigenschaften der **Eisengranate**, z.B. Yttrium-Eisengranat (YIG) verbunden. Diese ferrimagnetischen Materialien (die Magnetisierungsrichtungen zweier magnetischer Untergitter wirken gegeneinander, nach außen ist die Differenz beider meßbar) lassen sich gut in dünnen Schichten auf einer

nichtmagnetischen Unterlage herstellen, wobei nur zwei Magnetisierungsrichtungen senkrecht zur Schicht energetisch günstig sind (Abschnitt 7.3.4). Magnetisiert man die Schicht zunächst in *einer* Richtung, dann lassen sich durch auf einen kleinen Ort begrenzte Magnetfelder (oder örtliche Temperaturhöhungen) Bereiche mit der entgegengesetzt gerichteten Magnetisierung erzeugen. Diese magnetischen "Blasen" (magnetic bubbles) lassen sich gezielt über die Fläche der Granatschicht ablenken. Über Anwesenheit oder Abwesenheit solcher Blasen kann eine digitale Information gespeichert und verarbeitet werden, dieses ist das Prinzip der magnetischen **Blasenspeicher** und von Logikschaltungen nach demselben Prinzip.

Schließlich kann beim YIG und anderen magnetischen Granaten noch die Eigenschaft der Elektronenspins ausgenutzt werden, daß sie bei Einwirken eines Magnetfeldes eine periodische Bewegung (Präzession) ausführen, deren Frequenz im GHz-Bereich liegt und durch Variation der Magnetfeldstärke bis 30 GHz und darüber abgestimmt werden kann. Bei einer Ankopplung von Mikrowellen ergeben sich technisch gut verwendbare Resonanzeigenschaften (Anwendung als Filter, Frequenz-Scanner etc., s. Abschnitt 7.3.4).

1.3.3 Kovalente Bindung

Die durch elektrostatische Anziehung bewirkte Ionenbindung ist anschaulich gut zu verstehen und quantitativ relativ leicht zu berechnen. Die interatomare Wechselwirkung z.B. zwischen den Kohlenstoffatomen des Diamantkristalls, die bekanntlich zu einer sehr starken Bindung (und einer daraus resultierenden großen mechanischen Härte) führt, ist jedoch weit schwieriger zu behandeln. Nach Tab. 1.2-1 können diese Atome die Wertigkeiten +4 und -4 annehmen, d.h. theoretisch wäre denkbar, daß zwischen benachbarten Atomen im Kristallgitter Ladungen hin und her wandern und damit im zeitlichen Mittel eine elektrostatische Anziehung ermöglichen. Für einen solchen Bindungsmechanismus gibt es aber keine Hinweise. Für eine ähnliche Bindungsform wie zwischen den Kohlenstoffatomen gibt es eine große Anzahl weiterer Beispiele, wie z.B. die Bindung von Wasserstoffatomen zu Wasserstoffmolekülen H_2 , die Bindung des Wassermoleküls H_2O , die Bindung zwischen den Siliziumatomen in einem Silizium-Festkörper und viele andere.

Die Ursache für die gegenseitige Anziehung liegt in der Quantentheorie: Bei einer starken Annäherung der positiv geladenen Atomkerne "spüren" die äußeren (Valenz-) Elektronen gleichzeitig das Potentialfeld von *beiden* Kernen: Die Berechnung der Wellenfunktionen für die Valenzelektronen über die Schrödingergleichung (1.1-13) ergibt dann, daß die örtliche Elektronendichte $|\Psi_n(r)|^2$ sich zum Teil auf den Bereich zwischen den Atomkernen konzentriert: Die sich elektrostatisch abstoßenden Atomkerne werden durch eine vergrößerte negative Ladung zwischen beiden "zusammengehalten", es entsteht eine **kovalente Bindung** (Bild 1.3.3-1).

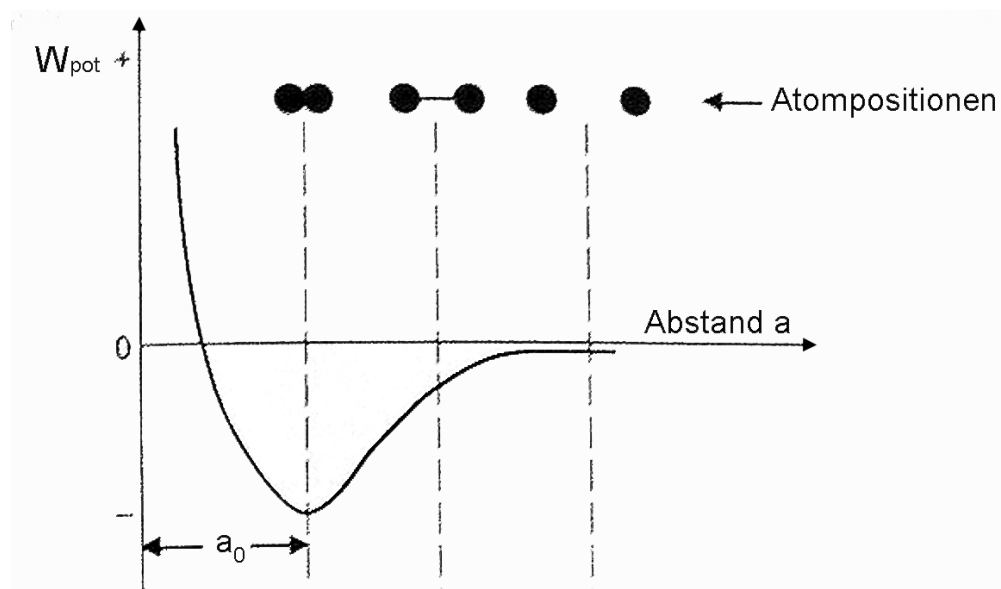


Bild 1.3.3-1: Kovalente Bindung: Die quantentheoretische Berechnung von Wellenfunktionen im Feld der potentiellen Energie zweier benachbarter Atomkerne führt zu einer Elektronenkonzentration zwischen den beteiligten Kernen, die ihrerseits eine anziehende Kraft auf beide Atomkerne ausübt.

Bild 1.3.3-2 erklärt anschaulich, wie die Elektronenkonzentration zwischen den Atomkernen bei einem Wasserstoffmolekül zustandekommt. Dabei spielt die **Symmetrie** des Moleküls eine große Rolle: Rechts und links von der Symmetrieachse in Bild 1.3.3-1 müssen die Elektronenverteilungen symmetrisch sein, weil auch die Atomkerne symmetrisch zur Symmetrieachse liegen.

Die obigen Betrachtungen gelten streng genommen nur für ein ionisiertes Wasserstoffmolekül H_2^+ , bei dem sich nur ein einziges Elektron im Feld beider Wasserstoffkerne bewegt. Die Größe der Bindungsenergie und der Gleichgewichtsabstand einer Anzahl von Atompaaaren, die eine kovalente Bindung eingehen können ist in Tab. 1.3.3-1 zusammengefaßt.

Bindung	Bindungsenergie		Bindungs- länge [nm]
	[eV]	[kJ/mol]	
$C - C$	3.8	370	0.154
$C = C$	7.1	680	0.13
$C \equiv C$	9.3	890	0.12
$C - H$	4.5	435	0.11
$C - N$	3.2	305	0.15
$C - O$	3.8	360	0.14
$C = O$	5.5	535	0.12
$C - F$	4.7	450	0.14
$C - Cl$	3.5	340	0.18
$O - H$	5.2	500	0.10
$O - O$	2.3	220	0.15
$O - Si$	3.9	375	0.16
$N - O$	2.6	250	0.12
$N - H$	4.5	430	0.10
$F - F$	1.7	160	0.14
$H - H$	4.5	435	0.074

Tab. 1.3.3-1: Bindungsenergie und Gleichgewichtsabstand verschiedener Atome, die eine kovalente Bindung eingehen können [11].

Wie die Ionenbindung führt auch die kovalente Bindung einer Vielzahl von Atomen zu einer periodischen Anordnung der Atome in Ein-(Kristallen).

Bei den Halbleiterelementen Silizium- und Germanium ergibt sich in diesem Fall eine Bindungsenergie zwischen benachbarten Atomen von 1,8 und 1,6 eV. Nach Tab. 1.1-1 sind z.B. bei Silizium (Ordnungszahl 12) an der kovalenten Bindung vier Valenzelektronen (jeweils zwei s- und zwei p-Elektronen) beteiligt. Daraus müßte folgen, daß jeweils zwei Bindungen etwas unterschiedliche Eigenschaften haben, da die Form der Elektronenbahnen von den Drehimpulsquantenzahlen abhängen. Ein solcher Effekt wird aber in der Natur nicht beobachtet: Alle vier Bindungen haben exakt die gleichen Eigenschaften und Kenngrößen. Dieses Ergebnis erklärt man sich durch den Vorgang, der als **Hybridisierung** bezeichnet wird: Durch eine Überlagerung (Mischung) der

vier Grundzustände (s^2 und p^2) entstehen vier *gleichwertige gemischte Zustände*, die als **sp^3 -Hybridzustände** bezeichnet werden. Die räumliche Verteilung der Gebiete mit hoher Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit (entsprechend der Elektronendichte, s. Abschnitt 1.1) ergibt die Form von **Bindungsarmen (Hybridorbitale)**, die in die Ecken eines Tetraeders zeigen, in dessen Mitte sich das Atom befindet (Bild 1.3.3-2).

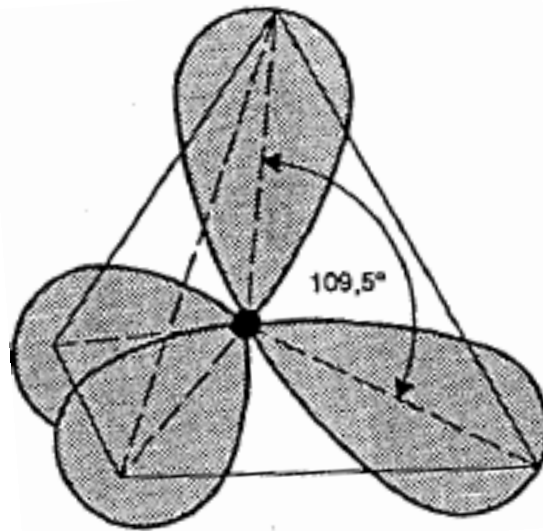


Bild 1.3.3-2: sp^3 -Hybridorbitale

Auch für andere Valenzelektronen-Konfigurationen gibt es gerichtete Hybridorbitale mit bestimmten Symmetrieeigenschaften (Bild 1.3.3-3)

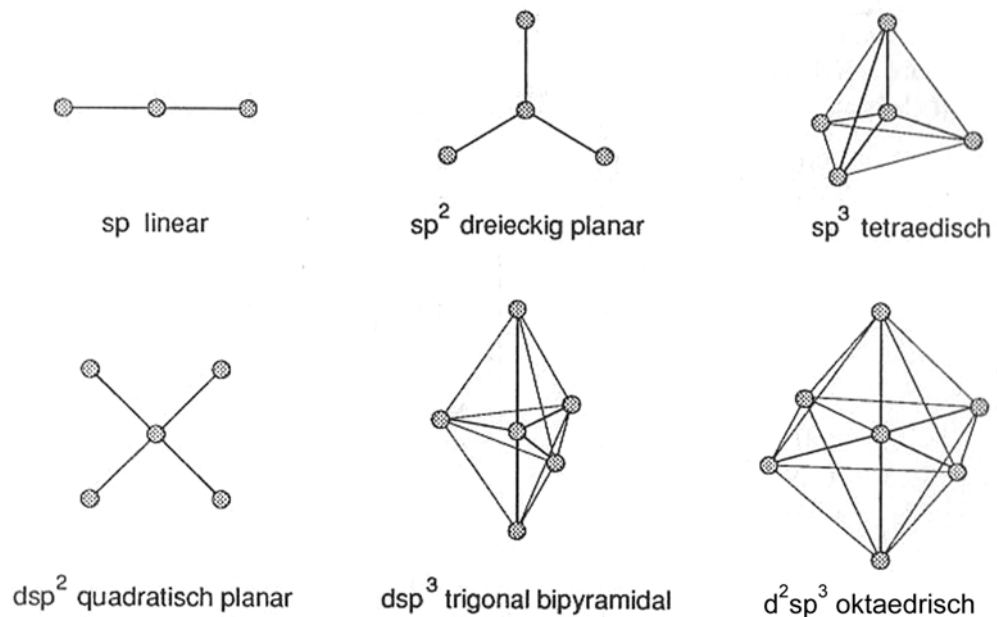


Bild 1.3.3-3 Hybridorbitale verschiedener Konfigurationen von Valenzelektronen: Der dazugehörige Atomrumpf befindet sich jeweils im Zentrum, die Hybridorbitale zeigen zu den Eckpunkten der Figur [1].

Die räumliche Orientierung der Hybridorbitale bestimmt bei einer kristallinen Bindung vieler Atome die periodische Struktur (Kristallstruktur). Gleichartige Atome mit sp^3 -Hybridorbitalen bilden das **Diamantgitter** (Bild 1.3.3-4), das in seiner Struktur übereinstimmt mit dem Zinkblendegitter in Bild 1.3.2-1. Der Unterschied ist, daß das Zinkblendegitter mit zwei entgegengesetzt geladenen Ionen alternierend besetzt ist, das Diamantgitter aber nur mit Atomen einer Sorte wie C, Si oder Ge.

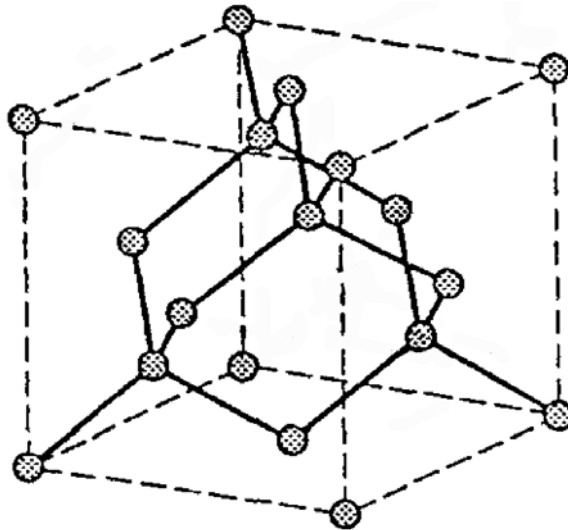


Bild 1.3.3-4: Aufbau des Diamantgitters aus sp^3 -Hybridorbitalen

Die Diamantstruktur ist relativ offen, sie hat nur eine Raumausfüllung von 65%. Die Ähnlichkeit zwischen Diamantgitter und dem ionischen Zinkblendegitter hat eine wichtige Konsequenz: Diese Struktur kann von Verbindungen angenommen werden, deren Bindung sowohl ionischen, wie kovalenten Charakter hat. Eine solche "gemischte" Bindung ist typisch für eine Vielzahl von halbleitenden Verbindungen (Tab. 1.3.3-2).

Kristall	Grad des ionischen Charakters	Kristall	Grad des ionischen Charakters
Si	0.00		
SiC	0.18	CuCl	0.75
Ge	0.00	CuBr	0.74
ZnO	0.62	AgCl	0.86
ZnS	0.62	AgBr	0.85
ZnSe	0.63	AgI	0.77
ZnTe	0.61		
		MgO	0.84
CdO	0.79	MgS	0.79
CdS	0.69	MgSe	0.79
CdSe	0.70		
CdTe	0.67	LiF	0.92
		NaCl	0.94
InP	0.42	RbF	0.96
InAs	0.36	Al ₂ O ₃	0.63
InSb	0.32	SiO ₂	0.51
		Si ₃ N ₄	0.30
GaAs	0.31		
GaSb	0.26		

Tab. 1.3.3-2 Anteil des ionischen Charakters der Bindung bei verschiedenen binären Legierungen [12,32].

Eine dem Zinkblendegitter sehr ähnliche Kristallstruktur hat das **Wurtzitgitter**: Auch dieses Gitter kann realisiert werden bei einer tetraedrischen Ausrichtung der Bindungsarme (sp^3 -Hybridorbitale), jedoch sind die ebenen Atomlagen in unterschiedlicher Weise aufeinander gestapelt (s. Abschnitt 1.3.4 und Bild 1.3.3-5).

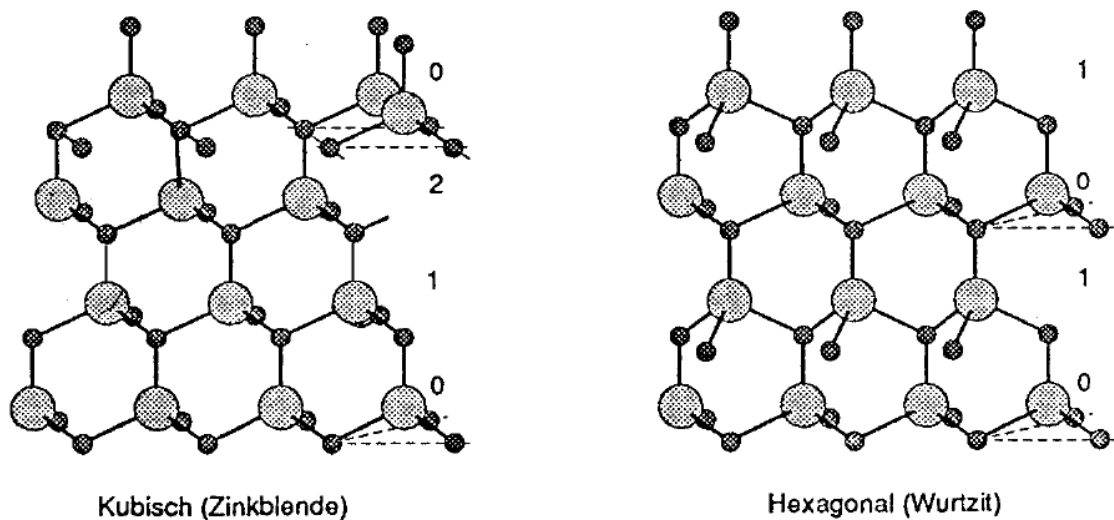


Bild 1.3.3-5: Kristallstrukturen von Atomen mit tetraedrisch ausgerichteten Bindungsarmen (sp^3 -Hybridorbitale): Wir betrachten wir die senkrecht orientierten Bindungsarme in verschiedenen übereinanderliegenden Ebenen: Bei der Wurtzitstruktur liegen diese Bindungsarme jeder zweiten Ebene übereinander, bei der Zinkblendestruktur jedoch nur in jeder dritten. Dieses wird durch die "Stapelung" der Ebenen (Abschnitt 1.3.4) bestimmt (nach [14])

Die tetraedrisch gebundenen Halbleiter kristallisieren in beiden Strukturen (Tab. 1.3.3-3)

a) Zinkblende-Struktur (Kubisch)

Kristall	a[nm]	Kristall	a[nm]
CuF	0.426	CdS	0.582
CuCl	0.541	InAs	0.604
AgI	0.647	InSb	0.646
ZnS	0.541	SiC	0.435
SnSe	0.565	AlP	0.452
Ge	0.564	GaAs	0.563
Si	0.543	InP	0.586

b) Wurtzitstruktur (Hexagonal, nach [14])

Kristall	a[nm]	c[nm]	Kristall	a[nm]	c[nm]
ZnO	0.325	0.521	SiC	0.325	0.521
ZnS	0.381	0.623	Hex. Diamant	0.252	0.412
ZnSe	0.398	0.653	CdS	0.413	0.675
ZnTe	0.427	0.699	CdSe	0.430	0.702

Kristallstrukturen einiger Verbindungshalbleiter (nach [14])

a) Zinkblende-Struktur (kubisch)

b) Wurtzitstruktur (hexagonal)

Die rein kovalent gebundenen Elementhalbleiter Silizium und Germanium haben eine überragende Bedeutung in der Elektronik: Diese sind die mit Abstand wichtigsten Werkstoffe für die Herstellung von Halbleiterbauelementen. Das gilt für das gesamte Spektrum der Bauelemente: von Gleichstrom- bis zu Mikrowellenbauelementen im Bereich kleinsten Leistungen bis zu Kilowattbauelementen. Während in der Frühzeit der Halbleitertechnik die Germaniumbauelemente noch überwogen, hat heute Silizium das Germanium fast verdrängt, eine Entwicklung, die parallel zum Übergang von diskreten auf integrierte Bauelemente verlief. Die überwiegend kovalent, aber auch signifikant ionisch gebundenen Verbindungshalbleiter mit jeweils einem Element aus der III. und der V., sowie der II. und der VI. Gruppe des Periodensystems (genannt III-V- oder II-VI-Halbleiter) gewinnen zunehmend an Bedeutung. Das hängt vielfach mit den optischen Eigenschaften der Halbleiter zusammen: Der Bereich des Lichtspektrums, in dem diese Werkstoffe optische Strahlung aussenden oder mit großer Empfindlichkeit detektieren können, ist stark materialabhängig (Bild 1.3.3-6).

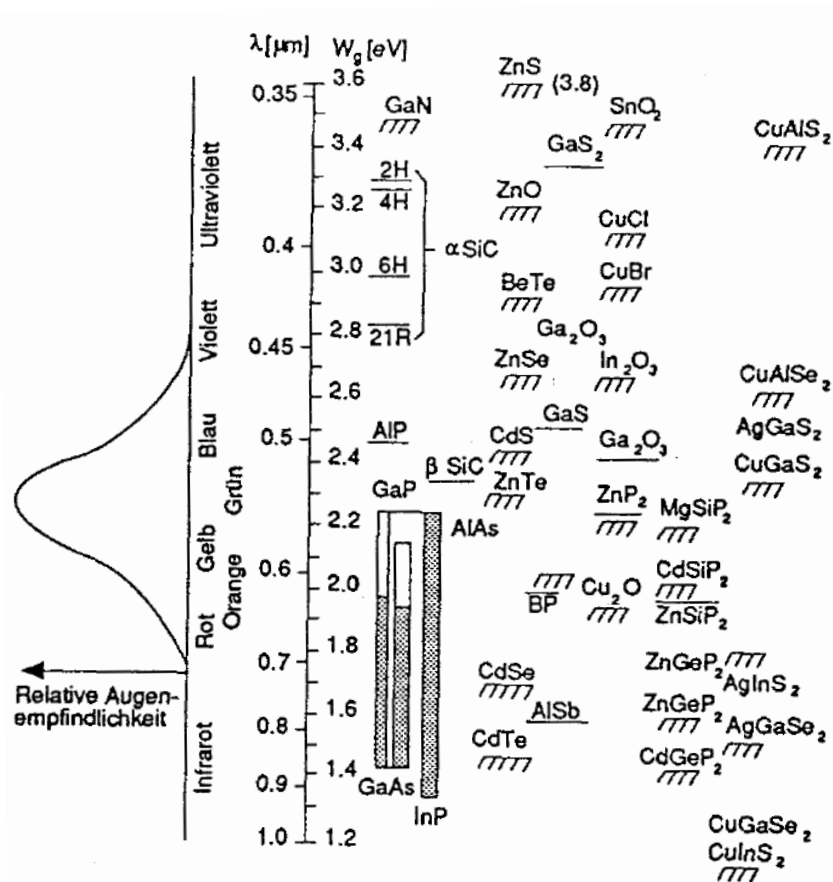


Bild 1.3.3-6: Spektrum des sichtbaren Lichts, zusammen mit der relativen spektralen Empfindlichkeit des menschlichen Auges. Auf der rechten Seite sind diejenigen Halbleiterwerkstoffe eingezeichnet, die in dem entsprechenden Spektralbereich Lichtstrahlung aussenden oder mit großer Empfindlichkeit detektieren können (nach [13])

Ein wichtiger Parameter dabei ist der **Energie-Bandabstand** W_g (s. Band 2, Abschnitt 2.2). Diese Energie muß aufgebracht werden zur Aktivierung eines Valenzbandelektrons in das Leitungsband, dort kann es zur Leitfähigkeit beitragen (siehe Abschnitt 4.1.3).

Die Bindungsenergie zwischen Silizium und Sauerstoff ist recht groß (Tab. 1.3.3-1), deshalb kommen Silizium-Sauerstoff-Verbindungen in der Natur häufig vor, z.B. als **Quarz** (SiO_2). Die **Silikate** sind aufgebaut aus vierfach negativ geladene SiO_4 -Zellen: Dabei ist jedes Si-Atom tetraedrisch von 4 Sauerstoff-Atomen umgeben. Die Verbindung zu benachbarten Tetraedern erfolgt jeweils über das Sauerstoffatom. Ketten von solchen Tetraedern können sich zu Ringen, Bändern und Blättern zusammenlagern (Bild 1.3.3-7).

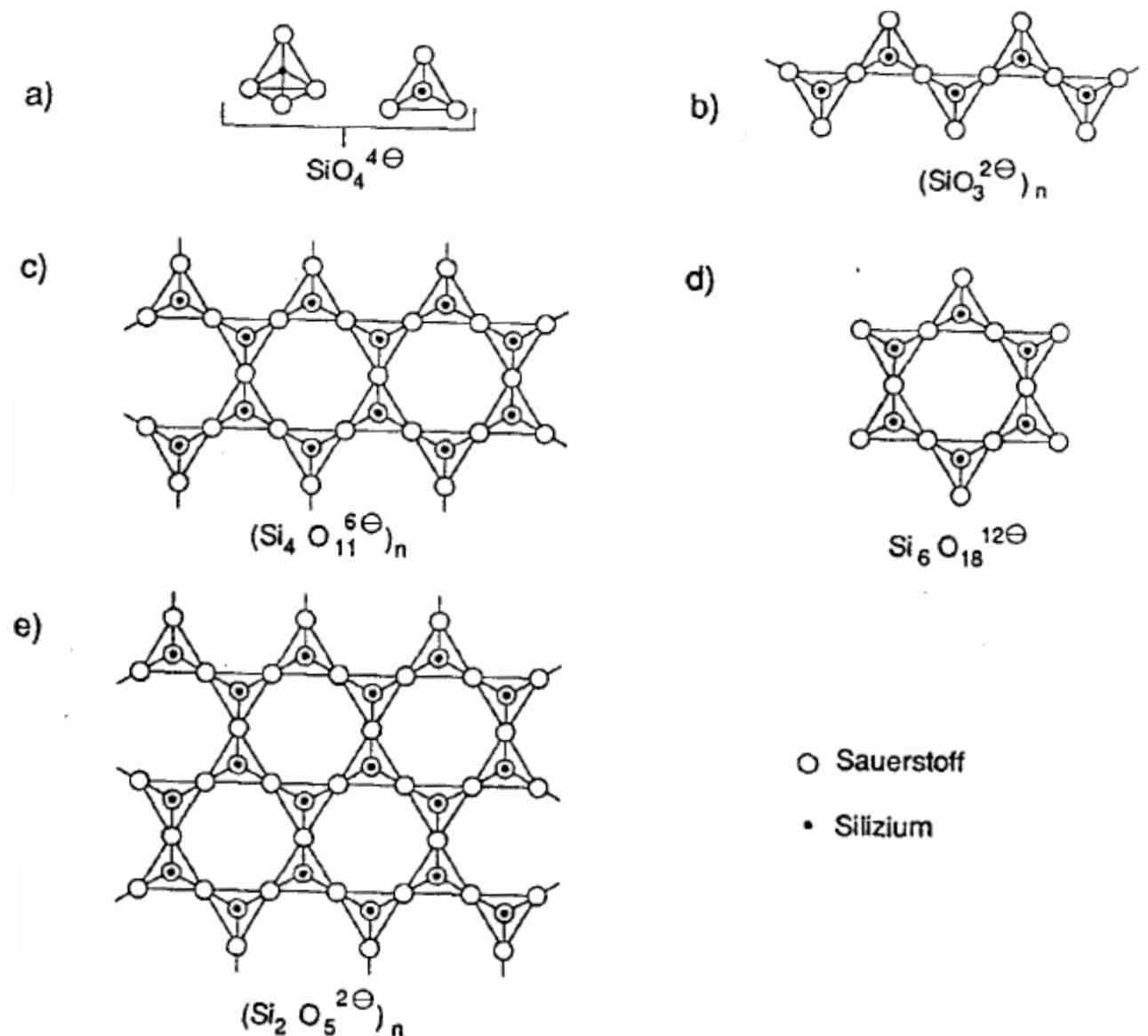


Bild 1.3.3-7: Strukturen von Silikationen (nach [1]). a) SiO_4^{4-} -Tetraeder, b) Kettenstruktur, c) Doppelketten (Beispiel: Asbest), d) Ringstruktur (Beispiel: Beryll), e) Blattstruktur (Beispiele: Talkum, Ton [Kaolinit], Glimmer)

Zu den bänderförmigen Silikaten gehören die Asbestminerale, zu den blattförmigen das Gleitmittel Talcum.

Bild 1.3.3-8a zeigt eine der möglichen einkristallinen Formen der Verbindung SiO_2 : des Quarzkristalls. Häufig stellt sich aber der kristalline Zustand überhaupt nicht ein (Quarzglas): In diesem Fall findet eine kristallographisch ausgerichtete Orientierung benachbarter Tetraeder nur in einzelnen Bereichen statt. dazwischen findet eine eher regellose Anordnung der Tetraeder statt. Die Ursache dafür liegt darin, daß zwar der kristalline Zustand die geringste Energie besitzt, andererseits aber auch ein erheblicher Energieaufwand erforderlich ist, um die einzelnen Tetraeder so zu positionieren, daß sie die regelmäßige Struktur annehmen können. Eine solche glasartige Struktur ist zwar im Prinzip nicht stabil, sie würde aber erst nach einer langdauernden Temperaturbehandlung bei sehr hohen Temperaturen in den kristallinen Zustand übergehen.

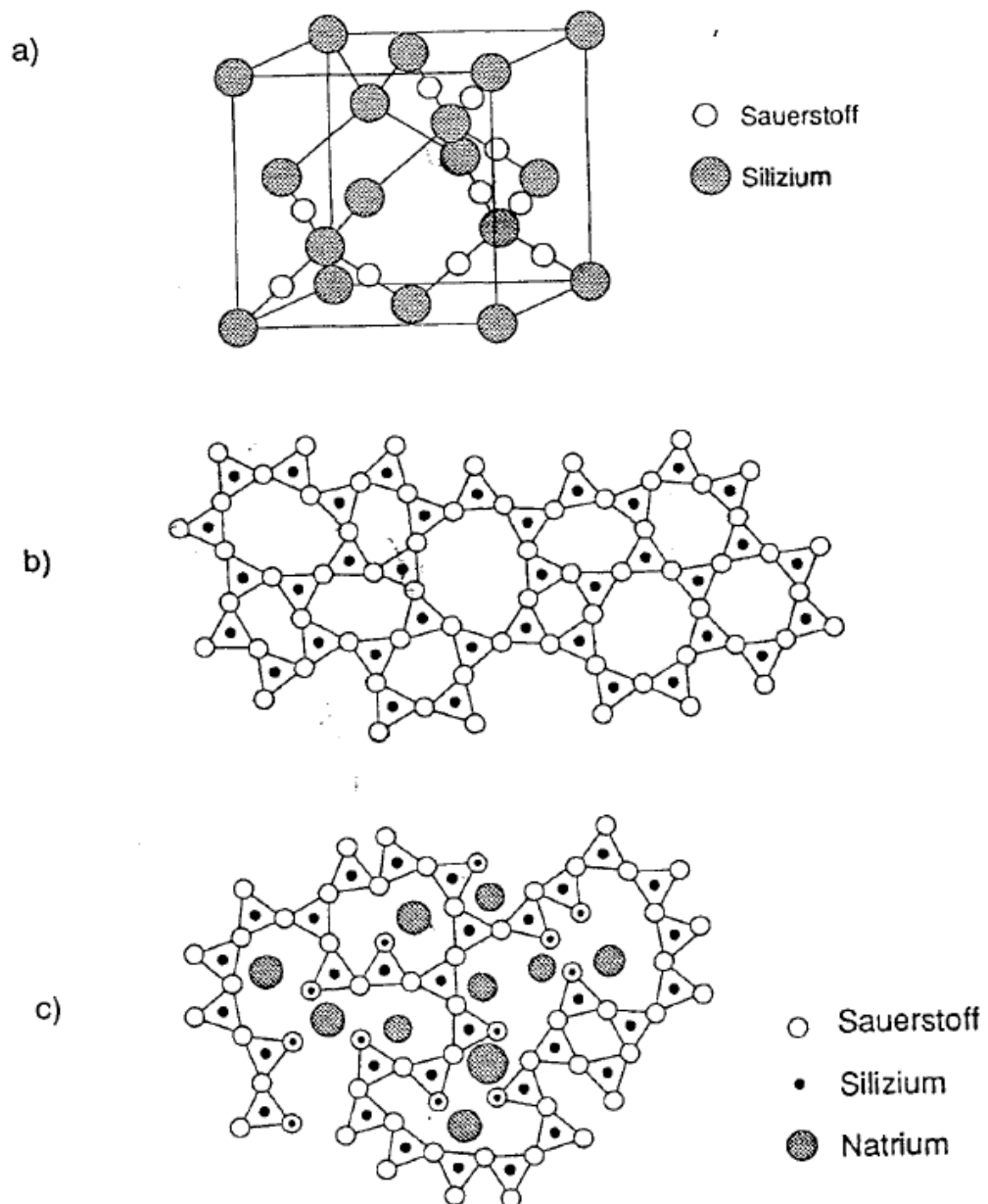


Bild 1.3.3-8: Struktur des Quarzkristalls (a), des Quarzglases (b) und von Silikatgläsern (c) (Zellen wie in Bild 1.3.3-7, nach [15,32])

Durch Einlagerung von Verunreinigungen läßt sich eine örtliche Kristallisation weitgehend verhindern. Man erhält dann eine völlig regellose (**amorphe**) Struktur. Typisch ist eine Verunreinigung mit Natrium, das so hergestellte Soda-Kalk-Glas wird als Fensterglas eingesetzt. Bei solchen Gläsern können die positiv geladenen Alkali-Ionen die negativen Ladungen der ungebundenen Sauerstoffatome neutralisieren.

Nach Tab. 1.3.3-1 ist die kovalente Bindung zweier Kohlenstoffatome ebenfalls sehr stark, darin liegt eine der Ursachen für die große Härte des Diamants. Auch Graphit bildet Schichten von stark kovalent gebundenen Kohlenstoffatomen (Bild 1.3.3-9).

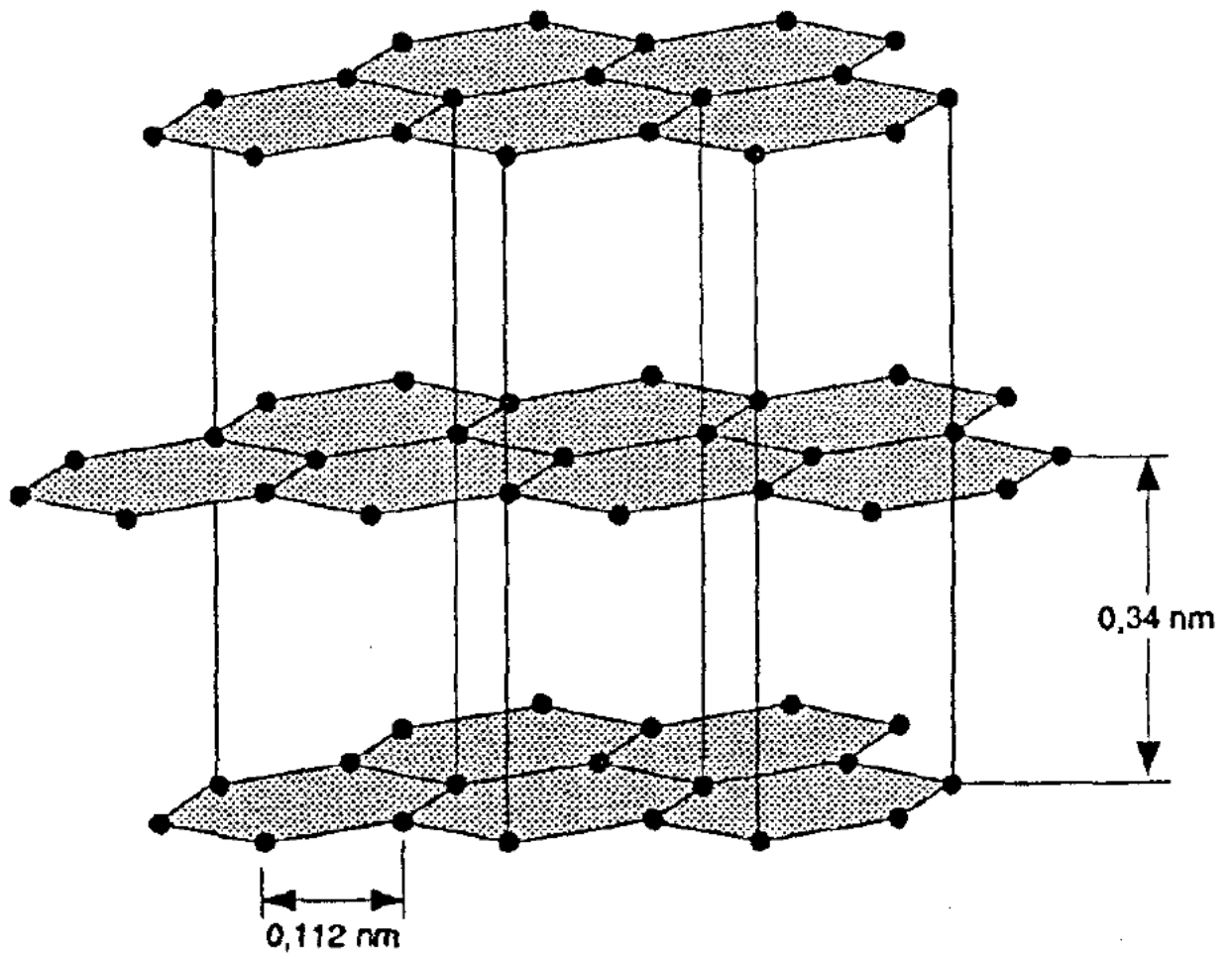


Bild 1.3.3-9: Graphit: Kohlenstoffatome bildet eine Schichtstruktur mit starker kovalenter Bindung. Die Bindungen der Schichten untereinander sind relativ schwach

Eine große Gruppe von für die Anwendung außerordentlich wichtigen Werkstoffen bilden die **Kohlenwasserstoffe**, auch **organische chemische Verbindungen** genannt. Einfache Kohlenwasserstoffe sind Methan, Äthylen und Azetylen (Bild 1.3.3-10).

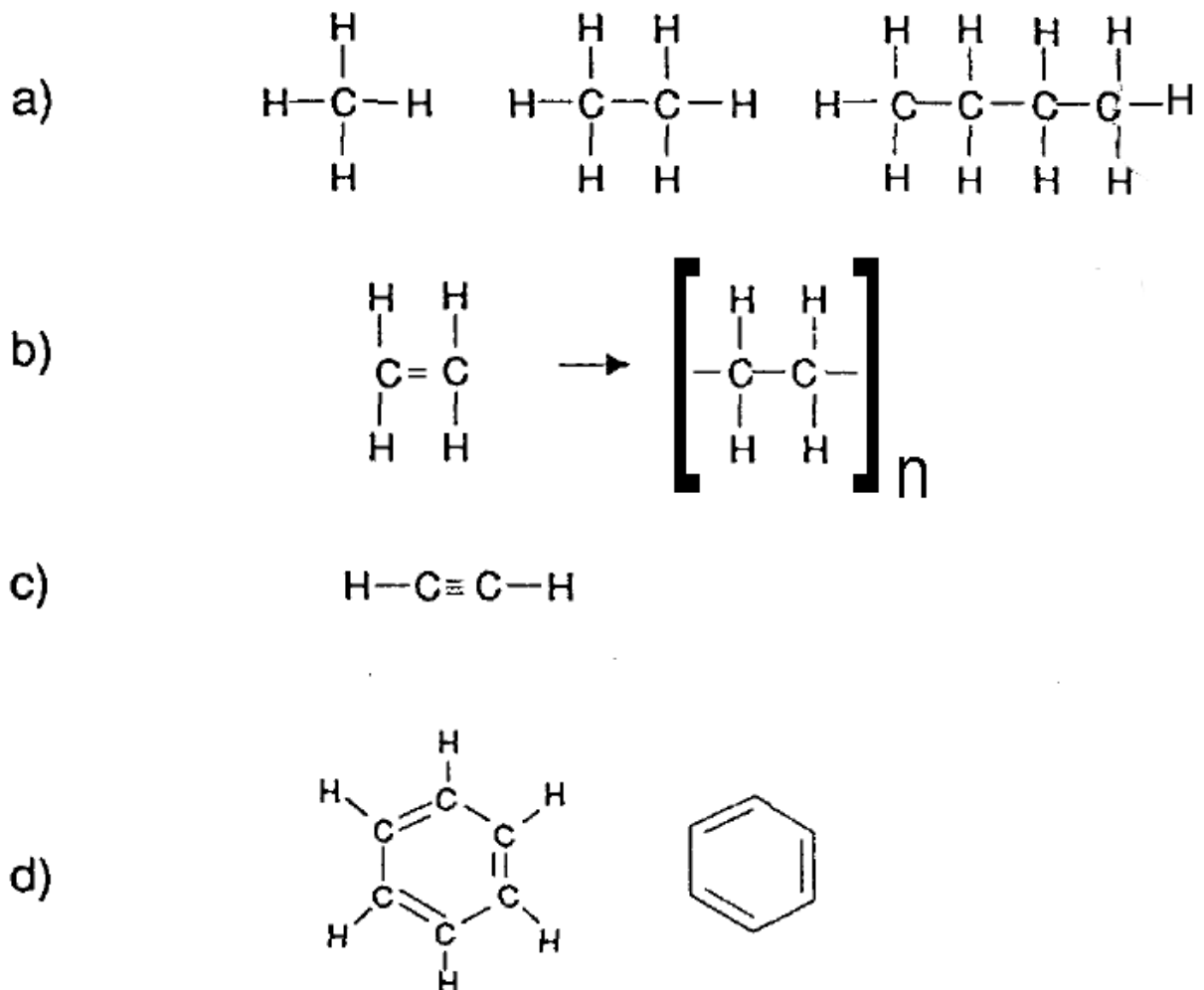


Bild 1.3.3-10: Monomere Kohlenwasserstoffe:

a) Methan, Polymerisation zu Äthan und n-Butan,

b) Äthylen, Polymerisation zu Polyäthylen,

c) Acetylen,

d) Benzol: konjugiertes System, d.h. Einfach- und Doppelbindung wechseln einander ab. Die Bindungen sind nicht lokalisiert (Resonanzhybrid), so daß der Benzolring insgesamt symmetrisch ist.

Diese niedermolekularen Verbindungen (Monomere) lassen sich über eine **Polymerisation** (z.B. unter Einfluß von Wärme, Druck oder eines Katalysators) zu hochmolekularen Ketten (**Polymere**) zusammenschließen (Beispiele in Bild 1.3.3-10). Die Eigenschaften der Polymere hängen stark ab von der durchschnittlichen Kettenlänge, der Bindung zwischen den Polymerketten (schwache van der Waals-Bindung [Abschnitt 1.3.5] oder chemische Bindung unterschiedlicher Stärke), der Regelmäßigkeit der Anordnung der Ketten untereinander und der Steifigkeit der Ketten. Bei vielen Polymeren lassen sich am Kohlenstoffatom oder an anderen Atomen der Ketten Seitenketten mit unterschiedlicher Symmetrie anlagern (Bild 1.3.3-11).

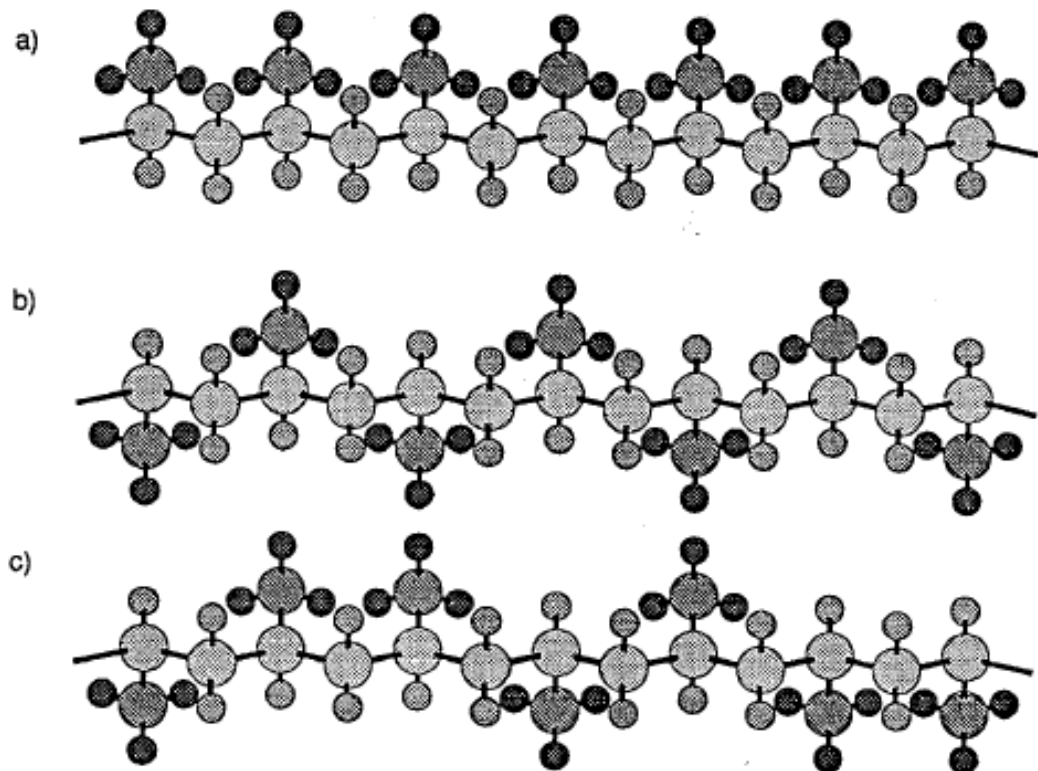


Bild 1.3.3 -11 **Polypropylen:** Anlagerung von CH_3 (Methyl)-Gruppen an eine Polyäthylenkette. Die Anordnung der Seitengruppen kann regelmäßig (**taktisch**, Abbildung a) und b)) und unregelmäßig (**ataktisch**, Abbildung c) erfolgen. Taktisch aufgebaute Ketten lassen sich häufig kristallisieren, ataktische bevorzugen dagegen eine amorphe Zusammenlagerung der Ketten. Die Darstellung ist vereinfacht: In Wirklichkeit bilden die Ketten Helizes (nach [68])

In Tab. 1.3.3-4 sind der Aufbau und die Eigenschaften wichtiger Polymere zusammengefaßt.

Polymer	Grundeinheit	Schmelztemperatur T_m	Glastemperatur T_g
Polyvinylchlorid	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$	-	82
Polystyrol, ataktisch	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	-	100
Polymethylacrylat ataktisch	$-\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}}-$	-	105
Poly(2,2 -dimethyl-phenylenoxid)	$-\text{O}-\underset{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}}-\text{O}-$	-	135
Polyäthylen, linear	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	138	-110
Polypropylen, isotaktisch	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	165	-10
Polyoximethylen	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	180	-85

Tab. 1.3.3-4: Aufbau und Eigenschaften wichtiger Polymere (nach [68]): Angegeben sind zwei charakteristische Temperaturen: Bei der **Glastemperatur** gehen amorph aufgebaute Polymere von einem mechanisch steifen in einen hochviskosen (Abschnitt 3.2.2) Zustand über. Bei der (höheren) **Schmelztemperatur** werden kristalline oder teilkristalline Polymere flüssig.

Organische Materialien finden in der Elektrotechnik und Elektronik vielfältige Anwendungen als isolierende Gehäuse, Träger, Lacke und Vergußmassen, aber auch als Dielektrika (Folienkondensator). Wachsende Bedeutung erlangen auch elektrisch leitfähige, sowie optisch oder magnetisch aktive Polymere.

Polybutylenterephthalat		240	17
Polyhexamethylenadipamid		265	50
Polyäthylenterephthalat		265	70
Polytetrafluoroäthylen		327	-150
Poly(4,4'-isopropyliden-diphenylencarbonat)		-	149
Polyäthersulfon		-	190
Polyacrylat		-	190
Polyphenylensulfid		285	185
Polyamidimid		-	über 290
Polyätherätherketon		334	143
aromatische Copolyester aus 6,2-Hydroxynaphtoesäure und 1,4-Hydroxybenzoessäure		großer Bereich	
Poly(para-phenylen-benzo-bis-imidazol)		Zersetzungstemperatur	
Poly(para-phenylen-benzo-bis-oxazol)			
Poly(para-phenylen-benzo-bis-thiazol)			
Polyimid			
Polyphenyl			
		über 400	
		über 400	
		über 400	
		über 400	
		über 530	

1.3.4 Metallische Bindung

Metalle zeichnen sich unter anderem dadurch aus, daß jedes Atom eine relativ große Anzahl freier Valenzelektronen besitzt. Im Kristallgitter sind diese nur schwach an ihre Atomrümpfe gebunden, so daß die quantentheoretisch erlaubten Energieniveaus durch die potentielle Energie der Valenzelektronen im Feld *aller* Atomrümpfe (Atomkerne und innere Elektronen) bestimmt werden. Die Valenzelektronen verhalten sich wie ein "**Elektronengas**", das gleichmäßig um die positiv geladenen Rümpfe (Bild 1.3.4-1) verteilt ist.

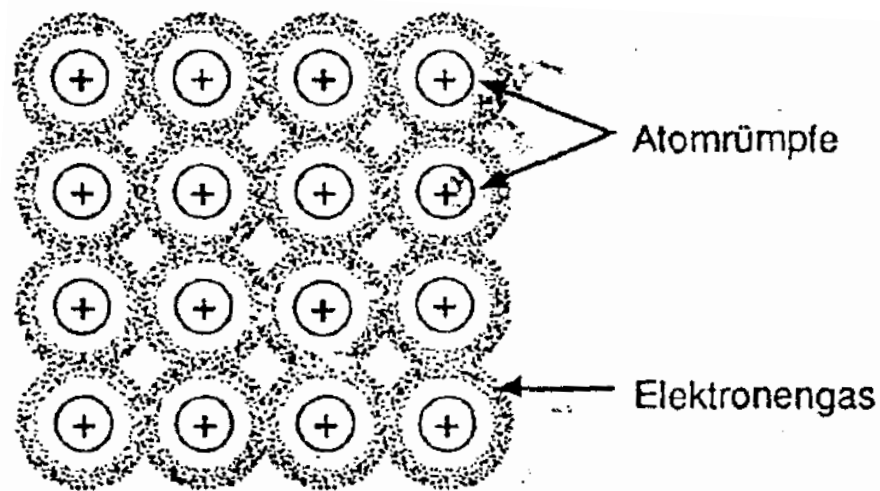


Bild 1.3.4-1: Metallisch gebundene Atome: Die Valenzelektronen bilden ein Elektronengas um die Atomrümpfe

Typisch für eine metallische Bindung ist die Tatsache, daß die Atomrümpfe einen möglichst geringen Abstand voneinander annehmen, weil auf diese Weise der Gewinn an elektrostatischer Energie durch die Valenzelektronen am größten ist. Die Atome werden sich also in einer **dichtesten Packung** anordnen. Weiterhin ist kennzeichnend, daß die Atombindung isotrop ist wie die geladener Kugeln, es besteht also keine Präferenz der Bindung in irgendeiner Raumrichtung. Unter dieser Voraussetzung kann die Verschiebung von Atomreihen in einem Kristall (Gitterebenen) gegeneinander vergleichsweise einfach erfolgen, Metalle lassen sich daher meist relativ leicht **plastisch verformen** (Beispiel: Biegung eines Metalldrahtes). Diese Plastizität, die bei ionisch oder kovalent gebundenen Kristallen in weitaus geringerem Maß auftritt, ist sehr typisch für Metalle und eine der Ursachen dafür, daß Metalle der Menschheit seit Jahrtausenden als gut zu bearbeitende (formbare), darüber hinaus aber auch härtbare Werkstoffe dienen. Die Elektronen des Elektronengases sind zum großen Teil frei beweglich im Kristall, sie können daher in umfangreichem Maße Ladungen oder Wärme durch das Metall transportieren. Metalle sind daher immer gute Strom- und Wärmeleiter. Die Einschränkung, warum nicht alle Elektronen an den Transportvorgängen teilnehmen kön-

nen, entsteht dabei durch die Quantentheorie: Bei einem Transportvorgang nehmen die Elektronen immer kinetische Energie auf und gehen damit auf einen höheren Energieeigenwert über. Die Quantentheorie fordert aber, daß dieser Energieeigenwert (der Endzustand) nicht bereits mit zwei Elektronen besetzt sein darf, anderenfalls würde das Pauli-Prinzip verletzt werden. Das ist eine Einschränkung für diejenigen Valenzelektronen, die nicht genau die höchsten besetzten Energieeigen einnehmen (genauer: Energieeigenwerte in der Umgebung der Fermienergie besitzen), denn ein energetisch *tief*er liegendes Elektron wird mit großer Wahrscheinlichkeit ein darüber liegendes Energieniveau vollständig besetzt vorfinden. Das ist der Grund dafür, daß nur die Elektronen auf den höchsten besetzten Energieeigenwerten signifikant am Strom- und Wärmetransport teilnehmen. Trotz dieser Einschränkung stehen aber im Metall sehr viel mehr Elektronen zur Verfügung als in den meist isolierenden Ionenkristallen und den nur mäßig leitfähigen Halbleitern. Die Bindungsenergien für die metallische Bindung sind in Tab. 1.3.4-1 zusammengestellt. Mit der Bindungsenergie steigt im allgemeinen auch der Schmelzpunkt.

Element	Elektronen- konfiguration	Bindungsenergie kJ/mol	Schmelz- punkt, °C
K	$4s^1$	89.6	63.5
Ca	$4s^2$	177	851
Sc	$3d^1 4s^2$	342	1397
Ti	$3d^2 4s^2$	473	1812
V	$3d^3 4s^2$	515	1730
Cr	$3d^5 4s^1$	398	1903
Mn	$3d^5 4s^2$	279	1244
Fe	$3d^6 4s^2$	418	1535
Co	$3d^7 4s^2$	383	1490
Ni	$3d^8 4s^2$	423	1455
Cu	$3d^{10} 4s^1$	339	1083
Zn	$4s^2$	131	419
Ga	$4s^2 4p^1$	272	29.8
Ge	$4s^2 4p^2$	377	960

Tab. 1.3.4-1: Bindungsenergien und Schmelzpunkte einiger Metalle [32]

Wie sieht nun eine dichtestmögliche Packung von kugelförmigen Atomen aus? In Abschnitt 1.3.1 wurde darauf hingewiesen, daß Atome sich bei starker Annäherung häufig wie harte Kugeln verhalten, d.h. die Fragestellung reduziert sich auf das Problem, wie eine Anzahl von harten Kugeln (Billardbälle) räumlich möglichst dicht gepackt werden kann. In einer *Ebene* ist die Lösung offensichtlich: Die Kugeln werden – sich berührend – nebeneinandergelegt und in der nächsten Reihe so plaziert, daß die Kugel jeweils oberhalb der Mitte zwischen zwei vorhandene Kugeln zu liegen kommt. Man erhält dann die in Bild 1.3.4-2 dargestellte Packung— ein System mit dreizähliger oder

hexagonaler Symmetrie.

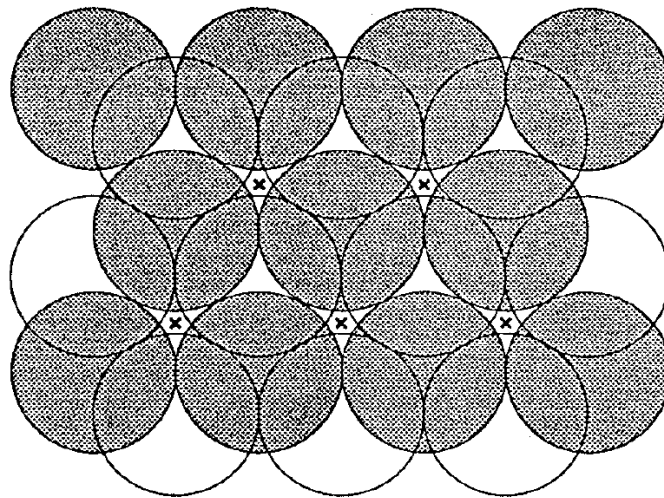


Bild 1.3.4 -2: Stapelung dichtgepackter Ebenen

Die nächstfolgende Ebene kann auf die bereits vorhandene dichtgepackte Ebene so gelegt werden, daß die obere Kugel in die Mitte von drei sich einander berührenden vorhandenen Kugeln der unteren Schicht gelegt wird (Kreise in Bild 1.3.4-2). Bei der dritten Ebene tritt aber ein signifikanter Unterschied auf. Die dritte Ebene könnte in einer dichtesten Kugelpackung so gelegt werden wie die 1. Ebene, sie könnte aber auch auf Plätze kommen, die in Bild 1.3.4-2 mit x bezeichnet sind. In diesem Fall würde die dritte Ebene weder über der ersten, noch über der zweiten Ebene liegen. Tatsächlich treten in der Natur beide Arten von Ebenenstapelung systematisch auf. Bild 1.3.4-3 verdeutlicht die verschiedenen Stapelfolgen.

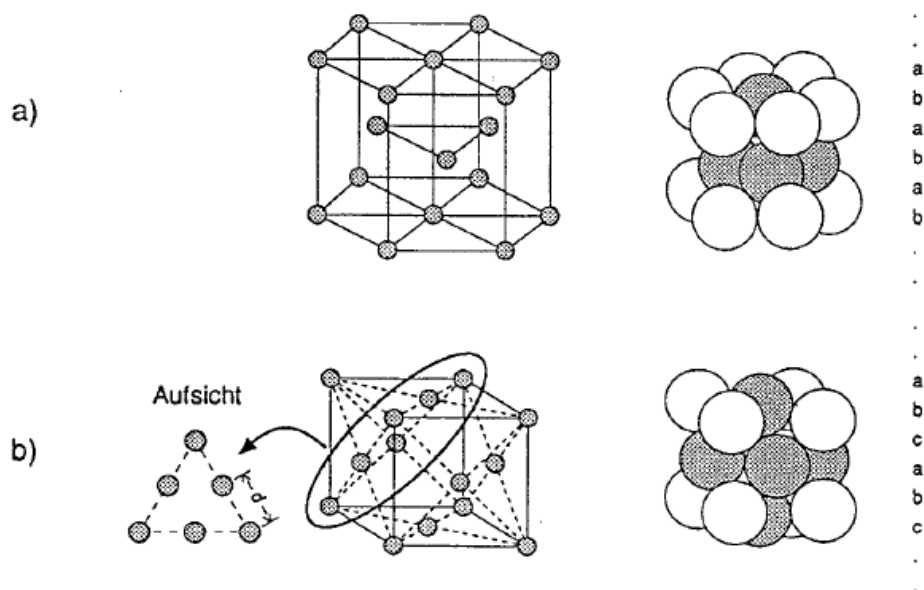


Bild 1.3.4-3: Hexagonale (a) und kubische (b) dichteste Kugelpackung

Bezeichnen wir die Positionen der untersten Ebene in Bild 1.3.4-2 mit a, die der

daraufliegenden Ebene mit b und die Ebene, die gebildet wird, wenn die Kugeln in den Positionen x liegen, mit c , dann läßt sich eine dreidimensionale dichteste Kugelpackung erreichen mit der Stapelung $ababa \dots$ (nicht aber mit $aaa!$), d.h. die dritte Ebene liegt exakt über der ersten Ebene. In einer Darstellung, in der nur die Positionen der Kugelmitten (Gitterpunkte) eingetragen sind (Bild 1.3.4-3a), erkennt man die hexagonale Symmetrie dieser Struktur, sie heißt deshalb **hexagonal dichteste Kugelpackung**. Deutlich wird die Anisotropie dieser Struktur: In der Richtung senkrecht zu den dichtgepackten Ebenen (Richtung der c -Achse) ist die Gitterkonstante c größer als innerhalb einer dichtgepackten Ebene (dort hat sie den Wert a).

Anders liegen die Verhältnisse bei einer Stapelung $abcabcabc\dots$ (Bild 1.3.4-3b): Dieses ist eine – wenn auch nicht leicht interpretierbare – kubische Struktur. Man erkennt die dichtgepackten Ebenen in der Darstellung der Kugelmitten wieder in einer der Ebenen, die senkrecht auf den Raumdiagonalen stehen. Die Gitterpunkte dieser Ebene sind in Bild 1.3.4-3b noch einmal besonders herausgezeichnet, man sieht darin die typische Symmetrie dichtgepackter Ebenen. Die auf diese Ebene folgende ist ebenfalls in der Gitterpunktdarstellung zu erkennen. Die kubische dichteste Kugelpackung hat eine viel höhere Isotropie als die hexagonale: In diesem Fall sind die Gitterkonstanten in den drei Raumrichtungen gleich, es sind jeweils die Kanten des Würfels.

In der kubischen Struktur kann man die Positionen der Gitteratome beschreiben durch die Ecken des Würfels und jeweils die Mitte der Würfelflächen – deshalb heißt diese Struktur **kubisch flächenzentriert** (face centered cubic, fcc), Abkürzung **kfz** (fcc). Die hexagonale Struktur heißt **hexagonal dicht gepackt** (hexagonal closely packed), Abkürzung **hdp** (hcp). Jede dichteste Kugelpackung enthält nur 26% leeren Raum. Die Anzahl der nächsten Nachbaratome (**Koordinationszahl**) ist stets 12.

Neben der dichtesten Kugelpackung kommt bei Metallen häufig noch eine andere nicht dichteste Packung vor: die **kubisch raumzentrierte** Struktur (Bild 1.3.4-4), Abkürzung **krz**.

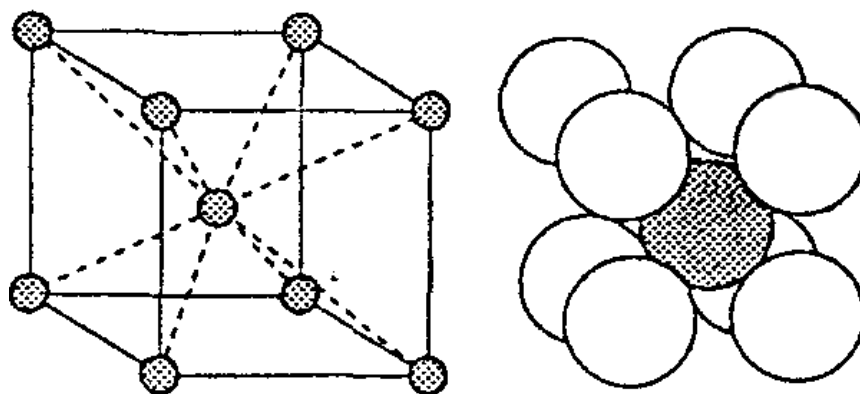


Bild 1. 3. 4 -4: Kubisch raumzentrierte Struktur

Dabei ist neben den Würfelkanten auch die Volumenmitte des Würfels (Hälfte der Raumdiagonalen) mit einem Atom besetzt. Die krz-Struktur enthält 32% leeren Raum, sie hat eine Koordinationszahl 8. In der Natur kommen bei den Metallen die drei Kristallstrukturen kfz, hdp und krz etwa gleich häufig vor (Tab. 1.3.4-2).

a)			b)		
Metall	Gitterkonstante [nm]	Atomradius [nm]	Metall	Gitterkonstante [nm]	Atomradius [nm]
Aluminium	0.405	0.143	Chrom	0.289	0.125
Kupfer	0.3615	0.128	Eisen	0.287	0.124
Gold	0.408	0.144	Molybdän	0.315	0.136
Blei	0.495	0.175	Kalium	0.533	0.231
Nickel	0.352	0.125	Natrium	0.429	0.186
Platin	0.393	0.139	Tantal	0.330	0.143
Silber	0.409	0.145	Wolfram	0.316	0.137
			Vanadium	0.304	0.132

Metall	Gitterkonstanten, nm		Atomradius [nm]	c/a Verhältnis	% Abweichung vom Ideal
	a	c			
Cadmium	0.2973	0.5618	0.149	1.890	+15.7
Zink	0.2665	0.4947	0.133	1.856	+13.6
Ideal hdp				1.633	0
Magnesium	0.3209	0.5209	0.160	1.623	-0.66
Kobalt	0.2507	0.4069	0.125	1.623	-0.66
Zirkonium	0.3231	0.5148	0.160	1.593	-2.45
Titan	0.2950	0.4683	0.147	1.587	-2.81
Beryllium	0.2286	0.3584	0.113	1.568	-3.98

Tab. 1.3.4-2: Kristallstruktur der Metalle (jeweils Raumtemperatur, nach [32])

- a) kubisch flächenzentriert
- b) kubisch raumzentriert
- c) hexagonal dichtgepackt

Nicht selten ändert sich die Kristallstruktur (für bestimmte Elemente und Verbindungen oft durch griechische Buchstaben gekennzeichnet) eines Metalls in Abhängigkeit von der Temperatur (**allotrope Umwandlung**, Bild 1.3.4-5).

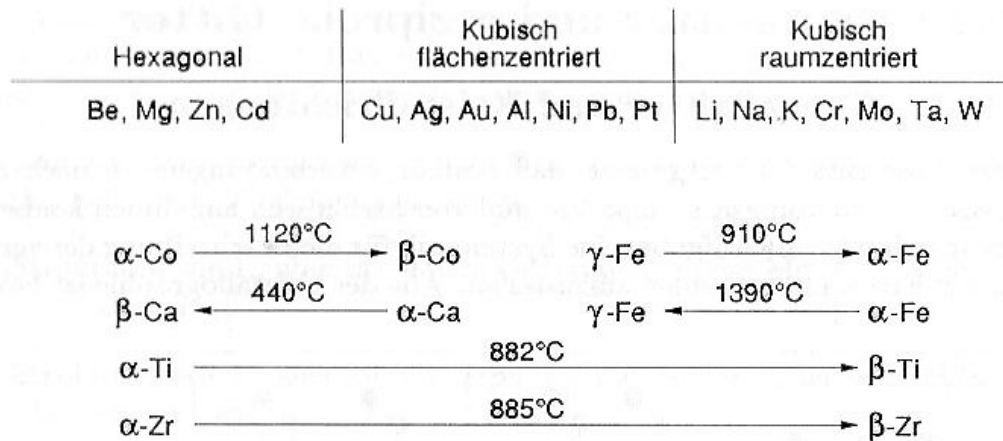


Bild 1.3.4-5: Kristallstrukturen und allotrope Umwandlungen von Metallen

Bild 1.3.4-5: Kristallstrukturen und allotrope Umwandlungen von Metallen und Metallverbindungen (Legierungen)

Metalle finden in der Elektronik vielfältige Anwendungen als leitfähige Träger (z.B. Metallchassis) und Leiter (z.B. Kupferdrähte und Leiterbahnen in integrierten Schaltungen). Besonders wichtig sind die magnetisch aktiven Metalle: Permalloy- oder Mumetall-Schichten haben eine relative Permeabilität von über 10 000, auch metallische Hartmagneten (z.B. Hufeisen- oder Stabmagnete) sind wegen ihrer Preisgünstigkeit und magnetischen Stärke (Koerzitivkraft) weit verbreitet. Von großem Interesse im Hinblick auf ihre mechanischen und magnetischen Eigenschaften sind seit einiger Zeit auch die amorphe (d.h. nichtkristalline) Metalle.

1.4 Raumgitter und reziproke Gitter

1.4.1 Kristallgitter und Kristallrichtungen

Im Abschnitt 1.3 ist deutlich geworden, daß Festkörperverbindungen – in Abhängigkeit von den Atomgrößen und Bindungsarten – eine Vielzahl von Strukturen annehmen können. Es stellt sich jetzt die Aufgabe, diese Vielfalt von Atompositionen und Symmetrien quantitativ zu erfassen. Aus der Kristallographie ist bekannt, daß sich alle Raumgitter aus sieben verschiedenen Gittertypen mit insgesamt 14 Zellen aufbauen lassen (**Bravais-** oder **Einheitszellen**, Bild 1.4.1-1).

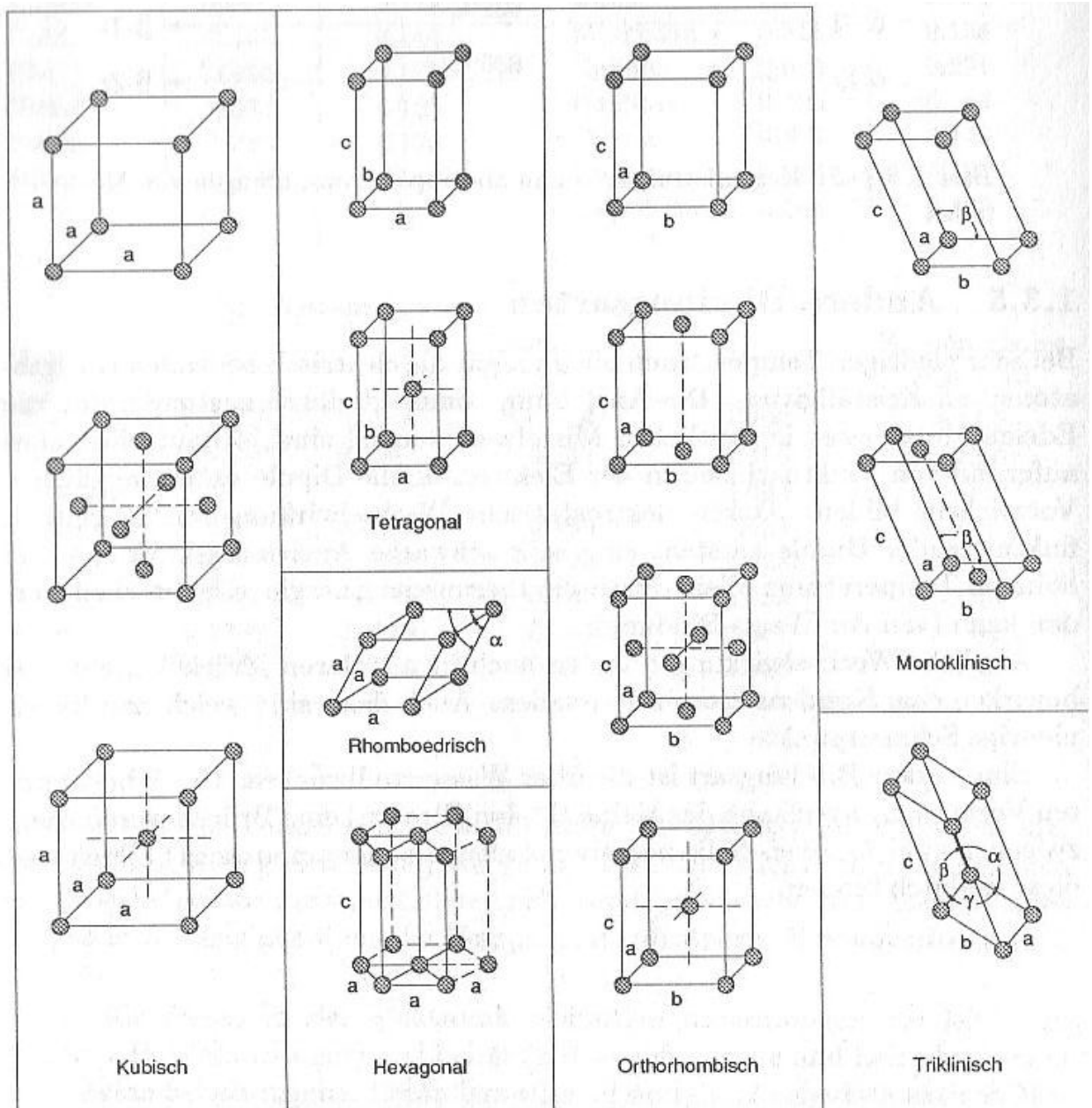


Bild 1.4.1-1: Die 7 Typen von Raumgittern mit 14 möglichen Einheitszellen (nach [16]).

Die Raumgitter in Bild 1.4.1-1 sind zurückzuführen auf vier fundamentale Strukturen, die durch Zellen charakterisiert werden:

1. **primitive** Zellen, bei denen die Bravaiszelle aus einem Parallelepipiped mit beliebigen Winkeln aufgebaut ist sowie **hexagonale** Zellen
2. Zellen wie 1., aber mit einem Gitterpunkt in der Raummitte der Struktur (**raumzentrierte** Zellen)
3. Zellen wie 1., aber mit Gitterpunkten in der Mitte der Seitenflächen (**flächenzentrierte** Zellen)
4. Zellen wie 1., aber mit Gitterpunkten in der Mitte der Basisflächen (**basiszentrierte** Zellen)

Drei der in Bild 1.4.1-1 dargestellten Bravaiszellen sind bereits bei den Metallen aufgetreten: die dichtgepackten Strukturen kubisch flächenzentriert und hexagonal dichtgepackt, sowie die weniger dichtgepackte Struktur kubisch raumzentriert.

Die Ionenkristalle in Bild 1.3.2-1 lassen sich durch zusammengesetzte Zellen beschreiben: Das NaCl-Gitter besteht z.B. aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern, jeweils besetzt mit den Atomsorten Na und Cl, die um eine halbe Würfelkantenlänge gegeneinander verschoben sind, d.h. zwei Bravaiszellen sind ineinander verschachtelt. Bei manchen Kristallstrukturen – wie den Spinellen und Granaten – ergeben sich kompliziert aufgebaute Kombinationen dieser Art, sie beschreiben in ihrer Gesamtheit die **Basiszellen**, mit der vollständigen Beschreibung des Kristallaufbaus. Auch das Diamant- und Zinkblendegitter läßt sich aus zwei kubisch flächenzentrierten zusammensetzen (Bild 1.4.1-2), wenn auch dieser Zusammenhang in einer zweidimensionalen Darstellung nicht einfach zu ersehen ist (hilfreich ist hier ein dreidimensionales Modell).

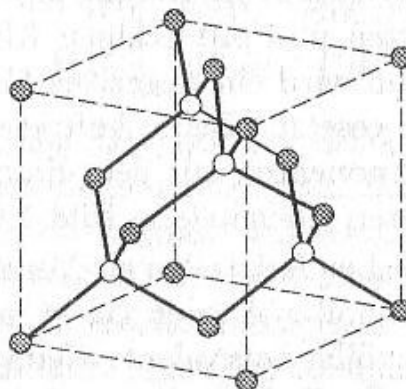


Bild 1.4.1-2: Aufbau des Diamant- und Zinkblendegitters aus zwei ineinander verschachtelten kubisch flächenzentrierten Gittern (jeweils mit dunklen oder hellen Gitterpunkten besetzt).

In diesem Fall sind die beiden kfz-Zellen (beim Zinkblendegitter mit unterschiedlichen Ionen besetzt) in Richtung der Raumdiagonalen um ein Viertel der Länge der Raumdiagonalen verschoben.

Die mathematische Beschreibung der Gitterpositionen erfolgt über **Vektoren**. Bei kubischen Gittern fallen die drei orthogonalen Raumrichtungen x, y und z mit den Würfelrichtungen zusammen (Bild 1.4.1-3)

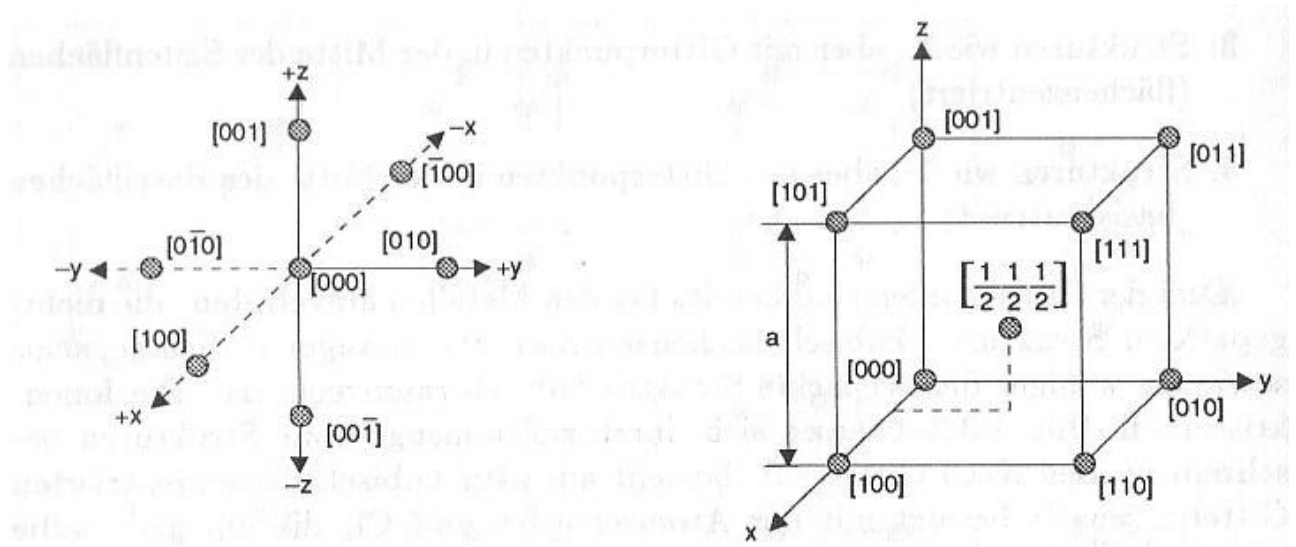


Bild 1.4.1-3: Kennzeichnung von Gitterrichtungen und -punkten durch Vektoren:

- a) Raumrichtungen in einem kubischen Gitter
- b) Gitterpunkte eines kfz-Gitters

Es ist in der Kristallographie üblich, die Komponenten der Raumrichtungsvektoren nebeneinander zu setzen und mit eckigen Klammern zu kennzeichnen (s. Bild 1.4.1-3). Weiterhin wird ein negatives Vorzeichen nicht *vor* die Komponente, sondern *darüber* gesetzt. Beim Auftreten von Brüchen in den Komponenten werden oft alle Komponenten mit dem Hauptnenner multipliziert, so daß nur ganze Zahlen auftreten (Beispiele in Bild 1.4.1-4).

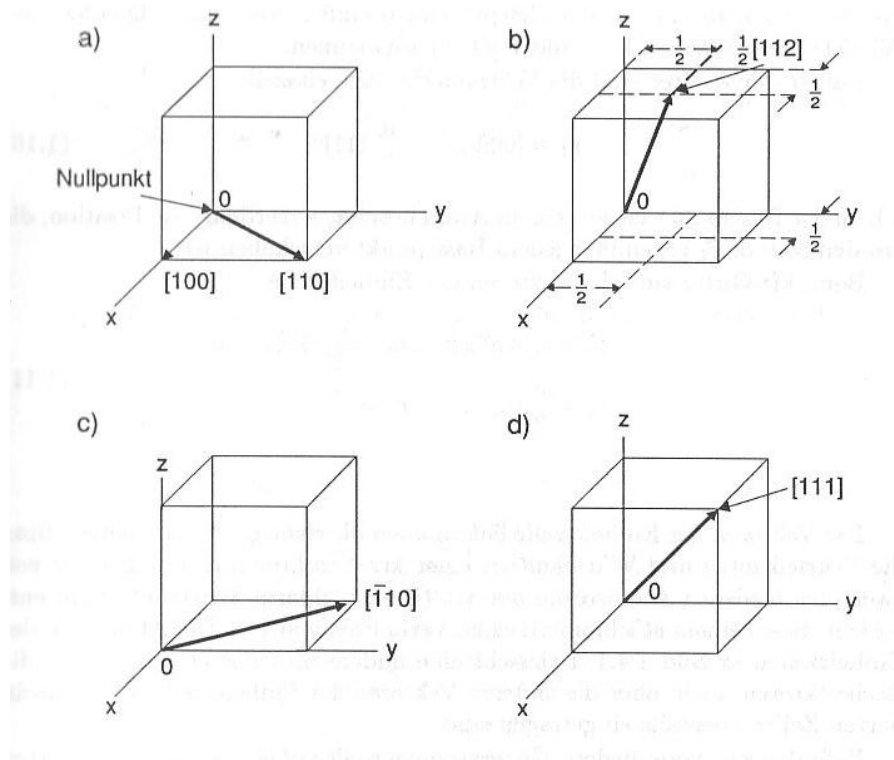


Bild 1.4 .1-4: Einige Kristallrichtungen in kubischen Kristallen

Die Eigenschaften von kubischen Kristallen sind *unabhängig* davon, in welcher Kristallrichtung die x-, y- und z-Achsen gelegt werden, d.h. diese drei Achsen sind kristallographisch völlig äquivalent: Kennzeichnend ist allein die Symmetrie im Kristall. Es ist sinnvoll, alle äquivalenten kristallographischen Richtungen zu einer Familie zusammenzufassen, diese wird durch die Komponenten, gesetzt in spitze Klammern, charakterisiert. In der Mengenschreibweise gilt dann:

$$\begin{aligned} \langle 100 \rangle &= \{ \pm[100], \pm[010], \pm[001] \} \\ \langle 110 \rangle &= \{ \pm[110], \pm[\bar{1}10], \pm[101], \pm[10\bar{1}], \pm[011], \pm[01\bar{1}] \} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Durch Anwendung der Operationen der Vektorrechnung, wie die Betragbildung, die Berechnung von Differenzen sowie Skalar- und Vektorprodukten, können die Abstände zwischen zwei Punkten, Winkel zwischen zwei Raumrichtungen, usw. leicht ermittelt werden. Insbesondere ist ein wichtiges Kriterium für die Orthogonalität (die Richtungen stehen dann senkrecht aufeinander), daß das Skalarprodukt der beiden Raumrichtungen verschwindet (Null wird).

Wenn wir die Positionen von allen Atomen des **ausgedehnten Gitters** (das aus einer großen Anzahl von Basiszellen in periodischer Anordnung besteht) beschreiben wollen, dann brauchen wir nur den Aufbau der Basiszelle und die Position aller Eckpunkte derselben in einem periodischen Raumgitter zu kennen. Diese Positionen

sind darstellbar über die Linearkombination:

$$\vec{r} = l_x \vec{a}_x + l_y \vec{a}_y + l_z \vec{a}_z \quad (1.9)$$

wobei die l_i irgendwelche ganze Zahlen (einschließlich Null) sind. Die a_i bezeichnet man als **Basisvektoren des Gitters**, sie fallen bei primitiven Gittern zusammen mit den drei Vektoren, welche die Parallelepipeds (in einfacheren Fällen Quader oder Würfel) der Einheitszellen (Bild 1.4.1-1) aufspannen.

Der Aufbau einer Basiszelle wird festgelegt durch die Vektoren (ausgehend von einem Gitterpunkt, z.B. einem Eckpunkt der Einheitszelle) der Positionen aller Atome und eine Kennzeichnung der entsprechenden Atomsorte (Element). In vielen wichtigen Fällen entspricht die Basiszelle einer der Einheitszellen aus Bild 1.4.1-1.

Für das kubisch raumzentrierte(krz-) Gitter sind dann die Vektoren der Einheitszelle

$$\vec{r}_1 = [000], \vec{r}_2 = \frac{a}{2}[111] \quad (1.10)$$

d.h. jeder Basispunkt des Gitters nach (2) ist mit einem Atom besetzt, außerdem eine Position, die um den Vektor r_2 relativ dazu verschoben ist. Beim kubisch flächenzentrierten (kfz)-Gitter sind die Vektoren der Einheitszelle

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= [000]; & \vec{r}_3 &= \frac{a}{2}[110] \\ \vec{r}_2 &= \frac{a}{2}[011]; & \vec{r}_4 &= \frac{a}{2}[101] \end{aligned} \quad (1.11)$$

Die Vektoren der Basiszelle liefern auch die richtige Stöchiometrie: Sind die Würfelkanten und Würfelmitten einer krz-Struktur mit jeweils einer von zwei verschiedenen Atomsorten besetzt (Cäsiumchlorid-Struktur), dann entspricht dieses einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1. Die Abbildung der Basiszellen in Bild 1.4.1-1 täuscht eine andere Stöchiometrie vor, weil die Gitteratome (nicht aber die anderen Atome der Basiszelle) der benachbarten Zellen ebenfalls eingetragen sind.

Befinden sich verschiedene Atomsorten jeweils auf einem genau definierten Gitterplatz der Basiszelle (**geordnete Legierung**, bei beliebiger Anordnung **ungeordnete Legierung**), dann läßt die krz-Struktur nur das Stöchiometrieverhältnis 1:1 zu, die kfz-Struktur mit 4 Atomen in der Basiszelle hingegen auch die Verhältnisse 2:2 und 1:3. Bei stöchiometrisch zusammengesetzten Legierungen kann daher oft aus dem Stöchiometrieverhältnis auf die Kristallstruktur zurückgeschlossen werden.

Die Beschreibung von hexagonalen Gittern ist etwas umständlicher, weil die Basisvektoren nicht orthogonal zueinander ausgerichtet sind. Will man die kristallographischen Richtungen als Basisvektoren beibehalten, dann müssen in der dichtgepackten Ebene drei Richtungen x , y , und I definiert werden, die alle jeweils einen

Winkel von 120° zueinander bilden. Die Beschreibung einer Kristallrichtung in dieser Ebene kann durch Angabe der Achsenabschnitte entlang der x- und y-Achse (**Millersche Notation**) oder entlang der x-, y- und I-Achse (**Miller-Bravais-Notation**) erfolgen. In der zuletzt genannten Notation ist die Angabe des Achsenabschnittes l_I entlang der I-Achse redundant, der entsprechende Wert kann nach Bild 1.4.1-5a aus den anderen Abschnitten l_x und l_y berechnet werden über $l_I = -(l_x + l_y)$. Bild 1.4.1-5b und c sowie Bild 1.4.1-6 geben Beispiele für Kristallrichtungen in beiden Notationen.

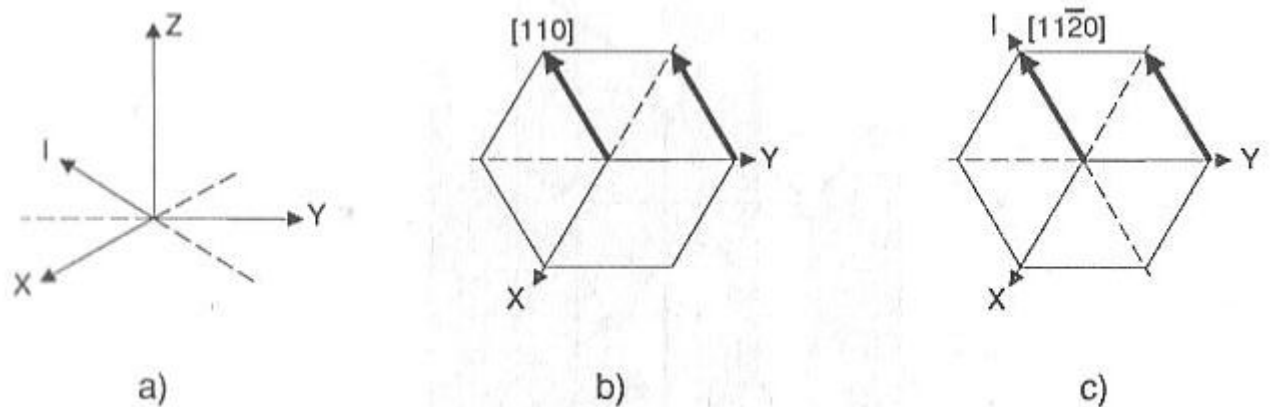


Bild 1.4.1-5: a) Kristallachsen im hexagonal dichtgepackten (hdp-)Gitter: Jeder Gitterpunkt muß aus vier Vektoren entlang der x-, y-, z- und I-Achse zusammengesetzt sein, wobei der Achsenabschnitt l_I entlang der I-Achse stets der negativen Summe der Achsenabschnitte entlang der x- und y-Achse (l_x und l_y) entsprechen muß. Ein Vektor auf der dichtgepackten hexagonalen Ebene hat dann die Komponenten $[l_x l_y l_I 0]$.

b) Richtungen in einer hexagonalen Ebene (nach [18])

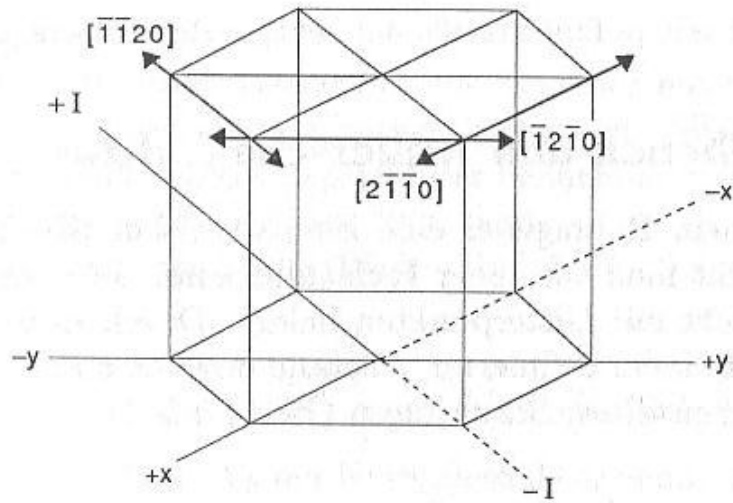


Bild 1.4.1-6: Beispiele für die Miller-Bravais-Notation (Anwendung von Bild 1.4.1-5b, eingezeichnet ist die Konstruktion des Vektors $[-1-120]$)

Bild 1.4.1-7 zeigt eine mögliche Beschreibung der Einheitszelle in Millerscher Notation. Die Vektoren dieser (primitiv genannten) hexagonalen Einheitszelle sind in den Koordinaten der Vektoren a , b und c :

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= [000] \\ \vec{r}_2 &= \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.12)$$

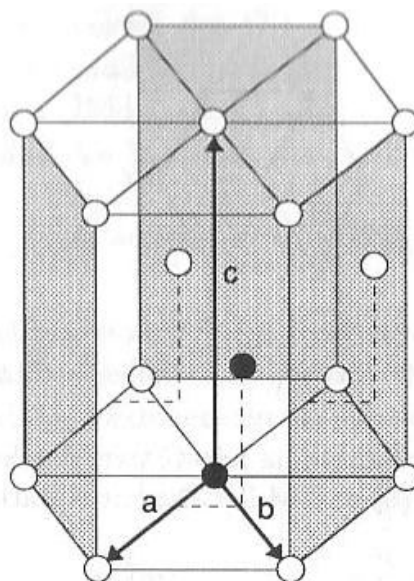


Bild 1.4.1-7 Primitive Einheitszelle des hexagonalen Gitters (nach [14])

1.4.2 Kristallebenen und Millersche Indizes

Die Gitterpunkte eines Raumgitters sind in einem dreidimensionalen Raum definiert. Unter **Kristallebenen** in diesem Raum versteht man solche Ebenen, auf denen Gitterpunkte liegen. Je nach Orientierung im Raum sind diese mehr oder weniger dicht mit Gitterpunkten belegt. Durch Konstruktion einer Schar paralleler Ebenen mit einem definierten Abstand erreicht man, daß sämtliche Gitterpunkte auf Ebenen dieser Schar liegen (Bild 1.4.2-1).

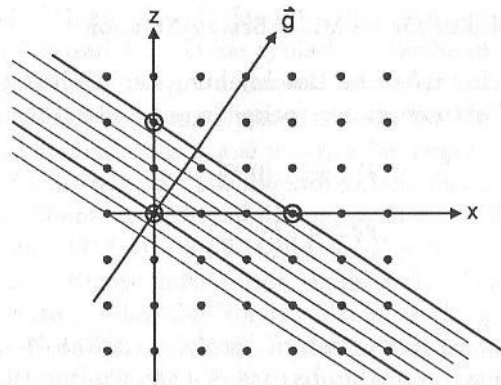


Bild 1.4.2-1: Schar von Gitterebenen in einem kubischen (z.B. kfz- oder krz-) Gitter: jeder Gitterpunkt liegt auf genau *einer* Ebene dieser Schar

Eine solche Gitterebenen­schar läßt sich durch eine ebene Welle (Bild 1.4.2-2) beschreiben, wenn die Position jeder Ebene durch eine bestimmte Phase der ebenen Welle festgelegt wird.

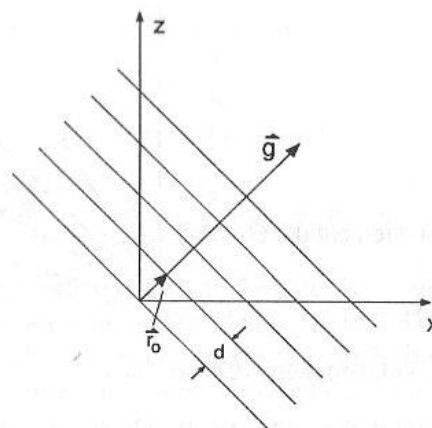


Bild 1.4.2-2: Beschreibung einer ebenen Welle durch einen Wellenzahlvektor g : Die eingezeichnete Linienschar kennzeichnet die Ebenen gleicher Phase.

Wählen wir für den Ort der Ebene die Phase Null, dann entspricht dem Ort der benachbarten Ebene die Phase 2π , der n -ten Nachbarebene die Phase $2\pi n$, usw.

Die quantitative Beschreibung einer ebenen Welle erfolgt durch eine Funktion

$$\exp(j\vec{g}\vec{r}) = \cos(\vec{g}\vec{r}) + j \sin(\vec{g}\vec{r}) \quad (1.13)$$

wobei \vec{r} ein Ortsvektor im Gitterraum ist und \vec{g} der Normalenvektor (senkrecht zur Ebenenschar) mit einer Länge (Betrag des Vektors), die durch die folgende Überlegung bestimmt wird: Gemäß unserer Phasenbedingung (Phase Null am Ort der Ebenen) gilt für die Ortsvektoren \vec{r}_n der n -ten Ebene (der Ebenenschar) die Phasenbedingung:

$$\vec{g} \cdot \vec{r} = 2\pi n \quad (1.14)$$

Wir wählen jetzt als speziellen Ortsvektor \vec{d} auf der 1. Ebene ($n=1$) denjenigen, der vom Koordinatenursprung in Richtung von \vec{g} zeigt, dessen Länge (Betrag) entspricht dann dem Ebenenabstand d . Dann folgt aus (2):

$$\vec{g} \cdot \vec{r}_0 = 2\pi \quad ,\text{d.h.} \quad |\vec{g}| = \frac{2\pi}{d} \quad (1.15)$$

Damit kann der Wellenzahlvektor \vec{g} für die Beschreibung der Ebenenschar in folgender Weise charakterisiert werden: Er hat die Richtung der Ebenennormalen und eine Länge, die nach (3) umgekehrt proportional zum Ebenenabstand ist. \vec{g} hat die Dimension des Wellenzahlvektors, also die einer reziproken Länge.

Wir suchen jetzt eine quantitative Beschreibung für den Wellenzahlvektor, der eine speziell vorgegebene Ebenenschar beschreibt. Eine Ebene ist nach den Gesetzen der analytischen Geometrie durch die Bedingung definiert, daß die Projektion jedes Vektors auf der Ebene auf die Normale \vec{g} denselben Wert hat (Bild 1.4.2-3).

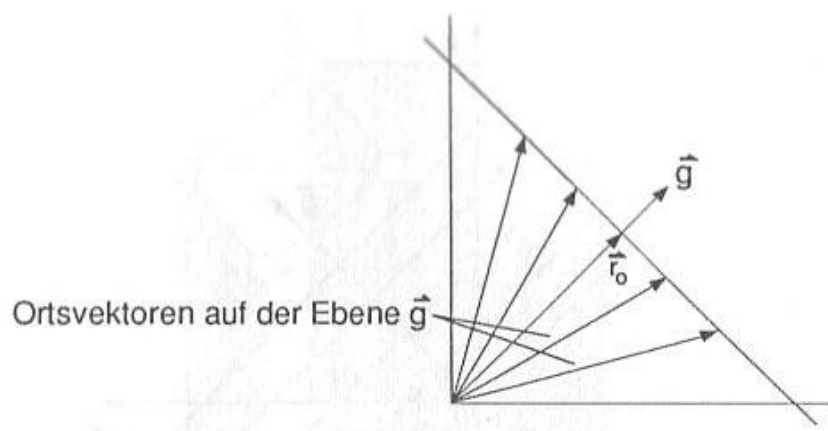


Bild 1.4.2-3: Vektordefinition einer Ebene

Die erste Ebene, die nicht durch den Nullpunkt geht, läßt sich daher durch Vektorglei-

chung (2) mit $n = 1$ analytisch beschreiben. Da das Kristallgitter aus diskreten Punkten aufgebaut ist, braucht (2) nur für die Ortsvektoren der Gitterpunkte

$$\vec{r} = l_x \vec{a}_x + l_y \vec{a}_y + l_z \vec{a}_z \quad (1.16)$$

erfüllt zu sein (die a_i sind die Basisvektoren des Gitters). Zerlegen wir den Wellenzahlvektor in eine Linearkombination aus den noch zu bestimmenden Basisvektoren \vec{g}_i und ganzzahligen Koeffizienten h, k und l , dann lautet die Bedingung (2) für die Gitterpunkte (4):

$$(h\vec{g}_x + k\vec{g}_y + l\vec{g}_z)(l_x\vec{a}_x + l_y\vec{a}_y + l_z\vec{a}_z) = 2\pi n \quad (1.17)$$

Wie man durch Einsetzen leicht nachprüfen kann, wird (5) für alle ganzzahligen h, k, l erfüllt, wenn die \vec{g}_i die Form haben:

$$\vec{g}_x = \frac{2\pi\vec{a}_y \times \vec{a}_z}{(\vec{a}_x \vec{a}_y \vec{a}_z)}, \quad \vec{g}_y = \frac{2\pi\vec{a}_z \times \vec{a}_x}{(\vec{a}_x \vec{a}_y \vec{a}_z)}, \quad \vec{g}_z = \frac{2\pi\vec{a}_x \times \vec{a}_y}{(\vec{a}_x \vec{a}_y \vec{a}_z)}, \quad (1.18)$$

$$\text{Spatprodukt:} \quad (\vec{a}_x \vec{a}_y \vec{a}_z) = \vec{a}_x \cdot [\vec{a}_y \times \vec{a}_z]$$

Die drei Vektoren (6) bilden die gesuchten Basisvektoren des reziproken Gitterraums mit der reziproken Länge als Dimension. Die Aussage der Gleichungen (2) und (6) ist damit: Jeder Gitterpunkt des reziproken Gitters (d.h. jede Linearkombination der Basisvektoren (6) mit ganzzahligen h, k, l) entspricht dem Wellenzahlvektor einer Ebenenschar, er kennzeichnet also eine der Kristallebenen(scharen). Die Komponenten (hkl) bezeichnet man als die **Millerschen Indizes**.

Aus der Beziehung (5) folgt unmittelbar, daß jeder Gitterpunkt (gekennzeichnet durch die l_i) genau auf *einer* Ebene der Ebenenschar (gekennzeichnet durch die ganzzahligen h, k, l) liegt, deren Index n durch Ausrechnen von (5) bestimmt werden kann. Für den Abstand benachbarter Ebenen der Ebenenschar mit dem Wellenvektor \vec{g} gilt Gleichung (3).

Speziell bei *kubischen* Systemen mit der Gitterkonstanten a lassen sich die Vektoren des reziproken Gitters besonders einfach ausdrücken:

$$\vec{g}_x = \frac{2\pi\vec{a}_x}{a^2}; \quad \vec{g}_y = \frac{2\pi\vec{a}_y}{a^2}; \quad \vec{g}_z = \frac{2\pi\vec{a}_z}{a^2}; \quad (1.19)$$

d.h. die reziproken Gittervektoren haben dieselbe Richtung wie die Basisvektoren des Raumgitters (aber eine andere Dimension!). Die Millerschen Indizes, die eigentlich für das reziproke Gitter definiert worden waren, zeigen also – eingesetzt in Koordinatensystem des Raumgitters – in die Richtung der Ebenennormalen.

Die Anwendung von (3) ergibt bei kubischen Gittern einen besonders einfachen Zusammenhang zwischen Gitterabstand und Millerschen Indizes:

$$|\vec{g}| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \stackrel{(1.15)}{=} \frac{2\pi}{d} \quad (1.20)$$

$$\Rightarrow d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Bei kubischen Gittern geben die Millerschen Indizes also unmittelbar die Normalenrichtung und den Ebenenabstand an, sie erweisen sich daher im praktischen Gebrauch als außerordentlich zweckmäßig.

Häufig steht man in der Praxis vor dem umgekehrten Problem: Es liegt ein Gittermodell vor und man möchte durch Vorgabe von drei – nicht auf einer Geraden liegenden – Gitterpunkten eine Ebene festlegen, für die man die Millerschen Indizes h, k und l sucht, z.B. um auf einfache Weise den Ebenenabstand zu berechnen. Auch hiervon gibt es eine Vielzahl paralleler Ebenen; wir wählen davon diejenige aus, die am nächsten am Koordinatenursprung liegt. Dadurch werden auf den Basisvektoren Achsenabschnitte l_1 definiert, die voraussetzungsgemäß mit Gitterpunkten besetzt sind (Bild 1.4.2-4).

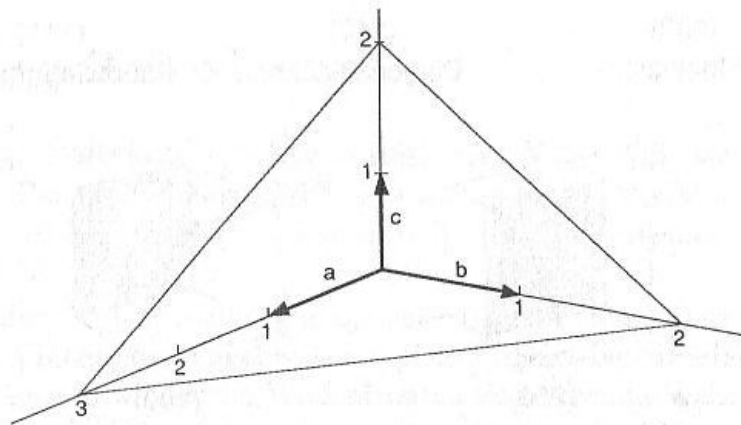


Bild 1.4.2-4: Gitterebene, bestimmt durch die Achsenabschnitte $l_x = 3$, $l_y = 2$, $l_z = 2$, Millersche Indizes (233)

Wir wenden jetzt in den drei Koordinatenrichtungen die Formel (2) an und berücksichtigen, da die Gitterpunkte aller Achsenabschnitte auf derselben Ebene liegen, daß die Zahl n für alle gleich ist. Damit bekommen wir drei Bestimmungsgleichungen für die drei Unbekannten h , k und l .

$$\left. \begin{aligned} 2\pi h \cdot l_x &= 2\pi n \\ 2\pi k \cdot l_y &= 2\pi n \\ 2\pi l \cdot l_z &= 2\pi n \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = n \begin{pmatrix} 1/l_1 \\ 1/l_2 \\ 1/l_3 \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

Um auf die Millerschen Indizes zu kommen, müssen wir also die reziproken Werte der Achsenabschnitte l_i bestimmen und diese mit der Zahl n multiplizieren. Aus geometrischen Überlegungen – nachvollziehbar in Bild 1.4.2-1 – erkennt man, daß n gerade dem kleinsten gemeinschaftlichen Vielfachen (Hauptnenner) der Brüche $1/l_i$ entspricht. Die Vorschrift zur Ermittlung der Millerschen Indizes ist also:

1. Bestimme die Achsenabschnitte l_i der Atome, durch welche die erste Ebene – gerechnet vom Nullpunkt aus – verläuft.
2. Bilde die reziproken Werte der Achsenabschnitte.
3. Multipliziere die reziproken Werte mit dem Hauptnenner.

Bild 1.4.2-5 zeigt einige Ebenen einer kubischen Struktur zusammen mit den Millerschen Indizes, diese werden in runde Klammern gesetzt.

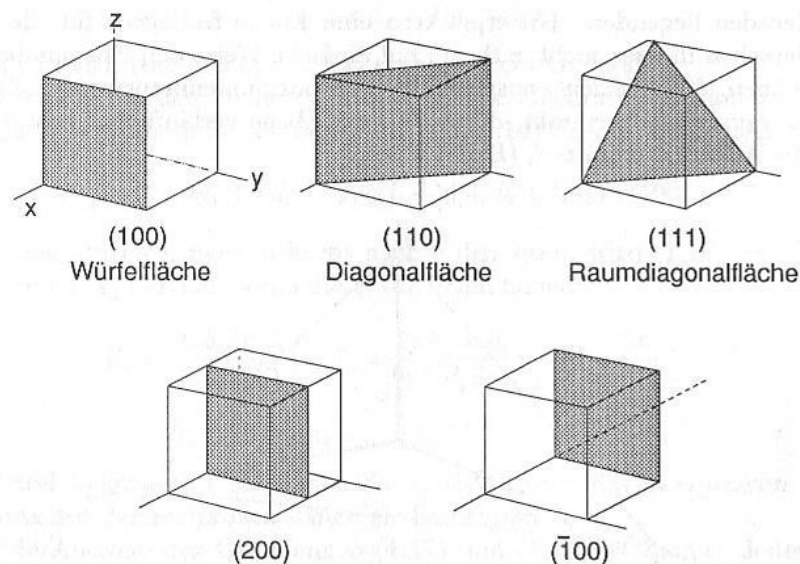


Bild 1.4.2-5: Verschiedene Gitterebenen eines kubischen Kristalls mit den dazugehörigen Millerschen Indizes. Gibt es keinen Achsenabschnitt, d.h. liegt dieser beim Wert unendlich, dann ergibt sich als reziproker Wert gemäß (9) der Millersche Index Null.

Zur Kennzeichnung der Familien kristallographisch äquivalenter Gitterebenen analog zu den Richtungen in (1.4.1-1) verwendet man geschweifte Klammern:

$$\{100\} = \{\pm(100), \pm(010), \pm(001)\}$$

$$\{111\} = \{\pm(111), \pm(1\bar{1}\bar{1}), \pm(11\bar{1}), \pm(\bar{1}11)\}$$

In der hexagonal dicht gepackten Struktur werden die Gitterebenen nach einem entsprechenden Schema beschrieben (Bild 1.4.2-6).

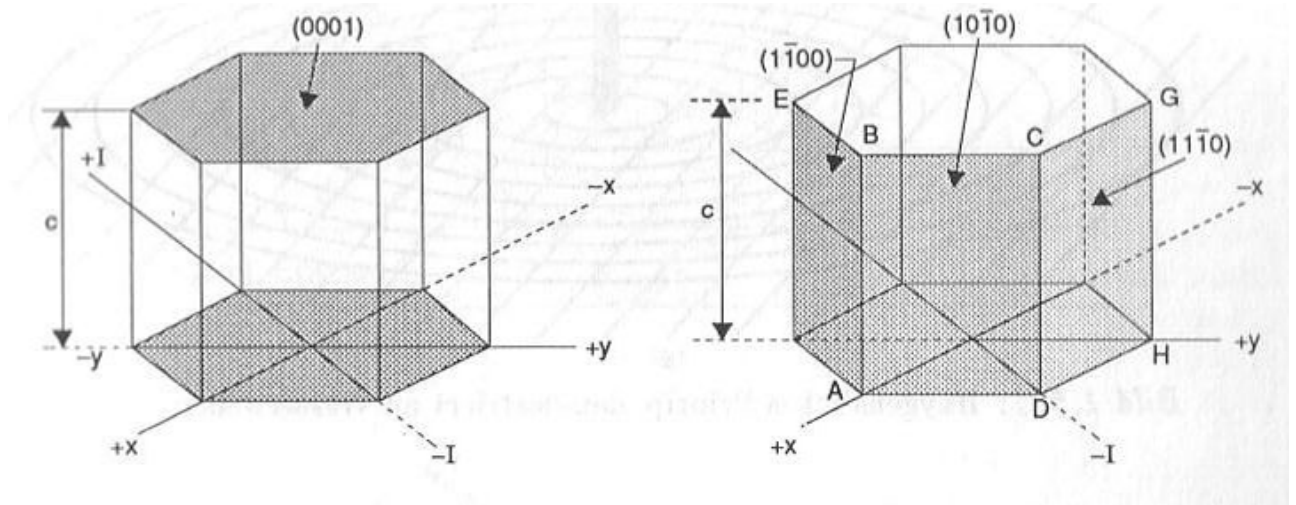


Bild 1.4.2-6: Gitterebenen in der hexagonalen Struktur

1.5 Bragg-Reflexion

Wenn Wellen auf Hindernisse (**Streuzentren**) treffen, werden sie durch diese abgelenkt (**gestreut**): Die Wellen können ihre Form und Ausbreitungsrichtung ändern. Ausgangspunkt für eine quantitative Erfassung ist das **Huygens'schen Prinzip**: Trifft eine ankommende Welle auf ein punktförmiges Hindernis, dann geht von dort eine Kugelwelle derselben Wellenlänge und Phase aus (Bild 1.5-1).

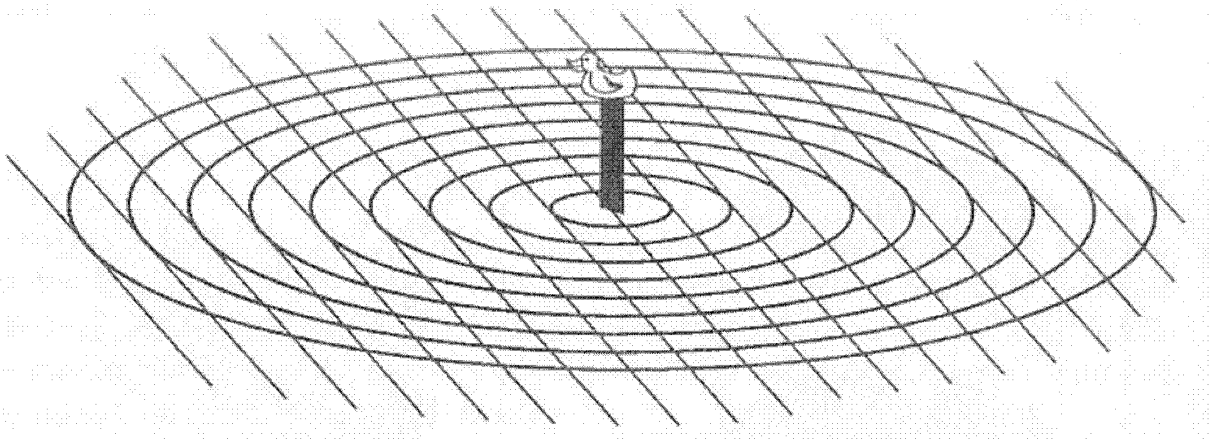


Bild 1.5-1: Huygens'sches Prinzip, demonstriert an Wasserwellen

Ist das Hindernis nicht punktförmig, sondern flächenhaft oder räumlich ausgedehnt, dann gehen von jedem Punkt des Streuzentrums Kugelwellen aus, die sich ungestört überlagern (**Superpositionsprinzip**). Betrachtet man speziell die Streuung einer ebenen Welle (Abschnitt 1.4.2) an einer ebenen Oberfläche als Hindernis, dann überlagern sich die ausgehenden Kugelwellen in der Weise, daß die Umhüllenden wieder Wellenfronten (Flächen gleicher Phase) einer ebenen Welle bilden. Bei der Reflexion von Lichtstrahlen an einem Spiegel (totalreflektierende Ebene) führt dieses Prinzip zu dem Reflexionsgesetz (Einfallswinkel = Ausfallswinkel, Bild 1.5-2).

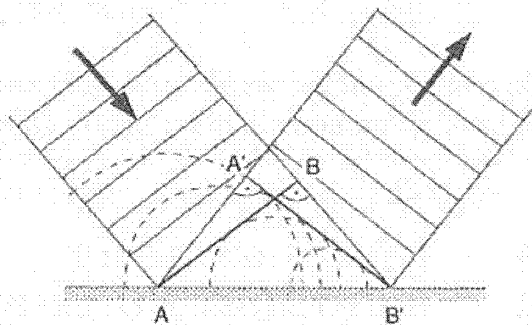


Bild 1.5-2: Reflexion an einer totalreflektierenden Ebene

Anders sehen die Verhältnisse aus, wenn die Ebene nicht totalreflektierend, sondern teilweise durchlässig ist und zusätzlich mehrere Ebenen mit dem konstanten Abstand d hintereinander angeordnet sind (Bild 1.5-3). Dieses entspricht dem Problem der Streuung einer ebenen Welle an einer anderen.

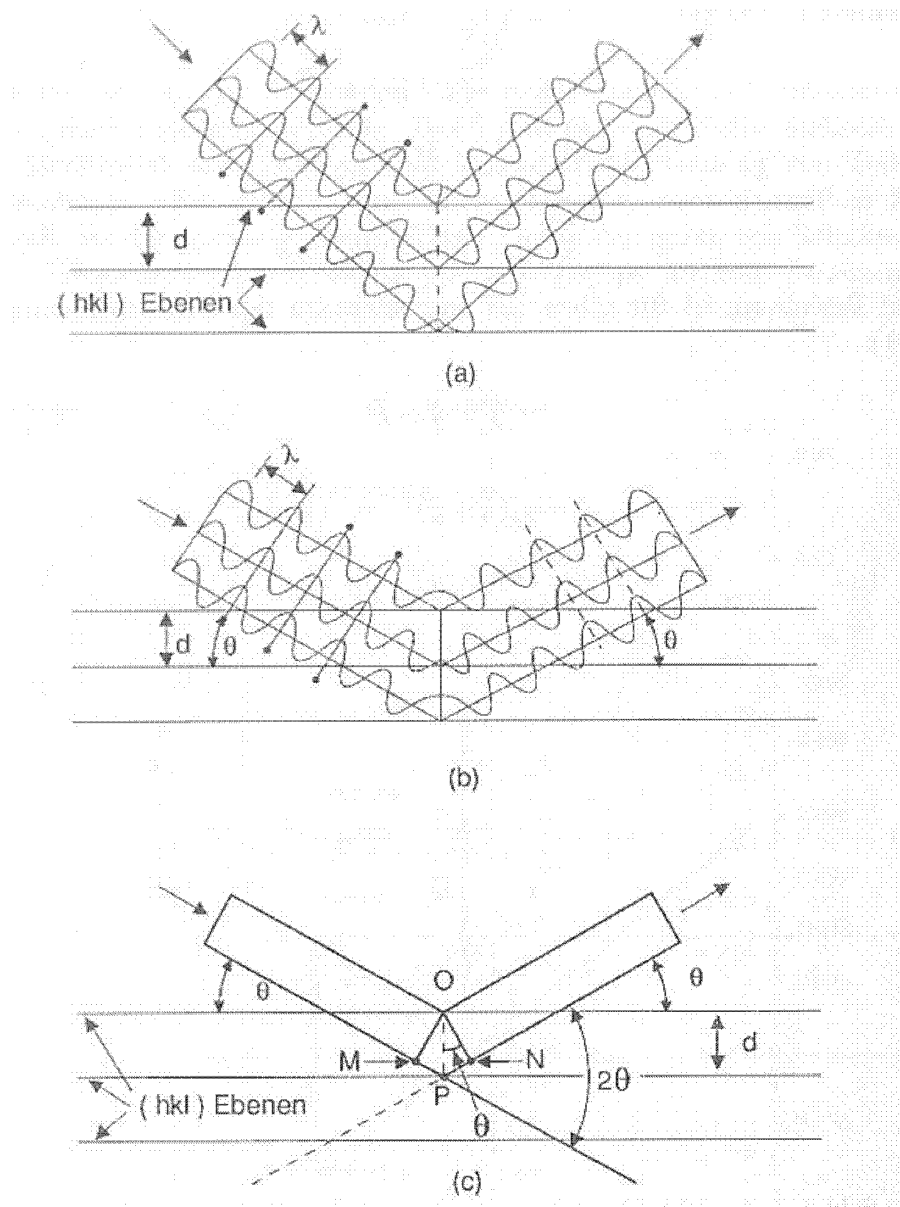


Bild 1.5-3: Reflexion an einer Schar von teildurchlässigen Ebenen
 a) es findet keine Reflexion statt, da die Phasen der reflektierten Welle auf der Wellenfront nicht übereinstimmen und sich daher gegenseitig auslöschen
 b) Es tritt eine Reflexion der einfallenden Welle ein, da die Phasen der reflektierten Wellen auf der Wellenfront übereinstimmen
 c) Winkelbeziehungen zur Berechnung des Bragg'schen Gesetzes

Die Voraussetzung dafür, daß die reflektierten Wellen sich wieder zu einer ebenen Welle zusammensetzen, ist, daß die Phasen der reflektierten Welle in ebenen Wellenfronten übereinstimmen (Bild 1.5-3b), d.h. daß sich die gestreuten Wellen phasenrichtig überlagern. Die Bedingung dafür ist, daß bei der Streuung an tieferliegenden Ebenen die zusätzlichen Laufwege (Verbindungsline der Punkte MPN in Bild 1.5-3c relativ zur direkten Abstrahlung der Kugelwelle bei O) der reflektierten Welle gerade einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entsprechen (**Bragg'sche Reflexionsbedingung**):

$$\left. \begin{aligned} \overline{MP} + \overline{PN} &= n \cdot \lambda \\ d \cdot \sin\theta + d \cdot \sin\theta &= 2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Wir wollen diese Beziehung jetzt durch die Wellenvektoren der ankommenden Welle (\vec{k}), der gestreuten Welle (\vec{k}') und der Ebenenschar (\vec{g}) ausdrücken. Wir gehen davon aus, daß die ankommende und gestreute Welle die gleiche Wellenlänge λ besitzen (**elastische Streuung**). Der Gitterebenesschar kann nach Abschnitt 1.4.2 der Gitterabstand d als Wellenlänge zugeordnet werden:

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}; \quad |\vec{g}| \stackrel{(1.4.2-3)}{=} \frac{2\pi}{d} \quad (2)$$

Eingesetzt in (1) folgt aus (2)

$$\begin{aligned} 2 \frac{2\pi}{|\vec{g}|} \cdot \sin\theta &= n \cdot \frac{2\pi}{|\vec{k}|} \\ \Rightarrow |\vec{g}| &= 2|\vec{k}| \cdot \sin\theta \end{aligned} \quad (3)$$

Diese Beziehung ist für zwei gleichlange Vektoren \vec{k} und \vec{k}' äquivalent zu der Vektorbeziehung (Bild 1.5-4):

$$\vec{k} + \vec{g} = \vec{k}' \quad (4)$$

$$\Rightarrow (\vec{k} + \vec{g})^2 = (\vec{k}')^2$$

$$\Rightarrow \underset{|\vec{k}|=|\vec{k}'|}{2\vec{k} \cdot \vec{g}} + (\vec{g})^2 = 0 \quad (5)$$

$$\vec{k} + \vec{g} = \vec{k}' \quad (1.25)$$

$$\Rightarrow (\vec{k} + \vec{g})^2 = (\vec{k}')^2 \quad (1.26)$$

$$\stackrel{|\vec{k}|=|\vec{k}'|}{\Rightarrow} 2\vec{k}\vec{g} + (\vec{g})^2 = 0$$

Bild 1. 5-4: Vektordarstellung der Bragg'schen Reflexionsbedingung

Die Bragg-Bedingung (5) gilt sehr allgemein für die Streuung von Wellen an Wellen. Voraussetzung ist nur, daß die streuende Welle (im obigen Beispiel die Ebenenschar) ein Hindernis darstellt, von dem eine Streuung ausgehen kann.

Eine Voraussetzung für einen starken Effekt, d.h. einen großen Reflexionswinkel

$0^\circ \ll \varphi \ll 90^\circ$ ist:

$$0 \ll \sin \theta = \frac{1}{2} \frac{|\vec{g}|}{|\vec{k}|} < 1 \quad (1.27)$$

d.h. die Wellenlänge der streuenden Welle (im obigen Beispiel die Ebenenschar) muß in derselben Größenordnung liegen wie die der gestreuten Welle. Hierfür lassen sich für völlig verschiedene Systeme Beispiele finden. Ausführlich diskutiert wird im folgenden die Streuung von Wellen und Teilchen (die nach den Aussagen der Quantenphysik auch Wellencharakter haben) an Gitterebenen, die zur **Strukturanalyse** herangezogen werden kann. Ein ganz anderer Effekt, der aber nach denselben Prinzipien abläuft, ist der **akusto-optische Effekt**: Durch Anregung von Schallwellen höchster Frequenz (und damit hinreichend kurzer Wellenlänge) werden in einem piezoelektrischen Medium Streuzentren geschaffen, an denen eine Lichtwelle gestreut wird. Die Beugung des Lichts erfolgt wiederum nach den Gesetzen (1) oder (4), wobei d die Wellenlänge der Schallwelle ist.

Ein typischer Gitterebenenabstand liegt nach Gleichung (1.4.2-8) in der Größenordnung des kubischen Gitterparameters a , also nach Tab. 1.3.3-3 bei einigen Zehntel nm. Eine Bragg-Reflexion mit erheblichen Glanzwinkeln φ nach (6) kann im Prinzip über jede Art von Wellen erreicht werden, deren Wellenlänge im Bereich des Gitterabstandes liegt. Betrachten wir das Spektrum der elektromagnetischen Wellen (Photonen, Bild

1.5-5), dann gilt diese Randbedingung für Röntgenstrahlen.

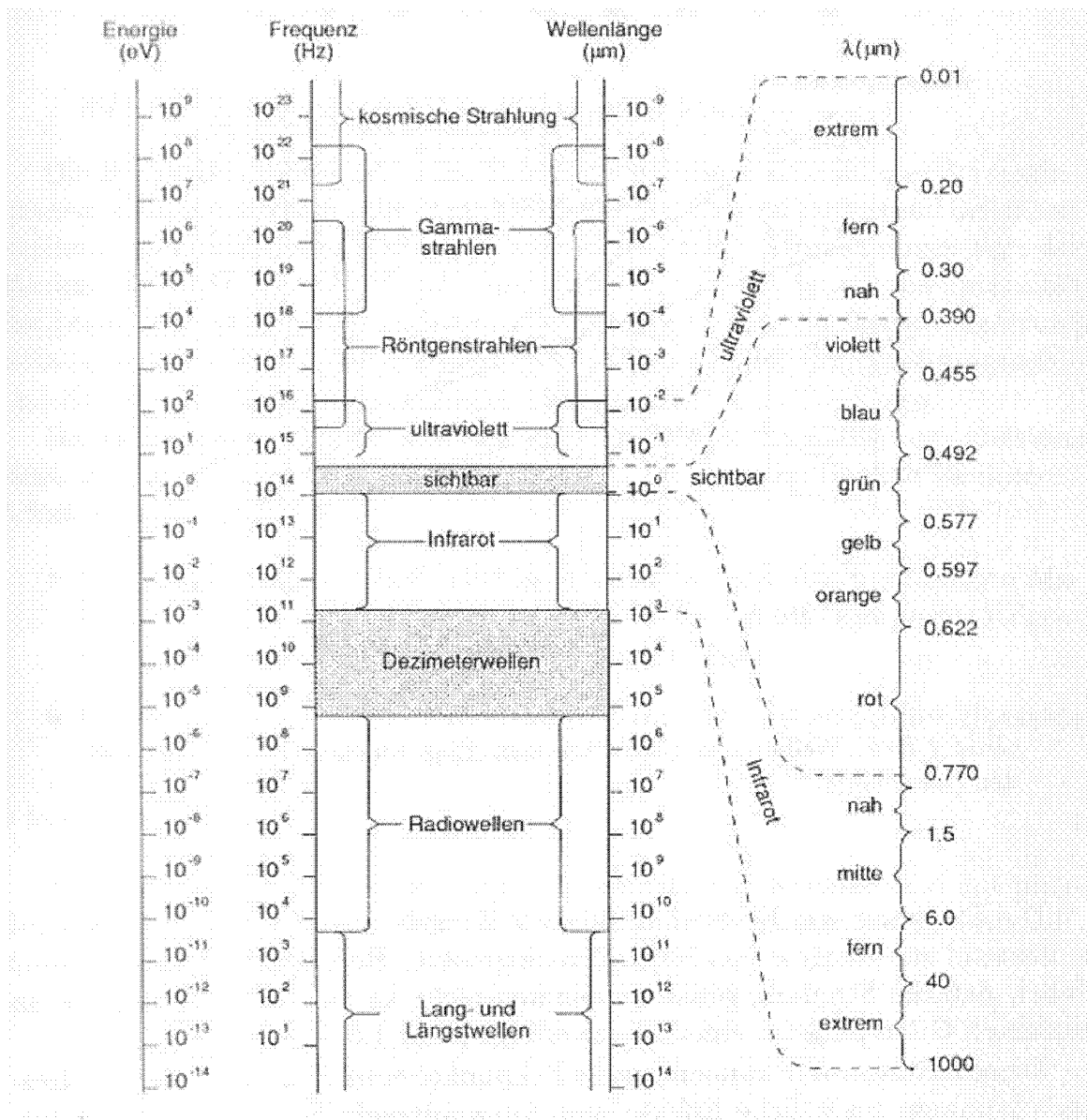


Bild 1.5-5: Spektrum der elektromagnetischen Wellen

Grundsätzlich in Frage kommen aber auch Teilchenstrahlen, weil auch diese nach den Aussagen der Quantentheorie Wellencharakter haben. Bild 1.5-6 zeigt die Wellenlängen von Elektronen- und Neutronenstrahlen, zusammen mit dem Röntgenbereich des Photonenspektrums.

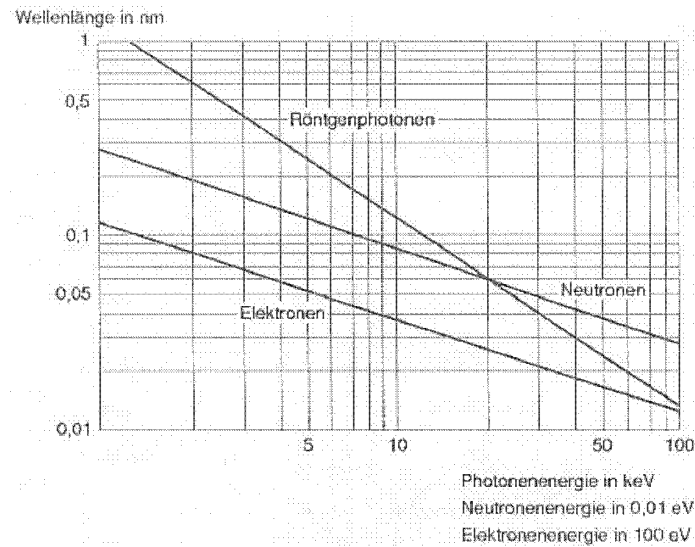


Bild 1.5-6: Wellenlängen von Photonen, Elektronen- und Neutronenwellen (nach [14]).

Die Streuung von Elektronen höherer Energie und von Röntgenstrahlen wird umfassend zur Analyse von Kristallstrukturen eingesetzt. Berücksichtigt werden muß dabei, daß die Streuung genau genommen nicht an Ebenen, sondern an einzelnen Gitterpunkten erfolgt, die auf einer Ebene liegen (Bild 1.5-7).

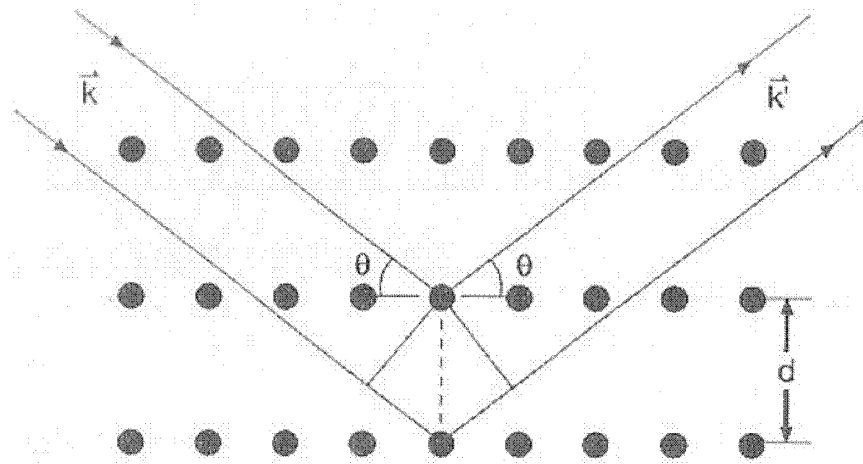


Bild 1.5-7: Streuung an Gitterpunkten einer Ebene

Diese können jeweils Eckpunkte einer Einheitszelle sein. Durch eine Interferenz der Streuwellen diskreter Punkte können zusätzliche Effekte und Auswahlregeln entstehen (Strukturfaktor, Überstrukturreflexe u.a. [14,17]).

Die Bragg-Bedingung ist in der Praxis nicht einfach zu erfüllen: Bei festliegendem k (monochromatische Strahlung) muß ein Kristall sehr genau orientiert werden, um eine Bragg-Reflexion zu ermöglichen. Geringe Abweichungen von der idealen Orientie-

rung, z.B. durch eine Gitterverzerrung, lassen die Intensität der gestreuten Welle stark absinken und auf diese Weise die Gitterverzerrung sichtbar werden (Bild 1.5-8).

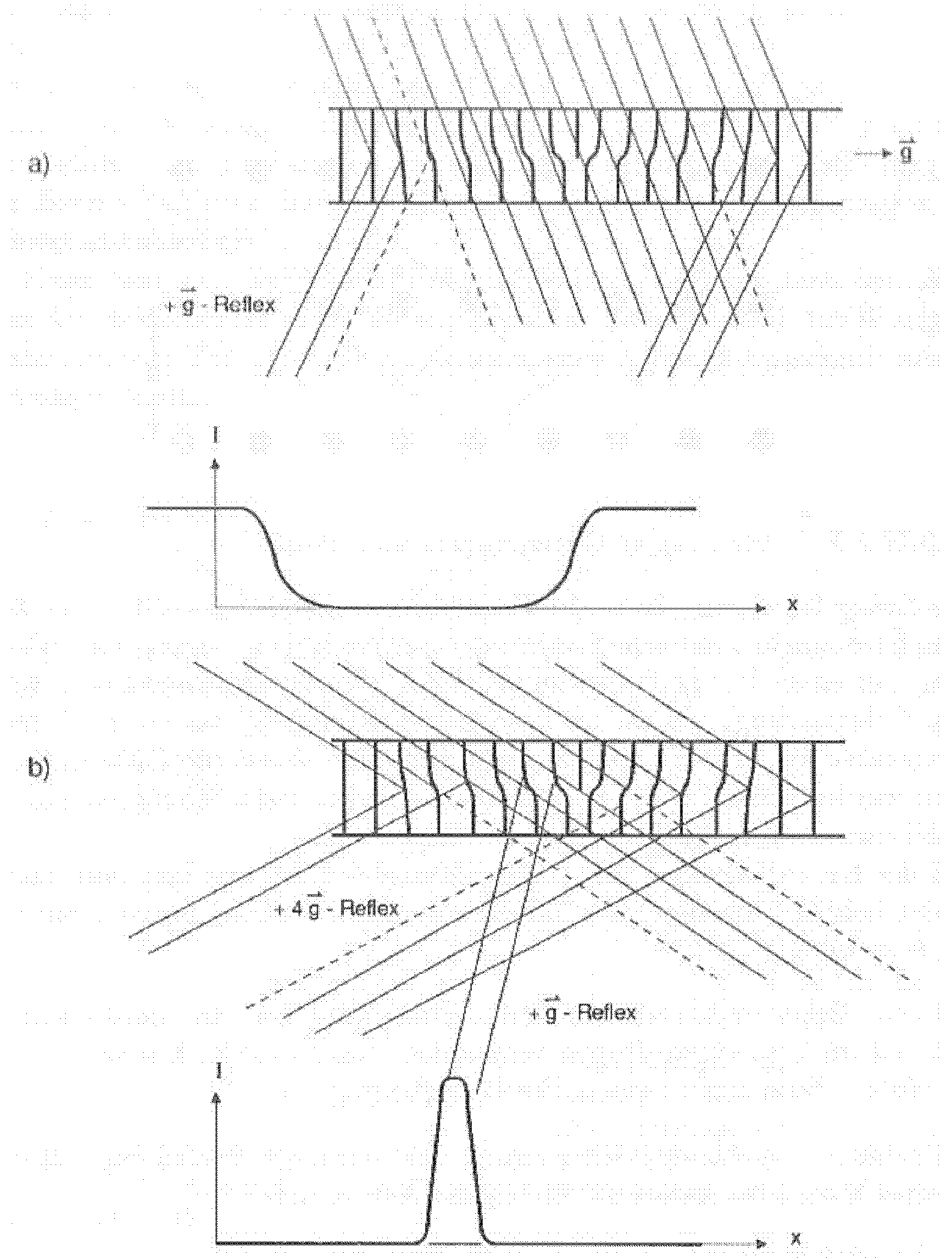


Bild 1.5-8: Abbildung von Gitterverzerrungen über Bragg-Reflexion
 a) am Ort der Gitterverzerrung wird die Gitterebene aus der idealen Bragg-Orientierung herausgedreht, d.h. die Gitterverzerrung erscheint als Gebiet mit abgeschwächter Intensität I des gebeugten Strahls (Hellfeld-Abbildung).
 b) nur am Ort der Gitterverzerrung gibt es Bereiche, wo die Bragg-Bedingung erfüllt ist, d.h. die Gitterverzerrung erscheint als Gebiet mit maximaler Intensität I des gebeugten Strahls (Dunkelfeld-Abbildung)

Die beschriebenen Effekte werden in der **Röntgentopographie** und **Elektronenmi-**

kroskopie umfassend ausgenutzt. Bei der Kristallstruktur- und Kristallorientierungsbestimmung läßt man meistens einen der beiden Parameter λ und θ in einem bestimmten Bereich variieren:

λ fest, θ variabel:

- Debye-Scherrer-Verfahren (Strukturbestimmung): das untersuchte Material wird, zu einem Pulver vermahlen, durchstrahlt. Einige der Körner erfüllen dann immer die Braggbedingung
- Drehkristallmethode (Orientierungsbestimmung): φ wird durch Rotation eines ein-kristallinen Stabes um die eigene Achse variiert

θ fest, λ variabel:

- Laue-Verfahren (Orientierungsbestimmung): der Kristall wird mit polychromatischem Licht (kontinuierliche Röntgenbremsstrahlung) bestrahlt.

2 Einführung in die Gibbs'sche Thermodynamik

2.1 Entropie

Die Eigenschaften der Werkstoffe werden in entscheidendem Maße durch die Gesetze der Thermodynamik bestimmt. Eine wichtige Größe dabei ist die *Entropie*. Dazu das folgende Gedankenexperiment:

Wir stellen uns einen Eimer vor, der mit weißen Kugeln gefüllt ist. Darauf möge eine weitere Schicht mit roten Kugeln angeordnet sein. Diesen Zustand wollen wir als geordnet bezeichnen. Decken wir jetzt den Eimer ab und schütteln ihn kräftig, dann sagt unsere Erfahrung, daß sich die weißen und roten Kugeln durchmischen werden. Im Endzustand werden die roten Kugeln völlig regellos unter den weißen Kugeln verteilt sein, d.h. einen völlig ungeordneten Zustand annehmen. Auch wenn wir jetzt fortfahren, den Eimer zu schütteln, wird der ungeordnete Zustand beibehalten werden. Es ist außerordentlich unwahrscheinlich, daß nach einigen (oder Hunderten) Schüttelversuchen zu irgendeinem Zeitpunkt der geordnete Zustand wieder eintritt.

Wenn wir also (durch Schütteln) den Kugeln die Möglichkeit geben, ihre Plätze zu wechseln, dann wird – ohne irgendwelche weiteren Einflüsse – der Zustand der Kugeln von einem geordneten in einen ungeordneten übergehen. Das gilt ganz generell: Jedes System in der Natur geht selbständig von einem geordneten in einen ungeordneten, bzw. von einem Zustand höherer Ordnung in einen Zustand niedrigerer Ordnung über, wenn das nicht mit einem allzu großen Anstieg der Energie verbunden ist. Würden sich nämlich die roten Kugeln gegenseitig stark anziehen (z.B. durch eingebaute Permanentmagnete), dann würde auch ein nachhaltiges Schütteln nicht zu einem Abweichen aus einem ursprünglichen geordneten Zustand führen.

Die Ursache dafür, daß die Kugeln in dem Eimer von einem geordneten in einen ungeordneten Zustand übergehen, hat eine einfache Erklärung: Es gibt viel mehr Anordnungsmöglichkeiten für alle Kugeln, wenn sie regellos untereinander verteilt sein können, als wenn sie nach einem vorgeschriebenen Schema plaziert werden müssen. Setzen wir voraus, daß sämtliche Zustände insgesamt etwa die gleiche (potentielle) Energie besitzen, dann werden sie auch alle etwa mit der gleichen Wahrscheinlichkeit angenommen. Damit ist das Annehmen eines geordneten Zustandes einfach unwahrscheinlich, weil es viel weniger Möglichkeiten in dieser Anordnung gibt. Diesen Zusammenhang kann man nach den Gesetzen der Permutatorik quantitativ erfassen.

Wir nehmen an, die *Gesamtzahl* der Kugeln im Eimer wäre N , die Anzahl der *roten* Kugeln n . Im *ungeordneten* Zustand können alle Kugeln beliebig miteinander vertauscht werden, unabhängig von der Farbe. Damit ist die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten w^{un} gleich der Anzahl der Permutationen:

$$w^{un} = N! := N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1 \quad (1)$$

Das Zustandekommen dieser Formel kann man sich leicht erklären: Wenn wir N Kugeln auf N dafür vorgesehene Plätze verteilen und dieses sukzessiv durchführen, dann haben wir für die erste Kugel N Möglichkeiten, für die zweite $N-1$, weil jeweils ein Platz schon besetzt ist, für die nächste $N-2$, usw. Für jede Wahl können alle anderen Platzverteilungen permutiert werden, d.h. insgesamt geht das Produkt der Möglichkeiten ein.

Die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten im *geordneten* Zustand, wenn die Position der roten Kugeln in der obersten Schicht festgehalten wird, ergibt sich durch die Permutationsmöglichkeiten jeweils der roten und weißen Kugeln untereinander, also

$$w^{ord} = n! \cdot (N-n)! \quad (2)$$

In der Thermodynamik wird als Bezugsgröße für den Ordnungszustand die **Entropie** S definiert. Für den vorliegenden Fall ergibt sich (s. Band 2 dieser Reihe oder Standardliteratur zur Thermodynamik):

$$S = k \ln w \quad (3)$$

mit der Boltzmannkonstanten k . Das setzt aber voraus, daß die Energie der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten (Mikrozuständen) etwa gleich ist (innerhalb der Größenordnung der thermischen Energie kT), was in praktischen Beispielen durchaus nicht immer erfüllt ist. Für den wichtigen Grenzfall kleiner Konzentrationen (verdünnter Lösungen) gilt aber (3) recht genau. Eine ausführlichere Diskussion dieser Problematik erfolgt im Folgebund "Halbleiter".

Speziell für unser Kugelmodell sind die Entropien für den ungeordneten und geordneten Zustand:

$$\left. \begin{aligned} S^{un} &= k \ln N! \\ S^{ord} &= k \ln [n!(N-n)!] \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Der quantitative Vergleich von (1) und (2) zeigt, daß bei hinreichend großem N im ungeordneten Zustand die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten, und damit die Entropie, ungleich viel größer ist als im geordneten Zustand. Hat jede dieser Konfigurationen dieselbe Energie, dann wird aufgrund der größeren Anordnungsmöglichkeiten jedes System von sich aus vom geordneten Zustand in den ungeordneten übergehen, d.h. *seine Entropie erhöhen*. Dieses ist eine der fundamentalen Aussagen der Thermodynamik: Ein geschlossenes System mit konstanter Gesamtenergie wird sich von selbst (d.h. spontan) so verändern, daß seine Entropie dabei zunimmt. Erst wenn die Entropie den maximal möglichen Wert angenommen hat, befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht und wird sich nicht weiter verändern.

Der Zuwachs an Entropie beim Übergang vom geordneten in den ungeordneten Zustand (allgemeiner: von einem Zustand höherer in einen mit niedrigerer Ordnung) wird als *Mischentropie* S^M bezeichnet:

$$S^M := S^{un} - S^{ord} = k \left\{ \ln N! - \ln [n!(N-n)!] \right\} = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (5)$$

Diese Formel kann mathematisch leichter behandelt werden, wenn man sie mit Hilfe der Stirling'schen Formel umwandelt

$$\ln x! \underset{x \gg 10}{=} x \cdot \ln x - x \quad (6)$$

Dieses ist eine gute Näherung für Zahlen x , die viel größer sind als 10, d.h. die Näherung ist in unserem Fall gut anwendbar. Nach einigem Umrechnen bekommt (5) dann die Form [17,18]

$$S^M(N, n) = +k \{ N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) \} \quad (7)$$

Es ist zweckmäßig, an dieser Stelle eine Teilchenkonzentration (gemessen in Atomprozent) c einzuführen durch die Definition

$$c := c_n = \frac{n}{N} \Leftrightarrow 1 - c = \frac{N-n}{N} \quad (8)$$

Dann läßt sich (7) überführen in

$$S^M(N, c) = -k \cdot N \{ c \ln c + (1-c) \ln(1-c) \} \quad (9)$$

$$\Rightarrow \frac{S^M(N, c)}{N} = -k \{ c \ln c + (1-c) \ln(1-c) \} \quad (10)$$

Die zuletzt aufgeführte Funktion $(S^M/N)(c)$ hängt nur noch von c , nicht aber von der Kugelzahl N ab, sie hat die Bedeutung einer *Mischentropie pro Teilchen* (d.h. in dem oben betrachteten System pro Kugel – ohne Berücksichtigung der Farbe). Nach dem Gesetz von Bernoulli-l'Hospital geht diese Funktion gegen Null bei $c = 0$ und $c = 1$. Dazwischen steigt sie auf ein Maximum an bei $c = 0,5$ (Bild 2.1-1).

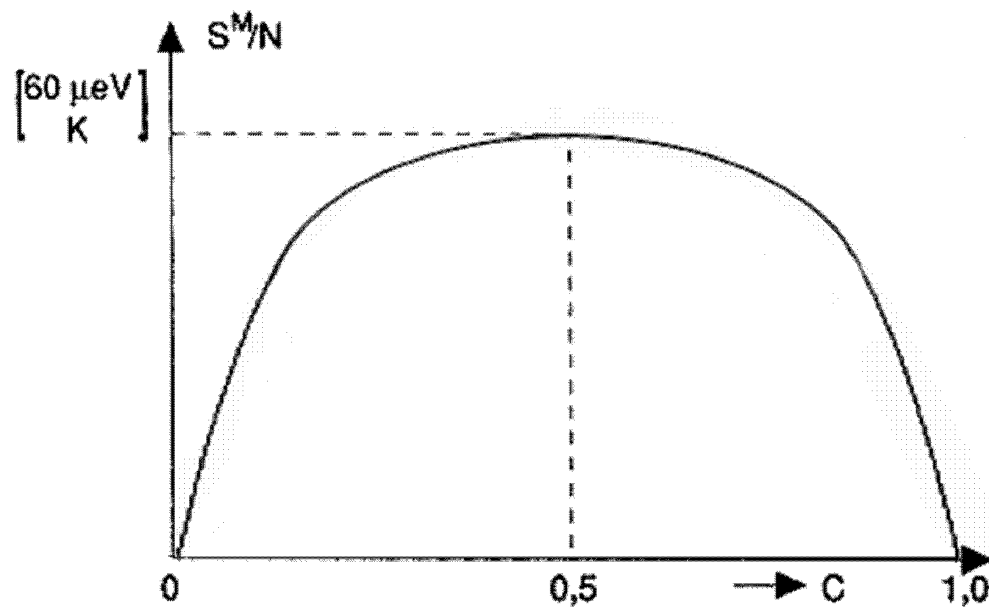


Bild 2.1-1: Abhängigkeit der Mischentropie pro Teilchen einer Legierung (bzw. von n roten Kugeln in einem System mit insgesamt N roten und weißen Kugeln, nach [18])

Der Maximalwert der Entropie pro Teilchen ergibt sich zu

$$\left. \frac{S^M}{N} \right|_{\max} = \left. \frac{S^M}{N} \right|_{c=0,5} = -k \left\{ 2 \cdot \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right\} \cong + \frac{60 \mu eV}{K} \quad (11)$$

Die Zunahme der Entropie ist besonders stark bei $c \approx 0$ und $c \approx 1$, da dort die $(S^M/N)(c)$ -Kurve wegen des \ln -Terms eine unendlich große Steigung besitzt.

Wir ersetzen jetzt das Eimermodell durch einen Kristall (*Matrix-oder Wirtskristall*) mit insgesamt N Gitterplätzen, in welchem sich $N-n$ Atome einer vorgegebenen Sorte (Element), sowie n einer anderen Sorte (anderes Element) befinden. c wird dann als *Fremdatomkonzentration* bezeichnet, gemäß der Voraussetzung $c \approx 0$ wird diese als sehr klein angenommen. Wie ändert sich jetzt die Mischentropie der verdünnten Lösung, wenn wir ein Fremdatom entfernen (dabei ändert sich auch N um 1, d.h. es gilt $dN = dn$)? Die Ableitung von (9) nach n erbringt:

$$\frac{dS^M(N,c)}{dn} =: S_n^M = \left. \frac{\partial S^M}{\partial N} \right|_{c=\text{const}} \frac{dN}{dn} + \left. \frac{\partial S^M}{\partial c} \right|_{N=\text{const}} \frac{dc}{dn} \quad (12)$$

Die partiellen Differentiale bedeuten jeweils, daß die Ableitung nach der spezifizierten Variablen erfolgt, während alle anderen Variablen konstant gehalten werden.

(12) läßt sich physikalisch interpretieren als Änderung der Mischentropie eines Kristalls, wenn wir ein Fremdatom daraus entfernen. Dabei können zwei Fälle unterschieden werden:

1. Das Fremdatom wird von der Oberfläche des Kristalls entfernt, dadurch ändert sich ebenfalls das Kristallvolumen um das Volumen des Atoms, bzw. die Anzahl der Gitterplätze N nimmt ebenfalls um 1 ab. Dann folgt aus (12):

$$dN = dn \Rightarrow S_n^M = \frac{\partial S^M}{\partial N}(c) + \frac{\partial S^M}{\partial c} \frac{dc}{dn} \stackrel{(9)}{=} \frac{S^M}{N}(c) + \frac{\partial S^M}{\partial c} \frac{dc}{dn} \quad (13)$$

2. Das Fremdatom hinterläßt beim Verlassen des Kristalls einen unbesetzten Gitterplatz (**Gitterleerstelle**), d.h. die Zahl N der Gitterplätze wird nicht geändert. In diesem Fall gilt mit (12):

$$dN = 0 \Rightarrow S_n^M = \frac{\partial S^M}{\partial c} \frac{dc}{dn} \quad (14)$$

$$\text{oder direkt mit (12): } S_n^M = \frac{\partial S^M(N, n)}{\partial n} \quad (15)$$

Für den gemeinsamen Term in (13) und (14) gilt:

$$\frac{\partial S^M(N, c)}{\partial c} \stackrel{(9)}{=} -k \cdot N \frac{\partial \{c \ln c + (1-c) \ln(1-c)\}}{\partial c} = -k \cdot N \left\{ \ln \frac{c}{1-c} \right\} \quad (16)$$

$$\frac{dc}{dn} = \frac{\partial(n/N)}{\partial N} \frac{dN}{dn} + \frac{\partial(n/N)}{\partial n} \left\{ \begin{array}{l} \stackrel{dN=dn}{=} -\frac{n}{N^2} + \frac{1}{N} \quad 0 < c \ll 1 \approx \frac{1}{N} \\ \stackrel{dN=0}{=} \frac{1}{N} \end{array} \right. \quad (17a)$$

$$(17b)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S^M}{\partial c} \frac{dc}{dn} = -k \cdot N \left\{ \ln \frac{c}{1-c} \right\} \left(-\frac{c}{N} + \frac{1}{N} \right) = -k \left\{ \ln \frac{c}{1-c} \right\} (1-c) \quad (18)$$

Im folgenden sollen in Bild 2.1-1 die Bereiche mit einer besonders starken Entropieänderung (bei $c \approx 0$ und $c \approx 1$) näher betrachtet werden. Dabei beschränken wir uns auf den Fall $c \approx 0$ (*verdünnte Lösung*), da sich der Fall $c \approx 1$ symmetrisch dazu verhält. In diesem Fall reduziert sich (18) auf

$$\Rightarrow \frac{\partial S^M}{\partial c} \frac{dc}{dn} = -k \ln c \quad (19)$$

Weiterhin gilt mit (10) bei verdünnten Lösungen:

$$\frac{S^M}{N}(c) \underset{0 < c \ll 1}{\approx} -k \cdot c \ln c \quad (20)$$

$$\text{d. h. für } 0 < c \ll 1 \text{ gilt: } \frac{S^M}{N}(c) \ll -k \cdot \ln c \ll \frac{\partial S^M(N, c)}{\partial c} \quad (21)$$

Die Ursache hierfür liegt in der Tatsache, daß bei kleinen Konzentrationen die Steigung der S^M -Kurve stark zunimmt. Der erste Term auf der rechten Seite von (13) kann nach (21) bei verdünnten Lösung vernachlässigt werden, so daß die Unterscheidung der beiden Fälle in (13) und (14) irrelevant wird. Damit gilt generell:

$$0 < c \ll 1 \Rightarrow S_n^M(c) \approx -k \cdot \ln c \quad (22)$$

d.h. die (differentielle) Entropie pro Fremdatom nimmt mit abnehmender Konzentration stark zu (Bild 2.1-2).

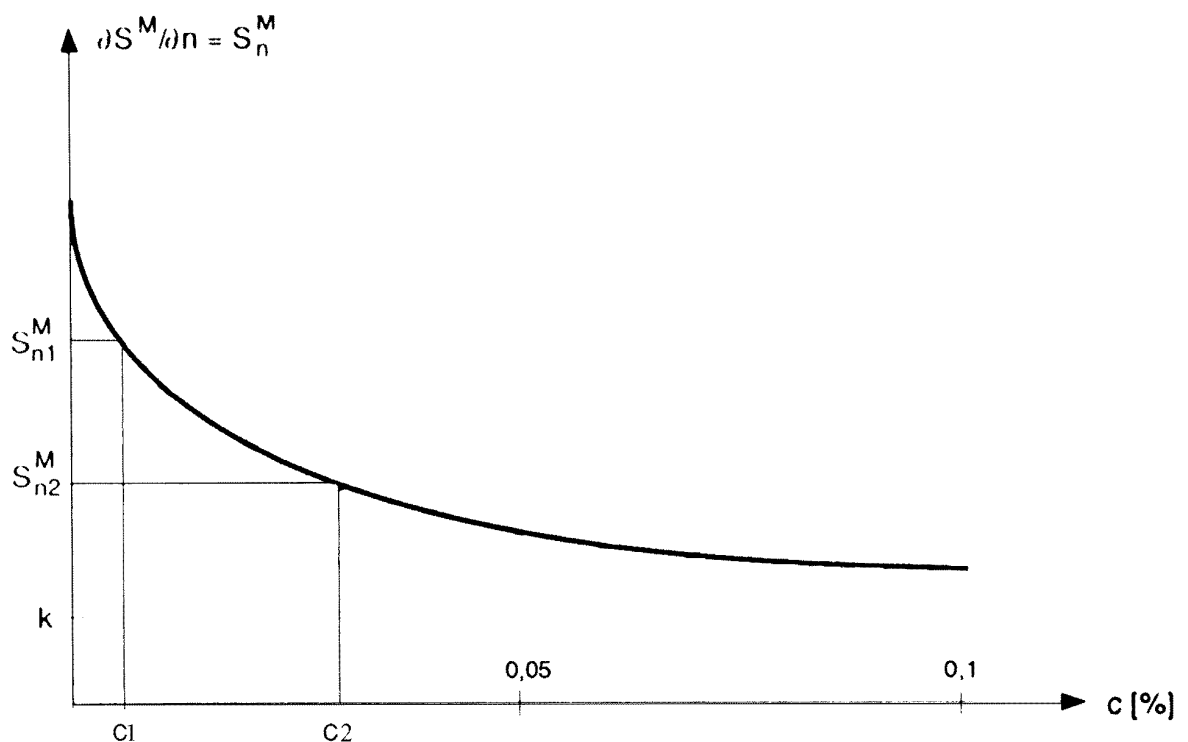


Bild 2.1-2: Differentielle Mischentropie pro Fremdatom in Abhängigkeit von der Konzentration im Konzentrationsbereich einer verdünnten Lösung.

Die zu Beginn des Abschnittes abgeleitete Aussage, daß sich ein System von selbst in der Weise verändert, daß es einen Zustand maximaler Entropie annimmt, hat eine sehr grundlegende Bedeutung: Sehr häufig ist nämlich die Zunahme der Entropie mit einer Ortsverlagerung der Atome (bzw. Kugeln) verbunden, d.h. auch der Teilchentransport kann entscheidend mit den Entropieverhältnissen in einem System zusammenhängen.

Hierzu betrachten wir zwei nebeneinander angeordnete Systeme 1 und 2 mit unterschiedlichen Fremdatomkonzentrationen c_1 und c_2 (ohne Beschränkung der Allgemeinheit betrachten wir verdünnte Lösungen mit $c_1 < c_2$). Was passiert, wenn wir ein Fremdatom aus dem einen System in das andere überführen? Die Entfernung des Fremdatoms aus dem System mit c_2 verringert zwar dort die Entropie um S_{n2}^M , beim Einbringen desselben Fremdatoms in das System mit c_1 wird aber dafür die Entropie S_{n1}^M gewonnen. Insgesamt ergibt sich also die Entropieveränderung:

$$S_{n1}^M - S_{n2}^M \underset{c_1 < c_2}{>} 0 \quad (23)$$

(16)

Das Überwechseln des Fremdatoms aus dem System 2 (mit c_2) in das System 1 (mit c_1) ist also mit einer Vergrößerung der Entropie des Gesamtsystems verbunden, das aus der Gesamtheit der Systeme 1 und 2 besteht. Nach dem oben entwickelten Kriterium ist das Überwechseln damit ein Prozeß, welcher von selbst abläuft, d.h. ohne äußere Einwirkung stattfindet.

Auch dieses Beispiel läßt sich mit dem anfangs beschriebenen Eimermodell veranschaulichen: Sind nämlich in dem Eimer zwei Bereiche mit unterschiedlichen Konzentrationen roter Kugeln übereinander angeordnet, dann führt ein Schütteln des Eimers zu einer Durchmischung beider Bereiche, die erfahrungsgemäß zu einer gleichmäßigen Konzentration im gesamten Eimer führt. Die roten Kugeln haben also eine Tendenz, aus dem Bereich hoher Konzentration in einen mit niedriger überzuwechseln, d.h. ihnen ist eine festgelegte Bewegungsrichtung vorgegeben.

Uns ist die Vorstellung vertraut, daß die Bewegung eines Körpers (bzw. Teilchens) das Resultat des Einwirkens einer *Kraft* ist. Im obigen Beispiel wurde gezeigt, daß sich Fremdatome aus einem Bereich hoher Konzentration in einen Nachbarbereich mit einer niedrigeren Konzentration bewegen, *ohne* daß etwa eine von außen wirkende Kraft (wie z.B. die Schwerkraft) auf sie Einfluß hat. Die treibende Kraft für diesen Prozeß entsteht allein durch die Entropiezunahme, d.h. es findet ein nicht durch die bekannten äußeren Felder zu beschreibender Prozeß statt.

Es liegt nahe, den Begriff der Kraft so zu verallgemeinern, daß auch die Teilchenbewegung aufgrund des beschriebenen Prozesses erfaßt wird. Wenn wir die Lage des Teilchens mit den Koordinaten x_a (Anfangszustand vor dem Ortswechsel) und x_e (Endzustand nach dem Ortswechsel) kennzeichnen, dann ist die Kraft auf das Teilchen proportional zur Entropiezunahme ΔS_n pro Teilchen beim Ortswechsel, geteilt durch

den beim Ortswechsel zurückgelegten Weg $x_e - x_a$:

$$F_{chem} = \frac{T \Delta S_n}{x_e - x_a} \quad (24)$$

Um auf die gebräuchliche Einheit der Kraft (Energie pro Länge) zu kommen, multiplizieren wir die Entropiezunahme mit der Umgebungstemperatur T des Systems. Weiterhin verwenden wir für die Entropiezunahme beim Ortswechsel der Teilchen den Ausdruck (17), wobei wir die Indizes a und e für den Anfangs- und Endzustand verwenden:

$$F_{chem} = \frac{T(S_{ne} - S_{na})}{x_e - x_a} \xrightarrow{x_e \rightarrow x_a} + T \frac{dS_n}{dx} \quad (25)$$

Dieses ist die Definition der **chemischen** oder **Entropiekraft** auf ein Teilchen.

Wird diese sehr allgemeine Definition angewendet auf die oben behandelten verdünnten Lösungen, dann wird die Entropie in (25) maßgeblich bestimmt durch die Mischentropie mit einer Konzentrationsabhängigkeit nach (22). Eingesetzt in (25) ergibt sich für diesen Spezialfall als chemische Kraft die **Diffusionskraft**:

$$F_{diff}(c) = + T \frac{dS_n^M}{dx} = T \frac{\partial S_n^M}{\partial c} \frac{dc}{dx} = - \frac{kT}{c} \frac{dc}{dx} \quad (26)$$

Die Größe kT kommt in der Werkstoff- und Bauelementphysik häufig vor, sie wird als **thermische Energie** bezeichnet und hat bei Raumtemperatur einen Wert von ca. 26 meV.

Die Gleichung (20) zeigt, daß die Diffusionskraft entgegengesetzt zum Konzentrationsgradienten zeigt: Teilchen diffundieren (unter den bisher gültigen Voraussetzungen, d.h. bei der energetischen Gleichwertigkeit aller Konfigurationen) vom Gebiet hoher in das Gebiet niedriger Konzentration. Dadurch werden Konzentrationsunterschiede abgebaut, der Gleichgewichtszustand, bei dem schließlich keine Kräfte mehr wirken, ist:

$$F_{diff}(c) = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \Leftrightarrow c = const \quad (21)$$

also ein vollständiger Ausgleich der Konzentrationen.

Die bisher betrachtete Mischentropie beschreibt die Anordnungsvielfalt, welche durch die unterschiedlichen Verteilungsmöglichkeiten von Fremdatomen in einem Wirtsgitter (Matrix) entsteht. In der Natur gibt es sehr viel mehr Möglichkeiten, die Anordnungsvielfalt in einem System zu vergrößern (Bild 2.1-3):

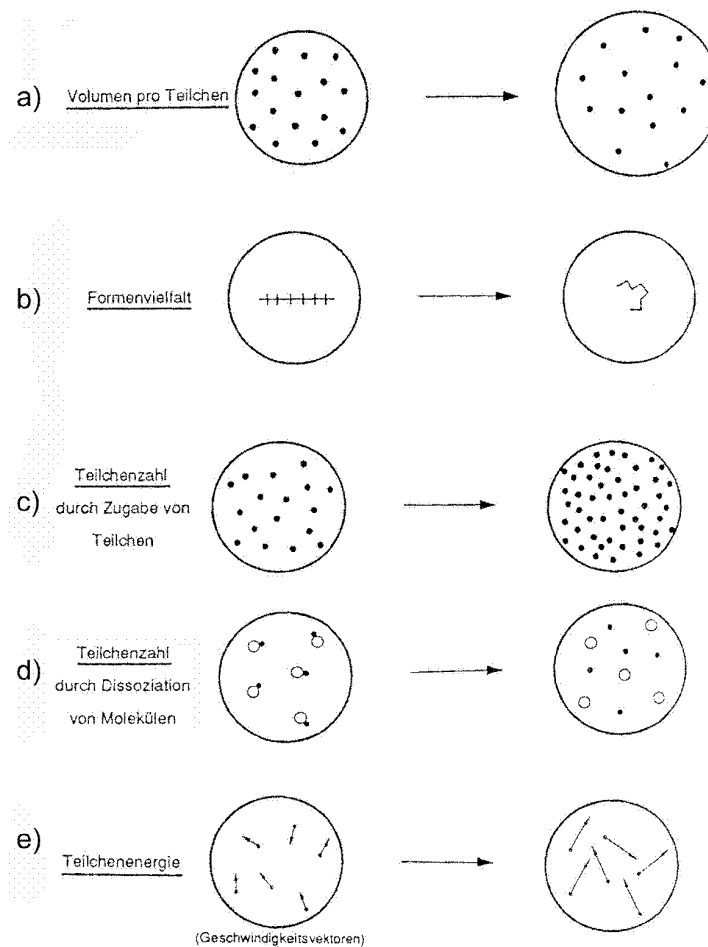


Bild 2.1-3: Methoden zur Vergrößerung der Entropie (nach [19])

Eine Vergrößerung der Anordnungsvielfalt kann auf sehr verschiedene Arten erreicht werden:

1. Mischung eines Systems aus verschiedenartigen Teilchen (Mischentropie nach (5))
2. Vergrößerung des zugelassenen Teilchen *volumens*: Je größer dieses Volumen ist, umso mehr Anordnungsmöglichkeiten (z.B. Ortsvektoren) gibt es für den Aufenthalt der Teilchen. Das Volumen pro Teilchen kann z.B. durch Vergrößerung des Gesamtvolumens für das System zunehmen (Bild a)
3. Die Anordnungsvielfalt einer Gruppe von Teilchen nimmt zu, wenn die äußeren Randbedingungen eine weniger geordnete Konfiguration zulassen. Beispiel in Bild b): Eine langgestreckte Polymerkette hat weniger Anordnungsmöglichkeiten als eine belebig ausgerichtete. Auch in einem Kristallgitter können bestimmte Anordnungen von Atomen auf benachbarten Plätzen eine größere Anzahl g^{at} von Anordnungen (*Konfigurationen*) annehmen als andere. Die aus der Zahl der Anordnungen nach (3) resultierende Entropie wird als *Konfigurationsentropie* S^{at} bezeichnet. Die *Konfigurationsentropie* pro Teilchen ist dann:

$$S_n^{at} = k \frac{\partial \ln g^{at}}{\partial n} \quad (22)$$

4. Die Gesamtentropie eines Systems setzt sich aus der Summe aller Teilchenentropien S_n zusammen. Eine Vergrößerung der Teilchenzahl erhöht damit im allgemeinen die Gesamtentropie. Beispiel in Bild c): Hinzufügen neuer Teilchen, in Bild d) Zerfall oder Dissoziation von Teilchen.
5. Auch die Vergrößerung der Teilchenenergie kann die Anordnungsvielfalt erhöhen: Sie kann z.B. dazu führen, daß Energiebarrieren überwunden werden, welche die räumliche Anordnungsvielfalt der Teilchen einschränken.

Alle denkbaren Mechanismen entsprechend Bild 2.1-3 führen zu Teilchenentropien S_n , welche nach (25) die Ursache für das Auftreten von Kräften sein können, d.h. die zu Beginn des Abschnitts behandelte Mischentropie stellt nur einen (in der Praxis sehr wichtigen) Sonderfall dar. Im Gegensatz zur Mischentropie kann die Berechnung z.B. von Konfigurationsentropien allerdings extrem aufwendig werden und Kenntnisse voraussetzen, die nach dem heutigen Stand des Wissens nicht oder nur unzureichend vorhanden sind. In vielen Fällen kann nur aus experimentell beobachteten Zusammenhängen auf die vorhandenen Teilchenentropien zurückgeschlossen werden.

Einfach zu berechnen ist die Entropie eines *idealen Gases nicht wechselwirkender Teilchen*, das z.B. bei höheren Temperaturen durch die Edelgas-Elemente des Periodensystems realisiert wird, in relativ grober Näherung auch durch andere Gase wie die Luftatmosphäre. Die Berechnung ergibt (Band 2, Abschnitt 1):

$$S_n = k \left\{ - \ln \frac{c(x)}{c_L} + \frac{3}{2} \right\} \quad (29)$$

mit einer charakteristischen Konstanten c_L . Auch Ladungsträgern in Halbleitern kann eine Entropie nach (29) zugeordnet werden (*Elektronengas*, s. Band 2, Abschnitt 1). Eine Berechnung wie in (26) ergibt für ideale Gase dieselbe Diffusionskraft wie für Fremdatome in verdünnten Lösungen.

2.2 Chemisches Potential

Im vorangegangenen Abschnitt wurde über die Beziehung (2.1-25) ein verallgemeinerter Kraftbegriff eingeführt: Die auf ein Teilchen wirkende chemische oder Entropiekraft wird bestimmt durch die Entropiezunahme des Systems bei einer Verlagerung des Teilchens. Im folgenden wird gezeigt werden, daß auch der konventionelle Begriff der Feldkraft (= Abnahme der potentiellen Energie eines Teilchens mit der Teilchenverlagerung) in das Konzept der chemischen Kraft eingefügt werden kann.

Eine wesentliche Größe dabei ist die gesamte kinetische Energie W_{kin}^g aller Teilchen des Systems. Wir wollen das Gesamtsystem als ruhend annehmen, d.h. es soll sich nicht mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit durch den Raum bewegen. Dann zeigt die Erfahrung, daß die Teilchen des Systems trotzdem (oberhalb des absoluten Nullpunkts der Temperatur) nicht unbewegt bleiben, sondern eine Wärmebewegung ausführen. Diese erfolgt bei verschiedenen Teilchen in allen Raumrichtungen, d.h. in ihrer Summe addieren sich alle Einzelbewegungen in der Weise, daß keine Bewegung des Gesamtsystems stattfindet. In Kristallgittern besteht W_{kin}^g aus der kinetischen Energie der Atombewegung um den Gitterplatz herum, die so erfolgt, daß sich jedes Gitteratom zwar *im zeitlichen Mittel* auf seinem Gitterplatz befindet, zu einem beliebig ausgewählten Zeitpunkt aber auf einer Position in der Umgebung des Gitterplatzes. Die jeweilige Lage ändert sich aufgrund der mit der kinetischen Energie des Teilchens verbundenen Geschwindigkeit mehr oder weniger schnell.

Typisch für Festkörper und Flüssigkeiten ist, daß die Auslenkung der Atome durch die Gegenwart von Nachbaratomen behindert wird, d.h. der Bewegungsspielraum der Atome ist in charakteristischer Weise eingeschränkt. Diese Randbedingung gilt weit weniger für die am Ende des Abschnitts 2.1 eingeführten idealen Gase nichtwechselwirkender Teilchen: In diesem Fall können sich die Gasteilchen frei in allen Raumrichtungen bewegen, ohne in irgendeiner Weise an einen bestimmten Punkt im Raum gebunden zu sein. Dennoch erfolgt auch bei einzelnen Gasteilchen die Bewegung mit gleicher Wahrscheinlichkeit in allen Raumrichtungen: Die Gasteilchen stoßen nämlich nach einer gewissen (in der Praxis meist sehr kurzen) Zeit mit anderen Gasteilchen zusammen. Nach den Gesetzen des elastischen oder inelastischen Stoßes ändern sie dabei ihre Richtung und Geschwindigkeit. Insgesamt kann also auch ein Gasbehälter (z.B. ein Luftballon) ruhen, obwohl die Gasteilchen darin eine erhebliche kinetische Energie enthalten können. Wiederum ist das Kennzeichen, daß die mit der kinetischen Energie verbundene Bewegung der einzelnen Atome (oder Moleküle) mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Raumrichtungen erfolgt, so daß sie insgesamt zu keiner Bewegung des Systems führen.

Diese Form der kinetischen Energie, die sich natürlich von der kinetischen Energie z.B. eines Geschosses grundsätzlich unterscheidet, wird auch als *Wärmeenergie* bezeichnet.

net, sie hängt eng zusammen mit der makroskopisch meßbaren *Temperatur* des Systems: Jedes Vielteilchensystem kann im Gleichgewicht mit seiner Umgebung auf diese Weise eine Energie W_{kin}^g aufnehmen, deren Größe von der Umgebungstemperatur abhängt. Bei der Zu- und Abführung von W_{kin}^g aus oder in die Umgebung gelten die Gesetze der *Energieerhaltung*.

Die im vorangegangenen eingeführte gesamte kinetische Energie W_{kin}^g , die zwar zu einer erheblichen Bewegung der einzelnen Teilchen eines Systems, nicht aber zu einer Bewegung des Gesamtsystems führt, hat auch einen Einfluß auf die Realisierung der Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten aller Teilchen und damit auf die Entropie: In einem vorgegebenen Zeitraum können nämlich umso mehr verschiedene Anordnungsmöglichkeiten realisiert werden, je größer die mittlere Teilchengeschwindigkeit, und damit die kinetische Energie, ist. Im Ergänzung zu der im Abschnitt 2.1 behandelten Anordnungsvielfalt im *Ortsraum* wird jetzt zusätzlich eine Anordnungsvielfalt im *Zeitraum* betrachtet: Die Beobachtung der Natur zeigt, daß das System – wenn es die äußeren Randbedingungen zulassen – von sich aus in einen Zustand übergeht, bei dem es innerhalb einer vorgegebenen Zeitspanne möglichst viele verschiedene Anordnungen annimmt. Die Aufnahme von kinetischer Energie W_{kin}^g im oben definierten Sinne ist also mit einem Anstieg eines Beitrags S^{kin} der Entropie verbunden. Die Berechnung von S^{kin} kann über die Maximierung der Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten zweier Systeme erfolgen, die sich in einem thermischen Kontakt miteinander befinden, wobei zwar ein Energieaustausch zwischen beiden Systemen zugelassen ist (z.B. durch eine elastische Trennwand), nicht aber ein Teilchenaustausch ([19], Band 2, Abschnitt 1.2.1). Für den Zuwachs der Entropie ΔS^{kin} eines Systems bei Übernahme der (ungerichteten) kinetischen Energie ΔW_{kin}^g gilt die Beziehung:

$$\Delta S^{\text{kin}} = \frac{\Delta W_{\text{kin}}^g}{T} \quad (1)$$

wobei T die Temperatur des betrachteten Systems, gemessen in der absoluten Temperaturskala (Einheit Kelvin) beschreibt. Beziehen wir die Gleichung (1) wieder auf ein einzelnes Teilchen des Systems, dann ergibt sich

$$\frac{\partial \Delta S^{\text{kin}}}{\partial n} = \frac{\partial S^{\text{kin}}}{\partial n} =: S_n^{\text{kin}} = \frac{1}{T} \frac{\partial \Delta W_{\text{kin}}^g}{\partial n} =: \frac{\Delta W_{\text{kin},n}^g}{T} =: \frac{\Delta W_{\text{kin}}}{T} \quad (2a)$$

$$\Rightarrow S_n^{\text{kin}} = \frac{\Delta W_{\text{kin}}}{T} \quad (2b)$$

d.h. ΔW_{kin} beschreibt den Zuwachs der kinetische Energie *pro Teilchen* im gesamten Teilchensystem beim Hinzufügen oder der Wegnahme *eines* Teilchens n und ist zu unterscheiden vom Zuwachs der gesamten kinetischen Energie W_{kin}^g des Gesamtsystems! Für die thermodynamischen Betrachtungen in diesem und den folgenden Bänden der Reihe ist ein Übergang auf teilchenbezogene Größen, also die Ableitung der Ge-

samtgröße nach der Variablen n der Teilchenzahl, von Vorteil. Die partielle Ableitung bedeutet dabei, daß bei einer Änderung der Teilchenzahl um $dn = 1$ (Hinzufügen oder Entfernung eines einzelnen Teilchens) alle anderen Parameter des Systems erhalten bleiben: Bei einer genaueren Betrachtung wie in (2.1-13 und 14) muß diese Randbedingung nicht gewährleistet sein, obwohl sie in der Praxis in vielen Fällen eine untergeordnete Rolle spielt.

Wir betrachten jetzt den Fall, daß in einem Vielteilchensystem, das z.B. durch einen Kristall oder ein ideales Gas gegeben sein kann, ein Feld definiert ist, mit dem die Teilchen des Systems wechselwirken. Das könnte z.B. das Gravitationsfeld der Erde sein, welches jedes massenbehaftete Teilchen anzieht. Sind die Teilchen elektrisch geladen, dann wirkt sich das Feld einer elektrischen Feldstärke entsprechend aus. Kennzeichnend in jedem Fall ist, daß die *potentielle Energie pro Teilchen* W_{pot}

$$W_{pot} = - \frac{\partial W_{pot}^g}{\partial n} \quad (3)$$

(im Folgebund 2 bei Elektronen W_L genannt, W_{pot}^g ist die gesamte potentielle Energie des Systems) vom Ort abhängt: Bild 2.2-1 zeigt ein Beispiel dafür bei einer eindimensionalen Abhängigkeit in x -Richtung.

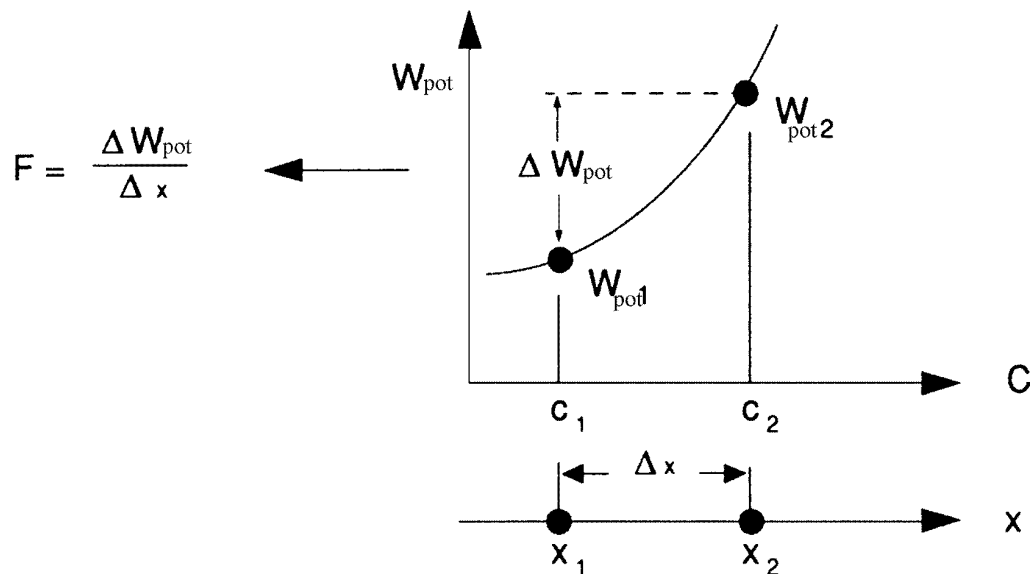


Bild 2.2-1

Beispiel für einen Ortsverlauf der potentiellen Energie *pro Teilchen* in einem Teilchensystem. Eine solche Abhängigkeit kann entstehen durch den Einfluß äußerer Felder oder durch einen inhomogenen Aufbau des Systems, bei dem z.B. die Wechselwirkungsenergie eines Teilchens mit seinen Nachbarn vom Ort abhängt. In der Mechanik wird eine *Feldkraft* F_{feld} durch den Gradienten der potentiellen Energie pro Teilchen definiert gemäß

$$F_{feld} = - \frac{\partial W_{pot}}{\partial x} \quad (4)$$

die ebenfalls ihren Ursprung in einem Zuwachs der Entropie findet.

Ein ähnlicher Verlauf der potentiellen Energie pro Teilchen kann auch bei Abwesenheit äußerer Felder auf andere Weise entstehen: Ändert sich nämlich der Aufbau oder die Zusammensetzung des Systems mit dem Ort (*inhomogenes System*), dann kann auch über eine lokal unterschiedliche Wechselwirkung eines Teilchens mit seinen Nachbarn eine ortsabhängige Wechselwirkungsenergie pro Teilchen entstehen. Das Ergebnis ist in beiden Fällen, daß eine Feldkraft F_{feld} nach (3) entsteht.

Auch die Feldkraft hat ihren Ursprung in einem Zuwachs der Entropie beim Übergang des Teilchens von einem Ort hoher zu einem Ort niedriger potentieller Energie (also von x_2 nach x_1 in Bild 2.2-1). Wird nämlich am Ort x_2 ein Teilchen entnommen und bei x_1 ein Teilchen hinzugefügt, dann ist die Änderung der Energie des Gesamtsystems

$$-W_{\text{pot}}(x_2) + W_{\text{pot}}(x_1) =: W_{\text{pot}}^1 - W_{\text{pot}}^2 =: -\Delta W_{\text{pot}} \quad (5)$$

Das negative Vorzeichen kennzeichnet die Tatsache, daß diese Energie "freierwird" und nach dem Prinzip der Energieerhaltung in eine andere Form überführt werden muß, da keine Energie "verloren gehen" darf. Eine der Möglichkeiten, die freiwerdende Energie (5) abzuführen, ist eine Umwandlung in kinetische Energie des Gesamtsystems (bei inhomogenen Systemen in einem Volumenbereich, in dem sich ein lokales Gleichgewicht ausbildet), so daß gilt

$$-\Delta W_{\text{pot}} + \Delta W_{\text{kin}} = 0 \Rightarrow \Delta W_{\text{pot}} = \Delta W_{\text{kin}} \quad (6)$$

Diese Umwandlung ist nach (1) mit einem Anstieg der Entropie verbunden, nach (2b) ergibt sich für jedes Teilchen, das sich von x_2 nach x_1 bewegt, die Entropievergrößerung S_n^{kin} des Gesamtsystems, wobei gilt:

$$S_n^{\text{kin}} \stackrel{(2b,6)}{=} \frac{\Delta W_{\text{pot}}}{T} \stackrel{(5)}{=} \frac{W_{\text{pot}}^2 - W_{\text{pot}}^1}{T} \quad (7)$$

Nach (2.1-25) ergibt sich daraus als chemische Kraft, die wir für diesen Fall der Entropieerzeugung *Feldkraft* nennen wollen:

$$F_{\text{feld}} \stackrel{(2.1-25)}{=} \frac{T \cdot S_n^{\text{kin}}}{x_1 - x_2} \stackrel{(7)}{=} \frac{(W_{\text{pot}}^2 - W_{\text{pot}}^1)}{x_1 - x_2} = - \frac{(W_{\text{pot}}^2 - W_{\text{pot}}^1)}{x_2 - x_1}$$

$$\Rightarrow \lim_{x_2 \rightarrow x} F_{\text{feld}} = - \frac{\partial W_{\text{pot}}}{\partial x} \quad (8)$$

d.h. es ergibt sich die bekannte und bereits in Bild 2.2-1 erläuterte Formel. Dieselbe Argumentation läßt sich durchführen, wenn wir anstelle der potentiellen Energie die *Gesamtenergie pro Teilchen* W_n verwenden, die definiert ist durch:

$$W^g := W_{kin}^g + W_{pot}^g \quad (9a)$$

$$\Rightarrow W_n := \frac{\partial W^g}{\partial n} = W_{kin} + W_{pot} \quad (9b)$$

In diesem Fall bekommt die Feldkraft die erweiterte Form

$$F_{feld} = - \frac{\partial W_n}{\partial x} \quad (10)$$

Die Feldkraft (10) ist aber nur ein *Teil* der insgesamt wirkenden chemischen Kraft, da die letztere auch andere Beiträge zur insgesamt wirkenden Kraft, wie z.B. die Diffusionskraft, mit einschließt.

Von Bedeutung ist, daß die Feldkraft nur dann die Form (10) annimmt, wenn die freiwerdende Energie tatsächlich in kinetische Energie des Gesamtsystems, d.h. in *Wärmeenergie*, umgesetzt wird. Bei anderen Formen der Energieumwandlung, wie z.B. die Erzeugung von angeregten Elektronen, Aussendung von Photonen (Lichtquanten), usw. müssen gesonderte Betrachtungen angestellt werden.

Im folgenden soll ein Ausdruck für die chemische Kraft hergeleitet werden, bei dem alle denkbaren Entropiebeiträge berücksichtigt werden. Dazu gehen wir aus von zwei Systemen 1 und 2 (z.B. Kristalle, Gasräume, etc.), in denen jeweils die *pro Teilchen (der durch die Variable n charakterisierten Sorte) definierten* Größen S_{ni}^M (nach (2.1-12)) und S_{ni}^{at} (nach (2.1-22)), darin sollen auch alle weiteren Entropiebeiträge enthalten sein), sowie die Temperatur T_i einen festen Wert haben ($i=1$ oder 2). Diese Forderung setzt in beiden Systemen ein lokales thermisches Gleichgewicht voraus, deshalb wird die im folgenden zugrundegelegte Thermodynamik auch als *Gleichgewichtsthermodynamik* bezeichnet.

Wir entnehmen dem System 2 ein Teilchen der durch n charakterisierten Sorte und fügen dieses Teilchen dem System 1 zu. Dabei wollen wir voraussetzen, daß sich durch diesen Transportvorgang weder im System 1 noch im System 2 die anderen Variablen ändern (kleine Störung), d.h. alle Größen des Typs S_n werden durch partielle Ableitungen beschrieben. Nach denselben Prinzipien wie in (2.1-23) und (7) ist dann die Entropieänderung ΔS_n^{ges} , die durch den Teilchenübergang bewirkt wird:

$$\Delta S_n^{ges} = S_{n1}^{ges} - S_{n2}^{ges} := S_{n1}^M + S_{n1}^{at} - (S_{n2}^M + S_{n2}^{at}) + \frac{W_n^2 - W_n^1}{T_1} \quad (11)$$

Wir fassen die *anordnungsbedingten Entropiebeiträge* S_n^M und S_n^{at} zu einer gemeinsamen Größe zusammen

$$S_{ni} := S_{ni}^M + S_{ni}^{at}; \quad i = 1, 2 \quad (12)$$

und setzen diese in (9) ein. Es folgt:

$$T_1 \Delta S_n^{ges} = T_1 (S_{n1} - S_{n2}) + W_n^2 - W_n^1 \quad (13)$$

$$= [W_n^2 - T_1 S_{n2}] - [W_n^1 - T_1 S_{n1}] \quad (14)$$

Wir streben jetzt an, daß in den Klammern jeweils nur Größen aus *einem* der beiden Systeme enthalten sind. Dazu addieren und subtrahieren wir den Term $T_2 S_{n2}$ und erhalten nach Umstellung

$$T_1 \Delta S_n^{ges} = [W_n^2 - T_2 S_{n2}] - [W_n^1 - T_1 S_{n1}] + (T_2 - T_1) S_{n2} \quad (15)$$

Wir definieren für jedes der beiden Systeme eine *freie Energie* F durch

$$F := W^g - T \cdot S = W_{kin}^g + W_{pot}^g - T \cdot (S^{at} + S^M) \quad (16)$$

und erhalten als differentielle Änderung der freien Energie bei Hinzufügen oder Entfernung eines Teilchens der durch n beschriebenen Sorte das **chemische Potential** (auch Fermienergie benannt) μ^n der entsprechenden Teilchen:

$$\mu^n := \frac{\partial F}{\partial n} = \frac{\partial W^g}{\partial n} - T \cdot \frac{\partial S}{\partial n} = W_{kin} + W_{pot} - T \cdot S_n \stackrel{(9)}{=} W_n - T \cdot S_n \quad (17a)$$

d.h. in den beiden Systemen 1 und 2 nimmt das chemische Potential die Werte an

$$\mu_i^n = W_n^i - T_i \cdot S_{ni} \quad \text{für } i=1,2 \quad (17b)$$

Damit läßt sich (15) vereinfachen zu:

$$T_1 \Delta S_n^{ges} = \mu_2^n - \mu_1^n + (T_2 - T_1) S_{n2} \quad (18a)$$

Sind die Zugehörigkeit der Teilchen zum System, sowie die Größe der Temperatur allein über den Ort bestimmt, dann gilt speziell

$$\left. \begin{array}{l} x_1 \in \text{System 1: } \mu_1^n = \mu^n(x_1, T_1(x_1)) \\ x_2 \in \text{System 2: } \mu_2^n = \mu^n(x_2, T_1(x_2)) \end{array} \right\} \quad (18b)$$

so daß (18a) die Form annimmt

$$T_1 \Delta S_n^{ges} = \mu^n(x_2, T_2(x_2)) - \mu^n(x_1, T_1(x_1)) + (T_2(x_2) - T_1(x_1)) S_{n2} \quad (19)$$

Mit der Definition (2.1-25) für die chemische Kraft folgt daraus:

$$F_{chem} = \frac{T_1 \Delta S_n^{ges}}{x_1 - x_2} = \frac{\mu^n(x_2, T_2) - \mu^n(x_1, T_1)}{x_1 - x_2} + \frac{T_2(x_2) - T_1(x_1)}{x_1 - x_2} S_{n2} \quad (20)$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow x_2} \Rightarrow F_{chem} = T(x) \frac{dS_n^{ges}}{dx} = - \frac{d\mu^n(x, T)}{dx} - S_n \frac{dT(x)}{dx} \quad (21)$$

also die Summe aus Feldkraft (nach (8)) und entropiebestimmter Kraft (nach (2.1-26)). Im Zustand des thermischen Gleichgewichts erbringt kein Teilchenübergang einen Entropiezuwachs, d.h. es gilt

$$F_{chem} = 0 \Rightarrow - \frac{d\mu^n(x, T)}{dx} - S_n \frac{dT(x)}{dx} = 0 \quad (22)$$

Bei konstanter Entropie S_n (z.B. bei homogenen Systemen) stellen beide Terme in (22) totale Differentiale dar, d.h. die Integration ergibt Funktionen, die unabhängig vom Integrationsweg (Verlauf der Funktionen $\mu^n(x)$ und $T(x)$ zwischen den Integrationsgrenzen x_1 und x_2) sind:

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{d\mu^n(x, T)}{dx} dx = \mu^n(x_2, T_2) - \mu^n(x_1, T_1) = -S_n \{T(x_2) - T(x_1)\} \quad (23)$$

Dieses Ergebnis ist die Grundlage für die Theorie der Thermoelemente (Band 3, Abschnitt 3.2). Beschränken wir uns auf den Fall konstanter Temperatur (*isothermer Fall*, es liegen keine Temperaturgradienten vor), dann reduziert sich (20) einfach auf

$$F_{chem} \Big|_{T=const} = T \cdot \frac{dS_n^{ges}}{dx} = - \frac{d\mu^n(x)}{dx} \quad (24)$$

Die Kraft auf ein Teilchen ist im isothermen Fall so gerichtet, daß sie in Richtung des negativen Gradienten des chemischen Potentials wirkt. Bei $T = const$ liegen in (24) totale Differentiale vor, d.h. der Entropiegewinn beim Teilchenübergang von $\mu^n(x_2)$ nach $\mu^n(x_1)$ ist

$$\int_{x_2}^{x_1} \frac{d\mu^n(x)}{dx} dx = \mu^n(x_1) - \mu^n(x_2) = -T \{S_n^{ges}(x_1) - S_n^{ges}(x_2)\} \quad (25)$$

unabhängig vom Ortsverlauf von $\mu^n(x)$.

Betrachten wir schließlich den noch einfacheren Fall eines Systems bei konstanter Temperatur im thermischen Gleichgewicht, dann folgt aus (24):

$$F_{chem} \Big|_{T=const} = 0 \Leftrightarrow \mu^n(x) = const \quad (26)$$

Ein thermisches Gleichgewicht stellt sich im isothermen Fall (bei Anwesenheit von Temperaturgradienten gilt diese Aussage nach (22) nicht!) erst dann ein, wenn die chemischen Potentiale der beteiligten Teilchen alle gleich sind.

Mit (17) folgt aus (26)

$$\mu^n = const \Rightarrow W_{kin} + W_{pot} - T \cdot S_n = W_n - T \cdot S_n = const \quad (27)$$

Bild 2.2-2 veranschaulicht diesen Sachverhalt für einen ortsabhängigen Verlauf der Energie W_n (pro Teilchen) und Entropie S_n (pro Teilchen): Die geometrisch ermittelte Summe von $W_n(x)$ und $-T \cdot S_n(x)$ muß einen konstanten Wert μ^n ergeben.

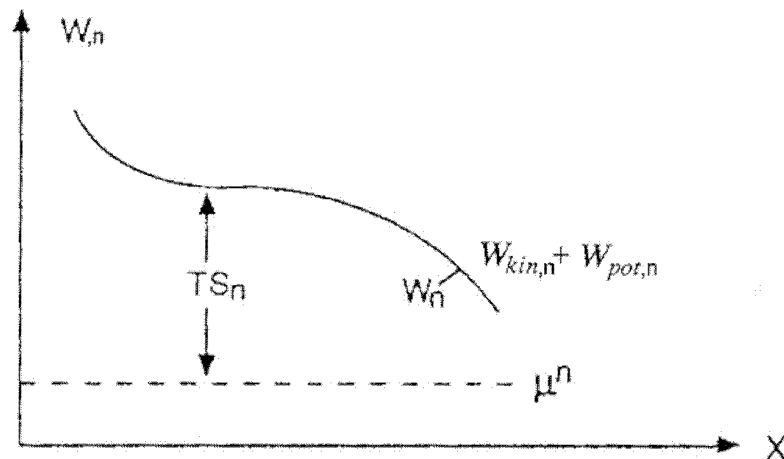


Bild 2.2-2: Geometrischer Zusammenhang von Energie, Entropie und chemischem Potential im thermischen Gleichgewicht

Im thermischen Gleichgewicht brauchen die Feld- und Diffusionskräfte keineswegs Null zu sein, sie müssen sich nur gegenseitig exakt kompensieren:

$$T = const: F_{chem} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial \mu^n(x)}{\partial x} = 0 \stackrel{(17)}{\Leftrightarrow} - \frac{\partial W_n}{\partial x} = -T \cdot \frac{\partial S_n}{\partial x} \quad (28)$$

Diese Beziehung ist die Ursache dafür, daß sich auch sehr unterschiedlich aufgebaute Systeme (z.B. ein pn-Übergang in der Halbleitertechnik, s. Abschnitt 2.8.3) miteinander im thermischen Gleichgewicht befinden können.

Die Beziehung (18a) hat eine sehr allgemeine Bedeutung: Sie gilt nicht nur wie (21) für den Fall, daß Entropie durch den Ortswechsel eines Teilchens gewonnen werden kann, sondern für den allgemeineren Fall, daß ein Teilchen seine Zustand ändert, z.B. von einem energetisch angeregten in den Grundzustand übergeht. Unter isothermen Verhält-

nissen ist dann die Differenz proportional zur beim Übergang gewonnenen Entropie:

$$T\Delta S_n^{ges} (2 \rightarrow 1) = \mu_2^n - \mu_1^n = -(\mu_1^n - \mu_2^n) \quad (29)$$

Dieser Prozeß läuft nur dann von selber ab, wenn dabei Entropie gewonnen wird, d.h. wenn die Größen in (29) positiv sind. Bei solchen Prozessen muß das chemische Potential des Endzustandes (mit μ_n^1) also kleiner sein als das des Anfangszustandes (mit μ_n^2).

Gehen wir jetzt über die Ausgangsdefinitionen (17a und b) zurück auf die freie Energien F_1 und F_2 der beiden Systeme, dann folgt aus (29):

$$T\Delta S_n^{ges} (2 \rightarrow 1) = -\left(\frac{\partial F_1}{\partial n} - \frac{\partial F_2}{\partial n}\right) = -\frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial n} =: -\frac{\partial\Delta F(n)}{\partial n} \quad (30)$$

Die Integration von (30) über eine Anzahl übergehender Teilchen ergibt die Beziehung

$$T\Delta S^{ges} (2 \rightarrow 1) = -\Delta F \quad (31)$$

Jede Entropievergrößerung ist also mit einer Abnahme der freien Energie des Systems verbunden, dem Zustand maximaler Entropie bei konstanter Temperatur entspricht damit ein Zustand minimaler freier Energie. Einer Maximierung der Entropie entspricht also eine Minimierung der freien Energie. Beide Bedingungen sind gleichwertig, je nach Problemstellung erweist sich eine von beiden als einfacher zu behandeln.

Nehmen wir an, in den beiden Bereichen gäbe es mehrere Teilchensorten A, B, C ... mit den jeweiligen Teilchenzahlen $n_A, n_B, n_C \dots$ und chemischen Potentialen μ^A, μ^B, μ^C . Dann entspricht der Bedingung einer minimalen freien Energie des Gesamtsystems:

$$dF = d(F_1 + F_2) = 0$$

$$\Rightarrow -(\mu_2^A - \mu_1^A)dn_A - (\mu_2^B - \mu_1^B)dn_B - (\mu_2^C - \mu_1^C)dn_C \dots = 0 \quad (32)$$

d.h. im allgemeinen Fall (wenn die n_i unabhängig voneinander sind) müssen alle chemischen Potentiale übereinstimmen.

Die Tatsache, daß ein thermisches Gleichgewicht angenommen wird, sagt noch nichts über dessen Stabilität aus: Ein Gleichgewicht kann *stabil* oder *labil* sein. Unter einem *stabilen Gleichgewicht* verstehen wir einen Zustand, der im Fall einer Abweichung rücktreibende Kräfte derart entstehen läßt, daß der ursprüngliche Zustand wiederhergestellt wird. Dazu das folgende Beispiel: Zwei identische Systeme 1 und 2 seien miteinander im Gleichgewicht und mögen überall das konstante chemische Potential $\mu_1^n(n_0) = \mu_2^n(n_0)$ haben. Geht ein Teilchen über vom System 1 in das System 2, dann gilt

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^n(n_o) &\rightarrow \mu_1^n(n_o - 1) \\ \mu_2^n(n_o) &\rightarrow \mu_2^n(n_o + 1) \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Gilt jetzt

$$\mu_2^n(n_o + 1) > \mu_1^n(n_o - 1) \quad (34)$$

dann wird das Teilchen aus dem System 2 wieder in das System 1 zurückkehren, da es in 2 ein größeres chemisches Potential besitzt, d.h. dieses thermische Gleichgewicht ist stabil. Das Kriterium ist deshalb

$$\left. \begin{aligned} \text{stabiles thermisches Gleichgewicht: } &\mu_2^n(n_o + 1) > \mu_1^n(n_o - 1) \\ \text{labiles thermisches Gleichgewicht: } &\mu_2^n(n_o + 1) < \mu_1^n(n_o - 1) \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Eine Taylor-Entwicklung des chemischen Potentials nach der Teilchenzahl ergibt:

$$\mu_i^n(n_o \pm 1) = \mu_i^n(n_o) \pm \left. \frac{\partial \mu_i^n}{\partial n} \right|_{n_o} ; i = 1, 2 \quad (36)$$

d.h. das Kriterium in (35) läßt sich auch ausdrücken durch die Bedingungen

$$\left. \begin{aligned} \text{stabiles thermisches Gleichgewicht: } &\frac{\partial \mu_i^n}{\partial n} > 0 \\ i = 1, 2 \\ \text{labiles thermisches Gleichgewicht: } &\frac{\partial \mu_i^n}{\partial n} < 0 \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

2.3 Konfigurationsenergie

In den folgenden Abschnitten wird das Kriterium der minimalen freien Energie bzw. der gleichen chemischen Potentiale immer wieder zur Bestimmung des thermischen Gleichgewichtszustandes herangezogen. Im Falle des Nichtgleichgewichts können über die chemischen Kräfte die Teilchenströme berechnet werden, die notwendig sind, um das Gleichgewicht herzustellen.

In jedem Fall müssen die freie Energie oder das chemische Potential eines Systems entsprechend (2.2-16 und 17)

$$F = W^g - T \cdot S = W_{kin}^g + W_{pot}^g - T \cdot S \quad (1)$$

$$\mu^n = \frac{\partial F}{\partial n} = W_{kin} + W_{pot} - T \cdot S_n = W_n - T \cdot S_n \quad (2)$$

explizit bekannt sein. Ein Ausdruck für die besonders einfach zu berechnende Mischungsentropie S^M als Teil der Gesamtentropie war bereits in (2.1-9) bestimmt worden. Aussagen müssen aber noch gemacht werden über die Konfigurationsentropie (2.1-22), sowie die Energie W^g des Kristalls, die sich nach (1) aus der gesamten potentiellen und kinetischen Energie (*innere Energie*) zusammensetzt.

Wie bereits in Bild 2.2-1 erläutert, kann die potentielle Energie bestimmt werden durch die Wechselwirkungsenergie der Teilchen in einem von außen wirkenden Feld, wie z.B. dem Graviationsfeld der Erde, oder bei elektrisch geladenen Teilchen mit einem elektrischen Feld. Aber auch bei Abwesenheit äußerer Felder kann eine ortsabhängige potentielle Energie pro Teilchen entstehen, die nach (2.2-4) zu einer Feldkraft führt: In diesem Fall wird die potentielle Energie durch die Wechselwirkung jedes Teilchens mit den unmittelbar benachbarten Teilchen bestimmt, sie hängt also von der *Konfiguration* der Umgebung des Teilchens ab. Die entsprechende *Konfigurationsenergie* spielt in der Physik der kondensierten Werkstoffe eine bedeutende Rolle, da häufig das Verhalten der Werkstoffe bei Abwesenheit (oder Vernachlässigbarkeit) äußerer Felder untersucht werden soll.

Die gesamte Konfigurationsenergie W_{pot}^g eines Systems setzt sich zusammen aus der Summe der Bindungsenergien W_B aller Atome miteinander. Dabei muß berücksichtigt werden, daß jedes Atom mehrere Nachbarn hat; bei Kristallen, die im folgenden wegen der großen praktischen Relevanz behandelt werden sollen, entspricht deren Anzahl der Koordinationszahl z . Die potentielle Energie eines einzelnen Atoms aufgrund einer Wechselwirkung mit seinen Nachbarn ist dann $z \cdot W_B$. Wir müssen jetzt die Anzahl der Paarwechselwirkungen, die in einem Kristall auftreten, berechnen (eine Wechselwirkung übernächster Nachbarn wird an dieser Stelle vernachlässigt).

Wir gehen von einem Kristall aus mit N Atomen der Sorten A und B, die Konzentration

der A-Atome in Atomprozent sei c . Zunächst betrachten wir ein reines A-Material, d.h. $c = 100\% = 1$. Jedes Atom hat z nächste Nachbarn, d.h. die Anzahl N_{AA} der Paarbindungen ist

$$c = 1 \Rightarrow N_{AA} = \frac{1}{2} N \cdot z \quad (1)$$

Der Faktor $1/2$ entsteht dadurch, daß jede Bindung bei der Durchführung der obigen Vorschrift zweimal gezählt wird.

Im folgenden wird angenommen, daß $c < 1$. Wir betrachten zunächst den Fall der *Phasentrennung*: Der Kristall teilt sich in zwei oder mehrere Bereiche auf, in denen entweder nur A- oder nur B-Atome enthalten sind. Die Wechselwirkungen an den Grenzflächen vernachlässigen wir. Dann wird die Anzahl N_{AA} von Bindungen zwischen A-Atomen und N_{BB} zwischen B-Atomen bestimmt durch

$$\left. \begin{aligned} N_{AA} &= \frac{1}{2} c \cdot N \cdot z \\ N_{BB} &= \frac{1}{2} (1 - c) \cdot N \cdot z \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Im Falle der *Mischung* muß berücksichtigt werden, daß nicht jeder nächste Nachbar eines A Atoms auch ein A-Atom ist, sondern nur ein Bruchteil davon, der durch c bestimmt wird. Die Anzahl der A-Nachbarn eines A-Atoms ist damit $c \cdot z$, d.h. es gilt

$$\left. \begin{aligned} N_{AA} &= \frac{1}{2} c \cdot N \cdot (c \cdot z) = \frac{1}{2} c^2 \cdot N \cdot z \\ N_{BB} &= \frac{1}{2} (1 - c) \cdot N \cdot (z \cdot (1 - c)) = \frac{1}{2} (1 - c)^2 \cdot N \cdot z \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Die Anzahl der B-Atome von A-Nachbarn ist schließlich

$$N_{AB} = c \cdot N \cdot z \cdot (1 - c) \quad (4)$$

In diesem Fall fehlt der Faktor $1/2$, da eine Doppelzählung nicht vorliegt (es wird immer nur von A-oder von B-Atomen ausgegangen).

Die durch die Anzahlen N_{ik} der Atombindungen festgelegte Konfigurationsenergie ergibt sich unter der stark vereinfachenden Annahme (die allenfalls in idealen Kristallen erfüllt ist), daß die Bindungsenergien W_{ik} ($i, k = A, B$) nur von der Tatsache, daß die Atome benachbart sind, abhängt, nicht aber von der individuellen Konfiguration zwischen dem Atom und seinen Nachbarn:

$$W^{kr} = N_{AA} W_{AA} + N_{BB} W_{BB} + N_{AB} W_{AB} \quad (5)$$

Durch Einsetzen der Formeln (3) bis (4) für den Fall der Phasenmischung und eine Umrechnung erhält man:

$$W^k(c) = \frac{1}{2} N \cdot z \left[c^2 W_{AA} + (1-c)^2 W_{BB} + 2c(1-c)W_{AB} \right]$$

$$= \frac{1}{2} N \cdot z \left[c W_{AA} + (1-c)W_{BB} + c(1-c) \{ 2W_{AB} - W_{AA} - W_{BB} \} \right] \quad (6)$$

Der Verlauf der Funktion $W^{kr}(c)$ hängt entscheidend ab von der Größe und dem Vorzeichen des Terms in der geschweiften Klammer. Dabei können prinzipiell drei unterschiedliche Fälle eintreten (Bild 2.3-1).

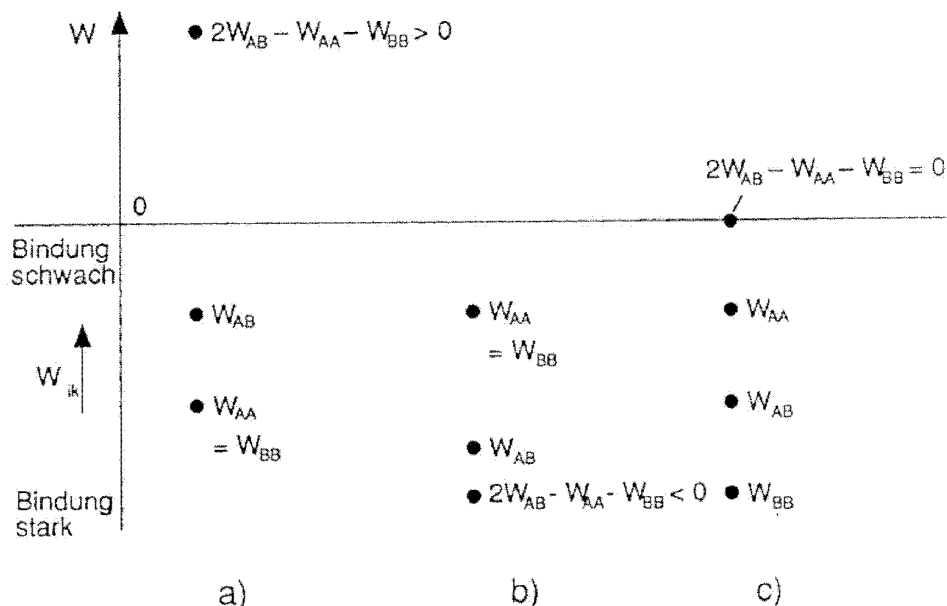


Bild 2.3-1: Abhängigkeit des Terms $2W_{AB} - W_{AA} - W_{BB}$ von den Bindungsverhältnissen:
 a) gemischte Bindung W_{AB} schwächer als gleichnamige (W_{AA} und W_{BB})
 b) gemischte Bindung stärker als gleichnamige
 c) gleichnamige Bindungen unterschiedlich, gemischte Bindung liegt dazwischen.

Die Interpretation der drei Fälle in Bild 2.3-1 ist wie folgt:

- Bindungen zwischen gleichen Partnern sind energetisch günstig, d.h. der Kristall wird eine Konfiguration bevorzugen, bei der es nebeneinander Bereiche mit großen oder kleinen Konzentrationen c der A-Atome gibt.
- Bindungen zwischen unterschiedlichen Partnern sind stärker als zwischen gleichnamigen, d.h. der Kristall wird sich möglichst gut durchmischen.
- Die Bindung zwischen verschiedenen Partnern hat keine Auswirkung.

Die Beziehung (6) stellt eine Parabel dar, deren Form stark abhängt von der Größe der

Parameter W_{AA} , W_{BB} und W_{AB} , wobei die drei Fälle a), b) und c) unterschieden werden müssen. Die dazugehörigen Parabeln können charakterisiert werden durch:

- a) die Parabel ist negativ (konvex),
- b) die Parabel ist positiv (konkav),
- c) die Parabel artet in eine Gerade aus.

In der Literatur werden die Begriffe "konvex" und "konkav" auch in der jeweils umgekehrten Bedeutung verwendet.

Beispiele der Kurvenformen $W^{kr}(c)$ für die drei genannten Fälle sind in Bild 2.4-1 enthalten.

2.4 Freie Energie von Legierungen

Eine Mischung von N Atomen verschiedener Elemente in einem Festkörper wird als **Legierung** bezeichnet, die überwiegende Atomsorte als **Matrix**. Mit Hilfe der Ergebnisse aus den Abschnitten 2.1 bis 2.3 kann man die freie Energie (und damit die chemischen Potentiale der Atome) einer Legierung berechnen. Trotz der dort angewendeten (teilweise einschneidenden) Näherungen ergeben sich bei vielen Legierungen über eine solche Rechnung qualitativ richtige Voraussagen über das Gleichgewichtsverhalten, das in einem **Zustandsdiagramm** beschrieben werden kann. Dabei müssen die im Abschnitt 2.1 bezüglich der Anwendung von (2.1 bis 2.3) gemachten Einschränkungen berücksichtigt werden. Für schlüssige quantitative Aussagen muß daher die Theorie wesentlich erweitert werden, so daß sie über den Rahmen dieses Buches hinausgeht. Eine ausführlichere Diskussion ist in [17,71] zu finden.

Es zeigt sich, daß bei realen Legierungen häufig die Fremdatomkonzentration durch eine **Fremdatomaktivität** a ersetzt werden muß gemäß

$$a := \lambda \cdot c \quad (1)$$

mit einem **Aktivitätskoeffizienten** γ , der vielfach nur experimentell bestimmt werden kann.

Für die weitere Auswertung ist es von Bedeutung, daß wir die Abhängigkeit der freien Energie eines Legierungssystems gemäß Definition (2.2-16) bestimmen. Dabei können wir näherungsweise für die gesamte innere Energie W^g die Konfigurationsenergie $W^{kr}(c)$ und für die gesamte Entropie zunächst allein die Mischentropie $S^M(c)$ nach (2.1-9) ansetzen.

$$F(c) \approx W^k(c) - T \cdot S^M(c) \quad (2)$$

In Bild 2.4-1 wird diese Funktion in Abhängigkeit von der Konzentration c durch graphische Addition gewonnen: Wir tragen die Funktionen $W^{kr}(c)$ und $-T \cdot S^M(c)$ zunächst einzeln über der c -Skala auf und addieren graphisch die Werte beider Kurven auf, so daß wir nach (2) eine $F(c)$ -Kurve erhalten.

In Bild 2.4.1 können bei den erhaltenen $F(c)$ -Kurven zwei typische Fälle unterschieden werden: Bei relativ starker und neutraler Bindung zwischen A- und B-Atomen ist die Kurve konkav, bei relativ schwacher Bindung dagegen hat sie zwei Minima (Bild 2.4-1c)

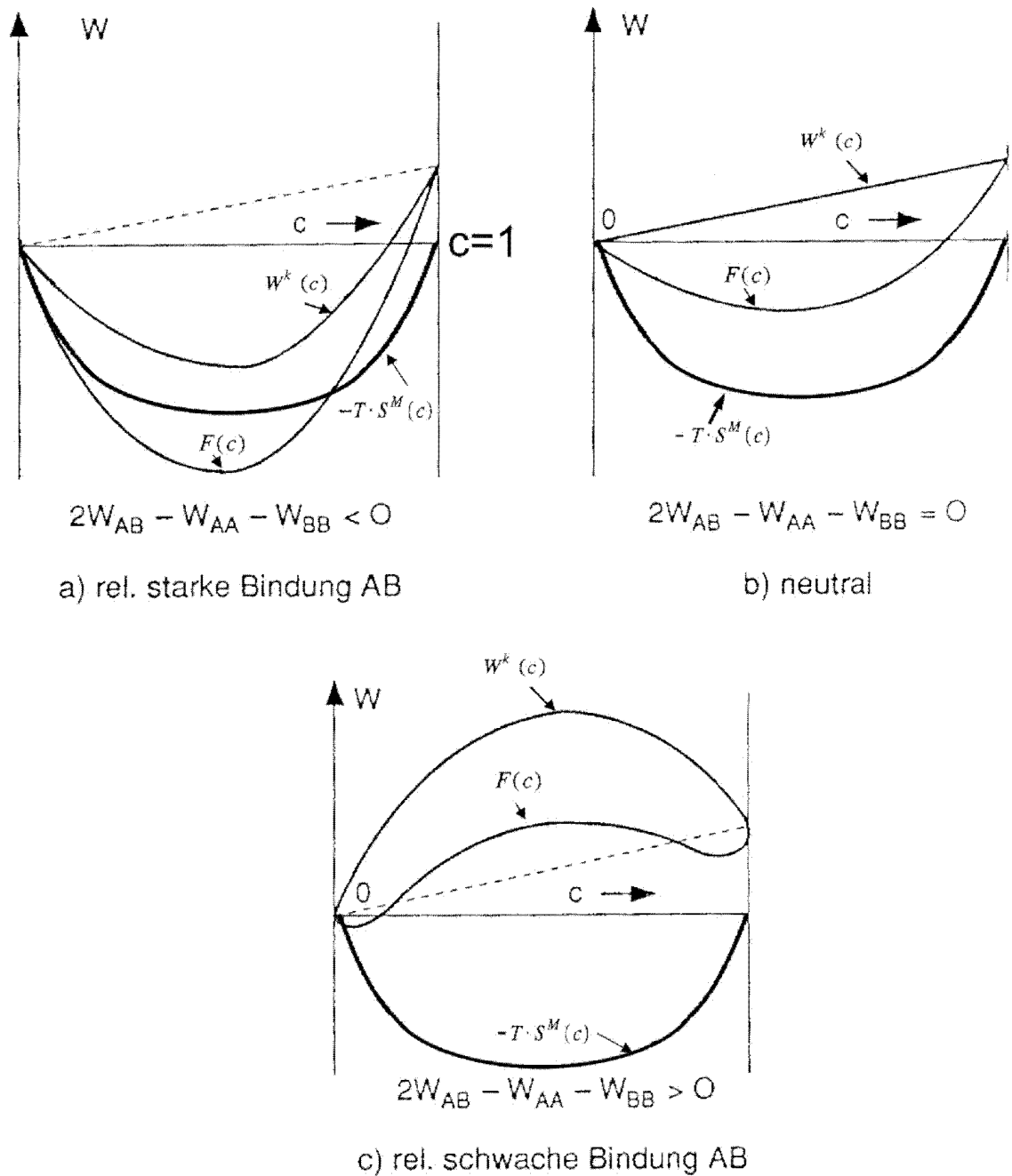


Bild 2.4-1 Bestimmung der $F(c)$ -Kurve einer Legierung durch graphische Addition von $W^{kr}(c)$ und $-T \cdot S^M(c)$ für die drei in Bild 2.3-1 dargestellten Fälle

$F(c)$ -Kurven erweisen sich in der Praxis als außerordentlich nützlich: Durch eine Tangentenkonstruktion können aus den $F(c)$ -Kurven allgemein (d.h. auch ohne die hier zugrundegelegten vereinfachenden Voraussetzungen) die chemischen Potentiale direkt ermittelt werden, wie die folgende Rechnung zeigt. Wir gehen aus von den Anzahlen n_A und n_B von A- und B-Atomen, wobei mit der Gesamtzahl N der Legierungsatome gilt:

$$n_A + n_B = N \quad (3)$$

Als Konzentration c verstehen wir die Konzentration der A-Atome:

$$c := c_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{N(n_A, n_B)} \quad (4)$$

$$\frac{dc}{dn_A} = \frac{1}{N} - \frac{n_A}{N^2} = \frac{1}{N}(1 - c) \quad (5)$$

Damit ergibt sich als chemisches Potential $\mu^n(\text{A-Atome}) =: \mu^A$ für A-Atome

$$\begin{aligned} \mu^A & \stackrel{(2.2-17)}{=} \frac{\partial F(c, N, T)}{\partial n_A} = \frac{\partial F}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial n_A} + \frac{\partial F}{\partial N} \frac{\partial N}{\partial n_A} \\ & \stackrel{(5)}{=} \frac{1}{N}(1 - c) \frac{\partial F}{\partial c} + \frac{\partial F}{\partial N} \end{aligned} \quad (6)$$

Wir führen durch

$$f(c) := \frac{F(c)}{N} = \frac{\partial F(c)}{\partial N} \quad (7)$$

eine **freie Energie pro Legierungsatom** ein und erhalten mit (6):

$$\mu^A = (1 - c) \frac{\partial f(c)}{\partial c} + f(c) \quad (8)$$

d.h. das chemische Potential ergibt sich durch den Achsenabschnitt der f -Achse, wenn man die Tangente entlang der $f(c)$ -Kurve im Punkt c legt (Bilder 2.4-2 und 3).

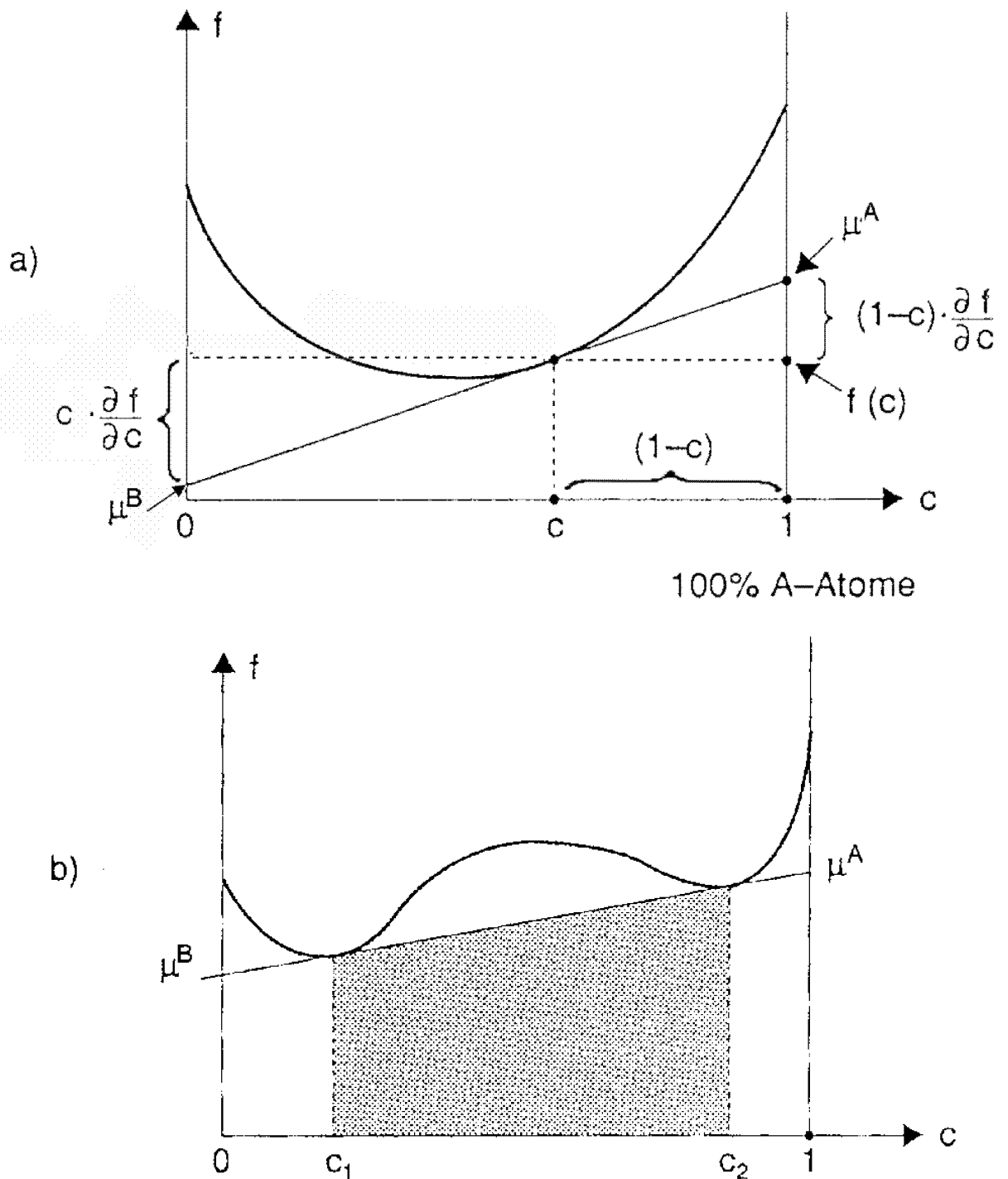


Bild 2.4-2 Auszug aus Bild 2.4-1: $f(c)$ -Kurven für eine relativ starke und eine neutrale AB-Bindung (a) und für eine relativ schwache AB-Bindung (b), wobei in (b) die beiden Minima der Kurven stärker hervorgehoben sind. Nach (8) und (9) lassen sich die chemischen Potentiale μ^A und μ^B für A und B-Atome auf einfache Weise geometrisch konstruieren: Es ergeben sich jeweils die Achsenabschnitte auf der f -Achse für die Konzentrationen $c=0$ und $c=1$.

Entsprechend läßt sich das chemische Potential μ^A für B-Atome konstruieren nach der Formel

$$\mu^B = -c \frac{\partial f(c)}{\partial c} + f(c) \quad (9)$$

Da die Größe der chemischen Potentiale nach (2.2-24) bestimmend ist für die chemischen Kräfte auf die Atome, ist die in Bild 2.4-2 beschriebene einfache geometrische Konstruktion von μ^A und μ^B in der Praxis sehr hilfreich, wie das folgende Beispiel zeigen wird.

Hierfür gehen wir wieder von dem in Abschnitt 2.1 beschriebenen Randbedingung aus, daß nebeneinander zwei Legierungssysteme mit den Konzentrationen c_1 und c_2 liegen. In diesem Fall kann über die Auswertung der dazugehörigen $f(c)$ -Kurve entschieden werden, in welcher Weise beide Legierungen miteinander reagieren. Wir brauchen nur die chemischen Potentiale zu ermitteln und festzustellen, welches größer oder kleiner ist. Der Vektor der chemische Kraft zeigt nach der grundlegenden Aussage von Abschnitt 2.2 immer von dem Gebiet mit dem höheren chemischen Potential in das mit dem niedrigeren. Bild 2.4-3 zeigt hierfür ein Beispiel für eine $f(c)$ -Kurve, die sich nach Bild 2.4-1a und b) für eine relativ schwache oder neutrale AB-Bindung ergibt.

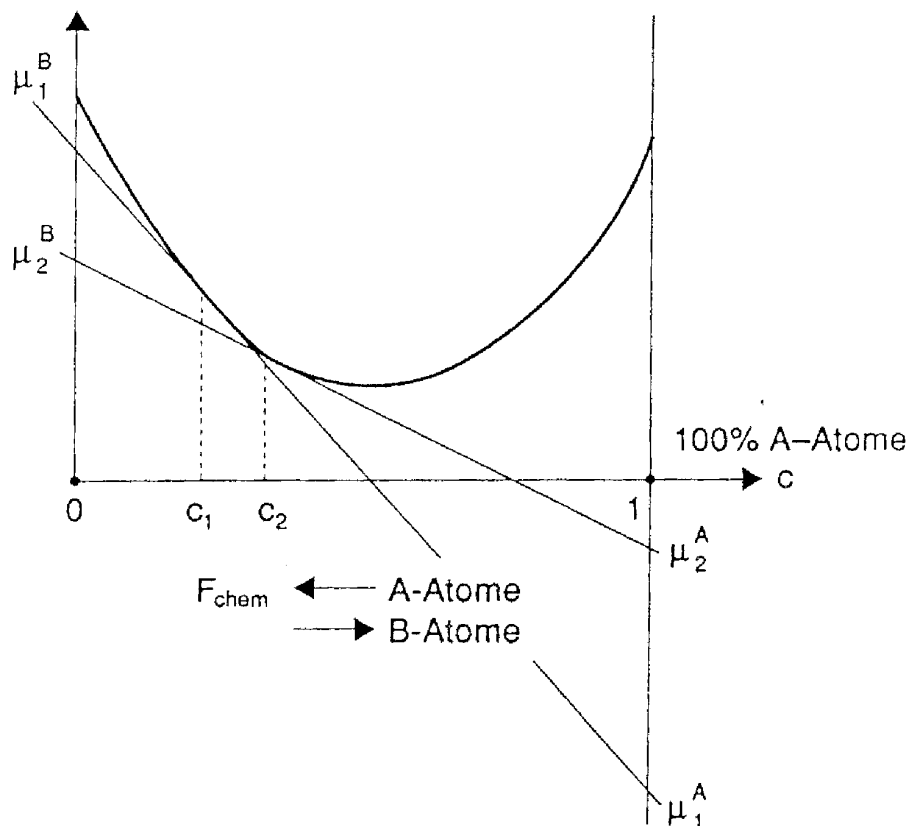


Bild 2.4-3: Relative Lage der chemischen Potentiale zweier Legierungen mit unterschiedlicher Konzentration bei *konkaver* Krümmung der $f(c)$ -Kurve (entspricht den Fällen in Bild 2.4-1a und b oder Bild 2.4-2a). Das chemische Potential für A-Atome ist kleiner in c_1 , das für B-Atome in c_2 , d.h. es findet eine Diffusion von A-Atomen

von c_2 nach c_1 , dagegen aber eine Diffusion von B-Atomen von c_1 nach c_2 statt. Im thermischen Gleichgewicht stellt sich eine mittlere Konzentration zwischen c_1 und c_2 ein.

Bei einem Kurvenverlauf wie in Bild 2.4-2b können die Verhältnisse anders liegen als in dem Beispiel in Bild 2.4-3. Wie dort eingezeichnet, gibt es zwei verschiedene Konzentrationen, die jeweils dasselbe chemische Potential ihrer Atome besitzen, weil beide Konzentrationen eine gemeinsame Tangente besitzen. **Trotz des Konzentrationsunterschiedes ist die chemische Kraft Null, d.h. es diffundieren keine Atome, um den Konzentrationsunterschied auszugleichen.** An diesem Beispiel erkennt man, daß für eine Vorhersage des Diffusionsverhaltens eine Kenntnis der $f(c)$ -Kurve (oder eines daraus abgeleiteten Zustandsdiagramms) notwendig ist. Diese Aussage gilt ebenfalls, wenn sich die Konzentration der Legierung in einem Bereich befindet, in dem die $f(c)$ -Kurve konvex gekrümmt ist (mittlerer Konzentrationsbereich in Bild 2.4-2b). Wir betrachten daher in Bild 2.4-4 eine spezielle Konzentration c in diesem Bereich. Aufgrund der Tangentenkonstruktion ergibt sich ein chemisches Potential μ_0^A . Wir nehmen jetzt an, die Legierung sei nicht vollständig homogen: Durch Dichteschwankungen um den Mittelwert mögen auch lokal Bereiche mit den Konzentrationen c_1 und c_2 . Dieses ist für reale Legierungen eine durchaus realistische Annahme, wenn auch die Konzentrationsdifferenzen nicht immer so stark wie in Bild 2.4-4. In diesem Fall unterscheiden sich die dazugehörigen chemischen Potentiale erheblich, die resultierende chemische Kraft bewirkt eine Diffusion von A-Atomen aus dem Gebiet mit c_1 in das Gebiet mit c_2 , also aus einem Gebiet niedrigerer A-Konzentration in ein Gebiet mit höherer A-Konzentration und damit entgegengesetzt zur Diffusionsrichtung in Bild 2.4-3!

Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich leicht erklären: Im Falle neutraler AB-Bindungen (Bild 2.4-1b) wird die $f(c)$ -Kurve durch die Mischentropie bestimmt, d.h. es ergibt sich qualitativ eine konkave Kurvenform wie in Bild 2.4-2a. Das Diffusionsverhalten ist dann wie in Abschnitt 2.1, d.h. es ergibt sich bei kleinen Konzentrationen eine Diffusionskraft wie in (2.1-26), die zu einer Bergabdiffusion (Definition in Bild 2.4-4) führt. Bei $f(c)$ -Kurven wie in Bild 2.4-4 spielt nach Bild 2.4-1c die Konfigurationsenergie eine entscheidende Rolle, d.h. neben den Diffusionskräften treten jetzt starke Feldkräfte auf, welche durch die Wechselwirkung benachbarter Atome entstehen. Bei der Bergaufdiffusion sind die Feldkräfte größer als die Diffusionskräfte und diesen entgegengerichtet. Bei einer relativ starken AB-Bindung wie in Bild 2.4-1a wirken die Feldkräfte in dieselbe Richtung wie die Diffusionskräfte, d.h. es bleibt bei der Bergabdiffusion, allerdings sind die chemischen Kräfte stärker als die reinen Diffusionskräfte.

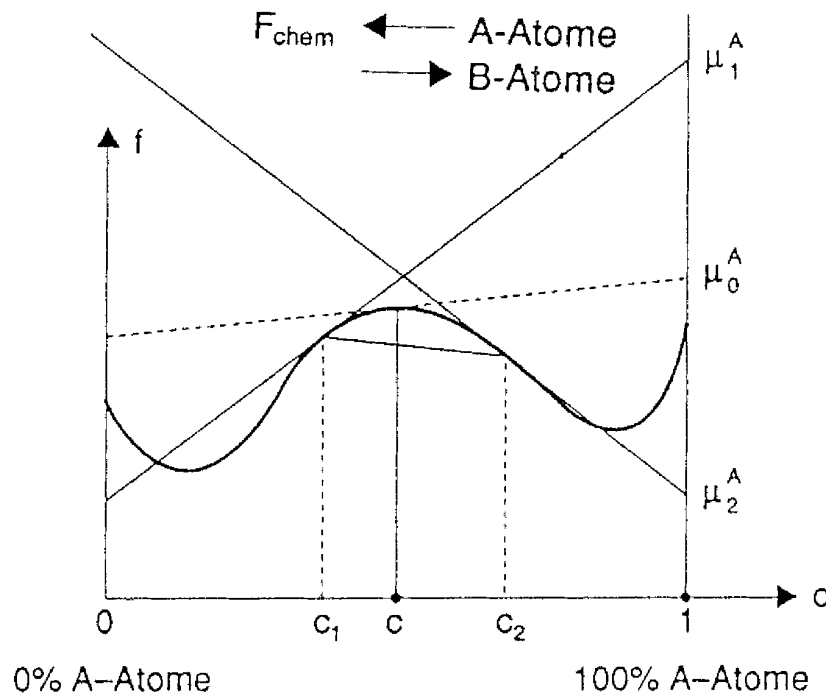


Bild 2.4-4: Verhalten einer Legierung in einem Konzentrationsbereich mit konvexer Krümmung der $f(c)$ -Kurve: Im Gegensatz zu den Verhältnissen in Bild 2.4-3 diffundieren jetzt die A-Atome von c nach c , also entlang (Bergaufdiffusion) und nicht entgegen (Bergabdiffusion) des Konzentrationsgradienten.

Dieses ist der Fall des in Abschnitt 2.2 betrachteten labilen (instabilen) Gleichgewichts: Bei einem konvexen Verlauf der $f(c)$ -Kurve würde eine homogene Legierung mit der Konzentration c in zwei Phasen zerfallen, eine davon hat eine geringere, die andere eine höhere Konzentrationen von A-Atomen. Deshalb treten Legierungen mit solchen instabilen Konzentrationen in der Realität kaum auf, außer wenn sie durch spezielle Herstellungsbedingungen eingestellt werden.

Auch die Konzentrationen c_1 und c_2 in Bild 2.4-4 sind nicht stabil: Aufgrund einer anhaltenden A-Diffusion entlang (nicht entgegen!) des Konzentrationsgradienten stellen sich letztlich die Konzentrationen c_1 und c_2 aus dem Bild 2.4-2b ein. Erst dann stimmen die chemischen Potentiale der beiden Phasen wieder überein, d.h. die Diffusion kommt im thermischen Gleichgewicht zu einem Stillstand.

Das Ergebnis der vorangegangenen Diskussion läßt sich in einer praktischen **gemeinsamen-Tangenten-Regel** zusammenfassen: In einem Konzentrationsbereich mit konvexer Krümmung der $f(c)$ -Kurve lassen sich die stabilen Legierungen dadurch ermitteln, daß man eine gemeinsame Tangente an die Minima der $f(c)$ -Kurve legt. Die Schnittpunkte der Tangente mit der $f(c)$ -Kurve geben dann auf der c -Skala die stabilen Konzentrationen an. Bei einer konkav gekrümmten $f(c)$ -Kurve ist jede Tangente auch "gemeinsame" Tangente, d.h. alle Legierungen sind stabil.

Die letztgenannte Aussage läßt sich auch nach der obigen Argumentation leicht direkt

zeigen: In einem Bereich mit konkaver Krümmung der $f(c)$ -Kurve führt die lokale Schwankung der Konzentration um einen Mittelwert zu einem umgekehrten Effekt im Vergleich zur Bergaufdiffusion: In diesem Fall sind die chemischen Potentiale so verteilt, daß sie eine Bergabdiffusion verursachen, welche die Konzentrationsschwankungen ausgleicht und die ursprüngliche homogene Konzentration wiederherstellt.

Zum gleichen Ergebnis kommt man schließlich auch bei einer Anwendung des Stabilitätskriteriums (2.2-37): Leitet man nämlich das chemische Potential für A-Atome (8) ein zweites Mal nach n_A ab, dann gilt:

$$\frac{\partial \mu^A}{\partial n_A} \stackrel{(5)}{=} \frac{\partial \mu^A}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial n_A} = \frac{(1-c)^2}{N} \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \quad (10)$$

Bei einem stabilen Gleichgewicht ist diese Funktion nach (2.2.-37) größer als Null, d.h. es gilt

$$\text{stabiles Gleichgewicht: } \frac{\partial \mu^A}{\partial n_A} > 0 \stackrel{(10), c \neq 1}{\Rightarrow} \frac{\partial^2 f(c)}{\partial c^2} > 0, \text{ d. h. } f(c) \text{ ist konkav} \quad (11)$$

Entsprechend gilt für das labile Gleichgewicht:

$$\text{labiles Gleichgewicht: } \frac{\partial \mu^A}{\partial n_A} < 0 \stackrel{(10), c \neq 1}{\Rightarrow} \frac{\partial^2 f(c)}{\partial c^2} < 0, \text{ d. h. } f(c) \text{ ist konvex} \quad (12)$$

Die oben hergeleiteten Beziehungen können wir jetzt verallgemeinern: Die Phasentrennung ist typisch für $f(c)$ -Kurven mit konvexen Abschnitten, diese entstehen nach Bild 2.4-1c dadurch, daß gleichartige Bindungspartner eine stärkere Bindung haben als verschiedenartige. Nun kann es durchaus vorkommen, daß aufgrund zusätzlicher Randbedingungen eine Konzentration im mittleren Bereich der Konzentrationsskala energetisch besonders günstig ist, weil z.B. ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis der beteiligten Atome eingehalten wird (besonders wichtig bei Ionenkristallen). Dann ist die Atombindung bei dieser Konzentration stärker, als in einem benachbarten Konzentrationsbereich. In diesem Fall treten zusätzlich zu den in Bild 2.4-1c auftretenden Minima weitere dazwischenliegende auf (Bild 2.4-5).

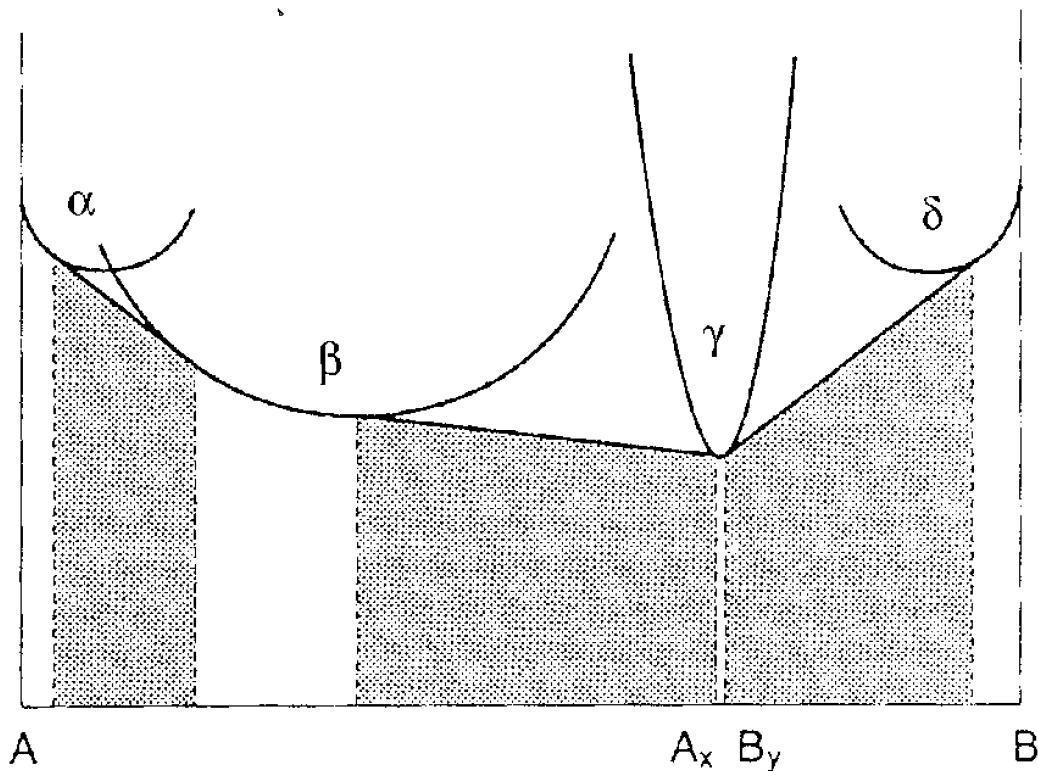


Bild 2.4-5: Mehrere Minima in der $f(c)$ -Kurve: Das relativ steil verlaufende Minimum mit der Zusammensetzung $A_x B_y$ ist eine energetisch besonders günstige, stöchiometrisch zusammengesetzte Zwischenphase (intermediäre Verbindung). Die Bereiche mit Phasentrennung (Mischungslücken) lassen sich über die "gemeinsame Tangentenregel" bestimmen und sind schraffiert gezeichnet. Die Mischphasen werden häufig von links nach rechts fortlaufend mit griechischen Buchstaben gekennzeichnet (nach [18]).

Die Bestimmung derjenigen Bereiche, in denen die Konzentrationen stabil sind (**Mischkristallbereiche**), und derjenigen, wo eine Phasentrennung in zwei Phasen verschiedener Konzentrationen (**Mischungslücken**) erfolgt mit der "gemeinsamen-Tangenten-Regel" genauso einfach wie bei $f(c)$ -Kurven mit zwei Minima. Die einzelnen Phasen werden wie in Bild 2.4-5 mit griechischen Buchstaben gekennzeichnet. Die physikalischen Ursachen für das Auftreten von Mischkristallbereichen für mittlere Konzentrationen können sehr vielgestaltig sein, teilweise sind sie auch noch nicht vollständig verstanden. Eine Diskussion dieses Problemkreises bei Metallen ist bei Haasen [17] zu finden.

Die bisher erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen aus der Praxis sehr gut überein, obwohl eine der Voraussetzungen – die Darstellung der Gesamtentropie $S(c)$ durch die Mischentropie $S^M(c)$ – oft nicht hinreichend fundiert ist. Im Bereich der Legierungsbildung der meisten Werkstoffe (s. Zustandsdiagramme im folgenden Abschnitt) ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Atome so gering, daß keine langreichweitige Atombewegung stattfindet und daher die Fremdatome "nur ihre unmittelbare Umgebung kennen". Konzentrationsunterschiede im Bereich kleiner oder großer c werden

daher nur wenig wahrgenommen. Die trotzdem gute Übereinstimmung mit der Praxis kann möglicherweise dadurch erklärt werden, daß auch die Konfigurationsentropie $S^{\text{at}}(c)$ oft qualitativ einen ähnlichen Verlauf hat wie die Mischeentropie in Bild 2.1-1: Bei hohen Fremdatomkonzentrationen nimmt z.B. bei unterschiedlich großen Atomen die Anzahl der möglichen Konfigurationen zu, weil der Größenunterschied eine entropiearme, eng gepackte Struktur verhindert.

Wenn sich eine Phase mit der Konzentration c in der Mischungslücke aufspaltet in zwei Phasen mit c_1 und c_2 , dann hängt die Materialmenge der beiden Phasen nach der Trennung ab von der Größe der beteiligten Konzentrationen. Die quantitative Bestimmung erfolgt nach dem **Hebelgesetz**:

Wir gehen aus von N Atomen einer Legierung, in der die insgesamt die Konzentration von A-Atomen $c_A = c$ beträgt. Die Legierung möge aufgespalten sein in zwei Phasen mit den Konzentrationen c_1 und c_2 ; x sei der Anteil (in Atomprozent) der N Atome, der sich in der Phase mit c_1 befindet, $(1 - x)$ der Anteil in der Phase mit c_2 . Dann gilt die Beziehung:

$$N \cdot c = N \cdot c_1 \cdot x + N \cdot c_2 \cdot (1 - x) \quad (13)$$

Anzahl A- Atome insgesamt; A- Atome in Phase 1; A- Atome in Phase 2

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} x &= \frac{c - c_2}{c_1 - c_2} =: \frac{m}{l} \\ 1 - x &= 1 - \frac{m}{l} =: \frac{n}{l} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Die Buchstaben l , m und n beziehen sich auf die Abstände in den Konzentrationen, welche durch Bild 2.4-6 definiert werden.

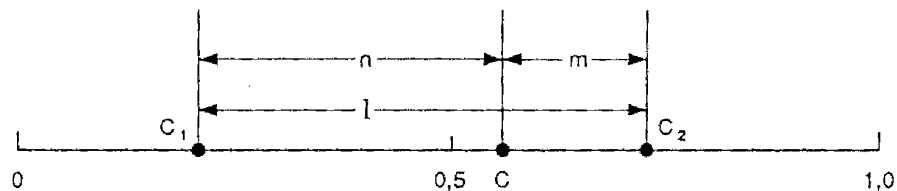


Bild 2.4-6: Schema zur graphischen Ermittlung von Konzentrationsunterschieden (nach [18])

Wie erwartet, nimmt der Anteil von c_1 zu, je näher c_1 an c liegt. Die graphische Ermittlung von Konzentrationsdifferenzen ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil diese Längen unmittelbar in einer $f(c)$ -Darstellung oder einem Zustandsdiagramm (s.u.) abgelesen werden können, ohne daß die Konzentration selbst zahlenmäßig erfaßt zu werden brauchen.

Bei den Herleitungen in den vorangegangenen Abschnitten wurde von Legierungen ausgegangen, bei denen Fremdatome in einer Matrix verteilt werden. In Wirklichkeit gelten die Beziehungen viel allgemeiner: Anstelle der Atome können auch Atomgruppen oder Moleküle treten, die Bindungsenergien müssen dann durch die entsprechenden der Gruppen oder Moleküle ersetzt werden. Auch für die Koordinationszahl muß sinngemäß ein anderer Wert gefunden werden.

Bei Ionenverbindungen sind die Minima der freien Energie der stöchiometrisch zusammengesetzten intermetallischen Verbindungen häufig besonders scharf ausgeprägt (in der Regel zu einem Strich reduziert), weil jede Abweichung von der exakten Stöchiometrie zu hohen elektrostatischen Energien führt. Kann man die Legierung aber zusammensetzen aus elektrisch neutralen Verbindungen (oft Moleküle), wie SiO_2 , FeO oder Fe_2O_3 , dann wird die starke elektrostatische Wechselwirkung abgeschwächt und man erhält wieder Voraussetzungen, die mit denen ungeladener Atome vergleichbar sind.

2.5 Zustandsdiagramme

Die im Abschnitt 2.4 entwickelten Verfahren der Analyse von $f(c)$ -Kurven lassen sich auch zur Bestimmung des Legierungsverhaltens am Schmelzpunkt heranziehen. Dabei muß zunächst die $f(c)$ -Kurve der Schmelze bestimmt werden. Setzt man voraus, daß sich die Atome in der Schmelze vollständig mischen lassen, dann führt eine äquivalente Betrachtung wie in Abschnitt 2.3 für die Schmelze zu einem konkaven Verlauf der Konfigurationsenergie $W^k(c)$ wie in Bild 2.4-1a. Auf der anderen Seite bietet eine Schmelze für die einzelnen Atome sehr viel mehr Anordnungsmöglichkeiten als ein Kristall, d.h. es ist zu erwarten, daß der Wert der Konfigurationsentropie (2.1-22) viel größer ist als in einem Kristall.

Eine Konsequenz ist, daß die Temperaturabhängigkeit der freien Energie einer Schmelze viel größer ist, als die im festen Zustand: Bei hohen Temperaturen wird sie mit Sicherheit weit unter der $f(c)$ -Kurve des festen Zustands liegen. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei niedrigen Temperaturen: Dort beschreibt die $f(c)$ -Kurve des festen Zustands die minimale freie Energie. In einem mittleren Temperaturbereich konkurrieren die $f(c)$ -Kurven der Schmelze und des festen Zustandes miteinander wie die Minima verschiedener Phasen in den $f(c)$ -Kurven in Bild 2.4-5, d.h. die zulässigen Konzentrationsbereiche von fester oder flüssiger Phase, sowie deren Mischungslücken werden nach der Regel der gemeinsamen Tangente bestimmt.

Im folgenden werden verschiedene Typen von $f(c)$ -Kurven nach diesem Verfahren analysiert. Dabei nimmt man für eine qualitative Abschätzung an, daß sich die Form der $f(c)$ -Kurven nicht allzu sehr mit der Temperatur ändert, diese Annahme braucht bei einer genaueren Rechnung nicht gemacht zu werden. Entscheidend ist bei der Analyse die relative Lage der $f(c)$ -Kurven der festen und flüssigen Phase zueinander, diese ist—wie oben begründet—stark temperaturabhängig.

Zunächst betrachten wir eine Legierung des Typs in Bild 2.4-2a und b): d.h. die Legierungsatome verhalten sich neutral zueinander, bzw. verschiedene Atome haben eine stärkere Bindung zueinander als gleichartige. Bild 2.5-1 zeigt die $f(c)$ -Kurven für den festen und flüssigen Zustand für verschiedene Temperaturen und deren Auswertung nach der gemeinsamen-Tangenten-Regel.

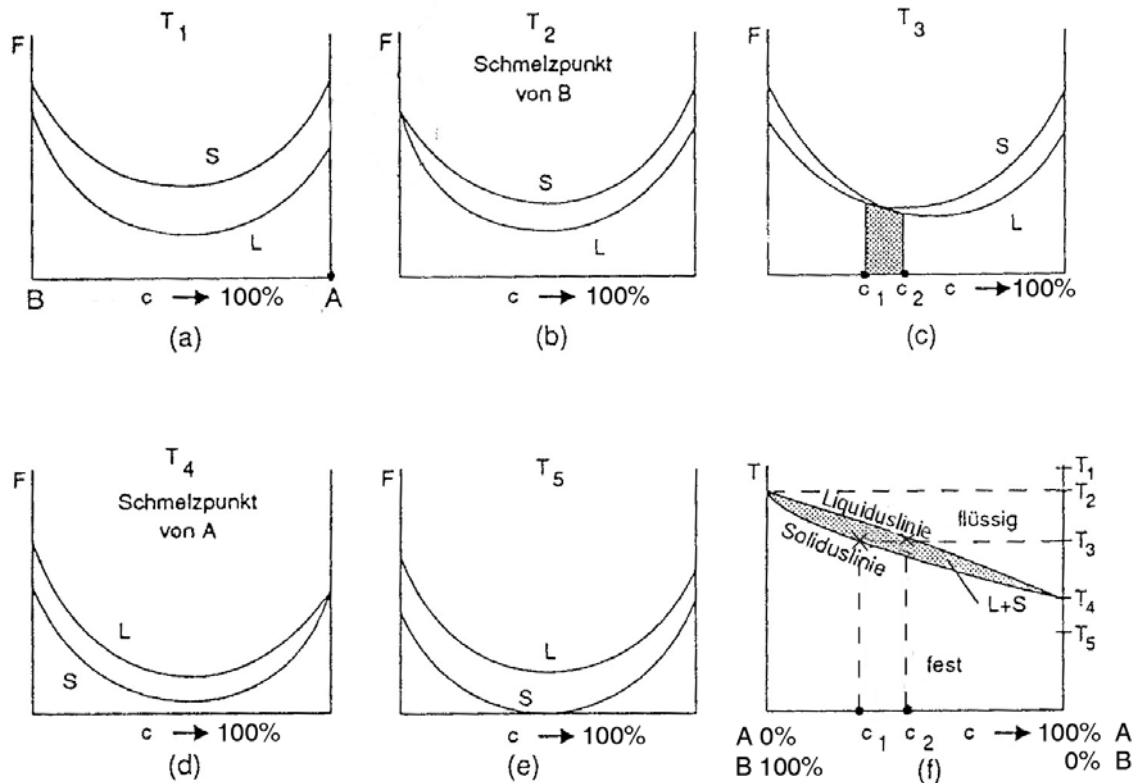


Bild 2.5-1: Vollständig mischbares Legierungssystem: $f(c)$ -Kurven für den flüssigen (L) und den festen (S) Zustand für verschiedene Temperaturen und Auswertung nach der gemeinsamen-Tangenten-Regel. Die Konzentrationsbereich, in denen keine homogenen Phasen, sondern Phasenmischungen realisiert werden, sind schraffiert gezeichnet. Die Temperaturen nehmen von T_1 bis T_5 ab. Im thermischen Gleichgewicht wird jeweils der Zustand mit der minimalen freien Energie angenommen, also der Zustand, der zu der niedriger liegenden $f(c)$ -Kurve gehört.

a) im gesamten Konzentrationsbereich ist L kleiner als S, d.h. die Legierung existiert nur in flüssiger Form

b) bei $c = 0$ ist $L = S$, sonst ist L stets kleiner als S: d.h. für $c = 0$ können die flüssige und feste Phase koexistieren, sonst existiert die Legierung nur in flüssiger Form.

c) für c kleiner als c_1 ist die Legierung fest, für c größer als c_2 flüssig. Im Zwischenbereich zerfällt die Legierung in eine Phasenmischung aus einer flüssigen Phase mit c_2 und einer festen Phase mit c_1 .

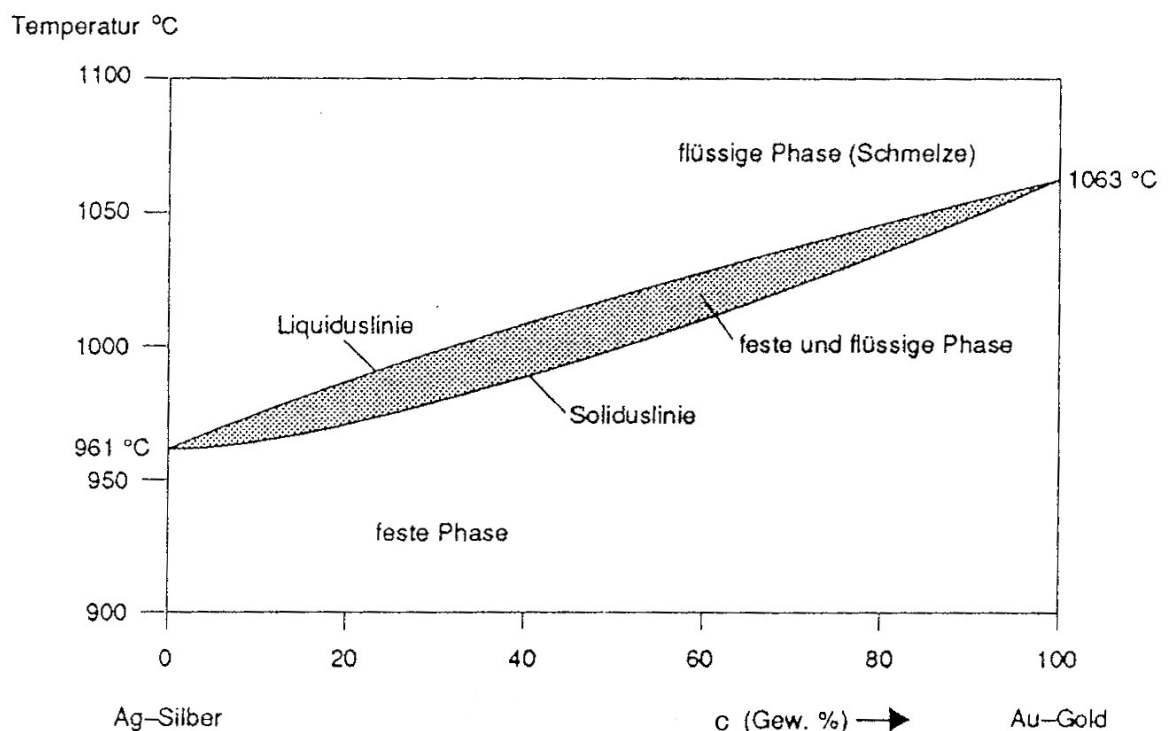
d) und e) im gesamten Konzentrationsbereich ist S kleiner als L, d.h. die Legierung existiert als Mischkristall (in der festen Phase).

f) Zustandsdiagramm mit **Soliduslinie** (unterhalb der die Legierung nur in fester Form vorkommt) und **Liquiduslinie** (oberhalb der die Legierung nur in der flüssigen Form vorkommt). Der eingeschlossene (schraffierte) Bereich kennzeichnet eine Koexistenz von flüssiger und fester Phase

Die relevantesten Informationen dieser Analyse können in einem **Zustandsdiagramm** wie in Bild 2.3.1-f) zusammengefaßt werden. Über der c -Skala wird als Ordinate die Temperatur aufgetragen und für jeden Temperaturwert angezeigt, ob die Legierung in flüssiger oder fester Form oder als Phasenmischung vorliegt, gleichzeitig werden die Konzentrationen der beteiligten Phasen angezeigt. Bei hohen Temperaturen T_1 liegen nach Bild 2.5-1a alle Konzentrationen in einer flüssigen Phase vor: Zieht man eine

Gerade parallel zur Abszisse (c -Koordinate) durch die Temperatur T_1 im Zustandsdiagramm, dann liegen alle Punkte dieser Geraden in einem Gebiet (Flächenbereich), das mit "flüssig" gekennzeichnet wird. Bei einer niedrigeren Temperatur T_2 berührt die entsprechende Gerade bei $c = 0$ die Verbindung von **Solidus**- und **Liquidus**-Linie, d.h. die Legierung kann dort beide Aggregatzustände annehmen. Bei T_3 durchstößt die zur c -Koordinate parallele Gerade von links kommend bei c_1 die Soliduslinie, d.h. für c kleiner als c_1 befindet sich die Legierung im festen Zustand. Zwischen c_1 und c_2 befindet sich die Gerade in einem Zweiphasengebiet (in Bild 2.5-1f gekennzeichnet durch L+S), d.h. die Legierung existiert als Phasenmischung in fester und flüssiger Form, jeweils mit den angegebenen Konzentrationen. Für c größer als c_2 schließlich ist die Gerade in dem der flüssigen Phase entsprechenden Gebiet. Man erkennt also, daß das Zustandsdiagramm in Bild 2.5-1 genau die Verhältnisse wiedergibt, die sich aus den temperaturabhängigen $f(c)$ -Kurven über die Anwendung der gemeinsamen-Tangenten-Regel ergeben, es handelt sich also um eine Darstellung mit einer stark komprimierten Information.

Zustandsdiagramme mit der in Bild 2.5-1f erkennbaren Linsenform sind typisch für **vollständig mischbare Legierungen**. Praktische Beispiele dafür sind Silber-Gold-Legierungen (Bild 2.5-2a) und Germanium-Silizium-Legierungen (Bild 2.5-2b). Letztere zeichnen sich durch eine besonders niedrige Wärmeleitfähigkeit aus, die bei thermoelektrischen Bauelementen (z.B. Thermogeneratoren) wünschenswert sein kann.



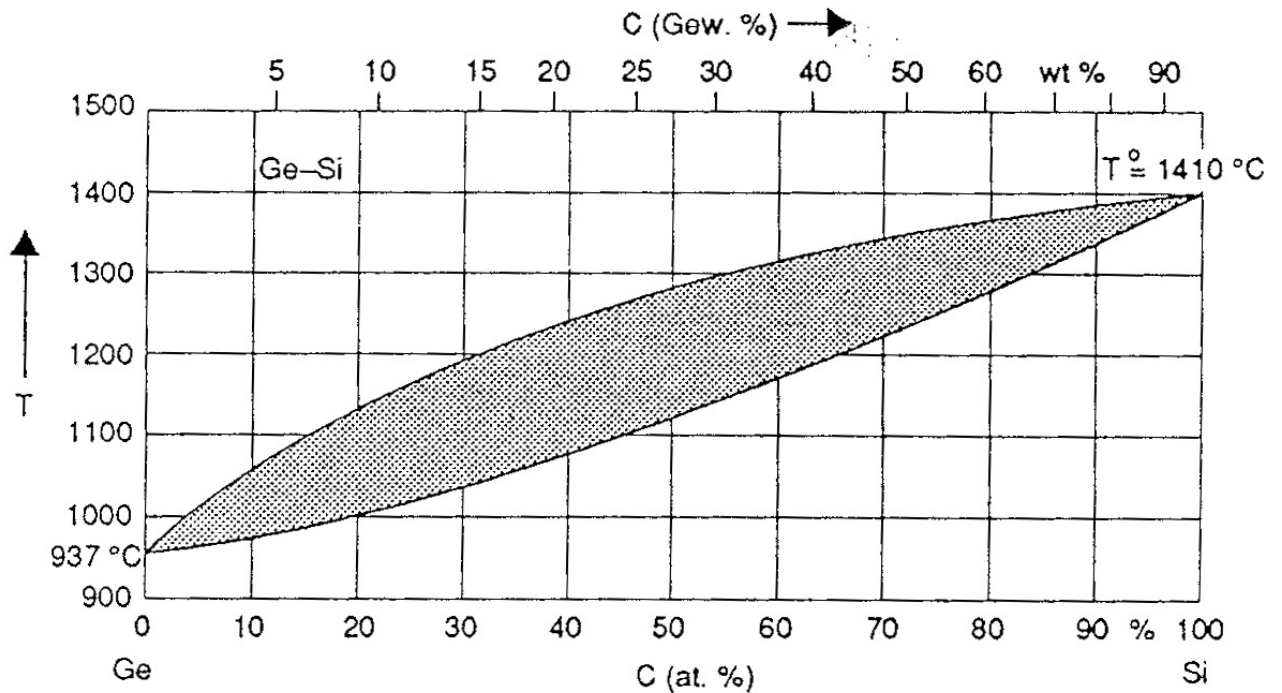


Bild 2.5-2: Zustandsdiagramme vollständig mischbarer Systeme:
 a) Silber-Gold
 b) Germanium-Silizium

Nach demselben Verfahren werden im folgenden verschiedene Typen von $f(c)$ -Kurven ausgewertet. Dabei ergibt sich eine erstaunliche Vielfalt an Verhaltensweisen der Werkstoffe, die jeweils in komprimierter Form durch ein Zustandsdiagramm charakterisiert werden kann. Als nächstes Beispiel betrachten wir eine Legierung mit relativ schwacher AB-Bindung wie in Bild 2.4-1c. Die entsprechende Auswertung über die gemeinsamen-Tangenten-Regel in Bild 2.5-3 erfolgt wie in Bild 2.5-1, sie wird im folgenden nicht mehr beschrieben. Die sich jeweils ergebenden Mischungslücken werden schraffiert gekennzeichnet. Legierungssysteme mit einem eutektischen Zustandsdiagramm verhalten sich völlig anders als die vollständig mischbaren. Kennzeichnend ist das Verhalten bei der Temperatur T_4 in Bild 2.5-3, der **eutektischen Temperatur**: Dazu betrachten wir die gemeinsame Tangente an die S-Kurve ($f(c)$ -Kurve des festen Zustands), welche die Grenzkonzentration für Mischkristalle festlegt. Die Entscheidung, ob überhaupt noch eine flüssige Phase auftritt, wird dadurch bestimmt, daß die L-Kurve ($f(c)$ -Kurve des flüssigen Zustands) oberhalb oder unterhalb dieser Tangente liegt.

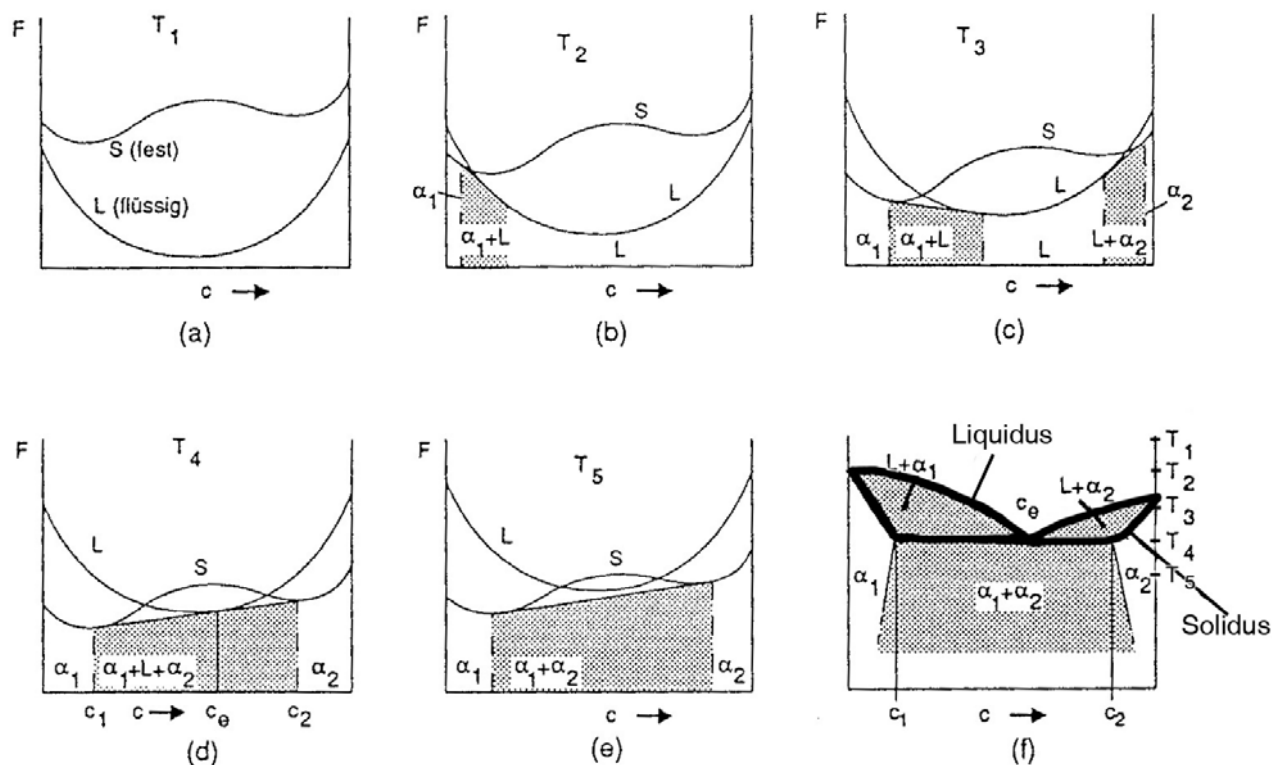


Bild 2.5-3: Eutektisches Legierungssystem: $f(c)$ -Kurven für den festen (S) und flüssigen (L) Zustand, Auswertung nach der gemeinsamen-Tangenten-Regel für fallende Temperaturen (a) bis (e). (f) stellt das dazugehörige Zustandsdiagramm dar.

Tangente liegt. Ist die Temperatur so hoch, daß die L-Kurve gerade noch die Tangente berührt, dann gibt es bei der zu dem Berührungspunkt gehörenden Konzentration c_e (**eutektische Konzentration**) noch eine flüssige Phase. Wird die Temperatur erhöht (T_3), dann breitet sich der Konzentrationsbereich der flüssigen Phase aus. Wird die Temperatur dagegen abgesenkt (T_5), dann verschwindet die flüssige Phase völlig, d.h. unterhalb der eutektischen Temperatur ist die Legierung vollständig fest geworden. Dem entspricht die lange waagerechte Linie bei T_4 im Zustandsdiagramm. Typische Merkmale für eutektische Systeme sind:

- relativ schmaler Mischkristallbereich bei den reinen Ausgangssubstanzen
- über einen relativ großen Konzentrationsbereich ist die Kurve im Zustandsdiagramm, unterhalb derer nur noch eine feste Phase existieren kann (**Soliduslinie**), eine Gerade parallel zur c -Achse
- in einem relativ großen Konzentrationsbereich kann eine flüssige Phase bei Temperaturen weit unterhalb der Schmelzpunkte der reinen Legierungsbestandteile (d.h. bei $c = 0$ und $c = 1$) existieren.

Gerade die letztgenannte Eigenschaft kann in der Praxis zu unerwarteten Ausfällen führen: Die gar nicht so unplausible Annahme, daß der Schmelzpunkt einer Legierung

etwa in der Größenordnung der Schmelzpunkte der Legierungsbestandteile liegt, ist irrig – bei eutektischen Systemen ist die Bildung einer flüssigen Phase, und damit der Verlust jeder mechanischen Festigkeit, bei weit niedrigeren Temperaturen möglich. Bei bestimmten Werkstoffanwendungen, z.B. in Verbindung mit Lötmitteln (Abschnitt 4.2.2), ist es dagegen wünschenswert, den Schmelzpunkt eines Materials weit herabzusetzen (Bild 2.5-4a).

In der Natur gibt es eine große Anzahl von Legierungen mit eutektischem Zustandsdiagramm (Bild 2.5-4).

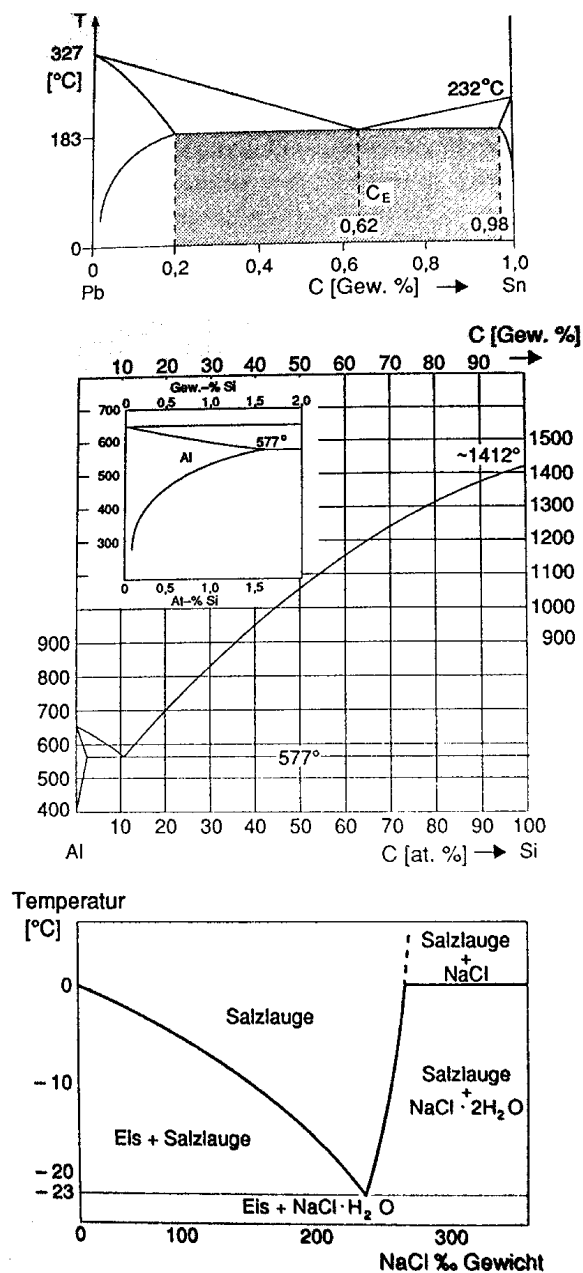


Bild 2.5-4: Eutektische Zustandsdiagramme

a) Blei-Zinn b) Aluminium-Silizium c) Eis-Salzlauge

Das System Aluminium-Silizium ist besonders wichtig in der Halbleitertechnik, weil es damit gelingt, einen metallischen ohmschen Kontakt auf Silizium aufzubringen.

Dampft man nämlich eine Aluminiumschicht auf Silizium auf, dann bildet sich ein Zweiphasensystem: direkt auf dem Silizium befindet sich eine dünne Schicht aus Aluminium-dotierten (schwach legiertem) Silizium (AlSi), darüber ist sie schwach siliziumdotiert (AlSi) oder besteht aus reinem Aluminium, weil der Legierungsprozeß nicht durch die gesamte Schicht erfolgt ist. Auf der obersten Schicht kann durch Anpressen ein Golddraht befestigt werden (Bild 4.2.2-4), der zum Anschluß des Außenkontaktes führt. Die Aluminium-Kontaktierung ist lange Jahre eine Standardtechnik gewesen. Nicht unproblematisch ist allerdings die relativ niedrige eutektische Temperatur, die am Ort von Gitterstörungen teilweise noch weit unterschritten wird. Dadurch entsteht eine Störanfälligkeit des Halbleiterbauelements im Bereich höherer Betriebstemperaturen, wie sie bei einer Belastung des Bauelements mit größeren elektrischen Leistungen durchaus auftreten können.

Das eutektische System Eis-Salzlauge zeigt deutlich, daß die Schmelztemperatur einer Eis-Salz-Legierung weit unter 0° Celsius abgesenkt werden kann. Anwendungen bei winterlichen Straßenverhältnissen liegen auf der Hand.

Die Möglichkeit, daß bei eutektischen Legierungssystemen Schmelzen auch noch im Bereich relativ niedriger Temperaturen auftreten können, hat einen signifikanten Effekt: Bei diesen Temperaturen sind die Atome schon recht unbeweglich geworden (s. Abschnitt 3, Diffusion), häufig ist die Schmelze schon ausgesprochen zähflüssig. Wird nun die Eutektikumtemperatur unterschritten, dann erzwingt die Minimierung der freien Energie einen Zerfall der Schmelze in zwei Phasen, hierfür ist aber ein Mindestmaß an Atombewegung notwendig. Mit Sicherheit werden bei geringen Atombeweglichkeiten die pro Atom zurückgelegten Wegstrecken nicht groß sein, d.h. die beiden Phasen sind recht fein verteilt. Bild 2.5-5 zeigt Beispiele für typische feinkristalline eutektische Gefüge. Bei größeren Atombeweglichkeiten (z.B. wenn die Phasentrennung in anderen Legierungssystemen bei höheren Temperaturen stattfindet) haben die Gefüge eine deutlich gröbere Struktur: Die Anzahl der Gebiete einer zweiten Phase ist niedriger, dafür ist deren Volumen größer.

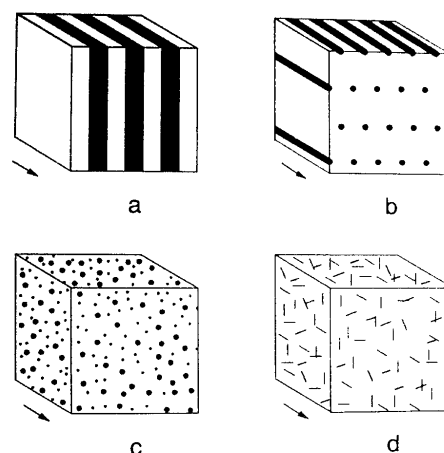


Bild 2.5-5: Feinkristalline eutektische Gefüge (nach [17])
 a) Lamellen b) Stäbe c) punktförmige Dispersion d) nadelförmige Dispersion

Bei der eutektischen Legierung 83 at% Te und 17 at% Ge (Bild 2.5-6) schließlich ist die Beweglichkeit der Atome in der Schmelze bei der eutektischen Temperatur so gering, daß der nichtkristalline Zustand der Schmelze durch rasches Abkühlen "eingefroren" werden kann, d.h. die Schmelze geht in den festen Zustand über als **amorphe** feste Phase; diese kann sich erst im Laufe einer langen Zeit (je nach Temperatur bis zu vielen Jahren) in ein kristallines Zweiphasengemisch umwandeln. Erwärmt man aber gezielt einen Bereich der amorphen Phase (z.B. durch einen Laserstrahl), dann findet dort die Kristallisation statt, was nach außen hin sichtbar wird durch eine Änderung des optischen Reflexionsvermögens. Dünne Schichten aus einer solchen Legierung lassen sich daher zur Datenspeicherung, z.B. in Compact Discs, einsetzen. Die gespeicherte Information läßt sich leicht löschen, wenn man die Schicht über die eutektische Temperatur erwärmt und schnell abkühlt: Dann stellt sich der ursprüngliche amorphe Zustand wieder ein.

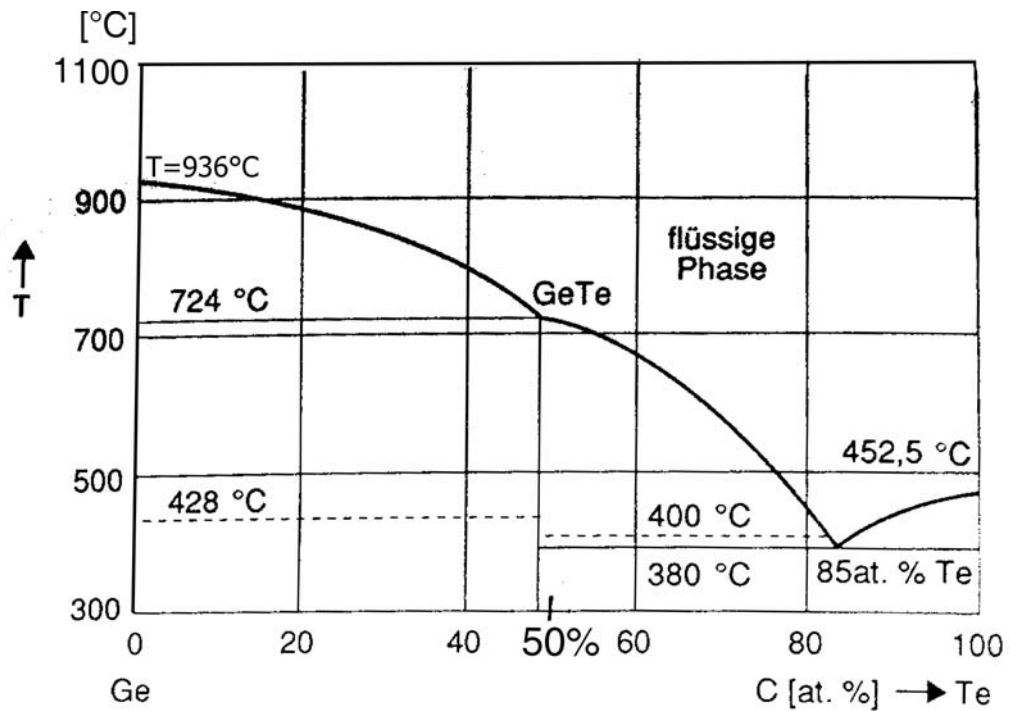


Bild 2.5-6: Zustandsdiagramm der Chalkogenidhalbleiterverbindung Germanium-Tellur

Bild 2.5-6: Zustandsdiagramm der Chalkogenidhalbleiterverbindung Germanium-Tellur: Die eutektischen Temperatur (380°C) hat einen besonders niedrigen Wert, deshalb läßt sich die Schmelze bei der eutektischen Konzentration relativ einfach als amorphe feste Phase "einfrieren".

Bei sehr unterschiedlich hohen Schmelztemperaturen der beiden Bestandteile einer Zweistofflegierung wird häufig ein **peritektisches Zustandsdiagramm** angenommen (Bild 2.5-7).

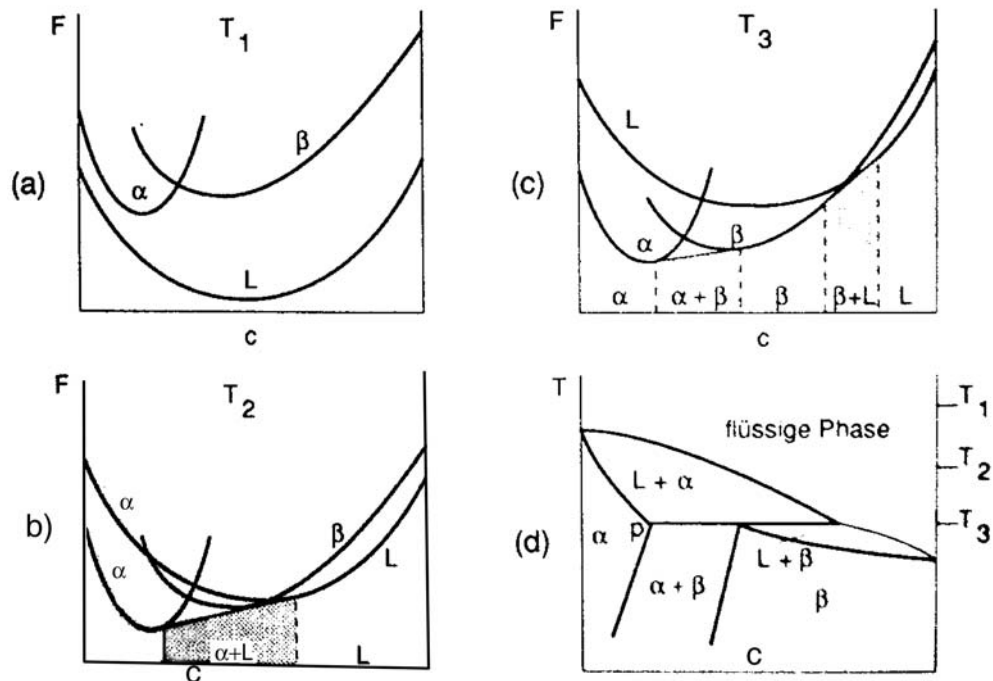


Bild 2.5-7: Peritektisches Legierungssystem: Die Bestimmung des Zustandsdiagramms d) aus den F(c)-Kurven a) bis c) erfolgt nach der gemeinsamen-Tangenten-Regel wie in den Bildern 2.5-1 und 2.5-3

Ein Beispiel für ein Zustandsdiagramm mit mehreren peritektoiden (d.h. einen peritektischen Aufbau enthaltenden) Untersystemen ist das Diagramm Kupfer-Zink (**Messing**, Bild 2.5-8).

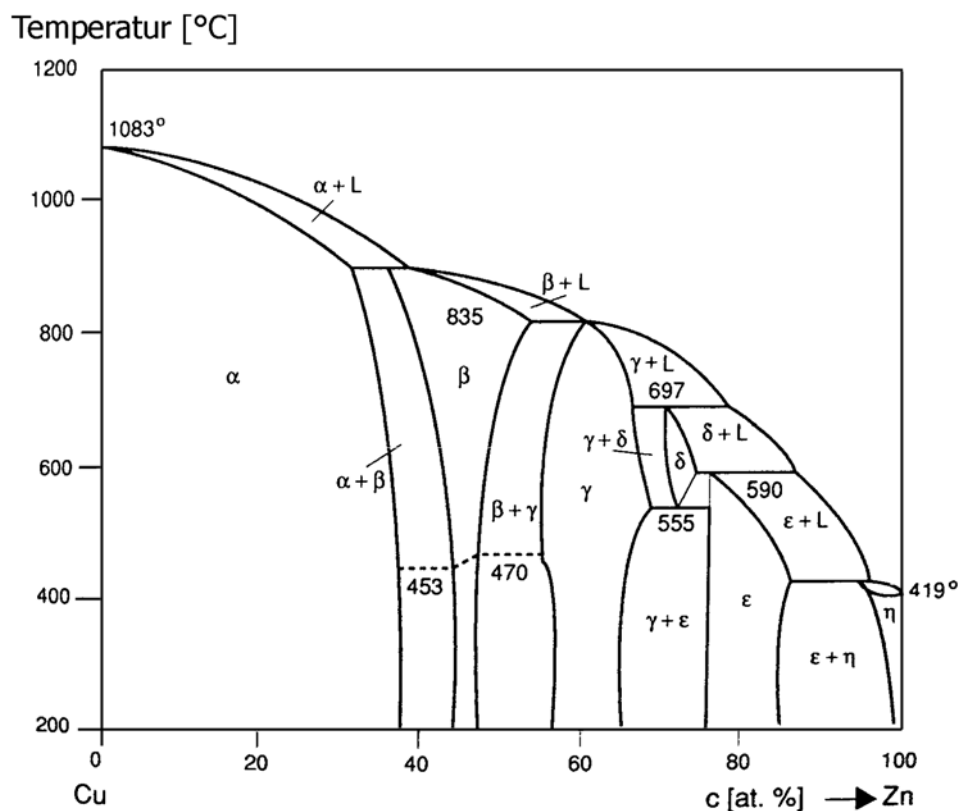


Bild 2.5-8: Zustandsdiagramm von Kupfer-Zink (Messing)

Bei Anwesenheit von intermediären Phasen (Abschnitt 2.2) entstehen Zustandsdiagramme wie in Bild 2.5-9 und 2.5-10.

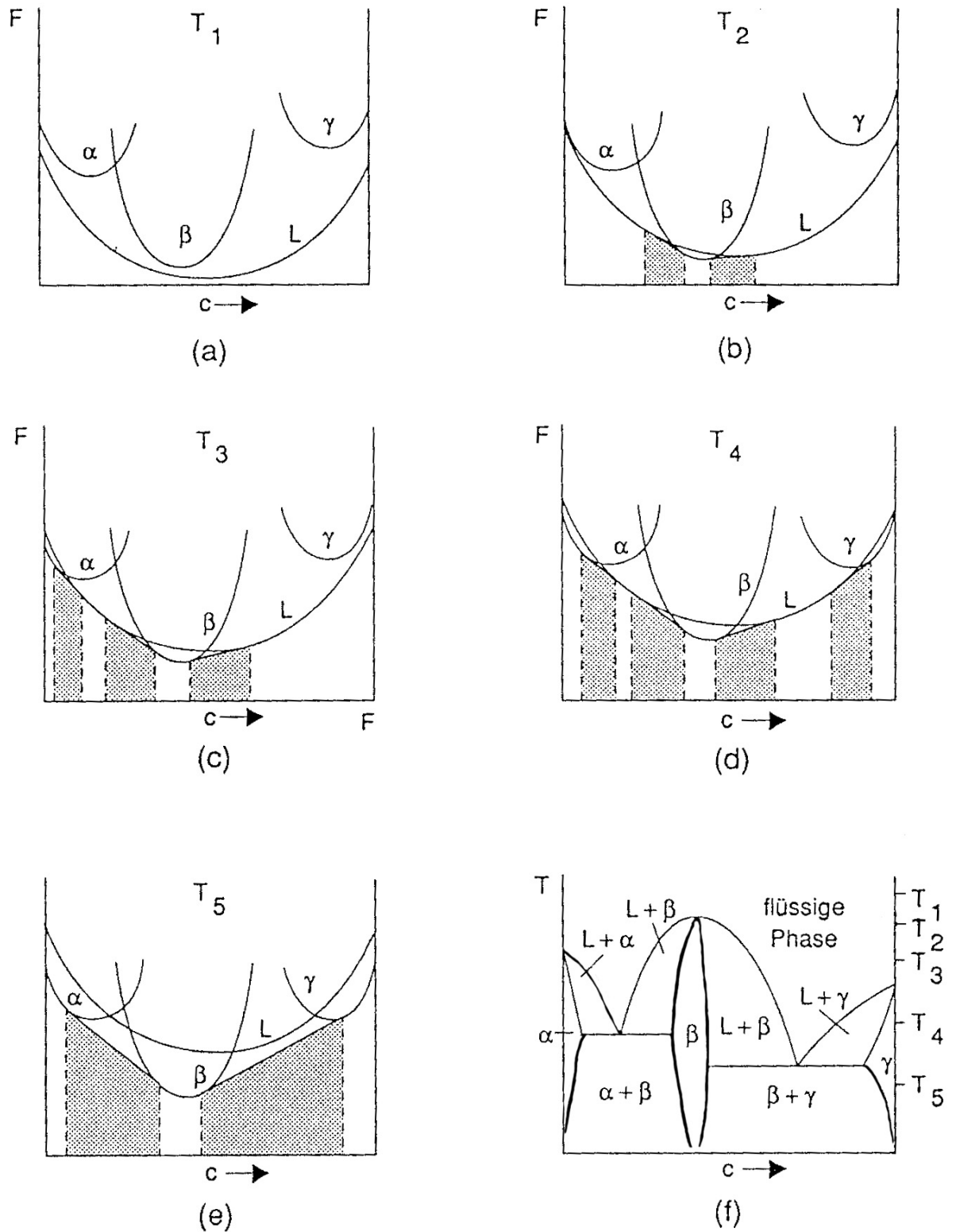


Bild 2.5-9: Legierungssystem mit intermediärer Phase: Bestimmung des Zustandsdiagramms wie in den Bildern 2.5-1 und 2.5-3. Auf beiden Seiten der intermediären Phase ergeben sich in diesem Beispiel jeweils eutektoide Bereiche.

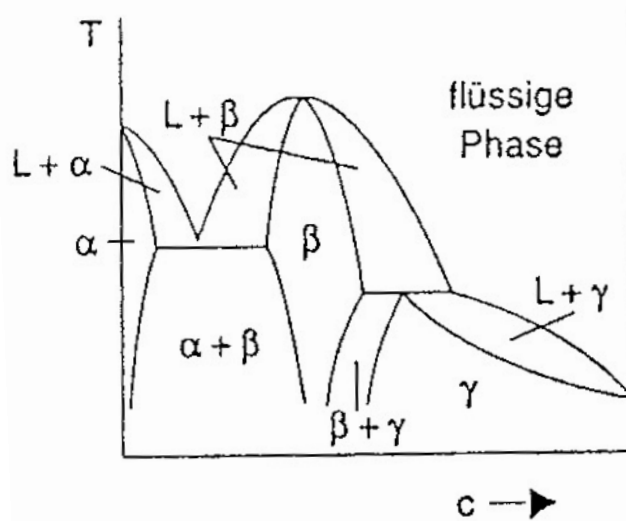
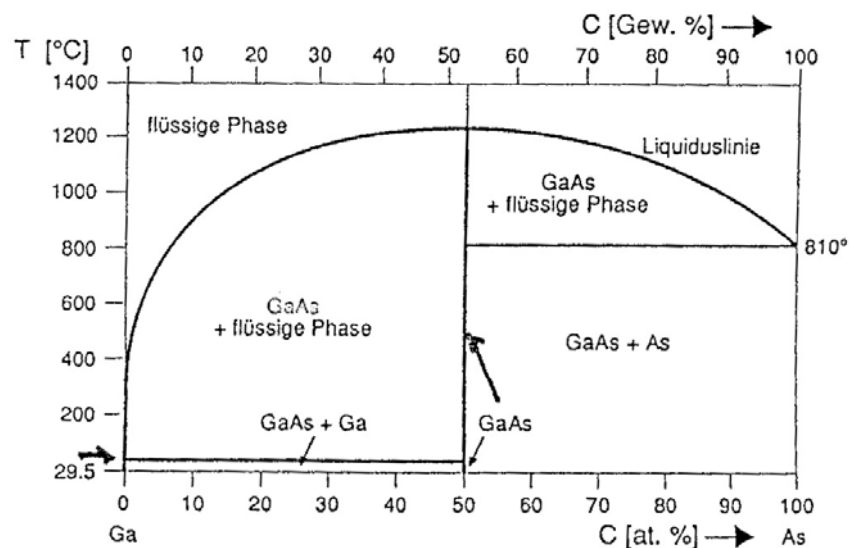


Bild 2.5-10: Zustandsdiagramm mit intermediärer Phase, sowie einem eutektoiden und einem peritektoiden Bereich

Ein wichtiges Beispiel für ein Legierungssystem des Typs in Bild 2.5-9 ist der Verbindungshalbleiter Galliumarsenid (Bild 2.5-11). Der ionische Bindungsanteil bei GaAs ist recht hoch (Tab. 1.3.3-2), d.h. nur geringe Abweichungen von der idealen Stöchiometrie von 1:1 sind möglich, weil sonst starke elektrostatische Wechselwirkungsenergien auftreten. Die intermediäre Phase ist daher zu einem Strich reduziert, genauso wie die Mischkristalle von Gallium und Arsen. Häufig wird daher der technisch interessante Bereich um die intermediäre Phase herum stark vergrößert dargestellt (Bild 2.5-11b)



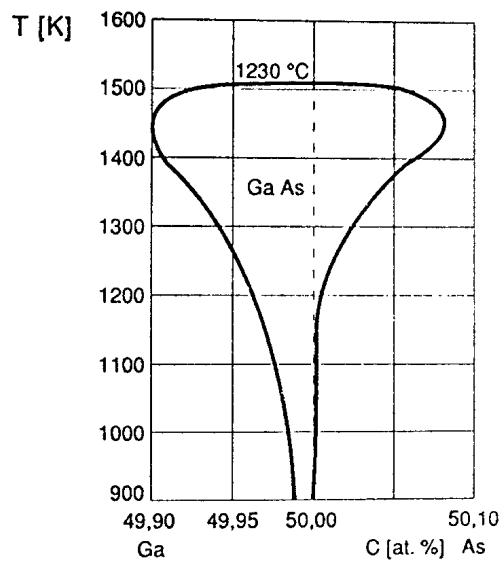


Bild 2.5-11 a) Zustandsdiagramm von Galliumarsenid
 b) Stark vergrößerter Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm im Konzentrationsbereich der intermediären Verbindung GaAs (nach [20]).

Auch die Eigenschaften vieler keramischer Legierungen lassen sich durch Zustandsdiagramme beschreiben. Dabei sind die Bestandteile der Legierung nicht mehr Atome, sondern elektrisch weitgehend abgesättigte Moleküle wie SiO_2 , CaO und Al_2O_3 (Bild 2.5-12). Der Aufbau der Zustandsdiagramme ist häufig ähnlich wie bei Metallen und Halbleitern.

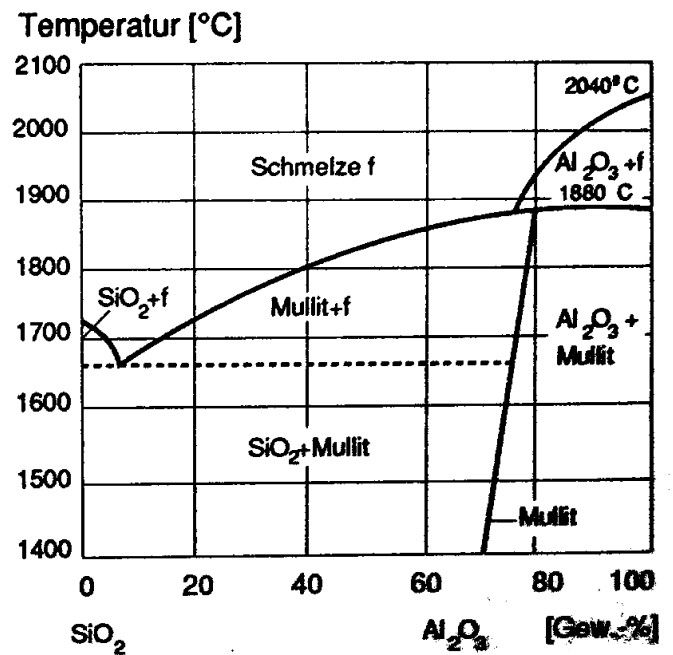
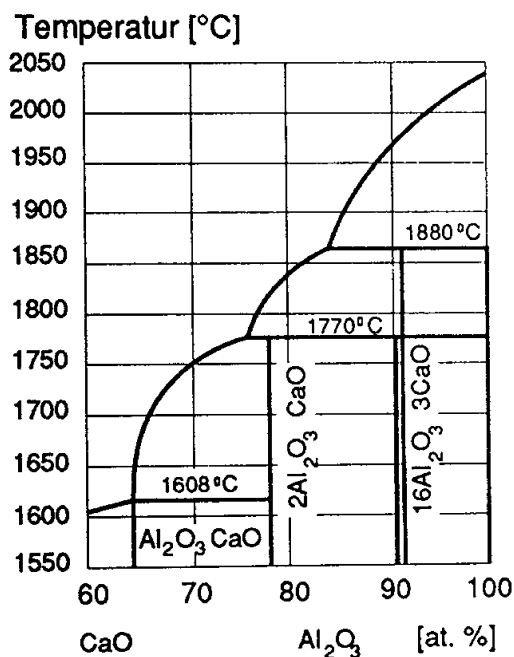


Bild 2.5-12: Zustandsdiagramme keramischer Legierungen (nach [21])
 Das Zustandsdiagramm $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ läßt deutlich die intermediäre Spinellphase

Magnetit Fe_3O_4 erkennen. Diese ist eine der wenigen elektrisch gut leitenden Spinellphasen. Sie wird in abgewandelter Form für die Herstellung hochtemperaturfester temperaturabhängiger Widerstände (Heißleiter) eingesetzt. Bild 2.5-14 zeigt schließlich die Granatphase im Zustandsdiagramm Magnetit-Yttriumoxyd YFeO_3 .

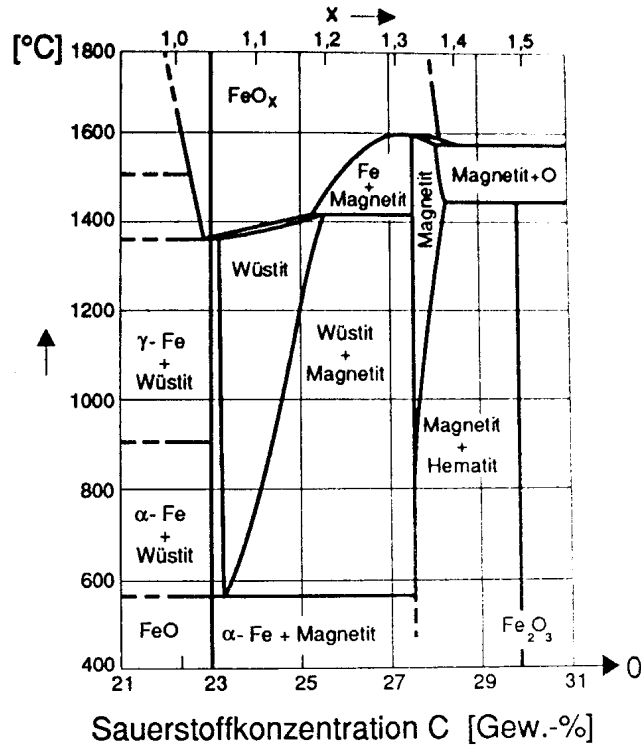


Bild 2.5-13: Zustandsdiagramm des Systems $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit der intermediären Spinellphase Magnetit Fe_3O_4 [nach 20]

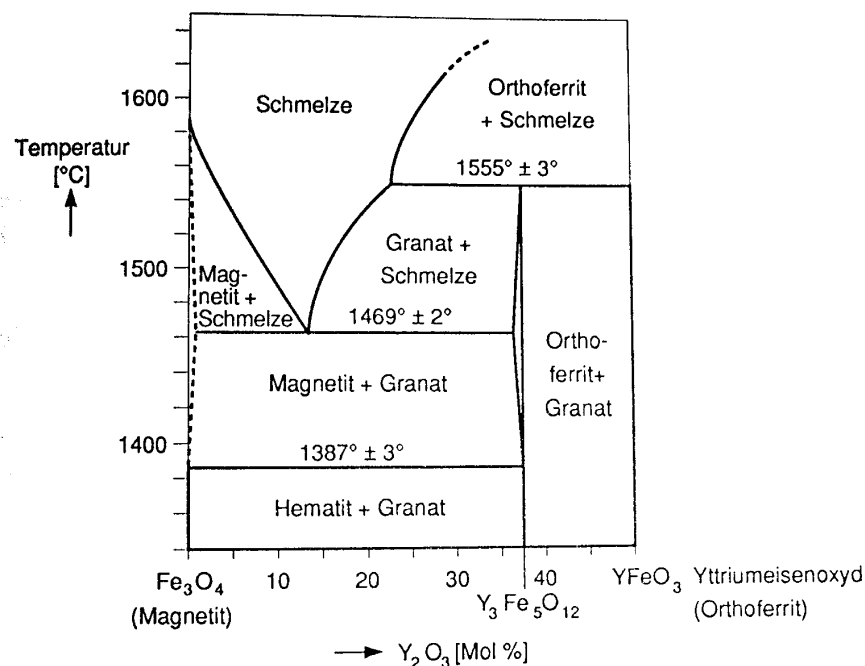


Bild 2. S-14: Zustandsdiagramm des Systems Magnetit-Yttriumeisenoxyd mit der intermediären Granatphase Yttrium-Eisen-Granat $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (nach [22])

2.6 Ternäre Legierungen

Bisher wurden ausschließlich Zweistoff- oder **binäre** Legierungen behandelt. In der Anwendung werden aber zunehmend auch Dreistoff (**ternäre**)- und Vierstoff (**quaternäre**)-Legierungen eingesetzt. Bei den ternären Legierungen ist das Zustandsdiagramm nur noch dreidimensional darstellbar. Zunächst muß eine Vorschrift gefunden werden, über die man die Konzentrationen der Einzelbestandteile einer ternären Legierung zweidimensional so darstellen kann, daß die Summe der drei Konzentrationen immer 100% ergibt. Die Vorschrift wird in Bild 2.6-1 erläutert.

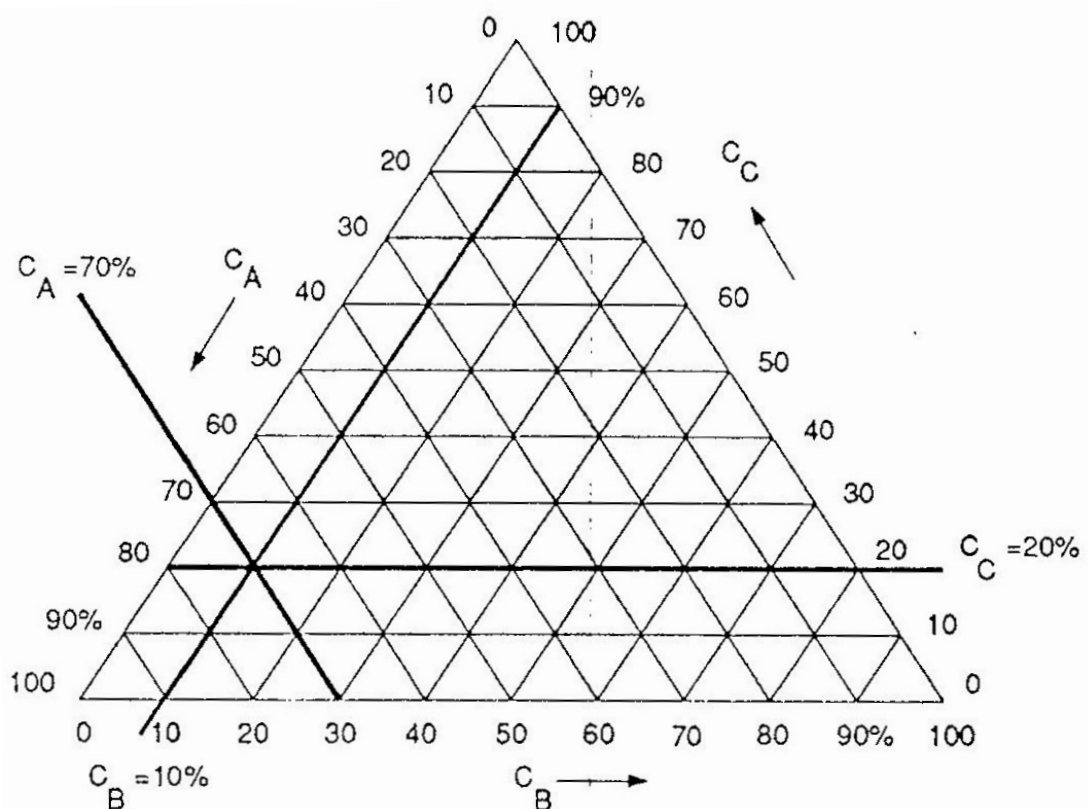


Bild 2.6-1 Beschreibung der Zusammensetzung eines ternären Legierungssystems: Jedem Punkt innerhalb des Dreiecks entspricht einer bestimmten Legierung des ternären Systems. Durch den Punkt werden Konzentrationslinien parallel zu den eingezeichneten errichtet. Die Konzentration kann dann am Rand abgelesen werden, die Summe der Konzentrationen entspricht immer 100%. Obiges Beispiel: $c_A = 70\%$, $c_B = 10\%$, $c_C = 20\%$.

Dieses Beschreibungsverfahren allein ist recht nützlich, weil man die Konzentrationsbereiche bestimmter ternärer Legierungen mit charakteristischen Eigenschaften graphisch darstellen kann. Bild 2.6-2 zeigt dieses am Beispiel verschiedener feuerfester Steine.



Bild 2. 6-2: Konzentrationsbereiche verschiedener feuerfester Keramiken in einem ternären Konzentrationsdiagramm (nach [21])

Perspektivisch gezeichnete ternäre Zustandsdiagramme haben die in Bild 2.6-3 dargestellte Form.

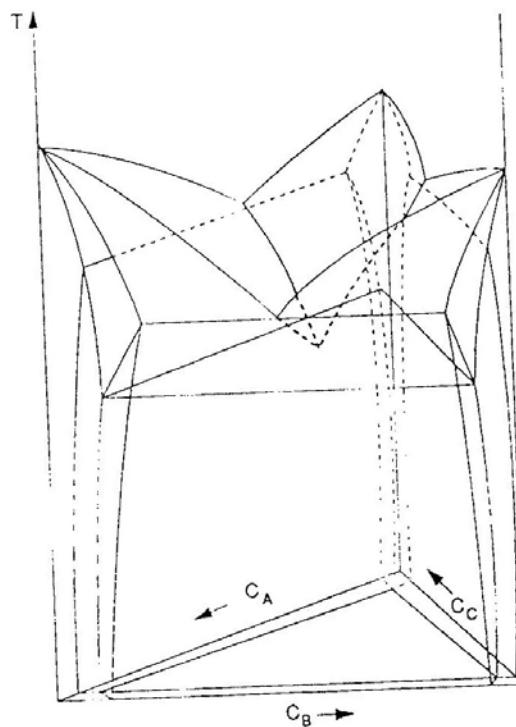


Bild 2. 6-g: Ternäres Zustandsdiagramm (nach [17]).

2.7 Punktfehler und Diffusion

2.7.1 Löslichkeit und Leerstellenkonzentration

Bei der Ableitung der Zustandsdigramme aus einer Analyse der $f(c)$ -Kurven bei verschiedenen Temperaturen in Abschnitt 2.5 war die Näherung verwendet worden, daß die Form der $f(c)$ -Kurven in dem betrachteten Temperaturintervall nicht wesentlich von der Temperatur abhängt. Diese Voraussetzung soll im folgenden ausführlicher betrachtet werden. Dazu berechnen wir die vollständige Funktion der freien Energie $F(c)$ nach (2.3-1), wobei wir zusätzlich zu (2.4-1) auch noch die Konfigurationsentropie S^{at} nach (2.1-22) hinzunehmen

$$F(c) = W^k(c) - T \cdot \{S^M(c) + S^{\text{at}}(c)\} \quad (1)$$

Zur Vereinfachung der Rechnung mögen in dem Ausdruck (2.3-6) für die Konfigurationsenergie die Wechselwirkungsenergien zwischen gleichartigen Atomen denselben Wert haben:

$$W_{AA} = W_{BB} =: W_0 \quad (2)$$

Außerdem beschränken wir die Betrachtung auf den interessanteren Fall relativ schwacher AB-Bindung (Bild 2.4-1c), der zu einer Phasentrennung (Entmischung) führt. Die anderen Fälle können leicht nach demselben Schema berechnet werden. Dann gilt mit der Definition

$$W_{AB} - W_0 =: W_1 \quad (3)$$

mit den Gleichungen (1) (die Konfigurationsentropie wird zunächst vernachlässigt) und (2.3-3), sowie (2.1-10)

$$f(c) = \frac{F(c)}{N} = \frac{1}{2} z W_0 + z \cdot c(1-c)W_1 + kT [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] \quad (4)$$

Diese Gleichung ist in Bild 2.7.1-1 dargestellt, wobei die Größe kT/zW_1 als Parameter gewählt wurde.

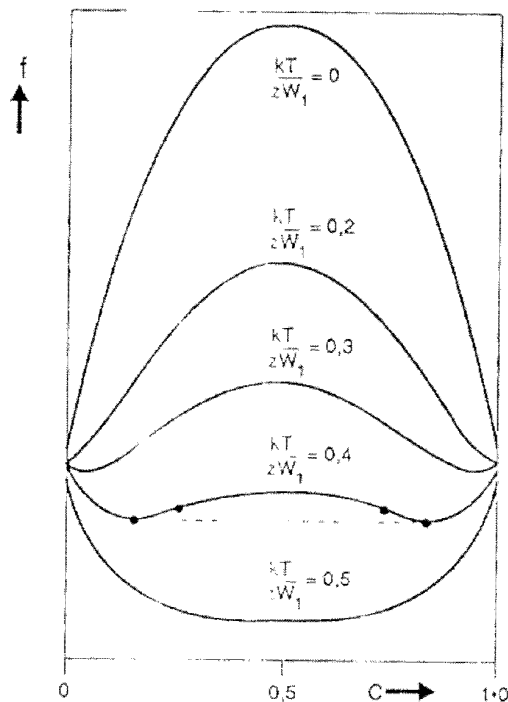


Bild 2.7.1-1: Abhängigkeit der freien Energie pro Atom für eine Legierung von der Konzentration mit kT/zW_1 als Parameter

Bei $T = 0$ artet die $f(c)$ -Kurve in eine negative Parabel. Gleiche chemische Potentiale (d.h. ein thermisches Gleichgewicht) ergeben sich nach Anwendung der Kriterien aus Abschnitt 2.4 und (2.5-1) nur für die reinen Ausgangssubstanzen, d.h. jede Legierung mit beliebiger Konzentration c würde vollständig in zwei reine Phasen mit den Ausgangsbestandteilen zerfallen. Dieser Fall ist aber in der Praxis nicht relevant, weil am absoluten Nullpunkt die Beweglichkeit der Atome (s. Abschnitt 2.7.2) so niedrig ist, daß dieser Entmischungsvorgang in absehbaren Zeiträumen nicht stattfinden würde. Bei höheren Temperaturen wird die Parabel zunehmend flacher, weiterhin bilden sich in der Umgebung der reinen Substanzen bei $c = 0$ und $c = 1$ die beiden aus Bild 2.4-1c bekannten Minima der $f(c)$ -Kurve. Die Minima verschieben sich mit steigender Temperatur immer weiter zur Mitte der c -Skala hin. Bei $kT = 0,5 \cdot zW_1$ schließlich laufen die Minima zusammen. Die $f(c)$ -Kurve bekommt dann eine Form, die sonst typisch ist für vollständig mischbare Systeme (Bild 2.5-1). Dieser Fall ist in der Praxis aber nur dann relevant, wenn bei diesen hohen Temperaturen die $f(c)$ -Kurve der Schmelze nicht ohnehin niedrigere Werte hat wie in Bild 2.5-1a.

Anstelle der Temperatur kann bei der Interpretation der Kurven in Bild 2.7.1-1 auch die Energien W_1 herangezogen werden, also nach (3) der Unterschied in der Bindungsenergien verschiedener und gleichartiger Atommachbarn. Den *niedrigen Temperaturen* entsprechen dann *große Energiedifferenzen*, die Bindung verschiedenartiger Nachbarn ist in diesem Fall energetisch sehr benachteiligt.

Die maximal möglichen Konzentrationen c_s (**Löslichkeiten**) in den Mischkristallbereichen werden nach der gemeinsamen-Tangenten-Regel durch die Minima der $f(c)$ -Kurve in Bild 2.7.1-1 bestimmt, d.h. sie können mathematisch erfaßt werden durch das Verschwinden der ersten Ableitung:

$$\left. \frac{\partial f(c)}{\partial c} \right|_{c=c_s} = z W_1 \cdot (1 - 2c_s) + k T [\ln c_s - \ln(1 - c_s)] \stackrel{!}{=} 0 \quad (5)$$

Diese Funktion ist in Bild 2.7.1-2 dargestellt (durchgezogene Linie), sie beschreibt für jeden Wert des Parameters kT/zW_1 die dazugehörigen Löslichkeiten an. Man erkennt deutlich, daß die Löslichkeiten mit fallender Temperatur abnehmen, ein Effekt der auch in Zustandsdiagrammen häufig deutlich zu erkennen ist (z.B. Bild 2.5-4a und b). Dieses Ergebnis zeigt, daß für eine genaue Bestimmung der Zustandsdiagramme aus den $f(c)$ -Kurven immer deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden muß. Eine Betrachtung mit den Voraussetzungen von Abschnitt 2.5 hat nur orientierenden Charakter.

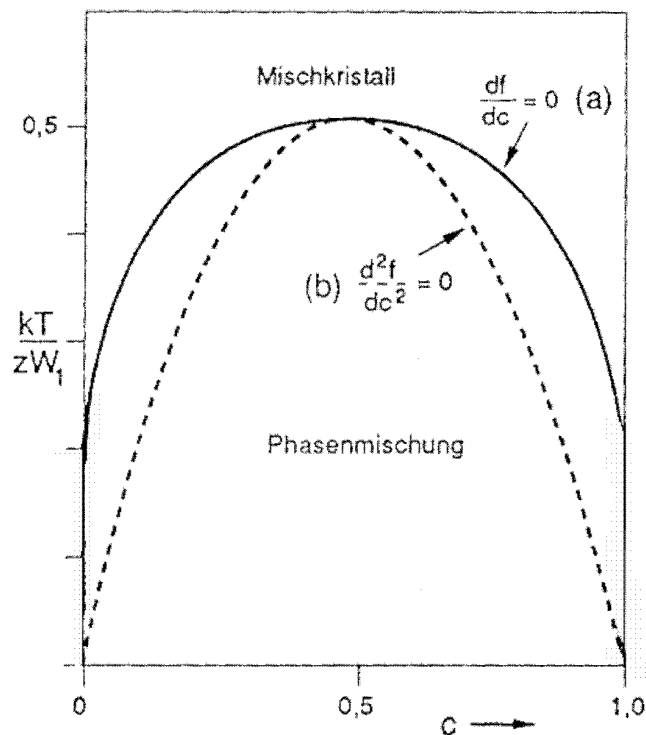


Bild 2.7.1-2: Auswertung der $f(c)$ -Kurven in Bild 2.7.1-1:

- a) Abhängigkeit der Löslichkeit (Minimum der $f(c)$ -Kurven) von dem Parameter kT/zW_1 : Die durch die Kurve festgelegten Konzentrationen beschreiben die maximal möglichen Konzentrationen in den Mischkristallen
- b) Spinodale: Abhängigkeit des Wendepunktes (Verschwinden der zweiten Ableitung) der $f(c)$ -Kurven von dem Parameter kT/zW_1 , d.h. nach (2.4-11 und 12) die Grenzkonzentration für den Übergang vom stabilen in das labile thermische Gleichgewicht)

Die funktionelle Abhängigkeit der Löslichkeit c_s von dem Parameter kT/zW_1 ergibt eine besonders einfache Form im Bereich sehr niedriger (oder – wegen der Symmetrie der Kurven in Bild 2.7.1-2 – sehr hoher) Konzentrationen:

$$c \ll 1 \Rightarrow \left. \frac{\partial f(c)}{\partial c} \right|_{c=c_s} = 0 = zW_1 + kT \cdot \ln c_s \quad (6)$$

$$\Rightarrow c_s = \exp\left(-\frac{zW_1}{kT}\right) \quad (7)$$

d.h. die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wird durch ein Exponentialgesetz bestimmt.

Nehmen wir jetzt wie in (1) die bisher vernachlässigte Konfigurationsentropie hinzu und definieren als Konfigurationsentropie *pro Atom*:

$$s^{at} := \frac{S^{at}}{N} \quad (8)$$

dann tritt in (2.7.1-5) ein zusätzlicher Term auf:

$$\left. \frac{\partial f(c)}{\partial c} \right|_{c=c_s} = zW_1 \cdot (1 - 2c_s) + kT[\ln c_s - \ln(1 - c_s)] - T \frac{\partial s^{at}}{\partial c_s} = 0 \quad (9)$$

$$\Rightarrow_{c \ll 1} zW_1 + kT \cdot \ln c_s - T \frac{\partial s^{at}}{\partial c_s} = 0$$

$$\Rightarrow c_s = \exp\left(+\frac{\partial s^{at}}{\partial c_s} / k\right) \exp\left(-\frac{zW_1}{kT}\right) \quad (10)$$

Den Unterschied zwischen (7) und (10) kann man experimentell nachprüfen: Extrapoliert man die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Löslichkeiten c_s auf den hypothetischen Fall einer unendlich hohen Temperatur, dann erhält man nach (7) den Wert 1, nach (10) aber den Wert des Vorfaktors. Letzteres wird in der Praxis häufig bestätigt (Bild 2.7.1-3). Hierdurch wird die Bedeutung der häufig aus Gründen der Praktikabilität (wegen der Schwierigkeit in der expliziten Berechnung) vernachlässigten Konfigurationsentropie deutlich.

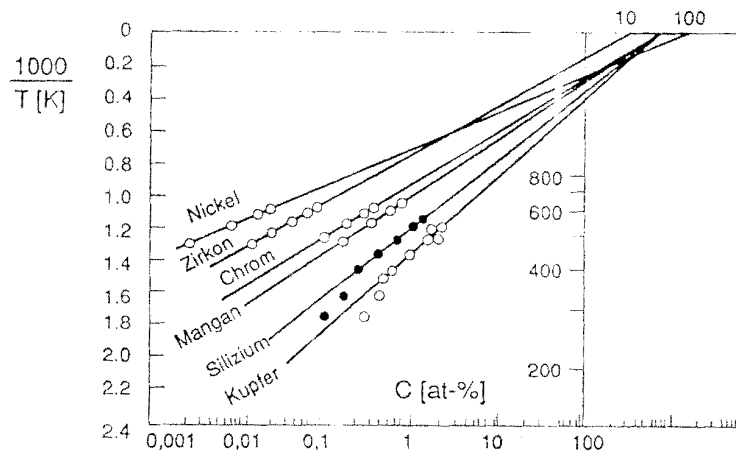


Bild 2. 7.1-3: Abhängigkeit der Löslichkeit in Aluminium von der inversen Temperatur (nach [18]): die Extrapolation der Temperatur auf hohe Werte ergibt den Wert des Vorfaktors in (10), der von der Konfigurationsentropie abhängt.

Bild 2.7.1-4 zeigt die Löslichkeiten verschiedener Fremdatome in Silizium. Diese Daten sind von großer technischer Bedeutung, weil in dem Halbleiter Silizium die elektrische Leitfähigkeit durch das Einbringen von Fremdatomen (Dotierung) gesteuert werden kann. In diesem Fall bestimmt die Löslichkeit eines Elementes die Bandbreite für den Einsatz dieses Elements als Dotierstoff. Besonders wichtig sind die Elemente B, P, As, Sb aus der III. und V. Gruppe des Periodensystems. Die maximale Löslichkeit dieser Atome ist ca. 10^{27}m^{-3} , das sind ungefähr 2% !

Die Spinodale in Bild 2.7.1-2b beschreibt die Wendepunkte der $f(c)$ -Kurven, also den Übergang der $f(c)$ -Kurve von einem konkaven in einen konvexen Bereich. Die Bedeutung der Krümmung war in den Bildern 2.4-3 und 2.4-4 erläutert worden.

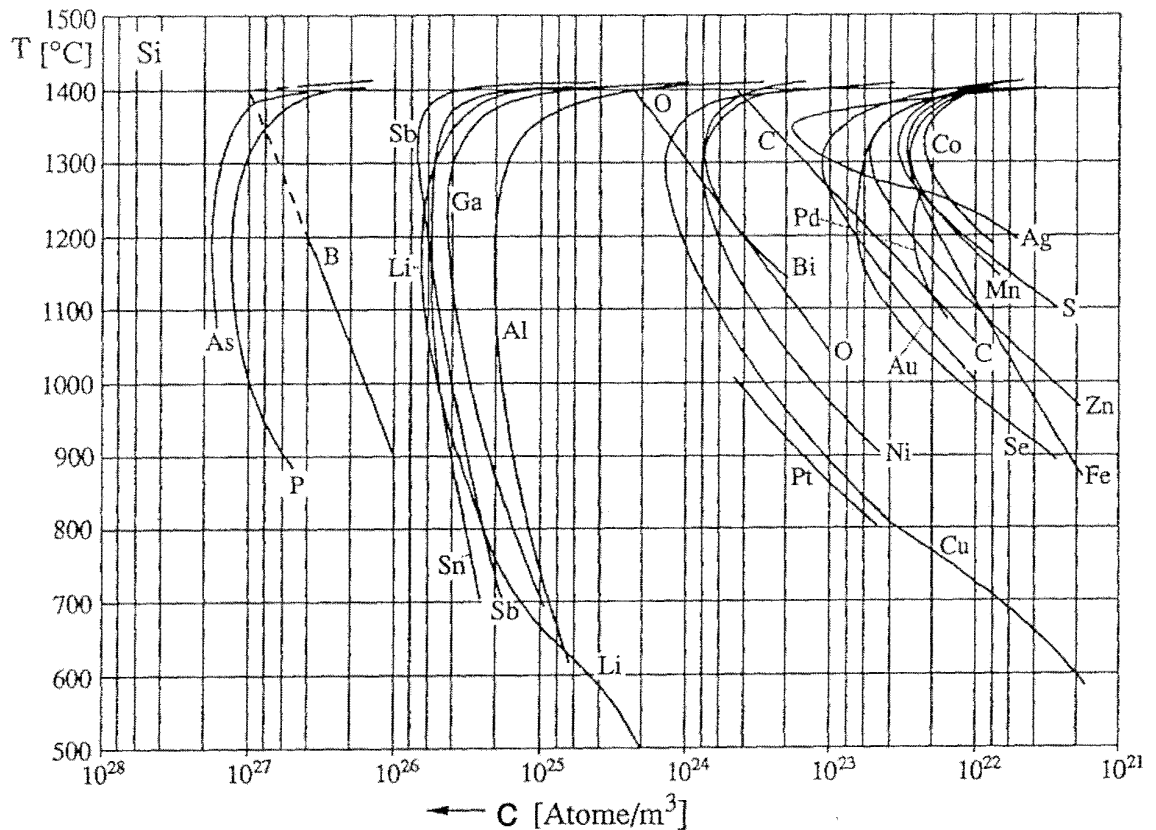


Bild 2.7.1-4: Löslichkeiten verschiedener Fremdatome (Dotierungsatome) in Silizium

Bisher sind Legierungen betrachtet worden, bei denen Fremdatome A in eine Matrix aus B-Atomen eingeführt wurden. Einzelne Fremdatome werden auch als **nulldimensionale Gitterfehler** oder **Punktfehler** bezeichnet. Eine andere Art von Punktfehlern bilden die **Gitterleerstellen**, das sind Plätze in einem Kristallgitter, die nicht mit einem Atom besetzt sind. Befindet sich ein Gitteratom neben einer Leerstelle, dann fehlt dem Atom die Bindungsenergie, die es sonst hätte, wenn sich dort ein Nachbaratom befinden würde, d.h. das Atom ist an eine Leerstelle weniger stark gebunden als an ein Nachbaratom. Diese Verhältnisse entsprechen wieder der Bedingung einer relativ schwachen AB-Bindung wie in Bild 2.4-1c, d.h. die Betrachtungen dieses Abschnitts treffen auch zu für den Fall, daß z.B. die A-Atome einer Legierung Gitterleerstellen entsprechen und damit c die **Leerstellenkonzentration** c_v beschreibt. Die Ergebnisse (7) und (10) können also unmittelbar übertragen werden:

$$c_v = \begin{cases} \exp\left(-\frac{W_v}{kT}\right) \\ \exp\left(+\frac{S_v}{k}\right) \exp\left(-\frac{W_v}{kT}\right) \end{cases} \quad (11)$$

W_v beschreibt die **Bildungsenergie einer Leerstelle**, S_v den Beitrag der Konfigurationsentropie.

Zur Einführung von Fremdatomen muß das Fremdatommateriale mit dem Material der Matrix in Verbindung gebracht werden, sei es in fester oder flüssiger Form. Das ist bei Leerstellen nicht der Fall: Sie bilden sich von selber, indem ein Atom aus dem Innern des Kristalls sich an der Oberfläche anlagert und seinerseits eine Gitterleerstelle hinterläßt (Bild 2.7.1-5a) oder indem dieses Atom auf einen **Zwischengitterplatz** überwechselt (Bild 2.7.1-5b).

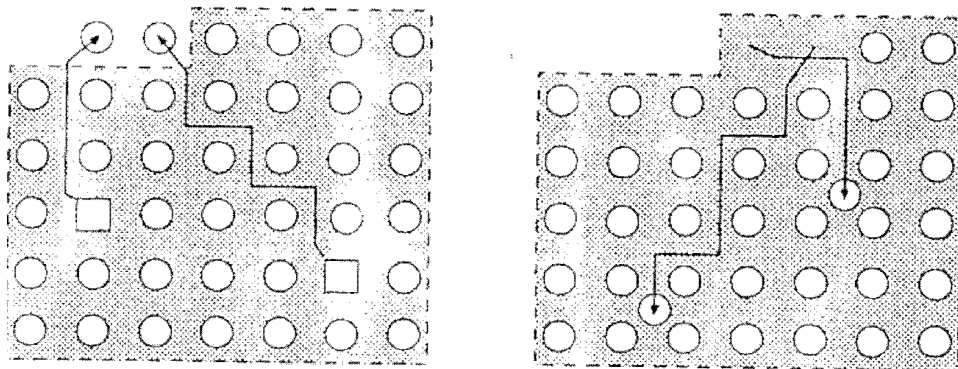


Bild 2.7.1-5 Mechanismen zur Bildung von Leerstellen:
 a) Schottkyfehlstelle: Das Gitteratom wandert an die Oberfläche
 b) Frenkel-Defekt: Das Gitteratom geht auf einen Zwischengitterplatz

Die zur Bildung von Leerstellen erforderlichen Randbedingungen sind also immer vorhanden, d.h. der Kristall bildet "von selbst" Leerstellen in der von (11) angegebenen Konzentration.

Die treibende Kraft für die Bildung von Leerstellen entsteht wieder durch die Entropie. Wir wollen dieses noch einmal unabhängig von den obigen Rechnungen direkt berechnen: Die Tatsache, daß ein Kristall mit N Gitterplätzen eine Anzahl Leerstellen enthält, bedeutet, daß von den N Gitterplätzen nur n besetzt werden. Für das 1. Gitteratom haben wir dann N Möglichkeiten, für das zweite $N-1$ usw., für das letzte schließlich $(N-n+1)$ Möglichkeiten, insgesamt also

$$w_v = N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot \dots \cdot (N-n+1) = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (12)$$

Möglichkeiten. Damit ergibt sich für den Kristall mit $N-n$ Leerstellen die Mischentropie

$$S^{Mv} = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (13)$$

Ohne die Leerstellen ist die Anzahl der Permutationen der n Gitteratome untereinander $n!$, d.h. die Vergrößerung der Entropie durch Einführen der Leerstellen ist

$$\Delta S = S^{un} - S^{ord} = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (14)$$

$$\stackrel{(2.1-9)}{=} -k \cdot N \{c \ln c + (1-c) \ln(1-c)\} \quad (15)$$

d.h. es ergibt sich dieselbe Mischungsentropie wie in (2.1-5), die umgerechnet werden kann wie in (2.9). Bei Anwesenheit von Leerstellen entspricht c der Konzentration n/N der besetzten Gitterplätze, als Leerstellenkonzentration folgt daraus:

$$c_v = \frac{N-n}{N} = 1-c \quad (16)$$

Die Konzentration der Leerstellen ist erfahrungsgemäß sehr klein, so daß wir (15) mit $c \ll 1$ vereinfachen können zu:

$$\begin{aligned} \Delta S &\stackrel{(16)}{=} -k \cdot N \{ (1-c_v) \ln(1-c_v) + c_v \ln c_v \} \\ &\approx -k \cdot N \cdot c_v \ln c_v \end{aligned} \quad (17)$$

Ist die Bildung einer Leerstelle mit der Energie W_v verbunden, dann ist die zusätzliche freie Energie des Systems mit Leerstellen:

$$\Delta F = \Delta W - T\Delta S = c_v N \cdot W_v + k \cdot N \cdot c_v \ln c_v \quad (18)$$

Im thermischen Gleichgewicht ist die freie Energie minimal (gleichbedeutend mit der Gleichheit der chemischen Potentiale, s. Abschnitt 2.2), d.h. es gilt analog (5):

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial c_v} = N \cdot W_v + k T \cdot N \ln c_v + k T \cdot N = 0 \quad (19)$$

$$\Rightarrow \ln c_v \approx -\frac{W_v}{kT} \Rightarrow c_v \approx \exp\left(-\frac{W_v}{kT}\right) \quad (20)$$

d.h. dasselbe Ergebnis wie in (11). Ein ähnlicher Beweis läßt sich auch mit Einbeziehung der Konfigurationsentropie durchführen. Neben den oben beschriebenen Leerstellen (genauer: **Einfachleerstellen**) gibt es noch **Doppel-** und **Mehrfachleerstellen**, die in einigen Werkstoffen eine wichtige Rolle spielen. Bei Halbleitern kann die Leerstellenproblematik sehr komplex werden [23].

2.7.2 Diffusion

In Abschnitt 2.1 wurde gezeigt, daß in einem System, bei dem die Gesamtenergie unabhängig von der Anordnung der Einzelbestandteile ist (dieses kann unter den Randbedingungen der neutralen Bindung in Bild 2.4-1b realisiert sein), eine Diffusionskraft wirkt, die dem Gradienten der Konzentration entgegenwirkt (2.1-26). Beschreibt c_A die Konzentration der A-Atome in einer B-Matrix, dann wird sich ein A-Atom aufgrund der Diffusionskraft in Richtung $-dc_A/dx$ in Bewegung setzen, dieser Vorgang wird als **Diffusion** bezeichnet. Wie ist ein solcher Prozeß denkbar unter der Voraussetzung, daß die Gitterplätze in einem Kristall fast alle besetzt sind? Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten, die beiden wichtigsten sind die **Diffusion über einen Leerstellen-** und einen **Zwischengittermechanismus**.

Leerstellendiffusion: Befindet sich neben dem A-Atom in Richtung der wirkenden Diffusionskraft eine Leerstelle, dann kann das Atom in die Leerstelle hineinspringen und auf diese Weise sein chemisches Potential verkleinern (dadurch wird nach Abschnitt 2.2 die Gesamtentropie des Systems vergrößert). Ein solcher Prozeß erfordert aber in der Regel die Überwindung einer Energieschwelle: Beim Übergang in die Leerstelle müssen erst die Nachbaratome auseinandergedrückt werden (Bild 2.7.2-1a).

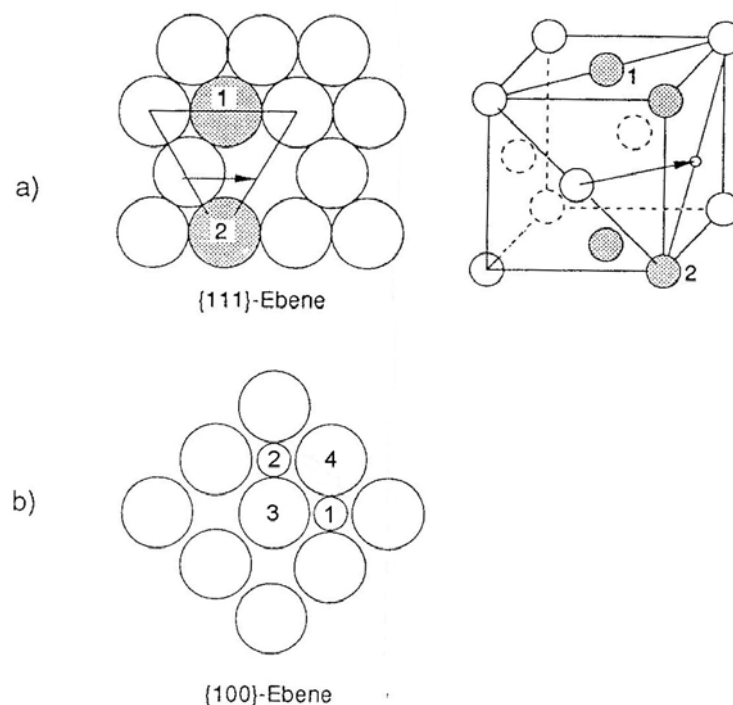


Bild 2. 7.2-1: Diffusionsmechanismen in kubisch flächenzentrierten Kristallen (nach [17])

a) Leerstellendiffusion

b) Zwischengitterdiffusion

Die Häufigkeit von Diffusionssprüngen dieser Art wird mit Sicherheit nicht sehr groß sein, denn

- das A-Atom muß warten, bis eine der meist thermisch erzeugten Leerstellen zufällig auf einen geeigneten Nachbarplatz (in Richtung der Diffusionskraft) wandert
- es muß zusätzlich so lange warten, bis zu irgendeinem Zeitpunkt die zeitlich fluktuierende thermische Anregungsenergie einen so hohen Wert annimmt, daß das Atom die Energiebarriere überwinden kann.

Zwischengitterdiffusion: Ein solcher Prozeß ist wahrscheinlich, wenn das diffundierende Atom einen relativ kleinen Durchmesser und die Kristallstruktur viel "freien Raum" hat ("offene" Gitterstruktur). Auch in diesem Fall kann die aufzuwendende Energie erheblich sein, d.h. nur in relativ großen Zeitabständen hat die thermische Energie einen hinreichend großen Wert, um eine Bewegung des Atoms in Richtung der Diffusionskraft zu ermöglichen.

Beide Diffusionsmechanismen haben eines gemeinsam: Das Atom verharrt in der Regel über einen relativ großen Zeitraum auf einer Position im Kristall, bis es einen Sprung in die Nachbarposition durchführen kann. Die Diffusionssprünge erfolgen damit unkorreliert, d.h. zwischen zwei Sprüngen kommt das Atom wieder in einen Gleichgewichtszustand, es "vergißt" die Tatsache, daß es vorher einen Sprung durchgeführt hat und dabei kinetische Energie in einer bestimmten Richtung aufgenommen hat. Das bedeutet, daß die Bewegung *unbeschleunigt* abläuft, wenn die insgesamt durchlaufene Strecke erheblich größer als eine Sprungweite ist. Hierfür ein Beispiel: Wird ein Sprung über die Distanz $\langle \Lambda_x \rangle$ innerhalb des Zeitraumes $\langle \tau \rangle$ durchgeführt (der größte Teil von $\langle \tau \rangle$ vergeht beim "Warten" auf die Leerstelle, bzw. die thermische Energie, die Sprungzeit selber ist in der Regel weit kleiner), dann wird in einem Zeitraum t die Länge L_x durchlaufen entsprechend:

$$t \gg \langle \tau \rangle: L_x = \langle \Lambda_x \rangle \frac{t}{\langle \tau \rangle}$$

$$\Rightarrow v_x := \frac{L_x}{t} = \frac{\langle \Lambda_x \rangle}{\langle \tau \rangle} \quad (1)$$

v ist die **Geschwindigkeit** der Bewegung, sie ist unter den gegebenen Voraussetzungen konstant. Eine solche unbeschleunigte Bewegung ist nur zu erwarten über Abstände, die größer als $\langle \Lambda_x \rangle$ sind.

Dieselben Gesichtspunkte gelten auch für die Teilchenbewegung in einem Gas: Bei hinreichend großem Gasdruck (hinreichend große Teilchendichte) ist die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes von Teilchen sehr groß, d.h. innerhalb sehr kurzer Zeiten (z.B. Picosekunden) wird die Bewegung der Teilchen so stark gestört, daß eine Korrelation zu der vorangegangenen Geschwindigkeit und Bahnrichtung vor dem Stoß praktisch nicht mehr vorhanden ist. Damit bewegen sich auch Gasteilchen bei Einfluß einer äußeren Kraft meistens mit konstanter Geschwindigkeit (nichtballistischer Grenzfall), wenn gilt $\tau \gg \langle \tau \rangle$ und $\Lambda_x \gg \langle \Lambda_x \rangle$.

Die Frage ist, mit welcher Proportionalitätskonstante die Teilchengeschwindigkeit bei der unbeschleunigten Bewegung von der die Teilchenbewegung verursachenden Kraft abhängt. In (2.1-25) und (2.2-10 und 20) wurde die treibende Kraft durch die Entropieerzeugung beim Teilchenübergang definiert – unabhängig von der Art der Entropieerzeugung, die Kraft konnte z.B. durch einen Gradienten der potentiellen Energie oder einen Konzentrationsgradienten entstehen. Wir setzen allgemein eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der chemischen Kraft an in Form einer Taylorentwicklung (Potenzreihe):

$$v = a \left(\frac{F_{chem}}{F_o} \right)^0 + b \left(\frac{F_{chem}}{F_o} \right)^1 + c \left(\frac{F_{chem}}{F_o} \right)^2 + d \left(\frac{F_{chem}}{F_o} \right)^3 + \dots \quad (2)$$

mit den Proportionalitätskonstanten a, b, c... und einer für den Einzelfall zu bestimmenden Kraft f_o . Das konstante erste Glied muß verschwinden, weil ohne eine Krafteinwirkung die Geschwindigkeit Null ist, gleichzeitig aber auch alle Glieder mit geraden Potenzen (die Geschwindigkeit hängt im Normalfall von der Richtung bzw. dem Vorzeichen der Kraft ab, bei geraden Potenzen wird aber das Vorzeichen eliminiert), so daß wir erhalten:

$$v = b \left(\frac{F_{chem}}{F_o} \right)^1 + d \left(\frac{F_{chem}}{F_o} \right)^3 + \dots \quad (3)$$

Für relativ kleine Kräfte $F < F_o$ (wobei F_o für jedes System einzeln festgelegt werden muß) gilt dann einfach:

$$v \approx \frac{b}{F_o} F_{chem} =: B \cdot F_{chem} \quad (4)$$

mit der **Beweglichkeit** B. Die Gleichung (4) wird durch die Praxis in weiten Anwendungsbereichen bestätigt, sie ist der Ursprung einer Vielzahl experimentell gefundener linearer Zusammenhänge zwischen Kräften und Teilchenströmen (z.B. dem Ohmschen Gesetz). Die Gleichung sagt weiterhin aus, daß die Beweglichkeit unabhängig von der Natur der chemischen Kraft ist, d.h. sie ist für Feld- und Diffusionskräfte gleich (Einsteinsche Beziehung, siehe unten).

Die Beziehung (4) ergibt sich auch auf anderem Weg über die Annahme einer **geschwindigkeitsproportionalen Reibung**, wie die folgende Betrachtung zeigt. Setzen wir nämlich in der Bewegungsgleichung (Kraft gleich Masse mal Beschleunigung) für ein Teilchen an:

$$m \cdot \frac{\partial v_x}{\partial t} = m \cdot \dot{v}_x = F_{chem} - R \cdot v_x \quad (5)$$

(m = Teilchenmasse, R = Reibungskoeffizient für die geschwindigkeitsproportionale Reibung), dann ist die Lösung der Differentialgleichung für die Randbedingung, daß bei $t = 0$ die Kraft eingeschaltet wird (Beweis durch Einsetzen von (6) in (5)):

$$v_x(t) = \left\{ v_x(0) - \frac{F_{chem}}{R} \right\} \exp\left(-\frac{R}{m}t\right) + \frac{F_{chem}}{R} \quad (6)$$

Für $t \gg m/R$ gilt damit:

$$v_x(t) \approx \frac{F_{chem}}{R} =: B \cdot F_{chem} \quad (7)$$

$$B := \frac{F_{chem}}{R} \quad (8)$$

d.h. die Beziehung (4), wenn man als Beweglichkeit B den reziproken Reibungskoeffizient R ansetzt. Bild 2.7.2-2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Teilchengeschwindigkeit für den Fall, daß bei $t = 0$ die Kraft ein- und bei $t = t_1$ die Kraft ausgeschaltet wird.

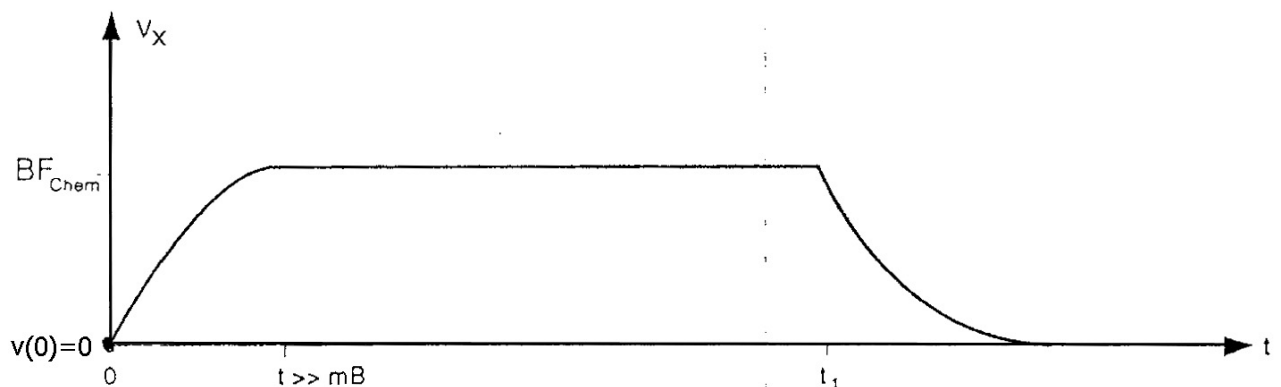


Bild 2.7.2-2: Zeitlicher Verlauf einer Teilchengeschwindigkeit bei geschwindigkeitsproportionaler Reibung mit dem Reibungskoeffizienten R . Die (chemische) Kraft wird bei $t=0$ ein- und bei $t = t_1$ ausgeschaltet.

Das Modell der geschwindigkeitsproportionalen Reibung hat mit dem vorher erläuterten Sprungmodell sehr viel gemeinsam: Innerhalb einer sehr kurzen Zeit (mittlere Stoßzeit im Sprungmodell, $m \cdot B$ im Modell der geschwindigkeitsproportionalen Reibung) ist die Geschwindigkeit zeitabhängig, danach geht sie in einen konstanten (mittleren) Wert über. Wenn beide Modelle gültig sind, muß gelten

$$B \approx \frac{\langle \tau \rangle}{m} \quad (9)$$

Beim Abschalten der Kraft geht die Geschwindigkeit innerhalb derselben Zeitspanne auf den Ausgangswert zurück. Dieses typische Verhalten entspricht der *Relaxationszeitnäherung* bei einer fortgeschrittenen Behandlung der Transporteigenschaften mit der Boltzmann-Gleichung.

Im folgenden wird die Beweglichkeit B für die Atomdiffusion in einem Festkörper berechnet. Wir betrachten hierzu die Diffusion von Fremdatomen A in einer Matrix mit B -Atomen entlang der x -Achse (Bild 2.7.2-3).

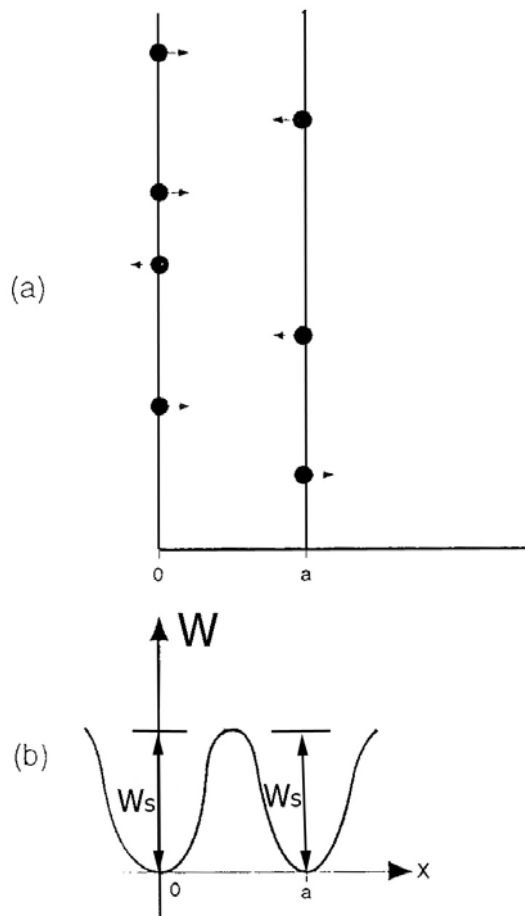


Bild 2.7.2-3: Modell zur Berechnung der Beweglichkeit bei reiner Diffusion (es wirkt nur eine Diffusionskraft). Betrachtet werden A-Atome auf zwei benachbarten Kristallebenen mit dem Abstand a (a). Beim Übergang eines A-Atoms von der einen auf die andere Ebene muß eine Energiebarriere W_B überwunden werden (b).

Bei niedrigen Temperaturen (absoluter Nullpunkt) verhindert die Energiebarriere den Übergang der Teilchen, so daß ein Diffusionsvorgang nicht stattfinden kann. Bei höheren Temperaturen dagegen gibt es eine – wenn auch kleine – Wahrscheinlichkeit dafür, wie die folgende Betrachtung zeigt. Hierzu betrachten wir das Fremdatom als eine Kugel, die durch Federn mit seinen Nachbaratomen verbunden ist (Bild 2.7.2-4).

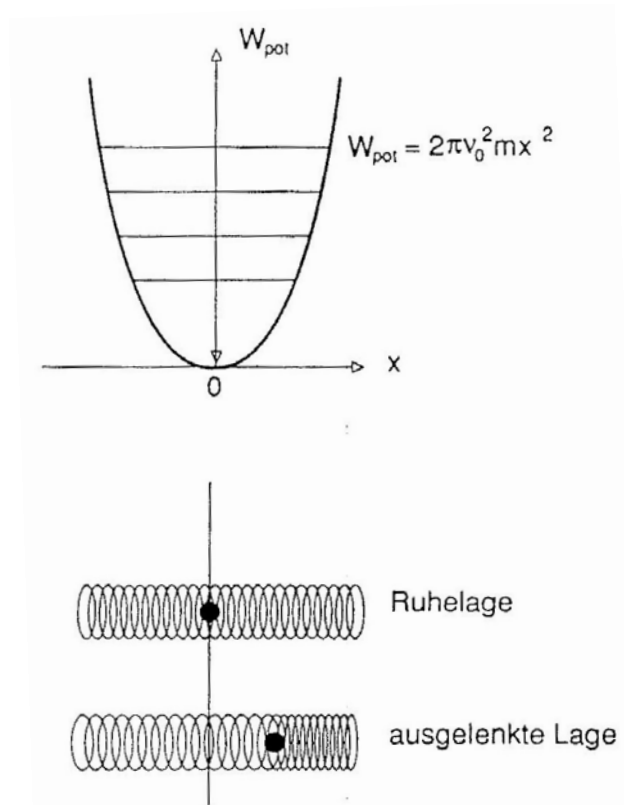


Bild 2.7.2-4: Modell eines Fremdatoms, das in einem Kristall mit seinen Nachbaratomen durch Federn verbunden ist (**harmonischer Oszillator**). Die potentielle Energie nimmt bei einer Auslenkung aus dem Gleichgewicht quadratisch zu. Die quantenmechanische Lösung des Problems ergibt Energieeigenwerte mit konstantem Abstand.

Aus diesem Modell können wir die Atomschwingungen um die Gleichgewichtslage berechnen, andererseits aus dem quantentheoretisch bestimmten Spektrum der erlaubten Schwingungsenergien die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine hinreichend große Schwingungsenergie angenommen wird, mit Hilfe derer eine vorhandene Barriere überwunden werden kann.

Zunächst wollen wir die Frequenz bestimmen, mit der das Atom um seine Gleichgewichtslage schwingt, d.h. mit der es Stöße gegen seine Nachbaratome ausübt. Ist D die Federkonstante, dann ergeben sich rücktreibende Kraft F und potentielle Energie zu:

$$F = -\bar{D}x = -\frac{dW_{\text{pot}}}{dx} \quad (10)$$

$$\Rightarrow W_{\text{pot}} = \frac{1}{2}\bar{D}x^2 \quad (11)$$

Die Lösung der Bewegungsgleichung (5) ohne Reibungseffekte ergibt eine harmonische (Sinus-)Schwingung mit konstanter Frequenz:

$$F = m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -Dx \quad (12)$$

$$\Rightarrow x = A \cdot \exp\left(j \sqrt{\frac{D'}{m}} \cdot t\right) =: A \cdot \exp(j\omega t) \quad (13)$$

$$\text{mit } \omega := 2\pi\nu_o = \sqrt{\frac{D'}{m}} \quad (14)$$

Um die Größe der Kreisfrequenz (14) abschätzen zu können, müssen wir vorgreifen auf den Abschnitt 3.1: Die elastischen Konstanten (in diesem Fall der Elastizitätsmodul) werden dort nicht definiert wie in (10) über eine Federkraft, sondern über die Kraft pro Fläche (mechanische Spannung σ) und die elastischen Verschiebungen oder Verzerrenungen $\epsilon = x/a$ (a = Gitterkonstante). Als Abschätzung für die Anzahl der Atome pro Fläche nehmen wir den Wert $1/a^2$ an, so daß gilt:

$$|\sigma| = \frac{1}{a^2} |F| \stackrel{(10)}{=} \frac{D'}{a} \cdot \frac{|x|}{a} =: E \cdot \epsilon \quad (15)$$

$$\text{mit } E := \frac{D'}{a} \quad (16)$$

$$\stackrel{(14)}{\Rightarrow} \nu_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E \cdot a}{m}} \quad (17)$$

Eine Auswertung von (17) ergibt mit den Daten aus Abschnitt 3.1 typische Schwingungsfrequenzen in der Größenordnung von 10^3 bis 10^4 GHz, d.h. Frequenzen, die nach Bild 1.5-5 im Infrarotbereich des Lichts liegen (**Wärmeschwingungen**).

Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit dafür, daß das schwingende Atom eine vorgebene Energiebarriere der Größe W_B überwinden kann, müssen wir erst das Spektrum der quantentheoretisch zugelassenen Energien berechnen. Hierfür drücken wir in (11) die Federkonstante durch die Eigenfrequenz ν_o aus und erhalten für die potentielle Energie den Ausdruck:

$$W_{pot} = 2\pi^2 \nu_o^2 m \cdot x^2 \quad (18)$$

Eingesetzt in die Schrödingergleichung (1.1-13) erhält man die Energieeigenwerte (s. Standardliteratur der Quantentheorie oder Folgeband "Quanten" dieser Reihe):

$$W_{nt} = h\nu_o \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (19)$$

Mit welcher Wahrscheinlichkeit werden die einzelnen Energieniveaus (charakterisiert durch die Quantenzahl n) auch angenommen? Dieses ist wieder eine Frage der maximalen Entropie bzw. der Minimierung der freien Energie: Je mehr verschiedene Energieniveaus eingenommen werden, desto höher ist die Entropie, andererseits wird durch die Besetzung höherenergetischer Energiezustände die Energie größer als minimal möglich. Die Berechnung ergibt (s. Folgebild "Halbleiter" oder Standardliteratur), daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein im Gitter schwingendes Fremdatom eine Energie oberhalb einer Barrierenhöhe W_B besitzt, gleich einem Boltzmannfaktor $\exp(-W_B/kT)$ ist (**Boltzmannstatistik**). Dabei ist k wieder die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur.

Die Form des Minimums der freien Energie in Bild 2.7.2-3b weicht von derjenigen der potentiellen Energie des harmonischen Oszillators (Bild 2.7.24) erheblich ab in der Umgebung des Maximums der Barriere, dem **Sattelpunkt**. Die Quantentheorie sagt voraus, daß in diesem örtlich "verbreiterten" Gebiet der potentiellen Energie die Dichte der Energiezustände zunimmt, d.h. die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das Atom in einem dieser "angeregten" oder "aktivierten" Zustände befindet, wird vergrößert. Dieses entspricht einer vergrößerten Anzahl von Anordnungsmöglichkeiten (im Energie"raum"), also einer vergrößerten Entropie am Sattelpunkt. Wir beschreiben daher die Wahrscheinlichkeit, daß ein Fremdatom aufgrund der Minimierung der freien Energie eine Energiebarriere der Höhe W_B überwinden kann, sinngemäß durch

$$f \propto \exp\left(+\frac{\Delta S_B}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta W_B}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta \mu_B}{kT}\right) \quad (20)$$

Den Vorgang der Überwindung von Barrieren durch thermische Anregung bezeichnet man als **thermische Aktivierung** mit der Aktivierungsenergie W_B und der Aktivierungsentropie S_B .

Mit Hilfe des Konzepts der thermischen Aktivierung kann die Diffusionsstromdichte (Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit diffundierenden Fremdatome, s. Anhang C3) derjenigen Fremdatome berechnet werden, die in Bild 2.7.2-3 von der Ebene durch $x=0$ in die Ebene durch $x=a$ überwechseln. Wir gehen zunächst aus von der Ebene durch $x=0$ und definieren in dem Volumen aus Einheitsfläche der Ebene mal Gitterkonstante a die Dichte ρ_A der A-Atome. Im Fall der Zwischengitterdiffusion können im Prinzip alle diese Atome in die Nachbarebene hinüberdiffundieren, im Fall der Leerstellendiffusion aber nur solche Fremdatome, bei denen sich gegenüber in der Ebene durch $x=a$ eine Leerstelle befindet. Die Dichte solcher Paare aus Fremdatomen und Leerstellen ist analog zu (2.1-4):

$$\rho_{A+L} \approx \rho_A \cdot c_v \stackrel{(2.7.1-11)}{=} \rho_A \exp\left(+\frac{S_v}{k}\right) \exp\left(-\frac{W_v}{kT}\right) \quad (21)$$

Um auf die Dichte der Atome zu kommen, welche die Energiebarriere W_B überwinden können, müssen sie mit dem Boltzmannfaktor (20) multipliziert werden. Sowohl für Zwischengitter als auch für Leerstellendiffusion erhalten wir für die Dichte diffusions-

fähiger Atome einen Ausdruck der Form

$$\rho_A^{diff} \approx \rho_A \cdot f = \rho_A(x) \exp\left(+\frac{S_{diff}}{k}\right) \exp\left(-\frac{W_{diff}}{kT}\right) = \rho_A(x) \exp\left(-\frac{\mu_{diff}}{kT}\right) \quad (22)$$

Die Diffusionsstromdichte von der Ebene bei $x=0$ in die Ebene bei $x=a$ ist dann für den Fall, daß der Dichtegradient die einzige treibende Kraft ist (v_{at} ist die Geschwindigkeit der diffusionsfähigen Atome):

$$j_{\rightarrow}^T = \frac{1}{2} \rho_A^{diff}(0) \cdot v_{at} \quad (23)$$

Der Faktor 1/2 entsteht dadurch, daß die kinetische Energie, welche den angeregten Zuständen des Gitteratoms entspricht, durch eine Teilchenbewegung zustande kommt, im einfachsten Fall sowohl in die in die positive wie in die negative x -Richtung führen kann. Jeweils nur die Hälfte der Sprünge führt daher in die betrachtete Richtung. Bei einer dreidimensionalen Betrachtung in einem Kristallgitter muß dieser Faktor in Abhängigkeit von der Koordinationszahl modifiziert werden. Weiter unten wird dieser Term allgemein mit r bezeichnet. Entsprechend zu (23) ergibt sich als Stromdichte der Teilchen von der Ebene bei $x=a$ zurück in die Ebene bei $x=0$:

$$j_{\leftarrow}^T = -\frac{1}{2} \rho_A^{diff}(a) \cdot v_{at} \quad (24)$$

Insgesamt ergibt sich die Stromdichte nach Taylor-Entwicklung von (24) zu:

$$\begin{aligned} j &= j_{\rightarrow}^T + j_{\leftarrow}^T = \frac{1}{2} v_{at} \left\{ \rho_A^{diff}(0) - \left[\rho_A^{diff}(0) + a \frac{\partial \rho_A^{diff}}{\partial x} \right] \right\} \\ &= -\frac{1}{2} v_{at} a \frac{\partial \rho_A^{diff}}{\partial x} \\ &\stackrel{(20)}{=} -\frac{1}{2} v_{at} a \exp\left(-\frac{\mu_{diff}}{kT}\right) \frac{\partial \rho_A}{\partial x} \end{aligned} \quad (25)$$

Dieser Ausdruck muß verglichen werden mit der aus (4) abgeleiteten Teilchenstromdichte

$$j^T = \rho_A \cdot v = \rho_A \cdot B \cdot F_{chem} \quad (26)$$

wobei sich die für den Fall der reinen Diffusion zugrundeliegende chemische Kraft aus (2.1-26) ergibt (das Verhältnis der Atomkonzentrationen kann durch das Verhältnis der Volumenkonzentrationen ersetzt werden):

$$F_{chem} = -\frac{kT}{c} \frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{kT}{\rho_A} \frac{\partial \rho_A}{\partial x} \quad (27)$$

$$\stackrel{(25)}{\Rightarrow} j_{\underline{x}}^{\underline{L}} = B \cdot kT \cdot \frac{\partial \rho_A}{\partial x} \quad (28)$$

Der Vergleich mit (24) liefert

$$B \cdot kT = r \cdot v_{at} a \exp\left(-\frac{\mu_{diff}}{kT}\right) =: D \quad (29)$$

mit dem Diffusionskoeffizient D , der üblicherweise als Proportionalitätskonstante zwischen Diffusionsflußdichte und negativem Konzentrationsgradient definiert wird. r ist der Faktor, der mit dem Anteil der Sprünge in die betrachtete Richtung verbunden ist (s.o.). Der Zusammenhang von Beweglichkeit B und Diffusionskoeffizient D in (29) wird auch als **Einstein-Beziehung** bezeichnet.

Schließlich bleibt noch die Größenordnung der Geschwindigkeit v_{at} abzuschätzen, mit der sich diejenigen Atome bewegen, welche eine hinreichend große thermische Energie besitzen, um die Barrieren für den Übergang in eine Nachbarposition zu überwinden. Eine sinnvolle Größenordnung ergibt sich durch die Annahme, daß sich die Atome in dem Zeitraum $1/\nu_a$ mit der Schwingungsfrequenz ν_a nach (17) um einen Gitterabstand weiterbewegen können, d.h. es gilt

$$v_{at} \approx a \cdot \nu_a \approx v_s \quad (30)$$

Der Wert von v_{at} liegt in der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit v_s (Tab. 2.7.2-1) in Festkörpern.

	v_s in m/s
Wasser	1485
Blei	130
Kupfer	3900
Aluminium	5100
Eisen	5100
Kronglas	5300
Flintglas	4000

Tab. 2.7.2-1: Schallgeschwindigkeiten in ausgewählten Materialien

Tatsächlich kann ein stark angeregtes Atom auch durch ein Wellenpaket (Überlagerung von Gitterschwingungen in einem Bereich des Kristalls) von Schallwellen dargestellt werden, das sich mit der Gruppengeschwindigkeit

$$v_{gr} = -\frac{\partial v}{\partial \lambda} \cdot \lambda^2 \quad (31)$$

bewegt. Bei longitudinalen akustischen Gitterschwingungen ist die Gruppengeschwindigkeit häufig etwa gleich der Phasengeschwindigkeit, d.h. die Schallgeschwindigkeit ist nicht stark von der Wellenlänge abhängig.

Wenn wir den Diffusionskoeffizienten in (2.112) umformen in

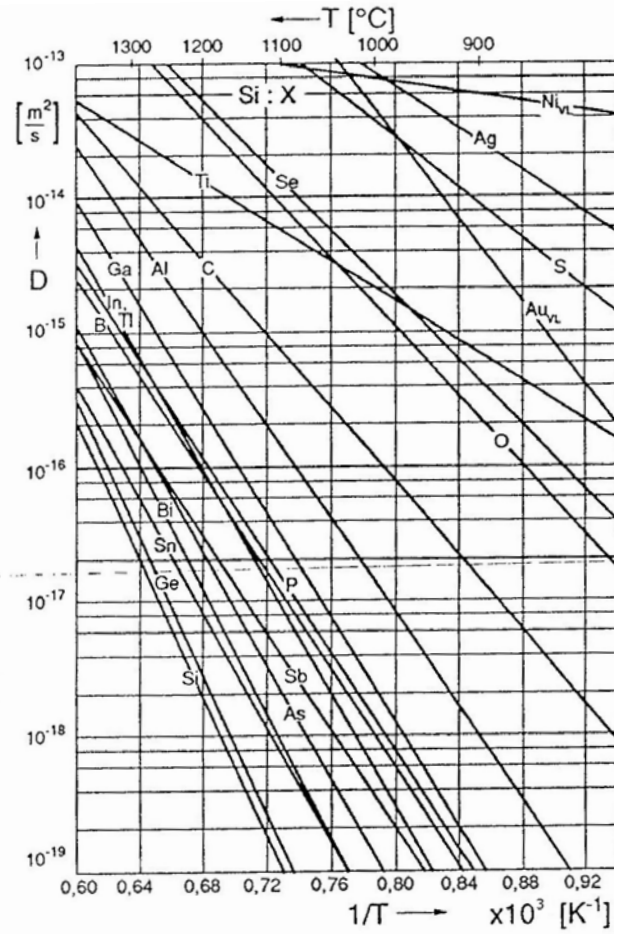
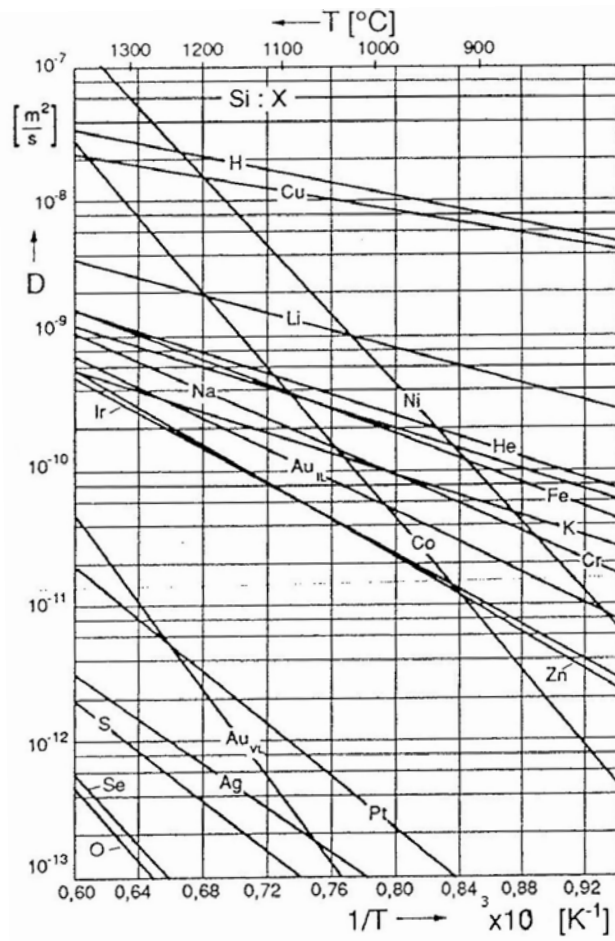
$$D = r \cdot v_{at} a \cdot \exp\left(+\frac{S_{diff}}{k}\right) \exp\left(-\frac{W_{diff}}{kT}\right) =: D_0 \exp\left(-\frac{W_{diff}}{kT}\right) \quad (32)$$

dann erkennen wir, daß die Bestimmung der meisten Terme im präexponentiellen Faktor D_0 nur mit einer großen Unsicherheit erfolgen kann. Die theoretische Deutung der experimentellen Daten ist immer noch Gegenstand der Forschung. Die Temperaturabhängigkeit von (32) wird aber experimentell gut bestätigt (Bild 2.7.2-5). Daten für präexponentielle Faktoren D_0 und Aktivierungsenergien W_{diff} sind in Tab. 2.7.2-2 zusammengefaßt.

Wirts- kristall	Atom	D_0 $10^{-4}m^2/s$	W_{diff} eV	Wirts- kristall	Atom	D_0 $10^{-4}m^2/s$	W_{diff} eV
Cu	Cu	0.20	2.04	Si	Al	8.0	3.47
Cu	Zn	0.34	1.98	Si	Ga	3.6	3.51
Ag	Ag	0.40	1.91	Si	In	16.0	3.90
Ag	Cu	1.2	2.00	Si	As	0.32	3.56
Ag	Au	0.26	1.98	Si	Sb	5.6	3.94
Ag	Pb	0.22	1.65	Si	Li	$2 \cdot 10^{-3}$	0.66
Na	Na	0.24	0.45	Si	Au	$1 \cdot 10^{-3}$	1.13
U	U	$2 \cdot 10^{-3}$	1.20	Ge	Ge	10.0	3.1

Tab. 2.7.2.-2: Präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien verschiedener Diffusionskoeffizienten (nach [14])

Die in diesem Abschnitt hergeleiteten Beziehungen geben die Verhältnisse nur in stark vereinfachter Form wieder. Eine ausführliche Diskussion, wobei viele Probleme der Diffusion noch ungeklärt sind, ist in den Büchern der physikalischen Metallkunde [17,71] zu finden.



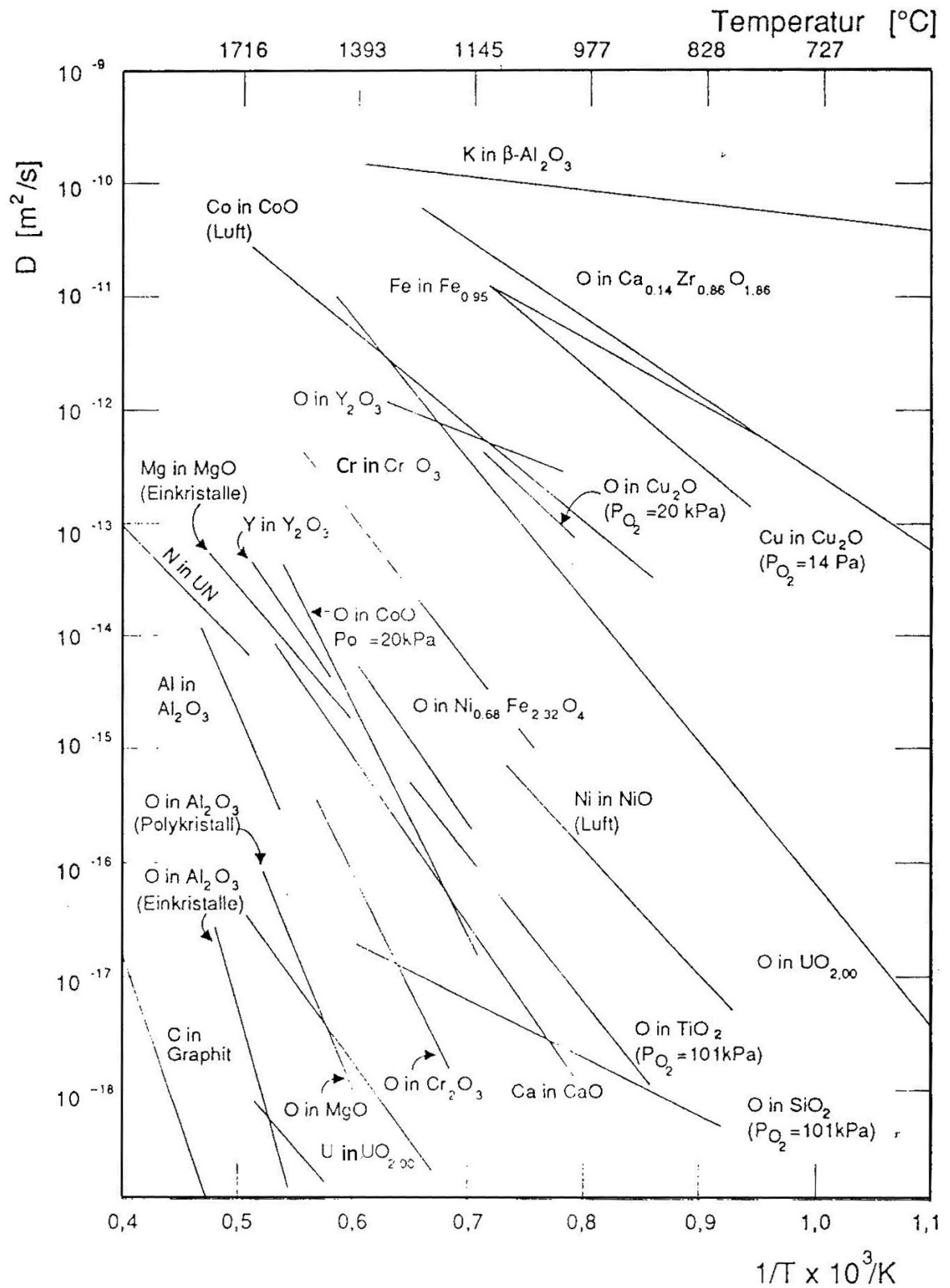


Bild 2.7.2-5 Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten
 a) verschiedene Fremdatome (Dotierungsatome) in Silizium (nach [20])
 b) Diffusion in keramischen Werkstoffen (nach [5])

2.7.3 Stromdichtegleichung und Ionenleitung

Bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten im vorangegangenen Abschnitt war von einer reinen Diffusionskraft nach (2.1-26) oder (2.7.2-27) ausgegangen worden, die nach (2.2-21) aber nur einen Teil der chemischen Kraft darstellt. Hinzu tritt noch eine Feldkraft nach (2.2-8). Da aber die Beziehungen (2.7.2-4 und 7) für die chemische Kraft insgesamt hergeleitet worden waren, gilt für *isotherme Systeme* ($T = \text{const}$):

$$v = B \cdot F_{chem} \stackrel{(2.7.2-29)}{=} \frac{D}{kT} F_{chem} \stackrel{(2.2-24)}{=} - \frac{D}{kT} \frac{u^n}{\partial x} \quad (1)$$

$$\stackrel{(2.2-27)}{=} \frac{D}{kT} \left(- \frac{dW_n}{\partial x} + T \cdot \frac{\partial S_n}{\partial x} \right) \quad (2)$$

$$\stackrel{(2.1-26)}{=} \frac{D}{kT} \left(- \frac{dW_n}{dx} - \frac{kT}{\rho_A} \cdot \frac{d\rho_A}{dx} \right) \quad (3)$$

Die Energie W_n pro Teilchen hatte nach (2.2-9) die Bedeutung:

$$W_n = \frac{\partial W^g}{\partial n} = W_{kin} + W_{pot} \quad (4)$$

Die aufgrund der Wärmebewegung entstehende kinetische Energie kann in isothermen Systemen als konstant angenommen werden. Als potentielle Energie ist bisher vor allem die Konfigurationsenergie (Abschnitt 2.3) betrachtet worden, die sich durch die Wechselwirkung der Legierungsatome untereinander ergibt. Durch Wechselwirkung mit äußeren Feldern können aber auch weitere Beiträge zu W_{pot} entstehen: Wie in Abschnitt 1.3 erläutert, nehmen die Atome in vielen Fällen bei der Kristallbindung eine elektrische Ladung auf, die einige Elektronenladungen (mit positivem oder negativem Vorzeichen) betragen oder auch sehr viel kleiner sein kann. Bei einer Diffusionsbewegung behalten die Teilchen ihre Ladung bei, d.h. mit der *Teilchenbewegung* ist auch eine *Ladungsbewegung* verbunden. Ladungen der Größe q haben in einem äußeren elektrostatischen Potentialfeld φ_a (Anhang C1) die potentielle Energie:

$$W^{feld} = Q \varphi_a \quad (5)$$

Zusammen mit (2.3-5) gilt damit:

$$W_n = W^k + W^{feld} \quad (6)$$

so daß sich für die Teilchengeschwindigkeit die Beziehung ergibt:

$$v = \frac{D}{kT} \left(-Q \frac{\partial \varphi_a}{\partial x} - \frac{\partial W^k}{\partial x} - \frac{kT}{\rho_A} \cdot \frac{\partial \rho_A}{\partial x} \right) \quad (7)$$

$$= \frac{D}{kT} \left(Q E_a - \frac{\partial W^k}{\partial x} - \frac{kT}{\rho_A} \cdot \frac{\partial \rho_A}{\partial x} \right) \quad (8)$$

$$\text{mit dem elektrischen Feld } E_a := -\frac{\partial \varphi_a}{\partial x} \quad (9)$$

Dabei ist der negative Gradient des elektrostatischen Potentials φ_a ersetzt worden durch die **elektrische Feldstärke** E (Anhang C1).

Die Teilchengeschwindigkeit setzt sich nach (8) zusammen aus drei unabhängigen Komponenten: zwei **Driftgeschwindigkeiten**, die von dem elektrischen Feld und der Größe der Bindungsenergien in der Umgebung der sich bewegenden Teilchen bestimmt werden und einer **Diffusionsgeschwindigkeit**. Die beiden letztgenannten Arten von Geschwindigkeiten werden in einer Legierung durch die örtliche Zusammensetzung der Legierungsatome festgelegt. Der Einfluß der Kristallenergie wirkt sich als Driftgeschwindigkeit aus, diese kann der Diffusionsgeschwindigkeit gleich- und entgegengerichtet sein (s. Abschnitt 2.8). Nur bei Vernachlässigung dieses Beitrags zur Diffusionsgeschwindigkeit erhält man die Beziehung (2.7.2-28), die man auch als **Fick'sches Gesetz** bezeichnet.

Der erste Term in (8) ist abhängig von der elektrischen Feldstärke und damit von außen elektrisch steuerbar. Hieraus ergeben sich wichtige Anwendungsmöglichkeiten in der Elektrotechnik. Anstelle der *Teilchenstromdichte* betrachtet man häufiger die *elektrische Stromdichte*:

$$j := Q j^T \stackrel{(2.7.2-25)}{=} Q \cdot \rho_A v = Q^2 B \rho_A \cdot E_a - Q^2 B \rho_A \cdot \frac{\partial W^k}{\partial x} - D \cdot \frac{\partial \rho_A}{\partial x} \quad (10)$$

Bei der Driftstromdichte ist es gebräuchlich, anstelle des Diffusionskoeffizienten die Beweglichkeit B zu verwenden, beide hängen über die Einstein-Beziehung (2.7.2-29) zusammen. Mit Hilfe von (10) kann die stationäre Bewegung von Legierungsatomen in einer Legierung unter sehr allgemeinen Voraussetzungen berechnet werden. Die feldabhängige Driftstromdichte ist vorwiegend bei schlecht oder nichtleitenden Materialien von Bedeutung: Bei Metallen würde die Anwesenheit von signifikanten elektrischen Feldern wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit zu hohen Strömen und damit (über die Joulesche Wärme, s. Abschnitt 4.3.1) zu einer starken Temperaturerhöhung führen, welche das Verhalten der Legierung stärker beeinflusst als das elektrische Feld selber. Ein wichtiger Effekt in Metallen ist aber die Wirkung des "Elektronenwindes" [17], welcher die Impulsübertragung von den stromtragenden Elektronen auf die Legierungsatome beschreibt (die daraus resultierende Atombewegung heißt **Elektrotransport**). An

Halbleiter- und Isolatorwerkstoffe hingegen können relativ große elektrische Felder angelegt werden, so daß auf vorhandene Ionen signifikante Kräfte ausgeübt werden können: In diesem Fall liegen die von außen steuerbare Driftstromdichten häufig in derselben Größenordnung wie die Diffusionsstromdichte. Das wird besonders deutlich bei Legierungen, in denen geladene Atome eine hohe Beweglichkeit haben: den **Ionenleitern**, die auch als **Feststoffelektrolyte** bezeichnet werden. In Tab. 2.7.3-1 sind wichtige Ionenleiterverbindungen— zusammen mit der Sorte des vorwiegend leitenden Ions dargestellt.

Ionensorte	Legierung	Ionensorte	Legierung
O^{2-}	ZrO ₂ mit Fremdatom-	I^-	PbI ₂
	ThO ₂ zusätzen		KI
F^-	CaF ₂	Na^+	NaF
	NaF		NaCl
	LiF		NaBr
	MgF ₂	Ag^+	β -Na ₂ O·11Al ₂ O ₃
	PbF ₂		α - und β -AgI
	SrF ₂		AgCl
	BaF ₂		AgBr
Cl^-	PbCl ₂		Ag ₃ SBr
	BaCl ₂		Ag ₃ SI
	SrCl ₂		Ag ₂ HgI ₄
Br^-	BaBr ₂		KAg ₄ I ₅
	PbBr ₂		RbAg ₄ I ₅
	NaBr	Cu^+	β -CuI
	KBr		CuCl
			β und γ -CuBr
			7CuBrC ₆ H ₁₂ N ₄ CH ₃ Br

Tab. 2.7.3-1 Ionenleitende Legierungen, eingeteilt nach der Sorte des beweglichen Ions (nach [24])

Bereits aus dem Bild 2.7.2-5b wurde deutlich, daß der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs bei einigen keramischen Legierungen recht werden kann, insbesondere bei höheren Temperaturen ab ca. 700°C. Da das Sauerstoffatom in diesen Ionenleitern zweifach negativ geladen ist, erfolgt mit der Bewegung des Ions ein Ladungstransport. Umgekehrt ist ein elektrischer Stromfluß in Ionenleitern mit einem Massentransport (der stromführenden Ionen) verbunden.

In der Anwendung bestehen die Ionenleiter häufig aus homogenen Legierungen, d.h. die Zusammensetzung der Ionensorten und deren Konzentration ist örtlich konstant. Damit entfallen die beiden letzten Terme in (10), so daß nur der feldabhängige Driftterm übrig bleibt. Die durch den Teilchen-Driftstrom transportierte elektrische Stromdichte ist dann:

$$j := Q^2 B \rho_A \cdot E_a =: \sigma_{sp} \cdot E_a \quad (11a)$$

$$\sigma_{sp} := Q^2 B \rho_A \quad (11b)$$

Die Proportionalitätskonstante zwischen elektrischer Stromdichte und elektrischem Feld wird als spezifische elektrische Leitfähigkeit σ_{sp} bezeichnet. Bild 2.7.3-1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeiten von Ionenleitern.

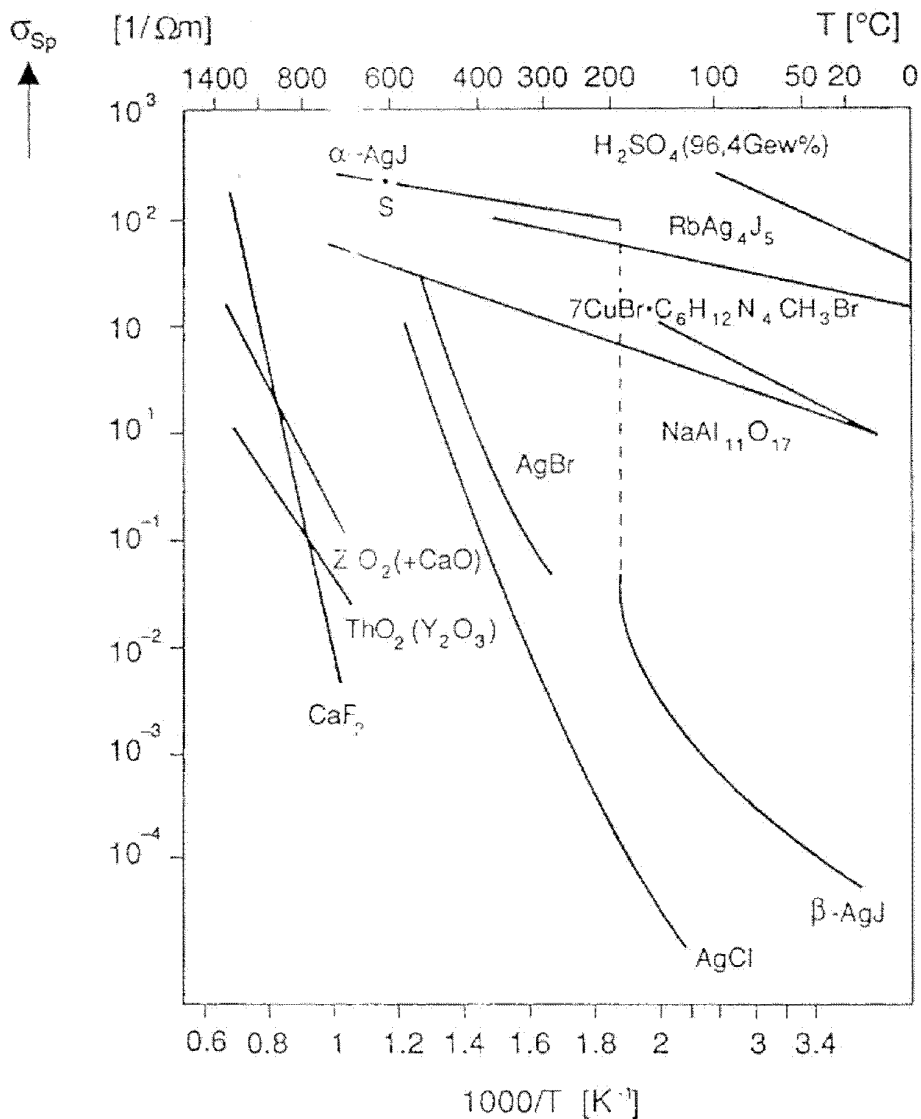


Bild 2.7.3-1:

Temperaturabhängigkeit der spezifischen Ionenleitfähigkeit verschiedener Ionenverbindungen (nach [24])

Beim Austritt von Ionen aus einer freien Oberfläche des Ionenleiters (die mit einer elektrisch leitfähigen porösen Kontaktschicht versehen sein soll) in den Gasraum wandeln sich Ionen in neutrale Atome um und hinterlassen auf der Kontaktschicht eine Ladung, die ein Maß für die Anzahl der durchtretenden Ionen darstellt. In entsprechender Weise wird eine entgegengesetzt gepolte Ladung beim Eintritt der Atome in den Ionenleiter erzeugt. Dadurch lassen sich voneinander getrennte Ladungen erzeugen, d.h. Ionenströme in elektrische Energie umwandeln (**Feststoffelektrolyt-Batterie** oder **Brennstoffzellen**). Eine andere wichtige Anwendung dieses Effekts gewinnt zunehmend an Bedeutung: Bei **Gassensoren** (z.B. **Lambda-Sonde** zur Steuerung des Dreiwegekatalysators in Verbrennungsmotoren) werden auf diese Weise Gaskonzentrationen gemessen.

2.8 Übergang in das thermische Gleichgewicht

2.8.1 Phasenmischung

Wir wollen jetzt die Stromdichtegleichung (2.7.3-1)

$$j^T = \rho_A B \cdot F_{chem} = -\rho_A B \frac{\partial \mu^A}{\partial x} \quad (1)$$

unmittelbar korrelieren mit den $f(c)$ -Kurven in Abschnitt 2.4. Die chemische Kraft ist bei Systemen mit *Phasenmischung* (konkave $f(c)$ -Kurve wie in Bild 2.4-3, diese führt nach (2.4-11) zu einem *stabilen* thermischen Gleichgewicht) so gerichtet, daß dadurch der Gradient abgebaut wird, d.h. der Übergang in das thermische Gleichgewicht erfolgt mit abnehmenden chemischen Kräften und damit über immer kleiner werdende Stromdichten, d.h. einer abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Systemen mit *Phasenentmischung* (konvexe $f(c)$ -Kurve wie in Bild 2.4-4, z.B. wie bei einem eutektischen System) hingegen kann, wie Bild 2.4-4 zeigt, zu Beginn der Entmischung der Gradient des chemischen Potentials zunächst zunehmen (schnelle Reaktionsgeschwindigkeit), bevor auch er wieder auf einen abnehmenden Wert zurückgeht (langsame Reaktionsgeschwindigkeit).

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse bei der Phasenmischung betrachten wir ein System wie in den Bildern 2.4-1a und b oder 2.4-3. Nach (2.2-17) oder einer graphischen Konstruktion wie in Bild 2.4-3 ergibt sich dann eine Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials wie in Bild 2.8.1-1.

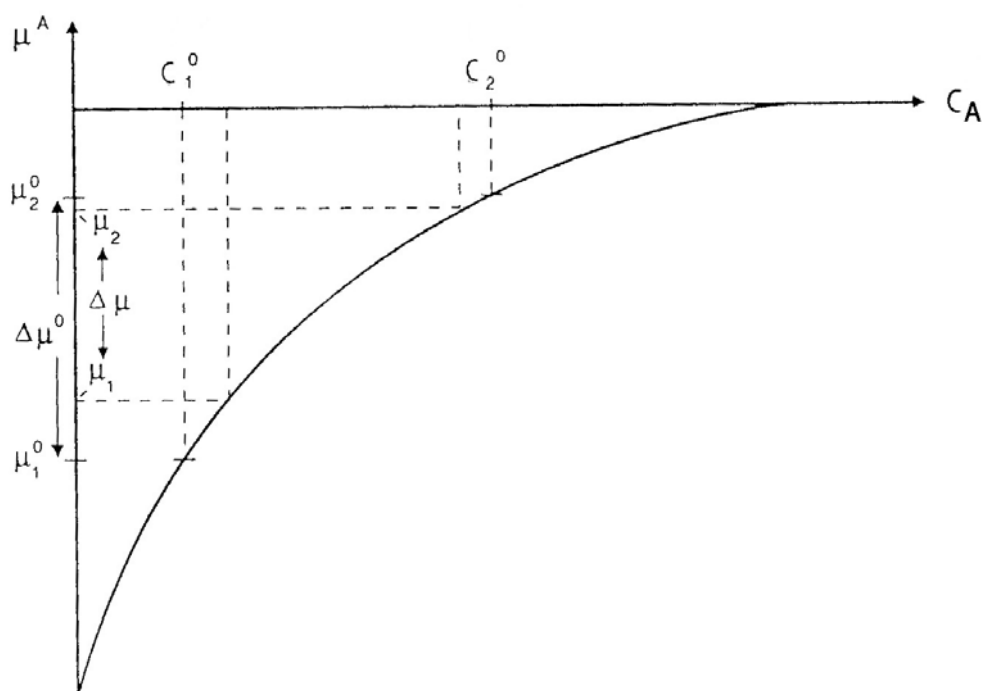


Bild 2. 8.1-1: Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials für A-Atome bei einem Legierungssystem mit Phasenmischung

Betrachten wir wie in Bild 2.7.2-3 zwei benachbarte Gitterebenen mit jeweils den Konzentrationen c_1 und c_2 , dann werden aus dem Gebiet mit c_2 Atome übergehen in das Gebiet mit c_1 , d.h. die Konzentration c_2 wird verkleinert, während sich c_1 vergrößert. Entsprechend verkleinert sich — wie Bild 2.8.1-1 zeigt — die Differenz der chemischen Potentiale. Auf diese Weise läßt sich der zeitliche Übergang in das Gleichgewicht, bei dem die Konzentrationen auf beiden Ebenen gleich geworden sind, exakt berechnen. Der entscheidende Gesichtspunkt bei dieser Berechnung ist die **Teilchenerhaltung**: Fremdatome, die aus dem Gebiet mit c_2 herausdiffundieren, werden dem Gebiet mit c_1 hinzugefügt. Dieses Prinzip ist auch eine der Grundlagen der thermodynamischen Betrachtung in Abschnitt 2.1. Eine allgemeine Konsequenz der Teilchenerhaltung ist die Kontinuitätsgleichung (Anhang C3)

$$\nabla \vec{j}^T = -\dot{\rho} := -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (2)$$

oder in eindimensionaler Form, bezogen auf A-Fremdatome wie in Abschnitt 2.7.3

$$\frac{\partial j^T}{\partial x} = -\dot{\rho}_A \quad (3)$$

Mit der Stromdichtegleichung (2.7.3-10) folgt für Teilchenstromdichten j^T bei Konzentrationen $c \ll 1$:

$$\frac{\partial j^T}{\partial x} = qB\rho_A \cdot \frac{\partial E_a}{\partial x} - B\rho_A \cdot \frac{\partial^2 W^k}{\partial x^2} - D \cdot \frac{\partial \rho_A^2}{\partial x^2} = -\dot{\rho}_A \quad (4)$$

d.h. es ergibt sich eine Differentialgleichung für $\rho_A(x, t)$, wobei die Funktionen $E_a(x, t)$ und $W^k(x, t)$ vorgegeben sein müssen. Ebenfalls bekannt sein müssen die Materialparameter B oder D , die ihrerseits auch wieder abhängen können von ρ_A und anderen Parametern. Im allgemeinsten Fall ist (4) daher nur mit großem Aufwand zu lösen.

Ein wichtiger Spezialfall ist gegeben, wenn die ersten beiden Terme auf der linken Seite von (4) verschwindet, d.h. es wirkt kein elektrisches Feld und die Kristallenergie hängt nicht (oder nur schwach) vom Ort ab. Das ist gleichbedeutend mit dem Fall verschwindender Feldkräfte, bei dem nur noch Diffusionskräfte wirken. Dann reduziert sich (4) auf die Differentialgleichung (**Diffusionsgleichung**):

$$D \cdot \frac{\partial \rho_A^2}{\partial x^2} = -\dot{\rho}_A \quad (5)$$

Die Lösungen dieser in der Physik grundlegend wichtigen Differentialgleichung wird in Band 1, Abschnitt 6.1.3 ausführlich diskutiert: Es ergeben sich zeit- und ortsabhängige

ebene Wellen, die so überlagert werden müssen, daß sie den gegebenen Randbedingungen entsprechen. Bei Diffusionsproblemen ergibt die Überlagerung häufig Gaußverteilungen oder Gaußsche Fehlerfunktionen (Bilder 2.8.1-2 und 3).

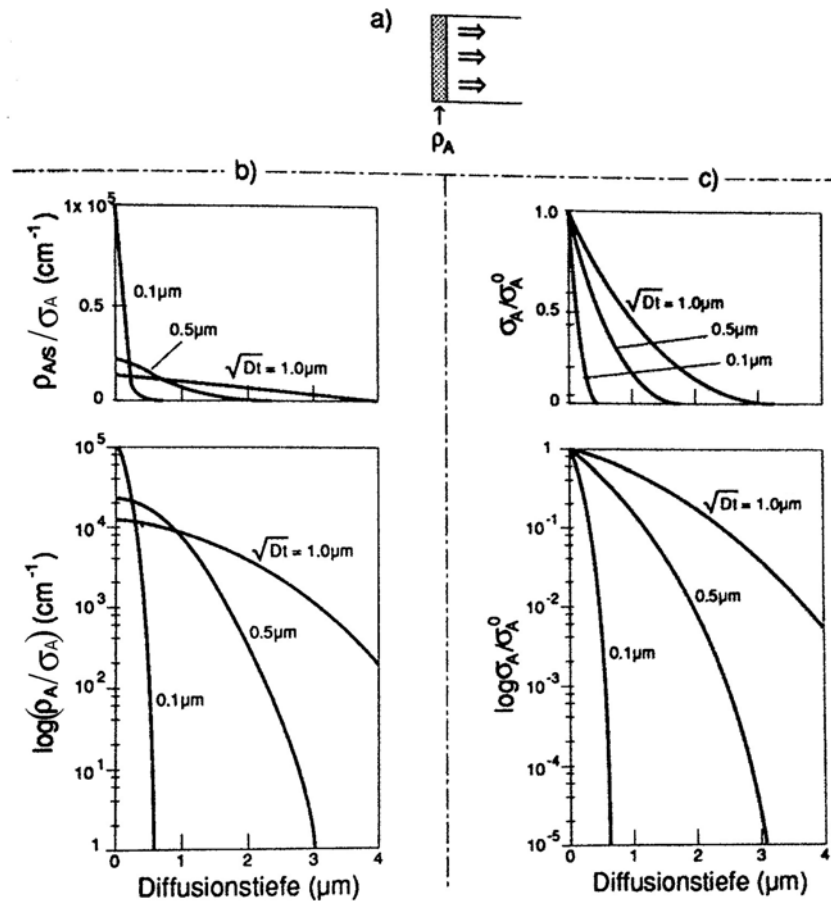


Bild 2.8.1-2: Lösungen der Diffusionsgleichung für die Randbedingungen einer Eindiffusion von der Oberfläche:

a) Die Oberfläche eines reinen Kristalls wird von einer Schicht mit Fremdatomen mit der Volumenkonzentration ρ_A bedeckt.

b) bei der Diffusion in das reine Material nimmt die Oberflächenkonzentration der Fremdatome ab, weil sich die Fremdatome auf ein größeres Volumen verteilen (begrenzte Quelle). Der Konzentrationsverlauf entspricht einer Gaußschen Glockenkurve (σ_A ist die integrierte Flächenkonzentration der Fremdatome, s. Band 2, (6.1.3-10)):

$$\rho_A = \frac{\sigma_A}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (6)$$

c) Unbegrenzte Quelle: Der Anteil der eindiffundierenden Fremdatome ist so klein, daß die Oberflächenkonzentration σ_A^0 praktisch unverändert bleibt. Der Konzentrationsverlauf ist:

$$\sigma_A = \sigma_A^0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7)$$

Der Parameter in (b) und (c) ist jeweils \sqrt{Dt} .

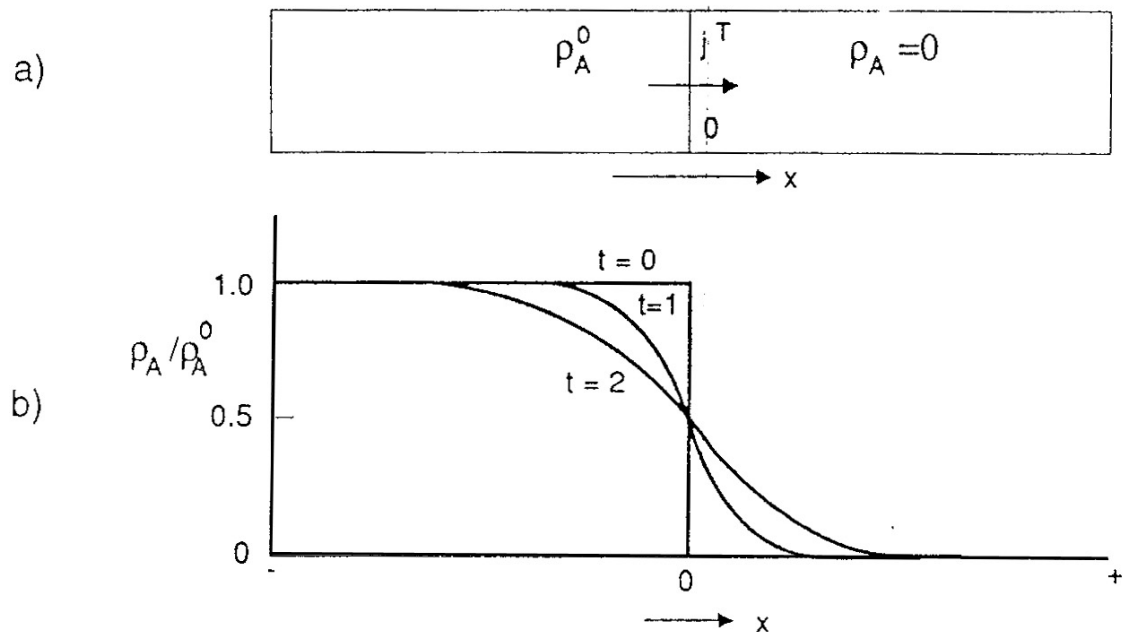


Bild 2.8.1-3: Lösung der Diffusionsgleichung für die Randbedingung, daß ein Stab mit der Fremdatomkonzentration ρ_A^0 mit einem anderen reinen Stab ($\rho_A = 0$) fest verbunden wird (a). Bei erhöhten Temperaturen diffundieren A-Atome in das reine Material, (b) zeigt das entsprechende Dichteprofil für verschiedene Zeiten t . Die Orts- und Zeitabhängigkeit des Profils wird durch die Formel beschrieben:

$$\sigma_A = \frac{\sigma_A^0}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-y^2) dy \right] \quad (8)$$

$$=: \frac{\sigma_A^0}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] = \frac{\sigma_A^0}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (9)$$

(erf = Gauß'sche Fehlerfunktion, erfc = Komplement der Gauß'schen Fehlerfunktion).

2.8.2 Ausscheidung und Entmischung

In Abschnitt 2.4 war ein graphisches Verfahren beschrieben worden, mit dem die chemischen Potentiale aus den $f(c)$ -Kurven bestimmt werden konnten. Bild 2.8.2-1 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials $\mu^A(c)$ einer Legierung mit einer relativ schwachen AB-Bindung (nach Bild 2.4-1c). Diese Werte haben teilweise hypothetischen Charakter, da die Legierungen in der Mischungslücke nicht stabil und daher der Messung nicht zugänglich sind.

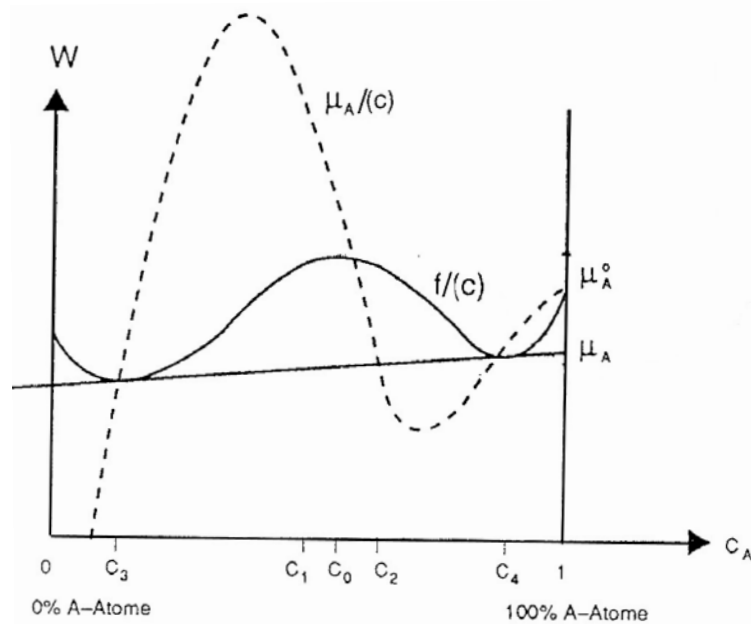


Bild 2.8.2-1: Abhängigkeit des chemischen Potentials μ_A von der Konzentration in einer Legierungssystem mit Mischungslücke (relativ schwache AB-Bindung)

Gehen wir aus von einer Nichtgleichgewichts-Konzentration c_0 , die wir z.B. durch ein schnelles Abkühlen der Schmelze "eingefroren" haben (wegen der Instabilität in der Praxis häufig nur mit Schwierigkeiten realisierbar), dann hat das chemische Potential zunächst den Wert μ_A^0 . Inhomogenitäten der Legierungszusammensetzung (s. Abschnitt 2.4, Bild 2.4-4) erzeugen aber eine bereichsweise Aufspaltung der Legierung, z.B. in zwei Konzentrationen c_1 und c_2 rechts und links von c_0 . Dadurch entsteht ein Gradient des chemischen Potentials, d.h. A-Atome diffundieren aus c_1 in den Bereich mit c_2 . Aufgrund der Teilchenerhaltung nimmt dabei die Konzentration c_1 weiter ab und die von c_2 weiter zu, d.h. der Gradient des chemischen Potentials vergrößert sich weiter, usw. Das entspricht dem in (2.4-12) behandelten Fall des instabilen thermischen Gleichgewichts. Ausgehend von c_0 wandern die Konzentrationen der beiden Phasen auf der c -Skala also nach rechts und links aus (wobei sich jeweils die chemischen Potentiale wie in Bild 2.8.2-1 verändern) bis die Konzentrationen c_3 und c_4 erreicht werden, bei denen letztlich die chemischen Potentiale wieder gleich sind und damit die chemische Kraft verschwindet – jetzt aber in einem stabilen thermischen

Gleichgewicht. In einem Zwischenstadium können die chemische Kräfte erhebliche Werte annehmen, d.h. die Teilchenstromdichten können stark zunehmen. Typisch ist in jedem Fall, daß A-Atome aus einem Bereich niedriger Konzentration in einen Bereich hoher Konzentration überwechseln. Dieser Prozeß wird als **Bergaufdiffusion** oder **spinodale Entmischung** bezeichnet. Die Bergaufdiffusion ist keineswegs ein anomaler Prozeß, sie entsteht einfach dadurch, daß die Feldkräfte (aufgrund der Konfigurationsenergie) stärker sind als die Diffusionskräfte und in die entgegengesetzte Richtung wirken. Bild 2.8.2-2a stellt diesen Vorgang in der zeitlichen Reihenfolge dar.

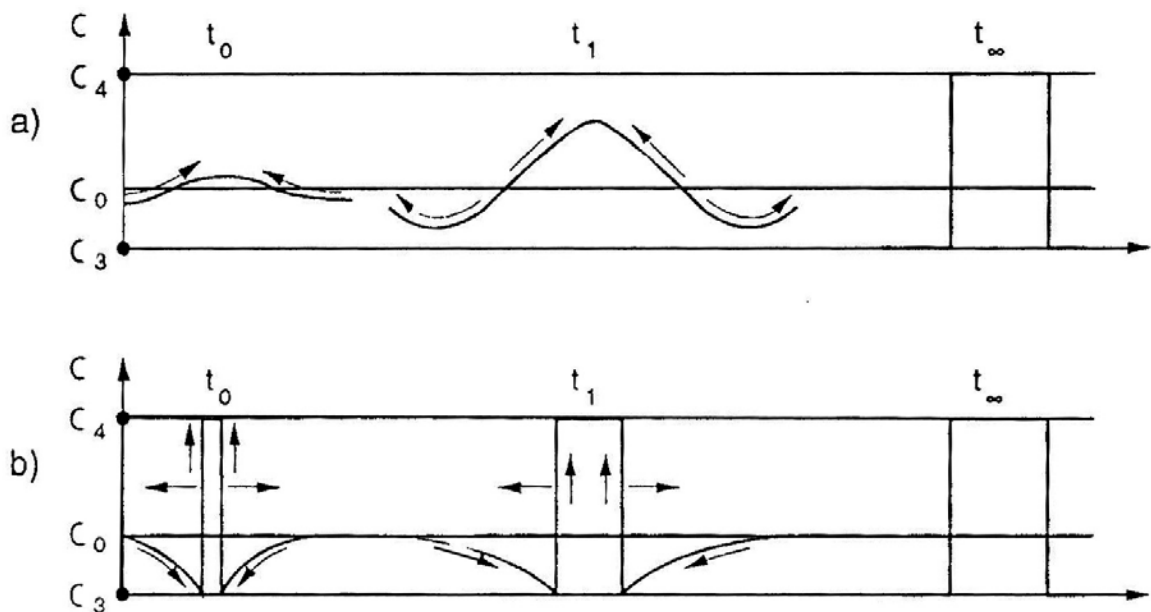


Bild 2. 8. 2-2: Entmischung von übersättigten (Nichtgleichgewichts-) Legierungen: t_0 : Beginn der Entmischung, t_1 : Entmischung im fortgeschrittenen Zustand, t_3 : Entmischung im Endzustand vollständige Phasentrennung (nach [17])

a) "Bergaufdiffusion" (spinodale Entmischung)

b) "Bergabdiffusion" (Keimbildung und Wachstum)

Größere Bedeutung in der Praxis hat ein zu der spinodalen Entmischung alternativer Prozeß: Die Entmischung durch Keimbildung und Wachstum (Bild 2.8.2-2b). Man nimmt an, daß sich durch lokale Änderungen in der Zusammensetzung der instabilen Ausgangslegierung – unterstützt durch Schwankungen der thermischen Energie – ein kleiner Bereich (Keim) mit der Gleichgewichtskonzentration (z.B. c_4 in Bild 2.8.2-1) gebildet hat. Das ist nur möglich, wenn die unmittelbare Umgebung des Keims stark an A-Atomen verarmt ist. Ein Keimwachstum kann nun dadurch entstehen, daß weitere A-Atome – diesmal "bergab" des Konzentrationsgradienten – zum Keim hindiffundieren. Die Entstehung solcher Keime wird dadurch begünstigt, daß das chemische Potential im Keim μ_A niedriger ist als in der instabilen Ausgangslegierung (μ_A^0). Mit jedem Übergang eines A-Atoms aus c_0 nach c_4 wird daher Entropie gewonnen. Bei steigender Zahl von A-Atomen im Keim nimmt deshalb die freie Energie ab (Bild 2.8.2-3, Kurve a). Auf der anderen Seite muß berücksichtigt werden, daß der Keim ein "Fremdkörper" in seiner Umgebung ist, d.h. eine Legierungsphase, die sich zumindest im Gitterparameter,

wahrscheinlich aber auch in der Kristallorientierung oder sogar der Kristallstruktur unterscheidet: Es bildet sich in jedem Fall eine Grenzfläche, die mit einer Energieerhöhung des Systems (der Grenzflächenenergie) verbunden ist. Bild 2.8.2-4 zeigt verschiedene Möglichkeiten für den Aufbau einer Grenzfläche.

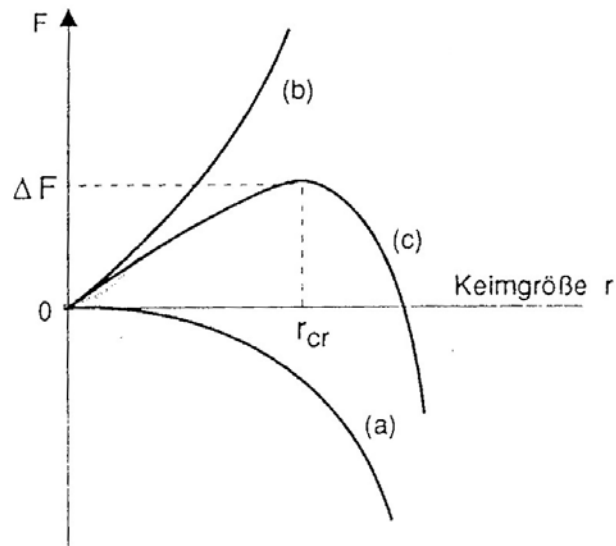


Bild 2.8.2-3: Keimbildung und -wachstum einer Gleichgewichtsphase in einer instabilen Legierung

- a) Abnahme der freien Energie durch Bildung einer Gleichgewichtsphase
- b) Zunahme der freien Energie über Vergrößerung der Grenzfläche
- c) Summe aus a) und b): Zur Bildung eines stabilen Keims mit einer Größe oberhalb der kritischen Keimgröße r_{cr} muß eine Barriere der freien Energie von der Größe ΔF überwunden werden.

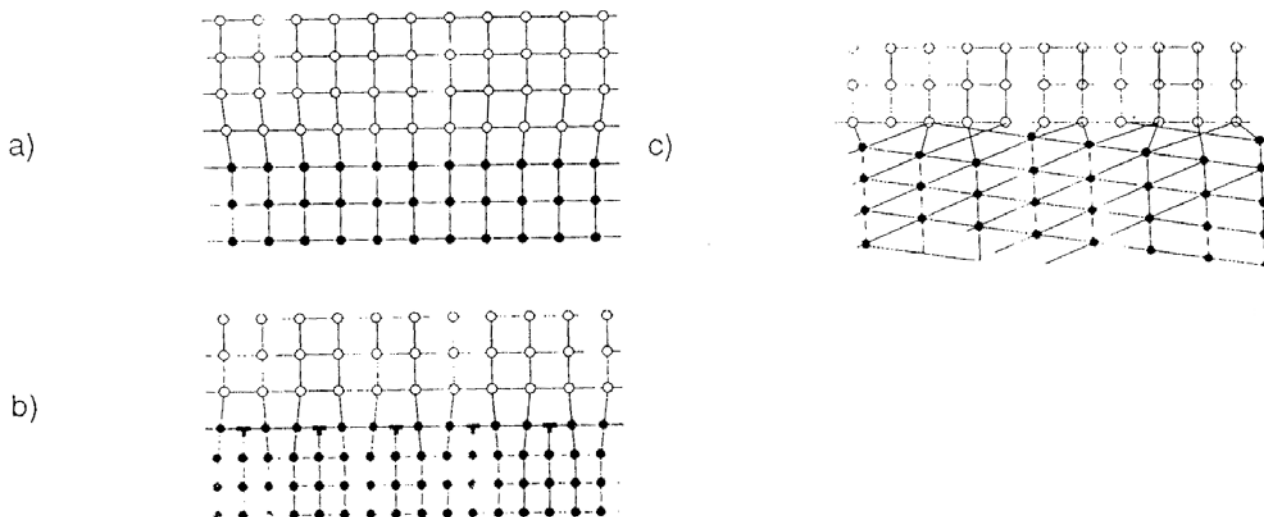


Bild 2.8.2-4: Aufbau von Grenzflächen zwischen zwei Phasen (nach [21])

- a) kohärent: beide Phasen haben dieselbe Kristallstruktur und -orientierung, aber eine unterschiedliche Gitterkonstante
- b) teil- oder semikohärent: Voraussetzungen wie (a), jedoch unterscheiden sich die Gitterkonstanten so stark, daß nicht alle Kristallebenen fortgesetzt werden können
- c) inkohärent: benachbarte Phasen unterscheiden sich in Kristallstruktur und -orientierung Die Grenzflächenenergie nimmt von a) bis c) zu.

Mit steigender Keimgröße nimmt notwendigerweise auch die Grenzfläche zu, damit auch die (freie) Grenzflächenenergie (Kurve b) in Bild 2.8.2-3. Trägt man die gesamte Änderung der freien Energie über der Keimgröße auf, dann erhält man die Kurve c) in Bild 2.8.2-3, sie hat ein Maximum bei der kritischen Keimgröße (bei kugelförmigen Keimen der Keimradius).

Nach erfolgter Keimbildung schließt sich eine Phase des Keimwachstums an: Das Volumen der neugebildeten Phase (Ausscheidung) nimmt bei einer weiteren Temperaturbehandlung ständig zu, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat, der durch die Gleichgewichtskonzentrationen c_3 und c_4 in Bild 2.8.2-1 und ein Mengenverhältnis nach dem Hebelgesetz (2.4-14) festgelegt ist. Ein Beispiel für das Wachstum von Ausscheidungsteilchen mit der Zeit der Wärmebehandlung (Auslagerungszeit) ist in Bild 3.2.1-15 wiedergegeben.

Die bisher beschriebene Ausscheidungskinetik in übersättigten Lösungen gilt sinngemäß auch für den Prozeß der **Erstarrung** (Festwerdung) einer Schmelze. Wie in Abschnitt 2.5 dargelegt, kann einem der Minima der $f(c)$ -Kurve in Bild 2.8.2-1 auch eine flüssige Phase entsprechen. Auch in diesem Fall wird die Erstarrung durch Keimbildung und -wachstum charakterisiert. Bild 2.8.2-5 zeigt diesen Prozeß in drei unterschiedlichen Stadien.

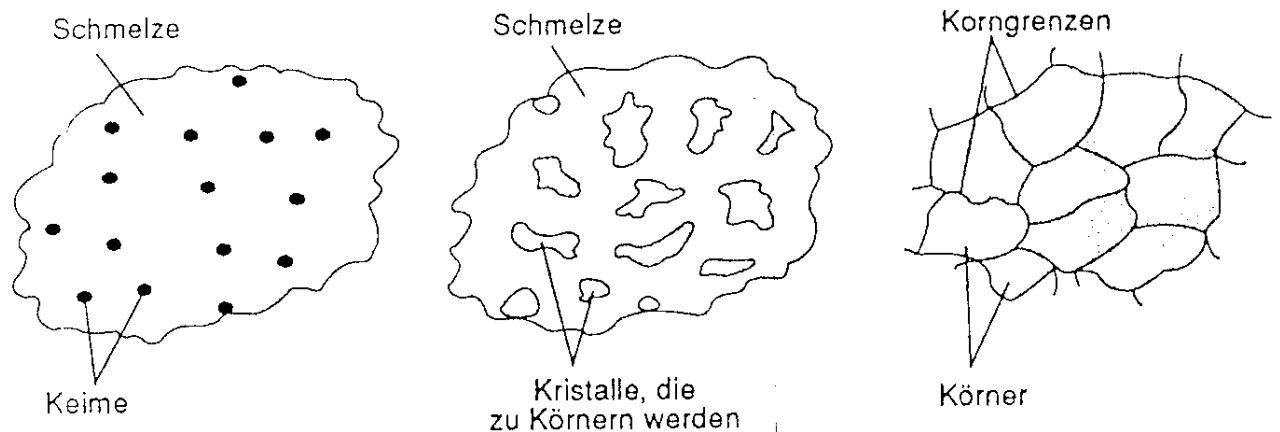


Bild 2.8.2-5: Keimbildung und -wachstum einer festen Phase in einer Schmelze in drei aufeinanderfolgenden Stadien:

- a) Keimbildung
- b) Keimwachstum
- c) die Keime wachsen zusammen; da ihre Kristallorientierung nicht korreliert ist, entstehen Kristallkörner unterschiedlicher Orientierung. Ein Festkörper mit dieser Struktur wird als **Polykristall** bezeichnet.

Bisher waren die Ausscheidungsvorgänge dadurch gekennzeichnet, daß sie in einer "ungestörten" übersättigten Matrix oder Schmelze stattfanden, man bezeichnet diesen Prozeß als **homogene Ausscheidung**. In der Praxis ist aber von gleicher Bedeutung die **heterogene Ausscheidung** an Störungen in der instabilen Matrix oder Schmelze: Liegen solche Störungen vor, dann kann der Keim seine Oberflächenenergie (Bild 2.8.2-3, Kurve b) verkleinern dadurch, daß er sich an eine Störung anlagert. Dieses setzt voraus, daß die Grenzflächenenergie zwischen Keim und Störung kleiner ist als die zwischen Keim und Matrix, was häufig gegeben ist. Typische Störungen in einer Schmelze sind die Wände der Schmelztiegel oder nichtlösliche Fremdkörper in der Schmelze (z.B. von Materialien mit höherem Schmelzpunkt). In einer festen übersättigten Matrix dienen Gitterfehler wie Korngrenzen, andere Fremdatome, mechanische Inhomogenitäten an der Oberfläche usw. als Störungen für eine heterogene Ausscheidung (Bild 2.8.2-6).

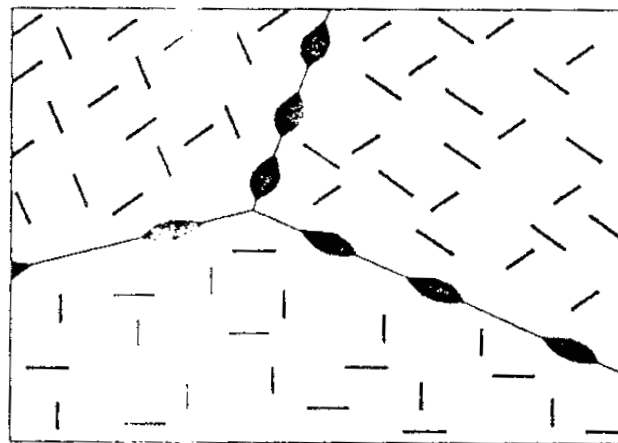


Bild 2.8.2-6: Nebeneinander von homogener (innerhalb der Körner) und heterogener (an den Korngrenzen) Ausscheidung in einer übersättigten Matrix (nach [21])

In diesem Abschnitt konnte nur ein kurzer Überblick über die Ausscheidungsprozesse gegeben werden, in der Praxis ist dieses Gebiet weitaus komplexer. Dafür muß aber auf die Spezialliteratur (z.B. [17],[18],[21]) verwiesen werden.

2.8.3 Dipolschichten

Bei der Herleitung der Stromdichtegleichung in Abschnitt 2.7.3 wurde offenkundig, daß bei der Bewegung elektrisch geladener (und nicht bereits am selben Ort durch das Elektronengas neutralisierter) Legierungsatomen elektrische Felder eine wichtige Rolle spielen können. Dabei braucht es sich keineswegs nur um Felder zu handeln, die von außen angelegt werden: Jede isolierte Ladung erzeugt um sich herum ein elektrisches Feld, das mit wachsendem Abstand von der Ladung abnimmt. Die allgemeine Beziehung zwischen räumlicher Ladungsdichte und elektrischem Feld wird durch die **Poissongleichung** (eine der Maxwell'schen Gleichungen in Abschnitt 6.4) beschrieben:

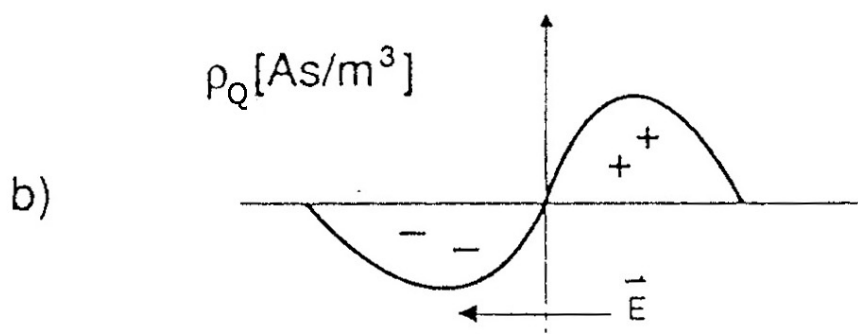
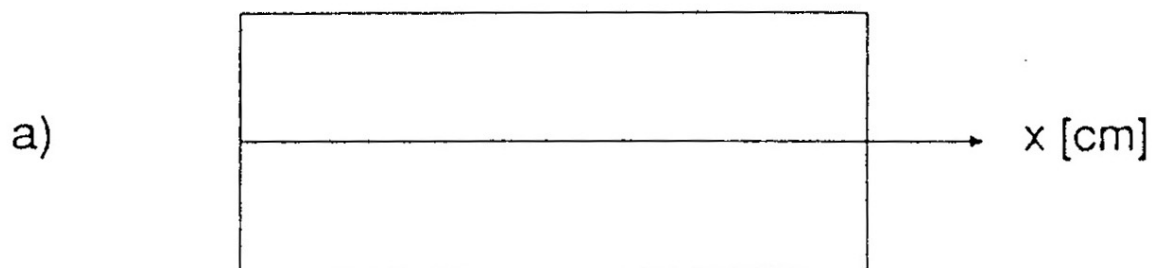
$$\nabla(\epsilon_r(\vec{r})\epsilon_o\vec{E}(\vec{r})) = \rho_Q(\vec{r}) \quad (1)$$

oder in eindimensionaler Form

$$\frac{\partial}{\partial x}(\epsilon_r(x)\epsilon_o E_x(x)) = \rho_Q(x) \quad (2)$$

Die **Dielektrizitätszahl** ϵ_r ist eine Materialgröße, die im Abschnitt 6 dieses Buches ausführlich diskutiert wird. Bei homogenen Werkstoffen ist ϵ_r ortsunabhängig und kann als Konstante vor das Differential gezogen werden.

Eine praktische Anwendung dieses Gesetzes auf Dipolladungsschichten erfolgt in Bild 2.8.3-1. Man erkennt, daß jede Raumladung die Ursache einer Feldveränderung und damit eines Potentialsprunges ist.



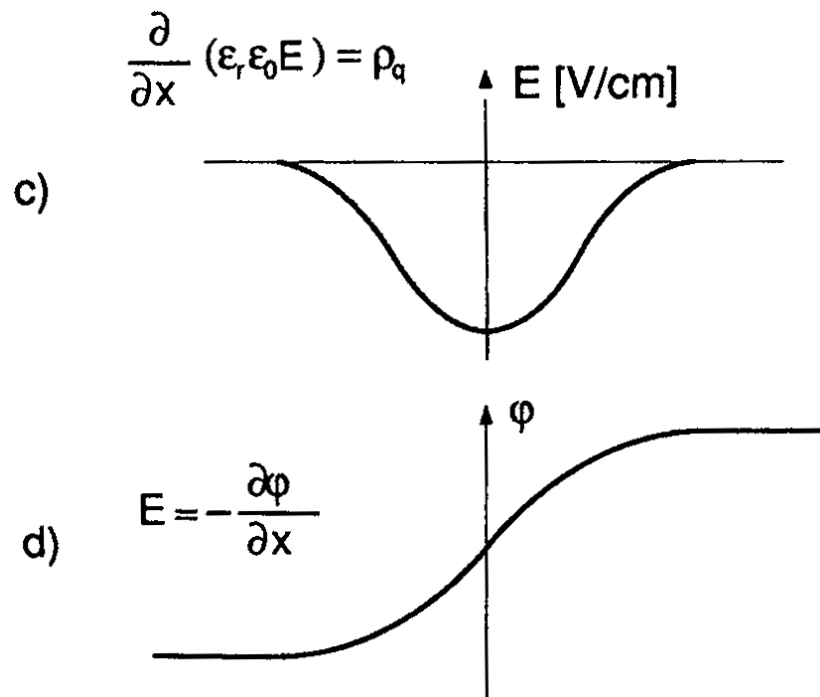


Bild 2.8.3-1 Anwendung der Poissongleichung auf einen Stab; alle Eigenschaften (Ladung, Feldstärke, usw) mögen über den Querschnitt des Stabes konstant sein und sich nur mit x ändern (eindimensionale Symmetrie).

a) Aufbau des Stabes

b) angenommene Raumladungsverteilung

c) dazugehörige Feldverteilung nach (2) (graphische Integration)

d) dazugehöriges Potentialfeld (graphische Integration). Merkregel: der Vektor des elektrischen Feldes zeigt immer von der positiven zur negativen Ladung, das elektrostatische Potential ist auf der Seite der positiven Ladung am größten.

Führen wir bei einem ionenleitenden Material einen Diffusionsversuch (vorzugsweise bei höheren Temperaturen) in Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes E_a durch, dann werden die Kationen in Richtung des Feldes, die Anionen in der Gegenrichtung bewegen. Dadurch entsteht ein inneres Feld E_i , welches dem äußeren entgegengerichtet ist (Bild 2.8.3-2)

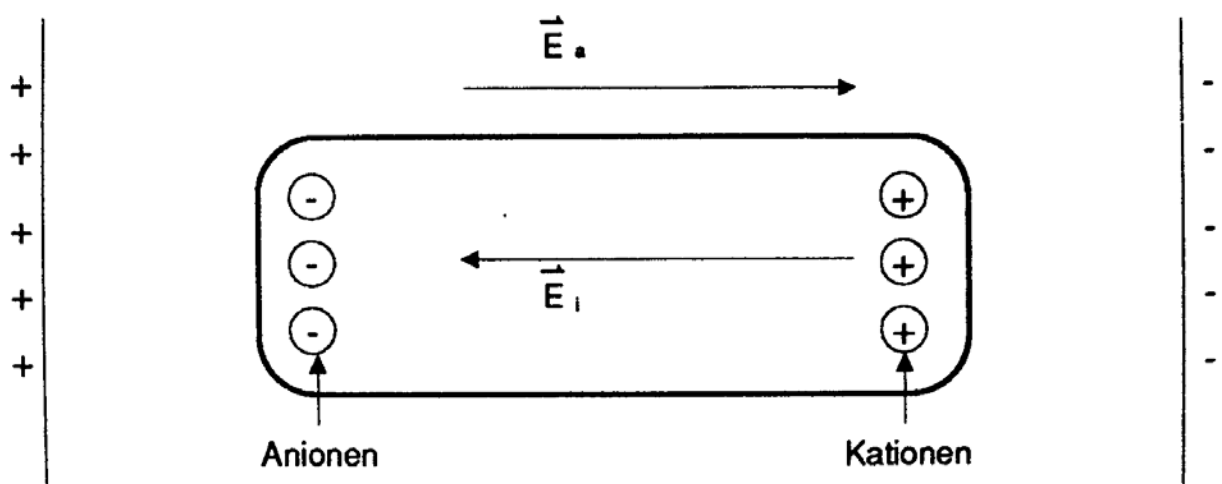
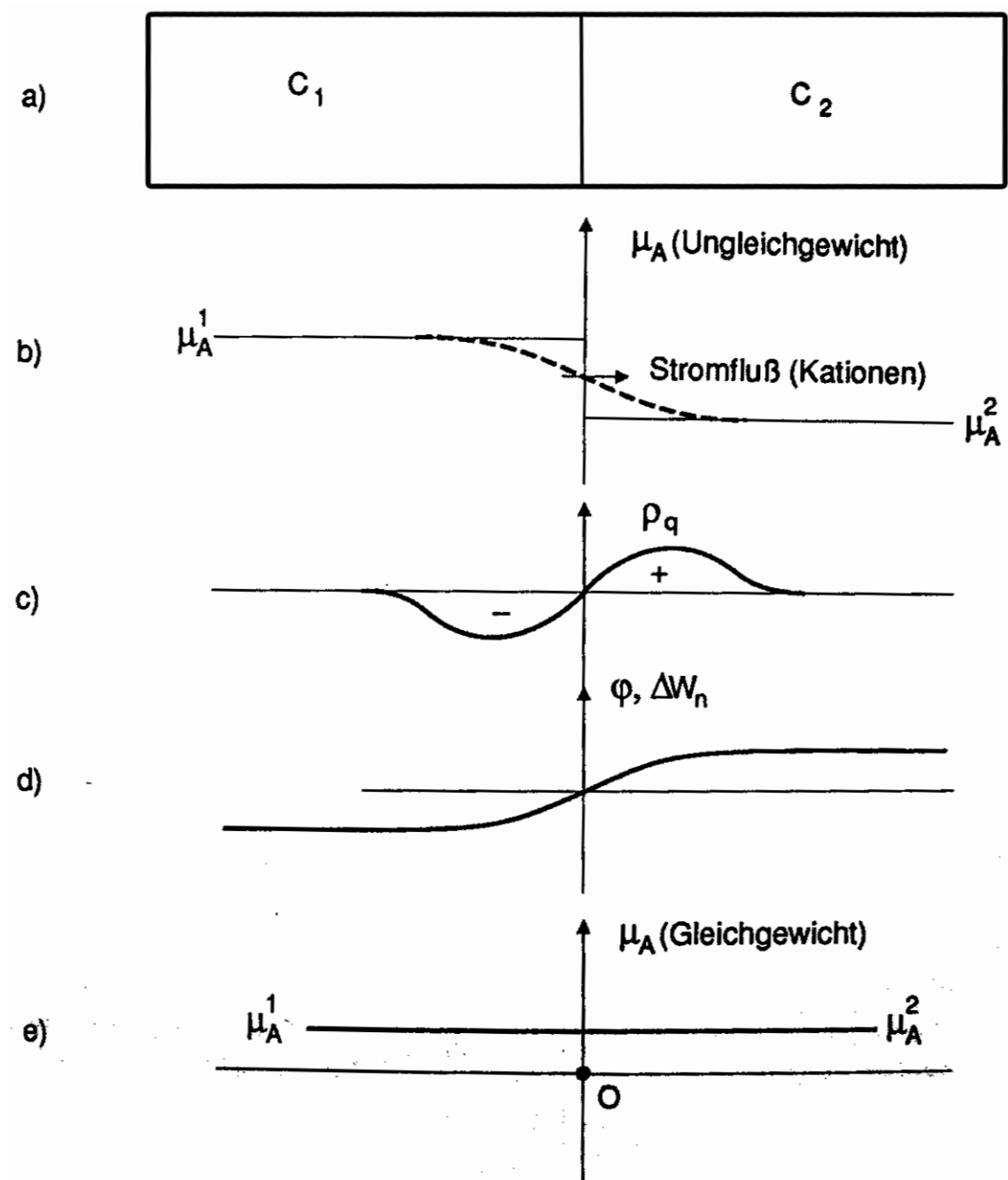


Bild 2.8.3-2: Diffusion in einem Ionenleiter unter Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes E_a : Die entstehende Raumladung erzeugt ein entgegengesetzt gerichtetes inneres Feld E_i . Nach Abkühlung des Ionenleiters auf niedrige Temperaturen unter Beibehaltung des äußeren Feldes bleibt die Raumladung erhalten, sie wird "eingefroren".

Ein interessanter Fall der Gleichgewichtseinstellung bei Legierungen mit elektrisch geladenen Atomen tritt auf, wenn beide Ionensorten eine sehr unterschiedliche Beweglichkeit B besitzen (z.B. durch einen Größenunterschied). Werden jetzt zwei Materialien aneinandergebracht mit unterschiedlichen chemischen Potentialen, dann führt nur der Potentialunterschied des *beweglichen* Ions (Ionensorte A) zu einer nennenswerten Teilchenbewegung (Bild 2.8.3-3).



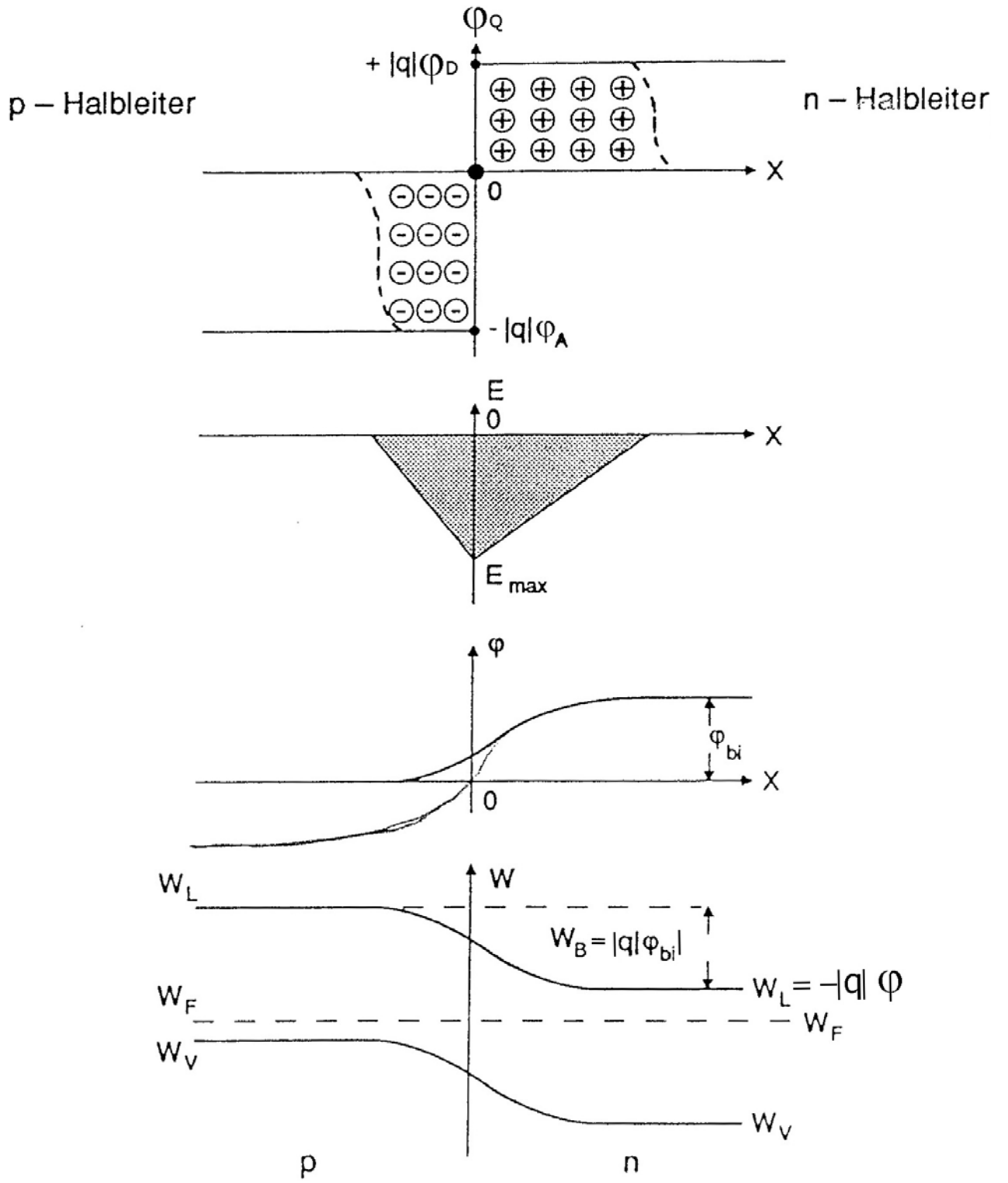
- Bild 2. 8. 3-3: Teilchendiffusion in einem System aus zwei Legierungen mit einer unterschiedlichen Konzentrationen von Ionen. Nur die Ionensorte A (Kation mit der positiven Ladung q) möge beweglich sein, die andere hingegen (nahezu) unbeweglich.
- Aufbau des Systems mit dem Ortsverlauf der Kationenkonzentration vor dem Diffusionsprozeß
 - angenommener Verlauf des chemischen Potentials μ_A vor (durchgezogen) und nach (gestrichelt) Beginn der Diffusion
 - Raumladung nach Einsetzen der Diffusion
 - durch die Raumladung erzeugter Beitrag zum Potentialverlauf (vgl. Bild 2.8.3-1). Den gleichen Verlauf (aber eine andere Dimension!) hat die durch die Dipolschicht zusätzlich entstandene potentielle Energie $W_n = q \cdot \varphi$.
 - der durch das elektrische Potential zusätzlich erzeugte Beitrag ΔW_n zur potentiellen Energie addiert sich zum chemischen Potential nach b). Die Wirkung ist, daß sich die Differenz der chemischen Potentiale zwischen den Bereichen 1 und 2 verkleinert, bis sie schließlich Null wird. Danach ist die chemische Kraft Null, d.h. es findet kein Teilchentransport mehr statt. Auf diese Weise entsteht ein thermisches Gleichgewicht ohne einen vollständigen Ausgleich der Teilchenkonzentrationen.

Die Konsequenz ist der Aufbau einer Dipolschicht, welche ihrerseits ein elektrostatisches Potential und damit einen zusätzlichen Beitrag zur potentiellen Energie pro Ion leistet, der zum chemischen Potential addiert (oder davon subtrahiert) werden muß (s. 2.2-11). Auf diese Weise werden die zunächst unterschiedlichen chemischen Potentiale so weit gegeneinander verschoben, daß sie letztlich denselben Wert annehmen und kein Strom mehr fließen kann.

Die Dipolschicht führt daher genauso zu einem thermischen Gleichgewicht wie der Ausgleich der Konzentration im Fall der Phasenmischung (Abschnitt 2.8.1) und der Zerfall der Legierung bei Phasentrennung (Abschnitt 2.8.2): Unterschiede in den chemischen Potentialen werden so lange ausgeglichen, bis die Gradienten verschwunden sind und nach (2.8.1-1) kein Strom mehr fließen kann.

Anschaulich kann dieser Effekt auch so beschrieben werden, daß zunächst ein Konzentrationsgradient die Diffusion der Kationen von links nach rechts bewirkt, daß sich dann aber nach dem Schema von Bild 2.8.3-1 ein elektrisches Feld aufbaut, welche eine Feldkraft auf die Ionen erzeugt, die der Diffusionskraft entgegengerichtet ist. Im Gleichgewicht sind beide Kräfte gleich groß, d.h. die chemische Kraft gleich Null, bzw. das chemische Potential konstant.

Das zuletzt beschriebene Prinzip der Gleichgewichtseinstellung findet eine wichtige Anwendung in der Halbleiterphysik, die Rolle der Kationen im obigen Beispiel nehmen dann die Elektronen ein, die sehr viel beweglicher sind als die positiv geladenen Fremdatome (Donatoren), welche die Elektronen elektrisch kompensieren. Auf diese Weise entsteht eine Dipolschicht aus positiv ionisierten Donatoren und Elektronen (diese laden die Akzeptoren im p-leitenden Bereich negativ auf). Das Ergebnis der Gleichgewichtseinstellung ist das bekannte Bändermodell des pn-Übergangs (das chemische Potential der Elektronen wird in diesem Fall Fermienergie genannt, Bild 2.8.3-4).



- Bild 2.8.3-4: Bändermodell des pn-Übergangs als Beispiel für die Einstellung eines thermischen Gleichgewichts durch Bildung einer Dipolschicht.
- a) Raumladungsverteilung ($|q|$ ist der Betrag der Elektronenladung, ρ_D die Dichte der Donatoren, ρ_A die Dichte der Akzeptoren)
 - b) Feldstärkeverlauf
 - c) Verlauf des elektrostatischen Potentials, φ_{bi} ist das **eingebaute** oder **Kontaktpotential**
 - d) Energie-Bändermodell: W_L und W_V sind die Leitungs- und Valenzbandkanten, W_F ist die Fermienergie (entspricht dem chemischen Potential der Elektronen im Leitungsband). W_B ist die **Barrierehöhe** des pn-Übergangs.

Aus Bild 2.8.3-3 wird deutlich, daß eine monoton ansteigende Korrelation zwischen Dipolladung (nur die positive Ladung wird gezählt) und Differenz der chemischen Potentiale im Ausgangszustand besteht, die verbindende Funktion wird **Kapazität C** genannt:

$$Q = \int_{\text{Volumen}} \rho_Q^+(\vec{r}) d^3\vec{r} = C(\mu_A^1 - \mu_A^2) \cdot (\mu_A^1 - \mu_A^2) \quad (3)$$