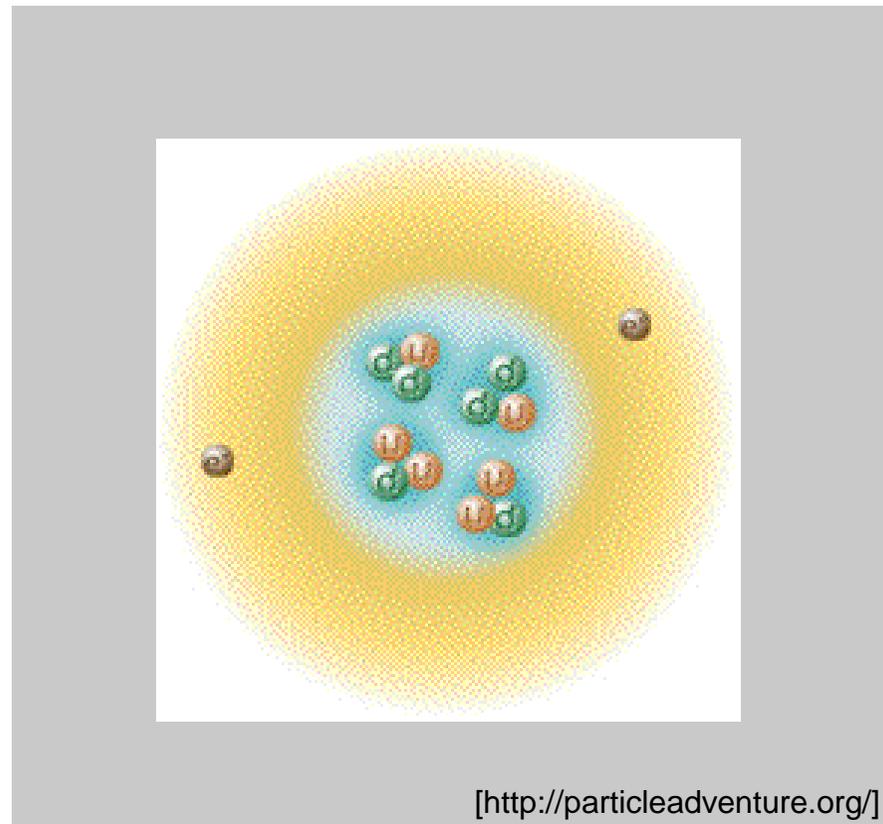


Kapitel 1

Aufbau von Atomen und Festkörpern



Kapitel 1

Aufbau von Atomen und Festkörpern

- 1.1 Atommodell
- 1.2 Periodensystem der Elemente
- 1.3 Chemische Bindungen
- 1.4 Ideale Kristalle
- 1.5 Kristallfehler und reale Festkörper
- 1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik
- 1.7 Thermische und mechanische Aspekte

1.1 Atommodell

Einige Wegbereiter



Niels Bohr
* 1885 † 1962

1913

Elektronen bewegen sich auf Kreisbahnen um den Atomkern



Erwin Schrödinger
* 1887 † 1961

1926

Formuliert Wellengleichung
(,Schrödingergleichung')



Wolfgang Pauli
* 1900 † 1958

1925

Ausschlussprinzip
(,Pauli-Prinzip')

1.1 Atommodell

Bohrsches Atommodell

- Positiv geladener Atomkern ($+Ze_0$) besteht aus Protonen und Neutronen.

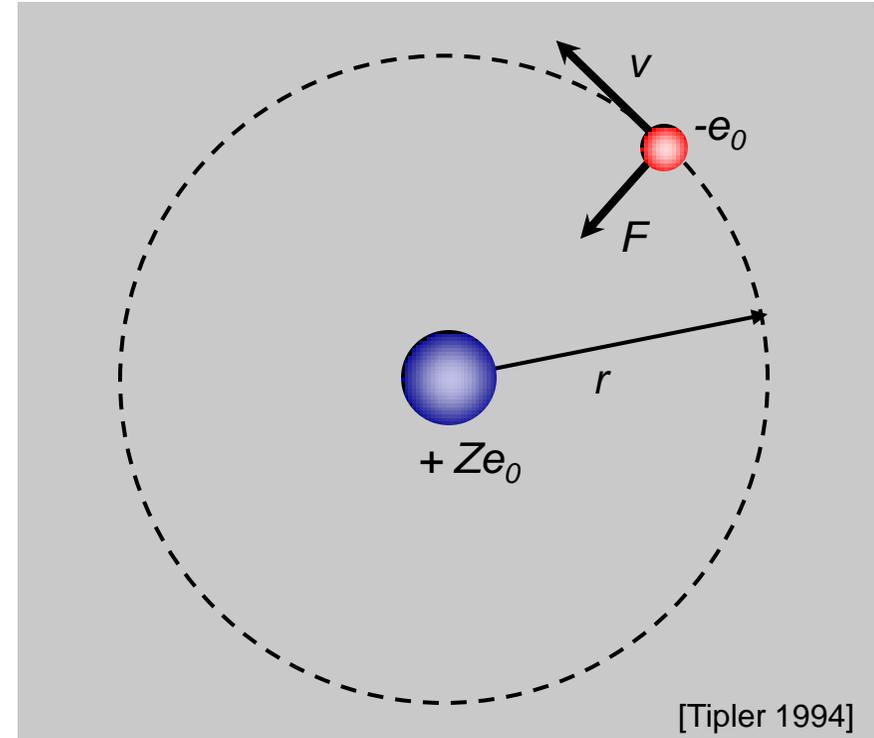
$$d_{\text{Kern}} \approx 10^{-15} \text{ m}$$

$$d_{\text{Atom}} \approx 0,8 \cdot 10^{-10} \dots 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

- Negativ geladenes Elektron ($-e_0$) umläuft Atomkern auf diskreten Kreisbahnen.

$$|F| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze_0^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

Coulomb-Kraft = Zentripetalkraft



Problem: Gemäß Elektrodynamik verliert beschleunigtes Elektron (Rotation) Strahlungsenergie.

1.1 Atommodell

Bohrsche Postulate

Lösung: Bohr postuliert (1913)

1. Nicht alle aufgrund der klassischen Mechanik möglichen Bahnen sind erlaubt, sondern nur solche, für die der Drehimpuls $L = m_e v r$ ein ganzzahliges Vielfaches der Größe $\hbar = h/2\pi$ ist.

2. Auf den erlaubten Bahnen finden die Gesetze der Elektrodynamik keine Anwendung. Die Bewegung des Elektrons erfolgt strahlungslos.

3. Ein Übergang zwischen zwei erlaubten Bahnen erfolgt unter Emission oder Absorption eines Photons. Dabei gilt $\nu h = E_1 - E_2$.

[Rudden 1995]

Bohr konnte mit seinem Atommodell u.a. das Spektrum des Wasserstoffatoms korrekt vorhersagen.

1.1 Atommodell

Schrödinger-Gleichung der Quantenmechanik

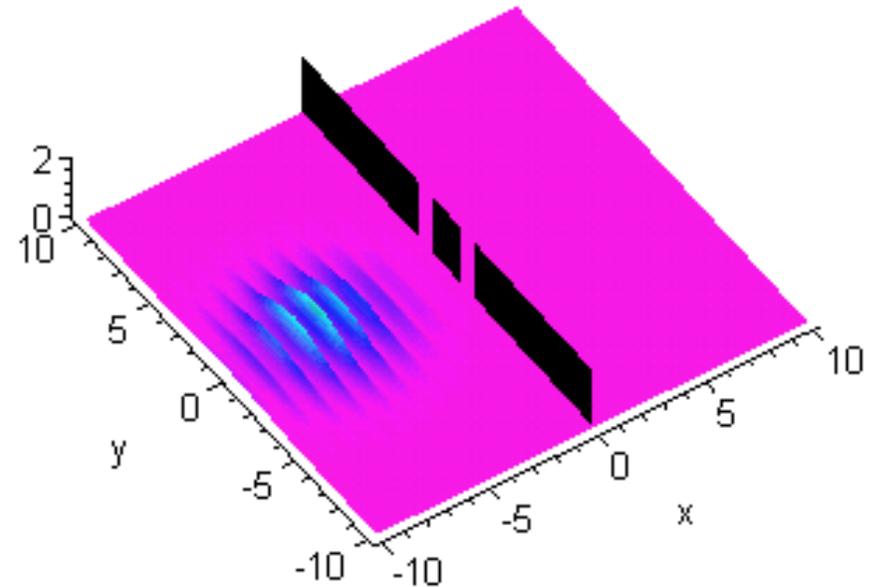
Im Doppelspaltexperiment entwickeln
Elektronen Wellencharakter (Interferenz).
→ Welle-Teilchen-Dualismus

Geburt der Quantenmechanik

Schrödinger formuliert 1926 eine Gleichung
für die Wellenfunktion ψ zur Beschreibung
der Bewegung massebehafteter Teilchen.

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

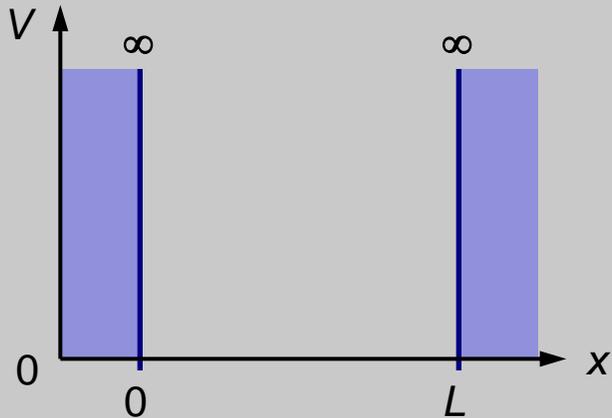
Aufenthaltswahrscheinlichkeit des
Teilchens am Ort x ist $|\Psi(x)|^2 dx$



[<http://www.ikg.rt.bw.schule.de>]

1.1 Atommodell

Elektron im Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden (1)



Im Inneren des Potentialtopfs gilt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung mit $V = 0$.

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = E\Psi$$

[Rudden 1995]

Die Lösung ist die Wellenfunktion:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Ψ_n existiert nur für diskrete Werte der Energie E , die Eigenwerte:

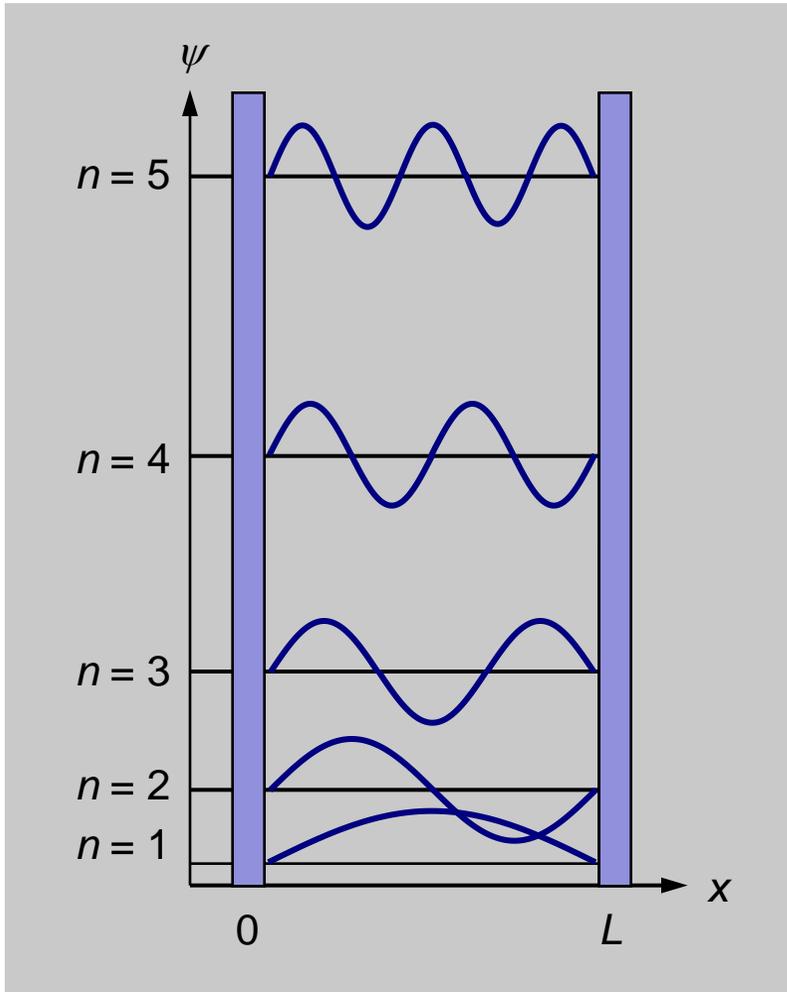
$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

→ Die Quantisierung der Energie ergibt sich zwanglos (n : sog. Quantenzahl).

Nullpunktsenergie: $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$

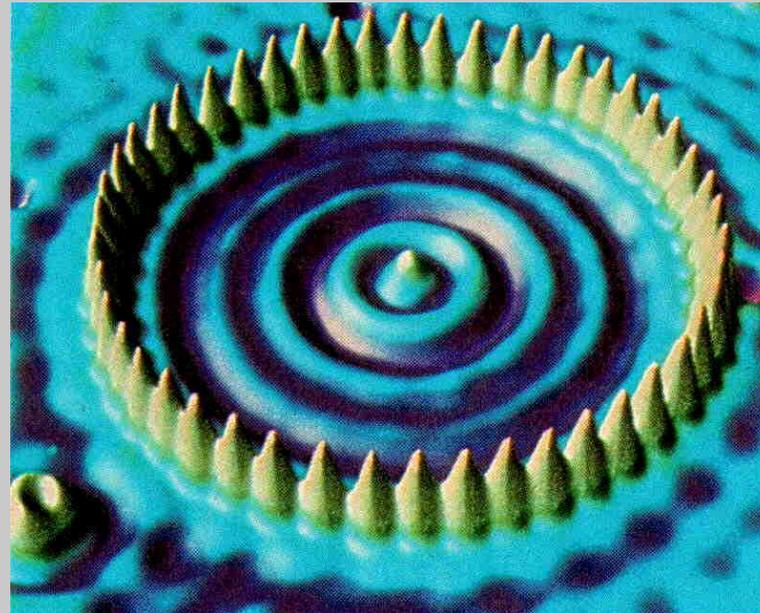
1.1 Atommodell

Elektron im Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden (2)



Stehende Elektronenwellen (Leitungselektronen in Cu-Substrat) in einem Ring von ca. 50 Fe-Atomen.

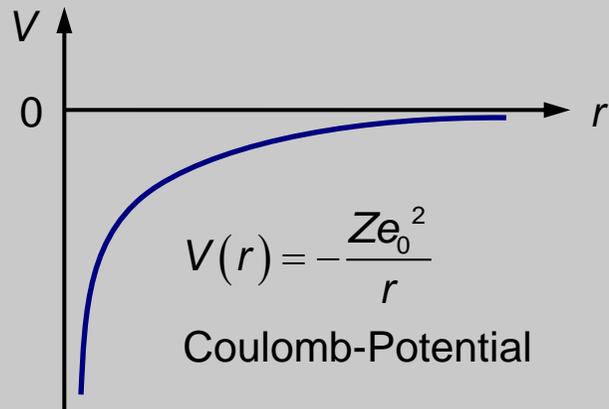
Verfahren: Rastertunnelmikroskopie



[Tipler 1994]

1.1 Atommodell

Elektron im Zentralpotential (Potential eines Atomkerns)



Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung wird zunächst auf Kugelkoordinaten transformiert.

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\psi(r, \Theta, \Phi) = E\psi(r, \Theta, \Phi)$$

Ein Separationsansatz gemäß

$$\Psi(r, \Theta, \varphi) = R(r)f(\Theta)g(\varphi)$$

löst die Schrödinger-Gleichung.

Die möglichen Lösungen für $\psi(r, \Theta, \varphi)$ werden durch drei ganzzahlige, voneinander abhängige Quantenzahlen n, l, m festgelegt.

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

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

$$m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$$

[Tipler 1994]

1.1 Atommodell

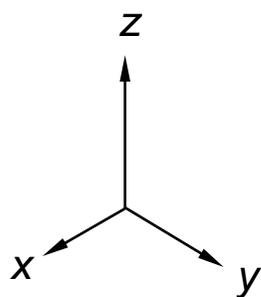
Orbitale der Atome

Orbitale

Tripel der
Quantenzahlen
(n, l, m)

Aufenthaltswahr-
scheinlichkeit
innerhalb $\approx 90\%$

Auf der Hüllfläche
gilt $|\Psi(x)|^2 = \text{const.}$



s-Orbital



(1, 0, 0)

p_x -Orbital



(2, 1, 1)

p_z -Orbital



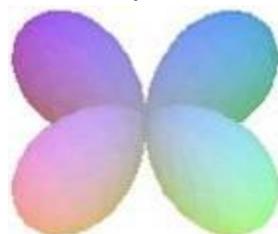
(2, 1, 0)

p_y -Orbital



(2, 1, -1)

$d_{x^2-y^2}$ -Orbital



(3, 2, 2)

d_{xz} -Orbital



(3, 2, 1)

d_{z^2} -Orbital



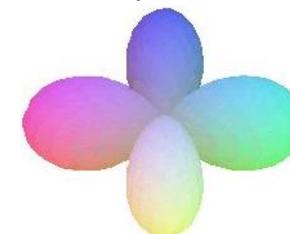
(3, 2, 0)

d_{yz} -Orbital



(3, 2, -1)

d_{xy} -Orbital



(3, 2, -2)

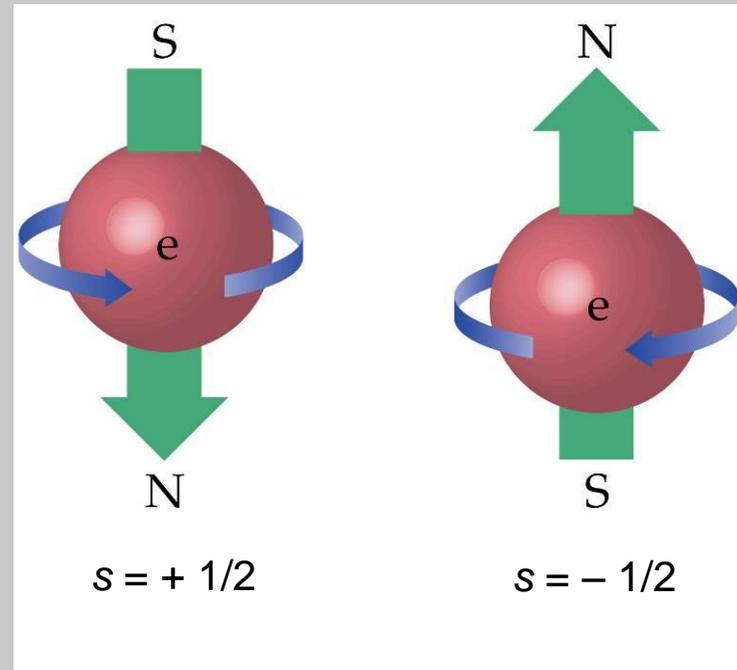
1.1 Atommodell

Eigenrotation des Elektrons

Bei der Messung der Emissionsspektren von Alkalimetallen wurde die Eigenrotation der Elektronen erstmals beobachtet, die sich durch eine Aufspaltung der einzelnen Spektrallinien bemerkbar macht. Wolfgang Pauli schlug 1924 für diese Phänomene einen quantenmechanischen Freiheitsgrad vor, der zwei Werte annehmen kann.

Elektronenspin $s = \pm 1/2$

Des Weiteren konnte er damit begründen, dass sich genau zwei Elektronen ein Atomorbital teilen.

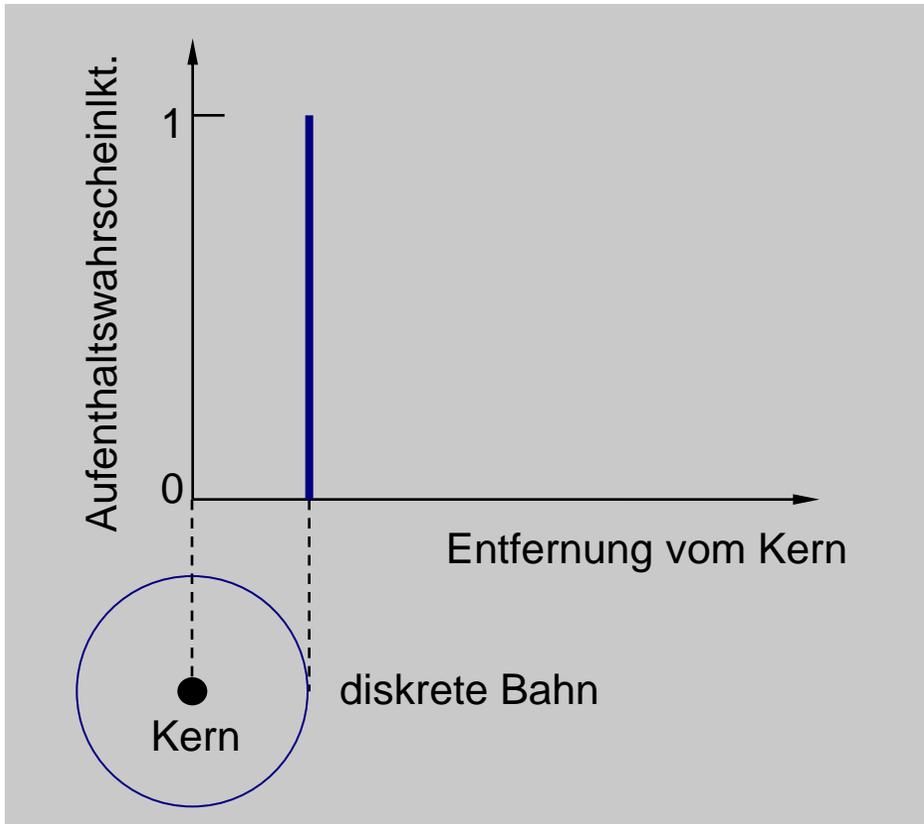


[<http://wps.prenhall.com/>]

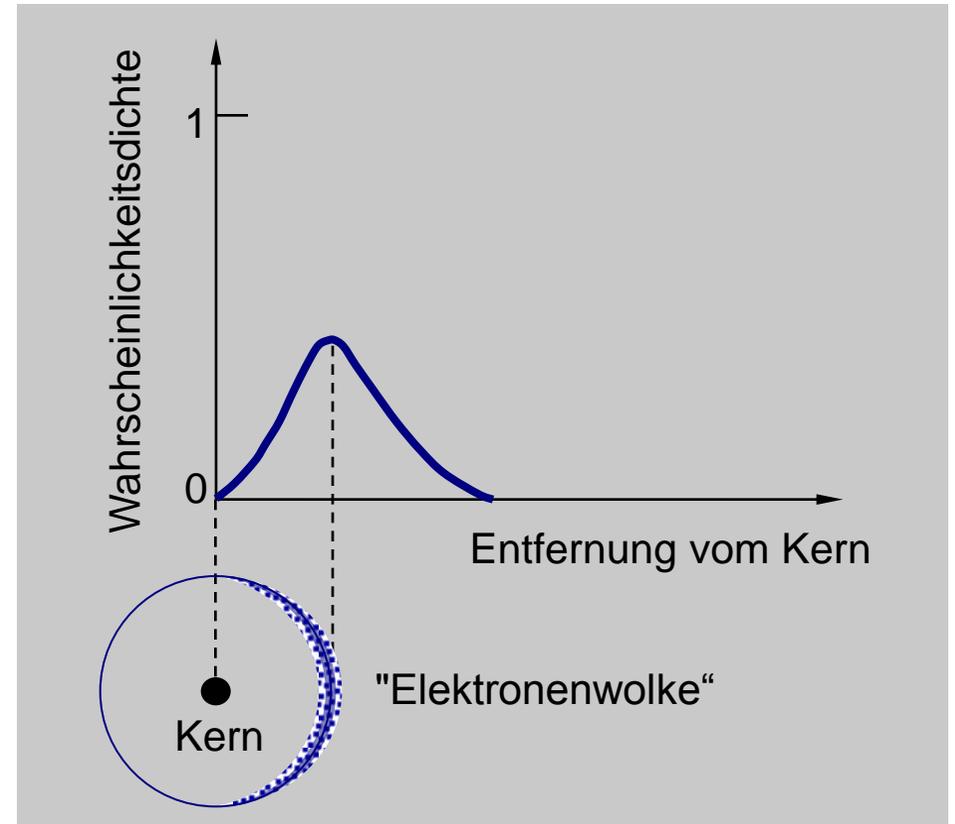
1.1 Atommodell

Gegenüberstellung der Atommodelle

Bohrsche Anschauung



Quantenmechanische Anschauung



1.1 Atommodell

Vollständiger Satz der Quantenzahlen

Die vollständige Charakterisierung der möglichen Elektronenzustände im Potential eines Atomkerns wird über die vier Quantenzahlen n , l , m und s vorgenommen.

n	1, 2, 3 ...	K, L, M, N ...	Hauptquantenzahl/ Hauptschale (Abstand des Elektrons vom Atomkern)
l	0, 1, 2... ($n - 1$)	s, p, d, f ...	Drehimpulsquantenzahl/ Unterschale/ Orbital (Bahndrehimpuls des Elektrons)
m	0, ± 1 , ± 2 ... $\pm l$	-	Magnetische Quantenzahl (z-Komponente des Bahndrehimpulses)
s	$\pm 1/2$	-	Eigendrehimpulsquantenzahl (z-Komponente des Elektronenspins)

[Tipler 1994]

s: sharp; p: principal; d: diffuse; f: fundamental
danach alphabetisch fortgesetzt

1.2 Periodensystem der Elemente

Termschema

Haupt-Quantenzahl	Schale	Elektronen pro Schale	Orbital	Elektronen pro Orbital
1	K	2	s	2
2	L	8	s	2
			p	6
3	M	18	s	2
			p	6
			d	10
4	N	32	s	2
			p	6
			d	10
			f	14
usw.		$2 \cdot n^2$		$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) \cdot 2$

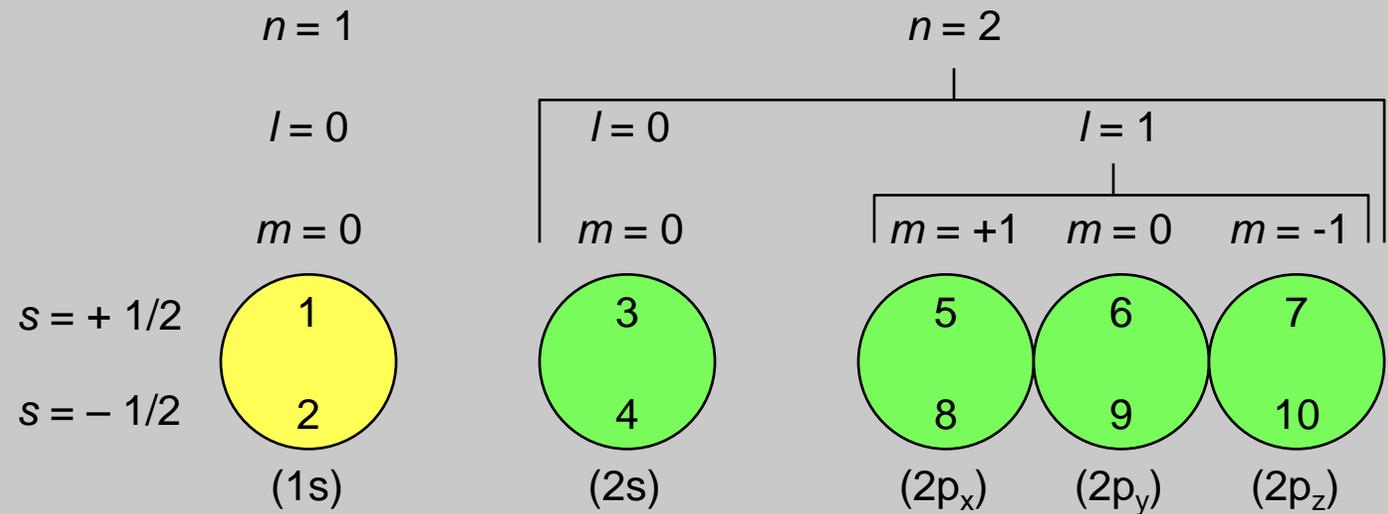
1.2 Periodensystem der Elemente

Besetzungsregeln für Atomorbitale (1)

Pauli-Prinzip: In einem Atom dürfen die Elektronenzustände nicht in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen. Aufgrund dessen beträgt die maximale Elektronenzahl pro Hauptschale

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

Hund'sche Regel: Die Atomorbitale werden zuerst von einzelnen Elektronen besetzt.



[Mortimer 1973]

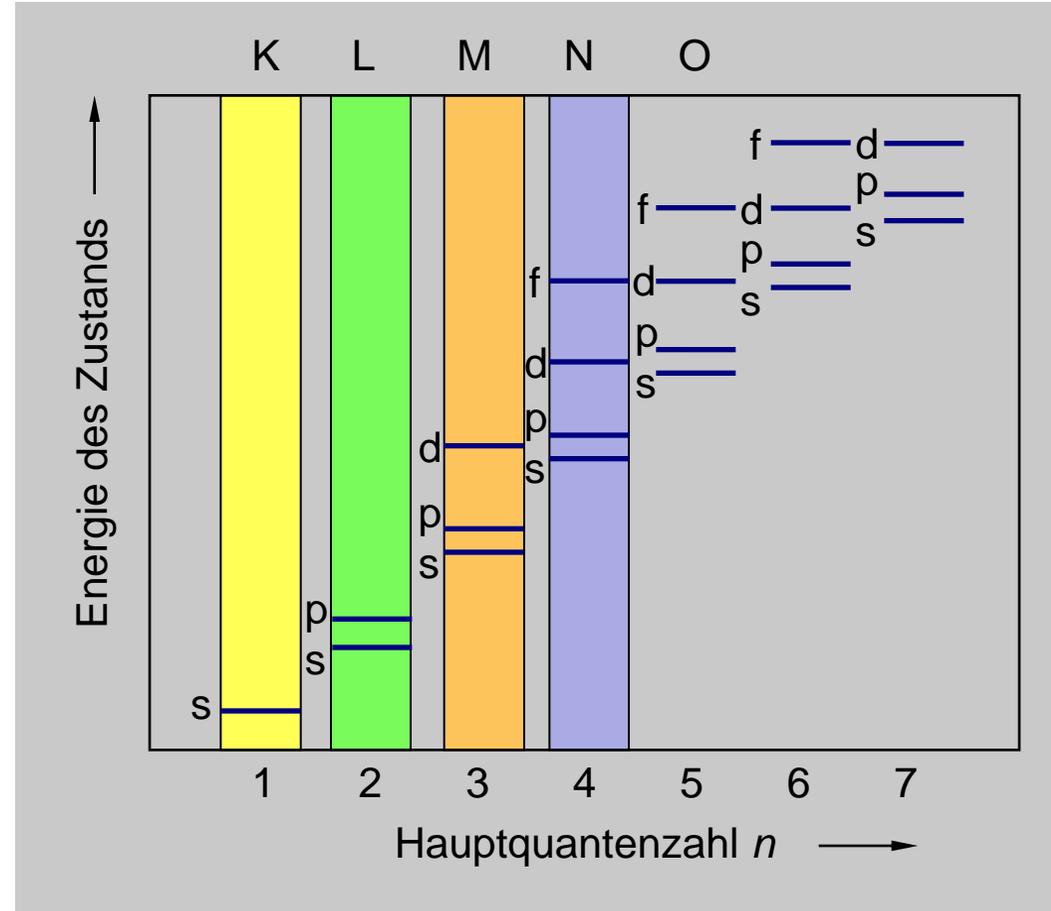
1.2 Periodensystem der Elemente

Besetzungsregeln für Atomorbitale (2)

Die Elektronen besetzen zuerst Atomorbitale mit niedrigerem Energieniveau.

Die Reihenfolge ist nicht konsistent mit der Hauptquantenzahl n . So liegt z.B. die 4s-Unterschale energetisch günstiger als die 3d-Unterschale.

Besonders stabile Konfigurationen treten auf, wenn der Abstand zum nächsten Niveau besonders groß wird (sog. Edelgaskonfiguration).



1.2 Periodensystem der Elemente

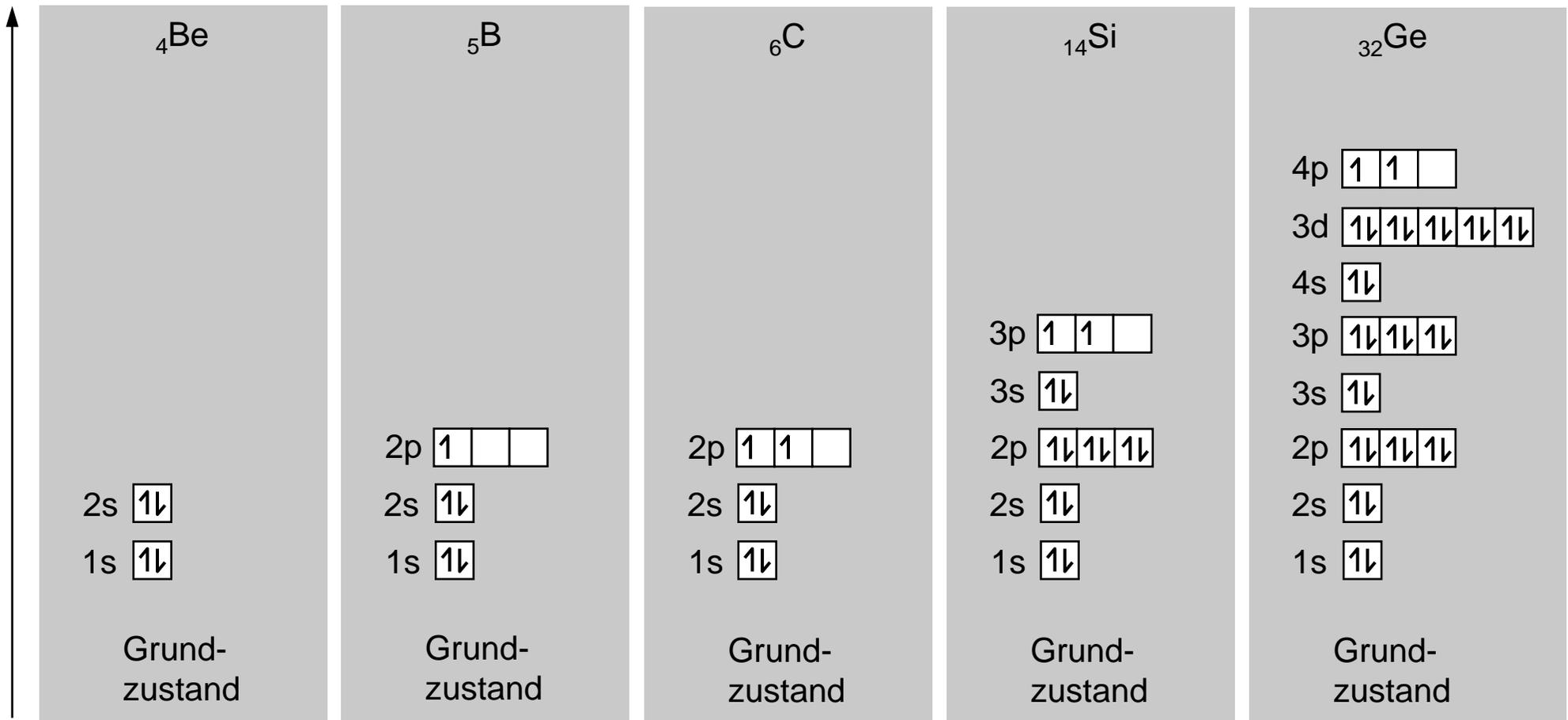
Elektronenkonfiguration bis Ordnungszahl Z = 36

Z	El.	Elektronenkonfiguration				
1	H	1s ¹				
2	He	1s ²				
3	Li	1s ²	2s ¹			
4	Be	1s ²	2s ²			
5	B	1s ²	2s ²	2p ¹		
6	C	1s ²	2s ²	2p ²		
7	N	1s ²	2s ²	2p ³		
8	O	1s ²	2s ²	2p ⁴		
9	F	1s ²	2s ²	2p ⁵		
10	Ne	1s ²	2s ²	2p ⁶		
11	Na	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ¹	
12	Mg	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	
13	Al	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ¹
14	Si	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ²
15	P	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ³
16	S	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁴
17	Cl	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁵
18	Ar	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶

Z	El.	Elektronenkonfiguration							
19	K	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ¹		
20	Ca	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²		
21	Sc	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹	4s ²	
22	Ti	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ²	4s ²	
23	V	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ³	4s ²	
24	Cr	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁵	4s ¹	
25	Mn	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁵	4s ²	
26	Fe	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁶	4s ²	
27	Co	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁷	4s ²	
28	Ni	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁸	4s ²	
29	Cu	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ¹	
30	Zn	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	
31	Ga	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ¹
32	Ge	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ²
33	As	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ³
34	Se	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁴
35	Br	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁵
36	Kr	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶

1.2 Periodensystem der Elemente Pauling-Schreibweise

W_{pot}



Hund'sche Regel

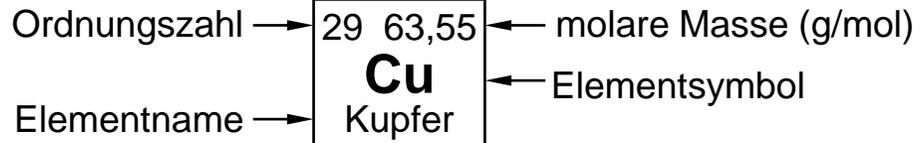
3d vor 4p

1.2 Periodensystem der Elemente

Standardisierte Darstellung

Gruppen

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Perioden	1	1 1,008 H Wasserstoff																	2 4,003 He Helium
	2	3 6,941 Li Lithium	4 9,012 Be Beryllium											5 10,81 B Bor	6 12,01 C Kohlenstoff	7 14,01 N Stickstoff	8 16,00 O Sauerstoff	9 19,00 F Fluor	10 20,18 Ne Neon
	3	11 22,99 Na Natrium	12 24,31 Mg Magnesium											13 26,98 Al Aluminium	14 28,09 Si Silicium	15 30,97 P Phosphor	16 32,06 S Schwefel	17 35,45 Cl Chlor	18 39,95 Ar Argon
	4	19 39,10 K Kalium	20 40,08 Ca Calcium	21 44,96 Sc Scandium	22 47,87 Ti Titan	23 50,94 V Vanadium	24 52,00 Cr Chrom	25 54,94 Mn Mangan	26 55,85 Fe Eisen	27 58,93 Co Cobalt	28 58,69 Ni Nickel	29 63,55 Cu Kupfer	30 65,41 Zn Zink	31 69,72 Ga Gallium	32 72,64 Ge Germanium	33 74,92 As Arsen	34 78,96 Se Selen	35 79,90 Br Brom	36 83,80 Kr Krypton
	5	37 85,47 Rb Rubidium	38 87,62 Sr Strontium	39 88,91 Y Yttrium	40 91,22 Zr Zirkonium	41 92,91 Nb Niob	42 95,94 Mo Molybdän	43 (98) Tc Technetium	44 101,1 Ru Ruthenium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Silber	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Zinn	51 121,8 Sb Antimon	52 127,6 Te Tellur	53 126,9 I Iod	54 131,3 Xe Xenon
	6	55 132,9 Cs Cäsium	56 137,3 Ba Barium	57 - 71 La-Lu	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantal	74 183,8 W Wolfram	75 186,2 Re Rhenium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platin	79 197,0 Au Gold	80 200,6 Hg Quecksilber	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Blei	83 209,0 Bi Bismut	84 (209) Po Polonium	85 (210) At Astat	86 (222) Rn Radon
	7	87 (223) Fr Francium	88 (226) Ra Radium	89 - 103 Ac-Lr	104 (261) Rf Rutherfordium	105 (262) Db Dubnium	106 (266) Sg Seaborgium	107 (264) Bh Bohrium	108 (277) Hs Hassium	109 (268) Mt Meitnerium	110 (271) Ds Darmstadtium	111 (272) Rg Roentgenium							



Lanthanoide	57 138,9 La Lanthan	58 140,1 Ce Cer	59 140,9 Pr Praseodym	60 (145) Nd Neodym	61 (145) Pm Promethium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutetium
Actinoide	89 (227) Ac Actinium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uran	93 (237) Np Neptunium	94 (244) Pu Plutonium	95 (243) Am Americium	96 (247) Cm Curium	97 (247) Bk Berkelium	98 (251) Cf Californium	99 (252) Es Einsteinium	100 (257) Fm Fermium	101 (258) Md Mendelevium	102 (259) No Nobelium	103 (262) Lr Lawrencium

1.2 Periodensystem der Elemente

Natürliche, künstliche Elemente und ihre Entdeckung

Gruppen

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Perioden	1	1 1,008 H Wasserstoff															2 4,003 He Helium		
	2	3 6,941 Li Lithium	4 9,012 Be Beryllium											5 10,81 B Bor	6 12,01 C Kohlenstoff	7 14,01 N Stickstoff	8 16,00 O Sauerstoff	9 19,00 F Fluor	10 20,18 Ne Neon
	3	11 22,99 Na Natrium	12 24,31 Mg Magnesium											13 26,98 Al Aluminium	14 28,09 Si Silicium	15 30,97 P Phosphor	16 32,06 S Schwefel	17 35,45 Cl Chlor	18 39,95 Ar Argon
	4	19 39,10 K Kalium	20 40,08 Ca Calcium	21 44,96 Sc Scandium	22 47,87 Ti Titan	23 50,94 V Vanadium	24 52,00 Cr Chrom	25 54,94 Mn Mangan	26 55,85 Fe Eisen	27 58,93 Co Cobalt	28 58,69 Ni Nickel	29 63,55 Cu Kupfer	30 65,41 Zn Zink	31 69,72 Ga Gallium	32 72,64 Ge Germanium	33 74,92 As Arsen	34 78,96 Se Selen	35 79,90 Br Brom	36 83,80 Kr Krypton
	5	37 85,47 Rb Rubidium	38 87,62 Sr Strontium	39 88,91 Y Yttrium	40 91,22 Zr Zirkonium	41 92,91 Nb Niob	42 95,94 Mo Molybdän	43 (98) Tc Technetium	44 101,1 Ru Ruthenium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Silber	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Zinn	51 121,8 Sb Antimon	52 127,6 Te Tellur	53 126,9 I Iod	54 131,3 Xe Xenon
	6	55 132,9 Cs Cäsium	56 137,3 Ba Barium	57 - 71 La-Lu	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantal	74 183,8 W Wolfram	75 186,2 Re Rhenium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platin	79 197,0 Au Gold	80 200,6 Hg Quecksilber	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Blei	83 209,0 Bi Bismut	84 (209) Po Polonium	85 (210) At Astat	86 (222) Rn Radon
	7	87 (223) Fr Francium	88 (226) Ra Radium	89 - 103 Ac-Lr															

Lanthanoide	57 138,9 La Lanthan	58 140,1 Ce Cer	59 140,9 Pr Praseodym	60 (145) Nd Neodym	61 (145) Pm Promethium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutetium
Actinoide	89 (227) Ac Actinium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uran	93 (237) Np Neptunium	94 (244) Pu Plutonium	95 (243) Am Americium	96 (247) Cm Curium	97 (247) Bk Berkelium	98 (251) Cf Californium	99 (252) Es Einsteinium	100 (257) Fm Fermium	101 (258) Md Mendelevium	102 (259) No Nobelium	103 (262) Lr Lawrencium

natürliches Element, seit der Antike bekannt

natürliches Element, vor 1700 entdeckt

natürliches Element, nach 1700 entdeckt

künstliches Element, nach 1940 entdeckt

1.2 Periodensystem der Elemente

Elementfamilien

		Gruppen																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Perioden	1	Nichtmetalle																Nichtmetalle	
	2	Li, Be														B, C, N, O, F		He	
	3	Na, Mg														Al, Si, P, S, Cl		Ar	
	4	K, Ca		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	5	Rb, Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	6	Cs, Ba		La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	7	Fr, Ra		Ac-Lr	Übergangsmetalle												sonstige Metalle		Halbmetalle

1.2 Periodensystem der Elemente

Klassische Halbleiter in der Elektrotechnik

Gruppen

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Perioden	1	1 1,008 H Wasserstoff																	2 4,003 He Helium
	2	3 6,941 Li Lithium	4 9,012 Be Beryllium											5 10,81 B Bor	6 12,01 C Kohlenstoff	7 14,01 N Stickstoff	8 16,00 O Sauerstoff	9 19,00 F Fluor	10 20,18 Ne Neon
	3	11 22,99 Na Natrium	12 24,31 Mg Magnesium											13 26,98 Al Aluminium	14 28,09 Si Silicium	15 30,97 P Phosphor	16 32,06 S Schwefel	17 35,45 Cl Chlor	18 39,95 Ar Argon
	4	19 39,10 K Kalium	20 40,08 Ca Calcium	21 44,96 Sc Scandium	22 47,87 Ti Titan	23 50,94 V Vanadium	24 52,00 Cr Chrom	25 54,94 Mn Mangan	26 55,85 Fe Eisen	27 58,93 Co Cobalt	28 58,69 Ni Nickel	29 63,55 Cu Kupfer	30 65,41 Zn Zink	31 69,72 Ga Gallium	32 72,64 Ge Germanium	33 74,92 As Arsen	34 78,96 Se Selen	35 79,90 Br Brom	36 83,80 Kr Krypton
	5	37 85,47 Rb Rubidium	38 87,62 Sr Strontium	39 88,91 Y Yttrium	40 91,22 Zr Zirkonium	41 92,91 Nb Niob	42 95,94 Mo Molybdän	43 (98) Tc Technetium	44 101,1 Ru Ruthenium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Silber	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Zinn	51 121,8 Sb Antimon	52 127,6 Te Tellur	53 126,9 I Iod	54 131,3 Xe Xenon
	6	55 132,9 Cs Cäsium	56 137,3 Ba Barium	57 - 71 La-Lu	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantal	74 183,8 W Wolfram	75 186,2 Re Rhenium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platin	79 197,0 Au Gold	80 200,6 Hg Quecksilber	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Blei	83 209,0 Bi Bismut	84 (209) Po Polonium	85 (210) At Astat	86 (222) Rn Radon
	7	87 (223) Fr Francium	88 (226) Ra Radium	89 - 103 Ac-Lr															

IV-Halbleiter

III-V-Halbleiter

II-VI-Halbleiter



wird in Vorlesung "Halbleiterbauelemente" vertieft

1.2 Periodensystem der Elemente

Chemische Eigenschaften der Elemente

Edelgaskonfiguration

In der Edelgaskonfiguration liegt ein großer energetischer Abstand zur nächstmöglichen Schale vor. Dies ist der Fall, wenn das s-Orbital als äußere Schale komplett gefüllt ist (für $n = 1$) bzw. das p-Orbital als äußere Schale komplett gefüllt ist (für $n > 1$).

- Helium: $1s^2$
- Neon: $1s^2 2s^2 2p^6$
- Argon: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

→ energetisch besonders günstig, damit stabil und chemisch inert

Periodizität

Für das chemische Verhalten ist die Elektronenkonfiguration der äußeren Schale maßgebend.

→ periodisches Auftreten gleicher bzw. ähnlicher chemischer Eigenschaften

- Ionisierungsenergie
- Elektronenaffinität
- Atom- und Ionenradien

[Lindner 1997]

1.2 Periodensystem der Elemente

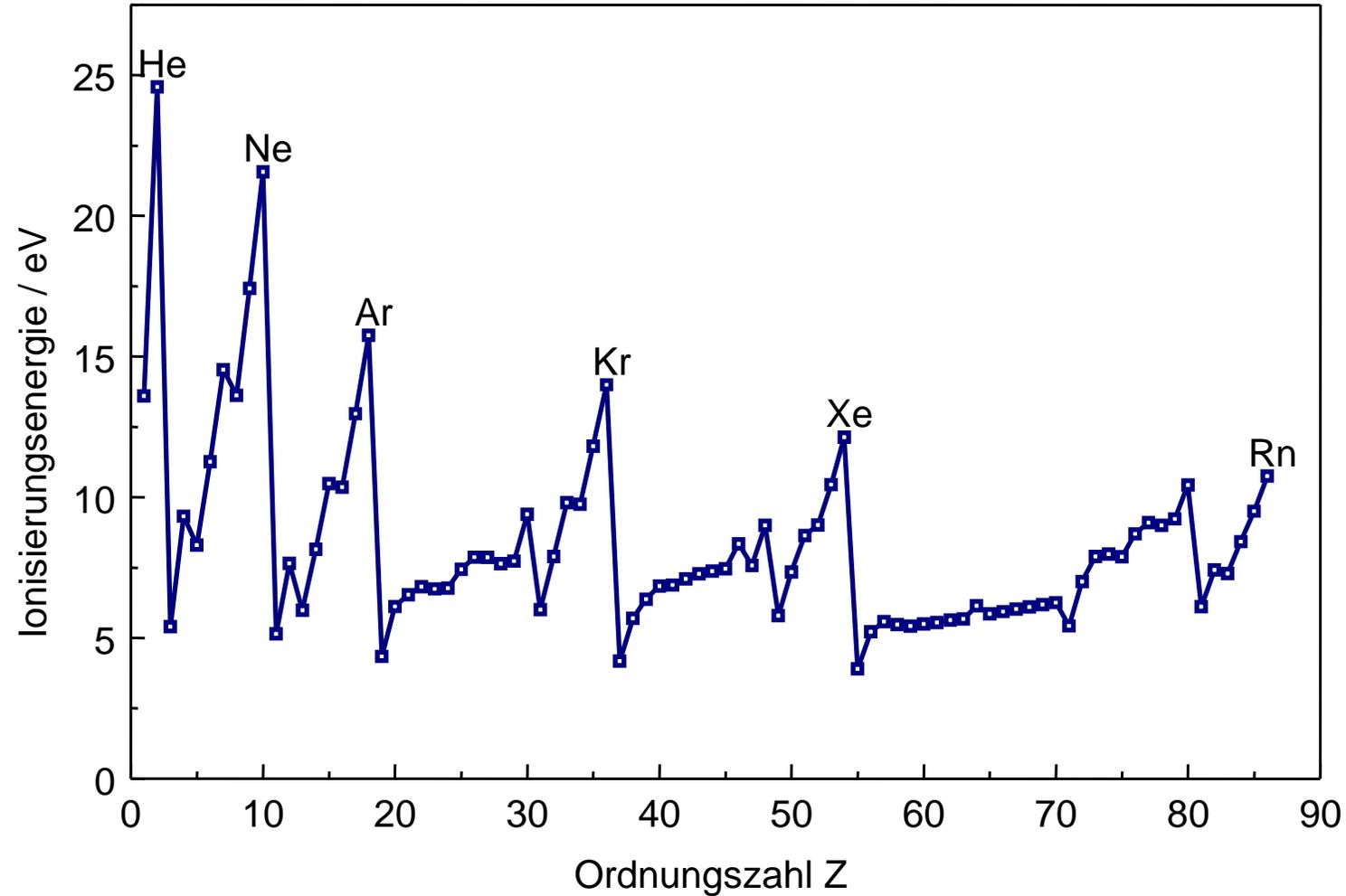
Ionisierungsenergie (1)

Ionisierungsenergie ist der Energiebetrag, der benötigt wird, um das am schwächsten gebundene Elektron e^- von einem Atom A abzuspalten.

Reaktion



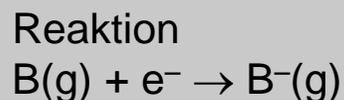
A^+ ist ein positives Ion (Kation)



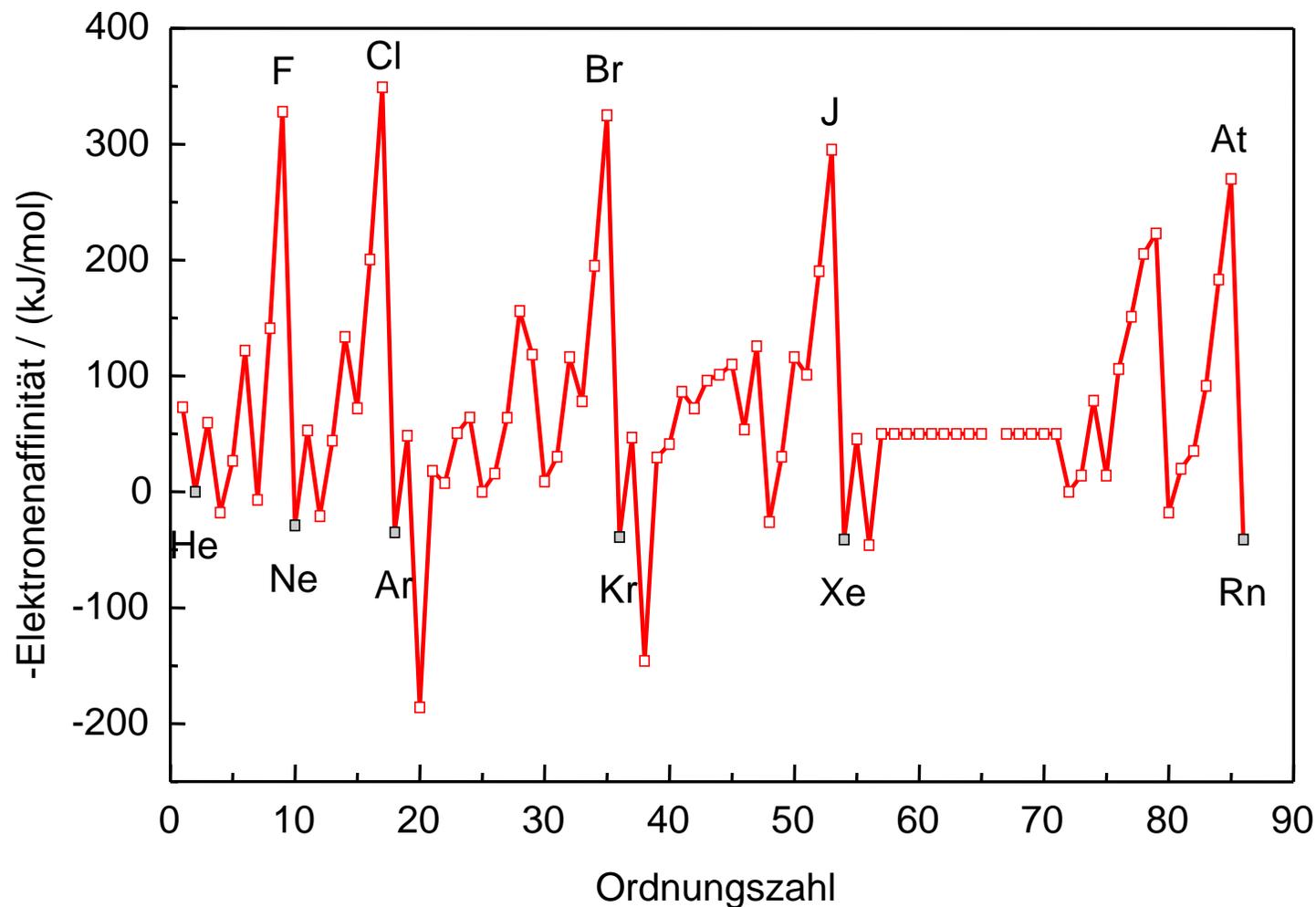
1.2 Periodensystem der Elemente

Elektronenaffinität (1)

Elektronenaffinität bezeichnet den Energiebeitrag, der mit Aufnahme eines Elektrons e^- durch ein neutrales Atom B verbunden ist.



B^- ist ein negatives Ion (Anion)



1.2 Periodensystem der Elemente

Elektronegativität (1)

Beschreibung der Elektronegativität nach Pauling (1964):

"Unter der Elektronegativität versteht man das Bestreben eines neutralen Atoms in einem stabilen Molekül Elektronen auf sich zu ziehen.

[...]

Wie Mulliken zeigen konnte, ist der **Mittelwert** der ersten **Ionisierungsenergie** und der **Elektronenaffinität** eines Atoms ein Maß für die Anziehung eines Elektrons durch das neutrale Atom und damit für dessen Elektronegativität."

[Pauling 1964]

1.2 Periodensystem der Elemente

Elektronegativität (3)

Elektronegativitätsskala der Elemente (alle Werte bei 25 °C)

													H				
													2,1				
Li	Be	B											C	N	O	F	
1,0	1,5	2,0											2,5	3,0	3,5	4,0	
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl	
0,9	1,2	1,5											1,8	2,1	2,5	3,0	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
0,8	1,0	1,3	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
0,7	0,9	1,1—1,2	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-No											
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,3											

[Pauling 1964]

1.3 Chemische Bindungen

Bindungsarten der Festkörper

Bildung von Verbindungen durch Wechselwirkungen der äußeren Atomorbitale (z.B. Elektronenabgabe und -aufnahme, Überlappung der Elektronenwolken)

Idealtypen (Grenzfälle)

- ionische Bindung (heteropolare, ungerichtete Bindung)
- kovalente Bindung (homöopolare, gerichtete Bindung)
- metallische Bindung

Beispiele

- Kochsalz (NaCl)
- Silizium (Si)
- Kupfer (Cu)

Ursache der Bildung von Verbindungen sind elektrostatische Kräfte zwischen den Atomen.
⇒ Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Anziehung und Abstoßung

1.3 Chemische Bindungen

Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomen

Kräfte und Energien

Anziehung $F_{an} \sim \frac{1}{r^2}$ z.B. zwischen pos. und neg. Ionen

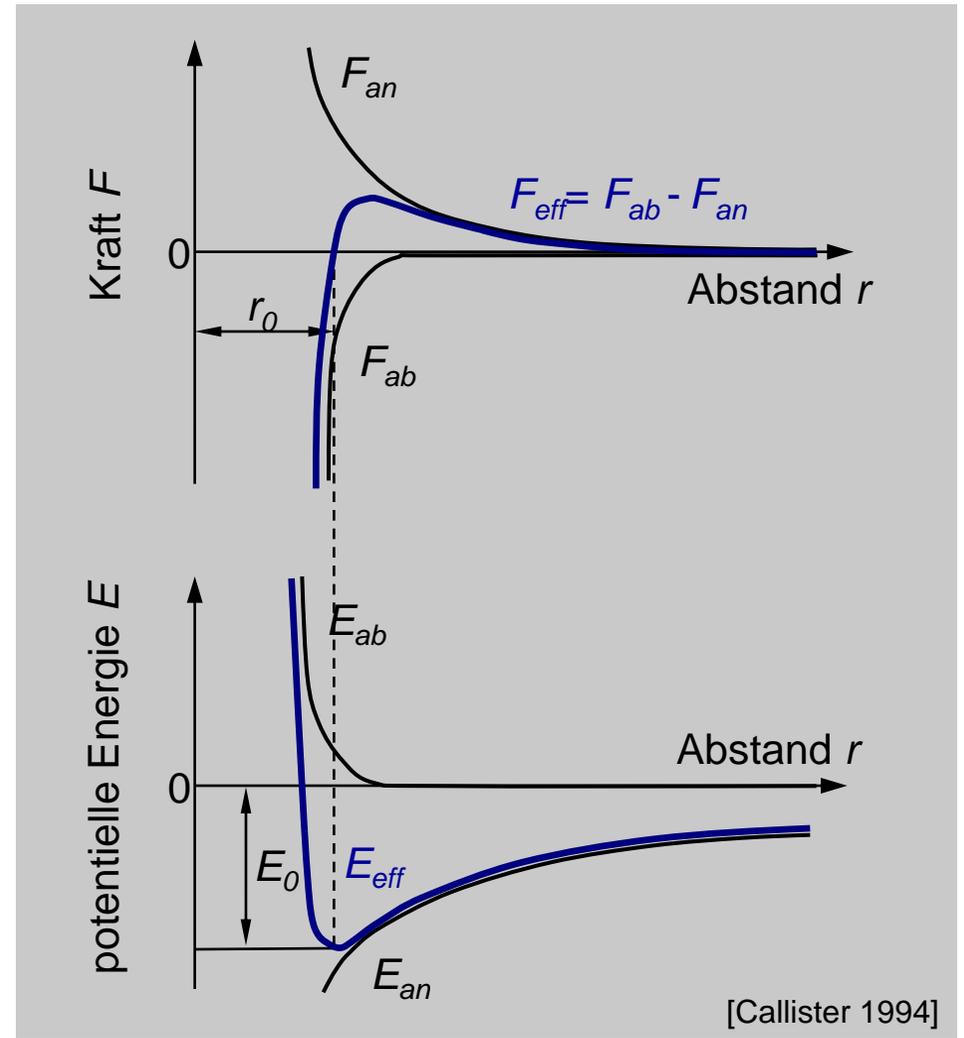
Abstoßung $F_{ab} \sim \frac{1}{r^{9...12}}$ z.B. zwischen den inneren, vollständig gefüllten Elektronenschalen

frei werdende Energie

zu zuführende Energie $E_{ab} = \int_{\infty}^r F_{ab} dr$

Energiebilanz $E_{eff} = \int_{\infty}^r F_{eff} dr = E_{an} + E_{ab}$

Gleichgewichtsabstand r_0 bei resultierende Bindungsenergie



1.3 Chemische Bindungen

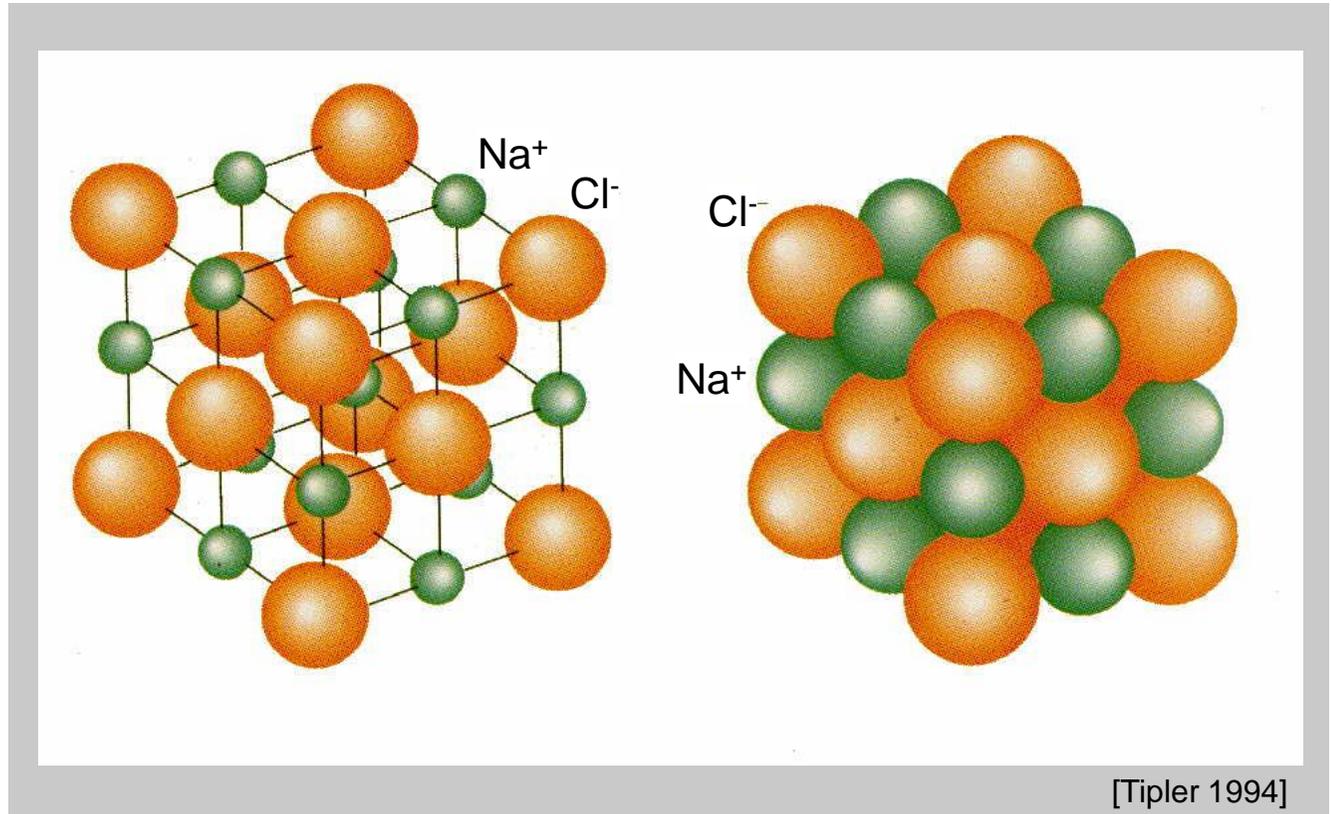
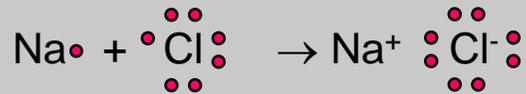
Ionische Bindung am Beispiel von Natriumchlorid (1)

Chlor (Cl)

hohe Elektronenaffinität
Cl⁻ ist ein Anion

Natrium (Na)

niedrige Ionisierungsenergie
Na⁺ ist ein Kation

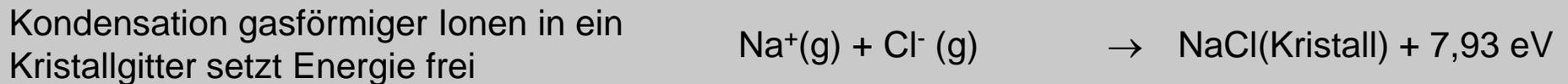


Eigenschaften: nicht plastisch verformbar, gute Isolatoren

1.3 Chemische Bindungen

Ionische Bindung am Beispiel von Natriumchlorid (2)

Vereinfachte Darstellung der Bildung von NaCl



Energiegewinn der Reaktion: 6,62 eV

1.3 Chemische Bindungen

Oxidationszahlen bzw. Wertigkeiten der Elemente

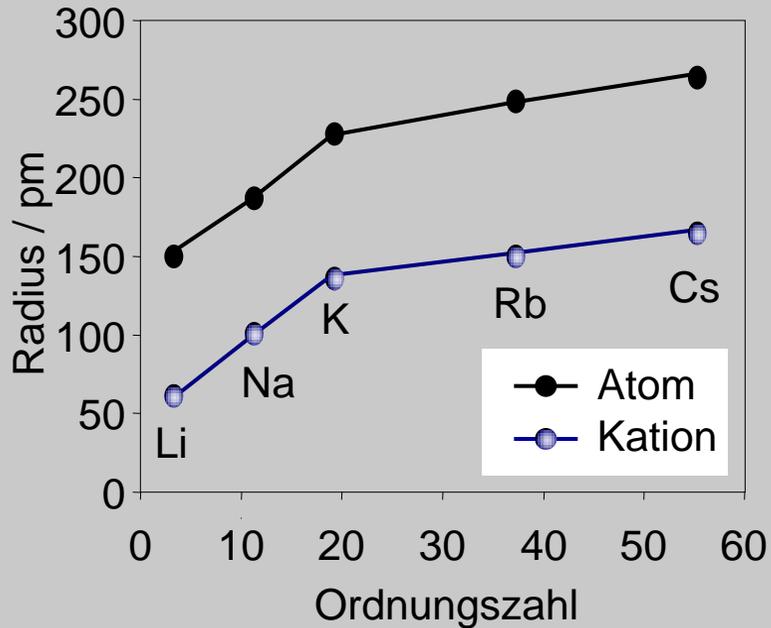
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
		Gruppen																	
Perioden	1	1 1,008 H <u>1</u> (-1)																	2 4,003 He
	2	3 6,941 Li <u>1</u>	4 9,012 Be <u>2</u>											5 10,81 B <u>3</u>	6 12,01 C <u>-4,4</u> (2)	7 14,01 N <u>-3</u> (2,3,4,5)	8 16,00 O <u>-2</u> (-1)	9 19,00 F <u>-1</u>	10 20,18 Ne
	3	11 22,99 Na <u>1</u>	12 24,31 Mg <u>2</u>											13 26,98 Al <u>3</u> 3	14 28,09 Si <u>4</u> (-4)	15 30,97 P <u>5</u> (-3,3)	16 32,06 S <u>6</u> (-2,2,4)	17 35,45 Cl <u>-1</u> (1,3,5,7)	18 39,95 Ar
	4	19 39,10 K <u>1</u>	20 40,08 Ca <u>2</u>	21 44,96 Sc <u>3</u>	22 47,87 Ti <u>4</u> 3	23 50,94 V <u>5</u> (0,2,3,4)	24 52,00 Cr <u>3</u> (0,2,6)	25 54,94 Mn <u>2</u> (-1,0,3,4,6,7)	26 55,85 Fe <u>3</u> (-2,0,2,6)	27 58,93 Co <u>2</u> (-1,0,3)	28 58,69 Ni <u>2</u> (0,3)	29 63,55 Cu <u>2</u> (1)	30 65,41 Zn <u>2</u>	31 69,72 Ga <u>3</u>	32 72,64 Ge <u>4</u>	33 74,92 As <u>3</u> (-3,5)	34 78,96 Se <u>4</u> (-2,6)	35 79,90 Br <u>-1</u> (1,3,5,7)	36 83,80 Kr (2)
	5	37 85,47 Rb <u>1</u>	38 87,62 Sr <u>2</u>	39 88,91 Y <u>3</u>	40 91,22 Zr <u>4</u>	41 92,91 Nb <u>5</u> (3)	42 95,94 Mo <u>6</u> (0,2,3,4,5)	43 (98) Tc <u>7</u>	44 101,1 Ru <u>3,4</u> (-2,0,2,6,8)	45 102,9 Rh <u>1,3</u> (0,2,4,5)	46 106,4 Pd <u>2</u> (0,4)	47 107,9 Ag <u>1</u> (2)	48 112,4 Cd <u>2</u>	49 114,8 In <u>3</u>	50 118,7 Sn <u>2,4</u>	51 121,8 Sb <u>3</u> (-3,5)	52 127,6 Te <u>4</u> (-2,6)	53 126,9 I <u>-1</u> (1,5,7)	54 131,3 Xe (2,4,6)
	6	55 132,9 Cs <u>1</u>	56 137,3 Ba <u>2</u>	57 - 71 La-Lu	72 178,5 Hf <u>4</u>	73 180,9 Ta <u>5</u>	74 183,8 W <u>6</u> (0,2,3,4,5)	75 186,2 Re <u>7</u> (-1,2,4,6)	76 190,2 Os <u>4</u> (-2,0,2,3,6,8)	77 192,2 Ir <u>1,4</u> (-1,0,2,3,6)	78 195,1 Pt <u>2,4</u> (0)	79 197,0 Au <u>3</u> (1)	80 200,6 Hg <u>2</u> (1)	81 204,4 Tl <u>1</u> (3)	82 207,2 Pb <u>2</u> (4)	83 209,0 Bi <u>3</u> (5)	84 (209) Po <u>4</u> (2,6)	85 (210) At <u>-1</u> (1,3,5,7)	86 (222) Rn (2)
	7	87 (223) Fr <u>1</u>	88 (226) Ra <u>2</u>	89 - 103 Ac-Lr															

Lanthanoide	57 138,9 La <u>3</u>	58 140,1 Ce <u>3</u> (4)	59 140,9 Pr <u>3</u> (4)	60 (145) Nd <u>3</u>	61 (145) Pm <u>3</u>	62 150,4 Sm <u>3</u> (2)	63 152,0 Eu <u>3</u> (2)	64 157,3 Gd <u>3</u>	65 158,9 Tb <u>3</u> (4)	66 162,5 Dy <u>3</u>	67 164,9 Ho <u>3</u>	68 167,3 Er <u>3</u>	69 168,9 Tm <u>3</u> (2)	70 173,0 Yb <u>3</u> (2)	71 175,0 Lu <u>3</u>
Actinoide	89 (227) Ac <u>3</u>	90 232,0 Th <u>4</u>	91 231,0 Pa <u>5</u> (4)	92 238,0 U <u>6</u> (3,4,5)	93 (237) Np <u>5</u> (3,4,6)	94 (244) Pu <u>4</u> (3,5,6)	95 (243) Am <u>3</u> (4,5,6)	96 (247) Cm <u>3</u> (4)	97 (247) Bk <u>3</u> (4)	98 (251) Cf <u>3</u> (4)	99 (252) Es <u>3</u>	100 (257) Fm <u>3</u>	101 (258) Md <u>3</u>	102 (259) No <u>2</u> (3)	103 (262) Lr <u>3</u>

1.3 Chemische Bindungen

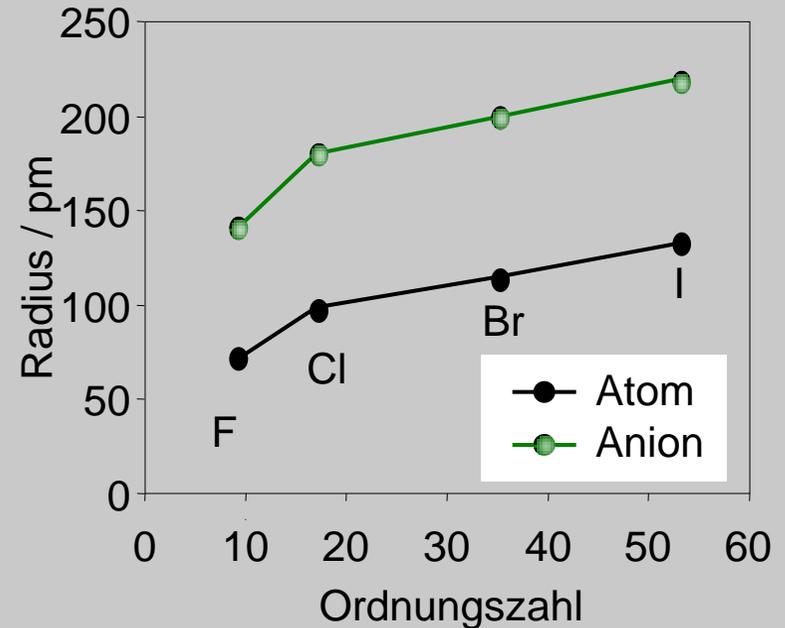
Radien von Atomen und Ionen

Elemente der 1. Gruppe
(früher I. Hauptgruppe)



[Mortimer 1973]

Elemente der 17. Gruppe
(früher VII. Hauptgruppe)



[Mortimer 1973]

1.3 Chemische Bindungen

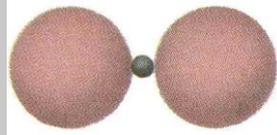
Koordinationszahl von Verbindungen

Das Radienverhältnis von Kation zu Anion bestimmt die Geometrie und damit die Koordinationszahl

Koordinationszahl 2

Radienverhältnis:

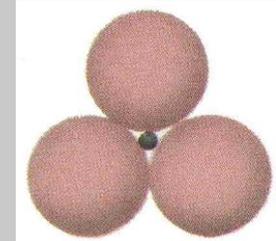
$$r_K/r_A < 0,155$$



Koordinationszahl 3

Radienverhältnis:

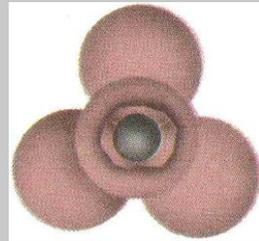
$$0,155 < r_K/r_A < 0,225$$



Koordinationszahl 4

Radienverhältnis:

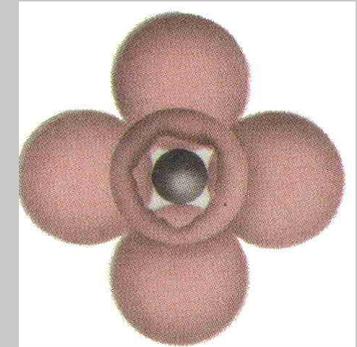
$$0,225 < r_K/r_A < 0,414$$



Koordinationszahl 6

Radienverhältnis:

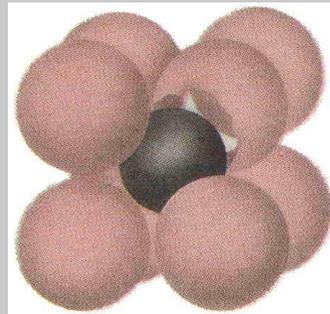
$$0,414 < r_K/r_A < 0,732$$



Koordinationszahl 8

Radienverhältnis:

$$0,732 < r_K/r_A < 1,000$$



Koordinationszahl 12

Radienverhältnis:

$$1,000 < r_K/r_A$$

[Callister 1994]

1.3 Chemische Bindungen

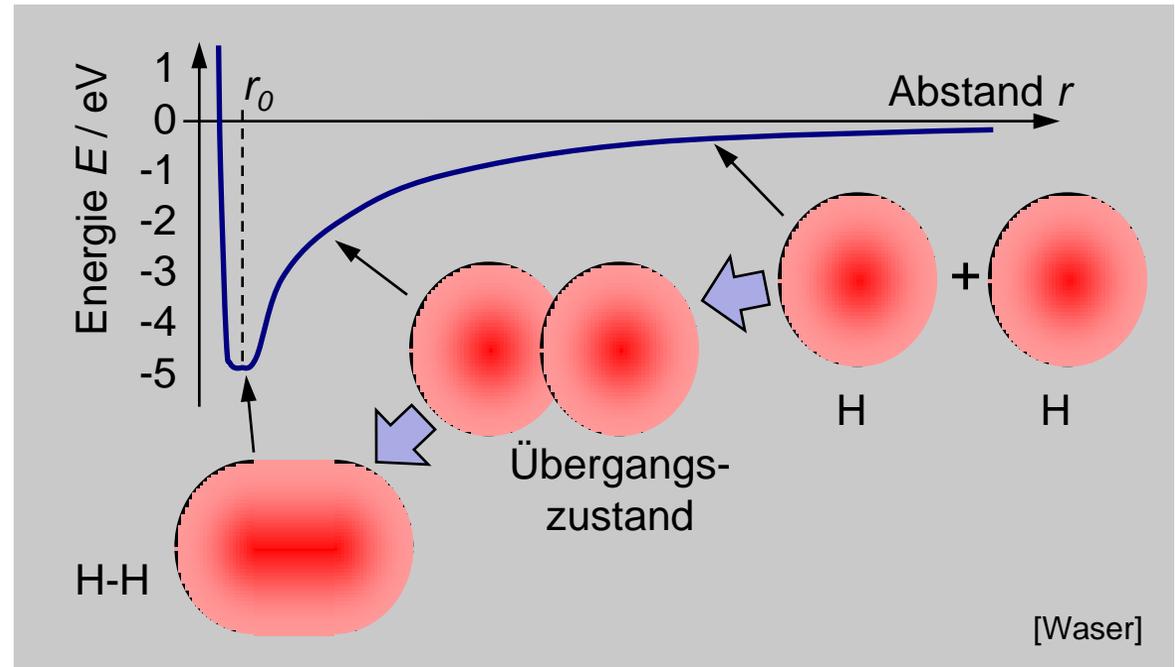
Kovalente Bindung am Beispiel von Wasserstoff (1)

- Überlappung von (teilbesetzten) Elektronenschalen bzw. Atomorbitalen
- Partnerelektron hilft bei der Erreichung einer komplett besetzten Schale
- Elektronendichte zwischen den (positiven) Atomkernen erhöht

Beispiel:
Wasserstoffmolekül (H₂)

Gleichgewichtsabstand
 $r_0 = 0,74 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

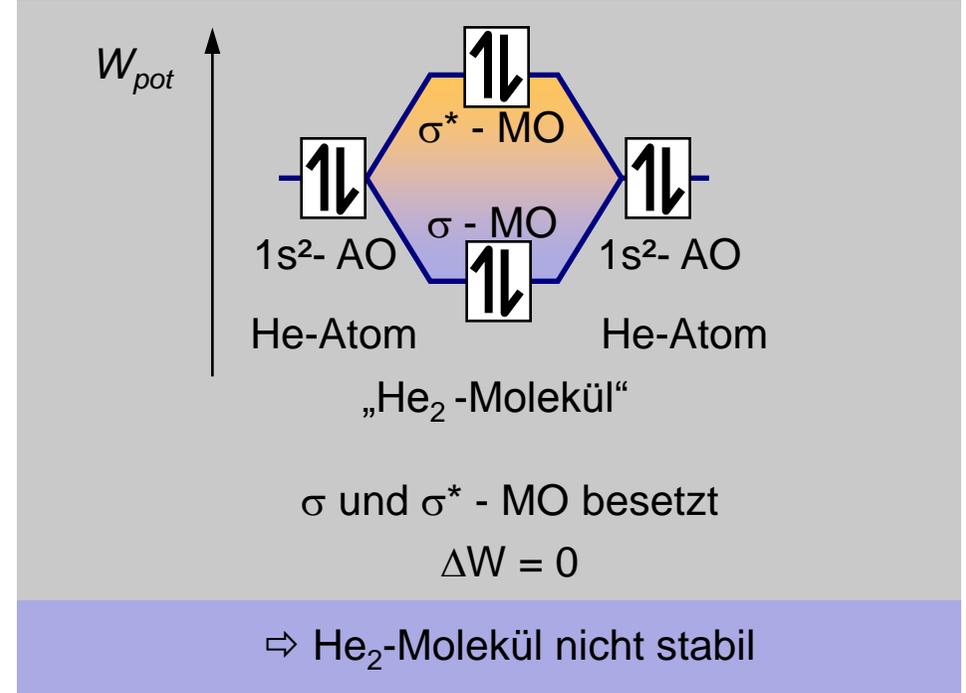
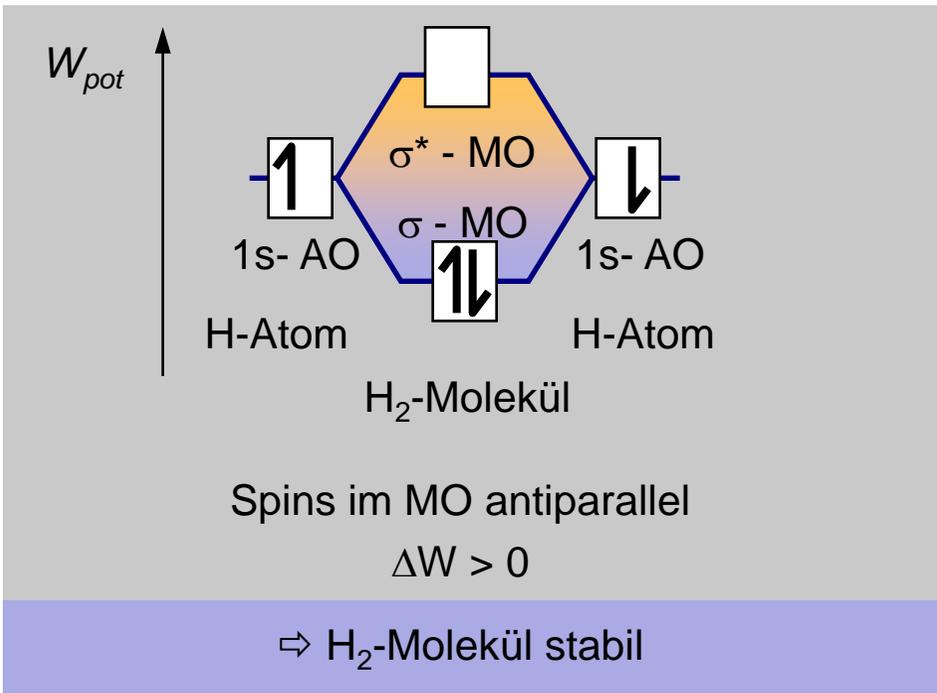
Bindungsenergie
 $E_0 = 4,33 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$



1.3 Chemische Bindungen

Kovalente Bindung am Beispiel von Wasserstoff (2)

kovalente Bindung: aus Atomorbitalen (AO) entstehen Molekülorbitale (MO)



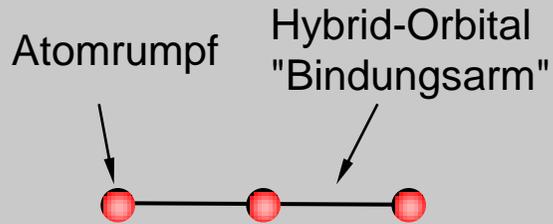
σ - Molekülorbital: bindend (Absenkung der potentiellen Energie W_{pot})
 σ^* - Molekülorbital: anti-bindend (Anstieg der potentiellen Energie W_{pot})

[Waser]

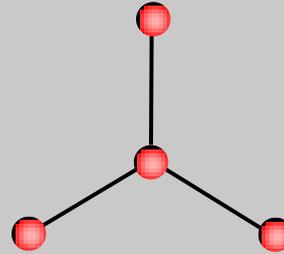
1.3 Chemische Bindungen

Typische Hybridisierungsstrukturen kovalenter Bindungen

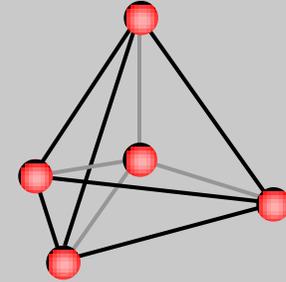
[Schaumburg 1990]



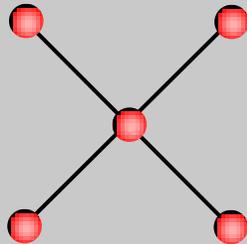
sp linear



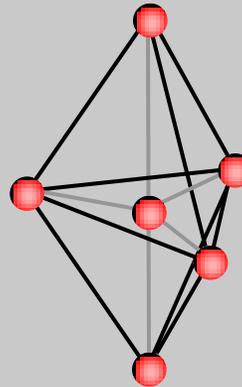
sp^2 dreieckig planar



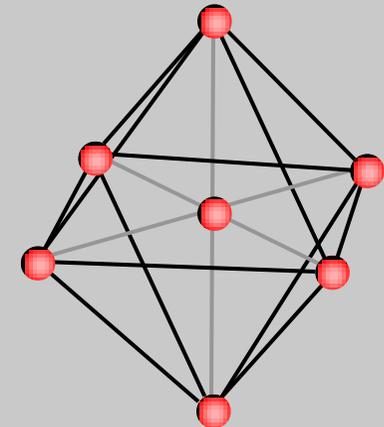
sp^3 tetraedrisch



dsp^2 quadratisch planar



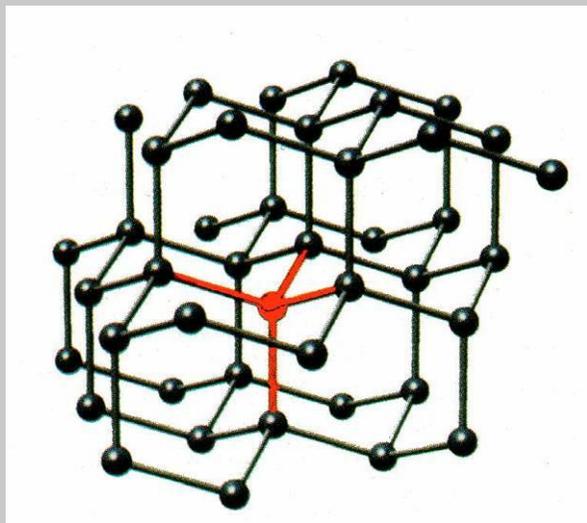
dsp^3 trigonal bipyramidal



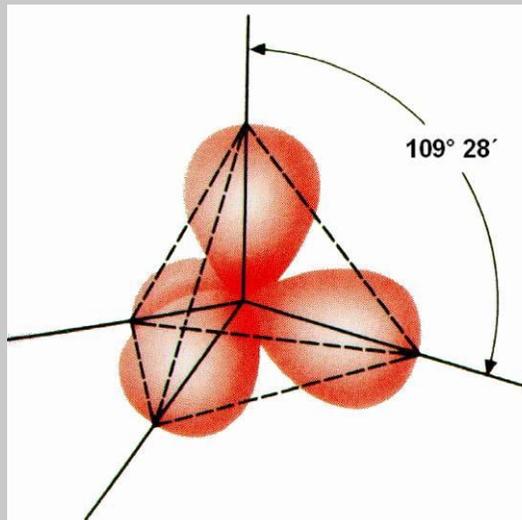
$d^2 sp^3$ oktaedrisch

1.3 Chemische Bindungen

Kohlenstoff in Diamantstruktur



Koordinationszahl: 4



sp^3 -Hybridorbitale

Energierterme
der Elektronen
im Element C



Grund-
zustand

Energierterme
der Elektronen
im Diamant



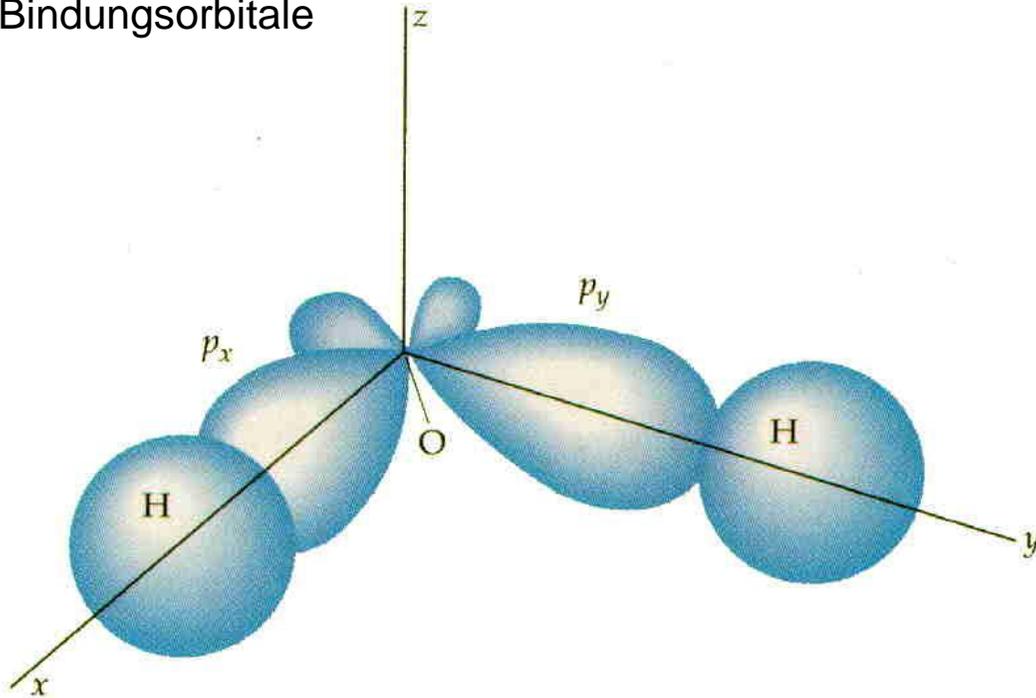
hybridisierter
Zustand

Diamantstruktur (isomorph: Si, Ge)

[Tipler 1994, Mortimer 1973]

1.3 Chemische Bindungen Wasser (H₂O-Molekül)

Bindungsorbitale



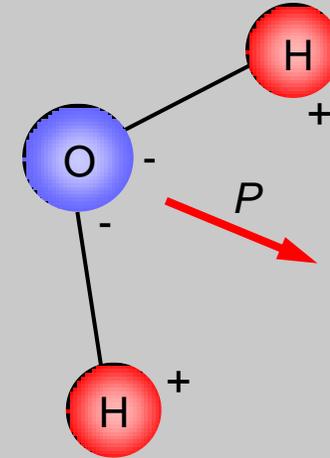
Bindungswinkel: 104,5°

Hybridorbital: sp³

px, py - Orbitale des Sauerstoff

s - Orbital des Wasserstoffs

Sauerstoff besitzt eine höhere Elektronenaffinität als Wasserstoff.



Es entsteht ein permanentes Dipolmoment *P*.

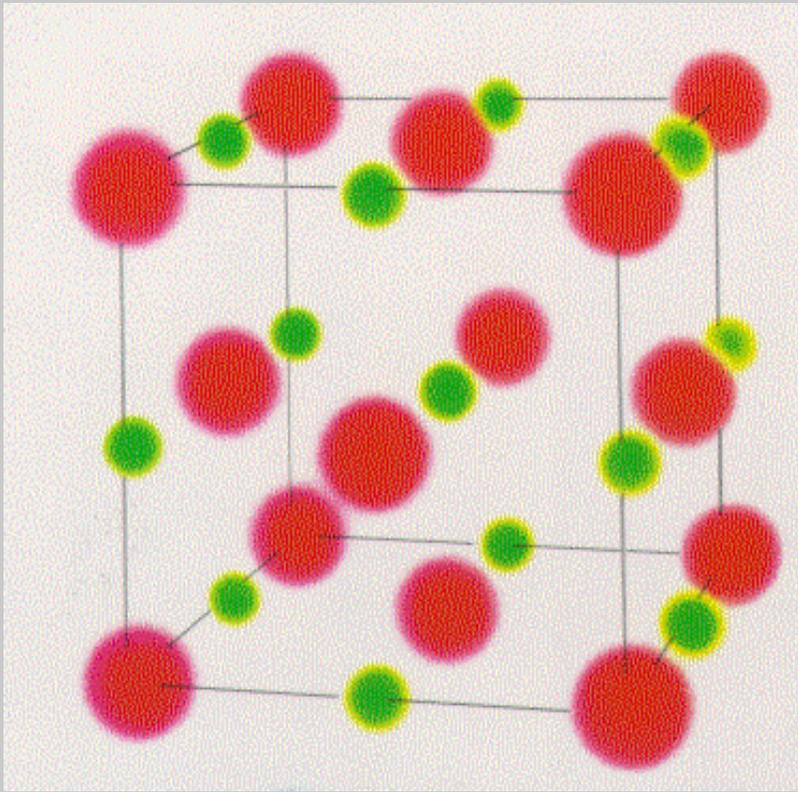
⇒ Wasser ist ein Dielektrikum (Orientierungspolarisation)

[Tipler 1994]

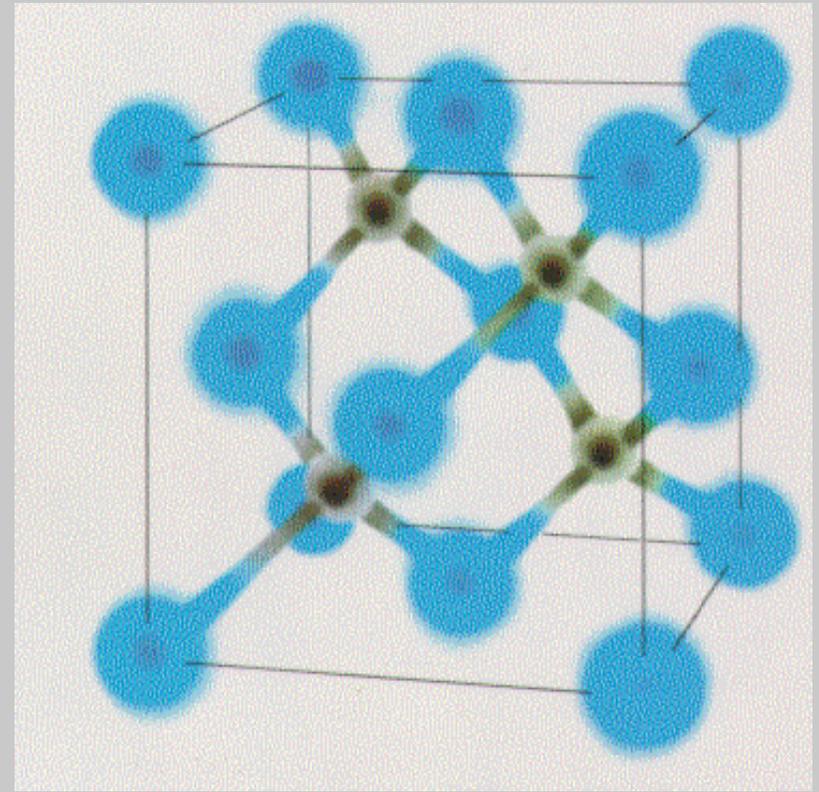
1.3 Chemische Bindungen

Vergleich ionischer/ kovalenter Bindungstyp

ionische Bindung



kovalente Bindung



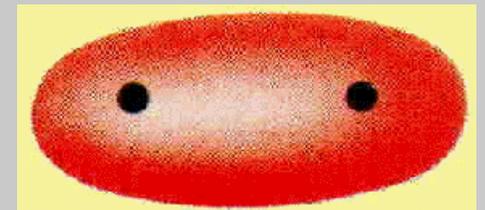
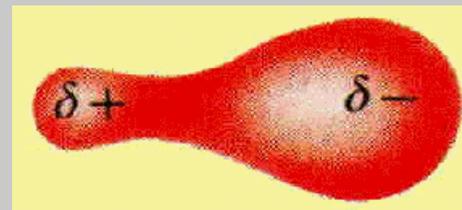
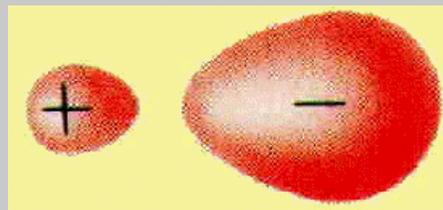
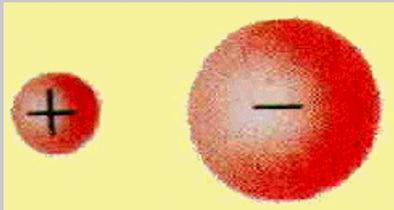
1.3 Chemische Bindungen

Übergang zwischen ionischer und kovalenter Bindung

In der Realität sind nur die wenigsten Verbindungen rein ionisch oder rein kovalent.
⇒ normalerweise herrschen gemischte Bindungen vor.

Ionische Bindung
ungerichtet

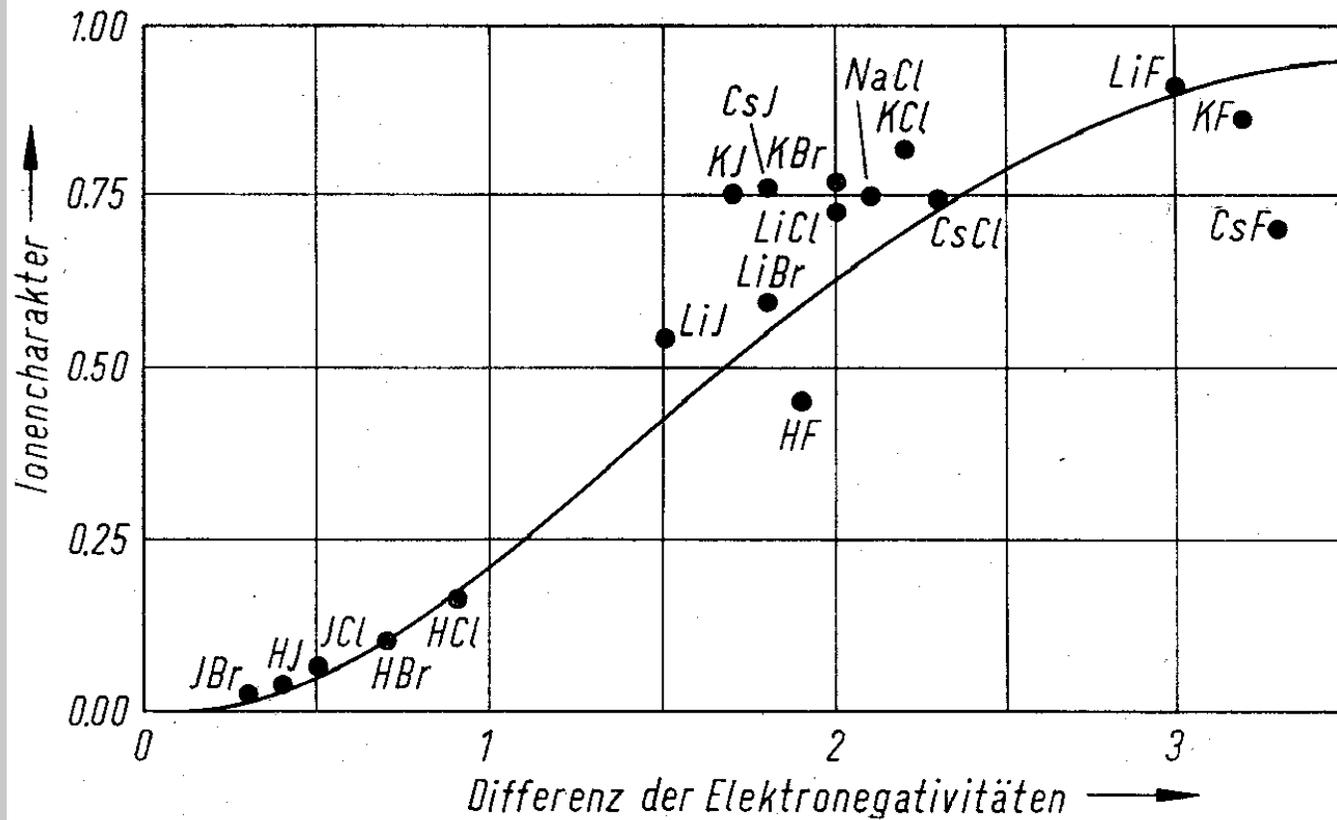
Kovalente Bindung
gerichtet



[Mortimer 1973]

1.3 Chemische Bindungen

Ionischer Grad einer Bindung



[Pauling 1964]

Ionencharakter

ionischer Grad einer Verbindung

$$1 - \exp\left[-\frac{(x_A - x_B)^2}{4}\right]$$

x_i : Elektronegativität des Elements i

1.3 Chemische Bindungen

Ionischer Bindungsanteil bei verschiedenen binären Verbindungen

Kristall	Ionencharakter	Kristall	Ionencharakter	Kristall	Ionencharakter
Si	0,00	InP	0,42	MgO	0,84
SiC	0,18	InAs	0,36	MgS	0,79
Ge	0,00	InSb	0,32	MgSe	0,79
ZnO	0,62	GaAs	0,31	LiF	0,92
ZnS	0,62	GaSb	0,26	NaCl	0,94
ZnSe	0,63			RbF	0,96
ZnTe	0,61	CuCl	0,75	Al ₂ O ₃	0,63
		CuBr	0,74	SiO ₂	0,51
CdO	0,79			Si ₃ N ₄	0,30
CdS	0,69	AgCl	0,86		
CdSe	0,70	AgBr	0,85		
CdTe	0,67	AgI	0,77		

vollständig bzw. überwiegend **ionisch**

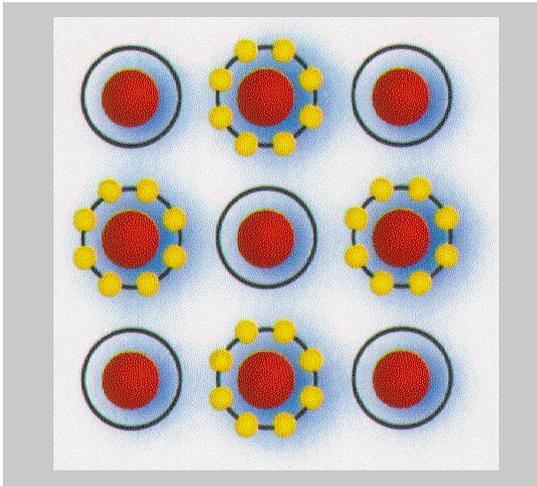
vollständig bzw. überwiegend **kovalent**

[Schaumburg 1990]

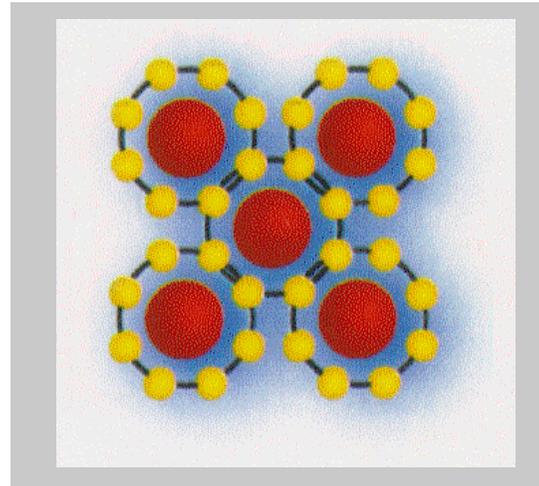
1.3 Chemische Bindungen

Vergleich der ionischen, kovalenten und metallischen Bindung

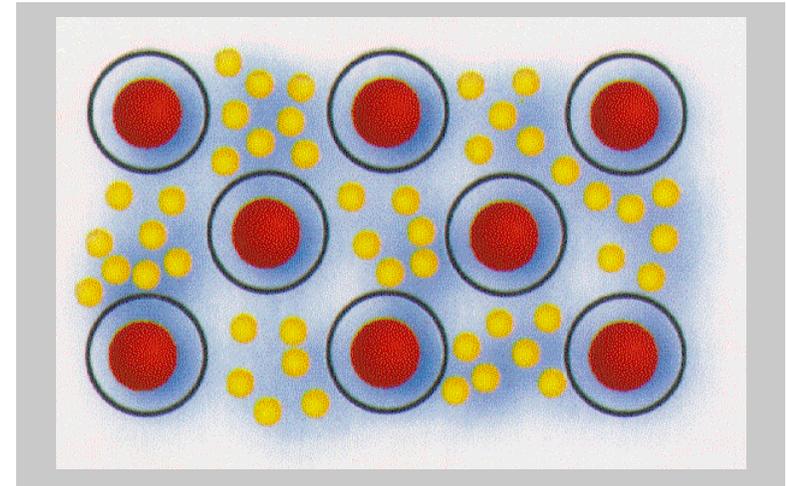
ionisch



kovalent



metallisch



Verbindungen
der Haupt-
gruppen-
elemente:
1 + 17 : NaCl
2 + 16 : MgO

Halbleiter:
GaAs,
InSb,
SiC

Moleküle: CH₄
Element-
verbindungen:
C, Si, Ge

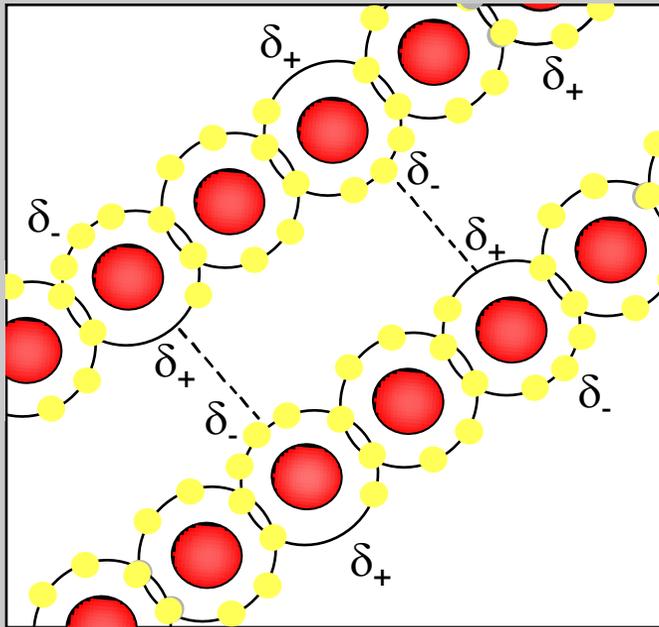
Intermetallische
Verbindungen

Element-
verbindungen
der Metalle

1.3 Chemische Bindungen

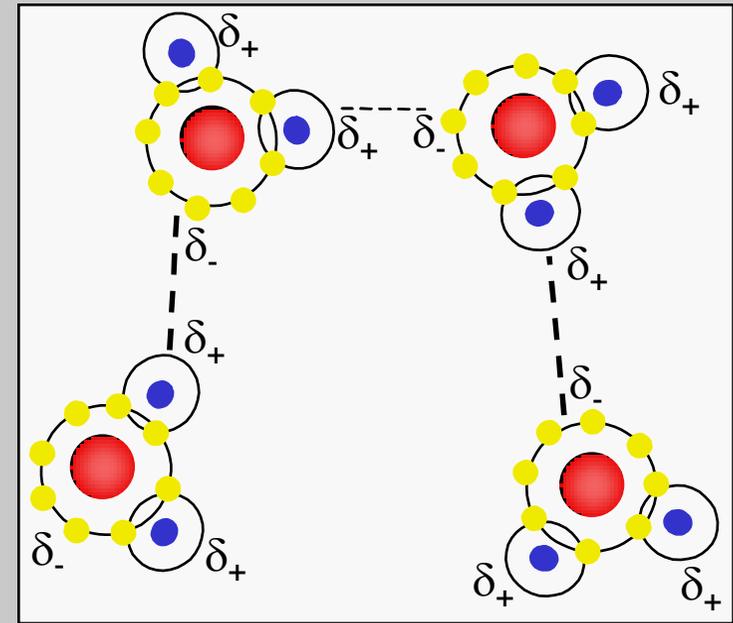
Exkurs: Van-der-Waals- und Wasserstoffbrückenbindung

Van-der-Waals-Bindung



Bindung aufgrund Ausbildung momentaner Dipolmomente

Wasserstoffbrücken-Bindung



Bindung aufgrund der permanenten Dipolmomente

1.3 Chemische Bindungen

Typen kristalliner Feststoffe

Bindung	Teilchen	Elektronen- verteilung	Elektrische Eigenschaften	Typische Bindungsenergie	Beispiele
ionisch	Positive und negative Ionen	Kugelförmig am Ion lokalisiert	Ionenleiter	800 kJ/mol	NaCl
kovalent	Atome	Zwischen 2 Atomen lokalisiert	Isolator	600 kJ/mol	C (Diamant), SiC, Ge, AsIn
metallisch	Positive Ionen Bewegliche Elektronen	Völlig delokalisiert	Sehr guter elektrischer Leiter	100 kJ/mol	Cu, Ag, Pt, Fe
Van-der-Waals	Moleküle			50 kJ/mol	Paraffin

[IWE]

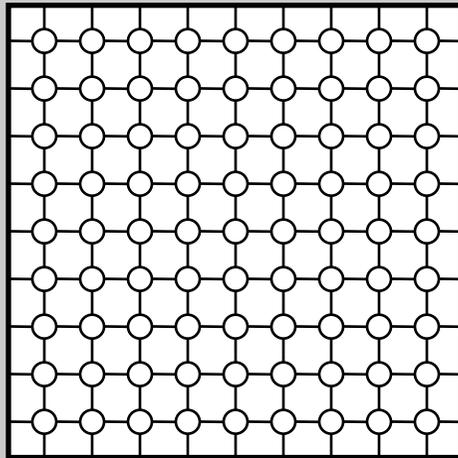
Ende Vorlesung 1

1.4 Ideale Kristalle

Einkristalline, polykristalline und amorphe Festkörper

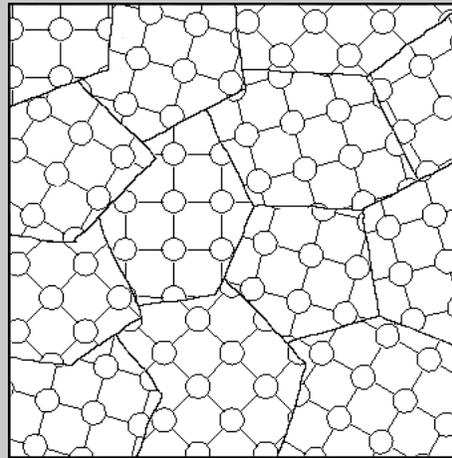
Festkörper

Einkristallin



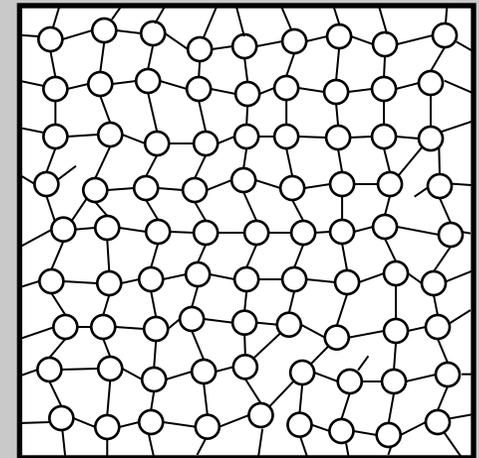
Fernordnung der Atome im gesamten Festkörper.

Polykristallin



Fernordnung der Atome in bestimmten Bereichen des Festkörpers.

Amorph



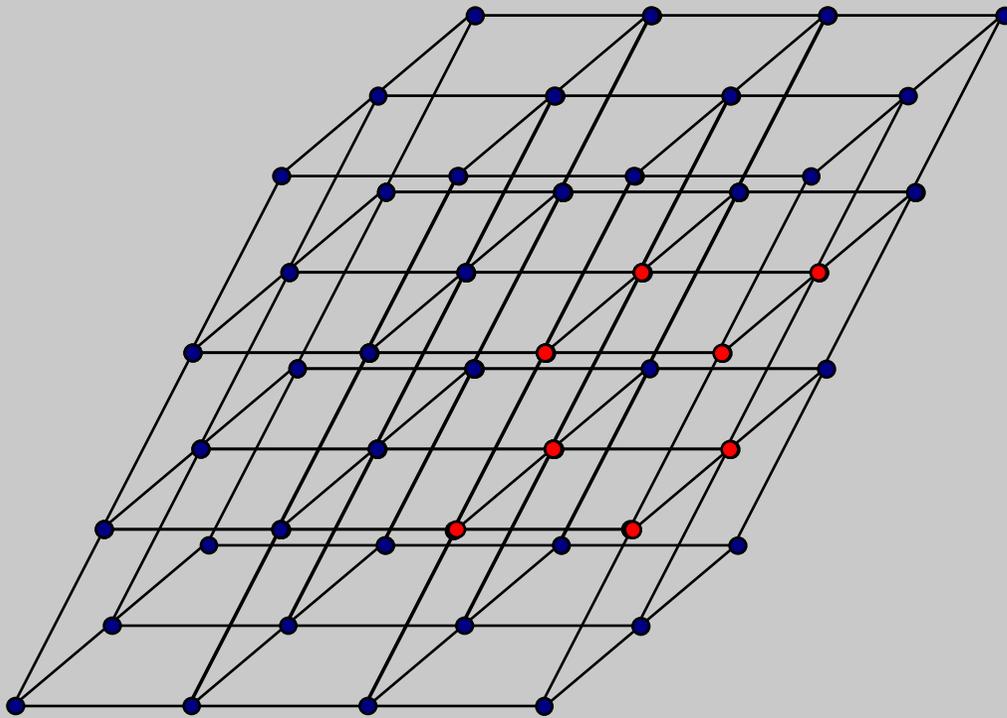
Fernordnung der Atome ist gestört, es existiert lediglich eine Nahordnung.

1.4 Ideale Kristalle

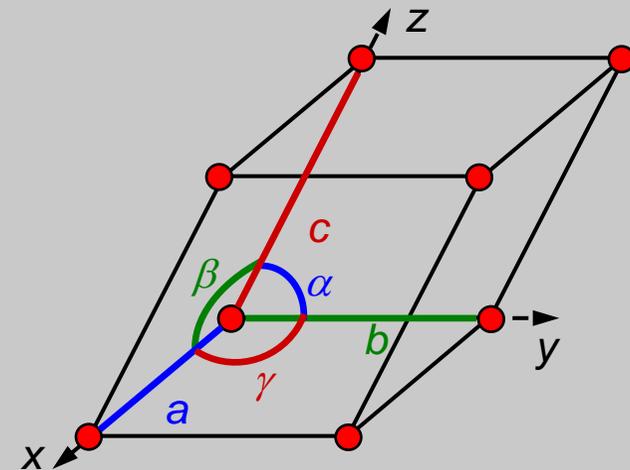
Punktgitter, Elementarzelle und Gitterkonstanten

Angabe der Fernordnung durch Punktgitter und Elementarzelle

Punktgitter



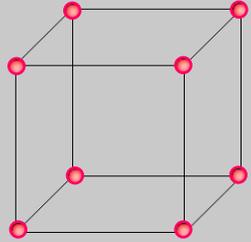
Elementarzelle



x, y, z - Achsenrichtungen
 a, b, c - Achsenabschnitte
der Elementarzelle
 α, β, γ - Gitterwinkel der Elementarzelle

1.4 Ideale Kristalle Kristallgitter-Typen

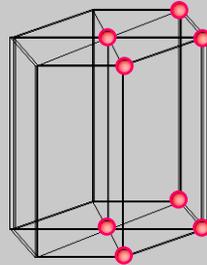
[Callister 1994]



kubisch

$$a = b = c$$

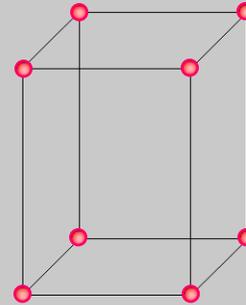
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



hexagonal

$$a = b \neq c$$

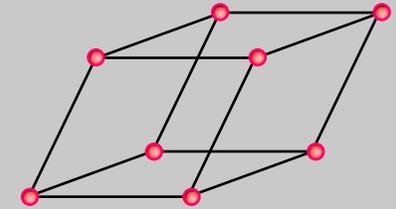
$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$



tetragonal

$$a = b \neq c$$

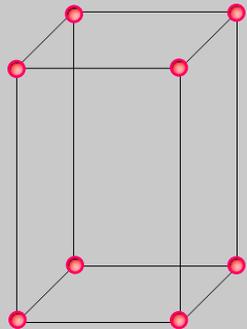
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



rhomboedrisch

$$a = b = c$$

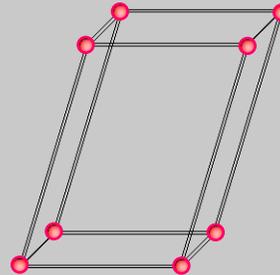
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



orthorhombisch

$$a \neq b \neq c$$

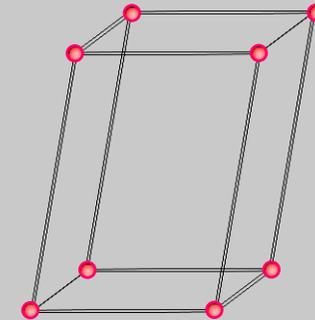
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



monoklin

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



triklin

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \gamma \neq 90^\circ \neq \beta$$

1.4 Ideale Kristalle

Metalle: Kristallstrukturen (bei Raumtemperatur)

Gruppen

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Perioden	1																		
	2	3 6,941 Li Lithium	4 9,012 Be Beryllium																
	3	11 22,99 Na Natrium	12 24,31 Mg Magnesium										13 26,98 Al Aluminium						
	4	19 39,10 K Kalium	20 40,08 Ca Calcium	21 44,96 Sc Scandium	22 47,90 Ti Titan	23 50,94 V Vanadium	24 52,00 Cr Chrom	25 54,94 Mn Mangan	26 55,85 Fe Eisen	27 58,93 Co Cobalt	28 58,71 Ni Nickel	29 63,55 Cu Kupfer	30 65,37 Zn Zink						
	5	37 84,45 Rb Rubidium	38 87,62 Sr Strontium	39 88,91 Y Yttrium	40 91,22 Zr Zirkon	41 92,91 Nb Niob	42 95,94 Mo Molybdän	43 (98) Tc Technetium	44 101,1 Ru Ruthenium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Silber	48 112,4 Cd Cadmium						
	6	55 132,9 Cs Cäsium	56 137,3 Ba Barium	57 - 71 La-Lu	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantal	74 183,9 W Wolfram	75 186,2 Re Rhenium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platin	79 197,0 Au Gold	80 200,6 Hg Quecksilber	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Blei				

Lanthanoide	57 138,9 La Lanthan	58 104,1 Ce Cer	59 140,9 Pr Praseodym	60 144,2 Nd Neodym	61 147,0 Pm Promethium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprasium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutetium
--------------------	----------------------------------	------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------



kubisch raumzentriert (krz)



kubisch flächenzentriert (kfz)



hexagonal dichteste Packung (hdp)



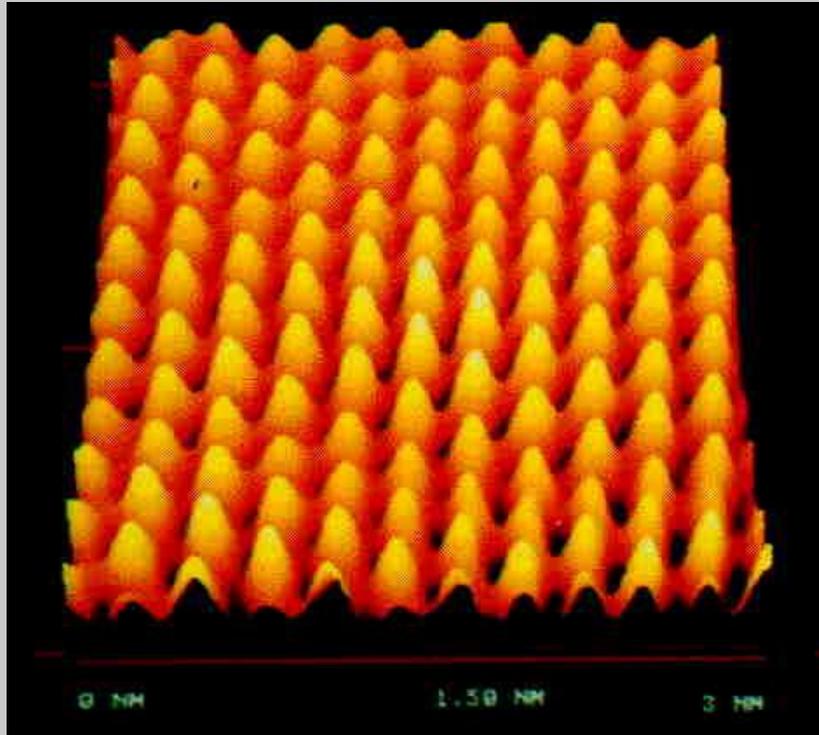
rhomboedrisch

[Mortimer 1973]

1.4 Ideale Kristalle

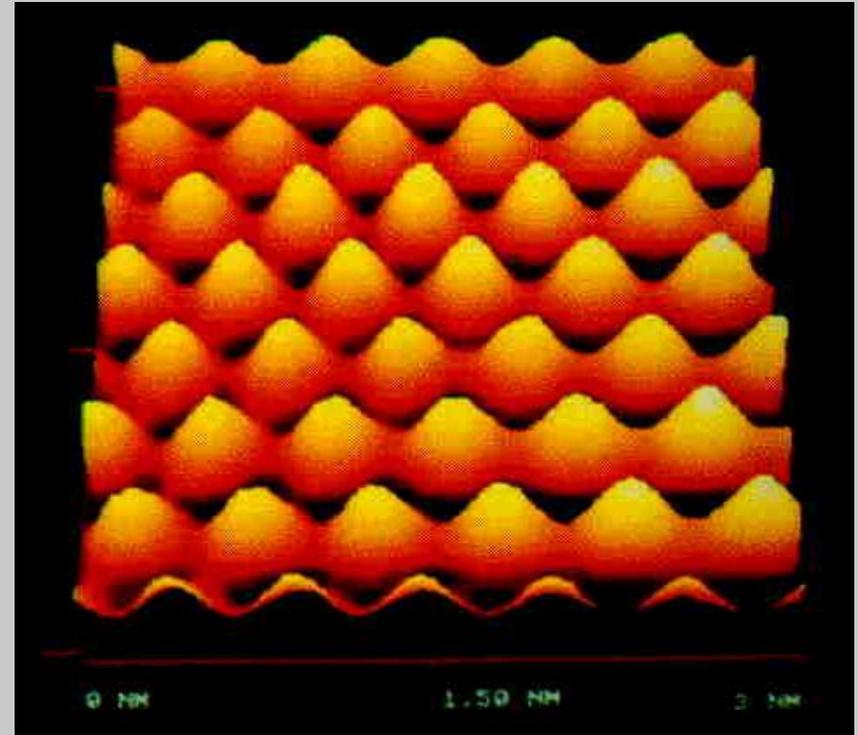
Metalle: Rasterelektronenmikroskopie von Atomebenen

(111)-Ebene in Gold



3 nm

1 Monolage Kupferatome zusätzlich



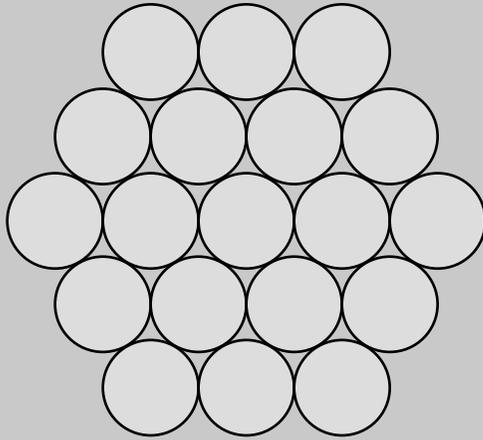
3 nm

[Callister 1994]

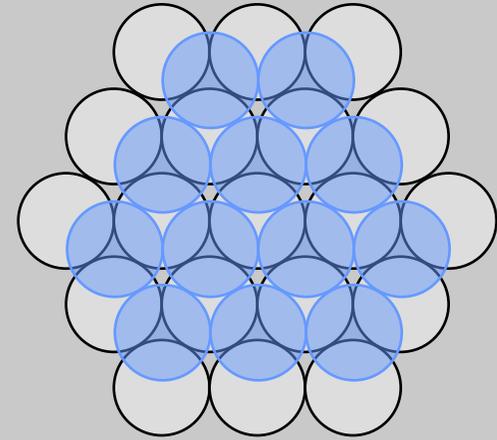
1.4 Ideale Kristalle

Metalle: Räumlich dichteste Kugelpackungen

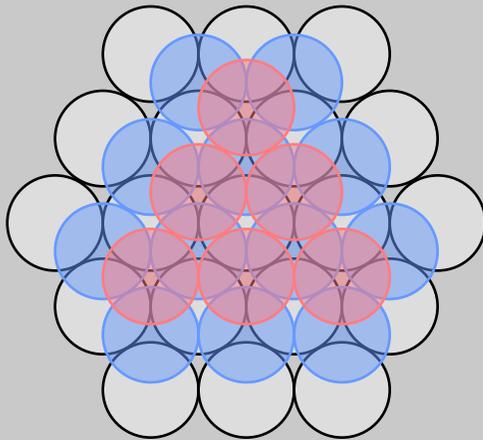
A-Lage



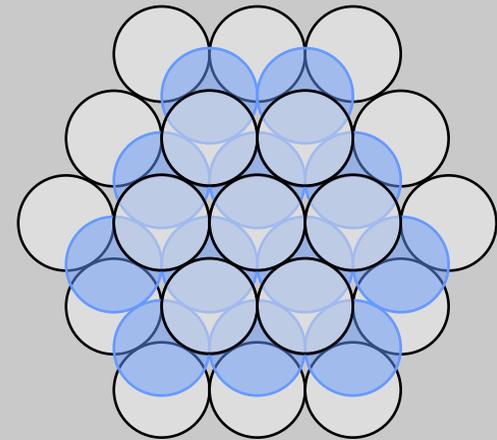
A-Lage
B-Lage



A-Lage
B-Lage
C-Lage



A-Lage
B-Lage
A-Lage



1.4 Ideale Kristalle

Metalle: Hexagonales Gitter (hdp)

Hexagonal dichteste Kugelpackung (hdp)

74% Raumerfüllung
Koordinationszahl 12

a, c = Gitterkonstanten
 d = Ionendurchmesser

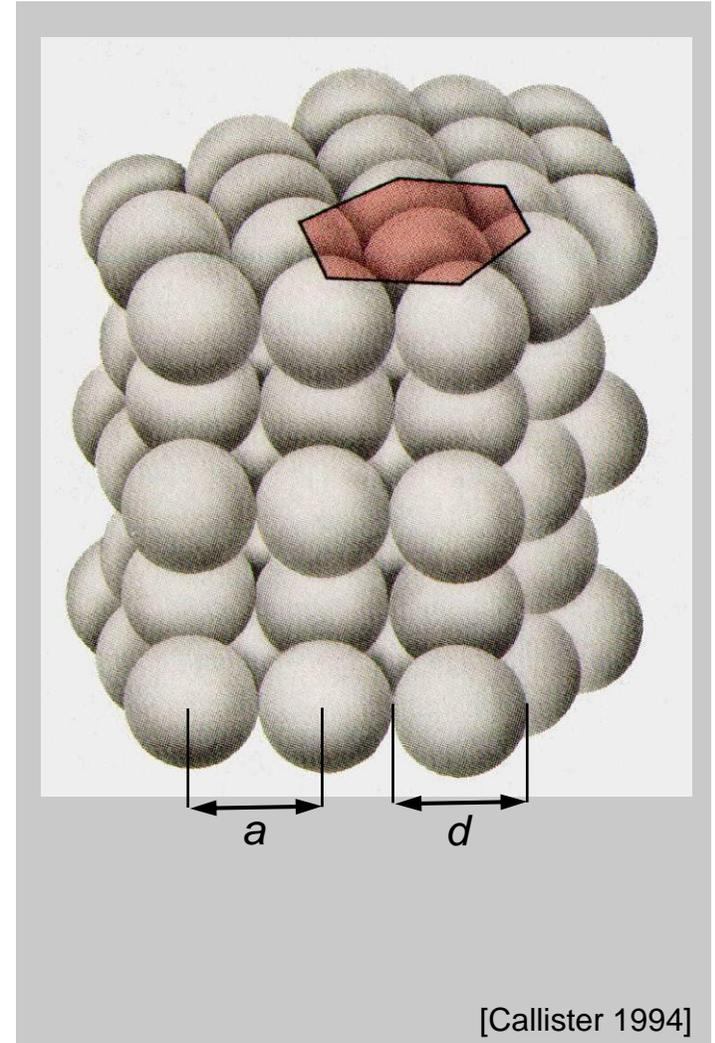
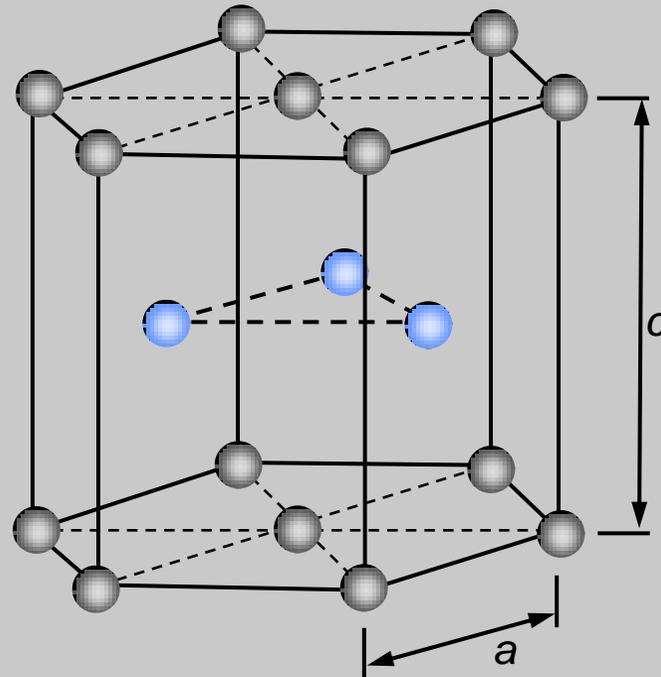
$$a = d$$

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}} \cdot d$$

$$\frac{c}{a} = 1,633$$

(ideal)

Stapelfolge der Ebenen A-B-A-



1.4 Ideale Kristalle

Metalle: Kubisch flächenzentriertes Gitter (kfz)

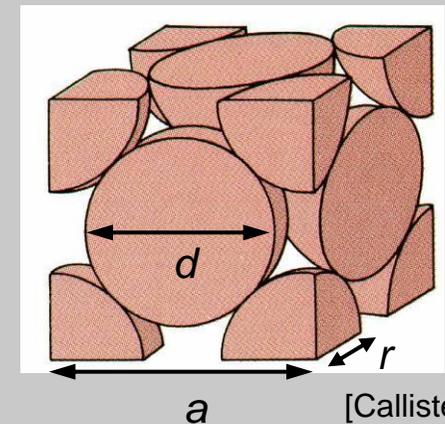
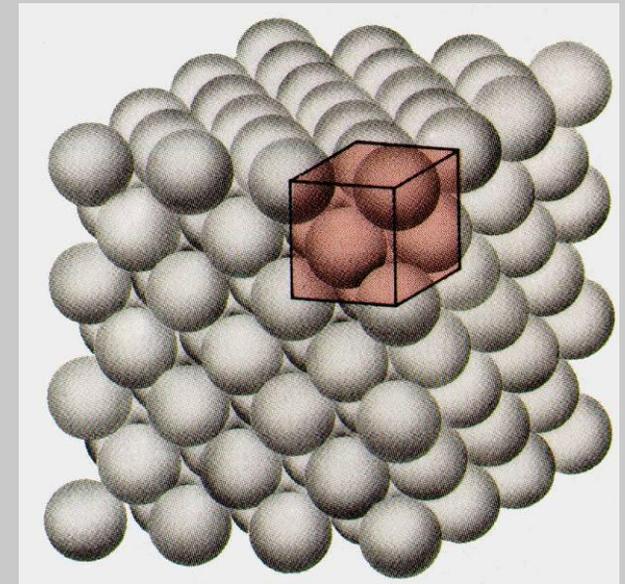
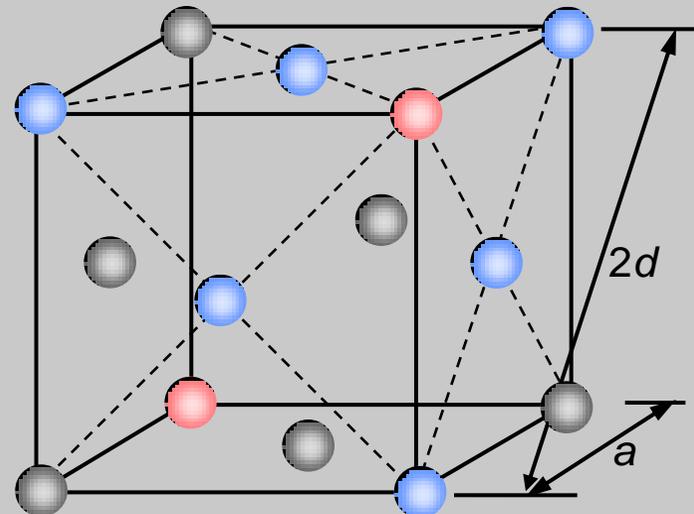
Kubisch dichteste Kugelpackung

74% Raumerfüllung
Koordinationszahl 12

a = Gitterkonstante
 d = Ionendurchmesser

$$a = \sqrt{2} \cdot d$$

Stapelfolge der Ebenen A-B-C-A-



[Callister 1994]

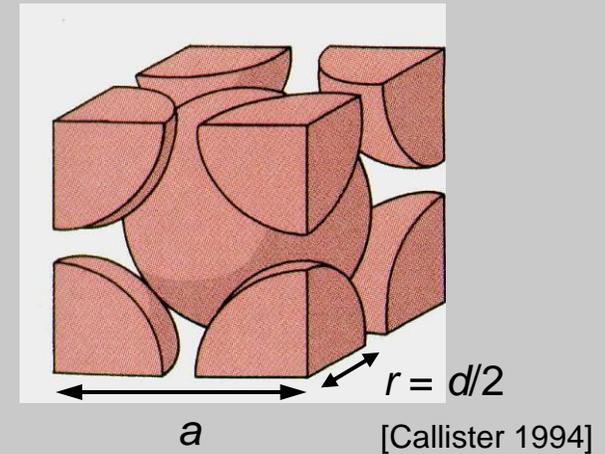
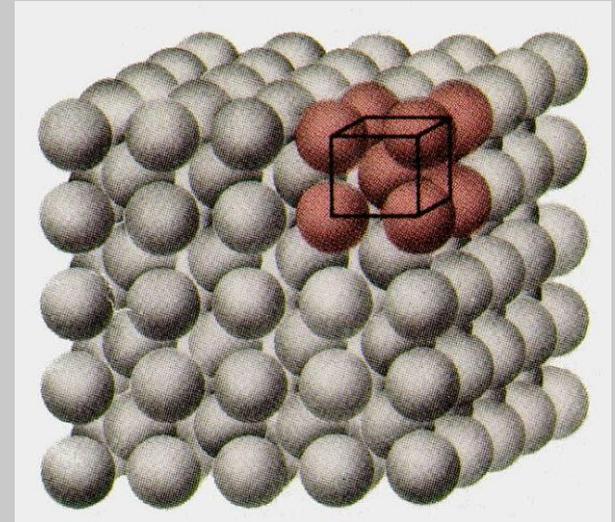
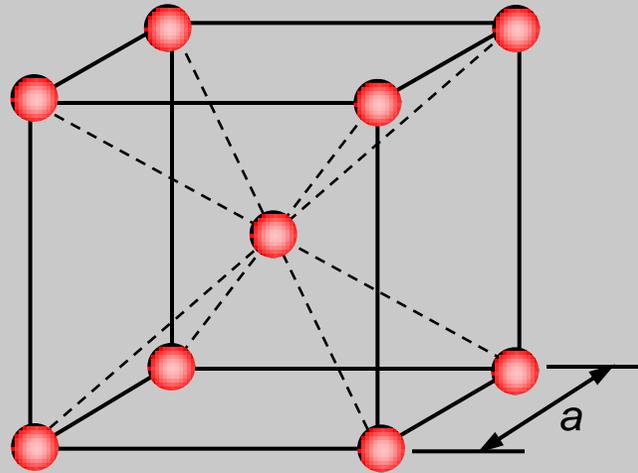
1.4 Ideale Kristalle

Metalle: Kubisch raumzentriertes Gitter (krz)

68% Raumerfüllung
Koordinationszahl 8

a = Gitterkonstante
 d = Ionendurchmesser

$$a = \sqrt{\frac{4}{3}} \cdot d$$



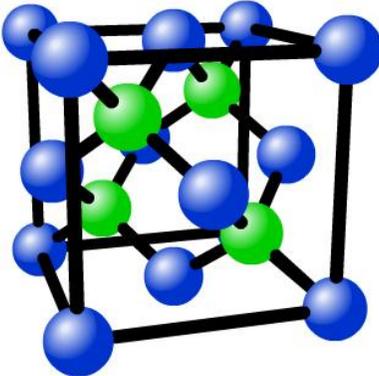
1.4 Ideale Kristalle

Applet: 3D Crystal Viewer

Flash: 3D Crystal Viewer Flash 3D Atomic Structure Model Viewer

[HOME \[en\]](#) / [\[ja\]](#) | [ARCHIVES](#) | [HELP](#)

Zinc Blende Structure



EDIT
SVG
Theta: 76
Phi: 344
200
25

ARCHIVES

- [hcp](#)
- [fcc](#)
- [diamond](#)
- [NaCl](#)
- [wurtzite](#)
- [CaF2](#)
- [rutile](#)
- [CsCl](#)
- [bcc](#)
- [zinc-blende](#)
- [C60](#)

3D APP LINKS

-  [3D Earth](#)
-  [3D Panorama](#)

3D Crystal Viewer ver2.00
dawgsk.org/crystal

[Download standalone viewer for this model \(zinc-blende#0000\)](#)

[to page top](#)

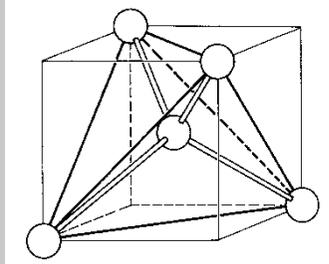
Copyright©2004-2009 <http://www.dawgsk.org/crystal/>, Some rights reserved.

[<http://www.dawgsk.org/crystal/en/library/zinc-blende#0000>]

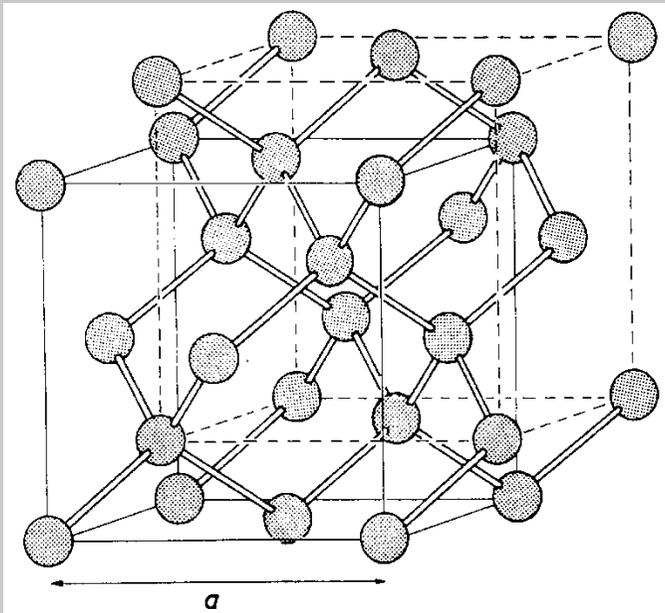
1.4 Ideale Kristalle

Kovalente Bindung: Tetraedrische Koordination

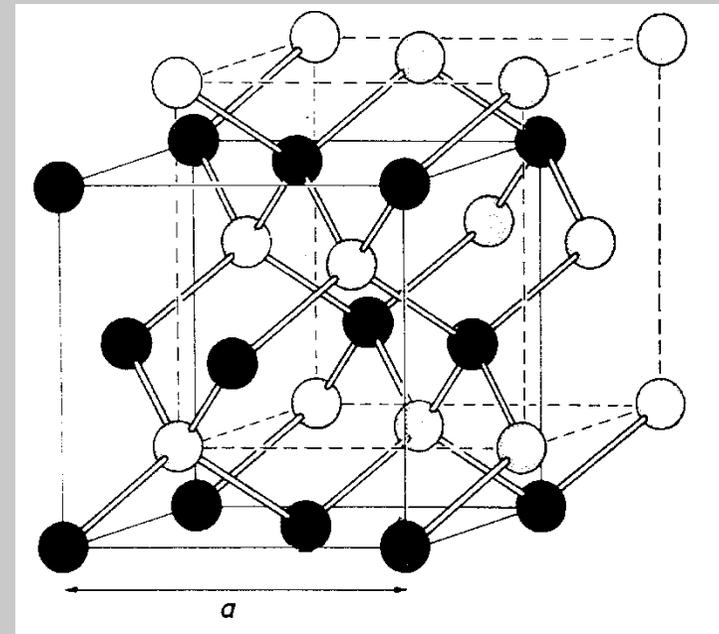
Tetraedrische
Koordination
von Atomen



Diamantgitter

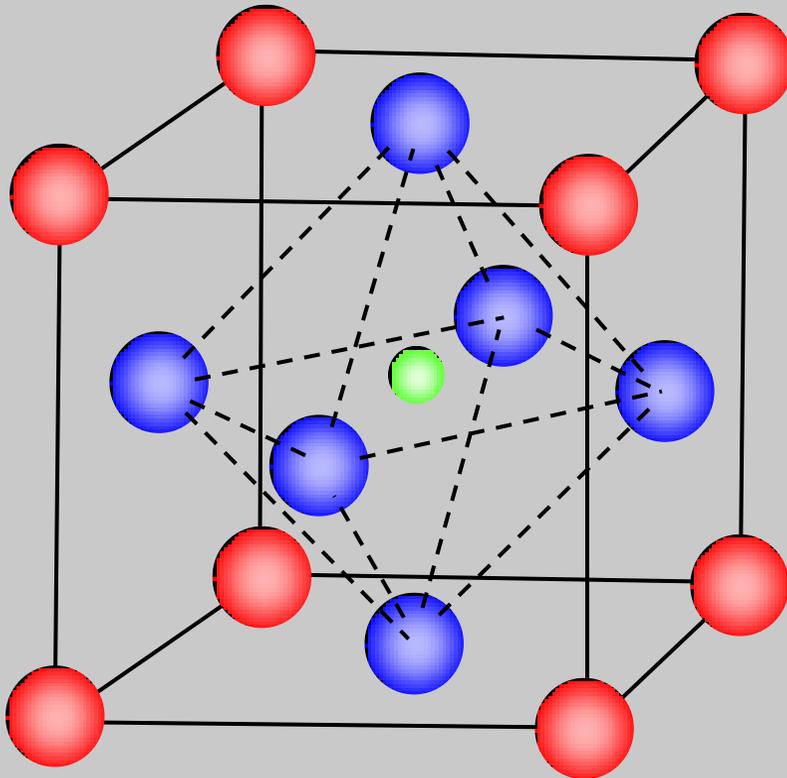


Zinkblendegitter



1.4 Ideale Kristalle

Perowskit ABO_3



- **A-Kationen:**
kubisch primitives Gitter
- **B-Kationen:**
Besetzung der Raumzentren
- **O-Anionen:**
Besetzung der Flächenzentren

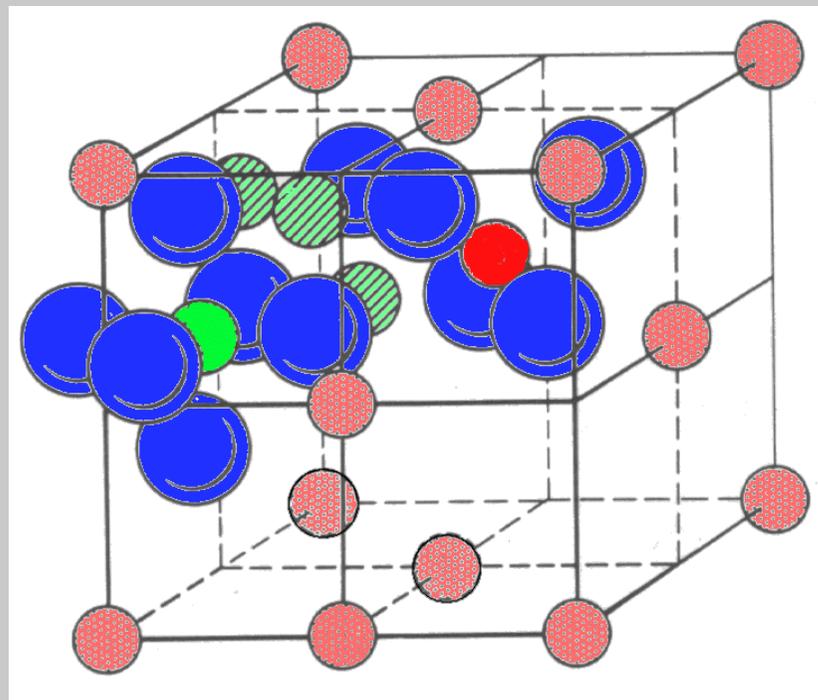
Oxidationszahlen	Beispiele
II / IV A²⁺ / B⁴⁺	BaTiO ₃ Pb(Zr,Ti)O ₃
I / V A⁺ / B⁵⁺	KTaO ₃
III / III A³⁺ / B³⁺	LaMnO ₃

Anwendungen: nichtlineare Widerstände (PTC), SMD-Kondensatoren, piezoelektrische Sensoren und Aktoren, Pyrodetektoren, ferroelektrische Speicher

[Chiang 1997]

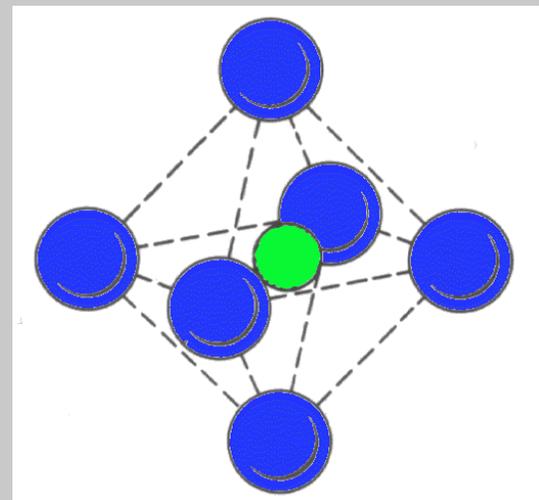
1.4 Ideale Kristalle

Spinell AB_2O_4 ($AO \cdot B_2O_3$)

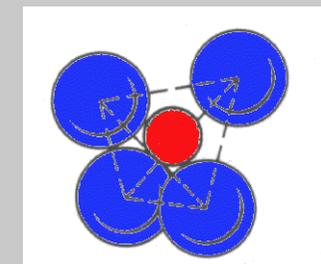


O-Anionen:
kfz- oder hdp-Packung

B-Kationen:
größeres Kation in
Oktaeder-Umgebung



A-Kationen:
kleineres Kation in
Tetraeder-Umgebung



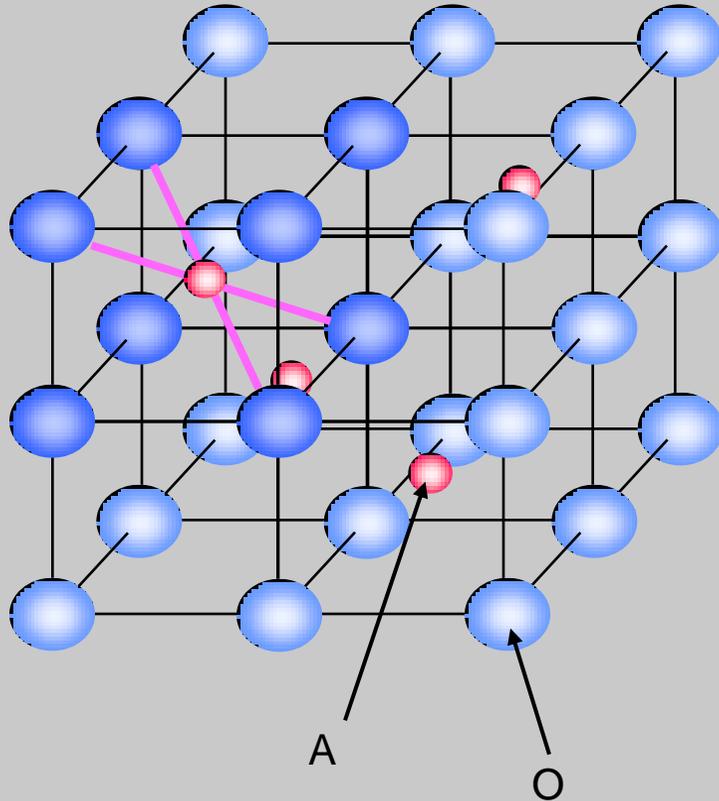
Beispiele:
A = Mg, Mn, Co, Ni, Zn
B = Al, Cr, Fe, Mn, Co
 $MgAl_2O_4$ (Spinell),
 Fe_3O_4 ($Fe^{3+}Fe^{3+}Fe^{2+}O_4^{2-}$)
(inverser Spinell)

Anwendungen: nichtmetallische, polykristalline Magnetwerkstoffe,
Weichferrite und Hartferrite

[Chiang 1997]

1.4 Ideale Kristalle

Fluorit AO_2



A-Kationen:

(kleine) Kationen in jedem zweiten O-Würfel

O-Anionen:

(große) Anionen in kubischer Kugelpackung

Koordinationszahlen:

8 für Kation / 4 für Anion

Beispiel:

ZrO_2 , CeO_2

Anwendungen: ZrO_2 als Sauerstoff-Ionenleiter in der Lambda-Sonde, Regelung von Verbrennungsmotoren

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

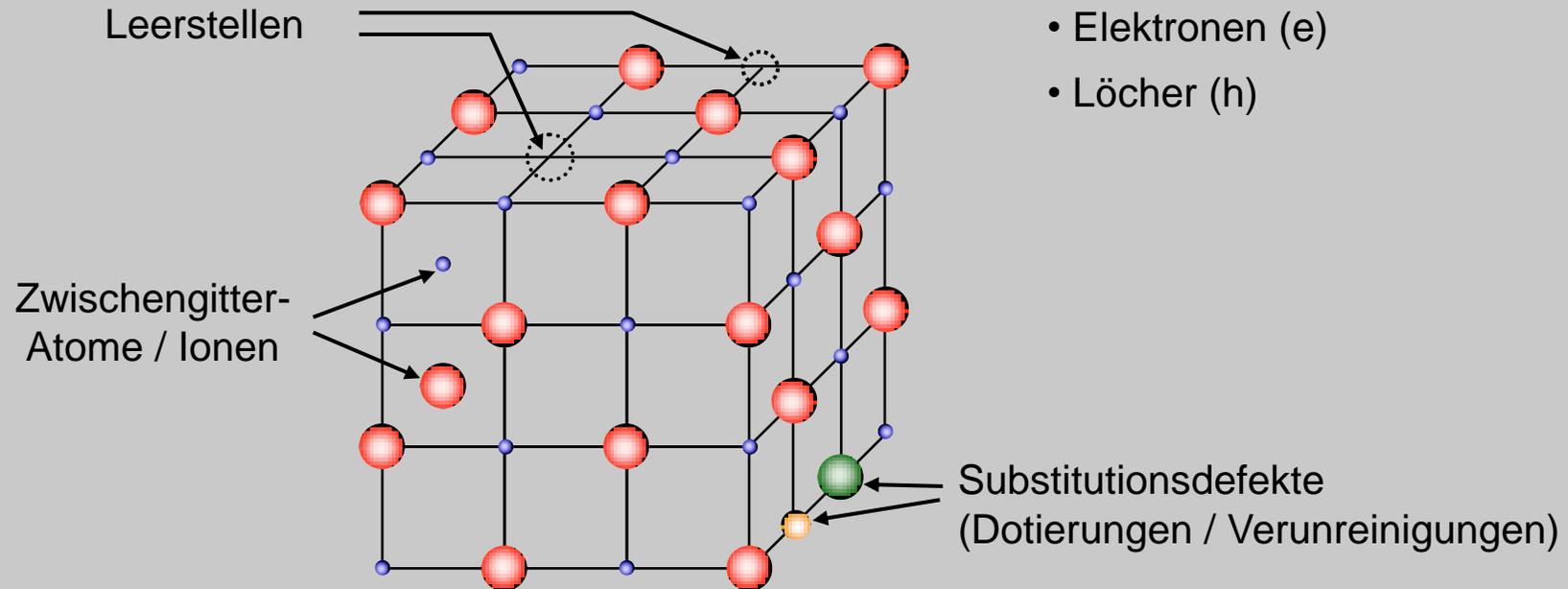
Übersicht der Kristallfehler

Dimension	Typ	Bildung / Ursache
0-dimensional (in 3 Dimensionen von atomarer Ausdehnung)	Eigenfehlordnung (Schottky, Frenkel)	thermodynamisch bedingt, d.h. temperaturabhängig
	Fremdstörstelle / Substitution (Verunreinigung)	unreines Ausgangsmaterial
1-dimensional (in 2 Dimensionen von atomarer Ausdehnung)	Stufenversetzung Schraubenversetzung	herstellungsbedingt <ul style="list-style-type: none"> • Wachstumsprozesse (intern) • mechanische Beanspruchung (extern)
2-dimensional (in 1 Dimension von atomarer Ausdehnung)	Korngrenze Zwillingsebene Stapelfehler	
3-dimensional	Pore	

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Punktdefekte/ 0-dimensionale Kristallfehler (1)

Defekte im Atom/Ionen-Gitter



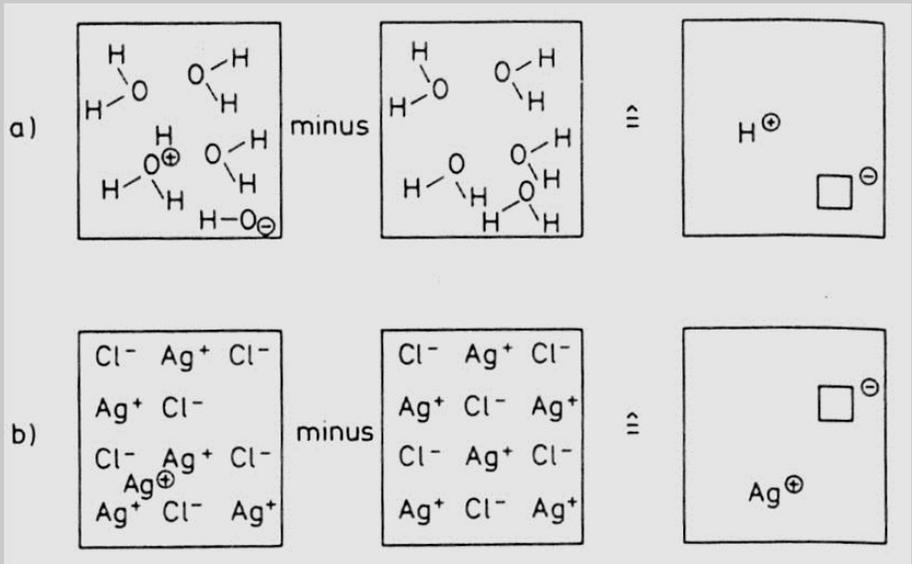
[Waser]

In vielen Werkstoffen (z.B. Halbleitern) bestimmen Punktdefekte die elektrischen Eigenschaften.

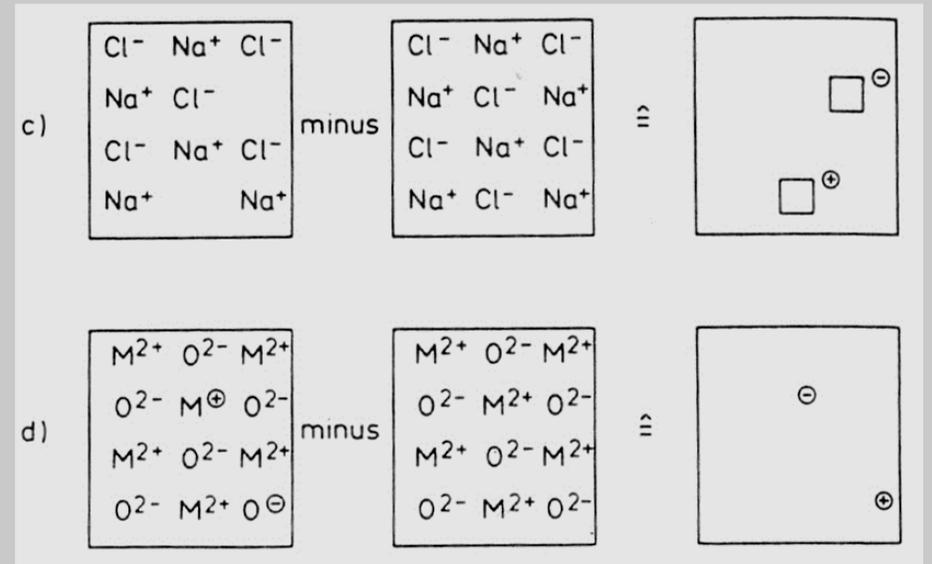
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Punktdefekte/ 0-dimensionale Kristallfehler (2)

Realstruktur – Idealstruktur = Defektgitter



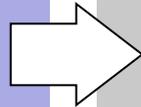
Realstruktur – Idealstruktur = Defektgitter



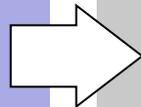
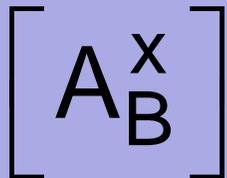
[Maier 1993]

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Kröger-Vink-Notation zur Beschreibung von Defekten



- A Betrachtete Defektspezies, z.B.
- chemisches Element : Al, P, Ni, etc.
 - Elektron : e' oder Loch (hole) : h^\bullet
 - Leerstelle (vacancy) : V
- B Kristallographischer Platz der Spezies A im Bezugsgitter
- chemisches Element : Si, Ti, Ba, etc.
 - Zwischengitterplatz (interstitial) : i
- X Ladungszahl der Spezies A relativ zum Bezugsgitter
- Berechnung: Differenz der Oxidationszahlen (A – B)
 - negativ: $/'$, $/'/'$, $/'/'/'$, ...
 - positiv: \bullet , $\bullet\bullet$, $\bullet\bullet\bullet$, ...
 - neutral: X



- [] Steht die Kröger-Vink-Notation in eckigen Klammern ist nicht die Defektspezies, sondern ihre Konzentration $[\text{mol}/\text{m}^3]$ gemeint.

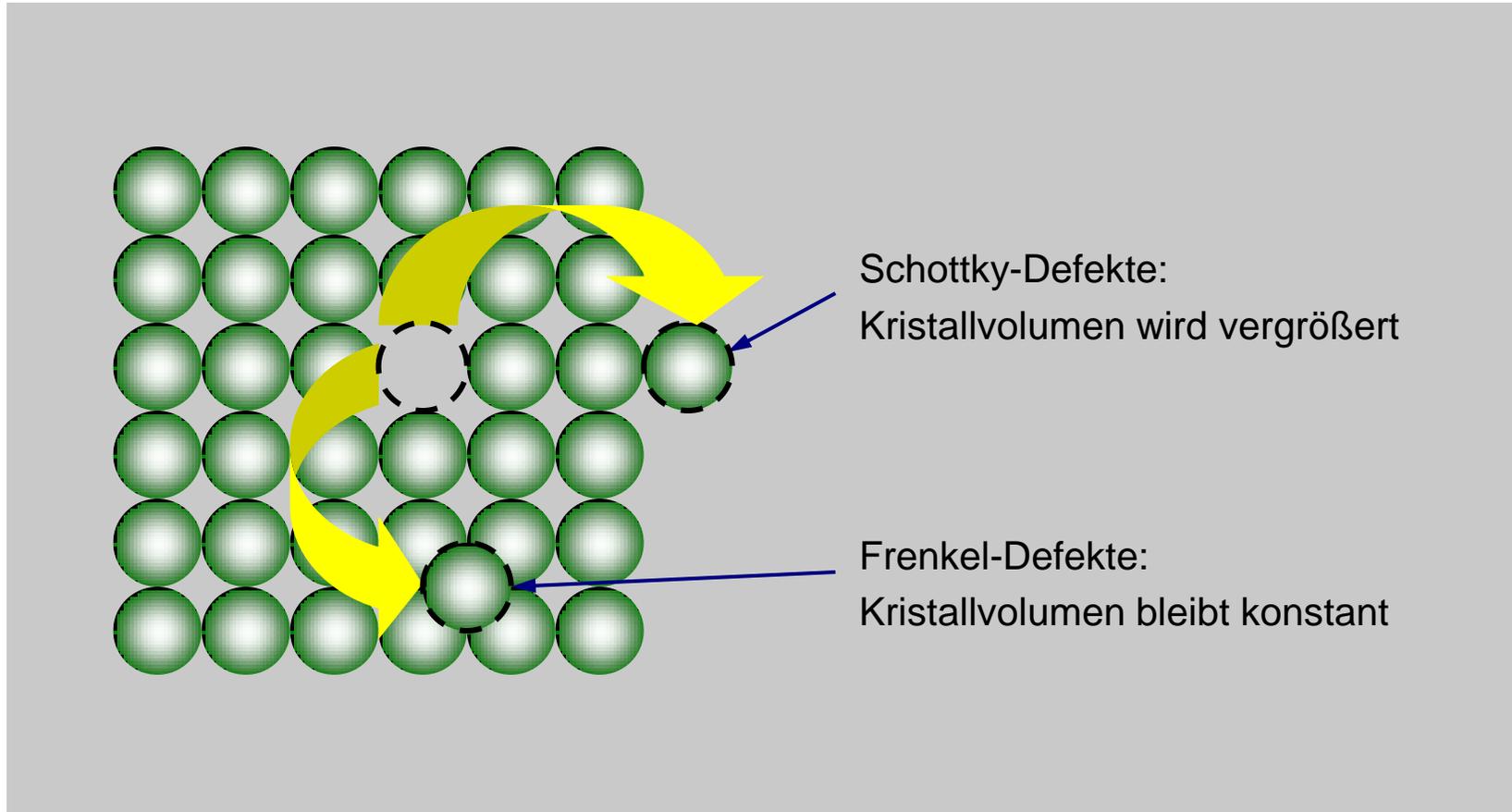
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Beispiele für Kröger-Vink-Notation

Bezugsgitter	Notation	Beschreibung (Ladungen relativ zum Gitterplatz)
Silizium	P_{Si}	Phosphor auf Silizium-Gitterplatz
	P_{Si}^{\bullet}	einfach positiv geladenes P auf Si-Gitterplatz
	$[P_{Si}^{\bullet}]$	Konzentration der einfach positiv geladenen P-Atome auf Si-Plätzen (entspricht Konzentration ionisierter Donatoren bei Halbleitern)
	$[e']$	Konzentration freier Elektronen (n bei Halbleitern)
$BaTiO_3$	Al_{Si}'	einfach negativ geladenes Aluminium auf Si-Gitterplatz
	Ni_{Ti}''	zweifach negativ geladenes Nickel auf Titanplatz
	Sr_{Ba}^x	neutrales Strontium auf Bariumplatz
	$[V_O^{\bullet\bullet}]$	Konzentration der zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

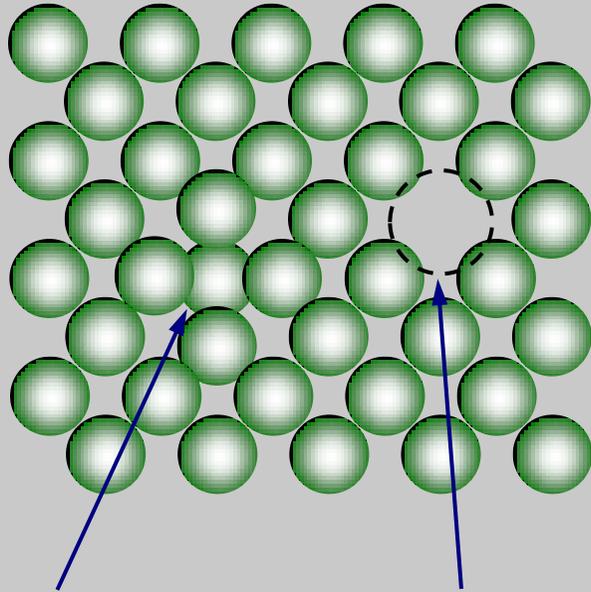
Schottky- und Frenkel-Fehlordnung



1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Frenkel-Fehlordnung

Bezugsgitter aus Atomen A



Atom/ Ion auf
Zwischengitterplatz
 A_i

Leerstelle
 V_A

[Callister 1994]

Ausbildung von Frenkelpaaren

Atom (Ion) auf Zwischengitterplatz hinterlässt
Leerstelle im Gitter

Zwischengitterplätze können nur von Atomen/Ionen
mit relativ kleinen Radien eingenommen werden

Frenkel-Fehlstellen im Gleichgewichtszustand:

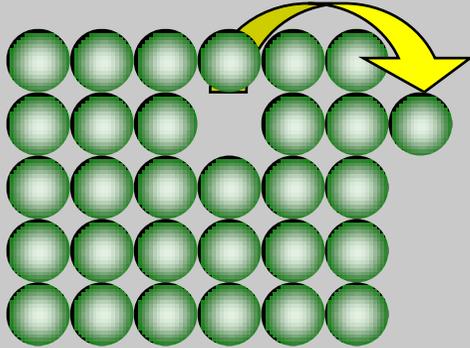
$$[V_A] = [A_i] = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_{Fr}}{kT}\right)$$

W_{Fr}	Frenkel-Fehlorderungsenergie
N_0	Dichte der Gitterplätze
k	Boltzmannkonstante

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

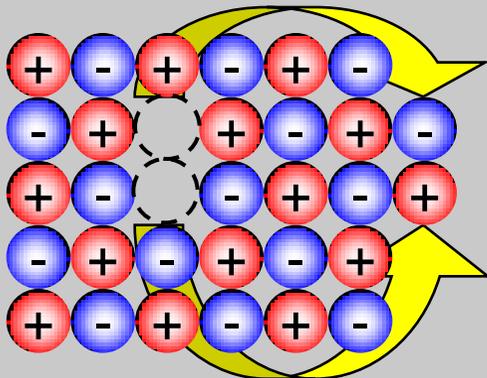
Schottky-Fehlordnung

Gitter A



Kovalenter Kristall
⇒ Leerstelle

Gitter A+B⁻



Ionenkristall
⇒ Leerstellenpaare

Die Anlagerung der Bausteine an der Kristalloberfläche ist mit einer Volumenänderung des Kristalls verbunden.

Kovalenter Kristall $[V_A] = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_s}{kT}\right)$

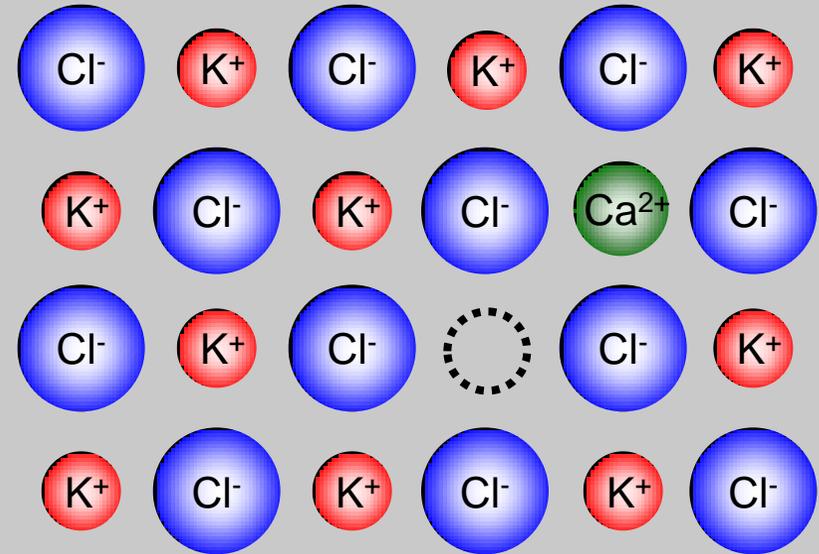
Ionischer Kristall $[V'_A] = [V_B^\bullet] = N_0 \cdot \exp\left(\frac{-W_s}{2kT}\right)$

- W_s Schottky-Fehlorderungsenergie
- N_0 Dichte der Gitterplätze
- k Boltzmannkonstante

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper Verunreinigungen und Leerstellen

Kristallgitter:
KCl ($K^+ Cl^-$)

Verunreinigung/ Dotierung:
 $CaCl_2$ ($Ca^{2+} Cl_2^-$)



Einbaugleichung:



Randbedingung: Erhaltung der elektrischen Neutralität im Kristall erfolgt durch die Bildung von Leerstellen (Ladungskompensation).

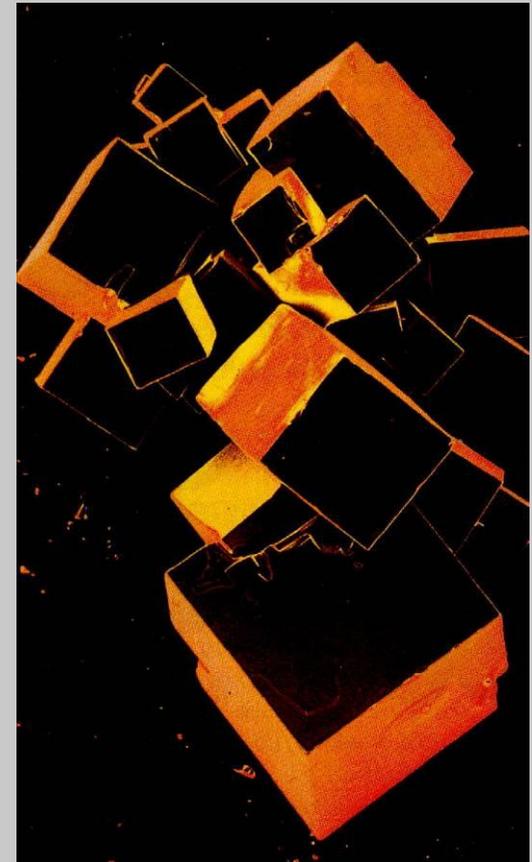
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Einkristalline und polykristalline Werkstoffe

Einkristall
Si (Silizium)
BasisØ 15 cm



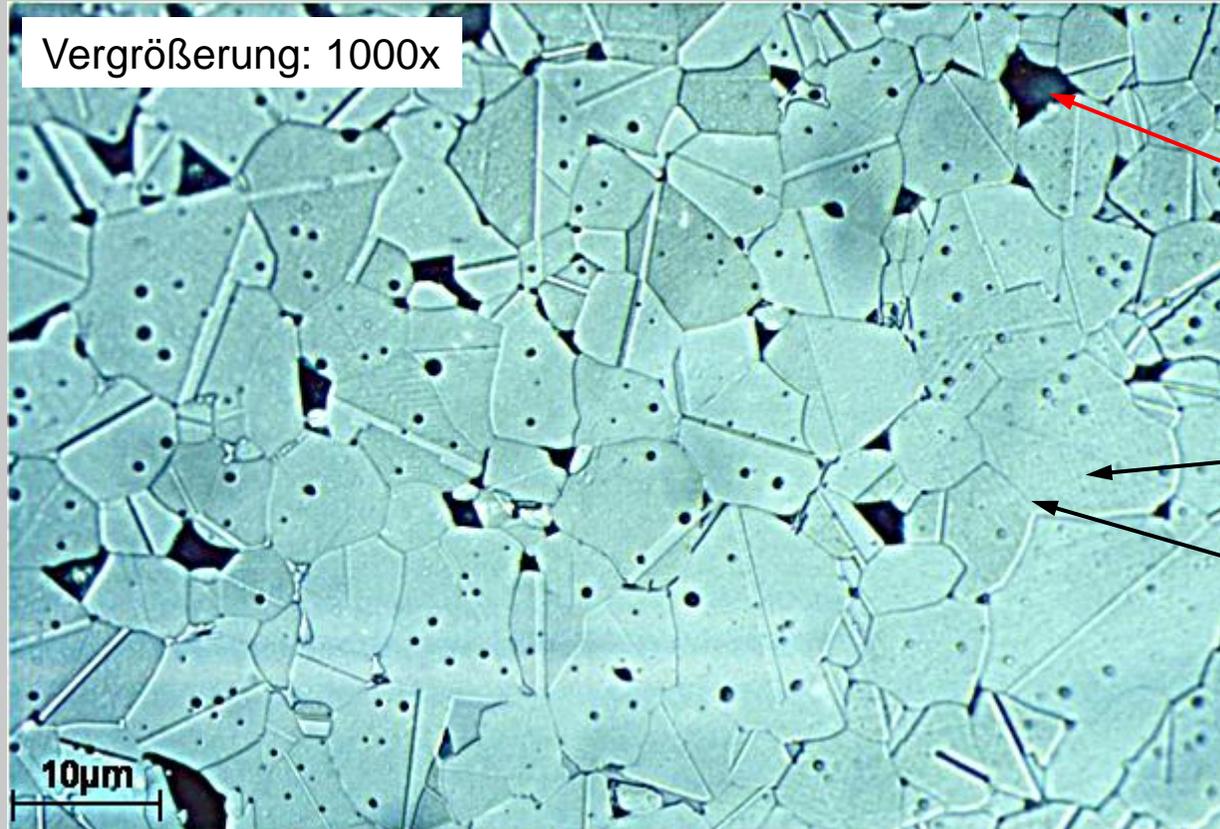
Polykristall
NaCl (Kochsalz)



[Tipler 1994]

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Schliffbild einer Kondensatorkeramik (Ba,La)TiO₃ Lichtmikroskopie



Pore

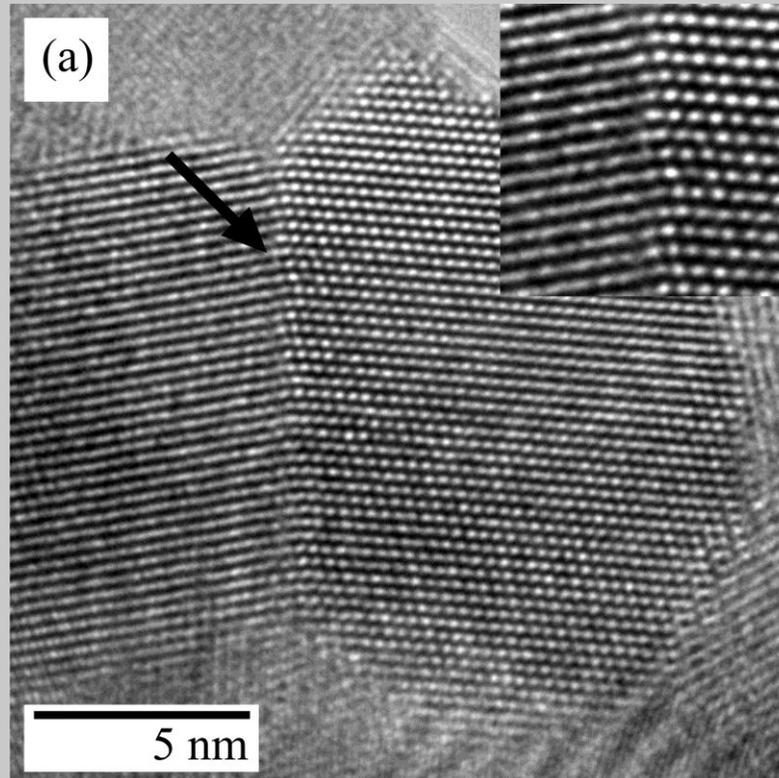
Korn

Korngrenzen

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Korngrenze im Materialsystem $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$

$\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid
High Resolution Transmissionselektronenmikroskopie

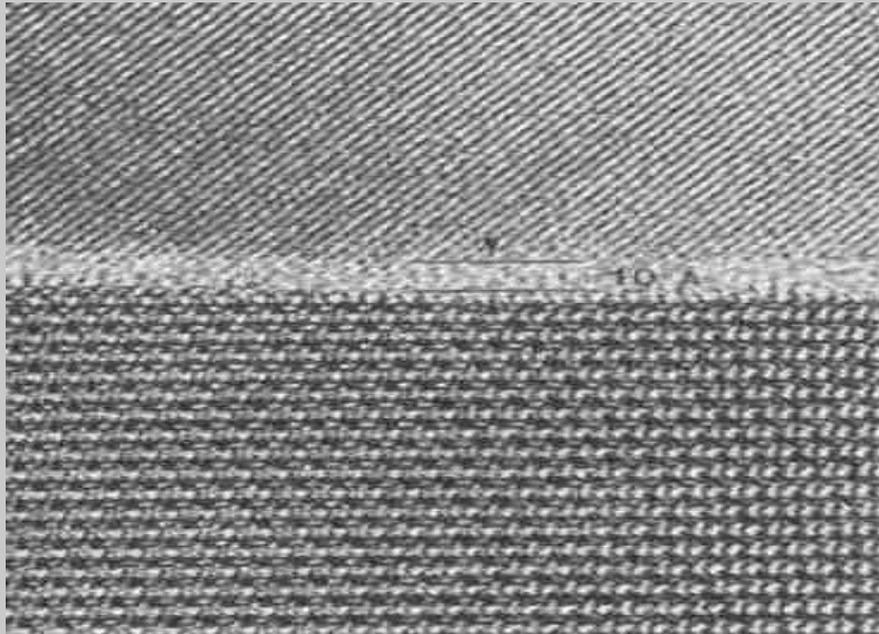


[LEM 2007]

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Einlagerung von Fremdatomen entlang einer Korngrenze

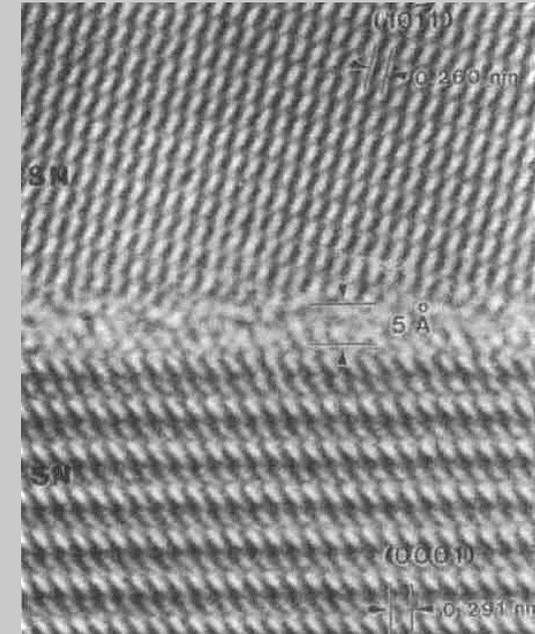
Si_3N_4 Siliziumnitrid mit Yb_2O_3 -Verunreinigung
Transmissionselektronenmikroskopie



10 nm

[Chiang 1997]

Si_3N_4 Siliziumnitrid mit ZrO_2 -Verunreinigung
Transmissionselektronenmikroskopie



5 nm

[Chiang 1997]

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Volumen-, Grenz- und Oberflächeneigenschaften

Phasengrenz- und Oberflächeneigenschaften von Werkstoffen:

elektronisch: Raum- und Oberflächenladungen

Anwendung:

Halbleiterbauelemente (p-n-Übergänge)
Varistoren (Flächen- und Raumladungen an Korngrenzen)
Gassensoren (Oberflächenladungen, Verarmungsrandschichten)

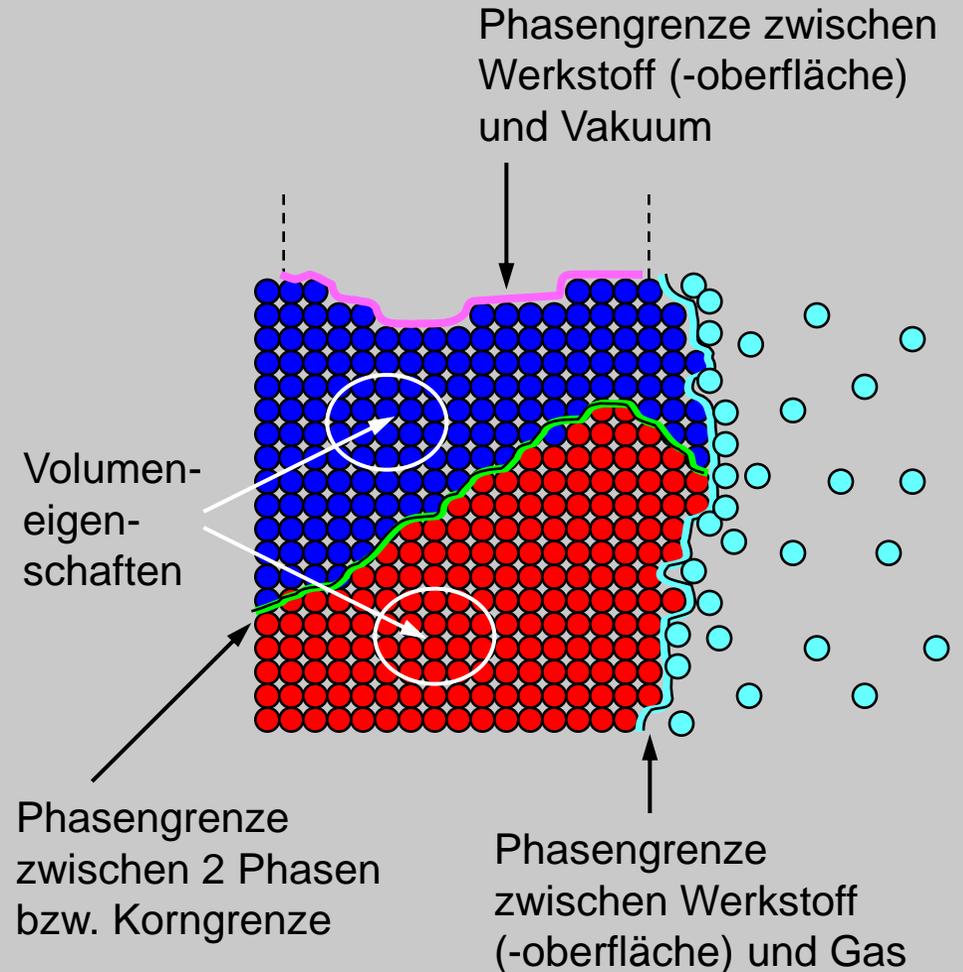
mechanisch: Oberflächenspannung

optisch: Reflexion, Brechung

Anwendung:

Lichtwellenleiter

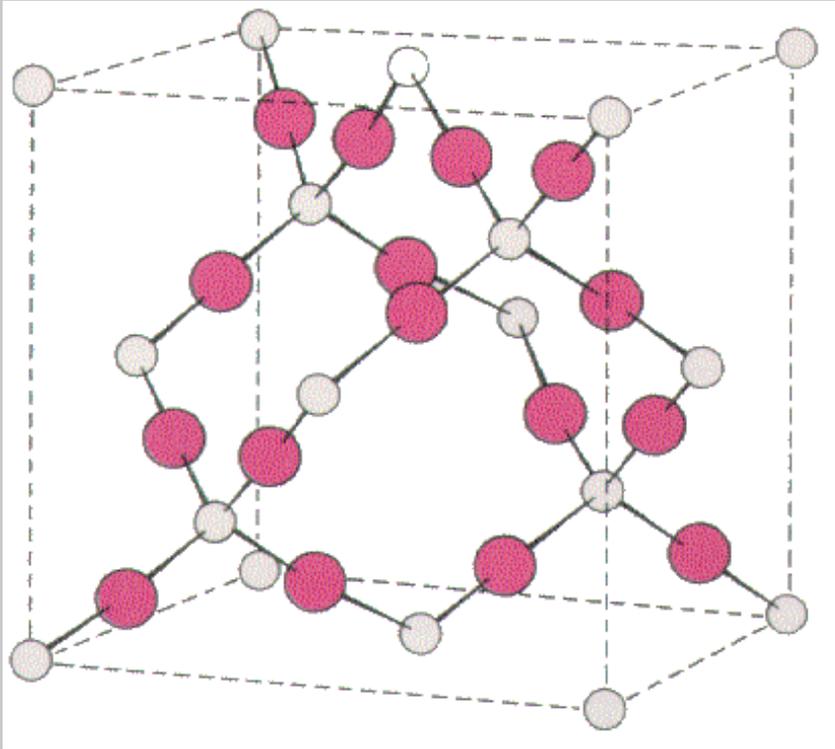
[Waser]



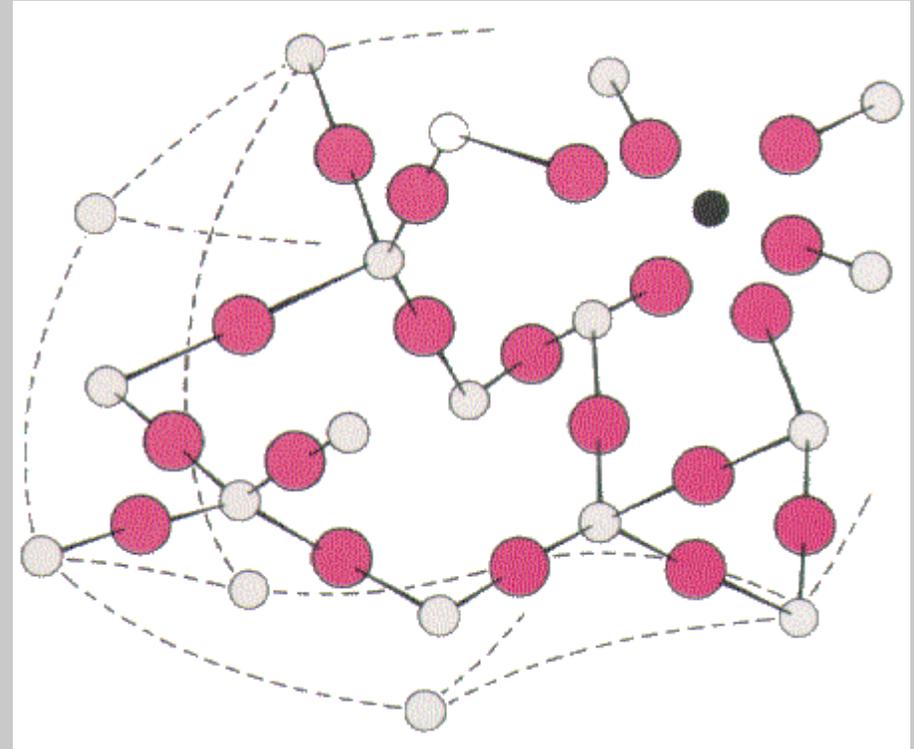
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Kristalline und Glasförmige Festkörper

Kristallin (Fernordnung vorhanden)

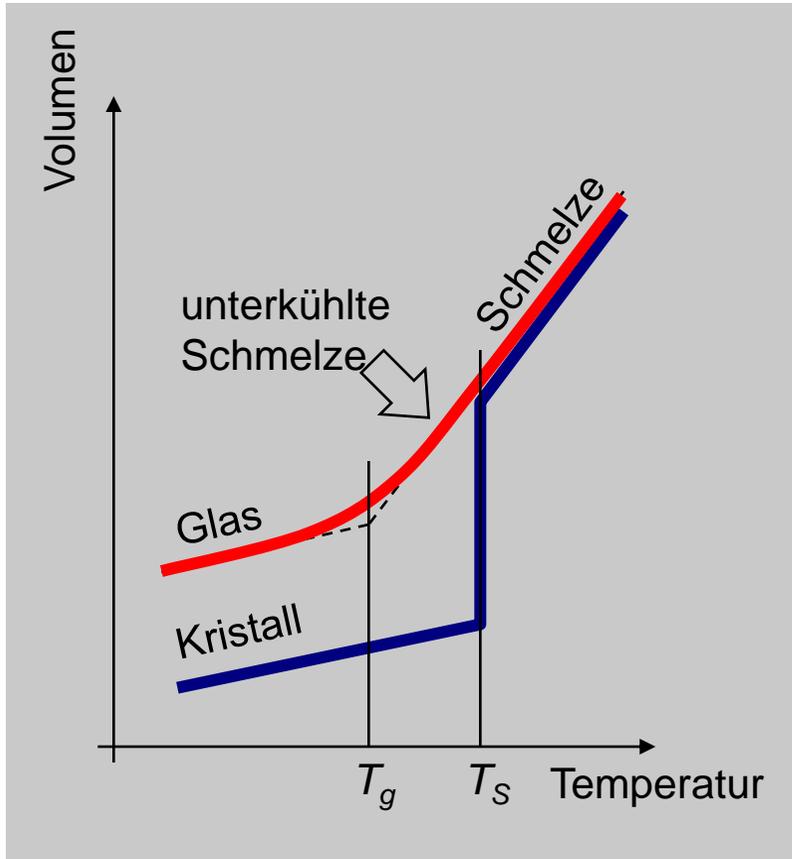


Amorph (nur Nahordnung vorhanden)



1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Gläser



Amorpher Festkörper (Glas)

Der Übergang von der Schmelze zum Glas erfolgt über eine unterkühlte Flüssigkeit und das Volumen ändert sich kontinuierlich ($V_{Glas} > V_{Kristall}$).

T_g Glastransformationstemperatur
bei einer Viskosität von 10^{12} Pas

$T > T_g$ unterkühlte Flüssigkeit, d.h. Schmelze

$T < T_g$ Glas, d.h. amorpher Festkörper

Kristalliner Festkörper

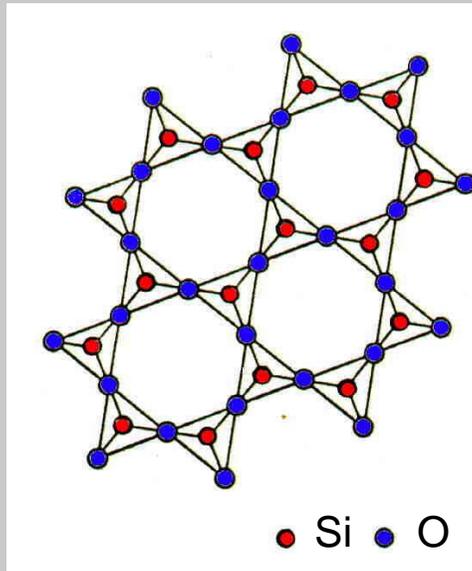
Beim Übergang von der Schmelze zum Kristall erfolgt eine diskontinuierliche Volumenänderung bei T_S .

Im physikochemischen Sinn ist Glas eine eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

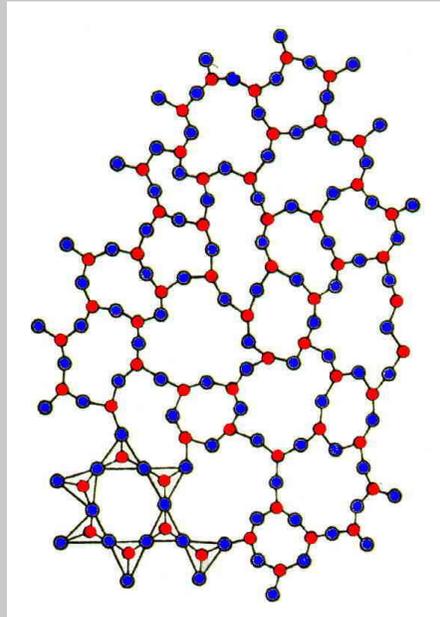
Netzwerkhypothese

Kristallines SiO₂ (Quarz)



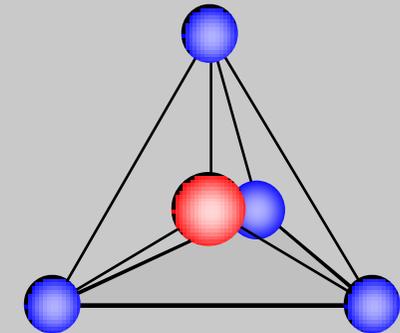
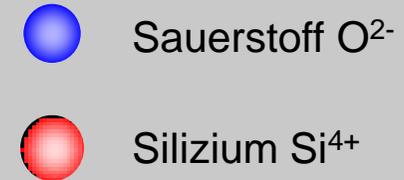
- Geordnete Vernetzung von SiO₄-Tetraedern
- Nahordnung
- streng periodische Fernordnung

Amorphes SiO₂ (Glas)



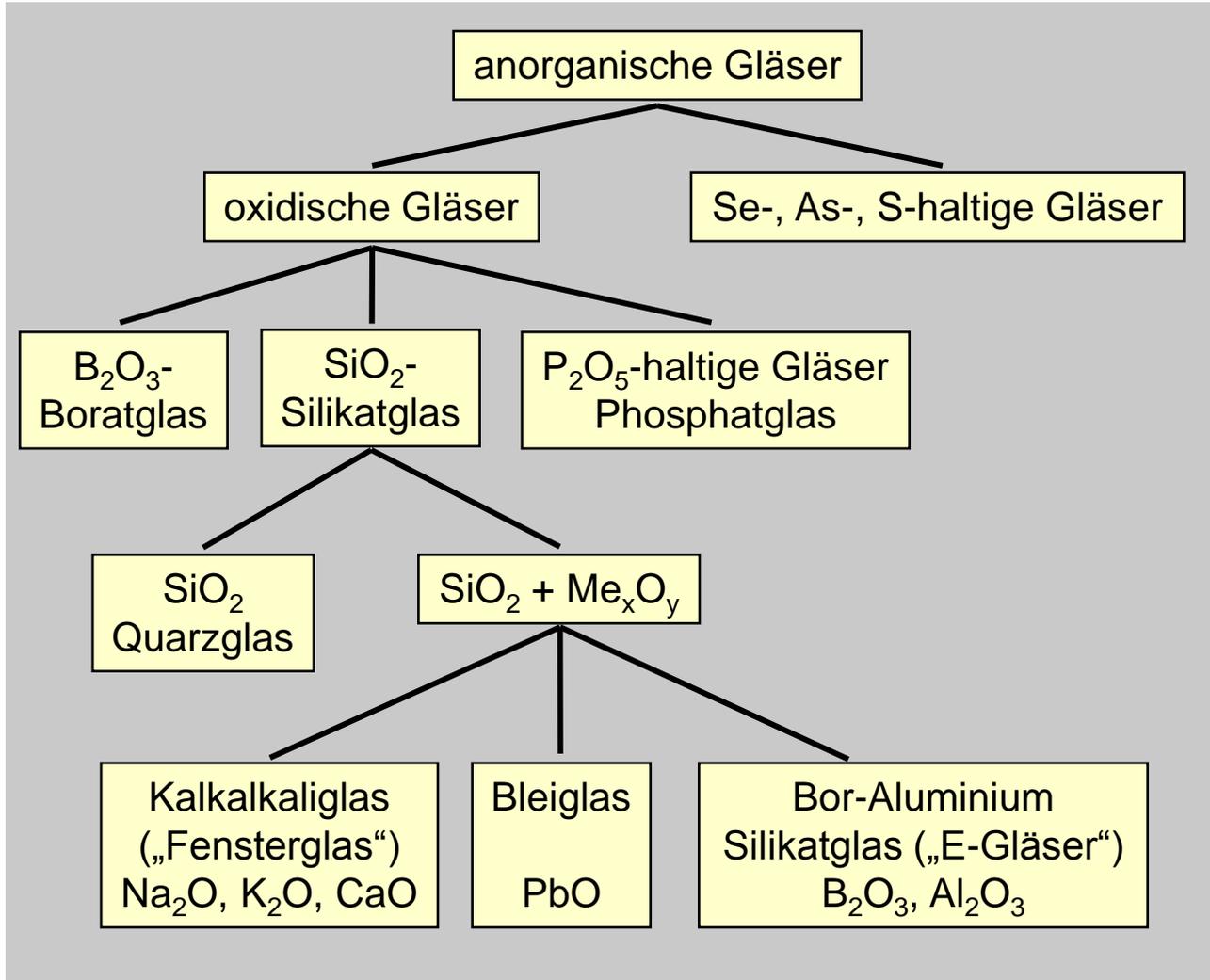
- Ungeordnete Vernetzung von SiO₄-Tetraedern
- weitgehend feste Nahordnung
- keine Fernordnung

SiO₄-Tetraeder (sp³-Hybrid)



Bindungs- winkel	Kristall	Glas
O-Si-O	109,5°	109,5°
Si-O-Si	150°	150°±15°

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper Glassorten und deren Eigenschaften



Eigenschaften

→ **einstellbar über
Zusammensetzung**

- Glastransformations-
temperatur T_g
- thermischer Aus-
dehnungskoeffizient α
- Farbe
- **Brechungsindex n**
- **Dielektrizitätszahl ϵ**
und **Verlustwinkel δ**
- **elektrische Leitfähigkeit σ**

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Anwendungsbeispiele in der Elektrotechnik

Produkt	Eigenschaft	Anwendung
Glasseide (Faser, \varnothing wenige μm)	gute Isolation hohe Wärmebeständigkeit	Isolation von Drähten und Kabeln
Glasisolatoren	gute Isolation	Durchführungen
Glasuren	gute Isolation korrosions- und thermoschockbeständig	Schutzglasur für Hochspannungsisolatoren
Glaslote	angepasster Ausdehnungskoeffizient korrosions- und temperaturbeständig Haftung auf Substrat	IC-Dickschichtschaltungen (Glaslot + Metallpulver)
Lichtleiterfaser (Faser, \varnothing ca. 100 μm)	unempfindlich gegen elektromagnetische Störungen große Bandbreite geringe Dämpfung (wenige dB/km)	optische Nachrichten- übertragung (Bordnetze im Flugzeug Datenbusse im PC)
Glassubstrate	plan dünn 0,7 mm bei 2 m x 2 m	LCD-Displays



1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Einführung Kunststoffe/Polymere am Bsp. Polyethylen (PE)

Organische Verbindungen

Es existieren über 1 Million organische Kohlenstoffverbindungen

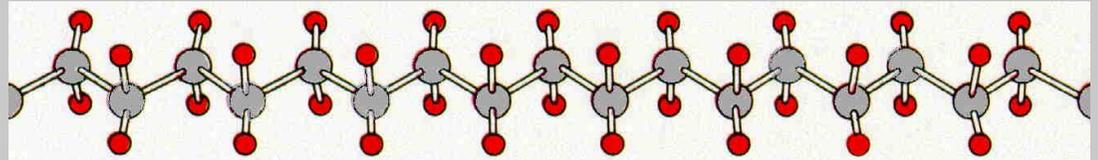
Kunststoffe sind synthetisierte organische Verbindungen

Kohlenstoff C bildet kovalente Bindungen mit wenigen Elementen H, O, N, S, P den Halogenen (17. Gruppe)

Kettenmoleküle sind kovalente Bindungen vieler Kohlenstoffatome und Partner ($10^3 \dots 10^5$ Grundbausteine)

Polymer

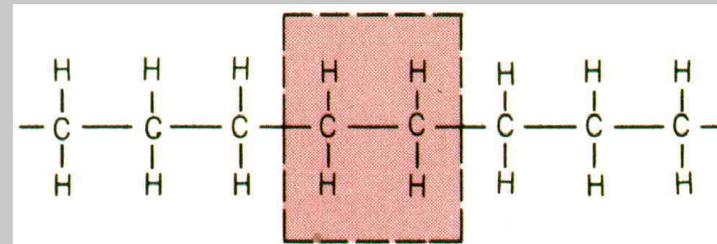
räumliche Molekülstruktur aus Monomeren



[Callister 1994]

Monomer

kleinstes, als Molekül stabiles, sich im Kunststoff wiederholendes Strukturelement

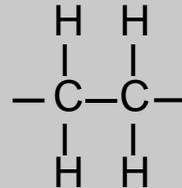


1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Übersicht der Monomere üblicher Kunststoffe/ Polymere

Polyethylen (PE)

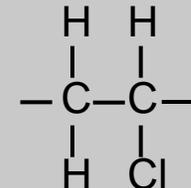
Chemikalienbeständig,
Kabelisolierung



„Hostalen“

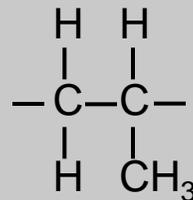
Polyvinylchlorid (PVC)

Gute Isolierfähigkeit,
aber hohe DK,
Kabelummantelungen



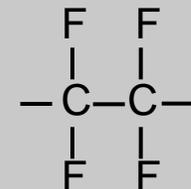
Polypropylen (PP)

Alterungsstabil,
Dichtungen



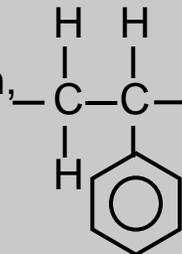
Polytetrafluorethylen (PTFE)

Wärmefest
„Teflon“



Polystyrol (PS)

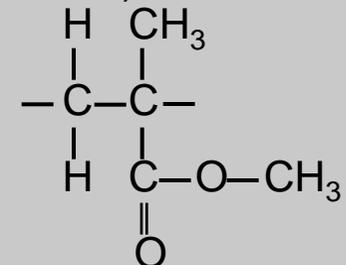
Gute mech. Eigenschaften,
HF-Isolierungen



„Styropor“

Polymethylmethacrylat (PMMA)

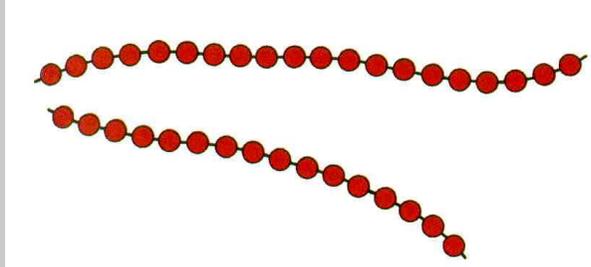
(Acrylglas bzw. Plexiglas)



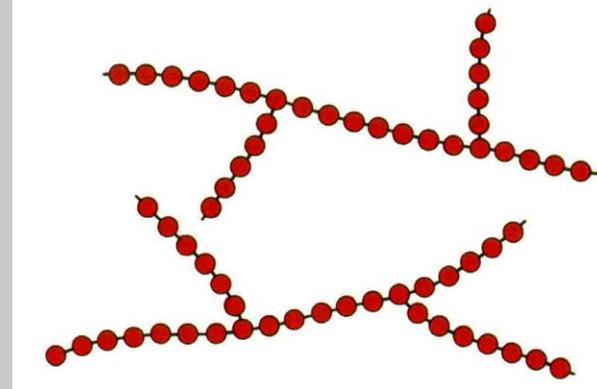
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Verbindung zwischen Polymeren

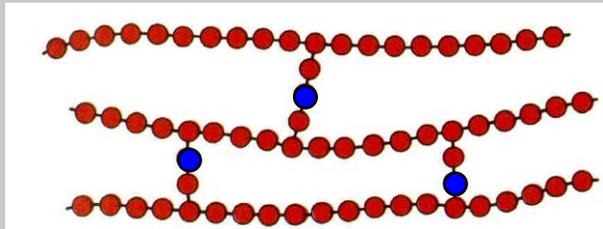
Ketten, linear



Ketten, verzweigt

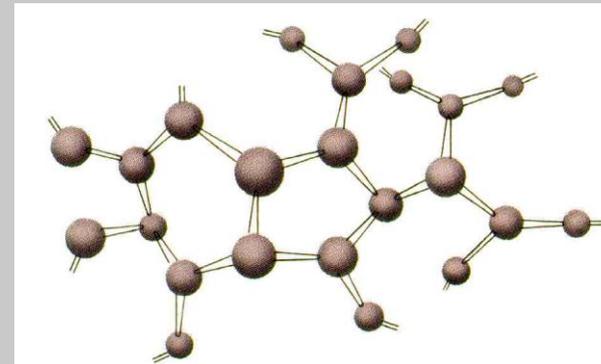


Ketten, verknüpft



● O- oder S-Atom

dreidimensionale Netze

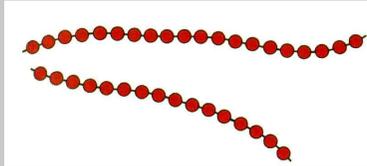


[Callister 1994]

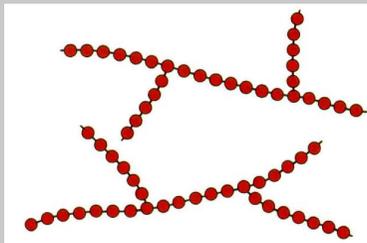
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Einteilung der Kunststoffe/ Polymere

Thermoplaste



und

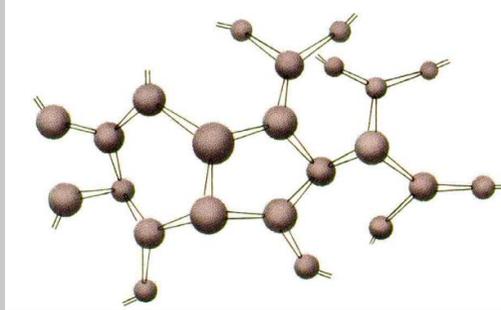


- lineare Ketten
- elastisch/plastisch verformbar bei 100...300 °C

PE, PVC, PTFE, PP

→ Isolierstoffe

Duroplaste

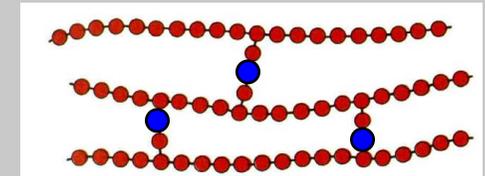


- räumlich vernetzte Ketten
- große Festigkeit formstabil, temperaturbeständig

Epoxidharz, Polyester

→ Vergussmassen, Gehäuse

Elastomere



● O- oder S-Atom

- schwach vernetzte Ketten, über O- oder S-Atome Modifikation der Thermoplaste
- weichelastisch (gummiartig) bis zur Zersetzung

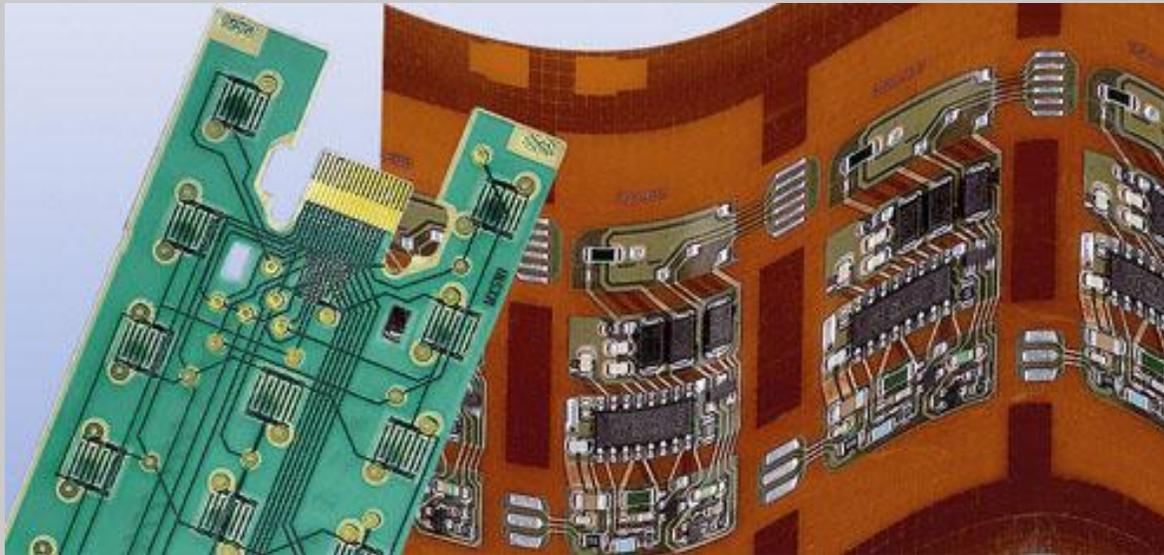
Silikon, Neopren, Gummi

→ Draht/Kabel-Ummantelung

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

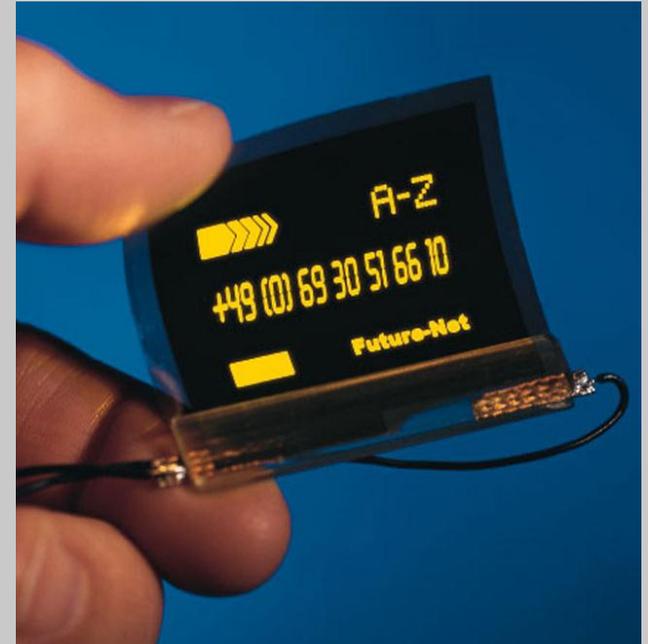
Innovative Anwendungen leitfähiger Polymere in der Elektrotechnik

Gedruckte Low-Cost ICs



[www.krempel-group.com]

Polymer Flächen-LEDs



[Covion Organic Semiconductors GmbH]

Ende Vorlesung 2

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

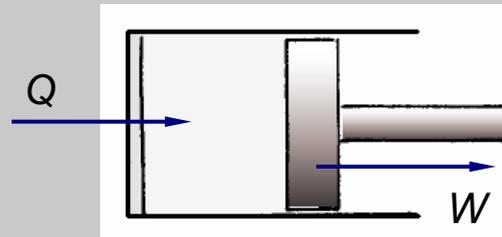
Erster Hauptsatz der Thermodynamik



Hermann v. Helmholtz
* 1821 † 1894

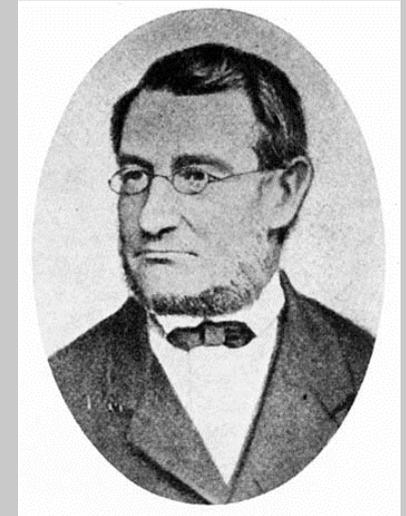
1. Hauptsatz

(Energieerhaltungssatz 1842/47):
Die Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant. Sie kann weder erzeugt noch vernichtet werden.



Lediglich Umwandlung verschiedener Energieformen (Wärmemenge Q , mechanische Energie W , etc.)

Bsp: Gas im Kolben $\Delta U = W + Q$



Julius Robert Mayer
* 1814 † 1878

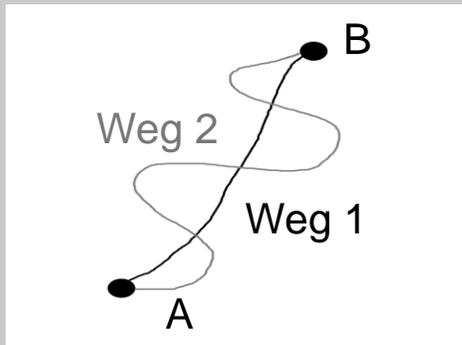
1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Zustandsgrößen und Entropie

Zustandsgröße X

In einem Zustand hat die Größe X einen festen Wert (mathematisch beschreibbar durch ein totales Differential dX).

$$\rightarrow \oint dX = 0$$



Wärme und Arbeit sind keine Zustandsgrößen.

Problem: Wärme ist keine Zustandsgröße, sondern eine Prozessgröße. Die Wärmemenge Q , die nötig ist, um ein System von einem Zustand A in B überzuführen, ist nicht eindeutig.

Jedoch ist die Größe $S = \frac{\partial Q_{\text{rev}}}{T}$ ist Zustandsgröße.

Man bezeichnet sie als Entropie. Irreversible Prozesse produzieren Entropie. Bei reversiblen Prozessen wird keine Entropie erzeugt.

(Insbesondere beim Kreisprozess gilt: $\oint dS = 0$)

Die Verwendung von Entropie S statt Wärme Q zur Beschreibung thermodynamischer Vorgänge ist sinnvoll.

Boltzmann liefert statistischen Ausdruck für Entropie: $S = k \cdot \ln \Omega$

Ω : Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten des Zustands

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik



Sadi Carnot
* 1796 † 1832

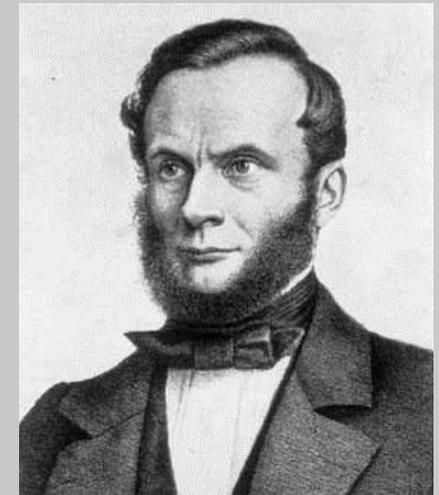
2. Hauptsatz

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems strebt einem Maximum zu.

Beispiele

- Defektbildung im Festkörper
- Vermischung von Gasen
- Unordnung in Kinderzimmer
- etc.

Physikalische Gesetze sind zeitinvariant. Doch der 2. Hauptsatz definiert irreversible Prozesse: Durch die Zunahme der Entropie ist eine Zeitrichtung vorgegeben.



Rudolf Clausius
* 1822 † 1888

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

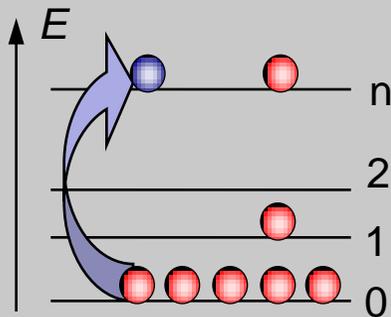
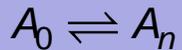
Entropie und Boltzmann-Faktor (1)

Boltzmann: $S = k \cdot \ln \Omega$ Ω : Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten / k : Boltzmannkonstante

Beispiel:

N Teilchen auf N Plätze zu verteilen, wobei unter den N Teilchen N_1, N_2, \dots, N_i identische sind.

$$\rightarrow S = k \cdot \ln \Omega = k \cdot \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!}$$



Betrachte Übergang von Atomen im Grundzustand A_0 in den n -ten angeregten Zustand A_n . Für die Entropie vor dem Übergang gilt:

$$S_{\text{vorher}} = k \cdot \ln \Omega = k \cdot \ln \frac{N!}{A_0! A_1! \dots A_n! \dots}$$

A_k : Anzahl der Atome im k -ten Zustand

Nach dem Übergang vermindert sich die Zahl der Atome im Grundzustand um eins, die Zahl der Atome im n -ten Zustand ist um eins erhöht.

$$S_{\text{nachher}} = k \cdot \ln \frac{N!}{(A_0 - 1)! A_1! \dots (A_n + 1)! \dots}$$

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Entropie und Boltzmann-Faktor (2)

Die damit verbundene Entropieänderung beträgt:

$$\Delta S_{0 \rightarrow n} = S_{\text{nachher}} - S_{\text{vorher}} = k \cdot \ln \frac{N!}{(A_0 - 1)! A_1! \dots (A_n + 1)! \dots} - k \cdot \ln \frac{N!}{A_0! A_1! \dots A_n! \dots} = k \cdot \ln \frac{A_0}{A_n + 1}$$

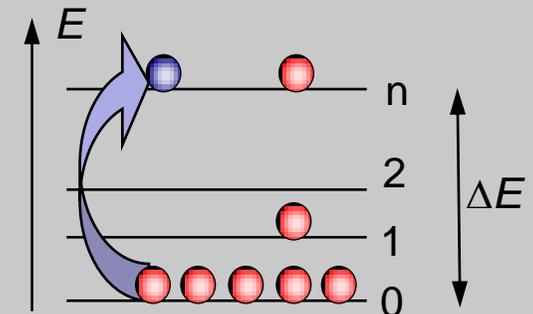
Für große Zahlen ist $A_n + 1 \approx A_n$, daher gilt $\Delta S_{0 \rightarrow n} \approx k \cdot \ln \frac{A_0}{A_n}$

Andererseits muss beim Übergang in einen höherenergetischen Zustand das System die mit der Energieaufnahme ΔE aus der Umgebung verbundene Entropieaufnahme $\Delta S = \Delta E / T$ mindestens kompensieren. Im Gleichgewicht gilt demnach:

$$\frac{\Delta E}{T} + \Delta S_{0 \rightarrow n} = 0 \rightarrow \frac{\Delta E}{T} = -k \cdot \ln \frac{A_n}{A_0}$$

Boltzmann-Faktor

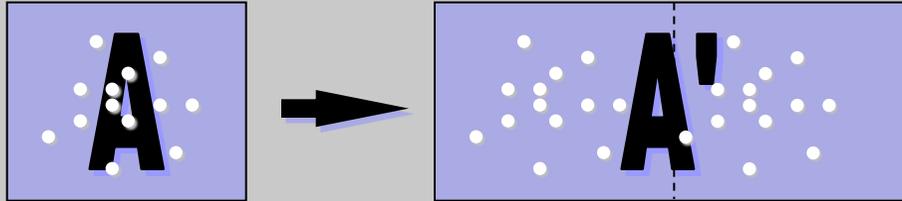
$$A_n = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$



1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Definition: extensive und intensive Größen

Physikalisches System
(z. B. Gas in Behälter)



Physikalische Größen heißen **extensiv**, wenn sich ihre Werte bei Zusammensetzung zweier identischer Systeme verdoppeln. Bleiben sie gleich, sind die Größen **intensiv**.

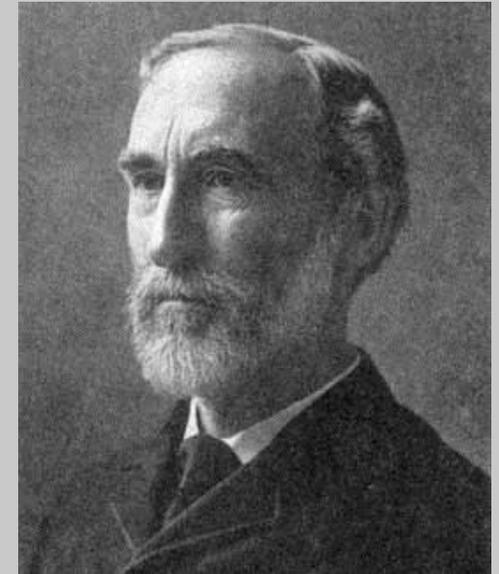
Beispiele:

extensive Größe: $Y_{A'} = 2 \cdot Y_A$

Volumen V , Entropie S ,
Ladung Q , Teilchenzahl N, \dots

intensive Größe: $x_{A'} = x_A$

Druck p , Temperatur T ,
elektrisches Potential Φ ,
chemisches Potential μ, \dots



Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Formalismus der Gibbs'schen Fundamentalform

Jede Energieform verknüpft intensive und extensive Größen.

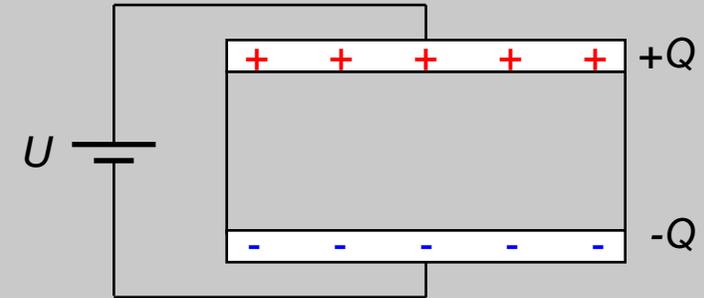
$$dE = (\text{intensive Größe}) \quad d(\text{extensive Größe})$$

“konjugierte” Variable

z.B. Druck p und Volumen V , Ladung Q und Potential Φ ,
Entropie S und Temperatur T , etc.

$$\begin{aligned} dE_{\text{mechanisch}} &= -pdV \Rightarrow \text{Arbeit} \\ dE_{\text{thermisch}} &= TdS \Rightarrow \text{Wärme} \\ dE_{\text{elektrisch}} &= \Phi dQ \Rightarrow \text{elektrische Energie} \\ dE_{\text{chemisch}} &= \mu dN \Rightarrow \text{chemische Energie} \end{aligned}$$

Bsp.: Kondensator



$$\begin{aligned} dE &= \Phi dQ \rightarrow E = \int U d(C \cdot U) \\ &= \frac{CU^2}{2} \end{aligned}$$

Der Energiesatz stellt die innere Energie E als Summe aus all diesen Energieformen dar:

Gibbs'sche Fundamentalform $dE = -pdV + TdS + \Phi dQ + \mu dN + \dots$

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Gleichgewicht, Nichtgleichgewicht und Ausgleichsvorgänge

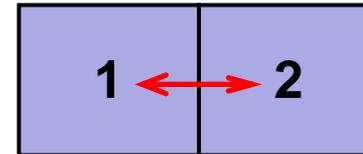
$$\text{Gibbs'sche Fundamentalform: } dE = -pdV + TdS + \Phi dQ + \mu dN + \dots = \sum_i x_i dY_i$$

Ein System befindet sich im Gleichgewicht, wenn die intensiven Variablen aller Teilsysteme gleich sind.

$$\text{Gleichgewichtsbedingung: } x_{i,1} = x_{i,2}$$

Im Nichtgleichgewicht gleichen sich die intensiven Variablen x_i an, indem die entsprechenden extensiven Größen Y_i ausgetauscht werden.

zwei Teilsysteme im Kontakt:



Beispiele:

- Thermometer (1) im Kontakt mit Probe (2)
- Gasbehälter mit beweglicher Zwischenwand
- zwei elektrische Leiter im Kontakt

falls $T_1 > T_2 \rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 2} \Rightarrow$ thermisches Gleichgewicht erreicht durch Austausch von Entropie

falls $p_1 > p_2 \rightarrow \Delta V_{1 \rightarrow 2} \Rightarrow$ Druckgleichgewicht erreicht durch Austausch von Volumen

falls $\Phi_1 > \Phi_2 \rightarrow \Delta Q_{1 \rightarrow 2} \Rightarrow$ elektrisches Gleichgewicht erreicht durch Austausch von Ladung

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

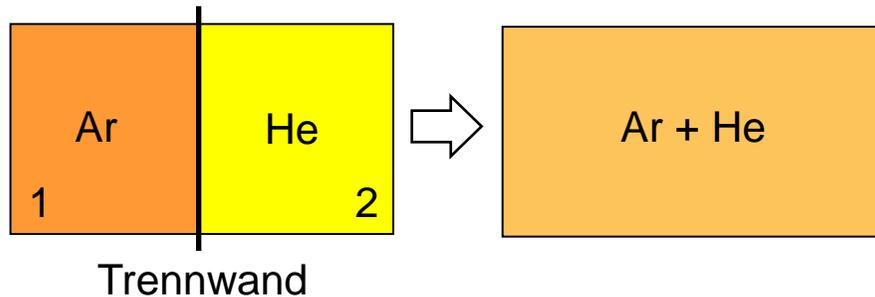
Elektrochemisches Potential

Gibbs'sche Fundamentalform: $dE = -pdV + TdS + \Phi dQ + \mu dN + \dots = \sum_i x_i dY_i$

Das chemische Potential μ drückt die Neigung eines Stoffes aus, sich umzuwandeln (chemische Reaktion, Verdampfung,...) bzw. sich im Raum umzuverteilen (Diffusion).

Beispiel:

Gaskanister mit 2 Kammern ($p_1 = p_2, T_1 = T_2$)



Chemisches Gleichgewicht: $\mu_{i,1} = \mu_{i,2}$

Zugehörige Ausgleichsvorgänge:

$$\mu_{\text{Ar},1} > \mu_{\text{Ar},2} \rightarrow \Delta N_{\text{Ar},1 \rightarrow 2}$$

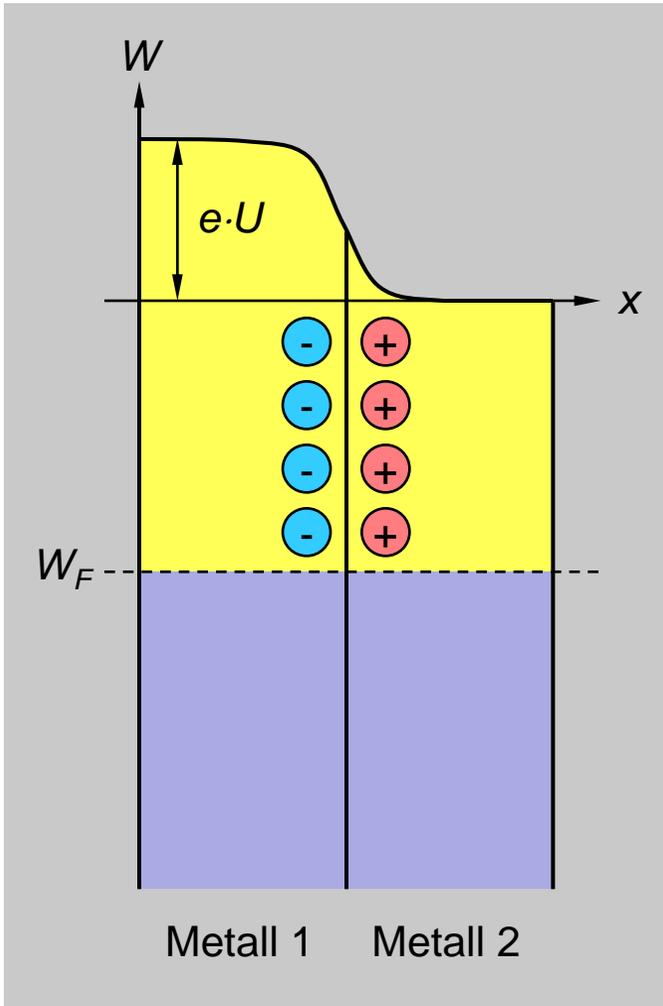
$$\mu_{\text{He},2} > \mu_{\text{He},1} \rightarrow \Delta N_{\text{He},2 \rightarrow 1}$$

Im Falle elektrisch geladener Teilchen (Ladungsträger), Kopplung von Ladung an Teilchen:

$$dE = -pdV + TdS + \Phi dQ + \mu dN + \dots \quad dQ = ze_0 dN \rightarrow \tilde{\mu} = ze_0 \Phi + \mu \quad \text{elektrochemisches Potential}$$

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Zusammenhang zur Fermienergie



Kontaktspannung

Beim Kontakt zweier Metalle gehen Elektronen von Metall 2 mit geringerer Austrittsarbeit (= höheres chemisches Potential) in das Metall 1 über. Dadurch bildet sich die Kontaktspannung U .

Gleichgewichtsbedingung für geladene Teilchen ist die Angleichung des elektrochemischen Potentials:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_2 &\longrightarrow e_0\Phi_1 + \mu_1 = e_0\Phi_2 + \mu_2 \\ &\longrightarrow -e_0(\Phi_1 - \Phi_2) = \mu_1 - \mu_2 \\ &\longrightarrow e_0U = \mu_2 - \mu_1 = W_{A2} - W_{A1} \end{aligned}$$

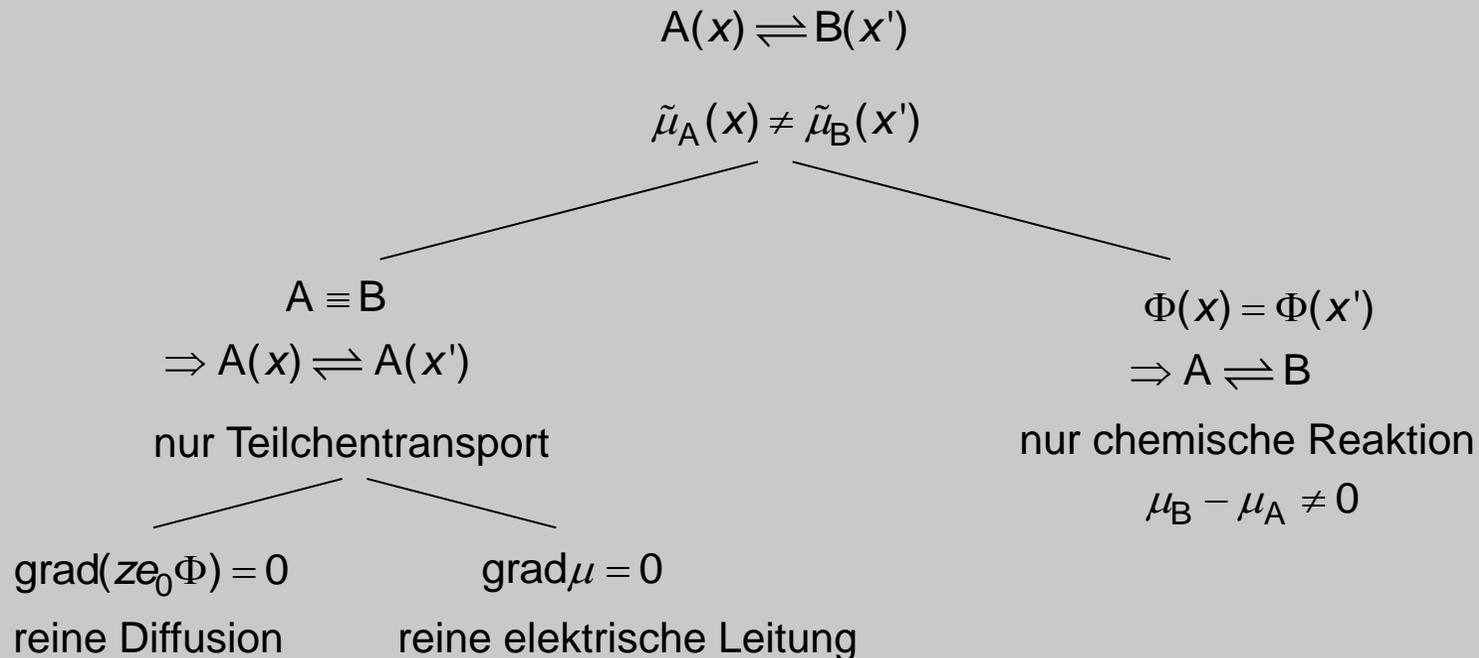
Elektrochemisches Potential entspricht der Fermienergie, chemisches Potential entspricht der Austrittsarbeit.

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Nichtgleichgewicht des elektrochemischen Potentials

Elektrochemisches Potential: $\tilde{\mu} = ze_0\Phi + \mu$

Allgemeine Formulierung eines Nichtgleichgewichts-Vorgangs:

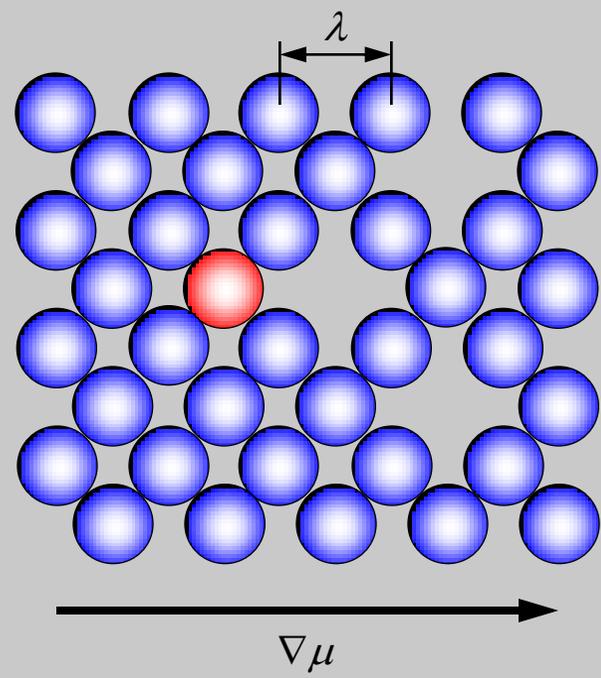


[Maier 2000]

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Teilchendiffusion (1)

Konzentrationsgefälle

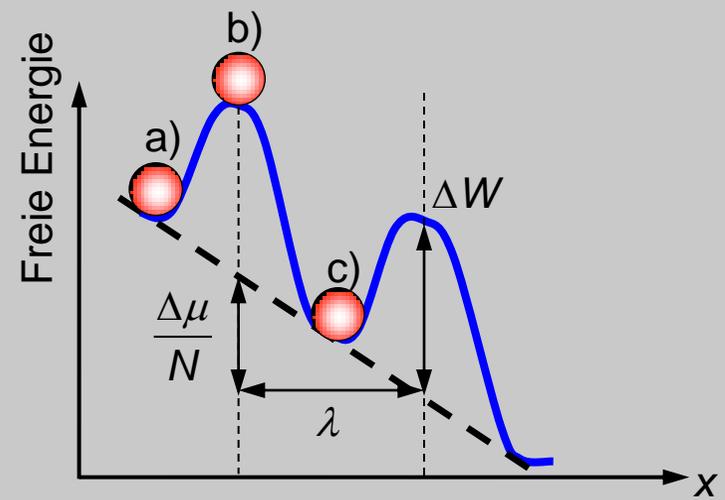


Gradient des chemischen Potentials

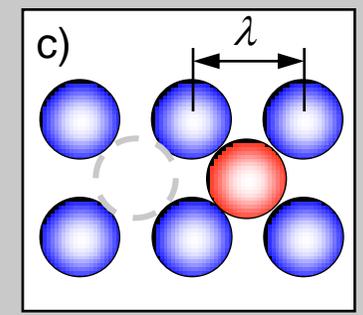
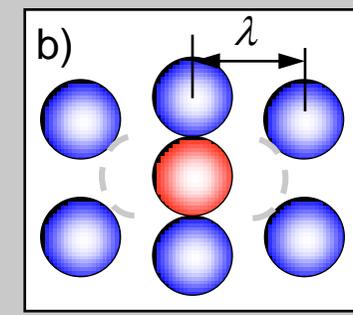
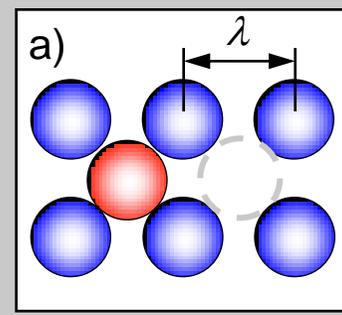
Näherungsweise gilt:

$$\nabla\mu = \frac{kT}{N} \cdot \nabla N$$

Bewegung eines Atoms in eine Leerstelle

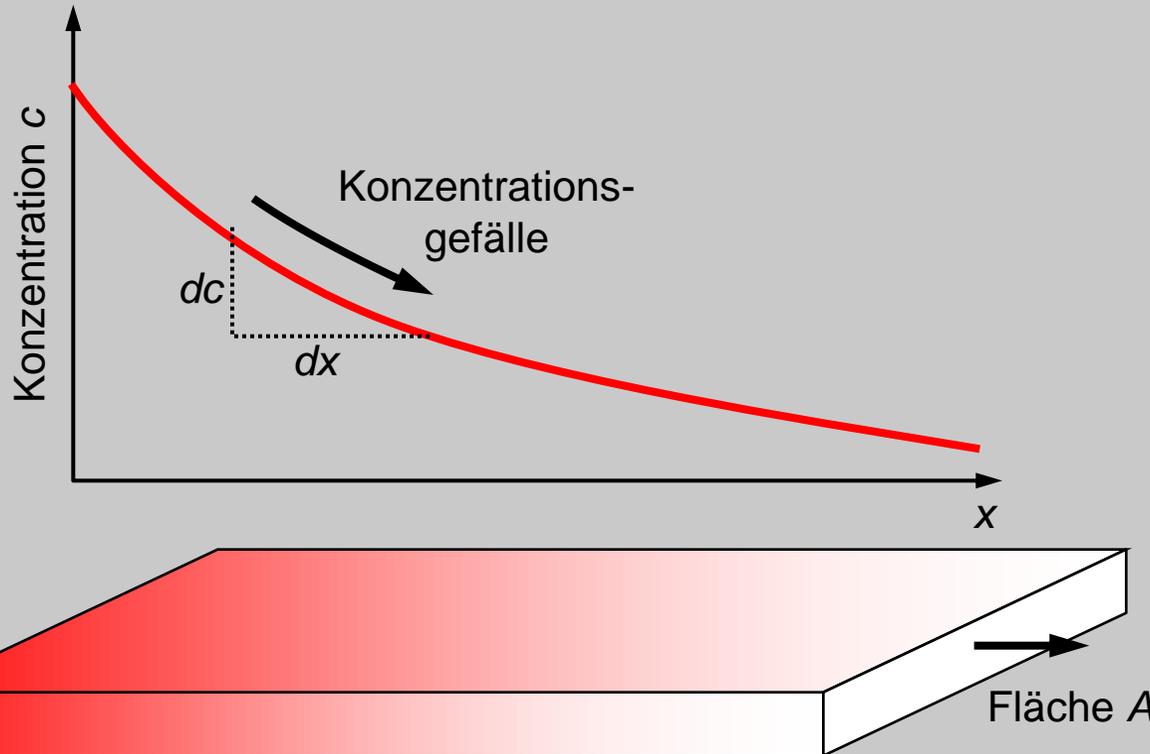


- $\Delta\mu$ chem. Potentialdifferenz
- N Anzahl der Gitterplätze pro mol
- ΔW Aktivierungsenergie



1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Teilchendiffusion (2)



[Fasching 1994]

Teilchenstromdichte

$$j_{\text{Diff}} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt}$$

Berechnung

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt} = -D \cdot \frac{dc}{dx}$$

mit $c = \frac{N}{V}$ und

Diffusionskoeffizient D

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta W}{kT}}$$

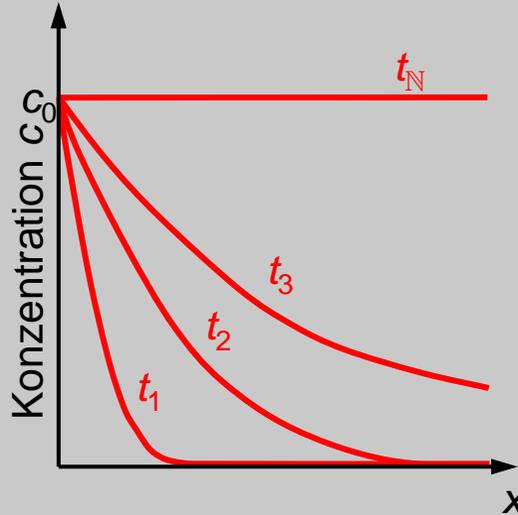
Erstes Ficksches Gesetz

$$\vec{j}_{\text{Diff}} = -D \cdot \nabla c = -D \frac{\nabla N}{V}$$

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Diffusion von Dotierungen von der Oberfläche ins Volumen

Dotierungsprofil bei konstanter Quelle

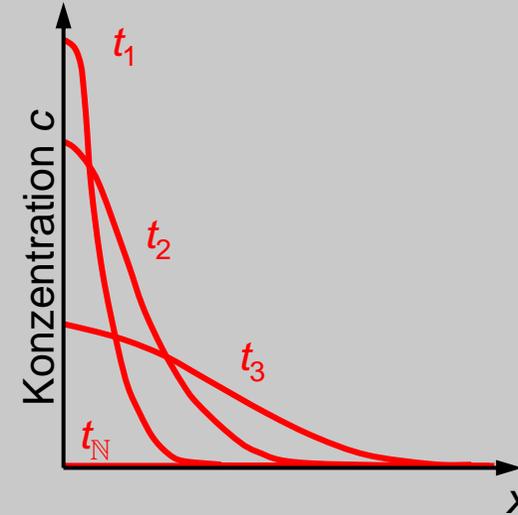


Diffusionsprofil $c(x, t) = c_0 \cdot \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^a e^{-u^2} du \right)$

mit $a = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

Eindringtiefe $x_0 = 1,28 \cdot \sqrt{Dt}$

Dotierungsprofil bei begrenzter Quelle



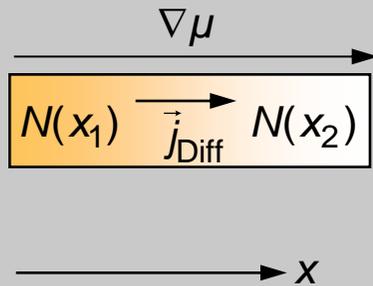
Diffusionsprofil $c(x, t) = \frac{N_F}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$

Eindringtiefe $x_0 = 2 \cdot \sqrt{Dt}$

[Braithwaite 1990]

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

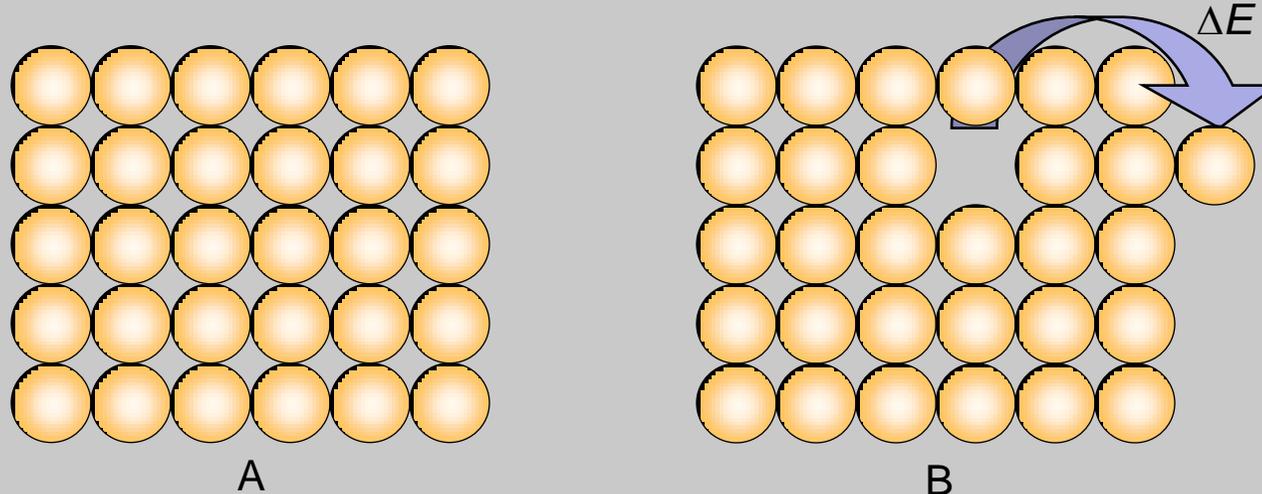
Analogie zwischen elektrischer Leitung und Diffusion

Physikalischer Effekt	„Triebkraft“ (intensive Größe)	zugehörige extensive Größe	Gesetz
Elektrische Leitung $U = \Phi_1 - \Phi_2$ 	elektrisches Potential Φ (Spannung)	elektrische Ladung Q	Ohmsches Gesetz $\vec{j}_Q \propto -\nabla\Phi$ $\vec{j}_Q = -\sigma\nabla\Phi$ bzw.: \vec{j}_Q : Stromdichte σ : Leitfähigkeit
Diffusion 	chemisches Potential μ	Teilchenzahl N (Konzentration c)	erstes Ficksches Gesetz $\vec{j}_{\text{Diff}} \propto -\nabla\mu$ Für verdünnte Lösungen: $\vec{j}_{\text{Diff}} = -D\nabla c$ D : Diffusionskoeffizient

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Defektbildung in Kristallen (1)

Der ideale Kristall A ist energetisch am günstigsten. Wieso bilden sich bei einem realen Kristall (B) dennoch Fehlstellen?



1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Defektbildung in Kristallen (2)

Innere Energie: $dE = -pdV + TdS + \mu dN + \dots \rightarrow E = E(V, S, N, \dots)$

Charakteristische Variable der Energie E sind Volumen V , Entropie S und Teilchenzahl N . Betrachtet man ein System unter der Bedingung, dass diese charakteristischen Variablen V , S , N konstant sind, so wird ein Gleichgewicht beschrieben durch die **Minimierung** der Energie E .

Von praktischer Bedeutung ist aber nicht der Fall konstanter Entropie, sondern der Fall konstanter Temperatur (Austausch von Entropie mit Umgebung zur Konstanthaltung der Temperatur).

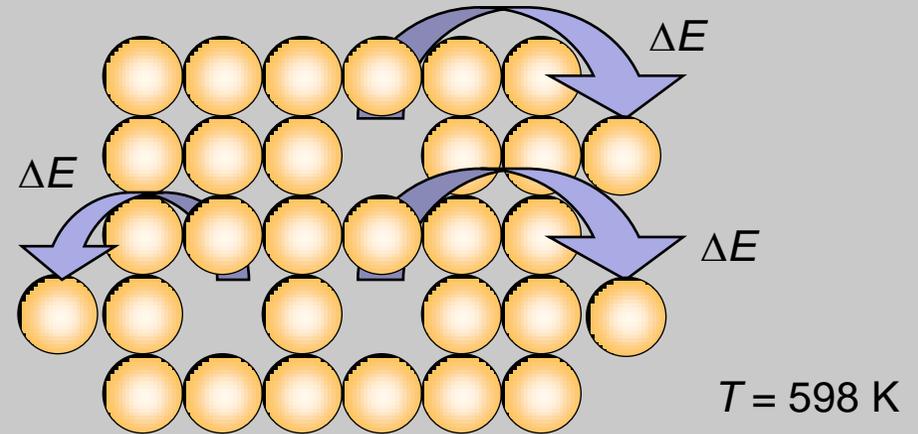
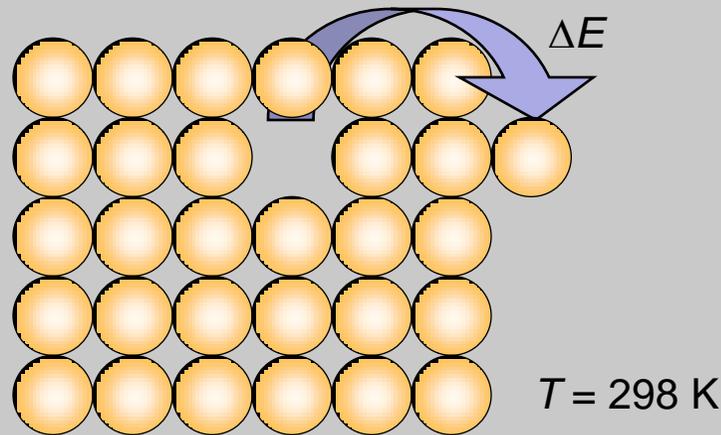
Betrachte daher die Funktion $F = E - T \cdot S$

$$\begin{aligned}dF &= dE - TdS - SdT \\ &= -pdV + TdS + \mu dN + \dots - TdS - SdT \\ &= -pdV - SdT + \mu dN + \dots\end{aligned}$$

$\rightarrow F = F(V, T, N, \dots)$ **Zustandsfunktion der Freien Energie F**

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Defektbildung in Kristallen (3)



Fehlordnung im Kristall

Minimum der Freien Energie F : $dF = dE - TdS - SdT = 0$

$$\begin{aligned} T &= \text{const.} \\ &= dE - TdS = 0 \end{aligned}$$

Erzeugung von Leerstellen: $\left\{ \begin{array}{l} dE > 0 \\ dS > 0 \end{array} \right.$

Je höher die Kristalltemperatur, desto stärker wird der Term TdS gewichtet.

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

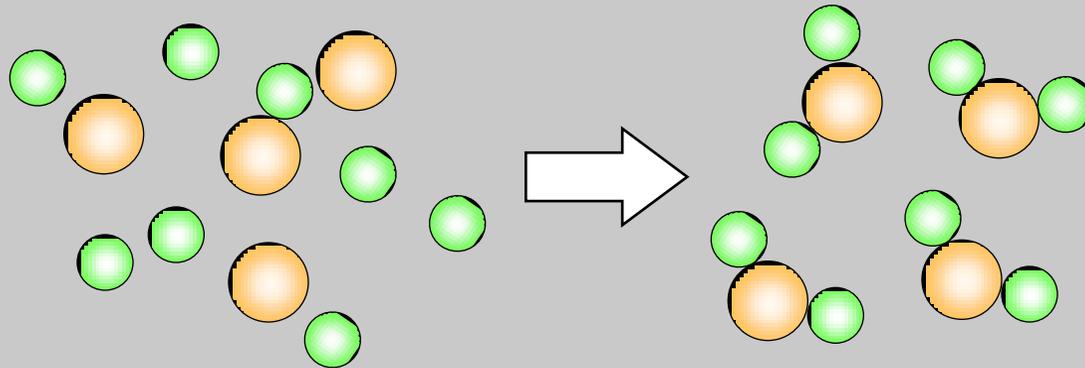
Weitere thermodynamische Zustandsfunktionen

Analog zur Freien Energie F lassen sich aus der inneren Energie E auch die Enthalpie H und die Freie Enthalpie G herleiten:

$$H = E + p \cdot V \quad \rightarrow H = H(p, S, N, \dots)$$

$$G = E - T \cdot S + p \cdot V \quad \rightarrow G = G(p, T, N, \dots)$$

chemische Reaktion



$p, T = \text{const.}$

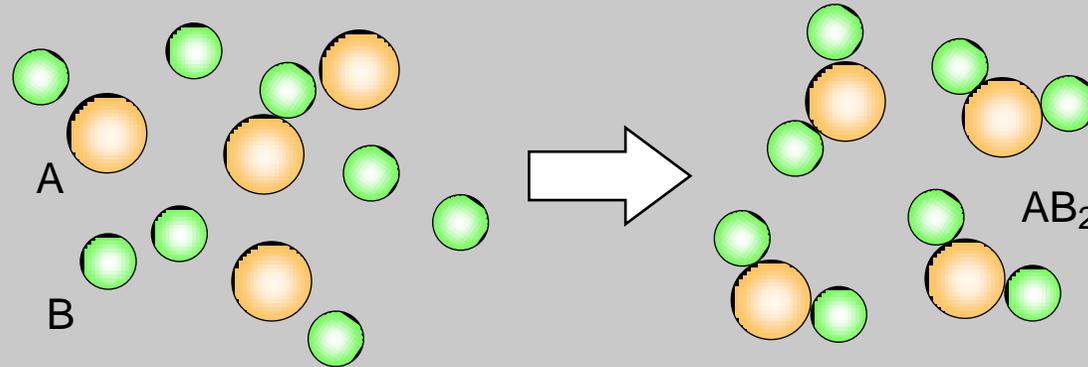
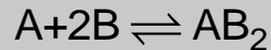
Bei chemischen Reaktionen sind meist p und T konstant.

\Rightarrow Gleichgewichtsbedingung ist das Minimum der Freien Enthalpie: $dG = 0$

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Gleichgewicht einer chem. Reaktion/Massenwirkungsgesetz (1)

chemische Reaktion



Reaktion ist bei konstantem Druck p und Temperatur T im chemischen Gleichgewicht, wenn die Änderung der Freien Enthalpie verschwindet, d.h. $dG = 0$:

$$dG(p, T, N) = \cancel{Vdp} - \cancel{SdT} + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B + \mu_{AB_2} dN_{AB_2} = 0 \quad \rightarrow \quad \mu_A dN_A + \mu_B dN_B = -\mu_{AB_2} dN_{AB_2}$$

$$\text{Mit } dN_A + \frac{1}{2} dN_B = -dN_{AB_2} \text{ und } dN_A = \frac{1}{2} dN_B \text{ folgt: } \mu_A + 2\mu_B = \mu_{AB_2}$$

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Gleichgewicht einer chem. Reaktion/ Massenwirkungsgesetz (2)

Für verdünnte Lösungen gilt der Ansatz: $\mu = \mu_0 + kT \cdot \ln \frac{c}{c_0}$ c : Konzentrationen

$$\rightarrow \mu_{A,0} + kT \cdot \ln \frac{c_A}{c_{A,0}} + 2\mu_{B,0} + 2kT \cdot \ln \frac{c_B}{c_{B,0}} - \mu_{AB_2,0} - kT \cdot \ln \frac{c_{AB_2}}{c_{AB_2,0}} = 0$$

$$\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} + 2 \ln \frac{c_B}{c_{B,0}} - \ln \frac{c_{AB_2}}{c_{AB_2,0}} = \frac{\mu_{AB_2,0} - \mu_{A,0} - 2\mu_{B,0}}{kT} \rightarrow \frac{c_A \cdot c_B^2}{c_{AB_2}} = \frac{c_{A,0} \cdot c_{B,0}^2}{c_{AB_2,0}} \exp\left(\frac{\mu_{AB_2,0} - \mu_{A,0} - 2\mu_{B,0}}{kT}\right)$$

Massenwirkungsgesetz (Guldberg/Waage, 1867)

für die chemische Reaktion $A+2B \rightleftharpoons AB_2$

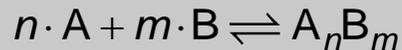
$$\frac{c_{AB_2}}{c_A \cdot c_B^2} = K(T) = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

ΔG : Freie Reaktionsenthalpie

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Massenwirkungsgesetz in Kröger-Vink-Schreibweise

Die Konzentrationen der Edukte und Produkte im Gleichgewicht der chemischen Reaktion



ergeben sich aus dem Massenwirkungsgesetz.

$$\frac{[A_n B_m]}{[A]^n \cdot [B]^m} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

ΔG : Freie Reaktionsenthalpie

k : Boltzmannkonstante

T : absolute Temperatur

k_0 : Konstante

Die stöchiometrischen Koeffizienten n , m erscheinen dabei als Potenzen der Teilchenkonzentration $[A]$, $[B]$.

Beispiel: Bildung von Schottky-Defekten

In Kröger-Vink-Notation lautet die Bildung von Schottky-Punktdefekten der Atomsorte A:



Anwendung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{[V_A] \cdot [A_A]}{[A_A]} = [V_A] = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

(vergleiche Abschnitt Kristallfehler)

1.7 Thermische und mechanische Aspekte Wärmeübertragung durch Wärmeleitung



Joseph Fourier
* 1768 † 1830

Wärmeleitung durch
Gitterschwingungen
(Phononen)
Elektronen

Durchtretende Wärmeleistung P

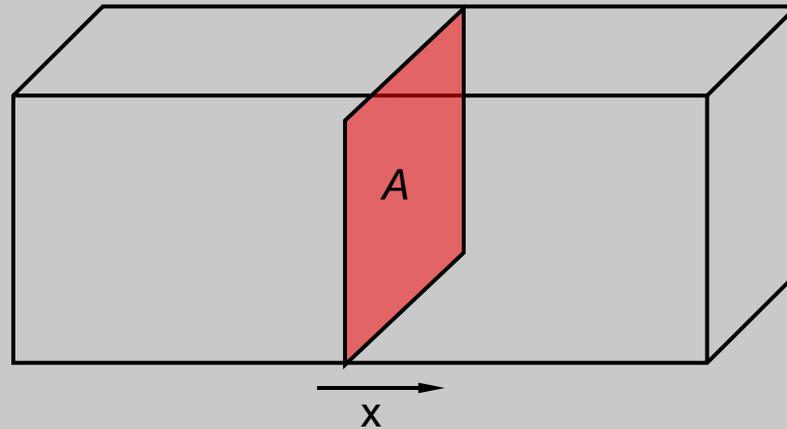
Fourier-Gesetz

$$P = -\lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx}$$

λ : Wärmeleitfähigkeit (Einheit W/(m·K))

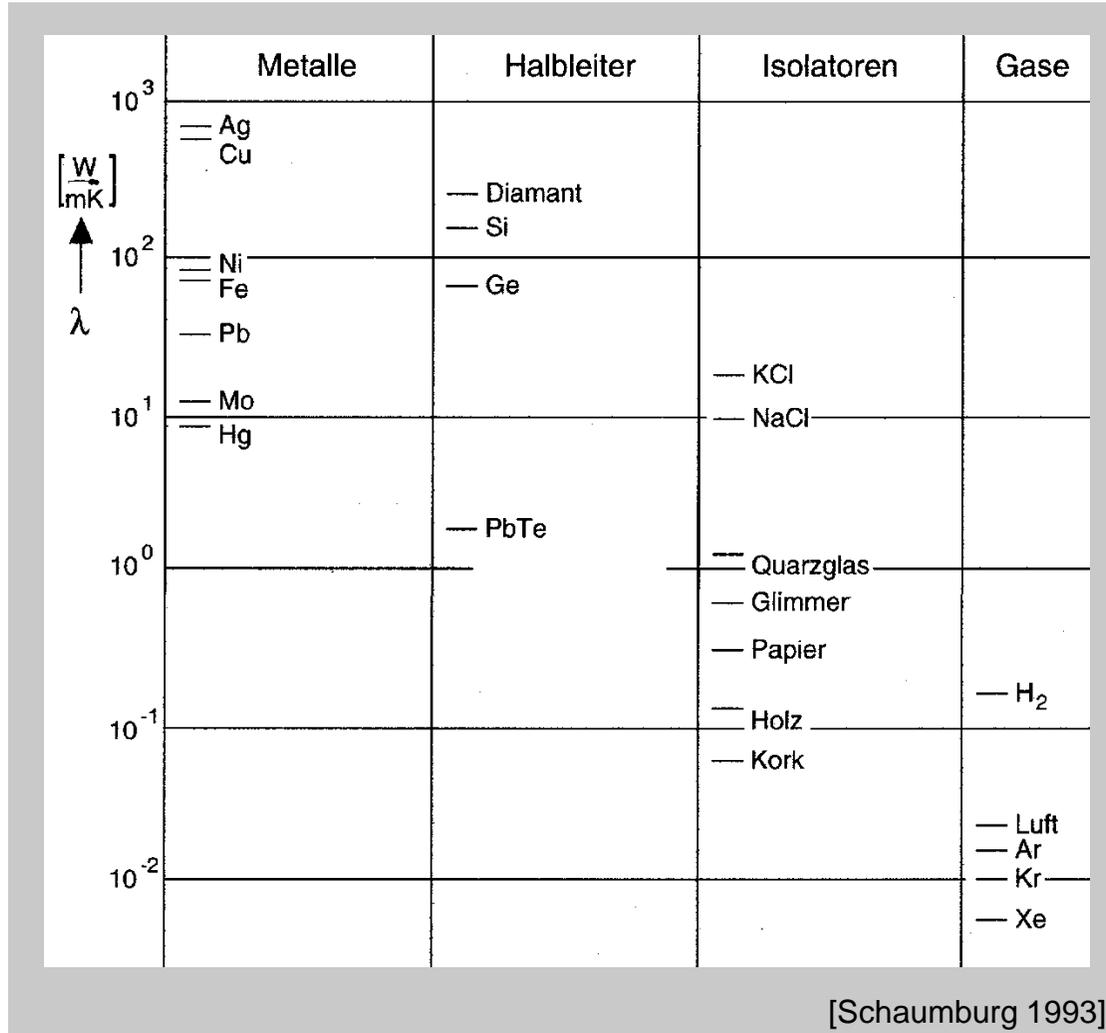
Wärmestromdichte

$$q_W = -\lambda_W \cdot \frac{dT}{dx}$$



1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Wärmeleitfähigkeit verschiedener Stoffe



1.7 Thermische und mechanische Aspekte Wärmeübertragung durch Strahlung

Ausgetauschte Wärmeleistung P_{AB}

Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$P_{AB} = c \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_A^4 - T_B^4)$$

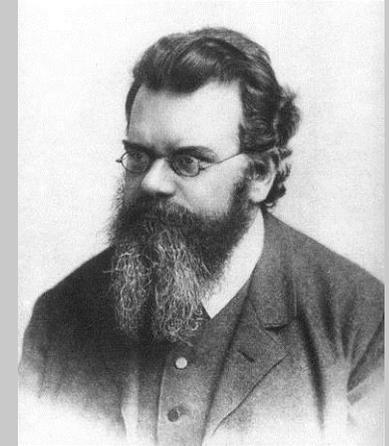
P_{AB} von A an B abgegebene
Strahlungsleistung

σ Stefan-Boltzmann-Konstante
(abgestrahlte Leistung eines
schwarzen Strahlers)

c Materialkonstante berücksichtigt
geringere Abstrahlungsfähigkeit
($0 < c < 1$)

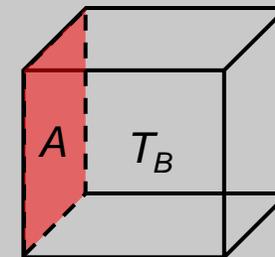
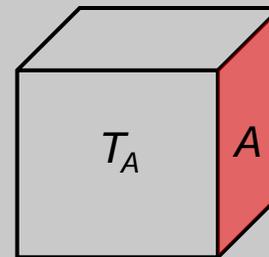


Josef Stefan
* 1835 † 1893



Ludwig Boltzmann
* 1844 † 1906

Wärmeaustausch durch Photonen



1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Wärmeübertragung durch Konvektion



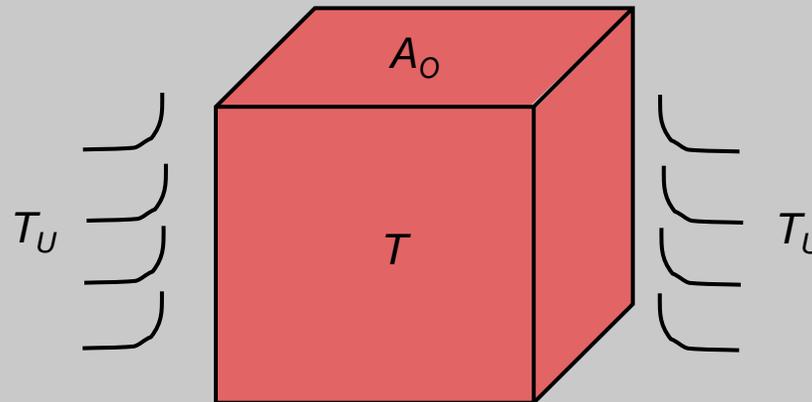
Isaac Newton
* 1643 † 1727

Übergehende Wärmeleistung P

Newton-Gesetz $P_K = \alpha_K \cdot A_O \cdot (T - T_U) = G_{th} \cdot (T - T_U)$

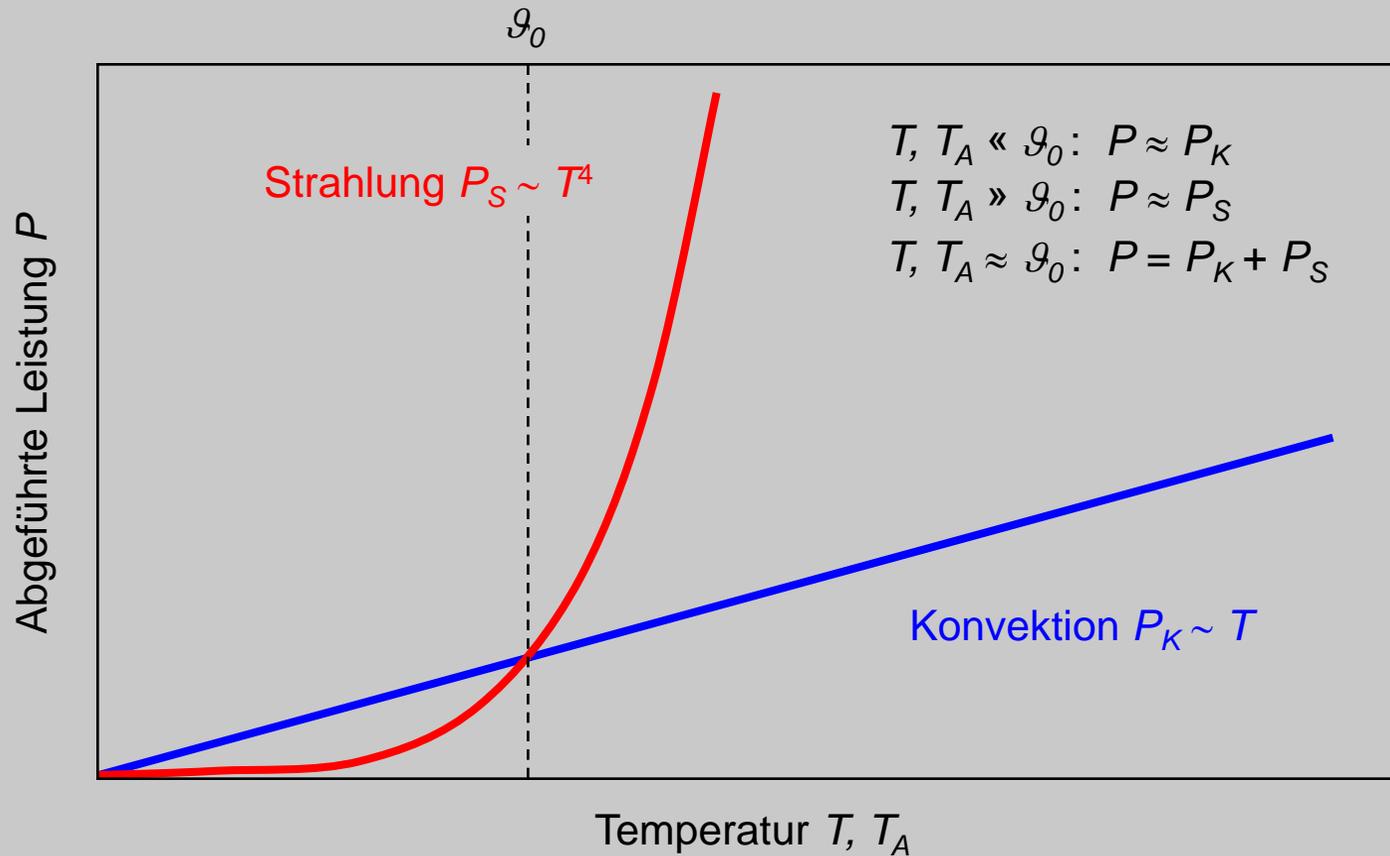
- T : Temperatur des Körpers
- T_U : Temperatur des umgebenden Mediums
- G_{th} : Wärmeleitwert
- α_K : Wärmeübergangszahl (Materialkonstante)
- A_O : Oberfläche des Körpers

Wärmeübergang an Grenzfläche



1.7 Thermische und mechanische Aspekte

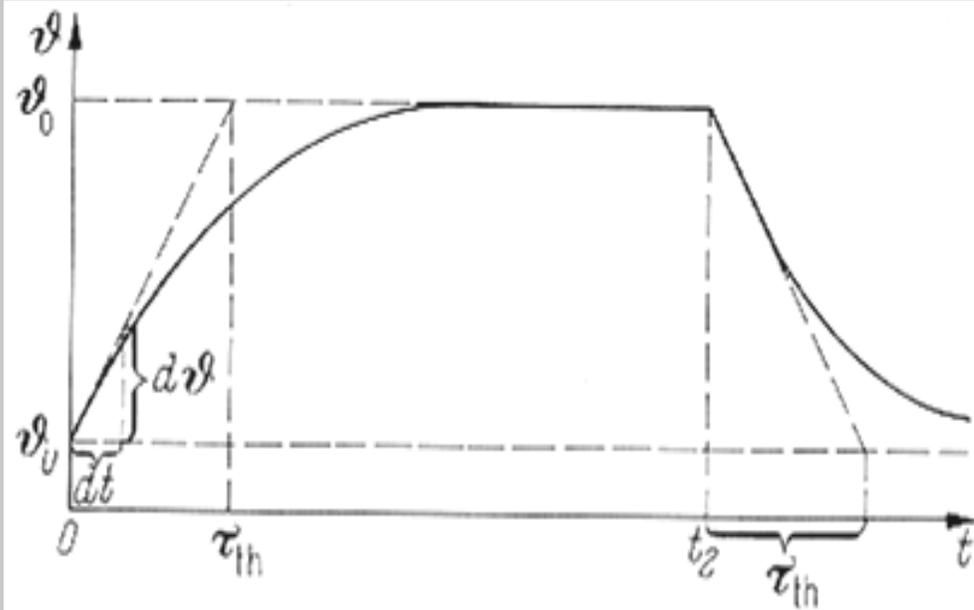
Vergleich der abgeführten Leistungen



[Zinke 1982]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Wärmezeitkonstante und spezifische Wärmekapazität



[Zinke 1982]

Symbol	Einheit	Größe
P	W	el. Leistung
τ_{th}	s	Zeitkonstante
ϑ_U	K	Umgebungstemperatur
ϑ_0	K	Endtemperatur
m	g	Masse des NTC
c	Ws/gK	spez. Wärmekapazität

Beispiel:

$c = 0,7 \text{ Ws/gK}$ für viele NTC-Materialien

Exponentieller Anstieg und Abfall mit Zeitkonstanten τ_{th}

Aus dem Anstieg zum Zeitpunkt $t = 0$ folgt $\tau_{th} = c \cdot m \cdot \frac{\vartheta_0 - \vartheta_U}{P}$

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Beiträge zur Wärmekapazität

Molare Wärmekapazität

$$c_{W,m} = \frac{\partial U}{\partial T} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$$

Innere Energie

$$U(T) = \underbrace{3/2 N_A \cdot kT}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{3/2 N_A \cdot kT}_{\text{pot. Energie}} = 3 N_A \cdot kT$$

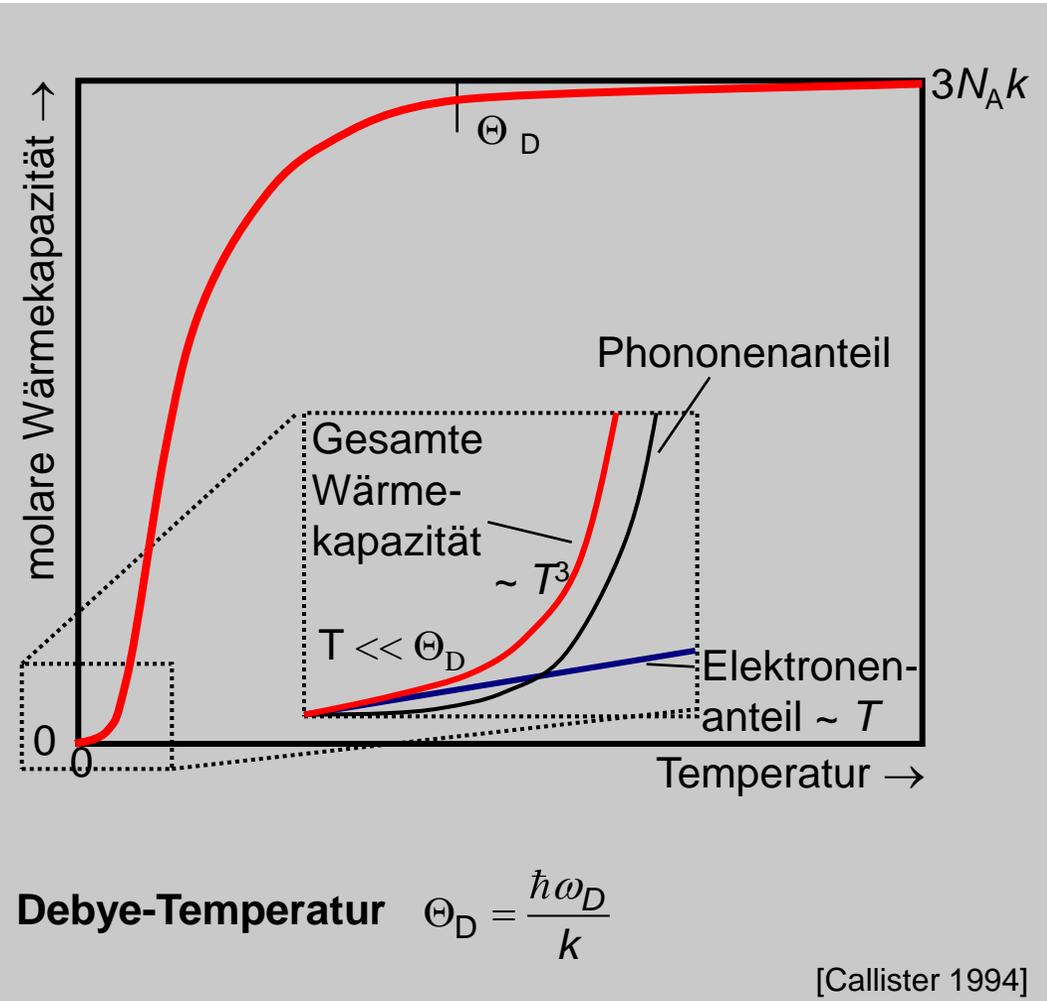
Quantisierung der Gitterschwingungen

Dulong-Petit-Gesetz (für hohe T)

$$c_{W,m} = 3N_A k \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

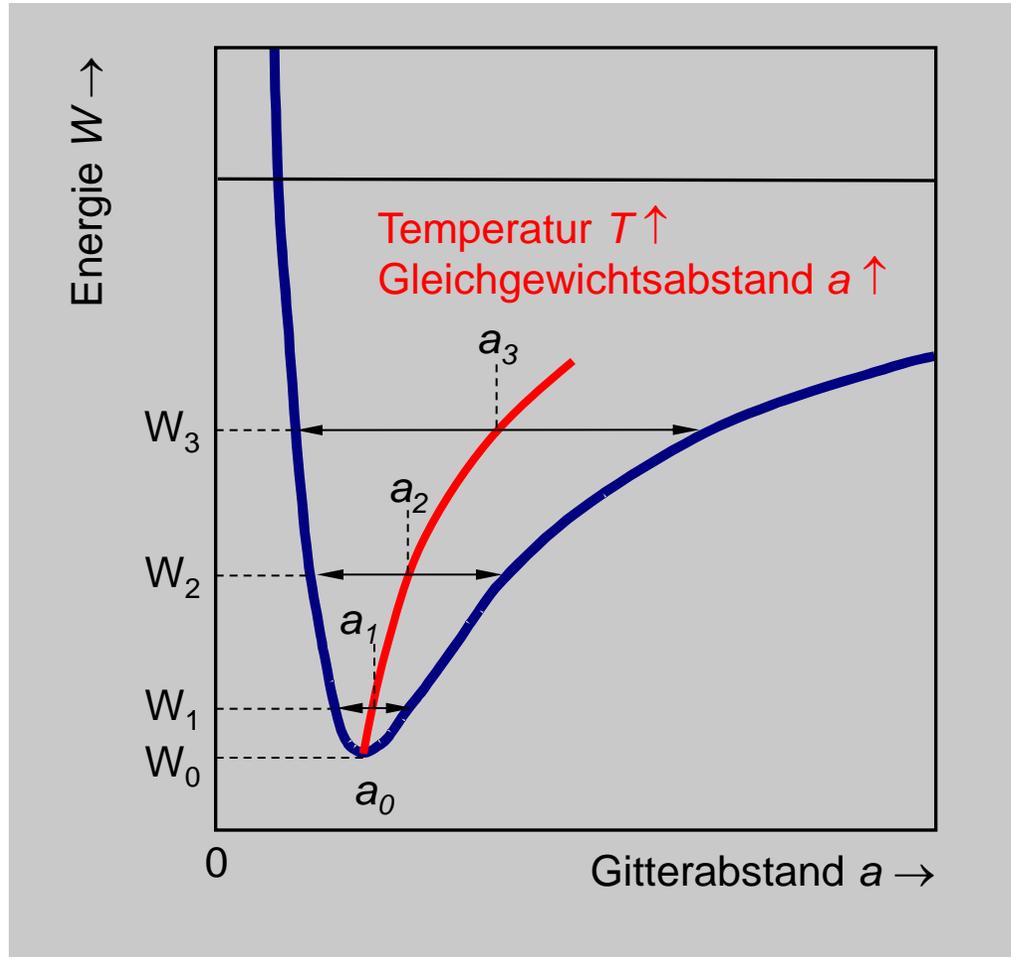
Debyesches- T^3 -Gesetz (für tiefe T)

$$c_{W,m} \approx 234 N_A k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$



1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Thermische Ausdehnung von Werkstoffen



Mit steigender Temperatur T nimmt die Gitter Schwingungsenergie auf (W_1, W_2, W_3).

Aufgrund der Asymmetrie in der potentiellen Energie verändert sich die Gleichgewichtslage, um die die Atome schwingen.

⇒ **Gitterkonstante a wird größer.**

Beschreibung durch thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

[Callister 1994]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Thermischer Ausdehnungskoeffizient und Grüneisensche Regel

Definitionen:
lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten

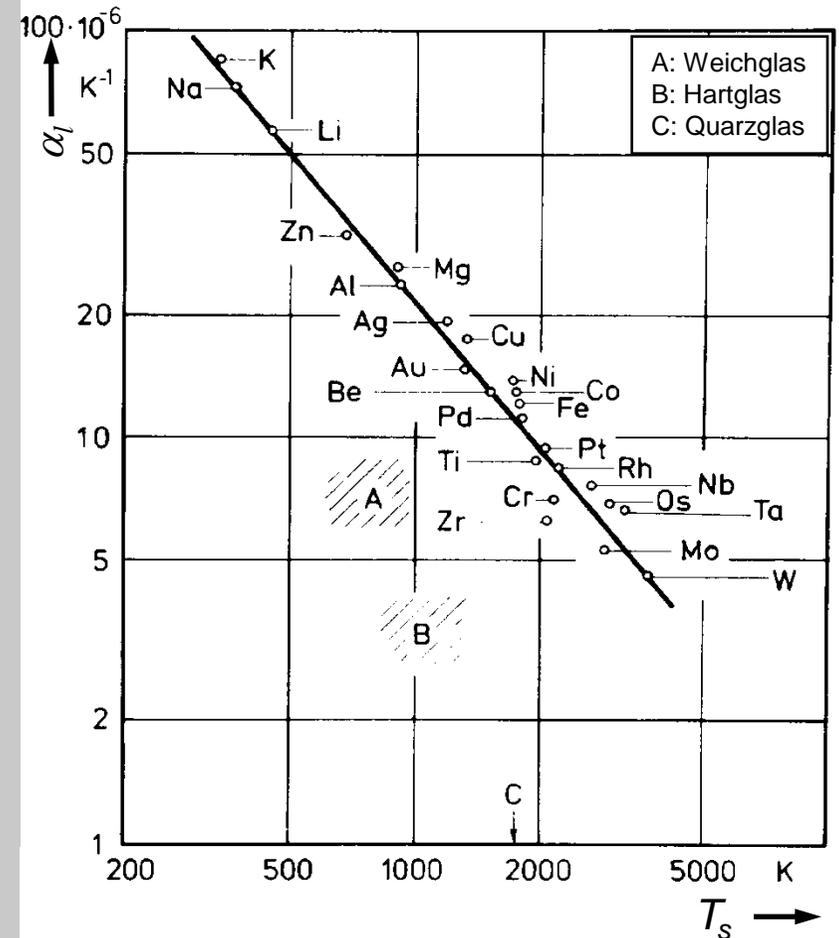
Volumenausdehnungskoeffizient $\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_V \cdot \Delta T$

Längenausdehnungskoeffizient $\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \cdot \Delta T$

Grüneisensche Regel

$$\alpha_l \sim \frac{1}{T_S}$$

T_S : Schmelztemperatur

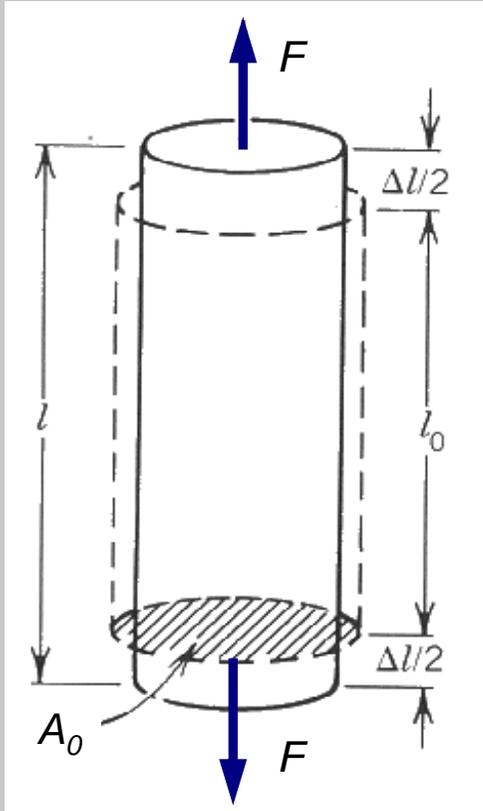


[v. Münch 1993]

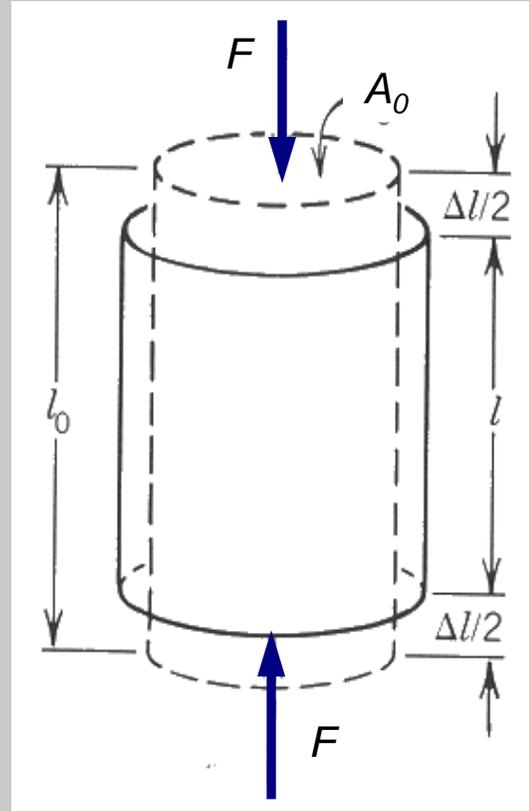
1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Arten mechanischer Beanspruchung (1)

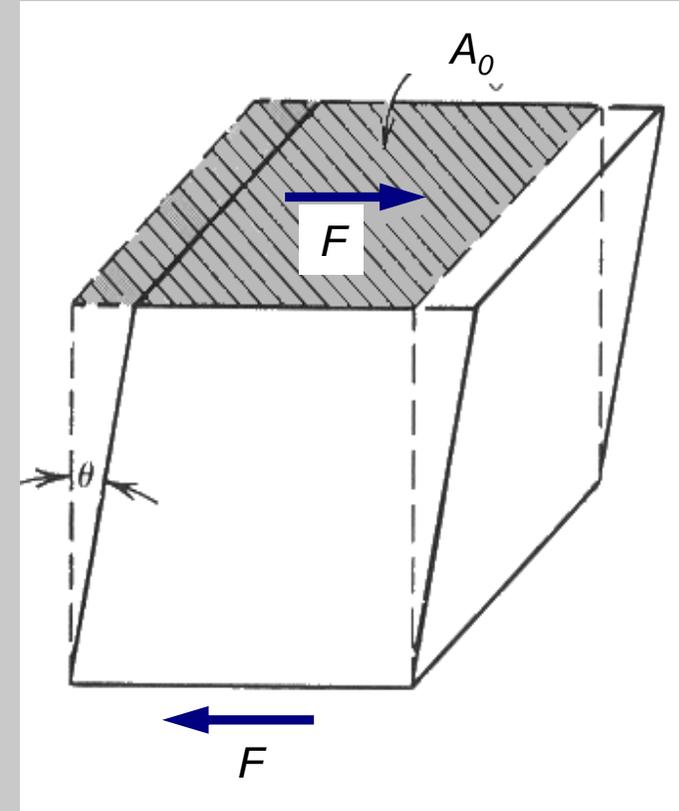
Zug



Druck



Scherung



[Callister 1994]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Arten mechanischer Beanspruchung (2)

Zug, Druck

mechanische Spannung $\sigma_M = \frac{F}{A_0}$

Dehnung / Kompression $\varepsilon_M = \frac{\Delta l}{l_0}$

Elastizitätsmodul E $\sigma_M = E_M \cdot \varepsilon_M$

Querkontraktionszahl
(Poissonzahl) $\nu_M = -\frac{\Delta A / A_0}{2 \cdot \Delta l / l_0}$

Scherung

Scherspannung $\tau_M = \frac{F}{A_0}$

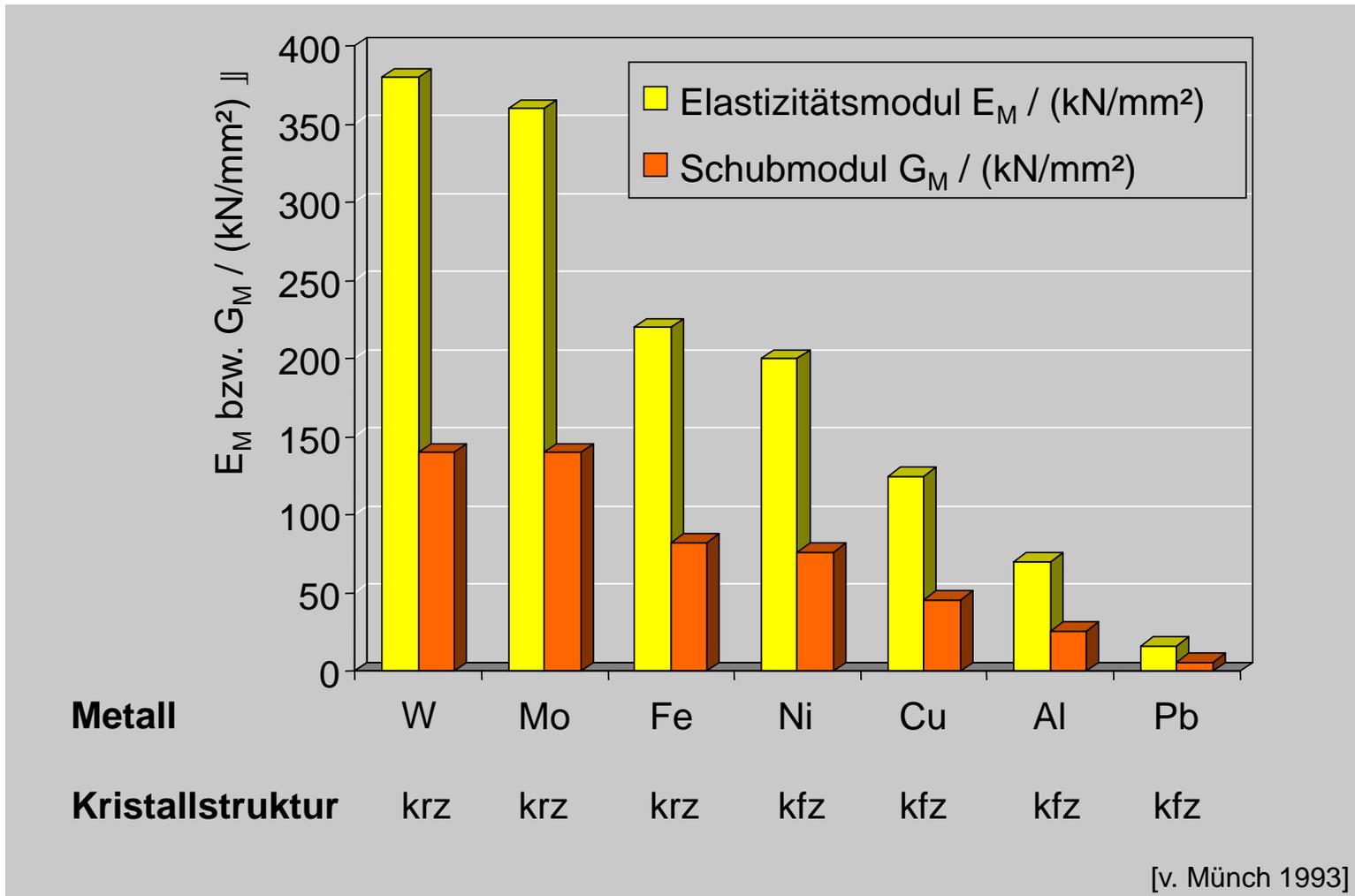
Scherung $\gamma_M = \tan \theta$

Schubmodul G $\tau_M = G_M \cdot \gamma_M$

[Callister 1994]

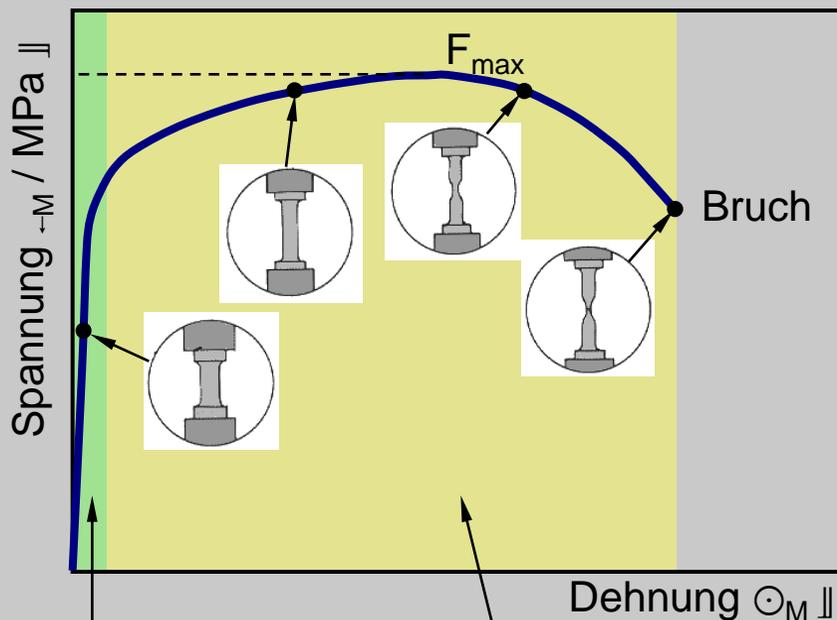
1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Elastische Module isotroper, metallischer Werkstoffe



1.7 Thermische und mechanische Aspekte Spannungs-Dehnungs-Diagramm (1)

Spannungs-Dehnungs-Diagramm

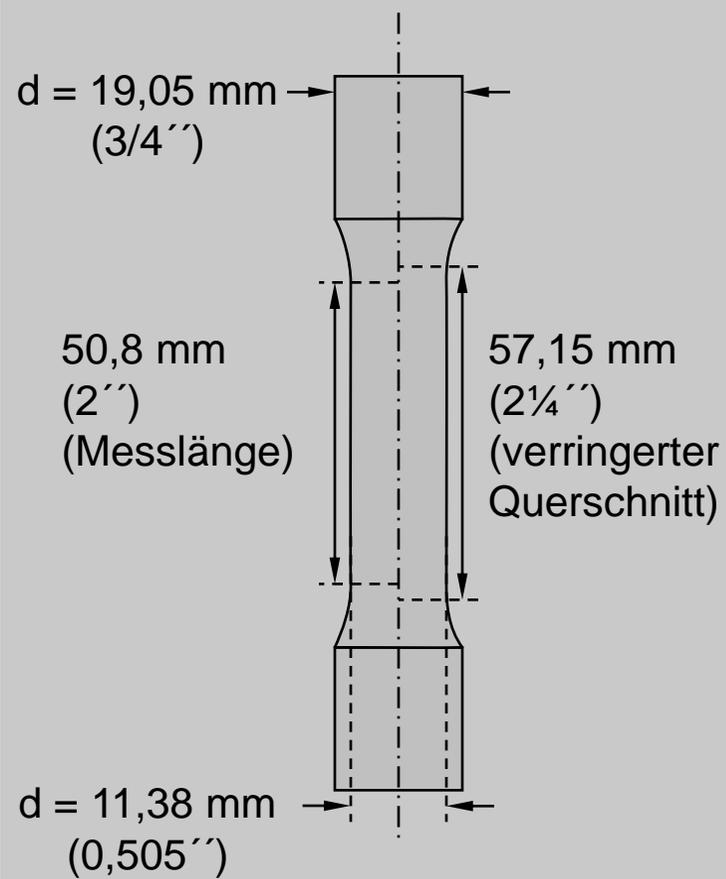


Elastische Verformung
(Hooke'sches Gesetz)

Plastische Verformung

Zugfestigkeit $\sigma_{MB} = F_{max} / A_0$

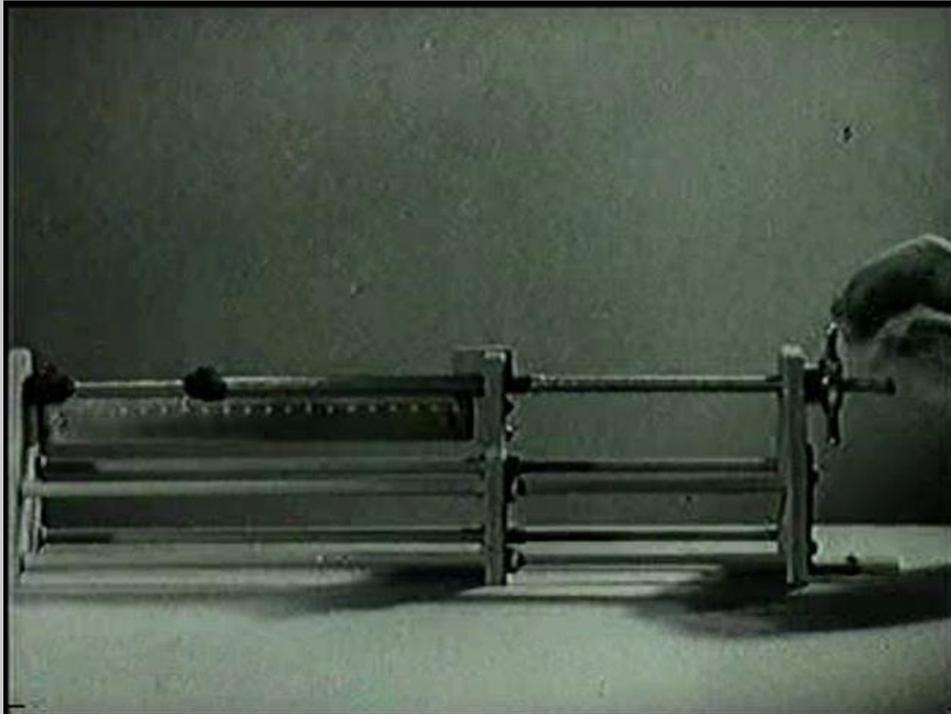
Normprobe beim Zugversuch



[Callister 1994]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte Spannungs-Dehnungs-Diagramm (2)

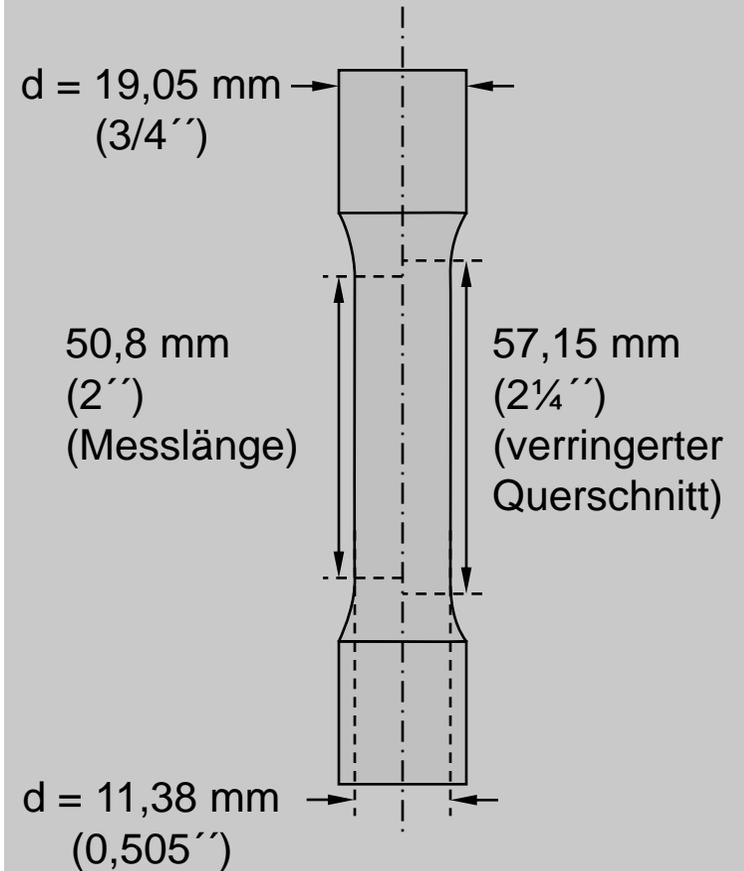
Video: Zugversuch (Zinkstab)



[<http://www.techfak.uni-kiel.de/matwis/amat/>]

Zugfestigkeit $\sigma_{MB} = F_{max} / A_0$

Normprobe beim Zugversuch

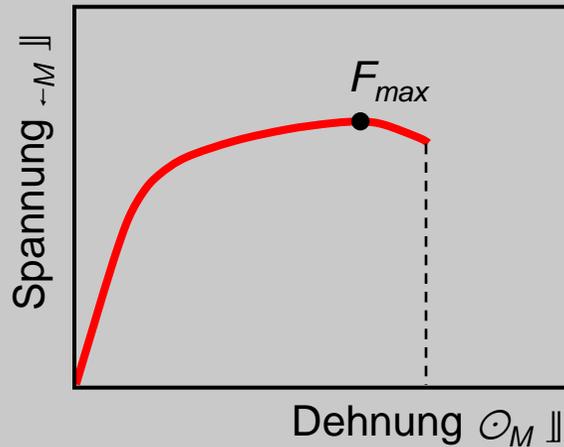


[Callister 1994]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

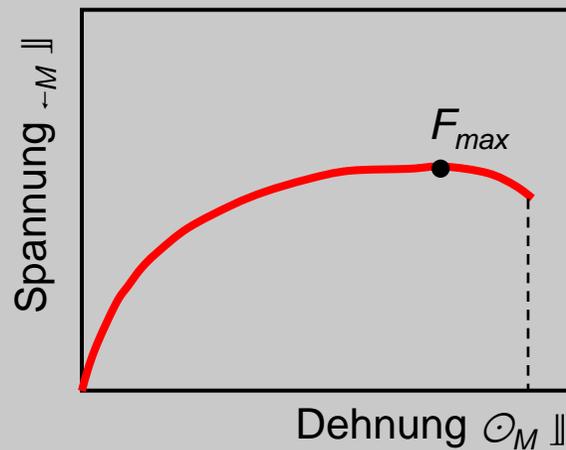
Verschiedene Typen von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen

Normaltyp



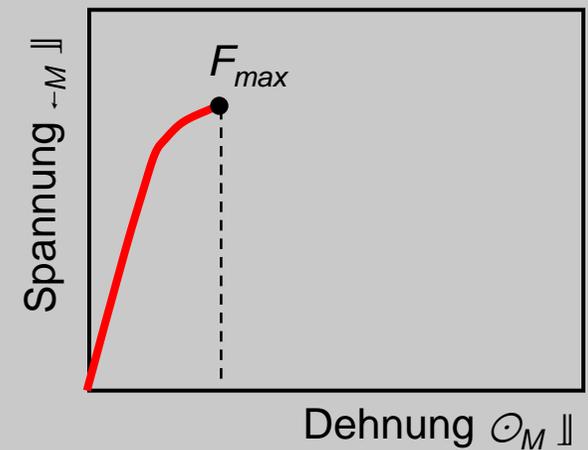
Metalle, z.B. Fe

Duktile Werkstoffe



Metalle, z.B. Al

Spröde Werkstoffe



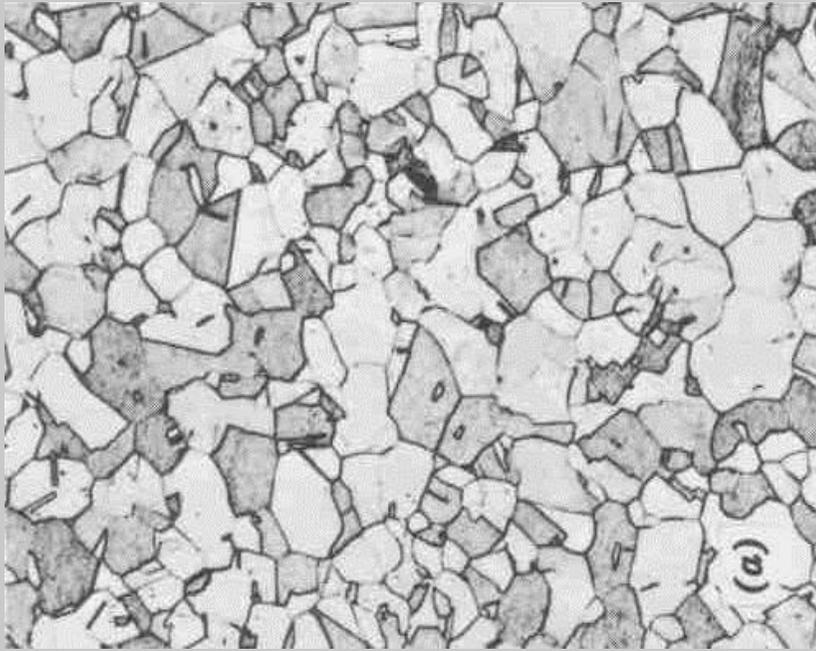
Metalloxide („Keramik“)

[v. Münch 1993]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

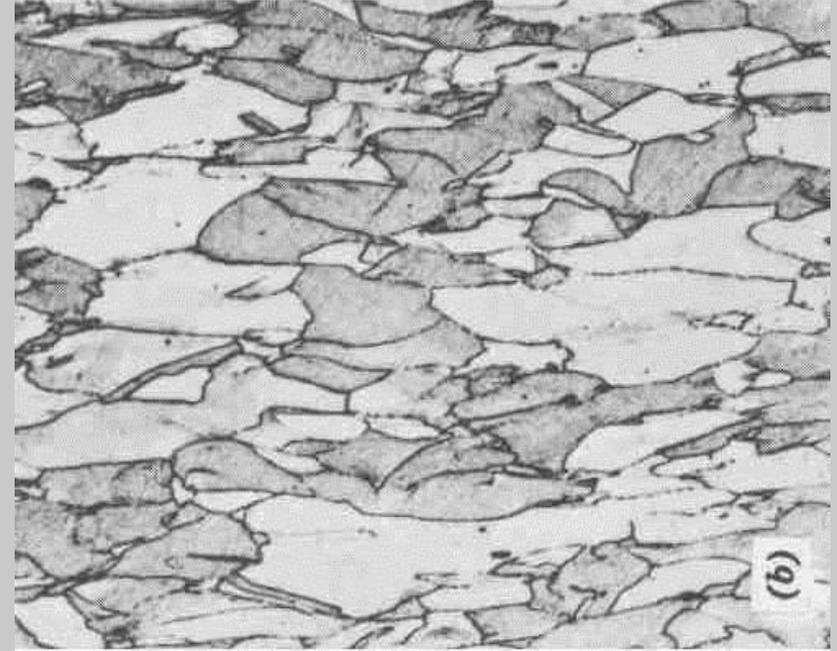
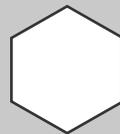
Veränderung des Gefüges durch plastische Verformung

Lichtmikroskopie am Werkstoff Stahl



300 μm

Vorher: equiaxiale Körner



300 μm

Nachher: gestreckte Körner
(Streckung parallel zur
Verformungsrichtung)



[Callister 1994]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Anhang: Temperaturkoeffizienten

Der physikalische Temperaturkoeffizient einer Stoffeigenschaft Y ist definiert als normierte Ableitung nach der Temperatur.

$$TK_Y = \frac{1}{Y(T)} \cdot \frac{dY(T)}{dT} \quad [TK] = \% K^{-1}$$

Beispiele:

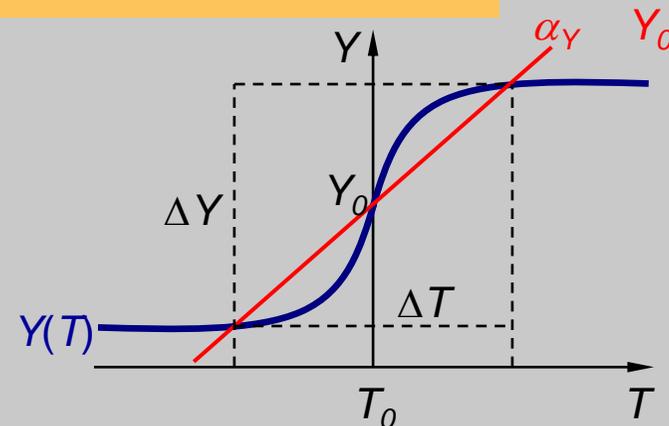
$$D = \text{konst.} \rightarrow TK_D = 0$$

$$R = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right) \rightarrow TK_R = -\frac{B}{T^2}$$

$$\sigma = e_0 \cdot n(T) \cdot \mu(T) \rightarrow TK_\sigma = TK_n + TK_\mu$$

Der lineare/ technische Temperaturkoeffizient ist eine lineare Näherung des physikalischen Temperaturkoeffizienten in einem bestimmten Intervall um die Temperatur T_0 .

$$\alpha_Y = \frac{1}{Y(T_0)} \cdot \frac{\Delta Y}{\Delta T} \quad [\alpha] = \% K^{-1}$$



Anwendung (Nennwerte $T_N = T_0$ und $Y_N = Y_0$):

$$Y(T) = Y_N \cdot (1 + \alpha_Y \cdot (T - T_N))$$