

Vorlesung 3

Kristallfehler und reale Festkörper

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

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

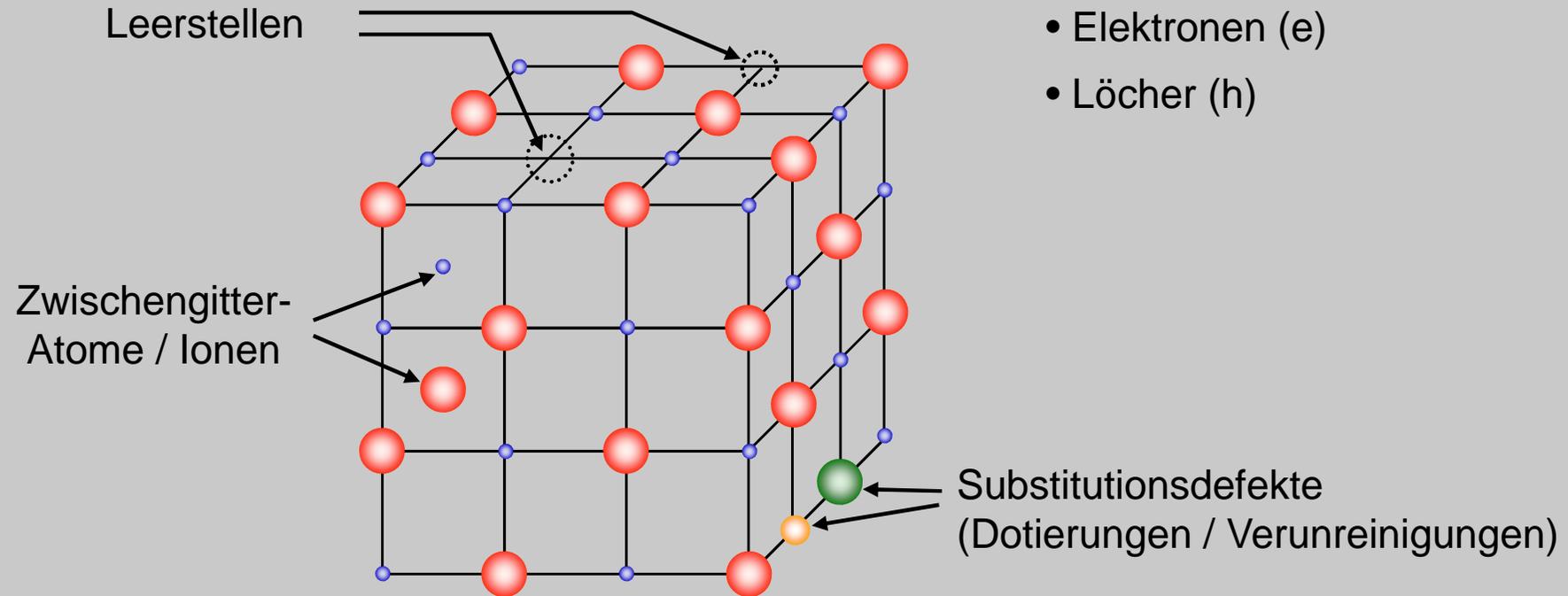
Übersicht der Kristallfehler

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

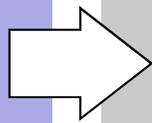


[Waser]

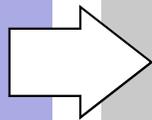
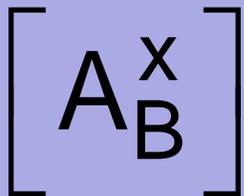
In vielen Werkstoffen (z.B. Halbleitern) bestimmen Punktdefekte die elektrischen Eigenschaften.

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Kröger-Vink-Notation zur Beschreibung von Defekten



- A Betrachtete Defektspezies, z.B.
- chemisches Element : Al, P, Ni, etc.
 - Elektron : e^- oder Loch (hole) : h^+
 - 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: •, ••, •••, ...
 - neutral: X



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

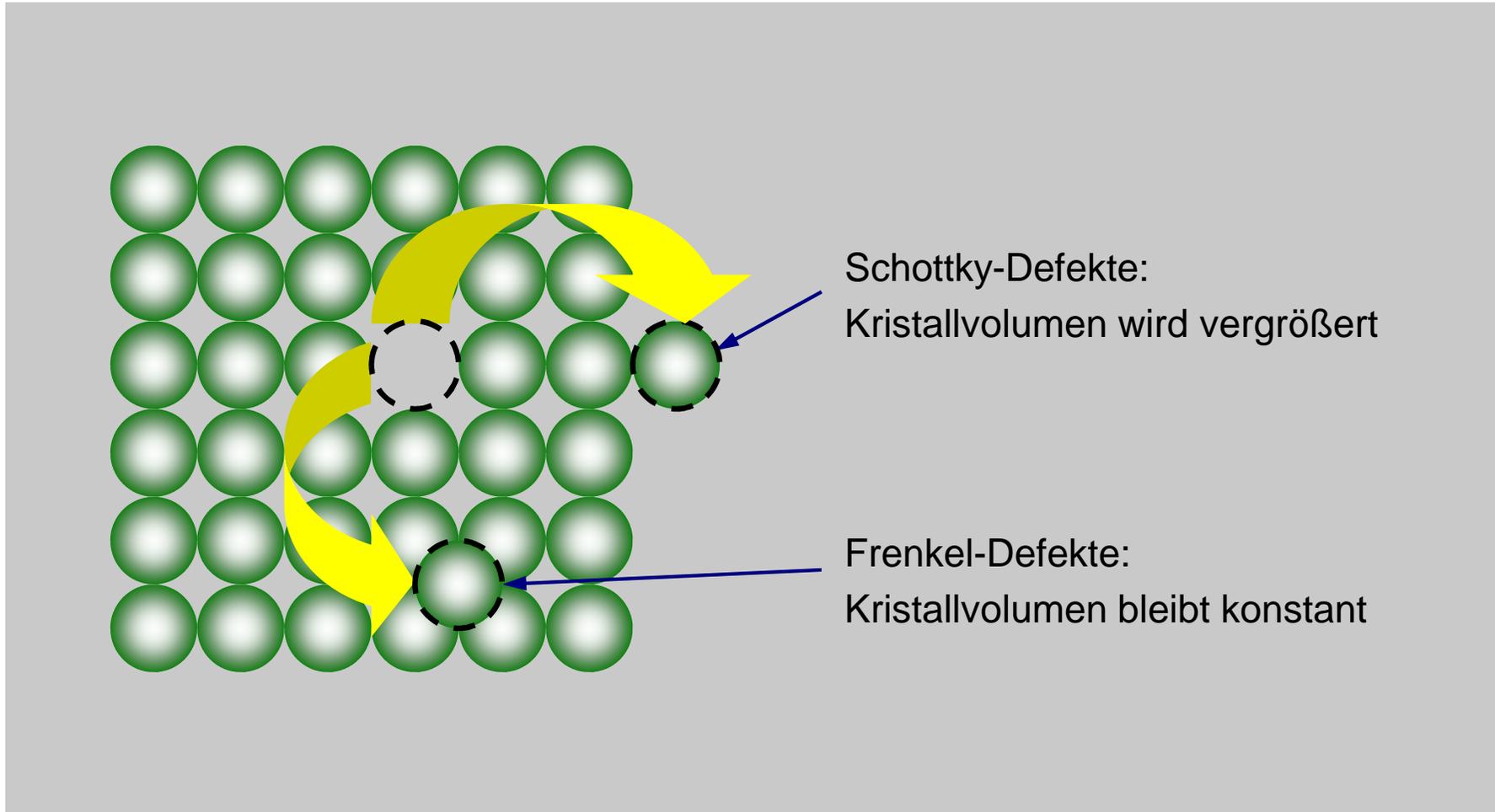
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

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)
	Al_{Si}'	einfach negativ geladenes Aluminium auf Si-Gitterplatz
BaTiO ₃	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

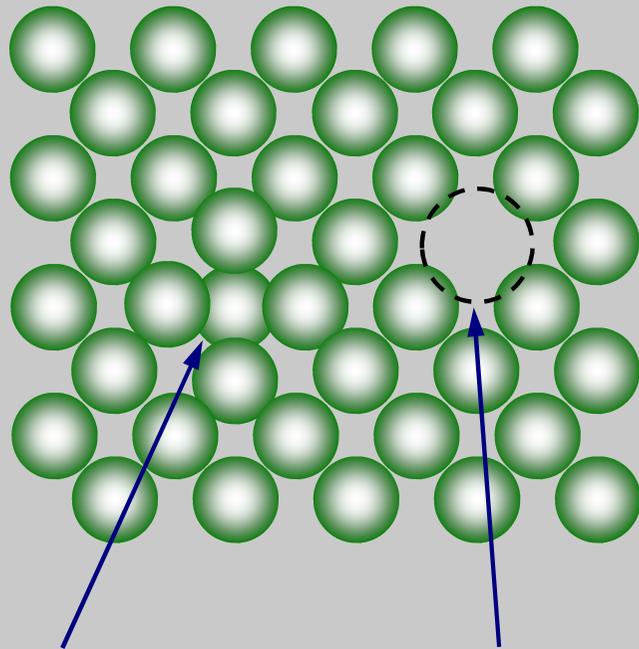
Schottky- und Frenkel-Fehlordnung



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:

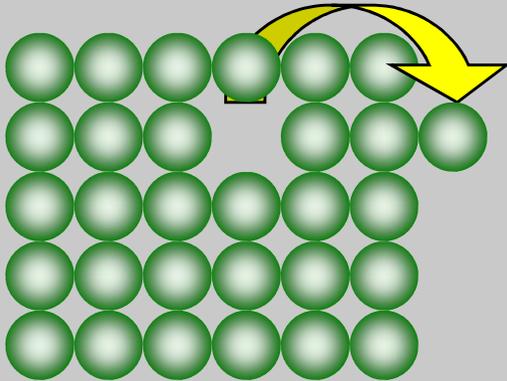
$$[V_A] = [A_i] = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_{Fr}}{kT}\right)$$

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

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

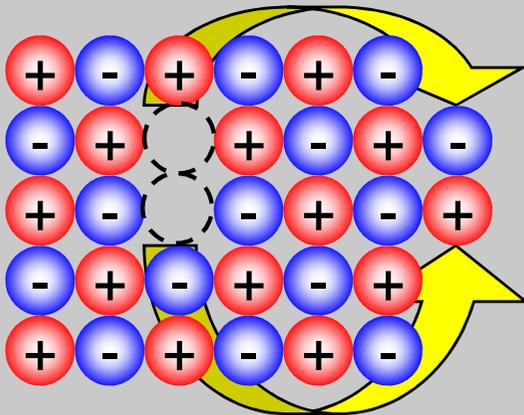
Schottky-Fehlordnung

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

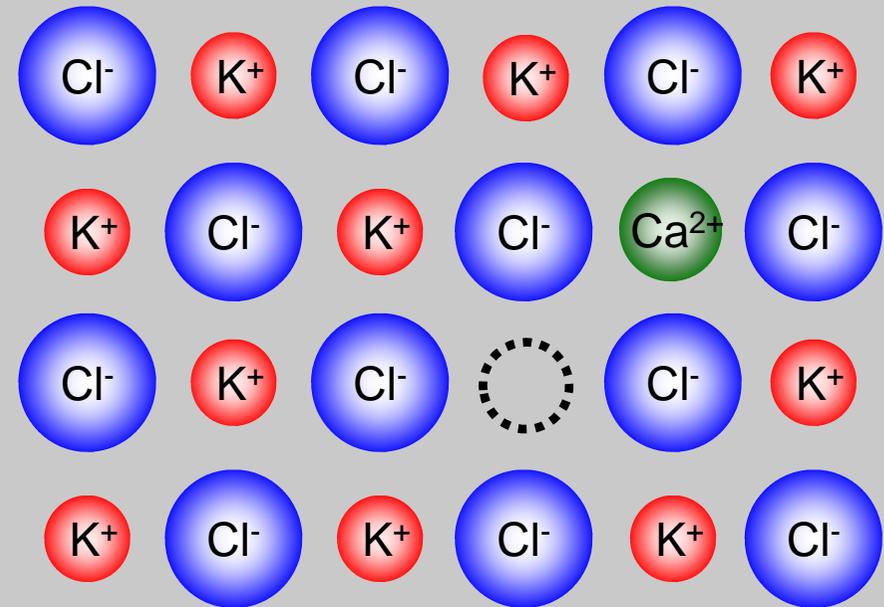
W_s Schottky-Fehlordnungsenergie
 N_0 Dichte der Gitterplätze
 k Boltzmannkonstante

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper Verunreinigungen und Leerstellen

Kristallgitter:



Verunreinigung/ Dotierung:



Einbaugleichung:



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

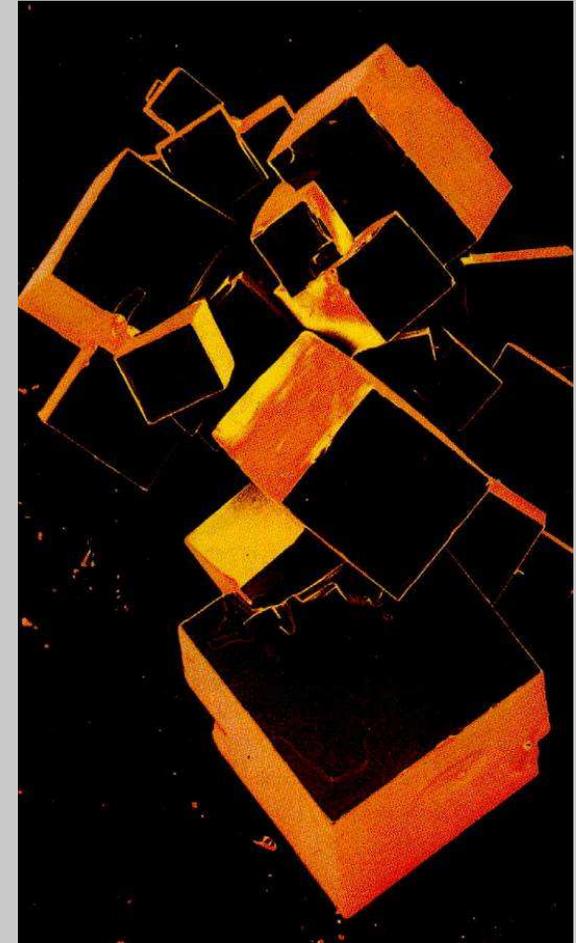
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Einkristalline und polykristalline Werkstoffe

Einkristall
Si (Silizium)
BasisØ 15 cm



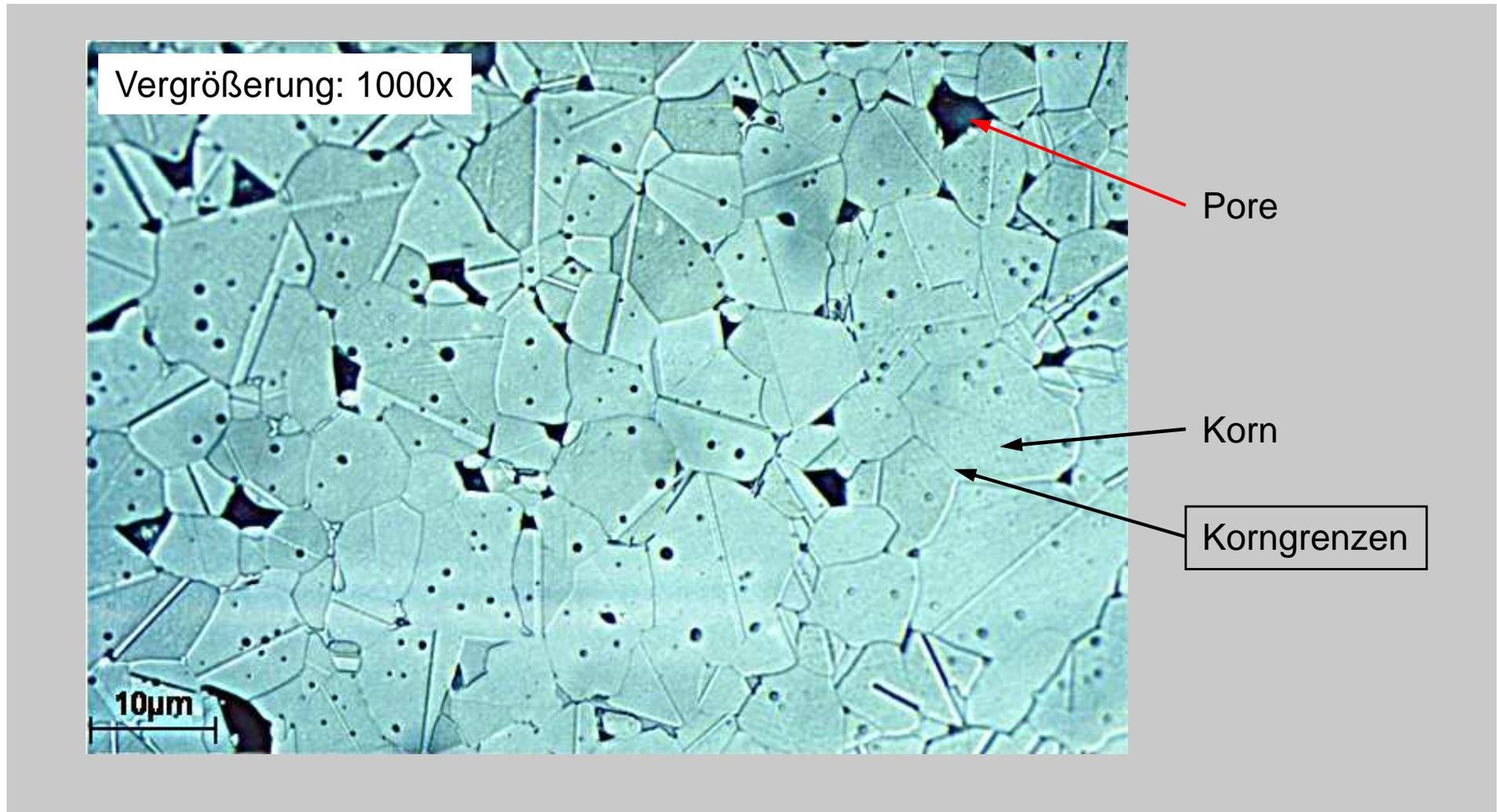
Polykristall
NaCl (Kochsalz)



[Tipler 1994]

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

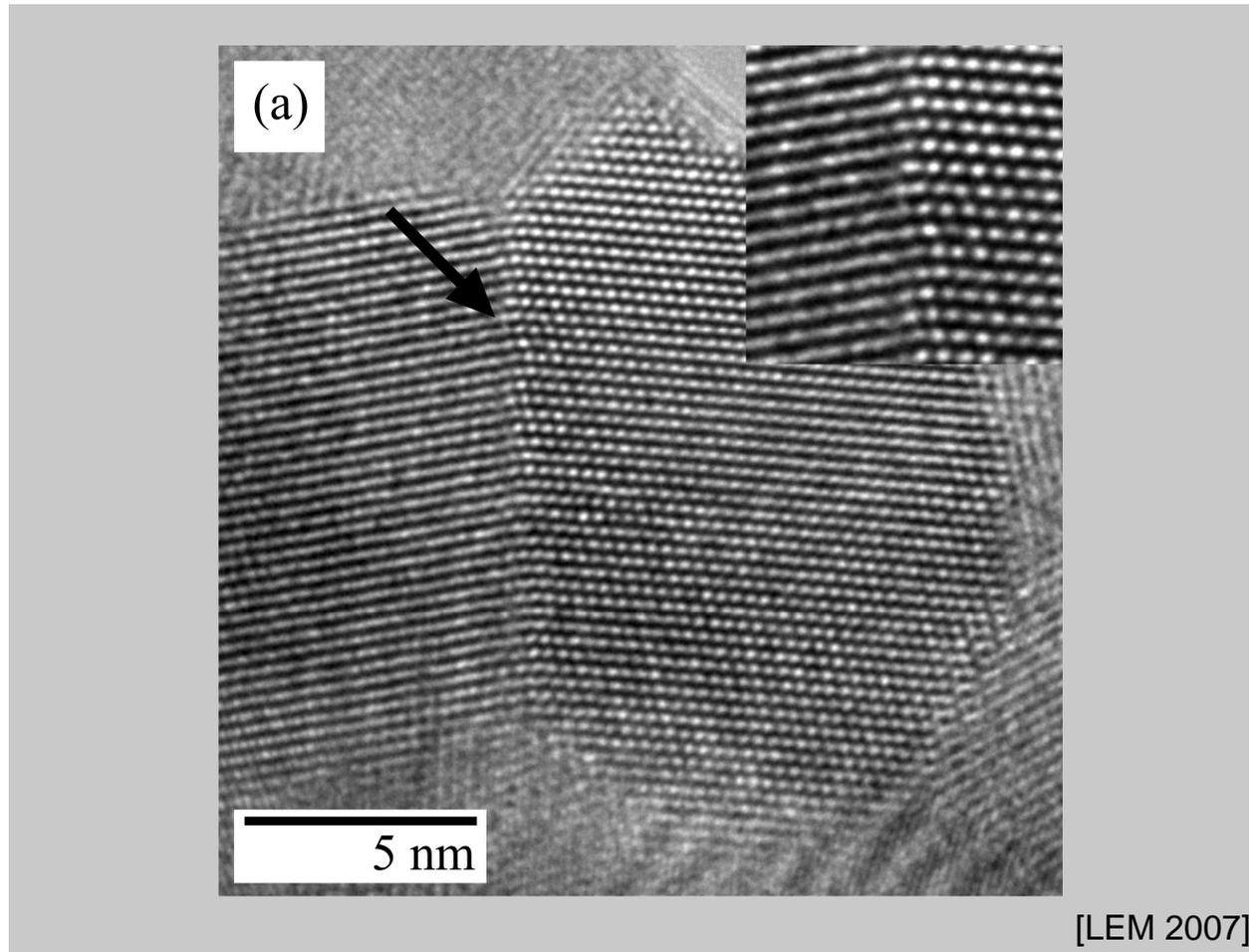
Schliffbild einer Kondensatorkeramik $(\text{Ba},\text{La})\text{TiO}_3$ Lichtmikroskopie



1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

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

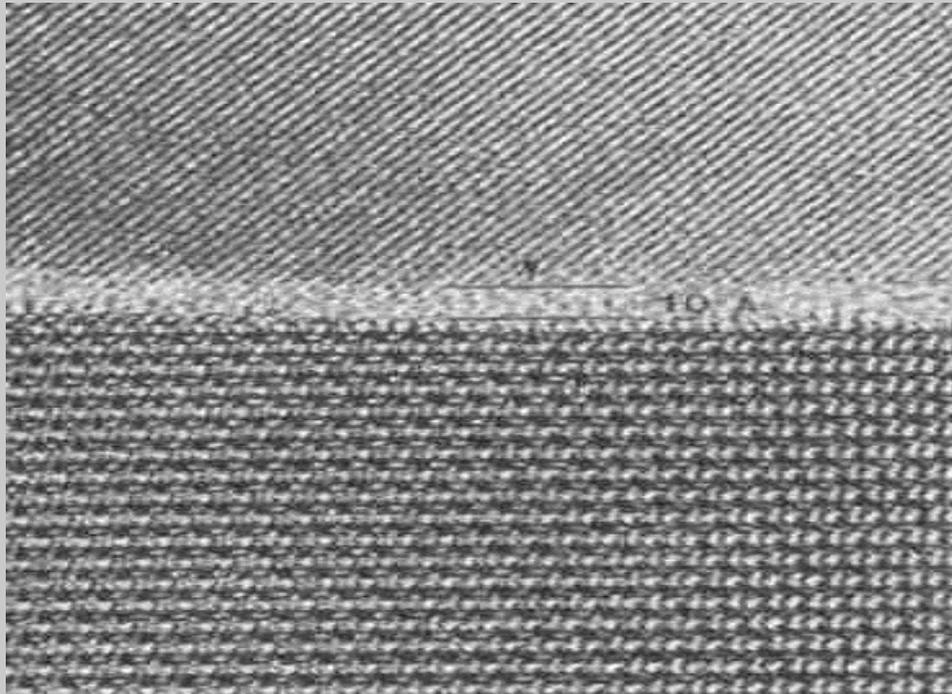
$\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid
High Resolution Transmissionselektronenmikroskopie



1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Einlagerung von Fremdatomen entlang einer Korngrenze

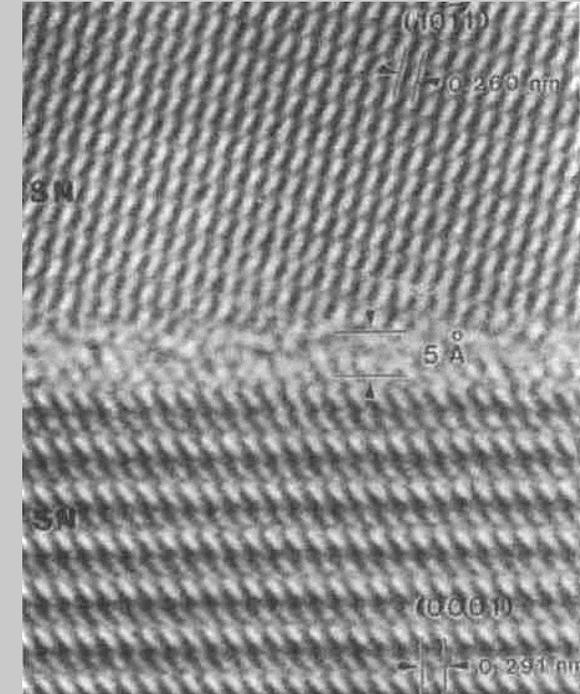
Si_3N_4 Siliziumnitrid mit Yb_2O_3 -Verunreinigung
Transmissionselektronenmikroskopie



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)

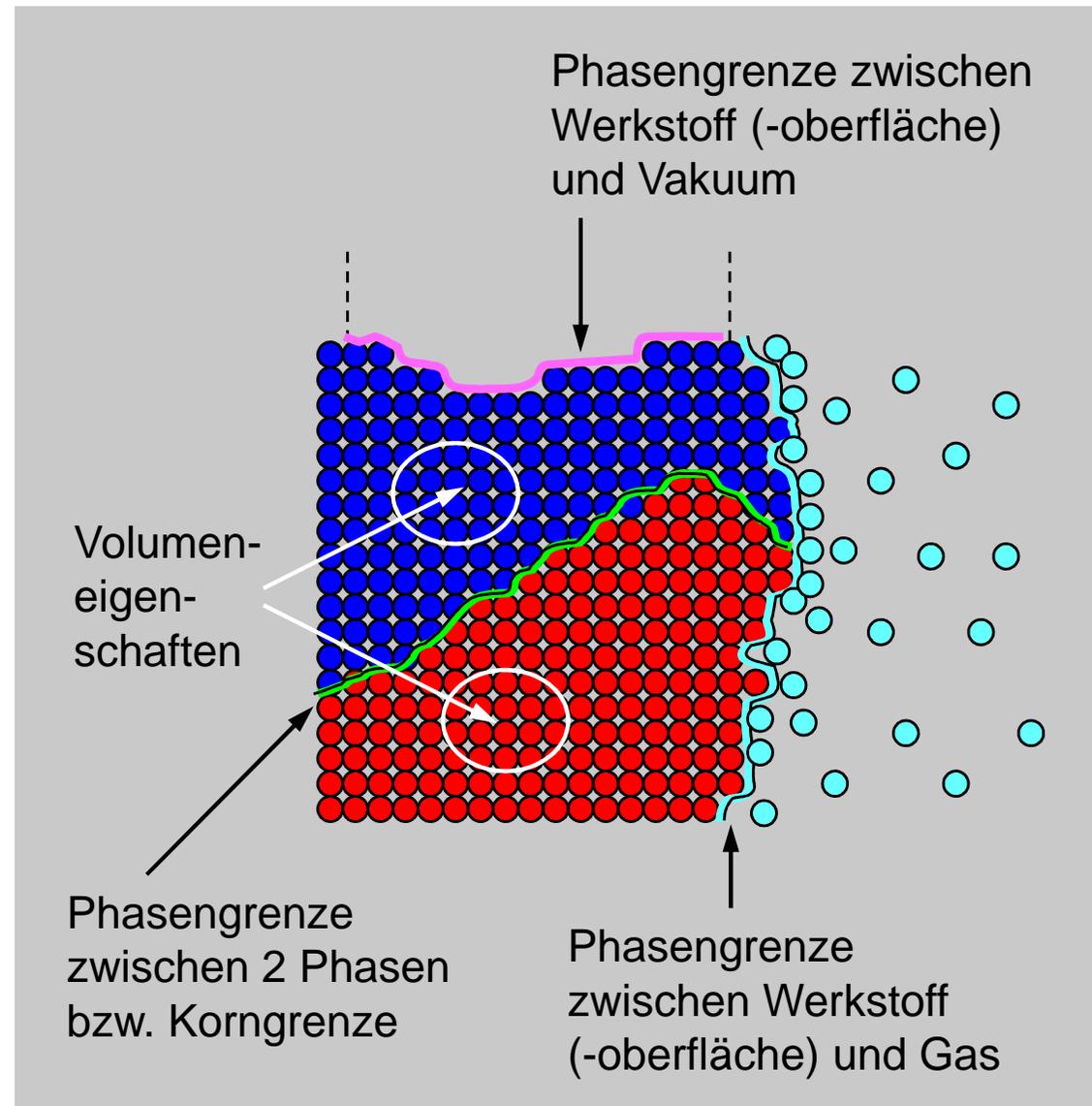
mechanisch: Oberflächenspannung

optisch: Reflexion, Brechung

Anwendung:

Lichtwellenleiter

[Waser]

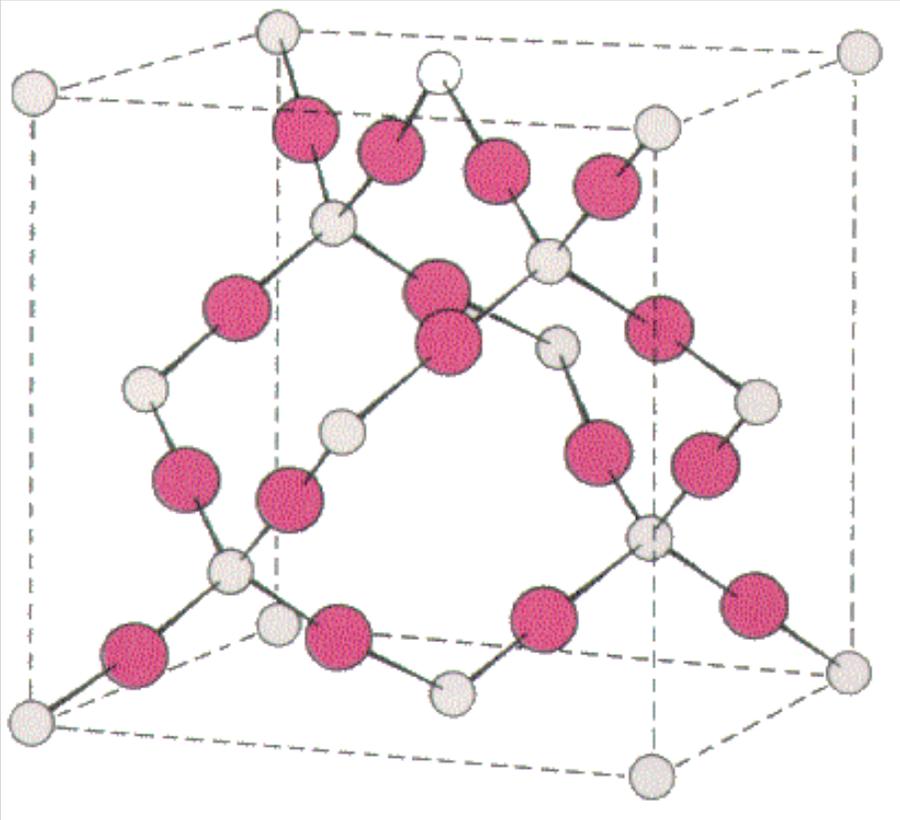


Gläser

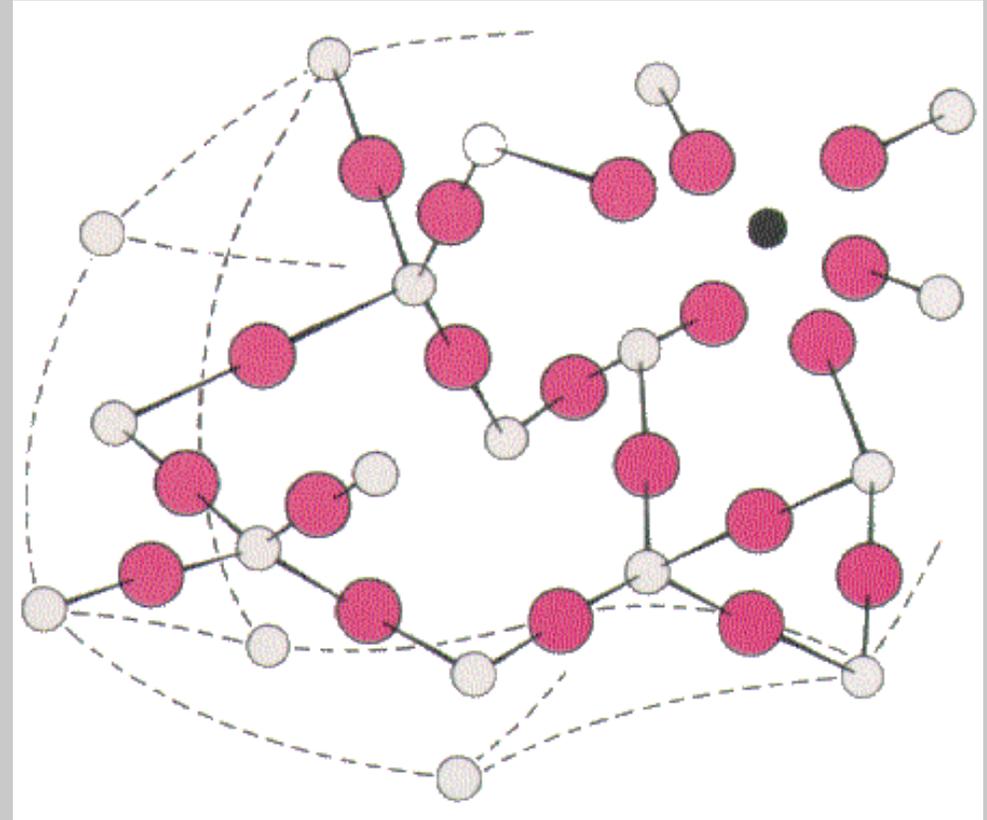
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Kristalline und Glasförmige Festkörper

Kristallin (Fernordnung vorhanden)

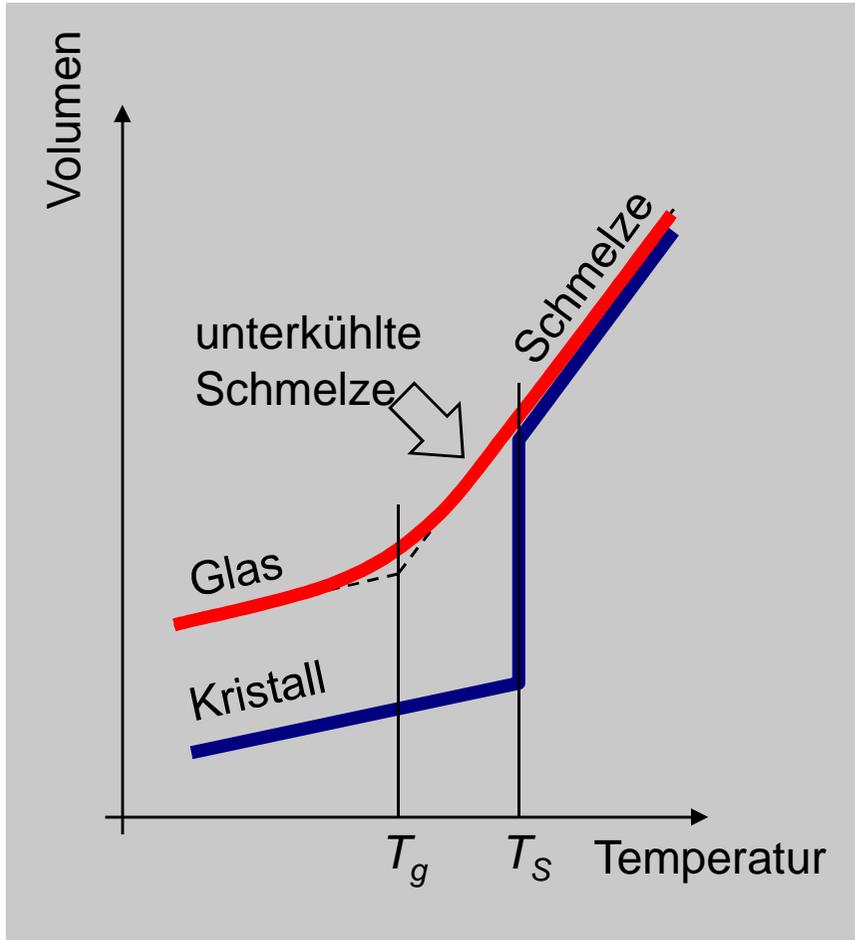


Amorph (nur Nahordnung vorhanden)



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

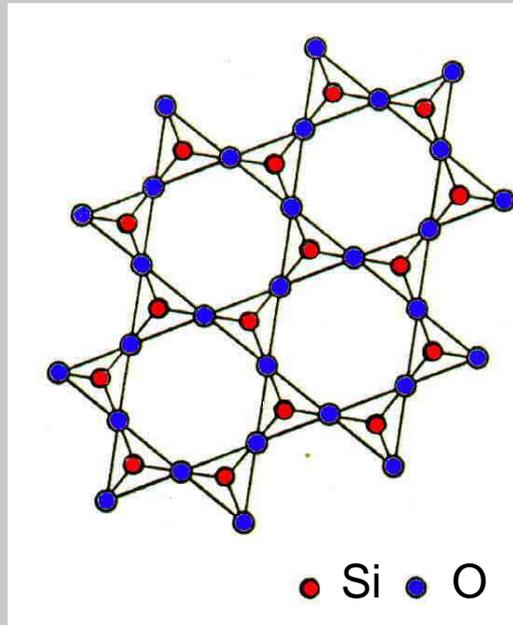
Beim Übergang von der Schmelze zum Kristall erfolgt eine diskontinuierliche Volumenänderung bei T_S .

Im physikochemischen Sinn ist Glas eine eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

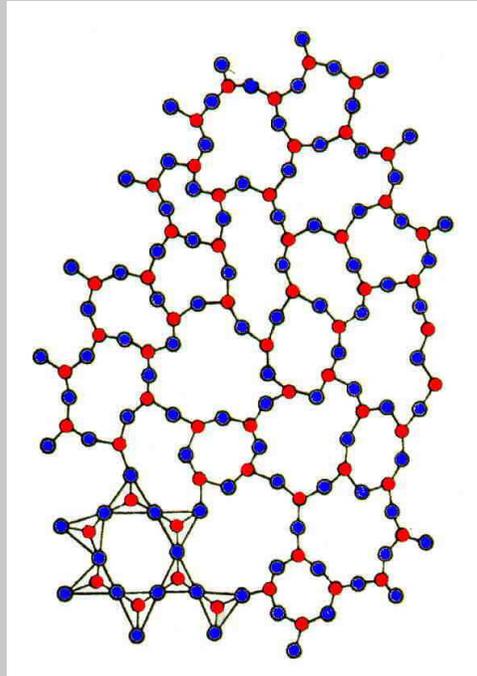
Netzwerkhypothese

Kristallines SiO₂ (Quarz)



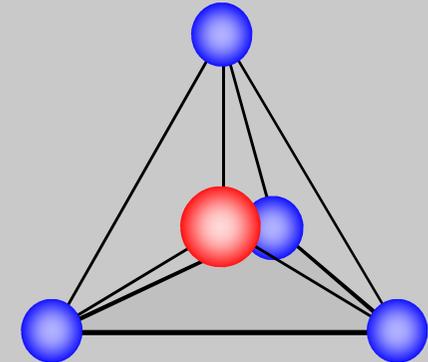
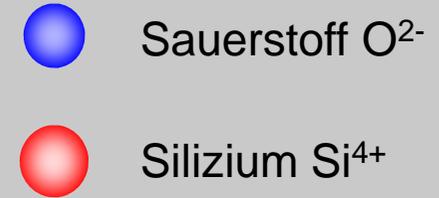
- Geordnete Vernetzung von SiO₄-Tetraedern
- Nahordnung
- streng periodische Fernordnung

Amorphes SiO₂ (Glas)



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

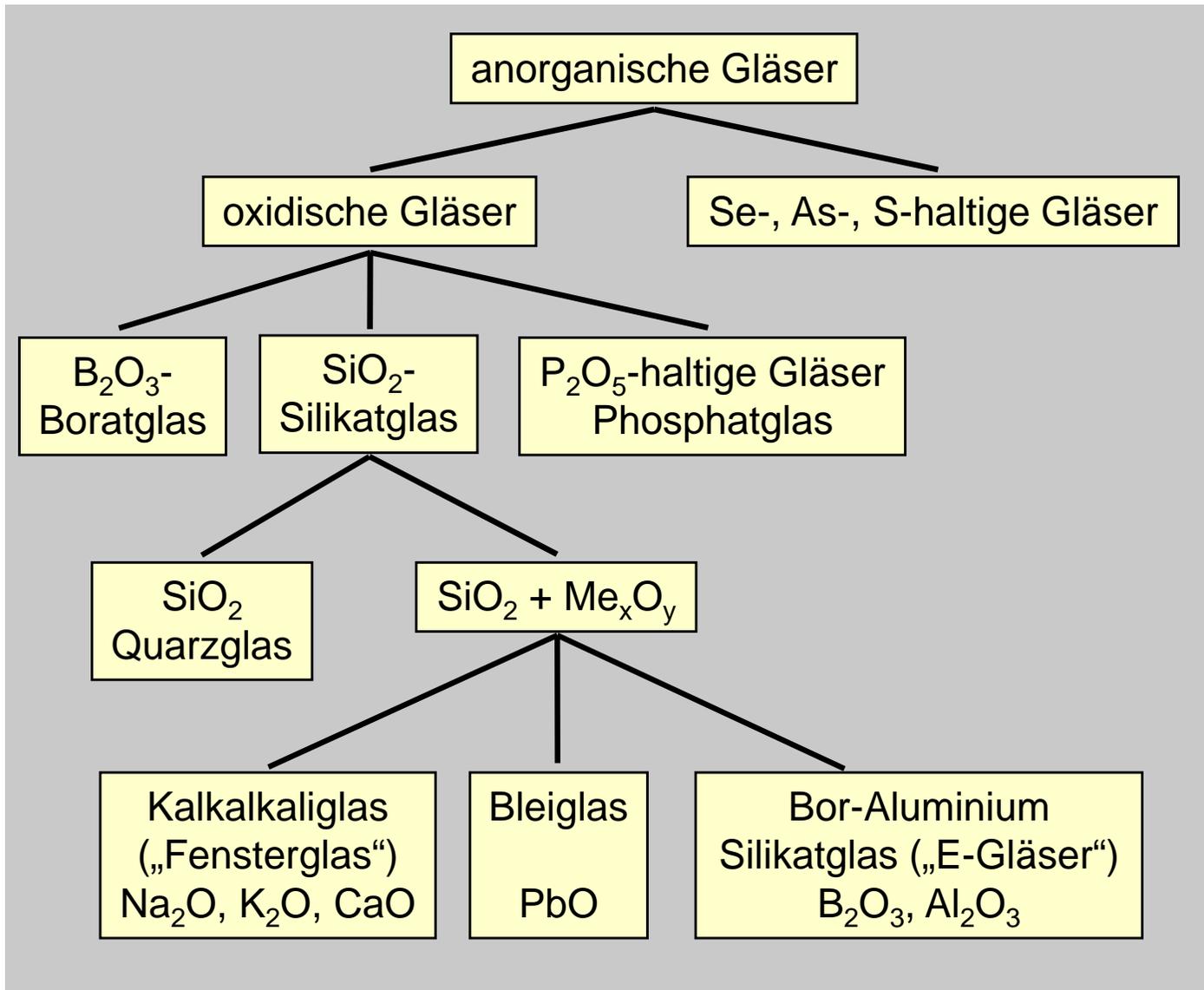
SiO₄-Tetraeder (sp³-Hybrid)



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	

Kunststoffe

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Einführung Kunststoffe/Polymere am Bsp. Polyethylen (PE)

Organische Verbindungen

Es existieren über 1 Million organische Kohlenstoffverbindungen

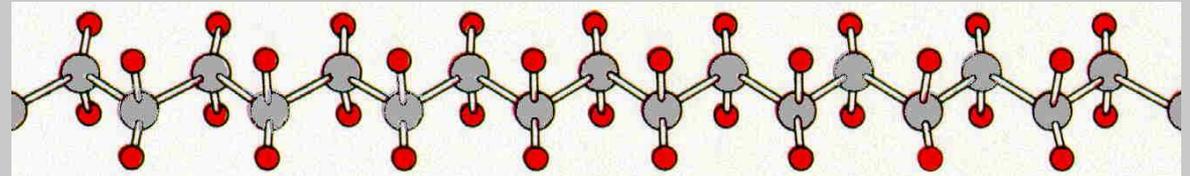
Kunststoffe sind synthetisierte organische Verbindungen

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

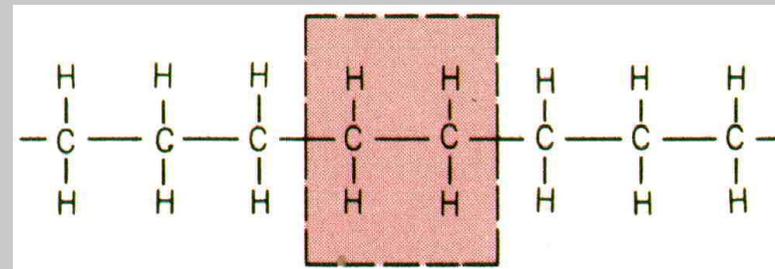
räumliche Molekülstruktur aus Monomeren



[Callister 1994]

Monomer

kleinstes, als Molekül stabiles, sich im Kunststoff wiederholendes Strukturelement

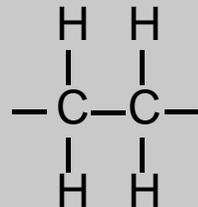


1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Übersicht der Monomere üblicher Kunststoffe/ Polymere

Polyethylen (PE)

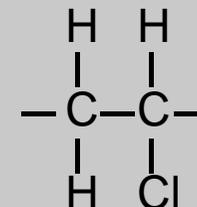
Chemikalienbeständig,
Kabelisolierung



„Hostalen“

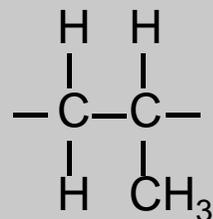
Polyvinylchlorid (PVC)

Gute Isolierfähigkeit,
aber hohe DK,
Kabelummantelungen



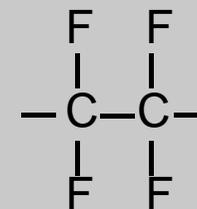
Polypropylen (PP)

Alterungsstabil,
Dichtungen



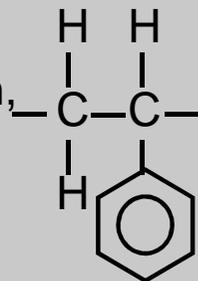
Polytetrafluorethylen (PTFE)

Wärmefest
„Teflon“



Polystyrol (PS)

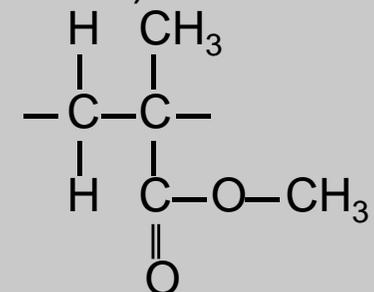
Gute mech. Eigenschaften,
HF-Isolierungen



„Styropor“

Polymethylmethacrylat (PMMA)

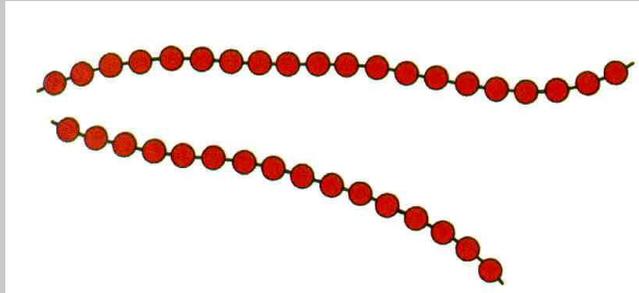
(Acrylglas bzw. Plexiglas)



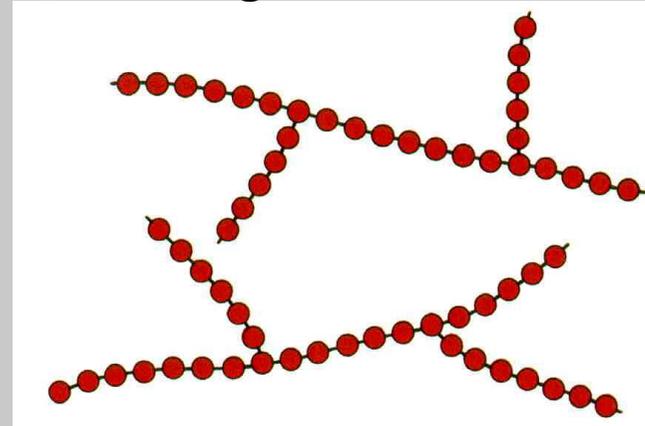
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Verbindung zwischen Polymeren

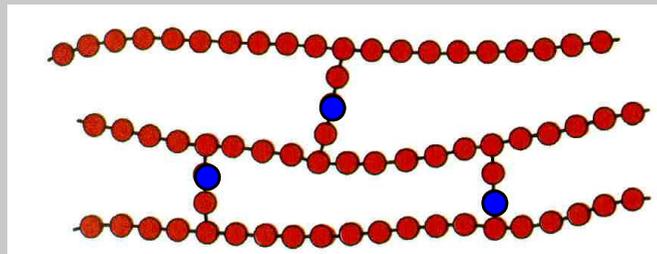
Ketten, linear



Ketten, verzweigt

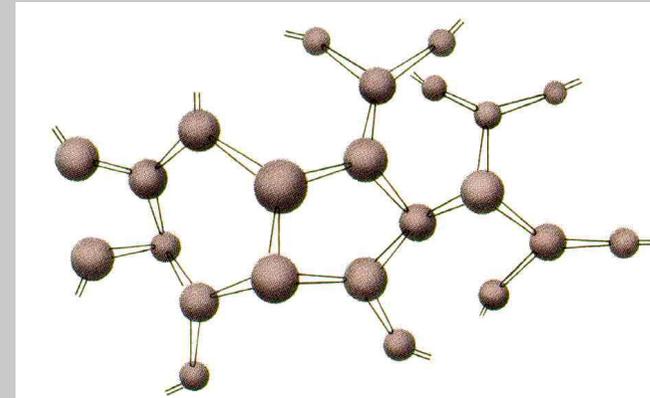


Ketten, verknüpft



● O- oder S-Atom

dreidimensionale Netze

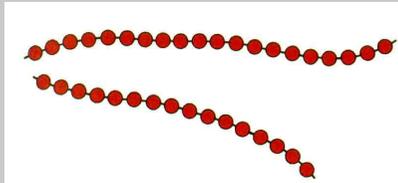


[Callister 1994]

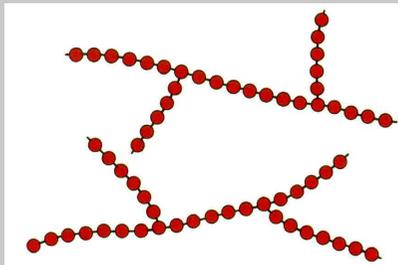
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Einteilung der Kunststoffe/ Polymere

Thermoplaste



und

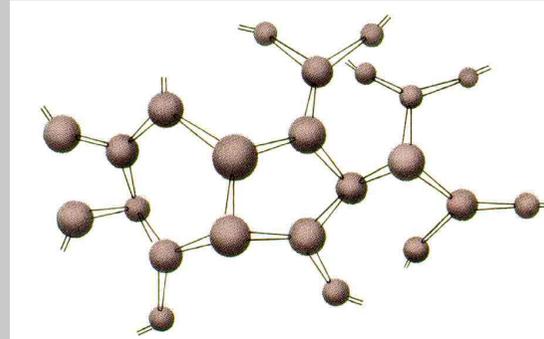


- lineare Ketten
- elastisch/plastisch verformbar bei 100...300 °C

PE, PVC, PTFE, PP

→ Isolierstoffe

Duroplaste

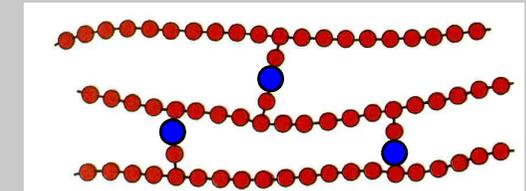


- räumlich vernetzte Ketten
- große Festigkeit formstabil, temperaturbeständig

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

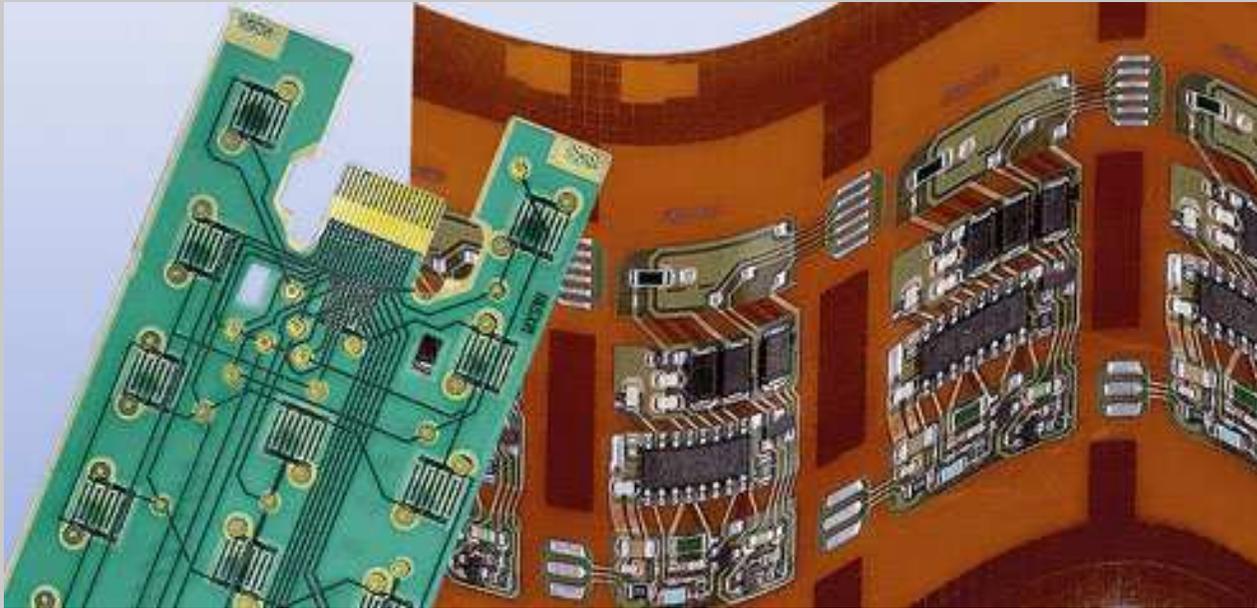
Silikon, Neopren, Gummi

→ Draht/Kabel-Ummantelung

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

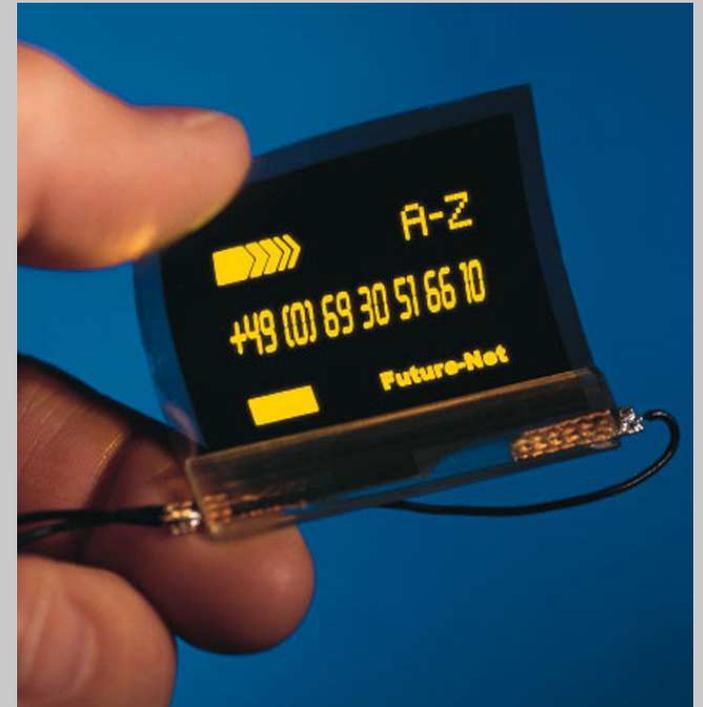
Innovative Anwendungen leitfähiger Polymere in der Elektrotechnik

Gedruckte Low-Cost ICs



[www.krempel-group.com]

Polymer Flächen-LEDs



[Covion Organic Semiconductors GmbH]

Ende Vorlesung 3