

VORLESUNG MATERIALWISSENSCHAFTEN

138.016

Ernst Bauer
Christoph Eisenmenger-Sittner
Josef Fidler

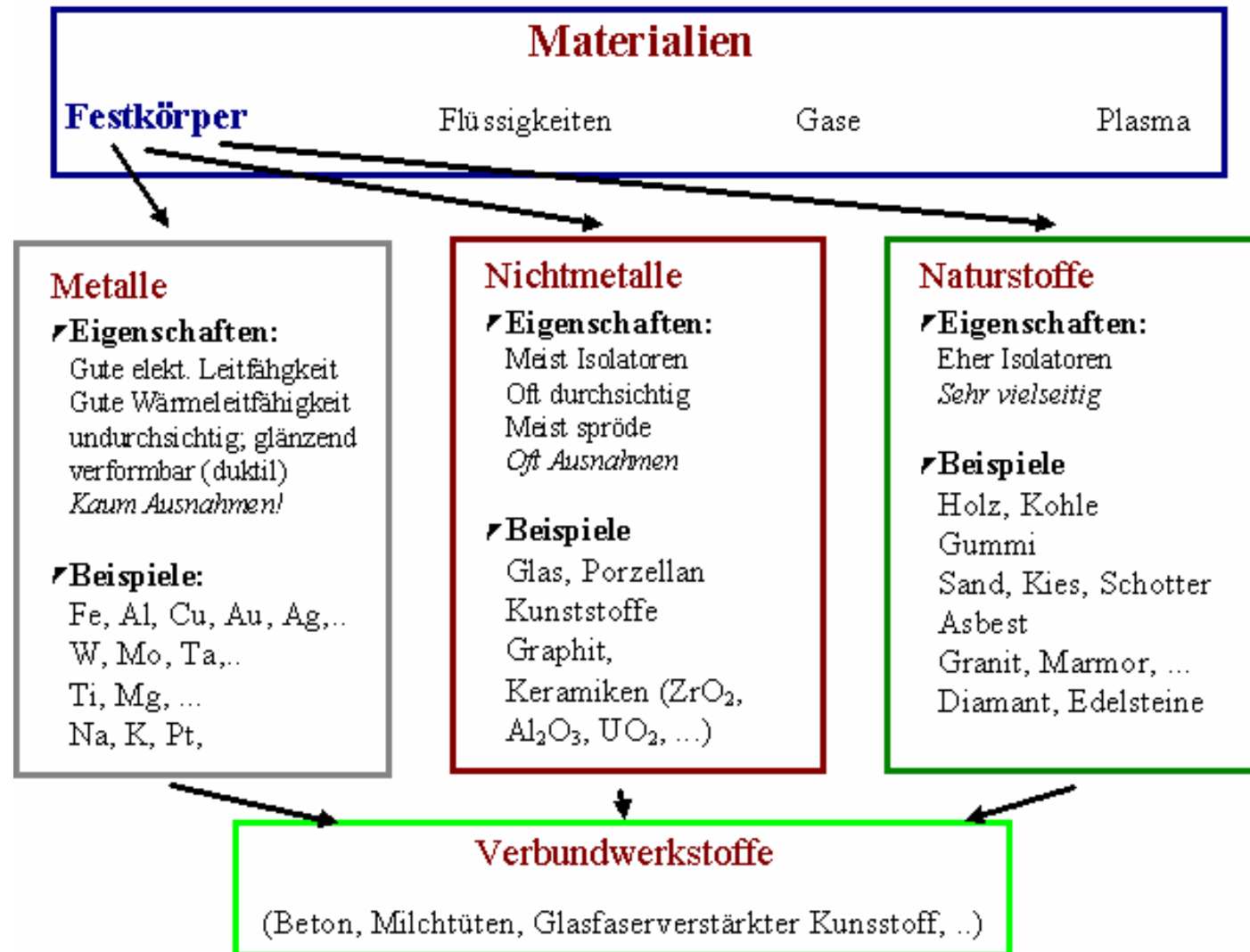
Institut für Festkörperphysik, TU Wien

10. Okt. 2007

Materialialeigenschaften

Strukturmaterialien:
Materialien, bei denen die mechanischen Eigenschaften im Vordergrund stehen

Funktionsmaterialien:
Materialien, die zu einer bestimmten Funktionsgruppe gehören,
z.B. Halbleiter,
Magnetischen Werkstoffe,
Sensormaterialien,
Ionenleiter,
Supraleiter,
.....



Vorlesungsinhalt

1) **Kristallstrukturen**

Translationsgitter, Punktsymmetrien

Kristallklassen

Symmetrie

Einfache Kristallstrukturen, Bindungen

Defekte

Gefüge

2) **Beugung und Strukturbestimmung**

3) **Mehrstoffsysteme**

4) **Makroskopische Eigenschaften von Festkörpern, und Grenzflächen und ihre Bestimmung**

Nobody is perfect

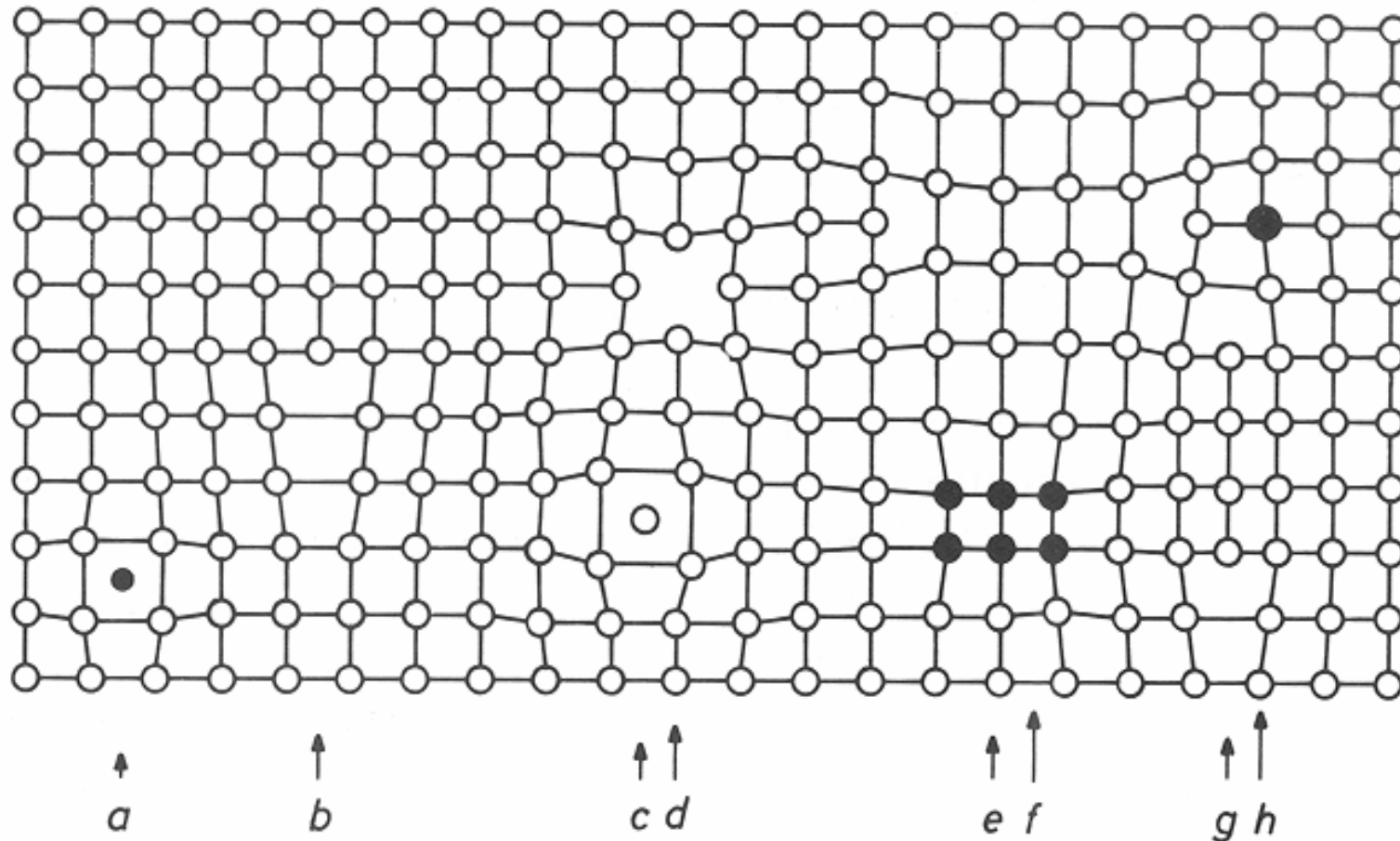
Reale Kristalle / Kristalldefekte

- Es gibt nirgendwo im Universum einen *perfekten* Kristall! Denn *jeder* Kristall hat eine *Oberfläche* und für die Atome auf der Oberfläche ist die Umgebung anders als für Atome im Volumen.
- Falls um ein beliebig herausgegriffenes Atom die unmittelbare Umgebung (im zeitlichen Mittel) eine andere prinzipielle *Symmetrie* hat als die Umgebung eines Referenzatom in einem perfekten Teil des Kristalls, haben wir am Aufpunkt einen Defekt.
- *Defekte* bestimmen z.B. ob ein Stück Eisen sich leicht oder schwer verformt, hart oder weich ist, leicht bricht oder sich zäh verhält, leicht oder schwer korrodiert, sich hart- oder weichmagnetisch verhält, schnell oder nur langsam ermüdet - etc.
- Die gesamte **Halbleitertechnologie** dreht sich um die Manipulation von Defekten in Halbleitern wie Silizium oder **GaAs**.

Vier große Klassen von Defekten

Nulldimensionale Defekte (oder „ Punktdefekte “, „ Punktfehler “, atomare Defekte)	Symmetrieverletzung nur in Bereichen mit Ausdehnung ca. " Null ", d.h. in einem Bereich mit atomaren Dimensionen.
Eindimensionale Defekte (oder „ Versetzungen “, " Linien defekte")	Entlang einer Linie (die nicht gerade verlaufen muss, sondern willkürlich gekrümmt oder in sich geschlossen sein kann) ist die Symmetrie verletzt.
Zweidimensionale Defekte (oder „ Flächendefekte “)	Auf einer Fläche (beliebig gekrümmt) ist an jedem Punkt die Symmetrie verletzt.
Dreidimensionale Defekte (oder „ Volumendefekte “)	In einem beliebigen Volumen liegt an jedem Punkt eine andere Symmetrie vor.

Defekte in Kristallen



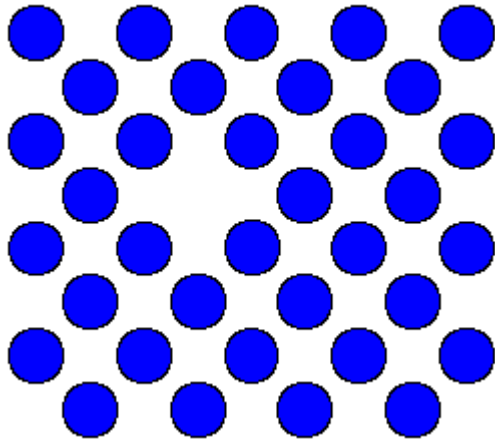
- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| a) Zwischengitter Fremdatom | e) Ausscheidung |
| b) Stufen Versetzung | f) Leerstellen Typ VS Loop |
| c) Zwischengitteratom | g) Zwischengitter Typ VS Loop |
| d) Leerstelle | h) „Substitutional“ Fremdatom |

Nulldimensionale Defekte

- Der gebräuchliche Name für nulldimensionale Defekte ist "**Punktfehler**", auf englisch "**Point defects**".
- Es gibt dabei *zwei* Haupttypen:
Intrinsische und *extrinsische* atomare Defekt, je nachdem, ob die Defekte *ohne* Hilfe von außen erzeugt werden können, sozusagen aus einem gegebenem perfekten Kristall heraus (dann sind sie intrinsisch) oder man *von außen* (extrinsisch) eingreifen muss.

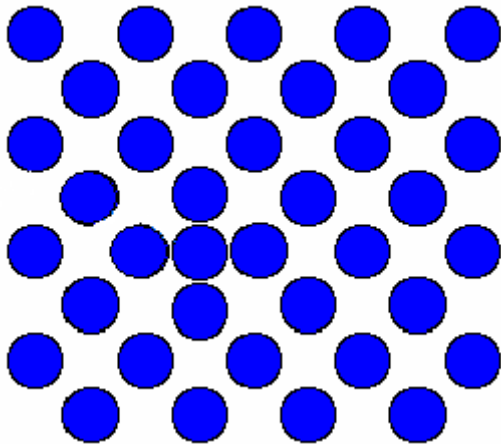
Intrinsischen Nulldimensionale Defekte

v



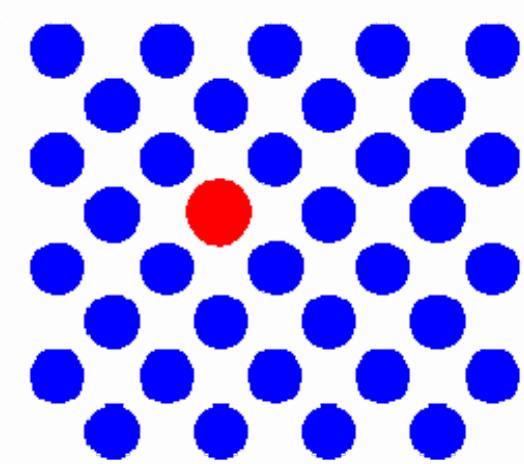
- Die **Leerstelle** („vacancy“);
Ein Atom fehlt. Die restlichen Atome werden natürlich nicht starr am Platz sitzen bleiben, wie in der Graphik gezeigt, sondern sich etwas in Richtung auf die Lücke zu festsetzen.

i

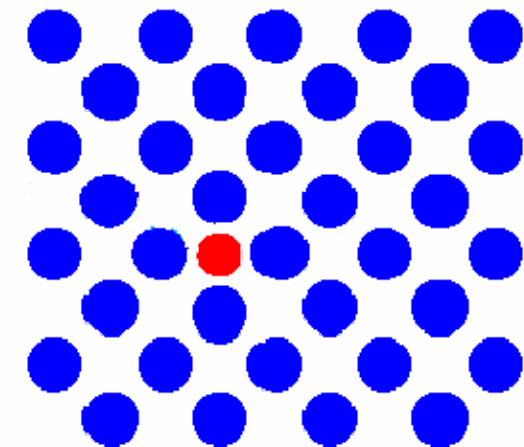


- Das **Eigenzwischengitteratom** („self-interstitial“); Ein Atom der Sorte aus denen der Kristall besteht sitzt "auf Lücke" zwischen den regulären Atomen.
- *Wie schon früher, muss hier mal wieder darauf hingewiesen werden, dass die blauen Kreise in den Bildchen nicht die Atome repräsentieren - die müssten sich "berühren".*

Extrinsischen Nulldimensionale Defekte



- Ein reguläres Atom des Kristall wird gegen ein Fremdatom ersetzt oder substitutioniert. Wir bekommen als atomaren Defekt ein **substitutionelles Fremdatom**.



- Ein Fremdatom wird ins *Zwischengitter* gezwängt. Wir erhalten ein **interstitielles Fremdatom**.

Übergang atomarer Defekt → Legierung

- Ab welchen Konzentrationen von z.B. **Ag** als substitutionelles Fremdatom in **Au** redet man nicht mehr von einem Goldkristall mit einem *atomaren* Defekt, sondern von einer **Au-Ag Legierung**?
- Die Antwort ist: *Es kommt darauf an...*
- Es gibt keine harte Definition; die Grenze liegt unter etwa **1%** Fremdatome.
- Man spricht von **Austauschmischkristallen** wenn die beiden Atomsorten im betrachteten Konzentrationsbereich auf Gitterplätzen sitzen, von **Einlagerungsmischkristallen**, wenn eine Atomsorte im Zwischengitter der anderen sitzt.
- Ob man **Fe** mit etwa **1%** Kohlenstoff nun als **Fe** mit **C**-Zwischengitteratomen, oder als **Fe(C)** Einlagerungsmischkristall oder als *Stahl* bezeichnet, ist bis zu einem gewissen Grad Geschmackssache,
- Könnte es sein, dass atomare Defekte, z.B. Leerstellen, *integraler Teil eines Kristalls sind*? Dass z. B. eine Würfecke in einem kubischen Kristall mit komplizierter Basis grundsätzlich frei bleibt; die Leerstelle sozusagen Teil der Basis ist?

Herkunft atomarer Fehlstellen (AF)

- Bei *extrinsischen AFs* in einem gegebenen Kristall ist die Herkunft klar: Die als **AF** vorliegenden Fremdatome stammen aus: Dem *Rohmaterial* - d.h. sie waren schon im Ausgangsmaterial vorhanden.
- Da es keine **100%** reine Substanzen gibt, wird jedes Material unvermeidlich immer ein wenig „Verunreinigung“ auch in Form atomarer Fehlstellen enthalten. Der *Bearbeitung* des Materials. Vom Rohmaterial (z.B. ein Stück Stahlblech) bis zum Produkt führen immer einige Bearbeitungsschritte. Dabei ist grundsätzlich möglich, dass sich der Gehalt an extrinsischen **AF** ändert.

Thermodynamik von AF

- Wo kommen die intrinsischen **AF** her? Die Antwort wird uns liefert die statistische Thermodynamik.
- Ein Kristall enthält im thermodynamischen Gleichgewicht *immer* eine bestimmte Anzahl von intrinsischen **AF**; sie gehören untrennbar zu seiner Struktur.
Ihre Konzentration ***n*** ist gegeben durch folgende Formel:

$$n = a \cdot \exp \frac{E}{kT}$$

a = Konstante (**1 cm⁻³**)

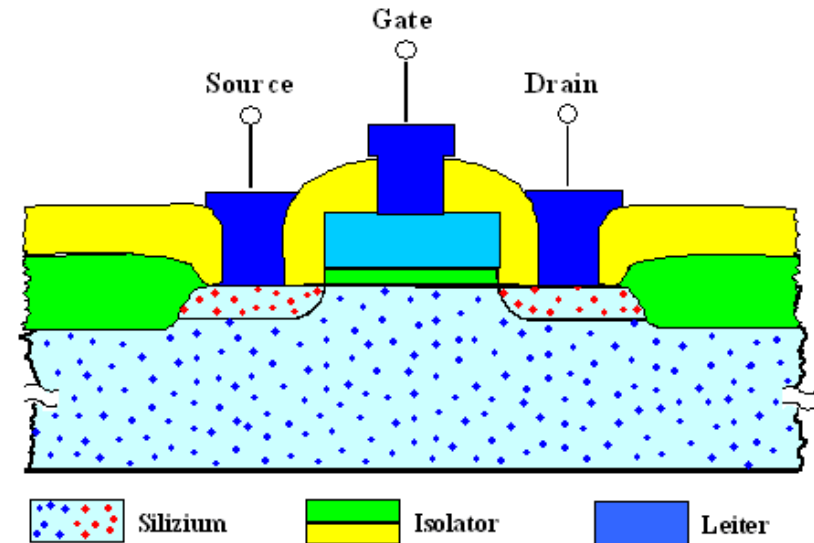
E = eine für den spezifischen Defekt typische Energie

≈ (**0,5 - 2**) **eV** für Leerstellen und ≈ (**2 - 5**) **eV** für Zwischengitteratom.

Atomare Fehlstellen und Diffusion

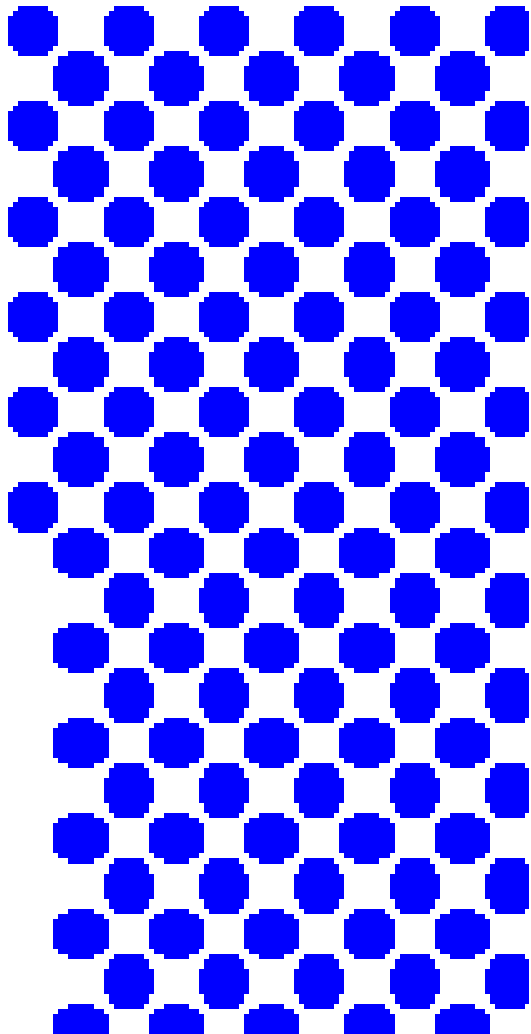
MOS-Transistor

- Die Bedeutung der Diffusion, d.h. der *Bewegung von Atomen in Kristallen* für die Technologie kann kaum überschätzt werden.

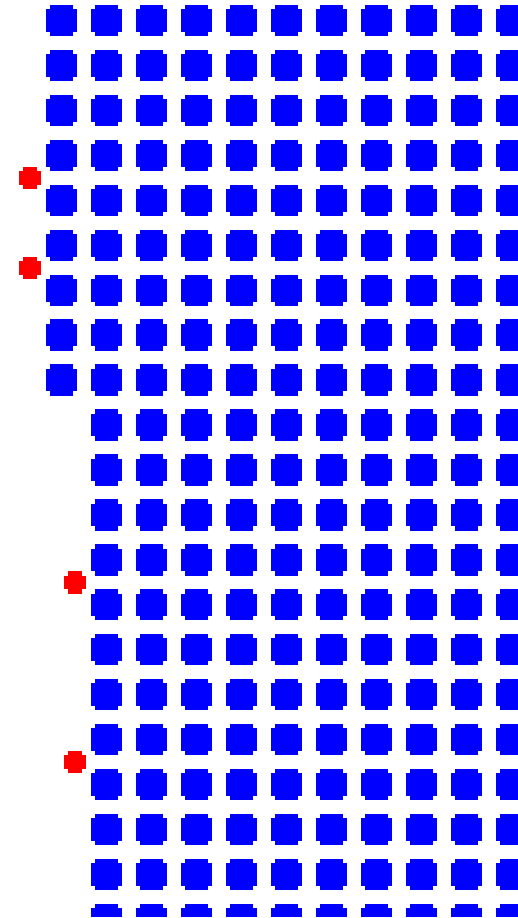


- Entscheidend ist, dass der (hellblau gezeichnete) **Si**-Kristall ganz bestimmte *substitutionelle Fremdatome* enthält - die roten Punkte markieren z. B. **Phosphor** Atome, die blauen Punkte **Bor** Atome in Konzentration um **1 ppm**.
- Diese Fremdatome müssen bei der Herstellung des Transistors in die richtigen Bereiche des Kristall in der richtigen Konzentration eingebracht werden
- Sie können nur von außen kommen, d.h. sie müssen durch die Oberfläche in den Kristall hinein **diffundieren**. Wie geht das? Der Kristall ist ja ein geschlossenes Gebilde; Atome können da nicht so einfach durchwandern.

Diffusionsmechanismen



Diffusion von *Leerstellen*



Diffusion von *Zwischengitteratomen*

Diffusionsmechanismen

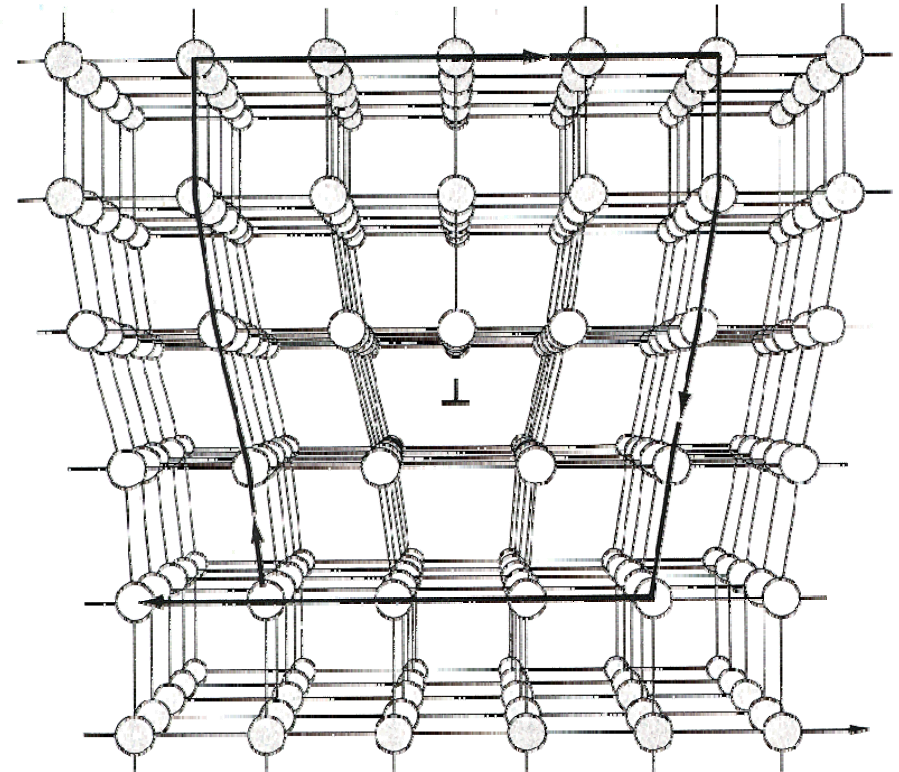
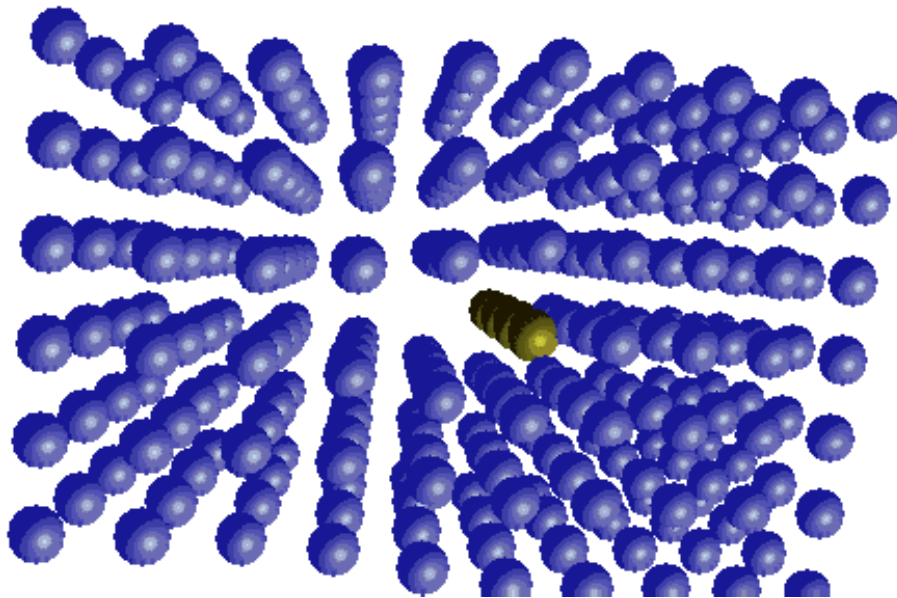
- Beim Leerstellenmechanismus wird zunächst eine Leerstelle erzeugt indem sich Oberflächenatome entsprechend verschieben. Die Leerstelle wandert durch Platzwechsel mit Gitteratomen. Würden sich substitutionelle Fremdatome im Gitter befinden, würden auch sie gelegentlich einen Diffusionssprung machen können.
- Beim interstitiellen Diffusionmechanismus kann ein **ZwischenGitterAtom** nur springen, wenn sich die Umgebungsatome gelegentlich mal zur Seite bewegen. Dies wird natürlich bei hoher Temperatur, wenn die Atome kräftiger um ihre Gleichgewichtslage schwingen, öfter geschehen als bei tiefen Temperaturen. Wir müssen deshalb erwarten, dass die interstitielle Diffusion mit zunehmender Temperatur schneller abläuft.

Versetzungen

- **Versetzungen** sind die *einzigsten* eindimensionalen oder linienhafte Defekte in Kristallen.
- Es gibt sie aber in vielen Varianten.
- Versetzungen sind die für die gesamte **plastische Verformung** kristalliner Materialien - d. h. *aller Metalle* - verantwortlichen Defekte.
- Gäbe es keine Versetzungen in Kristallen, wären alle Kristalle spröde wie Glas! Die gesamte metallverarbeitende Industrie mit all ihren Produkten würde nicht existieren.
- *Andererseits*: Versetzungen sind absolut tödliche Defekte für viele Halbleiterbauelemente. Könnte man nicht vollständig versetzungsfreie Siliziumkristalle herstellen, gäbe es keine Mikroelektronik.

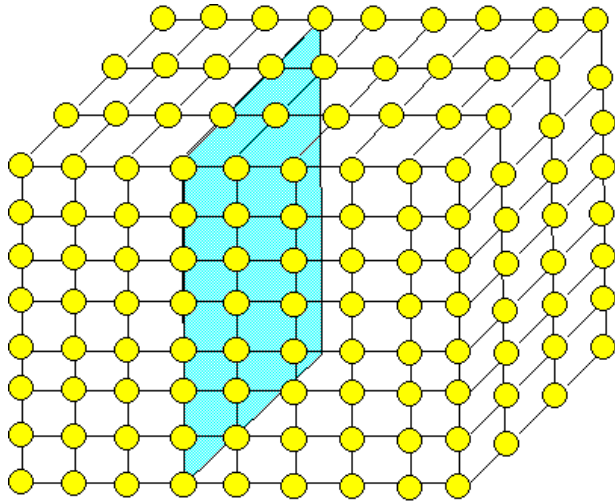
Stufenversetzung

- Können Sie die eingeschobene (Halb)ebene finden?

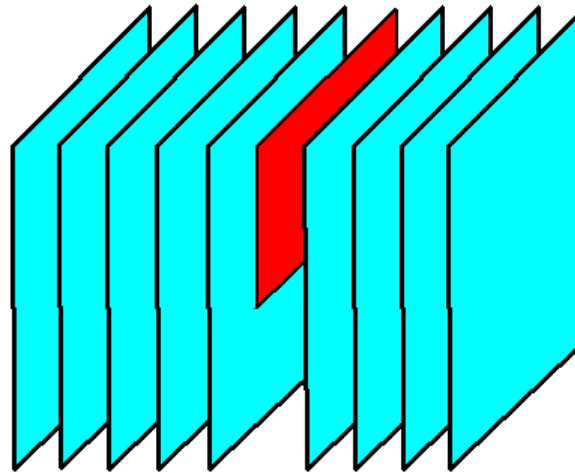


- Ein **Burgersumlauf**, der im perfekten Kristall schließen würde, ist eingezeichnet.

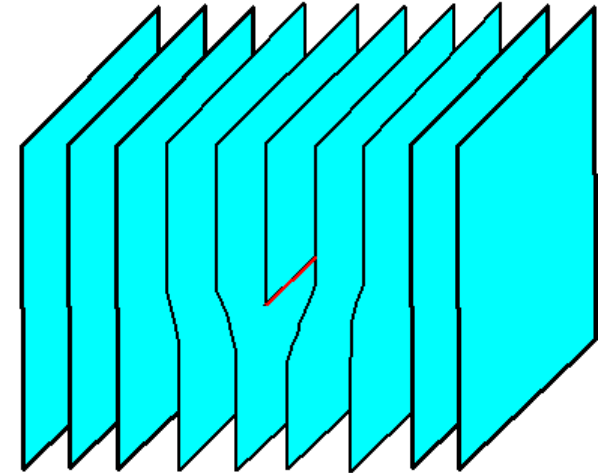
Stufenversetzung



Mit einem fiktiven Messer wurde ein Teil *einer* Ebene entfernt.



Eine Ebene aus einer *Ebenenchar* $\{hkl\}$ ist herausgegriffen und blau markiert.

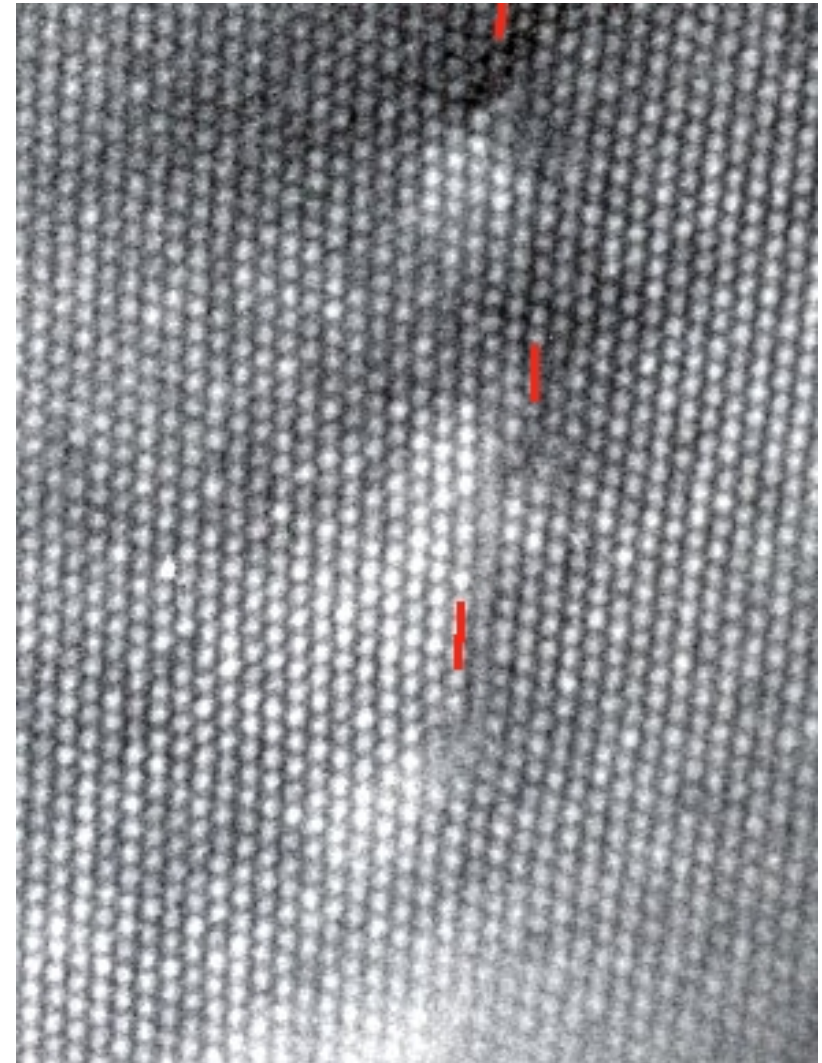


Die beiden Kristalloberflächen werden wieder zusammengefügt; um den *Versetzungskern* herum muss das Gitter dabei elastisch verspannt werden.

- Mit dieser sehr künstlichen Konstruktion ist entlang der Versetzungslinie ein *eindimensionaler* Defekt entstanden.

Stufenversetzungen in einem Si-Kristall

- Die vertikal verlaufenden Linien aus verwaschenen hellen Kreisen sind $\{111\}$ Netzebenen des Kristalls, die Kreise entsprechen der Projektion von jeweils **2** Silizium Atomen.
- Drei endende Netzebenen (rot markiert) sind deutlich sichtbar



HR TEM Bild

30.000.000-facher Vergrößerung

Versetzungen - Wichtige Schlussfolgerungen

- Zur Beschreibung einer Versetzung gehört *immer* eine Aussage über die Versetzungslinie. Bei uns verläuft diese Linie gerade, aber das ist künstlich. Selbst mit unserm fiktiven Messer hätten wir ja auch krumm in den Kristall schneiden können.
- Eine Versetzung kann *nicht* im Inneren des Kristalls enden. Eine Schnittlinie kann das auch nicht. Der aufgeschnittenen Bereich hat immer eine Umrandung (= die Versetzungslinie), die entweder bis zur Oberfläche läuft oder einen geschlossenen Kreis bildet.
- Nach dem Schneiden mussten wir die Schnitthälften wieder zusammenfügen; dazu war eine Verschiebung der Schnittebenen nötig. Die "Stärke" dieser Verschiebung definiert uns die "*Stärke*" der Versetzung. Hätten wir zum Beispiel zwei Ebenen herausgeschnitten, hätten wir doppelt so viel verschieben müssen, um die Schnitthälften wieder zusammenzufügen.

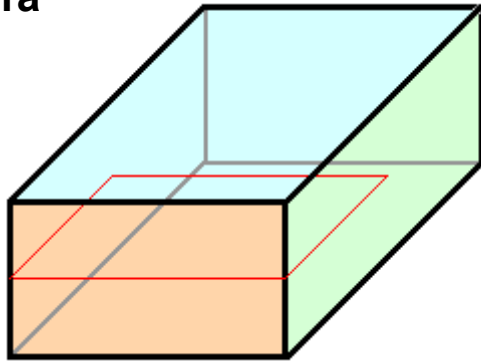
Versetzungen - Allgemein

- die allgemeinste Definition aller möglichen Versetzungen stammt von **Volterra**, der **1907** aus allgemeinen elastizitätstheoretischen Überlegungen heraus die folgenden Betrachtungen anstellte.
- Die Versetzung selbst wurde erst **1934** als tatsächlicher Defekt postuliert!
- Volterra verallgemeinerte den Umgang mit dem *fiktiven Messer* das wir mal **Volterra Messer** nennen. In moderner Notation sieht das Rezept so aus:

Allgemeine Definition einer VS nach Volterra

1. (Fiktiver) Schnitt in den Kristall; die Schnittlinie entspricht dem Linienvektor $\mathbf{t}$ der zu bildenden Versetzung

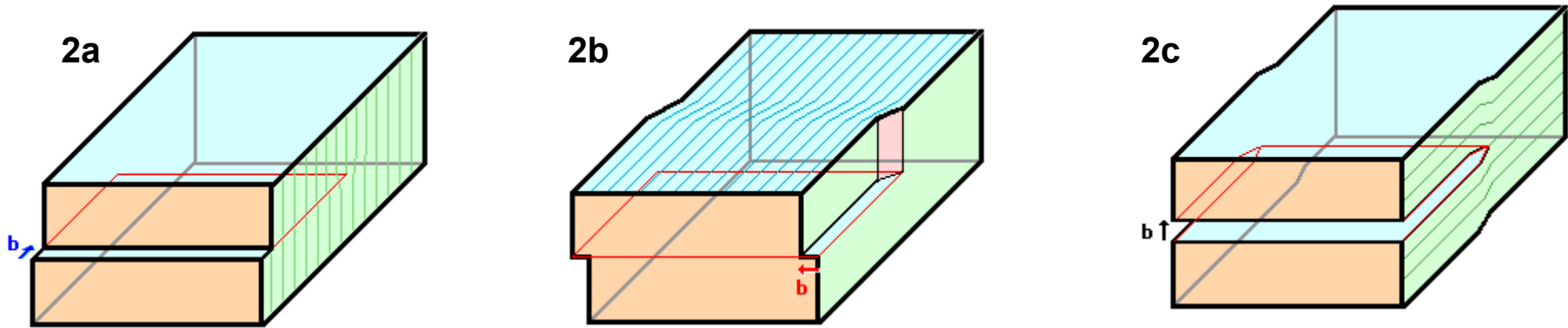
1a



Die Schnittlinie im Material definiert die Versetzungslinie; sie kann nicht im Material enden. Der Schnitt bildet immer eine durch einen geschlossenen Ring berandete Fläche; in unserer Konstruktion verlaufen **3** der **4** Schnittlinien auf der Oberfläche.

Allgemeine Definition einer VS nach Volterra

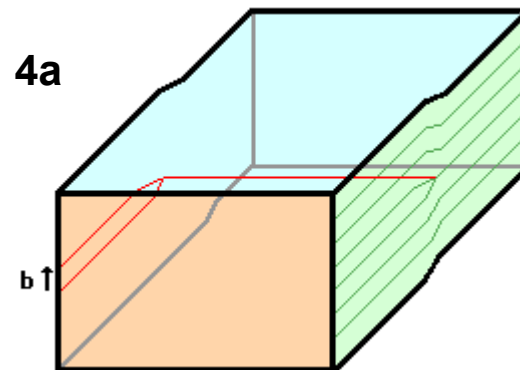
2. Verschieben der beiden Schnittebenen um einen beliebigen *Translationsvektor* des Gitters.



Der gewählte Translationsvektor ist für die entstehende Versetzung charakteristisch und heißt **Burgersvektor b** nach dem Erfinder **Burgers**; das Vorzeichen hängt von einer hier unwichtigen Konvention ab. Gezeigt sind drei mögliche Verschiebungen. **2a** und **2b** sind problemlos, da die Verschiebung in der Schnittfläche liegt; für **2c** müssen wir noch was tun.

Allgemeine Definition einer VS nach Volterra

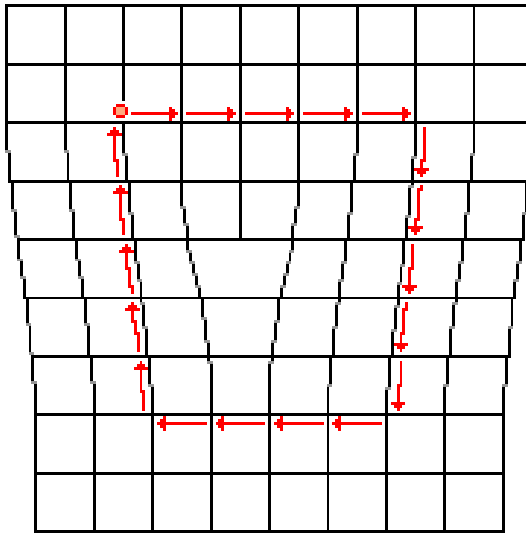
3. Liegt die Verschiebung *nicht in der Schnittfläche*, brauchen wir eine zusätzliche Regel. Es gilt einfach: Material so entnehmen oder einfüllen, dass die Schnittflächen wieder aufeinander passen.
4. Wir stellen wieder einen perfekten Kristall her - mit Ausnahme der Umgebung der Versetzungslinie - indem wir die Schnittflächen wieder "verschweißen". Da der Burgersvektor ein Translationsvektor des Gitters ist, passen die beiden Hälften immer exakt aufeinander.



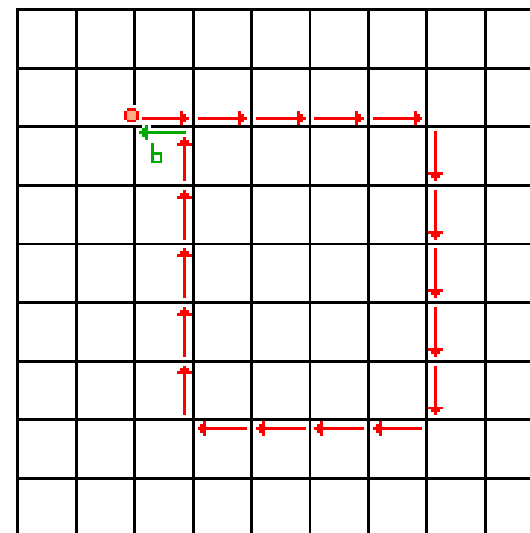
- *entlang der im Material verlaufenden Schnittlinie, der Versetzungslinie entsteht ein eindimensionaler Defekt - eine Versetzung.*
- Die Versetzung ist dabei eindeutig durch ihren **Linienvektor** $\mathbf{t} = \mathbf{t}(x,y,z)$ und ihren Burgersvektor $\mathbf{b} = \text{const.}$ = Translationsvektor definiert mit Linienvektor = Schnittlinie; Burgersvektor = Verschiebungsvektor.
- Der **Burgersvektor** ist für eine gegeben Versetzung *überall gleich* da es nur *eine* Verschiebung der Schnittflächen relativ zueinander gibt. Der **Linienvektor** kann jedoch (als Tangente an die Versetzungslinie = Schnittlinie) an *jedem Punkt anders sein*, da wir ja auch willkürliche Schnitte machen könnten.
- **Stufen- und Schraubenversetzung** [mit einem Winkel $(\mathbf{t}, \mathbf{b}) = 90^\circ$ bzw. 0° zwischen dem Linienvektor $\mathbf{t}$ und Burgersvektor $\mathbf{b}$ der Versetzung] sind **Grenzfälle** des allgemeinen Falls einer **gemischten Versetzung**, mit Winkel $(\mathbf{t}, \mathbf{b}) = \text{beliebig}$.

Burgersvektor

- Derjenige Vektor, der benötigt wird, um im Referenzkristall wieder zu Startpunkt zu kommen ist der **Burgersvektor**!



Führe einen beliebig gestalteten geschlossenen Umlauf von Gitterpunkt zu Gitterpunkt um die Versetzung durch.



Führe exakt denselben Umlauf in einem Referenzkristall durch - der Umlauf wird sich jetzt nicht mehr schließen.

Eigenschaften des Burgersvektor

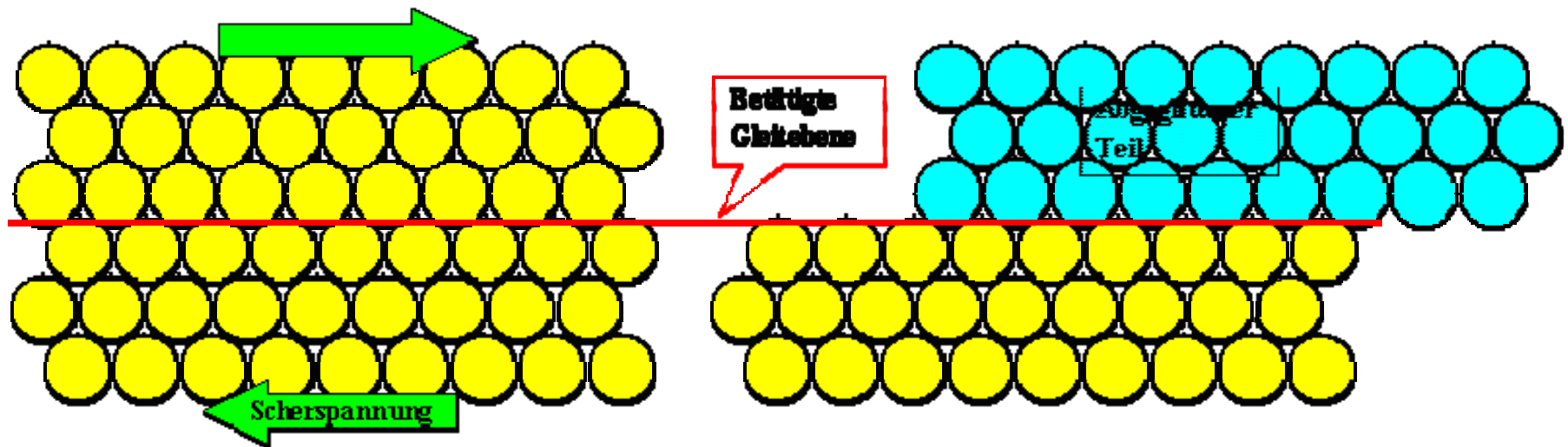
1. Der Burgersvektor gibt direkt die Größe der Stufe an, die durch die Erzeugung der Versetzung auf der Kristalloberfläche entstanden ist. Dies ist aus den obigen Bildern direkt ablesbar.
2. Das Verfahren kann umgedreht werden: Ist die atomare Struktur einer Versetzung gegeben (z.B. aus einem elektronenmikroskopischen Bild), kann der zunächst ja nicht bekannte Burgersvektor aus einem **Burgersumlauf** bestimmt werden.
3. Burgersvektor und Linienvektor spannen die **Gleitebene** auf. Nur auf dieser Ebene kann sich die Versetzung bewegen ohne dass Material eingefüllt oder herausgenommen werden muss. Das ist leicht einzusehen, denn **Versetzungsbewegung** heißt, den Schnitt mit dem Volterra Messer fortzuführen.

Plastische, d.h. *bleibende* Verformung

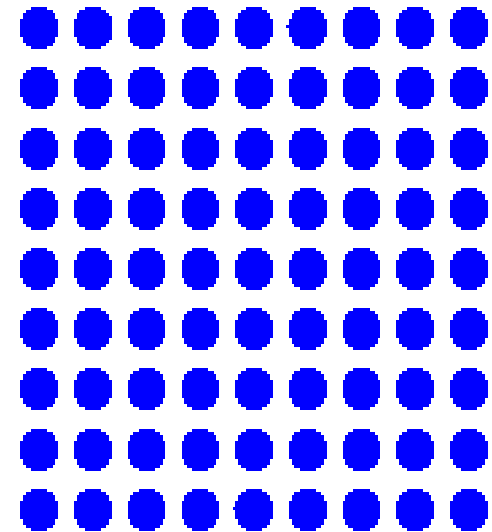
- **Plastische Verformung aller Kristalle erfolgt ausschließlich durch die Erzeugung und Bewegung von Versetzungen**

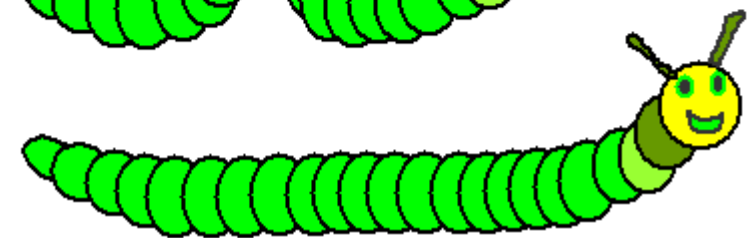
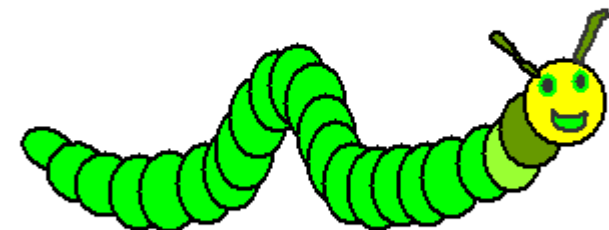
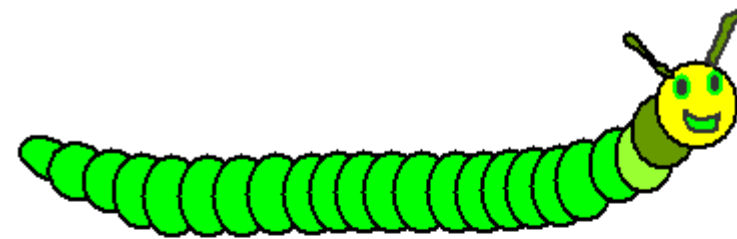
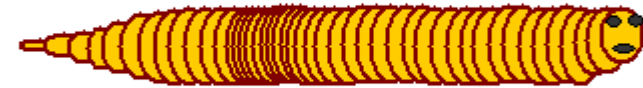
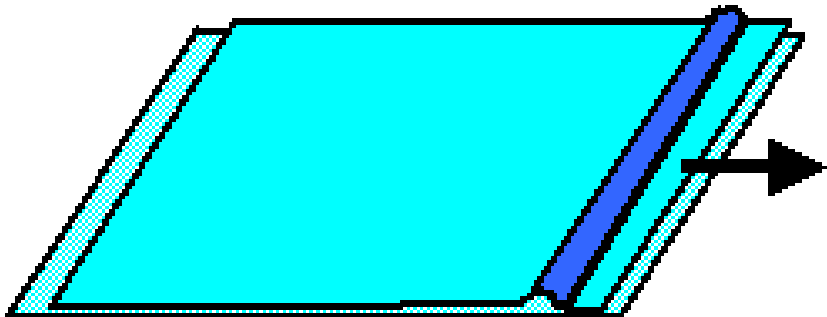
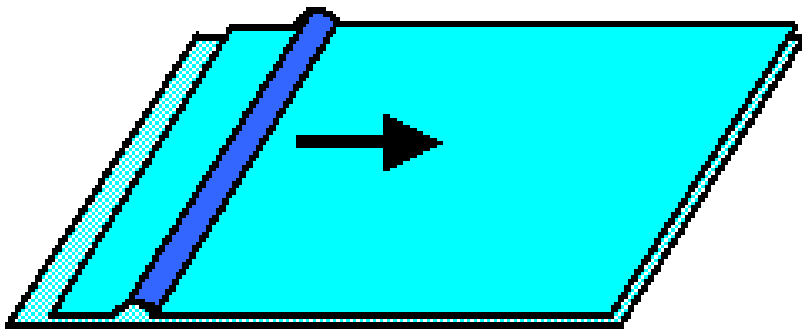
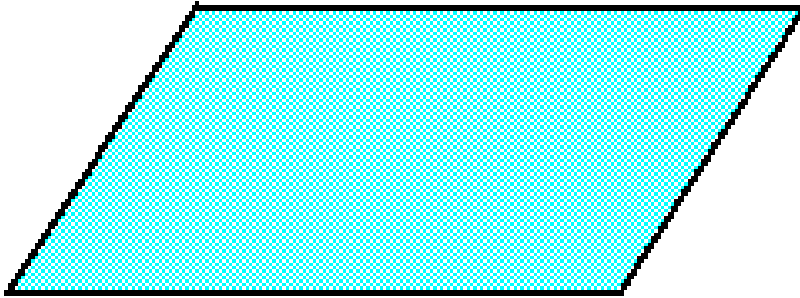


- Plastische Verformung zeigt sich in eindeutiger Weise: Nach *Wegnahme* der verformenden Spannungen, ist das Objekt zwar noch zusammenhängend, d.h. nicht *gebrochen* - aber es sieht anders als vorher, es ist *verformt*.
- Wir beginnen mit der zur plastischen Verformung gehörenden Elementarbeobachtung: Teile des Kristalls sind auf einer bestimmten kristallographischen Ebene (meistens der dichtest gepackten Ebene) aufeinander abgeglitten.



- **Plastische, d.h. bleibende Verformung** heißt, dass sich ein Kristall nach Einwirkung einer Kraft bleibend verformt hat.
*Das gilt z. B. für einen Kotflügel, nachdem man gegen einen Baum gefahren ist - der Metallkristall hat jetzt eine andere Form als vorher. Der Baum selbst, falls man ihn nicht gefällt hat, hat sich i.d.R. **elastisch verformt** (von den Verletzungen der Rinde abgesehen). Er ist nach Wegnehmen der Kraft wieder in der vorherigen Gestalt.*
- Plastische Verformung bedingt zwangsläufig, dass Teile eines Kristalls sich gegenüber anderen Teilen verschoben haben. Einige Atome sind nicht mehr dort, wo sie früher waren. Die damit verbundenen bleibenden Verschiebungen der Atome werden **immer** durch den Durchlauf von Versetzungen durch den Kristall erzeugt.





Plastische, d.h. *bleibende* Verformung

- Wie kann eine makroskopische Verformung in alle drei Raumrichtungen durch Versetzungen entstehen, wenn eine Versetzung gerade mal eine Verformung um Bruchteile eines Nanometers bewirkt? Die Antwort ist klar:
Es müssen sehr viele Versetzungen zusammenwirken, und Sie müssen auf vielen verschiedenen Ebenen durch den Kristall laufen.
- Die makroskopische plastische Verformung ist die Summe aller mikroskopischen Versetzungsbewegungen auf den betätigten Gleitsystemen.

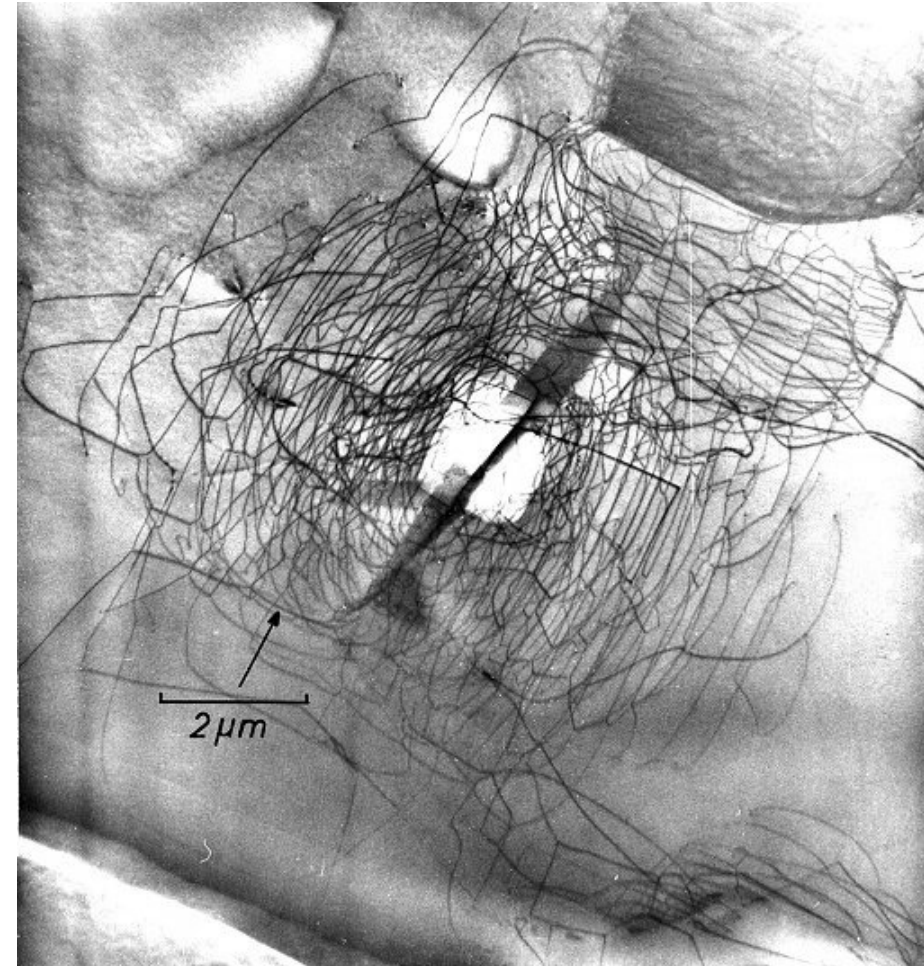
Versetzungsdichte

- *Versetzungsfreies Silizium* - das Basismaterial für die Siliziumtechnologie: **$r = 0 \text{ cm}^{-2}$**
Es gibt auch noch versetzungsfreies Ge, sonst haben alle Kristalle (mit Ausnahme mikroskopisch kleiner) immer eine endliche Versetzungsdichte.
- *"Gute" Einkristalle* (fürs Labor gezüchtet):
 $r = (10^3 - 10^5) \text{ cm}^{-2}$.
- *Normale Kristalle* inkl. Polykristalle:
 $r = (10^5 - 10^9) \text{ cm}^{-2}$.
- *Stark verformte Kristalle*:
 $r = \text{bis } 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

10^{10} cm^{-2} bedeutet, dass in einem **cm^3** Kristall insgesamt **$10^{10} \text{ cm} = 100\,000 \text{ km}$** Versetzungen vorhanden sind

$$r = \frac{\text{Gesamtlänge Versetzungen}}{\text{Volumen Kristall}}$$

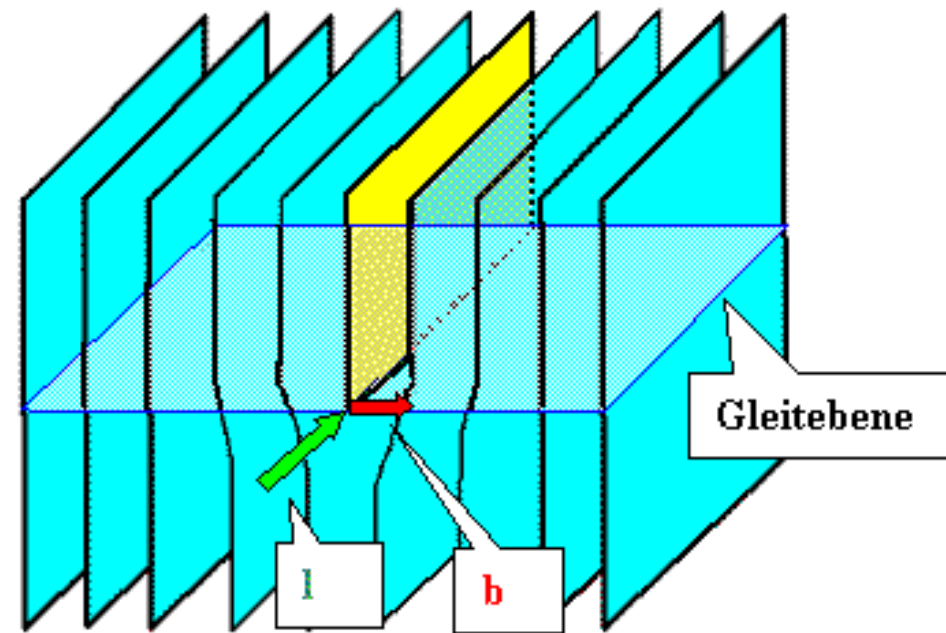
$$[r] = \frac{\text{cm}}{\text{cm}^3} = \text{cm}^{-2}$$



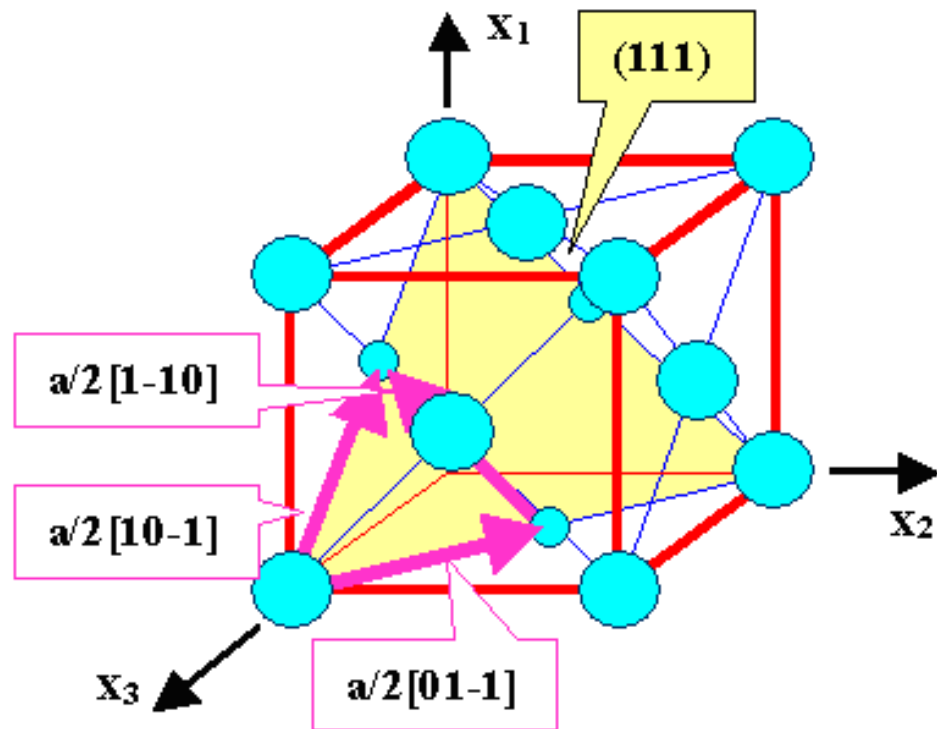
Emitter eines Transistors einer integrierten Schaltung, **20.000**-facher Vergrößerung

Gleitebene einer Versetzung

- Jede Versetzung hat eine **Gleitebene**; sie wird aufgespannt durch **Linien-** und **Burgers**vektor. Die Illustration zeigt dies für den einfachen Fall einer reinen Stufenversetzung
- Versetzungen sind **nur** auf ihrer Gleitebene relativ leicht beweglich.
- Bei reinen **Schraubenversetzungen** sind Burgersvektor und Linenvektor parallel - damit kann jede Ebene eine Gleitebene sein.



Gleitsysteme - fcc

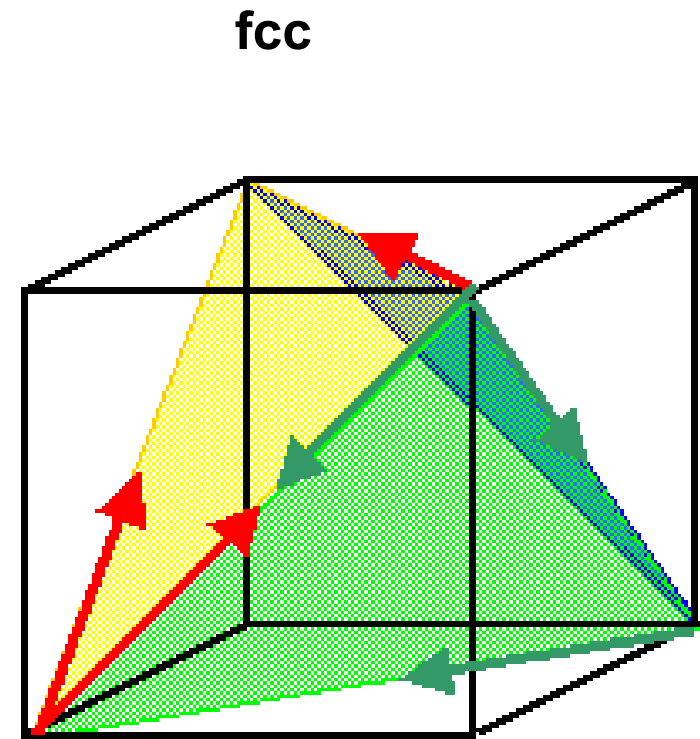


	fcc	bcc	hcp
Dichtest gepackte Ebenen	{111}		
Anzahl	4 (111), (-111), (1-11), (-1-11)		
Kürzestmöglicher b Vektor	$a/2\langle 110 \rangle$		
Anzahl pro Gleitebene	3 Auf (111): $a/2[1-10]$, $a/2[10-1]$, $a/2[01-1]$		
Anzahl Gleitsysteme	12 (= 3 · 4)		

Übungsbeispiel

Gleitsysteme

- *Bevorzugte* Burgersvektoren sind die *kürzest möglichen Gittervektoren*, und *bevorzugte* Gleitebenen sind die *dichtest gepackten Ebenen*.
- Damit gibt es eine vom Kristalltyp abhängige bestimmte Zahl an möglichen **Abgleitungen**, d.h. der Verschiebung eines Teils eines Kristalls relativ zu einem andern gekennzeichnet durch die *Ebene* auf der die Verschiebung stattfindet und die *Richtung* der Verschiebung auf dieser Ebene.



Mehrere $\{111\}$ Ebenen sind erkennbar. Außerdem wird klar, dass jeder mögliche Burgersvektor zu zwei Gleitebenen gehört.

Gleitsysteme und plastische Verformung

- Viele Gleitsysteme in einem Kristall bedeuten, dass es relativ einfach ist in jede gewünschte Richtung Abgleitung zu produzieren. Entweder ist eines der Gleitsysteme bereits zufällig richtig orientiert, oder man muss einige Gleitsysteme kombinieren.
- Ein allgemeiner Satz der Topologie sagt, dass man mindestens **5** unabhängige Gleitsysteme braucht, um jede *beliebige* Verformung durch geeignete Überlagerungen von Abgleitungen auf den verfügbaren Ebenen zu erhalten. Schon hier wird also klar, warum hexagonale Metalle, insbesondere **Mg**, **Zn** und **Co**, vergleichsweise schwer verformbar sind, während die **fcc** Metalle leicht verformen und deshalb "weich" erscheinen.

Versetzungsenergie

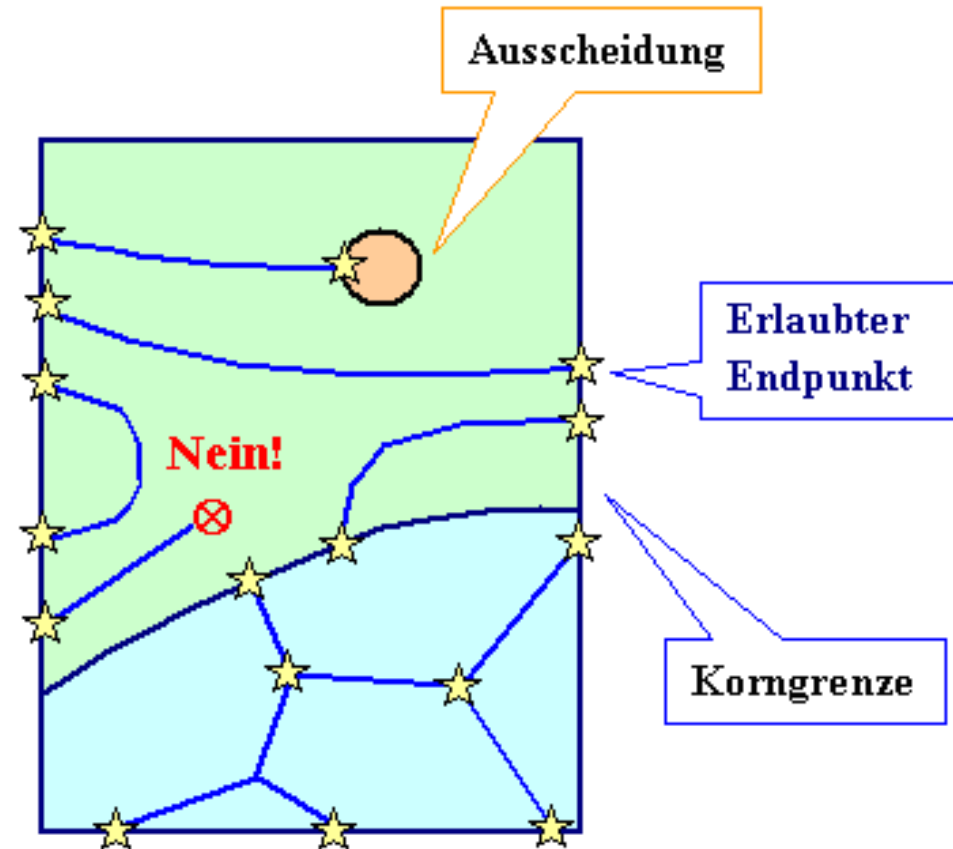
- Eine Versetzung hat eine Energie pro Längeneinheit, genannt **Linienenergie**:

$$E_{VS} \approx G \cdot b^2 \quad , \quad \text{mit } G \text{ als Schubmodul}$$

- Falls der Kristall seine Versetzungen nicht verschwinden lassen kann, wird er ein metastabiles Gleichgewicht mit *minimierter* Versetzungsenergie anstreben
- Der Burgersvektor hat immer den *kleinsten möglichen* Wert der für Translationsvektoren des Gitters zugelassen ist. (Wegen $[\underline{b}_1 + \underline{b}_2]^2 > \underline{b}_1^2 + \underline{b}_2^2$, d.h. größere Burgersvektoren dissoziieren in kleinere).
- Die Versetzung verläuft möglichst *gerade*, d.h. minimiert die Länge - sie verhält sich wie ein gespanntes Gummiband.
- Die Versetzung dreht sich so, dass sie möglichst viel *Schrauben*charakter hat.

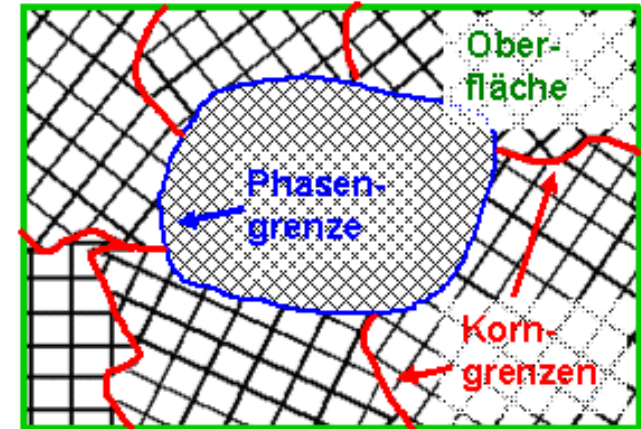
Versetzungsknoten

- Die Versetzungsknoten des Versetzungsnetzwerks sind häufig unbeweglich – das erklärt, warum die Versetzungen den Kristall nicht verlassen können.
- Mechanische Spannungen üben *Kräfte* auf Versetzungen aus, wobei nur die Komponente in der Gleitebene senkrecht zur Versetzungslinie wichtig ist, da nur sie zu einer *Versetzungsbewegung* führt.



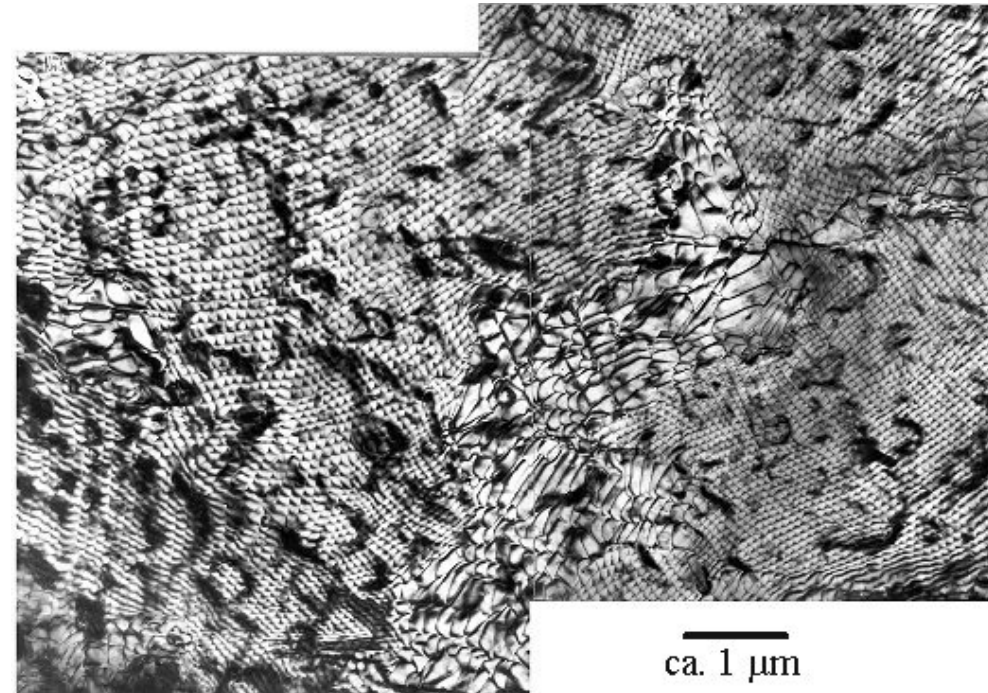
Flächenhafte Defekte

- **Phasengrenze:**
Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen (im Sprachgebrauch i.d.R. festen) Körpern
- **Korngrenze:**
Grenzfläche zwischen identischen, aber zueinander beliebig orientierten Kristallen.
- **Stapelfehler:**
Grenzfläche zwischen zwei identischen und sehr speziell zueinander orientierten Kristallen.
- **Antiphasengrenze:**
Stapelfehler in der Überstruktur
- **Zwillingsgrenze:**



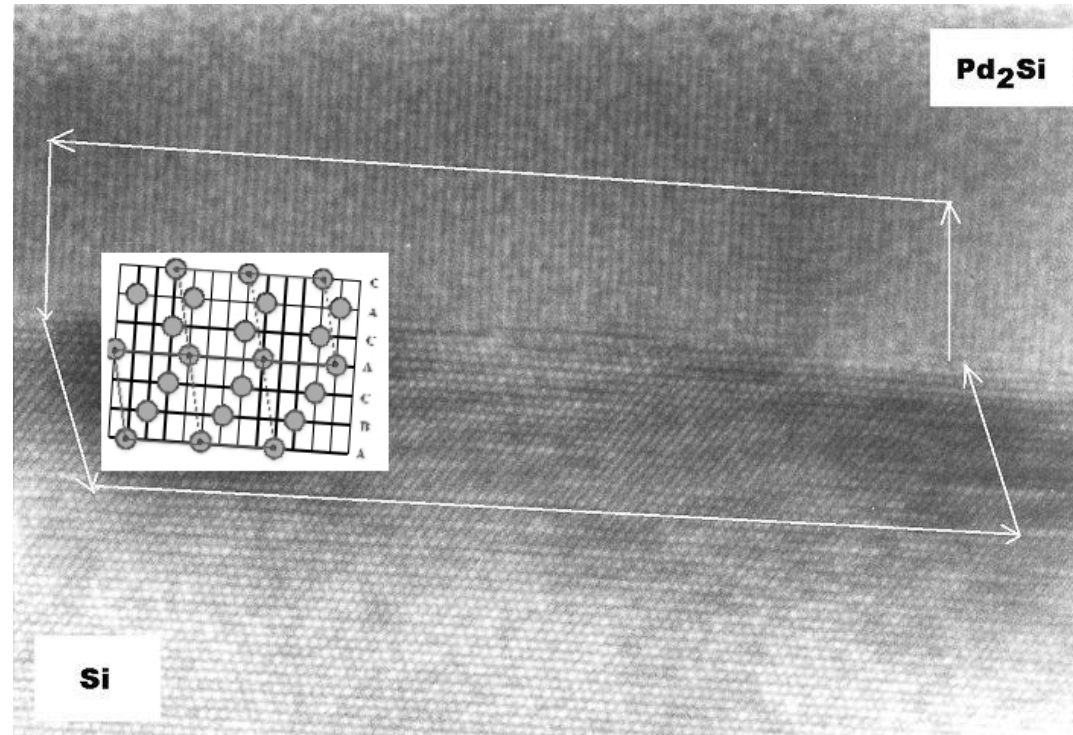
Feinstruktur von Phasengrenzen I

- Phasengrenze zwischen einkristallinem Silizium und Nickeldisilizid (**Si - NiSi₂**)
- Hier stoßen zwei kubische Gitter mit verschiedener Basis und leicht verschiedenen Gitterkonstanten in derselben Kristallorientierung (hier **{111}**) "**epitaxial**" aufeinander. In der Phasengrenze bildet sich ein dichtes Netzwerk von so genannten "**Misfit-Versetzungen**"



Feinstruktur von Phasengrenzen II

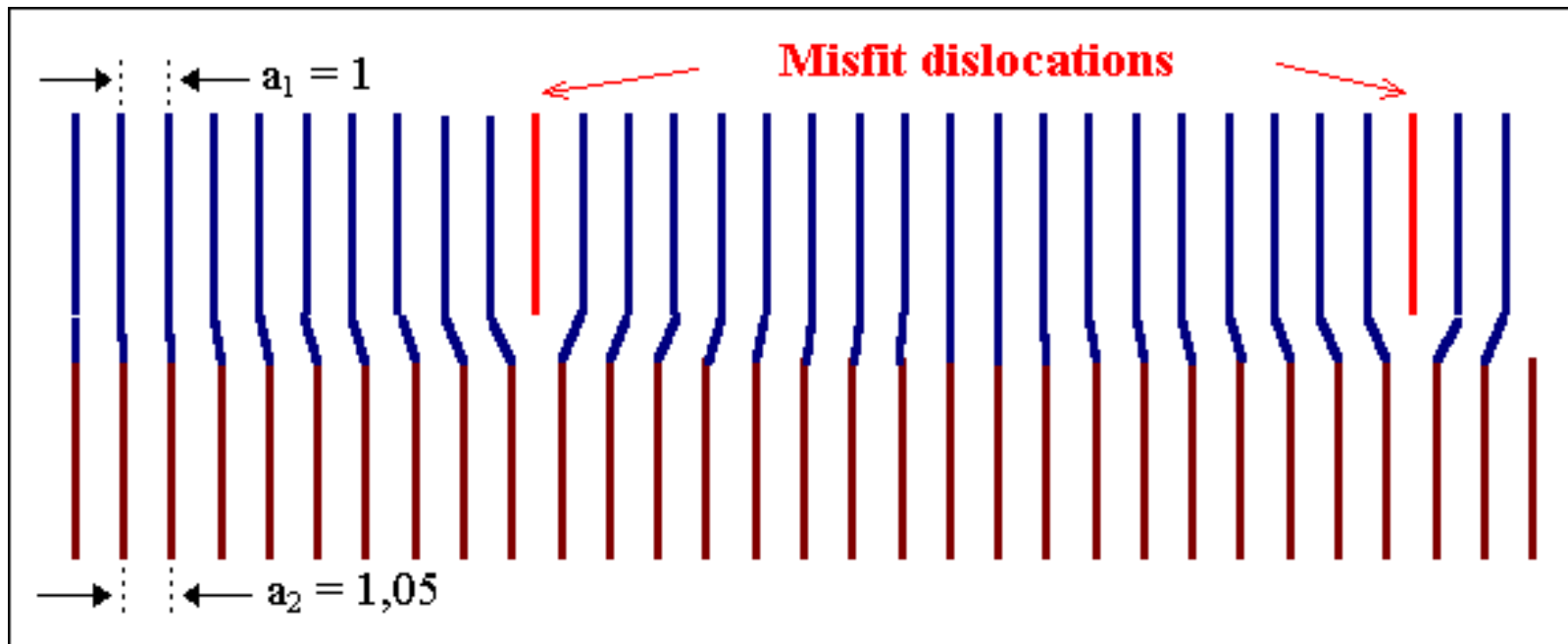
- Phasengrenze **Si - PdSi₂**.
- Hier stößt das *kubische* **Si** - Gitter (oben; in $\langle 110 \rangle$ - Projektion) auf das *hexagonale* Gitter des **PdSi₂** (unten); ein einfaches Modell der Grenzfläche ist im Einsatz gezeigt.
- Obwohl die Atome fast sichtbar sind, bleibt die genaue Struktur der Phasengrenze in diesem Bild noch unklar. Mit weiteren Bildern lässt sich aber herausfinden, dass auch hier Misfit Versetzungen in sehr hoher Dichte in die Grenzfläche eingebaut sind.



Misfit-Versetzungen

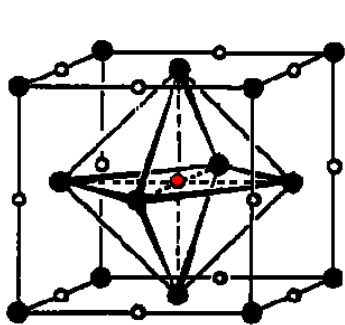
- Misfit- Versetzungen kompensieren den Gitterkonstantenunterschied an der Phasengrenze

Si/NiSi₂

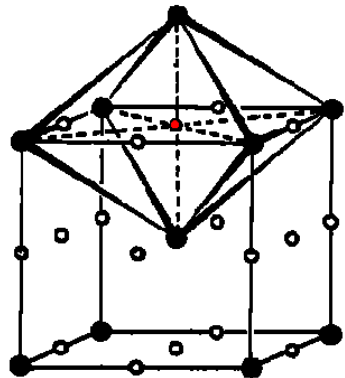


Einkristalle (Beispiel: Diamant)

- Wieso wohl sind es *Oktaeder* und keine *Würfel*, wo sie doch *kubische* Symmetrie haben?

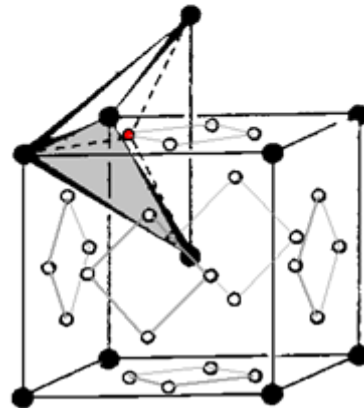
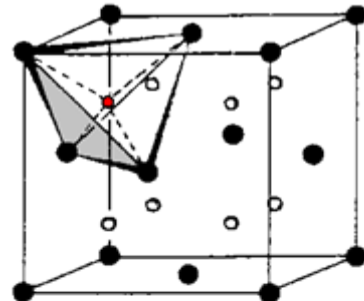


fcc



bcc

Octahedra

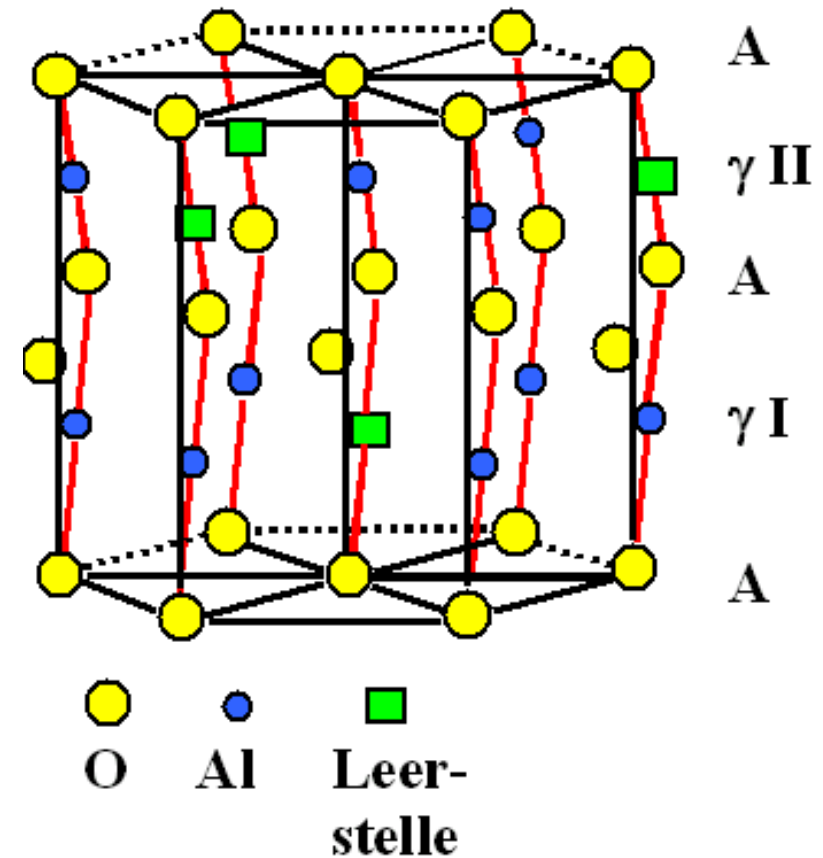


Tetrahedra

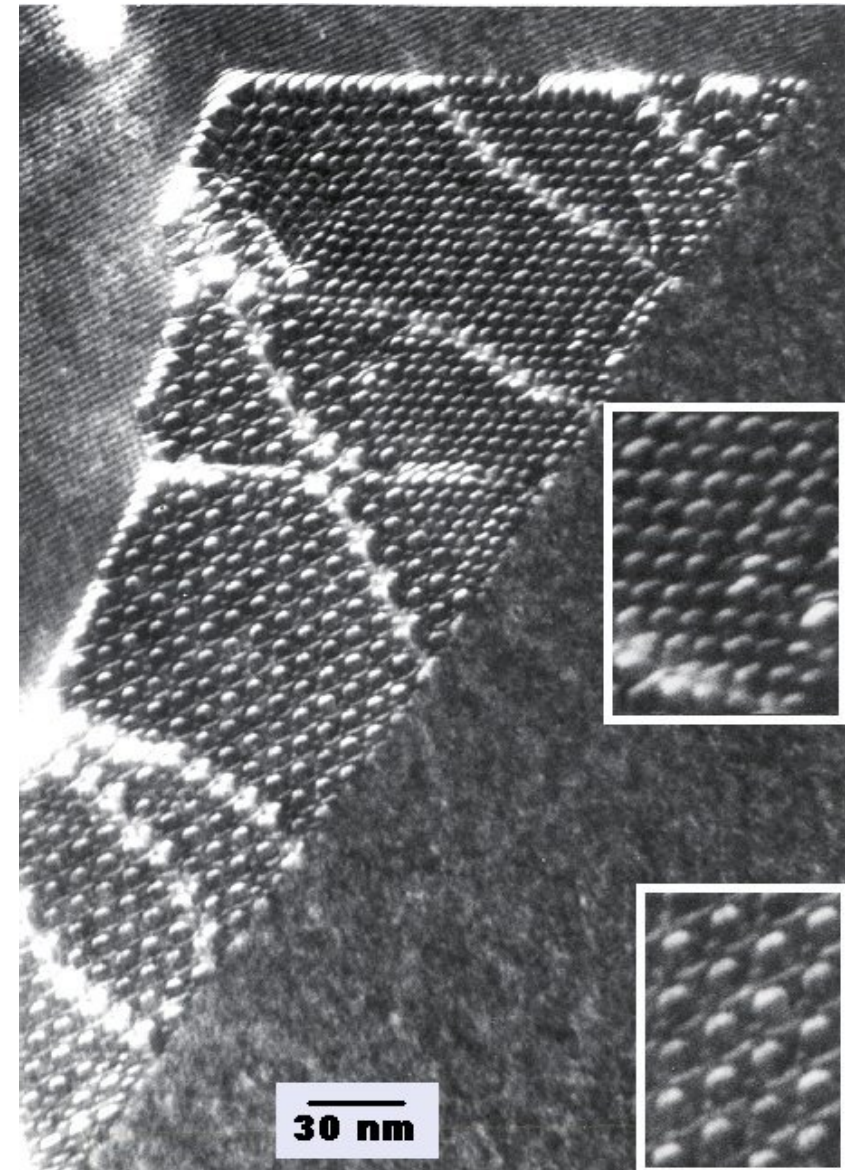
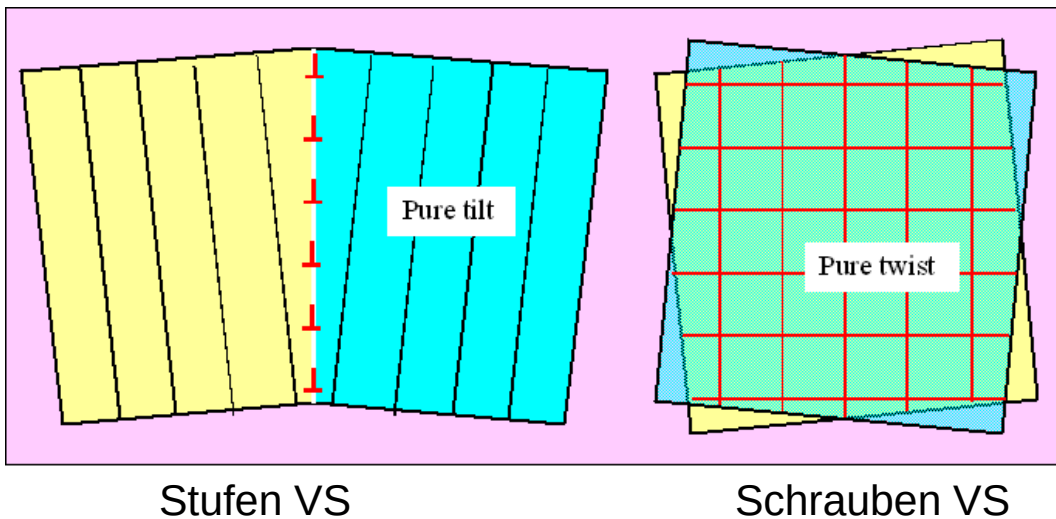
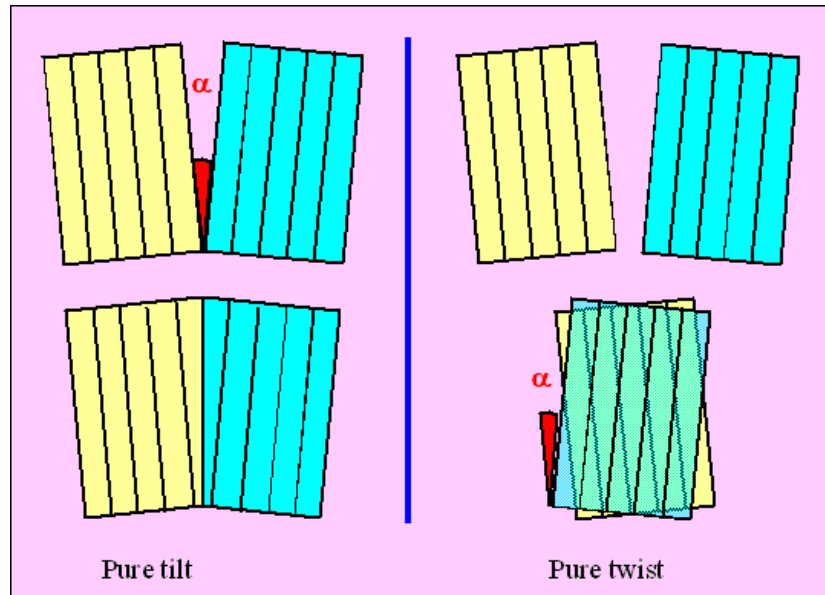


Einkristalle (Beispiel: Korund)

- Ein indisches Wort für das schlichte trigonale Mineral Al_2O_3 , d.h. Aluminiumoxid, gern benutzt als Schleifmittel und auf Schmirgelpapier, da ziemlich hart (Härte nach Mohs = **9**). Dann aber meist mit **Fe** verunreinigt und trüb.
- Anderweitig saubere Einkristalle mit etwas **Cr** oder **Ti** oder Magnetit (Fe_3O_4) nennt man **Rubin** (rot) bzw. **Saphir** (blau).

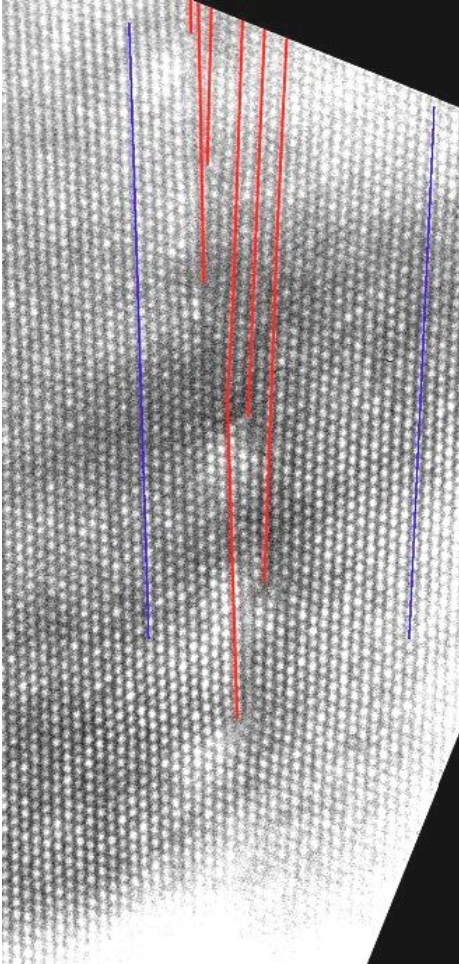


Kleinwinkelkorngrenze



Si

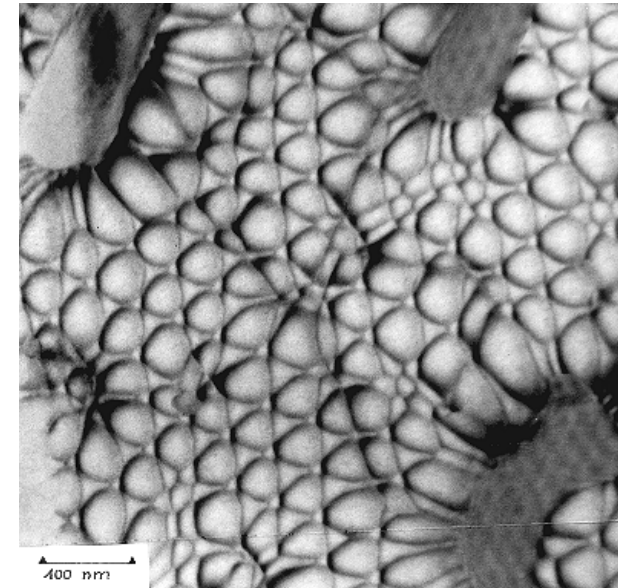
Beispiel: Kleinwinkelkorngrenzen in Si



Stufen VS



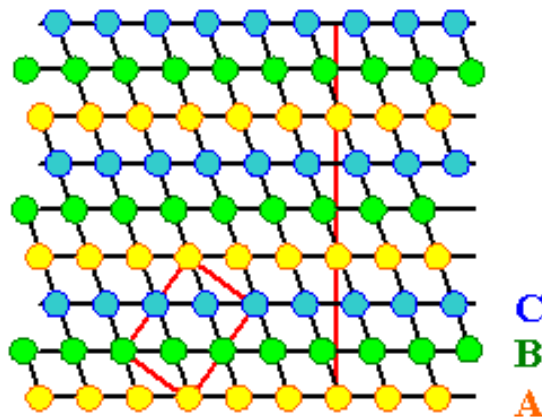
Schrauben VS
(leichte Drehung der $\{100\}$ Ebenen)



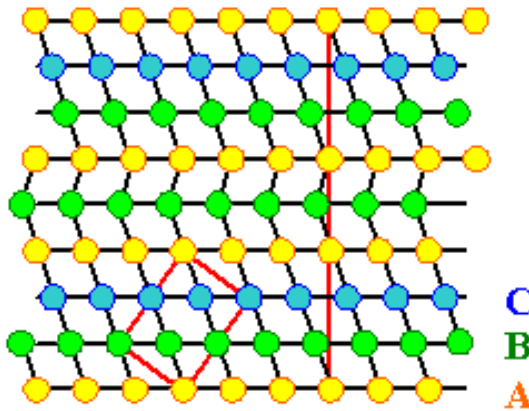
Komplexe KW Korngrenze

Stapelfehler

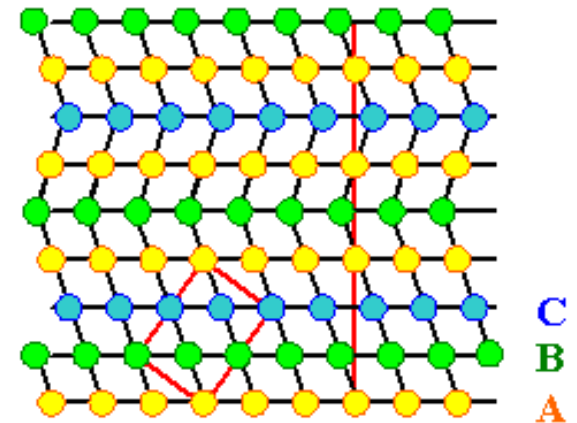
- Stapelfehler entstehen in unserer prinzipiellen Definition, wenn man zwei durch ihre Stapelfolge definierten Kristalle entlang einer Grenzfläche so zusammensetzt, dass beide Kristall zwar exakt gleich orientiert sind, an der Nahtstelle aber die Stapelfolge nicht stimmt.
- die Stapelfolge **ABCABCABC...** definiert den **fcc** - Kristall
- **Intrinsisch** oder **extrinsisch** Stapelfehler unterscheiden sich genannt, je nachdem ob eine Ebene fehlt oder zuviel ist



Das perfekt fcc - Gitter
in **<110>** Projektion

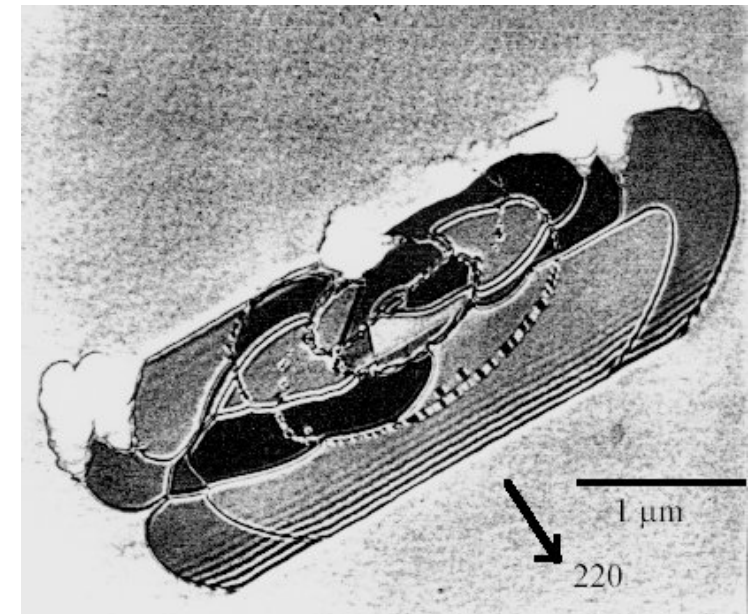
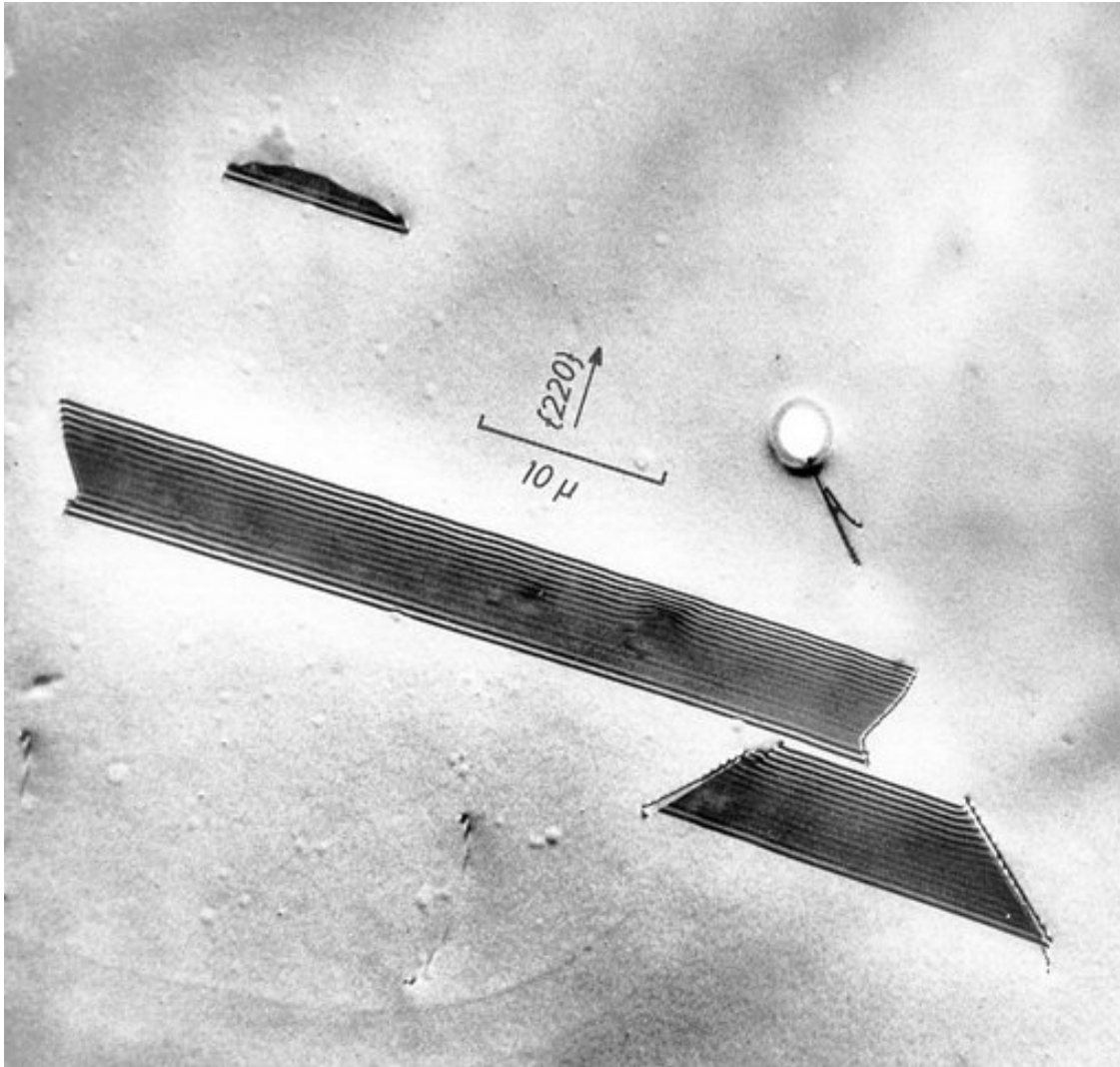


C - Ebene fehlt →
intrinsischer Stapelfehler



A - Ebene ist zusätzlich →
extrinsischer Stapelfehler

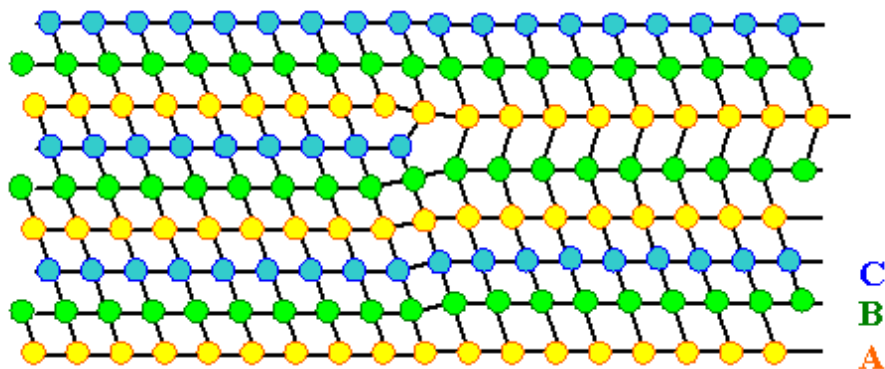
Beispiel: Stapelfehler in Si



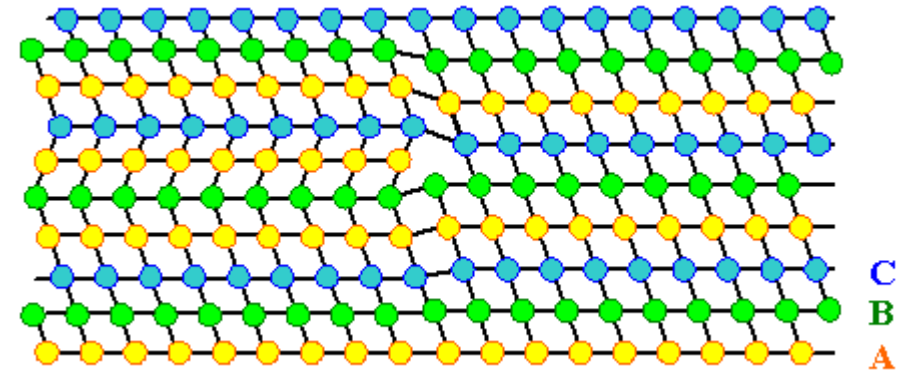
„oxidation induced stacking faults in **Si**“

Partialversetzungen

- *Stapelfehler* enden an inneren oder äußeren Oberflächen oder sind durch **eindimensionale Defekte (= Partial VS)** begrenzt



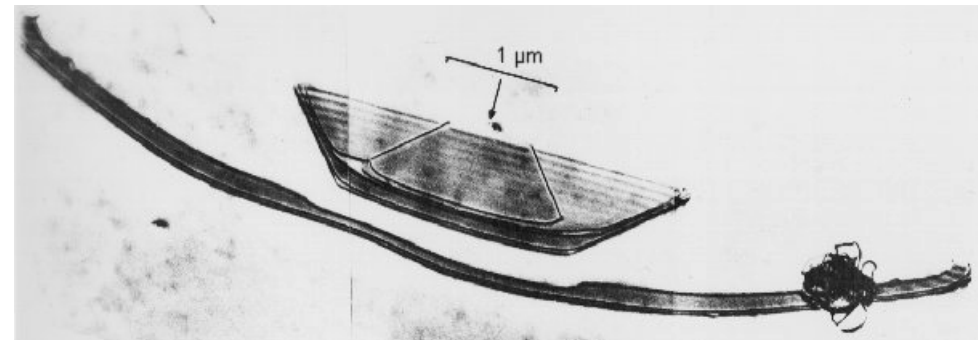
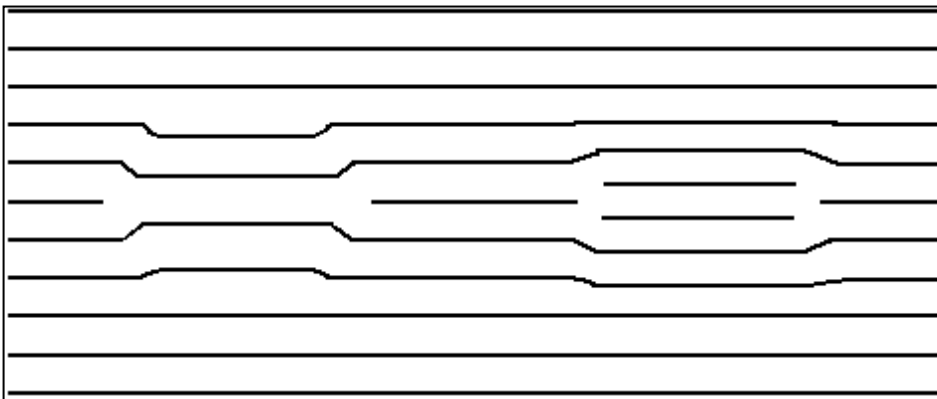
intrinsischer Stapelfehler
Die **C** - Ebene fehlt im rechten Teil



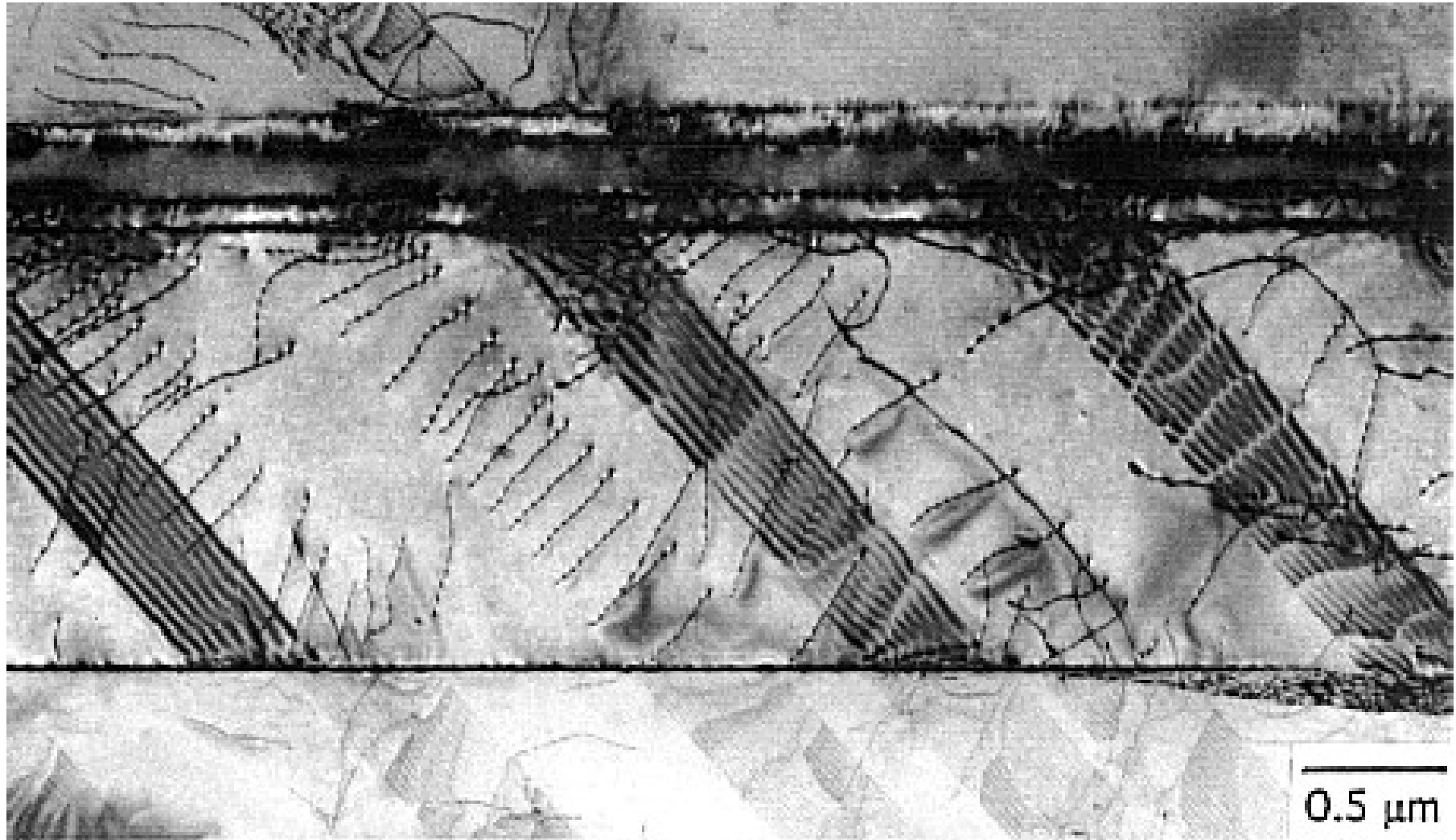
extrinsischer Stapelfehler
Eine **A** - Ebene ist im linken Teil
zusätzlich enthalten

Stapelfehler und atomare Fehlstellen (AF)

- Stapelfehler in **fcc** - Kristallen (inkl. Berandung durch eine Partialversetzung) können durch *Agglomeration von Leerstellen oder Eigenzwischengitteratomen* auf $\{111\}$ - Ebenen entstehen
- *Leerstellenagglomeration auf einer $\{111\}$ - Ebene entspricht dem Herausnehmen einer Ebene, es wird ein **intrinsischer** Stapelfehler erzeugt.*
- *Die Agglomeration von Zwischengitteratomen auf einer $\{111\}$ - Ebene schiebt eine zusätzliche Ebene ein, es entsteht ein **extrinsischer** Stapelfehler.*



Beispiel: TiAl



Antiphasengrenzen (STF in geordneter Überstruktur)

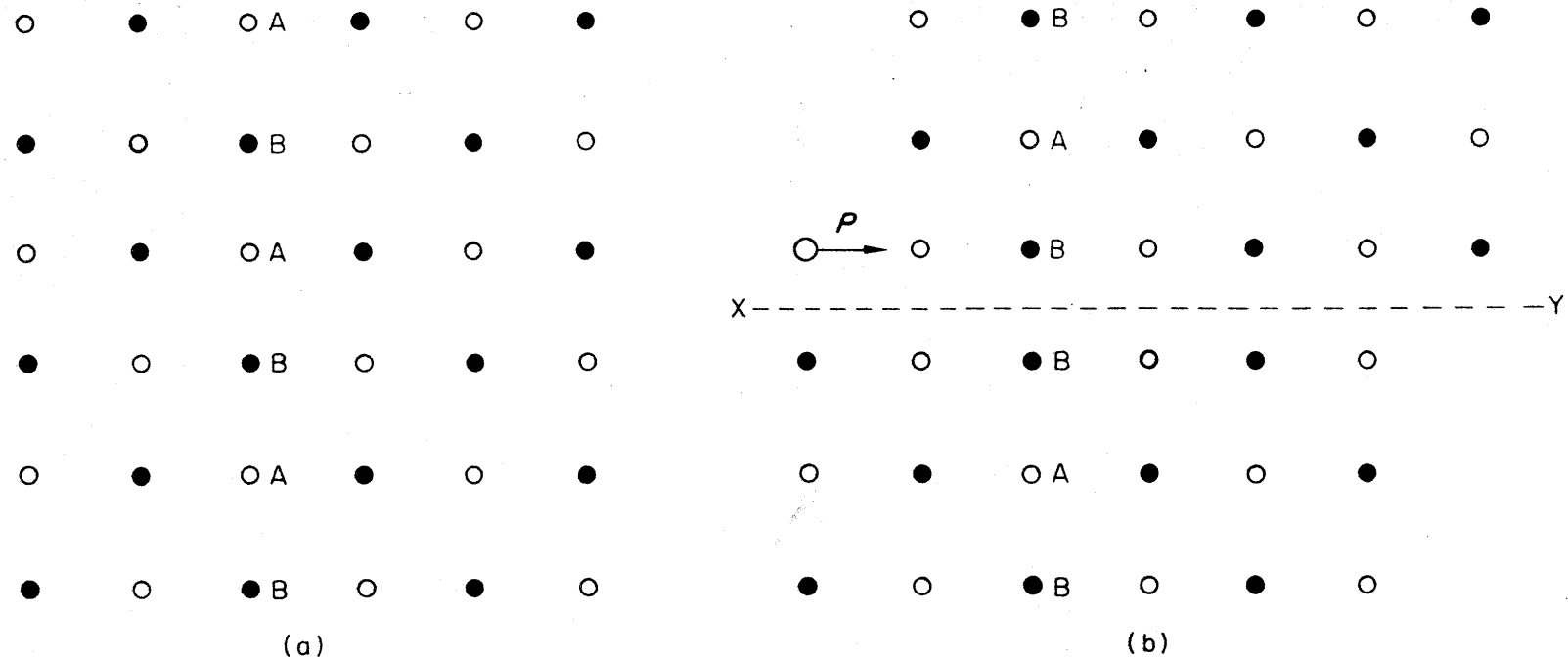
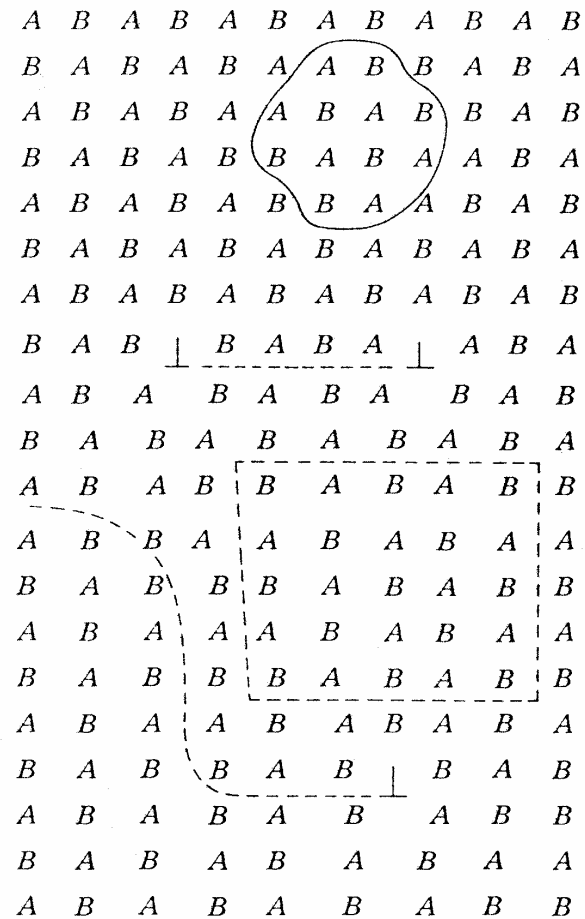
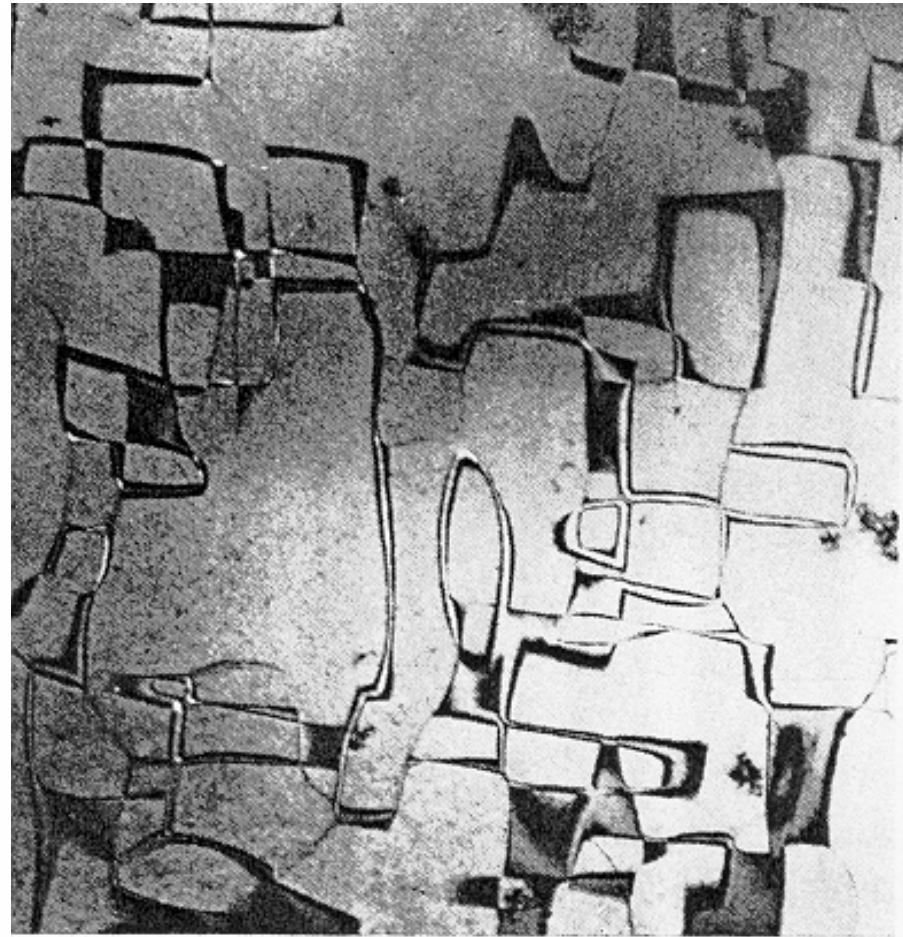


Figure 3.33 An array of A and B atoms (a) perfect, (b) sheared through P to create an antiphase domain boundary (APB) XY. (c) BF and (d) CDF images of growth APB in ordered Fe_3Al using a (100) superlattice reflection. (e) An image of the same area with a (200) fundamental reflection. (f) An APB in TiO_2 showing the influence on the image of a change in thickness along XY. (g) A closed loop of APB in TiO_2 . (h) Overlapping APB in TiO_2



(a)

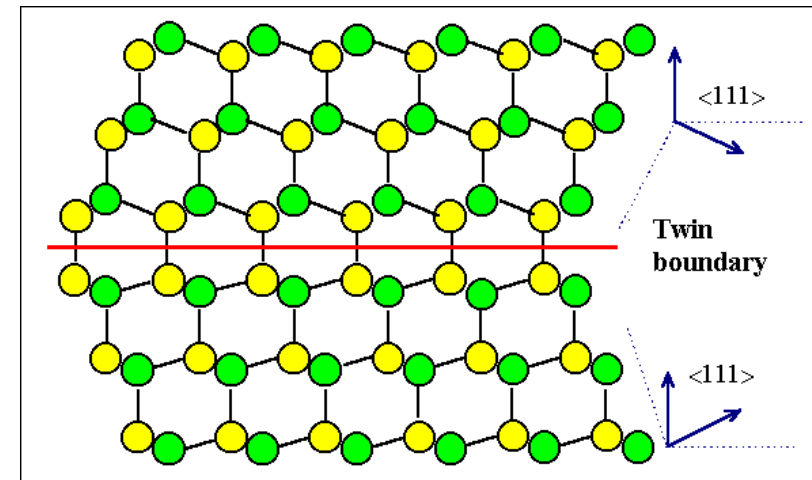


(b)

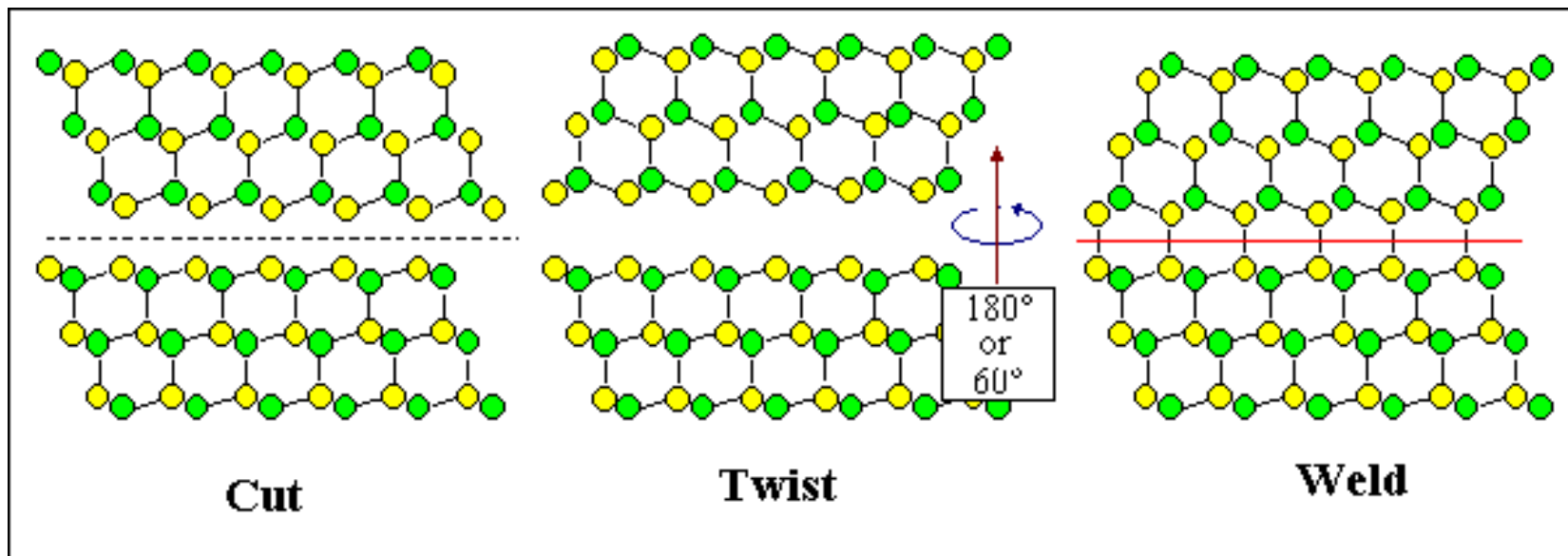
Fig. 11-31. (a) A two-dimensional ordered structure with two superlattice domains completely bounded by a curved and by a straight-sided antiphase boundary. Two antiphase boundaries bounded by dislocations are also shown. (b) Actual antiphase boundaries in Cu_3Au , [001] foil orientation, 70,000X. [M. J. Marcinkowski and L. Zwell, *Acta Met.*, **11**: 373 (1963).]

Zwillingsgrenze

- Tritt häufig in Si (Diamantgitter) und fcc Kristallen auf.



$\langle 110 \rangle$ Projektion

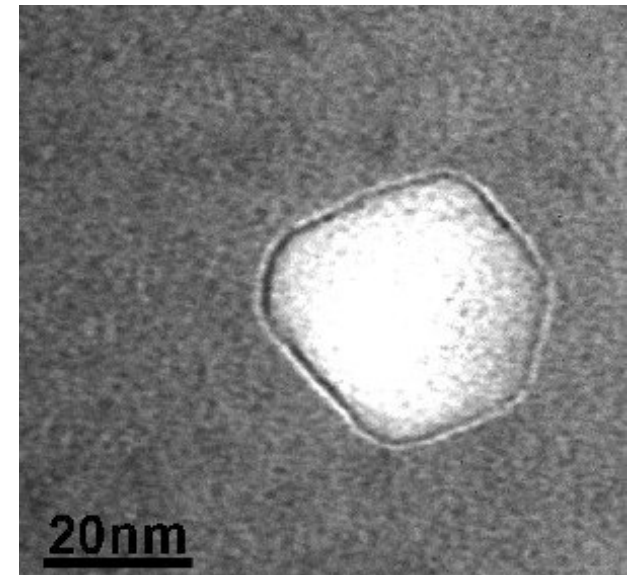


Dreidimensionale Defekte

- *Dreidimensionale* Defekte sind notwendigerweise von *zweidimensionalen* Defekten begrenzt.
- *Dreidimensionale* Defekte können durch Diffusion und Zusammenlagerung (= Agglomeration, "clustern") von *nulldimensionalen* Defekten entstehen.
- Treffen sich viele Leerstellen an einem Platz, entsteht ein **Void**. Auch hier ist der dreidimensionale Defekt durch den zweidimensionalen Defekt "Oberfläche" begrenzt, die obigen Überlegungen treffen voll zu.
- Selbstverständlich können auch substitutionelle oder interstitielle Fremdatome per Diffusion agglomerieren; es resultiert eine **Ausscheidung**.

Beispiel: Void in GaAs

- Es ist durch die Agglomeration von Leerstellen entstanden, die wiederum an der Diffusion von **Zn** Atomen im **GaAs** beteiligt waren.
- Das Void ist **facettiert**, d.h. nicht rund sondern mit relativ gut ausgeprägten ebenen Seitenflächen, die kristallographischen Ebenen mit kleiner Oberflächenenergie
- Voids entstehen z.B. direkt bei der Herstellung, insbesondere beim **Sintern** von Keramiken, durch die Zusammenballung vieler Leerstellen, durch den Aufstau vieler Versetzungen (das gibt dann Mikrorisse), durch die Agglomeration von ins Gitter (als extrinsische atomare Defekte) eingebaute Gasatome (vor allem Wasserstoff; führt ebenfalls zu Mikrorissen) und insbesondere durch Bestrahlung eines Kristalls mit Teilchen aller Art.

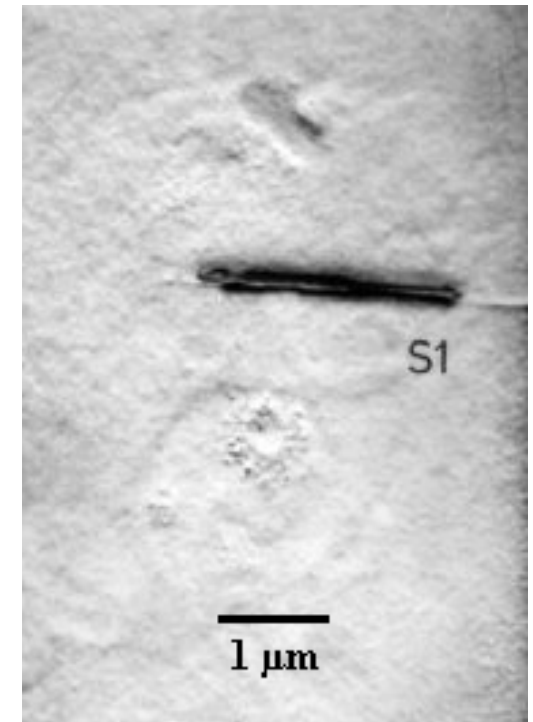
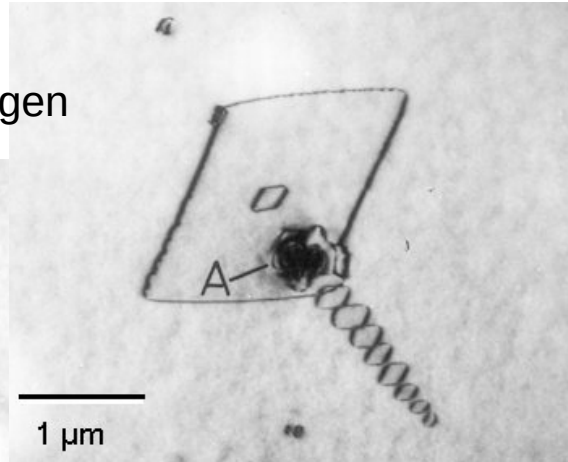
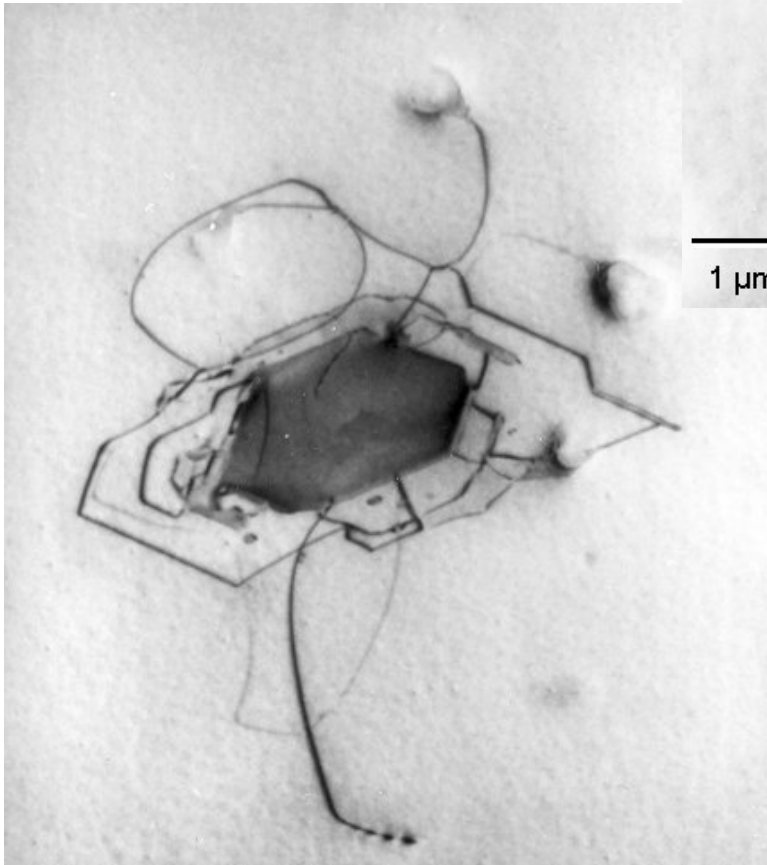


Ausscheidungen, (engl. "*precipitate*")

- Ausscheidungen sind einfach *vollständig in die Matrix des Wirtskristalls eingebettete andere Phasen*, sozusagen gefüllte Voids.
- In der Regel unterstellt man mit dem Wort "Ausscheidung", dass sie sich im Kristall erst gebildet hat, z.B. durch Diffusion und Agglomeration von Fremdatomen beim Abkühlen. In anderen Worten: direkt nach dem Erstarren einer Schmelze sind Ausscheidungen noch nicht vorhanden.
- In den Kristall eingebettete Teilchen, die schon *immer da waren* (weil sie z. B. schon in der Metallschmelze herumschwammen und beim Erstarren einfach in das Kristallgitter eingebaut wurden), heißen eher **Dispersionspartikel**.
- Ausscheidungen können also wachsen und schrumpfen - je nachdem, ob die beteiligten Atome zur Ausscheidung hin- oder von ihr wegdiffundieren.

Beispiel: Ausscheidungen in Si

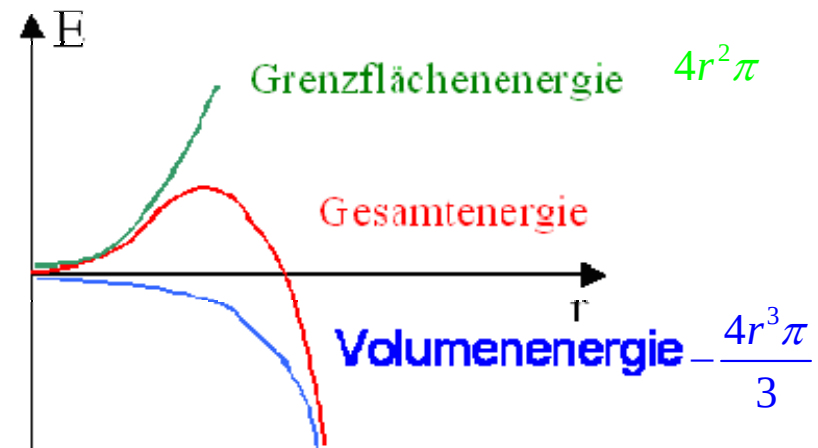
plättchenförmige SiO_2 Ausscheidungen



nadelförmige FeSi_2 Ausscheidung

Dreidimensionale Defekte und AF

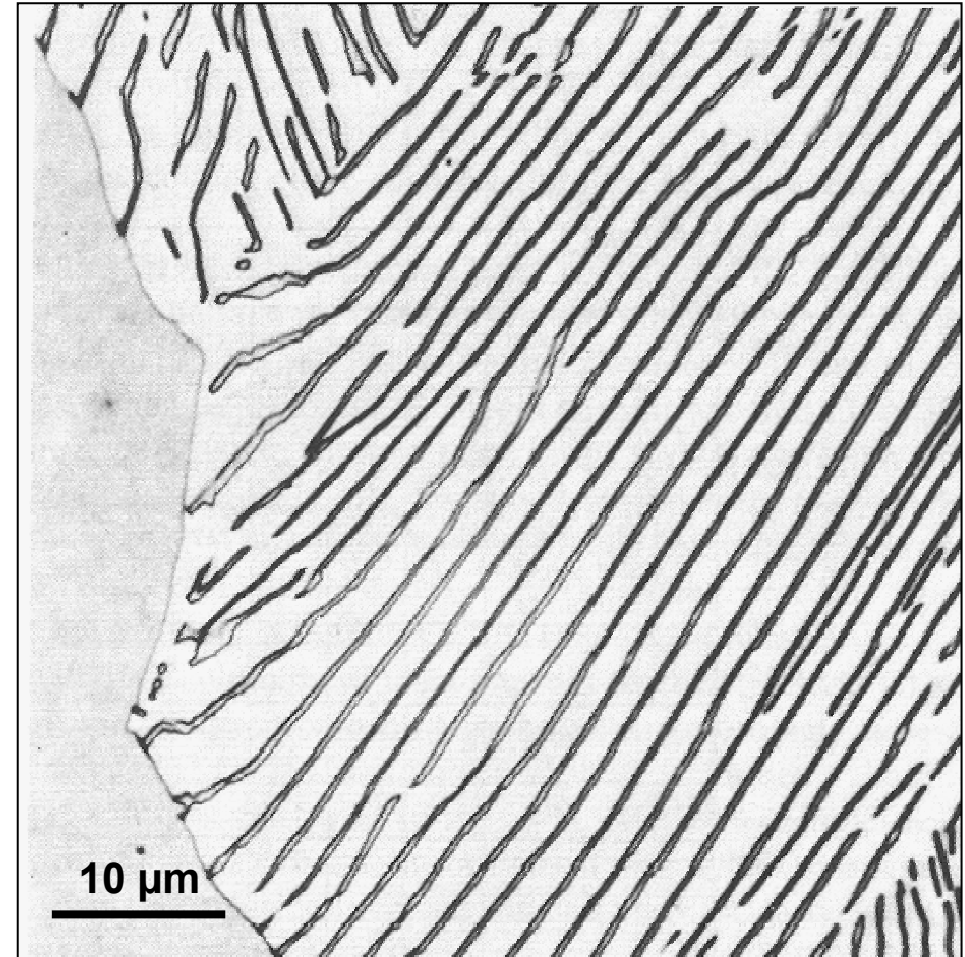
- *Dreidimensionale* Defekte sind notwendigerweise von *zweidimensionalen* Defekten begrenzt.



- Dies bedeutet, dass bei der Bildung einer Ausscheidung die Energie *immer* erst anwächst, bevor sie abnimmt!
- Der energetisch günstigere Zustand kann damit nur durch Überwinden einer **Energiebarriere** erreicht werden, es bedarf einer **Nukleation**, einer **Keimbildung** der Ausscheidung, bevor durch Wachstum der Ausscheidung immer mehr Energie gewonnen werden kann, so dass das Wachstum "von alleine" abläuft.

Das Gefüge

- Die Gesamtheit aller strukturellen Besonderheiten eines Materials bezeichnen wir als das **Gefüge** des Materials.
- Aussagen wie "polykristallin - einkristallin", "einphasig - mehrphasig", "grobkörnig - feinkörnig" sind Aussagen über das Gefüge.



„Perlit“ Gefüge

Korngrenze

Fe_3C (Zementit) in $\alpha\text{-Fe}$ (Ferrit) Matrix