



Physik der Kondensierten Materie 1

**Rudolf Gross
WS 2020/2021
Teil 3**

Vorlesungsstunde: 10.11.2020

- **Quasikristalle**
 - Kristallgitter kann **keine 5-zählige Symmetrie** besitzen
 - Ausfüllen von Raum mit Elementen, die 5-zählige Symmetrie aufweisen, ergibt quasiperiodische Struktur
 - **Quasikristall** = global quasiperiodisch
 - Beispiel: Penrose-Pflasterung
 - Quasikristalle weisen 5-, 8-, 10-, oder 12-zählige Symmetrie auf
 - experimentelle Entdeckung: **Daniel Shechtman** (1984), Nobelpreis für Chemie 2011

- **Einfache Kristallstrukturen**

- einatomige Basis, z.B. elementare Metalle

	Atomabstand	Packungsdichte	Koordinationszahl	Stapelfolge
sc-Struktur	a	52,360 %	6	
fcc-Struktur	$\frac{1}{2}\sqrt{2}a$	74,048 %	12	ABCABC entlang (111)
bcc-Struktur	$\frac{1}{2}\sqrt{3}a$	68,017 %	8	
hcp-Struktur		74,048 %	12	ABABAB entlang (0001) (zweiatomige Basis)

- **AB-Strukturen:** NaCl- und CsCl-Struktur, Zinkblende (ZnS)- und Wurtzit-Struktur
- **außerdem:** Diamant- und Graphitstruktur

- **Festkörperoberflächen**
 - weniger Bindungspartner, ungesättigte Bindungen (kovalent)
 - Minimierung der Bindungsenergie → **Oberflächenrekonstruktion**
 - Anordnung der Oberflächenatome → **Oberflächengitter** $\left(\frac{c_1}{a_1} \times \frac{c_2}{a_2}\right) R\alpha$

WMI

1.4 Reale Kristalle

- es treten immer Störungen des regelmäßigen Aufbaus von Kristallen auf

→ **Fehlordnung**

→ **Fehlstellen**

→ **Gitterfehler**

- Kristalldefekte können FK-Eigenschaften maßgeblich bestimmen

- **Erzeugung und Ausheilen von Kristalldefekten**

Entstehung/Erzeugung:

- schnelles Abkühlen einer Schmelze
- Temperaturerhöhung
- Beschuss mit Teilchen
- plastische Verformung

Ausheilung:

- Temperprozess
- Zug oder Druck

→ mit zunehmender Defektdichte: **Übergang von Kristall zu amorphem Festkörper**

→ Polykristall: Kristallitgröße \gg Gitterabstand (Korngrenzen sind wichtige Defekte, z.B. in poly-Si-Solarzellen)

1.4.1 Strukturelle Fehlordnung

- **Klassifizierung von struktureller Fehlordnung**
 - **intrinsischen Fehlstellen**: Entstehen durch Minimierung der **freien Energie** $F = U - TS$ (intrinsische Ursache)
 - Leerstellen, Zwischengitteratome
 - Gleichgewichtskonzentration als Funktion von T
 - **extrinsischen Fehlstellen**
 - Versetzungen, Korngrenzen, Ausscheidungen
 - Nichtgleichgewichtsfehlstellen
(Bildungsenergie so hoch, dass sie im thermischen Gleichgewicht nur in metastabiler Form vorliegen)

- **Unterscheidung nach Dimensionalität:**
 - 0D: **Punktdefekte** (auch atomare Fehlordnung)
 - 1D: **Liniendefekte** (makroskopische Defekte)
 - 2D: **Flächendefekte**



1.4.1 Strukturelle Fehlordnung

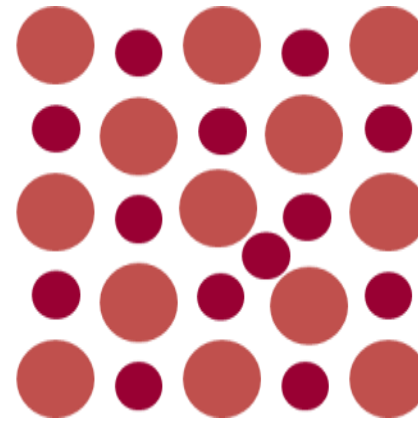
- **Punktdefekte**

Unterscheidung:

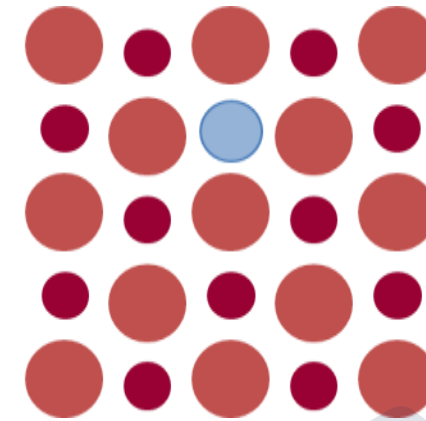
- **Leerstellen**
- **Zwischengitteratome**
- bei mehratomigen Substanzen: Betrachtung von Untergitter (A, B)



Leerstelle



Zwischengitteratom



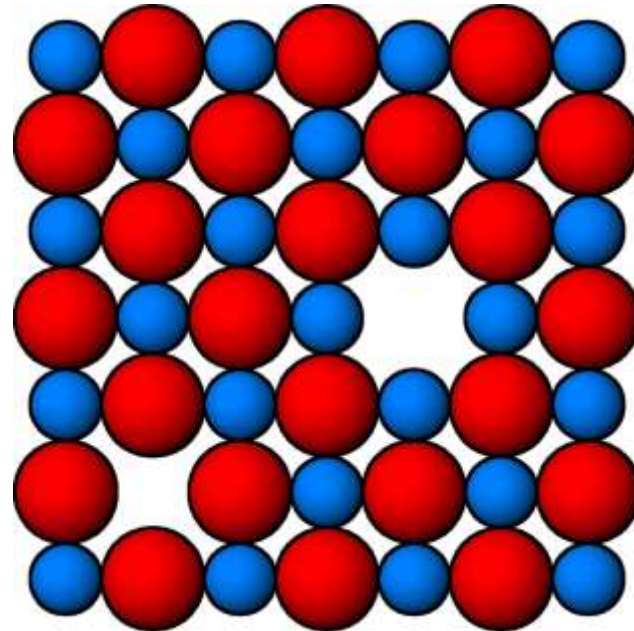
Fremdatom
(chemische Fehlordnung)

1.4.1 Strukturelle Fehlordnung

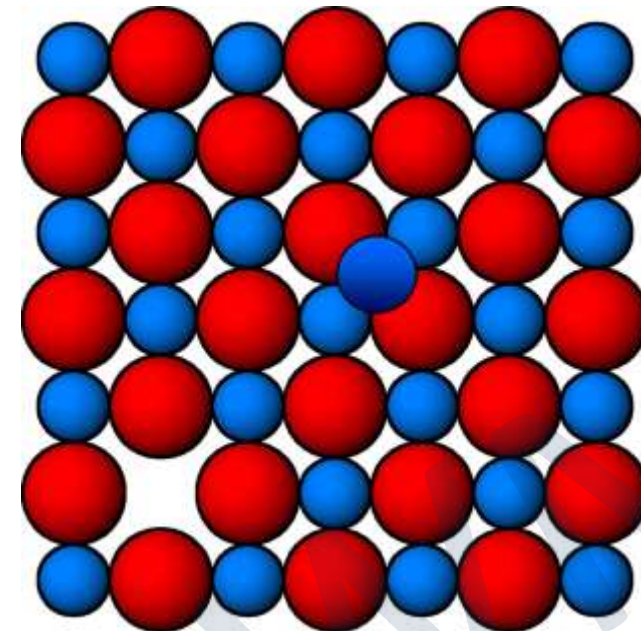
- **Punktdefekte** bei *AB*-Verbindungen (z.B. NaCl, GaAs)

Beispiel GaAs:

- **Schottky-Defekt:** Kombination von Fehlstelle auf **Ga**- und **As**-Platz
- **Frenkel-Defekt:** Kombination aus Leerstelle auf **Ga**-Platz mit **Ga**-Atom auf Zwischengitterplatz (Atom wird von regulärem Platz auf Zwischengitterplatz geschoben)



Schottky-Defekt



Frenkel-Defekt

1.4.1 Strukturelle Fehlordnung

- da Kristalle immer bei endlicher Temperatur entstehen/hergestellt werden, *enthalten sie immer Kristalldefekte*
- **Beispiel: Leerstellenkonzentration** (angewandte Thermodynamik)

freie Energie (bei vorgegebenem T und V): $F = U - TS$ ist minimal im Gleichgewichtszustand

- F wird bei endlichem T durch Vergrößerung von S reduziert
- Minimierung von F führt zu Unordnung ⇒ Kristalldefekte !

einfache Abschätzung der Leerstellendichte in Metall:

- Entfernen von Atomen:

→ Zunahme der inneren Energie U (fehlende Bindungsenergie)

$$\Delta U = n \varepsilon \quad n = \text{Zahl der fehlenden Atome, } \varepsilon = \text{Energiezunahme pro fehl. Atom}$$

→ aber auch Zunahme der Entropie S wegen höherer Unordnung

→ negatives Vorzeichen von TS führt zu Minimum von F bei endlicher Dichte von Fehlstellen

- Abschätzung der Entropie S : thermische Entropie S_{th} + Konfigurationsentropie S_{kf}

$$S = S_{\text{th}} + S_{\text{kf}}$$

WMI

1.4.1 Strukturelle Fehlordnung

- **thermische Entropie:** bestimmt durch die Zahl der Möglichkeiten W_{th} , die thermische Energie auf die Schwingungszustände des Kristalls zu verteilen?

→ Zahl W_{th} der Möglichkeiten wird durch Fehlstellen erhöht

→ thermischen Entropie: $S_{th} = k_B \ln W_{th}$

Erhöhung der thermischen Entropie = Zahl n der Fehlstellen \times Entropieerhöhung σ_{th} pro Fehlstelle

$$\Delta S_{th} = n \sigma_{th}$$

- **Konfigurationsentropie:** bestimmt durch Zahl der Möglichkeiten W_{kf} , einen Zustand mit n Fehlstellen durch verschiedene Anordnung der Fehlstellen im Kristall mit N Gitterplätzen zu realisieren

$$W_{kf} = \frac{N!}{(N-n)! n!} \quad N = \text{Zahl der Gitterplätze}$$

$$S_{kf} = k_B \ln W_{kf} = k_B \ln \left(\frac{N!}{(N-n)! n!} \right)$$

$$F(n, T) = F(T) + \Delta U - T(\Delta S_{th} + S_{kf})$$

$F(T)$ = freie Energie von idealem Kristall

$$F(n, T) = F(T) + n(\varepsilon - T\sigma_{th}) - T k_B \ln \left(\frac{N!}{(N-n)! n!} \right)$$

- **thermisches Gleichgewicht:** $\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T=const} = 0$

1.4.1 Strukturelle Fehlordnung

- benutzen von Stirlingscher Formel: $\ln x! = x \ln x - x$ für $x \gg 1$

$$\ln \left(\frac{N!}{(N-n)! n!} \right) = \ln N! - [\ln(N-n)! + \ln n!] = N \ln N - N - [(N-n) \ln(N-n) - (N-n) + n \ln n - n]$$

$$\frac{\partial}{\partial n} \ln \left(\frac{N!}{(N-n)! n!} \right) = 0 - \left[\underbrace{(-1) \ln(N-n) + (N-n) \left(-\frac{1}{(N-n)} \right) (-1) - 1}_{= +1 - 1 = 0} + \ln n + n \left(-\frac{1}{n} \right) + 1 \right] = \ln(N-n) - \ln n$$

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial n} F(n, T) = 0 = \frac{\partial}{\partial n} \left[+n(\varepsilon - T\sigma_{\text{th}}) - T k_B \ln \left(\frac{N!}{(N-n)! n!} \right) \right] = (\varepsilon - T\sigma_{\text{th}}) - T k_B [\ln(N-n) - \ln n]$$

$$\ln n = \ln(N-n) - \frac{\varepsilon}{T k_B} + \frac{\sigma_{\text{th}}}{k_B}$$



$$n = (N-n) \exp \left(\frac{\sigma_{\text{th}}}{k_B} \right) \exp \left(-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)$$

Näherung für $N \gg n$:

$$\frac{n}{N} \simeq \exp \left(\frac{\sigma_{\text{th}}}{k_B} \right) \exp \left(-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)$$

für Metalle:

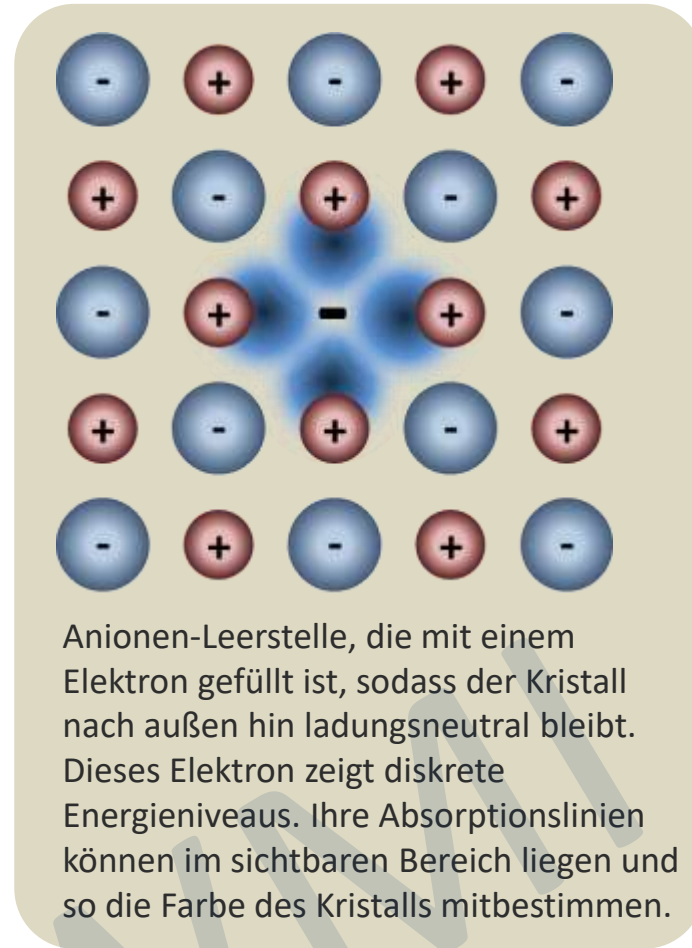
- erster Faktor: $\exp \left(\frac{\sigma_{\text{th}}}{k_B} \right) \simeq 10$
- zweiter Faktor: $\varepsilon \simeq 1 \text{ eV} \rightarrow \exp \left(-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \simeq 10^{-4} \rightarrow \frac{n}{N} \simeq 10^{-3} @ 1 \text{ 000 K}$

hohes ε (hohe Bindungsenergie/Schmelztemperatur) $\rightarrow n/N$ ist klein

1.4.1 Strukturelle Fehlordnung

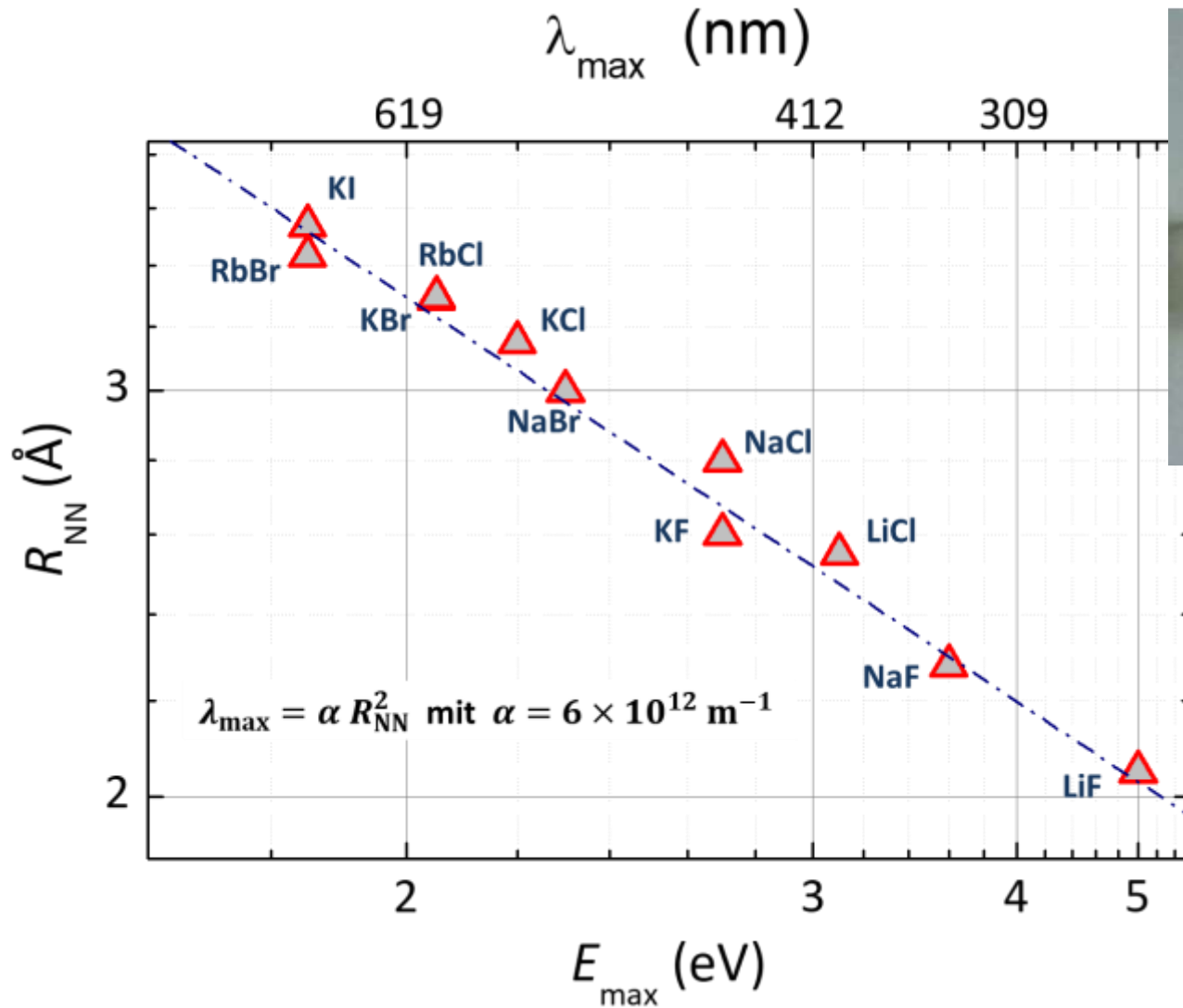
- **Farbzentren**

- treten in **Ionenkristallen** auf
- führen zu charakteristischer Absorption im sichtbaren Bereich
 → Name „**Farbzentren**“
 am besten untersucht: **Leerstellen in Ionenkristallen (F-Zentren)**
 - einzelnes Elektron in Halogenlücke
 - maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der die Lücke umgebenden Metallatome
- für Wellenlänge λ_{\max} , bei der maximale Absorption auftritt, spielt der Größe der beteiligten Ionen und damit NN-Abstand zentrale Rolle
 - man findet $\lambda_{\max} = \alpha R_{\text{NN}}^2$
- Quantenmechanische Erklärung (Elektron in Box = Halogenlücke)
 Niveauabstand $h\nu_{\max} \propto 1/R_{\text{NN}}^2$ und somit $\lambda_{\max} \propto 1/\nu \propto R_{\text{NN}}^2$



1.4.1 Strukturelle Fehlordnung

- **Farbzentren:** $h\nu_{\max} \propto 1/R_{\text{NN}}^2$ und somit $\lambda_{\max} \propto 1/\nu \propto R_{\text{NN}}^2$



1.4.1 Strukturelle Fehlordnung

- Linien- und Flächendefekte

- i. Liniendefekte:

- **Versetzungen (Stufen-, Schraubenversetzung)**

- Beschreibung mit **Burgers-Vektor b** :

- Herausschneiden von Kristallstück und Verschieben um **b**

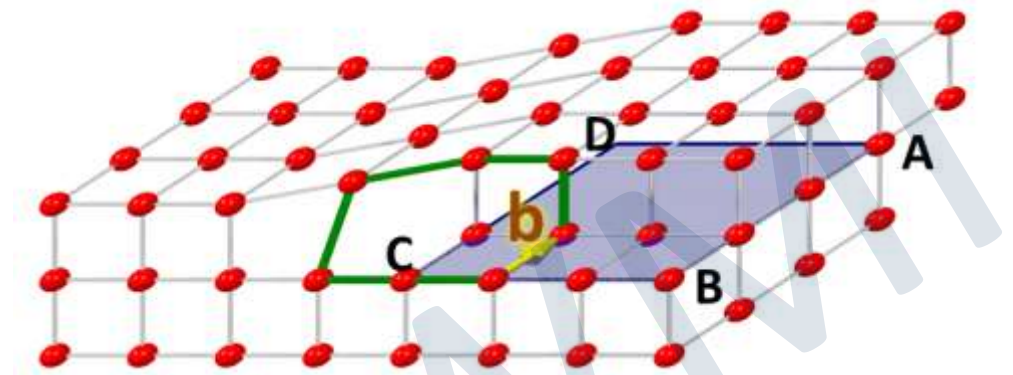
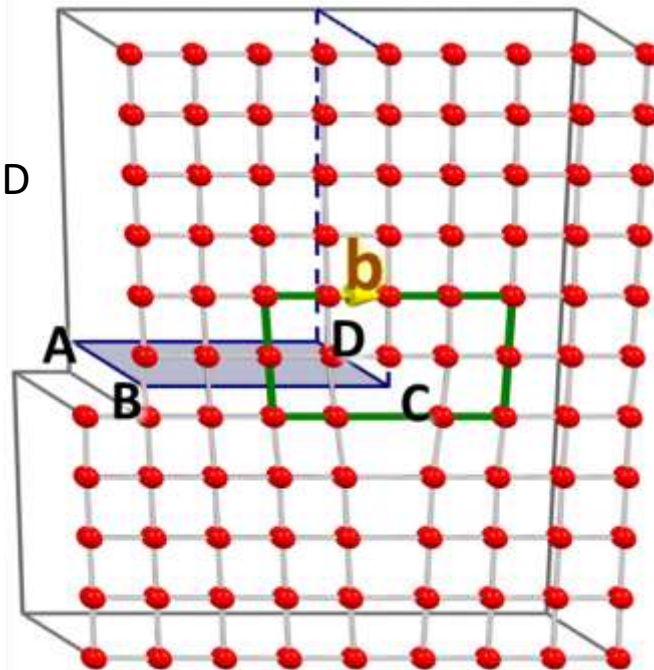
- Umlaufen der Versetzungslinie mit gleich vielen Schritten in jede Richtung:
zusätzlicher Schritt durch **b** gegeben

- **Stufenversetzung:** $b \perp$ Versetzungslinie

- **Schraubenversetzung:** $b \parallel$ Versetzungslinie

Stufenversetzung

$b \perp$ Versetzungslinie CD

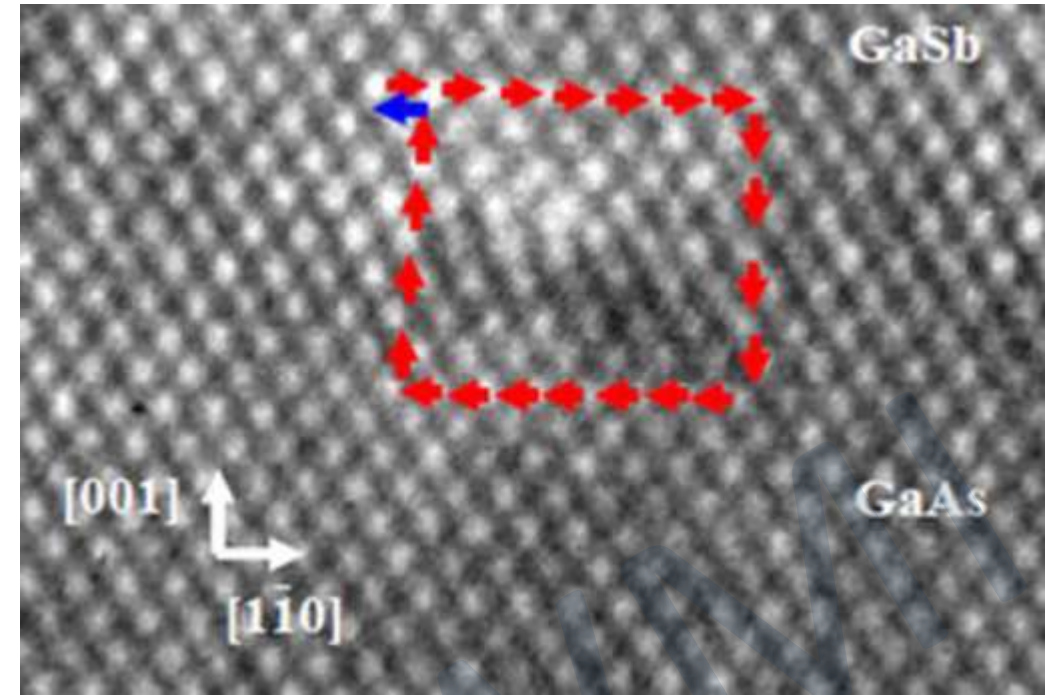
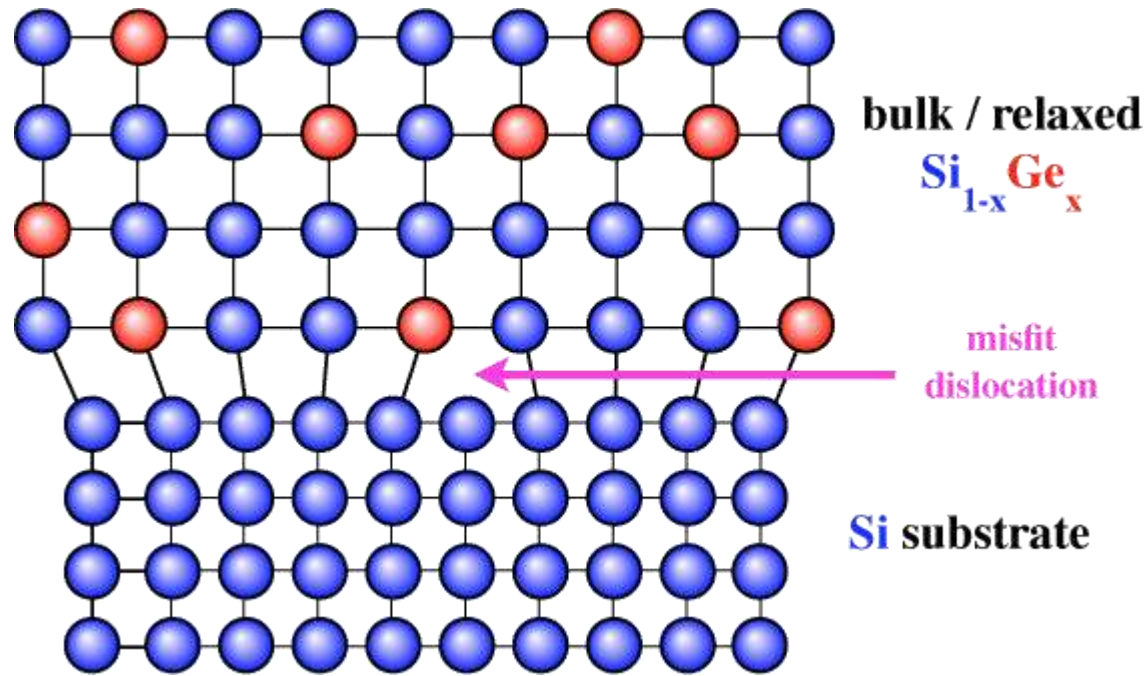


Schraubenversetzung

$b \parallel$ Versetzungslinie CD

1.4.1 Strukturelle Fehlordnung

- Stufenversetzung durch Gitterfehlانpassung



1.4.1 Strukturelle Fehlordnung

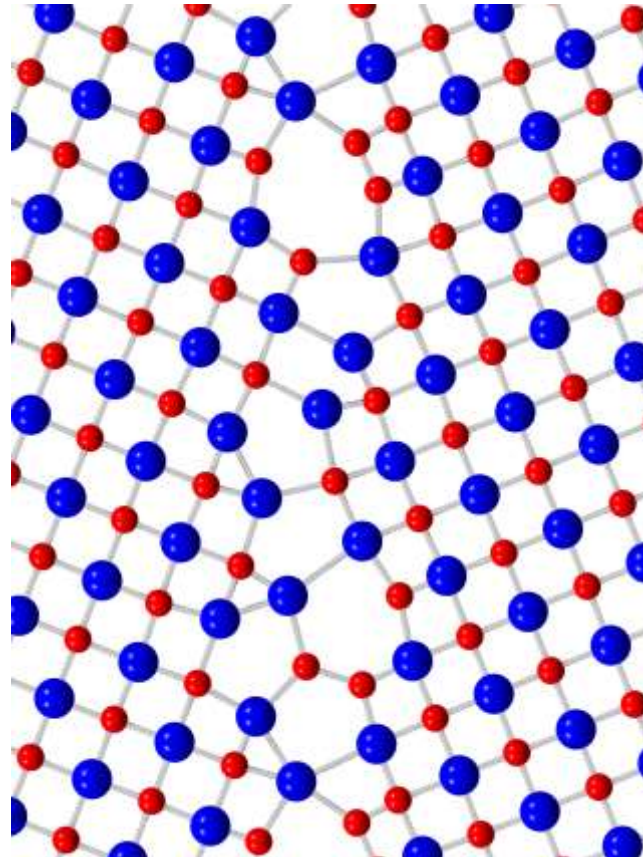
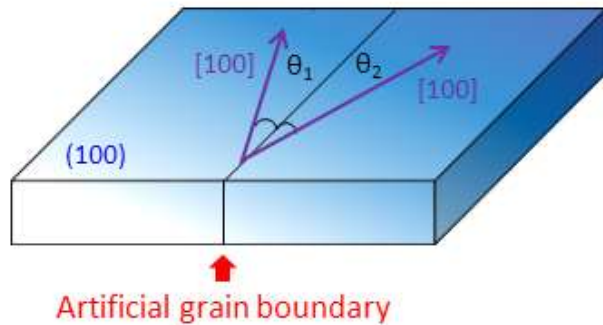
ii. Flächendefekte:

→ **Korngrenzen**

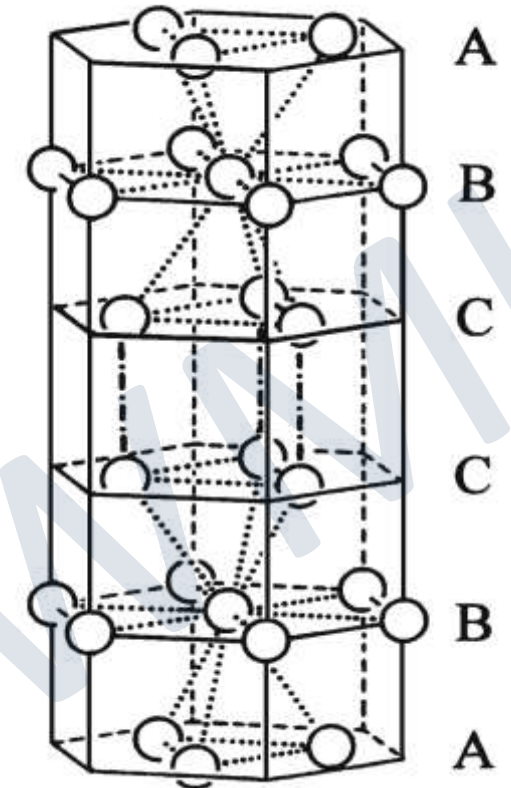
→ **Stapelfehler**

vertauscht man in einer fcc-Struktur die Stapelfolge ABCABC... zu ACABCA..., so entspricht die Struktur im Bereich ACA einer hcp-Struktur

Korngrenze



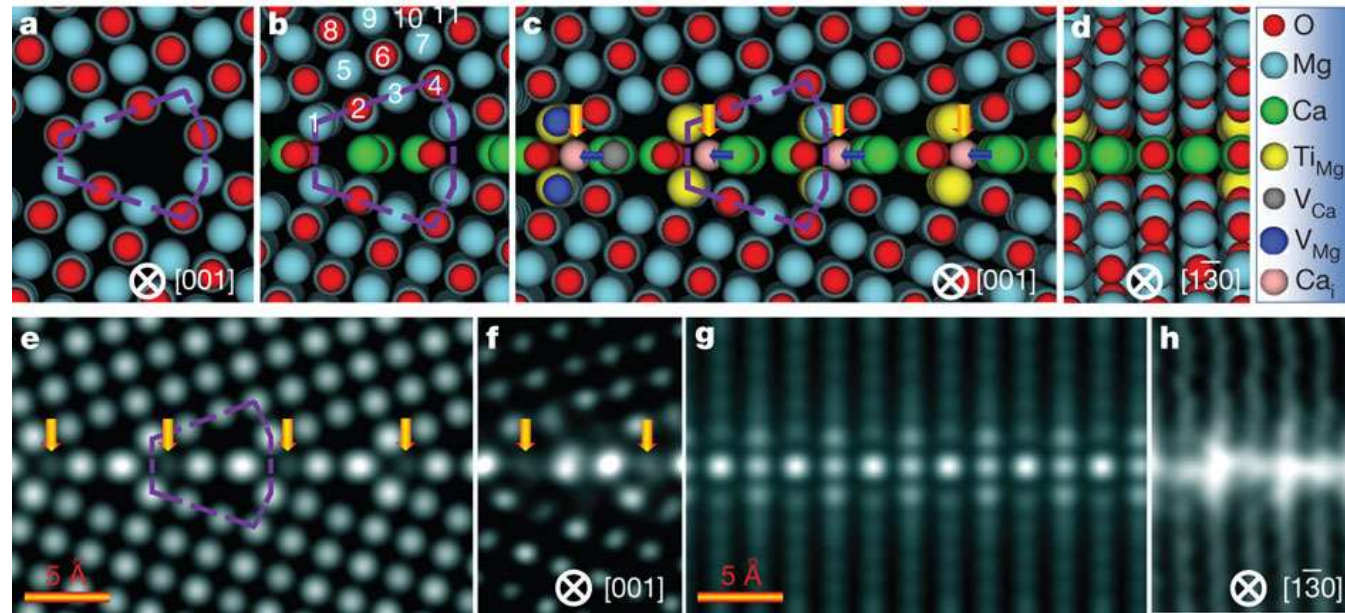
Stapelfehler



1.4.1 Strukturelle Fehlordnung

- Flächendefekte: Korngrenzen

Formation of an ordered defect superstructure at the grain boundary.



ZC Wang *et al.* *Nature* **479**, 380-383 (2011) doi:10.1038/nature10593



1.4.2 Chemische Fehlordnung

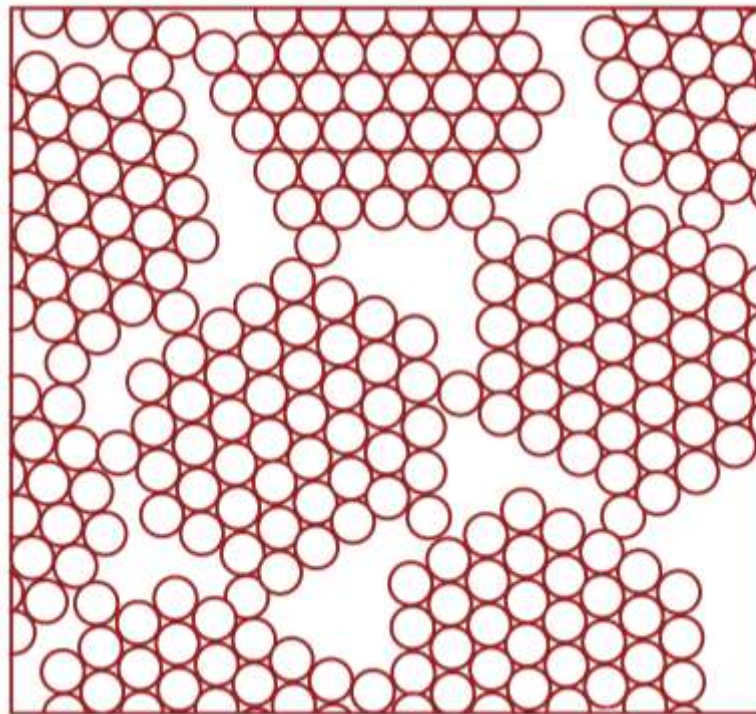
- Fehler in der chemischen Zusammensetzung
 - **substitutionelle Fremdatome**
 - **interstitielle Fremdatome** (kleine Atome: H, B, C, N, O)
 - **Abweichungen von Stoichiometrie**
(z.B. in System AB_3 ist $A/B \neq 1/3$)
 - **Antistrukturatome** oder **Anti-Site-Defekte**
(bei perfekter Stoichiometrie, z.B. Ga auf As-Platz in GaAs)

WMI

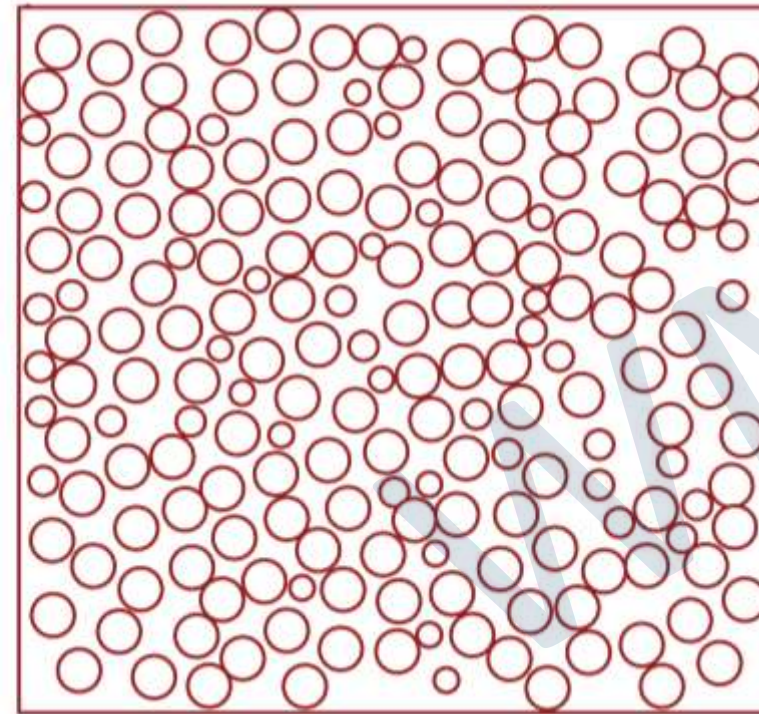
1.5 Nichtkristalline Festkörper

- die Bezeichnungen *amorphe*, *nichtkristalline* und *ungeordnete Festkörper* sowie *Gläser* und *Flüssigkeiten* haben keine Bedeutung hinsichtlich der Struktur des Festkörpers
 - sagen nur aus, dass die Struktur nicht kristallin ist auf irgendeiner signifikanten Längenskala
 - einzige strukturelle Ordnung, die in solchen FK vorhanden ist, wird durch den in etwa konstanten Abstand zwischen benachbarten Atomen auferlegt

polykristallin



amorph



1.5.1 Radiale Verteilungsfunktion

- Beschreibung der lokalen Anordnung von Atomen in Festkörper durch **Paarkorrelationsfunktion**

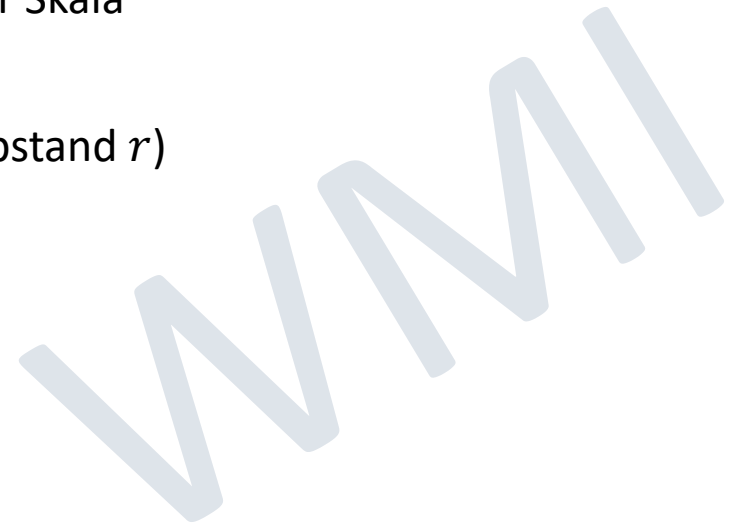
$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{n_0^2} \langle n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2) \rangle$$

- Wahrscheinlichkeit, ein Atom am Ort \mathbf{r}_2 zu finden, wenn wir am Ort \mathbf{r}_1 bereits ein Atom haben
- Wahrscheinlichkeit wird durch mittlere Teilchendichte n_0 normiert

– **amorphe Festkörper**: sind homogen und isotrop auf makroskopischer Skala

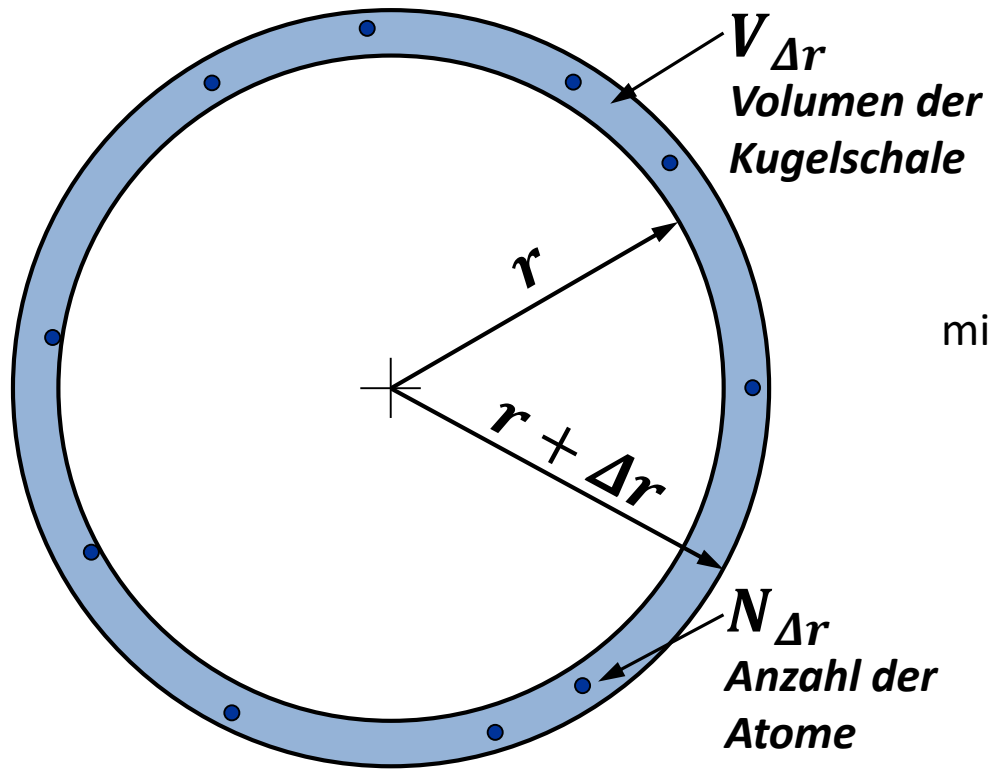
→ g hängt nur von $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ ab

→ $g(r) = n(r)/n_0$ ($n(r)$ = mittlere Teilchendichte im Abstand r)



1.5.1 Radiale Verteilungsfunktion

- radiale Verteilungsfunktion $\rho(r)$



$$V_{\Delta r} = \frac{4}{3}\pi((r + \Delta r)^3 - r^3) \approx 4\pi r^2 \Delta r$$

mittlere Dichte der Atome $n(r)$ im Abstand r :

$$n(r) = \left\langle \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{N_{\Delta r}}{V_{\Delta r}} \right\rangle$$

$\langle \rangle$: Mittelwert über alle Atome

radiale Verteilungsfunktion: $\rho(r) = 4\pi r^2 n(r) = 4\pi r^2 \left\langle \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{N_{\Delta r}}{V_{\Delta r}} \right\rangle = 4\pi r^2 n_0 g(r)$

$g(r) = n(r)/n_0$
 $(n(r) = \text{mittlere Teilchendichte})$

$\rho(r)$ gibt die mittlere Zahl der Atome pro Längeneinheit an

1.5.1 Radiale Verteilungsfunktion

- Beispiele:

- i. kristalliner Festkörper:

Kugelschale enthält nur bei bestimmten Abständen r_j Atome

→ $\rho(r) \rightarrow \infty$, da $N_{\Delta r}$ endlich bleibt, auch wenn $V_{\Delta r} \rightarrow 0$

$$\rho(r) = \rho_{\text{Kristall}} = N(r)\delta(r - r_j) = \begin{cases} 0 & \text{für } r \neq r_j \\ \infty & \text{für } r = r_j \end{cases}$$

- ii. amorpher Festkörper:

$n(r) = n_0 = \text{const}$, bzw. $g(r) = 1$

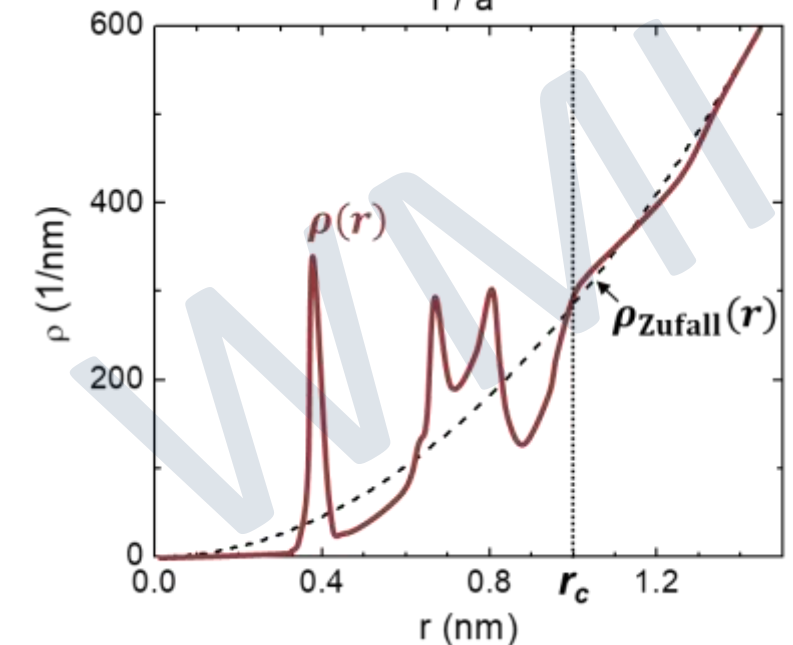
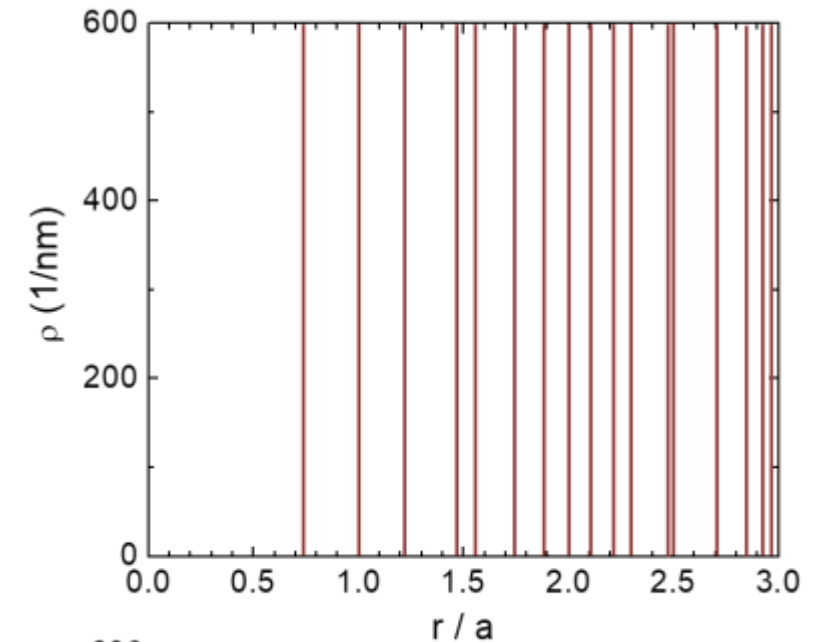
$$\rho(r) = 4\pi r^2 n_0 \equiv \rho_{\text{Zufall}} \propto r^2$$

- iii. reale Situation:

$$\rho(r) = \begin{cases} \rho_{\text{Kristall}} & \text{für } r \ll r_c \\ \rho_{\text{Zufall}} & \text{für } r \gg r_c \end{cases}$$

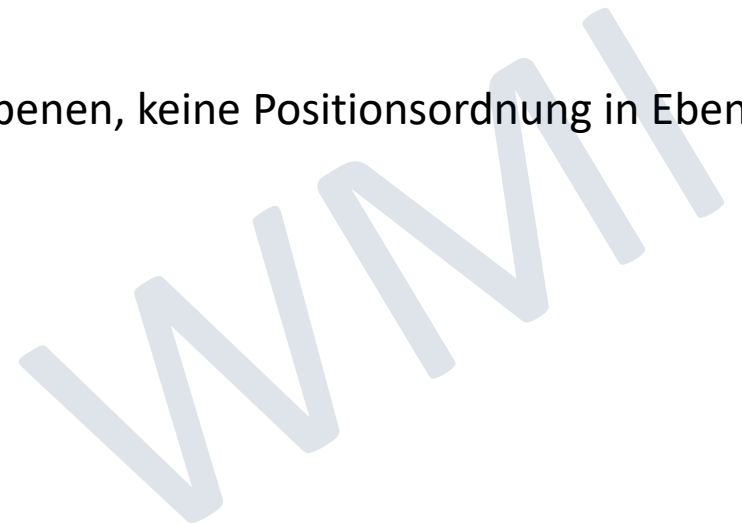
→ Nahordnung für $r < r_c$

→ nahezu zufällige Verteilung für $r \gg r_c$



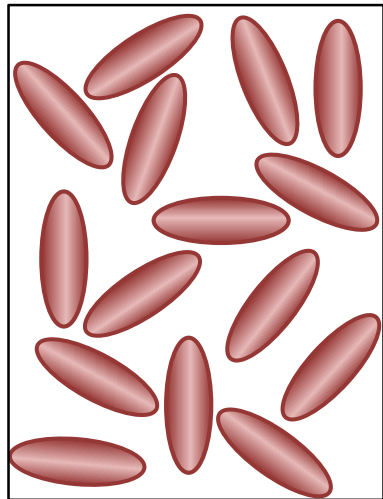
1.5.2 Flüssigkristalle

- bisher wurden nur Systeme betrachtet, die entweder kristallin oder amorph sind
- jetzt **Mischformen**:
 - kristallin hinsichtlich einer Eigenschaft
 - amorph hinsichtlich anderer
- bekanntes Beispiel: **Flüssigkristalle** (weiteres Beispiel sind Flusslinien in Supraleiter)
 - Entdeckung durch **M. Schadt** und **W. Helfrich**
 - Aufbau aus plättchen- oder stäbchenförmigen Molekülen
 - Ordnung kann hinsichtlich Orientierung und Position auftreten
 - **nematische Phase**: Orientierungsordnung, Position ungeordnet
 - **smektische Phase**: Orientierungsordnung, zusätzliche Ordnung in Ebenen, keine Positionsordnung in Ebene
- Anwendung von Flüssigkristallen: **LCD-Displays**

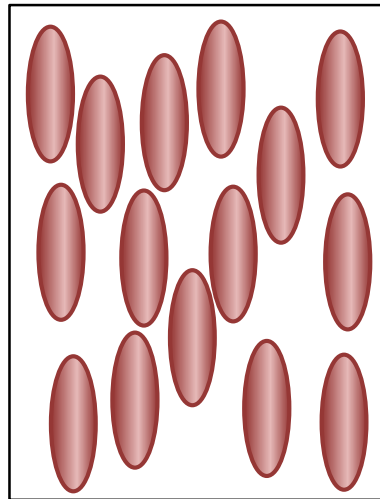


1.5.2 Flüssigkristalle

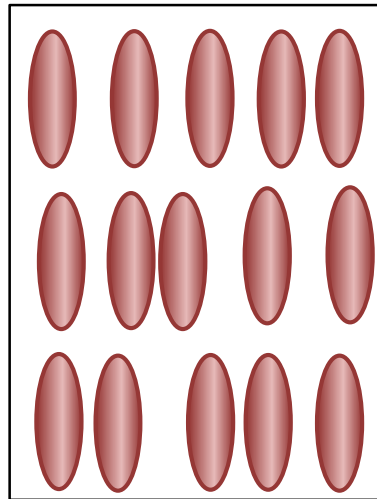
- Aufbau aus plättchen- oder stäbchenförmigen Molekülen
- Ordnung kann hinsichtlich Orientierung und Position auftreten:



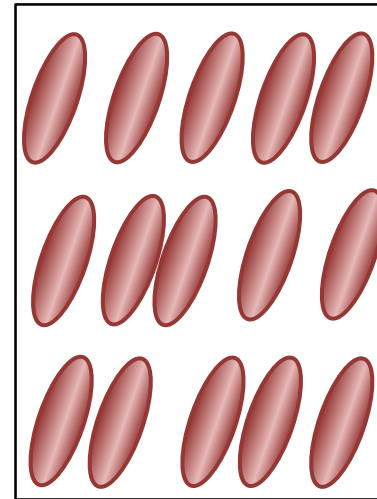
flüssig



nematisch



smektisch A



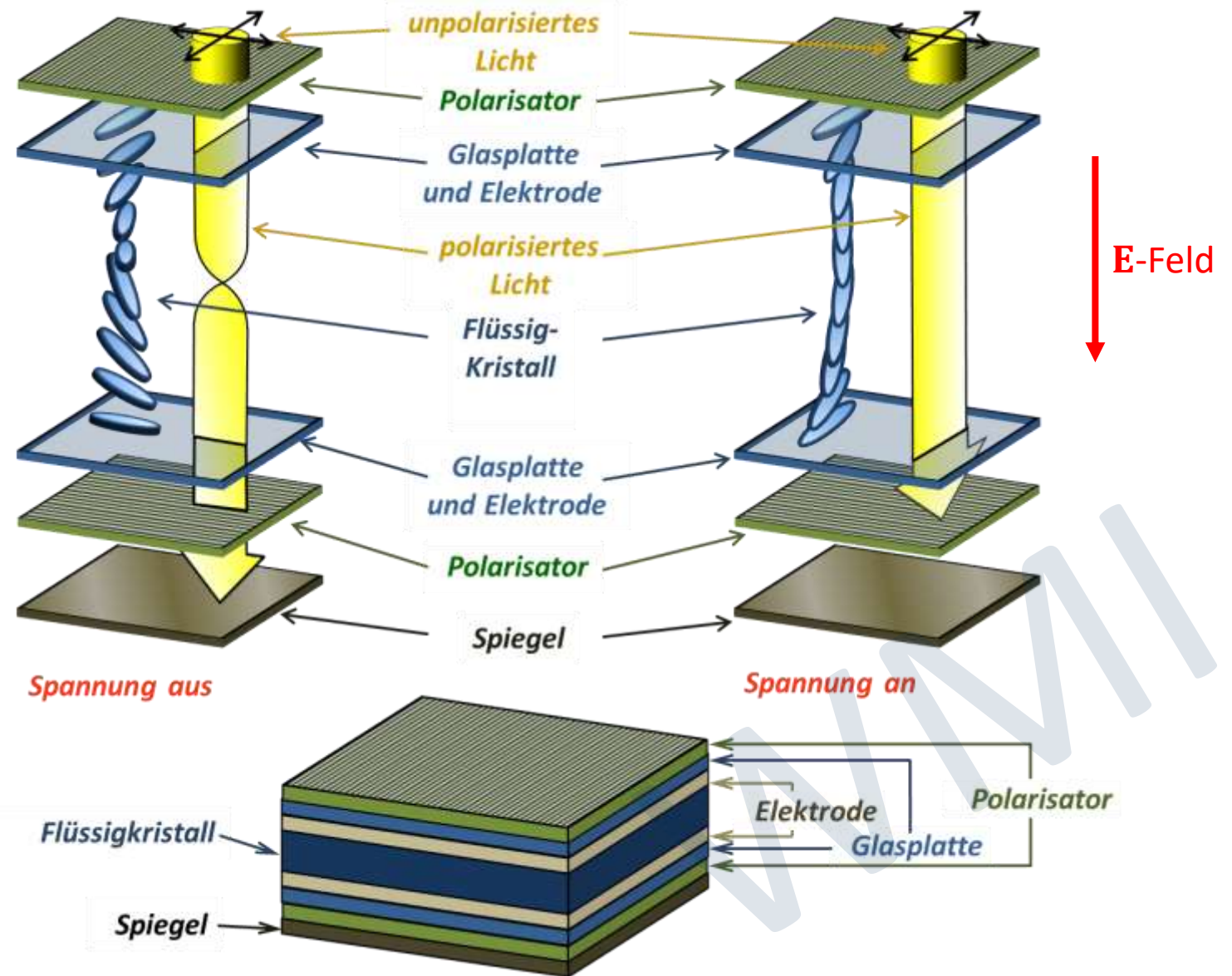
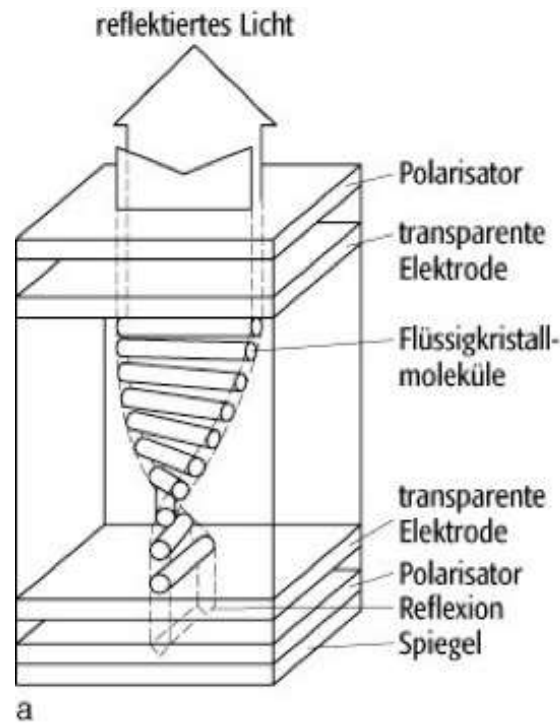
smektisch C

nematisch Phase: Orientierungsordnung, Position ungeordnet

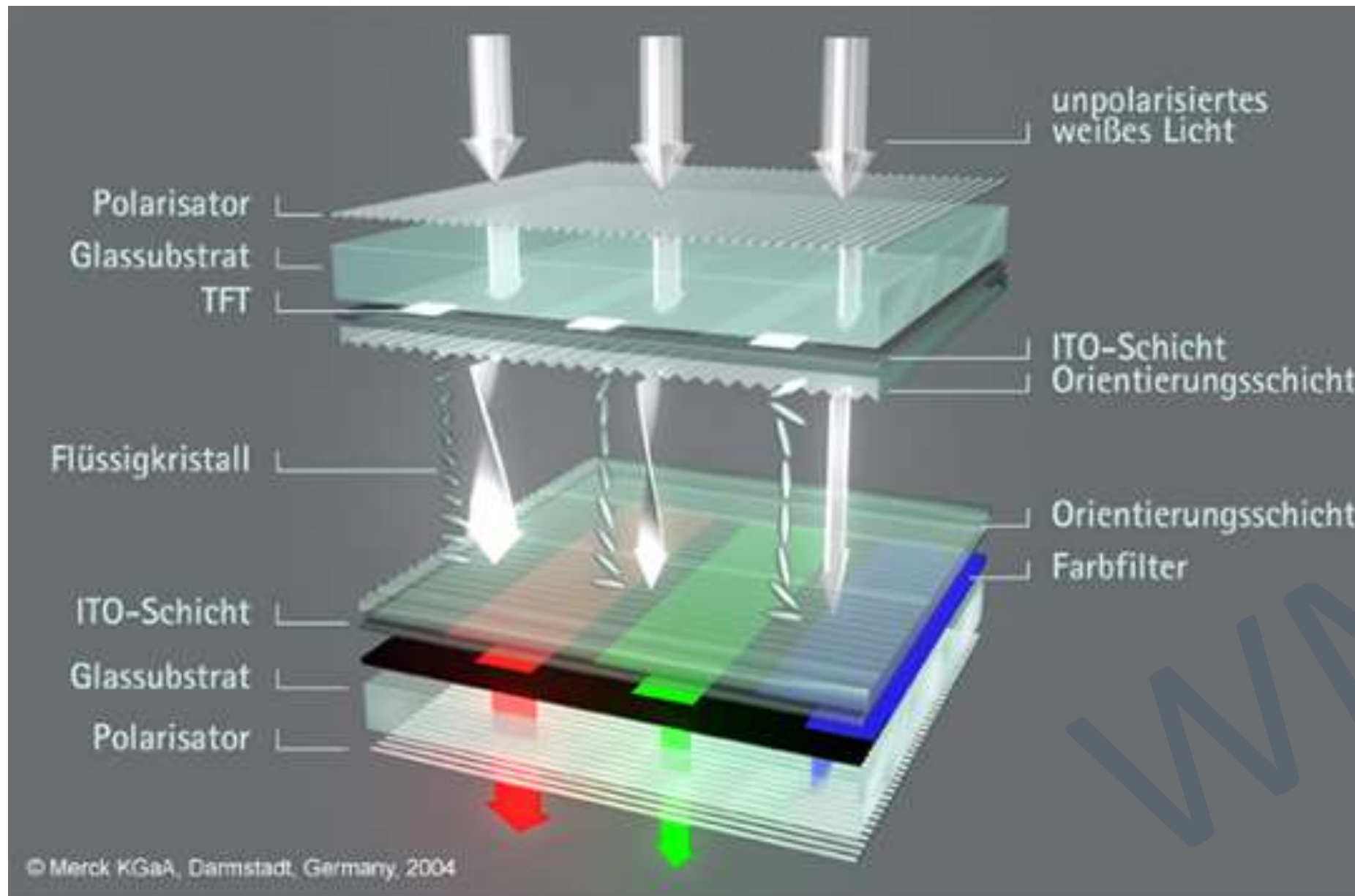
smektische Phase: Orientierungsordnung, zusätzliche Ordnung in Ebenen, keine Positionsordnung in Ebenen

1.5.2 Flüssigkristalle

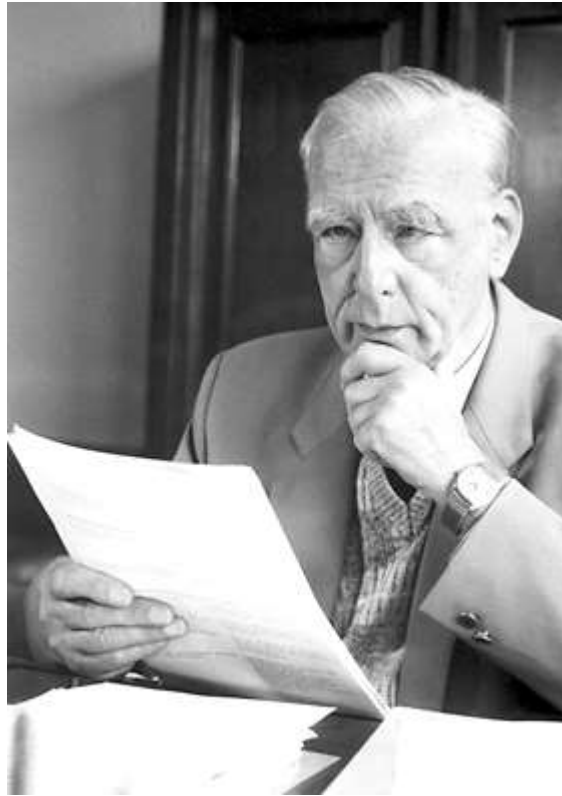
- LCD-Display – Funktionsweise



1.5.2 Flüssigkristalle



1.6 Direkte Abbildung von Kristallstrukturen



Ernst Ruska



Gerd Binnig

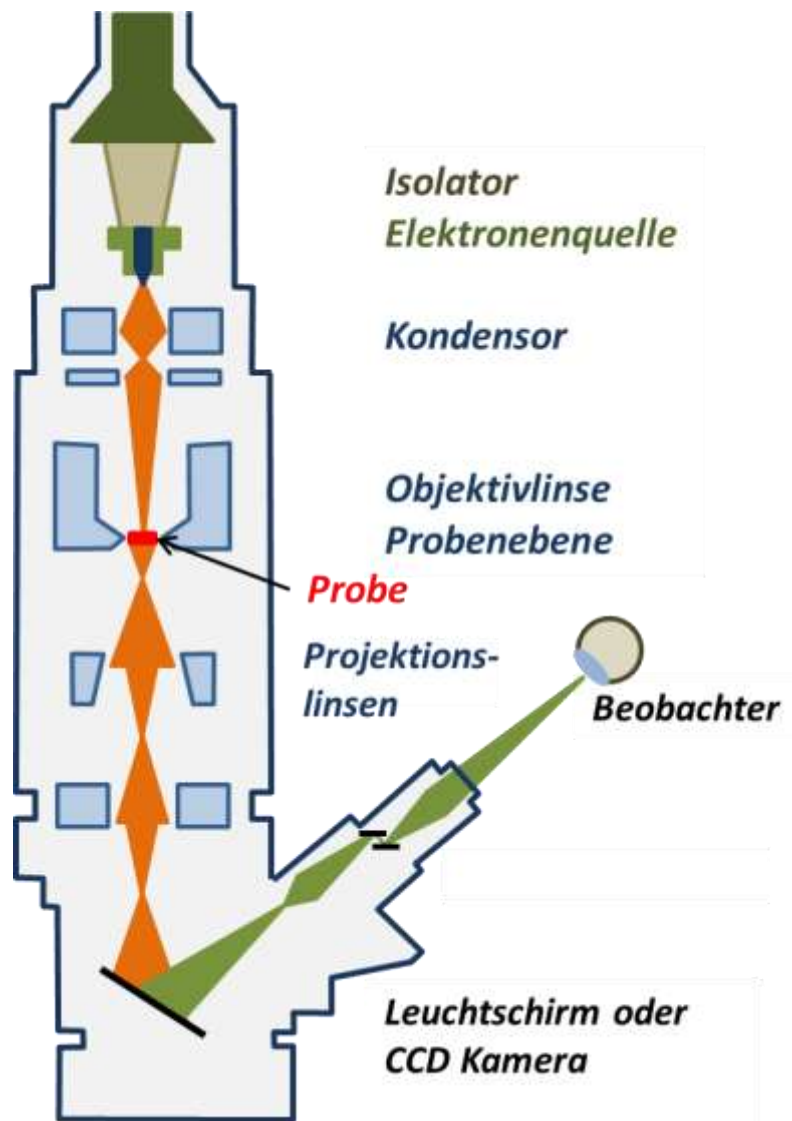


Heinrich Rohrer

The **Nobel Prize in Physics 1986** was divided, one half awarded to **Ernst Ruska** "*for his fundamental work in electron optics, and for the design of the first electron microscope*", the other half jointly to **Gerd Binnig** and **Heinrich Rohrer** "*for their design of the scanning tunneling microscope*".

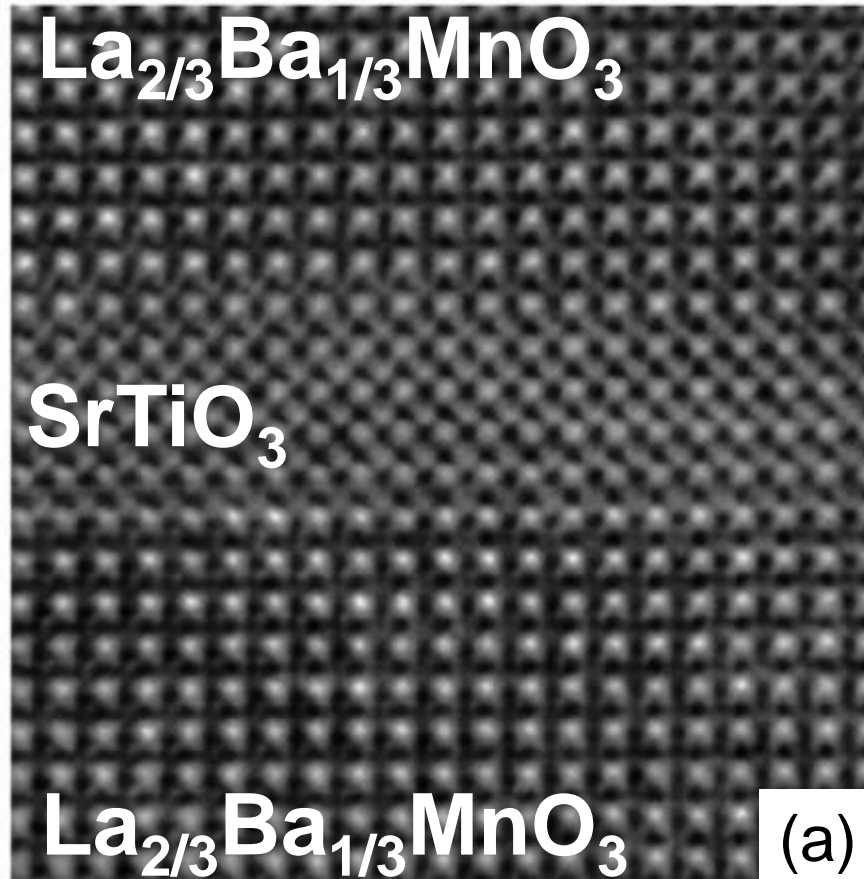
1.6 Direkte Abbildung von Kristallstrukturen

Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

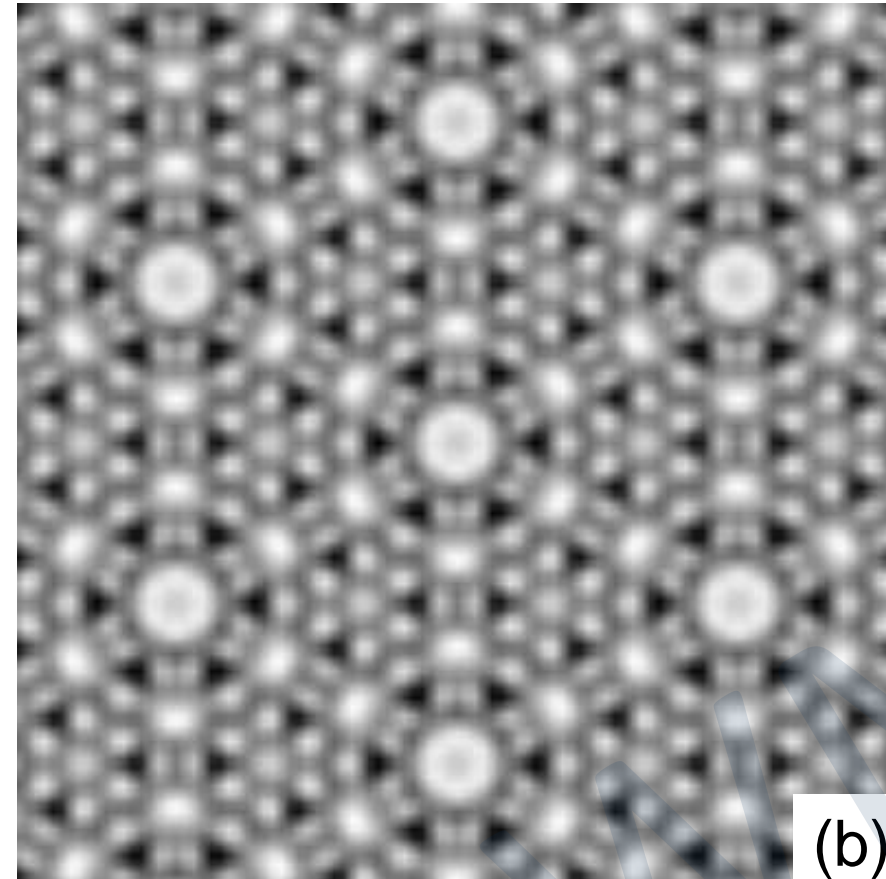


1.6 Direkte Abbildung von Kristallstrukturen

Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)



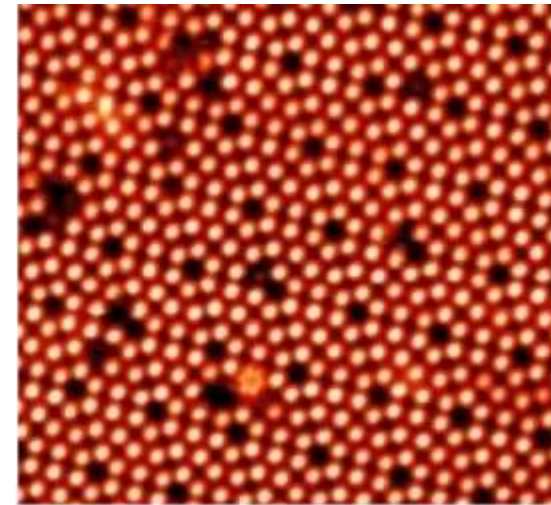
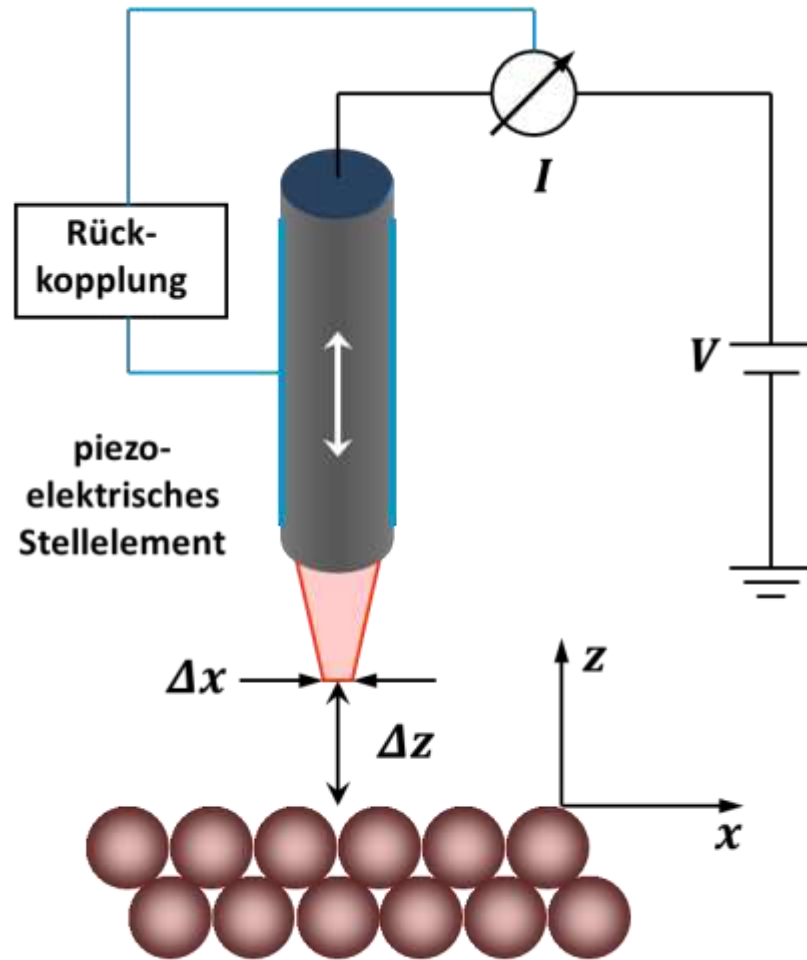
magnetischer Tunnelkontakt (WMI)



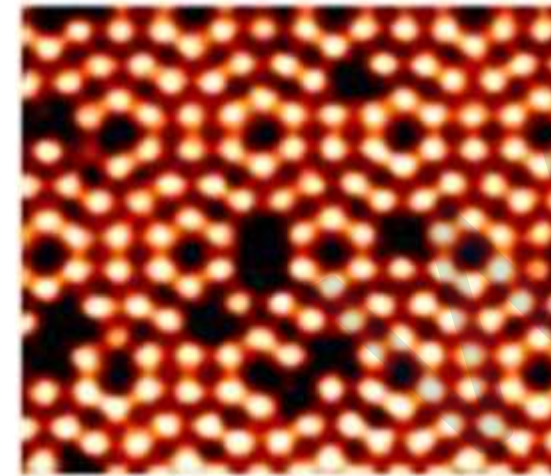
Si(111) 7 x 7 Oberfläche

1.6 Direkte Abbildung von Kristallstrukturen

Rastertunnelmikroskopie



STM



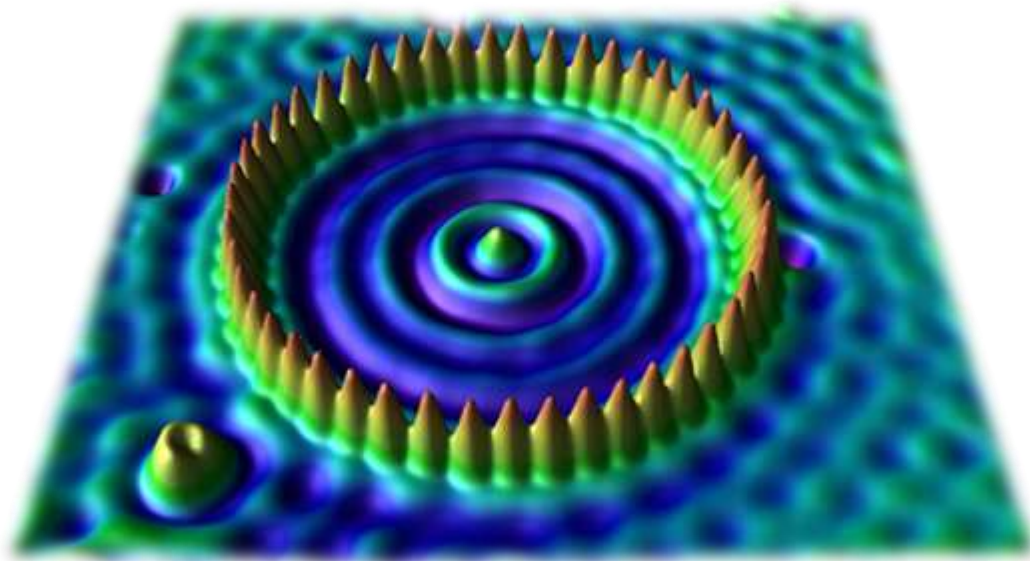
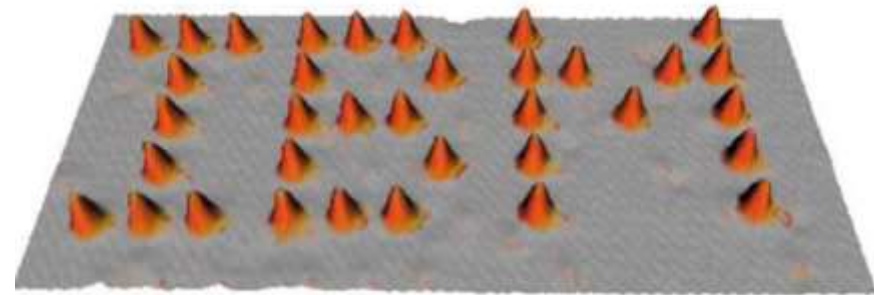
AFM

Si(111) 7 x 7 Oberfläche

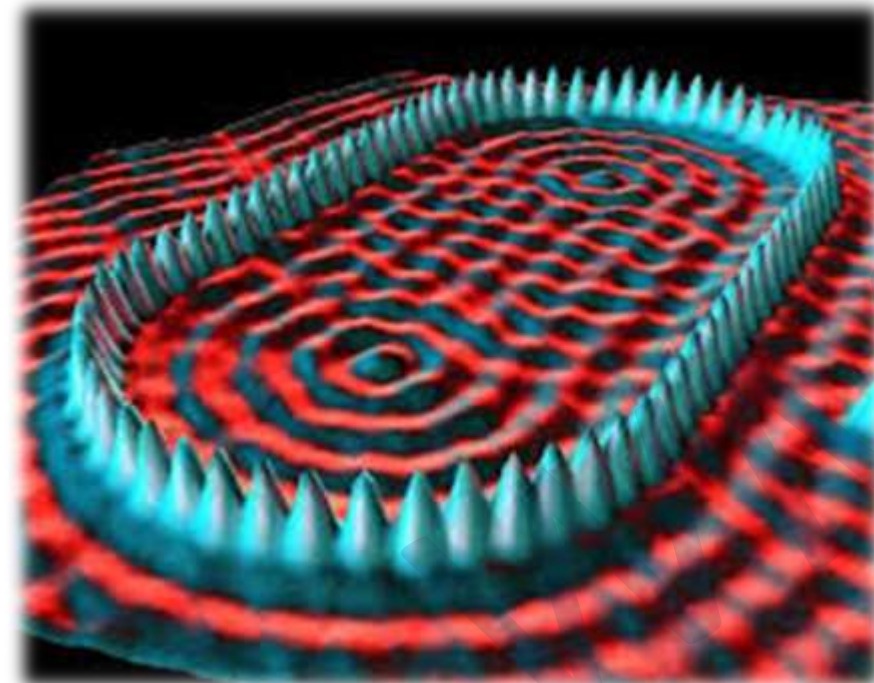
1.6 Direkte Abbildung von Kristallstrukturen

Rastertunnelmikroskopie

- Manipulation/Anordnung von Atomen auf Oberflächen
- Abbildung der Interferenz von Elektronenwellen



Fe-Atome auf Cu(111) Oberfläche



Don Eigler, IBM Almaden Research Center

- **Reale Kristalle**
 - strukturelle Fehlordnung nach Ursache/Position
 - **intrinsische Defekte:** *Leerstellen, Zwischengitteratome*
 - **extrinsische Defekte:** *Versetzungen, Korngrenzen, Ausscheidungen*
 - strukturelle Fehlordnung nach Dimensionalität
 - **Punkt-** (0D), **Linien-** (1D), **Flächendefekte** (2D)
 - bei endlichen Temperaturen enthalten reale Kristalle immer **Kristalldefekte** !
z.B. Leerstellenkonzentration aus **Minimierung der freien Energie $F = U - TS$**

- **Beispiel: Leerstellenkonzentration**

- freie Energie $F = U - TS$ ist im thermischen Gleichgewicht minimal
- entfernen von n Atomen aus Gitter mit N Gitterplätzen:
 - Zunahme der inneren Energie: $\Delta U = n \epsilon$ (ϵ = fehlende Bindungsenergie/Fehlstelle)
 - Zunahme der Entropie: $\Delta S = n \sigma_{\text{th}} + k_B \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}$
- **neues Minimum von F** für $\frac{n}{N} = e^{\sigma_{\text{th}}/k_B} e^{-\epsilon/k_B T}$ → endlicher Anteil n/N von Leerstellen

- **Farbzentren**
 - Leerstellen in Ionenkristallen → Problem mit Ladungsneutralität (muss gewährt sein)
 - am besten untersucht: „**F-Zentrum**“ = einzelnes Elektron in Halogenlücke
 - Elektron in Quantentrog: charakteristische Anregungswellenlänge $\lambda \propto \alpha R_{\text{NN}}^2$
 - charakteristisches Absorptionsverhalten → **Farbeindruck**

- **Liniendefekte**
 - Burgers-Vektor **b** senkrecht zur Versetzungslinie → **Stufenversetzung**
 - parallel zur Versetzungslinie → **Schraubenversetzung**

- **Flächendefekte**
 - Korngrenzen
 - Stapelfehler

- **chem. Fehlordnung**
 - **substitutionelle** oder **interstitielle Fremdatome**
 - Abweichungen von Stöchiometrie, **Anti-Site-Defekte**

- **nicht-kristalline FK**
 - radiale Verteilungsfunktion im *Kristall*: $\rho(r) = \rho_{\text{Kristall}} = N(r)\delta(r - r_j) = \begin{cases} 0 & \text{für } r \neq r_j \\ \infty & \text{für } r = r_j \end{cases}$
 - im *amorphen FK*: $\rho(r) = 4\pi r^2 n_0 \equiv \rho_{\text{Zufall}} \propto r^2$
 - reale Situation*: $\rho(r) = \begin{cases} \rho_{\text{Kristall}} & \text{für } r \ll r_c \\ \rho_{\text{Zufall}} & \text{für } r \gg r_c \end{cases}$

- **Flüssigkristalle**

- **Abbildung von FK-Oberflächen**
 - Elektronenmikroskopie
 - Rastersondenmikroskopie