

Lösung zu: Ein bißchen Geometrie zu Gittern

Wie groß ist die Gitterkonstante a des **fcc** und **bcc** Gitters ausgedrückt in Atomradien r ?

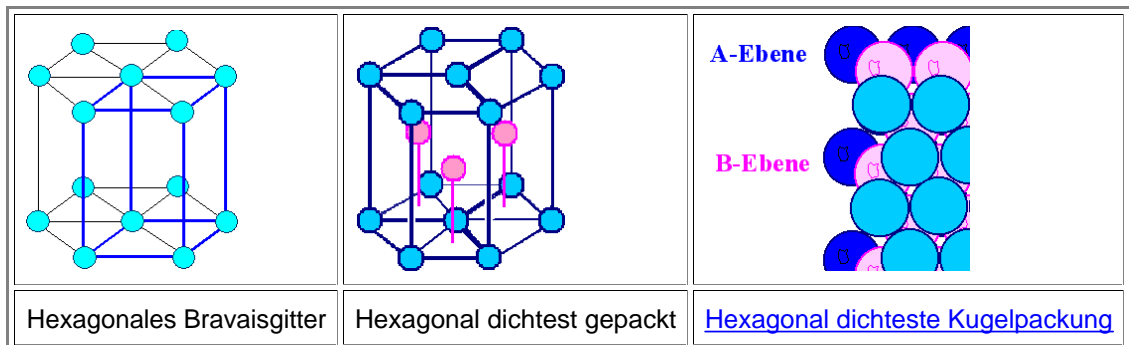
Ein Blick auf die [Bravais Gitter](#) klärt die Geometrie:

- Der kleinstmögliche Abstand zwischen zwei Gitterpunkten muß gleich dem doppelten Atomradius r sein, denn näher können sich zwei Gitterpunkte nicht kommen sobald wir auf jeden Gitterpunkt ein kugelförmiges Atom mit Radius r setzen.
- In **fcc** Gitter findet sich der kleinstmögliche Abstand offenbar entlang der Flächendiagonale, also entlang einer $\langle 110 \rangle$ Richtung.
- Im **bcc** Gitter ist es die Raumdiagonale, also die $\langle 111 \rangle$ Richtung.
- Damit gilt

fcc	bcc
$2a^2 = 16 r^2$	$3a^2 = 16 r^2$
$a = \frac{4r}{2^{1/2}}$	$a = \frac{4r}{3^{1/2}}$

Wie groß ist das Achsenverhältnis c/a für das hexagonale Gitter, falls ein Kristall mit dichtester Kugelpackung erzeugt werden soll?

Ein Blick auf das hexagonale Bravaisgitter klärt die Geometrie:



Beide hexagonale Basisebenen sind, in der Nomenklatur der dichtesten Kugelpackung, **A**-Lagen. Wir brauchen auf jeden Fall eine Basis mit zwei identischen Atomen, um die für die dichteste Kugelpackung notwendige **B**-Lage erzeugen zu können. Damit haben wir die Beziehungen:

- Wir haben **2** Atome pro **EZ** ($8 \cdot 1/8 + 1$).
- Atomradius (= Kugelradius) $r = a/2$.
- Volumen der **EZ** = $a^2/2 \cdot 3^{1/2} \cdot c$
- [Packungsdichte](#) **PD = 0.74**

Damit gilt

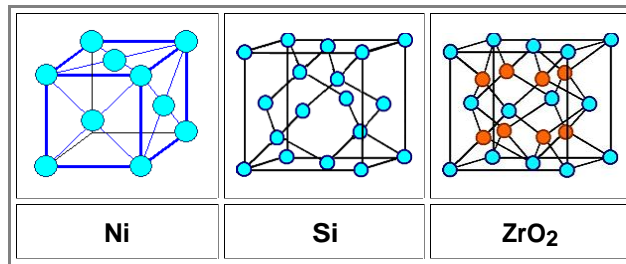
$$PD = 0.74 = \frac{2 \cdot 4/3 \cdot \pi r^3}{a^2/2 \cdot 3^{1/2} \cdot c} = \frac{16 \cdot \pi r^3}{3 \cdot a^2 \cdot 3^{1/2} \cdot c} = \frac{2 \cdot \pi a}{3 \cdot 3^{1/2} \cdot c}$$

$$c = \frac{2 \cdot \pi a}{3 \cdot 3^{1/2} \cdot 0.74} = 1.633 a$$

q.e.d.

Wieviel Atome enthält die Elementarzelle von **Ni**, **Si**, **ZrO₂**? Die Kristalle sind unten gezeigt; die Antwort ist durch Abzählen zu erhalten.

Wieviele Atome hat die jeweilige Basis?



Hier eine tabellarische Übersicht:

	Ni	Si	ZrO₂
Eckatome	$8 \cdot 1/8 = 1$	$8 \cdot 1/8 = 1$	$8 \cdot 1/8 = 1$
Flächenatome	$6 \cdot 1/2 = 3$	$6 \cdot 1/2 = 3$	$6 \cdot 1/2 = 3$
Volumenatome	0	4	8
Summe	4	8	12
Atome in Basis (Koordinaten)	1 (0,0,0)	2 (0,0,0) (1/4, 1/4, 1/4)	3 (0,0,0) (1/4, 1/4, 1/4) (1/4, 3/4, 1/4)

Die Gitterkonstanten von **Ni**, **Pb** und **Si** sind **3,52 Å**, **4,95Å** und **5.43Å**. Wie groß ist die Dichte?

Auch hier ist eine Tabelle angebracht

	Ni	Pb	Si
Atomgewicht (G_A) ($\times 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg)	58,7	207.2	28.1
Atome in EZ (A_{EZ})	4	4	8
Gitterkonstante	3,52 Å	4.95Å	5.43Å
Volumen EZ (V_{EZ})	$(3,52 \text{ Å})^3$ 43,6 Å ³ $4,36 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$	$(4.95 \text{ Å})^3$ 121.3 Å ³ $1,21 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$	$(5.43 \text{ Å})^3$ 160.1 Å ³ $1,60 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$
$\text{Dichte } \rho = \frac{G_A \cdot A_{EZ}}{V_{EZ}}$			
ρ [g · cm⁻³]	8.93	11.37	2.33
Wert aus Tabelle	8.91	11.34	2.33

Das ist nicht schlecht! Die kleinen Diskrepanzen könnte von der unspesifizierten Temperatur herrühren (α ist eine Funktion der Temperatur!) oder von den in realen Metallen (nicht im Silizium) immer vorhandenen Defekten, die immer die lokale Dichte etwas erniedrigen.

Vergleiche die Dichte von **Si** in einem **Si** Kristall mit der Dichte des **Si** (und nur des **Si**!) in einem **SiO** (= Quarz) Kristall.

Was folgt daraus für die Oxidation von **Si**? Bedenke, dass Sauerstoff durch die bereits gebildete **SiO₂** Schicht diffundieren muß und dann durch "Eindringen" in das **Si** Gitter **SiO₂** bildet.

- Der erste Teil ist kompliziert, aber nicht schwierig, und wird hier nicht ausgeführt.
- Das richtige Ergebnis wäre, dass die partielle Dichte nur des **Si** in **SiO₂** etwa die Hälfte der Dichte von reinem **Si** beträgt.
- Was folgt daraus für die Oxidation von Silizium? Das ist die schwierige Frage; die Antwort hat erhebliche Bedeutung für die Mikroelektronik!
- Si** oxidiert, falls es Sauerstoff ausgesetzt ist und man eine hinreichend hohe Temperatur hat. Sauerstoff reagiert mit dem **Si** zu **SiO₂** und bildet eine homogene Oxidschicht.
 - Die einzige Möglichkeit die Schichtdicke zu erhöhen ist offenbar, dass Sauerstoff durch die bereits gebildete Oxidschicht "diffundiert" und dann an der Grenzfläche **Si - SiO₂** zu mehr Oxid reagiert.
 - Ein Volumenelement **Si** das derart oxidiert produziert dann unvermeidlich etwa *zwei* Volumenelemente Oxid, denn die Zahl der **Si** Atome ändert sich ja nicht, aber die Dichte ist nur halb so groß.
- Si** Oxidation produziert also immer eine erhebliche Volumenvergrößerung - und das macht jede Menge Probleme in der Mikroelektronik!