

1. Einleitung

1.1 Was ist Materialwissenschaft?

1.1.1 Einige grundsätzliche Anmerkungen

1.1.2 Historische Entwicklung

1.1.3 Materialwissenschaft als Querschnittswissenschaft

1.1.4 Merkmale zu Kapitel 1.1: Was ist Materialwissenschaft?

1.2 Materialeigenschaften

1.2.1 Einteilungs- und Ordnungsprinzipien

1.2.2 Eigenschaften und Gefüge

1.2.3 Merkmale zu Kapitel 1.2: Materialeigenschaften

1. Einleitung

1.1 Was ist Materialwissenschaft?

1.1.1 Einige grundsätzliche Anmerkungen

- Was ist Materialwissenschaft? Manchmal ist man geneigt zu sagen, Materialwissenschaft ist, wenn die Physik oder die Chemie konkret und dann schwierig wird.
- Denn zwei **reale** Kugeln, die sich hart im Raume stoßen, kümmern sich fast nie um die Stoßgesetze für **ideale** Massenpunkte, denn sie sind nicht aus idealem, sondern aus realem Material gemacht. Man denke zum Beispiel nicht nur an relativ ideale Stahlkugeln, sondern auch an Bleikugeln, Plastillinkugeln, Seifenblasen oder Glaskugeln - hohl oder solide.
 - Was beim Stoß dann passiert hängt von den **Materialeigenschaften** ab. Manchmal gehen die Kugeln einfach kaputt und zurück bleibt ein Scherbenhaufen - dies ist in der "reinen" Physik nicht vorgesehen.
 - Falls die Objekte etwas komplizierter sind als einfache Kugeln, wird auch der Stoß ganz schön kompliziert - was nach dem Stoß "herauskommt" kann ganz anders aussehen als das was "hineinging".
 - **Leicht** - mit Newtonschen Grundgesetzen - ist es also, ideale Massenpunkte gedanklich zu stoßen; **schwer** ist es, dies für reale Materialien zu tun.
- Leicht, im Fluge der Gedanken, ist es aber auch, die **Maxwell Gleichungen** so abzuändern, daß sie nicht nur im Vakuum sondern auch im **Material** gelten.
- Dazu muß man nur pauschal die Dielektrizitätskonstante ϵ_r und die magnetischen Suszeptibilität μ_r einführen - einfach eine Zahl. **Schwer** ist es dagegen zu wissen, oder gar auszurechnen, warum ein Stück Quarz $\epsilon_r = 3,7$ hat.
- Um keinen Irrtum aufkommen zu lassen: Natürlich hat sich die Physik auch um diese Fragen gekümmert. Wo immer wir Materialwissenschaft betreiben, ist im Hintergrund immer die Physik zu finden - so wie auch bei der Elektrotechnik, dem Maschinenbau und in nahezu allen anderen technischen Disziplinen.
- Es geht hier um die relative Bedeutung der Materialien, um die Anwendung, um Ergebnisse auch dann, wenn die "üblichen" physikalischen Methoden nicht mehr greifen.
- Wir bleiben mal bei den Glaskugeln, die, wenn sie sich hart im Raume stoßen, einfach kaputtgehen und zerbrechen. Wir fragen uns:
- **Warum** brechen sie?
 - Warum brechen zwei Stahlkugeln (oder Holzkugeln, oder Wachskugeln, oder ...) bei ähnlichen Bedingungen **nicht**?
 - Wir verallgemeinern diese Frage etwas zu der **Grundfrage**, die uns als Leitpfad für den ersten Teil dieser Vorlesung dienen soll:

Was passiert, wenn Materialien mechanisch belastet werden?

- Wir nehmen gedanklich mal ein beliebiges Material, und **hauen mit dem Hammer drauf**.
- Interessanterweise wissen wir fast immer so ungefähr was passieren wird. Wir denken an alle Arten von Materialien - an **Metalle** (vom weichen Blei bis zum gehärteten Stahl), an **Steine**, an **Camembert**, an **Glas**, an **Silizium**, an **Gummi**, an **Holz**, an
 - Nach sehr kurzem Nachdenken weiß man so ungefähr was passieren wird - allerdings wird das Ergebnis auch davon abhängen, wie und von wem draufgehauen wird.
- Ein Hammerschlag gefolgt von einer Prosabeschreibung dessen was geschah, ist allerdings **unwissenschaftlich** - da schlecht reproduzierbar, im Detail schwer beobachtbar, kaum meßbar und überhaupt halt sehr **subjektiv**.
- Wir machen deshalb selbst unsere Gedankenexperimente wie folgt: Intellektuell sauber (d.h. nicht im Konflikt mit bekannten Gesetzen des Wissenschaft), reproduzierbar, zeitlich leicht verfolgbar und in allen Details quantitativ meßbar - in anderen Worten: **wissenschaftlich** und **objektiv**.
- Wir nehmen eine **genormte** Probe, z.B. einen Zylinder homogenen Materials.

- Wir drücken (oder ziehen) mit einer genau eingestellten **meßbaren Kraft**.
 - Wir **messen quantitativ** was passiert; z.B. ob die Probe länger, kürzer, dicker oder dünner wird; ob das nach Anlegen der Kraft schnell passiert, oder so allmählich, oder ob die Probe vielleicht sogar zerreißt.
- Damit haben wir (in Gedanken) schon fast einen **paradigmatischen Grundversuch** der Materialwissenschaft gemacht, den **Zugversuch**. Wir schauen uns das **später ein bißchen genauer an**, jetzt denken wir aber erst mal nur nach.

Übung 1.1-1

Der Hammerschlag

- Wir haben jetzt zumindest mal gesehen, daß Materialeigenschaften, die zwar jedermann geläufig sind, gar nicht so ganz selbstverständlich sind. Offenbar ist wichtig
- Was für **Atome** beteiligt sind (das "**Material**").
 - Wie sind sie untereinander verbunden (die Natur der **chemischen Bindung**).
 - Wie das Material atomar aufgebaut ist (das **Gefüge**).
 - Welche **Temperatur** vorliegt.
 - Welche weiteren **Parameter**, die wir noch gar nicht beachtet haben (z. Bsp. der Druck), auch noch Einfluß haben könnten.
- Wir machen jetzt noch einen anderen Gedankenversuch: Wir nehmen unsere Materialien von vorhin; nehmen auch gerne noch einige neue Materialien dazu - zum Beispiel Silizium (**Si**) und Galliumarsenid (**GaAs**), und legen jetzt keine **mechanische** Kraft, oder präziser gesagt, **mechanische Spannung** (= Kraft pro Fläche) an, sondern eine **elektrische Spannung**.
- Die Frage ist dann: Fließt elektrischer **Strom**? Wieviel? Steigt der Strom linear mit der Spannung? Ändert sich was beim Umpolen der Spannung? Was passiert, wenn wir die Probe erhitzen oder kühlen? Auch dazu wollen wir ein wenig nachdenken

Übung 1.1-2

Elektrische Spannung anlegen

- So allmählich wird klar, worauf das ganze hinausläuft: Ein Teil der Definition von Materialwissenschaft ist die Frage nach den **Eigenschaften** von Materialien: Mechanische, elektrische, magnetische, thermische, usw. Eigenschaften; erklärt und verstanden aus dem **atomaren Aufbau**. Daraus folgt das erste Ziel des Materialwissenschaftlers:

Sage mir den exakten atomaren Aufbau eines Materials, und ich sage dir was für Eigenschaften es haben wird.

- Kein leichtes Ziel, nicht mal für **simple einatomige Materialien** mit dem **einfachst möglichen** Aufbau - das sind **perfekte Kristalle**. Wer's nicht glaubt beantwortet (ohne Messung oder Auswendigwissen) folgende Fragen:

- Es ist Eis (H₂O)**: Bei welcher Temperatur schmilzt es?
- Es ist ein **perfekter Kobalt-Kristall**: Was für einen Kristallgittertyp hat er bei Raumtemperatur? Bei **700 °C**?
- Es ist ein **perfekter Kobalt-Kristall**: Ist er "magnetisch" Warum? Auch bei **700 °C**?

- Diese simplen Fragen kann niemand **quantitativ** beantworten, d.h. ausrechnen (daß man es vom Hörensagen weiß, gilt natürlich nicht!).

- Natürlich gehören diese Fragen zum großen Bereich der Physik (oder Chemie?), aber es wäre falsch, jetzt zu glauben, daß Materialwissenschaft nur ein Seitenzweig der Physik (oder Chemie) ist. Denn Materialwissenschaft geht auch da noch weiter, wo die (reine) Physik (oder Chemie) aufhört.

- Zu den Eigenschaften der Materialien, die für Materialwissenschaftler wichtig sind, gehören eben **auch** noch:

- Die **zeitlichen Änderungen der Eigenschaften** (Materialermüdung, Korrosion, Auflösung von Materialverbünden,...)
- Ästhetische Eigenschaften** (die "**Anmutung**"). Wie fühlt sich ein Material an? Wie sieht es aus?
- Ökonomischen Eigenschaften**: Kosten der Gewinnung, Verarbeitung, Entsorgung,..
- Ökologischen Eigenschaften**: Gefahrkategorien, Abbaubarkeit, Recyclingfähigkeit,..

- Häufig dominieren diese **"auch noch" Eigenschaften** die Arbeit in der Praxis.

- Ein Beispiel dafür ist die **Solarenergie**. Die Funktion von **Solarzellen** ist - von der Physik her betrachtet - extrem gut verstanden.
- Das "einzige" Problem ist es seit Jahren, Solarzellen **billig** zu machen; daran arbeiten ganze (Material)forscher-Heerscharen seit vielen Jahren. Ähnliches gilt für große Teile der **Mikroelektronik**, denn das **Machen** eines **Chips** ist ein Thema der Materialwissenschaft.
- Wenn wir das Stichwort **Materialeigenschaften** derart geräumig auffassen, dann wird die damit befaßte Wissenschaft sich von der Physik/Chemie genauso unterscheiden, wie beispielsweise die Elektrotechnik oder der Maschinenbau von der Physik.
- Auf dieser Basis soll nun eine erste Definition von Materialwissenschaft versucht werden.

Materialwissenschaft
 ist die Wissenschaft von den
Eigenschaften der Materialien, den
 (physikalischen, chemischen, wirtschaftlichen
 oder sonstigen)
Ursachen dieser Eigenschaften, und damit der
 wissenschaftlich begründeten
Materialauswahl,
Materialherstellung und
Materialanalyse für technische Anwendungen.

- Es folgen einige Beispiele dazu aus der laufenden Forschung - in Form einer Stichwortliste. Es handelt sich immer um "Dinge", die wir gerne hätten, und die **ausschließlich** Objekt der Materialwissenschaft sind:
 - **Korrosionsbeständige** Magnesium (**Mg**) - Legierungen.
 - Geeignete Materialien für **Brennstoffzellen**.
 - Dielektrika mit **kleinen** Dielektrizitätskonstanten (und vielen anderen Eigenschaften) für die nächste Chipgeneration.
 - Dielektrika mit **großen** Dielektrizitätskonstanten (und vielen anderen Eigenschaften) für die nächste Chipgeneration.
 - Materialien und Technologien für **billige** Solarzellen.
 - **Hochtemperaturfeste** Turbinenschaufeln.
 - **Duktile** keramische Supraleiter.
 - Bessere **Batterien und Akkus**.
- Wer es nun ein bißchen genauer wissen will (oder noch mehr Sprüche ertragen kann), sollte mal ein paar Links probieren:
 - [Studieninformationsblatt der CAU zur Materialwissenschaft](#)
Sachlich, ausführlich und (fast) immer leicht veraltet.
 - [Was heißt und zu welchem Ende studiert man Materialwissenschaft?](#)
Polemisch und hinterfotzig.
 - [Ist der Stein der Weisen aus Silizium?](#)
Bekanntes und weniger Bekanntes zum Leitmaterial unserer Zeit
- Außerdem sind die in der ersten Vorlesungswoche verwendeten Powerpoint Präsentationen zugänglich:
 - **Teil 1:** Hephaistos, Aphrodite, und ein verlorenener Kopf.
 - **Teil 2:** Ist Silizium der Stein der Weisen?

1.1.2 Historische Entwicklung

- Die Hypothese, der Mensch unterscheide sich vom Tier durch die Benutzung von Werkzeugen, d.h. bearbeiteten Materialien, kann man zumindest mal wagen.
 - Wie auch immer, die damit verbundene "**Werkstoffkunde**" gehört sicher zu den ältesten "[Künsten der Menschheit](#)". Lesestoff dazu (auch zu **Siegfrieds Schwert**) findet sich im Link.
- Ein wachsender Erfahrungsschatz, insbesondere zur Metallgewinnung und -verarbeitung, wurde angehäuft, und als Handwerks**kunst** weitergegeben. Erste systematische Abhandlung erscheinen, z.B. Georgius **Agricola**: [De Re Metallica](#); 1556.
- Mit dem beginnenden Industriezeitalter werden - auf der damaligen wissenschaftlichen Basis - neue Materialien entdeckt (z.B. Aluminium), Eigenschaften systematisiert und teilweise verstanden (Elektrizität und Magnetismus); es entwickelt sich eine blühende Stahl- und Chemieindustrie
 - Aber noch hat niemand verstanden, **wie** genau sich Metalle verformen, und **warum** [Stahl](#) (also Eisen mit ein bißchen Kohlenstoff; so **0,5 % - 1,5 %**) sich mechanisch ganz anders (viel besser) verhält als relativ reines **Schmiedeeisen** oder **Gußeisen** (Eisen mit viel Kohlenstoff, so **3 % - 4 %**)!
 - Die Eigenschaften vieler Elemente und einfacher Verbindungen sind ein Rätsel. Beim zwischenzeitlich entdeckten **Germanium** oder **Silizium**, mißt jedes Labor andere spezifische Widerstände - man spricht von von "**Dreckeffekten**" und wendet sich von diesen undankbaren Materialien ab. Hinter den Dreckeffekten verbirgt sich allerdings die gesamte Halbleiterphysik!
 - Andere Eigenschaften - z.B. die Anfang des **20. Jahrhunderts** entdeckte **Supraleitung** - sind ein völliges Mysterium.
 - Viele heutige Materialien, Technologien und Produkte gab es nicht; "Kunststoffe" z.B. waren nahezu unbekannt und selbst **SONY** hatte **1917**, entgegen der Behauptung seiner Kreativen, noch kein Transistorradio.
- Der **erste** Durchbruch kam mit der Quantentheorie und der darauf basierenden Festkörperphysik und -chemie; so ab **1930**.
 - War die Werkstoffkunde noch eine empirische Wissenschaft, die sich im Laufe der Jahrhunderte durch "**Versuch und Irrtum**" zusammen mit empirisch oder theoretisch-experimentell gefundenen "**Regeln**" (z.B. die [Matthiesen Regel](#)) und "**Gesetze**" (z.B. das [Ohmsche Gesetz](#)) zu einer beachtlichen Wirtschaftskraft entwickelte, war jetzt eine aus dem Verständnis des Aufbaus der Materie heraus begründete gezielte Entwicklung möglich.
 - Und so entwickelte sich in den **60er** und **70er** Jahren des vergangenen Jahrhunderts die Materialwissenschaft (als "Materials Science and Engineering" in den **USA**); einer der "Gründerväter" (Kahn) hat dazu ein [sehr gut lesbares Buch](#) geschrieben.
 - Wie wichtig die Materialwissenschaft war und ist (auch wenn sie vom Physikern Chemikern etc. betrieben wurde), läßt sich schön [in einer Graphik zeigen](#), in der die Evolution der technischen Materialien dargestellt ist.
- Konkret ausgedrückt: Noch so viele "Versuch und Irrtum" Zyklen hätten nie und nimmer zu folgenden Produkten geführt:
 - [Transistor](#)
 - [Integrierte Schaltung](#)
 - [Laser](#)
 - Brennstoffzelle
 - [Lambda Sonde](#)
 - Carbonfaser verstärkte Kunststoffe (**CFK**)
- Die Liste ist verlängerbar; eine grobe [Darstellung über die Zeitachse](#) findet sich im Link; eine kleine Übung soll zum eigenen Nachdenken verleiten

Übung 1.1-3

Geschichte und Materialwissenschaft

- Zur Zeit befinden wir uns mitten in einem **zweiten** Durchbruch: Die durch Materialwissenschaft - über die Silizium-Technologie - ermöglichte Revolution in der Leistungsfähigkeit der Computer, erlaubt es zunehmend, die Eigenschaften von Materialien zu berechnen oder zu "simulieren".
 - Die [weiter oben](#) gestellten einfachen Fragen ("Bei welcher Temperatur gefriert Wasser?") werden bald beantwortet, d.h. **errechnet** werden.
 - Ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit von Simulationen ist die quantitative Darstellung der [Auflösung von Si](#) im nm-Maßstab bei Stromfluß durch einen **Si** - Elektrolyt-Übergang (das ist das Prinzip jeder Korrosion).

1.1.3 Materialwissenschaft als Querschnittswissenschaft

So wie die **Elektrotechnik** - etwas vereinfacht gesehen - sich aus dem Teilgebiet der Physik heraus entwickelte, das **Elektrodynamik** heißt und im wesentlichen auf den Maxwell'schen Gleichungen beruht, hat die **Materialwissenschaft** ihre Wurzeln in der **Quantentheorie** und der **statistischen Mechanik** oder **Thermodynamik** (beides zusammen begründet wieder im wesentlichen die **Festkörperphysik**).

Und so wie die Elektrotechnik sich von der Physik unterscheidet, unterscheidet sich auch die Materialwissenschaft von der (Festkörper)physik: Sie ist in vielen Punkten **spezieller**, sie ist **anwendungsbezogen**, macht auch dort "irgendwie", d.h. **pragmatisch/empirisch** weiter, wo die Physik (mangels Durchblick) aufhört, betrachtet grundsätzlich die **wirtschaftliche** Seite der Anwendungen und akzeptiert als ihre Aufgabe, daß die geringfügige **Verbesserungen** eines von der Physik im Prinzip vollständig verstandenen Produkts oder Prozesses mit zu den zentralen Aufgaben gehört.

Einige Beispiele dazu:

- Spezialisierung:** Trafobleche, Aluminium für Getränkedosen (eine komplexe Legierung, bei deren Optimierung es um Pfennigbruchteile geht).
- Anwendungsbezug:** Plasmaätzung in der Halbleitertechnologie mit z.B. NF_3 als Ätzgas; mehr schwarze Kunst als verstandene Wissenschaft.
- Empirie:** Die ganze "Metallkunde" war mal weitgehend eine empirische Wissenschaft; heute ist es z.B. die "Plasmaätzung" - eine der Säulen der Mikroelektronik
- Wirtschaftlichkeit:** Bei Solarzellen geht es nahezu ausschließlich um das Billigmachen, nicht mehr um das Verstehen.
- Kleine Verbesserungen:** Die Schwankungen der Oxiddicken auf einer **Si**-Scheibe (auf der Scheibe, von Scheibe zu Scheibe und von Tag zu Tag) um 1% kleiner zu machen, ist erheblich schwieriger, als einen neuen Oxidationsprozeß zu entwickeln - aber für eine Fertigung, die pro Tag ca. **1000** Scheiben verarbeitet, sehr wichtig.

Materialwissenschaft ist allerdings der Urmutter Physik noch näher als die Elektrotechnik oder der Maschinenbau, weil die Grundlagen in der Physik erst in den **20er** und **30er** Jahren des **20ten** Jahrhunderts durch die Quantentheorie gelegt wurden.

- Die unmittelbaren praktischen Anwendungen, die aus der Physik letztlich die Abspaltung eines Ingenieurfaches erlauben und erfordern, begannen dann nach dem **2. Weltkrieg** in den **50er** Jahren.
- Zur Zeit erleben wir übrigens, daß sich aus der klassischen. mathematiknahen Informatik ebenfalls eine Ingenieurdisziplin abzuspalten beginnt.
- Das sind durchaus keine einfachen Prozesse. Auch Ingenieurdisziplinen werden unter Schmerzen geboren - ob das wohl mit einer Erbsünde der Mutter Physik zusammenhängt?

Materialwissenschaft ist deswegen aber auch vielleicht noch etwas mehr als die klassischen Ingenieurfächer eine **Querschnittswissenschaft**. Materialwissenschaftler besitzen neben ihren Kernwissen aus Physik, Mathematik und den spezifischen materialwissenschaftlichen Themen idealerweise noch belastbares Wissen aus:

- Elektrotechnik**, weil z.B. die gesamte Mikroelektroniktechnologie - die zur Materialwissenschaft gehört - eine große und nicht mal klar abgegrenzte Schnittstelle zur Elektrotechnik hat (mancher Elektrotechniker würde sogar die Mikroelektronik komplett als Gebiet der Elektrotechnik sehen).
- Chemie**, weil letztlich Materialien chemische Substanzen sind und aus chemischen Prozessen entstehen.
- Physikalische Chemie**, da die Thermodynamik und die Reaktionskinetik dort i.a. intensiver betrieben werden als in der Physik.
- Betriebswirtschaft**, weil es immer um Technologien, Prozesse und Produkte, und damit um **Geld** geht.
- Metallurgie und Mineralogie**, da das dort gesammelte empirische Wissen nach wie vor unersetzlich ist und nicht durch Theorien überflüssig gemacht wird.
- Psychologie**, weil für den Erfolg eines Materials am Markt nicht selten psychologische Faktoren eine Rolle spielen.

Ein letzter, aus der historischen Entwicklung stammender Punkt: Die **Sprache** der Materialwissenschaft. Sie ist für moderne Materialien - und insbesondere für die Halbleiter - **amerikanisch** und enthält (deshalb?) eine Reihe schnell entstandener **schlampiger Begriffe**. Dadurch entstehen für Nicht-"Insider" drei Problemfelder:

1. Das amerikanische Wort bedeutet etwas **anderes** als es eigentlich meint.

- Der "**Trench**" in der "**Trenchzelle**", einer speziellen Mikroelektroniktechnologie, ist eben kein **Graben**, wie das sauber übersetzt heißen würde, sondern ein **Loch**, ein "hole". Trotzdem reden wir im Deutschen, falls wir nicht den obigen Bastard benutzen, blödsinnigerweise auch von einer "Grabenzelle". Und die amerikanische "Waferfab", also die universell verwendete Kurzform der "Waferfactory" oder "Waferfabrication", fabriziert eben gerade **keine** Wafer, sondern Chips. Damit kommen wir zum nächsten Problem:

2. Viele Begriffe sind nicht übersetzbar.

- Die deutsche Übersetzung von "*Chip*", nämlich Splitter, Span, Schnitz(el), evtl. sogar "Pommes" (wie bei "fish and chips") oder gar Spielmarke, trifft nicht so recht die gemeinte *integrierte Schaltung*, und die heute **30 cm** durchmessenden **Si**-Scheiben, die mit "*Wafer*" gemeint sind, werden durch Wörterbuchbegriffe wie Waffel, Oblate oder gar Hostie auch nicht so recht beschrieben. Die Übersetzung "Schnitzelfabrik" für "Waferfab" trifft es deshalb auch nicht so ganz. Also lassen wir es, und bleiben bei den eingeführten amerikanischen Begriffen, auch dort wo sie eigentlich gar nicht stimmen.
 - 3. Das letzte Problem liegt im Umgang unserer Kulturschaffenden in den Medien mit der Naturwissenschaft und Technik. Die können zwar Latein, aber nicht immer richtig Englisch, und tun sich erfahrungsgemäß schwer, eindeutige und leicht zu übersetzende amerikanische Wörter richtig wiederzugeben.
 - Im amerikanischen sind sich z.B. die Begriffe "*Silicon*" (= Silizium), "*Silica*" (= Quarz (im deutschen ohne tz!)) und "*Silicone*" (= *Silikone*) recht ähnlich - so ungefähr wie *Romanik* und *Romantik*. Man kann getrost darauf wetten, daß in deutschen Artikeln, in denen eines dieser Wörter in Übersetzung aus dem Amerikanischen vorkommt, die Wahrscheinlichkeit für eine richtige Übersetzung bei **1/3** liegt. Das Space-Shuttle, beispielsweise, ist in Deutschland fast immer mit Kacheln aus Silizium vor der Hitze geschützt; in Amerika aber mit Silica Tiles. Auch die Chips der Mikroelektronik bestehen in deutschen Zeitungen gern aus Silikonen.
- Daraus läßt sich eine spannende Übungsaufgabe ableiten, mit der dieses Kapitel beendet werden soll.

Aufgabe 1.1-4

Medien und Materialwissenschaft

1.1.4 Merkpunkte zu Kapitel 1.1: Was ist Materialwissenschaft?

Materialwissenschaft ist die Wissenschaft von den

- **Eigenschaften** der Materialien, den (physikalischen, chemischen, wirtschaftlichen oder sonstigen)
- **Ursachen** dieser Eigenschaften, und damit der wissenschaftlich begründeten
- **Materialauswahl**,
- **Materialherstellung** und
- **Materialanalyse** für technische Anwendungen.

Materialwissenschaft ist

- Eine **Querschnittswissenschaft**. Sie beruht vor allem auf Physik, Chemie und Mathematik, hat aber auch starke ökonomische und ökologische Komponenten.
- Sie ist eine **Ingenieurwissenschaft** und ist anwendungs- und praxisorientiert
- Sie ist in ihrer Vorform **Materialkunde** so alt wie die Menschheit, denn die Beherrschung von Materialien differenzierte den Mensch vom Tier.
- Sie ist eine **Wissenschaft** seit es Quantentheorie und statistische Thermodynamik, kurz die moderne Physik gibt.

Historische Entwicklung der Materialbeherrschung des Menschen - ein grober und subjektiver Überblick

Von der Werkstoffkunde ("Trial and Error", Überlieferung)	zur	Materialwissenschaft (gezieltes Vorgehen, theoretisches Verständnis)
Stein, Holz, Knochen	100.000 v.C.	
Keramik	6.000 v.C.	
Bronze (Cu + Sn)	3.000 v.C.	
Glas	2.000 v.C.	
Eisen	1.500 v.C.	
	1.000 v.C.	Atomhypothese
Porzellan	700 n.C.	
Stahl, Gußeisen	1.500 n.C.	
Beton (wiederentdeckt)	1850 n.C.	
	1850 n.C.	Chemische Synthese
	1866 n.C.	Al - Elektrolyse
	1930 n.C.	Al - Legierungen; Rostfreier Stahl
	1940 n.C.	Kunststoffe
	1960 n.C.	Ti -Legierungen
	1955 n.C.	Halbleiter
	1997 n.C.	Blauer Festkörperlaser (GaN)
	2000 n.C.	1 Gbit -Speicher; Zähne Keramik?

1.2 Materialeigenschaften

1.2.1 Einteilungs- und Ordnungsprinzipien

In diesem Kapitel müssen wir den universalen Anspruch des vorhergehenden Kapitels, daß **alle** Materialien Gegenstand der Materialwissenschaft sind, für die Zwecke dieser Vorlesung etwas zurück nehmen, denn:

1. Haben wir nur **begrenzte Zeit** für diese Einführung in die Materialwissenschaft.
2. Interessieren uns hier eher die **technisch wichtigen** Materialien.
3. Gibt es Materialien, über die die Materialwissenschaft nach dem im [Kapitel 1.1 gemachten Anspruch](#) noch **nicht viel weiß**.
4. Gibt es Material**klassen**, die aus historischen Gründen "in den Händen" **anderer Wissenschaftsdisziplinen** liegen. So ist z.B. für Flüssigkeiten und Gase fast ausschließlich die Chemie zuständig. Für Polymere war ebenfalls bis vor kurzem die Chemie zuständig. Dies ändert sich aber, seit einigen Jahren werden Polymerwerkstoffe zunehmend ein Gebiet der Materialwissenschaft. Selbstverständlich ist auch in der Physik eine große - vielleicht sogar die größte - Schar an Wissenschaftler auf dem Materialsektor tätig. Zu erwähnen sind weiterhin die Mineralogen, die Hüttenkundler, selbst die Agrarier (im Zusammenhang mit "natürlichen Werkstoffen").

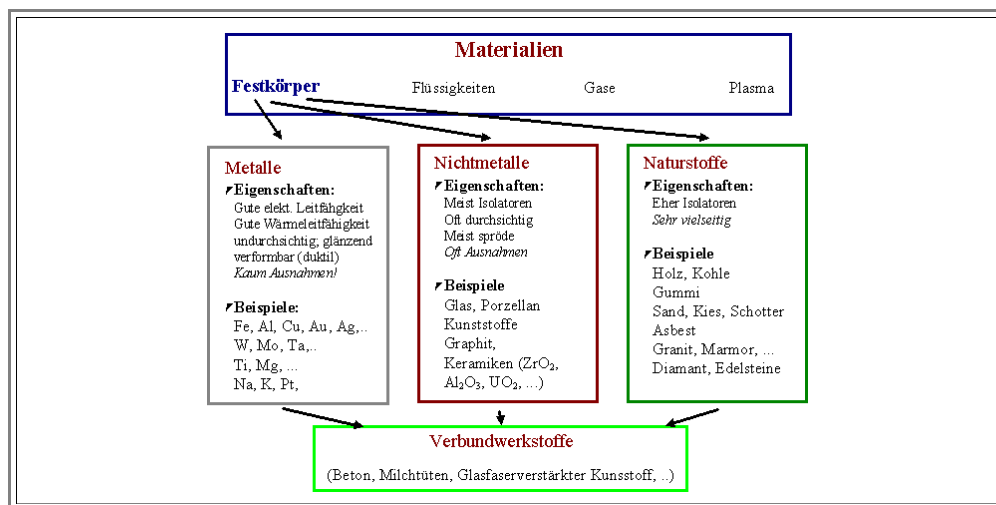
Wir grenzen jetzt für unsere Zwecke das weite Feld der Materialien etwas ein. Wir wollen hier **nicht** betrachten:

- Ausnahmslos alle **Gase**.
- (Fast) ausnahmslos alle **Flüssigkeiten**. Die Ausnahmen beziehen sich im "advanced Strang" am Rande auf spannende flüssige Materialien wie Flüssigkristalle oder auf fest-flüssig Kontakte.
- So gut wie keine **Naturstoffe** im Sinne von unmittelbaren biologischen Stoffen.

Damit bleiben in einer ersten Strukturierung die aus dem täglichen Leben bekannten

- Metalle.
- Nichtmetalle.
- (nicht-biologische) Naturstoffe.

Eine darauf aufbauende Klassifikation könnte folgendermaßen aussehen:



- Obwohl dieses Klassifikationssystem auf den ersten Blick einleuchtet, ist es nicht ohne Probleme:
- Es ist nicht eindeutig oder konsistent. **Granit** könnte man z.B. auch als Verbundwerkstoff der Mineralien, Quarz, Glimmer und Feldspat beschreiben und "Gummi" könnte sowohl ein Naturstoff als auch ein Nichtmetall sein.
 - Wichtiger ist aber, daß die uns wichtigsten Materialien gar nicht eingeordnet werden können. Wo sollen die Halbleiter (**Si, Ge, GaAs, ...**) stehen? Oder die **Supraleiter**? Die **Magnetwerkstoffe**?
- Natürlich könnte man sagen, daß die Fragen die **Eigenschaften** in den Vordergrund stellen; die Frage ist aber, ob Eigenschaften als Klassifikationskriterium viel besser ist. Man kann auch versuchen unter teilweiser Beibehaltung obiger Systematik etwas klarer zu klassifizieren, z.B. mehr **technisch**, oder mehr **chemisch** (nach Bindungen geordnet). Man findet jedoch keine Klassifikation, die wirklich befriedigend ist.
- Die meisten Klassifikationen der obigen Art stammen aus der Zeit, als letztlich die mechanischen Eigenschaften im Vordergrund standen. Die erste Assoziation, die sich mit den angeführten Werkstoffgruppen einstellt, ist fast immer etwas mechanisches oder strukturelles: Härte, Sprödigkeit, Festigkeit, .. . Mit dieser Erkenntnis und mit dem Hintergrund, daß ganz saubere und systematische Definitionen von Werkstoffgruppen gar nicht möglich sind, macht man sich zunehmend das Leben leicht und unterscheidet in der Definition nur noch zwischen:
- **Strukturmaterialien:** Alle Materialien, bei denen die mechanischen Eigenschaften im Vordergrund stehen, und
 - **Funktionsmaterialien:** Alle Materialien, die zu einer bestimmten Funktionsgruppe gehören, z.B. Halbleiter, Magnetischen Werkstoffe, Sensormaterialien, Ionenleiter, Supraleiter, ...
- Übertrieben hilfreich ist das auch nicht, aber kann man Arbeitsgebiete und Ausrichtungen klar abgrenzen. Die Materialwissenschaft der Technischen Fakultät der **CAU** Kiel, beispielsweise, beschäftigt sich praktisch nur mit Funktionsmaterialien, während die Forschungspartner im Forschungszentrum **GKSS** in Geesthacht fast nur Strukturmaterialien bearbeiten.

1.2.2 Eigenschaften und Gefüge

Wir schauen uns nochmals die [Eigenschaftsliste](#) etwas genauer an, die schon in Kapitel 1.1 [erwähnt](#) wurde. Die dort angesprochenen mechanischen Eigenschaften kann man noch etwas genauer fassen, z.B. mit den Stichworten:

- **Elastizität**; bei einem Schwert zum Beispiel beschreiben wir damit wie weit es sich biegen läßt ohne zu brechen oder sich zu "verbiegen".
- **Druckfestigkeit**; d.h. bei welchem Druck "passiert was" - in der Regel Verformung oder Bruch.
- **Zugfestigkeit**; ; d.h. bei welchem Zug "passiert was" Das ist nicht dasselbe wie Druckfestigkeit; Beton, z.B., hat keine große Zugfestigkeit, wohl aber eine hohe Druckfestigkeit.
- **Biegefestigkeit** - irgendwie mit der "Elastizität" gekoppelt
- **Kriechfestigkeit**; d.h. der Grad an *l a n g s a m e r* Verformung bei konstanter Last. Schrauben an Billigfahrrädern, z.B., sind nicht sehr kriechfest; sie werden *l a n g s a m* länger. Nach einiger Zeit sind sie lose, *ohne* daß die Mutter sich gedreht hat.
- **Duktilität**, d.h. die "Schmiedbarkeit" oder plastische Verformbarkeit. Glas hat praktisch keine Duktilität, Weicheisen oder Camembert eine hohe.
- **Bruchfestigkeit**. Einerseits ist intuitiv klar was gemeint ist, andererseits wird es schwer sein, eine saubere quantitative Definition zu finden.
- **Verschleißfestigkeit**, d.h. Materialabtrag beim Gebrauch durch "Reibung".
- **Wechselverformungsfestigkeit**; d.h. das Vermögen wechselnder Belastung, z.B. Vibrationen, zu widerstehen.
- **Ermüdungsfestigkeit**; d.h. die Fähigkeit, der berüchtigten [Materialermüdung](#), die häufig in den Zeitungen erwähnt wird, widerstehen zu können. Das hat auch was mit der Wechselverformungsfestigkeit und Kriechfestigkeit zu tun.

Alle diese und noch viel mehr mechanische Eigenschaften kann man für *ein* gegebenes Material messen und darüberhinaus noch als Funktion der Temperatur anschauen. Trotzdem hat man damit ein Material in Bezug auf seine mechanischen Eigenschaften noch lange nicht vollständig charakterisiert. Warum das so ist, überlegen wir uns mal am Beispiel eines Schmieds; wer die [Oper "Siegfried"](#) von Richard **Wagner** kennt, denkt an das Schmieden von Siegfrieds Schwert.

- Siegfried *schmilzt* das Metall (richtiger: die Legierung) und *gießt* es dann in die Schwertform. [Das stimmt aber gar nicht! Trotzdem tun wir mal so - heute ginge es.](#)
- Für einen Chemiker ist die Sache damit gelaufen. Das Material des Schwerts ist eindeutig gegeben; bei Wagner (dort wird es "Stahl" genannt, ein Begriff den Siegfried eher nicht kannte) wäre es viel Eisen mit ein bißchen absichtlich zugemischtem Kohlenstoff und noch ein ganz klein wenig (unabsichtlich) von diesem und jenem, d.h. von Verunreinigungen.
- Die mechanischen Eigenschaften des frisch gegossenen Schwertes (nach dem Abkühlen) sind meßbar und definiert. Siegfried weiß aber (auf Grund der weitergegebenen Erfahrung der Schmiede), daß es zum Drachentöten so nicht taugt - es würde beim ersten Hieb zerspringen da es ziemlich spröde ist.
- Also macht er das, was jeder Schmied tut: Er paßt auf, daß das frisch gegossene Schwert nicht zu schnell und nicht zu langsam abkühlt, dann macht er es wieder heiß, klopft mit dem Hammer darauf rum, hält es zischend ins kalte Wasser (oder Öl?), klopft noch ein bißchen drauf rum, macht es vielleicht nochmal heiß, usw. Kurz gesagt: er schmiedet sein Werkstück.
- Wenn er fertig ist, hat sich die Zusammensetzung des Schwerts überhaupt nicht geändert, es ist chemisch genau das, was es vorher war.
- Aber die Eigenschaften sind andere: es ist nicht mehr spröde, sondern elastisch und fest. Es bricht nicht so leicht, trotzdem kann man kräftig draufhauen, ohne daß es gleich eine Scharte hat.

Die Frage ist also: Was hat sich durch das Schmieden geändert, so daß zwar die Eigenschaften sich stark verbessert haben, aber nicht die chemische Zusammensetzung?

- Die Antwort ist: Das **Gefüge**, d.h. die exakte Anordnung der beteiligten Atome im Material. Sind die Kohlenstoffatome beispielsweise statistisch im Eisen verteilt, oder bilden sie kleine Agglomerate, die im Eisen stecken? Kugelförmige oder plättchenförmige oder ? - förmige Agglomerate? All das und noch viel mehr spielt eine Rolle für die exakten mechanischen Eigenschaften eines Materials.

Es ist in diesem Zusammenhang ganz interessant zu wissen, daß die Menschheit erst seit ca. **1930** versteht, was beim Schmieden passiert, obwohl sie die Schmiedekunst seit einigen tausend Jahren kennt.

- Die Elektrizität wurde vergleichsweise ruck-zuck verstanden: Zwischen **Volta**s Experimenten mit Froschschenkeln etc. und den allumfassenden **Maxwell**-Gleichungen liegen keine **100** Jahre.

**Sind Materialwissenschaftler also
dümmer als Elektrotechniker?**

- Warum hat es so lange gedauert? Schuld war nicht die Dummheit der frühen Materialwissenschaftler, sondern es mußte erst die Quantentheorie entdeckt werden, die das Fundament der Materialwissenschaft bildet (zusammen mit der Thermodynamik).
- Der Einstieg in die Materialwissenschaft braucht deshalb unabweisbar ein bißchen Quantentheorie, um zunächst Atome und die Bindungen zwischen den Atomen verstehen zu können. Das wird das Thema des nächsten Kapitels sein.

1.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 1.2: Materialeigenschaften

- Wir beschränken uns im wesentlichen auf "technische" Materialien. Feinere Unterscheidungen sind willkürlich, oft benutzt werden Einteilungen in
 - Metallische-, nichtmetallische- und Naturstoffe sowie aus Kombinationen resultierende Verbundstoffe
 - Struktur-* und *Funktionsmaterialien*.

- Die Eigenschaften eines Materials sind durch die chemische Zusammensetzung *und* die innere Struktur des atomaren Aufbaus, das *Gefüge*, bestimmt.
 - Eigenschaften lassen sich ändern ohne daß sich die chemische Zusammensetzung ändert (Beispiel des Schmiedens)
 - Wichtig für viele Eigenschaften ist das *Gefüge*.
 - Das Gefüge eines Materials ist durch das Zusammenspiel des atomaren Aufbaus des Grundmaterials und der möglichen Änderungen durch äußere Einflüsse zu verstehen.

2. Vom Atom zum Festkörper

2.1 Quantentheorie der Atome

2.1.1 Ausgangspunkt

2.1.2 Frühe Atommodelle: Bohr und de Broglie

2.1.3 Schrödingergleichung und Wasserstoffatom

2.1.4 Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

2.1.5 Lösungen der Schrödingergleichung und Aufbau aller Atome

2.1.6 Das Atom und die Chemie

2.1.7 Merkpunkte zu Kapitel 2.1: Quantentheorie der Atome

2.2. Bindungen

2.2.1 Ionenbindung

2.2.2 Vom Molekül zum Kristall - Potentialbild und Madelungkonstante

2.2.3 Kovalente Bindung

2.2.4 Metallbindung

2.2.5 Sekundärbindungen

2.2.6 Gemischte Bindungen und allgemeine Eigenschaften

2.2.7 Merkpunkte zu Kapitel 2.2: Bindungen

2.3 Das Konzept des Potentialtopfes

2.3.1 Potentialtöpfe für Atombindungen

2.3.2 Potentialtöpfe für Elektronen im Atom, Molekül und Festkörper

2.3.3 Merkpunkte zu Kapitel 2.3. Potentialtöpfe für Elektronen im Atom, Molekül und Festkörper

2.4 Ableitung von Materialparametern aus den Bindungspotentialen

2.4.1 Ableitung des E-Moduls

2.4.2 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

2.4.3 Maximale Bruchspannung

2.4.4 Schwingungsfrequenz der Atome in Kristallen

2.4.5 Merkpunkte zu Kapitel 2.4: Ableitung von Materialparametern aus den Bindungspotentialen

2.5 Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 2: Vom Atom zum Festkörper

No, you're not going to be able to understand it.
You see, my physics students don't understand it either.
That is because I don't understand it.
Nobody does.

Richard Feynman zur Quantentheorie

2. Vom Atom zum Festkörper

2.1 Quantentheorie der Atome

2.1.1 Ausgangspunkt

- Heutzutage lernen wir schon in der Schule, was ein **Atom** ist; aber das war nicht immer so. Zwar haben schon die [alten Griechen](#) darüber nachgedacht (und den Namen geprägt), und zumindest einer kam zum Schluß, daß wenn man ein Stück Materie gedanklich in zwei Stücke teilt, und diesen Prozeß mit den resultierenden Stücken immer wieder weiterführt, man [irgendwann einmal](#) an ein Ende, an ein unteilbares Reststück, eben ein **Atom** kommen muß.
- Geglaubt hat das aber niemand so richtig, und noch zweieinhalbtausend Jahre später wurde **Ludwig Boltzmann**, von dem wir noch vieles hören werden, zum Selbstmord getrieben, weil auch noch im Jahre **1906** Kollegen ihm nicht abnehmen wollten, daß es Atome wirklich gibt.
 - Etwa **50** Jahre später schreibt Richard **Feynman**, einer der bekanntesten Physiker unserer Zeit, in seinem berühmten Textbuch "[Lectures on Physics](#)", daß die Atomhypothese die mit Abstand wichtigste Erkenntnis der Wissenschaft gewesen ist.
 - Heute können wir Atome "sehen", z.B. mit Hilfe des **Rastertunnelmikroskops**; das Beispiel im Link zeigt [Silizium Atome](#).
- Zunächst wollen wir einige hoffentlich bekannte, da zur Allgemeinbildung gehörende, Daten über Atome rekapitulieren.
- Atome bestehen aus [Elementarteilchen](#), sie haben einen sehr kleinen **Atomkern** und eine diesen Kern "umkreisende" **Elektronenhülle**.
 - Der Atomkern besteht aus **z** positiv geladenen [Protonen](#) und etwa gleichviel (elektrisch neutralen) [Neutronen](#). Jedes Proton besitzt genau eine positive Elementarladung **+e**. Protonen und Neutronen sind viel schwerer als [Elektronen](#), die Masse des Atoms wird deshalb fast vollständig durch den Atomkern bestimmt.
 - Ein elektrisch neutrales Atom hat demnach **z** Elektronen in der Elektronenhülle.
 - **z** heißt **Ordnungszahl** und bestimmt *eindeutig* die chemische Natur (den "Namen") des Elements.
 - Atome mit der gleicher Ordnungszahl, aber verschieden viel Neutronen im Kern, heißen [Isotope](#) des jeweiligen Elements. Viele Isotope sind **radioaktiv**, d.h. zerfallen im Laufe der Zeit, und kommen deshalb in der Natur nicht (mehr) vor.
- Atome haben eine Größe von ca. einem **Ångström [Å]**; eine [Maßeinheit](#) die extra für atomare Dimensionen eingeführt wurde. Da sie aber zugunsten der [SI Einheiten](#) immer weniger gebraucht wird, merken wir uns jetzt und immerdar:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Å} &= 0,1 \text{ nm} \\ &= 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned}$$

- Der Atomkern alleine ist aber nur $\approx 10^{-6} \text{ nm}$ groß; auch ein einzelnes Elektron ist nicht viel größer. Die Größe des Atoms wird daher *nur* durch die Elektronenhülle definiert, das ist dann der Bereich in dem die Elektronen sich überwiegend aufhalten.
- Hier eine Übersicht mit einigen Beispielen

Atom	Atomkern z Protonen und ca. z Neutronen Ladung + z e	Elektronenhülle z Elektronen Ladung - z e
Wasserstoff (H) z = 1	1 Proton und 0 Neutronen ("Wasserstoff"), oder 1 Neutron (H - Isotop "Deuterium", stabil) oder 2 Neutronen (H - Isotop "Tritium"; radioaktiv)	1 Elektron
Helium (He) z = 2	2 Protonen 1 Neutron (instabil = radioaktiv) 2 Neutronen (stabil)	2 Elektronen
Und so weiter zum Periodensystem	****	****
Uran (U) z = 92	92 Protonen ≈ 143 ± einige Neutronen; viele radioaktive Isotope.	92 Elektronen

Einige hier wichtige Zahlen und [Maßeinheiten](#) sind:

Atomdurchmesser	1 – 2 Å = (0,1 bis 0,2) nm
Atomkerndurchmesser	≈ 10 ⁻¹⁵ m = 10 ⁻⁶ nm
Klassischer Elektronendurchmesser	5,64 · 10 ⁻¹⁵ m = 5,64 · 10 ⁻⁶ nm
Elementarladung	e = 1,6 · 10 ⁻¹⁹ C

Um zu diese Zahlen besser zu verstehen, machen wir jetzt eine Übung

Übung 2.1-1

Wie klein sind Atome?

- Wie "umkreisen" die Elektronen den Atomkern? Die Antwort ist scheinbar einfach: Die Anziehungskraft zwischen einem positiv geladenen Kern mit z Protonen und *einem* negativ geladenen Elektron im Abstand r ist proportional zu $z \cdot e^2 / 4\pi\epsilon_0 r^2$; das ist exakt das gleiche Kraftgesetz wie bei der Gravitation - nur die Proportionalitätskonstante ist anders.
- Der Faktor $4\pi\epsilon_0$ sagt uns, daß das [SI Einheitensystem](#) verwendet wird. Im immer noch häufig gebrauchten (elektrostatischen) [cgs System](#), fällt er weg.
 - Hier steckt ein Problem.* Viele ältere Bücher, aber auch neuere (z.B. der "[Barrett](#)") halten sich nicht nur *nicht* an die internationale Vereinbarung, sondern machen auch noch Fehler innerhalb des benutzten Systems ([z.B. der "Barrett"](#)).
 - Im "Basisbereich" gibt es einige Module zur Thematik:
 - [Zu Maßeinheiten allgemein](#), insbesondere auch Historie und [angelsächsischen Absonderlichkeiten](#)
 - [Zahlen, Daten, Fakten](#) zu den wichtigsten Einheiten und Konstanten
 - [Besonderheiten des \(immer noch häufig benutzten\) cgs Systems](#)
 - Bei Atomen mit zwei oder mehr Elektronen wird die Situation aber sehr viel schwieriger als bei zwei oder mehr Planeten, da man die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht wie bei den Planeten so ziemlich vernachlässigen kann, aber das ist nur ein *mathematisches*, nicht ein *prinzipielles* Problem. Im übrigen ist auch das Planetenproblem nicht mehr geschlossen lösbar falls man die Wechselwirkung zwischen den Planeten mitnimmt.
 - Für das einfache Wasserstoffatom erhält man jedenfalls mathematisch dieselben Bewegungsgleichungen und dieselben (klassischen) Lösungen, wie sie für das System Sonne - Erde gelten: Beide drehen sich um den Schwerpunkt - d.h. der leichtere im wesentlichen um den schwereren Körper - und die Bahnen sind Ellipsen.
- Die Übertragung dieses Planetenmodells auf Atome lag daher nahe; aber trotz zahlreicher Reparaturversuche scheitert das **Planetenmodell des Atoms** schon an folgendem Punkt:
- Eine *beschleunigte* Ladung - und ein Elektron auf einer Ellipsen- oder Kreisbahn *ist* eine beschleunigte Ladung - erzeugt eine elektromagnetische Welle, die sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet. In dieser Welle steckt Energie, die abgestrahlt, und damit dem System entzogen wird. Aus der Himmelsmechanik oder der Raumfahrt wissen wir, daß bei Energieentzug (entspricht dem Abbremsen eines Raumschiffes), der Radius der Bahn kleiner wird.

- Die unvermeidliche Konsequenz des Planetenmodells ist daher, daß das Elektron auf einer Spiralbahn immer engere Kreise zieht und schließlich (nach sehr kurzer Zeit!) mit dem Atomkern zusammenstoßen würde.
 - *Es gab keinen Ausweg* - obwohl viele Versuche gemacht wurden - das Atom, bestehend aus Kern und Elektronen, im Rahmen der *klassischen* Mechanik irgendwie zu retten!
 - Auch aus anderen Gebieten der Physik gab es Hinweise, daß die klassische Physik an ihre Grenzen stieß, daß etwas neues, im alten System prinzipiell nicht darstellbares, erforderlich war - neue Grundgesetze, Paradigmen oder Gleichungen, wie auch immer man das ausdrücken wollte. Einige dieser [Stolpersteine der Physik](#) sind im Link dargestellt.
- Einen großen Schritt nach vorne machte **1913** Niels **Bohr** und **1923** Louis **de Broglie**, die, wie wir heute sagen würden, das System der damaligen Physik um einige nicht näher begründete Axiome erweiterten. Dies wird Inhalt des nächsten Moduls sein.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.1.1

2.1.2 Frühe Atommodelle: Bohr und de Broglie

Bohrsches Atommodell

Niels Bohr postulierte 1913 ein "Axiom", das dazu führt, daß es einige wenige stabile Bahnen des Elektrons um den Atomkern gibt, d.h. Bahnen, auf denen das Elektron *keine* Energie verliert. Zu jeder dieser *erlaubten* Bahnen gehört eine bestimmte konstante Gesamtenergie, die sich als Summe der kinetischen und der potentiellen Energie des Elektrons ausdrücken läßt.

- Als unmittelbare logische Konsequenz ergibt sich, daß ein Elektron auf einer der nicht erlaubten und damit nicht stabilen Bahnen sich sofort auf die energetisch nächst niedrige erlaubte Bahn begibt, und dabei seine Überschußenergie als elektromagnetische Welle abstrahlt.
- Da damit alle Elektronen sich ganz schnell nur noch auf erlaubten Bahnen befinden, kann Energieabgabe oder Energieaufnahme der Elektronen eines Atoms nur noch in **Quanten** erfolgen, die der Differenz der Energie zweier erlaubten Bahnen entspricht.

Die entscheidende Frage ist deshalb die Frage nach dem neuen Axiom, dem *Auswahlprinzip*, dem Kriterium, das erlaubte und nicht erlaubte Bahnen unterscheidet.

- Die klassische Physik liefert dazu *keine* Aussage; bei Planeten ist z.B. *jede* Bahn erlaubt.
- Das Bohrsche Axiom oder **Postulat** nimmt als entscheidenden Größe den **Drehimpuls** D des Elektrons, $D = m \cdot v \cdot r$ (mit m = Masse, v = Geschwindigkeit und r = Radius der Bahn). Nicht mehr *alle* Drehimpulse sind erlaubt, sondern nur noch ganz bestimmte. Das Auswahlkriterium oder die **Bohrsche Quantenbedingung**, die Bohr für die Drehimpulse wählte, heißt

$$m \cdot v \cdot r = \frac{n \cdot h}{2\pi} = n \cdot \hbar$$

- Mit $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ h = Plancksches Wirkungsquantum = $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js und \hbar = "h quer" als Abkürzung für dem sehr häufig auftretenden Ausdruck $h/2\pi$

Bohr hat, in anderen Worten, *den Drehimpuls gequantelt*. Warum er den Drehimpuls, und nicht z.B. den Radius, eine Energie (kinetische, potentielle, gesamte) oder den linearen Impuls genommen hat, ist kein Geheimnis, denn *nur* mit dem Drehimpuls "funktioniert" das Ganze. Was Bohr wirklich gemacht hat, ist im übrigen noch ein bißchen komplizierter, führt dann aber schnurstracks auf die obigen Beziehungen.

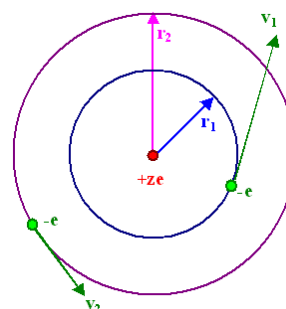
- Die Zahl n ist eine "**Quantenzahl**". Sie bestimmt letztlich, daß nur *bestimmte* Werte des Drehimpulses vorkommen können.
- Das **Plancksche Wirkungsquantum** (*immer* mit h abgekürzt) ist eine der ganz fundamentalen Naturkonstanten; in ihrer Bedeutung nur vergleichbar der Lichtgeschwindigkeit c , der Elementarladung e , der Boltzmannkonstante k und der Gravitationskonstanten G .
- Das Wirkungsquantum tauchte 1900 zum erstenmal auf, als **Max Planck** es in seinem berühmten Strahlungsgesetz erstmals einführte. Es hat die Dimension einer "**Wirkung**", d.h. *Arbeit · Zeit*.

Mit der Plancksche Quantenbedingung für den Drehimpuls können wir - zumindest für ein hypothetisches Atom mit z positiven Ladungen in Kern und nur *einem* Elektron - *zwei* Gleichungen formulieren, deren Lösungen alles enthalten, was am Wasserstoffatom, am einfach ionisierten He Atom, usw., leicht beobachtbar ist. Es sind dies:

- Die *Bohrsche Quantenbedingung* von oben.
- Das *Kräftegleichgewicht* (Coulomb- Wechselwirkung zwischen Atomkern und Elektron = Zentrifugalkraft).

Damit haben wir die folgenden zwei Gleichungen für die zwei Unbekannten v und r . Das Bild gibt die Modellvorstellung wieder, die wir aber gleich wieder vergessen wollen, das sie viel zu einfach, um nicht zu sagen *falsch* ist.

$$m \cdot v \cdot r = \frac{n \cdot h}{2\pi}$$
$$\frac{z \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2} = \frac{m \cdot v^2}{r}$$



Damit lassen sich die folgenden Größen leicht berechnen (in einer *Übung*).

- Der Radius r für die erlaubten Quantenzahlen n .
- Daraus die potentielle Energie $U_{\text{pot}} = -z \cdot e^2 / 4\pi\epsilon_0 \cdot r$.
- Die Geschwindigkeit v für die erlaubten Quantenzahlen n .
- Daraus die kinetische Energie $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \cdot v^2$.
- Und zum Schluß noch die Gesamtenergie $E_{\text{Ges}} = E_{\text{kin}} + U_{\text{pot}}$.

Außerdem folgt ein Prinzip dieser Vorlesung:

Wir lernen hier nicht rechnen, sondern Materialwissenschaft. Wie man auf die erforderlichen Beziehungen kommt, nachdem die notwendigen Formeln bekannt sind, überlassen wir i.a. den Übungen.

Betrachten wir jetzt $r = r(n) = r_n$; für $n = 1$ ergibt sich der kleinste erlaubte Bahnradius zu

$$r_1 = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,529 \text{ \AA}.$$

Wir verwenden hier erstmals einen kleinen Trick zur besseren Übersichtlichkeit: Wir schreiben die Quantenzahl nicht als *Variable*, sondern als Index an die betrachtete Funktion. Letztlich sind die Quantenzahlen ja auch so was wie eine Art *Numerierung* der möglichen Lösungen des Gleichungssystems.

Für $n = 2$ ergibt sich der *vierfache* Radius, für $n = 3$ der *neunfache*, usw.

Die *potentielle* Energie ist immer doppelt so groß wie die *kinetische* Energie (siehe die Übungsaufgabe); für die Gesamtenergie E ergibt sich

$$E_n = - \frac{z^2 \cdot e^4 \cdot m}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -13,6 \cdot \frac{z^2}{n^2} \text{ [eV]}$$

Das **Minuszeichen** berücksichtigt, daß das Elektron *gebunden* ist, d.h. daß Energie in das System *hineingesteckt* werden muß um das Elektron abzutrennen, d.h. ins Unendliche zu befördern.

Dazu machen wir jetzt die angekündigte Übung

Übung 2.1-2

Zeige, daß obige und nachfolgende Beziehungen aus der Bohrschen Quantenbedingung folgen

Ein Wasserstoffatom kann also nur Energien absorbieren und dann wieder abgeben, die der Differenz der Energien zweier erlaubten Bahnen mit Quantenzahlen n und n' entsprechen.

Die Formel dafür lautet .

$$\Delta E = - \frac{z^2 \cdot e^4 \cdot m}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

Da bei einem angeregten Atom - also einem Atom, das durch Energiezufuhr von außen sein Elektron nicht auf der energetisch niedrigsten Bahn hat - beim Sprung des Elektrons von der Bahn mit der Quantenzahl n' auf die Bahn mit der Quantenzahl n die Energie als ein "**Lichtteilchen**", als ein **Photon**, frei wird, kann man messen, ob das Bohrsche Modell stimmt.

Dazu muß man nur nachschauen, bei welchen Frequenzen im elektromagnetischen Spektrum Wasserstoff seine Emissionslinien hat. In anderen Worten: Man vergleicht das Spektrum von Wasserstoff, das längst vor der Bohrschen Theorie beobachtet und gemessen wurde, mit der obigen Formel.

Dazu braucht man aber noch folgende, aus dem **Planckschen Strahlungsgesetz** stammende Beziehung zwischen *Frequenz* ν und Energie $E(\nu)$ eines Photons:

$$E(\text{Photon}) = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Mit ν = Frequenz des Lichtes bzw. Photons, c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum = **299 792,458 kms⁻¹**, λ = Wellenlänge.

Der Vergleich der gemessenen Spektren mit der Vorhersage des Modells war ein Triumph für Bohr: Theorie und Experiment stimmten bis zur **5. Stelle** überein! Die Physik hatte eine Sensation, wie sie noch nie dagewesen war. Ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment anhand des "[Balmer-Spektrums](#)" des Wasserstoffs ist im Link gezeigt.

Damit war klar, daß das Bohrsche Atommodell zumindest einen Teil der Wahrheit umfaßte, auch wenn das Quantenpostulat völlig künstlich erschien.

Leider lieferte es nur beim Wasserstoffatom oder bei Ionen mit nur *einem* Elektron richtige Werte. [Erweiterungen](#) wurden zwar versucht (insbesondere von A. **Sommerfeld**), blieben aber letztlich nur Stückwerk.

Bohr war auf dem richtigen Weg, soviel war klar. Aber das Problem der internen Struktur der Atome, so viel war auch schnell klar, konnte durch ad hoc Quantisierungsbedingungen nicht wirklich gelöst werden.

Louis de Broglie und "Materiewellen"

Der nächste entscheidende Schritt kam **1923** von Prinz (!) **Louis de Broglie**. Diesem französischen Physiker ließen die Bohrschen Quantenzahlen keine Ruhe.

In der klassischen Physik kannte man ähnliches nur von **Eigenschwingungen**; z.B. kann eine schwingende Saite der Länge *l* nur Wellenlängen erzeugen, die mit $l/2n$; $n = 1, 2, 3, \dots$, beschrieben werden können; d.h. die Saitenlänge ist immer ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlängen der Saitenschwingungen. War hier eine Analogie verborgen, die ausbaufähig war? Hatte das Elektron - ein *Teilchen* wohlgemerkt - etwa auch Eigenschaften, die man sonst nur *Wellen* zuschrieb?

Auf der anderen Seite wußte de Broglie auch - oder besser, er glaubte es - daß unbestrittene Wellen, insbesondere die Lichtwellen, sich gelegentlich wie Teilchen benehmen. Damit hatte **Albert Einstein** **1905** den [photoelektrischen Effekt](#) erklärt (dafür, nicht für die Relativitätstheorie, hat er dann den Nobelpreis bekommen!). Geglaubt hat ihm das aber niemand so richtig; erst **1923**, als Arthur **Compton** den nach ihm benannten [Compton-Effekt](#) entdeckte, der die Teilcheneigenschaften von Wellen überzeugend demonstrierte, gewöhnte man sich allmählich an diesen Gedanken.

Wenn Wellen sich manchmal wie Teilchen benehmen, oder besser ausgedrückt, immer auch Teilcheneigenschaften haben, dann könnte die umgedrehte Aussage vielleicht ja auch richtig sein: Teilchen haben *auch* Welleneigenschaften! (Achtung! Dies ist eine andere Aussage als der oft gehörte Spruch: "*Teilchen sind Wellen*"). **1923** formulierte de Broglie diesen Gedanken in mathematischer Strenge. Die weltbewegende Gleichung dazu lautet

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Mit **p** = Impuls des Teilchens, **h** = Plancksches Wirkungsquantum, λ = Wellenlänge

In Worten sagt die **de Broglie Beziehung**, daß ein Teilchen mit dem Impuls **p** die Wellenlänge $\lambda = h/p$ hat, wenn man seine Welleneigenschaften betrachtet. *Die Gleichung sagt nicht, daß ein Teilchen eine Welle ist!*

Wie kommt man auf die *de Broglie Beziehung*? Nur mit Hilfe radikaler Gedanken und der [Relativitätstheorie](#). Wir wollen uns hier aber nicht mit der Ableitung beschäftigen, sondern feststellen, daß die de Broglieschen **Materiewellen**, obgleich ein radikaler Bruch mit der klassischen Physik (und eine unlösbare Anforderung an das Vorstellungsvermögen), zwanglos eine elegante Erklärung des Bohrschen Quantenpostulats liefern.

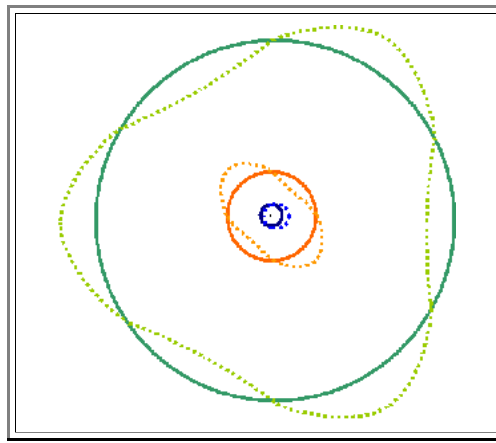
Denn projiziert man eine Welle mit der richtigen Wellenlänge auf eine der erlaubten Bohrschen Bahnen, sieht man, daß sie genau paßt, d.h. es gilt die Beziehung

$$2 \cdot \pi \cdot r = \text{Umfang der Elektronenbahn} = n \cdot \lambda_n$$

Dabei muß man etwas aufpassen! λ ist an den Impuls gekoppelt und hat deshalb für jedes **n** einen anderen Zahlenwert.

Man erhält daraus sofort **mvr = nh/2π** - das ist die Bohrsche Quantenbedingung!

Wir wollen uns dies mal bildlich verdeutlichen und die **3** ersten Bohrschen Bahnen mit Radius **1, 4, 9** (durchgezogene Linien) und entsprechende stehende Wellen mit **1, 2, 3** Wellenlängen (gestrichelt) *maßstäblich* zeichnen. Das sieht ungefähr so aus:



- Die entscheidende Frage ist, **was** da eigentlich "wellt". Die fast zwanghaft sich einstellende Vorstellung, daß da irgendwas - ein Kügelchen zum Beispiel - sich entlang der gewellten Linie bewegt ist genauso **falsch**, wie die Vorstellung, daß sich überhaupt etwas kleineres als die gesamte gezeichnete Materiewelle bewegt. Das Elektron **ist die "Welle"!** Die **gesamte Welle**, nicht nur ein im Kreis laufendes Teil davon!
- Akzeptiert man für einen Moment das Materiewellenpostulat, kann man sofort eine Reihe von Fragen stellen und Vorhersagen machen, die ziemlich fremdartig erscheinen; z.B.
- Das wesentliche Spezifikum bei Wellen ist, daß sie **Interferenzeffekte** ermöglichen: Zwei Wellen können sich gegenseitig **verstärken** oder - wenn ihre Phase um **180°** verschoben ist - komplett **auslöschen**. Damit zusammen hängt das Phänomen der **Beugung** - Wellen laufen gelegentlich um die Ecke.
 - **Frage 1** also: Sieht man Beugungs- und Interferenzeffekte auch bei Teilchen?
 - **Frage 2:** Wo ist eigentlich das Teilchen **lokalisiert**? Eine Welle ist notwendigerweise **ausgedehnt**, sie kann an einem mathematischen Punkt nicht definiert werden (oder nur wenn man akzeptiert, daß dann die Wellenlänge (und damit der Impuls nach de Broglie) einen beliebigen Wert haben kann).
 - Wellen beziehen sich auf "etwas", das dann eine **Amplitude** hat, die sich v mal pro Sekunde vom Maximum zum Minimum und zurück ändert. Bei Schallwellen ist dieses "etwas" der Luftdruck, bei elektromagnetischen Wellen das elektrische und magnetische Feld, bei Wasserwellen die Höhe über "Normalnull" oder die Geschwindigkeit der Wasser"teilchen".
- Damit kommen wir zu **Frage 3:** Was ist dieses "etwas", das sich mit irgendeiner Amplitude periodisch ändert, bei **Materiewellen**?
- Fragen ist einfach (und die Domäne der sog. "Geisteswissenschaften"); antworten ist schwer (und die Domäne der Naturwissenschaften).
- Aber manche Fragen kann man gar nicht beantworten, denn sie sind falsch gestellt. Hier ein paar Beispiele, als Antworten sind nur "Ja" oder "Nein" zugelassen;:
 - Schlagen sie ihre Freudin immer noch?
 - Diese Aussage ist falsch. Stimmt das?
 - Sind Elektronen nur dann grün, wenn sie nicht gelb sind?
 - Diese Fragen beziehen sich auf ein nicht existierendes Umfeld oder sind selbstrekursiv; Ja - Nein Antworten sind sinnlos.
- Unsere **Frage 3** von oben ist ebenfalls nicht direkt beantwortbar. Eine Antwort, die im Rahmen der Gedankenwelt der klassischen Physik bleibt, gibt es nicht. Im Rahmen der klassischen Physik, die wir nur um die de Broglie Gleichung erweitern, ist die Frage sinnlos.
- Wir sollten uns aber daran gewöhnen, daß die Nichtbeantwortbarkeit von sinnlosen Fragen auch dann kein Problem darstellt, wenn viele sogenannte "**Denker**" die Sinnlosigkeit mancher Fragen nicht erkennen. Eine Antwort erhält man dann eben nur, wenn man das alte System verläßt und etwas "Neues" denkt. Und genau das werden wir im folgenden tun.

Heisenbergsche Unschärferelation

- Bevor wir zu den Antworten kommen, vergegenwärtigen wir uns das Umfeld der Fragen:
- Das Grundprinzip ist zunächst, daß nur in der Welt des Allerkleinsten - bei uns das Elektron - die Welleneigenschaften der Materie überhaupt zum Tragen kommen. Bei größeren Objekten sind die Welleneigenschaften zwar auch da, aber wirken sich nicht aus, da sie sich in winzigsten Dimensionen abspielen.
 - Schauen wir uns jetzt die obigen Fragen genauer an:
- Zur **ersten Frage:** Würde man Beugungsexperimente mit **Atomen** machen - an irgendeinem Analogon zu einem optischen Gitter - würde man in der Tat Interferenzeffekte sehen.

- Wir müssen aber nicht den Konjunktiv bemühen - man **hat** die Experimente gemacht und die Beugungseffekte gesehen! Allerdings sind bei Atomen die Beugungsmaxima und Minima so dicht beieinander, daß man schon sehr genau hinsehen muß, um den Effekt zu bemerken.
- Mit Elektronen ist es einfacher - ihre Wellenlänge ist wegen der kleineren Masse größer. Die Herren **Davisson** und **Germer** haben das **1927** erstmals demonstriert und dafür den Nobelpreis bekommen - ein Beispiel für **Elektronenbeugung** am **Gitter eines Kristalls** findet sich im Link.
- Unheimlich und ungewohnt ist dabei, daß das Elektron als Welle nicht etwa mit anderen Elektronen, die "vorbeigeflogen" kommen interferiert, sondern **mit sich selbst**! Wer sich hier etwas tiefer informieren will, aber nicht den mathematischen und gedanklichen Ballast der theoretischen Physik erträgt, dem sei **Feynmans** Büchlein **"QED"** wärmsten empfohlen!
- Die **zweite Frage** hat es in sich: Man kann es drehen und wenden wie man will - man kann nicht **gleichzeitig** über den exakten **Ort** eines Teilchens reden und über seine **Wellenlänge**, oder, nach de Broglie damit gleichbedeutend, seinen **Impuls**.
- Entweder kennt man eine Bestimmungsgröße exakt - dann weiß man nichts über die andere, oder man kennt beide nur so ungefähr. Dies führt sofort zur berühmten **Heisenbergschen Unschärferelation**, die es wert ist, groß aufgeschrieben zu werden

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$

- Dabei ist Δx die "**Ortsunschärfe**", also das Intervall auf der **x**-Achse auf der sich das Teilchen irgendwo befindet, und Δp_x ist die entsprechende "**Impulsunschärfe**" in **x**-Richtung.
- Auch die Heisenbergsche Unschärferelation verhindert, nebenbei bemerkt, daß ein Elektron sich in den Kern stürzen kann. Denn dann wäre seine Ortsunschärfe durch den Kerndurchmesser gegeben; die resultierende Impulsunschärfe ist so groß, daß es sofort wieder herausfliegen würde!
- Die **dritte Frage**, was denn da "welt", oder genauer gesagt, was denn eine Amplitude besitzt, ist vielleicht die schwierigste. Denn die Antwort darauf trägt nicht nur die klassische Physik endgültig zu Grabe (mit Wellen hätte sie noch so halbwegs leben können), sondern stellt und stellt die **Philosophie** vor noch immer unbewältigte Herausforderungen.
- Denn eine Antwort ist nur möglich wenn wir ein neues **Paradigma** einführen, eine neue **Weltanschauung**, etwas gänzlich Unerhörtes, etwas **universell** Neues:

**Das Universum kann prinzipiell nur statistisch
beschrieben werden.
Es gibt nur noch Wahrscheinlichkeiten, keine
Gewißheit mehr.**

- Das heißt: Bei immer absolut gleichen Voraussetzungen eines physikalischen Experiments (zumindest gedanklich immer machbar) - sei das Experiment die Schöpfung des Universums oder der Durchgang eines Elektrons durch eine dünne Folie - wird damit der Ausgang des Experiments bei jeder Wiederholung **prinzipiell** anders aussehen - nur statistische Aussagen über z.B. Mittelwerte sind möglich! Wer hier tiefer einsteigen will, sei auf eine wachsende Liste **populärwissenschaftlicher Bücher** namhafter Autoren - meistens Nobelpreisträger - verwiesen.
- Erste Reaktion: Das ist doch Schwachsinn! Die Physik lebt doch davon, dass der Ausgang von Experimenten auf **x** Stellen hinter dem Komma vorhersagbar ist - jedesmal; **siehe oben**!
- Erste Antwort: Schon wahr. Aber auch der Ausgang "rein statistischer" Experimente ist oft mit extremer Genauigkeit vorhersagbar: Beispiel: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, mit **1.000.000** Würfeln die Zahl **1.000.000** oder **6.000.000** zu würfeln? Einfach: **1/6^{1.000.000}**; oder **0.00000...**, d.h. eine Zahl mit ziemlich viel bekannten Stellen hinter dem Komma.
- Jetzt zur Antwort auf **Frage 3**:
- Was da "welt" ist nicht eine Art Kügelchen, das einer Berg-und-Talbahn folgt, sondern etwas viel abstrakteres, etwas neues, etwas in der klassischen Physik nicht vorhandenes - wir nennen es mal **Wafu**.
- Wer sich dazu jetzt nichts vorstellen kann, liegt genau richtig.
- Denn das menschliche Gehirn hat zunächst nur **Modelle** für all das parat, was seinen Sinnen direkt zugänglich war. Im Laufe der Zeit entwickelt sich das ein wenig (falls man übt), und man kann sich auch Sachen vorstellen, die den Sinnen nicht direkt zugänglich sind. Sich ein Magnetfeld oder eine elektromagnetische Welle vorzustellen fällt **uns** heutzutage erheblich leichter als den Zeitgenossen **Maxwells**.
- Was sollen wir uns unter einem **Wafu** vorstellen. Erst mal gar nichts. Wir werden uns aber diesen Begriff so allmählich erarbeiten, indem wir uns mit den Eigenschaften beschäftigen, die das Wafu haben muß, damit alles "paßt".

- Es ist wichtig, sich klarzumachen, dass wir wirklich etwas neues brauchen - das Wafu - und dass wir aufpassen müssen, dass die Bezeichnung des "Neuen" in uns keine Assoziationen weckt, die irreführend sein könnten. Hätten wir das Wafu z.B. "Pizza" genannt, oder "Energio", könnten wir uns kaum gegen Assoziationen wehren, die unser Gehirn uns aufdrängt, und die mit der Sache nichts zu tun haben.

- Um ein solches Mißverständnis zu vermeiden, habe ich jetzt ein wenig geschummelt!

Im Deutschen heißt es gar nicht "**Wafu**", sondern **Wellenfunktion**.

- Das ist dummerweise ein Wort, das einen gewissen Sinn zu haben scheint. Aber wir betrachten den Terminus **Wellenfunktion** jetzt erstmal als einen Buchstabenstring ohne erkennbare Bedeutung, so wie das nur zu diesem Zweck eingeführte **Wave Function** - und damit haben wir auch schon das englische Äquivalent (das aber nie in der Abkürzung Wafu verwendet wird!!!).

Die **Wellenfunktion** ist der Zentralbegriff der Quantentheorie. Kennt man die Wellenfunktion eines Systems, kennt man **Alles**, was man über das System überhaupt wissen kann - und dieses Wissen wird statistischen Charakter haben!

- Und um **Frage 3** jetzt zu beantworten: Es ist die **Wellenfunktion**, immer mit dem Symbol ψ dargestellt, die da "welt" - was immer das bedeuten mag.

Die bisher vorhandenen Mosaiksteine hat schließlich **1926** Erwin **Schrödinger** (und **Heisenberg** und andere) zu einer endgültigen Fassung der **Quantentheorie** zusammengesetzt, indem er die "**Schrödingergleichung**" aufstellte - eine Gleichung für die Wellenfunktion, die der Physik ein neues, oder eigentlich erstmals ein richtiges Fundament gab.

- Alle hatten dasselbe "**erfunden**" - nur in sehr verschiedener mathematischer Form dargestellt. Die Schrödingersche Version ist die einfachste; wir werden nur sie betrachten - im nächsten Unterkapitel.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.1.2

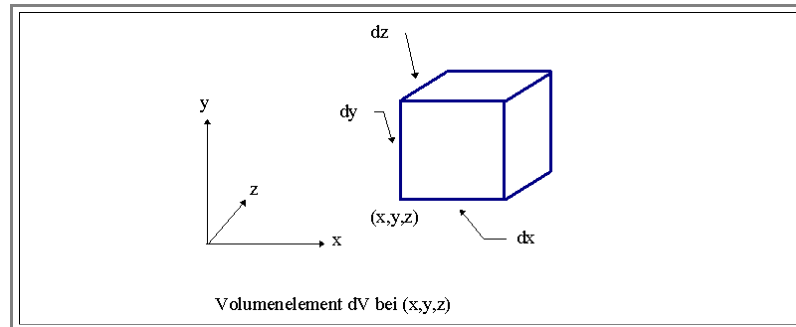
2.1.3 Schrödingergleichung und Wasserstoffatom

- Bohrsches Postulat, Materiewellen, Unschärferelation: Alles hing irgendwie zusammen, beantwortete bisher ungelöste Fragen, gab sogar - durch das Experiment überprüft - quantitativ richtige Antworten auf einige Fragen - aber letztlich war das alles nur Stückwerk, es fehlte der große theoretische Überbau.
- 1925 erschien das "Dreimännerwerk": Werner Heisenberg, Max Born und Pascal Jordan "erfanden" (oder "fanden"?) und veröffentlichten eine konsistente mathematische Theorie der Welt der Atome, die **Quantenmechanik**.
 - Ihr mathematisches Gerüst beruhte auf der (den Physikern damals fremdartigen) **Matrixalgebra**.
 - Wolfgang Pauli zeigte dann, daß die Bohrsche Version des Wasserstoffatoms ganz organisch (wenn auch mit beträchtlichem mathematischem Aufwand) in der neuen Quantenmechanik steckte. Der Durchbruch war erreicht. Doch die algebraische Quantenmechanik war schwer und unanschaulich.
- Aber gleich darauf, 1926, brachte Erwin Schrödinger die **Quantentheorie** in die gebräuchlichste Form, ausgedrückt in einer (den Physikern geläufigen) partiellen Differentialgleichung vom Typus einer **Wellengleichung**, eben der berühmten **Schrödingergleichung**.
 - Kurz danach konnte er auch zeigen - was durchaus nicht offensichtlich ist - daß die Heisenbergsche Matrizen-Quantenmechanik und seine Wellengleichung exakt dasselbe beschrieben, lediglich in anderer (mathematischer) Sprache.
- Lösungen der Schrödingergleichung führten zu exakt denselben Energien der Elektronen des Wasserstoffatoms, die schon Bohr erhielt - aber die Schrödingergleichung war ein neues Axiom, ein **neues universelles Naturgesetz**, und nicht nur eine Erweiterung der klassischen Mechanik mit künstlichen Quantenbedingungen.
 - Sie war **universell** anwendbar und nicht auf das Wasserstoffatom beschränkt.
 - Die Schrödingergleichung verleiht **allen** Teilchen (auch großen) Welleneigenschaften. Das Problem des Wasserstoffatoms reduziert sich auf das Auffinden der Lösungen, die für das gegebene Potential die möglichen (dreidimensionalen) **stehenden** Wellen beschreiben. Mathematisch ist das nahezu identisch mit der Berechnung stehender akustischer Wellen in einem kugelförmigen Resonator - schwierig, aber nichts besonderes.
 - Stehende Wellen müssen es sein, denn "laufende" Wellen würden ja bedeuten, daß das Atom auseinanderfließt.
- Das große Problem war und ist aber: Was exakt "welt"? In der Schrödingergleichung ist es einfach ein neuer mathematischer Begriff, die **Wellenfunktion** $\psi(\mathbf{r})$ des Teilchens (oder, bei mehreren Teilchen mit den Ortsvektoren $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i$ dann die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i)$ des Systems).
 - Strikt mathematisch gesehen, ist $\psi(\mathbf{r})$ irgendeine Funktion. Physikalisch gesehen muß $\psi(\mathbf{r})$ aber "irgendwie" das physikalische System beschreiben, für das wir die Schrödingergleichung aufgestellt und gelöst haben. Und eine physikalische Beschreibung heißt immer, daß wir **ausrechnen** können, was wir in einem Experiment **messen** werden.
 - In $\psi(\mathbf{r})$ müssen also messbare Dinge - Ort, Impuls, Energie, usw. - codiert sein, wenn es physikalisch signifikant sein soll.
- Widmen wir uns also den Eigenschaften der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$. Ein erster Stolperstein beim Versuch zu verstehen was $\psi(\mathbf{r})$ darstellt ist die Tatsache, daß $\psi(\mathbf{r})$ in der Regel eine **komplexe Größe** ist - das gab es in der Physik bisher nicht!
 - Aufpassen!** Die Tatsache, daß man auch in der **klassischen Physik** mit Hilfe der **Eulerbeziehung** gelegentlich komplex **rechnet** um mathematisch eleganter vorgehen zu können, bedeutet **nicht**, daß die behandelten Größen selbst komplex sind. Im Zweifel ist immer nur der Realteil gemeint! Dies gilt insbesondere bei der Behandlung des **Wechselstroms in der Elektrotechnik**, aber auch z.B. bei der Behandlung von klassischer Interferenz.
- Mit einer intrinsisch oder inherent komplexen Wellenfunktion als Beschreibung einer physikalischen Realität erfolgt also ein kompletter Bruch sowohl mit der klassischen **Physik**, als auch mit der herkömmlichen Betrachtung der Natur, der Naturphilosophie oder **Metaphysik**.
 - Da wir keine imaginären messbaren Größen kennen, folgt sofort, daß die Wellenfunktion eine höhere Abstraktionsebene darstellt als die gewohnten meßbaren physikalischen Größen. Sie kann also nicht direkt gemessen werden, sondern muß die gewünschte Information "codiert" enthalten.
 - Die Schrödingergleichung ist damit **erstmalig** in der Physik eine Gleichung für eine **abstrakte** Größe, eine Größe die nicht mehr direkt gemessen werden kann, und die damit den menschlichen Sinnen unzugänglich bleibt. Denn nur was sich über ein (noch so kompliziertes) Meßgerät in eine Größe transformiert, die der Mensch sehen, hören, fühlen, schmecken oder riechen kann, betrachten **wir** als real, als unmittelbar existent.
 - Die Diskussion über die "wirkliche" Bedeutung der Wellenfunktion hält an. Gerade jetzt lebt sie wieder auf; ein Blick auf die in den letzten Jahren veröffentlichten **populärwissenschaftlichen Bücher** zum Thema - meistens von Physik Nobelpreisträgern - zeigt dies ganz plastisch.

Obwohl es ungeheuer reizvoll sein kann, sich mit dieser Thematik zu beschäftigen - es handelt sich letztlich um eine der wenigen ganz großen intellektuellen Herausforderungen, die sich der Wissenschaft noch stellen (eine andere Herausforderung dieser Größenordnung ist z.B. die Frage nach der "Natur" des Bewußtseins (Was ist Leben, insbesondere bewußtes Leben?)) - müssen wir uns im Rahmen der Einführung in die Materialwissenschaft darum nicht kümmern. Wir nehmen einfach nur folgenden Satz zur Kenntnis:

Das **Betragsquadrat**
 $|\psi(\underline{r})|^2$
 der Wellenfunktion $\psi(\underline{r})$ eines Teilchens
 an einem gegebenen Ort $\underline{r} = (x, y, z)$
 ist ein Maß für die **Wahrscheinlichkeit**,
 daß das betrachtete Teilchen an diesem Ort zu finden ist.

Diese Aussage, die wir hier einfach als eine Art Axiom hinnehmen, gilt es nun mathematisch auszudrücken:



- Den Ort definieren als ein differentielles Volumenelement dV ; also als ein Würfelchen mit einer Ecke bei der betrachteten Koordinate (x, y, z) und der Kantenlänge dx, dy, dz .
- Am Ort (x, y, z) hat die Wellenfunktion den (komplexen) Wert $\psi(x, y, z)$.

Das **Betragsquadrat der Wellenfunktion** ist gegeben durch

$$\text{Betragsquadrat} = \psi(x, y, z) \cdot \psi^*(x, y, z)$$

- d.h. der komplexe Wert der Funktion an der Stelle (x, y, z) multipliziert mit dem **konjugiert komplexen** Wert $\psi^*(x, y, z)$. Es ist damit schlicht der **Betrag** der komplexen Zahl, manchmal auch **Modul** genannt.
- Die Wahrscheinlichkeit $w(x, y, z)$, das Teilchen im betrachteten Volumenelement $dV = dx dy dz$ zu finden, ist dann proportional zur Größe des Volumenelements und es gilt

$$w(x, y, z) = \psi(x, y, z) \cdot \psi^*(x, y, z) \cdot dx dy dz$$

$$\frac{w(x, y, z)}{dV} = \psi(x, y, z) \cdot \psi^*(x, y, z)$$

Dies bedeutet, daß das Betragsquadrat der Wellenfunktion eine "**Wahrscheinlichkeits dichte**" dafür ist, das betrachtete Teilchen bei der gewählten Koordinate zu finden.

- Man nennt $w(x, y, z)$ auch die **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** des Teilchens am Ort (x, y, z) ; d.h. man läßt das "....**dichte**" weg, da jeder und jede weiß was gemeint ist und "Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte" ja auch nicht unbedingt zu den schönsten deutschen Wörtern zählen würde.

Da die **Wahrscheinlichkeit** w , das Teilchen **irgendwo** in einem **beliebig großen Volumen** zu finden immer $w = 1$ sein muß, gilt grundsätzlich eine **Normierungsbedingung** der Form

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z) \cdot \psi^*(x, y, z) \cdot dx dy dz = 1$$

Die **Schrödingergleichung** bestimmt nun die **Wellenfunktion** ψ für das betrachtete System. In ihrer allgemeinsten Form ist sie eine **lineare partielle Differentialgleichung 2. Ordnung** für die Variablen **Ort** und **Zeit** der Wellenfunktion $\psi(x,y,z,t)$. Wir werden sie im 2. Teil, **der Einführung in die Materialwissenschaft II**, in dieser **allgemeinsten Form** der **zeitabhängigen Schrödingergleichung** kennenlernen.

Wenn man die Differentialgleichung löst, erhält man die Wellenfunktion für das betrachtete Problem und weiß damit, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich die betrachteten Teilchen wo befinden werden.

Die Wellenfunktion ist aber noch mehr. Sie enthält nämlich **alle** Informationen über das betrachtete Teilchen oder System. Man kann diese Informationen über spezielle mathematische Manipulationen der Wellenfunktion erhalten; das ist für uns an dieser Stelle aber nicht wichtig. Wer aber aus Neugier gern mehr wissen will, soll Kapitel 16 (der 18. Auflage) im "**Gerthsen**" lesen.

Hier wollen wir uns die Aufgabe erleichtern, und nur Systeme betrachten, in denen sich zeitlich nichts mehr ändert - die in sich ruhend **zeitlich stationär** sind. Ein Beispiel dafür ist jedes beliebige Atom, das heute so vorliegt wie gestern und morgen und in alle Zukunft - sofern von außen nicht eingegriffen wird.

Für diese stationären Zustände gibt es die **vereinfachte**, nämlich **zeitunabhängige Schrödingergleichung**, in der die **Zeit als Variable nicht mehr vorkommt**.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für **ein** Teilchen der Masse **m** lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial z^2} \right) + \left(U(x,y,z) - E \right) \cdot \psi(x,y,z) = 0$$

Dabei ist **E** die **Gesamtenergie**, i.d.R. also kinetische plus potentielle Energie, und **U** die **potentielle Energie** des betrachteten Systems; $\hbar = "h \text{ quer}" = h/2\pi$ hatten wir schon.

Da der **Energieerhaltungssatz** auch in der Quantenmechanik gilt, ist die **Gesamtenergie E** eine feste Zahl, die nicht von den Koordinaten abhängt, während die potentielle Energie **U(x,y,z)** natürlich eine beliebige Funktion der Koordinaten sein kann.

Diese vergleichsweise simple Differentialgleichung hat ungeahnte Konsequenzen. Denn sie enthält in ihrer vollen (zeitabhängigen) Form letztlich die Newtonschen Grundgleichungen, und, in einer erweiterten Form (dann **Dirac - Gleichung** genannt), die **Maxwell-Gleichungen** inklusive der speziellen **Relativitätstheorie** !

In anderen Worten: Sie ist eine der **fundamentalsten Gleichungen der Physik**.

Mit der Schrödingergleichung wurde die gesamte Chemie ein Untergebiet der Physik - wenigstens vom Prinzip her, wenn schon nicht in der Praxis, denn sie enthält alles was man über Atome, Moleküle und ihre Reaktionen wissen kann - im Prinzip.

Wer der Schrödingergleichung hier das **erste Mal begegnet**, sollte den Link betätigen.

Das einzige was wir **hineinstecken**, ist die **potentielle Energie des Teilchens**, **U(x,y,z)**.

Der **Energieerhaltungssatz**, der nach wie vor gültig ist, sagt uns, daß die **Gesamtenergie E** konstant sein muß! Wir kennen sie nur nicht - und das bedeutet, daß sie neben der Wellenfunktion $\psi(x,y,z)$ aus der Lösung der Schrödingergleichung herauskommen muß.

Wie das Ganze "funktioniert", macht man sich am besten an einem Beispiel klar:

Wir stellen jetzt mal die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom auf, oder, um ganz exakt zu sein, die Schrödingergleichung **für das Elektron des Wasserstoffatoms**.

Dabei muß nur für die **potentielle Energie U(r)** des Elektrons im elektrischen Feld des Atomkerns (der eine pos. Elementarladung trägt), also für das **Potential** des Elektrons, der richtige Ausdruck eingesetzt werden. Er lautet

$$U(r) = - \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

wobei **r** den Abstand vom Atomkern bezeichnet, d.h.

$$r = |r| = \left(x^2 + y^2 + z^2 \right)^{1/2}$$

Die Schrödingergleichung lautet dann:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial z^2} \right) + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r} - E \right) \cdot \psi(x,y,z) = 0$$

$$\text{mit } r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

Damit sind wir auf dieser Stufe vielleicht nicht mit unserem Latein, aber doch mit unserer Mathematik am Ende, denn diese Gleichung können wir nicht so schnell lösen wie das für den Fortgang der Vorlesung nötig wäre. Für die mathematisch Interessierten ist der Lösungsweg aber im Link: [Schrödingergleichung und Wasserstoffatom](#) beschrieben.

Wir können aber **einfach akzeptieren**, daß diese Differentialgleichung bekannte Lösungen hat, die wir im folgenden beschreiben. Zunächst stellen wir fest, daß es **(unendlich) viele** Lösungen dieser Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom gibt, sie unterscheiden sich in mindestens einer von **drei Quantenzahlen**, die fester Bestandteil der Lösung sind. Diese drei Quantenzahlen haben **Namen**:

- **Hauptquantenzahl** $n = 1, 2, 3, \dots$, d.h. alle positiven natürlichen Zahlen beginnend mit 1.
- **Nebenquantenzahl** $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$, d.h. alle natürliche Zahlen sind erlaubt, die um 1 kleiner sind als n .
- **magnetische Quantenzahl** $m = l, l - 1, \dots, 0, \dots, -l$, d.h. alle ganzen Zahlen zwischen $-l$ und $+l$ sind erlaubt.

Dazu kommt noch eine **vierte** Quantenzahl, die zwar nicht aus der Schrödingergleichung "herauskommt", aber als eine Grundeigenschaft des Elektrons sich (trivial) überlagert, die:

- **Spinquantenzahl** $s = +1/2$ oder $-1/2$ - unabhängig von allen anderen Quantenzahlen

s , wie gesagt, ist dabei nicht eine aus der Lösung der Schrödingergleichung abfallende Quantenzahl, sondern kommt von der fundamentalen Eigenschaft des Elektrons, wie auch aller anderen **Elementarteilchen**, einen **Spin** zu haben - wir werden das **in Kürze näher betrachten**.

- Jede der obigen Lösungen gilt für jede der beiden möglichen Spinquantenzahlen s - damit verdoppelt sich schlicht die Lösungsmannigfaltigkeit. Um zwischen den beiden Spinquantenzahlen zu unterscheiden malt man gerne ein Pfeilchen "rauf" oder "runter" sobald man in bildliche Darstellungen geht.
- Für Puristen sei angedeutet: Nimmt man statt der hier dargestellten Schrödingergleichung die **oben schon erwähnte** erweiterte Form der Dirac Gleichung, ist auch der Spin in der Grundgleichung enthalten.

Ein konkreter Satz Quantenzahlen beschreibt damit einen der möglichen **Zustände** des Systems. Weiterhin ergibt sich für jede der durch einen Satz Quantenzahlen definierten möglichen Lösungen oder, einfacher gesagt, für jeden Zustand, **eine** bestimmte **Gesamtenergie** E . Damit erhalten wir das Lösungsschema:

$$\text{Lösungen:} \quad \psi = \psi_{n, l, m, s}(x, y, z)$$

$$\text{Zugehörige Energien:} \quad E = E_{n, l, m, s}$$

Die Energie für einen bestimmten Satz von Quantenzahlen (= Zustand), z.B. $E_{2, 1, 0, 1/2}$ **kann**, aber **muß** sich nicht von der Energie zu einem anderen Satz von Quantenzahlen unterscheiden.

- Sind die Gesamtenergien zu zwei verschiedenen Zuständen gleich groß, bezeichnet man dies als **Energieentartung** oder einfach **Entartung**; man sagt, die Energie sei bezüglich dieser Quantenzahlen **entartet**.

Zur leichteren Unterscheidung und zum besseren Memorieren der zu einem Zustand gehörenden Quantenzahlsätze hat man die Werte der **Nebenquantenzahl** mit **Buchstaben** bezeichnet. Per Konvention (und aus historischen Gründen) gilt

- $l = 0$ heißt **s**
- $l = 1$ heißt **p**
- $l = 2$ heißt **d**
- $l = 3$ heißt **f**
- Größere Werte interessieren hier nicht mehr.

Das obige Beispiel wird demnach wie folgt geschrieben:

$$E_{2, 1, 0, 1/2} = E_{2, p, 0, 1/2}$$

- Wie aber sieht denn nun irgendeine der möglichen *Wellenfunktionen* aus? Und was bedeuten die Lösungen für die innere Struktur der Atome und daraus folgend, den Aufbau der Materie? Dies wollen wir im nächsten Unterkapitel genauer anschauen.
- Zum Schluß eine nicht mehr einfache "richtige" Übung, die uns die Mathematik der Schrödingergleichung sowie die Interpretation der Lösung ein bißchen näher bringen soll.
- Wir betrachten die Wellenfunktion eines Elektrons in Gebieten mit konstantem, aber verschiedenem Potential, die direkt aneinander grenzen. Für jedes Gebiet ist die Lösung recht einfach; die Lösungen müssen aber im Grenzbereich zueinander passen.
 - Dies läßt sich wie immer (man kann zum Beispiel an das "Balkenbiegen" der Technischen Mechanik denken) durch geeignete Wahl der freien Integrationskonstanten bewirken, die dann durch die gegebenen Randbedingungen festgelegt werden.
 - Das Ergebnis - zunächst noch reine Mathematik - enthält in der physikalischen Interpretation eine der unerwarteten Überraschungen der Quantentheorie: Den **Tunneleffekt**, die Möglichkeit, daß ein Teilchen durch eine Mauer "tunnelt", d.h. plötzlich auf der anderen Seite einer Mauer auftaucht, zu der es kein wie auch immer geartetes klassisches Analogon gibt.

Übung 2.1-5

Elektron und Potentialstufe

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.1.3

2.1.4 Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

Die s - Orbitale

Die Schrödingergleichung für das **Wasserstoffatom** zu lösen ist nicht ganz einfach, aber auch nichts besonderes. Auszurechnen was passiert, wenn man in eine Flöte bläst, ist erheblich komplizierter.

Aber man muß doch tief in die Systematik der Lösung von partiellen Differentialgleichungen eintauchen, Kugelkoordinaten bemühen; Reihenentwicklungen vornehmen - eben das Instrumentarium der höheren Mathematik anwenden. Das braucht erheblichen Platz für lange Formeln, und erheblichen Zeitaufwand um die Lösungsermittlung abzuspuhlen. Wir wollen das hier nicht tun; ein [Kurzabriß der Lösung](#) findet sich in einem "advanced" Modul (siehe auch [Quantenmechanik Skript](#)).

Was aus der "mathematischen Übung" herauskommt (es wird so gut wie keine Physik mehr benötigt!), sind vollständige Lösungen der Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial z^2} \right) + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right) \cdot \psi(x,y,z) = 0$$

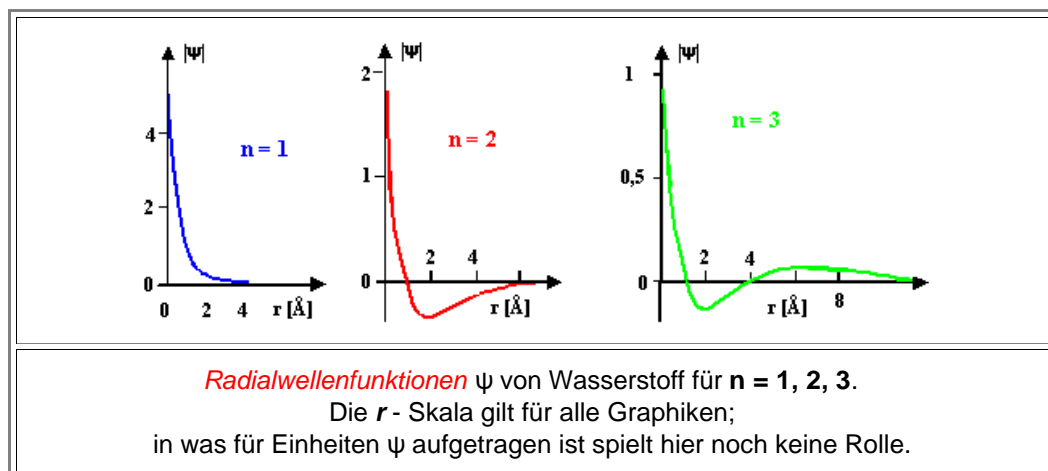
$$\text{mit } r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

Und nur auf die Lösungen $\psi_{n,l,m,s}(x,y,z)$ wollen wir uns jetzt konzentrieren.

Wir betrachten zunächst die **einfachsten Wellenfunktionen**, man erhält sie für die "**s-Zustände**", d.h. für die Kombinationen $n = 1, 2, 3, \dots$ und $l = s$, d.h. $l = 0$ für alle n . Die magnetische Quantenzahl m ist dann automatisch auch $= 0$.

Die entsprechende Lösung ist **kugelsymmetrisch**, d.h. ihr Wert ist nur vom Abstand r des Punktes (x,y,z) vom Nullpunkt abhängig. Die zugehörigen Energien E sind exakt die Energien aus dem **Bohrschen Atommodell**!

Wir erhalten folgende Funktionen, denen gemeinsam ist, daß sie mit wachsendem r gegen Null streben.



Wenn wir nun die **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** für ein Elektron in einem Volumenelement dV graphisch darstellen, also $\psi \cdot \psi^*$ multipliziert mit dem differentiellen Volumen $dx dy dz$, erhalten wir für die **s-Zustände**, also für alle Lösungen der Schrödingergleichung für die $l = 0$ ist, ebenfalls **radialsymmetrische** Funktionen.

Radialsymmetrisch heißt, daß der Wert von ψ nur von r abhängt, und damit nur vom Wert des **Potentials** am Abstand r vom Atomkern.

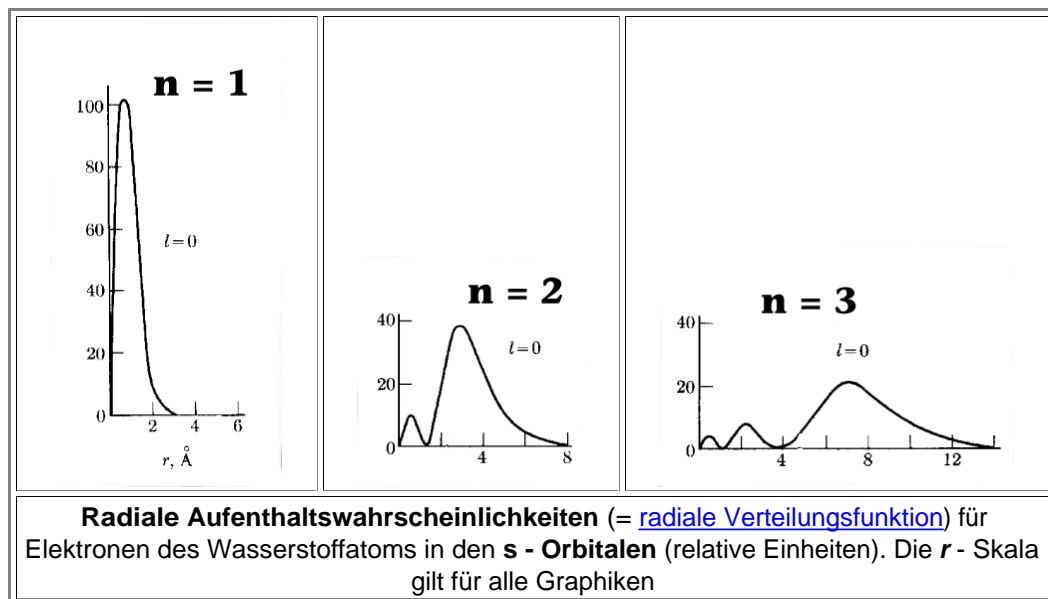
Es empfiehlt sich dann natürlich, **nicht** nach der Wahrscheinlichkeit zu fragen, das Elektron in einem **Würfelchen** mit Kantenlänge dx zu finden, **sondern** nach der Wahrscheinlichkeit, es in der **Kugelschale** zwischen den Radien r und $r + dr$, also in einem bestimmten Abstandsintervall, zu finden. Wegen der Radialsymmetrie ist das **unabhängig** vom genauen Ort auf der Kugelschale.

Damit wird das **Volumenelement** dV proportional zu $r^2 dr$ (genau ist es $4\pi r^2 dr$) und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in diesem dV ist proportional zu $\psi \cdot \psi^* \cdot r^2 \cdot dr$.

Dieser Übergang von **cartesischen** zu **radialen** Wahrscheinlichkeitsdichten ist durchaus trickreich und nicht trivial! Der Übergang von cartesischen Koordinaten zu Kugelkoordinaten wegen der Radialsymmetrie ändert ganz entscheidend die Betrachtungsweise:

- $\psi \cdot \psi^* dx dy dz$ hat ein Maximum am Ort des Atomkerns, während $\psi \cdot \psi^* r^2 dr$ am Ort des Atomkerns = 0 ist aber dafür ein Maximum bei einem bestimmten r hat. Dies ist in einem [besonderen Modul](#) ausführlich dargestellt.
- Es lohnt sich, diesen Übergang genau zu studieren; er wird noch häufiger vorkommen!

Wir erhalten die folgenden Graphiken:



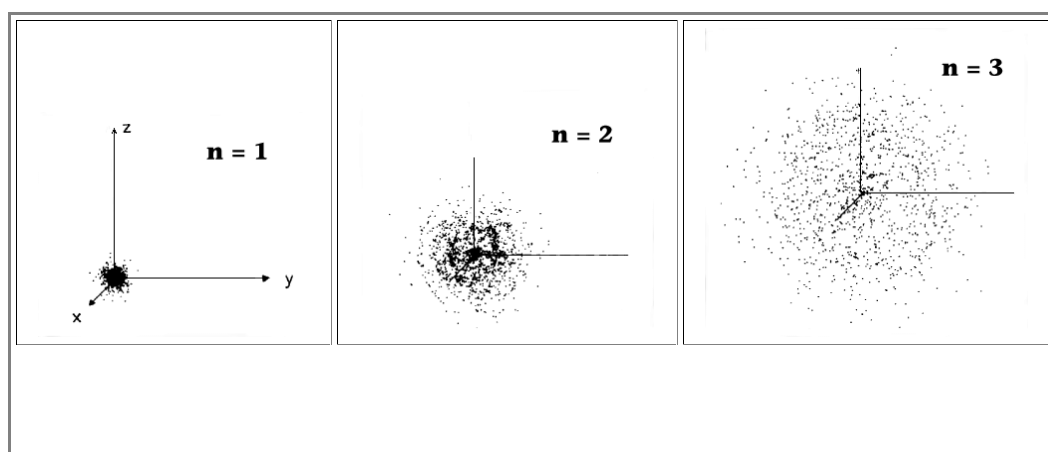
In einer dreidimensionalen Darstellung ist das "**s-Elektron**", das durch diese Wellenfunktionen beschrieben wird, radialsymmetrisch um den Nullpunkt, d.h. den Ort des Atomkerns "**verschmiert**".

- Dieses "**Verschmieren**" ist aber **nicht** als eine Art zeitlicher Mittelwert zu sehen, den wir bemühen weil wir nicht schnell genug hinschauen (so ähnlich wie ein "verschmierter" Propeller beim Flugzeug), sondern das Elektron **ist** diese "Verschmierungswolke", oder, um endlich einen Namen ohne Anführungszeichen zu haben, das Elektron **ist** das **s - Orbital**, falls es sich in diesem Zustand befindet.
- Auch den Lateinern sei gesagt: Obwohl in diesem Wort noch die "Umkreisung" des alten Bohrschen Planetenmodells steckt, hat die lateinische Wurzel hier ihre Bedeutung verloren. **Nichts kreist mehr**.
- Das Elektron ist mit **gleicher** Wahrscheinlichkeit (zu jeder Zeit) an jedem Punkt zu finden, der den Abstand r vom Ursprung hat. Dicht am Ursprung, oder weit weg, ist die Wahrscheinlichkeit beliebig klein, sie ist am größten (aber keinesfalls = 1) bei einem bestimmten Radius r_0 , wie es aus obiger Figur hervorgeht.

Was bedeutet: "**Wahrscheinlichkeit, das Elektron zu finden**"?

- Es bedeutet, daß **nur** das Eingreifen von außen, eine Messung mit einem geeigneten Gerät, durchgeführt von einem "**Beobachter**", eine eindeutige Aussage darüber machen kann, **wo** die durchgeführte Messung das Elektron gefunden hat.
- Für **diese Messung** (und nur für diese) ist der Ort, an dem das Elektron **war**, dann präzise bekannt. Wiederholt man die Messung **mit exakt denselben Ausgangsbedingungen**, findet man einen anderen Ort.
- Das ist zwar in der Wirkung **so ähnlich** wie beim Würfeln, aber es ist vom Prinzip her total anders! Würde man ein Würfelexperiment **mit exakt denselben Ausgangsbedingungen** wiederholen, würde man exakt dieselbe Zahl würfeln! Die "Statistik" beim Würfeln kommt vom "Nicht wissen", sie ist **nicht** ein integraler Teil des Systems.

Wiederholt man die Messung oft und zeichnet die gefundenen Positionen (zur Vereinfachung nur zweidimensional) in ein Koordinatensystem ein, erhält man für ein "**s**"-Elektron folgende Bilder:



"Experimentelle" Darstellung der s - Orbitale.

Hier wurde ein Experiment durchgeführt (per Simulation im Computer): Mit einer geeigneten Anordnung wird der exakte Ort eines Elektrons "gemessen". Der gefundene Ort wird als Punkt in ein x,y,z - Koordinatenkreuz eingetragen. Danach wird das Experiment wiederholt, der jetzt gefundene Punkt eingetragen, usw. Die entstehende Punktwolke gibt dann einen unmittelbaren visuellen Eindruck über die Wahrscheinlichkeit, das Elektron bei der Koordinate x,y,z zu finden.

Alle s-Orbitale sehen ähnlich aus, sie haben jedoch verschiedene räumliche Ausdehnungen und verschiedene Energien E . Für $n = 1$ ist das Elektron mit größter Wahrscheinlichkeit näher am Atomkern zu finden als für größere n ; es hat überdies die **kleinste** Energie (d.h. die betragsmäßig **größte** negative Zahl), d.h. ist am **stärksten an den Kern gebunden**. Für größere Hauptquantenzahlen ist es "weiter weg" und schwächer gebunden.

Das Bild gibt exakt die Wahrscheinlichkeiten wieder, die man mit der Schrödingergleichung ausgerechnet hat. **Und mehr als Wahrscheinlichkeiten kann man nicht ausrechnen**. In der Quantentheorie gibt es nur noch **Gewißheit** bezüglich der (direkt nicht meßbaren) Wellenfunktion, aber nicht mehr bei den beobachtbaren (d.h. direkt meßbaren) Größen!

Diese Tatsache hat bis heute zu ungelösten philosophischen Fragen über das Wesen der Quantentheorie geführt. Die tiefste Frage ist vielleicht aber, um mit Steven **Weinberg** zu sprechen, ob all diese "tiefen" philosophischen Fragen in Wahrheit vielleicht völlig bedeutungslos sind, und uns nur durch unsere **Sprache**, die in einer "klassischen" Welt evolutionär entstand, suggeriert werden!

Da aber noch nie, seit mit der Quantenmechanik **gerechnet** wird, irgendetwas falsch herausgekommen ist, d.h. irgendetwas in einem Experiment anders gemessen wurde als vor- oder nachher berechnet, brauchen wir uns um die **"Bedeutung"** der Quantenmechanik nicht weiter zu kümmern, falls wir "nur" verstehen wollen, was die Welt im Innersten zusammenhält, wie ein Transistor funktioniert, oder warum Glas bricht, wenn man mit dem Hammer draufhaut, Gummi aber nicht.

Trotzdem gehört es zur Allgemeinbildung - wenigstens in der naturwissenschaftlich-technischen Welt - ein Minimum an Einblick in die metaphysischen, d.h. philosophischen Fragen nach der Bedeutung der Quantenmechanik zu besitzen. Ein Schlagwort wie **"Schrödingers Katze"** sollte zumindest so weit bekannt sein, daß man es den ungelösten (philosophischen) Paradoxa der Quantentheorie zuordnen kann. Die aufgeführten **Bücher zur Quantentheorie** geben dazu reichlich Material.

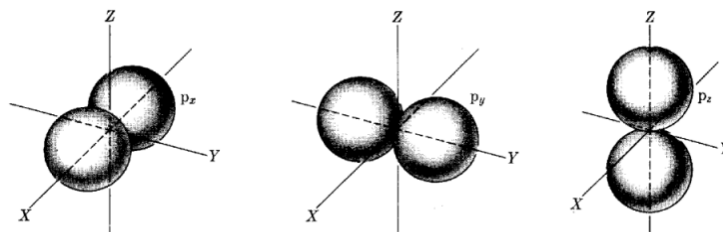
Aber nochmals soll betont werden: Wie auch immer diese Fragen beantwortet (oder neuformuliert) werden; sie sind für die Ausübung der Materialwissenschaft **nicht wichtig**. Solarzellen, Chips, Farbfernseher, Flugzeugturbinen, Laser, Lambdasonden usw. - alles Produkte der Quantentheorie - funktionieren unabhängig davon, wie man zur "Philosophie" der Quantentheorie steht.

Ein Bild sagt mehr als **1.000** Worte. Eine sichtbare Lösung einer komplizierten Gleichung überzeugt uns doch mehr als die mathematische Formel.

Kann man Wellenfunktionen sehen? Nein - wie soll den was komplexes aussehen? Aber $\psi(x,y,z) \cdot \psi^*(x,y,z)$ kann man seit wenigen Jahren sehen - wie, steht im [Link](#).

Die p - Orbitale

Als nächstes betrachten wir die Lösungen mit $l = 1$; d.h. die **p - Orbitale**. Sie existieren nur für $n = 2, 3, \dots$, nicht für $n = 1$. Die **Maxima** dieser Wellenfunktionen ergeben folgendes dreidimensionales Bild

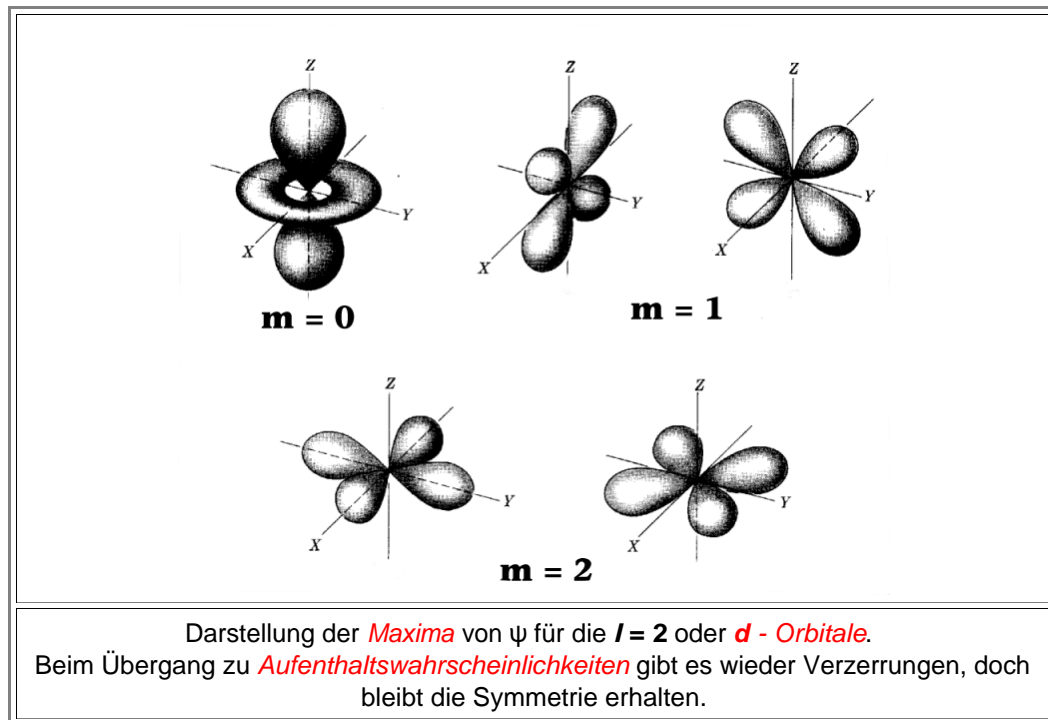


Darstellung der **Maxima** von ψ für $l = 1$ (und alle zulässigen n).
Beim Übergang zu **Aufenthaltswahrscheinlichkeiten** verzerren sich die Kugeln zu **Keulen**.

- p** - Orbitale im **Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbild** sehen aus wie Keulen; d.h. es ist wahrscheinlicher, das Elektron in einer der drei durch das Koordinatensystem gegebenen Richtungen zu finden, als in einer anderen Richtung.
- Beim Wasserstoffatom (und nur beim **Wasserstoffatom**!) haben alle **l** - Zustände jedoch die gleiche Energie wie der zugehörige **n** - Zustand; d.h. Zustände mit gleichem **n** und verschiedenem **l** sind energetisch **entartet**
- Auch hier gilt: Alle **p**-Orbitale sehen unabhängig vom Wert der Hauptquantenzahl ziemlich ähnlich aus. Sie unterscheiden sich aber hinsichtlich ihrer exakten räumlichen Ausdehnung.

Die d-Orbitale

- Als nächstes sind die **d-Orbitale** zu betrachten. Wir brauchen mindestens die Hauptquantenzahl **n = 3**, damit die Nebenquantenzahl den Wert **l = 2** annehmen kann.
- In der jetzt (hoffentlich) vertrauten ψ Darstellung ergibt sich folgendes Bild:



- Das sieht alles ganz kompliziert aus. Ist es auch - aber, wie schon bemerkt, es ist nicht komplizierter als eine Darstellung der Schwingungsbäuche oder -knoten der Luft in einer Okinara, einem Cello oder sonst einem Musikinstrument.
- Es ist sogar einfacher, da wir hier perfekte Kugelsymmetrie haben, was in einem Musikinstrumente nicht gegeben ist.
- Im Zweidimensionalen kennen wir das alles. Betrachten wir die Schwingungsmoden einer eingespannten Membran (z.B. einer Trommel), erhalten wir experimentell die altbekannten **Chladnischen Klangfiguren**; im [Link](#) zu sehen.
- Auch wenn wir das nicht so ganz leicht ausrechnen können: Das Experiment zeigt sehr einfach, dass **1.** (viele) Lösungen existieren, **2.** darunter komplexe Figuren sind, die mathematisch nicht ganz einfach dargestellt werden können, und **3.** Die Trommelmembran (im Gegensatz zu uns) aber keine Probleme hat, die entsprechende Differentialgleichung zu lösen.
- Eine Frage drängt sich jetzt vielleicht auf: Kann man all diese schönen **berechneten** Orbitale und Wellenfunktionen auch irgendwie direkt sehen? Mit einem Elektronenmikroskop oder sowas ähnliches?
- Auf diese Frage gibt es keine einfache Antwort, aber ganz vorsichtig und mit Einschränkungen kann man ein leises "Ja" sagen. Mehr dazu in einem [eigenen Modul](#).

Magnetische Quantenzahl und Verallgemeinerung

- Es wird langsam kompliziert. Deshalb hören wir hier auf, denn für unsere Zwecke müssen wir die möglichen Orbitale nicht im Detail verstehen; wer will kann sich das im [Link](#) genauer anschauen. Wir fragen uns lieber, was die **magnetische Quantenzahl m** und die **Spinquantenzahl s** noch bewirken.
- Einfach ist die Spinquantenzahl s . Sie bewirkt - soweit es uns an dieser Stelle interessiert - noch gar nichts. Jede Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom ist eine Lösung für ein Elektron mit Spin **$+1/2$** und eine Lösung für ein Elektron mit Spin **$-1/2$** . Die Energie ist (ohne Magnetfelder) **immer entartet**, d.h. für jeden der beiden möglichen Spins gleich groß.
 - Aber bitte jetzt nicht denken, der Spin ist unwichtig! Er ist - unter anderem- verantwortlich für so wichtige Materialeigenschaften wie **Magnetismus!**
 - Außerdem ist die schlichte Tatsache, daß der Spin der Elektronen **halbzahlig** ist, letztlich dafür verantwortlich, daß es **überhaupt Atome gibt** - wir werden das gleich sehen.
- Ähnliches gilt für die magnetische Quantenzahl m . Sie ändert zwar, wie man oben sieht, die Form der Orbitale; die Energie ist jedoch beim **Wasserstoffatom** bezüglich m ebenfalls entartet, d.h. alle möglichen **Zustände** mit verschiedenen l und m haben dieselbe Energie.
- Wir haben ein wichtiges Wort nebenbei eingeführt: Den **Zustand** des Elektrons. Der **Zustand** beschreibt die eine **spezifische** Lösung von den vielen möglichen, die **beim betrachteten** Elektron greift. Der Zustand eines Elektrons im Wasserstoffatom ist durch die **4** Quantenzahlen hinreichend beschrieben.
- Fassen wir zusammen, was wir für das **Wasserstoffatom** gelernt haben:

Es gibt schon für ein Elektron (und ein Proton) **viele** Lösungen der Schrödingergleichung.

Die Lösungen werden durch einen Satz von 4 Quantenzahlen (n, l, m, s) charakterisiert, zu jedem Satz gehört eine bestimmte **Gesamtenergie** und eine bestimmte **Orbitalform**.

Die Orbitalform ist durch n, l und m gegeben; sie gibt an, wie hoch die **Wahrscheinlichkeit** ist, das Elektron in einem gegebenen Raumsegment zu finden.

Beim Wasserstoffatom sind die Energien bezüglich l, m, s **entartet**; d.h. werden nur durch n bestimmt. Sie sind identisch mit den Energiewerten aus dem Bohrschen Modell.

- Welchen Zustand hat oder "besetzt" nun das Elektron, oder, präziser gefragt, welche der mögliche Lösungen "sucht es sich aus"?
 - Ganz auf sich gestellt, wird es immer den Zustand mit der **kleinsten Energie** aufsuchen, den sogenannten **Grundzustand**, also den $1s^1$ - Zustand mit $n = 1, l = 0$ (or " s "), $m = 0, s = +1/2$ oder $-1/2$
 - Da die Quantenzahlen m und s hier unwichtig sind, vergessen wir sie und kürzen den Zustand ab wie folgt: **Ein Elektron im Grundzustand ist ein $1s^1$ Elektron**. Die hochgestellte 1 numeriert die Elektronen; d.h. hier haben wir 1 Elektron im $1s$ Zustand.
- Steht unser Elektron in **Wechselwirkung mit dem Rest der Welt**, z.B. durch elektromagnetische Strahlung (inkl. Licht), wird es hin- und wieder genau die richtige Energie aus dem Strahlungsfeld aufnehmen können, um zu einem der höheren Zustände gelangen zu können.
 - Dort wird es einen Weile "sitzen", um dann "**von alleine**" auf einen energetisch niedrigeren Zustand zu springen - unter Aussendung eines Photons mit exakt der Energiedifferenz der beiden Zustände.
 - Haben wir genügend viele Wasserstoffatome, die bei genügend Energiezufuhr - z.B. in einer elektrischen Entladung oder im Strahlungsfeld einer Sonne - das ziemlich häufig tun, sehen wir ein leuchtendes Gas.
- Schauen wir das leuchtende Gas durch ein Spektrometer an, sehen wir scharfe **Spektrallinien** bei Frequenzen, die exakt den Energiedifferenzen der möglichen Zustände entsprechen.
 - Man findet aber nicht **alle** Frequenzen, die eigentlich vorkommen könnten. Denn nicht **alle** Übergänge zwischen Zuständen sind erlaubt; es gibt sogenannte **Auswahlregeln**, die angeben welche Übergänge vorkommen und welche nicht.
 - Auf diesen beiden Prinzipien: **Übergänge** zwischen verschiedenen Zuständen und **Auswahlregeln** beruht die komplette **Spektroskopie**. Wir wollen sie hier jedoch nicht näher verfolgen, sondern uns als nächstes mit den verbliebenen **91** Atomsorten beschäftigen
- Vorher machen wir aber noch zwei Übungen, eine mehr zum Nachdenken, und eine richtige, sehr schwere Rechenübung, die uns ein Grundphänomen der Quantentheorie erschließt: Den **Tunneleffekt**

Übung 2.1-7

Tunneleffekt

Fragebogen

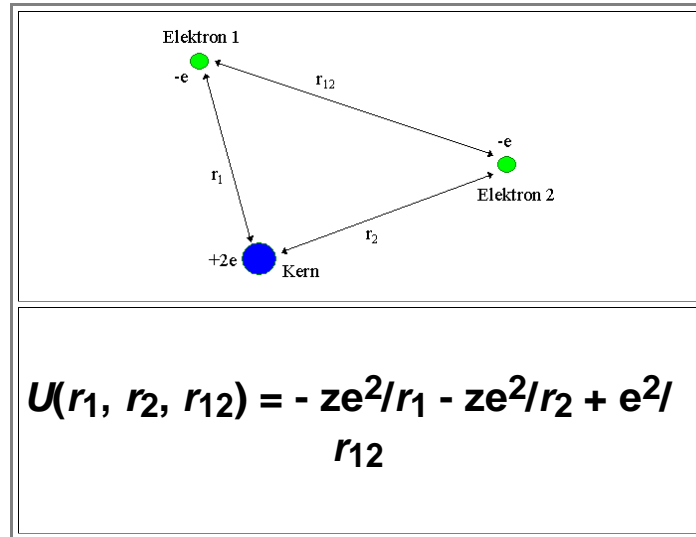
Multiple Choice Fragen zu 2.1.4

2.1.5 Lösungen der Schrödingergleichung und Aufbau aller Atome

Lösung der Schrödingergleichung für beliebige Atome

Nach dem einfachsten Atom, dem Wasserstoff, ist das nächst einfache Atom das Helium mit der Ordnungszahl 2. Es hat im neutralen Zustand 2 Elektronen.

- Um die Schrödingergleichung für das System aufstellen zu können, brauchen wir die potentielle Energie der Elektronen. Die Beziehung dafür kann noch einfach formuliert werden. Dazu addieren wir die potentiellen Energien von Elektron 1 und Elektron 2 im Feld des Atomkerns sowie die potentielle Energie, die aus der Abstoßung der beiden Elektronen resultiert.



Die Abstandsvektoren r_1 , r_2 , r_{12} sind eindeutig durch die (mathematischen) Koordinaten x_1 , y_1 , z_1 und x_2 , y_2 , z_2 der beiden Elektronen gegeben, damit ist auch U eine Funktion dieser Koordinaten.

Damit läßt sich die Schrödingergleichung hinschreiben; es ist einfach das obige Potential einzusetzen. Die Wellenfunktion ψ hängt jetzt aber von den Koordinaten x_1 , y_1 , z_1 und x_2 , y_2 , z_2 ab, d.h. von einem Ort \underline{r}_1 und einem Ort \underline{r}_2 .

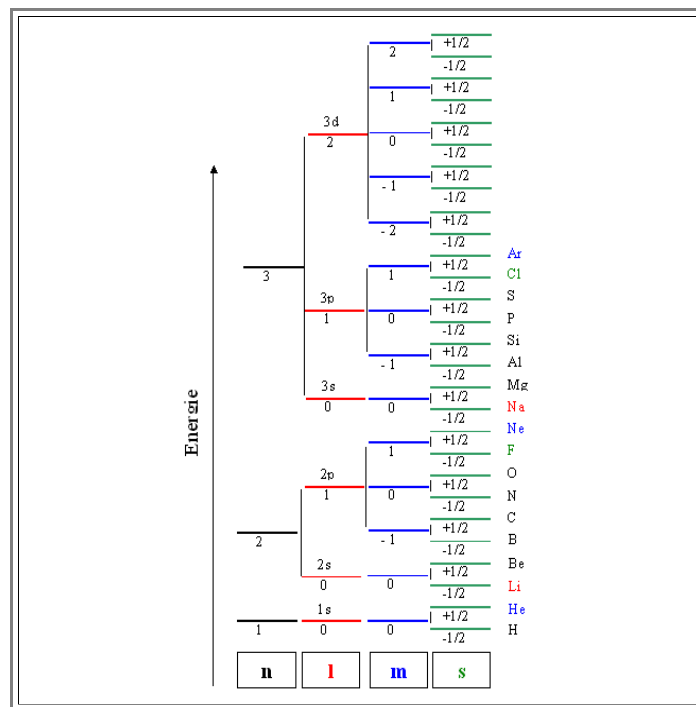
- Damit wird die Wellenfunktion eine Funktion mit 6 Variablen:

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

Was bedeutet das?

- Wie zuvor, gibt das Betragsquadrat von $\psi = \psi \cdot \psi^*$, die Wahrscheinlichkeit an, **die** Elektronen irgendwo zu finden. Für die Orte \underline{r}_1 und \underline{r}_2 ist $\psi \cdot \psi^*$ damit die Wahrscheinlichkeits(dichte), das erste Elektron am Ort $\underline{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ **und gleichzeitig** das zweite Elektron am Ort $\underline{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ zu finden.
 - Beim Würfeln mit zwei Würfeln wäre das nichts anderes, als die Wahrscheinlichkeit **w(2, 5)**, z.B. mit einem Würfel eine **5** und mit dem anderen eine **2** zu würfeln. Das ist übrigens etwas anderes, als die Wahrscheinlichkeit **w(7)**, d.h. mit zwei Würfeln eine **7** zu würfeln. Es lohnt sich, darüber mal kurz nachzudenken - wir werden das noch brauchen!
 - $\psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$, und gleichzeitig die Gesamtenergie E , ergeben sich wiederum aus der Lösung der Schrödingergleichung für diesen Fall. Die Kenntnis von ψ enthält wiederum **alle** Informationen über das System - unser **He**-Atom - die es gibt; aus ψ lassen sich **alle** meßbaren Größen berechnen.
- So weit, so gut. Leider können weder wir, noch sonst jemand, die Schrödingergleichung für zwei (oder mehr) Elektronen geschlossen lösen (das ist so ähnlich wie in der Himmelsmechanik das Dreikörperproblem; z.B. Sonne, Erde und Mond). Selbstverständlich gibt es Näherungen; spätestens bei "komplizierten" Atomen oder Molekülen mit vielen Elektronen, sind aber auch Näherungen für Lösungen des **Gesamtsystems** nicht mehr ganz einfach machbar.
- Damit sind wir erst mal in einer Sackgasse, glücklicherweise gibt es aber einen Ausweg: Man kann eine **extrem simple Näherung** machen, die eine einfache und qualitativ richtige Betrachtung auch komplizierter Atome erlaubt, allerdings keine guten Zahlenwerte mehr liefert.
 - Der Trick ist, nicht **alle** Elektronen eines Atoms zu betrachten, sondern nur **eines**. Gedanklich denken wir uns die restlichen Elektronen gleichmäßig über das Volumen des Atoms verschmiert. Das eine übriggebliebene Elektron "sieht" dann nur **eine** irgendwie verschmierte positive Ladung, da die negativen Ladungen der verschmierten Elektronen die Kernladung bis auf eine Elementarladung kompensieren.

- Damit haben wir die Betrachtung unseres beliebigen Atoms vereinfacht auf die Betrachtung eines Atoms, das dem Wasserstoffatom sehr ähnlich ist: Ein Elektron ist im Potential **einer** positiven Elementarladung zu betrachten - allerdings ist diese positive Ladung nicht mehr **punktförmig**.
- Wir erhalten dann als Lösung der Schrödingergleichung Wellenfunktionen für das **eine** Elektron, die völlig analog zu den Lösungen des Wasserstoffatoms sind.
- Da aber das Potential kein Punktpotential mehr ist, und das ganze ja nur eine **Näherung** darstellt, können wir weder erwarten, daß die Zahlenwerte für die Gesamtenergie noch stimmen, noch gibt es einen Grund anzunehmen, daß die Energie weiterhin bezüglich der Quantenzahlen ***l***, ***m***, und ***s*** entartet ist. Auch die genaue Form der Orbitale könnte etwas anders sein.
- Aber **s**-Orbitale bleiben kugelsymmetrische **s**-Orbitale, die Keulen der **p**-Orbitale bleiben Keulen, usw. usw.. Mit diesem Ansatz erhalten wir - **ohne überhaupt zu rechnen** - folgendes Ergebnis:
- **Jede** Lösung der Schrödingergleichung für ein Elektron in einem beliebigen Atom wird weiterhin durch die vier Quantenzahlen ***n***, ***l***, ***m***, ***s*** beschrieben.
- Als Wellenfunktion für das **eine** Elektron, das wir herausgegriffen haben, stehen - leicht modifiziert - die Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms zur Verfügung. Insbesondere sind die Orbitalformen in ihren **Symmetrien** unverändert.
- Zu jedem Satz von Quantenzahlen gehört weiterhin eine Gesamtenergie ***E***; allerdings kann der Zahlenwert **sehr verschieden** von den Wasserstoff-Werten sein.
- Die beim Wasserstoffatom vorliegende Entartung (***E*** nur abhängig von ***n***, nicht von ***l***, ***m*** und ***s***) muß nicht mehr vorliegen; zur selben Hauptquantenzahl ***n*** können - je nach ***l***, ***m*** und ***s*** - **verschiedene** Gesamtenergien vorliegen.
- Damit kann ein Atom als ein System verstanden werden, das für die gebundenen Elektronen bestimmte Orbitale als mögliche Elektronenzustände aufweist, charakterisiert durch einen Satz von Quantenzahlen und eine zugehörige Gesamtenergie. Graphisch stellt man dies häufig ganz schematisch in einem **Quantenzahlen - Energie Diagramm** dar:



- Allerdings nehmen wir am Rande war, dass dies eine rein schematische Auftragung ist. Die wahre Energie, die zu einem Satz von Quantenzahlen gehört, folgt nicht dem einfachen "Leiter" Schema der Graphik, das immer gleiche Abstände zwischen den Energie "Sprossen" zeigt. Insbesondere kehrt sich gelegentlich sogar die Reihenfolge um, z.B. liegen die **3d** - Energieniveaus höher als das **4s** Niveau - deswegen stehen nach **Ar** auch keine Elementsymbole mehr an den Niveaus. Mehr dazu in einem [eigenen Modul](#).

Besetzung der verfügbaren Zustände mit Elektronen

Nehmen wir als Beispiel jetzt ein **Silizium** Atom, dann müssen wir **14** Elektronen auf die vorhandenen Zustände verteilen. Geben wir auf jeden Zustand **ein** Elektron, landen wir beim **3p²** (d.h. wir haben zwei Elektronen auf den zu **n = 3** und **l = p** gehörenden **6** Zuständen); für die anderen Elemente gilt entsprechendes.

Die Energien sind hier völlig willkürlich dargestellt; sie sind bei jedem Atom anders. Allerdings bleibt die ungefähre Wichtung erhalten: Zustände mit **kleinen** Quantenzahlen; damit großen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in Nähe des Atomkerns, liegen energetisch "**tief**". Die Elektronen sind stark gebunden; man bräuchte viel Energie um sie aus dem Atom abzulösen.

Im obigen Bild sind die Elektronen gleichmäßig auf die verfügbaren Zustände verteilt, aber **nach welchem Kriterium?** Wie beim Wasserstoffatom fragen wir uns wieder, wo die Elektronen nun sind, welche Zustände sie jetzt wirklich besetzen.

Die **intuitive** Antwort, basierend auf der klassischen Physik, wäre, daß sie alle - oder doch fast alle - auf dem energetisch tiefsten Niveau sich befinden, da wir zu wissen glauben, daß alle sich selbst überlassenen Systeme zum Minimum der Energie streben. **Aber**

Die Intuition ist völlig falsch!
(die klassische Physik hier auch)

Denn in der Welt der Quantenphysik gilt das nach dem Physiker Wolfgang **Pauli** benannte **Pauli Prinzip**, auch **Paulisches Ausschließungsprinzip** genannt. Es ist von ungeheurer Wichtigkeit und besagt etwas sehr einfaches:

Teilchen mit **halbzahligem Spin
(und dazu gehören die Elektronen)
dürfen **nie** Zustände einnehmen,
die in allen Quantenzahlen übereinstimmen.**

Der Umkehrschluß ist auch gültig: Teilchen mit **ganzzahligem** Spin dürfen das!

Das Pauli Prinzip hat extreme Konsequenzen; würde es nicht gelten, sähe das Universum sehr verschieden aus - aber **wir** wären ganz sicher nicht hier um das zu konstatieren! Warum das Pauli Prinzip gilt, auf welcher tieferen Einsicht es beruht - das behandeln wir schon deshalb hier nicht näher, weils es letztlich niemand so recht weiß. Ein kleines bißchen mehr zum Pauli-Prinzip findet sich aber im Link.

Der Spin ist also wichtig, und wir müssen uns etwas näher mit ihm beschäftigen.

Der Spin

Was ist der **Spin eines Teilchens**? Am besten ist es, sich den Spin als eine **elementare Eigenschaft** vorzustellen, die ein Teilchen hat, und die nicht ohne Zerstörung des Teilchens geändert werden kann.

Es ist so ähnlich wie bei der (Elementar)ladung oder der Masse eines Elektrons (oder anderen Elementarteilchens): Es sind Eigenschaften des Teilchens, die es hat und die wir messen können. **Was** aber eine **Ladung** "eigentlich" ist - das "weiß" niemand.

Ähnlich wie die Ladung oder die Masse, gibt es auch den **Spin** auch nur in festen, unabänderlichen und unzerstörbaren (in diesem Fall dimensionslosen) Werten

Entdeckt wurde der Spin **1926**, mehr dazu im Link.

Der Spin ist nicht **direkt** meßbar, er erscheint je nach experimenteller "Blickrichtung" entweder als **Drehimpuls** oder als **magnetisches Moment**.

Im Gegensatz zur **elektrischen Ladung** ist der Spin **s** aber so etwas ähnliches wie ein **Vektor**; man denke sich dazu einen kleinen Pfeil der Länge **1/2** und Richtung "up" oder "down", "links" oder "rechts" - wie es beliebt.

Mit einem Spin verkoppelt ist immer ein mechanischer Drehimpuls **S**. Dieser **Spindrehimpuls** ist sehr einfach zu berechnen; wir haben (etwas salopp formuliert)

$$\mathbf{S} = \mathbf{s} \cdot \hbar$$

Für ein Elektron (oder Proton, oder Neutron, oder) findet man **S** relativ zu einer willkürlichen Achse **immer** nur mit den Werten **+ $\hbar/2$** oder **- $\hbar/2$** ; d.h. unser kleiner Pfeil zeigt in die gewählte Richtung (+) oder in die Gegenrichtung (-); aber **nie** woanders hin. .

Das Plancksche Wirkungsquantum hat hier die Funktion des **elementaren Drehimpulsquants**. Man ist damit versucht, sich das Teilchen als kleinen Kreisel vorstellen; aber das ist eine Analogie die nicht weit trägt.

- Denn das kleine Magnetchen, oder genauer gesagt, das magnetische Moment, das sich beispielsweise bilden müßte, wenn eine Ladung im Kreis herumläuft - wie es bei einem geladenen Kügelchen, als das man sich ein Elektron mit Drehimpuls ja vorstellen müßte - liegt zwar in Form des magnetischen Moments des Elektrons vor, aber es hat den "falschen" Zahlenwert
- Magnetisches Moment heißt, daß das Elektron (oder ein anderes Elementarteilchen) sich wie ein kleiner Stabmagnet mit Nord- und Südpol benimmt. Jede Ladung die sich im Kreis bewegt hat ein magnetisches Moment, aber interessanterweise hat auch das elektrisch neutrale Neutron ein magnetisches Moment. Wir nehmen einfach mal hin, daß auch das magnetische Moment eines Elementarteilchens gequantelt ist und einen bestimmten Teil einer elementaren Einheit besitzt, dem **Bohrschen Magneton** $m_B = 1.1654 \cdot 10^{-29} \text{ Vsm}$. Mehr im [Link](#).
- Alle Elementarteilchen besitzen einen halb- oder ganzzahligen Spin (wenn man, etwas sophistisch, Spin = 0 als ganzzahlig mitrechnet). Der Spin eines Teilchens ist wie die elektrische Ladung immer gequantelt, d.h. kommt immer nur als Vielfaches von $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ vor.
 - Elementarteilchen haben damit immer eine **halbzahlige** oder **ganzzahlige** Spinquantenzahl, oder salopp ausgedrückt, Spin, z.B. $s = 1/2$, $s = 3/2$, oder $s = 0$, $s = -1$, $s = 2$. Teilchen mit **halbzahligem** Spin - die **Fermionen** - sind insbesondere:
 - **Elektronen**: Ihr Spin ist $\pm \frac{1}{2}$.
 - **Protonen** und **Neutronen**: Ihr Spin ist ebenfalls $\pm \frac{1}{2}$.
 - **Exoten**, wie das **Omega**-Teilchen mit Spin $\pm 3/2$.
 - Alle diese Teilchen haben den Spin $1/2$ oder ein Vielfaches von $\frac{1}{2}$; man nennt alle Teilchen mit **halbzahligem Spin** **Fermionen** (nach dem Physiker Enrico **Fermi**) - in der Einführung in die Materialwissenschaft Teil II werden wir lernen, warum.
- Teilchen mit **ganzzahligem** Spin - man nennt sie nach Chandrasekara **Bose** generell **Bosonen** - sind:
 - **Mesonen** (die Teilchen die die Bindungskräfte im Atomkern vermitteln). Ihr Spin ist 0
 - **Photonen**, die "Lichtteilchen". Sie sind in diesem Zusammenhang ganz wichtig; ihr Spin ist 1.
- Spätestens beim Beispiel des Photons wird klar, daß die Vorstellung des Spins als ein sich drehendes "Kügelchen" seine Tücken hat. Es ist besser, den Spin eines Teilchens als elementare Eigenschaft zu akzeptieren, die ähnlich wie die Ladung **immer erhalten bleibt**.
- Das Pauli-Prinzip hat weitreichende Konsequenzen; wir werden einige davon noch kennenlernen.
 - **Aber warum gilt es?** Was ist so fundamental verschieden zwischen Fermionen und Bosonen?
 - Hier liegt eine der tiefsten Fragen der Physik versteckt. Selbst Richard [Feynman](#), berühmt dafür, daß er selbst die kompliziertesten Dinge einfach (und trotzdem richtig) erklären konnte, hat hier das [Handtuch geworfen](#) - man muß das Pauli-Prinzip einfach als Naturgesetz akzeptieren.

Besetzungsschema

- Die Besetzung der bei einem Atom vorhandenen Zustände unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzip ist nun einfach: Wir starten mit der kleinsten Quantenzahl und füllen das dadurch definierte Energieniveau mit **einem** Elektron. Wir bekommen das Wasserstoffatom im Grundzustand. Die Quantenzahlen des Elektrons sind
 - $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, $s = +1/2$. Da im Kontext des hier behandelten Atommodells der Spin sich als Drehimpuls "zeigt", müssen wir das Vorzeichen betrachten. Wir hätten auch $s = -\frac{1}{2}$ nehmen können; aber wir müssen uns für eine der beiden Möglichkeiten entscheiden; welche ist egal. Zur leichteren Ansprache nennen wir es ein **1s¹** - Elektron.
 - Das **He** - Atom braucht ein weiteres Elektron; dieses hat nun dem Pauli-Prinzip folgend die Quantenzahlen $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, $s = -\frac{1}{2}$. In der Kurzschreibweise ist es ein **1s²** - Elektron. Die 2 als "Hochzahl" am s drückt dabei nur aus, daß es das **zweite** Elektron ist, das diesen Zustand besetzen kann - ob man ihm Spin $\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ zuschreibt, ist willkürlich. Alle zu $n = 1$ gehörenden Orbitale sind jetzt besetzt, wir haben eine **vollständig gefüllte** erste **"Schale"**.
 - Für das **Li** - Atom mit **drei** Elektronen hat es auf den **1s**-Niveaus, die durch $n = 1$ und $l = 0$ definiert sind, **keinen** Platz mehr. Das nächste Niveau ist durch $s = 2$, $l = 0$, $m = 0$, $s = +1/2$ definiert, wir bekommen das **2s¹** - Elektron. Wir haben jetzt begonnen, die $n = 2$ Schale zu besetzen; sie kann insgesamt **8** Elektronen aufnehmen.
 - Davon **2** für den **s** - Zustand, und **6** im **p** - Zustand. Die Hochzahl gibt dabei immer an wieviele der vorhandenen Zustände **s,p,d,...** besetzt sind; sie kombiniert dabei die Quantenzahlen **m** und **s**.
 - **Und so weiter und so fort**. Dieses Bildungsprinzip ist im obigen Bild schon berücksichtigt.

- In der schematischen Grafik ist jeder Zustand bei einer anderen Energie eingezeichnet, das kann, aber muß nicht sein, da einige Zustände ja entartet sein können, d.h. dieselbe Energie besitzen.
- Uns fällt auf: Immer wenn in einer Schale die **p** - Niveaus vollständig gefüllt sind, d.h. alle möglichen Zustände durch Elektronen besetzt sind, ist das zugehörige Atom ein **Edelgas** - wir reden von einer **vollbesetzten Schale**.
- Edelgase sind **edel**, weil sie so gut wie nicht mit anderen Elementen reagieren und keine Moleküle bilden - nicht mal mit sich selbst. Deshalb sind sie **Gase**, denn eine Flüssigkeit oder ein Festkörper verlangt per definitionem, daß ein Atom sich an andere Atome "bindet".
 - Wir wissen, daß die Neigung Bindungen einzugehen von der **Temperatur** abhängt; bei hohen Temperaturen ist alles gasförmig. Aber Edelgase bleiben auch bei extrem **tiefen Temperaturen noch gasförmig**; Helium verflüssigt erst **4 K** über dem absoluten Nullpunkt (und wird überhaupt nie fest)! Sie sind also chemisch inert.
- Auch die Elemente, denen gerade noch ein Elektron für eine vollbesetzte Schale **fehlt**, sind sich chemisch ähnlich; dasselbe gilt für die Elemente, die eines **zuviel** besitzen.
- Wir haben die chemischen Familien der **Halogenide** beziehungsweise **Alkalimetalle** - beides äußerst reaktive und aggressive Elemente, die in der Natur deshalb auch nie elementar vorkommen, sondern immer nur im Verbund mit anderen Atomen.
- Offenbar gibt es Regeln, die allgemeine chemische Eigenschaften und gefüllte Elektronenzustände miteinander verknüpfen. Sie sollen im nächsten Unterkapitel angesprochen werden.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.1.5

2.1.6 Das Atom und die Chemie

Offenbar steckt in der *Konfiguration der Elektronen* eine Menge "Chemie". Ein Atom mit einem s^1 -Elektron, d.h. mit einem einzigen Elektron auf einem beliebigen s-Orbital, ist chemisch sehr reaktionsfreudig; dasselbe gilt für p^5 -Schalen, d.h. Orbitale die fast gefüllt sind – nur ein Elektron fehlt. Wir merken uns nochmals:

Edelgase	Gefüllte Orbitale
He	$1s^2$
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Kr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
Xe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$
Rn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$
Alkali-Metalle	Gefüllte Orbitale plus 1 Elektron
Li	$1s^2 2s^1$
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$
Cs	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$
Halogene (Gase)	Gefüllte Orbitale minus 1 Elektron
F	$1s^2 2s^2 2p^5$
Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
J	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$

- Wer genau hinschaut bemerkt Unstimmigkeiten. Zum Beispiel "fehlen" beim Kalium (K) die **3d**-Niveaus. Warum das so ist, [wurde schon angedeutet](#), Details dazu finden sich in einem [eigenen Modul](#).

Als Regel kann man formulieren:

- Atome ["wollen gerne"](#) gefüllte Orbitale (oder "**Schalen**") haben.
- Etwas präziser ausgedrückt: Bei gefüllten Orbitalen ist die Energie des Elektronensystems minimal im Vergleich zu benachbarten Konfigurationen mit mehr oder weniger Elektronen. Dadurch besteht keine Tendenz zur Veränderung, d.h. zu einer chemischen Reaktion. Denn:

Die treibende Kraft hinter jeder Veränderung und jeder Reaktion, ist die damit verbundene [Absenkung der Systemenergie](#).

- Es ist wichtig sich dabei klarzumachen, daß die Energie der Elektronen eines Atoms mit der Schrödingergleichung *im Prinzip* berechnet werden kann (und wird). Daß *wir* es in der Realität (noch) nicht können, macht nichts. Jedenfalls steckt in der obigen Regel kein Geheimnis mehr, sondern sie beschreibt nur eine offenkundige (qualitative) Lösung der Schrödingergleichung.

Eine erste Schlußfolgerung wird möglich.

- Wenn ein einzelnes Atom *keine* gefüllten Orbitale hat, das Ideal *minimaler Energie* also nicht erreicht, könnte es Elektronen abgeben oder aufnehmen um als "*zweitbeste*" Lösung doch noch gefüllte Orbitale zu bekommen. Dazu braucht es aber Partner, die sein überschüssiges Elektron aufnehmen oder ihm eines abgeben.

- Wir stellen also die Frage, ob Partnerschaft zwischen Atomen, ob **chemische Bindung**, als zweitbeste Lösung in Fragen kommt, wenn "splendid isolation" energetisch nicht günstig ist.
- Sind also Elemente, die ein Elektron zuviel haben oder zuwenig haben - die **Alkalimetalle** bzw. **Halogene** - geeignete Partner für enge Bindungen?
- Die Antwort ist, wir wissen es, ein emphatisches **Ja!** Alkaliatome und Halogenatome formen gern und oft viele und sehr stabile Verbindungen; z.B. das für uns so wichtige Kochsalz: **NaCl**. Aber auch andere häufige und wichtige "**Salze**" wie z.B. **LiF**, **LiCl**, **KCl**, **KBr**, **KJ**.
- Aber nicht nur die besonders reaktiven Alkali- und Halogenatome, sondern auch andere Atome gehen gerne Bindungen ein. Abgesehen von den Edelgasen tun es alle!
 - Manche so gerne, daß wir sie in Natur **nie** allein, d.h. elementar finden, z.B. die Metalle **Al**, **Ti**, **Fe**; aber auch **Si** oder **Ge**. Sie alle sind in der Regel **oxidiert**, d.h. als Verbindung mit Sauerstoff präsent. Andere sind weniger reaktiv und kommen auch "gediegen", d.h. elementar vor: **Au**, **Ag**, **Pt**, **Pd**, **Ir** (die Edelmetalle), aber auch z.B. **Cu** und **S**. Aber so ganz ohne Partner sind sie selbst dann nicht. Sie sind lediglich homoerotisch und tun sich mit Atomen der eigenen Art zusammen, wie auch die Gase **O₂**, **N₂**, **Cl₂**, ...
- Partnerschaften, oder präziser gesagt, chemische Verbindungen sind also die Regel. Da wir die Materialwissenschaft hier auf feste Körper beschränken wollen, die per definitionem allesamt Verbindungen sind, müssen wir lernen, was Chemie, Physik, und insbesondere die Quantentheorie, an Kernaussagen dazu bereit halten.
- Dazu betrachten wir zunächst noch einige **meßbare** Eigenschaften **einzelner Atome**, die aber bereits Aussagen über mögliche Bindungen mit anderen Atomen implizit enthalten. Es sind dies die Größen:

Ionisierungsenergie	I
Elektronenaffinität	A
Elektronegativität	X

- Um diese Begriffe kennenzulernen, betrachten wir den **formalen** Weg zweier Atome aus ihrem isolierten Dasein in einem gebundenen Zustand. Schauen wir uns dazu **eine** mögliche Bindungsreaktion am einfachsten Beispiel, dem **LiF** genauer an.
 - Wir unterstellen, daß das **Li** sein überschüssiges Elektron an das **F** abgibt (dem ein Elektron fehlt), und daß die beiden geladenen Atome (die dann **Ionen** heißen) sich dadurch fest verbinden - das tun sie dann einfach über die elektrostatische Anziehung. Dabei **muß Energie frei werden**, die **Bindungsenergie**, sonst würde der Prozeß nicht von alleine (ohne äußeren Zwang, d.h. Energiezufuhr) ablaufen. Diesen Prozeß kann man in seine einzelnen elementaren Schritte zerlegen, aus denen die Bindungsenergie berechnet werden kann.
 - Zunächst überführen wir ein **Li-Atom** in ein **Li-Ion**, indem wir ihm ein Elektron wegnehmen. Dazu braucht man Energie; von alleine wird es nicht geschehen. Wir schreiben die notwendige Reaktion:



- Das heißt in Worten: Einem (elektrisch neutralem) **Li-Atom** kann durch die **Zufuhr** (+ Zeichen) von **5,4 Elektronenvolt** Energie ein Elektron abgetrennt werden. "Abgetrennt" heißt in der Idealwelt der physikalischen Mathematik, daß das Elektron gegen die elektrostatische Anziehung des jetzt + geladenen Ions ins "Unendliche" gebracht wird; dazu muß man Arbeit verrichten.
- Die Energieeinheit "**Elektronenvolt**" ist dem Bereich des atomaren angemessen, es ist die Energie, die ein Elektron gewinnt, wenn es die Spannung von **1V** durchläuft.
- Die mehr chemisch geprägte Welt verwendet jedoch nach wie vor die Einheit "**kJ/mol**". Die Umrechnung ist einfach, wir haben

$$1 \text{ kJ/mol} = 1.0365 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$$

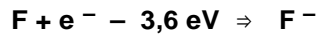
$$1 \text{ eV} = 96.485 \text{ kJ/mol}$$

- Da es ein leicht faßlicher Gedanke ist, daß wir jedem Atom **mit Gewalt** ein Elektron abtrennen können, ist die dafür notwendige Energie die **erste Materialkonstante**, die wir kennenlernen. Sie heißt **Ionisierungsenergie I** und ist für **jedes** Atom definiert.
- Die Ionisierungsenergie ist verhältnismäßig leicht meßbar, aber wir behalten im Hinterkopf : Im Prinzip kann sie auch aus der Schrödingergleichung errechnet werden. Einige Werte finden sich im Modul **Ionisierungsenergien und Elektronegativität einiger Elemente**.

Wie sieht es auf der Fluor Seite aus? Wir gehen am besten vom Wunschzustand aus: Volle Schale heißt, daß ein weiteres Elektron dazu kommen muß. Die entsprechende Reaktion - aus Symmetriegründen "rückwärts" geschrieben - lautet:



- Das heißt in Worten: Einem (*negativ geladenem*) Fluor-Ion kann durch die *Zufuhr* (+ Zeichen) von **3,6 eV** Energie ein Elektron abgetrennt werden; dadurch entsteht ein elektrisch neutrales Fluor Atom. So geschrieben ist die Reaktion immer möglich.
- Schreibt man die Reaktion "vorwärts", lautet sie



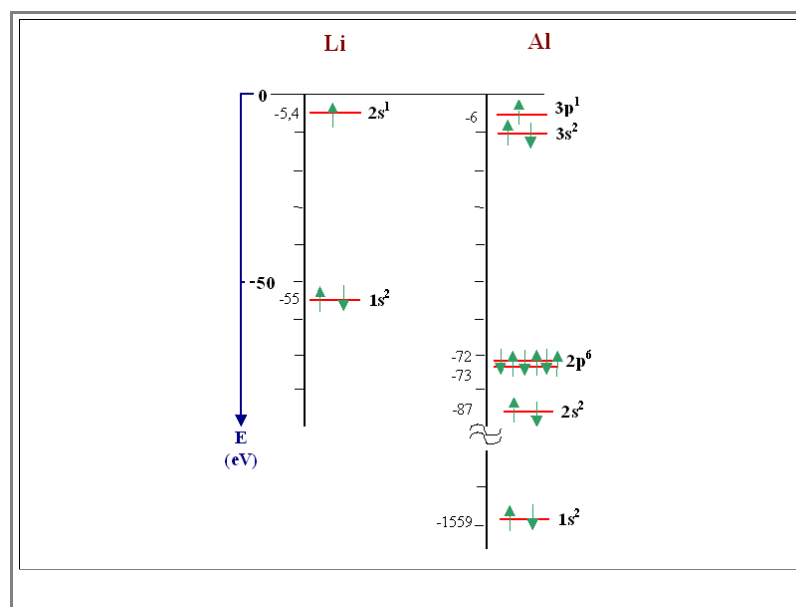
- In Worten: Beim *Anlagern* (+ Zeichen) eines Elektrons an ein neutrales Fluor-Atom werden **3,6 eV** Energie *frei* (– Zeichen!) Diese *freiwerdende* Energie bei Anlagerung eines Elektrons heißt **Elektronenaffinität A**.
- Wir haben aber jetzt ein Problem. Im Gegensatz zur Ionisierungsenergie ist eine (*positive*) Elektronenaffinität *nicht* für alle Atome definiert. Denn man kann zwar mit Gewalt jedem Atom ein Elektron wegnehmen, aber man kann Atome nicht zwingen ein zusätzliches Elektron gebunden zu halten.
- Formal, oder rein mathematisch gesehen, ist das *kein* Problem: Die Elektronenaffinität wäre in diesem Falle eine *negative* Zahl und damit keine Energie mehr die frei wird, sondern eine "Zwangsenergie". Da eine negative Elektronenaffinität aber keinen besonderen Sinn ergibt, ist die Elektronenaffinität nur für Elemente definiert, die eine echte Affinität, ausgedrückt in einer *positiven* Bindungsenergie zeigen.
- Auch die Elektronenaffinität ist verhältnismäßig leicht meßbar, kann aber im Prinzip auch aus der Schrödingergleichung errechnet werden. Einige Werte finden sich in der Tabelle [Elektronenaffinitäten einiger Elemente](#)

Ein weiterer Parameter, der die Neigung von Atomen zur Abgabe oder Aufnahmen von Elektronen (d.h. die Neigung zur Ionisierung) beschreibt, soll kurz angesprochen werden, nämlich die **Elektronegativität**.

- Die Elektronegativität ist eine von dem großen Chemiker Linus **Pauling** eingeführte Energieskala, die in etwas unscharfer Weise angibt, wie sich zwei Elemente ein Elektron teilen. Das *elektronegativer* Element zieht das Elektron stärker an als das schwächere. Man kann mit dem Konzept der Elektronegativität auch Zweierbeziehungen beschreiben, bei denen der Übergang eines Elektrons von einem Atom zum anderen nicht hundertprozentig erfolgt.
- Einige Werte finden sich in der Tabelle [Elektronegativitäten einiger Elemente](#).
- Wir erwähnen die Elektronegativität hier mehr aus historischen Interesse und weil sie im Sprachgebrauch der Chemie noch sehr lebendig ist. In einem "advanced" modul gibt es noch [Detailinformationen](#).

Wir haben jetzt *quantitative Parameter* die uns etwas über *Energien* sagen. Damit können wir das [Quantenzahlen-Energiediagramm](#) des vorhergehenden Unterkapitels jetzt "richtig", und nicht mehr nur schematisch darstellen.

- Gedanklich müssen wir dazu aus jedem durch die Quantenzahlen gegebenen Zustand das dort befindliche Elektron abtrennen und ins Unendliche bringen. Nimmt man dazu den energetisch höchsten besetzten Zustand, erhält man die uns jetzt bekannte Ionisierungsenergie.
- Im Gedankenversuch kann man das aber auch mit Elektronen machen die auf tieferen Niveaus sitzen, "näher" am Atomkern. Auch für solche Elektronen ist eine eindeutige Energie definiert, die man messen oder rechnen kann.
- Man erhält beispielsweise für Li und Al die folgende Darstellung und [einige weitere](#) über den Link.



Die grünen **Pfeile** symbolisieren die Elektronen; jeweils mit Spin "up" oder "down".

Da wir wissen, daß Metalle viel freie Elektronen haben, die sich von den Atomen gelöst haben müssen, Isolatoren dagegen keine, können wir uns schon hier leicht einige allgemeine Regeln ableiten:

- Elemente mit *kleinen Ionisierungsenergien*, die also leicht Elektronen abgeben, sind i.a. *Metalle*.
- Im Umkehrschluß: Metalle, wenn sie als Ionen vorliegen, sind i.a. *positiv* geladen
- Elemente mit *positiven* (d.h. überhaupt definierten) *Elektronenaffinitäten*, die also zusätzliche Elektronen binden können, sind i.a. *Isolatoren*. In ionischer Form sind sie *negativ* geladen.
- Elemente mit **3 ... 5** Elektronen in der äußersten Schale, die also gefüllte Schalen durch Abgabe *oder* Aufnahme mehrerer Elektronen erhalten können, sind "*unentschieden*"
- Beispiele dafür sind: **C, Si, Ge, Sn, Bi** - also auch die für uns besonders wichtigen Elemente.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.1.6

2.1.7 Merkpunkte zu Kapitel 2.1: Quantentheorie der Atome

Die wesentlichen Punkte, die wir zum Thema "**Quantentheorie der Atome**" behalten wollen sind:

- Die primäre Größe, die den Zustand des Quantensystems beschreibt, ist die **Wellenfunktion** ψ . Sie enthält **alles**, was man über das System wissen kann. Die Wellenfunktion ist prinzipiell eine **komplexe** Funktion.
- Das Absolutquadrat der Wellenfunktion, $\psi \cdot \psi^* dV$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, das (oder die) Teilchen in dem betrachteten (differenziellen) Volumen dV zu finden. Integriert über den ganzen Raum ergibt sich die **Normierungsbedingung**

$$\iiint \psi \cdot \psi^* = 1$$

Die Wellenfunktion ψ eines Systems errechnet sich aus der (für unsere Zwecke ausreichenden zeitunabhängigen)

Schrödingergleichung.

- Dabei ist (für unsere Zwecke), die **potentielle Energie** $U(x,y,z)$ des Systems als Funktion der Teilchenpositionen die einzige "Input"größe.
- Die (nebenstehende) Schrödingergleichung müssen wir **nicht** auswendig können; sie ist i.d.R. nicht leicht zu lösen.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial z^2} \right) + \left(U(x,y,z) - E \right) \cdot \psi(x,y,z) = 0$$

Exakte Lösungen zum Wasserstoffatom sind möglich, sie definieren die **Quantenzahlen** n , l , m und die zu einem dadurch gegebenen Zustand gehörende (konstante) **Gesamtenergie** E .

- Darüberhinaus muß der **Spin** s der Teilchen berücksichtigt werden. Das **Pauli Prinzip** postuliert, daß Teilchen mit halbzahligem Spin ($s = \pm 1/2; \pm 3/2, \dots$) **nicht** in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen.

Lösungen:

$$\psi = \psi_{n, l, m, s}(x, y, z)$$

Zugehörige Energien:

$$E = E_{n, l, m, s}$$

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

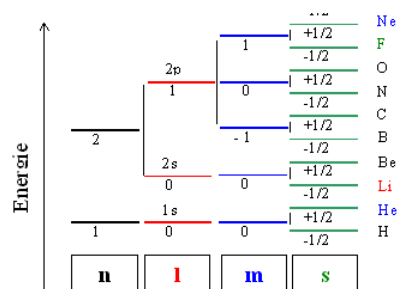
Nebenquantenzahl $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

Magnetische Quantenzahl $m = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l$

Spinquantenzahl $s = +1/2 \text{ oder } -1/2$

Die Übertragung auf beliebige Atome führt zu einem **Termschema** mit Besetzungssystematik. Dabei zeigt sich, daß gefüllte Schalen besonders stabil sind, es liegen Edelgase vor.

- Das Bestreben nach gefüllten Schalen regelt die "**Chemie**". Es kann quantifiziert werden durch die Materialparameter "**Ionisationsenergie**" und "**Elektronenaffinität**".



Fragebogen

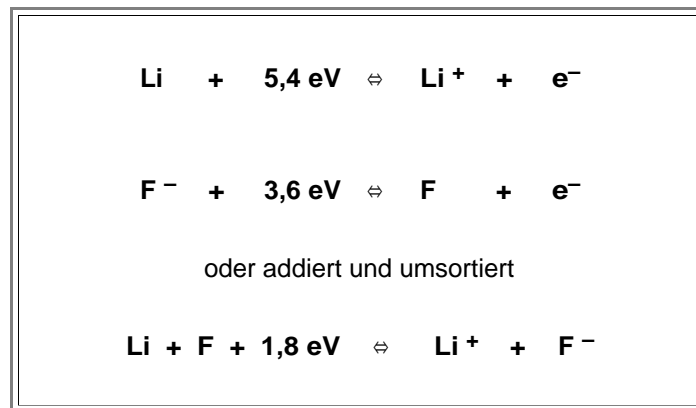
Multiple Choice Fragen zu 2.1

2.2. Bindungen

2.2.1 Ionenbindung

Die Ionenbindung ist die einfachste Bindungsart - sie lässt sich klassisch in guter Näherung durch die anziehende Wechselwirkung zweier ungleichnamig geladener "harter" Kugeln verstehen. Die anziehenden elektrostatischen Kräfte sind dabei **ungerichtet**. Egal in welche Raumrichtung r man schaut, die Kräfte sind immer dieselben. Auch bei exakter quantenmechanischer Betrachtung ändert sich kaum etwas gegenüber dem klassischen Bild.

- Wir bleiben beim Beispiel des **LiF** aus dem vorhergehenden Kapitel. Wir können die beiden Gedankenexperimente zusammenfassen: Erst wird dem **Li**-Atom ein Elektron entfernt (unter Aufwendung der Ionisationsenergie I), danach wird dieses Elektron dem **F** - Atom übergeben, wobei die Elektronenaffinitätsenergie A frei wird.
- Die Gesamtbilanz sieht dann so aus



Durch die **reine Ionisierung** ist also noch keine Energie gewonnen; im Gegenteil: Die Gesamtbilanz ist negativ! Um beide Atome zu ionisieren muß erstmal Energie in das System hineingesteckt werden.

- Wir haben aber auch noch **kein LiF** gebildet, denn unsere beiden Ionen sind weit voneinander entfernt. Wenn wir sie jetzt gedanklich einander nähern, wird durch die elektrostatische Anziehung Energie frei. Sie ist identisch zu der Energie, die wir bräuchten um die beiden Ionen, nachdem sie sich auf die minimal mögliche Distanz a_0 genähert haben - also **LiF** mit Bindungsabstand a_0 geformt haben - wieder zu trennen. Wir nennen diese Energie die **Bindungsenergie E'_{Bin}** der **Ionen** (nicht zu verwechseln mit der Bindungsenergie E_{Bin} der **Atome!**).
- Beschreiben wir etwas unpräzise unsere Ionen als Kugeln, ist a_0 natürlich nichts anderes als die Summe der beiden Kugelradien, also der **Ionenradien** r_1 und r_2 .
- E_{Bin} ist nun leicht zu erhalten. Wir müssen nur die Bindungsenergie berechnen, indem wir die Arbeit gegen die **Coulombkraft** $(q_1 \cdot q_2)/4\pi\epsilon_0 r^2$ durch integrieren von $r = a_0$ bis $r = \infty$ berechnen. (q ist dabei die jeweilige Ladung). Es gilt

$$E_{\text{Bin}} = \int_{a_0}^{\infty} \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2} \cdot dr$$

- Wir erhalten sofort

$$E_{\text{Bin}} = - \frac{q^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot a_0}$$

- und konkret $E_{\text{Bin}}(\text{LiF}) = -7,2 \text{ eV}$ für **LiF** mit einem gemessenen $a_0 = 0,2 \text{ nm}$.

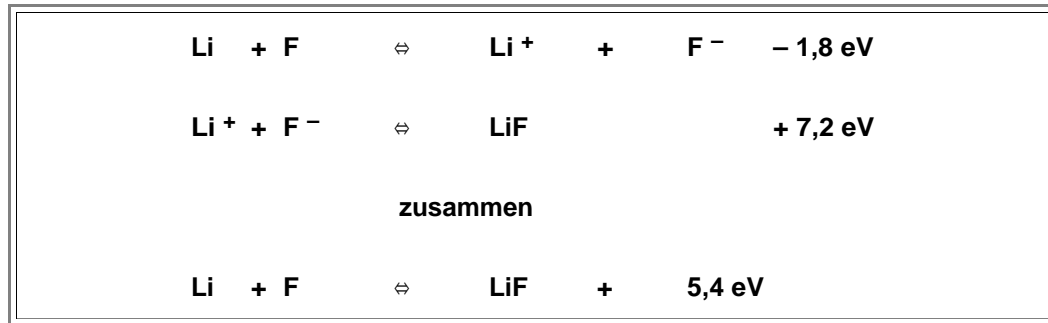
Dazu machen wir eine kleine Übung, um mit den elektrostatischen Maßeinheiten, mit dem elektrostatischen Potential und mit den Größenordnungen der betrachteten Energien etwas vertrauter zu werden.

Übung 2.2-1

Bindungsenergie

Dabei sind folgende Beziehungen eingeflossen:

- Die beiden Ladungen sind je eine positive und eine negative **Elementarladung e**; damit ist $q_1 \cdot q_2 = -e^2$
- Den Wert $a_0 = 0,2 \text{ nm}$ muß man natürlich **kennen**. Entweder entnimmt man (bei entsprechendem Rechengeschick) die beiden Ionenradien der Schrödingergleichung, oder man mißt sie im Experiment. Das geht, wie wir in Mat-Wiss II lernen werden, ganz einfach wenn man nicht nur ein **LiF** Molekül hat, sondern einen ganzen **LiF Kristall**.
- Damit können wir die Bindungsreaktion vervollständigen:



In Worten bedeuten diese Gleichungen:

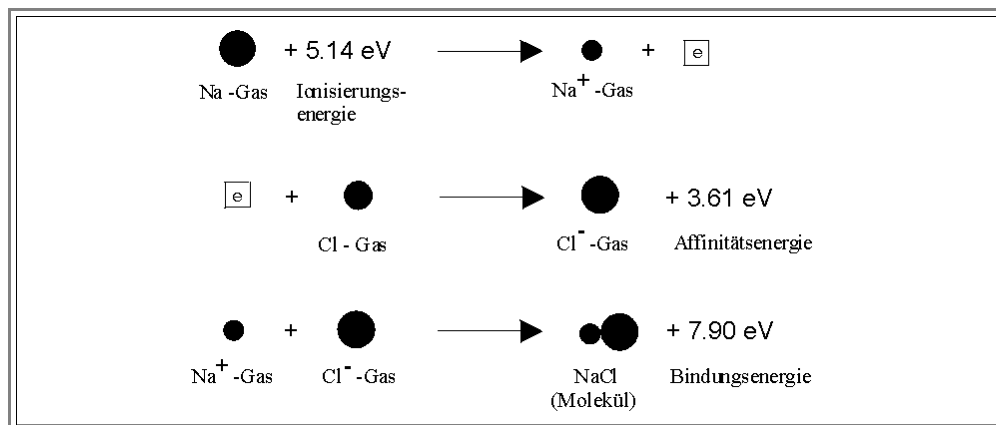
- Aus je einem **Li-** und **F- Atom** kann durch **Zufuhr** (Minuszeichen) von **(3,6 – 5,4) eV = – 1,8 eV** je ein **Li⁺-** und **F⁻- Ion** gemacht werden.
- Bei der Reaktion von **Li⁺** und **F⁻** zu einem **LiF Molekül** werden **+7,2 eV frei** (Pluszeichen), die mit den aufgewendeten **– 1,8 eV** für die Ionisation zu einer **Bindungsenergie** der Atome von **+5,4 eV** führen.
- Das ist eine **ganze Menge Energie** für zwei Atome, so daß wir mit einer kräftigen Reaktion rechnen dürfen, wenn **Li** und **F** in Kontakt kommen.

Allerdings wird die Reaktion nicht **von alleine** beginnen, denn zunächst werden die **– 1,8eV** benötigt um die Ionen zu erzeugen.

- In der Regel wird diese **Startenergie** durch die **thermische Energie** geliefert, die in einem **System** steckt, also in einer Ansammlung vieler Atome. Die **Energietönung** ist aber auf jeden Fall positiv (es wird Energie durch die Reaktion frei), so daß die Reaktion stattfinden "**möchte**".

Wir schauen und dies noch einmal für einen anderen Fall an: Die Bildung des **NaCl**-Moleküls aus **Na** und **Cl**.

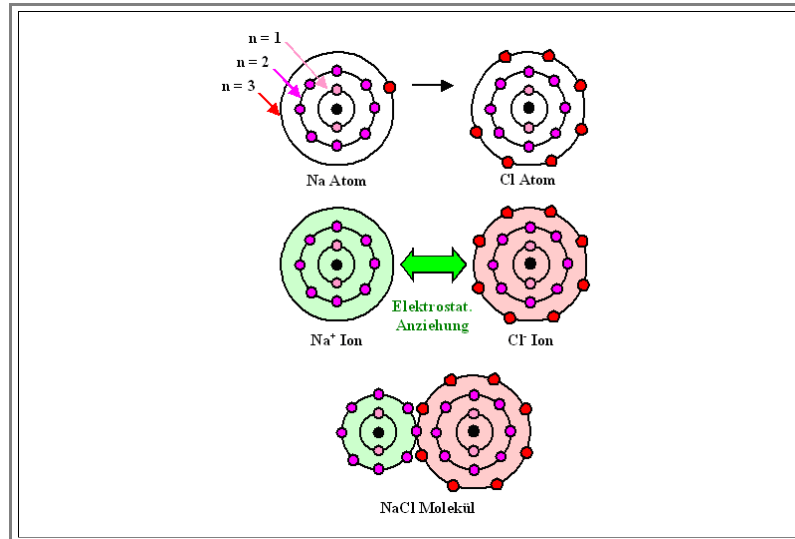
- Am Rande merken wir uns: Während **Na** und **Cl** in elementarer Form (**Cl** als **Cl₂** Molekül und gasförmig; **Na** als festes Metall) **sehr reaktive** und **sehr gefährliche** Stoffe sind (**Cl₂** wurde im 1. Weltkrieg als erstes Massenvernichtungsmittel der Menschheit eingesetzt; es ist ein Kampfgas!), ist **NaCl**, uns bekannt als **Kochsalz**, vergleichsweise harmlos.



Als Gedächtnisstütze bewähren sich häufig bewußt einfache (und damit in den Details unvollständige bis falsche Graphiken, die aber den **springenden Punkt** ganz deutlich herausarbeiten (bei der Ionenbindung kann man das fast wörtlich nehmen, denn der springende Punkt ist das vom Alkalimetall zum Halogen springende Elektron).

- Zunächst malen wir die Elektronenverteilung auf die diversen Schalen - ganz schematisch!
- Dann verteilen wir die Elektronen neu - **Li** verliert eines und **Na** gewinnt eines.
- Schließlich schematisieren wir den Endzustand.

Im "**Schalenbild**" malen wir für jede Hauptquantenzahl **n** einen Kreis, und symbolisieren die insgesamt zu dieser Hauptquantenzahl vorhandenen Elektronen mit kleinen Kreisen. Das sieht für die Ionenbindung **Na - Cl** dann so aus:



Das kann man sich spaßeshalber [im Link](#) auch mal animiert anschauen

Um zu sehen, wie man mit solchen schematisierten Graphiken umgeht, machen wir dazu eine kleine Übung.

Übung 2.2-3

Schema für andere Ionenkristalle

Wir haben jetzt verstanden, wie bei Vorliegen der Ionenbindung aus Atomen Ionen werden, die dann elektrostatisch zusammenhalten und Moleküle bilden. In der obigen Übung wird das Prinzip auch auf Moleküle mit mehr als 2 Atomen ausgeweitet - z.B. **CaF₂**.

- Aber ein Material, das nur aus **einzelnen Molekülen** besteht, ist, bei genauer Betrachtung, **immer** ein **Gas**. Denn wenn es flüssig oder fest werden soll, müssen Bindungskräfte **zwischen** den Molekülen wirksam werden, sonst halten sie nicht zusammen.
- Wir müssen uns also anschauen, wie man von **zwei** Ionen zu **vielen** kommt, vom **LiF - Molekül** zum **LiF - Festkörper**, oder, um einen Begriff schon vorwegzunehmen, der uns noch viel beschäftigen wird, zum **LiF - Kristall**.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.2.1

2.2.2 Vom Molekül zum Kristall - Potentialbild und Madelungkonstante

Bindungspotential und Potentialtopf

Es ist nicht nur lehrreich und eingängig, sondern an dieser Stelle auch sinnvoll und weiterführend, sich zunächst die idealisierten Vorgänge bei der **Ionenbindung** in abstrahierter Form graphisch vor Augen zu führen. Dazu tragen wir in ein **Energie - Abstands Diagramm** die relevanten Energieverläufe ein. Wir tun das zunächst nur für die **Ionen**.

- Dabei ist als erstes die potentielle Energie der Coulombanziehung (das elektrostatische **Potential**) d.h. die Energie der einen Ladung im Feld der anderen, zu berücksichtigen. Sie muß im Unendlichen = 0 sein und für den (hypothetischen) Abstand 0 mit $1/a$ gegen $-\infty$ streben. Wir können diese Kraft ohne weiteres berechnen; sie ergibt sich aus der vorstehenden **Kraftformel**. Das **anziehende** Potential verläuft demnach mit

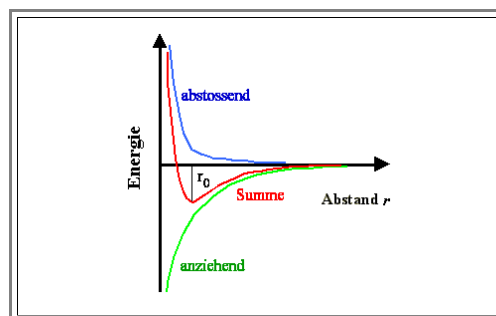
$$U_{an} = - \frac{A}{r}$$

- Wobei wir die Konstante einfach mit **A** kennzeichnen.
- Weiterhin müssen wir nun die **Abstoßung** in Betracht ziehen, die sich ergibt, wenn sich die Ionen zu nahe kommen. Denn sobald sich die Elektronenhüllen zu nahe kommen, oder sich gar durchdringen, sind die abstoßenden Kräfte zwischen den vielen Elektronen der inneren Schalen viel größer als die Anziehung auf der Basis nur einer Elementarladung.
- Genauer betrachtet müßte man jetzt Quantenmechanik treiben. Denn für die Elektronen des **Li** ist im Inneren des **F**-Ions kein Platz. Salopp betrachtet kann man sich vorstellen, daß selbst ohne die elektrostatische Abstoßung, die **Heisenbergsche Unschärferelation** und das **Pauli-Prinzip** dafür sorgen, daß man nicht allzuvielen Elektronen in einem gegebenen Volumen unterbringen kann

Leider haben wir keine Chance, die dadurch auftretenden Kräfte **auszurechnen** oder das zugehörige Potential zu ermitteln. Aber wir können uns fragen, was wir aus allgemeinem Wissen dazu sagen können. Das wird für alle praktischen Betrachtungen ausreichen (müssen).

- Zunächst kann man annehmen, daß die abstoßende Kraft ziemlich **ungerichtet** ist, denn die mittlere Elektronenverteilung in den Ionen ist halbwegs kugelsymmetrisch (die gerichteten **p**-Orbitale sind immer gefüllt).
- Klar ist auch, daß die abstoßende Kraft nicht spürbar ist, wenn die Ionen sich nicht unmittelbar berühren; für $a > a_0$ wird diese Kraft also klein sein und mit wachsendem Abstand schnell verschwinden.
- Genau beim Gleichgewichtsabstand wird abstoßende Kraft = Coulombkraft sein müssen, denn a_0 ist ja gerade der Abstand bei dem in Summe **keine** Kräfte mehr wirken.
- Für $a < a_0$ wird die abstoßende Kraft steil gegen $+\infty$ streben. Wir wissen das aus dem täglichen Leben, denn es ist bekanntlich sehr schwer, zwei (nichtbiologische) Körper ineinander zu schieben. Wo ein Körper ist, kann kein anderer sein, das wußte schon **Archimedes**. Und das ist so, weil wir sonst Atome auf ein Volumen konzentrieren würden, das erheblich kleiner ist, als die Summe der beiden individuellen Volumina. Eine merkliche Volumenreduzierung und damit Dichteerhöhung ist nur bei extremsten Drücken möglich, wie sie im Innern von manchen Sternen vorliegen.

Wir können also durchaus einen ungefähren Verlauf der abstoßenden Energie aufzeichnen; auf Details wird es uns hier noch nicht ankommen. Die Überlagerung der beiden Potentialkurven wird dann die potentielle Energie der Ionenbindung als Funktion des Abstandes darstellen. Das sieht so aus:



Die gesamte potentielle Energie, die ein Ion bei Annäherung an das Bezugsgion spürt ergibt sich durch direkte Addition der beiden Kurven. Diese Kurve des **Bindungspotentials** - man nennt diese Kurve auch **Potentialtopf** - ergibt sich dann automatisch so, daß:

- Im ∞ keine Kräfte wirken. daraus folgt, daß die Potentialkurve horizontal verläuft (Kräfte **F** ergeben sich aus einem Potential **U(r)** immer durch Differenzieren:

$$\underline{F} = - \nabla U(r)$$

$$F_x = - \frac{dU}{dx} \quad F_y = - \frac{dU}{dy} \quad F_z = - \frac{dU}{dz}$$

- Da bei Annäherung an den Abstand **r = 0** (entspräche der Verschmelzung der Ionen) die abstoßende Kraft (sie muß in der gewählten Konvention ein **negatives** Vorzeichen haben) extrem groß wird, muß das Potential steil nach oben laufen.
- Beim Gleichgewichtsabstand **r₀** (oder **a₀**, wir verwenden beide Symbole), der ja so definiert ist, daß auf das Ion **keine** Kräfte mehr wirken, hat das Potential ein Minimum, d.h. .

$$F(r = r_0) = 0$$

- Die Tiefe des **Potentialtopfes** gibt dann direkt die **Bindungsenergie** an. Denn die Bindungsenergie war die Arbeit, die nötig ist um das Teilchen ins ∞ zu bringen.

Um dieses Potentialtopfbild besser nutzen zu können, muß es in Formeln gefaßt werden. Dazu fehlt nur eine Formel für das **abstoßende Potential**. In einfachster, aber ausreichender (mathematischer) Näherung beschreiben wir die Abstoßung einfach durch

$$\text{Abstoßendes Potential} = U^{ab} = \frac{B}{r^m}$$

- Dabei ist zunächst offen ist, wie groß die Parameter **B** und **m** sind. Da aber die abstoßende Kraft sich sehr viel schneller mit **r** ändert als es die anziehende tut, wird **m >> 1** sein; Werte von **8 - 12** sind realistisch.

Damit erhalten wir für das Bindungspotential zweier **Ionen** die allgemeine **Potentialformel**

$$U_{\text{Bindg}} = - \frac{A}{r} + \frac{B}{r^m}$$

Das sieht nicht sehr nützlich aus, da **3** freie Konstanten in der Formel stehen: **A**, **B** und **m**.

- Für **A** können wir jedoch sofort den Wert aus dem Potential zwischen zwei geladenen Teilchen einsetzen. **A = e₁ · e₂ / 4π · ε₀**.
- Die Parameter **B** und **m** können wir zumindest durch physikalisch meßbare Größen ausdrücken, denn es gilt mit den obigen Bedingungen

$$U_{\text{Bin}}(r = r_0) = \text{Bindungsenergie } E_{\text{Bin}}$$

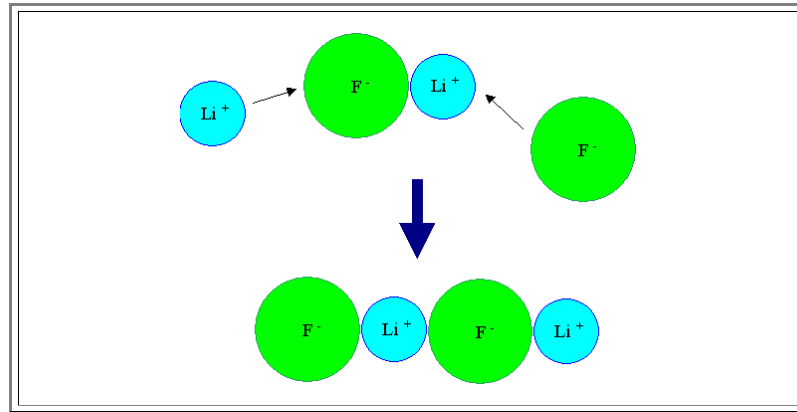
$$\frac{dU}{dr(r = r_0)} = 0$$

Unsere Potentialformel läßt sich damit so umschreiben, daß nur noch **E_{Bin}** und **r₀** als Parameter vorkommen. Wir werden von dieser Möglichkeit noch reichlich Gebrauch machen.

Vom Molekül zum Festkörper

Wir machen jetzt gedanklich aus einem *Molekül* mit Ionenbindung - z.B. wieder unser LiF - einen *Festkörper* (es wird automatisch ein *Kristall*).

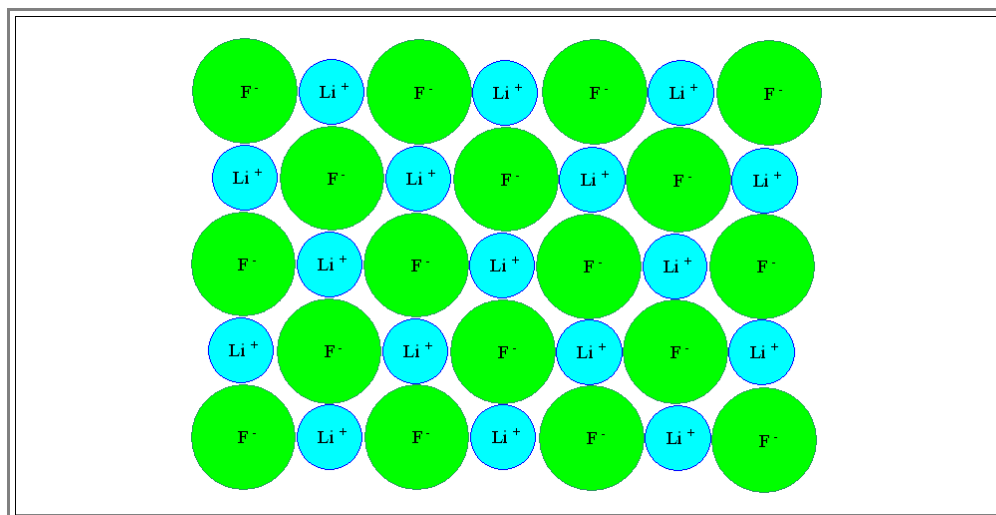
- Dazu nehmen wir das Molekül und addieren zunächst noch ein weiteres F^- und Li^+ Ion. Wir brauchen beide, wenn wir einen ungeladenen Körper produzieren wollen.
- Um das ganze einfach zu halten, beschränken wir uns vorläufig noch auf eine *eindimensionale* Welt; d.h. wir können weitere Ionen nur entlang der Bindungsrichtung r zuführen. Damit ist klar, daß wir das zweite F^- Ion an das schon vorhandene Li^+ Ion anlagern, und das 2. Li^+ Ion an das schon vorhandene F^- Ion.
- Das Ergebnis sieht dann so aus



Wenn wir jetzt das Bindungspotential für eines der 4 Ionen betrachten, z.B. für das äußere Li^+ Ion, müssen wir für das elektrostatische Potential die Wechselwirkung mit allen drei verbleibenden Ionen einsetzen. Den Nullpunkt wählen wir beim entferntesten F^- Ion; es gilt also für diesen *eindimensionalen* Fall:

$$U_{\text{Li}^+}(r) = - \frac{A}{r} + \frac{A}{r - r_0} - \frac{A}{r - 2r_0}$$

- Man kann diesen Ausdruck noch vereinfachen, wir aber wollen gleich für den *dreidimensionalen* Fall verallgemeinern.
- Dazu betrachten wir zunächst noch eine *zweidimensionale* Anordnung der Ionen. Die einzige mögliche Form die zeichnerisch sinnvoll ist sieht so aus:



Denken wir uns das ganze noch **dreidimensional** und nehmen wir dann **gedanklich** irgendein Ion aus dem Kristall heraus (mathematisch geht das; eine physikalische Umsetzung ist nicht nötig), müssen wir über alle Einzelpotentiale summieren.

- Statt der Formel mit den Summanden wie oben bekommen wir eine Summe mit ***N* - 1** Summanden, falls der Kristall aus ***N*** Ionen besteht.
- Wie wir summieren müssen, wird dabei davon abhängen, wie die Atome räumlich angeordnet sind. Das **kann**, aber **muß** nicht so sein wie im Bild gezeigt.
- Bei mit bloßem Auge sichtbaren Kristallen liegt ***N*** in der Gegend von **10²⁰**; man kann also gleich zu ∞ viel Summanden gehen (und dann integrieren statt summieren).
- Das ganze ist offenbar nur sinnvoll, wenn die Summen gegen einen **endlichen negativen** Wert konvergieren. Das müssen sie aber, weil sonst der Kristall nicht zusammenhalten würde.

Wenn man das alles macht, erhält man ein verblüffend einfaches und ganz allgemeines Ergebnis. Die [Potentialformel](#) von oben ändert sich nur ganz wenig, sie lautet jetzt

$$U_{\text{Bindg}} = -\alpha_m \cdot \frac{A}{r} + \frac{B}{r^m}$$

Es wird also nur der anziehende Teil durch Multiplikation mit einer Konstanten etwas modifiziert. Der abstoßende Teil ist nicht betroffen, da die Kräfte so schnell abfallen, daß Ionen in größerem Abstand gar nicht "gespürt" werden.

- Die Konstante α_m , die sich aus der Summation ergibt, heißt **Madelungkonstante**, nach dem Festkörperphysiker **Madelung**.
- Der exakte Wert der **Madelungkonstanten** hängt natürlich von den Ionensorten und den damit verknüpften Bindungslängen sowie der dreidimensionalen Anordnung ab.
- Typische Werte für einige Ionenkristalle sind

Kristall (Molekülformel)	Kristalltyp (kommt später)	Madelungkonstante α_m
NaCl	kubisch-flächenzentriert	1,748
CsCl	kubisch-raumzentriert	1,763
ZnS	kubisch-diamant	1,638
ZnS	hexagonal	1,641
CaCl	kubisch-primitiv	2,365
CaF ₂	kubisch-flächenzentriert	5,039
CdCl ₂	hexagonal	2,244
ZnO	hexagonal	1,498
SiO ₂	hexagonal	2,219
Al ₂ O ₃	Rhomboedrisch	4,172

Die Ionen sind also in einem Kristall stärker gebunden als im Molekül. Das muß auch so sein, denn sonst würde sich aus Molekülen oder Ionen nie ein Festkörper formen.

- Stärkere Bindung (**positive** Madelungkonstante) heißt ja, daß Energie frei wird, wenn sich aus einzelnen Molekülen ein Festkörper bildet (Beim Gefrierpunkt). Und noch gehen wir davon aus, daß immer der **energetisch niedrigste Zustand** begünstigt wird.
- Eine **negative** Madelungkonstante würde bedeuten, daß man Energie braucht, um einen Festkörper zu bilden - er würde also nicht stabil sein.

Wer es noch genauer wissen möchte (und vielleicht selbst probieren will, wie leicht oder schwer es ist, Madelungkonstante auszurechnen), betätigt den [Link](#).

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.2.2

2.2.3 Kovalente Bindung

Bei der Ionenbindung war die Ausgangslage, daß sich verschiedene Atome, die zum einen zu wenige und zum anderen zu viele Elektronen haben (immer bezogen auf gefüllte Schalen) zusammentun, und dabei Elektronen von einem Partner zum andern transferiert werden (siehe auch [Quantenmechanik-Skript](#)).

Kovalente Bindungen in Reinkultur liegen vor, wenn zwei Atome, die beide **zu wenig** Elektronen haben, sich verbinden. Beispiele sind

- Die **Halogenide** in Gasform: **F₂**, **Cl₂**, **Br₂**, usw.
- Viele typischen **Gase**: **O₂**, **N₂**, **NH₃** (Ammoniak), **CO₂**, usw.
- Festkörper** wie z.B. **Si**, **Ge**, **C** (in der Form des Diamanten), **GaAs** (Galliumarsenid) und andere.

Das Grundprinzip ist immer dasselbe: Die Atome **teilen sich den Mangel**, dabei geht es ihnen viel besser als wenn jedes seinen Elektronenmangel alleine bewältigen muß.

- Korrekt ausgedrückt bedeutet dies, daß sich Orbitale (in der Regel **p**-Orbitale), die nur teilweise besetzt sind, sich beim Näherkommen überlappen und, je nach Vorzeichen, **ein** gemeinsames Orbital bilden können, das gleichberechtigt zu beiden Atomen gehört, und das es in **zwei** Varianten gibt.
- In erster Näherung haben wir eine Überlagerung der beiden individuellen Orbitalwellenfunktion ψ_1 und ψ_2 zu einem Molekülorbital ψ_{Mol} in der Form

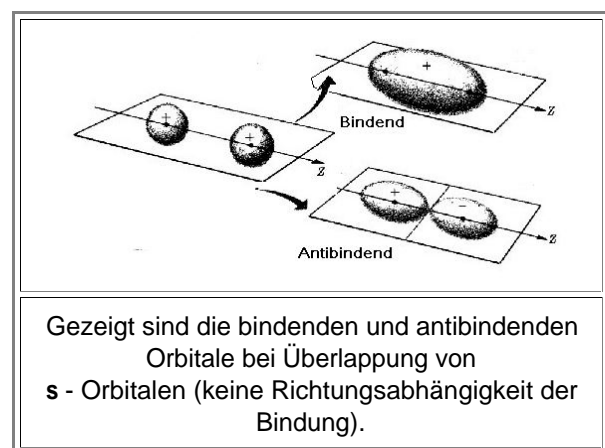
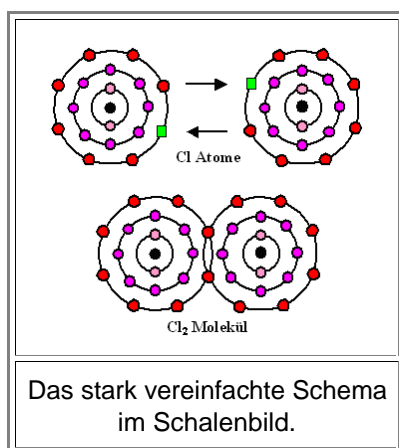
$$\psi_{\text{Mol}} = A_1 \cdot \psi_1 \pm A_2 \cdot \psi_2$$

- Die **A_i** sind Konstanten; eine davon ergibt sich die sich aus der [Normierungsbedingung](#), die andere müßte aus einer Lösung der Schrödingergleichung für das Molekül ausgerechnet werden.

Nur **eines** der beiden möglichen Summenorbitale führt zur Energieabsenkung und damit zur Bindung. Das andere führt zur Energieerhöhung; es ist **"antibindend"**. Diese **antibindende Orbitale** sind zwar nicht unwichtig (schließlich will man eine Verbindung auch wieder lösen können; dies geschieht bei Energiezufuhr durch Anheben der Elektronen in das antibindende Orbital), sollen uns aber hier nicht weiter interessieren.

- Aus Sicht des Einzelatoms kann das (gemeinsame und bindende) Orbital jetzt voll besetzt sein, den es sind ja zwei Elektronen da, d.h. die Edelgaskonfiguration ist erreicht.
- Kovalente Bindungen können dabei zwischen gleichartigen Atomen (z.B. **C - C**) oder verschiedenen Atomen auftreten (z.B. **Si - C** oder **C - H**).
- Die entstehenden Moleküle werden durch die gerichtete kovalente Bindungen eine durch die Symmetrie der beteiligten Orbitale genau festgelegte räumliche Geometrie erhalten.

Dazu zwei schematischen Darstellungen; das schematische Schalenbild [wie zuvor](#) und die Bindung im **Orbitalbild**



- Die Orbitaldarstellung führt natürlich viel weiter als die Schalendarstellung; insbesondere erkennt man sofort Bindungsrichtungen, und auch Dinge wie Doppel- und Dreifachbindungen lassen sich gut darstellen. Im [Link](#) gibt es besonders wichtige Beispiele.

Ein letzter Punkt muß noch eingeführt werden, um die Möglichkeiten der Quantentheorie für kovalente Bindungen voll auszuloten und insbesondere die für uns wichtige **Si - Si** (und damit auch die chemisch ähnliche **C - C**) Bindung verstehen zu können. Es handelt sich um das Phänomen der **Hybridisierung**.

- Einfach gesagt, bilden sich dabei aus **s**- und **p**-Orbitalen neue Misch- oder eben **Hybridorbitale**.
- Das ist erlaubt, denn die **Linearität** der Schrödingergleichung führt grundsätzlich dazu, daß wenn ψ_1, ψ_2 , usw. Lösungen der Schrödingergleichung sind, auch jede **Linearkombination** dieser Lösungen, z.B. $\psi = a\psi_1 + b\psi_2$ die entsprechende Schrödingergleichung löst (wobei **a** und **b** beliebige Koeffizienten sind, die allerdings der **Normierungsbedingung** genügen müssen).
- Bei einem Einzelatom werden die Elektronen jedoch von dieser Möglichkeit **keinen Gebrauch machen**, weil sich die **Energie dabei erhöht**. Anders jedoch bei Bindungen. Durch die Bildung geeigneter **Hybridorbitale** läßt sich die Überlappung der Orbitale mit anderen Atomen maximieren und damit Energie gewinnen.
- Insbesondere bei **C, Si, Ge**, wäre es günstig, die Orbitale so zu rearrangieren, daß **4 Keulen gleichverteilt** in den Raum hinausragen; jede mit einem Elektron besetzt. Damit ist optimaler Andockplatz für die **4** benötigten Partner geschaffen und größtmögliche Symmetrie erzielt.
- Passende Orbitale lassen sich durch Kombination der **s**- und **p**-Orbitale darstellen. Die Linearkombinationen

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z)$$

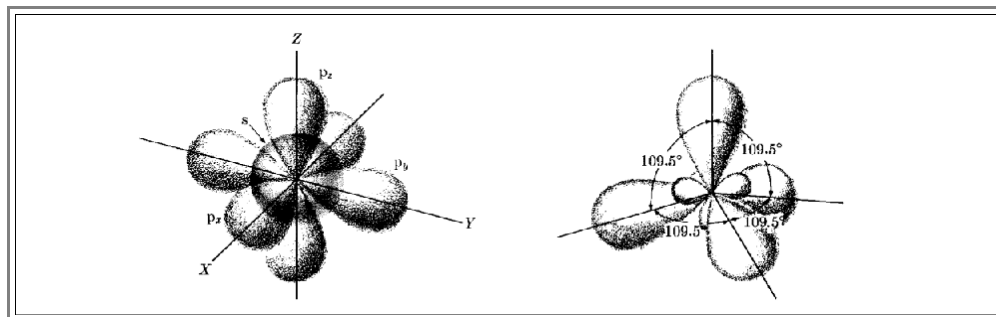
$$\psi_2 = \frac{1}{2} (s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} (s - p_x - p_y - p_z)$$

- (mit den Bezeichnungen **s** und **p** für die entsprechenden Wellenfunktionen) bilden genau die gewünschten **4 "sp³ - Hybridorbitale"**; sie sind mit je einem Elektron besetzt.
- (Die Nomenklatur weicht hier etwas von der **alten Schreibweise** ab: Bei **Einzel**orbitalen bezeichnet die hochgestellte Zahl die Zahl der **Elektronen**, die im konkreten Fall das Orbital besetzen; bei **Hybrid**orbitalen aber die Zahl der **Orbitale**, die an der Hybridisierung teilnehmen - so ist sie nun mal, die Chemie!)

Die bildliche Darstellung sieht so aus:



Links die Kugel- und Keulendarstellung der reinen **s**- und **p**-Orbitale; rechts die **sp³ Hybridorbitale**.

- Links wäre das **s**-Orbital mit **2** Elektronen voll besetzt; in den **8** Keulen der **p**-Orbitale sind die restlichen **2** Elektronen der Elemente **C, Si, Ge**. **Keine gute Anordnung um 4 weitere Atome zu binden**.
- Im den **sp³ Hybridorbitalen** sind dagegen **4** mit je einem Elektron besetzte Keulen vorhanden. Die Orbitale liegen nicht mehr in Richtung der Seitenkanten eines Würfels, sondern zeigen vom Zentrum in die Ecken eines gleichseitigen Tetraeders mit dem **Tetraederwinkel 109,5°**.
- Setzt man wie mit einem Steckbaukasten jetzt viele solche Atome entlang der Keulennachsen zusammen, entsteht **zwingend** ein Kristall mit spezifischer Struktur - der **Diamantstruktur**.

Ohne in mehr Details zu gehen, können schon folgende Schlußfolgerungen gezogen werden

- Die Bindungskräfte sind im allgemeinen **stark gerichtet**, denn kovalente Bindungen liegen nur bei **p**- und **d**-Orbitalen vor und sind dann im wesentlichen nur entlang der Orbitalachse wirksam. (**s**-Orbitale, die nur mit einem Elektron besetzt sind, fallen, abgesehen vom **H₂** Molekül, immer unter die Rubrik "ein Elektron zuviel", und damit unter die [Metallbindung](#)).
- Falls mehr als ein Elektron fehlt, wird eine Zweierbeziehung nicht ausreichen um alle Partner glücklich zu machen - es werden so viele Partner benötigt wie Elektronen fehlen. Daraus lassen sich allgemeine Strukturbildungsprinzipien für die **Elemente mit 1 - 4** fehlenden Elektronen ableiten, die wir aber hier nicht näher betrachten wollen sondern in einem [extra Modul](#).
- Obwohl sich die Atome jetzt etwas "durchdringen" (ihre Elektronenwolken müssen sich ja überlappen), werden wieder erhebliche abstoßende Kräfte auftreten, wenn der Bindungsabstand unterschritten wird. Wir können das zugehörige Potential **entlang der Bindungsachse** wieder mit folgender Gleichung approximieren

$$U_{ab} = \frac{B}{r^m}$$

- Wobei natürlich **B** und **m** für jedes Bindungspaar anders sein müssen.

Die anziehende Wirkung ist jetzt **nur** quantentheoretisch begreifbar und berechenbar - wir müssen die Schrödingergleichung für **2** Atome lösen.

- Da wir das nicht können, argumentieren wir ähnlich wie bei der abstoßenden Kraft der Ionenbindung und landen bei der Näherungsformel für das anziehende Potential :

$$\text{Anziehendes Potential} = U_{an} = - \frac{A}{r^n}$$

Damit ergibt sich für das gesamte Bindungspotential **entlang der Bindungsachse**

$$U_{\text{Bindg}} = - \frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

Auch bei der anziehend Kraft gibt es jetzt einen Exponenten **n**, der erheblich größer als **1** sein wird. Trotzdem ergibt sich in der Überlagerung der Potentiale wieder ein Potentialtopf mit den gleichen [allgemeinen Eigenschaften](#) wie schon bei der Ionenbindung.

- Insbesondere ist der **Bindungsabstand** **r₀** und die **Bindungsenergie** direkt aus dem Potentialtopf ablesbar.
- Wiederum lassen sich damit zwei der vier Parameter in obiger Gleichung substitutionieren.

Die Richtungsabhängigkeit der kovalenten Bindung sorgt für spezifische Strukturen nicht nur bei Verbindungen zwischen gleichen Elementen, sondern natürlich auch bei Verbindungen zwischen verschiedenen Elementen. Dabei kommt bei Verbindungen der [Gruppe IV](#) (**C, Si, Ge, ...**) insbesondere die [sp³ Hybridisierung](#) zum Tragen.

- Die für die Hybridisierung notwendige Energie wird mehr als aufgewogen durch die hohe Symmetrie in dieser Anordnung. Um dies zu verstehen, machen wir eine kleine Übung und versuchen, Moleküle und Kristalle mit verschiedenen Hybridisierungen zu bilden.

Übung 2.2-4

Molekül- und Kristallbildung aus
Bindungssymmetrien

Noch ein letztes Wort zur **Nomenklatur**. Überlappen sich die Keulen der **p** - Orbitale **entlang ihrer Keulenachse**, erhält man eine starke Bindung; sie heißt allgemein **σ-Bindung**

Erfolgt der Überlapp (viel schwächer) **senkrecht zur Keulenachse**, spricht man von **π-Bindung**. Vor allem in den organischen Kohlenstoffverbindungen kommen beide Bindungstypen reichlich vor. Im [Link](#) sind noch einige Darstellungen wichtiger Moleküle mit kovalenter Bindung zu sehen und einige zusätzliche Besonderheiten der kovalenten Bindungen zu finden.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.2.3

2.2.4 Metallbindung

Wir haben noch den Fall zu behandeln, daß die Atome, die sich verbinden wollen, **zuviel** Elektronen haben. Damit kommen wir zur **Metallbindung**.

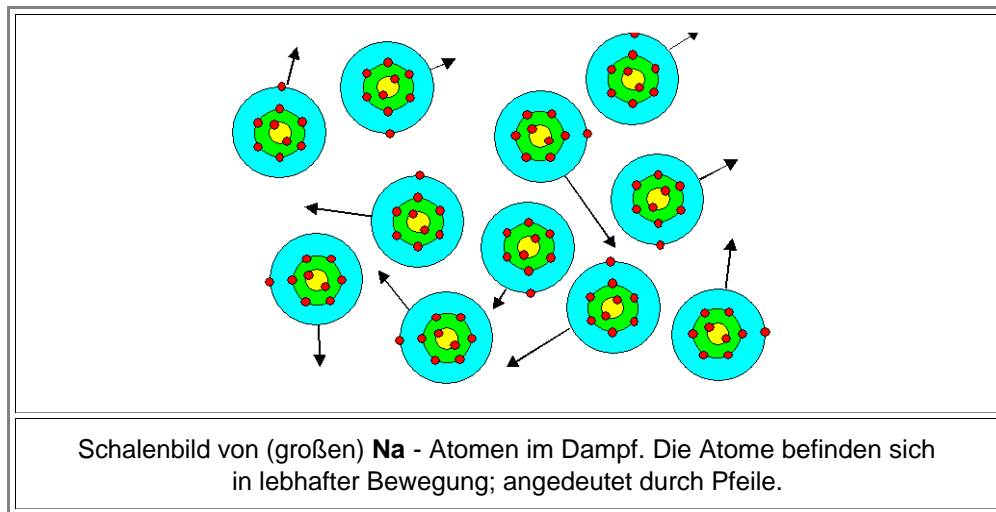
Was dann geschieht, zum Beispiel wenn sich metallisches Natrium bildet, ist **einfach** zu beschreiben, aber sehr **schwer** zu berechnen (wir werden aber im Rahmen der **Bändertheorie** noch teilweise darauf zurückkommen):

- Die Atome geben ihre überschüssigen Elektronen einfach an den entstehenden Festkörper ab; es entsteht eine Art **Elektronengas** innerhalb des Körpers. In diesem negativ geladenen Elektronengas sitzen die positiv geladenen Ionen wie die Rosinen im Teig. Obwohl sich die Ionen abstoßen, vermittelt das negativ geladenen Kontinuum des Elektronengases eine Bindungskraft.

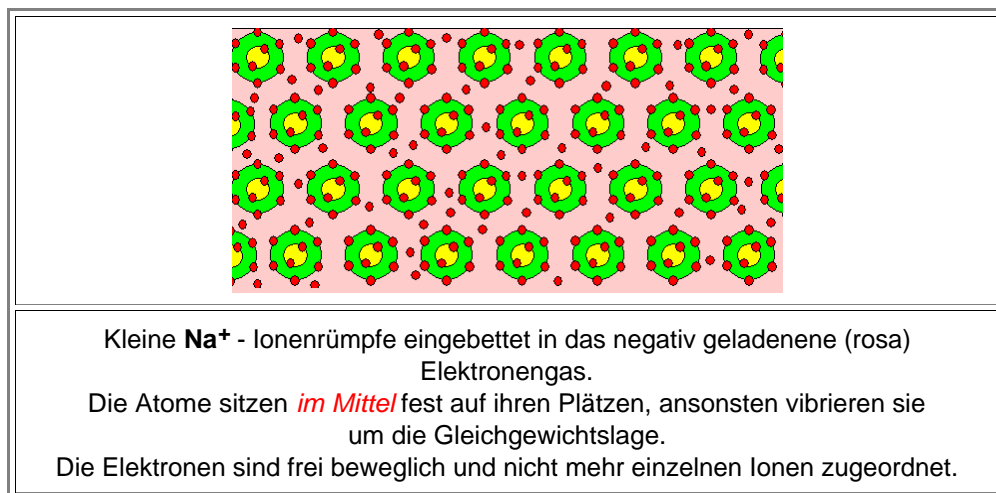
Betrachten wir zunächst **Na Dampf**, so sehen wir (im Bild unten) **einzelne** Atome, die ohne viel gegenseitige Wechselwirkung wild durcheinander fliegen.

- Es bilden sich **keine Na** - Moleküle, wie etwa beim **Cl**, denn die **Na** - Atome haben durch Bindungen mit nur einem oder wenigen **Na**-Partnern nichts zu gewinnen.

- Allenfalls werden wir ein paar **lonen** und entsprechend viel einzelne freie Elektronen finden.



Aber beim Abkühlen der vielen **Na** - Atome bildet sich irgendwann **metallisches Na**, vermittelt durch die Metallbindung, die nur im Verbund sehr vieler Atome wirkt. Die **Na** - Ionen sitzen in dann regelmäßiger Anordnung in ihrem Elektronengas; allenfalls die Atome an der Oberfläche des festen Körpers haben Probleme.



Die **Wellenfunktionen** ψ der freien Elektronen haben jetzt keine Ähnlichkeit mehr mit den Orbitalen von am Atom gebundenen Elektronen.

- Die freien Elektronen sind offenbar **überall im Festkörper mit gleicher Wahrscheinlichkeit zu finden**; sie sind "ausgeschmiert".
- Die Bindungskräfte zwischen den Atomen sind völlig ungerichtet.
- Wiederum lassen sich die Bindungskräfte zwischen den Atomen am besten in der Näherung der Potentialformel beschreiben, die wir schon von der Ionenbindung und der kovalenten Bindung kennen:

$$U_{\text{Bindg}} = - \frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

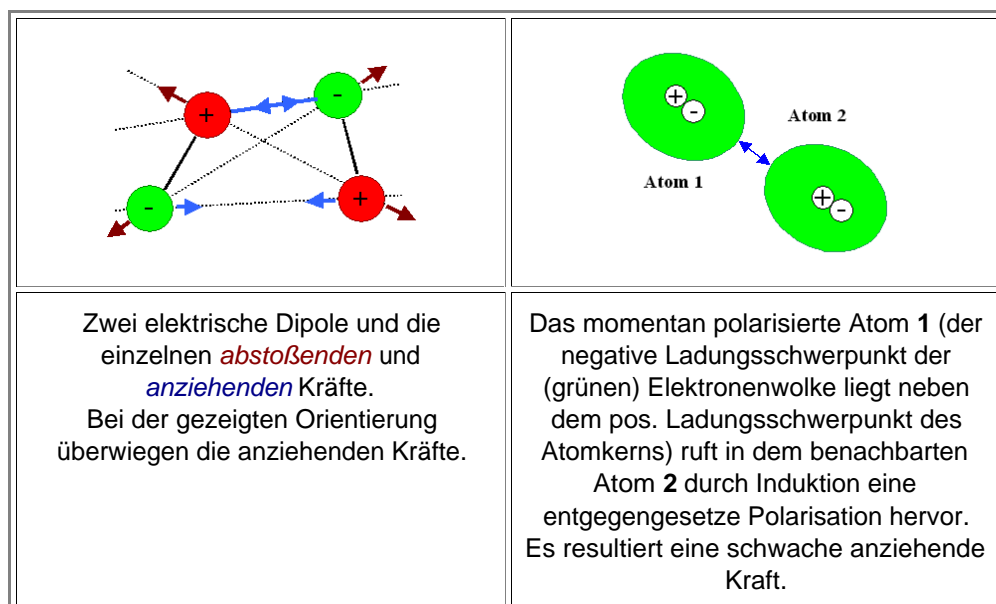
Die 4 Konstanten **A, B, m, n** sind natürlich für die gewählten Atome spezifisch; zwei davon lassen sich wieder durch den Bindungsabstand a_0 und die Bindungsenergie E_{Bind} ausdrücken.

Wir wollen uns aber nicht weiter mit der Metallbindung beschäftigen, sondern betrachten, nachdem wir die sogenannten **sekundären Bindungen** noch gestreift haben, die Bindungen von der allgemeineren Warte der "**Potentialtöpfe**" aus.

Fragebogen
Multiple Choice Fragen zu 2.2.4 folgende

2.2.5 Sekundärbindungen

- Die bisherigen Beispiele von Bindungstypen - ionisch, kovalent, metallisch - beschrieben immer recht **starke** Bindungen.
- Will man die entsprechenden Moleküle oder Festkörper wieder in ihre Atome zerlegen, muß man - soweit wissen wir Bescheid - in der Regel beträchtliche Energien aufwenden. Macht man das durch **Wärmezufuhr**, brauchen wir Temperaturen von mehreren hundert wenn nicht gar tausend Grad Celsius.
- Die unmittelbare menschliche Erfahrung, das Leben an sich, beruht aber auf **schwachen** Bindungen, die schon bei ungefähr **Raumtemperatur** aufgehen können.
- Nur dann haben wir die Möglichkeit, nützliche Stoffe aus irgendwelchen Ausgangsprodukten zu synthetisieren ohne dabei zu verbrennen. In anderen Worten: Wir können atmen, uns bewegen, verdauen, lieben, denken: Leben ist möglich.
- Dazu gehört auch noch, daß es viele, für Lebewesen oft extrem nützliche Substanzen gibt, die Schmelzpunkte weit unterhalb der Raumtemperatur haben und damit erst Leben ermöglichen: **O₂, N₂, H₂O** usw.
- Es muß also noch Bindungstypen geben, die wir bisher nicht behandelt haben. Wir können fragen: Welche Kräfte zwischen Atomen und Molekülen führen dazu, daß sich z. B. die folgenden festen Substanzen bilden können?
- Edelgas-Kristalle** (gibt es für alle Edelgase außer **He** bei sehr tiefen Temperaturen). Eigentlich haben die Edelgase überhaupt keinen Grund, Bindungskräfte zu entwickeln - sie müßten auch noch bei sehr tiefen Temperaturen gasförmig sein.
 - Eis** (gefrorenes Wasser). Was führt zu Kräften zwischen den **H₂O** - Molekülen?
 - DNS**. Was hält die beiden Spiralen der Doppelhelix zusammen - aber nur so stark, daß die Bindungen wie in einem Reißverschluß bei der Zellteilung leicht zu öffnen sind.
- Die entsprechenden Bindungsarten - es gibt mehrere davon - heißen allgemein **Sekundärbindungen** weil sie in der Regel (nicht beim Edelgaskristall) zwischen Molekülen wirken, die durch starke **Primärbindungen** zusammengehalten werden. .
- Sie sind aus biologischer Sicht alles andere als sekundär: Sie ermöglichen erst die **Biologie**.
- Eine der beiden wichtigsten Sekundärbindungen heißt nach ihrem "Entdecker" **van der Waals Bindung**. Die van der Waals Bindung kommt von den anziehenden Kräften zwischen günstig orientierten **elektrischen Dipolen**. Zwei Fälle müssen unterschieden werden.
- Betrachten wir Moleküle, die von Haus aus Dipolcharakter haben, d.h. in denen die Ladungsschwerpunkte der beteiligten Atome nicht aufeinander liegen - siehe das Beispiel im [Link](#) - wird es bei entsprechender Orientierung ein anziehendes Potential geben, das mit $1/r^6$ abfällt.
 - Aber auch Atome oder Moleküle, die von Haus aus kein Dipolmoment haben - z.B. Edelgasatome - haben nur **im zeitlichen Mittel** keinen Dipolcharakter. **Momentan** jedoch, werden die Elektronen nicht kugelsymmetrisch verteilt sein, sondern ihr Ladungsschwerpunkt wird um die Kernposition herum fluktuieren.
- Und ein solcher **momentaner Dipol** kann ein benachbartes Atom etwas **polarisieren** - d.h. ein kleines Dipolmoment induzieren. Im Endeffekt entwickelt sich eine sehr schwache anziehende Kraft zwischen die den **induzierten** Dipolen, die wiederum mit $1/r^6$ abfällt.
- Beide Möglichkeiten sind hier schematisch gezeigt:



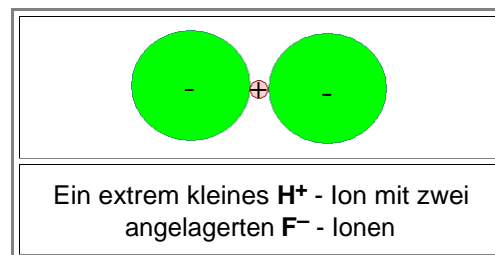
Diese **Dipol - Dipol Wechselwirkung** ist verantwortlich für viele der bindenden Kräfte, die letztlich dazu führen daß (außer **He**) **alle** Elemente bei tiefen Temperaturen gefrieren und einen Festkörper bilden.

- Bei **statistisch induzierten** Dipolen wie bei den Edelgasen hat die Bindung **keine** Vorzugsrichtung. Bei **festen Dipolen** wird natürlich die Anordnung favorisiert, bei der Dipole besonders günstig relativ zueinander orientiert sind.
- Wiederum ist eine Näherungsbeschreibung im Potentialbild möglich und sinnvoll - Beispiele im [Link](#). Da das Kraftgesetz wie bei der Ionenbindung bekannt ist, lautet die entsprechende Gleichung

$$U_{\text{Bindg}} = - \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^m}$$

Es bleibt noch die sogenannte **Wasserstoffbrückenbindung** zu besprechen. Sie sorgt nicht nur in vielen biologischen Molekülen für den Zusammenhalt zwischen Teilbereichen, sondern ist insbesondere für die Bildung von Eis (= gefrorenes **H₂O**) verantwortlich.

- Am einfachsten stellt man sich die **Wasserstoffbrückenbindung** als eine Unterart der Ionenbindung vor. Obwohl der Wasserstoff normalerweise kovalente Bindungen eingeht - siehe die Beispiele im [Link](#) - wird er im Gespann mit extrem **elektronegativen** Atomen - z.B. **F**, **O** und **N** - seines einzigen Elektrons mehr oder weniger beraubt; es wechselt weitgehend zum elektronegativeren Element.
- Im Extremfall eines möglichen Gedankenexperiments läge dann eine Ionenbindung vor, bei der der positiv geladene Partner - nämlich das nur noch aus dem sehr kleinen Kern bestehende Wasserstoffion - zwei der riesigen negativen Ionen binden kann.
- Wir erhalten folgende Schemazeichnung



Klar ist, daß das **H⁺** - Ion allenfalls **zwei** der Riesen binden kann; für ein drittes **F⁻** oder auch **O⁻** - Ion ist kein Platz mehr.

- Der Extremfall der totalen Ionisierung des Wasserstoffs wird zwar in der Realität nicht vorkommen; es reicht aber auch eine nicht **100%**-ige Verschiebung des Wasserstoffelektrons um die Effekte der Wasserstoffbrückenbindung zu erhalten.
- Überall, wo Wasserstoff an **F**, **O** oder **N** hängt, gibt es damit noch die Möglichkeit, eine relativ schwache Bindung auf der anderen Seite des **H** - Atoms einzugehen - es bildet sich eine "**Wasserstoffbrücke**".
- Dabei ist die Geometrie der Bindungen durch die Form der Moleküle vorgegeben. In biologischen Substanzen sind es oft Wasserstoffbrücken, die den langen Eiweißketten ihre typische Knäuelform geben, denn die Stellen in der Kette, an denen Wasserstoffbrücken gebildet werden können, müssen durch richtige Faltung aufeinandertreffen.
- Auch das gewöhnlich Eis, das jeden Winter die Umsätze der Autoreparaturwerkstätten nach oben treibt, verdankt seine Kristallstruktur der Wasserstoffbrückenbindung. Die Moleküle des Wassers in ihrer typischen Gestalt passen nur in ganz spezifischer Weise aneinander; sie formen einen **Kristall**.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.2.4,
2.2.5, folgende

2.2.6 Gemischte Bindungen und allgemeine Eigenschaften

Ionienbindung, kovalente Bindung und Metallbindung in der behandelten Art sind Idealisierungen, Extremformen der *realen Bindungen*. Es gibt zwar viele Moleküle und Festkörper, in denen diese Bindungen weitgehend in Reinkultur vorliegen, im allgemeinen Fall jedoch sind Bindungen *gemischt*. Beispiele dafür:

Mischung von *Metallbindung und kovalenter Bindung*.

- Bei Metallen kann trotz Metallbindung noch eine kovalente Komponente vorliegen, damit kommen bei der Anordnung der Atome zu einem Festkörper gerichtete Kräfte ins Spiel - z.B. beim Eisen (**Fe**); das hat Konsequenzen für die resultierende Kristallstruktur.

Mischung von *Metall- und Ionenbindung*.

- Bei Metallen die aus zwei Atomsorten bestehen (man nennt das **Legierungen** oder intermetallische Verbindungen) treten in der Regel *ionische* Bindungskomponenten auf, insbesondere wenn sich die Metalle in ihre Elektronegativität stark unterscheiden. Denn dann wird ein gewisser Elektronentransfer zum elektronegativeren Element erfolgen; die Atome unterscheiden sich dann in ihrem Ladungszustand.
- So haben beispielsweise **Al - Li** Legierungen eine starke ionische Komponente ([Elektronegativität Al](#) oder **Li** = 1,5 bzw. = 1,0; während **Al - V** Legierungen nur metallische Bindungen aufweisen (Elektronegativität von **V** = 1,5 wie **Al**)).

Mischung von *kovalenter und ionischer* Bindung.

- Nichtmetalle, z.B. Oxide wie **SiO₂**, oder Halbleiter und Halbmetalle wie **GaAs** oder **SnO₂**, besitzen kovalente und ionische Anteile. Wiederum wächst der ionische Anteil mit der Differenz der [Elektronegativitätswerte](#).
- Der kovalente Anteil **Ko** läßt sich mit Hilfe der folgenden Faustformel abschätzen

$$K_o = \exp - 0,25 \cdot (\Delta X)^2$$

- Dabei ist ΔX die Differenz der Elektronegativitätswerte.
- Als Beispiel bestimmen wir den kovalenten Bindungsanteil im Quarz (**SiO₂**). Die Elektronegativitätswerte von **Si** und **O** sind ca. [1,8 bzw. 3,5](#). Damit ergibt sich nach obiger Gleichung

$$K_o = \exp - 0,25 \cdot (3,5 - 1,8)^2 = 0,486$$

- Damit hat etwa die "Hälfte" der Bindung kovalenten Charakter. Die Konsequenz ist, daß die Richtungsabhängigkeit der kovalenten Bindung im **SiO₂** die Kristallstruktur bestimmt.

2.2.7 Merkpunkte zu Kapitel 2.2: Bindungen

Man kann **vier** Bindungstypen unterscheiden: Ionische, kovalente, Metall- und Sekundärbindungen.

Die anziehenden Kräfte der **Ionenbindung** sind rein elektrostatisch. Das zugehörige Potential ist das Coulomb Potential; wir haben

$$U_{\text{anz}}(\text{Molekül}) = - \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

In einem **Kristall** muß aber die Wechselwirkung mit allen anderen Ionen berücksichtigt werden, die abwechselnd anziehend oder abstoßend ist. Dies äußert sich in einer um die **Madelung Konstante** modifizierten potentiellen Energie der elektrostatischen Interaktion.

$$U_{\text{anz}}(\text{Kristall}) = - \alpha \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

Die abstoßenden Kräfte sind quantenmechanisch und nur näherungsweise durch das nebenstehende Potential **$U_{\text{anziehend}} = B/r^m$** beschreibbar. Ionische Bndungen sind damit **ungerichtet**.

$$U_{\text{abs}}(\text{Molekül/Kristall}) = \frac{B}{r^m}$$

Damit ergibt sich ein Gesamtpotential für die ionische Bindung im Kristall mit der Form

$$U_{\text{gesamt}}(\text{Kristall}) = \frac{B}{r^m} - \alpha \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

Kovalente Bindungen entstehen durch Überlapp teilbesetzter Orbitale. Sie sind damit im Falle von **p, l, ...** Orbitalen **gerichtet**.

Das Bindungspotential (in Bindungsrichtung) ist durch Lösungen der S.-Gleichung gegeben und wird i.a. mit **4** freien Parametern dargestellt:

$$U_{\text{kovalent}} = \frac{B}{r^m} - \frac{A}{r^n}$$

Wichtig sind ggf. **Hybridorbitale**, insbesondere bei den Gruppe **IV** Elementen (**C, Si, Ge, ...**) das **sp³** Hybridorbital mit **Tetraedersymmetrie**.

Die **Metallbindung** besteht aus einem "Elektronensee" freier Elektronen, die die positiv geladenen Atomrümpfe zusammenhalten.

Das Bindungspotential hat **4** freie Parameter wie bei der kovalenten Bindung. Die Bindung ist natürlich **ungerichtet**.

Zwei der 4 freien Parameter können durch **Bindungsabstand** und **Bindungsenergie** substituiert werden

Sekundäre Bindungen sind relativ schwach (und ermöglichen damit "das Leben" bei Raumtemperatur). Wichtig sind Dipol-Dipol Bindungen (van der Waals Bindungen) und die Wasserstoffbrückenbindung.

Die **allgemeine Bindung** ist möglicherweise eine Mischung aus verschiedenen Bindungstypen - und damit möglicherweise **ein bißchen** richtungsabhängig, etc.

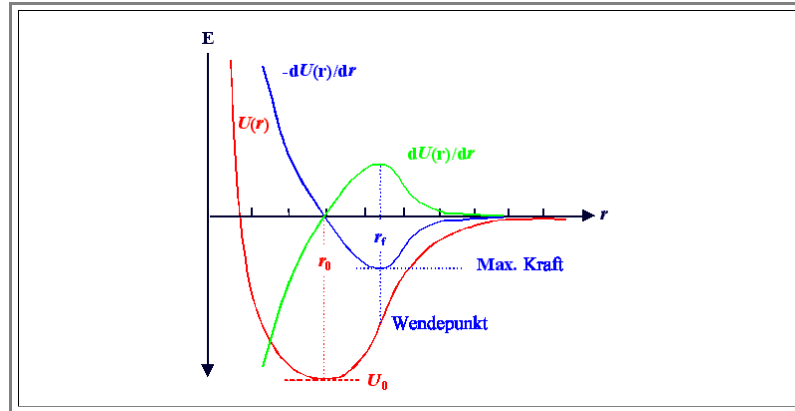
Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.2

2.3 Das Konzept des Potentialtopfes

2.3.1 Potentialtöpfe für Atombindungen

Die Darstellung der Bindungsenergie - genauer der potentiellen Energie des Bezugsatoms - als Funktion des Abstands von Bindungspartnern - ist, in jeder Näherung, eine außerordentlich nützliche Graphik; im [Unterkapitel 2.2.2](#) sind wir diesem Konzept schon begegnet. Jede solche Darstellung die ein Minimum der potentiellen Energie besitzt, nennen wir "**Potentialtopf**". Der Potentialtopf zeigt - zusammen mit seinen Ableitungen - sofort wesentliche Elemente der Bindung:



- Die **Bindungsenergie** U_0 , gegeben durch die Tiefe des Potentialtopfes,
- Den **Gleichgewichtsabstand** r_0 , definiert durch den Ort des Minimums.
- Die **Kraft** F , die auf das betrachtete Atom wirkt, wenn es einen beliebigen Abstand r vom Partner hat; sie ist [per definitionem](#) gegeben durch

$$F = - \frac{dU}{dr}$$

- Die Kraftkurve ist also die (negative) Ableitung der Potentialkurve. Bei r_0 geht sie durch Null - wie das sein muß.
- Die **maximale Kraft** F_{\max} die man braucht um die Verbindung zu lösen; gegeben durch das Maximum der Kraftkurve, d.h. durch die Bedingung

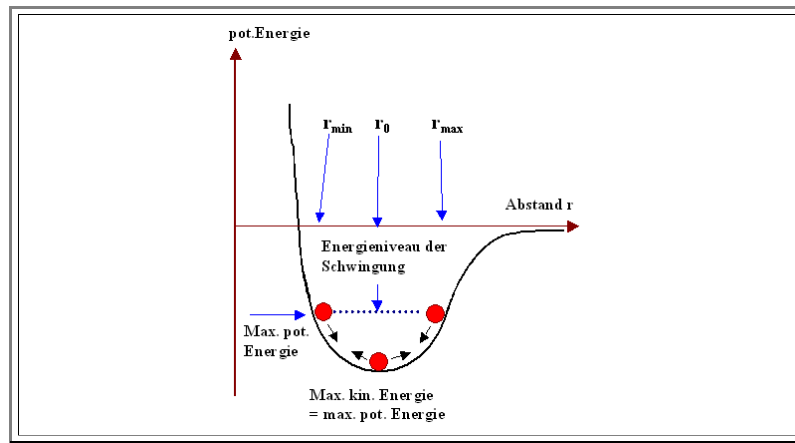
$$\frac{dF}{dr} = 0 = - \frac{d^2U}{dr^2}$$

Dazu wollen wir eine kleine Übungsaufgabe machen

Übung 2.3-1

Potentialtopf und Kräfte

- Hat man viele Atome, werden sie sich solange bewegen, bis alle im Minimum eines Potentialtopfs sitzen, d.h. (im Mittel) keine Kräfte von den Nachbaratomen mehr spüren
 - Das kann man sich in einem "advanced" Modul mal [per Simulation](#) anschauen. Mit in bißchen Spielen kann man Kristalle bilden und wieder schmelzen!
- Die Potentialtopfkurve kann aber noch mehr veranschaulichen. Wenn die Atome nicht vollständig ruhig beim Gleichgewichtsabstand r_0 sitzen, sondern um diese Gleichgewichtslage **vibrieren**; tun sie das im Potentialtopfbild, indem sie wie eine Kugel in einem wirklichen Topf mit der entsprechenden Gestalt, die Wände hoch- und runterlaufen



Dabei kann - es gilt die Quantentheorie - nicht jede **beliebige** Schwingung auftreten, sondern nur solche die bestimmte, durch die Lösung der entsprechenden Schrödingergleichung gegebene Energien haben können. Die damit verbundenen Energien kann man als **Energieniveaus** (die bei Atomen wegen der großen Masse dicht benachbart sind) in den Potentialtopf einzeichnen und der Graphik folgende Informationen entnehmen:

- Die **Frequenz** der Schwingung; einfach aus der Masse und der durch den Potentialtopf gegebenen Rückstellkraft.
- Die **Amplitude** der Schwingung als Differenz der beiden Extremabstände r_{\max} und r_{\min} .
- Die ungefähre **Schmelztemperatur** (oder Zersetzungstemperatur). Sie ist erreicht, wenn die thermische Energie, die ja nichts anderes ist als die in den Schwingungen sitzende Energie, ungefähr gleich der Bindungsenergie wird. Denn dann ist das Atom bei r_{\max} schon so weit vom Partner weg, daß es kaum mehr eine Rückkehrkraft spürt.
- Die Größenordnung der **thermischen Ausdehnung**. Durch die Asymmetrie des Potentials ist das Atom insbesondere bei großen Amplituden im Mittel weiter vom Partner entfernt als r_0 - der Bindungsabstand wird länger; das Material dehnt sich beim Erwärmen (= mehr Schwingungen mit hoher Energie) aus.

Quantitative Beziehungen zu all diesen Größen werden in [Kapitel 2.4](#) abgeleitet.

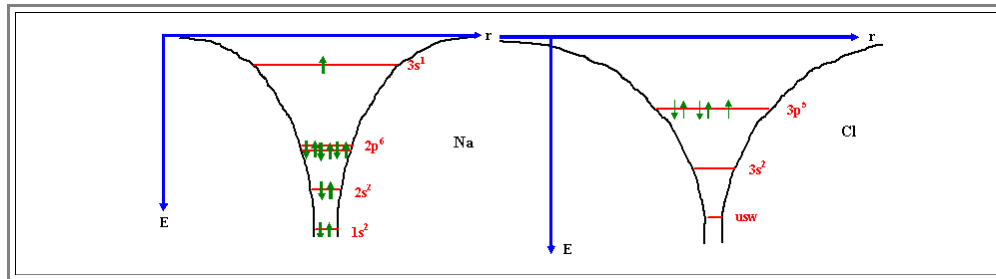
Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.3

2.3.2 Potentialtöpfe für Elektronen im Atom, Molekül und Festkörper

Wir erweitern nun das Konzept des Potentialtopfes auf die **Elektronen**, die an einen Atomkern gebunden sind. Um ein Elektron aus dem Atom zu entfernen, müssen wir die entsprechende für das betreffende Elektron geltende **Bindungsenergie** aufbringen; sie ist für jeden Elektronenzustand definiert.

- Obwohl wir dasselbe Wort verwenden, hat die **Elektronen**bindungsenergie natürlich **nichts** mit der Bindungsenergie von Molekülen oder Festkörpern zu tun.
- Wir brauchen einen **Abstand**. Das ist zwar keine gut definierte Größe für die Elektronen, aber wir können einfach das Maximum der entsprechenden Wellenfunktion nehmen - für den Zweck der Visualisierung von Bindungen werden sowieso nur qualitative Verläufe gebraucht.
- Qualitativ** sieht ein Potentialtopf, z.B. für die Elektronen eines **Na** - oder **Cl** - Atoms dann so aus:



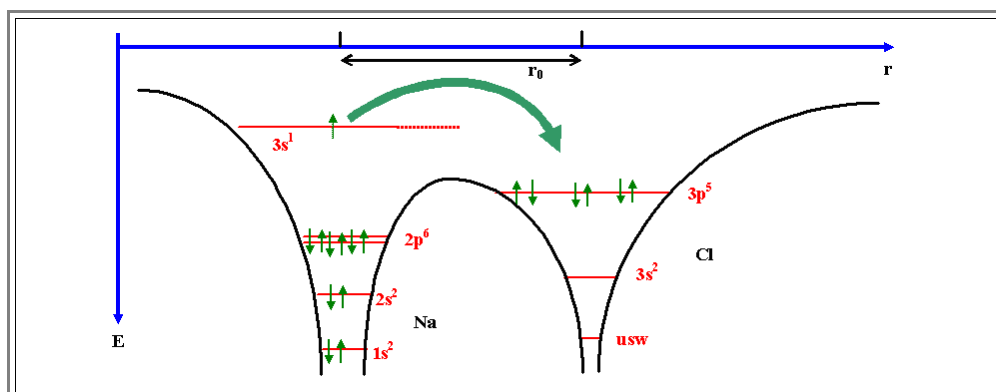
Nochmal: Die Form der Töpfe und die Lage der Energieniveaus ist rein **qualitativ**. Was jedoch **stimmt** ist die Anzahl der Elektronen auf den Niveaus (wieder symbolisiert durch **Pfeile**) und die relativen Unterschiede in der Topfgröße und der Lage der obersten Niveaus.

- Die Niveaus liegen - im Gegensatz zu den Niveaus bei den Atomen - recht weiter auseinander wegen der geringen Masse der Elektronen. Sie sind natürlich nichts anderes als die Gesamtenergien, die aus der Lösung der Schrödingergleichung für das betrachtete Atom resultieren.
- Jedes Niveau trägt damit als "Namen" sein zugehöriges Triplet (ohne den Spin) der passenden Quantenzahlen. Das tiefste Niveau ist damit in jedem Potentialtopf immer das **1s¹**-Niveau.

Analog zur Potentialtopfdarstellung der Atome, können wir die Elektronenniveaus als Energieniveau der "Schwingung" der Elektronen um den Kern betrachten. Es ist die Summe ihrer potentiellen und kinetischen Energie, die durch das **E** - Niveau gegeben wird.

Die **Ionisierungsenergie** ergibt sich aus der Darstellung sofort als Abstand des obersten besetzten Niveaus von der Null-Linie.

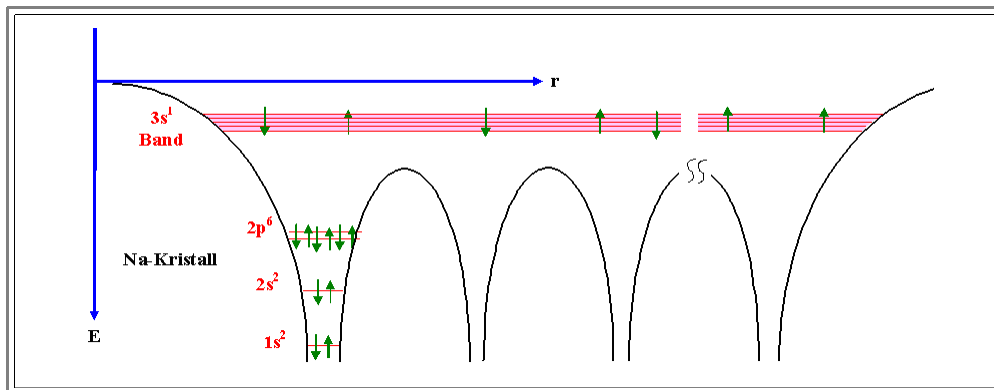
- Der Nutzen einer derartigen Darstellung erschließt sich, wenn man jetzt die Potentialtöpfe für die Elektronen eines Moleküls betrachtet.
- Dazu bringen wir einfach die beiden individuellen Potentialtöpfe zusammen (im Bindungsabstand **r₀**) und addieren die Kurven der potentiellen Energie. Im Beispiel des **NaCl** stellt sich dies so dar:



Es ist anschaulich klar, daß das einzelne Elektron des **Na** *seine* Energie und damit auch die *Systemenergie* senken kann, indem es auf das zugängliche und energetisch tiefere Potential des **Cl** - Atoms übergeht. Damit entstehen zwei *Ionen* und die Ionenbindung wird wirksam.

Die gemeinsamen Niveaus bräuchten natürlich im Prinzip eine neue Bezeichnung. Damit wollen wir uns aber hier nicht beschäftigen.

Betrachten wir als nächstes die Metallbindung in dieser Darstellung. Wir nehmen als Beispiel wieder das **Na**.



Wiederum sitzen die **3s** - Niveaus außerhalb der Potentialtopfes des Atoms; das Niveau erstreckt sich jetzt durch den ganzen Kristall.

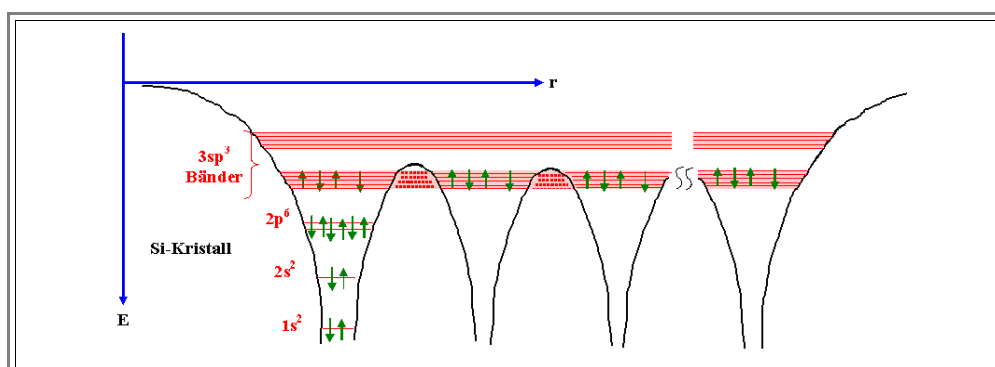
- Aber die dort vorhandenen Elektronen können ihre Energie nicht senken; es gibt keine tiefer gelegenen freien Niveaus.
- Das **Pauli Prinzip** verbietet, daß mehr als zwei Elektronen in einem Zustand sitzen - und das **3s** - Niveau, obwohl es sich jetzt durch den ganzen Festkörper erstreckt, ist *ein* Niveau!
- Es muß etwas geschehen, damit alle Elektronen Platz finden. Die Lösung ist eine Aufspaltung der **s** - Niveaus. Es bilden sich ungeheuer viele (N = Zahl der beteiligten Atome) **s** - Niveaus, die energetisch zwar dicht beieinander liegen, aber im Sinne des Pauli Prinzips individuelle Zustände sind; ein sogenanntes *Elektronenband*. Das ist als ein farbiges Kontinuum dargestellt,; nur einige Niveaus sind als Linien markiert.

Die Elektronen des **Na** besetzen die Hälfte der möglichen Zustände in dem **s** - Band; sie sind das "*Elektronengas*" der Metallbindung.

- Die Elektronen sind nicht mehr einzelnen Atomen zugeordnet; sie "laufen" frei durch das Metall
- Na** ist damit (wie alle Metalle) ein elektrischer Leiter!

Es ist wichtig, sich klarzumachen, dass das Bild oben und das **alte Bild** zur Metallbindung exakt dieselbe Sache zeigen - nur aus anderen Blickwinkeln und mit anderen Vereinfachungen und Schematisierungen.

Wie sehen kovalente Bindungen aus. Betrachten wir den **Si** - Festkörper (einen Kristall) mit **4** gesättigten Bindungen in der **sp^3** - Hybridkonfiguration, erhalten wir schematisch folgendes Potentialtopfbild:



Was die Graphik darstellt, ist der typische Fall eines **Halbleiters**. Allerdings ergibt sich das nicht direkt aus der Überlagerung der Einzelpotentiale, sondern es wird in diesen Bildern Wissen illustriert, das man aus tiefergehenden Betrachtungen gewonnen hat. Was wirklich passiert bei der Bindung läßt sich nicht direkt graphisch, wie hier insinuiert, erschließen.

Die **sp^3** - Zustände sind mit **4** Elektronen besetzt und hätten Platz für **8**. Wiederum überlappen sich die Zustände benachbarter Atome und spalten dabei in N Zustände auf mit N = Zahl der beteiligten Atome.

- Aber das gebildete Band ist zweigeteilt. Ein Teilband (es heißt **Valenzband**) liegt gerade noch im Potentialtopf eines Atoms; es ist voll besetzt mit den **4** Elektronen pro Atom. Da unsere Potentialtopfdarstellung scharfe Grenzen vorgibt obwohl keine da sind, ist das Band gestrichelt durch die Potentialschwelle gezeichnet.
- Das zweite Teilband ist vom ersten durch eine **Energielücke** getrennt. Es ist vollständig leer und heißt **Leitungsband**.

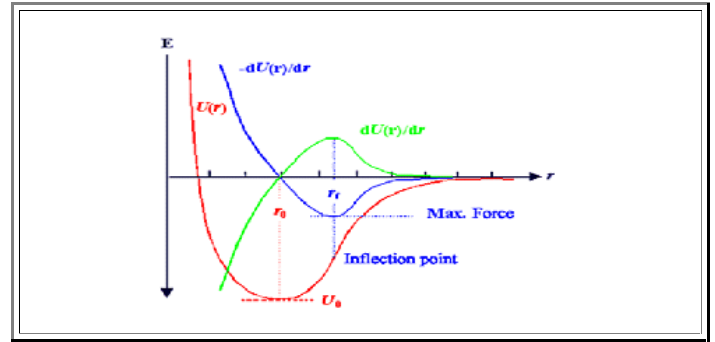
● Der Name ist klar: Würde das Leitungsband Elektronen enthalten, wären sie frei beweglich; **Si** wäre ein elektrischer Leiter.

▮ Wir spüren: Der Trick der gesamten Halbleitertechnik liegt darin, wie man Elektronen in das Leitungsband bekommt - aber das betrachten wir später.

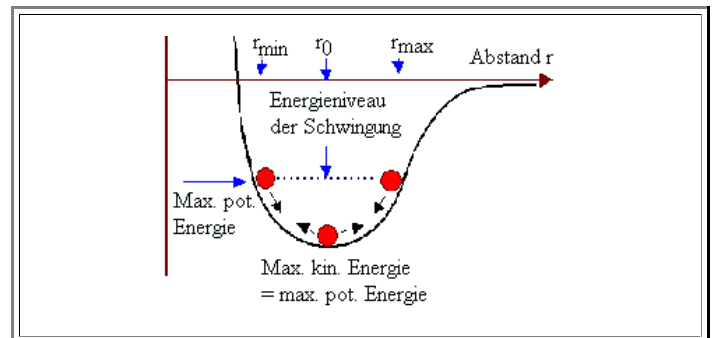
2.3.3 Merkpunkte zu Kapitel 2.3. Potentialtöpfe für Elektronen im Atom, Molekül und Festkörper

Ein Potential - Koordinate - Bild jeder Bindung hat ein Minimum genannt "Topf". Mit solchen "**Potentialtöpfen**" kann man sich viele wichtige Größen sehr leicht veranschaulichen. Sie zeigen unmittelbar oder ein bißchen "versteckt":

- Die **Bindungsenergie** U_0 .
- Den **Bindungsabstand** oder Gleichgewichtsabstand r_0 .
- Die auf einen Bindungspartner wirkende Kraft F im Abstand r über $F = -dU/dr$ (d.h. durch die Steigung).
- Die maximal notwendige Kraft zum Lösen der Bindung durch $dF/dr = 0$; d.h. die Steigung am Wendepunkt.

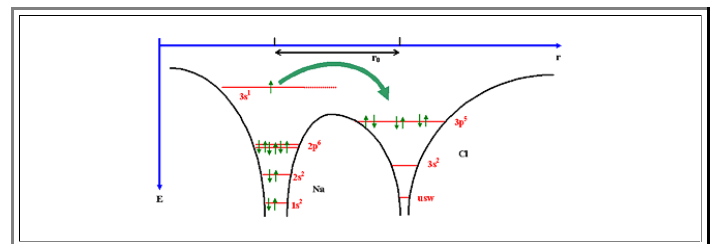


Außerdem kann man die Schwingungen der Teilchen anschaulich darstellen sowie die damit verbundene Gesamtenergie.



Das Konzept ist auch auf die Elektronen im Atom übertragbar.

- Damit lassen sich sofort die Bindungstypen darstellen; für Festkörper wird die Aufspaltung von Einzelniveaus in Bänder zwingend.



Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.3

2.4 Ableitung von Materialparametern aus den Bindungspotentialen

2.4.1 Ableitung des E-Moduls

Was man aus dem Bindungspotential direkt lernen kann

Die Kenntnis des Bindungspotentials U_{Bindg} , d.h. die genaue Form des Potentialtopfes gegeben durch

$$U_{\text{Bindg}} = - \frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

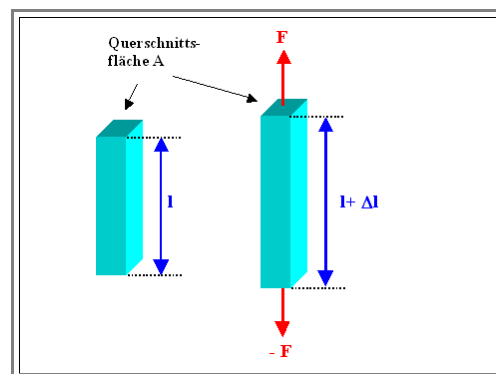
oder durch eine der möglichen anderen [Näherungsformeln](#), erlaubt bereits, wesentliche **mechanische Eigenschaften** der Festkörper zu berechnen. Es sind dies insbesondere

- Das (oder der) **Elastizitätsmodul E**
- Der **thermische Ausdehnungskoeffizient α**
- Die theoretische **Bruchspannung σ_{theo}** .
- Die **Schwingungsfrequenz ν_0**

Allgemeine Definition von E , σ und ϵ

Um das (in Übungsaufgaben) tun zu können, müssen wir diese Größen erst definieren.

- Dazu betrachten wir den Elementarversuch zu allen mechanischen Materialeigenschaften, den **Zugversuch**.
- Wir nehmen eine Probe bekannter Geometrie (für die echten Versuche **DIN** - genormt) und ziehen mit einer Kraft F daran. Die Probe wird dann - solange sie nicht bricht - auf jeden Fall länger. Hat sie vor dem Versuch die Länge l , wird sie unter Krafteinfluß die Länge $l + \Delta l$ haben. Dies ist im nachfolgenden Bild schematisch gezeigt.



Die Längenänderung Δl wird bei einem "dicken" Körper mit großer Querschnittsfläche A kleiner sein, als bei einem schlanken Körper desselben Materials.

- Um dieselbe Längenänderung Δl zu erreichen muß man offenbar dieselbe **mechanische Spannung σ** anlegen, d.h. **Kraft pro Fläche**.

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

- Wir werden zukünftig immer σ verwenden und bei mechanischen Problemen nicht mehr von Kräften sondern von (mechanischen) **Spannungen** reden.
- Die Maßeinheit für mechanische Spannungen ist das **Pascal**; abgekürzt **Pa**. Ein Pascal ist definiert als **1 Pa = 1 N/m² = 1 Newton pro Quadratmeter**.
- Man könnte das natürlich mit der **elektrischen** Spannung verwechseln, aber aus dem Kontext ist auch ohne das Adjektiv "mechanisch" praktisch immer klar um was es geht.

Da ein langer Körper bei derselben Spannung eine größere Längenänderung zeigen wird als ein kurzer, ist es zweckmäßig auch die Längenänderung so zu normieren, daß sie von der Ausgangslänge des Probekörpers unabhängig wird.

- Dies wird durch die Definition der **Dehnung** ϵ erreicht:

$$\epsilon(\sigma) = \frac{\Delta l}{l} = \frac{l(\sigma) - l_0}{l_0} = \frac{l(\sigma)}{l_0} - 1$$

- $l(\sigma)$ ist dabei die jeweilige, von der Spannung abhängige Länge und l_0 die Ausgangslänge für $\sigma = 0$.
- Die Dehnung hat in dieser Definition **keine Maßeinheit**, sie ist dimensionslos. Multipliziert man den Zahlenwert mit **100**, hat man die Verlängerung des Körpers in **Prozent %**.

Damit läßt sich für Körper mit konstantem Querschnitt verallgemeinern: Bei gleicher Spannung wird immer die gleiche Dehnung auftreten, unabhängig von den Dimensionen des Körpers.

- Macht man einen realen Zugversuch, findet man im **elastischen Bereich** eine eindeutige Beziehung zwischen σ und ϵ , d.h. $\epsilon = \epsilon(\sigma)$.
- Elastischer** Bereich heißt, daß für jeden Wert von σ sich immer der gleiche Wert von ϵ einstellt. Dies bedeutet insbesondere, daß bei **Wegnehmen der Spannung**, der Körper wieder seine ursprüngliche Länge hat.
- Dies muß nicht so sein; wer schon mal sein Auto gegen ein Hindernis gefahren hat weiß, daß es auch **inelastische** oder **plastische Dehnungen** gibt - nach Wegnehmen der mechanischen Spannungen ist die alte Form nicht wieder hergestellt! Im Link kann man einen [Großversuch](#) zu **nicht**elastischen Verformungen bewundern.
- Für den elastischen Bereich einer $\sigma - \epsilon$ Kurve läßt sich jedoch als Materialkonstante der (oder das) **Elastizitätsmodul E** (kurz **E - Modul**) definieren als

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$$

- Und niemals werden wir **E** , den **Elastizitätsmodul**, mit der **Gesamtenergie E** oder der **elektrischen Feldstärke E** verwechseln!

Sollte, was sehr häufig der Fall ist, zwischen σ und ϵ eine **lineare** Beziehung vorliegen, gilt einfach:

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

- Der **E -Modul** ist sozusagen die **Federkonstante** des Materials.

E-Modul und Bindungen

Wenn wir im [obigen Bild](#) gedanklich die Atome einzeichne, wird sofort klar, dass man beim Ziehversuch zumindest bei Kristallen schlicht und ergreifend die Bindungen "langzieht".

- Niemand hindert uns nun, die Querschnittsfläche **A** der Fläche einer Bindung (also Atomabstand²) zu setzen. Dann können wir den **E -Modul** aus dem "Langziehen" **einer** Bindung erhalten (oder vieler Bindungen, falls wir eine Atomkette nehmen; die Dehnung ist aber davon unabhängig).

Obige Potentialformel gibt nun an, um wieviel sich der Abstand zweier Atome ändert, wenn eine Kraft $F = -dU/dr$ anliegt. Darin steckt in eindeutiger Weise der Elastizitätsmodul des Festkörpers. Um ihn sinnvoll zu berechnen muß man:

1. Die Konstanten **A** und **B** durch den Gleichgewichtsabstand r_0 und die Bindungsenergie $E_{\text{Bind}} = U_0$ ersetzen. (Wir verwenden hier U_0 statt E_{Bind} um Verwechslungen mit dem *E-Modul* auszuschließen).
2. Die wirkende Kraft dann aus $-dU/dr$ berechnen.
3. Zu Spannungen und Dehnungen übergehen. Hinweis:
Kraft *pro* Bindung durch Fläche *pro* Bindung ($= (r_0)^2$) verwenden; gleichermaßen $\epsilon = (r - r_0)/r_0$ setzen.

Wir machen das als Übungsaufgabe:

Übungsaufgabe2.4-1

Berechnung des *E*-Moduls aus dem Bindungspotential

Als Ergebnis erhält man

$$E = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{d^2 U(r)}{dr^2} = \frac{n \cdot m \cdot U_0}{r_0^3}$$

- Eine ziemlich einfache Formel für einen der wichtigsten mechanischen Materialparameter!

Für technische Zwecke, oder einfach nur um ein gutes Gefühl für Zusammenhänge zu bekommen, läßt sich diese Formel noch weiter vereinfachen, zu einer "**Faustformel**".

- Faustformeln sind allerdings mit einer gewissen Vorsicht zu genießen, da sie manchmal ziemlich weit weg von der Realität liegen können.

Wir ersetzen einfach r_0^3 durch Ω , das Atomvolumen (dies ist leicht über die Dichte des Festkörpers zu erhalten), und die Bindungsenergie U_0 durch kT_m , d.h. [Boltzmannkonstante](#) mal Schmelzpunkttemperatur.

- Die letztere Ersetzung ist eine zweifelhafte Sache, aber um ein Material zu schmelzen müssen die Bindungen aufgehen, und dazu braucht man thermische Energie kT in dieser Größenordnung

Wir erhalten damit

$$E \approx \frac{\text{const.} \cdot kT_m}{\Omega}$$

- Falls wir für m , n die (ungefähren) Zahlenwerte einsetzen ergibt sich eine extrem einfache **Faustregel**

$$E \approx \frac{80 \cdot kT_m}{\Omega}$$

- Das ist nun wirklich eine simple Formel, die aber gar nicht so schlecht ist. Sie stimmt ganz gut für alle Bindungstypen und Materialien, wie in [einem speziellen Illustrationsmodul gezeigt](#). Aber es gibt eine *große Ausnahme*; vergleiche einen [weiteren Illustrationsmodul](#)!

- Aus Bindungspotentialen abgeleiteten Werte für den *E*-Modul von "**Gummi**", d.h. für die Unterklasse der **Elastomere** bei den Polymeren, sind um mehrere Größenordnungen falsch - auch wenn man alle Fehlerquellen und Näherungen ausschaltet! Das wird uns noch ziemlich beschäftigen.

Fragebogen

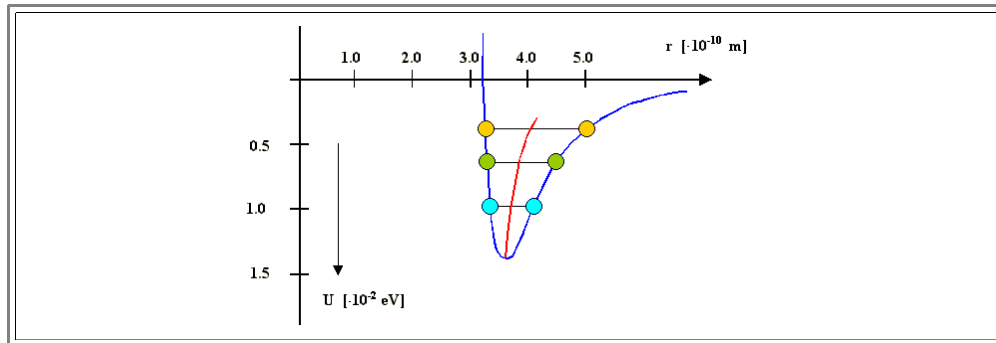
Multiple Choice Fragen zu 2.4

Man kann den *E*-Modul aber auch noch viel grundsätzlicher betrachten; das wird in diesem ["advanced" Modul](#) gemacht.

2.4.2 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Problemstellung

Wir betrachten jetzt mal einen "echten" und damit immer *asymmetrischen* Potentialtopf, z.B. von einem **Kr**- Kristall.



- Ein beliebig herausgegriffenes Atom schwingt zwischen den eingezeichneten Extrempositionen hin und her; bei höheren Temperaturen, kann es höher den Potentialtopf hinauflaufen (z.B. bis zu den orangenen Kreisen)
- In einem asymmetrischen Potentialtopf wie in dem Bild (es handelt sich um das sehr schwache Bindungspotential eines **Kr Kristalls**, wird das Atom länger rechts von der Mitte als links von der Mitte sein; der *mittlere* Atomabstand als Funktion der Schwingungsamplitude wird auf der roten Linie liegen

Wie berechnet man daraus den (linearen) **thermischen Ausdehnungskoeffizienten** α ? Zunächst brauchen wir eine Definition:

- Der (lineare) thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist definiert als

$$\alpha = \frac{l(T) - l_0}{l_0 \cdot T} = \frac{\epsilon_{\text{therm}}}{T}$$

- In Worten: α = *thermische Dehnung ϵ_{therm} pro Grad Kelvin*; die Dimension von α ist K^{-1}

Wenn wir die Amplitude der Schwingung und die beiden Extrempositionen berechnen wollen, müssen wir die folgende Gleichung lösen.

$$U = \frac{3}{2}kT = -\frac{A}{r_{\text{ex}}^n} + \frac{B}{r_{\text{ex}}^m}$$

- Denn die Energie an einer der durch farbige Kreise markierten Extrempositionen r_{ex} ist gleich der mittleren thermischen Energie und die ist $\frac{1}{2} kT$ pro Freiheitsgrad; also $\frac{3}{2} kT$ für die drei Freiheitsgrade der Schwingungen in den drei Koordinatenrichtungen.
- Das ist jetzt zwar im Grunde nur noch "triviale" Mathematik - eine Gleichung mit einer Unbekannten - aber leider gibt es keine allgemeinen Lösungen für Gleichungen n -ten oder m -ten Grades mit m oder $n > 4$.
- Das war's also - für *exakte allgemeine* Lösungen. Entweder löst man numerisch, oder man muß für gegebene m, n versuchen eine Lösung zu finden.
- Was bleibt sind Näherungslösungen. Wir werden, auf einem recht trickreichen Weg, jetzt eine sehr einfache solche *Näherungslösung* vornehmen.

Näherungsweise Lösung

Zunächst machen wir eine mathematische Näherung und beschreiben die Potentialformel durch eine *Potenzreihenentwicklung* (Taylor Reihe) um das Minimum, d.h. für $r = r_0$. Wir erhalten:

$$U = U_0 + \frac{1}{2}U_0'' \cdot x^2 + \frac{1}{6}U_0''' \cdot x^3 + \dots$$

- Mit $U_0'' = d^2U/dr^2$ = zweite Ableitung nach r ; U_0''' = dritte Ableitung nach r .

- Die Reihenentwicklung verschiebt den Nullpunkt auf das Potentialminimum, oder, in anderen Worten, wir haben $x = r - r_0$.
- Die erste Ableitung ist im Potentialminimum = 0, höhere Ableitungen als die dritte vernachlässigen wir. Die **dritte** Ableitung aber ist essentiell: Sie enthält die **Asymmetrie** des Potentials, die ja erst für die thermische Ausdehnung sorgt.
- Die erste Ableitung sollte im Rahmen einer [Übungsaufgabe](#) ausgerechnet werden, sie ist (siehe [Lösung](#))

$$\frac{dU}{dr} = U' = n \cdot A \cdot r^{-(n+1)} - m \cdot B \cdot r^{-(m+1)}$$

- Auch die zweite Ableitung ist in der Lösung der Aufgabe 2.4-1 enthalten, [wir haben](#) (etwas umgeschrieben)

$$\frac{d^2U}{dr^2} = U'' = \frac{-n \cdot (n+1)}{r^2} \cdot A \cdot r^{-n} + \frac{m \cdot (m+1)}{r^2} \cdot B \cdot r^{-m}$$

- Wir brauchen U' nur im Potentialminimum; setzen wir also $r = r_0$ und berücksichtigen daß $U'(r_0) = 0$; [wir erhielten](#)

$$U'(r_0) = U_0 \cdot \frac{nm}{r_0^2}$$

- Die dritte Ableitung ist damit .

$$\frac{d^3U}{dr^3} = U''' = \frac{-n \cdot (n+1) \cdot (n+2)}{r^3} \cdot A \cdot r^{-n} + \frac{m \cdot (m+1) \cdot (m+2)}{r^3} \cdot B \cdot r^{-m}$$

- Oder, wieder für $r = r_0$,

$$U'''(r_0) = -U_0 \cdot \frac{n \cdot m \cdot (n+m+3)}{r_0^3}$$

- Damit lautet die Näherungsformel für das Bindungspotential in der Nähe des Potentialminimums

$$U(r_0+x) = U_0 \cdot \left(1 + \frac{n \cdot m \cdot x^2}{2 \cdot r_0^2} - \frac{n \cdot m \cdot (n+m+3) \cdot x^3}{6 \cdot r_0^3} \right)$$

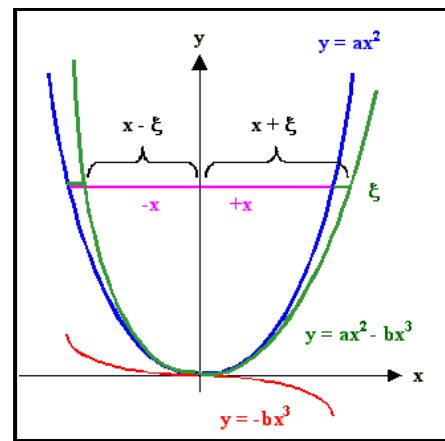
- Für die Amplitude eines Atoms das in diesem Potential schwingt betrachten wir den Wert der Funktion bei der Energie $U_0 + (3/2) kT$, wir haben also eine implizite Gleichung für die (jeweils halbe) Amplitude x

$$(3/2) kT = \left(\frac{n \cdot m \cdot x^2}{2 \cdot r_0^2} - \frac{n \cdot m \cdot (n+m+3) \cdot x^3}{6 \cdot r_0^3} \right)$$

- Wir haben jetzt eine Gleichung **dritten** Grades für die Extremwerte von x für eine gegebene thermische Energie; und diese Gleichung können wir im Prinzip lösen.

Was herauskommt wird aber ziemlich länglich sein. Also gehen wir anders vor: Wir betrachten die beiden relevanten x -Werte als eine *kleine Korrektur* der Werte $\pm x(T)$ die wir für ein schlichtes *parabelförmiges* Potential bekommen würden (die dann natürlich keine thermische Ausdehnung enthalten):

$$(3/2) kT = \left(\frac{n \cdot m \cdot x^2}{2 \cdot r_0^2} \right)$$



Die Lösungen der quadratischen Gleichung können wir sofort hinschreiben; wir haben

$$x_{1,2} = \text{Amplitude nach links; rechts} = \pm \{3k \cdot T \cdot r_0^2 / n \cdot m\}^{1/2} = \{3k T U''\}^{1/2} = \pm x_0.$$

Die beiden letzten Terme sind nur Umschreibungen um im folgenden Schreibarbeit zu sparen.

Wir machen damit jetzt folgenden Ansatz für die Lösung der kubischen Gleichung:

$$\text{Amplitude nach links} = -x_0 + \xi, \\ \text{Amplitude nach rechts} = +x_0 + \xi.$$

Was das genau bedeutet ist in der Zeichnung dargestellt (die im übrigen klarmacht, daß die Beschreibung mit einer Kurve dritter Ordnung einer leicht gekippten Parabel entspricht).

Einsetzen in die Gleichung dritten Grades und ausmultiplizieren gibt eine Bestimmungsgleichung dritten Grades für ξ ; und ξ ist natürlich genau die Abweichung von der Gleichgewichtsposition:

$$\xi = r - r_0 = \epsilon_{\text{therm}} \cdot r_0$$

Damit hätte man das Problem innerhalb der mathematischen Näherung mit einer Taylor Entwicklung *exakt* gelöst - aber noch nichts gewonnen; wir haben immer noch eine Gleichung dritten Grades. Wir können jetzt aber berücksichtigen, daß die thermische Ausdehnung generell ein *kleiner* Effekt ist, und das heißt, daß sowohl ξ klein ist gegenüber x_0 , als auch daß $|U'''|$ klein ist gegenüber $|U''|$.

Wir machen jetzt eine *physikalische* Näherung und vernachlässigen einfach alle mindest "quadratisch kleinen" Terme, also alle ξ^2 , ξ^3 und - wir sind radikal - alle Produkte zwischen ξ und U''' .

Damit bekommen wir (aus schreibtechnischen Gründen wieder mit den Ableitungen ausgedrückt)

$$(3/2) kT = (1/2) \cdot U_0'' \cdot (x_0 + \xi)^2 + 1/6 U_0''' \cdot (x_0 + \xi)^3 \\ = (1/2) \cdot U_0'' \cdot \{x_0^2 + 2 \cdot x_0 \cdot \xi\} + 1/6 U_0''' \cdot \{x_0^3\}$$

Setzen wir den Wert für x_0^2 ein, heben sich die beiden ersten Terme auf; ein x_0 kürzt sich heraus, und es bleibt

$$0 = \xi \cdot U_0'' + \frac{3kT \cdot U_0'''}{6U''}$$

Damit ergibt sich für ξ :

$$\xi = - \frac{kT \cdot U_0'''}{2(U'')^2}$$

Wir brauchen nur noch die Werte für die Ableitungen von oben einsetzen, uns daran erinnern, daß für den thermischen Ausdehnungskoeffizient α gilt:

$$\alpha = \frac{\epsilon_{\text{therm}}}{T} = \frac{\xi}{r_0 \cdot T}$$

Damit erhalten wir die Endformel

$$\alpha = - \frac{kT \cdot U_0'''}{2(U'')^2 \cdot r_0 \cdot T} = - \frac{\{-U_0 \cdot [n \cdot m \cdot (n + m + 3)/r_0^3]\} \cdot kT}{2r_0 \cdot T \cdot \{U_0 \cdot (n \cdot m/r_0^2)\}^2}$$

Das meiste kürzt sich heraus; was bleibt ist sehr einfach

$$\alpha = \frac{(n + m + 3)k}{2 \cdot n \cdot m \cdot U_0}$$

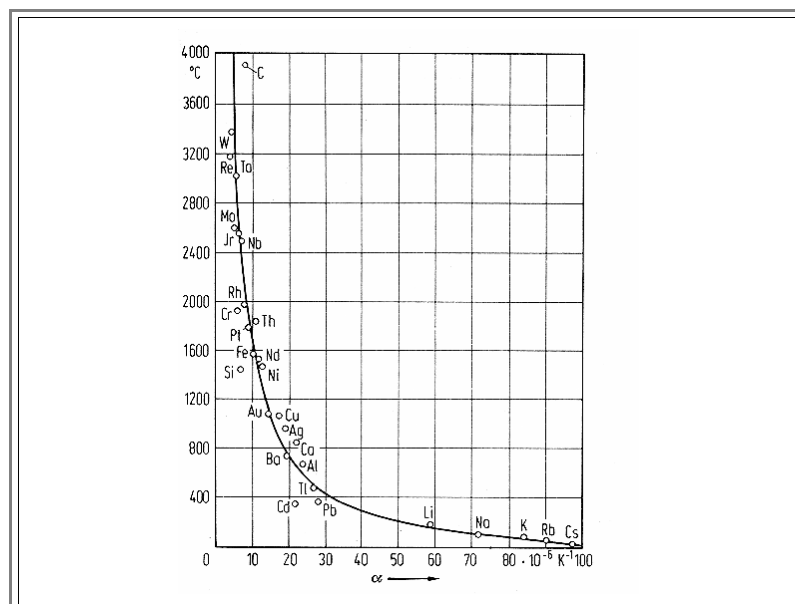
Kleinere Erschöpfungszustände an dieser Stelle sind normal - immerhin zeigt sich, daß all die Zeit, die man im Gymnasium mit Bruchrechnen, Gleichungen lösen und Polynome ableiten verbracht hat, zu etwas gut war. *Aber wir sind noch nicht fertig.*

Wir *sehen*, daß α umgekehrt proportional zur Bindungsenergie U_0 ist. Wir *wissen* aber, daß der **Schmelzpunkt** T_m ungefähr proportional zu U_0 ist - in der einfachsten Näherung, die wir für die Faustformel des **E-Moduls** verwendet haben, setzten wir $U_0 = kT_m$.

Eingesetzt in die Formel für α ergibt sich dann ein direkter Zusammenhang zwischen dem **Schmelzpunkt** und dem **thermischen Ausdehnungskoeffizienten**:

$$\alpha = \frac{n + m + 3}{2 \cdot n \cdot m \cdot T_m} = \text{const.} \cdot \frac{1}{T_m}$$

Das ist eine Beziehung, die man leicht überprüfen kann. Die Graphik (aus dem "Hornbogen") zeigt das Ergebnis



Für praktisch alle Metalle ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung - die Werte liegen fast alle sehr gut auf der erwarteten Hyperbel, bei einem Schmelzpunktintervall von mehr als **3 000 K**!

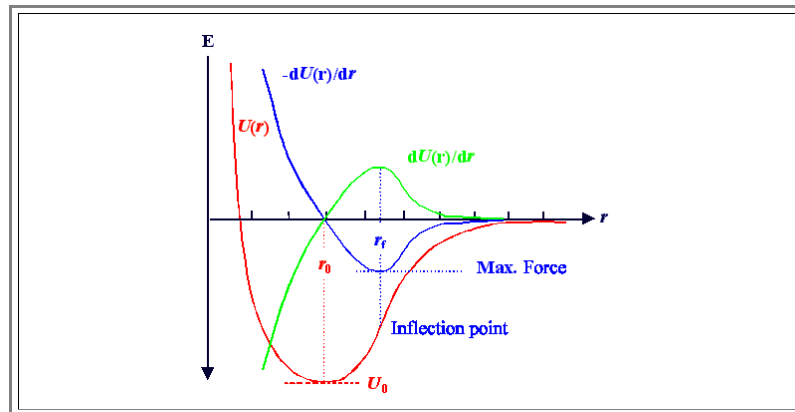
2.4.3 Maximale Bruchspannung

Definition

Dieser Modul ist in Englisch, da er auch in anderen Hyperskripten gebraucht wird.
Some variables are *not* written in *italics* for ease of writing

Lets see what happens if we pull a crystal apart by applying sufficient force (this is always possible, remember the [first law of material science](#) :-)

- The force needed to move an atom off the equilibrium position at r_0 in the potential $U(r)$ is given by dU/dr (the negative sign used in the [definition of a potential](#) is always the restoring force, i.e. the force that drives a particle in the direction towards the potential minimum).
- A schematic drawing of a typical potential well together with dU/dr is shown below.



We notice several features:

- At the potential minimum at r_0 , the force must be zero.
- If the force curve is rather linear in going through r_0 , the potential around r_0 is rather quadratic, we have a small thermal expansion and the vibration will be a **harmonic oscillation**.
- The force goes through a maximum at $r = r_f$. This means that $dF/dr|_{r_f} = 0$ and thus $d^2U/dr^2|_{r_f} = 0$. r_f thus is the position of the **inflection point** of the potential curve.

What does the force maximum mean? Simple:

- Moving the atom to the point r_f needs the ultimate amount of force that we need in order to tear the atoms apart. If we want to move it even further away from its equilibrium position, the force needed after reaching r_f can decrease again.
- So if we can apply the force $F_f = F(r_f)$, we will **fracture the crystal for sure**. F_f thus defines the **ultimate fracture strength** of the material.

Easy, but a bit misleading!

- If you pull at a given material with some external force F_{ext} , you apply some mechanical stress and this translates into a defined force per bond.
- Now you double the external force. Does the force per bond double, too? Of course you are tempted to say, but that is not always true.
- Materials that can undergo plastic deformation (all metals and many others) have a tricky mechanism which allows them to reduce the internal stress by "yielding", by deforming **plastically**.
- The strain going with any stress then can be much larger than what we are going to calculate. You simply never built up enough internal stress to break the material, it first gets longer and longer (and thinner) before it eventually falls apart.

Calculation

The calculation of F_f is straight forward.

We have $F_f = dU/dr|_{r_f}$ and $d^2U/dr^2 = 0|_{r_f}$.

So first we calculate r_f . We already have the second derivative from sub chapter 2.4.2, [it was](#)

$$\frac{d^2U}{dr^2} = U'' = \frac{-n(n+1)}{r^2} \cdot A \cdot r^{-n} + \frac{m(m+1)}{r^2} \cdot B \cdot r^{-m}$$

Substituting A and B by r_0 and U_0 (taken from the [solution to exercise 2.4-1](#)) yields

$$A = U_0 \cdot r_0^n \cdot \frac{m}{m-n}$$

$$B = U_0 \cdot r_0^m \cdot \frac{n}{n-m}$$

In total we obtain

$$\frac{d^2U}{dr^2} |_{r_f} = 0 = \frac{-n(n+1) \cdot r_f^{-n}}{r_f^2} \cdot \frac{m \cdot U_0 \cdot r_0^n}{m-n} + \frac{m \cdot (m+1) \cdot r_f^{-m}}{r_f^2} \cdot \frac{n \cdot U_0 \cdot r_0^m}{n-m}$$

That looks worse than it is. The denominators, the mn products, and the U_0 disappear after some juggling, we have

$$[(n+1) \cdot r_0^n \cdot r_f^{-n}] + [(m+1) \cdot r_0^m \cdot r_f^{-m}] = 0$$

which finally gives us

$$r_f = r_0 \left(\frac{n+1}{m+1} \right)^{1/(n-m)}$$

A not too involved formula, but not overly helpful either - we have a strong dependence on the somewhat fishy parameters n and m . Lets see what we can deduce.

Lets look at an ionic bond where we have $n = 1$ and [m = 8...12](#). This gives
 $r_f = r_0(2/9 \dots 2/13)^{-1/7 \dots -1/11} = (1,306 \dots 1,185)r_0$,
 or a maximum strain until fracture of

$\epsilon_f = (r_f - r_0)/r_0 = (r_f/r_0 - 1) = (0,306 \dots 0,185)$
 or an **ultimate fracture strain** of 18% - 30%.

Calculating the force needed for ultimate fracture now is possible, but not extremely useful. For a first approximation we can just calculate the ultimate fracture stress σ_f by using **Youngs modulus** E via $\sigma_f = E \cdot \epsilon_f$.

[In chapter 2.4.1 we obtained](#) $E = n \cdot m \cdot U_0 / r_0^3$, and that gives us

$$\sigma_f = \frac{n \cdot m \cdot U_0}{r_0^3} \left(\left(\frac{n+1}{m+1} \right)^{1/(n-m)} - 1 \right)$$

That looks like a complicated formula, but all it says is that the ultimate fracture stress is in the order of **10% ... 30** % of Youngs modulus itself. We will encounter this statement later again, but from a quite different consideration.

■ The calculation of *Youngs modulus* and the *thermal expansion coefficient* were quite satisfactory in comparison to actual values. How good is estimate of the ultimate fracture strength based on bonding potentials?

- *Not very good*, as it turns out. In fact, observed fracture toughness is often quite smaller (like two orders of magnitude) and often materials start to deform heavily, albeit plastically, but leading to eventual fracture, at much lower stress levels, but much larger strain.
- The reason for that is that we did not take into account *defects* in the crystal lattice. In contrast to Youngs modulus, the melting point, and the thermal expansion coefficient: *Fracture toughness* is a **defect sensitive property**.
- We must therefore give some thought to crystal lattice defects soon.

2.4.4 Schwingungsfrequenz der Atome in Kristallen

Note: Youngs Modulus (= Elastizitätsmodul) is abbreviated with an "**E**" in this text; not with a "**Y**" as is customary in the English literature.

We have [already employed](#) the picture of an atom or particle oscillating (or vibrating) in its potential well. Now we shall compute the vibration frequency $\omega = 2\pi\nu$ from the binding potential.

- As long as the potential increases quadratically with the distance from the equilibrium position r_0 , the restoring force will be proportional to the deviation $x = r - r_0$ from r_0 ; and we have a simple harmonic oscillator.
- The *harmonic* approximation is good enough for getting an order of magnitude estimate of the vibration frequency; i.e. we simply replace the proper potential by its Taylor expansion around r_0 and stop after the quadratic term. We already did that; [we had](#)

$$U = U_0 + 1/2 U_0'' \cdot x^2$$

and

$$U'(r_0) = U_0 \cdot (nm/r_0^2)$$

The basic equation for oscillations in this potential that we have to solve is

$$m_a \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + k_s \cdot x = 0$$

- with m_a = mass of the vibrating particle (we use the symbol m_a instead of m to avoid confusion with the exponent m in the potential equation). In this formulation we also used a "**spring constant**" k_s in order to be able to compare the solutions with standard formulations of classical mechanics.
- The resonance frequency ω of the system is known from standard mechanics; it is

$$\omega = \left(\frac{k_s}{m_a} \right)^{1/2}$$

- (Try it; all you have to do is to see if the solution $x = x_0 \cos \omega t$ is a solution for the differential equation above).
- While for a real oscillator there will always be some friction (or better energy dispersion); i.e. a term $k_f \cdot dx/dt$, we do not have to worry about that because friction does not change the resonance frequency. If you want to know more about this, use the [link](#).

We know the or restoring force F_{res} of our system, it is simply

$$F_{res} = - \frac{dU}{dx} = - U_0'' \cdot x = U_0 \cdot (nm/r_0^2) \cdot x$$

- The spring constant thus is simply $k_s = U_0 \cdot (nm/r_0^2)$, and the resonance frequency is

$$\omega = \left(\frac{U_0 \cdot (nm/r_0^2)}{m_a} \right)^{1/2} = \frac{1}{r_0} \left(\frac{U_0 \cdot n \cdot m}{m_a} \right)^{1/2}$$

While this is good enough, we remember that we had the second derivative of the potential at some other occasion: When we found a [formula for Youngs modulus E](#).

- What we had was

$$E = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{d^2 U}{dr^2} = \frac{n \cdot m \cdot U_0}{r_0^3}$$

- It is easy enough to use E instead of the spring constant, we have

$$k_s = U_0 \cdot \frac{n \cdot m}{r_0^2} = E \cdot r_0$$

- Which gives

$$\omega = \left(\frac{E \cdot r_0}{m_a} \right)^{1/2}$$

- The vibration frequency of an atom in a lattice thus will be determined - approximately - by the easily obtainable quantities Young's modulus, lattice constant and mass of the atom. Let's see what we get for some examples

- Let's take Silicon. We have

$$E = 150 \text{ GPa} = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$$

$$m_a = 31 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$r_0 = 0,31 \text{ nm} = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\omega = 8,4 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\nu = 1,34 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

- That is very satisfactory because it gives us the common result, always just claimed without justification, that the vibration frequency of atoms in a lattice is in the order of 10^{13} Hz .

- That the vibration frequency of atoms in a solid is in the order of $\nu \approx 10^{13} \text{ Hz}$ is a number we will commit to memory now, and which we will never forget!

- Is a frequency of 10^{13} Hz large or small? Dumb question, you always have to add "In relation to what"?

- In electrical engineering, the highest frequencies "commonly" employed are in the **(1 - 100) GHz = $10^9 \text{ Hz} - 10^{11} \text{ Hz}$** "Microwave" range. However, there is a lot of excitement about novel devices in the "Terahertz" (= **THz = 10^{12} Hz**) region. Our atoms, however, vibrate still faster - but not much.

- What is the frequency of visible light? Easy. We know its energy $E = h\nu$, and we *must* know that the energy of visible light is in the **1 eV** region. It's actually a bit higher, **1 eV** is still infrared, but it is good enough for our purpose. With $h = 4.13 \cdot 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$ ([look it up!](#)), we get $\nu_{\text{light}} \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$. So our atoms are a bit slower, but 10^{13} Hz is a rather large frequency, indeed.

2.4.5 Merkpunkte zu Kapitel 2.4: Ableitung von Materialparametern aus den Bindungspotentialen

Aus den Bindungspotentialen folgen direkt die defekt- oder strukturunempfindlichen Eigenschaften der Materialien:

- Der **Elastizitätsmodul** $E = \sigma/\epsilon$ als eine Art "Federkonstante" der Bindung (σ = mech. Spannung = Kraft / Fläche; ϵ = Dehnung = relative Längenänderung). Ω ist das Atomvolumen.
- Der thermische Ausdehnungskoeffizient α als "Maß" für die Assymetrie des Potentialtopfes.
- Maximale Bruchspannung σ_f oder anschaulicher max. Bruchdehnung ϵ_f . Allerdings sind die errechenbare Werte hier nicht so sinnvoll, das sie nur die absolute Obergrenze angeben.
- Schwingungsfrequenz ω der Atome um ihre Gleichgewichtslage.

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{n \cdot m}{r_0^3 \cdot U_0} && \approx \frac{80 \cdot kT}{\Omega} \\
 \alpha &= \frac{(n + m + 3)k}{2 \cdot n \cdot m \cdot U_0} && \approx \frac{\text{const.}}{T_m} \\
 \epsilon_f &= \left(\frac{n + 1}{m + 1} \right)^{1/(n - m)} - 1 && \approx (15 - 30)\% \\
 \omega &= \left(\frac{E \cdot r_0}{m_a} \right)^{1/2} && \approx 10^{13} \text{ Hz}
 \end{aligned}$$

Insbesondere der **E**-Modul und die Schwingungsfrequenz sind von großer Bedeutung.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.4

2.5 Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 2: Vom Atom zum Festkörper

Die wesentlichen Punkte, die wir zum Thema "**Quantentheorie der Atome**" behalten wollen sind:

- Die primäre Größe, die den Zustand des Quantensystems beschreibt, ist die **Wellenfunktion** ψ . Sie enthält **alles**, was man über das System wissen kann. Die Wellenfunktion ist prinzipiell eine **komplexe** Funktion.
- Das Absolutquadrat der Wellenfunktion, $\psi \cdot \psi^* dV$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, das (oder die) Teilchen in dem betrachteten (differentiellen) Volumen dV zu finden. Integriert über den ganzen Raum ergibt sich die **Normierungsbedingung**

$$\iiint \psi \cdot \psi^* = 1$$

Die Wellenfunktion ψ eines Systems errechnet sich aus der (für unsere Zwecke ausreichenden zeitunabhängigen) **Schrödingergleichung**.

- Dabei ist (für unsere Zwecke), die **potentielle Energie** $U(x,y,z)$ des Systems als Funktion der Teilchenpositionen die einzige "Input"größe.
- Die (nebenstehende) Schrödingergleichung müssen wir **nicht** auswendig können; sie ist i.d.R. nicht leicht zu lösen.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial z^2} \right) + \left(U(x,y,z) - E \right) \cdot \psi(x,y,z) = 0$$

Exakte Lösungen zum Wasserstoffatom sind möglich, sie definieren die **Quantenzahlen** n, l, m und die zu einem dadurch gegebenen Zustand gehörende (konstante) **Gesamtenergie** E .

- Darüberhinaus muß der **Spin** s der Teilchen berücksichtigt werden. Das **Pauli Prinzip** postuliert, daß Teilchen mit halbzahligen Spin ($s = \pm 1/2; \pm 3/2, \dots$) **nicht** in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen.

Lösungen: $\psi = \psi_{n, l, m, s}(x,y,z)$

Zugehörige Energien: $E = E_{n, l, m, s}$

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

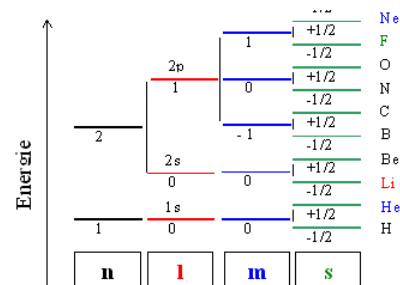
Nebenquantenzahl $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

Magnetische Quantenzahl $m = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l$

Spinquantenzahl $s = +1/2 \text{ oder } -1/2$

Die Übertragung auf beliebige Atome führt zu einem **Termschema** mit Besetzungssystematik. Dabei zeigt sich, daß gefüllte Schalen besonders stabil sind, es liegen Edelgase vor.

- Das Bestreben nach gefüllten Schalen regelt die "**Chemie**". Es kann quantifiziert werden durch die Materialparameter "**Ionisationsenergie**" und "**Elektronenaffinität**".



Man kann **vier** Bindungstypen unterscheiden: Ionische, kovalente, Metall- und Sekundärbindungen.

Die anziehenden Kräfte der **Ion**enbindung sind rein elektrostatisch. Das zugehörige Potential ist das Coulomb Potential; wir haben

$$U_{\text{anz}}(\text{Molekül}) = - \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

In einem **Kristall** muß aber die Wechselwirkung mit allen anderen Ionen berücksichtigt werden, die abwechselnd anziehend oder abstoßend ist. Dies äußert sich in einer um die **Madelung Konstante** modifizierten potentiellen Energie der elektrostatischen Interaktion.

$$U_{\text{anz}}(\text{Kristall}) = - \alpha \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

Die abstoßenden Kräfte sind quantenmechanisch und nur näherungsweise durch das nebenstehende Potential $U_{\text{anziehend}} = B/r^m$ beschreibbar. Ionische Bindungen sind damit **ungerichtet**.

$$U_{\text{abs}}(\text{Molekül/Kristall}) = \frac{B}{r^m}$$

Damit ergibt sich ein Gesamtpotential für die ionische Bindung im Kristall mit der Form

$$U_{\text{gesamt}}(\text{Kristall}) = \frac{B}{r^m} - \alpha \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

Kovalente Bindungen entstehen durch Überlapp teilbesetzter Orbitale. Sie sind damit im Falle von **p, l, ...** Orbitalen **gerichtet**.

Das Bindungspotential (in Bindungsrichtung) ist durch Lösungen der S.-Gleichung gegeben und wird i.a. mit 4 freien Parametern dargestellt:

$$U_{\text{kovalent}} = \frac{B}{r^m} - \frac{A}{r^n}$$

Wichtig sind ggf. **Hybridorbitale**, insbesondere bei den Gruppe **IV** Elementen (**C, Si, Ge, ...**) das **sp³** Hybridorbital mit **Tetraedersymmetrie**.

Die **Metallbindung** besteht aus einem "Elektronensee" freier Elektronen, die die positiv geladenen Atomrümpfe zusammenhalten.

Das Bindungspotential hat 4 freie Parameter wie bei der kovalenten Bindung. Die Bindung ist natürlich **ungerichtet**.

Zwei der 4 freien Parameter können durch **Bindungsabstand** und **Bindungsenergie** substituiert werden

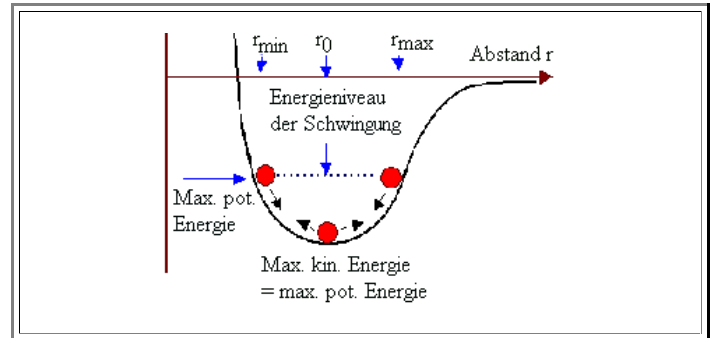
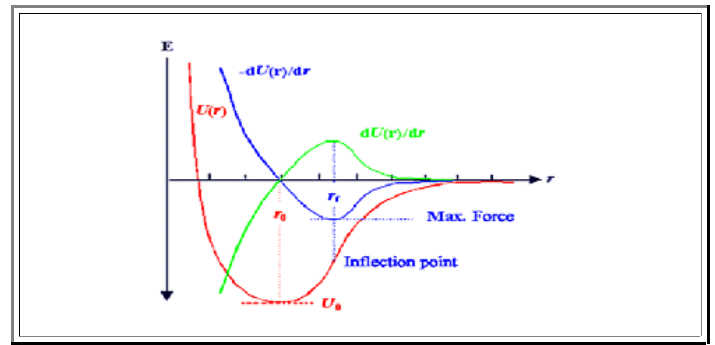
Sekundäre Bindungen sind relativ schwach (und ermöglichen damit "das Leben" bei Raumtemperatur). Wichtig sind Dipol-Dipol Bindungen (van der Waals Bindungen) und die Wasserstoffbrückenbindung.

Die **allgemeine Bindung** ist möglicherweise eine Mischung aus verschiedenen Bindungstypen - und damit möglicherweise **ein bißchen** richtungsabhängig, etc.

Ein Potential - Koordinate - Bild jeder Bindung hat ein Minimum genannt "Topf". Mit solchen "**Potentialtöpfen**" kann man sich viele wichtige Größen sehr leicht veranschaulichen. Sie zeigen unmittelbar oder ein bißchen "versteckt":

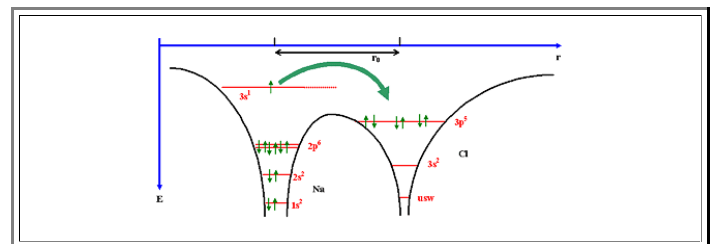
- Die **Bindungsenergie** U_0 .
- Den **Bindungsabstand** oder Gleichgewichtsabstand r_0 .
- Die auf einen Bindungspartner wirkende Kraft F im Abstand r über $F = -dU/dr$ (d.h. durch die Steigung).
- Die maximal notwendige Kraft zum Lösen der Bindung durch $dF/dr = 0$; d.h. die Steigung am Wendepunkt.

Außerdem kann man die Schwingungen der Teilchen anschaulich darstellen sowie die damit verbundene Gesamtenergie.



Das Konzept ist auch auf die Elektronen im Atom übertragbar.

- Damit lassen sich sofort die Bindungstypen darstellen; für Festkörper wird die Aufspaltung von Einzelniveaus in Bänder zwingend.



Aus den Bindungspotentialen folgen direkt die defekt- oder strukturunempfindlichen Eigenschaften der Materialien:

- Der **Elastizitätsmodul** $E = \sigma/\epsilon$ als eine Art "Federkonstante" der Bindung (σ = mech. Spannung = Kraft / Fläche; ϵ = Dehnung = relative Längenänderung). Ω ist das Atomvolumen.
- Der thermische Ausdehnungskoeffizient α als "Maß" für die Asymmetrie des Potentialtopfes.
- Maximale Bruchspannung σ_f oder anschaulicher max. Bruchdehnung ϵ_f . Allerdings sind die errechenbare Werte hier nicht so sinnvoll, das sie nur die absolute Obergrenze angeben.
- Schwingungsfrequenz ω der Atome um ihre Gleichgewichtslage.

$$E = \frac{n \cdot m}{r_0^3 \cdot U_0} \approx \frac{80 \cdot kT}{\Omega}$$

$$\alpha = \frac{(n + m + 3)k}{2 \cdot n \cdot m \cdot U_0} \approx \frac{\text{const.}}{T_m}$$

$$\epsilon_f = \left(\frac{n + 1}{m + 1} \right)^{1/(n - m)} - 1 \approx (15 - 30)\%$$

$$\omega = \left(\frac{E \cdot r_0}{m_a} \right)^{1/2} \approx 10^{13} \text{ Hz}$$

Insbesondere der **E-Modul** und die Schwingungsfrequenz sind von großer Bedeutung.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu Kapitel 2

3. Perfekte Kristalle

3.1 Was sind Kristalle?

3.1.1 Allgemeines zu Kristallen und amorphen Festkörpern

3.1.2 Kristall = Gitter + Basis

3.1.3 Merkmale zu Kapitel 3.1: Was sind Kristalle?

3.2. Richtungen und Ebenen im Gitter

3.2.1 Definitionen und Anwendungen

3.2.2 Merkmale zu Kapitel 3.2: Richtungen und Ebenen im Gitter

3.3 Wichtige Gitter und Kristalle

3.3.1 Die wichtigsten Gitter der Elementkristalle

3.3.2 Bravaisgitter und dichteste Kugelpackung

3.3.3 Weitere wichtige Kristalltypen

3.3.4 Merkmale zu Kapitel 3.3: Wichtige Gitter und Kristalle

3.4 Zusammenfassung / Merkmale zu Kapitel 3: Perfekte Kristalle

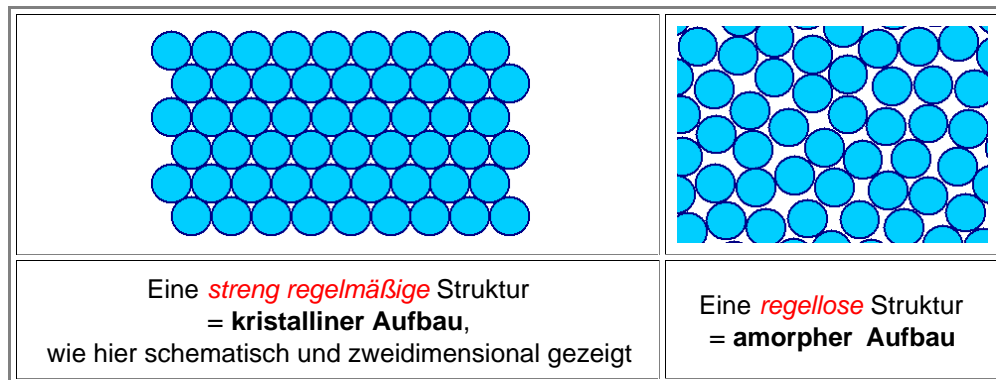
3. Perfekte Kristalle

3.1 Was sind Kristalle?

3.1.1 Allgemeines zu Kristallen und amorphen Festkörpern

Ein fester Körper besteht aus unbeweglichen (außer Vibrationen), fest miteinander verbundenen Atomen - sonst hätten wir eine Flüssigkeit oder ein Gas.

- Im einfachsten Fall nur **einer** Atomsorte können wir uns den Festkörper - z.B. die elementaren Metalle, oder einen Diamanten - als Anordnung von Kugeln vorstellen, die sich berühren müssen, d.h. gegenseitige Bindungen aufweisen.
- Damit gibt es nur **zwei** Möglichkeiten einer raumfüllenden Anordnung:



Die amorphe Struktur zeigt deutlich weniger **Raumerfüllung** - die Zahl der Atome pro cm^2 ist geringer als in der kristallinen Struktur, im **Kristall**. Dies gilt auch im Dreidimensionalen. Die größte Dichte von Kugeln pro cm^3 ; die sogenannte **dichteste Kugelpackung**, ist nur im kristallinen Zustand erreichbar.

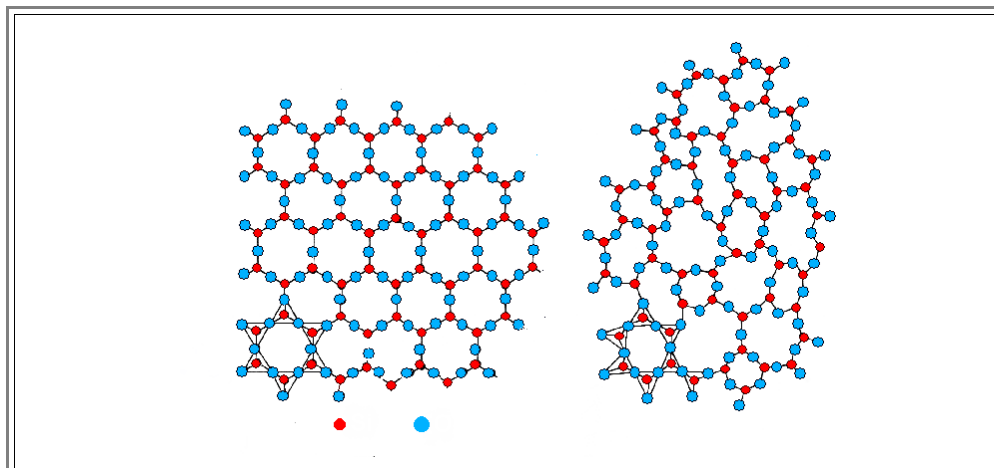
- Dieses Theorem ist gar nicht so einfach streng mathematisch zu beweisen; es leuchtet jedoch sofort ein, wenn man selbst Bilder wie das oben gezeigte malt.
- Nur im kristallinen Aufbau sind maximale Bindungsstärken und damit maximale Absenkungen der Gesamtenergie möglich, denn nur dann berühren sich möglichst viele Kugeln im Bindungsabstand r_0 . Das Bild des amorphen Zustands ist nur zeichenbar, wenn man immer wieder den Abstand zwischen zwei Kugeln größer als r_0 zeichnet, d.h. die Kugeln sich nicht berühren läßt.

Das Prinzip der Minimierung der Gesamtenergie sagt uns damit unzweideutig, daß zumindest alle Elemente mit überwiegend ungerichteter **Metall**bindung als Kristalle vorliegen sollten.

- Für die **Ionen**bindung muß dies ebenso gelten, wir erhalten **Ionenkristalle** zumindest für nur zwei Atomsorten.
- Bei kovalenten Bindungen ist Vorsicht geboten; da hier auch ein- und zweidimensionale Bindungstypen vorliegen können und damit Aussagen über dreidimensionale Anordnungen nicht ohne weiteres möglich sind.

Diese grundsätzlichen Überlegungen gelten auch dann noch, wenn wir statt Kugeln (= Atome) etwas komplexere Baublöcke nehmen, z.B. einfache Moleküle.

- Bergkristall, also kristallines **SiO₂**, kommt beispielsweise kristallin oder amorph vor. In der vereinfachten zweidimensionalen Darstellung sieht das etwa so aus:



Die kristalline Struktur hat deutlich erkennbar die höhere Packungsdichte. Das ist damit auch die beste Struktur für die perfekte Substanz, den vollständig perfekten und reinen **Bergkristall**.

- Der **amorphe Quarz** bietet aber weiteren Fremdatomen, z.B. **Na, K, Ca, B, ...**, viel Platz in den großen Zwischenräumen der amorphen Struktur. Für reale und i.d.R. "dreckige" Materialien mag dies ein Vorteil sein.
- Baut man **Na** oder andere Verunreinigungsatome in nennenswerten Mengen in **SiO₂** ein, erhält man amorphes **Fensterglas**, ein sehr nützliches Material.

Wenn wir und jetzt mal vom Hyperscript lösen und die real existierende Welt anschauen, dann müssen wir aus den bisher gesagten zwingend folgende Schlüsse ziehen:

- Alle halbwegs homogene Materialien sollten einen kristallinen Aufbau haben. Insbesondere alle Metalle, alle einfachen Keramiken, aber auch etwas komplizierteren Mineralien ("Steine").
- Sehr "dreckiges" Zeug, wie das oben besprochene Fensterglas, oder sehr unordentliche-inhomogene Materialien wie z.B. Sie oder schlicht ein Großteil der "Biologie", wird eher nichtkristallin vorkommen.

Das mag für Diese oder Jenen verblüffend sein - mit Kristallen assoziiert man ja häufig doch eher das nebenstehende Gebilde, das mit seinen unzähligen Artgenossen in jedem Flughafenladen dieser Welt (und auch sonst überall wo der Mensch seinen Kitsch erwirbt) unter dem Schlagwort "Kristall" zu finden ist.

- Ironischerweise ist das nun gerade **kein** Kristall, sondern schlichtes amorphes **Glas**.
- Das ist aber kein Vorwurf an die Fa. Swarovski, denn sie übernahm ja nur die British Upper Class Tradition, die unter "**Crystal**" oder "Crystalware" ihre edlen Wein- und sonstige Gläser aus **Blei**"**kristall**" bezeichnet.
- Und wie man sieht, heißt auch auf Deutsch amorphes Glas gelegentlich Kristall.



Mein lieber Schwan! Aber was assoziiert man (und frau) denn sonst noch mit "Kristallen"?

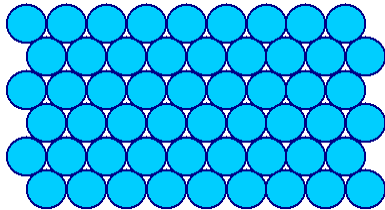
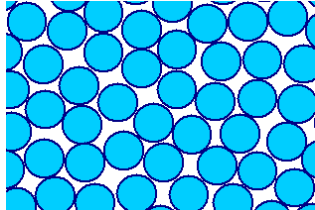
- Was jedermann (und speziell jederfrau) mit Sicherheit sonst noch einfällt sind die **Edelsteine** und die "Kristalle" der Mineraliensammlungen.
- Das ist auch weitgehend in Ordnung. Die meisten Edelsteine und Mineralien sind Kristalle, für die Ausnahmen siehe den Link.

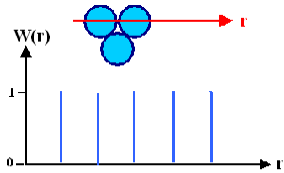
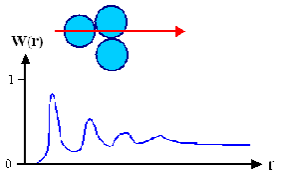
Was aber fast niemand einfällt, ist ein Stück Eisen, die Fliese an der Wand, oder Kupferleitung in der Wand.

So langsam kommt die Erleuchtung: Man assoziiert hier jedesmal sichtbar große ("geschliffene") geometrische Formen, und das sind im Zweifel **Einkristalle**.

- Oder aber künstliche geschliffene amorphe Gläser. Für sich allein genommen ist eine geometrische äußere Form eines Materials kein verlässliches Indiz für einen (Ein)kristall; genausowenig wie eine beliebige Form amorphe Struktur signalisiert.

Wie kann man Kristalle **formal** beschreiben? Was heißt "regelmäßiger Aufbau" in der Sprache der Mathematik? Dazu schauen wir die beiden obigen Prinzipbilder noch einmal genauer an.

Kristall	Amorph
	
Schematische Darstellung	Schematische Darstellung
Aus der bekannten Position einiger Atome läßt sich die Position aller anderen Atome berechnen	Aus der bekannten Position einiger Atome läßt sich die Position aller anderen Atome nicht berechnen
Entlang eines Vektors \vec{r} , der durch die Zentren zweier beliebiger Atome führt, lassen sich die Wahrscheinlichkeiten, bei einer beliebigen Position ein Atom zu finden, durch δ - Funktionen angeben	Entlang eines beliebigen Vektors lassen sich die Wahrscheinlichkeiten, bei einer beliebigen Position ein Atom zu finden, durch eine radiale Verteilungsfunktion angeben, die bei kleinen Abständen vom Ursprung Maxima bei $n \cdot r_0$ hat und bei größeren Abständen vom Ursprung konstant wird

	
Es existiert eine Nah- und Fernordnung	Es existiert nur eine beschränkte Nahordnung
Es existiert eine Translationssymmetrie	Es existiert keine Translationssymmetrie

Das ist natürlich die **ideale** Welt (wir sind hier im Kapitel "**Perfekte**" Kristalle). In der **realen** Welt wird die radiale Verteilungsfunktion **gemessen**, und was sich ergibt kann irgendetwas zwischen ideal kristallin und ideal amorph sein.

Der Link zeigt ein **Beispiel** dazu aus ganz aktueller (Nov. **2001**) Forschung.

Das Schlüsselwort ist **Symmetrie**. Es bedeutet, daß sich Eigenschaften eines Systems unter bestimmten Operationen nicht ändern. Für den kristallinen Aufbau, soweit wir ihn bereits kennen, herrscht offensichtlich **Translationssymmetrie**.

Translationsymmetrie heißt: Ein Kristall "ändert" sich **nicht**, wenn alle Atome um bestimmte Werte x_0, y_0, z_0 verschoben wird. In anderen Worten, es ist egal wo wir den Ursprung eines Koordinatensystems hinlegen, solange er an einem "Symmetriepunkt" sitzt. "Egal" heißt dabei, daß man in keiner Eigenschaft einen Unterschied "sieht", unabhängig davon in welchem der mögliche Ursprünge man sitzt. (Wir behandeln hier natürlich den mathematischen Idealfall des unendlich ausgedehnten Kristalls ohne Oberflächen).

Ein Kristall ändert sich möglicherweise auch nicht - für unsere zweidimensionale Kristalle ist das sofort nachvollziehbar - wenn man ihn um bestimmte Winkel **dreht**, an bestimmten Ebenen **spiegelt** oder relativ zu einem gegebenen Punkt **invertiert** (d.h. alle Vektoren r vom Aufpunkt aus zu einem Atom durch $-r$ ersetzt).

Wir erwarten damit noch weitere Symmetrien: **Rotationssymmetrie, Spiegelsymmetrie, Inversionssymmetrie**.

Damit sind Kristallstrukturen mathematisch erfaßbar. Das Vorgehen dabei ist wie folgt:

Zuerst betrachten wir eine **rein mathematische** Konstruktion: Das **Punktgitter** oder kurz **Gitter**. In ihm sind **mathematische Punkte** so angeordnet, daß sie zumindest eine Translationssymmetrie besitzen. Das Punktgitter ist ein mathematisches Objekt und damit **kein** Kristall; denn ein Kristall ist ein physikalisches Objekt, er bedarf der Atome!

Vom Punktgitter zum Kristall kommt man, indem jedem Punkt des Punktgitters ein **Baustein** des Kristall zugeordnet wird, die sogenannte **Basis**. Das kann ein einziges Atom sein, aber auch Verbände oder Moleküle von hunderten von Atomen.

Damit folgt eine sehr wichtige Definition:

Kristall = Gitter + Basis

Diese Definition ist einerseits eine Trivialität, andererseits wird sie immer wieder gerne vergessen. Wenn man z.B. danach fragt, wieviel **Atome** pro cm^2 auf einer Kristallebene sitzen (was eine Kristallebene ist werden wir gleich sehen), und dabei **Atome** mit den **Punkten** des Punktgitters verwechselt, kann das Ergebnis sehr falsch sein!

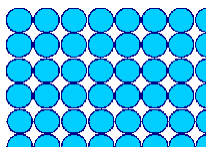
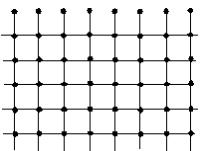

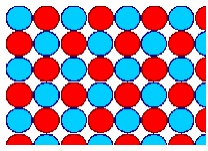
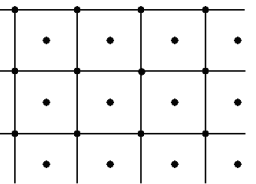

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 3.1.1

3.1.2 Kristall = Gitter + Basis

Allgemeine Bemerkungen

- Kristallstrukturen sind mathematisch erfaßbar. Das Vorgehen dabei ist wie folgt:
 - Zuerst betrachten wir eine *rein mathematische* Konstruktion: Das **Punktgitter**. In ihm sind mathematische Punkte so angeordnet, daß sie eine Translationssymmetrie besitzen. Das Punktgitter ist kein Kristall; denn ein Kristall ist ein physikalisches Objekt, er bedarf der Atome!
 - Vom Punktgitter zum Kristall kommt man, indem jedem Punkt des Punktgitters ein Baustein des Kristall zugeordnet wird, die sogenannte **Basis**. Das kann ein einziges Atom sein, aber auch Verbände oder Moleküle von hunderten von Atomen.
- Das war eine wörtliche Wiederholung des vorhergehenden Unterkapitels. Denn erfahrungsgemäß fällt es schwer, die Begriffe "(Punkt)*gitter*" und "*Kristall*" auseinanderzuhalten; sie werden leider auch im Sprachgebrauch und in der Literatur oft (fälschlich) synonym verwendet.
- Bevor die formale Beschreibung näher erläutert wird, schauen wir ein einfaches Beispiel an, das verdeutlicht was beachtet werden muß.

Kristall	=	Gitter	+	Basis
	=		+	
	=		+	
Die <i>Gitterpunkte</i> sind hier wie in den folgenden Darstellungen als <i>kleine Kreise</i> dargestellt, die zur besseren Visualisierung teilweise durch durch <i>Gitterlinien</i> verbundenen sind.				

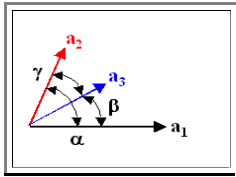
- Die Versuchung den zweiten Kristall zu erzeugen, indem man auf das engmaschige Gitter der obigen Reihe abwechselnd blaue und rote Kugeln legt ist groß - *und das ist falsch*, denn wir hätten dann die *falsche Gitterkonstante* zum richtigen Kristall!
 - Wir haben aber *zwei verschiedene Gitter*; sie unterscheiden sich in ihren **Gitterkonstanten**, den Abständen zwischen den Gitterpunkten.
 - Das zweite Beispiel zeigt auch schon, daß in der Kristallographie manchmal Situationen vorliegen, die nicht eindeutig sind - die Basis des Kristalls kann auf mehrere Weisen gewählt werden. Befestigt man sie aber in immer gleicher Weise an den Gitterpunkten, entsteht jedesmal derselbe Kristall.
 - Als Faustregel merken wir uns: Kompliziert aussehende *Kristalle* haben in der Regel eine komplizierte *Basis* - das *Gitter* kann ganz einfach sein. Der Link [illustriert dies recht drastisch](#).
- Dazu eine kleine Übungsaufgabe:

Übung 3.1-1

Identifikation von Gitter und Basis

Mathematische Beschreibung des Gitters

Jedes dreidimensionale **Gitter** ist eine Folge von **Parallelepipeden**, das durch drei elementare Translationsvektoren \underline{a}_1 , \underline{a}_2 , \underline{a}_3 gegeben wird. Man nennt dies Vektoren oft auch die **Basisvektoren** des Gitter; das Wort "Basis" hat in diesem Zusammenhang jedoch nichts mit der **Basis**, d.h. dem Arrangement der Atome wie oben eingeführt, zu tun



Es ist wichtig zu beachten, daß zwischen den drei Basisvektoren \underline{a}_i beliebige Winkel α , β , γ vorliegen können.

Jeder Gitterpunkt eines mathematischen Gitters ist damit durch einen **Vektor** \underline{T} erreichbar, der gegeben ist durch

$$\underline{T} = u \cdot \underline{a}_1 + v \cdot \underline{a}_2 + w \cdot \underline{a}_3$$

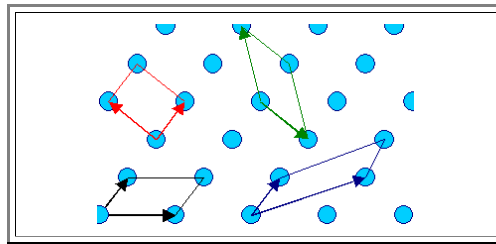
Wobei die u, v, w **ganze Zahlen** sind, z.B. $(u, v, w) = (0, 17, -352)$

Der Vektor \underline{T} heißt **Translationsvektor** oder auch **Gittervektor** des Gitters.

Die Basisvektoren \underline{a}_1 , \underline{a}_2 , \underline{a}_3 sind **per Definitionem** auch Translationsvektoren des betrachteten Gitters; das von ihnen aufgespannte Parallelepiped heißt **Einheitszelle** oder **Elementarzelle** des Gitters, abgekürzt **EZ**.

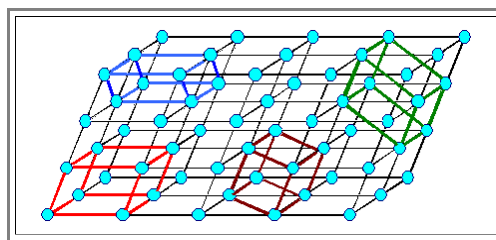
Mit **einer** geeignet gewählten **EZ** kann damit ganz offenbar jeder beliebige Gittertyp beschrieben werden.

Die Umkehrung dieses Satzes gilt aber nicht: Ein **gegebenes** Gitter kann immer mit **mehr als einer** **EZ** beschrieben werden. Ein-und-dasselbe Gitter kann durch **verschiedene** **EZ** generiert werden. Wir machen uns das an dem zweidimensionalen Gitter mit der folgenden Graphik klar. Zur Abwechslung ist das Gitter mal mit kleine blauen Kreisen statt mit (schwer erkennbaren) Punkten dargestellt.



Die 4 eingezeichneten Einheitszellen mit ihren jeweiligen Basisvektoren spannen **alle** dasselbe Gitter auf.

Im Dreidimensionalen ist das nicht anders, nur schwerer darzustellen. Im folgenden Beispiel sind vier Einheitszellen eingezeichnet; weitere Einheitszellen wären möglich.



Wir brauchen ein Kriterium, um **eine** definierte Einheitszelle wählen zu können. Wir machen es uns einfach und definieren:

Die Einheitszelle mit dem **kleinsten Volumen** heißt **primitive Einheitszelle**

Wobei das Volumen V einer Einheitszelle durch das **Spatprodukt** der Basisvektoren gegeben ist:

$$V = \underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3)$$

Wie man für ein gegebenes Gitter die kleinste Einheitszelle findet, und ob es möglicherweise mehrere mit demselben kleinsten Volumen gibt, soll uns nicht weiter interessieren, denn letztlich haben die mathematischen Einheitszellen keine allzugroße Bedeutung wie wir gleich sehen werden.

Eigentlich sind wir fertig. Wir haben eine Methodik um alle denkbaren Gitter zu generieren. Aber so wie es sinnvoll war, die große Klasse der Tiere noch weiter zu unterteilen, ist es auch sinnvoll die Menge aller möglichen Gitter in Gruppen zu unterteilen.

Dabei bietet es sich an, die einem Gitter innewohnende **Symmetrie** als Kriterium zu nehmen. Wir unterscheiden die Symmetrieeoperationen.

- **Translation** um einen beliebigen Gittervektor. Dies läßt per Definitionem das Gitter unverändert, d.h. überführt das Ausgangsgitter bei Anwendung der Symmetrieeoperation in sich selbst. Alle Gitter haben Translationssymmetrie.
- **Spiegelungen** an Ebenen (die durch 2 Translationsvektoren aufgespannt wird). Nicht alle Gitter sind spiegelsymmetrisch.
- **Inversionen** bzgl. eines Gitterpunktes, d.h. der Ersatz aller \mathbf{R} die vom Gitterpunkt ausgehen durch $-\mathbf{R}$
- **Rotation** mit einem Gittervektor als **Drehachse**. Erlaubt sind 2-, 3-, 4- und 6 - zählige Drehachsen, d.h. Drehungen um 360° , 180° , 120° , 90° und 60° und natürlich die ganzzahligen Vielfachen. Alle Gitter haben mindesten eine Rotationssymmetrie.
- Es gibt **keine** 5- oder 7- zählige Drehachsen für Gitter, wohl aber für die Basis (Vergleiche [Übungsaufgabe 3-1](#))!

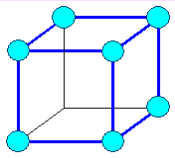
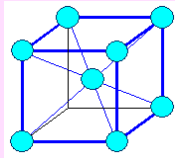
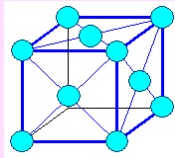
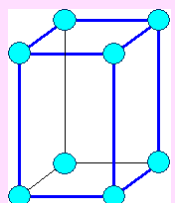
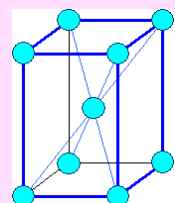
Drehungen wurden absichtlich an das Ende der Aufzählung gestellt, denn hier muß einfach eine der faszinierendsten Entwicklungen der Materialwissenschaft in den letzten Jahren kurz erwähnt werden: Die **Quasikristalle**.

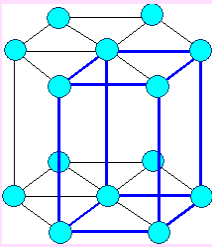
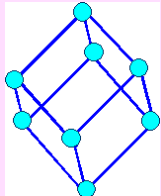
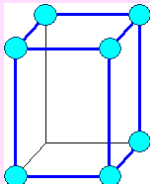
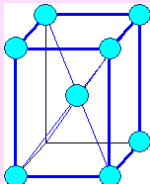
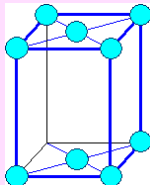
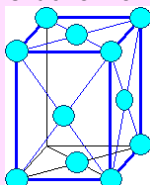
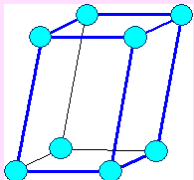
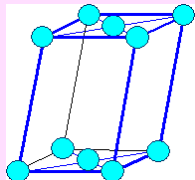
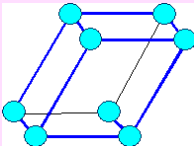
In jedem Textbuch der Kristallographie oder Festkörperphysik, das etwas näher auf die Symmetrien in Kristallen eingeht, wird prominent hervorgehoben, daß es zwar 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Drehachsen gibt, aber keine 5-zähligen, da es **unmöglich ist die Ebene mit gleichseitigen Fünfecken vollständig zu bedecken**.

- Das ist nach wie vor richtig. Richtig ist es aber auch, daß **1984** ein Material gefunden wurde, das sich in vielen Experimenten wie ein Kristall mit einer 5-zähligen Symmetrie benahm. Da es ein echter Kristall nicht sein kann, wurde die Bezeichnung **Quasikristall** gewählt.
- Quasikristalle haben nicht nur ungewöhnliche Eigenschaften, sondern sind auch als mathematische Objekte hochinteressant. Beispielsweise kann ein (realer und anfaßbarer) Quasikristall aus der Projektion eines (mathematischen) 6-dimensionalen Gitters auf einen geeignet gewählten normalen dreidimensionalen Raum gewonnen werden - mit unmittelbaren Konsequenzen auf die realen Quasikristalle, z.B. bei der Definition von Defekten in Quasikristallen!
- Mehr dazu im Link "[Quasikristalle](#)".

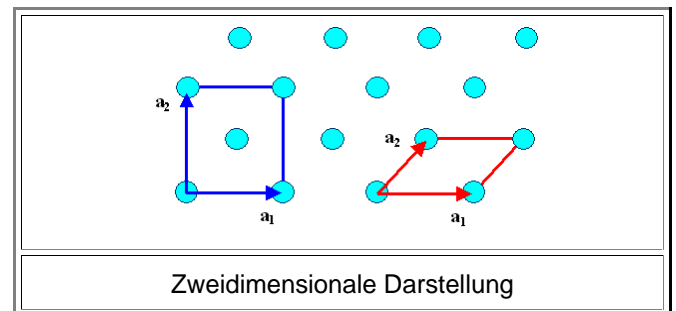
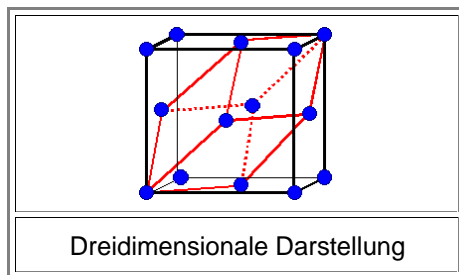
Sortiert man alle möglichen (und nicht notwendigerweise primitiven) Einheitszellen nach abnehmender Symmetrie, erhält man genau **14** Gittertypen, die sogenannten **Bravais - Gitter**, mit denen alle überhaupt vorkommenden Fälle abgedeckt werden können.

- Warum gerade **14** Bravaisgitter existieren, und warum es gerade die sind, die in der untenstehenden Tabelle gezeigt werden, ist nur aus nicht ganz trivialen Betrachtungen der Gruppentheorie erschließbar; wir werden das hier aber nicht weiter begründen.
- Die **14 Bravaisgitter** lassen sich wiederum in **7 Kristallsysteme** zusammenfassen (die alle einen Namen haben), und die sich nur durch die Länge der Basisvektoren und den Winkeln zwischen ihnen unterscheiden.
- Achtung! Eigentlich müßte es **Gittersysteme** heißen - wir sind noch beim mathematischen Gitter - aber die Konvention ist leider anders
- Die nachfolgende Tabelle zeigt eine Gesamtschau.

Name des Kristallsystems Länge der Basisvektoren	Achsenwinkel	Zugehörige Bravaisgitter (gelegentlich sind nur "sichtbare" Gitterpunkte (= blaue Kreise) eingezeichnet)		
Kubisch $a_1 = a_2 = a_3 = a$ = Gitterkonstante	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 kubisch-primitiv	 kubisch-raumzentriert	 kubisch-flächenzentriert
Tetragonal $a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			

		Tetragonal-primitiv	Tetragonal-raumzentriert	
Hexagonal $a_1 = a_2 \neq a_3$ Üblich: $a_3 = c$ Hex. Ebene = Basisebene	$\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	 Hexagonal (EZ ist ergänzt um hex. Symmetrie zu zeigen)		
Rhomboedrisch oder Trigonal $a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 Rhomboedrisch		
Orthorhombisch $a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Orthorhombisch-primitiv	 Orthorhombisch-raumzentriert	 Orthorhombisch-basisflächenzentriert  Orthorhombisch-flächenzentriert
Monoklin $a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$	 Monoklin-primitiv		 Monoklin-basisflächenzentriert
Triklin $a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	 Triklin		

- Mir diesen **14 Gittern** lassen sich **alle Kristalle** darstellen, indem man auf **jeden** Gitterpunkt die Basis aus dem jeweiligen Atomen setzt.
- Die "fehlenden" Gittertypen, z.B. das tetragonal-raumzentrierte Gitter, haben eine Symmetrie, die in einem der **14** Bravaisgittern schon abgedeckt ist.
 - Der **Vorteil** der Bravaisgitter ist, daß sie die jeweils größtmögliche Symmetrie unmittelbar erkennen lassen.
 - Der **Nachteil** der Bravaisgitter ist, daß sie nicht immer primitive Einheitszellen sind. Das ist aber nur in seltenen Fällen ein Problem. In der Regel ist das Erkennen der Symmetrien wichtiger und hilfreicher - und **wir** benutzen von jetzt an Bravaisgitter!
- Nehmen wir als Beispiel das **kubisch-flächenzentrierte** Bravaisgitter, abgekürzt **fcc** (für das englische "face centered cubic").
- Es ist die Grundlage für viele der **Elementkristalle**, die man erhält, indem auf einen **Gitterpunkt** des **fcc** - Gitters als Basis **ein** Atom des betreffenden Elementes setzt. Die hohe Symmetrie des kubischen Gitters ist unmittelbar erkennbar.
 - Würde man die zugehörige **primitive** Einheitszelle wählen - die natürlich mit derselben Basis denselben Kristall ergeben muß - sähe das so aus:



- Der primitiven **EZ** des **fcc** - Gitters sieht man die einfache kubische Symmetrie des Gitters nicht an; sie wird deshalb kaum verwendet.
- Es gibt aber noch weitere Möglichkeiten, sich **EZ** für ein gegebenes Gitter zu konstruieren. Später werden wir noch mit der sogenannten **Wigner - Seitz Elementarzelle** zu tun haben, für alle Zwecke der Materialwissenschaft I genügt es aber, die (wichtigsten der) **14** Bravais Gitter zu kennen.
- Im nächsten Abschnitt werden wir die Bezeichnungsweisen für **Richtungen** und **Ebenen** in einem Gitter kennenlernen.
- Vorher machen wir aber noch die Übungen:

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 3.1.2

3.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 3.1: Was sind Kristalle?

Ein Kristall hat eine regelmäßige (dreidimensionale - periodische) Struktur.

Ein Kristall besteht immer aus (mathematischem Punkt-) **Gitter** und (physikalischer) **Basis**

Das Punktgitter ist vollständig durch einen Satz dreier Vektoren \underline{a} beschrieben; jedem Gitterpunkt kann ein **Translationsvektor** \underline{T} zugeordnet werden

Die Basis ist i.a. ein Atom oder ein Molekül, dabei sind der Komplexität keine Grenzen gesetzt.

Kristall = Gitter + Basis

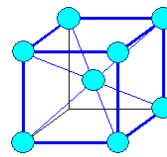
$$\underline{T} = u \cdot \underline{a}_1 + v \cdot \underline{a}_2 + w \cdot \underline{a}_3$$

Ein Gitter kann noch verschiedene Grade an **Symmetrie** aufweisen: Neben der immer vorhandenen Translationssymmetrie auch Rotations-, Spiegel- und Inversionssymmetrien.

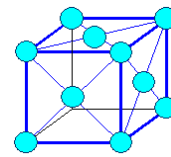
Je nach dem "Grad" der Symmetrie kann man genau **14** verschiedene "Bravais"-Gitter unterscheiden.

Drei davon sind besonders wichtig: **fcc**, **bcc**, und **hcp**.

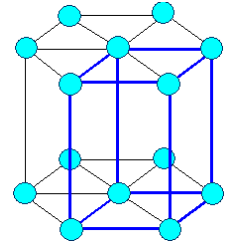
Die Längen der Basisvektoren der Bravaisgitter heißen die **Gitterkonstanten** des Gitters.



kubisch-
raumzentriert
bcc



kubisch-
flächenzentriert
fcc



Hexagonal
hex

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 3.1

3.2. Richtungen und Ebenen im Gitter

3.2.1 Definitionen und Anwendungen

Mathematische Beschreibung von Richtungen

Wir brauchen eine Notation, die uns erlaubt, bestimmte **Richtungen** und **Ebenen** in einem beliebigen Gitter eindeutig anzusprechen, d.h. eine mathematische Formulierung für Aussagen wie "entlang der Flächendiagonalen" oder "auf der Würfelebene".

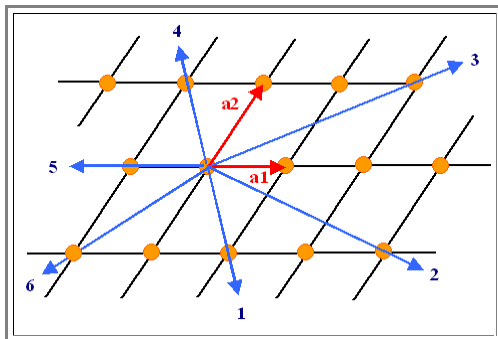
- Man könnte mehrere Arten von Rezepten angeben, mit denen man eine Richtung (d.h. einen Vektor) oder eine Ebene in einem Gitter eindeutig indizieren kann. Es gibt aber ein besonderes System, die sogenannten **Miller Indizes**, die zwar vielleicht nicht sofort einleuchten, mit denen man aber (später) sehr bequem rechnen kann.
- Wir betrachten zunächst die **Miller Indizierung** für Richtungen:

Definition (und Rezept)

Eine **Richtung** in einem **Gitter** wird durch **drei ganze Zahlen** indiziert, indem

- Der Ursprung der **EZ** auf die gewünschte Richtung gelegt wird,
- Ein Vektor in der gewünschten Richtung in kleinstmöglichen ganzzahligen Komponenten der Basisvektoren ausgedrückt wird
- Auftauchende negative Zahlen durch einen Überstrich dargestellt werden (in **html** nicht leicht darstellbar, wir schreiben stattdessen mit dem Minus ("-") oder Strich (" ' ") Zeichen) und
- Das erhaltene Zahlentripel **uvw** in **eckige** Klammern **[uvw]** gesetzt wird wenn es sich um eine **spezifische** Richtung handelt, und in **spitze** Klammern **<uvw>**, wenn die **Gesamtheit aller kristallographisch gleichwertigen** Richtungen gemeint ist.

In dem unten gezeigten zweidimensionalen Gitter erhalten die Richtungen 1 - 5 damit folgende Miller **Indizierung**



Richtung 1 $[1, -1] = [1 \ 1']$

Richtung 2 $[1, -1/3] = [3 \ 1']$

Richtung 4 $[-1, 1] = [1' \ 1]$

Richtung 5 $[1, 0]$

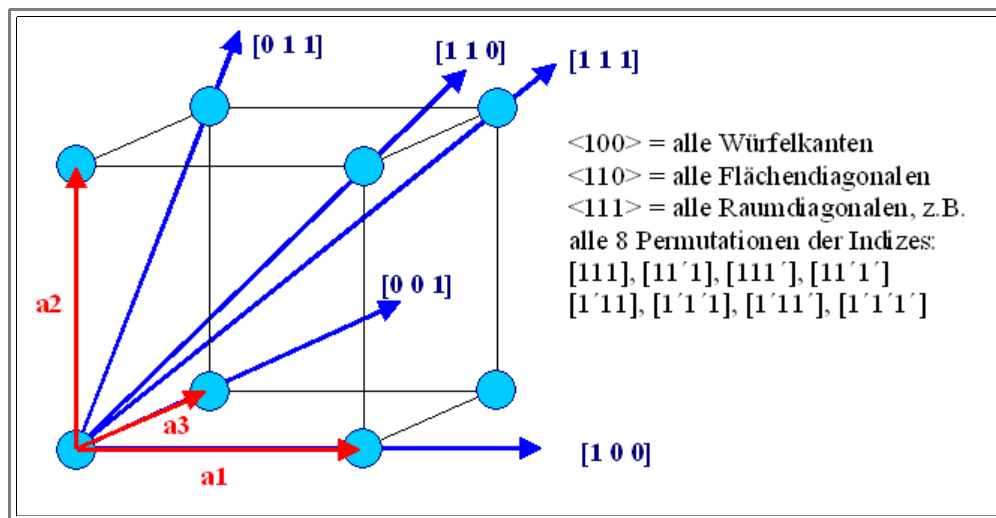
Richtung 6 $[-1, -1] = [1' \ 1']$

- Ausgesprochen wird z.B. die **<110>**-Richtung nicht als "einhundertzehn Richtung", sondern als "**eins, eins, null Richtung**" oder noch genauer als: "**eins, eins, null Richtungstyp**".

Man kann das Zahlentripel **<uvw>** in einer der spezifischen Ausprägungen z.B. **[uvw]** natürlich auch als Vektor auffassen, der in die gewünschte Richtung zeigt. Wir haben dann einen simplen **Translationsvektor** des Gitters, dessen Betrag allerdings keine relevante Information enthält (die haben wir durch das Kürzen auf kleinstmögliche Zahlen "beseitigt"). Bei Ebenen wird das aber anders sein.

Damit ist die Systematik bei spezifischen **Richtungen** klar. Wir müssen nur noch die Bedeutung der "Gesamtheit aller kristallographisch gleichwertigen Richtungen" klären, d.h. wann wir $\langle \dots \rangle$ Klammern verwenden

- Wir schauen uns das in einem dreidimensionalen kubischen Gitter an und lernen dabei gleich die Indizierung der wichtigsten Richtungen (die man "auswendig" kennen muß) im kubischen Gitter kennen
- Anschließend eine kleine Übungsaufgabe



Übung 3.2 -1

Richtungen im Gitter

Was kristallographisch gleichwertig ist, hängt vom Gittertyp ab!

- Im kubischen Gitter sind alle möglichen Permutationen (inkl. Negation) der Indizes immer gleichwertig; aber schon im hexagonalen Gitter gilt das nicht mehr.
- Andererseits sind gerade im **hexagonalen Gitter** Richtungen kristallographisch gleichwertig, die verschiedene Miller-Indizes haben. Die in der Basisebene liegenden Richtungen, die zu den Ecken des gleichseitigen Sechsecks zeigen, das die Basisebene definiert, haben Indizes wie z.B. $[110]$, $[100]$, $[010]$, d.h. die Miller Indizes sind **nicht** Permutationen einer allgemeinen Richtung wie z.B. $\langle 100 \rangle$. Für Ebenen (siehe unten) ist es ähnlich.
- Wer das nicht versteht, hat die [Übungsaufgabe](#) nicht gemacht! Das sollte man her unbedingt tun, und sei es nur, dass man sich Aufgabe und Lösung anschaut.

Man hat deshalb für das hexagonale Gitter (das in der Praxis sehr wichtig ist), eine eigene Abart der Miller-Indizes erfunden, die auch in diesem Fall die vorhandenen Symmetrien direkt aufzeigt: Man nimmt einfach zu den Basisvektoren a_1 , a_2 und c noch einen weiteren (an sich unnötigen) "Basisvektor" dazu, der als $a_3 = -(a_1 + a_2)$ definiert wird (damit ist a_3 mathematisch gesehen natürlich **kein** Basisvektor, da nicht linear unabhängig!), und indiziert dann mit 4 Indizes.

- Aus den oben aufgezählten Richtungen wird dann $[1,1,2',0]$, $[2,1',1',0]$, $[1',2,1',0]$; die Symmetrie in den Indizes wird sichtbar.
- Wir wollen uns damit aber nicht weiter befassen (außer, dass wir noch eine Übung machen); alles Wissenswerte zur **Vierer-Indizierung** bei hexagonalen Gittern findet sich im [Link](#)

Übung 3.2 -4

Richtungen im hexagonalem Gitter

Mathematische Beschreibung von Ebenen im Gitter

Wir brauchen jetzt eine Notation, die uns erlaubt bestimmte **Ebenen** in einem beliebigen Gitter eindeutig anzusprechen, zum Beispiel die "Würfelseite" bei einem kubischen Gitter, oder die "Basisebene" bei einem hexagonalen Gitter.

- Man könnte sich zunächst denken, daß man dafür das Zahlentripel nehmen könnte (evtl. auf kleinste ganze Zahlen reduziert), das sich aus den Schnittpunkten einer Ebene mit den Basisvektoren des Gitters ergibt - wie bei den Richtungen
- Könnte man auch, aber es gibt nicht immer einen Schnittpunkt. Die Würfelseite eines kubischen Gitters schneidet immer nur einen der Basisvektoren; zu den anderen liegt sie parallel (bzw. enthält sie).

Deshalb, aber auch aufgrund anderer Vorzüge die wir noch kennenlernen werden, wählt man eine zunächst etwas umständlich erscheinende Definition:

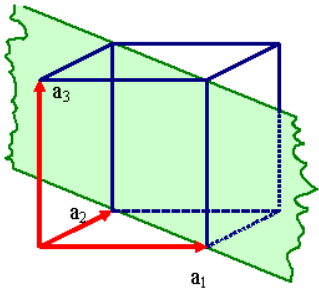
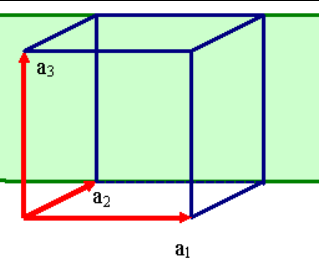
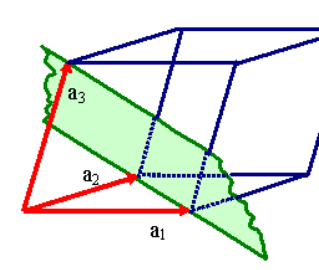
Definition (und Rezept)

Eine **Ebene** in einem **Gitter** wird durch **drei ganze Zahlen** indiziert, indem man

- Den Ursprung der **EZ** **nicht** in die zu indizierende Ebene legt, sondern in eine **Nachbarebene**.
- Die **Schnittpunkte** der Ebene mit den Basisvektoren bestimmt (wenn kein Schnittpunkt vorhanden ist, entspricht das " ∞ ").
- Das erhaltene Zahlentripel **reziprok** darstellt, und die resultierenden Brüche durch Erweitern ganzzahlig macht; aus ∞ wird dadurch **0**. **Nicht erlaubt** ist Kürzen, falls die reziproken Zahlen keine Brüche sind (Aus den Schnittpunkten $1/2, 1/2, 1/2$ erhält man **2, 2, 2** und nicht **1, 1, 1**).
- Auftauchende **negative** Zahlen durch einen Überstrich darstellt (in html nicht darstellbar, wir schreiben stattdessen mit '-' Zeichen)
- Das Zahlentripel **hkl** in **runde Klammern (hkl)** setzt, falls es sich um eine **spezifische** Ebene handelt, und in **geschweifte Klammern {hkl}**, falls die Gesamtheit **aller kristallographisch gleichwertigen Ebenen** mit denselben Indizes gemeint ist.

Dazu drei Beispiele, die absichtlich etwas unklar gezeichnet sind, um nicht sofort falsche Assoziationen hervorzurufen.

Insbesondere ist es wichtig sich klarzumachen, daß **mathematische** Ebenen in einem mathematischen Gitter ∞ ausgedehnt sind. Die Begrenzungslinien sind also immer nur zeichentechnisch bedingt.

	<p>Kubisches Gitter Schnittpunkte bei 1, 1, ∞ Indizes (110)</p>
	<p>Kubisches Gitter Schnittpunkte bei $\infty, 1, \infty$ Indizes (010)</p>
	<p>Triklines Gitter Schnittpunkte bei 1, 1, 1 Indizes (111)</p>

Wichtig ist: **Alle** Ebenen die man in gleicher Weise in eine **EZ** einzeichnet, haben die gleiche Indizierung.

- Das Kürzel **(112)** bezeichnet also nicht **eine** Ebene, sondern einen Satz von ∞ viele parallel laufende Ebenen; **{112}** entsprechend mehrere Sätze ∞ vieler, ∞ ausgedehnter, parallel laufender Ebenen.
- Das Kürzel **(hkl)** kann man aber auch als die Komponenten eines Vektors auffassen, der dann per Definitionem senkrecht auf der Ebene steht, die er charakterisiert. Der Betrag dieses Vektors - nennen wir ihn mal **reziproken Gittervektor** - hat denn eine wichtige Bedeutung; wie wir **weiter unten** noch lernen werden.

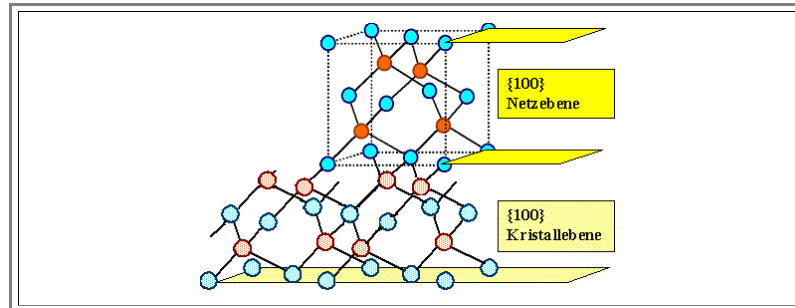
Eigentlich ist damit alles gesagt; vielleicht ist noch der Hinweis hilfreich, daß man bei **hexagonalen** Gittern natürlich auch bei den Ebenen eine **Vierer-Indizierung** wie bei den Richtungen einführt.

Erfahrungsgemäß wird der Anfänger (und nicht selten auch der Experte) beim Arbeiten mit den Miller Indizes von Ebenen aber Probleme haben und Fehler machen. Deshalb hier noch einige Bemerkungen.

Eine gewisse Konfusion kann entstehen, weil es in der Kristallographie eigentlich **zwei** Konzepte von Ebenen gibt:

- Die **mathematische** Definition von oben, bezogen auf **mathematische** Ebenen im **mathematischen** Gitter.
- Die **gegenständliche** Definition, in der **Kristalle** als Stapelfolgen von **einer Ebene zugeordneten Atomen oder Atomgruppen** betrachtet werden.

Man redet im ersteren Falle auch von **Netzebenen**, im letzteren Fall von **Kristallebenen**. Die **{111}** - **Kristallebene** in einem Diamantgitter enthält dann **beide** Atome der Basis; mindestens eines davon liegt dabei **nicht** auf der Netzebene. Das ist ein wichtiger Unterschied, den man sich klarmachen sollte; hier ein Bild dazu für die Diamantstruktur.



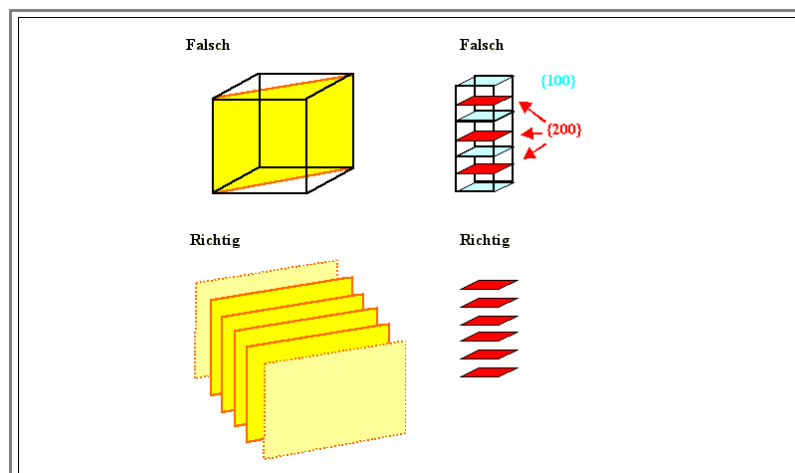
Die gelb gezeichnete **{100}** Kristallebene enthält den ganzen Satz von Atomen, die schattiert gezeichnet sind. Aufeinanderstapeln solcher Kristallebenen produziert den Kristall.

Ähnlich ist es, wenn man eine mathematisch definierte Ebene in einen **Kristall**, und nicht in ein **Gitter** einzeichnen will. Im **Si**-Kristall kann man beispielsweise eine **{100}** Ebene auf **zwei** Weisen durch **Atome** legen (oben z.B. durch die blauen oder roten Atome); sie erscheint damit als nicht eindeutig definiert.

Hat man obige Punkte nicht ganz sauber verstanden, wird man leicht falsche Zahlen generieren, wenn man z.B. die Zahl von Atomen pro **cm²** auf einer Ebenen ausrechnet, denn jetzt muß man die Ebene im **Gitter** mit dem Kristall, d.h. auch mit der Basis kombinieren.

Triviale, aber immer wieder gerne gemachte Fehler sind:

1. Als allgemeine Ebene nur **eine** Ebene zu sehen und nicht die Gesamtheit aller äquivalenten Ebenen - die **Ebenenschar**
2. Zu glauben, daß z.B. die **{200}** Ebenen nur die Ebenen sind, die **zwischen** den **{100}** Ebenen stecken. Hier kommt **obige** Bemerkung zum Tragen, daß **nicht gekürzt werden darf**. Die **{200}**-Ebenen sind etwas anderes als die **{100}**-Ebenen! Das ist hier illustriert:



3. Man hat immer die Tendenz, Beziehungen, Regeln und Vorstellungen, die von **kubischen** Gittern geprägt worden sind, kritiklos auf **nicht** kubische Systeme zu übertragen. Das kann sehr falsch werden! Zum Beispiel sind in **nicht** kubischen Kristallen nicht alle Ebenen zu den möglichen Indizespermutationen kristallographisch gleichwertig. Für Richtungen im hexagonalen Gitter haben wir das schon gesehen ([siehe das hexagonal Gitter von oben](#)); für Ebenen ist es nicht anders.

4. Nochmals: Vorsicht ist auch geboten, selbst bei kubischen Kristallen, wenn man nicht die **mathematische** Netzebene, sondern die **mit Atomen belegte** Kristallebene betrachtet. Wenn man die **(111)** Ebene oder die **(1'1'1')** Ebene in z.B. **GaAs** oder **SiC** betrachtet, sieht man einen großen Unterschied: Auf der einen Ebene sitzen **Ga**- oder **Si**- Atome, auf der anderen **As**- bzw. **C**-Atome. Dies sieht nicht nur anders aus, sondern führt oft zu dramatischen Unterschieden der Eigenschaften. Bei der Züchtung von **SiC** Kristallen erhält man völlig verschiedene Strukturen, wenn man einen Kristall auf der **(111)**- oder **(1'1'1')**-Ebene eines Keimlings wachsen läßt (vereinfacht gesagt wird das **SiC** in einem Fall kubisch, im anderen hexagonal - bei immer kubischem Keimling!).

Übung 3.2-2

Ebenen im Gitter und im Kristall

Rechnen mit Miller Indizes

Wir können bereits einige Vorteile (aber noch längst nicht alle) der auf den ersten Blick etwas seltsamen Miller Indizes ableiten und verwenden. Im folgenden sind sie für *kubische Gitter* nur *postuliert und aufgelistet*; die Ableitungen und Beweise sind in die Übung 3.2-3 verlegt.

1. *Kristallographisch äquivalente* Richtungen und Ebenen haben immer den gleichen Satz an Miller Indizes.
2. Die Richtung $[hkl]$ steht immer **senkrecht** auf der Ebene (hkl) .
3. Die Abstände d_{hkl} zwischen zwei benachbarten Ebenen sind direkt aus den Indizes berechenbar. Die Formeln für nichtkubische Gittersysteme können etwas kompliziert sein, aber im *kubischen* Gittersystem gilt ganz einfach:

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

- Im Zähler steht offensichtlich der *Betrag* des weite oben kurz angesprochenen reziproken Gittervektors mit den Komponenten (hkl) ! Damit ist auch schon hinreichend klar, warum die gewählte "reziproke" Definition der Miller Indizes für Ebenen sehr vorteilhaft ist.

In der "Einführung in die Materialwissenschaft II" werden wir sehen, daß die Miller Indizes noch weiterführen. Zum Beispiel treten sie direkt in den Formeln auf, die die Beugung von Wellen, z.B. Röntgenstrahlen, in Kristallen beschreiben.

- Aber zunächst wollen wir die obigen Beziehungen einüben

Übung 3.2-3

Beziehungen und Rechnungen mit Miller Indices

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 3.2.1

3.2.2 Merkpunkte zu Kapitel 3.2: Richtungen und Ebenen im Gitter

- Richtungen werden in einem Koordinatensystem mit den drei Achsen des Bravaisgitters als kleinstmögliches ganzzahliges Tripel in *eckigen* Klammern beschrieben
- Negative Indizes werden durch einen (in HTML nicht direkt darstellbaren) Überstrich markiert.
- Ebenen werden durch ein ganzzahliges Zahlentripel beschrieben und in *runde* Klammern gesetzt.
- Die Indizes $\{hkl\}$ sind dabei die reziproken (und ganzzahlig gemachten) Schnittpunkte der betrachteten Ebenen mit den Bravaisgitter - Koordinatenachsen.
- Es gibt zahlreiche Fallstricke und Konfusionmöglichkeiten!
 - Die so definierten *Miller-Indizes* sind aber außerordentlich nützlich, da man mit ihnen *rechnen kann!*
 - Unmittelbar erhält man aus den Miller Indizes für *kubische* Gitter den Abstand d_{hkl} zweier Ebenen aus der Schar (hkl) für die Gitterkonstanten a .

$\langle uvw \rangle$ Gesamtheit aller kristallographisch gleichwertigen Richtungen

$[uvw]$ Spezifische Richtung

Merke:

Allgemeine Indizierung
hat Klammern
mit "Spitzen".

$\{hkl\}$ Gesamtheit aller kristallographisch gleichwertigen Ebenen

(hkl) Spezifische Ebene

Für kubische Gitter gilt:

$[hkl]$ steht senkrecht auf (hkl)

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

3.3 Wichtige Gitter und Kristalle

3.3.1 Die wichtigsten Gitter der Elementkristalle

Die Elemente des Periodensystems kondensieren **alle** bei genügend tiefer Temperatur (und beim **He** noch bei genügend hohem Druck) in feste Körper, und diese sind fast durchweg Kristalle. Ungefähr **95%** aller Elementkristalle haben dabei einen der drei folgenden Gittertypen:

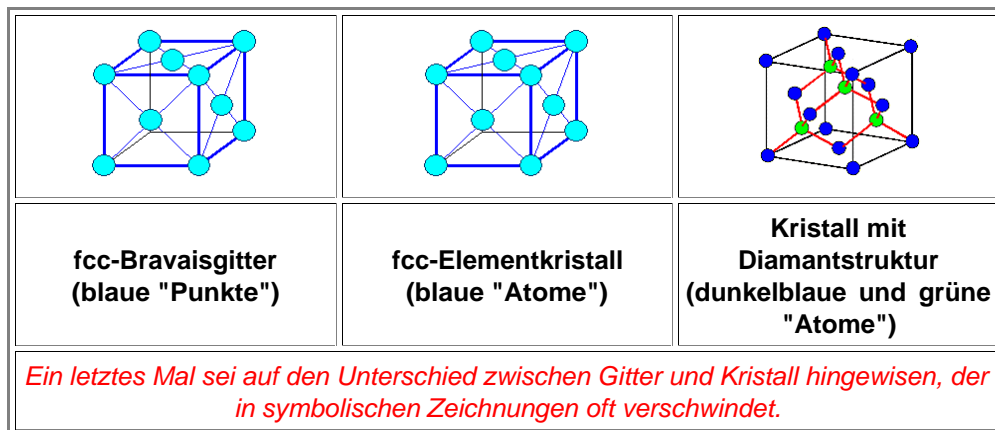
Kubisch-flächenzentriertes Bravaisgitter ,

abgekürzt **fcc** für "**face centered cubic**" oder, gelegentlich auf deutsch, **kfz**. Dieses Gitter besitzt eine dichteste Kugelpackung.

- Mit **einem** Atom in der Basis, das dann auf den Ecken und Seitenmitten des Würfels sitzt, kristallisieren z.B. **Al, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au** sowie alle Edeltgase.
- Mit **zwei** Atomen in der Basis, eines bei der Position **(0,0,0)** der Würfecke, das andere dann bei **(1/4, 1/4, 1/4)**, kristallisieren **Si, Ge, C** (als Diamant) und **Sn** unterhalb von **13 °C**. Diese Kristallsorte hat einen eigenen Namen: Man spricht vom "**Diamantgitter**" – obwohl man eigentlich "**Diamantstruktur**" meint.
- Etwa **30 %** aller Elemente kristallisieren in einem **fcc**-Gitter.

Da wir das "Diamantgitter" bisher nicht behandelt haben, wollen wir uns diesen Kristall kurz anschauen. Zeichnet man Verbindungen zwischen den Atomen (hier **rot**), erkennt man sofort die typische Symmetrie der **sp³-Hybridorbitalbindungen**.

- Bei den Elementkristallen sind natürlich alle unten gezeigten Kugeln Atome derselben Sorte. Wir bekommen denselben Kristalltyp aber auch bei vielen technisch wichtigen Halbleitern, wenn wir zum Beispiel die grünen oder blauen Kugeln als **Ga** oder **In**, und die jeweils anderen als **As, P** oder **Sb** betrachten.
- Richtige Rohdiamanten** sind im Link gezeigt.



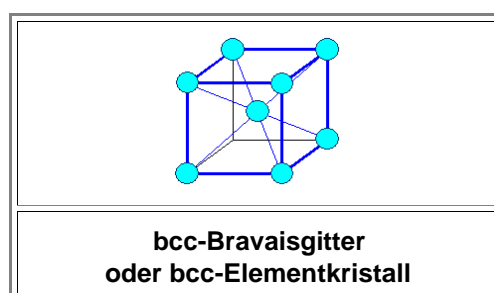
- Wie immer symbolisieren die Kugeln Atome, aber mit **viel zu kleinen** Durchmessern. Würde man die Durchmesser maßstabsgetreu zeichnen, ist nicht mehr viel zu erkennen.

Die **Zahlenwerte der Gitterkonstanten einiger Kristalle** sind im Link gezeigt.

Kubisch-raumzentriertes Bravaisgitter,

abgekürzt **bcc** für "**body centered cubic**" oder, gelegentlich auf deutsch, **krz**.

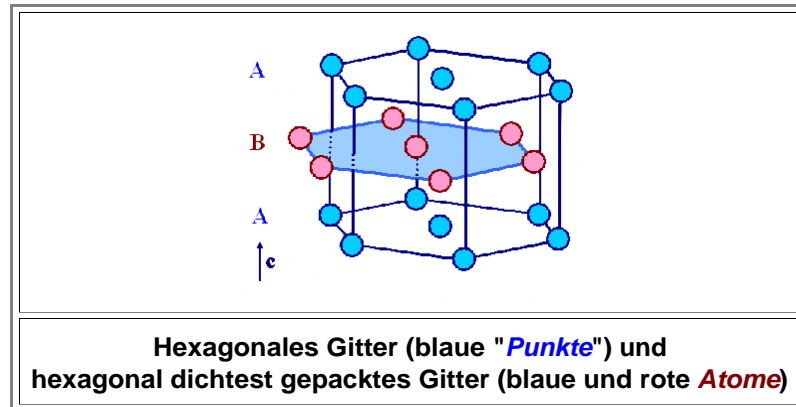
- Mit **einem** Atom in der Basis, das dann auf den Ecken und im Zentrum des Würfels sitzt, kristallisieren z.B. **K, Rb, Cs, V, Nb, Ta, Cr, Mo** und **W**.
- Etwa **30 %** aller Elemente kristallisieren in einem **bcc**-Gitter



Hexagonales Bravaisgitter und Hexagonal dichteste Kugelpackung, abgekürzt **hex** bzw. **hcp** für "hexagonal close packed".

- Die hexagonal dichteste **Kugelpackung** entsteht, wenn man ein hexagonales **Bravais-Gitter** mit einer Basis aus (mindestens) **zwei** gleichartigen Atomen kombiniert. Das erste Atom sitzt bei **(0,0,0)**, das zweite bei **(1/2, 1/4, 1/2)**; also auf halber **c**-Achsenhöhe im Zentrum eines Basisdreiecks. Es gibt also kein hexagonal dichtest gepacktes **Gitter**, sondern immer nur einen hexagonal dichtest gepackten **Kristall**.
- Daß mit dieser Anordnung eine **dichteste Kugelpackung** entsteht, d.h. dass es keine Möglichkeit gibt, mehr (gleichgroße) Kugeln in ein gleichgroßes Volumen zu packen, werden wir weiter unten sehen.
- Etwa **35 %** aller Elemente kristallisieren in einem **hcp**-Kristall, darunter beispielsweise **Mg, Re, Co, Zn, Cd, C** (als Graphit), aber auch z.B. **N** bei tiefer Temperatur.

Da wir die **hexagonal dichteste Kugelpackung** bisher nicht behandelt haben, wollen wir uns jetzt einen auf derartigen **Kristall** kurz anschauen



Die beiden mit **A** gekennzeichneten Ebenen konstituieren das bekannte hexagonale **Bravais-Gitter** mit der hexagonalen Basisebene und der hexagonalen Achse in **c**-Richtung.

- Die zusätzlichen Atome der **2er-Basis** des **hcp**-Kristalls bilden die mit **B** gekennzeichnete Ebene. Ihre Anordnung ist identisch zu der einer **A**-Basisebene, sie sind nur lateral verschoben.
- Man erkennt: Der **hcp**-Kristall kann auch gebildet werden, wenn man identische **Atomebenen** oder auch **Kristallebenen** – aber nicht **Gitterebenen!** – in einer bestimmten Stapelfolge aufeinanderpackt.

Dazu machen wir noch eine kleine Übung:

Übung 3.3-5

Hat Graphit eine **hcp** Struktur?

In diesen drei **Gittertypen** (oder **Kristalltypen**) kristallisieren ca. **95%** der Elemente. Wir sehen auch, daß es zunehmend (sprachlich) schwer fällt, die saubere Unterscheidung zwischen Gitter und Kristall aufrechtzuerhalten, und wundern uns nicht mehr über gelegentliche Unsauberkeiten.

- Je nach Element wird immer diejenige Kristallstruktur gewählt, die am besten zu den Bindungsverhältnissen paßt, d.h. die größte **Energieabsenkung** zur Folge hat.
- Viele Elemente kommen aber in **mehreren** Kristallstrukturen vor - z.B. der Kohlenstoff, der, wie wir wissen, in der Regel als Graphit (**hex**-Gitter) und nur selten als Diamant (**fcc**-Gitter) vorliegt. Bei gegebenem Druck und Temperatur kann allerdings immer nur **ein** Gitter stabil, d.h. energetisch am günstigsten sein. Diamant ist bei Raumtemperatur und Normaldruck eigentlich nicht stabil sondern nur **metastabil**; glücklicherweise dauert aber die Umwandlung zum stabilen Graphit bei Raumtemperatur nahezu unendlich lange.

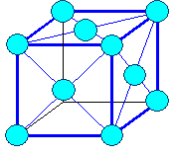
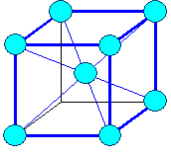
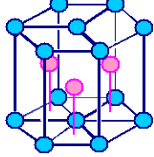
Bei anderen Elementen, oder ganz allgemein, bei **beliebigen** Kristallen, ist das aber nicht immer so.

- Bei bestimmten Temperaturen und Drücken erfolgt eine spontane Umwandlung in ein anderes, bei diesen Zustandgrößen **stabiles** und nicht nur metastabiles Gitter.
- Eisen (**Fe**), unser wichtigstes Metall, erstarrt unterhalb des Schmelzpunktes von **1536 °C** in ein **bcc**-Gitter, das sich aber unterhalb von **1402 °C** in ein **fcc**-Gitter umwandelt. Unterhalb von **723 °C** nimmt es wieder die **bcc**-Gitterstruktur an. In unserem **Periodensystem** sind diese möglichen Modifikationen eingetragen.
- Das ist hier noch ein bißchen rätselhaft: Eigentlich kann nur **ein** Gittertyp bei gegebenen Bindungspotentialen die kleinstmögliche **Energie** haben. Wie schon zuvor bemerkt, laufen wir mit dem **Prinzip der Minimierung der Energie** in Probleme, die sich erst im **Kapitel 5** lösen werden.

Wir können am Beispiel dieser einfachen Gitter noch einige allgemeine Größen und Zusammenhänge definieren bzw. aufzeigen, die wichtig sind und oft vorkommen.

- Die **Koordinationszahl KZ** gibt die Zahl der *nächsten Nachbarn* an.
- Die Beziehung zwischen den Gitterkonstanten und den Atom- (oder Ionen-)Durchmessern. Dazu müssen wir wissen, in welcher Gitterrichtung sich die Atome berühren, was wiederum aus der Geometrie folgt.
- Die Zahl der Gitterpunkte in einer (Bravais)- Elementarzelle.
- Die **Packungsdichte PD** ist dann das Verhältnis zwischen dem in einer Elementarzelle enthaltenen Volumen der Atome (immer als Kugeln gedacht; nur Teile der Kugel mögen zählen) und dem Volumen der Elementarzelle. Damit ist dann auch die **Dichte** berechenbar.

Schauen wir uns das erstmal für die obigen Kristalle an. Einige der verwendeten Zahlen und Beziehungen ergeben sich aus der nachfolgenden Übung.

Gittertyp	 fcc	 bcc	 hcp
Basis-vektoren	$a = b = c =$ Gitterkonstante $4r$ $= \frac{4r}{2^{1/2}}$ mit r = Atomradius	$a = b = c =$ Gitterkonstante $4r$ $= \frac{4r}{3^{1/2}}$ mit r = Atomradius	$a = b$ $c/a = 1,633$
KZ	12	8	12
Atome pro EZ	4 (8 Eckpunkte zu 1/8; 6 Flächenpunkte zu 1/2, d.h. $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$	2 ($8 \cdot 1/8 + 1 \cdot 1 = 2$)	2 ($8 \cdot 1/8 + 1 \cdot 1 = 2$)
Für 1-atomige Basis			
PD	$\frac{4 \cdot 4/3\pi r^3}{3a^3} = 0,74$ (für 1-atomige Basis)	0,68 (für 1-atomige Basis)	0,74

Aus Packungsdichte, Gitterkonstante und Atomgewicht folgt natürlich sofort das **spezifische Gewicht** des Kristalls.

- Wir müssen üben!

Übung 3.3-1

Ein bißchen Geometrie zu den wichtigen Gittern

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 3.3.1

3.3.2 Bravaisgitter und dichteste Kugelpackung

Die Beschreibung eines Kristalls mit **Bravaisgittern und Basis** ist nun geläufig. Wir haben aber auch schon gemerkt, daß dieser Formalismus bei einfachen Kristallen komplizierter ist als nötig.

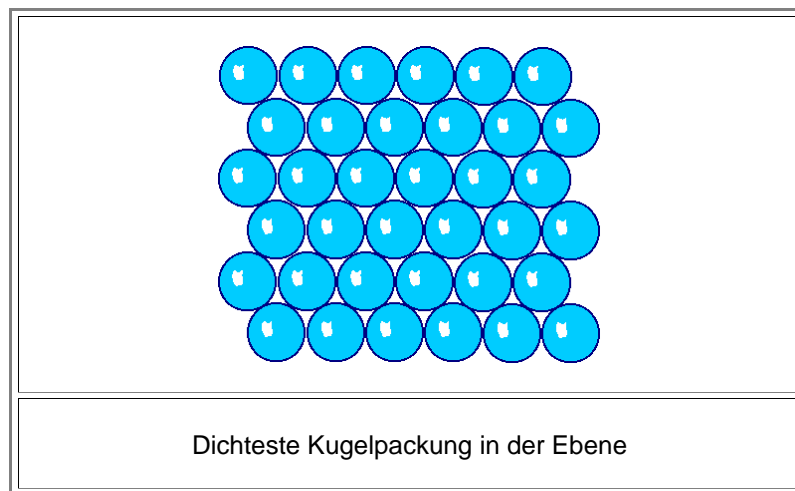
- Es ist manchmal **einfacher**, sich einen gegebenen Kristall direkt aus Atomen oder Molekülen, die in **Ebenen** liegen, zu konstruieren, und nicht über die "Gitter + Basis" Regel.
- Dabei hat man bei einfachen Kristallen noch den Vorteil der Anschaulichkeit und, wie wir gleich sehen werden, der direkten Einsicht in wichtige Eigenschaften, die sich aus dem Bravais-Gitter und der Basis nicht immer so direkt erschließen.
- Letztlich ist dies das Vorgehen mit einem "**Kristallbaukasten**". Wir besorgen uns die Bauelemente und probieren, wie sie sich am besten zusammenpassen. Die Bauelemente sind dann z.B. simple Kugeln für alle Atome die ungerichtete Bindungen haben, Kugeln mit definierten "Ärmchen" falls kovalente Bindungen vorliegen, oder auch ganze Moleküle mit ihren noch verfügbaren Bindungsgeometrien, falls wir einen komplexen Kristall bauen wollen.
- Zumindest ein **Nobelpreis** kam auf diese Art zustande; es ist also kein zu verachtendes Vorgehen.

Hier wollen wir aber nur die beiden einfachsten Kristalle betrachten, die man beim "Spielen mit Kugeln" erhalten kann. Die Aufgabe ist, mit **einer** Kugelsorte einen Kristall zu formen, bei dem möglichst viele Kugeln in ein gegebenes Volumen gepackt sind - in anderen Worten, wir wollen die **dichteste Kugelpackung** realisieren.

- Das ist nicht nur für Kristalle interessant; die Menschheit hat sich auch z.B. auch ausführlich damit beschäftigt, wie man **Kanonenkugeln** möglichst dicht packen kann.
- Obwohl es in mathematischer Strenge nicht einfach ist zu beweisen, daß die Lösung, die wir erhalten werden, die richtige ist, hat der "gesunde Menschenverstand" damit überhaupt kein Problem

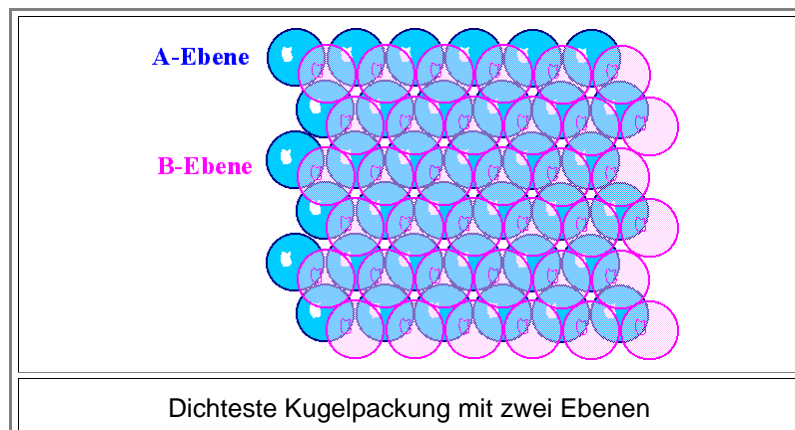
Wir beginnen, indem wir zunächst unsere Kugeln auf einer Ebene **zweidimensional** möglichst dicht packen.

- Wir erhalten automatisch einen zweidimensionalen Kristall - wer's nicht glaubt soll's (experimentell) beweisen!



Als nächstes legen wir eine neue Lage von Kugeln auf die bereits vorhandene Ebene.

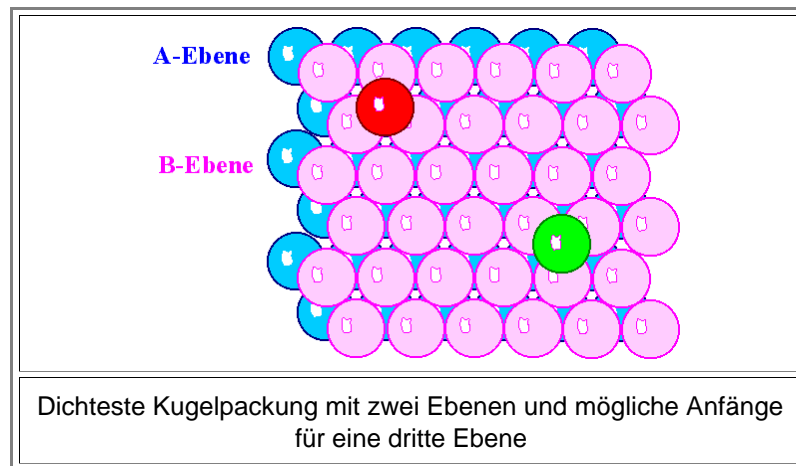
- Selbst wenn wir gedankenlos die Kugeln der **2. Ebene** irgendwo hinlegen, würden sie automatisch in die Kehlen rutschen, d.h. das Zentrum einer Kugel der **2. Ebene** liegt exakt im Zentrum der leicht verbogenen projizierten Dreiecke, die zwischen den Kugeln der **1. Ebene** aufgespannt werden.
- Wir erhalten das nachfolgende Bild (die **2. Ebene** ist halbdurchsichtig gewählt).



- Um beim Übergang zu vielen aufeinanderliegenden Ebenen eine einfache Bezeichnung zu haben, nennen wir die **blaue** Ebene und alle Ebenen, die bei senkrechter Projektion exakt über der blauen Ebene liegen, **A-Ebenen**, die rosa Ebene und alle die exakt über ihr liegen heißen **B-Ebenen**.

Wir legen nun eine dritte Ebene auf, so daß die Atome wieder in den Kehlen der 2. Ebene liegen. Dabei gibt es aber **zwei** unterscheidbare Möglichkeiten.

- Wir können die dritte Ebene so legen, wie mit dem **roten** Atom in der nachfolgenden Graphik begonnen,
- oder aber so wie mit dem **grünen** Atom gezeigt.

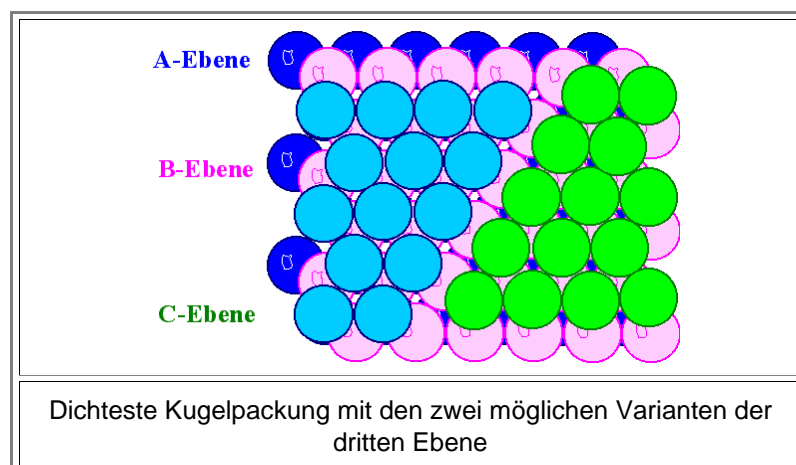


Das rote Atom liegt in der Projektion exakt über einem Atom der **A - Ebene**. Wenn wir ausgehend von diesem Atom die dritte Ebene bauen, erhalten wir also wieder eine **A - Ebene**.

Das grüne Atom aber liegt weder über der **A-** noch über der **B - Ebene**. Mit grünen Atomen erhalten wir also eine neue Ebene, die in unserer Nomenklatur konsequenterweise **C - Ebene** heißt.

Daß es sich wirklich um verschiedene Ebenen handelt, wenn wir ausgehend vom roten oder grünen Atom die Ebenen konstruieren, sieht man sofort: Die rote oder grüne Ebenen paßt nicht zusammen; es entsteht eine Linie entlang der sich ein **Passungsfehler** definieren läßt.

- Dies gibt uns eine erste Ahnung davon, was **Kristallbaufehler** sind und wie sie entstehen können.
- Denn wenn wir uns vorstellen, daß auch richtige Kristall so wachsen, daß sich auf **dichtest gepackten Ebenen** Atome in die Kehlen setzen, ist leicht vorstellbar, daß das manchmal falsch läuft. Wenn diese falsch besetzte Lage dann wächst, wird sie mit den anderen, unabhängig und "richtig" entstandenen Lagen nicht zusammenpassen; der Kristall enthält einen **Defekt**.



Wir haben also **zwei** Möglichkeiten, einen Kristall in dichtester Kugelpackung zu erzeugen:

- Wir starten mit einer hexagonalen zweidimensionalen **A-Ebene**; darauf kommt eine **B-Ebene**
- 1. Möglichkeit: Wählen wir als **dritte Ebene wieder eine A-Ebene** und machen dann periodisch weiter, erhalten wir die **Stapelfolge: ABABABABA....**
- Der Kristall den wir so erhalten, hat genau die vorher diskutierte **hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp)**, das ist unmittelbar zu sehen.
- 2. Möglichkeit: Wählen wir als **dritte Ebenen aber eine C-Ebene**, bekommen wir die Stapelfolge **ABC**. Wenn wir diese Folge dann immer wieder wiederholen, erhalten wir **ABCABCABCABC....**

- - und dies ist genau das **fcc** Gitter wenn wir die Aufeinanderfolge der **{111}** Ebenen betrachten - nur ist das nicht ganz so leicht zu sehen.

Allgemein betrachtet haben wir jetzt einen Kristall erzeugt, indem wir nicht einzelne Atome auf durch Gitter und Basis definierte Plätze gesetzt haben, sondern ganze Ebenen von Atomen aufeinander stapeln.

- Da dies nicht immer so direkt einsichtig ist, wollen wir dazu eine kleine Übung machen.

Übung 3.3-2

Die (111) - Ebenen in der $\langle 110 \rangle$ Projektion

Daß man mit dieser "Kristallbautechnik" nicht nur die bekannten dichtestgepackten Strukturen machen kann, ist klar. Wir könnten aber selbst innerhalb einer dicht gepackten Struktur noch Modifikationen einbringen:

- Es könnte z.B. folgendermaßen aussehen
ABCBABCB ABCB... oder **ABCBABCBCABCBC ...**;
jedesmal produzieren wir einen (komplizierten) Kristall mit der jeweils farbig markierten Einheit der Stapelfolge.
- Es ist auch nicht prinzipiell verboten, **x** mal, z.B. **30** mal, **ABAB...** zu stapeln, und nach jedem **x**. Block eine **C**-Ebenen einzufügen:
ABAB...(30X) ... ABAB^CABAB...(30X)..ABC^C AB...
- So etwas in der Art kommt tatsächlich vor! Die wichtige Verbindung **SiC** (Siliziumcarbid) hat (aus technischer Sicht **leider**) viele Modifikationen mit den merkwürdigsten Stapelfolgen! Man nennt dies ganz allgemein **Polymorphismus**; für den Fall dass die diversen Morphologien sich nur in **einer** Dimension unterscheiden (wie hier beim Stapeln in einer Richtung) auch **Polytypismus**.
- Wir könnten auch beliebig stapeln, wobei wir nur darauf achten, daß keine Kopf - Kopf Stapelfolge (z.B. **AA**) entsteht; z.B.
ABCBACBACABCBCBA...
aber da wir keine Translationssymmetrie mehr haben, ist das eigentlich kein richtiger Kristall mehr.

Unser Spiel mit Kugeln produziert also in simpelster Weise das hexagonale Bravaisgitter mit zwei Atomen in der Basis, das kubisch flächenzentrierte Bravaisgitter mit einem Atom in der Basis, aber auch kompliziertere Gitter. Wir beenden dieses Unterkapitel mit einer kleinen Übung, die uns sowohl hilft, die Geometrie des **fcc** - Gitters besser zu verstehen als auch - ein Kapitel später - die spezifischen Defekte dieses Gitters.

Übung 3.3-3

Die Basisvektoren der **fcc** - Stapelfolge

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 3.3.2

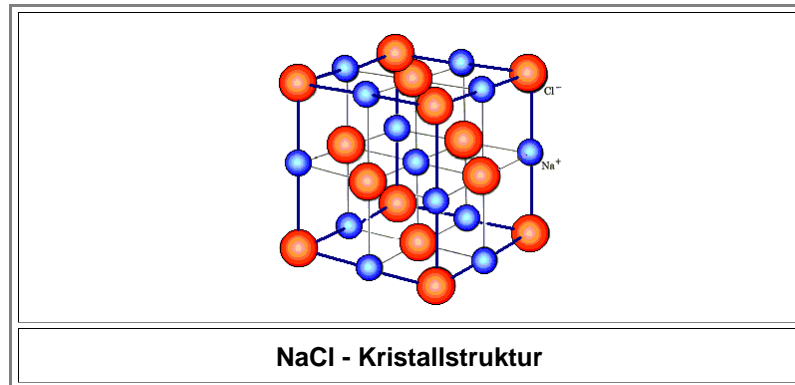
3.3.3 Weitere wichtige Kristalltypen

Die NaCl - Struktur

In der **Kochsalz** oder **NaCl**-Struktur kristallisieren viel Salze und Oxide, z.B.

- **KCl**, **AgBr**, **KBr**, **PbS**,...
- **MgO**, **FeO**, ...

Das Gitter ist **kubisch flächenzentriert**, mit **zwei** Atomen in der Basis; eines bei **(0,0,0)** und das andere bei **(1/2,0,0)**

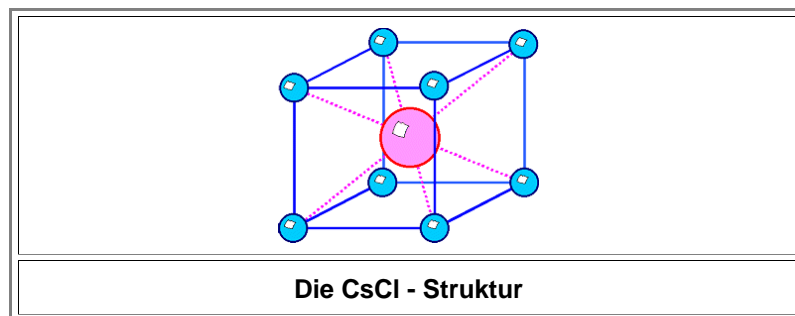


Die CsCl - Struktur

In der **Cäsiumchlorid Struktur** kristallisieren viele intermetallischen Verbindungen, aber auch Salze und andere zweiatomige Verbindungen, z.B.

- **CsCl**, **TlJ**, ...
- **AlNi**, **CuZn**, ...

Die **CsCl** - Struktur ist bemerkenswert, denn sie ist **kubisch primitiv**, aber mit **zwei** Atomen in der Basis: eines bei **(0,0,0)** und das andere bei **(1/2, 1/2, 1/2)**. Ein beliebter Fehler ist, sie mit einem raumzentrierten Gitter zu verwechseln.



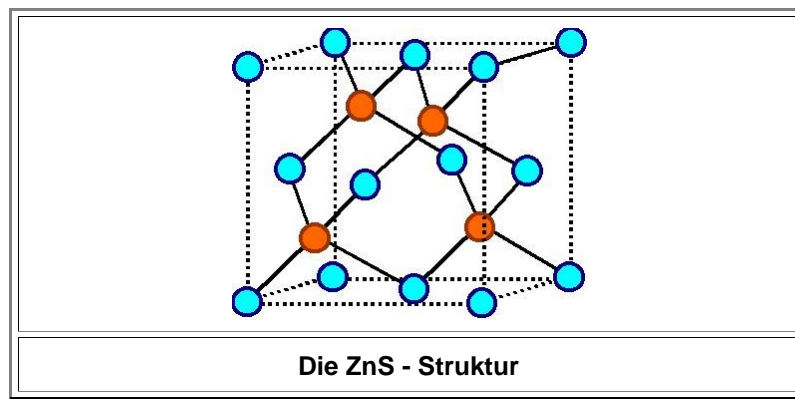
Die Zinkblende Struktur oder Diamant - Struktur

Wir kennen sie schon; das **fcc** - Gitter mit Atomen bei **(0,0,0)** und **(1/4, 1/4, 1/4)**. Allgemein heißt dieser Kristalltyp auch **ZnS**- oder **Zinkblende** Struktur sowie (auf Englisch) gerne **Sphalerite Structure**. Neben der Kohlenstoffform, die man Diamant nennt, kristallisieren in dieser Struktur **Si** und **Ge**, aber auch andere technisch wichtige Kristalle wie

- **GaAs**, **InSb**, **GaP**, **Ga_xAl_{1-x}As** (mit **Ga** und **Al** beliebig austauschbar).

Das folgende Bild zeigt die **ZnS Struktur**. Die roten Atome könnten **In** sein, die blauen **Sb** - wir hätten Indiumantimonid.

- Die roten Atome könnten aber auch **Ga** oder **Al** sein, die blauen **As** - wir hätten **Ga_xAl_{1-x}As**.
- Auch hier kann es leicht zu Verwechslungen kommen. Dazu machen wir eine Übung.



Übung 3.3-4

Gittertyp von ZrO_2

So langsam entwickeln wir die **Kristallographie**. Wir wollen hier aber nicht weitermachen, obwohl es noch viel zu sagen gäbe.

- Einige [weitere wichtige Kristalltypen](#) finden sich im Link.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 3.3.3

3.3.4 Merkpunkte zu Kapitel 3.3: Wichtige Gitter und Kristalle

Ungefähr **95%** aller Elementkristalle haben ein **fcc**, **bcc**, oder **hcp** Gitter

- Auch bei Elementkristallen kann die Basis aus mehreren Atomen bestehen!
- Wichtiges Beispiel: **C**(Diamant), **Si**, **Ge**: **fcc** mit **2** Atomen in der Basis.

fcc = "face centred cubic":	Au, Ag, Al, Fe(T > 720 °C), Ni, ...; Si, Ge, C(Diamant), ...
bcc = "body centered cubic":	Cs, Cr, K, Fe(RT), Ta, V, W,
hcp = "hexagonally close packed":	Co, Cd, Mg, Zn, ...; C(Graphit), ...

Wichtige Kenngrößen:

- Koordinationszahl **KZ** = Zahl nächster Nachbarn
- Packungsdichte **PD**
- Zahl Atome pro **EZ**

Ein Element kann mehrere metastabile und stabile (als Funktion der Temperatur) Gittertypen haben

Das **fcc** und **hcp** Gitter sind Varianten einer Kugelpackung mit **gleicher** und **maximaler** Packungsdichte. Die Stapelfolge ist:

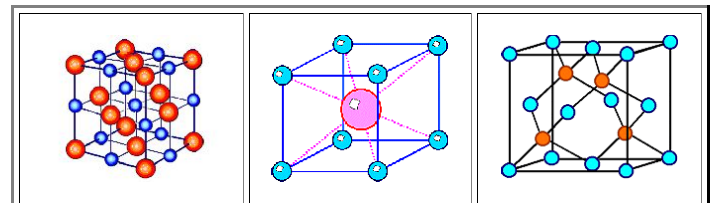
- ABABA...** auf der Basisebene für **hcp**
- ABCABCA...** auf der {111} Ebene für **fcc**

Dichteste Kugelpackungen sind bei ungerichteten Bindungen grundsätzlich zu erwarten.

Weiter wichtige Kristalltypen haben i.a. mindestens zwei **verschiedene** Atome in der Basis.

Beispiele: **NaCl** Struktur: **fcc**, **2** Atome in der Basis; **CsCl** Struktur, **kub-prim.**, **2** Atome in der Basis; Zinkblende; **fcc**, **2** Atome in der Basis (die meisten Halbleiter)

Gittertyp	fcc	bcc	hcp
KZ	12	8	12
Atome pro EZ	4	2	2
PD	0,74	0,68	0,74
Für 1 - atomige Basis			



Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 3.4

3.4 Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 3: Perfekte Kristalle

Ein Kristall hat eine regelmäßige (dreidimensionale - periodische) Struktur.

Ein Kristall besteht immer aus (mathematischem Punkt-) **Gitter** und (physikalischer) **Basis**

Das Punktgitter ist vollständig durch einen Satz dreier Vektoren \underline{a} beschrieben; jedem Gitterpunkt kann ein **Translationsvektor** \underline{T} zugeordnet werden

Die Basis ist i.a. ein Atom oder ein Molekül, dabei sind der Komplexität keine Grenzen gesetzt.

Ein Gitter kann noch verschiedene Grade an **Symmetrie** aufweisen: Neben der immer vorhandenen Translationssymmetrie auch Rotations-, Spiegel- und Inversionssymmetrien.

Je nach dem "Grad" der Symmetrie kann man genau **14** verschiedene "Bravais"-Gitter unterscheiden.

Drei davon sind besonders wichtig: **fcc**, **bcc**, und **hcp**.

Die Längen der Basisvektoren der Bravaisgitter heißen die **Gitterkonstanten** des Gitters.

Richtungen werden in einem Koordinatensystem mit den drei Achsen des Bravaisgitters als kleinstmögliches ganzzahliges Tripel in **eckigen** Klammern beschrieben

Negative Indizes werden durch einen (in HTML nicht direkt darstellbaren) Überstrich markiert.

Ebenen werden durch ein ganzzahliges Zahlentripel beschrieben und in **runde** Klammern gesetzt.

Die Indizes $\{hkl\}$ sind dabei die reziproken (und ganzzahlig gemachten) Schnittpunkte der betrachteten Ebenen mit den Bravaisgitter - Koordinatenachsen.

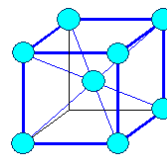
Es gibt zahlreiche Fallstricke und Konfusionmöglichkeiten!

Die so definierten **Miller-Indizes** sind aber außerordentlich nützlich, da man mit ihnen **rechnen kann!**

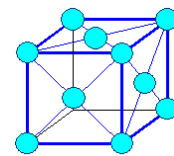
Unmittelbar erhält man aus den Miller Indizes für **kubische** Gitter den Abstand d_{hkl} zweier Ebenen aus der Schar $\{hkl\}$ für die Gitterkonstanten a .

Kristall = Gitter + Basis

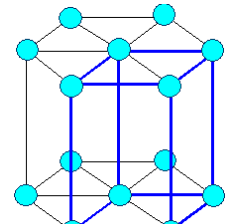
$$\underline{T} = u \cdot \underline{a}_1 + v \cdot \underline{a}_2 + w \cdot \underline{a}_3$$



kubisch-
raumzentriert
bcc



kubisch-
flächenzentriert
fcc



Hexagonal
hcp

$\langle uvw \rangle$

Gesamtheit aller kristallographisch gleichwertigen Richtungen

$[uvw]$

Spezifische Richtung

Merke:

Allgemeine Indizierung
hat Klammern
mit "Spitzen".

$\{hkl\}$

Gesamtheit aller kristallographisch gleichwertigen Ebenen

(hkl)

Spezifische Ebene

Für kubische Gitter gilt:

$[hkl]$ steht senkrecht auf (hkl)

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

Ungefähr **95%** aller Elementkristalle haben ein **fcc**, **bcc**, oder **hcp** Gitter

Auch bei Elementkristallen kann die Basis aus mehreren Atomen bestehen!

Wichtiges Beispiel: **C**(Diamant), **Si**, **Ge**: **fcc** mit **2** Atomen in der Basis.

fcc = "face centred cubic":	Au, Ag, Al, Fe(T > 720 °C), Ni, ...; Si, Ge, C(Diamant), ...
bcc = "body centered cubic":	Cs, Cr, K, Fe(RT), Ta, V, W,
hcp = "hexagonally close packed":	Co, Cd, Mg, Zn, ...; C(Graphit), ...

Wichtige Kenngrößen:

- Koordinationszahl **KZ** = Zahl nächster Nachbarn
- Packungsdichte **PD**
- Zahl Atome pro **EZ**

Ein Element kann mehrere metastabile und stabile (als Funktion der Temperatur) Gittertypen haben

Das **fcc** und **hcp** Gitter sind Varianten einer Kugelpackung mit **gleicher** und **maximaler** Packungsdichte. Die Stapelfolge ist:

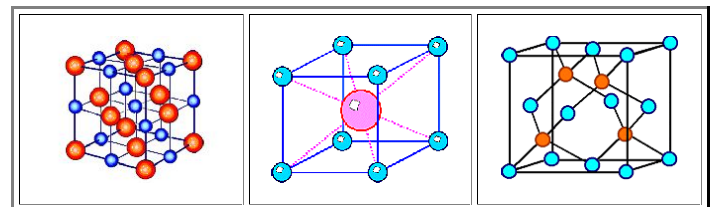
- ABABA...** auf der Basisebene für **hcp**
- ABCABCA...** auf der {111} Ebene für **fcc**

Dichteste Kugelpackungen sind bei ungerichteten Bindungen grundsätzlich zu erwarten.

Gittertyp	fcc	bcc	hcp
KZ	12	8	12
Atome pro EZ	4	2	2
PD	0,74	0,68	0,74
Für 1 - atomige Basis			

Weiter wichtige Kristalltypen haben i.a. mindestens zwei **verschiedene** Atome in der Basis.

Beispiele: **NaCl** Struktur: **fcc**, **2** Atome in der Basis; **CsCl** Struktur, **kub-prim.**, **2** Atome in der Basis; Zinkblende; **fcc**, **2** Atome in der Basis (die meisten Halbleiter)



Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 3.

4. Reale Kristalle

4.1 Allgemeine Definitionen und Klassifikation von Defekten

4.1.1 Was sind Defekte?

4.1.2 Nulldimensionale Defekte

4.1.3 Versetzungen: Definition und strukturelle Eigenschaften

4.1.4 Versetzungen und plastische Verformung

4.1.5 Flächenhafte Defekte

4.1.6 Volumendefekte

4.1.7 Merkmale zu Kapitel 4.1: Defekte

4.2.1 Beziehungen zwischen Defekten

4.2.1 Allgemeines

4.2.2 Das Gefüge

4.2.3 Merkmale zu Kapitel 4.2: Beziehungen zwischen Defekten

4.3 Analytische Methoden

4.3.1 Defektätzen

4.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

4.4 Zusammenfassung / Merkmale zu Kapitel 4: Reale Kristalle

4. Reale Kristalle

4.1 Allgemeine Definitionen und Klassifikation von Defekten

4.1.1 Was sind Defekte?

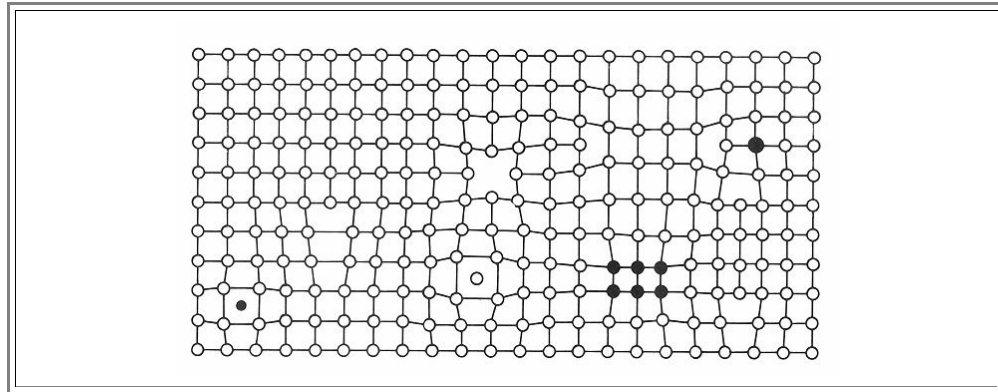
- Es gibt nirgendwo im Universum einen **perfekten** Kristall! Denn **jeder** Kristall hat eine **Oberfläche** und für die Atome auf der Oberfläche ist die Umgebung anders als für Atome im Volumen - die Oberfläche ist somit ein **Defekt**. **Reale Kristalle** sind damit Kristalle, die Defekte enthalten.
- Verstehen wir die Oberfläche als Defekt eines **Idealkristalls**, können wir zu einer einfachen Definition für Defekte in Kristallen gelangen:
 - 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. Für ein Atom auf der Oberfläche eines Kristalls ist diese Bedingung zweifellos erfüllt.
- Es gibt also prinzipiell keine perfekten Kristalle. Das ist auch gut so, denn schon Kristalle, die außer der Oberfläche sonst keine Defekte mehr enthalten, sind langweilig. Sie haben **einen** Satz von Eigenschaften der unveränderlich feststeht, und wären damit technisch ziemlich uninteressant.
 - Ihr einziger (oft sehr wichtiger) Zweck kann allenfalls darin bestehen, daß man ausgehend von einem möglichst perfekten Kristall sich leichter tut, Defekte **gezielt** in den Kristall einzubauen. Das macht man, weil die meisten der interessanten Eigenschaften von Kristallen von **Kristallgitterbaufehlern** - kurz Defekte genannt - bestimmt werden.
 - 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 - die Liste wäre verlängerbar. Die gesamte **Halbleitertechnologie** dreht sich um die Manipulation von Defekten in Halbleitern wie Silizium oder **GaAs**. Wir müssen uns also mit Defekten in Kristallen befassen.
- Die obige Definition bietet einen einfachen Zugang zu **strukturellen** (im Gegensatz zu **elektronischen**) Aspekten von Defekten. Um das Thema etwas einzuengen, zunächst zwei Bemerkungen dazu, welche Abweichungen vom mathematisch idealen Gitter oder Kristall **keine** Defekte in unserem Sinne sind:
 - Die **thermischen Schwingungen** der Atome um ihre Gleichgewichtslage zählen nach obiger Definition nicht als strukturelle Defekte - im **zeitlichen Mittel** sind sie Null.
 - Elastische Verbiegungen** des Gitters, also lokal leicht veränderte Gitterkonstanten und damit Bindungslängen, sind ebenfalls **keine** Defekte, da sich die lokale Symmetrie dadurch nicht **im Prinzip** geändert hat, sondern allenfalls einige Zahlenwerte, z. B. bei den Translationsvektoren des Gitters.
- Defekte kann man zunächst in vier große Klassen einteilen, deren Ordnungskriterium die **Dimensionalität** des Defekts ist: Wir unterscheiden:

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 ", " Liniendefekte ")	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.

Die noch etwas abstrakte Definition wird sofort klar, wenn wir uns typische Vertreter dieser vier Defekttypen anschauen - sozusagen die Leitfossilien:

- Die **Leerstelle** für **nulldimensionale** Defekte: Ein Atom fehlt irgendwo im Kristall, der entsprechende Platz ist leer.
- Die **Stufenversetzung** für **eindimensionale** Defekte: Zwischen zwei Kristallebenen ist teilweise eine dritte eingezwängt. Diese zusätzliche Ebene im Kristall endet entlang einer Linie; diese Linie definiert den eindimensionalen Defekt "Stufenversetzung". [Ein Bild](#) dazu kann im Link angeschaut werden; es wird jedoch empfohlen, zunächst zu prüfen, ob man sich den Defekt mit obiger Beschreibung selbst vorstellen oder skizzieren kann!
- Die **Korngrenze** für **zweidimensionale** Defekte: Zwei beliebig zueinander orientierte Kristalle sind längs einer Ebene - der Korngrenzenebene - verbunden.
- Die **Ausscheidung** für **dreidimensionale** Defekte: In einem Kristall der Sorte **1** sitzt ein Kristall (oder amorpher Körper) der Sorte **2**.

Dazu noch ein Bild von **Gitterdefekten** (nicht **Kristalldefekte** - selbst herausfinden warum nicht), das sich allmählich zu einem **Klassiker** entwickelt. Es ist eine gute Übung, mal selbst zu versuchen, die obige Klassifikation den Buchstaben zuzuordnen.



In den nächsten Unterkapiteln schauen wir uns diese Defekte etwas genauer an.

- Vorher aber eine schnelle Übung:

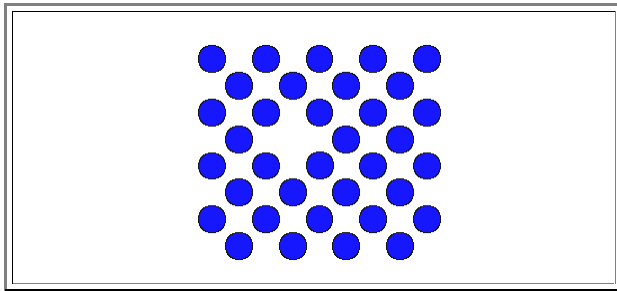
[Fragebogen](#)

Multiple Choice Fragen zu 4.1.1

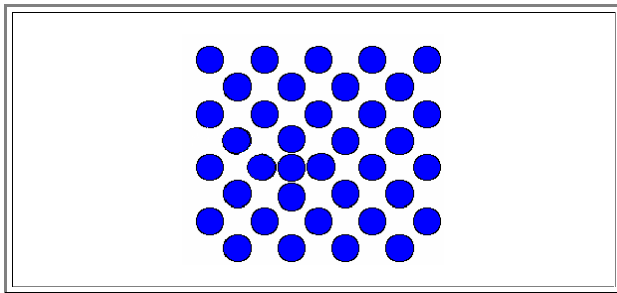
4.1.2 Nulldimensionale Defekte

Arten und Bezeichnungen

- Der gebräuchliche Name für nulldimensionale Defekte ist "**Punktfehler**", auf englisch "**Point defects**".
- Puristen lehnen diese Bezeichnung ab, da diese Defekte zwar kleine, aber durchaus endliche Ausdehnungen haben, also keine **Punkte** sind - man wählt dann die Bezeichnung "**atomarer Defekt**"; abgekürzt **AF**. Die Liste der prinzipiell möglichen atomaren Defekte ist (für Elementkristalle) schnell erstellt.
- 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 ob man **von außen** (extrinsisch) eingreifen muß.
- Intrinsisch** und **extrinsisch** sind Fremdwörter, die uns noch oft begegnen werden, sie bedeuten: aus dem Innern, von innen kommend, von innen bewirkt; bzw. aus dem Äußern,...
- Die beiden Grundtypen der **intrinsischen Defekte** sind:

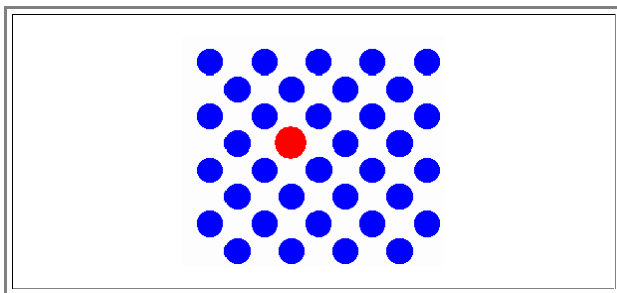


- Die **Leerstelle**, oder, gebräuchlicherwise auf englisch, "**vacancy**"; abgekürzt immer mit **V** (nicht mit **V** = Vanadium verwechseln!)
- Ein Atom fehlt. Die restlichen Atome werden natürlich nicht starr am Platz sitzen bleiben, wie in der Graphik gezeigt, sondern sich etwas in Richtung auf die Lücke zu festsetzen.

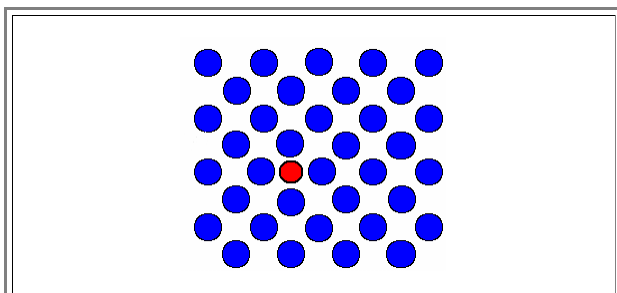


- Das **Eigenzwischengitteratom** (gelegentlich abgekürzt mit **ZGA**), oder, gebräuchlicherwise auf englisch "**self-interstitial**"; abgekürzt dann **i**.
- Ein Atom der Sorte aus denen der Kristall besteht sitzt "auf Lücke" zwischen den regulären Atomen.
- Wie schon früher,, muß hier mal wieder darauf hingewiesen werden, daß die blauen Kreise in den Bildchen nicht die Atome repräsentieren - die müßten sich "berühren". Allerdings hätten wir dann Probleme, ein **ZGA** zu "zeichnen".

- Extrinsische atomare Defekte** kann man mit Hilfe einer **anderen Atomsorte** konstruieren: Wir setzen einfach ein "falsches" Atom in einen Kristall. Das kann man auf zwei Arten tun:



- 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**.

- Soweit ist das elementar und einfach zu begreifen. Es wird aber sofort komplizierter wenn man sich folgende Fragen stellt (und ansatzweise beantwortet):
- Wie ist das, wenn man nicht einen einfachen kubischen Elementkristall, sondern einen komplizierteren Kristall betrachtet? Gibt es u.U. **verschiedene Arten von Leerstellen und Zwischengitteratomen** - je nachdem wo man ein Atom entnimmt oder einsetzt?
- Die Antwort ist: **Ja!**
- Wie ist das bei Kristallen aus **verschiedenen Atomsorten**? Gibt es da noch **andere atomare Defekte** über die hier auch anwendbare Komplikation von oben hinaus?
- Die Antwort ist ein überschwengliches **Ja!** Im **GaAs**, z.B. müssen wir auf jeden Fall noch die "**Antidefekte**" betrachten, d.h. ein **Ga** Atom auf einem **As** Platz und umgekehrt! Auch beim Einbau von Fremdatomen müssen mehrere Möglichkeiten unterschieden werden.
- Wie ist das in **Ionenkristallen**? Dort sind die Atome geladen; gilt das auch für die **AF**?
- Die Antwort ist **Ja**: Leerstellen und Zwischengitteratome sind geladen; da die Nettoladung des Kristalls aber Null sein muß, kann eine Defektsorte **nicht alleine** auftreten. Entweder gibt es für ein geladenes **ZGA** irgendwo eine entgegengesetzt geladene Leerstelle. Die beiden **AF** zusammen nennt man dann **Frenkel - Defekt**, oder, falls die Ladungskompensation durch eine zweite, entgegengesetzt geladene Leerstellen erfolgt, **Schottky Defekt**.
 - Alternativ können die Ladungen von **AF** auch durch freie **Elektronen** kompensiert werden - z.B. in Halbleitern.
- 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: Das **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?
- Die Antwort ist prinzipiell: **Ja!** - ein **Beispiel** findet sich im Link.
- Wann ist ein atomarer Defekt kein **atomarer** Defekt mehr, sondern ein **dreidimensionaler** Defekt? Die Doppelleerstelle (zwei Leerstellen nebeneinander) ist, das Wort sagt es schon, noch ein atomarer Defekt; die Dreifachleerstelle auch; aber wie ist das mit der **10-fach** Leerstelle? Irgendwann ist das ein **Loch** oder **Hohlraum** (englisch: **Void**) im Kristall und damit doch ein dreidimensionaler Defekt?
- Die Antwort ist: Auch das ist **nicht exakt definiert**. Es aber auch nicht so wichtig, denn in der Praxis kommen die unklaren Zwischenstadien kaum vor.
- Sind atomare Defekte immer so simpel strukturiert wie in den Graphiken dargestellt?
- Die Antwort ist: **Meistens wohl ja, aber nicht immer**. Über die exakte Struktur des Eigenzwischengitteratoms in **fcc** Metallen gab es einen jahrzehntelangen erbitterten Streit zwischen zwei Denkschulen, und im **Si** gibt es Hinweise, daß bei hohen Temperaturen das Eigenzwischengitteratom "ausgeschmiert" ist, d.h. daß in einem Volumen das im perfekten Kristall von ca. **10** Atomen eingenommen wird jetzt **11** Atome sitzen; diese sind aber "verschmiert", so daß man nicht eines von diesen Atome als **ZGA** bezeichnen kann.
- Mit diesem Fragenkatalog kommt man sehr schnell in den Bereich der laufenden Forschung. Wir wollen das hier aber nicht vertiefen. Wer etwas mehr dazu wissen will, schaut in das Einleitungskapitel des Hyperskripts "[Defects in Crystals](#)"
- Zwei Fragen müßten sich jetzt aufdrängen:
- 1. Gibt es in gebräuchlichen Kristallen überhaupt atomare Fehlstellen in nennenswerten Konzentrationen? Genauer gefragt: Was bestimmt die Konzentration von atomaren Defekten in einem gegebenen Kristall?
 - 2. Sind atomare Defekte wichtig? Für technische Zwecke oder auch "nur so"?
- Die Antwort auf beide Fragen ist ein eindeutiges **Ja!** Ohne atomare Fehlstellene in **Si** gäbe es z.B. keine Halbleitertechnologie. Schauen wir uns zunächst die Herkunft atomarer Fehlstellen an

Herkunft atomarer Fehlstellen

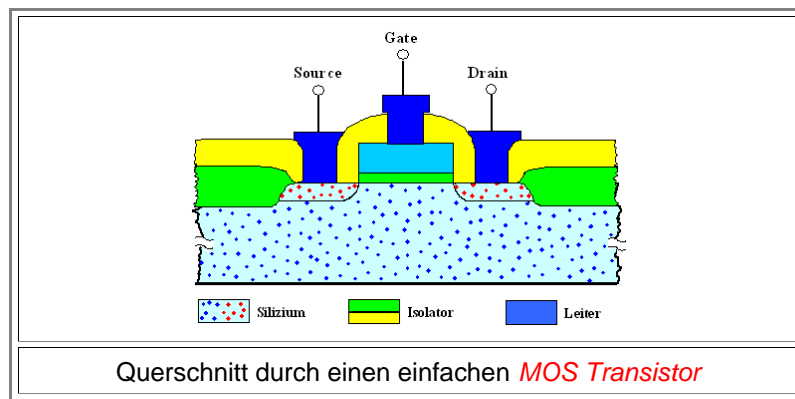
- Bei **extrinsischen AFs** in einem gegebenen Kristall ist die Herkunft klar: Die als **AF** vorliegenden Fremdatome stammen aus:
- Dem **Rohmaterial** - d.h. sie waren schon im Ausgangsmaterial vorhanden. Da es keine **100%** reine Substanzen gibt, wird jedes Material unvermeidlich immer ein bißchen "Dreck" auch in Form atomarer Fehlstellen enthalten.
 - Der **Bearbeitung** des Materials. Vom Rohmaterial (z.B. ein Stück Stahlblech) bis zum Produkt (ein Kotflügel) führen immer einige Bearbeitungsschritte. Dabei ist grundsätzlich möglich, daß sich der Gehalt an extrinsischen **AF** ändert. Der Frage, wie das geschehen kann, widmen wir uns etwas später.
- Bei diesen beiden Möglichkeiten kann man noch unterscheiden, ob die extrinsischen **AF** **absichtlich** oder **unabsichtlich** in das Material eingebracht wurden. Bei den **unabsichtlich** vorhandenen **AF** muß man weiterhin fragen, ob sie möglicherweise, ohne daß der Anwender das wußte, für die Funktion des Materials wichtig waren?
- Dazu zwei, für manchen vielleicht überraschende Bemerkungen:
- Die Manipulation atomare Fehlstellen im weitesten Sinne ist die Grundlage vieler Technologien. Die **1. industrielle Revolution** basiert zum Beispiel sehr stark auf der großtechnischen Beherrschung von Stahl - im Gegensatz zu Schmiede- oder Gußeisen - und damit auf der Beherrschung des interstitiellen Fremdatoms Kohlenstoff im Eisen (bei gleichzeitiger Vermeidung einiger anderer extrinsischen **AF**). Mehr dazu im Link "[Geschichte des Stahls](#)". Bei der **2. industriellen Revolution**, die wir gerade erleben, ist das nicht anders. Alle Halbleiterbauelemente beruhen auf der Beherrschung von Defekten; insbesondere aber der atomaren Fehlstellen. Auch in vielen anderen Technologien spielen **AF** eine herausragende Rolle.
 - Atomare Fehlstellen sind oft auch dann für wichtige Eigenschaften eines Materials (mit)verantwortlich, wenn der Anwender das gar nicht weiß. Es gibt viele Beispiele auch aus jüngster Zeit, wo eine unbewußte Änderung der Reinheit eines Materials (also weniger oder mehr extrinsische **AF** gegenüber dem alten Zustand) weitgehende bis dramatische Folgen für ganze Produktionsabläufe hatte. Einige Beispiel dazu in den Links "[Und sie wissen nicht \(immer\) was sie tun](#)" und "[Loosing Large Amounts of Money with Wet Chemistry](#)".
- Wo kommen die **intrinsischen AF** her? Die Antwort wird uns tief in die statistische Thermodynamik führen und uns in Kapitel 5 lange beschäftigen. Hier nur soviel:
- 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, die wir in Kap 5 erarbeiten werden:

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

- Mit **a** = Konstante $\approx 1 \text{ cm}^{-3}$, **E** = eine für den spezifischen Defekt typische **Bildungsenergie** $\approx (0,5 - 2) \text{ eV}$ für Leerstellen und $\approx (2 - 5) \text{ eV}$ für **ZGA**.
- Die Konzentration von Leerstellen und Eigenzwischengitteratomen steigt also **exponentiell** mit der Temperatur; nur bei **T = 0 K** wäre sie exakt Null. Am Schmelzpunkt - das ist eine Faustregel - liegt die Konzentration an **Leerstellen** in **Metallkristallen** bei $\approx 10^{-4} \approx 0,1 \%$.
- Die Konzentration von **Eigenzwischengitteratomen** ist **i.d.R** viel niedriger als die Leerstellenkonzentration; so daß sie meist vernachlässigt wird.
 - In **anderen** Kristallen - z.B. in Halbleitern - kann die max. Konzentration am Schmelzpunkt noch einige Größenordnungen kleiner sein.
- Wieso können einige wenige **AF** so wichtig sein? Die Antwort ist vielfältig; herausragend ist aber die Bedeutung der **AF** für die **Diffusion** von Atomen in einem Kristall.

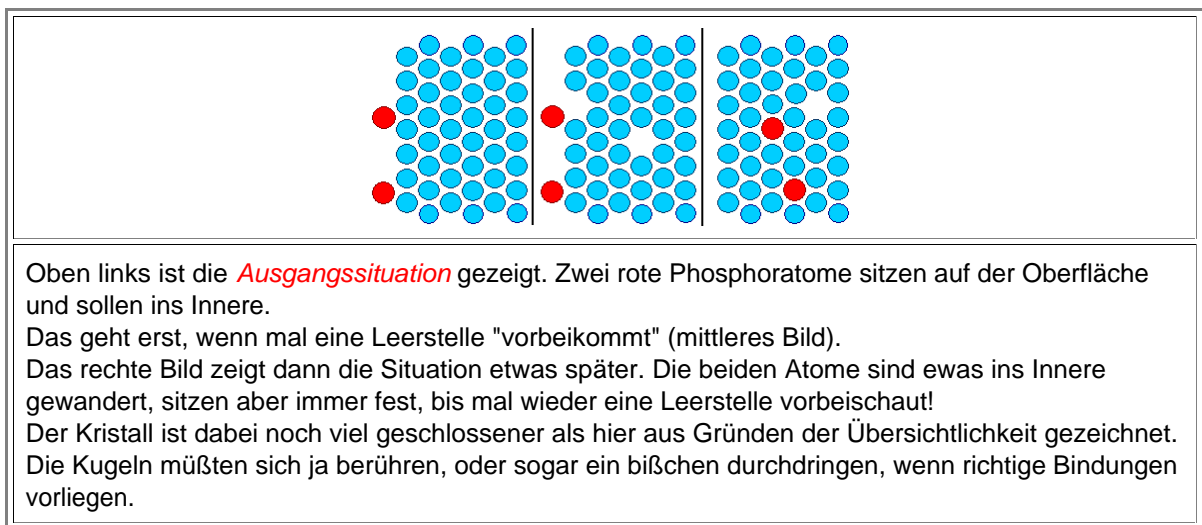
Atomare Fehlstellen und Diffusion

- Die Bedeutung der Diffusion, d.h. der **Bewegung von Atomen in Kristallen** für die Technologie kann kaum überschätzt werden.
- Betrachten wir als Beispiel die Standardaufgabe der Halbleitertechnik, die Herstellung eines **MOS-Transistors**. Folgende (stark vereinfachte) Struktur soll hergestellt 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**.

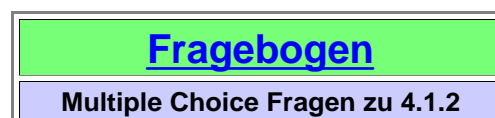
- Diese Fremdatome müssen bei der Herstellung des Transistors in die richtigen Bereiche des Kristall in der richtigen Konzentration eingebracht werden - aber wie?
- Sie können *nur*¹⁾ von außen kommen, d.h. sie müssen durch die Oberfläche in den Kristall hinein **diffundieren**. Wie geht das? Der Kristall ist ja ein geschlossenes Gebilde; Atome können da nicht so einfach durchwandern. Wir haben eine Situation wie im nächsten Bild gezeigt



Gezeigt ist der **Leerstellenmechanismus der Diffusion**. Nur über diesen Mechanismus ist die Bewegung von Atomen auf Gitterplätzen möglich. In der Regel werden die Atome des Kristalls selber in ein benachbarte Leerstelle springen - man spricht dann von **Selbstdiffusion** - aber hin und wieder gelingt das auch der kleinen Minorität der substitutionellen Fremdatome. Das ganze kann im Link "[Diffusionsmechanismen](#)" animiert betrachtet werden.

- Die Leerstelle selbst muß dabei notwendigerweise auch beweglich sein. Sie sitzt nicht immer am selben Platz, sondern bewegt sich durch das Kristallgitter in völlig statistischer Weise - sie diffundiert indem Gitteratome mit ihr den *Platz wechseln*.
- Damit wird klar, daß die Diffusionsgeschwindigkeit, mit der sich ein Phosphoratom im **Si** Gitter bewegen kann (oder jedes andere substitutionelle Fremdatom in jedem anderen Gitter) im wesentlichen davon abhängt wie hoch die Leerstellenkonzentration ist und wie schnell sich die *Leerstellen selbst bewegen*.
- Die entscheidende Größe für die Mobilität eines Fremdatoms ist seine *Sprungfrequenz*, d.h. die (mittlere) Zahl von Sprüngen pro Sekunde mit der (im Mittel) sich eine Leerstelle auf einem Nachbarplatz bewegt.

Die *Diffusion von interstitiellen Fremdatomen* kommt dagegen ohne Leerstellen aus. Hier hüpfen die Atome direkt von einem Zwischgitterplatz zum nächsten - beobachtbar im Link "[Diffusionsmechanismen](#)". Interstitielle Fremdatome diffundieren deshalb häufig schneller als die substitutionellen.



¹⁾ Keine Regel ohne Ausnahmen. Bei der sogenannten "Neutron transmutation doping" Technik, werden substitutionelle Phosphoratome im **Si** dadurch erzeugt, dass man den **Si** Kristall für einige Zeit in einen Kernreaktor hängt; durch die dort vorhandenen Neutronen werden **Si** Atome umgewandelt ("transmutated") in **P** Atome. Obwohl das etwas abwegig scheinen mag, handelt es sich doch um eine etablierte und benutzte Technik.

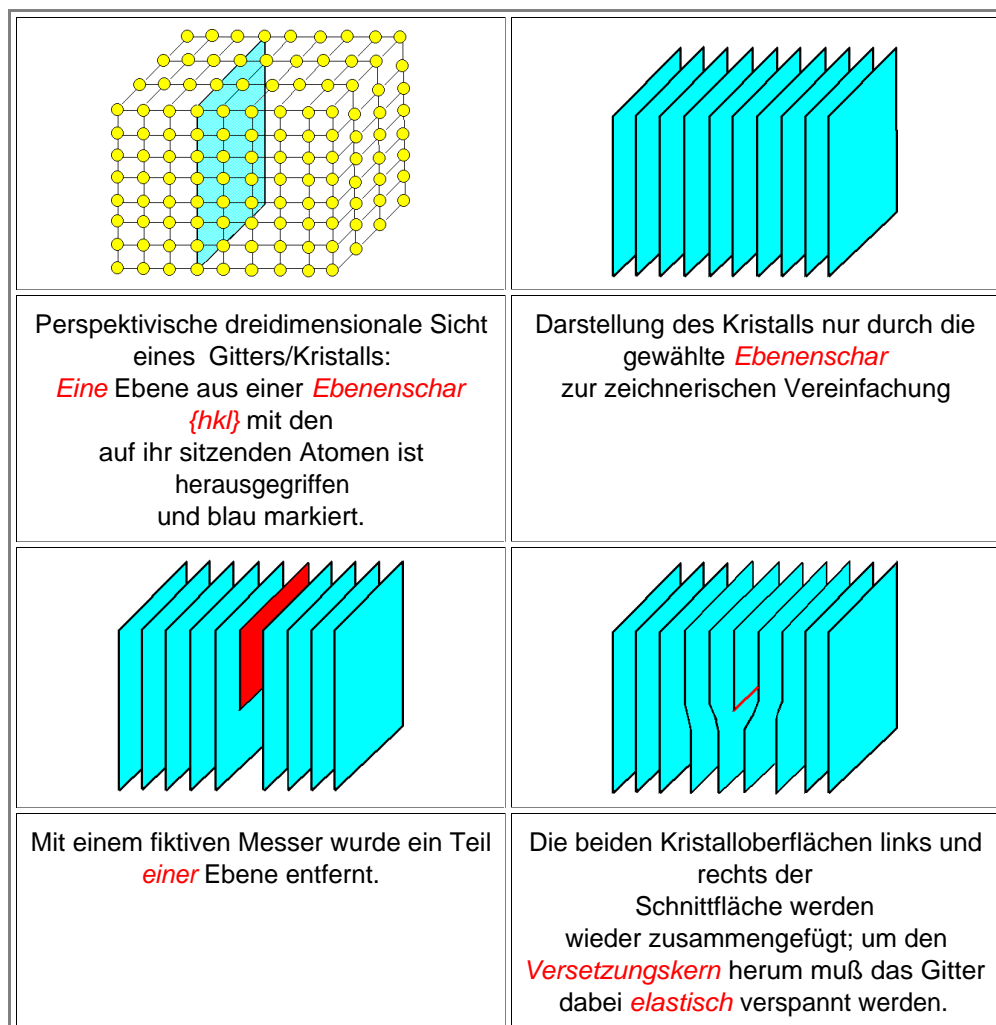
4.1.3 Versetzungen: Definition und strukturelle Eigenschaften

Versetzungen sind die **einzigsten** eindimensionalen oder linienhaften Defekte in Kristallen; es gibt sie aber in vielen Varianten. Sie sind erfahrungsgemäß nicht ganz einfach zu verstehen. Wir wollen hier aber nur einige ganz allgemeine Eigenschaften behandeln, denn:

- Versetzungen sind die für die gesamte **plastische Verformung** kristalliner Materialien verantwortlichen Defekte und damit insbesondere für **alle Metalle**.
- 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.

Grund genug, sich Versetzungen etwas näher anzuschauen. Zunächst anhand der Struktur der am einfachsten zu zeichnenden Versetzung, der sog. **Stufenversetzung**.

- Hier ist das **schon vorher erwähnte** Rezept zur Generierung einer Stufenversetzung:



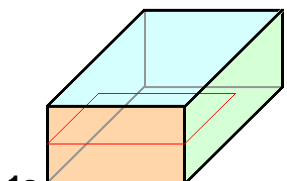
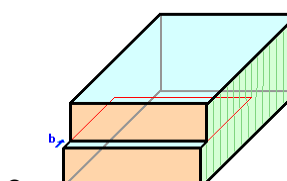
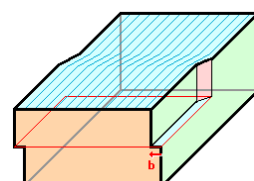
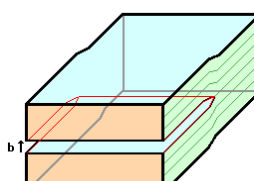
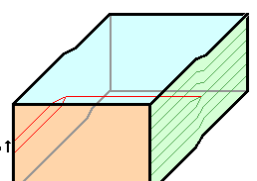
Mit dieser sehr künstlichen Konstruktion ist jedenfalls ein **eindimensionaler** Defekt entstanden. Denn entlang der Versetzungslinie (im letzten Bild rot gekennzeichnet) stimmt die Symmetrie des Gitters prinzipiell nicht mehr. Etwas weiter weg ist, von elastischen Verzerrungen abgesehen, jedoch alles in Ordnung - und elastische Verzerrungen für sich sind **keine Defekte**!

- Zunächst sollte jeder sich durch eine kleine Skizze davon überzeugen, daß diese Aussage stimmt. Man muß nur im obigen Bild wieder die Atome einfüllen.
- Danach fassen wir Mut, denn trotz der **künstlichen** Erzeugung der obigen Stufenversetzung sehen reale Stufenversetzungen genau so aus. Dies kann mit elektronenmikroskopischen Bildern, auf denen man bei sehr hoher Vergrößerung (am Rande des Möglichen) die Projektionen der Netzebenen **direkt sehen kann**, sehr schön illustriert werden; ein **Beispiel** ist im Link zu sehen.

Aus dem simplen Bild weiter oben lassen sich schon einige Folgerungen ableiten:

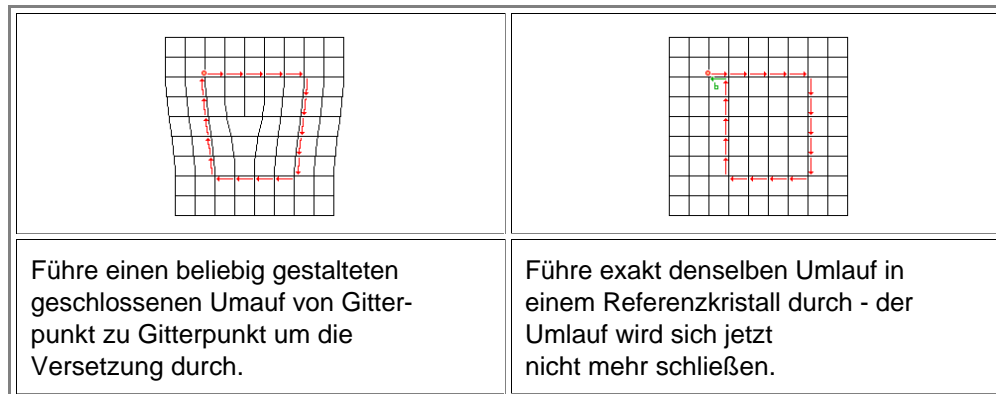
- Zur Beschreibung einer Versetzung gehört **immer** eine Aussage über die Versetzungslinie. Bei uns verläuft diese Linie gerade, aber das ist künstlich. Selbst mit unserm fiktiven Messer hätten wir ja auch krumm in den Kristall schneiden können.

- Eine Versetzung kann **nicht** im Inneren des Kristalls enden. Eine Schnittlinie kann das auch nicht. Der aufgeschnittene 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.
- Damit können wir jetzt die allgemeinste Definition aller möglichen Versetzungen angehen; sie 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:

1. (Fiktiver) Schnitt in den Kristall; die Schnittlinie entspricht dem Linienvektor \mathbf{t} der zu bildenden Versetzung		
 <p>1a</p>	<p>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.</p>	
<p>2. Verschieben der beiden Schnittebenen um einen beliebigen Translationsvektor des Gitters. Der gewählte Translationsvektor ist für die entstehende Versetzung charakteristisch und heißt Burgersvektor \mathbf{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.</p>		
 <p>2a</p>	 <p>2b</p>	 <p>2c</p>
<p>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.</p>		
<p>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</p>		

- Dieses Rezept klappt **immer**. Da der Verschiebungsvektor ein Translationsvektor des Gitters war, passen die Schnittflächen überall perfekt zusammen - **außer entlang der im Material verlaufenden Schnittlinie**, der Versetzungslinie. Es ist ein **eindimensionaler Defekt**, entstanden - eine Versetzung. Wir erkennen die schon eingeführte Stufenversetzung in Bild **1a** wieder, aber auch neue Gebilde wie die **Schraubenversetzung** in Bild **1b**.
- Die Versetzung ist dabei eindeutig durch ihren Linienvektor $\underline{t} = \underline{t}(x,y,z)$ und ihren Burgersvektor $\underline{b} = \text{const.} = \text{Translationsvektor des Gitters}$ definiert, mit Linienvektor = Schnittlinie; Burgersvektor = Verschiebungsvektor.
- Der **Burgersvektor** ist für eine gegebene 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 $\alpha(\underline{t}, \underline{b}) = 90^\circ$ bzw. 0° zwischen dem Linienvektor \underline{t} und Burgersvektor \underline{b} der Versetzung) sind **Grenzfälle** des allgemeinen Falls einer **gemischten Versetzung**, mit Winkel $\alpha(\underline{t}, \underline{b}) = \text{beliebig}$.
- Mit dieser Definition kann man eine verwirrende Vielfalt möglicher Versetzungen erzeugen. In der Realität gibt es sogar noch Untervariante, die mit der hier wiedergegebenen **einfachen** Volterra Definition gar nicht abgedeckt sind. So tief wollen wir hier aber noch nicht in die Versetzungstheorie eindringen, sondern uns nur noch **drei Eigenschaften** des Burgersvektors anschauen:

- 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. Das Rezept ist einfach und in der folgenden Graphik dargestellt:
- 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.



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

- Wie so häufig, hängt das **Vorzeichen** des Burgersvektors von einer willkürlichen Konvention ab. Man kann natürlich auch zuerst einen geschlossenen Umlauf im Referenzkristall machen und danach denselben Umlauf um die Versetzung herum; oder ... - jedesmal kann dann das Vorzeichen wechseln. Das Vorzeichen ist damit Konventionssache; man muß natürlich sehr aufpassen, daß man beim praktischen Arbeiten in ein und derselben Konvention bleibt.
- Wer das ganze noch einmal perspektivisch sehen will, betätigt den [Link](#).
- Das sollte man mal üben!

Übung 4.1-1 Konstruktion von Versetzungen und Bestimmung des Burgersvektors

Aber jetzt zum Dreh- und Angelpunkt der Bedeutung von Versetzungen für die Menschheit! Wir werden dies in [Kap. 8](#) noch ausführlicher behandeln, hier geht es um das Prinzip

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

- Plastische**, d.h. **bleibende** Verformung bedingt, daß Teile eines Kristalls sich gegenüber anderen Teilen verschoben haben. Dies geschieht **immer** nur dadurch, daß Versetzungen durch den Kristall laufen.
- Betrachten wir z.B. [Bild 2a](#) als einen Zustand, bei dem die durch den Schnitt definierte Versetzung von der orangefarbenen Oberfläche aus in den Kristall hineingelaufen ist, so wäre nach weiterem Durchlaufen der Versetzung "nach hinten", der obere Teil des Kristall gegenüber dem unteren um genau einen Burgersvektor verschoben sobald die Versetzung an der Rückseite austritt.
- Dies schauen wir uns im nächsten Unterkapitel etwa genauer an.
- Vorher aber noch eine kleine Anregung: (Stufen)versetzungen, wenn man mal weiß was das ist, findet man im zweidimensionalen **überall**, wo es periodische Strukturen gibt: Auf mit Dachziegeln gedeckten Hausdächern, im Muster der Pflastersteine - Augen offen halten.
- Dann auch noch in periodischen Anordnungen, die nicht jeder zu Gesicht bekommt, z.B. im "**Void lattice**" wie es in manchen Kristallen nach heftiger Bestrahlung mit z.B. **He** entsteht: Schießt man genügend **He** in einen Kristall, entstehen kleine gasgefüllte Blasen - englisch **voids** genannt. Das sind dreidimensionale Defekte (siehe Kap. 4.1.6), und manchmal ordnen sich diese Voids periodisch an; sie bilden einen Void-Kristall. Und dieser Void-Kristall hat Kristallgitterdefekte, z.B. Versetzungen. Wer's nicht glaubt, betätigt den [Link](#).

Fragebogen Multiple Choice Fragen zu 4.1.3

4.1.4 Versetzungen und plastische Verformung

Aber jetzt zum Dreh- und Angelpunkt der Bedeutung von Versetzungen für die Menschheit. Wir werden dies in [Kap. 8](#) noch ausführlicher behandeln, hier geht es um das Prinzip.

Hier noch einmal die entscheidende Aussage:

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

Die Umkehrung ist auch richtig: Will ich plastische Verformung verhindern, muß ich die Erzeugung und (wichtiger) die Bewegung von Versetzungen verhindern.

Aber nicht immer und hundertprozentig - denn sonst hätte ich ein sprödes Material - sondern so daß ich maximale "**Härte**" (=Widerstand gegen plastische Verformung) kombiniere mit einem Rest an **Duktilität**=plastische Verformbarkeit.

Das **Paradigma** dazu war jahrtausendlang das "**magische Schwert**"; heutzutage ist es die Autokarosserie (und der Golfschläger!).

Selbstverständlich ist plastische Verformbarkeit außerordentlich nützlich, um ein bestimmtes Teil herzustellen (Kotflügel etc., z.B. durch Pressen). Aber auch Glas könnte man (bei höherer Temperatur) in die Form eines Kotflügels oder Schwerts pressen; trotzdem haben Glasschwerter keine Bedeutung erlangt.

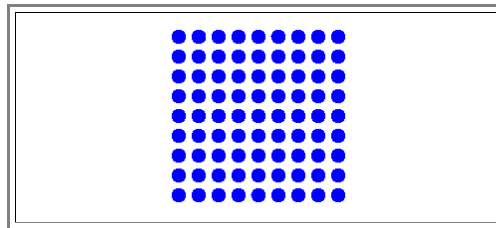
Denn plastische Verformbarkeit ist auch beim fertigen Produkt, das sich eigentlich **nicht** mehr verformen soll, eminent praktisch: Das Stahlschwert bricht eben nicht, wenn man auf ein anderes Stahlschwert haut, sondern hat allenfalls eine kleine Macke (=lokale plastische Verformung). Schlecht, aber allemal besser als der beim Glasschwert sichere Bruch. Bei Kotflügeln etc. gilt dasselbe Prinzip.

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.

Betrachten wir z.B. [Bild 2a](#) als einen Zustand, bei dem die durch den Schnitt definierte Versetzung von der orangefarbenen Oberfläche aus in den Kristall hineingelaufen ist, so wäre nach weiterem Durchlaufen der Versetzung "nach hinten", der obere Teil des Kristall gegenüber dem unteren um genau einen Burgersvektor verschoben sobald die Versetzung an der Rückseite austritt.

Das schauen wir uns genauer an



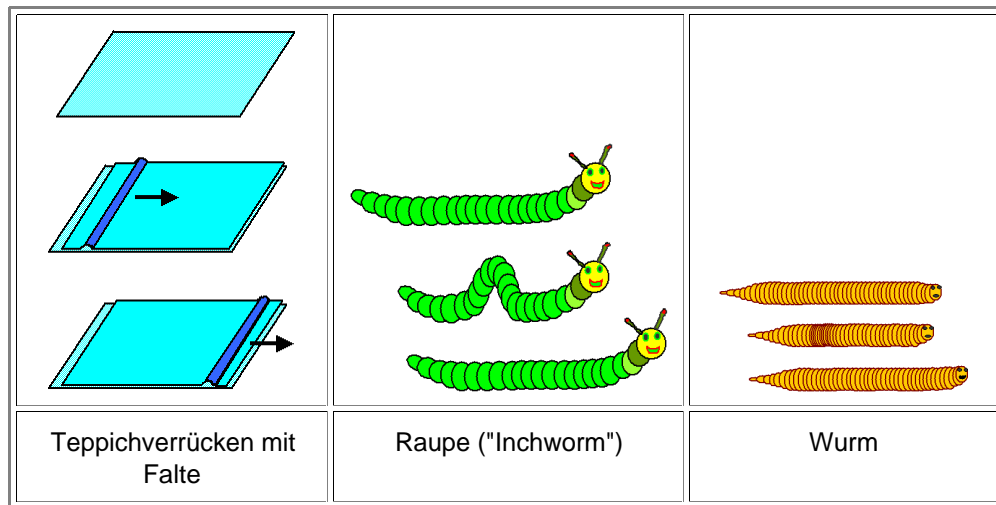
Im ersten Schritt legen wir eine "**Scherspannung**" an, die den oberen Teil des Kristalls gegenüber dem unteren Teil nach links verschieben möchte.

Solange die Spannung nicht zu groß ist, wird der Kristall sich nur **elastisch** verformen. Nach Überschreitung einer bestimmten Größe, der **Fließspannung** oder Fließgrenze, bildet sich jedoch eine Stufenversetzung, die in der gezeigten Weise durch den Kristall wandert. Auf der linken Seite hat sich eine Stufe gebildet; die Höhe der Stufe ist durch den Burgersvektor der Versetzung gegeben.

Nach Durchqueren des Kristalls hat sich auch auf der rechten Seite eine Stufe gebildet. Der Nettoeffekt des Durchgangs der Versetzung ist die **Abgleitung der oberen Kristallhälfte relativ zur unteren um einen Burgersvektor**.

Warum so kompliziert, wenn es eigentlich auch einfach geht? Warum rutscht die obere Kristallhälfte nicht einfach geschlossen nach links? Die Antwort werden wir uns in [Kapitel 8](#) noch genauer anschauen: hier nur soviel: Dazu müßten erheblich höhere Kräfte wirken - man muß ja sehr viele Bindungen gleichzeitig lösen; mit einer Versetzung sind es viel weniger.

Im täglichen Leben ist das ein bekannter Effekt. Oft gelingt die Bewegung eines Körpers relativ zu einem anderen viel besser, wenn ein "Defekt" erzeugt wird, der durch den Körper läuft. Nachfolgend ohne Kommentar drei Beispiele.



Wie kann eine makroskopische Verformung in alle drei Raumrichtungen (Kotflüge!!) durch Versetzungen entstehen, wenn **eine** Versetzung gerade mal eine Verformung um Bruchteile eines Nanometers bewirkt? Die Antwort ist klar:

1. Es müssen **sehr viele** Versetzungen zusammenwirken, und
2. Sie müssen auf vielen **verschiedenen** Ebenen durch den Kristall laufen.

Das wird uns in [Kapitel 8](#) noch beschäftigen, hier wollen wir noch ein Maß für die Menge an Versetzungen in einem Kristall definieren, die **Versetzungsdichte** ρ . Wir nehmen dafür einfach die **Gesamtlänge** aller Versetzungen in einem cm^3 des Kristalls, so daß gilt

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

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

Die Dimension von ρ darf einen nicht in die Irre führen - es sind **cm pro cm^3** ! Die durch $1/\text{cm}^2$ insinuierte Flächendichte hat jedoch auch einen Sinn - dazu eine Übungsaufgabe.

Übung 4.1-2

Versetzungsdichten - Definitionen und Messung

Wie groß sind Versetzungsdichten in normalen Kristallen? Die Antwort mag überraschen: man findet eine Bandbreite von **0 cm^{-2}** bis zu **10^{12} cm^{-2}** ! Beispiele dazu:

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

Wenn man sich vor Augen hält, daß eine Versetzungsdichte von **10^{10} cm^{-2}** bedeutet, daß in einem **cm^3** Kristall insgesamt **$10^{10} \text{ cm}=100\,000 \text{ km}$** Versetzungen stecken, wird begreiflich, warum sich selbst große makroskopische Verformungen durch die winzigen Verschiebungen der Einzelversetzung darstellen lassen.

Zum Schluß ein [Bild aus dem Transmissionselektronenmikroskop \(TEM\)](#), mit dem man bei hoher Vergrößerung durch dünne (d.h. Dicke $\approx 1 \mu\text{m}$) Kristalle **hindurchsehen**, und dabei Versetzungen direkt sichtbar machen kann. Die dreidimensionale Versetzungsstruktur wird dabei projiziert dargestellt.

- Viele weitere Beispiele sowie das "Funktionsprinzip" der Elektronenmikroskopie für diesen Fall finden sich im [Link](#).

Fragebogen

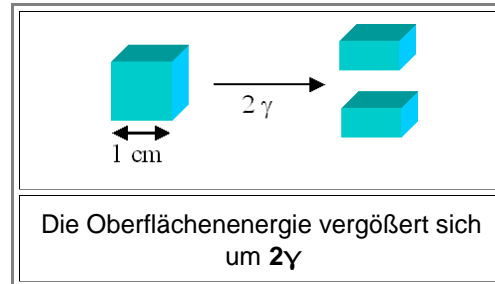
Multiple Choice Fragen zu 4.1.4

4.1.5 Flächenhafte Defekte

Die Oberfläche und die Oberflächenenergie

Wir haben bereits diskutiert, daß die **Oberfläche** (oder genauer die **Grenzfläche** Material - Umgebung) als Kristalldefekt behandelt werden muß. Bei der Oberfläche ist leicht einsichtig, daß sie einen eigenen Energiebeitrag in die Energiebilanz des Kristalls einbringt. Die Atome auf der Oberfläche haben andere Bindungsverhältnisse als Atome im Inneren des Körpers, und damit auch andere energetische Bedingungen.

- Die Angabe einer **Oberflächenenergie** γ ist sinnvoll, mit $\gamma = \text{Energie der Oberfläche}/\text{cm}^2 = \text{Energieaufwand}$, der benötigt wird um **1 cm²** neue Oberfläche zu schaffen.



- Typische Oberflächenenergien (nach Barett) sind z.B.:

$$\gamma(\text{Glas}) = 300 \text{ erg/cm}^2 = 300 \text{ mJ/m}^2$$

$$\gamma(\text{Fe}) = 2100 \text{ erg/cm}^2 = 2100 \text{ mJ/m}^2$$

(Leider werden Grenzflächenenergien noch gerne in den alten cgs Einheiten angegeben. Die Umrechnung auf SI Einheiten ist aber in der gezeigten Weise einfach. Dabei ist **1 erg = 10⁻⁷ J**; d.h. **1 erg/cm² = 1 mJ/m²**).

- Das sind aber relativ unanschauliche Zahlen, deshalb wollen wir in einer Übungsaufgabe ein etwas intimeres Verhältnis zu diesen Werten bekommen

Übung 4.1-3

Grenzflächenenergien pro Atom

- Alle zweidimensionalen Defekte fallen unter die oben schon angedeutete Definition, die wir jetzt verallgemeinern wollen.

Flächenhafte Defekte = Grenzflächen

Jeder flächenhafte Defekt ist eine **Grenzfläche** zwischen zwei Körpern; man kann dem Defekt auch immer eine **Grenzflächenenergie** analog der Oberflächenenergie zuschreiben. Der Sprachgebrauch ist aber oft schlampig bzw. beschreibt komplizierte Dinge in einem Wort, das dann eine Art Oberbegriff ist.

- Wenn man z.B. von der **Oberfläche** eines **Si**-Kristalls spricht, redet man von einem Gebilde, das die **Grenzfläche** des Siliziumkristalls zu dem sich an Luft gebildeten etwa **2 nm** dicken **SiO₂** und die **Grenzfläche** des **SiO₂** mit der Luft umfaßt. Eine Grenzfläche **Si - O₂/N₂** gibt es nicht, da sofort eine Oxidation erfolgt und sich **SiO₂** bildet.
- Wohldefiniert ist dagegen die Grenzfläche **Si** - (Ultrahoch)vakuum. Daß die Oberfläche ein Defekt ist, wird insbesondere bei der **{111}** Oberfläche in diesem Fall sehr deutlich, da sich die Oberflächenatome völlig neu anordnen, um die Oberflächenenergie zu minimieren. Mit dem **Rastertunnelmikroskop** kann man das (im Link) direkt sehen: Die Anordnung hat keinerlei Ähnlichkeit mit der **{111}** Ebene eines Diamantgitters. Auf anderen Ebenen treten ebenfalls solche **Reorganisationen** auf, aber nicht so ausgeprägt wie auf der **{111}** Oberfläche.

- Je nach Art der sich entlang der Grenzfläche berührenden Körpern spricht man abgesehen von der Oberfläche im wesentlichen von folgenden zweidimensionalen Defekten:

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.

Phasengrenzen und Korngrenzen

Phasengrenzen sind wohl die häufigsten und für unser Zwecke sehr leicht zu verstehende Defekte. Allerdings sollten wir den Begriff "**Phase**" noch definieren:

- Unter einer **Phase** wollen wir einen **homogenen**, **unterscheidbaren** und (im Prinzip) **mechanisch abtrennbaren** Teil eines gegebenen Materials mit gegebener chemischer Zusammensetzung verstehen.

Phasengrenzen umfassen eine Unzahl von möglichen Grenzflächen - zum Beispiel die Grenzfläche zwischen kristallinem und amorphem Silizium, zwischen **Si** und **SiO₂** oder **Pd₂Si** (Palladiumsilizid), oder Aber auch die Grenzflächen zwischen dem **Fe** - Kristall und den eingelagerten kleinen Graphitpartikeln des Gußeisens, den Glasfasern und dem Epoxyharz der glasfaserverstärkten Kunststoffe, zwischen den Glimmer- und Feldspatteilchen des Granits oder den Bestandteilen von Beton sind Phasengrenzen.

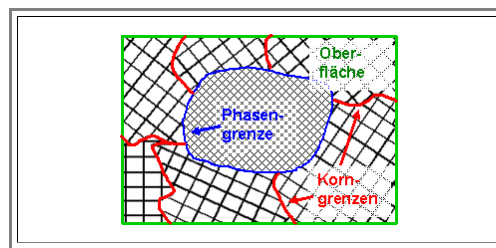
- Wir sind daran gewöhnt, daß die meisten Materialien des täglichen Lebens Phasengrenzen enthalten und daß die Phasengrenzen viele Eigenschaften bestimmen. Über diese Phasengrenzen denken wir gar nicht nach: ihre Eigenschaften sind empirisch mehr oder weniger bekannt.

- Nicht allgemein bekannt ist, daß auch einige Hochtechnologieprodukte sehr stark von den Eigenschaften ihre Phasengrenzen dominiert werden; darunter fallen z.B. viele **optoelektronische Bauelemente** oder Festkörpersensoren. Die exakte Struktur der Phasengrenzen und insbesondere die Vermeidung bestimmter struktureller Eigenheiten in diesen Defekten ist von überragender Bedeutung für die Produkte und Objekt großer Forschungsanstrengungen.

Zwei **Bilder** im Link sollen die mögliche Komplexität von Phasengrenzen illustrieren ohne daß wir uns in Details verwickeln. Wer mehr wissen möchte; kann einen Blick in das Hyperskript "**Defects**" werfen.

Die Phasengrenze zwischen zwei Kristallen identischer Bauart aber verschiedener Orientierung, heißt **Korngrenze**, ihre Geometrie ist damit verständlich. Ein Schemabild zeigt sofort, daß die einzelne Korngrenze dabei beliebige Orientierungen im Raum haben kann.

- Hier eine schematische (zweidimensionale) Darstellung von Kristallkörnern in willkürlicher Form mit den zugehörigen Korngrenzen, der Phasengrenze zu einer Ausscheidung und der Oberfläche.



Korngrenzen sind per definitionem die (meist beherrschenden) Defekte in **Polykristallen**, während sie - ebenfalls per definitionem - in **Einkristallen** nicht vorkommen. Fast alle natürlicherweise vorkommenden Kristalle sind Polykristalle; Einkristalle sind selten und dann oft kostbar; man denke an die **Edelsteine**.

- Künstlich hergestellte Einkristalle sind zwar nicht selten, aber trotzdem kostbar. Von überragender Bedeutung sind die **Silizium Einkristalle**, der Grundstoff der Mikroelektronik, mit einem Markt im Jahre 1999 von ca. $\$ 8 \cdot 10^9$ pro Jahr. In der **Optoelektronik** gilt dasselbe für **GaAs** und verwandte Kristalle.

- Weiterhin werden Einkristalle aller Arten für viele Anwendungen in der Optik gebraucht. Aber auch besonders leistungsfähige (und treibstoffsparende) Flugzeugturbinen benötigen einkristalline Schaufeln aus einer **Ti** - Legierung.

Man erkennt an den Beispielen, daß Korngrenzen die Eigenschaften eines Materials sehr stark beeinflussen können, sonst würde man sich ja nicht die Mühe machen teure Einkristalle für technische Zwecke zu "**züchten**". Das heißt aber nicht, daß Korngrenzen immer "schlechte" Defekte sind. Je nach Anwendung eines Materials können sie nützlich oder schädlich sein.

Die atomare Struktur von Korngrenzen ist sehr kompliziert; das soll uns aber hier nicht interessieren. Auf jeden Fall haben Korngrenzen als innere Grenzflächen eine Grenzflächen- oder Korngrenzenenergie; sie liegt ganz grob (z.B. für **Si**) in der Größenordnung von $300 \text{ erg/cm}^2 = 300 \text{ mJ/m}^2$.

- Da diese Korngrenzenenergie stark von der exakten Geometrie abhängen kann (d.h. der relativen Orientierung der beiden Kristalle zueinander und der kristallographischen Ebenen der Korngrenze in einem der Kristalle), und das **Prinzip der Energieminimierung** immer noch gilt, findet man in realen Kristallen häufig ganz bestimmte Korngrenzen (sog. Zwillingskorngrenzen) mit besonders niedriger Energie (z.B. ca. 50 mJ/m^2 statt ca. 300 mJ/m^2 im Silizium).
- Dies führt uns zu weiteren speziellen flächenhaften Defekten, den **Stapelfehlern**, die mit den Zwillingskorngrenzen eng verwandt sind.

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. Wir machen uns dies in einem Gedankenexperiment klar:

- Wir betrachten den durch die Stapelfolge **ABCABCABC...** definierten **fcc** - Kristall
- Wir schneiden den Kristall auf einer der Stapelebenen in **2** Hälften und erhalten zwei Kristalle, z.B. **ABCABCA** und **BCABCABC...**
- Wir fügen die Kristalle wieder zusammen, aber so, daß die erste (= linke) Lage des **2.** Kristalls (die **B**-Lage in der früheren Nomenklatur) jetzt die im Kristall mögliche **2.** Alternative wahrnimmt, d.h. bezüglich der Nomenklatur im **1.** Kristall zur **C**-Lage wird. Entsprechend wird aus der alten **C** - Lage dann die **A** - Lage und aus der **A** - Lage die **B** - Lage. Dazu müssen wir unseren **2.** Kristall (in der Schnittebene) etwas verschieben (genau gesagt um einen Vektor des Typs $a/6\langle 112 \rangle$).

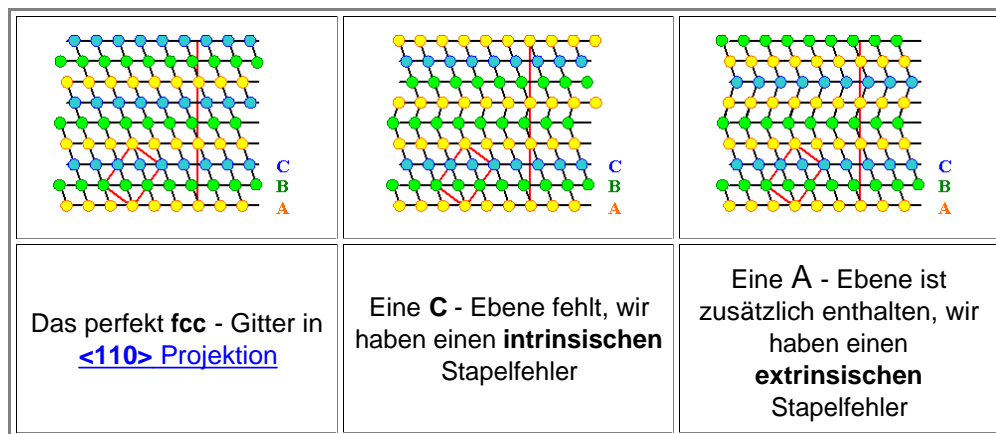
Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man in einem leicht modifizierten **2.** Rezept die **B**-Lage des **2.** Kristalls gedanklich abschält und wegwirft, und die beiden Kristalle dann **ohne Verschiebung** wieder zusammenführt.

- Was wir in beiden Fällen bekommen ist der Kristall

ABCABCACABCABCABC...

Dieser Kristall enthält ersichtlich einen flächenhaften Fehler, eben einen **Stapelfehler**. Der in der Stapelfolge gezeigte Defekt ist aber nicht der einzige möglich Typus von Stapelfehlern. Das Rezept läßt sich auf alle Kristalle anwenden, die über das Stapeln von Ebenen definiert werden können (und das sind letztlich alle) und außerdem noch erweitern. Wir schauen uns eine Erweiterung für **fcc** Kristalle an:

- Wir schließen an das **2.** Rezept von oben an, schneiden eine Stapelfolge irgendwo auf, werfen aber nicht die erste Ebene des **2.** Kristall weg, sondern fügen eine zusätzliche Ebene ein. Das sieht für **fcc** Kristalle so aus:
- **ABCABCABCABC.... + Schnitt = ABCABC** und **ABCABCABC...** . Ebene einfügen ergibt **ABCABC** und **ABCABCABC...** . Nach Zusammenfügen haben wir **ABCABCABCABC.**
- Da wir keine Kopf-auf-Kopf Situation zulassen, konnte nur eine **B** - Ebene eingefügt werden.
- Schauen wir uns das mal an



Die zwei Stapelfehler unterscheiden sich deutlich; zur Unterscheidung werden sie **intrinsisch** oder **extrinsisch** genannt, je nachdem ob eine Ebene **fehlt** oder **zuvief** ist

- Diese Bezeichnung hat einen Sinn, der sich uns im nächsten Unterkapitel erschließt.

Stapelfehler scheinen etwas "künstliches" zu sein. Deshalb nehmen wir hier erstmal nur zur Kenntnis:

- Stapelfehler in dichtestgepackten Kristallen sind **sehr prominente** Defekte, die sehr häufig auftreten und oft nur schwer zu vermeiden sind.
- Stapelfehler und Versetzungen sind insbesondere in **fcc** Kristallen oft zu etwas neuem kombiniert (einer "**aufgespaltenen Versetzung**"). Ohne auf Einzelheiten einzugehen, soll doch angemerkt werden, daß die Eigenschaften der Stapelfehler damit sehr stark die Versetzungsmechanik und damit die plastische Verformbarkeit dieser Materialien beeinflusst.
- Ein Sorte Stapelfehler in Silizium hat sogar einen eigenen Namen und heißt "**Oxidationsinduzierte Stapelfehler**" (**OSF**). Wir ahnen: Diese **OSFs**, oder besser gesagt ihre Vermeidung, sind sehr wichtig für die **Si**-Technologie, und außerdem werden sie wohl durch einen Technologieprozeß, die Oxidation, erzeugt.

Zum Schluß noch einen Überblick über die Größenordnung von Grenzflächenenergien. Die Zahlenwerte sollten immer im Zusammenhang mit der Übungsaufgabe von oben gesehen werden!

Typus	Ausprägung	γ [mJ/m ²]
Oberfläche	W Fe Zn	1450 700 380
"Großwinkel" Korngrenze	Cu, Al	≈ 500
Zwillingskorngrenzen	Spezielle Korngrenze, sehr häufig in fcc Gittern	≈ 100 200
"Kleinwinkel" Korngrenze	Durch Versetzungen darstellbar	0 ... 100
Stapelfehler	Al Cu Au Cu + 30% Zn 18/8 Edelstahl fcc Co bei RT (deshalb ist es hexagonal!)	250 100 10 7 7 <0
Phasengrenzen		

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 4.1.5

4.1.6 Volumendefekte

Was gibt es an Volumendefekten, d.h. dreidimensionalen Defekten? Das kann man sich nun leicht vorstellen:

1. Löcher oder Hohlräume - man sagt dazu aber auf gut Englisch *immer* "**Voids**", denn das Wort "**Löcher**" ist in der Materialwissenschaft schon vergeben (für fehlende Elektronen in Halbleitern).

- So ein Hohlraum im Kristall kann sehr klein sein (Durchmesser im **nm** Gebiet) oder auch ziemlich groß (Durchmesser im **µm**, wenn nicht gar **mm** Gebiet).
- Vielleicht ist der Hohlraum mit Vakuum, vielleicht aber auch mit einem Gas unter mehr oder weniger großem Druck gefüllt.
- So ein Void kann eher kugelförmig sein oder länglich. Oft hat es eine geometrische Form, die der Kristallstruktur angepaßt ist (z.B. ein Oktaeder). Dann werden offenbar Oberflächenenergien minimiert. Ist das Void sehr flach, nennen wir es **Mikroriß** (und betrachten es dann wieder als zweidimensionalen Defekt), vor allem wenn es bis zur Kristalloberfläche reicht. Beispiele für ein hübsches kleines Void und Mikrorisse zeigen die [elektronenmikroskopischen Aufnahmen](#) im Link
- Voids entstehen z.B. direkt bei der Herstellung, insbesondere beim **Sintern** von Keramiken (d.h. "Zusammenbacken" kleiner Keramikkrällchen zu einem großen Körper), 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.
- Voids sind zwar wichtige Defekte, aber bei weitem nicht so wichtig wie:

2. Ausscheidungen, oder **Präzipitate** (engl. "*precipitate*")

- Ausscheidungen sind einfach *vollständig in die Matrix des Wirtskristalls eingebettete andere Phasen*, sozusagen mit Festkörpern (gelegentlich auch Flüssigkeiten) gefüllte Voids. Wie Voids kommen auch Ausscheidungen in allen Größen und Formen vor, auch dazu sind einige [elektronenmikroskopische Bilder](#) im Link.
- 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.

Einige Beispiele:

- **SiO₂** Partikel im **Si**
- **CuAl₂** im **Al**
- **C** (Graphit) im Gußeisen

Ausscheidungen spielen bei vielen Materialeigenschaften eine sehr wichtige und positive Rolle. Auf ihnen beruhen praktisch alle hochfesten Metallegierungen; wir werden das in Kap. 8 noch näher kennenlernen.

Ausscheidungen können aber auch sehr schädlich sein: Einige wenige winzig kleine **NiSi₂** Ausscheidungen im **Si** einer integrierten Schaltung sind tödlich. Könnte man bestimmte Fremdatome im Magnesium davon abhalten, sich beim Abkühlen eines **Mg**-Gußstücks auszuschcheiden, wäre **Mg** viel korrosionsresistenter als wir es kennen.

Mehr muß hier nicht dargestellt werden. Wesentlich interessanter als eine Zoologie der verschiedensten Ausscheidungstypen ist ihre Wachstumsdynamik: Wie und warum wachsen und schrumpfen sie? Dazu müssen wir uns im nächsten Unterkapitel die Beziehungen zwischen den verschiedenen Defekttypen ansehen.

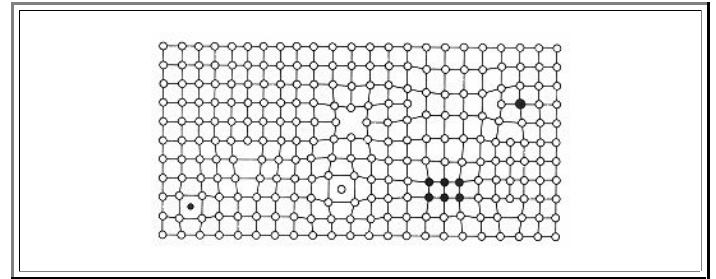
Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 4.1.6

4.1.7 Merkpunkte zu Kapitel 4.1: Defekte

Kristalle enthalten Kristallgitterdefekte, die man nach ihrer Dimensionalität einteilt

- **Nulldimensionale Defekte** oder **Punktdefekte**, **Punktfehler** "atomare Defekte".
- **Eindimensionale Defekte** oder **"Versetzungen"**.
- **Zweidimensionale Defekte** oder **Flächendefekte**.
- **Dreidimensionale Defekte** oder **Volumendefekte**.



Intrinsische nulldimensionale Defekte sind **Leerstelle** und (Eigen)**zwischengitteratom**; sie müssen für thermisches Gleichgewicht mit einer Konzentration n_i vorhanden sein

Extrinsische nulldimensionale Defekte sind **interstitielle** und **substitutionelle Fremdatome**; ihre Konzentration ist "fremdbestimmt".

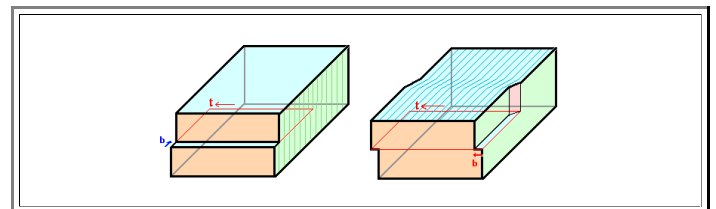
Die **Diffusion** von atomaren Fehlstellen ist die Grundlage fast aller Materialbearbeitung!

$$n_i = a \cdot \exp - \frac{E_{v,i} F}{kT}$$

$E_{v,i} F$ = Bildungsenthalpie der Leerstelle (V) oder des Zwischengitteratoms (i)

Versetzungen sind durch **Linienvektor** \underline{t} und **Burgersvektor** \underline{b} gekennzeichnet

- Die geometrische Konfiguration kann am einfachsten durch eine "Schneiden und Verschieben" Konstruktion veranschaulicht werden
- Regeln: Burgersvektor \underline{b} = kleinstmöglicher Translationsvektor des Gitters; Linienvektor \underline{t} im Prinzip beliebig, aber meist auf dichtest gepackter Ebene.
- **Stufenversetzung**: Winkel(\underline{b} , \underline{t}) = 90°
Schraubenversetzung: Winkel(\underline{b} , \underline{t}) = 0°



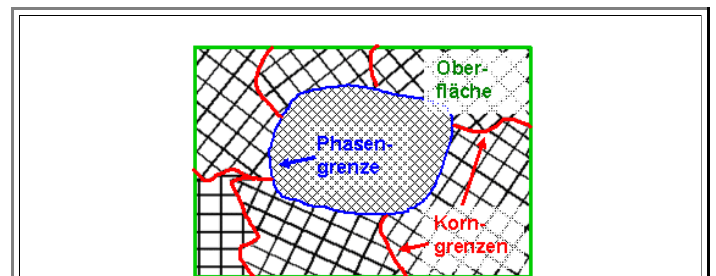
Versetzungsdichte ρ_V = Gesamtlänge aller Versetzungen pro cm

- $\rho_V \approx (10^3 - 10^{12}) \text{ cm}^{-2}$
je nach Verformungszustand

Versetzungen ermöglichen plastische (= bleibende) Verformung; ohne (bewegliche) Versetzungen wären alle Kristalle spröde.

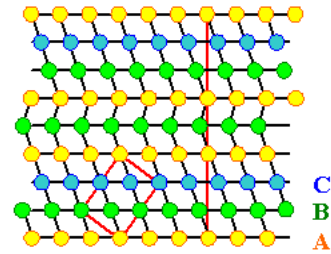
Flächendefekte sind die **Oberfläche**, **Korn-** und **Phasengrenzen** sowie **Stapelfehler**; sie sind durch ihre Energie γ pro cm^{-2} gekennzeichnet

- In den üblichen **Poly**kristallen dominieren die dann immer reichlich vorhandene Korngrenzen



einige wichtige Eigenschaften.

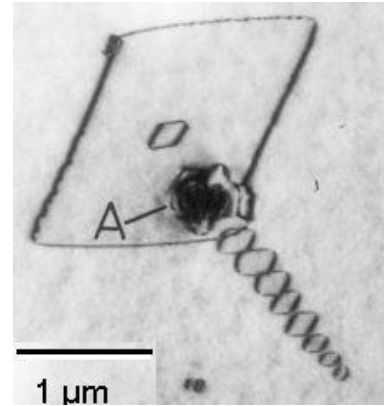
- Phasengrenzen begrenzen notwendigerweise den dreidimensionalen Defekt "Ausscheidung"; Stapelfehler sind durch Versetzungen berandet.



Stapelfehler

■ Volumendefekte sind in erster Linie Einschlüsse von 2. Phasen ("**Ausscheidungen**" oder "**Präzipitate**") und "**Voids**", Hohlräume

- Ausscheidungen sind extrem wichtig für z.B. Metallurgie. Sie entstehen durch Zusammendiffundieren von Fremdatomen
- Die erforderliche **Keimbildung** muß jedoch immer zuerst eine **Energiebarriere** überwinden
- Die durch die Ausscheidungsbildung erzeugten mechanischen Spannungen können durch Versetzungserzeugung abgebaut werden



Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 4.1

4.2.1 Beziehungen zwischen Defekten

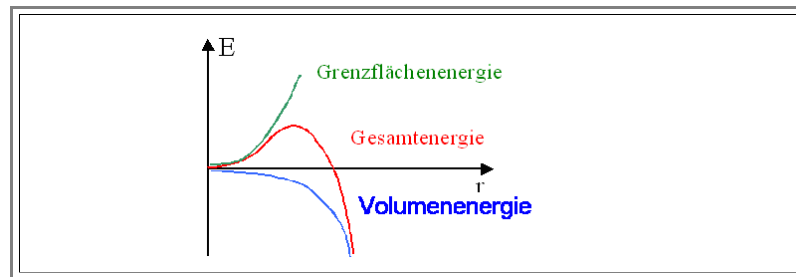
4.2.1 Allgemeines

Dreidimensionale Defekte und atomare Fehlstellen

Die verschiedenen Defekttypen sind nicht unabhängig voneinander, sondern stehen in vielfältiger und dynamischer Beziehung zueinander. Dazu einige Beispiele, die sofort einleuchten und die im vorherigen Kapitel schon angeklungen sind:

Dreidimensionale Defekte sind notwendigerweise von **zweidimensionalen** Defekten begrenzt, denn ihre Oberfläche ist per definitionem eine Phasengrenze. Das hat sofortige weitreichende Konsequenzen:

- Die **Gesamtenergie** des dreidimensionalen Defekts ist immer gegeben durch die Energie die im Defektvolumen steckt **plus** der Energie der Phasengrenze.
- Die Energie des Volumens kann man als Nettobilanz in einem Energievergleich auffassen: **x** Fremdatome sind statistisch im Gitter verteilt **oder** in einer Ausscheidung konzentriert. Bei tiefen Temperaturen ist i.d.R. die Ausscheidung günstiger, die Volumenenergiebilanz ist dann negativ. Die Gesamtenergie des Kristalls sinkt also wenn sich die Verunreinigungen ausscheiden; für kugelförmige Ausscheidungen mit Radius r nimmt sie also mit $-\text{const.} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$ ab.
- Die Energie der Phasengrenzfläche ist aber **immer** positiv, ihr Anteil an der Gesamtenergie wächst dementsprechend mit $\gamma \cdot 4\pi r^2$. Graphisch sieht das **immer** so aus:

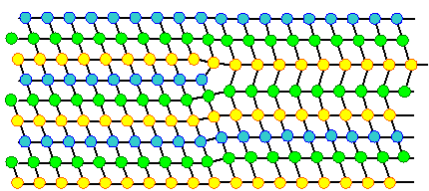
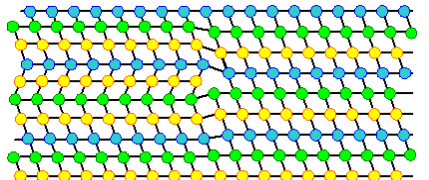


- Die mit r^3 abnehmende Volumenenergie "gewinnt" mit wachsendem Radius **immer** gegenüber der mit r^2 wachsenden Oberflächenenergie. Aber für **kleine** Radien ist die Grenzflächenenergie der bestimmende Term.
- Dies bedeutet, daß bei der Bildung einer Ausscheidung die Energie **immer** erst anwächst, 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.
- So einfach ist das Konzept einer Energiebarriere und der **ungeheuer wichtige** Prozeß der Keimbildung zu verstehen!
- Dreidimensionale** Defekte können aber auch durch Diffusion und Zusammenlagerung (= Agglomeration, "clustern") von **nulldimensionalen** Defekten entstehen.
- Treffen sich viele Leerstellen an einem Platz, entsteht ein **Void**, das leuchtet sofort ein. 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**.

Zweidimensionale Defekte und eindimensionale Defekte

Etwas weniger einleuchtend als obige Beziehungen ist die folgende Aussage: **Stapelfehler** enden an inneren oder äußeren Oberflächen **oder** sind durch **eindimensionale** Defekte (= Versetzungen) begrenzt.

- Um das zu verstehen, denken wir uns die beiden Stapelfehlertypen wieder durch das **vorhergehende Rezept** konstruiert: Aufschneiden, Ebene wegnehmen oder zufügen, dann wieder zusammensetzen. Aber jetzt schneiden wir nur in einen Teil des Kristalls. Dann entstehen folgende Defekte in kompletter Analogie zu den im vorherigen Unterkapitel gezeigten Bildern:

	<p>Die C - Ebene fehlt im rechten Teil, wir haben einen intrinsischen Stapelfehler. Er wird offenbar von einer Stufenversetzung berandet</p>
	<p>Eine A - Ebene ist im linken Teil zusätzlich enthalten, wir haben einen extrinsischen Stapelfehler</p>
<p>Beide Stapelfehler sehen ziemlich ähnlich aus, sind aber verschieden - genau hinschauen! Sie sind längs der Schnittlinie durch einen eindimensionalen Defekt berandet - eine Art Stufenversetzung.</p>	

Gezeigt sind [dieselben Bilder](#), die schon im vorhergehenden [Unterkapitel 4.1.5](#) die Stapelfehler illustrierten; nur im Sinn des obigen Rezepts weitergezeichnet. Die Berandung der Stapelfehler sieht sehr nach einer Stufenversetzung aus. Der zugehörige eindimensionale Defekt ist auch eine (Stufen)versetzung, aber keine richtige oder **vollständige Versetzung**, sondern eine sogenannte **Partialversetzung**.

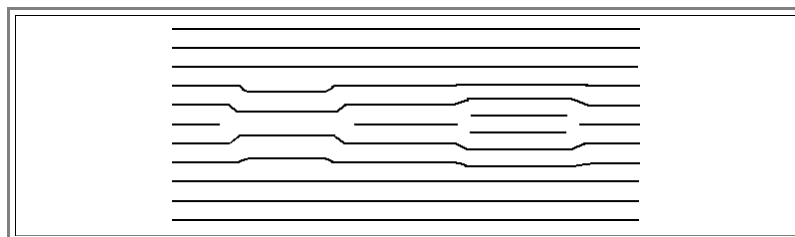
- Der Burgersvektor dieser Partialversetzungen ist nämlich **kein** Translationsvektor des Gitters! Würde man im obigen Bild einen Umlauf machen, der einem Burgersumlauf entspricht, findet man $\mathbf{b} = \mathbf{a}/3\langle 111 \rangle$ als Burgersvektor der Partialversetzung, also **keinen** Translationsvektor.
- Einfacher erhält man dieses Ergebnis, wenn man das [Volterra Rezept](#) anwendet (Schneiden, Verschieben um $\mathbf{a}/3\langle 111 \rangle$, Material einfüllen oder entnehmen, zusammenfügen, feststellen, dass die Schnittflächen nicht "passen", den resultierenden Stapelfehler, wenn man's trotzdem tut, in Kauf nehmen). Partialversetzungen mit diesem Burgersvektor heißen allgemein auch **Frank - Versetzungen**.
- Um das ganze noch etwas zu verkomplizieren, sei nur zur Illustration noch hinzugefügt: Ein Stapelfehler kann auch noch durch eine andere Sorte von Partialversetzungen berandet werden, durch sogenannte **Shockley - Versetzungen** mit den Burgersvektor $\mathbf{a}/6\langle 112 \rangle$.
- Wer das genauer wissen möchte, betätigt den [Link](#).

Stapelfehler und atomare Fehlstellen

Wir ahnen schon die nächste Beziehung: Stapelfehler in **fcc** - Kristallen (inkl. Berandung durch eine Franksche 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**.

In der Realität ist dieser Prozeß nicht selten; es entsteht i.d.R. ein kleines Leerstellen- bzw. Zwischengitteratomscheibchen; ein Querschnitt sieht so aus:



- Links ein "Leerstellenring"; rechts ein Zwischengitteratomring.

Versetzungen und atomare Fehlstellen

- Die Beziehung zwischen Versetzungen und atomaren Fehlstellen ist die Grundlage der **Metallurgie**.
 - Aus relativ weichen reinen Metallen wird durch "Verunreinigen" oder Legierung das harte Gebrauchsmetall.
 - Weiches Schmiedeeisen und ein bißchen Kohlenstoff macht harten Stahl - allerdings mit noch tausend Tricks drumherum; wenn man den alten [Schmiedegeschichten](#) glaubt.
- Es ist ganz einfach - im Prinzip.
 - Versetzungsbewegung macht plastische Verformung, und das geht umso einfacher ("weiches Material"), je leichter es ist, die Versetzungen zu bewegen.
 - Atomare Fehlstellen aller Arten (und die von ihnen stammenden Ausscheidungen) behindern die Versetzungsbewegung, das Material wird härter.
- Allerdings sollte man die Versetzungsbewegung nicht ganz unmöglich machen - denn dann ist das Material **spröde**, und das ist auch nicht gut.
 - Denn ein Schwert sollte sich weder verbiegen ("weich"), noch brechen ("spröde"), sondern allenfalls ein bißchen elastisch biegen oder etwas eindellen.

- Jetzt wollen wir es genug sein lassen. Wir ahnen, daß es weitere Beziehungen gibt (z. B. zwischen Versetzungen und Korngrenzen). Statt weitere Beispiele zu betrachten, nehmen wir nur einen Merksatz mit, der sehr große Bedeutung hat

**Defekte sind oft korreliert und treten gemeinsam auf.
Aus "kleinen" Defekten können "große" Defekte entstehen**

- Der letzte Satz wird und wurde in der Halbleitertechnik oft leidvoll erfahren: Aus einer Handvoll Fremdatome, die atomar verteilt niemand stören würden, entwickeln sich wenn man Pech hat, massive Defekte, die das Bauelement "killen". Statt Umsatz produziert man Abfall. Einige Beispiele dazu im [Link](#).
- Zum Schluß noch eine kleine Illustration gekoppelt mit einer Übung

Übung 4.2-3

Defekte finden, identifizieren und
Varianten diskutieren

- Und dann selbstredend noch der "Multiple Choice test";

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 4.2

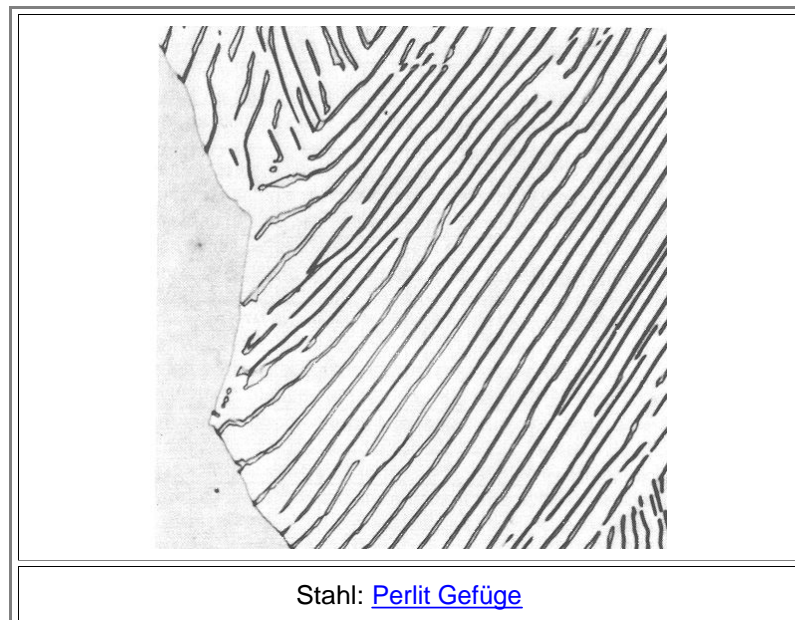
4.2.2 Das Gefüge

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.
- Einfach gesagt, *interpretiert* und beschreibt man das was man im *Lichtmikroskop* sieht, nachdem man alle strukturellen Besonderheiten "irgendwie" (meist durch Anätzen) sichtbar gemacht hat. Das Gefüge ist also nicht nur eine Beschreibung dessen was man sieht, sondern eine durch Wissen um Defekte und Strukturen geleitete Interpretation des Bildes. Es ist nicht ausreichend, zum unten gezeigten Bild zu sagen "irgendwas ist in parallelen Streifen mit Dicken im $x \mu\text{m}$ Bereich angeordnet"; wir interpretieren das Bild und sagen "Wir haben ein typisches Eutektikum, und da wir Stahl anschauen damit ein typisches Perlit Gefüge auf einer $x \mu\text{m}$ Skala!".
- Da die Auflösung damit durch die Wellenlänge des Lichts gegeben ist, sind nur Defekte gut sichtbar, die deutlich größer sind als $\approx 1 \mu\text{m}$

Damit ist das so definierte Gefüge zwar von elementarer Wichtigkeit für die Eigenschaften des realen Werkstoffes, insbesondere der Metallegierungen, aber nur von beschränktem Interesse im "akademischen" Zusammenhang der elementaren Gitterdefekte

- Bei atomaren Fehlestellen hat man keine Chance sie zu sehen, bei Versetzungen auch nicht - außer man "markiert" sie irgendwie mit etwas größerem.
- Körner, und damit auch Korngrenzen kann man natürlich sehen falls sie groß genug sind. Und natürlich auch große Ausscheidungen bzw. andere Phasen. Das nachfolgende Bild zeigt ein Beispiel.



- Wir sehen die beiden Phasen: (Ferrit und Zementit; im obigen Link nachschauen) und eine Korngrenze (links). Wir sehen aber *nicht* die zweifellos vorhandenen Versetzungen, kleine Ausscheidungen usw.

Ein großer Teil der Materialwissenschaft beschäftigt sich mit folgenden Fragen:

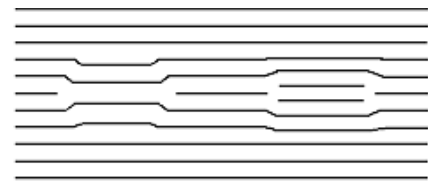
- Welche Gefüge entstehen unter welchen Umständen?
- Wie lassen sich Gefüge bei gegebener Zusammensetzung einstellen oder ändern?
- Wie sind Materialeigenschaften und Gefüge gekoppelt?

In folgenden werden wir immer wieder auf das Gefüge eines Materials zurückkommen, auf die damit verbundenen Eigenschaften, auf die Prozesse die das Gefüge bestimmen und auf Methoden und Technologien um es zu ändern.

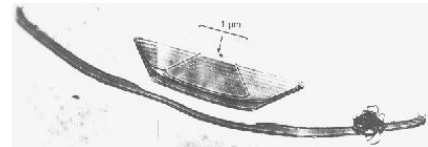
4.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 4.2: Beziehungen zwischen Defekten

Zwischen allen Defektarten bestehen enge Beziehungen.

- Atomare Fehlstellen lagern sich zu zweidimensionalen (Stapelfehler) oder dreidimensionalen Agglomeraten (Ausscheidungen, Voids) zusammen.
- Zweidimensionale Defekte sind von eindimensionalen Defekten (= Versetzungen) begrenzt.
- Ausscheidungen sind von Phasengrenzen umgeben.
- Phasen- und Korngrenzen enthalten spezielle Versetzungen.

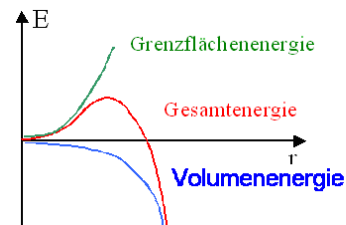


**Defekte sind oft korreliert und treten gemeinsam auf.
Aus "kleinen" Defekten können "große" Defekte entstehen**



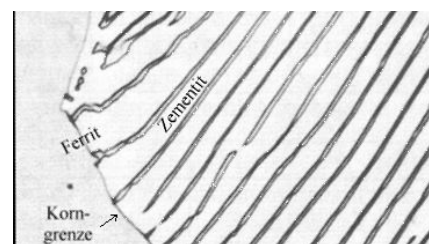
Entscheidend für die Bildung größerer Defekte ist die **Keimbildung**.

- Bei der Bildung einer Ausscheidung mit Radius r konkurrieren z.B. Energieabsenkung durch Verringerung der Punktfehlerübersättigung ($\propto r^3$) mit der Energieerhöhung durch die notwendige Phasengrenze ($\propto r^2$).
- Für kleine Ausscheidungen (= Keime) ist die Energiebilanz ungünstig; es existiert eine **Energiebarriere**.
- Durch Manipulation dieser Energiebarriere können Ausscheidungen vermieden oder bewußt gefördert werden.



Die Gesamtheit der Kristallgitterdefekte in ihrer spezifischen Anordnung heißt das **Gefüge** des Materials.

- Etwas eingeschränkt und basierend auf der Historie, ist das Gefüge das, was man im Lichtmikroskop nach geeigneter Anätzung (= Sichtbarmachung) von Gefügebestandteilen sieht.
- Im Bild sieht man beispielsweise die langezogenen **Fe₃C** Ausscheidungen in Stahl (Zementit Lamellen) sowie eine Korngrenze. Was man nicht sieht sind Versetzungen und Punktdefekte im **bcc** Eisen (= Ferrit).



4.3 Analytische Methoden

4.3.1 Defektätzen

- Das Gefüge, d.h. die Art und Verteilung der Defekte und Phasen in einem Kristall, wird i.a. durch "**Anätzen**" sichtbar gemacht.
- Bis dazu ein eigener Modul verfügbar sein wird, bedienen wir uns des [entsprechende Moduls](#) des "[Defects](#)" [Hyperscripts](#).
 - Diesen Modul gibt es in etwas veralteter Form auch [auf Deutsch](#).
- Dann gibt es nicht diese Module zum Defektätzen in weitesten Sinn:
 - [Etching Steel](#)
 - [Polishing surfaces](#)
 - [Etching silicon](#)
 - [\(Japanese\) sword polishing](#)

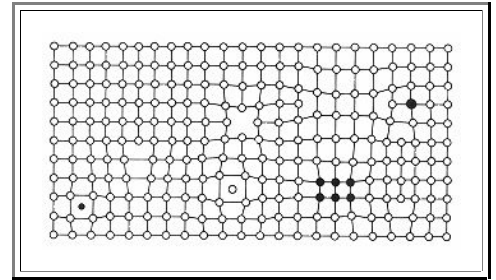
4.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

- **TEM** ist der König unter den strukturanalytischen Verfahren - aber schwierig in der Durchführung und ziemlich teuer! Ein Standard **TEM** kostet so um die **1,5 Mio €**, bessere Geräte auch mal **7 Mio €**
- Bis dazu ein eigener Modul verfügbar sein wird, bedienen wir uns des [entsprechenden Moduls](#) des "[Defects](#)" [Hyperscripts](#) und eines [speziellen Moduls](#) in "MaWi II"
 - Diesen Modul gibt es in etwas veralteter Form auch [auf Deutsch](#).

4.4 Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 4: Reale Kristalle

Kristalle enthalten Kristallgitterdefekte, die man nach ihrer Dimensionalität einteilt

- **Nulldimensionale Defekte** oder **Punktdefekte**, **Punktfehler**, **atomare Defekte**.
- **Eindimensionale Defekte** oder **Versetzungen**.
- **Zweidimensionale Defekte** oder **Flächendefekte**.
- **Dreidimensionale Defekte** oder **Volumendefekte**.



Intrinsische nulldimensionale Defekte sind **Leerstelle** und (Eigen)**zwischengitteratom**; sie müssen für thermisches Gleichgewicht mit einer Konzentration n_i vorhanden sein

Extrinsische nulldimensionale Defekte sind **interstitielle** und **substitutionelle Fremdatome**; ihre Konzentration ist "fremdbestimmt".

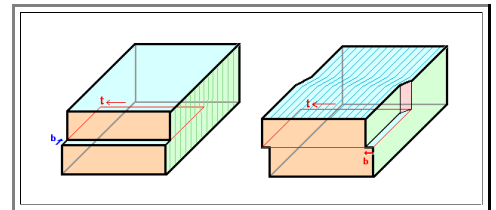
Die **Diffusion** von atomaren Fehlstellen ist die Grundlage fast aller Materialbearbeitung!

$$n_i = a \cdot \exp - \frac{E_{v,i}^F}{kT}$$

$E_{v,i}^F$ = Bildungsenthalpie der Leerstelle (V) oder des Zwischengitteratoms (i)

Versetzungen sind durch **Linienvektor** \underline{t} und **Burgersvektor** \underline{b} gekennzeichnet

- Die geometrische Konfiguration kann am einfachsten durch eine "Schneiden und Verschieben" Konstruktion veranschaulicht werden
- Regeln: Burgersvektor \underline{b} = kleinstmöglicher Translationsvektor des Gitters; Linienvektor \underline{t} im Prinzip beliebig, aber meist auf dichtest gepackter Ebene.
- **Stufenversetzung**: Winkel(\underline{b} , \underline{t}) = 90°
Schraubenversetzung: Winkel(\underline{b} , \underline{t}) = 0°



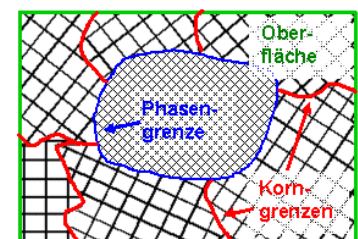
Versetzungsdichte ρ_V = Gesamtlänge aller Versetzungen pro cm

- $\rho_V \approx (10^3 - 10^{12}) \text{ cm}^{-3}$
je nach Verformungszustand

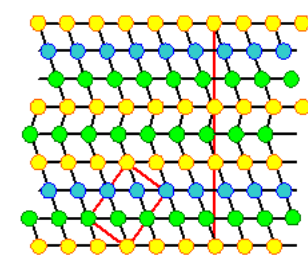
Versetzungen ermöglichen plastische (= bleibende) Verformung; ohne (bewegliche) Versetzungen wären alle Kristalle spröde.

Flächendefekte sind die **Oberfläche**, **Korn-** und **Phasengrenzen** sowie **Stapelfehler**; sie sind durch ihre Energie γ pro cm^{-2} gekennzeichnet

- In den üblichen **Polykristallen** dominieren die dann immer reichlich vorhandene Korngrenzen einige wichtige Eigenschaften.



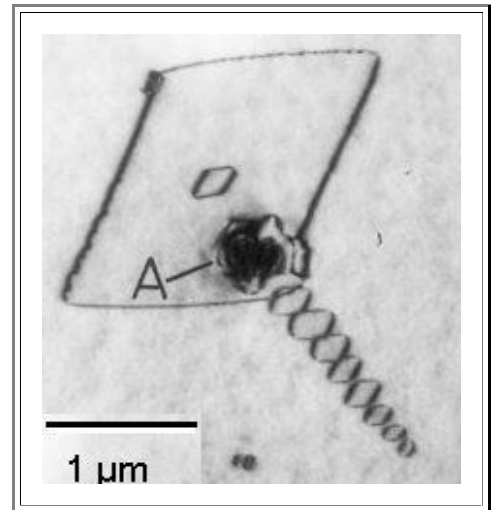
- Phasengrenzen begrenzen notwendigerweise den dreidimensionalen Defekt "Ausscheidung"; Stapelfehler sind durch Versetzungen berandet.



Stapelfehler

Volumendefekte sind in erster Linie Einschlüsse von 2. Phasen ("**Ausscheidungen**" oder "**Präzipitate**") und "**Voids**", Hohlräume

- Ausscheidungen sind extrem wichtig für z.B. Metallurgie. Sie entstehen durch Zusammendifundieren von Fremdatomen
- Die erforderliche **Keimbildung** muß jedoch immer zuerst eine **Energiebarriere** überwinden
- Die durch die Ausscheidungsbildung erzeugten mechanischen Spannungen können durch Versetzungserzeugung abgebaut werden



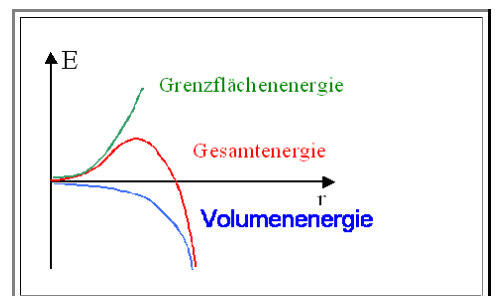
Zwischen allen Defektarten bestehen enge Beziehungen.

- Atomare Fehlstellen lagern sich zu zweidimensionalen (Stapelfehler) oder dreidimensionalen Agglomeraten (Ausscheidungen, Voids) zusammen.
- Zweidimensionale Defekte sind von eindimensionalen Defekten (= Versetzungen) begrenzt.
- Ausscheidungen sind von Phasengrenzen umgeben.
- Phasen- und Korngrenzen enthalten spezielle Versetzungen.



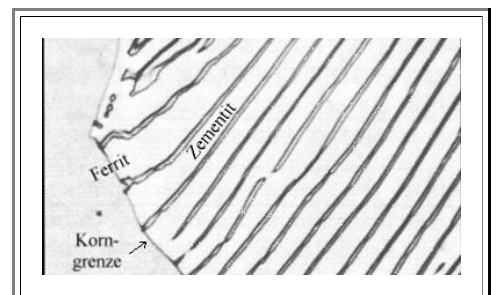
Entscheidend für die Bildung größerer Defekte ist die **Keimbildung**.

- Bei der Bildung einer Ausscheidungen mit Radius r konkurrieren z.B. Energieabsenkung durch Verringerung der Punktfehlerübersättigung ($\propto r^3$) mit der Energieerhöhung durch die notwendige Phasengrenze ($\propto r^2$).
- Für kleine Ausscheidungen (= Keime) ist die Energiebilanz ungünstig; es existiert eine **Energiebarriere**.
- Durch Manipulation dieser Energiebarriere können Ausscheidungen vermieden oder bewußt gefördert werden.



Die Gesamtheit der Kristallgitterdefekte in ihrer spezifischen Anordnung heißt das **Gefüge** des Materials.

- Etwas eingeschränkter und basierend auf der Historie, ist das Gefüge das, was man im Lichtmikroskop nach geeigneter Anätzung (= Sichtbarmachung) von Gefügebestandteilen sieht.
- Im Bild sieht man beispielsweise die langegezogenen **Fe₃C** Ausscheidungen in Stahl (Zementit Lamellen) sowie eine Korngrenze. Was man nicht sieht sind Versetzungen und Punktdefekte im **bcc** Eisen (= Ferrit).



Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 4.

5. Thermodynamisches Gleichgewicht

5.1 Mechanisches, thermisches, chemisches und thermodynamisches Gleichgewicht

5.1.1 Allgemeine Bemerkungen

5.1.2 Mechanisches und thermisches Gleichgewicht

5.1.3 Chemisches Gleichgewicht

5.1.4 Merkpunkte zu Kapitel 5.1: Mechanisches, thermisches, chemisches und thermodynamisches Gleichgewicht

5.2 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

5.2.1 Grundlagen

5.2.2 Merkpunkte zu Kapitel 5.2: Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

5.3 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

5.3.1 Entropie, freie Energie und freie Enthalpie

5.3.2 Definition der Entropie und erste Anwendung

5.3.3 Gleichgewichtskonzentration von atomaren Fehlstellen in Kristallen

5.3.4 Darstellungen der Konzentrationsfunktion

5.3.5 Merkpunkte zu Kapitel 5.3: Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

5.4. Phasengleichgewichte und Phasendiagramme

5.4.1 Einfache Phasendiagramme

5.4.2 Vorgänge beim Erstarren

5.4.3 Kompliziertere Phasendiagramme: Eutektika

5.4.4 Komplizierte Phasendiagramme: Fallbeispiel

5.4.5 Merkpunkte zu Kapitel 5.4: Phasengleichgewichte und Phasendiagramme

5.5 Mehr zu Phasendiagrammen

5.5.1 Phasendiagramme - Fortsetzung

5.6 Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 5: Thermodynamisches Gleichgewicht

5. Thermodynamisches Gleichgewicht

5.1 Mechanisches, thermisches, chemisches und thermodynamisches Gleichgewicht

5.1.1 Allgemeine Bemerkungen

- Reale kristalline Materialien, die in der Natur vorkommen, sind *nie* perfekte Kristalle, *nie* ganz rein und *nie* ganz homogen. Für nichtkristalline Materialien ist es ähnlich - nur schwieriger zu formulieren.
 - Aber auch *künstlich* hergestellte Kristalle sind *nie* ganz perfekt - woran liegt das? Welches Prinzip verbietet **Perfektion** nicht nur bei komplizierten lokalen Häufungen kohlenstoffbasierter Schleimbeutel, sondern auch bei simplen Kristallen?
- Man könnte sich die Antwort einfach machen: Wenn Ausgangsmaterialien nicht ganz rein sind, wird ein Kristall der sich beim Abkühlen einer Schmelze bildet, eben auch nicht ganz rein sein können.
 - Schon wahr - aber zumindest für die Bereiche, die als *erste* kristallisieren, müßte das nicht so sein. Hier besteht ja noch die Option, die "falschen" Atome einfach nicht in den Kristall einzubauen, sondern in der Schmelze zu lassen. Der ganz zum Schluß kristallisierende Teil muß dann den ganzen Dreck konzentriert enthalten, das ist klar.
 - So ähnlich läuft es auch beim Kristallisieren: Die in der Schmelze in irgendeiner Konzentration c_0 vorhandenen Fremdatome werden zunächst *nicht* mit dieser Konzentration in den sich bildenden Kristall eingebaut, sondern mit einer anderen, oft viel kleineren. Perfektion wäre also möglich - aber *nie* ist die Konzentration im Kristall = Null!
- Ein wachsender Kristall hat ganz eindeutig am Anfang des Kristallisationsprozesses die Möglichkeit, sich seine Fremdatomkonzentration auszusuchen, aber *nie* wählt er die Konzentration Null, sondern immer eine ganz bestimmte, für ihn besonders "vorteilhafte" Konzentration. Welches Prinzip liegt dem offenbarem Hang zur gezielten Imperfektion, zu einem definierten Grad an Unordentlichkeit zugrunde?
 - Die Antwort steckt in der Verknüpfung des Bestrebens nach minimaler Energie - und das ist oft nur ein anderes Wort für das Bestreben nach maximaler *Perfektion* oder *Ordnung* - mit dem offenbar ebenfalls vorhandenen *Trend zur Unordnung*. Führt man diesen Gedanken weiter aus, erhält man folgende Verknüpfungen:
 - Minimale Energie = maximale **Perfektion** = *Maximale* Ordnung = *unwahrscheinlich*.
- Ein gewisses Maß an Unordnung in einem System ist einfach wahrscheinlicher; es gibt dann viel mehr Möglichkeiten die "Dinge", die das System bilden, irgendwie anzuordnen.
 - Als Beispiel für ein **System** kann man sich 10^{22} **Si** Atome vorstellen und über ihre Anordnung in einem gegebenen Raum nachdenken - als Gas, als Flüssigkeit, als Kristall. Aber man kann sich genau so gut sein Zimmer oder seinen Schreibtisch vorstellen, mit all den Dingen - von Pullover über die einzelne Socke bis zur Büroklammer - die im gegebenen Raum irgendwie angeordnet sind.
 - Bei maximaler **Ordnung** gibt es jedenfalls immer nur die *eine* Möglichkeit der Anordnung: *Jedes Ding an seinem Platz*. Aber das Prinzip maximaler Ordnung greift offenbar nicht - es ist so gut wie nie verwirklicht!
- Wir lernen damit ein *fundamentales Naturgesetz* kennen (auch bekannt als **2. Hauptsatz der Thermodynamik**): Ein gewisses Maß an Unordnung ist "besser" für ein System, als vollständige Perfektion.
 - Wie kann man das quantifizieren? Wie mißt man den Grad an Ordnung? Und welche Zusammenhänge gibt es zwischen dem Grad an Ordnung und anderen Systemparametern; bei dem System "**Si** Atome" z.B. die leicht *meßbaren* Parameter Temperatur und Druck?
 - Im *Zimmer - Socken etc.* System sind die *physikalische* Temperatur und der *Luft*druck natürlich nicht die wichtigen Parameter, sie werden den Ordnungsgrad nicht beeinflussen. Der von der Mutter ausgeübte *Ordnungs*druck und die *Beziehung*temperatur wären dann bessere Parameter. Aber das ist da kein physikalisches System mehr und nicht mehr durch simple Gleichungen eindeutig zu beschreiben.
- Aber die beiden guten alten Systemparameter Temperatur und Druck reichen nicht mehr aus, um die jetzt gestellten Fragen quantifizieren zu können.
 - Um hier weiter zu kommen, müssen wir erst einige neue Begriffe einführen, insbesondere den Zentralbegriff der **Entropie**, und darauf aufbauende Begriffe wie die **freie Energie** bzw. **freie Enthalpie**, und insbesondere den Begriff des **thermodynamischen Gleichgewichts**.

Wir beginnen mit einer Präzisierung des altbekannten **Zustands des Gleichgewichts**. Jeder kennt das Wort; die meisten denken sofort an eine Schaukel (Wippe), einen Seiltänzer, eben ans "*Gleichgewicht halten*" - und damit nur an das sogenannte *mechanische* Gleichgewicht.

- In anderen Worten: Wir denken zuerst an einen *mechanischen* Vorgang. **Mechanisches Gleichgewicht** ist offenbar dann gegeben, wenn sich nichts mehr im Raum ändert, sich nichts mehr *bewegt*.
- Der Seiltänzer, der vom Seil fällt, ist sicher nicht im Gleichgewicht, ebenso wenig die Wippe, die noch auf und ab geht.
- Wir werden den Begriff des Gleichgewichts im nächsten Unterkapitel näher anschauen und erweitern.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.1.1

5.1.2 Mechanisches und thermisches Gleichgewicht

Mechanisches Gleichgewicht

- Ein Massenpunkt oder ein Körper ist nur dann im **mechanischen** Gleichgewicht, wenn er sich im gewählten Koordinatensystem nicht mehr bewegt; wenn also alle **zeitlichen Ableitungen** relevanter Ortsgrößen (z.B. Koordinaten des Schwerpunkts, Winkel) = Null sind.
- Das ist dann, und **nur** dann der Fall, wenn die Summe aller Kräfte **und** Drehmomente = Null ist.
 - Denn solange noch eine Kraft oder ein Drehmoment auf einen Körper wirkt, wird er sich bewegen; er ist **nicht** im Gleichgewicht.
 - Der Einwand, daß man auf einen großen Stein eine kleine Kraft wirken lassen kann ohne daß er sich bewegt, gilt **nicht**, denn in der klassischen Mechanik müssen wir natürlich auch die Reibungskräfte oder die Reaktionskräfte der Unterlage mitzählen - und dann ist die Summe der Kräfte wieder Null.
- Da in den uns interessierenden Fällen (ohne mechanische Reibung, die es atomar **schlicht nicht gibt**), die Kraft **immer** durch die **Ableitung des mechanischen Potentials**, d. h. der potentiellen Energie $U(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$, gegeben ist, muß im mechanischen Gleichgewicht folgerichtig gelten

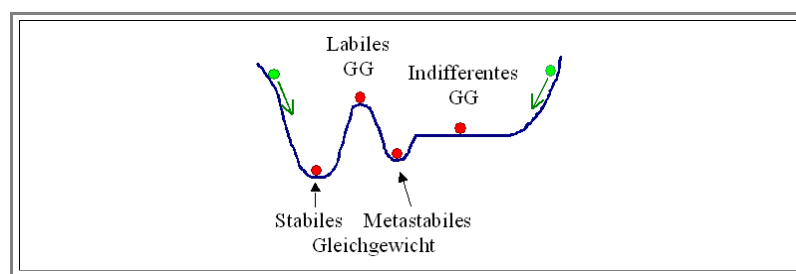
$$\frac{dU}{dx} = 0$$

Dreidimensional

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial y} = \frac{\partial U}{\partial z} = 0$$

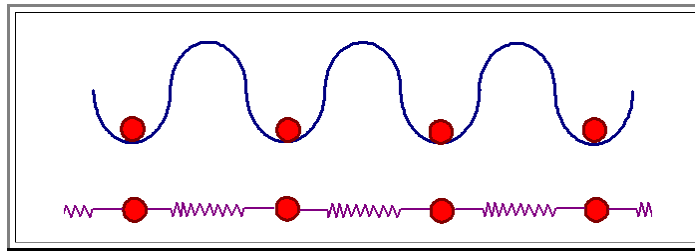
Das bedeutet, daß in einer Darstellung des Potentials über die Koordinaten $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$, oder, was gleichbedeutend ist, den Ortsvektor \mathbf{r} , Gleichgewicht überall dort vorliegt, wo $U(\mathbf{r})$ **Extremwerte** - Maxima oder Minima - hat.

- Wenn man sich das mal aufmalt und kritisch anschaut, kann man noch einige sinnvolle Fallunterscheidungen treffen.



- Auf ein Koordinatensystem wurde verzichtet, da dies eine ganz allgemeine Darstellung sein soll. Die blaue Kurve kennzeichnet den Verlauf eines Potentials im Raum - ganz symbolisch und allgemein.
- Und ein Potential ist eine Energie; dargestellt ist also in diesem allgemeinen Fall **eine** Energie des Systems, hier ist es die **potentielle** Energie.
 - Die beiden grünen Massenpunkte (oder, wenn wir die Darstellung symbolisch nehmen: **Systeme**), sind erkennbar **nicht** im Gleichgewicht; sie würden sich in Pfeilrichtung bewegen.
- Die roten Punkte sitzen an Stellen, an denen die Ableitung der Potentialkurve = Null ist, d.h. per definitionem an **Gleichgewichtspositionen**. Wir können aber noch **verschiedene** Gleichgewichtsarten unterscheiden, indem wir uns die Frage stellen, was in einer gegebenen Gleichgewichtsposition passieren würde, wenn man ein bißchen stört.
- Im **tiefsten** Minimum, dem **stabilen Gleichgewicht**, passiert im wesentlichen nichts. Eine Auslenkung des Systems in jede Richtung führt zu Kräften, die das System in die **GG-Lage** (ab jetzt kürzen wir Gleichgewicht gelegentlich mit **GG** ab) zurücktreiben. Mit ein bißchen **Energiedissipation**, d.h. Abgabe von Energie an andere Teilchen des Systems, kommt das System wieder im stabilen **GG** zur Ruhe.

- Das stabile **mechanische GG** ist also gleichzeitig der Zustand mit der geringsten **potentiellen** Energie. Unser System wird diesen Zustand anstreben; falls es in einem **metastabilen** Zustand "gefangen" ist, hilft ein bißchen "Schütteln", d.h. Energiezufuhr; um es auf den Weg zu schicken. Das ist die alte Aussage, daß Systeme zum Zustand **geringstmöglicher Energie** streben; die wir aber in der weiteren Betrachtung relativieren müssen.
 - Dasselbe gilt zunächst im **Nebenminimum** des **metastabilen Gleichgewichts**. Falls wir aber die Störung zu groß machen, läuft uns das System davon ins **stabile** Gleichgewicht. Wir sehen auch, daß wir ein definiertes Maß an Energie brauchen, um von einem metastabilen in ein stabiles Gleichgewicht zu kommen. Wir müssen **mindestens** soviel Energie zuführen, daß wir den linken Berg erklimmen können.
 - Zwischen den beiden Tälern liegt ein Maximum. Auch dort ist $dU/dx = 0$; es ist die Position des **labilen Gleichgewichts**. Bei der geringsten Störung wird das System ins stabile oder metastabile **GG** umklappen.
 - In Bereichen, in denen das Potential überall konstant ist, ist dU/dx überall = Null; bei jeder Position ist **indifferentes Gleichgewicht** gegeben. Bei einer kleinen Störung (immer mit Energiedispersion gedacht), bleibt das System einfach in der neuen Position stehen.
- Wir erkennen sofort, daß diese Betrachtung komplett übertragbar ist auf das **elektrische Potential** und die damit verbundene **elektrostatische** Energie sowie auf eine Kombination beider Energien. Das **elektrostatische GG** ist also mit der Betrachtung des mechanischen Gleichgewichts gleich miterledigt.
- Eine wichtige weitere Erkenntnis kann damit gewonnen werden:
- Hat ein System das mechanische stabile Gleichgewicht erreicht, und ist es von der Außenwelt abgeschlossen, wird sich **nie wieder etwas ändern**.
 - Denn es sind keine Kräfte mehr da **und** es können auch keine mehr auftreten (es ist kein Einfluß von außen erlaubt).
- Wir verallgemeinern diese Erkenntnis probeweise erst einmal und postulieren:
- Gleichgewicht in einem System liegt dann vor, wenn sich ohne Eingriff von außen nie wieder "**etwas**" ändert. Der Begriff "Gleichgewicht" soll dabei auch Gleichgewichtsarten umfassen, die wir erst kennenlernen werden.
- Systeme im Gleichgewicht sind quasi "**tot**"; und das Gleichgewicht ist das, was ein System anstrebt - darüber kann man mal ein bißchen nachdenken.
- Betrachten wir nun nicht ein Massepünktchen oder ein durch einen Punkt symbolisiertes System, sondern ein **System** mit vielen unabhängigen Massepunkten - ein Gas, eine Flüssigkeit, einen Festkörper - dessen **potentielle** Energie überall konstant ist, erhalten wir für das **mechanische GG** folgende Aussage:
- Im mechanischen **GG** eines Systems von Massepunkten in einem konstanten Potential liegt **indifferentes GG** vor; als Konsequenz ist der Druck **überall gleich groß**. Schauen' mer mal warum:
 - Bei einem Gas oder einer Flüssigkeit in einem nicht zu großen Volumen sind die Massenpunkte - die Atome - überall "gleich gern", denn überall ist $dU/dx = 0$ (wenn man von dem im Vergleich zur kinetischen Energie sehr kleinen Höhenabhängigkeit der potentiellen Energie mal absieht, die in einem nicht zu großen Volumen keine Rolle spielt).
 - Sofern die Teilchen sich bewegen können - bei Gasen und Flüssigkeiten also **immer** - werden sie dann den Raum mit **konstanter Dichte** ausfüllen.
 - Ihre potentielle Energie ist - **immer im Mittel** - konstant, die Gesamtenergie sowieso, also muß auch die kinetische Energie (im Mittel) konstant sein.
- Wir haben hier gegenüber dem simplen Bild eines im **GG** ruhenden Massepunkt eine erste Modifikation des Begriffes des mechanischen Gleichgewichts: **Wir lassen für das GG auch noch konstante mittlere kinetische Energien zu**.
- Wir beginnen also (zwangsweise) als wesentliche Parameter eines Systems vieler Teilchen irgendwelche **Mittelwerte** anzuschauen; wir machen statistische Betrachtungen.
 - Zwangsweise deshalb, weil es weder möglich ist, den ca. 10^{23} Teilchen in ein paar Liter Luft einzeln zu folgen, noch wäre es sinnvoll falls man es könnte.
- Druck** ist **atomistisch nichts anderes**, als die auf eine Gefäßwand ausgeübte Kraft.
- Diese Kraft kommt von der **Impulsänderung** der auf die Gefäßwand aufprallenden Teilchen, und ist damit proportional zur Zahl der Teilchen (gegeben durch die Dichte) die pro Zeiteinheit auf die Wand aufprallen **und** zu der mittleren kinetischen Energie der Teilchen.
 - Sowohl Dichte als auch kinetische Energie sind aber konstant - damit ist auch der Druck konstant. Und dies gilt für **jede** "Testfläche", die wir gedanklich irgendwo im Behälter einbauen.
- Bei **großen** Gasvolumina, bei denen das Gravitationspotential "oben" und "unten" merklich verschieden ist - z.B. bei der Luftsäule über unseren Köpfen - stimmt das natürlich **nicht mehr**: der Druck nimmt mit der Höhe langsam ab.
- Eine merkwürdige Frage kommt hoch: Wieso fallen die Luftmoleküle nicht alle "herunter"? Auch das hat was mit Unordnung zu tun, wie wir später sehen werden.
- Wie ist das nun bei **Festkörpern**, bei Kristallen? Was bedeutet Druck in einem Kristall?
- Schauen wir uns das Potential an:



Das Potential ist im oberen Teil der Zeichnung gezeigt, es ist **periodisch**. Unsere Potentialtöpfe vom [Kapitel 2.2](#) und [Kapitel 2.3](#) überlagern sich, wie dort schon besprochen.

- Die Atome üben durch Bindungen Kräfte auf ihre Nachbarn aus, können also nicht ganz unabhängig voneinander in ihren Potentialtöpfen vibrieren.
- Das kann man besser sehen, wenn man statt Potentialtöpfen symbolische "Federn" zwischen den Atomen einführt wie im unteren Teil der Zeichnung gemacht.

Die Atome werden alle irgendwie um das Potentialminimum schwingen, d.h. kinetische Energie besitzen, aber **im Mittel** sich alle im Potentialminimum aufhalten.

- Die **Kraft pro Fläche** - das ist der Druck - den Atome auf ihre Nachbarn ausüben, ist also **im Gleichgewicht** überall gleich groß; wie oben behauptet. Denn nur dann können die Atome **im Mittel** im Potentialminimum sitzen.
- Unter Normalbedingungen (Atmosphärendruck), wird der Kristall solange zusammengedrückt - die Bindungsabstände werden minimal kleiner - bis Druckausgleich erfolgt, d.h. im Kristallinnern der Druck gleichgroß ist wie der äußere Druck.

Wir verschärfen damit die Aussage [von oben](#) noch etwas und merken uns:

- Mechanisches Gleichgewicht in einem System vieler Teilchen ist gleichbedeutend mit überall gleichem, d.h. konstantem Druck.

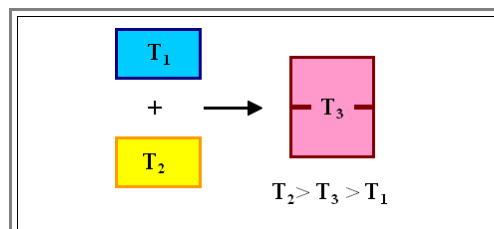
Mechanische Systeme in Ruhe sind aber zu einfach, um die Welt im Großen zu verstehen. Wir müssen auf jeden Fall noch **Bewegung** mitnehmen, und das auch noch bei Systemen die aus **vielen** Massenpunkten, d.h. aus Atomen oder Molekülen bestehen.

- Da wir aber nicht die individuellen Schicksale vieler Massepunkte verfolgen wollen (oder können), müssen wir jetzt geeignete **Mittelwerte** einführen, die das System hinreichend beschreiben.
- Damit betrachten wir die **Temperatur** eines Systems - wir müssen jetzt das **thermische Gleichgewicht** definieren und einführen.

Thermisches Gleichgewicht

Nehmen wir es als **Erfahrungstatsache**, daß **abgeschlossene Systeme** (ohne Energieabgabe an die "Außenwelt", oder Energiezufuhr von der "Außenwelt") im **thermischen GG** nach ausreichend langer Zeit überall **dieselbe** Temperatur haben. (Manchmal nennt man diesen Satz den **"0. Hauptsatz der Thermodynamik"**).

- Bringt man zwei Körper mit der Temperatur T_1 bzw. T_2 in "thermischen" Kontakt, wird sich die Temperatur allmählich ausgleichen; nach genügend langer Zeit hat der Körper die Temperatur T_3 , die zwischen T_1 und T_2 liegen wird.



Da Temperatur, [wie wir wissen](#), nur ein Maß für die **mittlere ungeordnete kinetische Energie** der Atome oder Moleküle eines Gases, einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers ist, heißt das, daß die **mittlere Geschwindigkeit**, mit der sich die **Teilchen** in einem Gas oder einer Flüssigkeit bewegen (oder um eine Achse rotieren, oder in einem Festkörper um ihre Gleichgewichtspositionen schwingen), überall **(im Mittel) konstant** ist.

- Das **"ungeordnet"** ist zwar trivial, aber wichtig. Gibt man allen Atomen eines Körpers, z.B. eines Autos, zusätzlich zu ihrer ungeordneten (Vibrations)bewegung noch eine Geschwindigkeit die für alle Atome nach Betrag und Richtung identisch ist, wird das Auto deswegen nicht heißer - es fährt nur und steht nicht still.

Wir nehmen diese Aussage als Bedingung für das **thermische Gleichgewicht**. Wie beim mechanischen Gleichgewicht interpretieren wir das thermische Gleichgewicht so, daß es von sich selbst überlassenen Systemen **immer** angestrebt wird.

- Diese Aussage folgt nicht direkt aus dem mechanischen Gleichgewicht. Es kann sehr wohl der Druck überall konstant sein und die Temperatur ist verschieden, oder auch umgekehrt.

Wir schließen daraus: Sich selbst überlassene Systeme streben mechanisches *und* thermisches Gleichgewicht an.

Wir nehmen nun das bisher Gelernte und wenden es auf ein Gas mit *zwei* Teilchensorten an.

- Nehmen wir an, wir haben H_2 und O_2 zusammengebracht indem wir ein Ventil zwischen zwei Gasbehältern öffnen, die vor dem Öffnen den Druck p_0 und p_H sowie die Temperaturen T_0 und T_H hatten. Elektrische Felder sollen nicht vorliegen.
- Es wird sich *mechanisches* und *thermisches* Gleichgewicht einstellen, d.h. Druck und Temperatur werden sich ausgleichen und über kurz oder lang überall konstant sein.
- Aber ist dieser Zustand ein stabiles "*globales*" Gleichgewicht im Sinne der früheren Definition? Gibt es jetzt *keine* Möglichkeit mehr, daß sich irgendetwas ändert?

Aber ja doch! Ein bißchen Energiezufuhr (eine kleine Störung) genügt um einen *großen Knall* auszulösen; denn wir haben *Knallgas* hergestellt.

- Eine Menge Energie geht "nach außen", die dem System jetzt fehlt - d.h. es hat einen energetisch viel tieferen Platz gefunden; es konnte in einer *geeigneten* Potentialdarstellung noch sehr viel tiefer sinken.

Denn es konnte noch eine **chemische Reaktion** stattfinden; und erst nachdem aus Knallgas Wasser entstanden ist, wird sich nichts mehr ändern; erst dann ist "globales" Gleichgewicht erreicht.

- Wir müssen also eine weitere Gleichgewichtsart einführen, das **chemische Gleichgewicht**, um alle Änderungsmöglichkeiten unseres Systems abzudecken.
- Der Begriff "*chemisch*" muß in diesem Zusammenhang nicht stören; wir werden jetzt keine Chemie treiben. Der Begriff ist historisch entstanden, besser wäre eigentlich der Ausdruck "*Teilchenzahlgleichgewicht*"; denn was sich ändert sind die Zahlen der Teilchen - in unserem Beispiel der H_2 , O_2 und H_2O Moleküle.
- Aber auch wenn sich zum Beispiel die Zahl der Elektronen in einem mikroelektronischen Bauelement ändert, ist das *chemische* Gleichgewicht gefragt - Elektronen sind Teilchen, und es heißt nun mal so.
- Wenn wir Wasser unter 0°C abkühlen, ändern sich *auch* die Teilchenzahlen: Aus H_2O Teilchen in der *Dampfphase* werden H_2O Teilchen in der *Festphase* - im Sinne der Gleichgewichtsthermodynamik sind das *verschiedene* Teilchen.

Das chemische Gleichgewicht ist also das wirklich interessante Gleichgewicht. Denn der Weg eines Systems ins chemische Gleichgewicht enthält die *nichttrivialen* Systemänderungen, die Möglichkeiten, über Änderungen von Teilchenzahlen die *Eigenschaften* von Materialien zu beeinflussen. Es enthält weiterhin auch praktisch alle Materialänderungen, die man mit dem Stichwort "*Altern*" beschreibt.

- Grund genug, um sich das chemische Gleichgewicht im nächsten Kapitel genauer anzuschauen.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.1.2

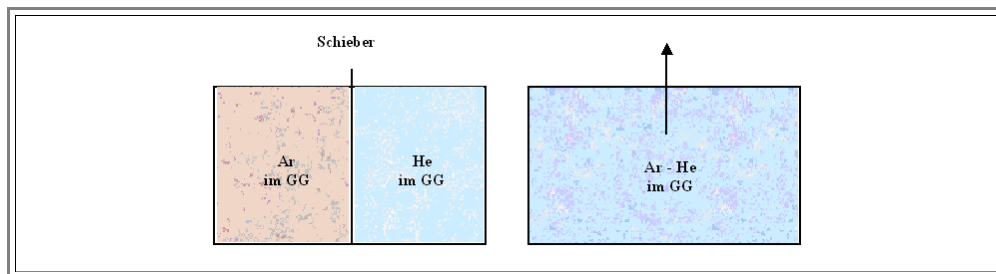
5.1.3 Chemisches Gleichgewicht

Beobachtung

Wir müssen jetzt ein System von **verschiedenen** Teilchen betrachten, mindestens **2** Sorten, die **irgendwie** in **Beziehung** zueinander stehen. Es müssen nicht Atome oder Moleküle sein - man kann auch Elektronen, Photonen oder andere **Elementarteilchen** betrachten, und sogar sehr abstrakte "Quasiteilchen" wie zum Beispiel **Phononen**, den "Quanten" der Gitterschwingungen, denen wir später noch begegnen werden.

In diesem "**irgendwie**" - und das ist wichtig - steckt viel mehr als das was man normalerweise mit chemischen Reaktionen assoziiert. Es geht nicht nur darum, daß sich Moleküle bilden oder auflösen, d.h. Teilchen miteinander reagieren (die "normale" Chemie), sondern daß beliebige Teilchen in ihrem Verhalten nicht unabhängig voneinander sind. Ein "nichtchemisches" Beispiel dazu:

- Das "**Mischen**" zweier **nicht** miteinander reagierender Gase (z.B. **He** und **Ar**), z.B. indem man aus getrennten aber verbundenen Behältern, in denen sie bei identischem Druck und Temperatur in perfektem stabilem Gleichgewicht sind, einen "Schieber" herauszieht wie unten dargestellt.
- Dabei findet **keine** chemische Reaktion statt, da **Ar** und **He** als **Edelgase** nicht mit anderen Stoffen reagiert.



- Falls es nur mechanisches und thermisches Gleichgewicht gäbe, müßte jetzt gar nichts passieren. Wir haben aber noch kein chemisches Gleichgewicht, obwohl gar keine chemische Reaktion stattfinden wird

"**Chemisches**" Gleichgewicht ist aber trotzdem definiert:

- Es ist erreicht, wenn die zwei verschiedenen Teilchen (**He** und **Ar** Atome) **komplett durchmischt** sind, d.h. sich die Teilchenzahlen pro Volumenelement - und das ist die Teilchenkonzentration - in jedem Volumenelement des Behälters (im Mittel) nicht mehr ändern.
- Dazu müssen sich aber die am Anfang vorliegenden Teilchenzahlen oder Konzentrationen ändern - bis sie überall denselben **konstanten** Wert haben.
- Die "Beziehung" zwischen den Teilchen besteht dabei lediglich aus den Stößen zwischen den Teilchen, durch die aber Impuls und Energie übertragen werden. Mechanisches und thermisches **GG** alleine verlangen **keine** komplette Durchmischung!

Ein weiteres Beispiel für chemisches Gleichgewicht **ganz ohne Chemie**:

- Das Gleichgewicht zwischen den **Elektronen**, die sich in Halbleiterkristallen von ihrem Atom gelöst haben und im Kristallgitter jetzt frei beweglich sind und den "**Löchern**", den unbesetzten Plätzen, die sie zurückgelassen haben und die ebenfalls frei beweglich sind (das Atom mit dem Loch holt sich ein Elektron vom Nachbarn, der dann das Loch hat, usw.) ist die Grundlage der gesamten Halbleitertechnologie.
- Auch diese "Teilchen" stehen in **Beziehung** zueinander: Sie entstehen gemeinsam und können sich gegenseitig vernichten. Im Gleichgewicht ändert sich die jeweilige Zahl bzw. Konzentration nicht mehr. Auch das ist ein "**chemisches**" Gleichgewicht.

Wer also Probleme mit dem Ausdruck "**chemisches GG**" hat, soll sich das einfach immer mit "**Teilchenzahl - GG**" übersetzen, dann ist die Bedeutung klar. Aber jetzt zunächst ein Beispiel, das noch "echte" (physikalische) Chemie enthält.

- Betrachten wir das vertraute Verhalten von Salz (**NaCl**) in Wasser (**H₂O**). Versetzen wir uns in die Lage eines **Na⁺** - Ions, das auf der Oberfläche eines **NaCl** - Kriställchens sitzt und damit direkten Kontakt zu den **H₂O** Molekülen hat.
- Wir** sind im mechanischen Gleichgewicht (das Kriställchen liegt am Glasboden) **und** im thermischen Gleichgewicht (die Temperatur des Kriställchens ist gleich der des Wassers). Wenn das schon das "globale" Gleichgewicht wäre, dürfte jetzt nichts mehr passieren.
- Es passiert aber noch was: Das Salz **löst sich auf**, "wir" gehen in Lösung. Wenn wir nicht zu viele Kriställchen sind (es ist nicht zu stark gesalzen), verschwinden wir vollständig (die Salzkristalle lösen sich ganz auf); wenn viel Salz ins Wasser gestreut wurde, verschwindet nur ein Teil.

Im allgemeinsten Fall haben wir als **Na⁺** Ion im Kristall also zwei Optionen:

1. Wir bleiben Teil des Kristalls.

2. Wir "gehen in Lösung", d.h. wir lösen uns aus dem Kriställchen und "verschwinden" als Na^+ Ion in der Flüssigkeit.

Haben wir den letzteren Weg gewählt, d.h. sind wir jetzt im Wasser gelöst, haben wir wiederum zwei Optionen:

1. Wir bleiben im Wasser.

2. Wir scheiden uns auf der Oberfläche eines noch vorhandenen Kristalls ab und werden wieder Teil eines NaCl Kristalls.

Offenbar ist das System *nicht* im chemischen Gleichgewicht, solange sich - netto, d.h. *im Mittel* - noch NaCl auflöst oder bildet. Anders herum betrachtet, liegt **GG** dann vor, wenn es "uns" egal ist, ob wir im Wasser gelöst sind oder noch zum Kristall gehören, denn dann werden *im Mittel* genausoviel Na^+ Ionen in Lösung gehen wie sich wieder abscheiden - die mittlere Zahl der Teilchen, also der gelösten Ionen und der im Kristall gebundenen Ionen bleibt konstant.

Wer Probleme mit dem Bildungsprozeß hat, dem Umkehrvorgang der Auflösung, soll nur kurz daran denken, was geschieht, wenn ein Glas mit Salzwasser verdunstet. Wasser verschwindet, die Konzentration an Na^+ und Cl^- im Restwasser steigt.

Sobald die zum chemischen Gleichgewicht gehörende *Gleichgewichtskonzentration* - wir nennen sie **Löslichkeit** - für Salz überschritten wird (anders ausgedrückt: Das Restwasser mit Na^+ und Cl^- **übersättigt** ist), bilden sich Salzkristalle. Es wird genau soviel NaCl *ausgeschieden*, bis wieder die **GG** Konzentration erreicht ist.

Bei Zucker im Wasser, oder Weinstein im Wein oder ..., ist das ganz genau so - *wir haben eine Methode zur Kristallzucht entdeckt*.

Chemisches Gleichgewicht liegt also vor, wenn sich bei den Teilchenzahlen pro Volumen (also der Konzentration) - *im Mittel* - nichts mehr ändert, d.h. *gar nichts mehr passiert*.

Es ist so wichtig sich klar zu machen, daß diese Bedingung auf *zwei* Arten erfüllt werden kann, dass wir das in ein Kästchen schreiben:

1. **Statisches Gleichgewicht:** Die Teilchenzahlen ändern sich nie mehr.
2. **Dynamisches Gleichgewicht:** Die *Rate* mit der eine Teilchensorte *verschwindet* ist genau so groß wie die Rate, mit der sie *gebildet* wird - immer im Mittel, natürlich.

Das ist exakt wie beim Bankkonto: Chemisches Gleichgewicht bezüglich der Teilchenzahl (mit € als Teilchen) liegt vor, wenn sich der Kontostand nicht mehr ändert. Das kann geschehen indem sich entweder die Zahl der € auf dem Konto nie mehr ändert, oder (im zeitlichen Mittel), genauso viel eingezahlt wie abgeboben wird.

Das Beispiel mit dem Kontostand macht ganz klar, daß die beiden Fälle zwar zum selbem Kontostand führen, aber überhaupt nicht identisch sind!

Ein Glas Wasser mit einer undefinierten Menge an Zucker, die sich vollständig aufgelöst hat, ist also i.a. *nicht* im globalen chemischen **GG**; denn hätte man mehr Zucker hinzugefügt, hätte sich ja noch mehr aufgelöst - die Zuckerteilchenzahl im Wasser hat also noch nicht den **GG** - oder Löslichkeitswert.

Erst wenn sich durch Verdunsten oder Einkochen die Konzentration der Zuckermoleküle erhöht hat (weil weniger Wasser da ist), wird irgendwann der **GG** - Wert erreicht. Bei weiterer Verdunstung beginnt jetzt die Bildung eines Zuckerkristalls.

Zwischen der festen Phase und der gelösten Phase des Zuckers kann sich jetzt immer ein **GG** einstellen, die jeweiligen Konzentrationen ändern sich nicht mehr.

Verallgemeinerung

Wir wollen diese Erkenntnisse jetzt umsetzen um ein bißchen quantitativer werden zu können. Dazu machen wir einen ungeheuer wichtigen Abstraktionsschritt und *formulieren ein Postulat*: In Analogie zum mechanischen **GG** verlangen wir:

Es muß eine *Funktion F* geben, die außer von der Temperatur, dem Druck (und evtl. noch anderen Parametern) *auch* von der Teilchenzahl abhängt, d.h. $F = F(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots)$, und die im *chemischen Gleichgewicht* bezüglich der Teilchenzahlen n_i ein *energetisches* Minimum hat. Damit muß *F* die Eigenschaften eines **Potentials** haben.

Zur *Gleichgewichtskonzentration* eines Teilchens gehört dann notwendigerweise folgende Eigenschaft dieser Funktion *F*:

$$\Delta F = \frac{\partial F}{\partial n_1} \cdot \Delta n_1 + \frac{\partial F}{\partial n_2} \cdot \Delta n_2 + \frac{\partial F}{\partial n_3} \cdot \Delta n_3 + \dots + \frac{\partial F}{\partial T} \Delta T = 0$$

- Im "...." Bereich steht vielleicht noch $(\partial F / \partial p) \cdot \Delta p$ und entsprechende Glieder für andere Parameter, die das System beschreiben. Allerdings muss man ein bißchen aufpassen: Die Parameter oder **Zustandsvariablen**, die einem zur Systembeschreibung auf Anhieb so einfallen, sind nicht unbedingt immer unabhängig. Beispielsweise könnte es ja sein, dass der Druck in einem System festliegt, wenn die Temperatur und alle Teilchenkonzentrationen gegeben sind. Dann wäre der Druck nicht mehr eine **Zustandsvariable** von **F**.
- ΔF ist natürlich nichts anderes als das **totale Differential** der Funktion **F(x_i)**. Das **totale Differential** von **F** im Gleichgewicht ist also **Null**. Dies bedeutet, daß es egal ist, von welcher Teilchensorte man eine infinitesimale Menge hinzufügt oder weg nimmt - man kann keine Energie gewinnen, egal welche Teilchensorte (differentiell) geändert wird.
- Der Zusammenhang zwischen **allgemeinen Potentialen** der Thermodynamik und **totalen Differentialen** der Mathematik ist fundamental, aber subtil. Hier ist das nicht so wichtig, mehr dazu findet sich in einem [speziellen Modul](#) (im [Hyperskript "Defekte"](#)).
- Man kann das alles postulieren und fordern, aber es nützt **noch** nichts: Leider wissen wir noch nicht, wie dieses **Potential F** beschaffen ist; wie es definiert sein muß, damit die obige Aussage immer stimmt - im Gegensatz zum mechanischen oder elektrostatischen Potential. Wir werden uns damit im nächsten Kapitel ausführlich beschäftigen.
- Eine Bemerkung noch zur größeren Klarheit der Bezeichnungen:** Wir haben vermieden, die postulierte Potentialfunktion **F** **chemisches Potential** zu nennen, obwohl das eigentlich naheliegend wäre. Das hat zwei Gründe:
 1. Unser postuliertes Potential **F** ist nicht **nur** für chemisches Gleichgewicht nutzbar, sondern für **alle** Gleichgewichte, und
 2. Wird der Begriff "**chemisches Potential**" bereits für **andere Funktionen** verwendet (nämlich für die partiellen Ableitungen der Potentialfunktion **F** nach den Teilchenzahlen). Mehr dazu in einem [eigenen Modul](#) (im [Hyperskript "Defekte"](#)). Hier halten wir nur fest:

Die partiellen Ableitungen der Potentialfunktion $\partial F(n_i, \dots) / \partial n_i$ nach der Teilchenzahl (oder -dichte) des Teilchens Nummer **i** heißt das **chemische Potential μ_i** des Teilchens Nummer **i**.

Die Dimension des chemischen Potentials μ ist **[μ] = eV**,
d.h. das chemische Potential hat die Dimension einer Energie (oder Energiedichte).

- Das chemische Potential ist eine Schlüsselgröße der Materialwissenschaft (von der Chemie ganz zu schweigen). Allerdings wird es oft unter andern Namen "gehandelt" (z.B. als "**Fermienergie**").
- Chemisches Gleichgewicht ist **nicht** erreicht, solange sich Teilchenzahlen noch ändern, d.h. eine chemische Reaktion (im weitesten Sinne, wie [oben](#) erläutert) stattfindet.
 - Dabei gibt es ebenfalls labile, indifferente und **insbesondere** metastabile Gleichgewichte, d.h. die zum Minimum unseres Potentials **F** führende Reaktion kann nur stattfinden, wenn das System etwas gestört wird, wenn von außen etwas Energie zugeführt wird. Gottseidank braucht es oft ziemlich heftige Störungen, oder Energiezufuhren, um das System aus dem **metastabilen** chemischen Gleichgewicht zum **stabilen** zu führen. Wir kennen das und sind sehr froh darüber:
 - Man denke nur an Sprengstoff oder schlicht an das (Holz)haus, das erst in der abgebrannte Form - nach der Reaktion mit dem Sauerstoff - im chemischen Gleichgewicht wäre. Auch wenn wir uns selbst betrachten, sind wir nicht im chemischen Gleichgewicht - das ist erst erreicht, wenn wir Kompost geworden sind ("Erde zu Erde").
- Eine weitere Fallunterscheidung für das chemische **GG** wurde ebenfalls [schon angedeutet](#): Wir können **statische** und **dynamische Gleichgewichte** unterscheiden.
 - Im **statischen Fall** würde sich überhaupt nichts mehr ändern - die Teilchen in Lösung bleiben in Lösung; die Teilchen im Kristall bleiben im Kristall.
 - Im **dynamischen Fall** ändern sich die Zahlen beliebig, aber die "Bildungs- und Vernichtungsraten" sind (zumindest im Mittel) genau gleichgroß. Dann bleibt die Konzentration (im Mittel) ebenfalls konstant.
- Das **dynamische** Gleichgewicht ist ein fundamental wichtiges Konzept!
 - Wer das zu abstrakt findet, sollte nochmal an sein **Girokonto** denken. Die Teilchenzahl (= Zahl der Eurostücke auf dem Konto) bleibt konstant, wenn sich **entweder** gar nichts mehr tut (keine Überweisungen und keine Abhebungen) **oder** wenn (im Mittel) gleich viel überwiesen wie abgehoben wird.
 - Der Netto Geldstrom ist dann - immer im Mittel - Null, aber dabei ist **nichts** über die beiden Teil-Geldströme gesagt. Ein Kontostand von **€550.-** bleibt konstant, unabhängig davon ob nun im Mittel pro Zeiteinheit **€10.-** oder **€1.000.000.-** überwiesen **und** abgehoben werden.
- An dieser Stelle wollen wir aber nicht weiter klären, wie nun das zum chemischen Gleichgewicht gehörende Potential **F** genau definiert ist. Wir wissen jetzt aber, daß zum "globalen", d.h. allumfassenden Gleichgewicht, das simultane Vorliegen von mechanischem (+ evtl. elektrostatischem), thermischem und chemischen Gleichgewicht gehört.
- Dieses allumfassende Gleichgewicht heißt:

Thermodynamisches Gleichgewicht

- Zu diesem Totalgleichgewicht gehört analog zu obigen Betrachtungen ein entsprechendes **thermodynamisches Potential** mit folgenden Eigenschaften:
- Es umfaßt all die mechanischen, elektrostatischen, "chemischen" und sonstigen Potentiale.
 - Es berücksichtigt, daß nach aller Erfahrung auch ein Maß an *Unordnung* zum Gleichgewicht gehört.
 - Seine *Ableitungen* nach **Zustandsvariablen** wie z.B. Druck p , Temperatur T , Teilchenzahlen oder Konzentrationen n , usw., sind im Gleichgewicht = *Null*.
- Im folgenden werden wir uns diesem *thermodynamischen Potential* widmen; es *postulieren* (für eine komplette Herleitung fehlen uns die Grundlagen und die Zeit), und dann damit arbeiten.
- Vorher werden wir aber noch einige "Hilfsgrößen" einführen, die wir brauchen um das Ziel zu erreichen.

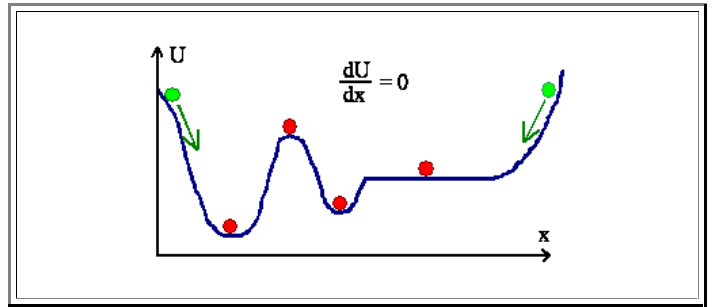
Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.1.3

5.1.4 Merkpunkte zu Kapitel 5.1: Mechanisches, thermisches, chemisches und thermodynamisches Gleichgewicht

Ein Teilchen, oder auch ein ganzes System von Teilchen, befindet sich im **Gleichgewicht**, falls sich "nichts" mehr ändert.

- Bei einem klassischen "System" aus nur einem Teilchen ("Massenpunkt") herrscht Gleichgewicht, falls sich das Teilchen im Minimum der potentiellen Energie befindet und jede Bewegung durch Reibung beendet ist.
- "**Treibende Kraft**" in Richtung Gleichgewicht ist dabei die Minimierung der Energie.



Systeme **vieler** miteinander wechselwirkender mikroskopischer Teilchen müssen durch geeignete makroskopische (meßbare) Größen oder **Zustandsvariablen** beschrieben werden, die das System hinreichend charakterisieren.

- Im umfassenden **thermodynamischen Gleichgewicht** ändern sich diese **Zustandsvariablen** nicht mehr.
- Treibende Kraft in Richtung Gleichgewicht ist nicht nur die Minimierung der Energie, sondern auch die Maximierung von "Unordnung".

Zustandsvariable sind beispielsweise:

- Temperatur
- Druck
- Teilchenzahl

Thermisches Gleichgewicht bedingt dieselbe Temperatur **T**, **mechanisches** Gleichgewicht denselben Druck **p** überall im System.

Chemisches Gleichgewicht bedeutet, dass sich die Teilchenzahlen **n_i** nicht mehr ändern.

- Beispiele:
 - Zwei Gase mischen sich bis die (mittlere) Teilchenzahl überall dieselbe ist.
 - Salz löst sich in Wasser - bis "Sättigung", d.h. chemisches Gleichgewicht erreicht ist. Die Zahl der gelösten Ionen ändert sich nicht mehr.
- Ein "Teilchen" kann dabei vielerlei sein, z.B. ein Atom, Ion oder Molekül; aber auch ein Elektron, Photonen, Phonon, Defektelektron (= "Loch"), usw.

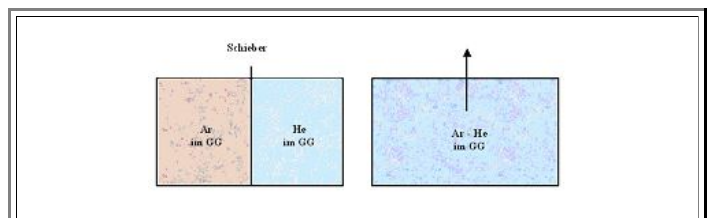
Der Begriff **chemisches** Gleichgewicht ist deshalb etwas mißdeutig; besser wäre "Teilchenzahlgleichgewicht".

Was wir brauchen ist ein **thermodynamisches Potential F = F(Zustandsvariablen)** in Analogie zum rein mechanischen Potential.

- Thermodynamisches Gleichgewicht liegt dann vor, falls **F** ein Minimum hat

Mechanisches und thermisches und chemisches Gleichgewicht

= thermodynamisches Gleichgewicht



Gleichgewichtsbedingung für thermodynamisches Gleichgewicht:

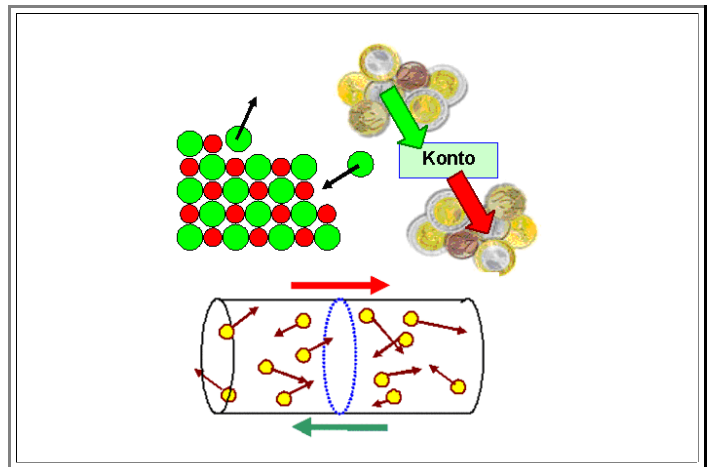
$$\Delta F = \frac{\partial F}{\partial n_1} \cdot \Delta n_1 + \frac{\partial F}{\partial n_2} \cdot \Delta n_2 + \frac{\partial F}{\partial n_3} \cdot \Delta n_3 + \dots = 0$$

Das Gleichgewicht in einem Systeme vieler Teilchen ist ein *dynamisches* Gleichgewicht.

Nur *makroskopisch* ändert sich nichts, *mikroskopisch* kann es trotzdem große Änderungen geben, die sich aber (im Mittel) exakt kompensieren.

Beispiele:

- Salzauflösung: Zahl der Na^+ Ionen die in Lösung gehen = Zahl der Na^+ Ionen, die sich am Kristall binden.
- Girokonto: Abhebungen = Einzahlungen.
- Strom: Elektronenfluß nach rechts = Elektronenfluß nach links.



Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.1

5.2 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

5.2.1 Grundlagen

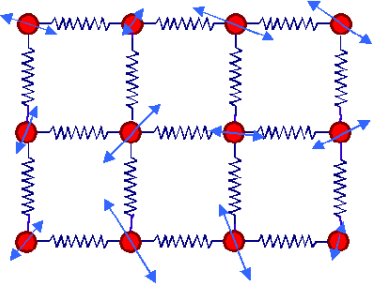
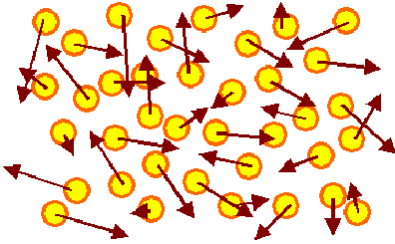
Allgemeine Vorbemerkungen

- Bevor wir das **thermodynamische Gleichgewicht** näher behandeln, müssen wir einige Grundelemente der **Thermodynamik** näher betrachten oder uns ins Gedächtnis zurückrufen. Wir wollen dazu nicht, wie üblich und durchaus nützlich, die historische Entwicklung nachvollziehen, sondern gleich die wichtigsten Aussagen der "modernen" **statistischen** Betrachtung der Thermodynamik verwenden - auf immer verbunden mit dem Namen **Ludwig Boltzmann** (siehe auch [Thermodynamik Skript](#)).
- Dem einen oder der anderen mag es bei dem Begriff "**statistische**" Thermodynamik grausen. Dieser Teil der Physik gilt als schwer und mit länglichen Formeln und merkwürdigen Begriffen wie "großkanonische Gesamtheit" oder "**Ergodenhypothese**" befrachtet.
- Das ist schon richtig - aber nicht für uns bei dieser Vorlesung. Hier gilt das genaue Gegenteil: Die Grundlagen der statistischen Thermodynamik sind (bei Verzicht auf einige trickreiche Herleitungen wesentlicher Formeln) viel einfacher zu verstehen, als die Grundlagen der klassischen Thermodynamik!
- Zunächst brauchen wir den **ersten** und **zweiten Hauptsatz** der Thermodynamik.
- Der **erste Hauptsatz** ist im Grund nichts anderes als der altbekannte **Energieerhaltungssatz**, aber ergänzt durch die monumentale Entdeckung **Robert Mayers**, daß **Wärme** eine Energieform ist.
 - Über das "**mechanische Äquivalent**": $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$ läßt sich **Arbeit** (gemessen in Joule, **J**) in **Wärme** (gemessen in Kalorien, **cal**) umrechnen und umgekehrt.
- Zum **zweiten Hauptsatz** kommt man, wenn man berücksichtigt, daß zwar mechanische Arbeit oder Energie sich immer zu **100 %** in Wärme umsetzen läßt, Wärmeenergie aber **nie** zu **100 %** in mechanische Arbeit.
 - Der zweite Hauptsatz berücksichtigt damit, daß viele Prozesse im Universum **irreversibel** sind; sie können nicht umgekehrt werden.
 - Hier steckt ein tiefes Rätsel der Natur: Rückwärtslaufende Filme der menschliche Welt sind sofort als mit der Erfahrung unvereinbar zu erkennen, während in der Zeit rückwärtslaufende "Filme" aller Vorgänge auf der Ebene der Elementarteilchen nicht von den in der Zeit vorwärtslaufenden zu unterscheiden sind.
 - Woher kommt diese offenbar vorgegebene **Richtung der Zeit** von der **Vergangenheit** in die **Zukunft** in **makroskopischen** Dimensionen? Denn in **mikroskopischen** Dimensionen gibt es **keine** Richtung der Zeit! In allen Formeln kann t durch $-t$ ersetzt werden, ohne daß etwas falsch wird.
 - Der **2. Hauptsatz** postuliert als **einziges** physikalische Grundgesetz eine Richtung der Zeit. Er hat damit etwas Geheimnisvolles, denn eine Richtung der Zeit ist aus den anderen physikalischen Grundgesetzen nicht zu erkennen. Der **2. Hauptsatz** war und ist einer der zentralen Sätze mit dem sich philosophierende Naturwissenschaftler beschäftigen. [Mehr dazu im Link](#).
- Die Thermodynamik mit all ihren Verästelungen, Wärmekraftmaschinen und **Perpetuum Mobiles** war lange Zeit eine **phänomenologische** Theorie - und zwar eine sehr erfolgreiche.
 - Wärme war eine Form von Energie, soviel war klar, aber was **genau** einen warmen von einem kalten Körper im Inneren unterscheidet, war nicht klar (die Atome waren noch nicht "**erfunden**"). Im übrigen beschäftigt sich die klassische Thermodynamik vorzugsweise mit Gasen, die uns in der Materialwissenschaft weniger interessieren.
 - Wir ersparen uns hier weitgehend die phänomenologischen Grundlagen und konzentrieren uns auf einige wenige Schlüsselaussagen der **statistischen Theorie der Wärme**, in der alle Begriffe der phänomenologischen klassischen Thermodynamik auf das Verhalten der Atome zurückgeführt sind.
- Trotzdem sollte der Materialwissenschaftler die Grundzüge der klassischen Theorie kennen. Dazu kann man bei dem entsprechenden [Basisbegriff](#) nachschauen (im **Hyperscript** "[Defects](#)"), oder [Bücher zur Thermodynamik](#) zu Rate ziehen.

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

- Doch nun zum **ersten Hauptsatz der TD** (so kürzen wir **Thermodynamik** gelegentlich ab).
 - Wir betrachten ihn, abweichend vom normalem Vorgehen, zunächst in einer mehr modernen Form. Wir wissen nämlich schon, daß **Wärme** eine Form von **Energie** darstellt, daß es **Atome** gibt und daß Energie immer als **kinetische** und/oder **potentielle** Energie der Atome oder Moleküle (in den entsprechenden elektrischen-, magnetischen- oder Gravitationsfelder) aufgefaßt werden kann.
 - Als Ausgangspunkt betrachten wir die **innere Energie** eines Teilchensystems. "**Innere**" heißt, daß wir nur die dem System innewohnenden wichtigen Energiebeiträge mitnehmen, die zum Teil schon durch die Wahl eines "inneren" Koordinatensystems bestimmt sind.

- Wenn wir z.B. einen **Si**-Kristall betrachten, der auf einem Tisch liegt und den wir vielleicht heiß oder kalt machen und evtl. noch irgendwelchen Drücken aussetzen wollen, interessiert uns nicht die kinetische Energie, die im Kristall steckt weil sich die Erde um die Sonne bewegt usw.; diese Beiträge sind auch automatisch weg wenn wir unser Koordinatensystem am Kristall (oder, in dem Beispiel, am Tisch) "festmachen". In diesem Beispiel interessiert uns aber auch nicht unbedingt die potentielle Energie des **Si**-Kristalls im Schwerfeld der Erde, weil sie im Vergleich zur kinetischen und elektrostatischen Energie der Atome klein ist und sich vor allem bei unseren geplanten Manipulationen nicht ändert.
- Uns interessieren **nur** Energiebeiträge, auf die wir Einfluß nehmen können, die sich **ändern** können; z.B. indem man dem System Wärmeenergie zuführt. Damit fallen (fast immer) auch die Energien der inneren Elektronen weg; denn die können wir nur beeinflussen, wenn wir (per Kernspaltung) die Atome ändern.
- Da bei einem Stück **Si** das nur so rumliegt auch keine chemischen Reaktionen stattfinden (im wörtlichen oder im erweiterten Sinn), können wir die Energien der Elektronen auch weitgehend ignorieren.
- Was für unseren **Si-Kristall** (oder jeden anderen festen Körper) **bleibt**, ist also nur noch die **ungeordnete kinetische Energie** der um ihre Gleichgewichtslage im Gitter schwingenden Atome, zusammen mit der aus dem Bindungspotential kommenden **potentiellen** Energie.
- Wenn wir ein **Gas** betrachten, ist es die nur die **kinetische** Energie der im vorgegebenen Volumen **ungeordnet** ("statistisch") herumsausenden Atome und Moleküle. Bei Molekülen muß man evtl auch noch die Energie mitbetrachten, die in Rotationen und Schwingungen steckt.
- Betrachten wir, was geschieht, wenn man einem solchen System Energie in Form von Wärme zuführt. Wir wollen dies im direkten Vergleich Festkörper (= Kristall) und Gas tun:

Festkörper	Gas
	
<p>Die Atome schwingen in ihrem Potentialtopf (symbolisiert durch Federn) um die Gleichgewichtslage (angedeutet durch blaue Doppelpfeile). Dies ist eine Momentaufnahme mit Bezug auf die Geschwindigkeiten mit ganz kurzer Belichtungszeit. Wenige Picosekunden später sehen die Doppelpfeile überall anders aus; die in der Bewegung steckende innere Energie (= Summe aus der mittleren kinetischen und potentiellen Energie der Schwingungen) bleibt aber konstant.</p>	<p>Die Atome (oder auch Moleküle) fliegen mit konst. Geschwindigkeit (angedeutet durch braune Pfeile) durch den verfügbaren Raum. Dies ist eine Momentaufnahme mit ganz kurzer Belichtungszeit. Wenige Nanosekunden später sehen die Pfeile überall anders aus, da sich durch Stöße die Vektoren ständig ändern. Die in der Bewegung steckende innere Energie (= Summe der kinetischen Energie der Teilchen) bleibt aber konstant.</p>
<p align="center">Wir führen jetzt Wärme zu (d.h. wir erhöhen die Temperatur)</p>	
<p align="center">Damit erhöht sich die innere Energie durch:</p>	
<p>Erhöhung der mittleren kinetischen Energie der Schwingung und Erhöhung der mittleren potentiellen Energie durch Abweichungen von der Ruhelage im Potentialtopf des Atoms in seiner Bindungsumgebung</p>	<p>Ausschließliche Erhöhung der kinetischen Energie der Gasteilchen (mit möglichen Energieanteilen in Translation, Rotation und Schwingungen).</p>
<p>Da die potentielle Energie und die Schwingungsenergie im Prinzip unabhängig voneinander sind (man könnte gedanklich einem Atom nur potentielle Energie zuführen, d.h. den Abstand zum Nachbarn ändern ohne die momentane Geschwindigkeit zu ändern und umgekehrt), hat ein Atom im Kristall 6 Freiheitsgrade um Energie aufzunehmen: 3 für potentielle Energie und 3 für kinetische Energie - je ein Freiheitsgrad pro Raumrichtung.</p>	<p>Ein 1-atomiges Gas hat 3 Freiheitsgrade, es kann Energie nur durch Bewegung in jede der drei Raumrichtungen aufnehmen. Bei einem 2-atomigen Gas wird es komplizierter: Zu den 3 Freiheitsgraden der Translation kommen im Prinzip noch 2 Freiheitsgrade der Rotation (es kann um zwei Achsen senkrecht zur Bindungsrichtung rotieren) und Freiheitsgrade möglicher Schwingungen.</p>

Wir haben schon mehrfach den einfachen Zusammenhang benutzt, daß die Temperatur ein Maß für die dem System innewohnende **innere Energie** ist. Der quantitative Zusammenhang ist durch eine einfache Proportionalität gegeben, die Proportionalitätskonstante ist die **Boltzmannkonstante** k .

- Wir müssen aber beachten, daß es je nach System unterschiedlich viele Möglichkeiten dafür gibt, Energie aufzunehmen; die Zahl der unabhängigen Möglichkeiten heißen die **Freiheitsgrade** f des Systems.
- Ein zweiatomiges Molekül könnte beispielsweise Energie aufnehmen, indem es seine Geschwindigkeit in eine der drei Raumrichtungen erhöht, schneller um eine Achse rotiert, oder mit größerer Amplitude schwingt. Jede Möglichkeit ist ein Freiheitsgrad. Wieviele es jeweils gibt, mag schwer zu beurteilen sein, jedenfalls sind es aber immer nur endlich viele.
- Aus der **statistischen Thermodynamik** ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen der Temperatur T und der Energie E (wer will, darf das auch als **Definition der Temperatur** betrachten).
- Dieser Zusammenhang heißt **Gleichverteilungssatz**; er ist so elementar einfach und gleichzeitig so ungeheuer wichtig, dass die Formel herausgehoben werden soll:

$$E = \frac{1}{2} \cdot f \cdot kT$$

- Das bedeutet in Worten, daß pro Freiheitsgrad und Teilchen im Mittel $\frac{1}{2} \cdot kT$ thermische Energie im System steckt. Ein Ansatz zu einer Herleitung findet sich im [Link](#).

Die Energie E ist dabei die **innere Energie** wie oben definiert; zukünftig wollen wir sie als **spezielle** Energie mit einer anderen Abkürzung versehen nämlich mit dem Buchstaben U .

- Dazu machen wir jetzt eine Übung

Übung 5.2-1

Gleichverteilungssatz und Zahlen

Diese simple Beziehung ist zwar (noch) nicht der erste Hauptsatz, enthält aber seinen Kernpunkt, nämlich den Verbleib der in einen Körper hineingesteckten Wärmeenergie.

- Die Formel kann (mit einigem Aufwand) zwar ganz sauber aus der statistischen Mechanik hergeleitet werden, hat aber große Probleme aufgeworfen, denn sie ist gelegentlichen ganz eindeutig **falsch**, wenn man sie experimentell überprüft. Reale Systeme scheinen manchmal **weniger** Freiheitsgrade zu haben, als definitiv da sein müssen. In dieser Beobachtung steckte einer der **Stolpersteine** der Physik zu Beginn des **20. Jahrhunderts**, der erst (von **Albert Einstein**) mit der Quantentheorie überwunden wurde.
- Das Problem war, daß nicht alle vorhandenen Freiheitsgrade eines Systems beobachtet wurden. Zum Beispiel kann in einem **2-atomigen** Molekül Energie auch in einer Schwingung der Atome gegeneinander aufgenommen werden; diese Schwingung ist ein gültiger Freiheitsgrad des Systems. **Klassisch** kann diese Schwingung mit beliebig kleiner Amplitude stattfinden, und damit auch beliebig kleine Energiebeiträge aufnehmen - sie sollte immer beobachtbar sein.
- Quantenmechanisch** geht das **nicht**, die Energie ist gequantelt. Bei kleinen Temperaturen reicht die thermische Energie nicht aus, um die Schwingung anzuregen, der Freiheitsgrad ist "eingefroren".

Woran erkennt man das Problem? Wie beobachtet man die Zahl der Freiheitsgrade experimentell?

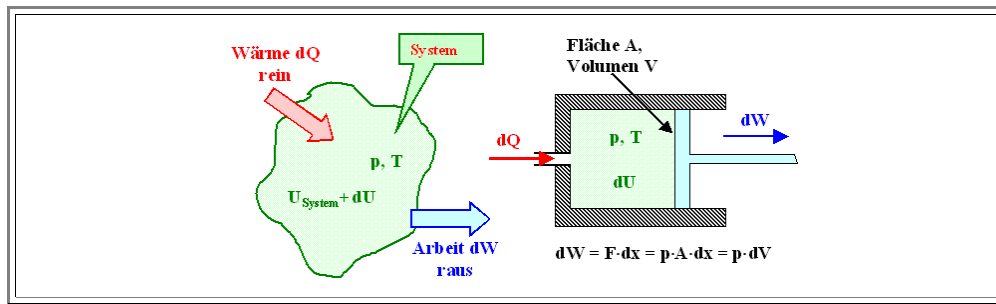
Um das zu verstehen, formulieren wir zunächst den **ersten Hauptsatz der Thermodynamik** in der üblichen mathematischen Form:

$$dU = dQ - dW$$

- Mit dU =Änderung der inneren Energie U des betrachteten Systems, dQ =zugeführte (differentiell kleine) Wärmeenergie, dW =nach außen geleistete (differentiell kleine) Arbeit

Das ist der **Energieerhaltungssatz** unter Einschluß der Wärmeenergie. In Worten besagt obige Gleichung

- Die (differentiell kleine) **Änderung** der im System vorhandenen inneren Energie ist gleich der (differentiell kleinen) zugeführten Wärmeenergie minus der nach außen geleisteten (differentiell kleinen) Arbeit.
- Statt dem differentiellen " d " hätten wir auch das "Änderungs" Δ nehmen können, aber in der gewählten Form wird klar, daß die dU , dQ usw. mit Ableitungen der eigentlichen Funktionen nach den Variablen zusammenhängen.
- Die nach außen geleistete Arbeit resultiert in der Regel aus einer **Volumen**änderung - der paradigmatische Kolben bewegt sich in einem Zylinder, z.B. in der Wärmekraftmaschine Benzin- oder Dieselmotor.



Hier ist die Illustration zum 1. Hauptsatz. Links ganz allgemein, rechts in der üblichen technischen Ausführung mit einem Kolben, der sich in x -Richtung bewegen kann.

Diese Formulierung (in etwas anderer Weise im Jahre 1842) war eine monumentale Leistung, verbunden mit den Namen **Robert Mayer** und **J. P. Joule**; außerdem noch mit einer [interessanten Geschichte](#).

Schauen wir uns ein einfaches Beispiel an: Einem (perfekten) Kristall wird ein *bißchen* (dQ) Wärme zugeführt.

Die nach außen geleistete Arbeit ist immer Kraft mal Weg, oder umgeschrieben, Druck p mal Volumen V . Da wir unseren Kristall nur "rumliegen" lassen, ändert sich der Druck nicht, der Kristall wird sich aber etwas ausdehnen, d.h. das Volumen ändert sich.

In differentieller Form erhalten wir für die geleistete Arbeit dW

$$dW = p \cdot dV$$

Daß hier wirklich Arbeit geleistet wird, kann man sofort sehen, wenn man gedanklich versucht, den Kristall an der Volumenausdehnung zu hindern. Man müßte dazu beachtliche Kräfte aufwenden und den Kristall dann unter sehr hohem Druck halten. Oder, andersherum, der sich ausdehnende Kristall kann eine große Kraft auf einem sehr kleinen Weg wirken lassen, d.h. etwas Arbeit leisten.

Noch einfacher wird es, wenn wir statt einem Kristall ein Gas nehmen: Alle Wärmekraftmaschinen - von der alten Dampfmaschine über den Ottomotor zum Düsentriebwerk - beziehen die nach außen geleistete Arbeit aus der Ausdehnung von Gasen bei Erwärmung.

Läßt man Ausdehnung *nicht* zu, geht der Druck hoch. Dabei wird aber *keine* Arbeit nach außen geleistet. In diesem Fall gilt $dW=0$ und der erste Hauptsatz reduziert sich für den Fall konstanten Volumens auf

$$dU|_{V=\text{const}} = dQ$$

Die gesamte zugeführte Wärme geht in die Erhöhung (oder, bei Vorzeichenwechsel, Erniedrigung) der inneren Energie.

Für unseren Kristall jedoch, den wir i.a. bei konstantem Druck belassen und dafür eine Volumenausdehnung akzeptieren, schreibt sich der erste Hauptsatz wie folgt:

$$dU|_{p=\text{const}} = dQ - p \cdot dV$$

In Worten: Die (differentiell kleine) *Änderung* der im System vorhandenen inneren Energie ist gleich der (differentiell kleinen) zugeführten Wärmeenergie minus Druck mal der (differentiell kleinen) Änderung des Volumens.

Die Enthalpie als neues Energiemaß

Bei sehr vielem, was wir mit *festen Körpern* so treiben, bleibt der Druck konstant - ganz im Gegensatz zu Gasen! Um in vielen Beziehungen den Term $-pdV$ nicht immer mitschleppen zu müssen, führt man eine *neue* Größe ein, die aus schreibtechnischen Gründen unter diesen Bedingungen anstelle der (inneren) Energie verwendet wird, nämlich die **Enthalpie H** .

Das Wort "**Enthalpie**" hat **Kammerling-Onnes** (der Entdecker der Supraletung) 1909 geprägt; es stammt (wie üblich) aus dem Altgriechischen und bedeutet in etwa "Erwärmung".

Die *Enthalpie* ist damit eine Energieform - so wie die kinetische, potentielle oder innere Energie auch; ihre Einheit ist 1 J. Sie hängt mit der inneren Energie über eine einfache Definitionsgleichung zusammen:

$$H := U + p \cdot V$$

Formulieren wir den ersten Hauptsatz nun mit der *Enthalpie*, müssen wir als erstes dH bilden; das ist in diesem Fall das *totale Differential* der Enthalpie H . Wir erhalten

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

Mit $V \cdot dp = 0$, weil wir ja **konstanten Druck** annehmen, und dem ersten Hauptsatz ($dU = dQ - p \cdot dV$) ergibt sich dann

$$dH = dQ$$

Die gesamte zugeführte Wärme geht jetzt also in die Erhöhung (oder, bei Vorzeichenwechsel, Erniedrigung) der (inneren) **Enthalpie** des Materials.

Wir können die Enthalpie also als die um die **Wärmeausdehnung korrigierte innere Energie** betrachten.

Das führt sofort auf eine wichtige Konsequenz:

Da die Wärmeausdehnung bei Festkörpern i.a. klein ist, sind Enthalpie und (innere) Energie dann fast identisch. Man sagt **im Sprachgebrauch** deshalb oft "**Energie**", wenn man eigentlich "**Enthalpie**" meint - und macht dabei auch keinen großen Fehler. **Für Gase gilt dies aber nicht!**

Spezifische Wärmekapazitäten

Aus dem 1. Hauptsatz ergeben sich sofort die **Wärmekapazitäten C** aller Materialien. Sie sind definiert als der (Differential)quotient aus der (differentiellen) Zunahme der Wärmenergie und der (differentiellen) Änderung der Temperatur, in anderen Worten

$$C := \frac{dQ}{dT}$$

für den jeweiligen Körper mit der Masse **M**.

Die Wärmekapazität lässt sich leicht messen; was wir erhalten, wird davon abhängen, ob wir bei Zufuhr der Wärme das **Volumen** konstant halten (durch entsprechenden Aufbau äußeren Drucks) oder den **Druck**.

Die entsprechenden Werte (mit Index **V** oder **p** für die jeweils konstant gehaltene Zustandsvariable) für einen Körper der Masse **M** sind dann unter Verwendung des 1. Hauptsatzes und der inneren Energie **U** bzw. Enthalpie **H** gegeben durch

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

Irgendwelche Messwerte für irgendwelche Massen **M** sind natürlich keine sinnvollen Materialparameter.

Wir brauchen **spezifischen Wärmen c**, also zum Beispiel die **Wärmekapazität pro Masseneinheit M**. Das ist dann einfach

$$c_V = \frac{1}{M} \cdot \frac{dU}{dT}$$

$$c_p = \frac{1}{M} \cdot \frac{dH}{dT}$$

Die innere Energie oder besser Enthalpie für einen Kristall kennen wir aber schon; es galt

$$U_{\text{Atom}} = \frac{1}{2} \cdot f \cdot kT$$

$$U_{\text{Kristall}} = N \cdot \frac{1}{2} \cdot f \cdot kT$$

● Mit N = Zahl der Atome im Kristall.

■ Mit A_V = **Avogadrokonstante** = Zahl der Teilchen (= Atome oder Moleküle) in einem **Mol** einer Substanz = $6,022 \cdot 10^{23}$, definiert man die sog. **Gaskonstante** $R = k \cdot A_V$. Damit ergibt sich noch eine spezifische Wärmekapazität, nämlich die äußerst sinnvolle **molare Wärmekapazität** von **1 mol** eines beliebigen Kristalls, unabhängig von der Temperatur. Wir erhalten **immer**

$$c_{\text{Krist, mol}} = c_{p, \text{ mol}} = \frac{1}{2} \cdot 6 \cdot R = 3R$$

■ Das ist die lange vor der Rechnung experimentell gefundene **Dulong-Petitsche Regel**.

● Die simple statistische Behandlung der Wärme gab die Formel dazu. Sie ist bemerkenswert, sagt sie doch, daß **alle** Kristalle - ob mit einfachem oder kompliziertem Gitter, ob mit einfacher oder komplizierter Basis, ob mit mit leichten oder schweren Atomen in der Basis - **dieselbe** spezifische Wärmekapazität haben, wenn man sie auf **1 mol** bezieht.

■ Ob diese Regel **immer** stimmt, kann man experimentell prüfen. Im **19.** Jahrhundert lag man bei der "Nachprüfung" nicht so schlecht (so wurde die Dulong-Petitsche Regel ja gefunden), aber im **20.** Jahrhundert konnte man zum ersten Mal richtig **tiefe** Temperaturen machen.

● Und siehe, es stellt sich heraus, daß die molaren Wärmekapazitäten für alle festen Stoffe mit abnehmender Temperatur **nicht mehr konstant** bei **3 R** lagen, sondern kleiner wurden und sogar gegen **Null** tendierten - im Link ist eine **Illustration dazu**.

● Erst Albert **Einstein** hat, wie **oben** schon gesagt, dieses Rätsel als erster erklärt (quantitativ, mit einer Formel), indem er die Quantenmechanik ins Spiel brachte.

■ Zusammenfassend halten wir fest:

● Der **erste Hauptsatz** stellt fest, daß nur thermodynamische Prozesse, bei denen die Energie **erhalten bleibt**, in der Natur vorkommen können. Er verbietet aber beispielsweise nicht, daß aus einem Wärmereservoir (z.B. den Meeren) mechanische Arbeit entnommen werden kann, wobei sich das Reservoir abkühlt. Auch die **Umkehrung des Gedankenversuchs** zum thermischen Gleichgewicht wäre prinzipiell möglich: Ein lauwarmen Körper wird an einem Ende heiß, am anderen kalt.

● Mit dem **1. Hauptsatz** allein können wir noch keine Gleichgewichte bekommen. Wir brauchen weitere Prinzipien, wir brauchen den **2. Hauptsatz**!

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.2.1

5.2.2 Merkpunkte zu Kapitel 5.2: Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

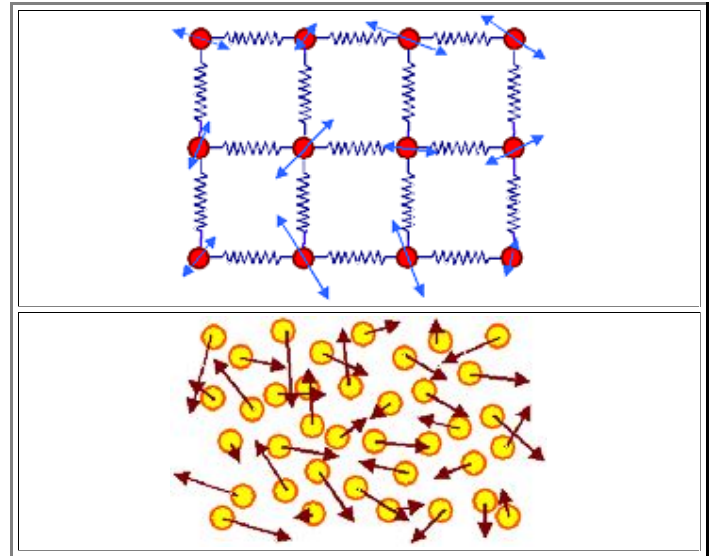
Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik ist der **Energieerhaltungssatz** inklusive der Wärme Q als Energieform.

- In differentieller Form besagt er, dass die Änderung der inneren Energie U des betrachteten Systems gleich ist der (differentiellen) zugeführten Wärme Q abzüglich der nach außen geleisteten (differentiellen) Arbeit W .

$$dU = dQ - dW$$

Atomistisch betrachtet bestehen alle Systeme aus Teilchen; thermodynamische Parameter oder **Zustandsvariable** wie **Druck** und **Temperatur** entstehen aus statistischen Betrachtungen von Teilcheneigenschaften.

- Die innere Energie ist nichts weiter als die in den energetischen **Freiheitsgrade** f residierende kinetische und potentielle Energie.
- Freiheitsgrade für kinetische Energie sind z.B. die Translation, Vibrationen, Rotationen.



Die Fundamentalformel, die die Temperatur T auf ein Maß für die innere Energie U zurückführt lautet:

$$U = \frac{1}{2} \cdot f \cdot kT$$

Führt man bei **konstantem** Druck nur Wärme dQ zu, wird trotzdem Arbeit durch die Volumenausdehnung dV geleistet.

$$dW = p \cdot dV$$

Da bei Festkörpern i.d.R. die Bedingung konstanter Druck vorliegt, und die Effekte der Wärmeausdehnung meist nicht interessieren, führt man als Maß für die innere Energie eine neue Größe ein, die **Enthalpie** H .

- Damit gilt sehr einfach $dH = dQ$.

$$H := U + p \cdot V$$

Eine erste sehr weitreichende Konsequenz ergibt sich für die spezifischen Wärmen c aller Materialien.

- Insbesondere für Festkörper / Kristalle muß gelten, dass sie alle **dieselbe konstante** molare spezifische Wärme R (= Gaskonstante) haben **müssen**.
- Experimentell ist das nur für "hohe" Temperaturen erfüllt. Dieses, in der klassischen Physik unlösbare Dilemma, wird erst durch die Quantentheorie beseitigt.

$$c_V = \frac{1}{M} \cdot \frac{dU}{dT}$$

$$c_p = \frac{1}{M} \cdot \frac{dH}{dT}$$

$$c_{\text{Krist, mol}} = c_{p, \text{mol}} = \frac{1}{2} \cdot 6 \cdot R = 3R$$

Der 1. Hauptsatz verlangt nur die Erhaltung der Energie, d.h. verbietet ein **Perpetuum mobile 1. Art**.

- Er verbietet aber z.B. nicht, dass Arbeit nach außen geleistet wird, indem sich das System abkühlt ($-\mathbf{dQ}$); d.h. erlaubt ein *Perpetuum mobile 2. Art*.
- Das ist nicht in Einklang mit dem Experiment - wir brauchen einen **2. Hauptsatz**, der ein *Perpetuum mobile 2. Art* ausschließt.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.1

5.3 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

5.3.1 Entropie, freie Energie und freie Enthalpie

Makrozustände, Wahrscheinlichkeit eines Makrozustandes und Entropie

Der **erste** Hauptsatz verlangt **nur**, daß die Energie eines Systems ohne Einwirkung von außen konstant bleibt. Er macht aber **keine** Aussage darüber, welcher von vielen möglichen **Zuständen**, die alle **dieselbe** Energie haben, wirklich vorliegt, d. h. welcher Zustand der **wahrscheinlichste** ist (Siehe auch [Thermodynamik-Skript](#)).

- Wir haben wieder das Wort "**Zustand**" - wir hatten es **schon einmal** als: "Der **Zustand** beschreibt die eine **spezifische** Lösung (**der Schrödingergleichung**) von den vielen möglichen, die **beim betrachteten** Elektron greift".
- Hier ist das nicht ganz so griffig zu definieren, aber im Grunde ist es dasselbe: Ein Zustand des Systems ist eine der möglichen konkreten Ausformungen des Systems, die mit den Randbedingungen verträglich ist.
- Das läßt sich aber noch etwas schärfer fassen und differenzieren:

Jeden denkbaren Zustand, der durch **dieselben** statistischen Werte für das Gesamtsystem beschrieben werden kann - z.B. durch ein und dieselbe innere Energie, dieselbe Temperatur oder dieselbe Dichte - nennen wir einen **Makrozustand**. Später lernen wir dann noch den **Mikrozustand** kennen.

- Zwei einfache Beispiele dazu:

<p>Drei mögliche Makrozustände mit derselben kinetische Energie in einem Gas</p>	<p>Zwei mögliche Makrozustände mit derselben Bindungsenergie in einem zweiatomigen Kristall mit identischen Bindungsenergien zwischen allen Atomen</p>
<ul style="list-style-type: none"> Die beiden linken Makrozustände, in der alle vier (oder in einer etwas komplexeren Zeichnung alle ca. 10²⁴) Gasmoleküle mit gleicher Geschwindigkeit parallel fliegen, oder sich nur ein Molekül bewegt, können alle dieselbe Energie haben wie der rechte Makrozustand - aber sie sind offenkundig unwahrscheinlich. 	<ul style="list-style-type: none"> Der linke Kristall aus zwei Atomsorten ist in perfekter Ordnung. Falls die Bindungskräfte zwischen den beiden Atomsorten wie vorausgesetzt gleich groß sind, ist dies wohl ein sehr unwahrscheinlich Zustand.
<ul style="list-style-type: none"> Wahrscheinlich ist offensichtlich der rechte Zustand. Auch wenn man mit einem unwahrscheinlichen Zustand startet, wird nach kurzer Zeit der rechte Zustand vorliegen: Die ungeordnete Bewegung aller Moleküle. Daß aus einem solchen Zustand von selbst einer der ordentlichen rechten Zustände entsteht, ist sehr unwahrscheinlich. 	<ul style="list-style-type: none"> Wahrscheinlich ist der rechte Zustand der zufälligen Verteilung der Atome. Falls die Bindungskräfte aber verschieden sind, ist die Sache nicht so einfach. Dann kann auch mal der ordentliche Zustand der wahrscheinlichere sein.

Wieviele Beispiele man sich auch anschaut, die eher unordentlichen, chaotischen Zustände sind meist die wahrscheinlicheren - besonders bei höherer Temperatur. Um aus vielen denkbaren Makrozuständen den wahrscheinlichsten auswählen zu können, brauchen wir ein neues Axiom oder Naturgesetz; der 1. Hauptsatz ist dazu offenbar **nicht** ausreichend.

- Als **Maß für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Makrozustandes zur selben Energie (= Temperatur)** definieren wir eine neue fundamentale Größe, die **Entropie S** des Zustands.
- Das Wort "**Entropie**" stammt von **Clausius**, er hat es aus dem **Altgriechischen komponiert** mit der Bedeutung "**Verwandlung**, Transformation, Wendung, Änderung".
- Der wahrscheinlichste Makrozustand, die wahrscheinlichste Konfiguration, oder schlicht **der Zustand**, den wir tatsächlich finden wenn wir nachschauen, ist dann per definitionem derjenige **Makrozustand**, der die **größte Entropie** hat, die unter Beachtung der Randbedingungen (z.B konstante Temperatur) möglich ist.
- Der **wahrscheinlichste** Makrozustand ist, bezogen auf unsere Beispiele, auch der **unordentlichste** Zustand. Wir **vermuten** damit schon, daß die **Entropie** auch ein Maß für den **Ordnungsgrad** eines Zustands ist und postulieren:

**Je unordentlicher ein Zustand, desto
größer ist seine Entropie**

Auch ohne zu wissen, wie Entropie in Formeln, d. h. in meßbaren Parametern definiert ist, können wir damit doch schon eine erste (qualitative) Fassung des **2. Hauptsatzes** präsentieren:

**Im thermodynamischen Gleichgewicht hat ein
System eine möglichst große Entropie
und
Die Entropie eines abgeschlossenen Systems wird
nie von alleine kleiner**

Der erste Satz ist klar, der zweite Satz hat es in sich und muß erklärt werden.

- Der **2. Hauptsatz** definiert **irreversible Prozesse**: Denn ein Prozeß, bei dem die Entropie **zunimmt** kann offenbar geschehen, der Rückwärtsprozeß jedoch nicht (siehe obige Gasbilder). Die Konsequenz daraus ist:
- Der **2. Hauptsatz** definiert eine Richtung der **Zeitachse**: Auf der Zeitachse kann man sich nur in Richtung **höherer Entropie** bewegen. Der **2. Hauptsatz** ist im übrigen das **einzigste** Naturgesetz oder Axiom, das eine Zeitrichtung kennt. Wenn man bedenkt, wie fundamental es für uns ist, daß die Zeit immer nur in **eine** Richtung fließt, ist das schon sehr erstaunlich!
- Der **2. Hauptsatz** definiert den **Wärmetod des Universums**: Irgendwann wird **universelles** Gleichgewicht im wahrsten Sinne des Wortes, und damit maximale Unordnung erreicht sein. Nichts wird sich mehr ändern - das Universum hat den Wärmetod erlitten.

Wir haben nun eine neue Bedingung um Gleichgewichte zu bestimmen. Nach wie vor gilt, daß die Energie, also die **innere Energie U** oder die **Enthalpie H** , **minimal** sein sollte - unser altes Prinzip aus der klassischen Mechanik des Massenpunkts. Aber für viele Massenpunkte - für **Materialien** - gilt **gleichzeitig**, daß die **Entropie S** des Systems **maximal** sein soll.

- Das ist eine komplizierte Bedingung, denn eine Verkleinerung von **U** kann durchaus eine Verkleinerung von **S** zur Folge haben; man kann also beide Bedingungen i.d.R. nicht unabhängig voneinander erfüllen.
- Um beiden Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen, definiert man am besten zwei neue Funktion, die **Energie** bzw. **Enthalpie** und **Entropie** eines Zustandes so verknüpfen, daß diese **neuen Funktionen** für die bestmögliche Kombination von **U** (bzw. **H**) und **S** ein **Minimum** haben .

Diese neuen Funktionen beschreiben damit den **Zustand**, d.h. den **wirklich realisierten Makrozustand** aus der Menge der vielen möglichen Makrozustände des Systems; sie sind **Zustandsfunktionen**. Wir wollen diesen neuen **Zustandsfunktionen** folgende Namen geben:

Die **freie Energie F** verknüpft **U** und **S**

Die **freie Enthalpie G** verknüpft **H** und **S**

Aus historischen Gründen heißt die freie Energie auch **Helmholtz Energie**, nach **Hermann von Helmholtz**, einem der großen Thermodynamiker und Physiker des **19. Jahrhunderts**; die freie Enthalpie heißt auch **Gibbsche Energie**, nach **Gibbs**, einem berühmten amerikanischen Physiker.

Freie Energie und freie Enthalpie

Die Thermodynamik - in der klassischen phänomenologischen oder in der statistischen Form - lehrt wie man zu sinnvollen Definitionen der freien Energie und Enthalpie kommt. Im [Link](#) wird darauf eingegangen, hier machen wir uns die Sache einfach und überlegen *qualitativ*, wie man diese Funktionen sinnvoll definieren könnte.

- Ein erster naheliegender, aber (*falscher!*) Ansatz wäre z.B.:

falsch

$$F = U - S$$

falsch

- Zunächst sieht das nicht so schlecht aus: **F** wird, wie gefordert, minimal falls **U** möglichst klein und **S** möglichst groß ist.

Aber nach kürzerem oder längerem Nachdenken kommt man unweigerlich zu dem Schluß: Hier *fehlt noch was*, nämlich die **Temperatur T**.

- Wir wissen nämlich, daß mit *fallender* Temperatur die Tendenz für *Ordnung* zunimmt - auch wenn wir das bislang nicht angesprochen haben!

Es genügt vollständig, sich ein **x**-beliebiges Material vorzustellen, und zu überlegen was mit seinem **Zustand** passiert wenn man die Temperatur ändert; z.B. von hohen Temperaturen herkommend abkühlt.

- Aus einem unordentlichen **Gas** wird eine **Flüssigkeit**, dann ein **Festkörper**, i. d. R. ein Kristall. Eine Flüssigkeit ist aber ordentlicher als ein Gas; ein (perfekter) Kristall hätte perfekte Ordnung; und selbst ein Realkristall ist ja wohl ein viel ordentlicheres System von Atomen als ein Gas.
- Es gilt ganz allgemein: Mit abnehmender Temperatur steigt die Tendenz für Ordnung, mit zunehmender Temperatur steigt die Tendenz für Unordnung; und *das müssen wir berücksichtigen!*
- Offenbar spielt der **Grad** an Unordnung, d. h. der **Zahlenwert der Entropie**, bei tiefen Temperaturen keine so große Rolle mehr, während die Minimierung der Energie bei *allen* Temperaturen gleich wichtig ist: Heiße und kalte Objekte fallen z.B. immer gleichschnell nach "unten".
- Wir müssen die Entropie also mit einem Faktor gewichten, der mit der Temperatur ansteigt. Am einfachsten ist es, schlicht die Temperatur selbst zu nehmen, also **T · S** statt nur **S**. Damit kommen wir zur *richtigen* **Definition der freien Energie und Enthalpie**:

$$F = U - T \cdot S$$

$$G = H - T \cdot S$$

Das sind unsere gesuchten **Zustandsfunktionen**, aber sie sind mehr als das: Es sind die **thermodynamischen Potentiale**, die wir bei Betrachtung des [chemischen Gleichgewichts postuliert haben](#).

- Nebenbei bekommen wir die Dimension der Entropie. Da **T · S** eine Energie sein muß, haben wir **[S] = J · K⁻¹**.

Damit haben wir vollständig allgemeine Bedingungen für thermodynamisches Gleichgewicht, die darüberhinaus noch extrem einfach sind (gegeben die überaus komplexe Fragestellung!!). Wir unterscheiden aus Bequemlichkeitsgründen [wie zuvor](#) die beiden Fälle mit konstantem Volumen bzw. konstantem Druck. Wir bekommen folgende Aussagen:

Spontane Vorgänge können dann, und *nur* dann ablaufen, wenn sich bei konstantem **Volumen** und gegebener **Temperatur** die **freie Energie F** verkleinert; bei konstantem **Druck** und gegebener **Temperatur** ist es die **freie Enthalpie G**. Es gilt also für *spontane Vorgänge* bei konstantem Volumen bzw. Druck:

$$dF \leq 0$$

$$dG \leq 0$$

- Nach **Atkins** sind das die wichtigsten Gleichungen der (physikalischen) Chemie, und damit sind sie auch für die Materialwissenschaft von überragender Bedeutung.

Spontane Vorgänge sind Vorgänge, die von alleine, ohne äußeres Zutun ablaufen; damit sind gleichsam per definitionem Vorgänge oder Reaktionen, die in Richtung thermodynamisches Gleichgewicht führen.

Thermodynamisches Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn ein Zustand mit **dF = 0** bzw. **dH = 0** erreicht ist, und zwar bezüglich *aller* Variablen des Systems.

- Wie das "funktioniert" sieht man sofort, wenn wir nun unser [altes Beispiel](#) von Salz in Wasser neu betrachten.
- Da **H** bei der Auflösung von Kochsalz von den Teilchenzahlen abhängt, z.B. von der Konzentration der **Na⁺** und **Cl⁻** Ionen (**n_{Na}** und **n_{Cl}**), muß für das *chemische* Gleichgewicht bei konst. Druck gelten:

$$dG_{\text{chem}} = \frac{\partial G}{\partial n_{\text{Na}}} \cdot dn_{\text{Na}} + \frac{\partial G}{\partial n_{\text{Cl}}} \cdot dn_{\text{Cl}} + \frac{\partial G}{\partial n_{\text{NaCl}}} \cdot dn_{\text{NaCl}} = 0$$

Für komplettes thermodynamisches Gleichgewicht bräuchten wir noch die partiellen Ableitungen nach allen andere Variablen, z.B. $(\partial G / \partial T) \cdot dT$. Wir können aber im Gedankenversuch alle "uninteressanten" Variablen (oder "verallgemeinerte Koordinaten") von G konstant halten, sie tauchen dann in dG nicht mehr auf. Allerdings muß man aufpassen, denn selbst im Gedankenversuch kann man nicht immer alles konstant halten was man nicht mag!

Ein Wort zur Nomenklatur: dF bezeichnet das [totale Differential](#) von F ; $\partial F / \partial (...)$ die partielle Ableitung nach einer Variablen. Zwischen totalen Differentialen und Potentialen besteht ein enger mathematischer Zusammenhang; dies ist im obigen Link näher ausgeführt.

Die partiellen Ableitungen sind *meßbare Größen* und damit könnte man die Gleichgewichtskonzentrationen ausrechnen - aber wir müssen noch etwas aufpassen: *Unsere Variablen sind nicht automatisch unabhängig!*

Geht eine kleine Menge (dn_{Na}) der **Na** Ionen in Lösung, wird eine gleichgroße Menge ($dn_{\text{Cl}} = dn_{\text{Na}}$) an **Cl** Ionen ebenfalls in Lösung gehen *müssen*, sie können nicht anders. Gleichzeitig wird der **NaCl** Anteil, d.h. dn_{NaCl} , um den gleichen Betrag kleiner; wir haben



$$dn_{\text{NaCl}} = - dn_{\text{Na}} = - dn_{\text{Cl}}$$

Denn die Teilchenzahlen in einem geschlossenen System sind *nicht unabhängig voneinander*.

In unserem Beispiel muß immer ein **Na⁺** und ein **Cl⁻** Ion in Lösung gehen (sonst würde der verbleibende Kristall sich elektrisch aufladen), dafür gibt es dann aber ein **NaCl** Molekül weniger.

Eine allgemeine Beziehung zwischen den Teilchenzahlen läßt sich zwar formulieren, ist aber etwas trickreich, wenn man alle Arten von Reaktionen zuläßt. Für die *Atome* hätten wir zwar immer $\sum_i dn_i = 0$, da sich die Zahl der Atome nicht ändert, das gilt aber *nicht* wenn wir als Teilchen Atome und/oder Moleküle zulassen, wie sich schon aus obigem einfachen Beispiel ergibt.

An dieser Stelle müssen wir das aber gar nicht so genau wissen, sondern nur zur Kenntnis nehmen, dass aus der Reaktionsgleichung noch eine wie auch immer geartete Gleichung für die dn_i resultiert. Wer's genau wissen will, betätigt den [Link](#).

Damit haben wir als **Gleichgewichtsbedingung** für das chemische oder Teilchengleichgewicht *zwei* gekoppelte Gleichungen

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot dn_i = 0$$

$$dn_{\text{NaCl}} = - dn_{\text{Na}} = - dn_{\text{Cl}}$$

Wir werden auf diese Formeln noch zurückkommen; sie führen im übrigen direkt zum (hoffentlich) allseits bekannten [Massenwirkungsgesetz](#) der "Chemie".

In Prosa sagen obige Gleichungen genau das, was wir im [Unterkapitel 5.3](#) für das chemische Gleichgewicht postuliert hatten:

"GG liegt dann vor, wenn es "uns" (den Na⁺ Ionen) egal ist, ob wir im Wasser gelöst sind oder noch zum Kristall gehören, denn dann werden im Mittel genausoviel Na⁺ Ionen in Lösung gehen wie sich wieder abscheiden - die mittlere Zahl der gelösten und im Kristall gebunden Ionen bleibt konstant"

In anderen Worten: Fügt man zu einem System, das chemisches Gleichgewicht erreicht hat, bei konstantem Volumen oder Druck eine infinitesimale Menge Teilchen (dn) zu, ändert sich seine freie Energie bzw. Enthalpie *nicht*, denn falls chemisches Gleichgewicht vorliegt gilt

$$dF = \sum_i \frac{\partial F}{\partial n_i} \cdot dn_i = 0$$

$$dG = \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot dn_i = 0$$

- Damit können wir auch das schon angesprochene **chemische Potential** etwas genauer definieren:

Das **chemische Potential** eines Teilchens in einem gegebenen System (üblicherweise abgekürzt mit μ) ist die partielle Ableitung der freien Enthalpie (bei konst. Druck) oder der freien Energie (bei konst. Temperatur) nach der Teilchenzahl (oder Konzentration) des betrachteten Teilchens

$$\mu_i | p = \text{const} = \frac{\partial G}{\partial n_i}$$

$$\mu_i | V = \text{const} = \frac{\partial F}{\partial n_i}$$

$$[\mu] = \text{Energie} = \text{eV}$$

- Im chemischen Gleichgewicht muß das chemische Potential eines Teilchen **überall gleich groß** sein (aber nicht unbedingt = Null!) und dG ist bezüglich Änderungen der Teilchenzahlen = Null.

Ein Wort zum Verständnis der Nomenklatur:

- Man nennt μ **chemisches Potential**, obwohl chemisches Gleichgewicht nicht ein **Minimum** der einzelnen chemischen Potentiale bedingt (wie beim mechanischen Gleichgewicht), sondern nur eine Art "Kräftegleichgewicht", d.h.

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot dn_i = \sum \mu_i \cdot dn_i = 0$$

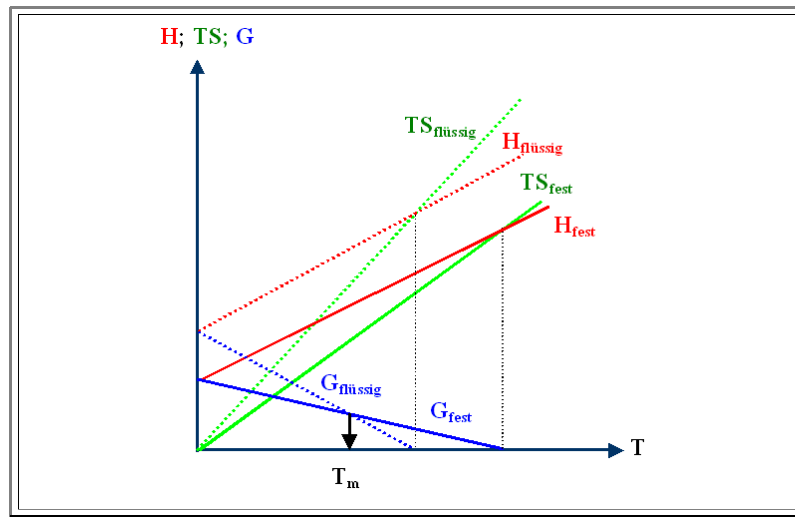
- Das chemische Potential ist damit eine Art Gewichtungsfaktor auf der Balkenwaage der freien Enthalpie: Falls die Summe der chemischen Potentiale der Ausgangsstoffe (z.B. **NaCl**) gleich der Summe der chem. Potentiale der gebildeten Stoffe (**Na⁺** und **Cl⁻**) ist, ist die "Waage" im Gleichgewicht. Ein Begriff wie "Teilchenzahlfaktor" oder "Teilchenkraft" wäre eigentlich besser. Aber es heißt nun mal "chemisches Potential" (es hat ja auch die Einheit einer Energie, nämlich **eV**), und wir müssen damit leben. [Sehr viel mehr dazu](#) im Link zum Hyperscript "Defects".
- Das **eigentliche** Potential, dessen Minimum Gleichgewicht bedingt, ist die **freie Enthalpie** bzw. **Energie**. Diese Zustandsfunktionen heißen deshalb auch **thermodynamische Potentiale**.

Erstes Beispiel zum Umgang mit freier Enthalpie

Betrachten wir ein erstes, rein qualitatives Beispiel für die großen Möglichkeiten, die im Arbeiten mit freien Energien bzw. Enthalpien stecken. Wir vergleichen die freien Enthalpien eines beliebigen Materials im **festem** und **flüssigem** Zustand, wobei wir zunächst mal annehmen, daß beide Zustände bei **allen** Temperaturen existieren könnten.

- Wir haben konstanten Druck, die richtige Zustandfunktion ist also die **freie Enthalpie H**. Die einzige Variable, die wir zulassen, ist die **Temperatur T**, wir haben also $G = G(T)$.
- In beiden Zuständen oder **Phasen** ist der Faktor $T \cdot S = 0$ für $T = 0$. Da die Flüssigkeit aber der **unordentlichere** Zustand ist, hat sie bei **jeder** endlichen Temperatur eine **größere** Entropie als der feste Zustand; $T \cdot S$ wird von **0** beginnend für die Flüssigkeit also **schneller** anwachsen müssen als für den festen Zustand.
- Die innere Energie **U**, oder besser die Enthalpie **H**, ist im flüssigen Zustand ebenfalls immer **größer** als im festen Zustand (Bindungen sind nicht abgesättigt; die Teilchen haben kinetische Energie); in beiden Fällen wächst **H** irgendwie mit **T**. (Nicht vergessen: **T** ist **ein Maß für die im System steckende Energie!**).

Man erhält also folgendes prinzipielles Diagramm (die blauen Kurven sind die beiden freien Energien G_{fest} und $G_{\text{flüssig}}$).



- Der Einfachheit halber sind alle Kurven als Geraden gezeichnet und Schnittpunkte für $H(T)$ und $T \cdot S(T)$ eingezeichnet (damit kennt man die Nullpunkte von $G(T)$; angedeutet mit den gestrichelten Hilfslinien) und kann die G -Geraden leicht zeichnen.

 - Das ist aber völlig irrelevant und vereinfacht nur die Schemazeichnung. Die Schlußfolgerung aus diesem Diagramm gilt für *alle* monoton ansteigenden Funktionen, ob mit oder ohne Schnittpunkte:
- Es existiert (fast) immer eine Temperatur T_m , die **Schmelzpunkttemperatur**, oberhalb der die freie Enthalpie $G_{\text{flüssig}}$ der flüssigen Phase kleiner ist als G_{fest} der festen Phase. Anders ausgedrückt:

 - Materialien *schmelzen* bzw. *gefrieren*, weil in der jeweilig stabilen Phase die freie Enthalpie im Vergleich zur Alternative am kleinsten ist. Das ist eine ziemlich weitreichende Vorhersage, die wir hier zwanglos erhalten!
- Wir können noch mehr erahnen: Falls die beiden $G(T)$ Kurven sich so flach oder *noch* flacher schneiden, als in der Zeichnung angedeutet, wird die *quantitative* Berechnung von Schmelzpunkten sehr schwierig sein. Denn die Lage des Schnittpunkts zweier sich flach schneidender Geraden wird sehr stark davon abhängen, wie genau man die Geraden kennt.

 - Das ist in der Tat so; Schmelzpunkte ergeben sich aus dem Vorzeichen der Differenz großer Zahlen. Kleinste Änderungen haben große Effekte, und die Berechnung von Schmelzpunkten aus Daten der Atome des Materials ist nach wie vor schwierig und unbefriedigend.
- Das Beispiel zeigt schon, daß wir das Minimierungsprinzip der freien Energie oder Enthalpie tatsächlich so interpretieren können, daß eine möglichst kleine Energie bei möglichst großer Entropie angestrebt wird.

 - Wir erkennen auch, daß mit den thermodynamischen Potentialen weitreichende allgemeine Schlußfolgerungen möglich sind, ohne daß wir diese Potentiale genau kennen.
- Wir wollen mit dem **2. Hauptsatz** und den darauf beruhenden Zustandsfunktionen freie Energie und freie Enthalpie aber auch quantitativ *rechnen*!

 - Dazu müssen wir aber wissen, wie *Entropie definiert ist*, wie sie gemessen wird, wie sie mit einer Formel, ausgedrückt in meßbaren Größen des Systems, berechnet werden kann. Dies wird im nächsten Unterkapitel behandelt.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.3.1

**Unordnung heißt, daß nichts am rechten Platz ist;
Ordnung heißt, daß am rechten Platz nichts ist**

Alfred Grosser

Es gibt tausend Krankheiten aber nur eine Gesundheit.

Deutsches Sprichwort

5.3.2 Definition der Entropie und erste Anwendung

Ein quantitatives Maß für Unordnung

In der klassischen phänomenologischen Thermodynamik ist die Entropie über die **Wärme** definiert. Wärme ist immer eine sehr "unordentliche" Energieform mit hoher Entropie.

- Führt man einem System das schon die Entropie **S** hat, noch etwas Wärme **dQ** zu, wird man seine Entropie, d.h. seinen Unordnungsgrad, um einen Betrag **dS** vergrößern (Siehe auch [Thermodynamik-Skript](#)).
- Dabei ist aber die Temperatur zu berücksichtigen: Bei kleinen Temperaturen steigt der Unordnungsgrad bei Zufuhr von **dQ** viel mehr als bei hohen Temperaturen. Dies wird berücksichtigt in der **klassischen Definition der Entropie**:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

- Der Index "**rev**" berücksichtigt, daß dies in voller Strenge nur für **reversible Prozesse** gilt, das sind Prozesse die man salopp gesagt, ganz langsam laufen läßt.
- Das ist im übrigen jedem klar bei Betrachtung seines Zimmers. Führt man einem relativ aufgeräumten (= "kaltem") Zimmer ein gewisses Maß an Unordnung zu (**5** Paar Socken willkürlich verteilt), wächst der Grad an Unordnung sehr viel mehr als wenn man das in einem unaufgeräumten Zimmer tut, in dem schon **20** Paar Socken irgendwo herumliegen.

Wir wollen hier aber nur die aus der **statistischen Theorie der Wärme** stammende Definition der Entropie betrachten. Hier ist **S** **direkt** ein Maß für die Unordnung im System.

- Wie **mißt** man den Grad an Ordnung oder Unordnung in einem System? Eine für die überwiegend männlichen Materialwissenschaftler schwere Frage, obwohl ihre Mütter mit hoher Wahrscheinlichkeit sehr oft versucht haben, ihnen beizubringen was Ordnung ist. Eigentlich ist es ganz einfach:

Ordnung heißt:
Jedes Ding ist an **seinem** Platz.
Es gibt nur **einen** Platz für jedes Ding.

- Man denke an das perfekt aufgeräumte Zimmer, und man erkennt, daß einerseits die Definition ganz sinnvoll ist, andererseits perfekte Ordnung einen eher **unwahrscheinlichen** Zustand darstellt.
- Im Umkehrschluß bedeutet dies: Es gibt nur eine **einzige** Möglichkeit, **perfekte** Ordnung einzustellen! Im aufgeräumten Zimmer ist **jedes** Ding an **seinem** Platz, im perfekten Kristall ist jedes Atom an seinem Platz.

Es gibt aber **viele** Möglichkeiten, ein unordentliches Zimmer, einen unordentlichen Schreibtisch oder einen unordentlichen Kristall zu produzieren. Es gibt **sehr viele** Möglichkeiten, **10** ungewaschene Socken auf die vorhandenen Plätze in Zimmer zu verstreuen - einer auf dem Schreibtisch, einer unter dem Bett, einer hinter der Tür, usw. - aber nur **einen einzigen** richtigen Platz. (Hinweis für die Männer: Den Wäschekorb).

- Das kann man **quantifizieren**, wir wollen das in einer kleinen Übungsaufgabe tun.

Übung 5.3-1

Anordnungsmöglichkeiten

Die Boltzmannsche Formel

Es gibt viele **grundsätzlich äquivalente** Möglichkeiten, Unordnung in einem Zimmer zu erzeugen. Quantifizieren wir mal das Sockenbeispiel: Wir haben n Socken und N Plätze, auf die wir Socken verteilen können. Damit kann man anfangen zu rechnen.

- Makroskopisch sind das die beiden **einzigsten Größen**, die das Zimmer-Sockensystem charakterisieren. Jedes mögliche Wertepaar von n und N definiert einen anderen makroskopischen Unordnungszustand, kurz einen **Makrozustand (n, N)** des ZS-Systems.
- Aber zu jedem möglichen Makrozustand gibt es **viele Mikrozustände** oder Realisierungsmöglichkeiten, zum Beispiel:
- Zu dem **ZS Makrozustand $(5,23)$** gehört z.B der Mikrozustand Socken **Nr. 1** auf Platz **21**, Socken **Nr. 2** auf Platz **13**, usw.; aber auch Socken **Nr. 1** auf Platz **9**, Socken **Nr. 2** auf Platz **3** usw. sowie viele andere mögliche Kombinationen, die wir mit etwas **Kombinatorik** exakt beziffern können. Es entsteht dann eine Tabelle wie unten gezeigt:

Platznr.	Sockennummer		
1	-	2,3	-
2	-	-	-
3	5	-	1,2,3,4
4	-	1	-
5	1 - 3	4,5	5
....
23	4	-	-

usw.

**Es gibt viele,
aber nur
endlich viele
unterschiedliche Spalten**

Aber bevor wir nun kombinatorisch weitermachen, müssen wir einige **grundsätzliche Entscheidungen** fällen:

- 1. Dürfen **mehrere** Socken auf **einem** Platz sein (Socken Nr. 1 **und** Nr. 9 auf Platz 21?) oder jeweils nur einer? Bei Socken ist es klar: Ja, ich kann beliebig viele Socken auf einen Platz legen und in der obigen Tabelle habe wir das auch getan. Bei den Systemen die **uns** interessieren ist das oft nicht so klar und muß gesondert untersucht werden. (In der Regel interessieren sich nur Mütter oder, etwas verallgemeinert, Frauen, für das Socken - Zimmer System).
- 2. Können wir die Socken **unterscheiden** (wie mit der Numerierung bereits getan), oder betrachten wir sie als **ununterscheidbar**? Bei unterscheidbaren Socken müssen wir anders zählen: Socken **4** auf Platz **21**, Socken **7** auf Platz **13**, usw..
- 3. Um die Lage total unübersichtlich zu machen, müssen wir uns auch noch fragen: Können (oder wollen) wir **Anordnungen** unterscheiden. Zählen wir die Anordnung "**Socken 3 auf Platz 10 und Socken 4 auf Platz 7**" als unterscheidbar oder ununterscheidbar von "**Socken 4 auf Platz 10 und Socken 3 auf Platz 7**" falls die Socken unterscheidbar sind?

Allgemein und gleich erweitert müssen wir uns jetzt aber einige Fragen stellen, von denen die Lösung jeder Kombinatorikaufgabe entscheidend abhängen wird:

Sind unsere Teilchen		
Unterscheidbar	oder	Ununterscheidbar
Sind unsere Anordnungen		
Unterscheidbar	oder	Ununterscheidbar

- Zugegeben: Wer bei einer konkreten Fragestellung jetzt nicht etwas ins Schleudern gerät, ist entweder ein Roboter, ein Mathelehrer, oder anderweitig nicht ganz von dieser Welt.
- Da wir aber die Kombinatorik und ihre Anwendung auf die Materialwissenschaft nicht von Anfang an neu erfinden wollen oder müssen (das ist im **Link** schon getan) , schauen wir nur **eine** konkrete Fragestellung näher an, und verallgemeinern dann gleich auf's große Ganze - in der Gewißheit, dass schlaue Physiker dazu schon richtig gedacht haben werden.

Da wir es außerhalb der Socken-und-unaufgeräumten-Zimmer-Welt mit Atomen, Elektronen und anderen Teilchen zu tun haben, die meistens **grundsätzlich ununterscheidbar sind** und häufig **nicht** auf demselben "Platz" sitzen dürfen (**Pauli Prinzip** für Fermionen), wählen wir die (sowieso einfachere) Alternative: Wir unterscheiden die Socken **nicht** und erlauben nur **einen** Socken pro Platz.

- Das ist natürlich mit Bezug auf reale Socken **nicht** richtig. Vielleicht wäre es beim dem einem oder der anderen schwierig, die dreckigen Socken zu unterscheiden, aber **im Prinzip** ist es bei makroskopischen Objekten immer möglich (wir können nämlich immer eine Nummer einnähen oder sonst ein - im Zweifel winzig kleines - Etikett anbringen).
- Wir können jetzt mit Hilfe der Kombinatorik ausrechnen, wieviele **Mikrozustände** zu einem der möglichen Makrozustände **(n, N)** im Socken-und-unaufgeräumten-Zimmer-System gehören. Und wir machen uns nochmals klar, daß aus makroskopischer Sicht **Mikrozustände** nicht unterscheidbar sind, wir nehmen **nur** den Makrozustand wahr.
- Das ist eine **andere** Art von Ununterscheidbarkeit als oben diskutiert; sie beruht nicht auf grundsätzlichen Prinzipien, sondern darauf, daß wir nicht so genau hinschauen, d.h. daß wir das System nur durch irgendwie gemittelte Parameter beschreiben ("**25**, oder **11** , oder, **n** Socken im Zimmer, Obergeschoß, ganzem Haus, ... verstreut).

Aber genug der Socken. Alles, was wir mit Socken und Zimmern diskutiert haben, läßt sich sofort **1 : 1** auf ein physikalisches System übertragen:

- Nehmen wir **Leerstellen** statt Socken und einen **Kristall** statt einem Zimmer, dann ist der Makrozustand durch die Zahl **n** der Leerstellen und die Zahl **N** der verfügbaren Plätze im Kristall gegeben.
- Die **makroskopischen** Eigenschaften des Kristalls hängen **nur** vom Makrozustand , d.h. von der Konzentration der Leerstellen, **$c_V = n/N$** ab. Welcher der vielen möglichen **Mikrozustände** zu einer gegebenen Konzentration realisiert ist, spielt, wie es sein muß, keine Rolle.

Schauen wir uns mal qualitativ an, was für Möglichkeiten wir haben:

- Zum Makrozustand "**Alle Atome auf ihren Plätzen**"; d.h es gibt **keine** Leerstellen, oder **(n, N) = (0, N)** gibt es nur **einen** Mikrozustand, eben alle Atome auf ihren Plätzen - perfekte Ordnung!
- Zum Makrozustand "**Eine Leerstelle irgendwo**"; oder **(n, N) = (1, N)** gibt es genau **N** Mikrozustände, die Leerstelle kann auf jedem der **N** Plätze sitzen.
- Zum Makrozustand "**Zwei Leerstellen irgendwo**"; oder **(n, N) = (2, N)** gibt es erstmal auf jeden Fall **mehr** als **N** Möglichkeiten - wieviel genau werden wir noch ausrechnen.
- Und so weiter. Für **drei** Leerstellen gibt es mehr Mikrozustände als für zwei - die Zahl der Mikrozustände steigt jedenfalls mit **n**. Gleichzeitig wird der Kristall immer unordentlicher, so wie ein Zimmer mit **30** verstreuten Socken **noch** unordentlicher ist, als eines mit nur **5**.

Wir erkennen:

Die Zahl der möglichen Mikrozustände zu einem Makrozustand ist ein quantitatives Maß für den Grad der Unordnung dieses Zustands.

Da bei gegebener Energie / Enthalpie **U / H**, das Minimum der freien Energie / freien Enthalpie **F = U – T · S** bzw. **G = H – T · S** für das jeweils größtmögliche **S** vorliegt, und **S** ebenfalls den Grad der Unordnung mißt, erkennen wir weiterhin

Der wahrscheinlichste Makrozustand (den wir dann finden werden) ist derjenige mit der größtmöglichen Entropie **S**, d.h. der größtmöglichen Unordnung.

- Damit kann man die Entropie auch als Maß für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Makrozustandes verstehen, wenn nicht sogar definieren!
- Wir geben den möglichen Makrozuständen jetzt eine Nummer, einen Index **i**. Zum Beispiel könnte der Makrozustand **(1, N)** den Index **i = 1** bekommen, der Makrozustand **(2, N)** hat **i = 2**, usw.
- Zu dem Makrozustand **Nr. i** gibt es dann **p_i Mikrozustände**, die wir im Prinzip berechnen können, falls die Kombinatorikaufgabe dazu eindeutig definiert ist.
- Damit können wir jetzt ein **quantitatives Maß** für Unordnung und damit für die **Entropie** definieren: Das ist die berühmte Formel von **Boltzmann**:

$$S = k \cdot \ln \frac{p_i}{p_0}$$

Und niemals werden wir die p_i , 0 mit dem Druck p verwechseln!!

Außer p_i tauchen zwei weitere Größen auf:

1. Die **Boltzmannkonstante** k , eine Proportionalitätskonstante, mit dem Zahlenwert

$$k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8,6178 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$$

Die Boltzmannkonstante sorgt dafür, daß **diese** Definition der Entropie mit der [Definition aus der klassischen Thermodynamik](#) identisch ist. Wir sind der Boltzmannkonstanten [schon einmal begegnet](#).

2. Ein **Normierungsfaktor** p_0 , der aus der **Zahl** der möglichen Mikrozustände p_i zu einem der möglichen Makrozustände i eine **Wahrscheinlichkeit** für das Auftreten dieses Makrozustands macht. Damit muß p_0 wie folgt definiert sein:

$$p_0 = \sum_i p_i$$

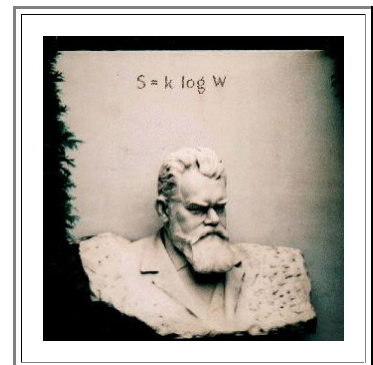
Denn die **Wahrscheinlichkeit** w für das Auftreten eines Ereignisses ist definiert als der Quotient aus der Zahl aller für das Ereignis **günstigen** Fälle zu der Gesamtzahl aller **möglichen** Fälle. Die Zahl der möglichen Fälle p_0 ist dabei eine Konstante; sie hängt nicht von den Variablen des betrachteten Systems ab.

Der Normierungsterm p_0 erscheint zunächst ziemlich ärgerlich - wir müssen mehr wissen und mehr rechnen!

Deshalb schon hier die **gute Nachricht**: Wir können ihn (später) schlicht vergessen. Denn in praktisch allen Rechnungen wird die Ableitung von S nach irgendeiner Variablen vorkommen, und dann fällt p_0 schlicht weg (mal kurz darüber nachdenken warum).

Damit erhält man die Kurzform der Boltzmannformel, die den [Grabstein von Ludwig Boltzmann](#) schmückt: .

$$S = k \cdot \ln w$$



Der **ln** hat sich als bequemer als der auf dem Grabstein aufgeführte **log** erwiesen. Da sie durch eine Konstante gekoppelt sind [\[ln x = \(log x\)/log e\]](#) ist es wie beim p_0 von oben, egal was man nimmt.

Die Bedeutung dieser Formel ist durchaus vergleichbar mit den bekannten Beziehungen $F = m \cdot a$, $E = m \cdot c^2$ oder $E = h \cdot \nu$; wir werden noch sehen warum.

Ein Beispiel

Am einfachsten verdeutlicht man sich den Umgang mit der Entropieformel indem man ein **Würfelspiel** betrachtet. Wir beginnen mit **zwei** Würfeln, wobei wir [wie oben besprochen](#) noch unterscheiden, ob die Würfel mathematisch identisch (= **ununterscheidbar**) sind, oder ob man sie auseinanderhalten (= **unterscheiden**) kann, z. B. weil sie verschiedene Farben haben. Wir wissen schon, daß makroskopische Würfel im Prinzip **immer** unterscheidbar sind.

Was für Makrozustände gibt es? Einfach: Die möglichen Makrozustände i entsprechen den möglichen **Augenzahlen**, die man würfeln kann. Die kleinste Augenzahl ist **2**, die größte **12**; i läuft von **1** bis **11**.

Die p_i sind die Zahl der Möglichkeiten, den Makrozustand i zu realisieren.

Nehmen wir ein Beispiel: Es sei $i = 2$, d.h. Gesamtzahl der Augen = **3**. Dann gibt es bei **ununterscheidbaren** Würfeln nur **eine** Möglichkeit diesen Makrozustand zu generieren (ein Würfel = **1**, der andere = **2**); bei **unterscheidbaren** Würfeln gibt es **zwei** Möglichkeiten (roter Würfel = **1**, grüner Würfel = **2** und umgekehrt).

Für **alle** vorkommenden Möglichkeiten erhalten wir die folgende Tabelle:

Augenzahl	Makrozustand i	p_i Würfel <i>ununterscheidbar</i>		p_i Würfel <i>unterscheidbar</i>	
2	1	1	1 + 1	1	1 + 1
3	2	1	1 + 2	2	1 + 2 2 + 1
4	3	2	1 + 3 2 + 2	3	1 + 3 2 + 2 3 + 1
5	4	2	1 + 4 2 + 3	4	1 + 4 2 + 3 3 + 2 4 + 1
6	5	3	1 + 5 2 + 4 3 + 3	5	1 + 5 2 + 4 3 + 3 4 + 2 5 + 1
7	6	3	1 + 6 2 + 5 3 + 4	6	1 + 6 2 + 5 3 + 4 4 + 3 5 + 2 6 + 1
8	7	3	2 + 6 3 + 5 4 + 4	5	2 + 6 3 + 5 4 + 4 5 + 3 6 + 2
9	8	2	3 + 6 4 + 5	4	3 + 6 4 + 5 5 + 4 6 + 3
10	9	2	4 + 6 5 + 5	3	4 + 6 5 + 5 6 + 4
11	10	1	5 + 6	2	5 + 6 6 + 5
12	11	1	6 + 6	1	6 + 6
		$\Sigma p_i = p_0 = 21$		$\Sigma p_i = p_0' = 36$	

Die Wahrscheinlichkeit w_{10} , eine 11 zu würfeln, (aufpassen, der Index i ist nicht dieselbe Zahl wie die mögliche Augenzahl!) ist also:

● Mit *ununterscheidbaren* Würfeln:

w_{10} = Wahrscheinlichkeit eine 11 zu würfeln = $1/21 = 0,0476$ oder 4,76 %

● mit *unterscheidbaren* Würfeln.

w_{10} = Wahrscheinlichkeit eine 11 zu würfeln = $2/36 = 0,055$ oder 5,55%

Warum sind die Wahrscheinlichkeiten *unterschiedlich*, bei einem *realen* Würfelspiel kann es ja immer nur *eine* Wahrscheinlichkeit geben? Oder gehen Würfelspiele mit roten und grünen Würfeln wirklich anders aus als solche mit zwei gleichaussehenden Würfeln?

● *Nein*, natürlich nicht. *Reale* Würfel, wie schon oben betont, sind *immer* unterscheidbar. Auch wenn sie nicht rot und grün markiert sind und für uns identisch aussehen, zählen wir doch die Kombination **3 + 4** als verschieden von der Kombination **4 + 3** - es sind *zwei* Möglichkeiten, eine 7 zu würfeln!

Unterscheidbarkeit bezieht sich also nicht auf das unmittelbare *Aussehen* der Würfel, Socken, Atome oder Leerstellen, die wir anordnen, sondern welche Anordnungen wir *mathematisch* als unterscheidbar zulassen und welche nicht.

- Wenn wir beispielsweise statt zweier Würfel **2** Elektronen nehmen, und fragen auf welchen von **5** Plätzen wir sie finden werden wenn wir sie in das **5-Platz** System hinein"würfeln", dann müssen wir die Elektronen als *un*unterscheidbar nehmen, denn es gibt auch im Prinzip keine wie auch immer geartete Möglichkeit zwei Elektronen auseinander zu halten.
- Das ist schwierig! Der Begriff "ununterscheidbar" ist zwar aus dem Alltagsleben völlig geläufig; es gibt viele scheinbar *un*unterscheidbare Dinge: zwei Eurostücke, zwei Tageszeitungen, Sandkörner, Zwillinge, ... zwei Eier, die sich wie eben dieselben gleiche, ... usw. Nur ist das alles in der strengen Physik einfach *falsch*: Makroskopische Objekte sind immer *im Prinzip* unterscheidbar; *echte* Ununterscheidbarkeit gibt es nur im Elementaren - und dann ist es eine *extrem seltsame Eigenschaft*.

Wie auch immer - die *Entropien* der verschiedenen Makrozustände sind nun leicht zu berechnen.

- Für den Makrozustand **Nr. 10**, also die Augenzahl **11**, erhalten wir
 $S_{10} = k \cdot \ln(0,0476) = -3,04 \cdot k$
oder
 $S'_{10} = k \cdot \ln(0,055) = -2,9 \cdot k$
je nachdem ob wir *Ununterscheidbarkeit* oder *Unterscheidbarkeit* unterstellen.

Das "**Minus**"zeichen ist jetzt etwas verwirrend. In der "Herleitung" der freien Enthalpie haben wir $T \cdot S$ *subtrahiert* um G zu minimieren - jetzt scheint sich S zu addieren???

- Die Antwort ist "*Don't worry - be happy*". Wir sehen nur wieder mal eine Konsequenz des nicht *eindeutig definierten Nullpunkts der Energie*. Am besten macht man sich das klar, indem man die Entropie wie folgt schreibt:

$$S = k \cdot \ln w = k \cdot \ln \frac{p_i}{p_0} = k \cdot \ln p_i - k \cdot \ln p_0$$

- Nur der Anteil $k \cdot \ln p_i$ ist interessant (und immer positiv), $k \cdot \ln p_0$ ist nur eine Normierungskonstante die den Nullpunkt definiert. Für die freie Enthalpie G erhalten wir jetzt

$$G = H - kT \cdot \ln p_i + kT \cdot \ln p_0$$

- Der letzte Term $kT \cdot \ln p_0$ ist für die gegebene Temperatur eine Konstante, die nur den Nullpunkt der Energieskala für G verschiebt. Da wir den Nullpunkt aber beliebig legen können, hat das keine Bedeutung. Der spannende Teil, $kT \cdot \ln p_i$, ist *immer* positiv (allenfalls mal = Null) und verringert deshalb *immer* die freie Enthalpie oder freie Energie.

Reale Entropien für sinnvolle Fragestellungen in der Materialwissenschaft berechnen sich ganz ähnlich. Statt zu fragen "auf wieviele Weisen kann ich mit N Würfeln die Zahl n würfeln?" fragen wir zum Beispiel "Auf wieviele Weisen kann ich n Leerstellen auf N Gitterplätze verteilen? - und schon stecken wir mitten in einer ersten sehr wichtigen Anwendung der Entropieformel!

- Bevor wir aber uns dieser Frage im nächsten Unterkapitel näher widmen, noch einige Hinweise zu weiterführenden Betrachtungen der Entropie nach der Boltzmannformel in einigen Links.
- Es gibt etliche Varianten der Entropieformel, die zunächst zu krass unterschiedlichen Zahlenwerten führen, aber letztlich doch alle äquivalent sind. [Mehr dazu](#) im Link auf das Hyperscript "Defects".
- Weiter kann man die bekannte (und absolut lebenswichtige) Tatsache, daß in einem gegebenem Volumenelement V eines Raumes mit dem Volumen V_0 , die Zahl der Luftteilchen sehr konstant ist - wir haben nicht plötzlich keine Luft mehr zum Atmen, und danach einen Überdruck - auf ein Würfelspiel zurückführen.
- Dabei wird sich zeigen, daß aus *Wahrscheinlichkeiten*, aus Unbestimmtheiten, eine *Gewißheit* werden kann, wenn nur genügend große Ensembles betrachtet werden. Alles was wir tun müssen, ist den N Luftteilchen die gleiche Wahrscheinlichkeit zuzumessen sich in irgendeinem der $m = V_0/V$ Volumenelemente aufzuhalten.
- Dann soll (für Interessenten) noch kurz gezeigt werden was **Entropie mit Information** zu tun hat. Auch dazu Details im [Link](#)

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.3.2

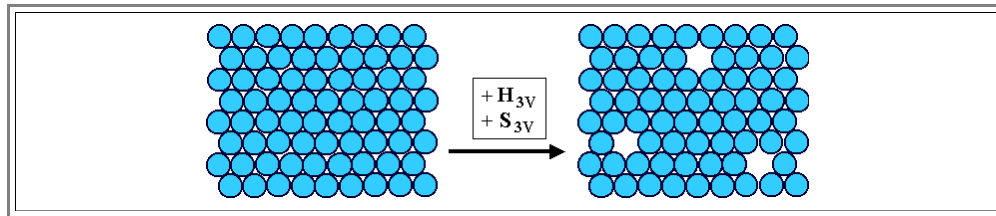
5.3.3 Gleichgewichtskonzentration von atomaren Fehlstellen in Kristallen

Herleitung der Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen

Mit dem Grundsatz der Minimierung der freien Enthalpie für thermodynamisches Gleichgewicht und der Boltzmannschen Entropieformel können wir:

- Verstehen, warum Kristalle *immer* einige atomare Fehlstellen enthalten.
- Exakt ausrechnen, *wieviele* es bei gegebenen äußeren Parametern sein werden.

Dazu vergleichen wir einen perfekten Kristall mit einem Kristall, der einige Leerstellen enthält



Links ein perfekter Kristall, rechts ein Kristall mit **3** Leerstellen. Im Vergleich zu dem perfekten Kristall enthält er sowohl mehr Enthalpie als auch mehr Entropie.

- Da wir den Vergleich bei beliebigen Temperaturen machen, kann auch unser "perfekter" Kristall Entropie = Unordnung enthalten: Die Atome sitzen dann nicht still, sondern vibrieren mit statistisch wechselnder Frequenz und Amplitude, d.h. *unordentlich*, um ihre Gleichgewichtsposition. Wir ignorieren aber diesen Beitrag und betrachten nur die Entropie S_n die von n Leerstellen erzeugt wird.

Die *freie Enthalpie* des *perfekten* Kristalls ist also ganz allgemein

$$G_{\text{perfekt}} = H_0 - T \cdot S_0$$

Die freie Enthalpie des Kristalls mit *drei* Leerstellen nennen wir G_{3V} .

- Wir erhalten G_{3V} aus der freien Enthalpie des perfekten Kristalls indem wir die *zusätzliche* Enthalpie H_{3V} , die in den Leerstellen steckt zu H_0 addieren und die *zusätzliche* Entropie S_{3V} die durch die jetzt größerer Unordnung entsteht zu S_0 . Wir erhalten

$$G_{3V} = (H_0 + H_{3V}) - T \cdot (S_0 + S_{3V})$$

- Es ist jetzt gut möglich, daß für eine bestimmte Zahl an Leerstellen die freie Enthalpie kleiner ist als für den perfekten Kristall, da der Zuwachs an $T \cdot S$, Entropie mal Temperatur, den Zuwachs an Enthalpie überwiegen kann.

Wie groß sind die Enthalpie- und Entropiebeiträge der Leerstellen? Zunächst zu der *zusätzlichen Enthalpie*, die benötigt wird um *eine* Leerstelle zu erzeugen.

- Formal muß man, um *ein* Atom zu entfernen, alle Bindungen des Atoms lösen. Dazu muß eine *Energie*, oder besser *Enthalpie*, aufgebracht werden, die ungefähr der gesamten Bindungsenergie entspricht. Die ungesättigten Bindungen der Nachbaratome der Leerstelle werden sich evtl. etwas umkonfigurieren, dabei wird dann wieder etwas Energie gewonnen.
- Insgesamt muß immer eine definierte Energiemenge, die **Bildungsenthalpie** $H^F(V)$ einer Leerstelle, aufgebracht werden (der Index "F" steht für "*formation*").
- Theoretisch ist $H^F(V)$ nur mit größter Mühe, und auch dann nur in nicht besonders guter Näherung errechenbar. Die Bildungsenthalpie einer Leerstelle in einem gegebenen Kristall ist aber trotzdem eine *wohldefinierte Größe* und im Zweifelsfall experimentell bestimmbar; wir setzen sie einfach als gegeben voraus.
- Man kann die Bildungsenthalpie auch mit dem (negativen) *Energiegewinn* identifizieren, der anfällt wenn wir die Leerstelle (gedanklich) wieder mit dem passenden Atom auffüllen.

Damit können wir den Vergleich perfekter Kristall - Kristall mit n Leerstellen weiter quantifizieren, da wir zur Erzeugung von n Leerstellen die zusätzliche Enthalpie $n \cdot H^F(V)$ brauchen. Hier der unmittelbare Vergleich

Perfekter Kristall	Kristall mit n Leerstellen
0 Leerstellen	n Leerstellen
Es gibt nur eine Anordnungsmöglichkeit der 0 Leerstellen bzw. der N Atome	Es gibt viele Anordnungsmöglichkeiten der n Leerstellen.
S₀ = 0	S_n = S(n) ≥ 0
Damit ist $G_0 = H_0 - T \cdot 0$ H_0	G_n enthält die zusätzlichen Enthalpie um n Leerstellen zu bilden und die zusätzliche Entropie: $G_n = H_0 + n \cdot H^F(V) - T \cdot S(n)$
<p>Das Minimum der freien Enthalpie wird bei einer bestimmten Zahl von Leerstellen erreicht sein, diese Gleichgewichtszahl bestimmt sich aus</p> $\frac{dG(n)}{dn} = H^F(V) - T \cdot \frac{dS(n)}{dn} = 0$	

- Wir müssen nun nur noch **S(n)** berechnen. Mit der [Entropieformel](#) $S = k \cdot \ln(p^i / \sum p^i)$ von Boltzmann ist das leicht (haha) möglich.
- Die Frage ist zunächst, wieviel **Mikrozustände** p^i es zum **Makrozustand** "i = n Leerstellen verteilt auf N Plätze" gibt, wobei Leerstellen - im [Gegensatz zu Würfeln](#) - **ununterscheidbar** sind. Außerdem kann natürlich nur immer eine Leerstelle auf einem Platz sitzen. Die Zahl der Mikrozustände ergibt dann das p^i für die Formel.
- Das ist eine Standardaufgabe aus der [elementaren Kombinatorik](#). Die Formel dazu ist leicht herleitbar; wir betrachten dazu eine Tabelle der Möglichkeiten beginnend bei **n = 0**.

n (= i)	p_n =	Kommentar
0	1	Es gibt genau eine Möglichkeit keine Leerstelle zu haben: Alle Atome auf ihren Plätzen.
1	N	Es gibt N Plätze für die 1. Leerstelle und damit N Mikrozustände
2	$\frac{N \cdot (N - 1)}{2}$	Es gibt N Plätze für die 1. Leerstelle und noch N - 1 Plätze für die 2. Leerstelle. Auch wenn wir die Leerstellen unterscheiden könnten, bringt vertauschen jedoch nichts neues - die Anordnungen sind ununterscheidbar . Wir müssen also noch durch 2 dividieren
3	$\frac{N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2)}{2 \cdot 3}$	Vertauschen aller 3 Leerstellen bringt nichts neues da die möglichen Anordnungen auch ununterscheidbar sind, wir müssen deshalb durch 6 = 2 · 3 dividieren
...	...	usw.
n	$\frac{N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2) \cdot \dots \cdot (N - (n - 1))}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n}$	Wir haben ein offenkundiges Bildungsgesetz. Der Nenner ist per definitionem n! gesprochen "Enn Fakultät"
n	$\frac{N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2) \cdot \dots \cdot (N - (n - 1))}{n!} \cdot \frac{(N - n)!}{(N - n)!}$	Kleiner Trick: Wir erweitern mit (N - n)! und erhalten

n	$\frac{M}{n! \cdot (N-n)!} = \binom{N}{n}$	Das ist eine so häufige Formel, dass sie einen eigenen Namen und Symbol hat: $\binom{N}{n} = \text{Binomialkoeffizient}$
-----	--	---

➤ Zur Berechnung von $S(n)$ bräuchten wir noch $p_0 = \sum p_i$.

- In aller Regel, [wie schon ausgeführt](#), kann man sich aber die explizite Berechnung ersparen, wir werden gleich sehen warum. Die Entropieformel lautet jetzt

$$S_n = k \cdot \ln \frac{p_n}{p_0} = k \cdot \ln p_n - k \cdot \ln p_0$$

- Der zweite Term ist eine Konstante; wir können sie mit S' bezeichnen. Die Entropieformel heißt dann $S_n = k \cdot \ln p_n - S'$, oder mit der Formel für p_n

$$S_n = k \cdot \ln \left(\frac{M}{n! \cdot (N-n)!} \right) - S' = k \cdot \left(\ln M - \ln n! - \ln (N-n)! \right) - S'$$

➤ Damit ist die Errechnung der Gleichgewichtszahl an Leerstellen über $dG(n)/dn = 0$ jetzt eine **mathematische** Aufgabe geworden.

- Im wesentlichen ist $dS(n)/dn$ zu bilden, also

$$\frac{dS_n}{dn} = k \cdot \frac{d}{dn} \left(\ln M - [\ln n! + \ln (N-n)!] \right) - S'$$

- Wir sehen sofort, daß der Term S' herausfällt, wir müssen ihn zur **Berechnung von Gleichgewichten** also gar nicht kennen - und das gilt ganz generell, [wie schon gleich zu Beginn bemerkt!](#)

➤ Die mathematische Aufgabe reduziert sich auf die Berechnung von

$$\frac{d [\ln n!]}{dn} + \frac{d [\ln (N-n)!]}{dn} = 0$$

➤ Da man Funktionen mit Fakultäten nicht so recht differenzieren kann (sie sind ja gar nicht stetig) ist es jetzt notwendig, einige [Näherungen](#) zu machen:

➤ **Mathematische Näherung:** Anwendung der einfachsten Version der **Stirlingschen Formel** für Fakultäten

$$\ln x! \approx x \cdot \ln x$$

- Diese simple Formel generiert nicht nur einen ganz gut passenden Zahlenwert für nicht zu kleine x , z.B. $x = 17$, sondern produziert auch eine **stetige** Funktion, d.h. sie liefert auch Werte für z.B. $x = 17, 31$. Was **17, 31!** bedeuten mag lassen wir mal offen - aber auf jeden Fall können wir mit dieser Näherung jetzt differenzieren.

➤ **Physikalische Näherung:**

$$n \ll N$$

$$N - n \approx N$$

- Das ist gerechtfertigt, da die Zahl der Leerstellen immer viel kleiner sein wird als die Zahl der Atome.

➤ Weiterhin benutzen wir eine einfache **Definition:**

$$\frac{n}{N} = c_V = \text{absolute Konzentration an Leerstellen.}$$

Konzentrationen wie oben definiert haben *keine* Maßeinheit; die Konzentration **0,01** entspricht **1 %** Leerstellen bezogen auf die *Zahl der Atome*. Statt *Prozent* benutzt man aber gerne folgende Abkürzungen:

- **ppm** = parts per million = 10^{-6}
- **ppb** = parts per billion = 10^{-9}

(Daß die **amerikanische Billion** der **deutschen Milliarde** (= 10^9) und **nicht** der *deutschen Billion* (= 10^{12}) entspricht ist ein Quell ständiger Irrtümer in allen deutschen Zeitungen.

Gebräuchlich ist auch noch

- **ppt** = parts per trillion = 10^{-12} (nicht mit "parts per thousand" zu verwechseln; das gibt es nicht als Abkürzung!!!).
- **ppqt** = parts per quadrillion = 10^{-15}

Kleinere Konzentrationen sind i.a. nicht meßbar; deshalb gibt es keine gebräuchlichen Abkürzungen nach **ppqt** - wohl aber für Vorsilben!

Man kann Konzentrationen natürlich auch auf ein bestimmtes Volumen beziehen (dann ist die Einheit cm^{-3}), auf **1 mol** einer Substanz oder auf *Partialdrücke*. Man muß höllisch aufpassen, daß man hier keine Fehler macht - im Link gibt es dazu viele Details.

Die nun recht einfache Mathematik überlassen wir einer Übungsaufgabe.

Übung 5.3-2

Berechnung der
Gleichgewichtskonzentration an
Leerstellen

Als Ergebnis erhalten wir für die **Leerstellenkonzentration** im thermodynamischen Gleichgewicht

$$c_V = \exp - \frac{H^F(V)}{kT}$$

Das ist die in einem vorhergehenden Kapitel bereits postulierte Formel. Aber jetzt haben wir sie aus "**first principles**" hergeleitet!

Dies bedeutet, daß für *thermodynamisches Gleichgewicht* eine ganz bestimmte Konzentration **$c_V(T)$** an Leerstellen *benötigt wird*.

Kristalle ganz *ohne* Leerstellen bei endlicher Temperatur oder mit der falschen Anzahl, sind *nicht* im **chemischen GG**! Über chemisches **GG** reden wir deshalb, weil wir **GG** bezüglich einer *Teilchenzahländerung* ausgerechnet haben. Die "Teilchen" in diesem Fall waren Leerstellen.

Der jeweilige Wert der Gleichgewichtskonzentration *sinkt exponentiell* (Minuszeichen im Exponenten beachten!) mit der Bildungsenthalpie und *steigt exponentiell* mit der Temperatur. Wer Probleme mit der Visualisierung von Exponentialfunktionen hat, betätigt den Link

Wir können diese ausführliche Betrachtung jetzt sofort verallgemeinern, denn sie gilt analog auch für *andere* atomare Fehlstellen:

Nehmen wir die **Bildungsenthalpie der Eigenzwischengitteratome $H^F(i)$** , haben wir die Gleichung für die *Gleichgewichtskonzentration an Eigenzwischengitteratomen*.

Nehmen wir eine spezifische Enthalpie zur Beschreibung des Einbaus eines Fremdatoms, **$H^F(FA)$** , beschreiben wir die **Löslichkeit** eines Fremdatoms, d. h. die optimale Konzentration bei einer bestimmten Temperatur. **$H^F(FA)$** beschreibt dabei die Energie die am aufbringen muß, um ein Fremdatom ins Gitter einzubauen.

Hier muß man allerdings ein bißchen aufpassen. Während man zur *Erzeugung*, d.h. zum Einbau einer Lehrstelle oder eines **ZGA** *immer* Energie *aufwenden* muß, kann **$H^F(FA)$** auch mal *negativ* sein, d.h. man *gewinnt* Energie durch Einbau eines Fremdatoms (Kristallatome haben lieber ein Fremdatom als Nachbar, als eines der eigenen Sorte). Auch kann **$H^F(FA)$** sehr klein sein (d.h. es ist dem Kristall dann ziemlich egal, wer auf den Gitterplätzen sitzt).

- ✓ Solange die Konzentrationen klein sind, d.h. die diversen atomaren Fehlstellenarten sich gegenseitig "nicht sehen", sind alle Konzentrationen einfach additiv - **GG** verlangt nach der jeweils richtigen Konzentration **aller** im System machbaren atomaren Fehlstellen.
- ✓ In jedem Fall erfordert das Minimum der freien Enthalpie, daß eine bestimmte Konzentration an atomaren Fehlstellen vorhanden sein **muß**. Für hohe Bildungs- oder Löslichkeitsenthalpien oder niedrige Temperaturen kann diese Konzentration beliebig klein werden, **mathematisch** Null wird sie jedoch nie!
- **Physikalisch** Null ist eine Konzentration aber spätestens dann, wenn weniger als **ein** atomarer Defekt auf alle Atome des betrachteten Kristalls kommen. Dies ist bei makroskopischen (mit dem bloßen Auge sichtbaren) Kristallen rund und roh bei Konzentrationen von $c \approx 10^{-21}$ der Fall.
- Meßtechnisch sind allerdings schon Konzentrationen von $c \leq 10^{-10}$ meist nicht mehr direkt erfaßbar. Das schließt aber **nicht** aus, daß atomare Defekte in derart kleinen Konzentrationen trotzdem noch die Eigenschaften eines Materials beeinflussen können.

Entstehung und Vernichtung von intrinsischen atomaren Fehlstellen

- ✓ Die Thermodynamik schreibt einem Kristall zwingend vor, wieviele Leerstellen und Eigenzwischengitteratome er im thermodynamischen Gleichgewicht und einer gegebenen Temperatur haben muß. Bei einem Wechsel der Temperatur ändert sich die Gleichgewichtskonzentration, und das bedeutet, dass atomare Fehlstellen entweder erzeugt oder vernichtet oder werden müssen - je nachdem ob wir die Temperatur erhöhen bzw. erniedrigen
- Wie kann ein Kristall in der Realität **AF's** erzeugen oder vernichten? Ein Atom kann ja nicht einfach so verschwinden (und an der Oberfläche wieder auftauchen) wie wir das mit der Mathematik postulieren.
- Umgekehrt, wie kann eine vorhandene Leerstelle verschwinden? Indem sie mit einem Eigen-**ZGA** **rekombiniert**, OK; aber da es in der Regel sehr viel weniger **ZGA's** als Leerstellen gibt, wird das nicht viel nützen.
- ✓ Die Antwort ist einfach im Prinzip und komplex in der Praxis:
 - Erzeugung und Vernichtung von **AF's** geschieht mit Hilfe anderer Defekte; insbesondere Versetzungen und Korngrenzen. Beide Defektsorten können **AF's** emittieren oder absorbieren.
 - In [Kapitel 10](#) werden wir lernen wie das geht (und was dabei mit den Korngrenzen und Versetzungen geschieht). Die Links führen auf Unterkapitel mit relevanten Bildern, die aber auch schon in dem hier diskutierten Zusammenhang sofort verständlich sind:
 - [AF's und Versetzungen](#)
 - [AF's und Korngrenzen](#)
 - Darüberhinaus können **AF's** formal verschwinden, indem sie sich zu größeren Defekten, z.B. "Voids" oder Versetzungsringen zusammenlagern - das hatten wir schon [früher angesprochen](#).
- ✓ .Wenn man ein bißchen weiterdenkt, wird jedoch sofort klar, dass für alle diese Prozesse Zeit benötigt wird, da die **AF's** erstmal die "Partner finden (oder verlassen) müssen. Dazu müssen sie diffundieren.
 - Die Einstellung eines neuen Gleichgewichts wird also schnell erfolgen können, falls die **AF's** sehr beweglich sind. Falls sie aber nur langsam und träge im Gitter herumdifundieren, kann es auch sehr lange dauern - Stunden, ein Menschenalter, ein Millenium, ein Alter des Universums.
- ✓ Was wir hier betrachten ist der **Weg ins Gleichgewicht** - die Kinetik. Sie wird uns ein eigenes Kapiutel wert sein!

Einige Zahlen




- ✓ Wie groß sind **reale** Bildungsenergien und Konzentrationen?

- Zunächst gilt (fast) immer

$$H^F(i) > H^F(v)$$

- d.h. die Konzentration an Leerstellen wird i.d.R. viel größer sein als die Konzentration an Eigenzwischengitteratomen. Die große Ausnahme hier, wie auch bei vielen anderen Eigenschaften, ist **Silizium**. Im [Link](#) sind einige der bemerkenswerten speziellen Eigenschaften von **Si** zusammengefaßt.
- Typische Werte für die Bildungsenthalpien der Leerstellen sind:

Kristall	$H^F(V)$ [eV]
Ag	1,1
Al	0,76
Au	0,98
Cu	1,0
Si	? 2,0 - 4,5 nicht eindeutig geklärt

-  Damit erhält man als groben Richtwert für die maximale *Leerstellenkonzentration am Schmelzpunkt* der gebräuchlichen Metalle, $c^V(\text{max}) \approx 10^{-4}$
-  Bei **Si**, anderen Halbleitern und kovalent gebundenen Kristallen ist die maximale Konzentration aber *viel kleiner* und nicht direkt meßbar - und trotzdem von überragender Wichtigkeit, wie wir noch sehen werden.
-  In nächsten Unterkapitel wollen wir uns noch etwas detaillierter mit der Konzentration atomarer Fehlstellen beschäftigen, wie sie durch die hier abgeleitete Formel beschrieben wird.

<h2 style="margin: 0;">Fragebogen</h2>
<p style="margin: 0;">Multiple Choice Fragen zu 5.3.3</p>

5.3.4 Darstellungen der Konzentrationsfunktion

Direkte- und Arrheniusdarstellung

Die simple Exponentialfunktion, wie sie bei der Berechnung der Leerstellenkonzentration auftrat, wird uns in ähnlicher Form noch oft begegnen. Es lohnt sich, einige Eigenschaften und Darstellungsarten kurz zu betrachten.

Zunächst soll die Formel genauer betrachtet werden:

$$c_V = \exp - \frac{H^F(V)}{kT}$$

Die wesentliche **Variable** ist die Temperatur T ; die Bildungsenergie H^F ist dagegen ein **Materialparameter**, für einen gegebenen Kristall und Leerstellensorte steht sie fest.

Mathematisch gesehen müssen wir also folgende Funktionen betrachten

$$y = \exp \frac{1}{T} = \frac{1}{\exp (1/T)}$$
$$y = \exp - H = \frac{1}{\exp H}$$

Wer vergessen hat, wie [Exponentialfunktionen aussehen und wie man damit rechnet](#), tut gut daran, den entsprechenden Basismodul zu konsultieren

Es ist unmittelbar klar, daß für gegebenes H , y mit T **exponentiell ansteigt** und für gegebenes T mit ansteigendem H **exponentiell fällt**. Für $T=\infty$ oder $H=0$ erhält man $y=1$, oder, falls wir den etwas allgemeineren Fall $y=A \cdot \exp - (H/T)$ betrachten, den Vorfaktor A .

Im [Link](#) kann man mit diesen Funktionen etwas "spielen", wobei realistische Werte für Bildungsenthalpien und Temperaturen verwendet werden.

Jedenfalls wird die Leerstellenkonzentration mit zunehmender Temperatur dramatisch ansteigen und mit abnehmender Temperatur stark zurückgehen. Wir fragen uns natürlich, wo all die Leerstellen **herkommen**, die bei höherer Temperatur für das Gleichgewicht benötigt werden, bzw. wohin sie **verschwinden**.

Das ist die Frage nach dem **Weg ins Gleichgewicht**, der **Kinetik** - sie wird uns in [Kapitel 6](#) ausführlich beschäftigen. Hier akzeptieren wir erstmal, dass der Kristall Mittel und Wege dazu kennt.

Was wir hier schon sehen können, ist daß die Leerstellen auf jeden Fall **beweglich** sein müssen - wenn sie nicht **diffundieren** können, können sie auch nicht ihre Konzentration verändern.

Die direkte graphische Darstellung der Leerstellenkonzentration ist aber nicht sehr aufschlußreich - sie ist nur in einem kleinen Temperaturbereich wesentlich von Null verschieden.

Falls man Leerstellenkonzentrationen experimentell mißt, und die (mit experimentellen Fehlern behafteten) Meßpunkte direkt über die Temperatur aufträgt, wird man nicht leicht erkennen können, ob die Meßpunkte einer **exp** - Funktion folgen.

Es ist eine gute Praxis, die Darstellung von Meßpunkten so vorzunehmen, daß sie bezüglich der relevanten Theorie auf einer **Geraden** liegen sollten. Wir können nicht nur sehr leicht ohne Rechnung erkennen, ob eine Menge von Punkten eine Gerade definiert, wir können auch sehr leicht die Ausgleichsgerade errechnen und damit die Meßpunkte quantitativ auswerten.

Man sollte aber bei der Wahl der Skalen nicht übertreiben. Experimentatoren wissen, daß man jede Kurve zu einer Geraden verbiegen kann, wenn man die Meßpunkte lange genug doppelt logarithmisch aufträgt. Was man alles durch [Skalenänderungen](#) machen kann ist im Link gezeigt.

Für die Leerstellenkonzentration $c_V=A \cdot \exp - (H^F/kT)$ (mit A = Vorfaktor ≈ 1 um den allgemeinsten Fall zu haben) erhalten wir eine Gerade, wenn wir folgende Substitutionen vornehmen.

$$y = \ln c \quad (\text{oder } \log c)$$

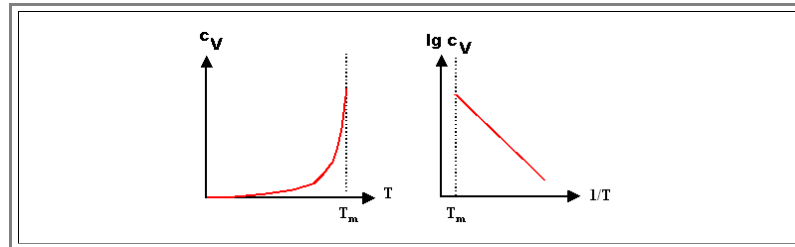
$$x = 1/kT$$

- Damit erhalten wir die sog. **Arrhenius Darstellung** der Leerstellenkonzentration als Geradengleichung.

$$y = \ln A - \frac{H^F}{k} \cdot x$$

- Die Steigung der **Arrheniusgeraden** enthält direkt die **Bildungsenthalpie**, der **y**-Achsenabschnitt für **1/kT=0**, d.h. für **T=∞**, den Vorfaktor (**A**). Üblich ist die Auftragung als **log c**, und nicht als **ln c** - die Konzentrationen sind dann direkt in den uns vertrauten Zehnerpotenzen ablesbar.

Wie das schematisch aussieht ist in der Figur gezeigt



Phasendiagrammdarstellung

Die abgeleiteten Formeln gelten, wie schon angemerkt, **im Prinzip** für jede Art von atomarer Fehlstelle, insbesondere auch für extrinsische Fehlstellen, also für **Fremdatome**. Man sollte sich aber sehr klar darüber sein, dass der Ausdruck "**im Prinzip**" jetzt auch Fälle einschließt, die bei intrinsischen Fehlstellen zwar nicht verboten sind, aber in der Praxis nicht vorkommen. Insbesondere kann passieren:

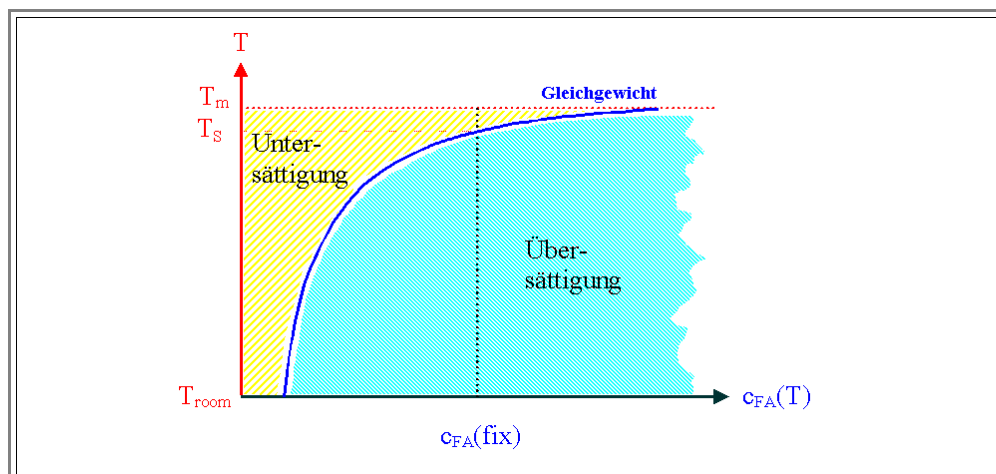
- Die "Bildungsenergie", oder besser Löslichkeitsenergie, kann auch sehr klein sein. Dann bekommen wir schlicht sehr hohe Gleichgewichtskonzentrationen.
- Die Löslichkeitsenergie kann sogar **negativ** sein. Das heißt schlicht, dass die Atome in einem gegebenen Elementkristall, lieber ein fremdes Atom als Nachbarn haben, als ein Atom der eigenen Sorte. Unsere Gleichgewichtskonzentrationen ergeben dann keinen Sinn mehr (wir haben die Näherung benutzt, dass die Konzentration der Defekte viel kleiner ist als die der Kristallatome) - wir haben die schlichte Tatsache, dass jede Konzentration an Fremdatomen gelöst werden kann.

Darüberhinaus gibt es einen weiteren großen Unterschied der extrinsischen zu den intrinsischen Fehlstellen:

- Es gibt zwar für jede Temperatur eine definierte **Gleichgewichtskonzentration**, die **tatsächliche** Konzentration ist aber ziemlich unveränderlich, da Fremdatome ja nicht einfach entstehen oder verschwinden können - im Gegensatz zu intrinsischen Fehlstellen. Trotzdem können wir auch extrinsische Fremdatome in die entstehende Systematik einbeziehen.

Für die Darstellung der Gleichgewichtskonzentration von **substitutionellen** oder **interstitiellen Fremdatomen** ist es jedoch vorteilhaft, die Konzentration **direkt** über die Temperatur aufzutragen; also nicht die Arrheniusdarstellung zu wählen.

- Außerdem wird das Diagramm auch noch um **90°** gedreht; wir erhalten dann die sogenannte **Phasendiagramm Darstellung**.
- Das sieht dann zunächst so aus.



Betrachtet wird auch nur der interessante Temperaturbereich; in dem Beispiel das Intervall zwischen Raumtemperatur ($T_{\text{room}}=T_R$) und dem Schmelzpunkt (T_m).

Die durchgezogenen blaue Kurve gibt die Gleichgewichtskonzentration $c_A(GG)$ irgendeines Fremdatoms in einer Matrix an, z.B. Sn in Pb. Der exponentielle Verlauf der **Gleichgewichtskonzentration** ist angedeutet.

Im Gegensatz zu Leerstellen und Zwischengitteratomen, können Fremdatome aber ihre Konzentration so gut wie nicht ändern - was drin ist ist drin! Unser Stück Blei hat eine bestimmte "Dreck"konzentration von seiner Vorgeschichte her **fest vorgegeben**; sie kann sich beim Erhitzen oder Abkühlen eines Stück Bleis nicht (wesentlich) ändern.

Die blau gestrichelte Linie zeigt deshalb die **feste** Konzentration $c_A(\text{fix})$ des Fremdatoms.

Wir können sofort eine ganze Reihe von Schlüssen ziehen:

1. **Gleichgewicht** kann für die **gegebene** Konzentration nur bei einer **einzigsten** Temperatur T_S vorliegen (oder auch gar nicht), bei dieser Temperatur, sagt man in diesem Fall, ist der Kristall bezüglich des betrachteten Fremdatoms **gesättigt**.

Bei jeder anderen Temperatur ist der Kristall bezüglich des betrachteten Fremdatoms entsprechend **über-** oder **untersättigt** - die freie Enthalpie ist **nicht** im Minimum.

2. Die Gleichgewichtskonzentration oder, wie wir das jetzt nennen, die **Löslichkeit** nimmt generell für hohe Temperaturen stark zu. Dies bedeutet, daß heiße Kristalle eine starke **Tendenz zur Verschmutzung** haben.

Wird z.B. ein extrem sauberer **Si - Wafer** kräftig erwärmt (bei der Herstellung integrierter Schaltungen wird das oft vorkommen), werden viele Atome, die z.B. über den Waferhalter in Kontakt zum **Si** kommen, in das Kristallgitter eingebaut **weil das die freie Enthalpie erniedrigt!**

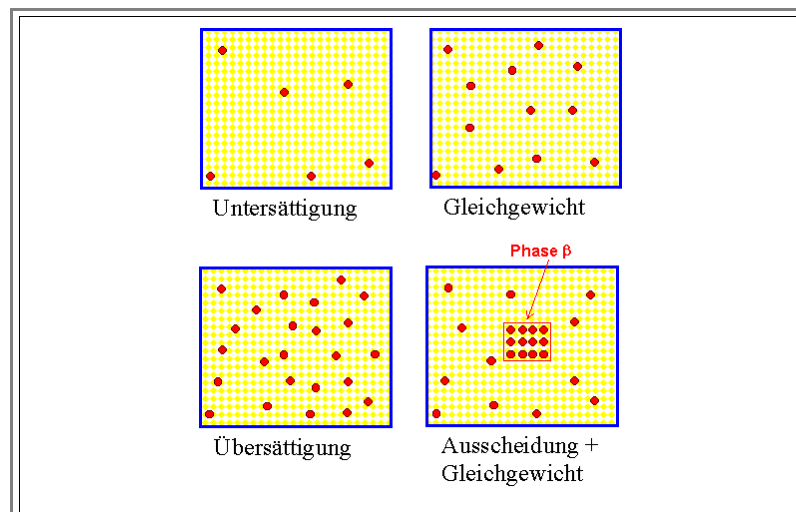
Beim Abkühlen werden sie allerdings nicht wieder verschwinden und dann eben übersättigt sein, Denn wohin sollen sie gehen: die Oberfläche ist weit, dort werden allenfalls einige wenige verschwinden können. Und unser **Si** Wafer ist jetzt "dreckig".

3. Die freie Enthalpie ist also so **gut wie nie** im möglichen absoluten Minimum bzgl. des betrachteten Fremdatoms. Es ist auch nicht realistisch erreichbar, der Kristall kann jetzt nur noch die **zweitbeste** Lösung anstreben:

Bei **Untersättigung** ist der **Entropieanteil zu klein**, jede Änderung einer statistischen Verteilung würde ihn noch kleiner machen. Deshalb bleiben im Untersättigungsbereich die Fremdatome i.d.R. **atomar gelöst**.

Im **Übersättigungsbereich** ist jedoch der **Energieanteil zu groß**. Hier ist es nicht grundsätzlich ausgeschlossen, daß eine andere Konfiguration, z.B. die Bildung von Ausscheidungen der Fremdatome, eine insgesamt günstigere freie Enthalpie liefert als die statistische Verteilung

Wir erhalten beispielsweise folgenden Konfigurationen



Gleichgewicht bezüglich des Fremdatoms **B** in der Matrix mit Atomen der Sorte **A** liegt rechts oben vor (Hier wäre $\partial G / \partial n_B = 0$, d.h. jede Änderung der Zahl der Fremdatome der Sorte **B** vergrößert die freie Enthalpie **G** des Systems).

Links oben ist das System **untersättigt**. Das System muß damit leben; es gibt keine Möglichkeit ohne Hilfe von außen (d.h. ein Fremdatomangebot) einen günstigeren Zustand zu erreichen.

Links unten ist das System **übersättigt**. Damit muß es aber nicht leben, denn jetzt kann es was tun: Es bildet eine Ausscheidung; rechts unten gezeigt

Rechts unten ist das System **bezüglich der atomar gelösten Fremdatome** wieder im Gleichgewicht, da es alle überschüssigen Fremdatome in einer **Ausscheidung** untergebracht hat. Da das absolute Minimum der freien Enthalpie unter der Randbedingungen $c_{\text{Fremdatome}} = \text{konstant}$ nicht erreichbar ist, bleibt dem System nur diese **zweitbeste** Lösung, ein **metastabiles** Gleichgewicht mit Ausscheidungen.

Allerdings haben wir im rechten Bild jetzt eine Mischung von **zwei Phasen**:

- Die Phase α , bestehend aus einer **GG-Lösung** der Atome **B** in dem Wirtskristall **A**.
- Die Phase β bestehend aus einer **Ausscheidung** gebildet aus **B** Atomen (und meist auch **A**-Atomen).

- Ob eine solche **Mischphasen-Konfiguration**, d.h. gleichzeitiges Vorliegen der α und β Phasen zur kleinstmöglichen freien Enthalpie führt, ist *nicht* von vorne herein klar. Vielleicht wäre es insgesamt günstiger, eine Übersättigung beizubehalten, oder Ausscheidungen in einer Mischform (einem *Mischkristall*), z.B. A_2B_3 oder A_3B_4 , zu formen.
- Es ist klar was zu tun ist, um entscheiden zu können was geschieht: Für *jeden* denkbaren Fall wird die freie Enthalpie G berechnet; *die Konfiguration mit dem kleinsten G gewinnt*.
 - Leider ist das leicht gesagt, aber schwer getan. Die Berechnung von freien Enthalpien ist nicht immer so einfach wie bei Leerstellen, außerdem sind sich verschiedene Konfigurationen im Zahlenwert sehr ähnlich, so daß man schon sehr genau rechnen muß, um entscheiden zu können, welche die kleinere freie Enthalpie besitzt. Heutzutage gibt es aber Software, die das ganz gut beherrscht.
- Hier kommt aber immer noch das *Experiment* zum Tragen: Welche von vielen möglichen Konfigurationen bei einer gegebenen Zusammensetzung und Temperatur vorliegt wird experimentell bestimmt und in ein *Phasendiagramm* eingetragen, das nichts anderes ist als die Erweiterung des obigen Bildes auf Konzentrationen des "Fremdatoms" von 0% bis 100%.
- Damit wollen wir uns im nächsten Kapitel etwas genauer befassen.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.3.4

5.3.5 Merkpunkte zu Kapitel 5.3: Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Naturgesetz: Von allen nach dem 1. Hauptsatz erlaubten **Makrozuständen** sind im **thermodynamischen Gleichgewicht** immer nur die **"unordentlichsten"** realisiert.

Als quantitatives Maß für die Unordnung in einem System wird die **Entropie S** definiert.

Naturgesetz: Mit zunehmender Temperatur nimmt die Unordnung und damit **S** zu.

Die beiden "Naturgesetze" lassen sich durch die Definition von **thermodynamischen Potentialen** zusammenfassen und quantifizieren. Gleichgewicht liegt vor, falls das passende Potential ein Minimum hat.

Die freie Energie **F** beschreibt den Fall konstanten Volumens.

Die freie Enthalpie **G** beschreibt den Fall konstanten Drucks und ist deshalb für Festkörper wichtig.

Für spontan (= in Richtung Gleichgewicht **vorwärts** in der Zeit) ablaufende Vorgänge gilt:

Im Gleichgewicht ist **$dG = 0$** .

Dies ist die einzige Grundgleichung der Physik, die eine **Richtung der Zeit** enthält!

Fast immer gelten gleichzeitig Nebenbedingungen, die berücksichtigt werden müssen.

Beispiel: Die Auflösung von Salz in Wasser hat als Nebenbedingung eine Verknüpfung der Zahl an **Na^+** , **Cl^-** und **$NaCl$** Teilchen.

Die partielle Ableitung $\partial G / \partial n_i$ eines thermodynamischen Potentials nach einer Teilchenzahl heißt das **chemische Potential μ_i** des betreffenden Teilchens Nr. **i** .

Die Gleichgewichtsbedingung mit Hilfe eines thermodynamischen Potentials erlaubt sofort ein tiefes Verständnis von temperaturgetriebenen Vorgängen (z.B. Gefrieren / Schmelzen); auch schon ohne quantitative Definition der Entropie.

Die Entropie eines Makrozustandes kann dann als Wahrscheinlichkeit des Vorliegens dieses Makrozustandes angesehen bzw. sogar definiert werden.

Zur Berechnung der Entropie **S** müssen wir "nur" die Zahl der der möglichen **Mikrozustände p_i** wissen, mit denen sich der Makrozustand Nr. **i** realisieren läßt.

Beispiel: **n** Leerstellen in Kristall mit **N** Atomen definiert **Makrozustand**. Zahl Anordnungsmöglichkeiten = Zahl Mikrozustände.

$$F = U - T \cdot S$$

$$G = H - T \cdot S$$

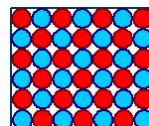
$$dG(n_i, T, \dots) =$$

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot dn_i + \frac{\partial G}{\partial T} \cdot dT + \dots < 0$$

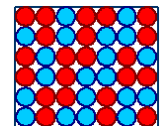


$$dn_{NaCl} = - dn_{Na} = - dn_{Cl}$$

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i = \text{chem. Potential}$$



Makrozustand
"geordneter Kristall"
 $p = 1$



Makrozustand
"ungeordneter Kristall"
 $p = \text{sehr groß}$

Die Entropie ist dann durch die nebenstehende "Boltzmannformel" definiert.

- Man kann statt p_i auch die Wahrscheinlichkeit $w_i = p_i / \sum p_i$ eines Zustandes nehmen, das verschiebt jedoch nur den unbestimmten Nullpunkt der Skala.

$$S = k \cdot \ln p_i$$

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.3

5.4. Phasengleichgewichte und Phasendiagramme

5.4.1 Einfache Phasendiagramme

Ein **Phasendiagramm** eines **binären** Systems (aus zwei Teilchensorten bestehend) ist ein **Temperatur - Zusammensetzungs Diagramm**, bei dem die **Konzentration** beider Atomsorten (c_A und c_B , dargestellt in Atom % oder Gewichts % (**aufpassen!**)) von 0 % bis 100 % läuft.

- Für jeden Punkt mit den Koordinaten (c_A, T) oder ($100 - c_B, T$) ist die Zusammensetzung, d.h. die **Phase** (oder die **Phasen**) angegeben.
- Ein Phasendiagramm ist also eine Art **Landkarte** im Kompositions -Temperatur Raum.
- Dabei muß man sich aber stets vergegenwärtigen, daß Phasendiagramme ausschließlich **Gleichgewichtszustände** für das System **AB** darstellen! Wir fragen also nicht mehr "Für wieviel **B** in **A** ist **A** im **GG** mit etwas **B**, sondern nach der kleinstmöglichen freien Enthalpie eines System (= **GG**) für das die Zusammensetzung fest vorgeben ist.

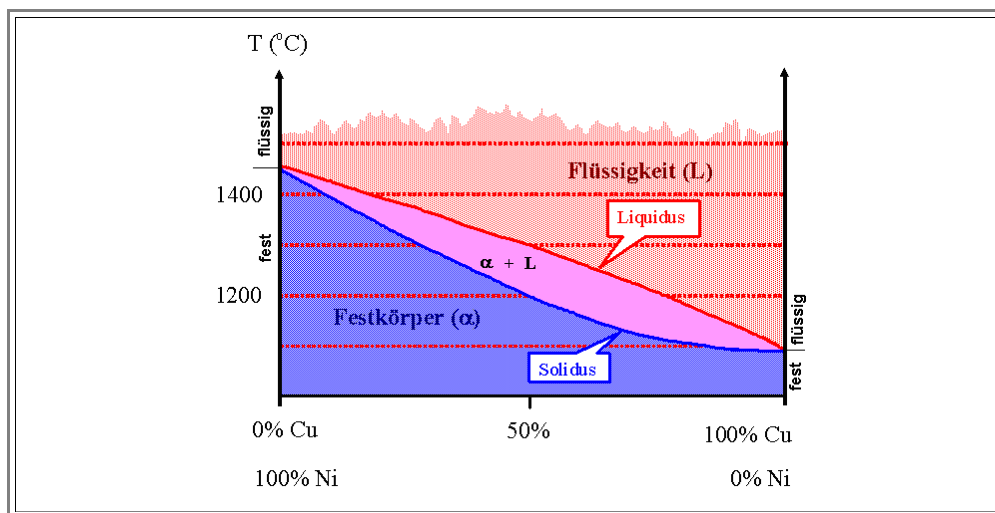
Die schlechte Nachricht ist: Es gibt **keine einfachen** Phasendiagramme! Selbst der einfachste Fall zweier chemisch ähnlicher Substanzen, die gut mischbar sind (d.h. $H^E(FA)$ ist klein) - z.B. im **Cu** und **Ni** oder **Si** und **Ge** System - führt zu einer Reihe von neuen Eigenschaften, die wir in diesem Kapitel kennenlernen werden.

- Es gibt aber auch keine **einfachen** Landkarten **interessanter** Landschaften. Man muß außerhalb einer breittflachen Wüste schon etwas Mühe investieren um die zugehörige Landkarte zu machen, obwohl im Prinzip klar ist was man tut.
- Die gute Nachricht ist nun: Eine Landkarte zu lesen, zu verstehen was sie **beschreibt**, ist viel einfacher als sie zu machen - man muß allerdings die Regeln kennen.

Genauso ist es mit Phasendiagrammen. Um einen Satz aus dem **vorhergehenden Kapitel** sinngemäß zu wiederholen:

- Es ist aber klar, wie ein Phasendiagramm zustande kommt: Für jeden denkbaren Fall wird die freie Enthalpie G berechnet; die Konfiguration mit dem kleinsten G bei der betrachteten Temperatur gewinnt.**

Werfen wir zunächst einen Blick auf ein vergleichsweise sehr einfaches Phasendiagramm, das **Cu - Ni Phasendiagramm**, um einige Eigenschaften und Konventionen kennen zu lernen:



Schauen wir zuerst auf die reine **Ni** oder **Cu** Seite.

- Das "Phasendiagramm" (im Grunde nur ein senkrechter Strich) zeigt **zwei** Phasen: das **flüssige** und das **feste** Metall (in einem **fcc** Gitter). Die Phasenumwandlung findet am Schmelzpunkt statt (**Ni: 1453 °C, Cu: 1083 °C**).
- Hätten wir die Temperaturachse in Richtung höhere Temperaturen weitergeführt, käme als **dritte** Phase der jeweilige Dampf dazu.
- Das muß aber nicht immer so einfach sein. Hätten wir **Fe** oder **Co** genommen, hätten wir innerhalb der festen Phase weitere Phasenübergänge gefunden und eingetragen: Die Temperaturen, bei denen eine **Umwandlung in einen anderen Gittertyp** stattfindet.

Schauen wir nun auf das komplette Phasendiagramm:

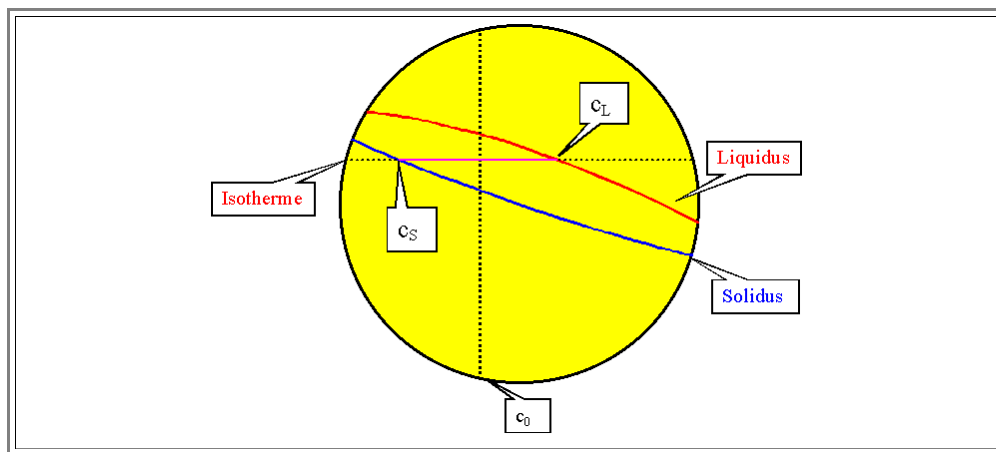
- Zunächst finden wir **keine** Linien, die in Anlehnung an das vorhergehende Kapitel die Löslichkeit des atomaren Defekts **Cu** in **Ni**, oder umgekehrt, angibt. Dies bedeutet, daß beide Atome unbegrenzt im jeweils anderen Kristall lösbar sind, sie formen einen **Mischkristall**, (um genau zu sein, einen **substitutionellen Austauschmischkristall**). Das muß so sein, wenn wir ein **einfaches** Phasendiagramm haben möchten!

- Wir finden nur zwei **Linien**, die verschiedene Phasen voneinander trennen: Die "**Liquiduslinie**", kurz **Liquidus**, oberhalb der nur eine flüssige Phase existiert, und die "**Soliduslinie**", kurz **Solidus**, unterhalb der nur eine feste Phase existiert.
- Eine der oben angesprochenen Regeln ist nun: Die flüssige Phase wird dabei immer mit einem "L", die feste(n) Phase(n) immer mit einem griechischen Buchstaben (α , β , γ ,...) gekennzeichnet.
- Was für eine Phase befindet sich zwischen Liquidus und Solidus? Sie ist mit $\alpha + L$ gekennzeichnet, muß also eine **Mischung** aus zwei Phasen, aus fest und flüssig sein.
- Das ist in der Tat so: Für Wertepaare von Konzentrationen **c** und Temperatur **T**, die innerhalb der vom Solidus und Liquidus geformten "Linse" liegen, wird ein **flüssig - fest Gemisch** vorliegen - allerdings **nicht** mit der beim Mischen von **Cu** und **Ni** eingestellten Konzentration **c!!!**.

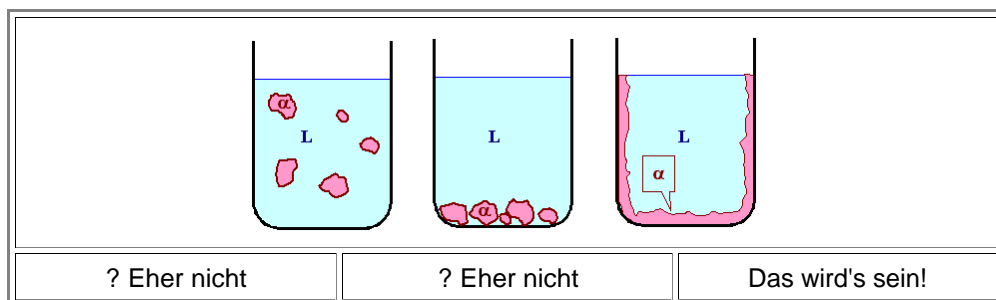
Sehr merkwürdig!!!

- Wir können das dem Phasendiagramm aber nicht ganz direkt ansehen, sondern brauchen dazu eine der Regeln, die man zur Interpretation; zum "Lesen" von Phasendiagrammen benötigt.
- Die Regel ist: Gebiete, in denen eine **Mischphase** ausgewiesen ist, setzen sich aus den beiden Phasen zusammen, die man bei der betrachteten Temperatur auf der linken und rechten Grenze zu einem Einphasengebiet findet.
- Wir werden sofort sehen, daß alle Zustandspunkte **innerhalb** der $\alpha + L$ "Linse" **instabil** sind, das System wird sich in **zwei Teilsysteme** zerlegen wie oben beschrieben. In unserem Beispiel haben wir:
 - Eine **flüssige** Phase mit einer Konzentration die sich aus dem Schnittpunkt der **Liquiduslinie** mit der gewählten **Isotherme** (=Linie konstanter Temperatur, auch **Verbindungsline** genannt (engl. "tie line")) ergibt.
 - Eine **feste** Phase mit einer Konzentration, die sich aus dem Schnittpunkt der **Isotherme** mit der **Soliduslinie** ergibt.

Um das besser zu verstehen bemühen wir eine Graphik:

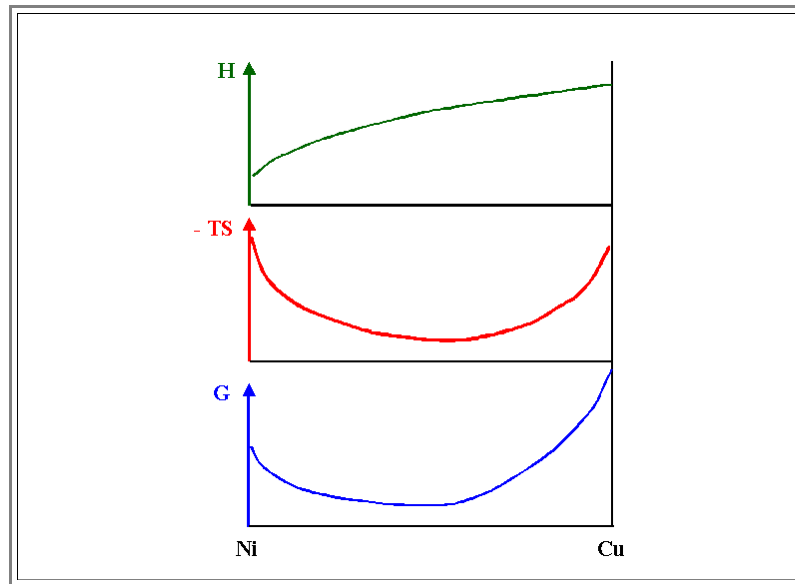


- Der gelbe Kreis zeigt einen Ausschnitt aus einem Phasendiagramm mit einer Liquidus- und Soliduslinie. Die Zusammensetzung unseres Substanzgemisches sei durch **c₀** gegeben, die Temperatur durch die gezeigte Isotherme. Wir sind mit diesen Parametern im $\alpha + L$ Bereich des Phasendiagramms.
- Vorliegen wird eine Mischung aus einer **festen** Phase mit der Zusammensetzung **c_S** und einer **flüssigen** Phase mit der Zusammensetzung **c_L**.
- Wie sieht das nun aus? Darüber sagt das Phasendiagramm direkt **gar nichts** - aber wir können ja mal nachdenken.
- Wir nehmen einen Behälter, einen "Tiegel", in dem wir eine Mischung aus **Cu** und **Ni** aufschmelzen. Für hohe Temperaturen ist alles flüssig; für tiefe Temperaturen ist alles fest - wie das "aussieht" ist hinreichend klar. Spannend ist nur der **L + α** Bereich. Was können wir erwarten?



- Werden kleine α -Bröckchen in der Flüssigkeit herumschwimmen wie links gezeigt? Wohl kaum, denn das spezifische Gewicht der festen Phase ist in der Regel höher als das der flüssigen Phase (außer bei Wasser, **Si** und einigen wenigen anderen Exoten).
- Wir erwarten dann zumindest, daß die α -Bröckchen am Boden liegen, wie in der Mitte gezeigt (oder wie die Eiswürfel im Wasser oben schwimmen).

- Aber auch das ist nicht sehr realistisch, denn die feste Phase wird sich zuerst dort bilden, wo es beim Abkühlen am kältesten ist. Und das ist immer an der Wand des Tiegel - wo sonst? Schließlich kann die Abkühlung nur "von außen" kommen. Wir erwarten also, daß das ganze so aussieht wie rechts außen gezeigt.
- Wie groß der jeweilige Anteil der festen und flüssigen Phase ist, und wie das Ganze weitergeht wenn man nun ein bißchen weiter abkühlt, wird im nächsten Unterkapitel weiter ausgeführt. Hier wollen wir uns erstmal um den Grund für dieses Verhalten kümmern.
- Damit haben wir das Phasendiagramm und erste Auswirkungen *beschrieben* - mit einer Menge von *unbewiesenen Behauptungen*. Aber jetzt wollen wir zumindest qualitativ *verstehen* wie ein solches "einfaches" Phasendiagramm zustandekommt. Die herausragende Eigenschaft ist offensichtlich, daß in bestimmten Temperatur - Zusammensetzungsbereichen (innerhalb der "Linse"), zwei Phasen im Gleichgewicht *koexistieren*.
- Im Umkehrschluß bedeutet dies, daß eine *einfache Phase*, egal ob fest oder flüssig, in diesem Bereich *nicht* stabil ist. Die Behauptung ist dann, daß das Minimum der freien Enthalpie mit nur *einer* Phase nicht erreichbar ist. Falls wir das beweisen können, haben wir dieses einfache Phasendiagramm "verstanden".
- Wir schauen uns dazu die freien Enthalpien der jeweiligen Phasen als Funktion der Zusammensetzung und Temperatur an. Dies ist im nächsten Diagramm schematisch dargestellt



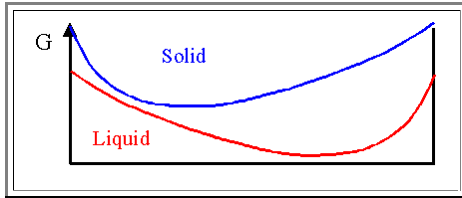
■ Betrachten wir die drei rein schematischen Kurven. Es kommt überhaupt nicht darauf an, wie sie wirklich aussehen, die generellen Trends und die Schlußfolgerungen, die wir daraus ziehen, sind immer richtig.

- Die *Enthalpie* (oder, wer das lieber hat, die *innere Energie U*) wird von irgendeinem Wert beim **Ni** zu irgendeinem Wert beim **Cu** verlaufen. Da die Atome in dem **Cu - Ni** Mischkristall austauschbar sind, wird das ein relativ monotoner Verlauf sein.
- Die *Entropie* wird auf jeden Fall mit zunehmender Konzentration von **Ni** in **Cu** und umgekehrt kräftig zunehmen, denn wir bewegen uns von relativ perfekter Ordnung in Richtung große Unordnung. Bei ca. **50 %** wird die Entropie ein *Maximum* haben. Im Diagramm ist $-TS$ dargestellt; diese Funktion hat dann ein *Minimum*. Man nennt diesen Beitrag zur Entropie einer Phase die **Mischungsentropie**.
- Die *freie Enthalpie* ergibt sich aus der Addition beider Kurven; sie hat ein Minimum, aber nicht mehr notwendigerweise in der Gegend von **50 %**.

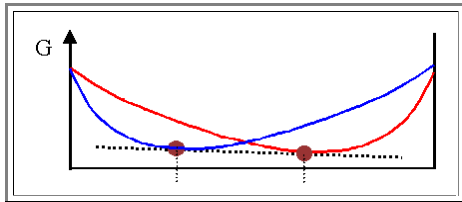
■ Diese Betrachtung gilt immer, sowohl für die flüssige Phase als auch für die feste Phase. Das Minimum in der freien Enthalpie wird aber bei kleineren Temperaturen nicht so ausgeprägt sein und vor allem kann der genaue Verlauf der freien Enthalpie in der flüssigen Phase anders sein als in der festen.

- Im nächsten Schritt vergleichen wir nun die freien Enthalpien der festen und flüssigen Phase, wobei wir Verläufe unterstellen, die obiger Kurve ähneln. Wiederum ist der genaue Verlauf aller Kurven nicht wichtig für die qualitativen Aussagen.
- Mehr ist nicht zu tun, dann wir "wissen" bereits, daß die einzigen Phasen, die vorkommen, die flüssige und die Mischkristallphase sind. Wenn wir von "first principles" starten würden, müßten wir auch andere prinzipiell mögliche Phasen betrachten.

Wir erhalten folgendes Bild, mit aus Gründen der Klarheit stark verschiedenen $G(c)$ - Kurven

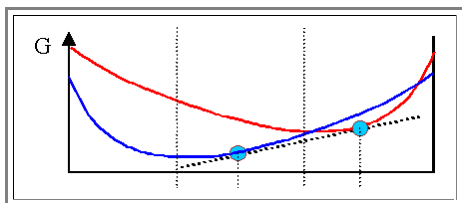


Bei hohen Temperaturen ist die freie Enthalpie des Festkörpers für jede Zusammensetzung höher als die der Flüssigkeit. Damit wird nur die flüssige Phase vorliegen.

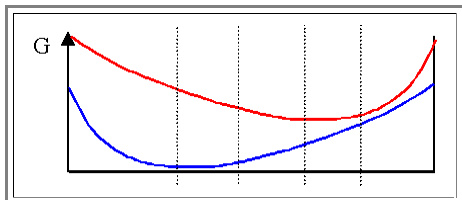


Bei etwas tieferen Temperaturen ist für **einige** Konzentrationen die Flüssigkeit, für **alle anderen** der Festkörper die Phase mit der kleinsten freien Enthalpie.

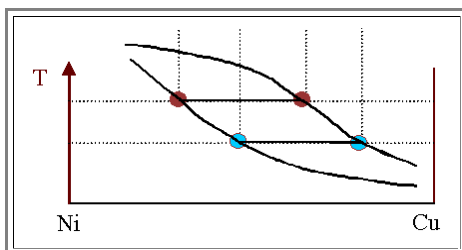
Ein absolutes Minimum des gesamten Systems wird erhalten, wenn sich das System in **zwei** Phasen aufspaltet, mit Konzentrationen die aus der **Tangentenregel** (siehe Graphik) resultieren



Bei weiter fallenden Temperaturen verschieben sich die Konzentrationen in den beiden Gleichgewichtsphasen wie gezeigt.



Bei tieferen Temperaturen ist jetzt bei jeder Temperatur die feste Phase begünstigt; es wird nur **eine** feste Phase vorliegen.



Im Zwei-Phasengebiet definieren die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen die Liquidus- und Soliduskurve; wir erhalten das "einfache" Phasendiagramm von **Cu** und **Ni**.

Die **Tangentenregel**, oben graphisch dargestellt, können wir mit Hilfe der **chemischen Potentiale** sofort verstehen. Da wir nur Änderungen der Teilchenzahl betrachten gilt bei festen weiteren Parametern (z.B. die Temperatur) für das Gleichgewicht

$$dG_{\text{System}} = \frac{\partial G}{\partial n_{\text{flüssig}}} \cdot dn_{\text{flüssig}} + \frac{\partial G}{\partial n_{\text{fest}}} \cdot dn_{\text{fest}} = 0$$

und

$$dn_{\text{flüssig}} = -dn_{\text{fest}}$$

Die letzte Gleichung hält nur fest, dass die Teilchen (hier immer die Summe von **Ni** und **Cu** oder, allgemeiner, **A** und **B**) entweder in der flüssigen oder festen Phase - die Gesamtzahl ist schlicht konstant.

In unserem einfachen Fall müssen also die chemischen Potentiale gleich groß sein, d.h.

$$\mu_{\text{flüssig}} = \mu_{\text{fest}}$$

oder

$$\frac{\partial G}{\partial n_{\text{flüssig}}} = \frac{\partial G}{\partial n_{\text{fest}}}$$

- Beide Steigungen bei der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration müssen gleich sein - das ist aber nichts als die **Tangentenregel**.

Gibbsche Phasenregel

- Wir haben im Prinzip verstanden, daß das **Ni - Cu** Phasendiagramm einphasige und zweiphasige Gebiete enthalten muß, die durch **Linien** getrennt werden. Da wir unter der Bedingung konstanten Drucks arbeiten (wir haben **Enthalpien** benutzt!), können wir im Prinzip die **Temperatur** und die **Zusammensetzung** noch frei wählen (z.B. als Konzentration von **Ni** in **Cu**).
- Das funktioniert aber **nur** innerhalb eines **einphasigen** Gebiets in einem Phasendiagramm - in unserem Beispiel unterhalb der Soliduslinie. Dort ist für jede Temperatur **und** Konzentration **eine** Phase definiert, man sagt, das System hat **zwei Freiheitsgrade**.
- In der Mischphase dagegen, zwischen der Solidus- und Liquiduskurve, kann zwar die **Temperatur** noch verschiedene Werte annehmen, aber nach erfolgter Wahl einer geeigneten Temperatur sind die Konzentrationen der flüssigen und festen Phase **festgelegt** und damit ist **alles** festgelegt. Das System (beschrieben durch die Komposition **c₀**) hat nur noch **einen** Freiheitsgrad.
- Verallgemeinert ist unser System gekennzeichnet durch **2** Komponenten **C** (hier **Cu** und **Ni**), die Zahl der Phasen **P** die vorliegen und die Zahl **F** der Freiheitsgrade, die noch möglich sind.
- Der große amerikanische Physiker **Gibbs** hat eine außerordentlich wichtige Beziehung zwischen diesen Größen abgeleitet, die **Gibbsche Phasenregel**. Sie lautet (für konstanten Druck)

$$F = C - P + 1$$

- Damit verstehen wir, warum im System **Ni - Cu** eine flüssige und eine feste Phase bei verschiedenen Temperaturen koexistieren kann, während in dem uns wohlvertrauten System Wasser - Eis nur bei einer bestimmten Temperatur - **0 °C** - die Flüssigkeit und der Festkörper im Gleichgewicht koexistieren können. Vergleichen wir mal:

Wasser	Cu - Ni
C=1 es gibt nur die Komponente H₂O	C=2 wir haben Cu und Ni
P=2 Flüssig und fest	P=2 Flüssig und fest
F=1 - 2 + 1=0	F=2 - 2 + 1=1
Es gibt keinen Freiheitsgrad mehr; alle Werte sind festgelegt; Koexistenz nur bei T_m=0°C	Es gibt einen Freiheitsgrad. bei fester Konzentration ist T variabel; und umgekehrt.

- Damit gilt für **jedes** zweiphasige Gebiet in einem Phasendiagramm, daß **immer eine Aufspaltung in die zwei Phasen stattfindet**, die durch die Schnittpunkte einer Isotherme mit den Trennungslinien links und rechts von dem Zweiphasengebiet definiert sind.
- Die Phasenregel und ihre Anwendung auf Phasendiagramme wird im **Rückgrat 2** weiter verfolgt, wir wollen uns jetzt damit beschäftigen was passiert, wenn wir eine Schmelze mit einem Phasendiagramm wie das **Cu - Ni** - System bei gegebener Zusammensetzung **abkühlen**.

Fragebogen ???

No. No more "muötipte choice" from
here on

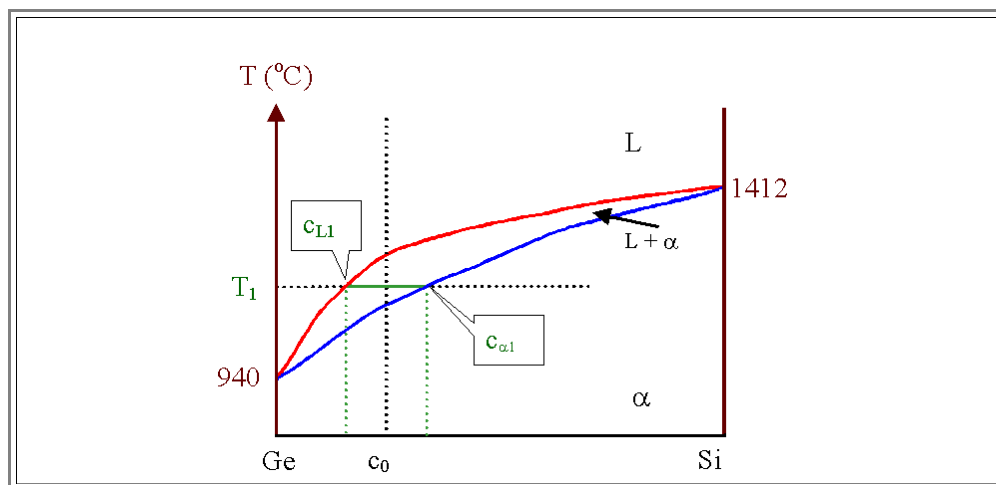
5.4.2 Vorgänge beim Erstarren

Erstarren im Gleichgewicht

- Es ist ziemlich **schwierig** und zeitraubend eine Landkarte zusammenzustellen, aber es ist recht einfach, sie zu **benutzen** - nachdem man einige Regeln und Konventionen gelernt hat.
- Bei Phasendiagrammen ist es sehr ähnlich. Es ist sehr schwer, Phasendiagramme zu berechnen, und sehr aufwendig und zeitraubend, sie zu messen.
- Aber wenn man sie erst mal hat, können Phasendiagramme wie Landkarten benutzt werden. Aber auch dazu muß man einige Regeln und Konventionen beachten bzw. beherrschen.

Wir werden hier aber nur die rudimentärsten Dinge behandeln!
Denn: In Phasendiagrammen steckt sehr viel stark aggregierte Information. Um sie vollständig auswerten zu können, müßte man viele Wochen Zeit und Arbeit investieren. Etwas weiterführende Information findet sich im [Rückgrat 2](#)

- Schauen wir uns an, was geschieht, wenn man in einem vollständig mischbarem System, wie z.B. dem **Ni - Cu** System, eine **gegebene** Zusammensetzung von **A** und **B** aufschmilzt, und dann erstarren läßt.
- In anderen Worten: Wir **gießen** eine **Legierung** in eine Gußform. Jedesmal, wenn ein Motorblock, eine Turbinenschaufel oder eine Zahnplombe gegossen wird, laufen solche Erstarrungsvorgänge ab. Allerdings ist nicht gesagt, daß wir zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht sind. Um mit Sicherheit immer Gleichgewicht zu erreichen, müßten wir nämlich extrem langsam abkühlen.
- Oder wir ziehen einen Kristall aus der Schmelze, z.B. einen **Si - Ge** Kristall.
- In einem Tiegel, der die flüssige Phase in der Zusammensetzung **c₀** (z.B. **x % Ge** und **(100 - x) % Si**) enthält, wird ein kleiner "Impfkristall" getaucht und dann vorsichtig abgekühlt; gleichzeitig wird der Impfkristall langsam herausgezogen. Wenn man alles richtig macht, kristallisiert **Si -Ge** am Impfkristall und man erhält einen langsam wachsenden Kristall. Das ist das [Czochralski Kristallziehverfahren](#); es wurde durch einen Zufall "entdeckt".
- Werfen wir zum Verständnis der Vorgänge beim **l a n g s a m e n** Abkühlen einen Blick auf das (halbwegs realistisch gezeichnete) **Si - Ge** - Phasendiagramm



- Betrachten wir die Zusammensetzung **c₀** und beginnen von einer (hohen) Temperatur **T** ausgehend, die Mischung abzukühlen.
- Solange $T \geq T_L(c_0)$ ist, d.h. größer als die Liquidustemperatur bei der Zusammensetzung **c₀**, wird die Mischung komplett flüssig sein.
- Betrachten wir nun die eingezeichnete Temperatur **T₁**. Das Phasendiagramm weist aus, daß bei **T₁** eine Mischung aus einer flüssigen Phase mit der Zusammensetzung **c_{L1}** und einer festen Phase mit der Zusammensetzung **c_{α1}** vorliegt.
- Die feste Phase (α - Phase) ist dabei **Si** - reicher als die Ausgangszusammensetzung **c₀**, die flüssige Phase ist **Ge** - reicher. Es ist aber nur ein Teil des Systems kristallisiert. Wenn wir komplette Kristallisation haben wollen, müssen wir die Temperatur weiter erniedrigen.
- Tun wir das, können wir zunächst erwarten, daß der Anteil der festen Phase größer wird, der Anteil der flüssigen Phase kleiner. Gleichzeitig wird die feste und die flüssige Phase jetzt **Ge** - reicher.
- Dies bedeutet, daß bei einer Temperaturerniedrigung relativ zu **T₁** jetzt zwar etwas mehr Legierung erstarrt, aber sich die **Zusammensetzung des schon vorhandenen kristallisierten Teils ändern muß**: Die **Ge** Konzentration muß steigen. In einem Festkörper wird das nicht so einfach sein; wir brauchen dazu die [Diffusion](#) von **Ge** Atomen und zwangsläufig viel Zeit.

- Dieser Prozeß dauert an, bis bei $T \leq T_{\text{Sol}}(c_0)$ die Mischung komplett erstarrt ist mit der **globalen** Zusammensetzung c_0 .

Es ist aber klar, daß im realen Experiment unmöglich immer Gleichgewicht vorliegen kann. Kurz bevor wir $T_{\text{Sol}}(c_0)$ erreichen, ist das bißchen noch vorhandene Schmelze noch stark mit **Ge** angereichert; beim Erstarren müßte sich das überschüssige **Ge** im ganzen, bereits erstarrten Kristall gleichmäßig verteilen.

- Wir müssen uns also klar machen, was passiert wenn wir nicht ∞ langsam abkühlen, sondern in endlichen Zeiträumen.
- Bevor wir das aber tun, wollen wir kurz eine **einfache Formel** ableiten, die uns erlaubt den jeweiligen Anteil der festen und flüssigen Phase zu berechnen.

Das Hebelgesetz

Wie groß sind bei einer gegebenen Temperatur die jeweiligen Anteile der festen und flüssigen Phase? Auch diese Zahlen erhält man aus dem Phasendiagramm

- Kennen wir für eine gegebene Temperatur die Gleichgewichtskonzentrationen der flüssigen und festen Phase, können wir ihre relativen Anteile f_L und f_α leicht bestimmen
- Da die Gesamtkonzentration der festen und flüssigen Phase immer c_0 sein muß, gilt

$$c_0 = f_L \cdot c_L + f_\alpha \cdot c_\alpha$$

- Da das gesamte Material in einer der beiden Anteile enthalten sein muß, gilt weiterhin .

$$f_L + f_\alpha = 1$$

Damit erhalten wir da sogenannte "**Hebelgesetz**"

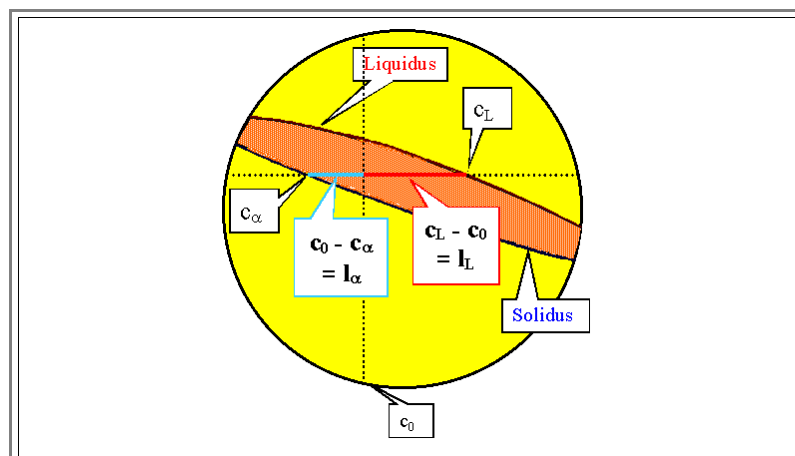
$$f_\alpha = \frac{c_0 - c_L}{c_\alpha - c_L} \quad f_L = \frac{c_\alpha - c_0}{c_\alpha - c_L}$$

Warum die Bezeichnung "**Hebelgesetz**"? Weil obige Formeln eine einfache graphische Repräsentation in Phasendiagramm haben, die an das Hebelgesetz der einfachen Mechanik erinnert.

- Um das zu sehen bilden wir den Quotienten f_α/f_L , d.h. das direkte Verhältnis der beiden Konzentrationen:

$$\frac{f_\alpha}{f_L} = \frac{c_0 - c_L}{c_\alpha - c_0} = \frac{c_L - c_0}{c_0 - c_\alpha}$$

- $c_0 - c_L$ (oder $c_L - c_0$, je nach "Neigung" der "Linse") ist aber genau die Strecke entlang der Isotherme von c_0 bis c_L , und $c_\alpha - c_0$ (oder $c_0 - c_\alpha$) ist die entsprechende Strecke bis c_α - siehe folgende Graphik - wir können diese Strecken als "Hebel" einer Länge l interpretieren.



Damit gilt

- Das "Gewicht" der flüssigen Phase mal dem "Hebelarm" der flüssigen Phase muß gleich Gewicht mal Hebelarm der festen Phase sein.

$$f_{\alpha} \cdot l_{\alpha} = f_L \cdot l_L$$

Dazu müssen wir einige Übungen machen!

Übung 5-4

Hebelgesetz

Erstarren im Nichtgleichgewicht

Was für eine Zusammensetzung hat unser Gußstück oder unser Kristall, wenn wir nicht ∞ langsam abkühlen bzw. den Kristall aus der Schmelze ziehen?

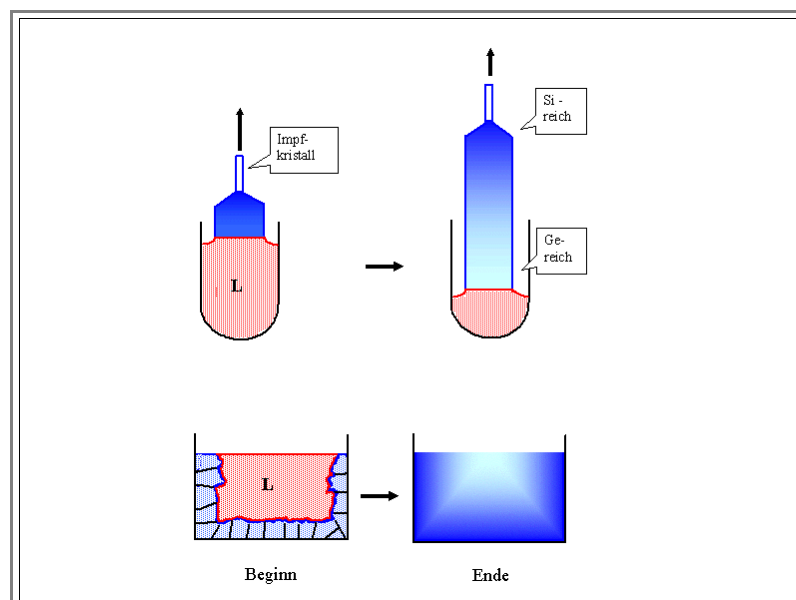
- Nachdem die flüssige Phase restlos verfestigt ist, ist die Zusammensetzung natürlich (im Mittel oder *global*) dieselbe wie in der flüssigen Phase. Aber ist das Gußstück oder der Kristall *homogen*? Ist die Zusammensetzung überall dieselbe?

Wenn wir nicht genügend Zeit geben, um den zuerst erstarrten Bereichen zu erlauben, ihre Zusammensetzung *durch Diffusion* in den neuen Gleichgewichtszustand zu bringen, werden wir einen Kristall (oder einen Gußkörper) bekommen, bei dem die zuerst erstarrten Teile (der obere Teil des Kristalls oder die Außenseite des Gußkörpers) **Si**-reich sind, der untere Teil des Kristalls oder das Innere des Gußkörpers) sind dafür **Ge**-reich. Fast nirgends hat der Festkörper die Zusammensetzung c_0 .

- Denn jedesmal wenn wir jetzt die Temperatur etwas erniedrigen, starten wir mit einer anderen Zusammensetzung der Schmelze, als es dem Gleichgewichtsfall entspräche; wir bleiben nicht auf einer **Isoplethe** im Phasendiagramm.

Das bedeutet, daß wir gar nicht mehr die Zusammensetzung c_0 in der flüssigen Phase haben.

- Im nächsten Schritt müssen wir also untersuchen was passiert, wenn bei einer weiteren kleinen Temperaturniedrigung von T_1 nach T_2 jetzt eine Schmelze zur Zusammensetzung c_{L1} kristallisiert.
- Das Ergebnis ist klar: Beide Konzentrationen verschieben sich in Richtung **Ge**-reich. Unser Endprodukt sieht schematisch so aus wie in der folgenden Graphik gezeigt.



Die Konsequenzen dieses Verhaltens beim Erstarren sind weitreichend:

- Auf der *negativen* Seite vermerken wir, daß es offensichtlich schwierig sein kann, eine homogene Legierung mit einer festen und überall konstanten Zusammensetzung zu gießen oder einen homogenen Kristall zu ziehen. Die **Gußtechnik**, nach wie vor das Arbeitspferd der gesamten Metallindustrie, ist nicht so simpel wie man glauben könnte!
- Auf der *positiven* Seite ist zu konstatieren, daß man durch diesen Effekt Materialien auch *reinigen* kann. Gerade bei **Si** und **Ge** wird eine leicht verunreinigte Schmelze oft so erstarren, daß zunächst nur eine **Si**- bzw. **Ge** - reiche α - Phase entsteht, d.h. ein saubereres Material. Die Verunreinigungsatome bleiben zunächst in der Schmelze.
- Diese Technik ist unter dem Namen "**Zonenreinigen**" oder "**Zonenschmelzen**" bekannt und hat in den frühen Jahren der Halbleiterindustrie eine wichtige Rolle gespielt.

Damit ist aber nur *eine* Komplikation zum Thema "Gießen" angesprochen. Ein weiteres Beispiel dazu, wie kompliziert das simple "Gießen" sein kann findet sich in [diesem \(relativen\) Link](#) (mit Dank an Bob Rapp und "Materials Today" für die Genehmigung der Verwendung an dieser Stelle; hier der [absolute Link zum Original](#)).

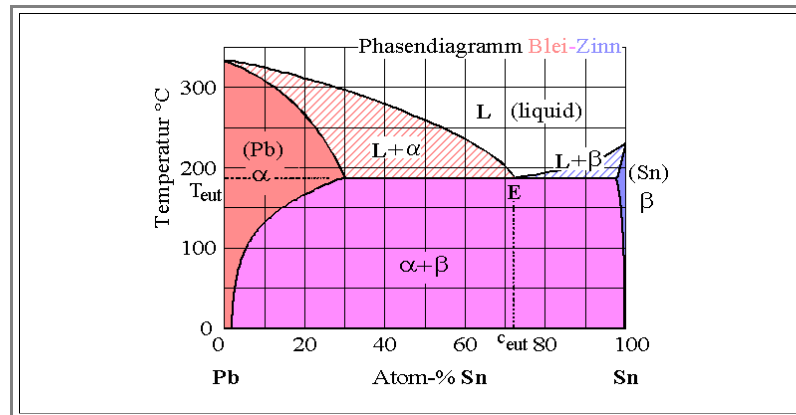
Als nächstes wollen wir nun im folgenden Unterkapitel ein etwas komplizierteres Phasendiagramm betrachten.

5.4.3 Kompliziertere Phasendiagramme: Eutektika

Betrachten wir zunächst das einfachste der "komplizierten" Phasendiagramme: Zwei Substanzen **A** und **B** mit einer **Mischungslücke**, die auch nicht miteinander reagieren, d.h. keine Verbindungen der Form $A_x B_y$ formen. Ein gutes Beispiel ist **Lötzinn**, das System **Sn - Pb**.

- **Mischungslücke** heißt, dass in einem bestimmten Bereich der Zusammensetzung sich **A** und **B** nicht mischen, d.h. keinen Mischkristall bilden. Wir haben dann eine **Mischphase** vorliegen, ein Gemenge aus den Phasen $\alpha + \beta$
- Wir nennen die Phasen absichtlich α und β , und nicht etwa **A** und **B**. Denn α und β sind eben nicht z.B. Körner aus **reinem A** bzw. **B**, sondern Körner aus hauptsächlich **A**, die aber noch bis zur Löslichkeitsgrenze **B** enthalten bzw. **B** mit gelöstem **A**, eben $\alpha + \beta$.
- Grundsätzlich kann man das Phasendiagramm für diesen Fall genauso aus freien Enthalpiebetrachtungen ableiten wie bereits geschehen; dies wird in einem "Advanced" Modul noch etwas näher erläutert.

Das Phasendiagramm ist im folgenden Bild gezeigt



Zunächst erkennen wir die Phasen α = [**Pb** mit einer relativ großen Menge an gelöstem **Sn**], maximal 19 Gewichts % oder 30 Vol. %, und β = [**Sn** mit einer kleinen Menge an gelöstem **Pb**], maximal 2,5 Gewichts %.

- Die beiden Kurven, die diese Phasen bis zum Maximalwert von der anderen festen Phase $\alpha + \beta$ trennen, sind nichts anderes als die Löslichkeitskurven der atomaren Fehlstellen (**Sn** in **Pb** bzw. **Pb** in **Sn**) in der Phasendiagrammdarstellung.

- Daß die Löslichkeit der jeweiligen atomaren Fehlstelle oberhalb der charakteristischen Temperatur T_{eut} wieder abzunehmen scheint, hat einen anderen Grund: Die Phase schmilzt, bevor die maximale Löslichkeit erreicht ist.

Auch der Bereich $\alpha + \beta$ ist klar. Wir haben ein **instabiles Zweiphasengebiet**. In diesem Bereich wird jede Mischung in die nebeneinander und gleichzeitig vorliegenden Phasen α und β "zerfallen". Es gilt das Hebelgesetz für die relativen Anteile der beiden Phasen. Dass jetzt beide Phasen fest sind, ist dabei unerheblich.

- Wenn wir das Gefüge des Festkörpers anschauen, finden wir α und β Bereiche, d.h. fast reines **Sn** und relativ reines **Pb**, in irgendeiner Anordnung vermischt.

Die beiden "**Hörner**" sind uns auch schon bekannt: Hier liegt eine Mischung **fest - flüssig** vor, genau wie im Beispiel des Si - Ge Systems des vorhergehenden Unterkapitels. Hier können wir auch verstehen, was ein fest - flüssig Gemisch in der Realität bedeutet.

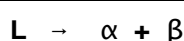
- Jeder, der schon mal gelötet hat, weiß, daß bei zu tiefen Temperaturen "**kalte**" Lötstellen auftreten. Das Lotzinn scheint nicht richtig flüssig zu sein, sondern hat eine breiige Konsistenz. Das ist genau die **L + α** Phase des Phasendiagramms.

- In einer **Sn** - reichen Flüssigkeit schwimmen **Pb** - reiche feste Kristalle, oder, mehr wahrscheinlich, die kältere Außenseite ist fest und **Pb** - reich, die Innenseite ist flüssig und **Sn** - reich.

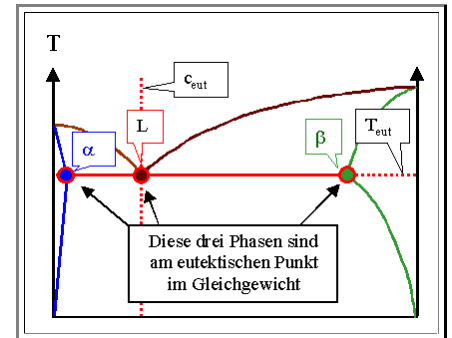
Um zu sehen, was in diesem Phasendiagramm möglich ist, betrachten wir, was geschieht, wenn wir von einer gegebenen Zusammensetzung (z. B. einer **Pb reichen** Schmelze) ausgehen und abkühlen.

- Solange wir oberhalb der durch die **eutektischen Temperatur** T_{eut} definierten Linie bleiben, wird sich das System in eine **fest**e, **Pb** - reiche, und eine **flüssig**e, **Sn** - reiche Phase aufspalten.
- Starten wir von der **Sn** - reichen Seite aus, ist die Lage entsprechend.

Bei einer bestimmten Zusammensetzung, gegeben durch **eutektische Konzentration** c_{eut} (die Konzentration am Punkt E), findet jedoch **keine** Aufspaltung statt. Hier erfolgt ein **direkter** Übergang vom flüssigen in den festen Zustand, es erfolgt die **eutektische Reaktion**

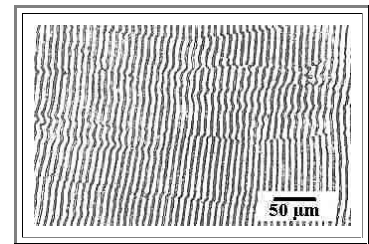


- Nochmals: Bei c_{eut} haben wir einen **direkten** Übergang vom Liquidus zu **zwei** festen Phasen. Das hat, sofort erkennbar, erhebliche technische Bedeutung!
- Allein schon die Bedingung der **Nichtmischbarkeit** erfordert eine solche Reaktion, denn bei irgendeiner Konzentration der Flüssigphase müssen sich die beiden fest - flüssig Phasengebiete $L + \alpha$ und $L + \beta$ ja mal treffen.
- Am dadurch definierten und ziemlich häufig erscheinenden **eutektischen Punkt** sind notwendigerweise **3** Phasen miteinander im Gleichgewicht: L , α und β .
- Die **Phasenregel** erlaubt damit **keinen** Freiheitsgrad mehr; **Temperatur** und **Zusammensetzung aller** Phasen sind festgelegt; siehe die Graphik
- Die zwei festen Phasen α und β in ihrer jeweiligen Zusammensetzung müssen also notwendigerweise durch eine **Linie** mit konst. Temperatur verbunden sein, damit ist die allg. Struktur des Phasendiagramms klar.
- Daß der eutektische "**Punkt**" im Phasendiagramm als "**Linie**" erscheint, ist zwar etwas verwirrend, aber in Bezug auf die Temperatur ist es trotzdem ein Punkt. Und nur darauf kommt es an



Was bedeutet das hübsche Wort "**Eutektikum**"? Es ist griechisch und heißt "**gut schmelzend**" oder auch "schön gefügt; wohl aufgebaut". Denn die eutektische Zusammensetzung einer Zweistoffmischung oder Legierung hat zwei bemerkenswerte Eigenschaften:

1. Die eutektische Zusammensetzung schmilzt komplett bei der **tiefstmöglichen** Temperatur.
 2. Die Schmelze erstarrt **direkt**, ohne sich vorher in zwei Phasen zu zerlegen, wieder in die eutektische Zusammensetzung. Wir müssen also ein **Eutektikum** zweier Stoffe nicht **ganz langsam** abkühlen, um die Zusammensetzung halbwegs homogen zu halten, sondern können so schnell abkühlen wie wir wollen. Wie so was aussehen kann ist rechts gezeigt. Wir haben ziemlich ordentliche "schön gefügte" Lamellen aus abwechselnd **Pb** und **Sn**.
- Sicherlich wird das Gefüge von der Abkühltemperatur abhängen, aber die zuletzt erstarrten Gebiete haben dieselbe generelle Zusammensetzung wie die zuerst erstarrten.



Die eutektische Reaktion $L \rightarrow \alpha + \beta$ ist **eine** der sogenannten **invarianten Reaktionen** die in Zweistoffsystemen ablaufen können. Dabei entsteht aus **zwei** Phasen eine **dritte** Phase bzw., in der Rückwärtsreaktion wie oben notiert, entstehen **zwei** Phasen aus **einer** Phase.

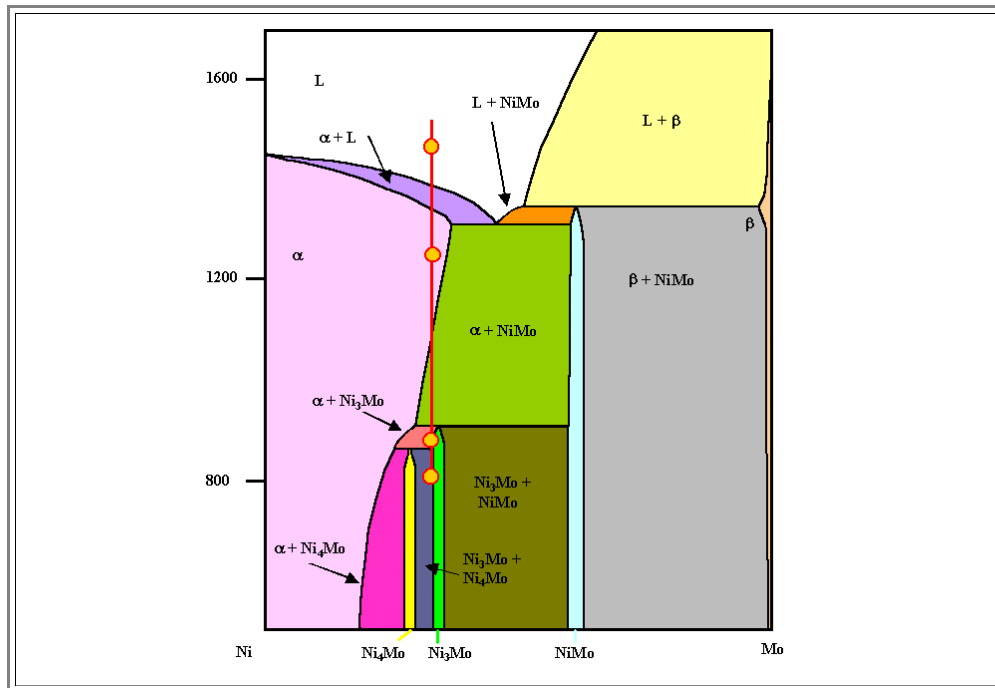
- **Invariant**, heißen diese Reaktionen deshalb, weil nach der Phasenregel keine Freiheitsgrade mehr existieren, d.h. Temperatur und Zusammensetzung sind **unveränderlich** festgelegt, sie sind **invariant**, eben nicht mehr variant = variabel
- Dabei sind dann auch noch weitere Phasen, z.B. Verbindungen der Form A_xB_y zugelassen.

Wir wollen hier aber nicht mehr weiter in die Systematik der Phasendiagramme eindringen, sondern zum Abschluß und zur Illustration des bisher Gelernten, noch ein wirklich kompliziertes Phasendiagramm diskutieren. Damit kommen wir zum letzten Unterkapitel des Generalthemas "Gleichgewichte".

5.4.4 Komplizierte Phasendiagramme: Fallbeispiel

Hier ist ein etwas exotisches, aber schön kompliziertes Phasendiagramm (wie es auch im "Barrett" verwendet wird).

- Die beiden Komponenten sind **Ni** und **Mo**, also zwei recht unähnliche Metalle.
- Ni-Mo** Legierungen sind technisch nicht ganz unwichtig, da sie auch in reduzierender Atmosphäre noch korrosionsfest sind.



Wir mischen mal **33 % Mo** und **67 % Ni** (nach Gewicht), schmelzen das Ganze, und kühlen dann ab. Wir laufen dann entlang der roten Linie im Phasendiagramm in der Temperatur nach unten

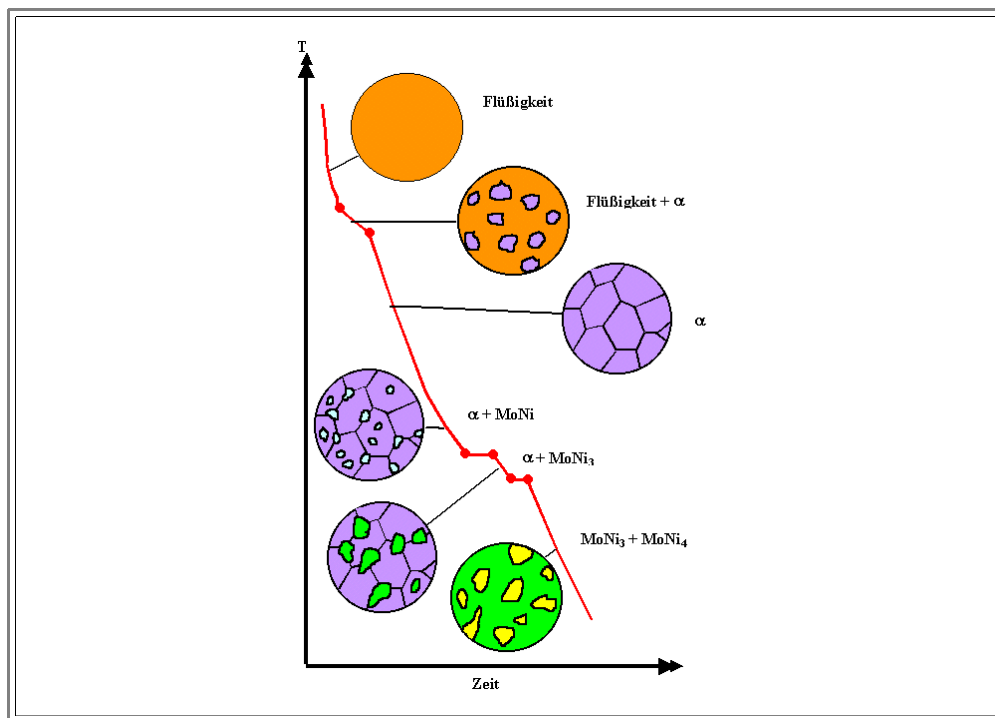
- Im flüssigen Zustand sind wir dann z.B. am obersten Punkt im Phasendiagramm - alles ist "**L**"
- Mit beginnender Abkühlung unterschreiten wir bei ca. **1390 °C** die Liquiduslinie und haben jetzt einen **zweiphasigen** Zustand mit **Ni**-reichem Feststoff in **Mo**-reicher Schmelze.
- Beim zweiten Punkt ist alles fest, wir haben **eine** Phase; die **α**-Phase: **Ni** mit **33 %** gelöstem **Mo**.

Bei ca. **1070 °C** geschieht etwas Neues: Wir passieren die Grenze zu einem **Zweiphasengebiet** bestehend aus der stöchiometrischen Verbindung **NiMo** und der **α**-Phase.

- Und noch zweimal müssen wir neue Phasengemische produzieren: Beim dritten Punkt haben wir **α + Ni₃Mo** und beim vierten Punkt schließlich den Endzustand: Ein zweiphasiges Gemisch aus **Ni₄Mo** und **Ni₄Mo**.

Ganz schön kompliziert, aber mit der "Landkarte" Phasendiagramm leicht zu konstruieren.

Was geht nun eigentlich im Festkörper vor sich, der ja bis zur kompletten Erstarrung **viermal** sein Gefüge ändern muß? Auch das schauen wir uns schematisch an:



Wir nehmen mal an, daß die **Ni_xMo** Teilchen oder Ausscheidungen an Korngrenzen oder anderen Defekten entstehen oder nukleieren, aber der springende Punkt ist, daß die lokale Zusammensetzung sich fortwährend **ändern muß** während wir abkühlen.

- Die Ausscheidungen, die gezeigt sind, müssen beispielsweise sukzessive **Ni-reicher** werden.
- Es führt kein Weg an der Schlußfolgerung vorbei: Atome müssen sich im Festkörper bewegen, sie müssen **diffundieren**. Und das wird das große Thema des nächsten Kapitels sein.

5.4.5 Merkpunkte zu Kapitel 5.4: Phasengleichgewichte und Phasendiagramme

Ein Phasendiagramm gibt für jeden Punkt im Temperatur - Zusammensetzungsdiagramm an, welche Phase oder Phasen **im Gleichgewicht** vorliegen

- Zwischen der Zahl der Komponenten **C** (hier **Pb** und **Sn**), die Zahl der Phasen **P** die vorliegen, und der Zahl **F** der Freiheitsgrade (hier Temperatur und Komposition) die möglich sind besteht eine fundamentale Beziehung, die **Gibbsche Phasenregel**

$$F = C - P + 1$$

- Für ein **binäres** Phasendiagramm (d.h. **C=2**) und **zwei** Freiheitsgrade **f=2** gibt es dann nur **eine** mögliche Phase.

Zwei-Phasen Gebiete oder **Mischphasen** im Phasendiagramm bestehen deshalb immer aus Phasen fester Komposition: $\alpha + \beta$, $L + \alpha$, oder $L + \beta$.

- Die beiden Kompositionen ergeben sich aus den Schnittpunkten der **Isotherme** mit den das Mischphasengebiet begrenzenden Linien.
- Der jeweilige Anteil f_α und f_β der beiden Phasen ergibt sich aus dem **Hebelgesetz**

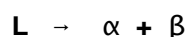
$$\frac{f_\alpha}{f_L} = \frac{c_0 - c_L}{c_\alpha - c_0}$$

Phasendiagramme erhält man durch Vergleich der freien Enthalpien möglicher konkurrierende Phasen.

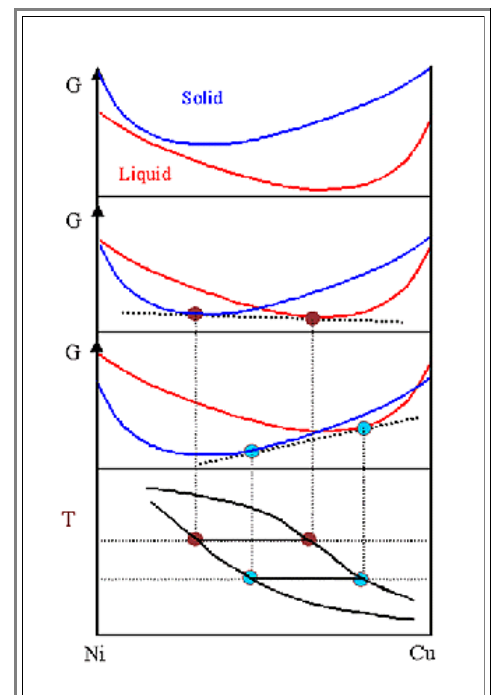
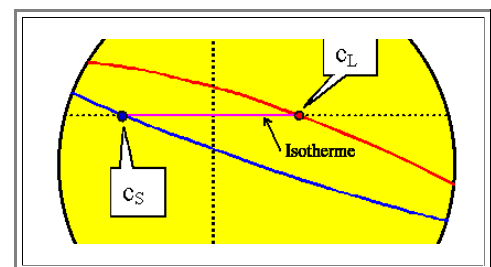
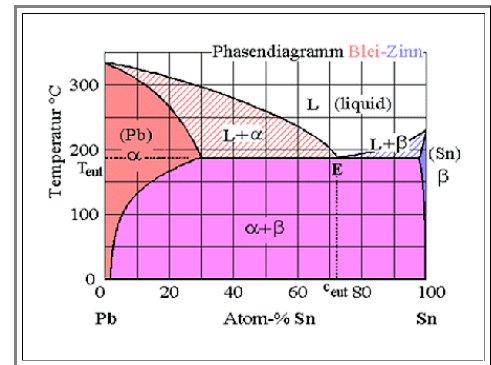
- Qualitativ relativ einfach, quantitativ aber schwer.
- Unmittelbare Konsequenz: Es gibt keine einfachen Phasendiagramme - Mischphasen sind häufig.

Bei Eutektika gibt es einen **Punkt (T, C, d.h. f=0)**, in dem drei Phasen (**L=flüssig + feste α und β**) im Gleichgewicht stehen

- Im obersten Bild gibt der Punkt "E" die eutektische Komposition, die waagrechte Linie die eutektische Temperatur.
- Die zugehörige **invariante Reaktion** (invariant=keine Freiheitsgrade) lautet



- Weiter invariante Reaktionen führen zu peritektischen, eutektoiden und peritektoiden Typen von Phasendiagrammen.

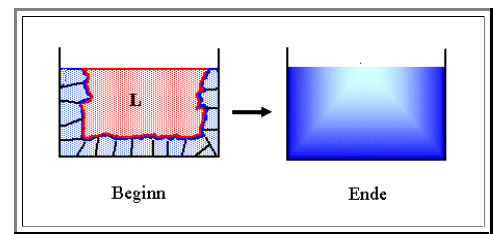


Bei gegebener Komposition und Phasendiagramm lassen sich weitreichende Schlüsse auf das zu erwartende **Gefüge** ziehen.

- Insbesondere wird unmittelbar klar, daß eine homogene einphasige Schmelze nach dem Erstarren i.a. keine homogene Zusammensetzung mehr haben wird.
- Ausnahme: Invariante Reaktion, d.h. eutektische Komposition.

Bei vermeintlich einfachen Techniken wie Gießen, Schweißen oder Kristallziehen, laufen in Wahrheit komplexe Vorgänge ab.

- Die unmittelbare Anwendungen dieser Verfahren ist oft nicht möglich oder bedarf erheblicher "Tricks".



Kein Fragebogen

5.5 Mehr zu Phasendiagrammen

5.5.1 Phasendiagramme - Fortsetzung

Systematisierung und Reaktionen zwischen drei Phasen

Phasendiagramme sind ein unerschöpfliches Thema; hier wollen wir nur noch einige fundamentale Fälle für binäre Phasendiagramme kennenlernen.

Zunächst erinnern wir uns: Jedes (binäre) Phasendiagramm ist eine Art Landkarte im Zusammensetzungs - Temperatur Raum für zwei Komponenten **A** und **B**. Ein Phasendiagramm zeigt uns zwei Dinge:

1. Was in einem bestimmten Gebiet vorliegt, d.h. welche Phase oder Phasen wir bei einer gegebenen Komposition und Temperatur im Gleichgewicht finden werden.

Ein Gebiet sind die einheitlich gekennzeichneten Flächen im Phasendiagramm. Grundsätzlich kann in einem Gebiet eine reine Phase vorliegen, oder ein Gemisch von zwei Phasen.

Drei Phasen können nicht in einem Gebiet existieren, denn das verbietet die Phasenregel. Bei zwei Komponenten **C**, und drei Phasen **P**, wird die Zahl der Freiheitsgrade $F = C - P + 1 = 0$. In Worten: Drei Phasen können nur an einem Punkt im Phasendiagramm vorliegen, nicht in einem Gebiet.

Beim Gleichgewicht von drei Phasen an einem Punkt finden wir deshalb immer eine horizontale Linie; eine isotherme, auf der die drei Kompositionspunkte der drei Phasen liegen; wir haben das bei eutektischen Umwandlungen gesehen.

Bei zwei Phasen existiert nur noch ein Freiheitsgrad, bei variabler Temperatur ist das die Zusammensetzung oder Komposition der zwei Phasen

2. Was sich in was umwandelt - bei Temperatur- oder Kompositionsänderung. Das ist durch die Grenzlinien zwischen 2 Flächen gekennzeichnet.

Interessant sind die Umwandlungen als Folge von Temperaturänderungen; denn das ist für ein gegebenes Material leicht zu machen. Umwandlungen durch Änderungen der Zusammensetzung sind für ein gegebenes Material normalerweise gar nicht, oder nur sehr eingeschränkt möglich.

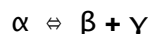
Es gibt zwei grundsätzliche Umwandlungsarten falls man durch eine kleine Änderung der Temperatur eine Phasentrennlinie überquert

1. Eine Phase wandelt sich in eine zweite Phase um; wir haben eine "Reaktion" zwischen zwei Phasen. Das ist einfach, aber auch sehr eingeschränkt, denn alle Teilchenzahlen (der Atommix) müssen erhalten bleiben. Die Reaktionsgleichung für diesen einfachen Fall ist



Ein Beispiel ist die Umwandlung von **fcc Fe** in **bcc Fe** - für reines Eisen. Aber schon mit minimalem Zusatz von Kohlenstoff (**C**) klappt das nicht mehr, da die Löslichkeit von **C** in **bcc Fe** sehr viel kleiner ist als in **fcc Fe**. Die Phase "**fcc Fe + 0,4% C**" kann sich nicht in die Phase **bcc Fe + 0,4% C** umwandeln, da es diese Phase schlicht nicht gibt. Bei der Umwandlung würde sich **bcc Fe + 0,05% C** und **Fe₃C** bilden müssen - und damit sind mehr als zwei Phasen beteiligt.

2. An der Umwandlungsreaktion sind drei Phasen beteiligt. Die eutektische Reaktion ist ein Beispiel; die allgemeine Reaktionsgleichung lautet



Für die uns schon bekannte eutektische Reaktion war α die Flüssigphase **L**. In diesem Unterkapitel wollen wir die restlichen prinzipiell möglichen Reaktionen zwischen drei Phasen kennenlernen.

Noch ein (eigentlich überflüssiges) Wort zur Klarheit: Eine Phase, z.B. die Flüssigphase **L** oder Mischkristalle, kann ohne weiteres aus beiden Komponenten zusammengesetzt sein; und eine Mischphase kann nur eine Komponente enthalten (z.B. eine Mischung zweier Kristallsorten). Man sollte Phasen und Komponenten nie verwechseln!

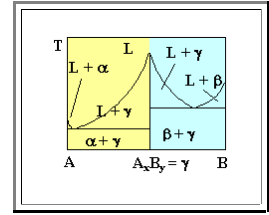
Im Gegensatz zu der "harten" Definition von Phasen bezeichnen wir als "Phase" jetzt das, was in einem flächigen Gebiet des Phasendiagramms existiert. Eine Mischphase $\alpha + \beta$ ist in diesem Sinne nur eine Phase! Etwas verwirrend, zugegeben, aber praktisch. Im Grunde braucht man nur die Bedingung "im Prinzip mechanisch abtrennbar" der harten Definition etwas zu entspannen zu "mit einfachen Mitteln mechanisch abtrennbar", und alles ist klar. Denn aus Mischphasen, in denen z.B. mikrometergroße Körner oder Lamellen aus α im β "hocken", kann man zwar das α prinzipiell abtrennen, aber nicht auf einfache Art und Weise!

Das Schlüsselwort jetzt ist Umwandlung.

Phasendiagramme, in denen außer einem Übergang flüssig - fest keine weiteren Phasenumwandlungen vorkommen, die also nur aus den minimal erforderlichen zwei Phasen Liquidus und Solidus bestehen, sind einfach und langweilig.

Eine bisher nur indirekt besprochene Umwandlung, die Bildung einer stöchiometrischen Verbindung, also eine Umwandlung der Sorte $x\text{A} + y\text{B} \rightarrow \text{A}_x\text{B}_y$ ist ebenfalls einfach und langweilig.

Damit wird ein Phasendiagramm nur in zwei Unterdiagramme aufgespalten, wie nebenstehend gezeigt: **A** bis A_xB_y , und A_xB_y bis **B**.



Ganz so einfach ist es aber meistens dann doch nicht, wie wir noch sehen werden, da die Verbindung A_xB_y möglicherweise erhebliche Mengen andere Phasen lösen kann, und dann von einem vertikalem Strich im Phasendiagramm zu einem mehr oder weniger dicken Bereich mutiert.

Spannender sind all die Beziehungen und Umwandlungsreaktionen, an denen **drei** Partner beteiligt sind; das ist wie im richtigen Leben.

Eine davon haben wir bereits kennengelernt: Die **eutektische Reaktion**, bei der **zwei** Phasen α und β aus einer dritten Phase, nämlich dem Liquidus **L** entstehen.

Nochmal, die eigentlich überflüssige Wiederholung: Die Phase α besteht aus der Komponente **A** plus **gelöster** Komponente **B**; wir bezeichnen sie als **Mischkristall**; die Phase β besteht aus der Komponente **B** plus **gelöster** Komponente **A**. Wieviel **B** oder **A** jeweils gelöst werden kann sagt uns das Phasendiagramm. Die Phase **L** besteht aus **A** und **B** in der jeweiligen Mischung. Den denkbaren (und vorkommenden) Fall, dass **A** und **B** als Flüssigkeiten nicht, oder nicht vollständig mischbar sind, betrachten wir hier nicht.

Wie all die nachfolgenden Phasendiagramme aus relativ simplen Betrachtungen des Verhaltens der freien Enthalpie beim Mischen zweier Substanzen zustandekommen, ist in einem **"Advanced" Modul** noch etwas näher ausgeführt.

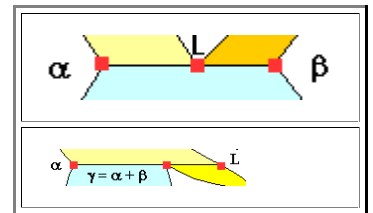
Die eutektische Reaktion ist nur **eine** von **vier** Möglichkeiten, zwischen drei Phasen eine Umwandlungsbeziehung zu haben. Wir betrachten zunächst alle **4** Fälle in einer Tabelle

Invariante Reaktion	Reaktionsgleichung	Typisches Phasendiagramm (Ausschnitt)
Eutektisch	$\text{L} \rightarrow \alpha + \beta$ 1 Phase \rightarrow 2 Phasen	
Peritektisch	$\text{L} + \beta \rightarrow \gamma$ 2 Phasen \rightarrow 1 Phase	
Eutektoid	$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 1 Phase \rightarrow 2 Phasen	
Peritektoid	$\alpha + \gamma \rightarrow \beta$ 2 Phasen \rightarrow 1 Phase	

Das war's. Mehr Möglichkeiten gibt es nicht für Umwandlungen, die beim Abkühlen erfolgen

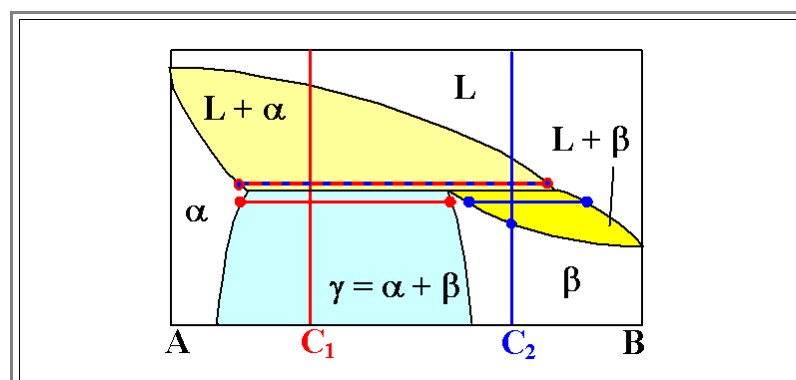
In allen vier Fällen stehen bei einer bestimmten Temperatur **drei** Phasen miteinander im Gleichgewicht. (Bei der peritektoiden Reaktion darf jeder mal selbst versuchen, ob er sie findet; dabei kann man auch das **komplette Phasendiagramm** zu Hilfe nehmen).

- Das sind **nicht**, wie man immer wieder versucht ist zu denken, die "Phasen", die in den Flächen um den "Punkt" herum stehen; z.B. $L + \alpha$, $L + \beta$, $\alpha + \beta$ in der eutektischen Reaktion ganz oben. Denn das alles sind **keine** reinen Phasen, sondern **Mischphasen**; bestehend aus **zwei** reinen Phasen.
- Was in der eutektischen Reaktion bei der eutektischen Temperatur im Gleichgewicht steht sind die Phasen links und rechts vom horizontalen Strich und die "echte" Phase am "Punkt": L , α und β .
- Deswegen haben **alle** diese **invarianten Reaktionen** im Phasendiagramm einen horizontalen Strich - die beteiligten Phasen müssen bei **einer** Temperatur durch eine **Linie verbunden sein**, d.h. in Beziehung zueinander stehen. Das ist nebenstehend für die eutektische und peritektische Reaktion hervorgehoben.



Peritektische Umwandlung

- Was geschieht in den vier Fällen beim Abkühlen? Das schauen wir uns für einige Fälle etwas ausführlicher an.
- Im uns schon bekannten Fall des **Eutektikums** haben wir einen Liquidus, d.h. eine Schmelze, die genau die "richtige" Zusammensetzung hat und bei (im Prinzip minimalster) Unterschreitung der eutektischen Temperatur komplett in eine Mischphase aus $\alpha + \beta$ erstarrt.
 - Und nochmals: Dabei sind die reinen Phasen α oder β aber bitte **nicht** mit den Ausgangsstoffen **A** oder **B** zu verwechseln; sie sind viel mehr die möglichen **Mischkristalle** oder "solid solutions", die bei der betrachteten Temperatur existieren (und die wir nicht mit "Mischphasen" verwechseln wollen!).
 - Wieviel α und β dann vorliegt, sagt uns das **Hebelgesetz**.
 - In anderen Worten: Die α -Phase ist die Zutat **A** (also eine bestimmte Atom- oder Molekülsorte), die eine bestimmte Menge an **B** gelöst hat. Das können nur einige **ppm** oder etliche Prozent sein - wieviel genau sagt das Phasendiagramm, wenn man im reinen α Gebiet nachschaut. Für die β Phase gilt entsprechend dasselbe.
- Im uns neuen Fall des **Peritektikums** (das ist wie immer griechisch, und heißt "das darum herum gebaute" ???) ist die Sache ein wenig komplizierter:
 - In Worten haben wir jetzt: "Flüßig" + "Fest 1" → "Fest 2" (statt: "Flüßig" → "Fest 1" + "Fest 2").
 - Die schlichte Änderung der eutektische Reaktionsgleichung
 $L \rightarrow \alpha + \beta$
 in die Form
 $L + \alpha \rightarrow \beta$,
 kann aber etwas irreführend sein (und eigentlich müßte es ja auch $L - \alpha \rightarrow \beta$ heißen).
 - Um das zu sehen, muß man sich nur mal den Fall betrachten, dass die Mischkristallphasen α und β fast reines **A** oder **B** sind, d.h. die Löslichkeit von **A** in **B** und andersherum ist praktisch = 0.
 - Eine Reaktionsgleichung der Art $L + \alpha \rightarrow \beta$ wäre dann gleichbedeutend mit $L + A \rightarrow B$ - **und das geht nicht!**
 - L enthält sowohl **A** als auch **B**; und man kann durch Zugabe von mehr **A** zu L schlicht und ergreifend nicht reines **B** erzeugen.
- Deswegen schreiben wir $L + \alpha \rightarrow \gamma$ und lassen zunächst mal offen was genau γ sein soll.
 - Denn für γ ist vieles möglich. Aus $L + \alpha$ kann β entstehen - falls genügend **A** in β löslich ist.
 - γ kann aber auch eine Verbindung des Typs A_xB_y (mit noch gelöstem **A** und/oder **B** sein), und schlußendlich kann γ auch noch (etwas unpräzise) für eine Mischphase $\alpha + \beta$ stehen.
- Was geschieht beim Abkühlen eines Peritektikums? Bei der peritektischen Temperatur haben wir die die Phasen α , γ und L ins Gleichgewicht zu setzen.



- Betrachten wir zunächst die Zusammensetzung **C₁**, d.h. wir kühlen ab entlang der **roten** Linie.

- Kurz oberhalb der peritektischen Temperatur enthält die $L + \alpha$ Mischphase feste α Bröckchen mit einem relative hohen **A**-Anteil (linker blau-roter Punkt), die in einer L -Phase schwimmen, die einen hohen **B** Anteil besitzt (rechter blau-roter Punkt). Wie groß das Verhältnis zwischen α und L **genau** ist, sagt uns das **Hebelgesetz**.
- Kurz unterhalb der peritektischen Temperatur finden wir jetzt eine $\alpha + \beta$ Mischphase; unser γ aus der peritektischen Reaktionsgleichung.
- Diese Mischphase bildet sich, indem die α Bröckchen wachsen **oder** schrumpfen, bis der α - Anteil stimmt für das was γ braucht; der Rest erstarrt zu β . Beim weiteren Abkühlen verschieben sich die relativen Anteile noch etwas, das ist aber nicht anders als zuvor.
- Falls wir beim Erstarren zu viel α haben, wird eine Änderung **nur** über Diffusionsprozesse möglich sein - und das sind **l a n g s a m e** Prozesse.

Spannender ist die Zusammensetzung **C₂**; hier geschieht die eigentliche peritektische Umwandlung.

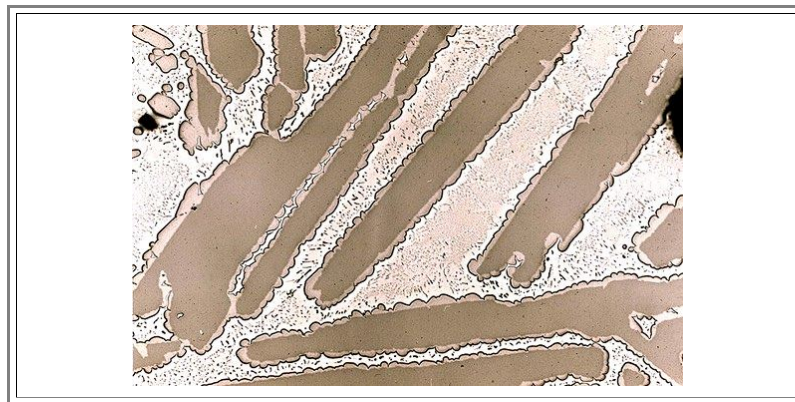
- Kurz oberhalb der peritektischen Temperatur haben wir die gleiche Zusammensetzung der $L + \alpha$ Mischphase wie zuvor, nur die relativen Anteile sind anders - wir haben weniger α .
- Kurz unterhalb der peritektischen Temperatur finden wir jetzt aber eine **neue** Mischphase - bestehend aus $L + \beta$, in der eine feste Phase β schwimmt. Die α Phase ist verschwunden!

Wie soll das geschehen? Es gibt nur eine Möglichkeit:

- Die α -Phase kann nur verschwinden, indem sie sich in β umwandelt: Dazu muß **A** heraus- und **B** hineindiffundieren.
- Um die sich umwandelnden α - Bröckchen wird sich gleichzeitig reines β bilden - und durch diese Schicht muß **A** und **B** dann hindurchdiffundieren.
- Irgendwann erstarrt dann die restliche Schmelze mehr oder weniger dicht bei der richtigen β - Zusammensetzung.

Wie auch immer das im Einzelnen abläuft, die **Rate** der Umwandlung hängt an der Diffusion im festen Zustand - und das ist ein langsamer Prozess wie wir im nächsten Kapitel lernen werden. Nur falls wir sehr lange knapp unterhalb der peritektischen Temperatur warten, und dann sehr langsam abkühlen, werden wir überhaupt den im Phasendiagramm ausgewiesenen Gleichgewichtszustand erreichen.

- Unter normalen Umständen erwarten wir, dass noch Reste der α - Teilchen zu finden sind, die von einer Hülle aus β überzogen sein werden.
- Ein solches Gefüge ist dann der "Fingerabdruck" einer peritektischen Reaktion. Real sieht das beispielsweise im **Cu - Sn** System so aus .



Eutektoide und Peritektoide Umwandlung

Der Rest ist verhältnismäßig einfach

- Ist einer der drei Partner keine Flüssigkeit, sondern eine feste Phase, reden wir von **eutektoider** und **peritektoider** Umwandlung, wie in der Übersicht dargestellt.
- Der Hauptunterschied ist im wesentlichen, dass **alle** notwendigen Änderungen **nur** noch über Diffusion im festen Zustand ablaufen können - Atome müssen durch die vorhandenen Kristalle wandern oder **diffundieren**, um die notwendigen Änderungen der lokalen Konzentration zu bewerkstelligen.

Das sind grundsätzlich **l a n g s a m e** Prozesse, die mit abnehmender Temperatur exponentiell noch langsamer werden.

- Damit können wir grundsätzlich erwarten, dass die **Abkühlgeschwindigkeit** eine große Rolle spielt; und daß beim "Anlassen", d.h. wieder erhitzen, noch so manches passieren kann.
- Denn das Phasendiagramm gibt grundsätzlich immer nur die Gleichgewichtstruktur an, und Gleichgewicht erreicht man bei langsamen Prozessen nur, indem man sehr lange wartet. Beim Wiedererwärmen laufen dann die durch zu schnelles Abkühlen vorzeitig "**eingefrorenen**" Diffusionsprozesse weiter, und das Gefüge ändert sich.

Eutektoide und peritektoide Reaktionen sind keine Kuriosität am Rande, sondern in der Praxis sehr wichtig.

- Stahl - d.h. **Fe** mit **0.1 %** - ca. **1,5 % C** "lebt" von einer *eutektoiden* Reaktion. Sie ist zentral für die gesamte Stahltechnologie. Nur deshalb kann man so viele verschiedene Stahlsorten durch alle Arten von Abkühl- und Anlaßprozesse erzeugen.

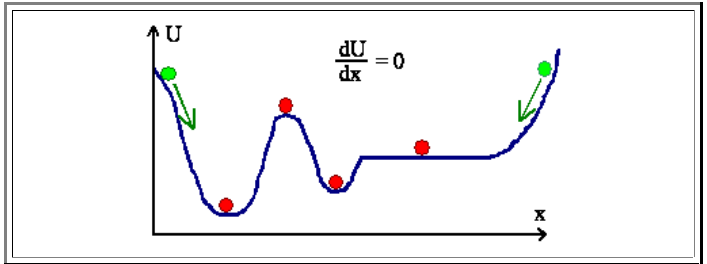
Wir sehen: Peritektische, peritektische und eutektische Reaktionen nur für *Gleichgewicht* zu diskutieren ist nicht sehr sinnvoll. Ihre Existenz ist viel mehr der Schlüssel zu einem Großteil der "Gefügemanipulationstechnologie", d.h. zu einem essentiellen Teil der Materialwissenschaft und -technik

- Wir werden uns also erst der **Kinetik**, der Lehre vom Weg ins Gleichgewicht zu widmen haben, bevor wir Phasendiagramme richtig nutzen können.

5.6 Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 5: Thermodynamisches Gleichgewicht

Ein Teilchen, oder auch ein ganzes System von Teilchen, befindet sich im **Gleichgewicht**, falls sich "nichts" mehr ändert.

- Bei einem klassischen "System" aus nur einem Teilchen ("Massenpunkt") herrscht Gleichgewicht, falls sich das Teilchen im Minimum der potentiellen Energie befindet und jede Bewegung durch Reibung beendet ist.
- "**Treibende Kraft**" in Richtung Gleichgewicht ist dabei die Minimierung der Energie.



Systeme **vieler** miteinander wechselwirkender mikroskopischer Teilchen müssen durch geeignete makroskopische (meßbare) Größen oder **Zustandsvariablen** beschrieben werden, die das System hinreichend charakterisieren.

- Im umfassenden **thermodynamischen Gleichgewicht** ändern sich diese **Zustandsvariablen** nicht mehr.
- Treibende Kraft in Richtung Gleichgewicht ist nicht nur die Minimierung der Energie, sondern auch die Maximierung von "Unordnung".

Zustandsvariable sind beispielsweise:

- Temperatur
- Druck
- Teilchenzahl

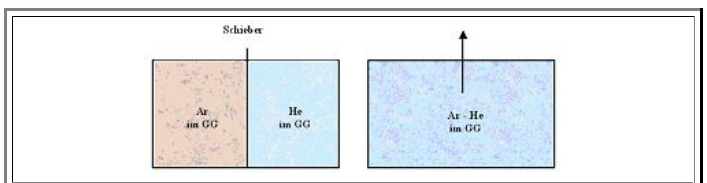
Thermisches Gleichgewicht bedingt dieselbe Temperatur **T**, **mechanisches** Gleichgewicht denselben Druck **p** überall im System.

Chemisches Gleichgewicht bedeutet, dass sich die Teilchenzahlen **n_i** nicht mehr ändern.

- Beispiele:
 - Zwei Gase mischen sich bis die (mittlere) Teilchenzahl überall dieselbe ist.
 - Salz löst sich in Wasser - bis "Sättigung", d.h. chemisches Gleichgewicht erreicht ist. Die Zahl der gelösten Ionen ändert sich nicht mehr.
- Ein "Teilchen" kann dabei vielerlei sein, z.B. ein Atom, Ion oder Molekül; aber auch ein Elektron, Photonen, Phonon, Defektelektron (= "Loch"), usw.

Der Begriff **chemisches** Gleichgewicht ist deshalb etwas mißdeutig; besser wäre "Teilchenzahlgleichgewicht".

Mechanisches und thermisches und chemisches Gleichgewicht
= **thermodynamisches Gleichgewicht**



Was wir brauchen ist ein **thermodynamisches Potential F = F(Zustandsvariablen)** in Analogie zum rein mechanischen Potential.

- Thermodynamisches Gleichgewicht liegt dann vor, falls **F** ein Minimum hat

Gleichgewichtsbedingung für thermodynamisches Gleichgewicht:

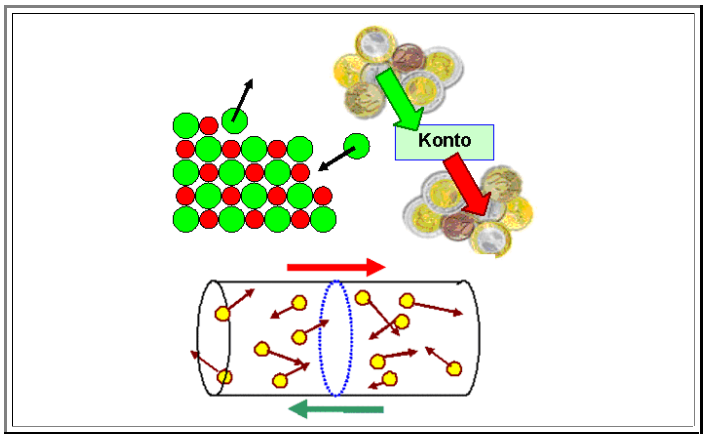
$$\Delta F = \frac{\partial F}{\partial n_1} \cdot \Delta n_1 + \frac{\partial F}{\partial n_2} \cdot \Delta n_2 + \frac{\partial F}{\partial n_3} \cdot \Delta n_3 + \dots = 0$$

Das Gleichgewicht in einem Systeme vieler Teilchen ist ein **dynamisches** Gleichgewicht.

Nur **makroskopisch** ändert sich nichts, **mikroskopisch** kann es trotzdem große Änderungen geben, die sich aber (im Mittel) exakt kompensieren.

Beispiele:

- Salzauflösung: Zahl der **Na⁺** Ionen die in Lösung gehen = Zahl der **Na⁺** Ionen, die sich am Kristall binden.
- Girokonto: Abhebungen = Einzahlungen.
- Strom: Elektronenfluß nach rechts = Elektronenfluß nach links.



Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik ist der **Energieerhaltungssatz** inklusive der Wärme **Q** als Energieform.

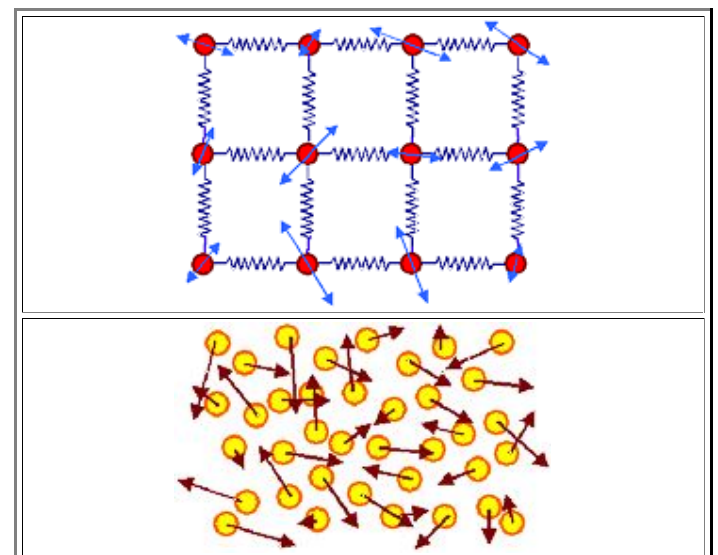
In differentieller Form besagt er, dass die Änderung der inneren Energie **U** des betrachteten Systems gleich ist der (differentiellen) zugeführten Wärme **Q** abzüglich der nach außen geleisteten (differentiellen) Arbeit **W**.

$$dU = dQ - dW$$

Atomistisch betrachtet bestehen alle Systeme aus Teilchen; thermodynamische Parameter oder **Zustandsvariable** wie **Druck** und **Temperatur** entstehen aus statistischen Betrachtungen von Teilcheneigenschaften.

Die innere Energie ist nichts weiter als die in den energetischen **Freiheitsgraden f** residierende kinetische und potentielle Energie.

Freiheitsgrade für kinetische Energie sind z.B. die Translation, Vibrationen, Rotationen.



Die Fundamentalfornel, die die Temperatur **T** auf ein Maß für die innere Energie **U** zurückführt lautet:

$$U = \frac{1}{2} \cdot f \cdot kT$$

Führt man bei **konstantem** Druck nur Wärme **dQ** zu, wird trotzdem Arbeit durch die Volumenausdehnung **dV** geleistet.

$$dW = p \cdot dV$$

Da bei Festkörpern i.d.R. die Bedingung konstanter Druck vorliegt, und die Effekte der Wärmeausdehnung meist nicht interessieren, führt man als Maß für die innere Energie eine neue Größe ein, die **Enthalpie H**.

Damit gilt sehr einfach **dH = dQ**.

$$H := U + p \cdot V$$

Eine erste sehr weitreichende Konsequenz ergibt sich für die spezifischen Wärmen c aller Materialien.

- Insbesondere für Festkörper / Kristalle muß gelten, dass sie alle **dieselbe konstante** molare spezifische Wärme R (=Gaskonstante) haben **müssen**.
- Experimentell ist das nur für "hohe" Temperaturen erfüllt. Dieses, in der klassischen Physik unlösbare Dilemma, wird erst durch die Quantentheorie beseitigt.

$$c_v = \frac{1}{M} \cdot \frac{dU}{dT}$$

$$c_p = \frac{1}{M} \cdot \frac{dH}{dT}$$

$$c_{\text{Krist, mol}} = c_{p, \text{mol}} = \frac{1}{2} \cdot 6 \cdot R = 3R$$

Der 1. Hauptsatz verlangt nur die Erhaltung der Energie, d.h. verbietet ein **Perpetuum mobile 1. Art**.

- Er verbietet aber z.B. nicht, dass Arbeit nach außen geleistet wird, indem sich das System abkühlt ($-dQ$); d.h. erlaubt ein **Perpetuum mobile 2. Art**.
- Das ist nicht in Einklang mit dem Experiment - wir brauchen einen 2. Hauptsatz, der ein **Perpetuum mobile 2. Art** ausschließt.

Naturgesetz: Von allen nach dem 1. Hauptsatz erlaubten **Makrozuständen** sind im **thermodynamischen Gleichgewicht** immer nur die **"unordentlichsten"** realisiert.

- Als quantitatives Maß für die Unordnung in einem System wird die **Entropie S** definiert.
- Naturgesetz:** Mit zunehmender Temperatur nimmt die Unordnung und damit **S** zu.

Die beiden "Naturgesetze" lassen sich durch die Definition von **thermodynamischen Potentialen** zusammenfassen und quantifizieren. Gleichgewicht liegt vor, falls das passende Potential ein Minimum hat.

- Die freie Energie **F** beschreibt den Fall konstanten Volumens.
- Die freie Enthalpie **G** beschreibt den Fall konstanten Drucks und ist deshalb für Festkörper wichtig.

Für spontan (= in Richtung Gleichgewicht **vorwärts** in der Zeit) ablaufende Vorgänge gilt:

- Im Gleichgewicht ist **dG = 0**.
- Dies ist die einzige Grundgleichung der Physik, die eine **Richtung der Zeit** enthält!

Fast immer gelten gleichzeitig Nebenbedingungen, die berücksichtigt werden müssen.

- Beispiel:** Die Auflösung von Salz in Wasser hat als Nebenbedingung eine Verknüpfung der Zahl an **Na⁺**, **Cl⁻** und **NaCl** Teilchen.

$$F = U - T \cdot S$$

$$G = H - T \cdot S$$

$$dG(n_i, T, ..) =$$

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot dn_i + \frac{\partial G}{\partial T} \cdot dT + < 0$$



$$dn_{\text{NaCl}} = - dn_{\text{Na}} = - dn_{\text{Cl}}$$

Die partielle Ableitung $\partial G / \partial n_i$ eines thermodynamischen Potentials nach einer Teilchenzahl heißt das **chemische Potential** μ_i des betreffenden Teilchens Nr. i.

Die Gleichgewichtsbedingung mit Hilfe eines thermodynamischen Potentials erlaubt sofort ein tiefes Verständnis von temperaturgetriebenen Vorgängen (z.B. Gefrieren / Schmelzen); auch schon ohne quantitative Definition der Entropie.

Die Entropie eines Makrozustandes kann dann als Wahrscheinlichkeit des Vorliegens dieses Makrozustandes angesehen bzw. sogar definiert werden.

Zur Berechnung der Entropie S müssen wir "nur" die Zahl der der möglichen **Mikrozustände** p_i wissen, mit denen sich der Makrozustand Nr. i realisieren lässt.

Beispiel: n Leerstellen in Kristall mit N Atomen definiert **Makrozustand**. Zahl Anordnungsmöglichkeiten = Zahl Mikrozustände.

Die Entropie ist dann durch die nebenstehende "Boltzmannformel" definiert.

Man kann statt p_i auch die Wahrscheinlichkeit $w_i = p_i / \sum p_i$ eines Zustandes nehmen, das verschiebt jedoch nur den unbestimmten Nullpunkt der Skala.

Ein Phasendiagramm gibt für jeden Punkt im Temperatur - Zusammensetzungsdiagramm an, welche Phase oder Phasen **im Gleichgewicht** vorliegen

Zwischen der Zahl der Komponenten C (hier **Pb** und **Sn**), die Zahl der Phasen P die vorliegen, und der Zahl F der Freiheitsgrade (hier Temperatur und Komposition) die möglich sind besteht eine fundamentale Beziehung, die **Gibbsche Phasenregel**

$$F = C - P + 1$$

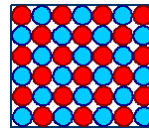
Für ein **binäres** Phasendiagramm (d.h. $C = 2$) und **zwei** Freiheitsgrade $f = 2$ gibt es dann nur **eine** mögliche Phase.

Zwei-Phasen Gebiete oder **Mischphasen** im Phasendiagramm bestehen deshalb immer aus Phasen fester Komposition: $\alpha + \beta$, $L + \alpha$, oder $L + \beta$.

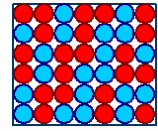
Die beiden Kompositionen ergeben sich aus den Schnittpunkten der **Isotherme** mit den das Mischphasengebiet begrenzenden Linien.

Der jeweilige Anteil f_α und f_β der beiden Phasen ergibt sich aus dem **Hebelgesetz**

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i = \text{chem. Potential}$$

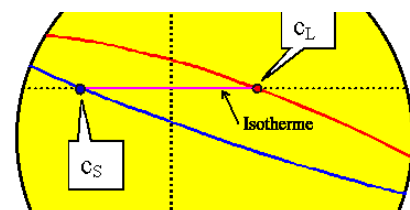
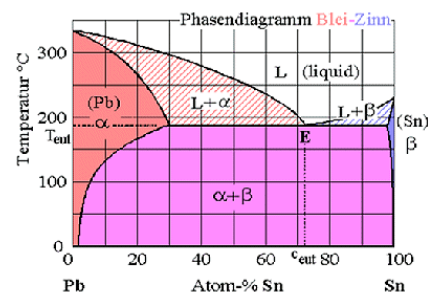


Makrozustand
"geordneter Kristall"
 $p = 1$



Makrozustand
"ungeordneter Kristall"
 $p = \text{sehr groß}$

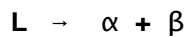
$$S = k \cdot \ln p_i$$



$$\frac{f_{\alpha}}{f_L} = \frac{c_0 - c_L}{c_{\alpha} - c_0}$$

Phasendiagramme erhält man durch Vergleich der freien Enthalpien möglicher konkurrierende Phasen.

- Qualitativ relativ einfach, quantitativ aber schwer.
- Unmittelbare Konsequenz: Es gibt keine einfachen Phasendiagramme - Mischphasen sind häufig.
- Bei Eutektika gibt es einen **Punkt** (T, C , d.h. $f=0$), in dem drei Phasen (L = flüssig + feste α und β) im Gleichgewicht stehen
- Im obersten Bild gibt der Punkt "E" die eutektische Komposition, die waagrechte Linie die eutektische Temperatur.
- Die zugehörige **invariante Reaktion** (invariant = keine Freiheitsgrade) lautet



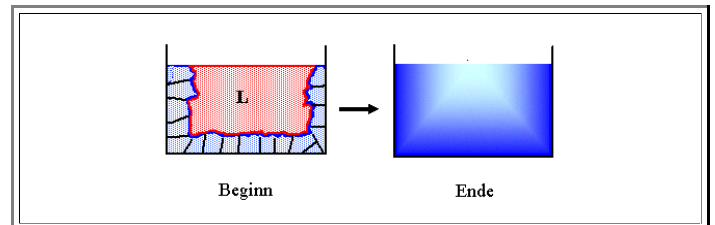
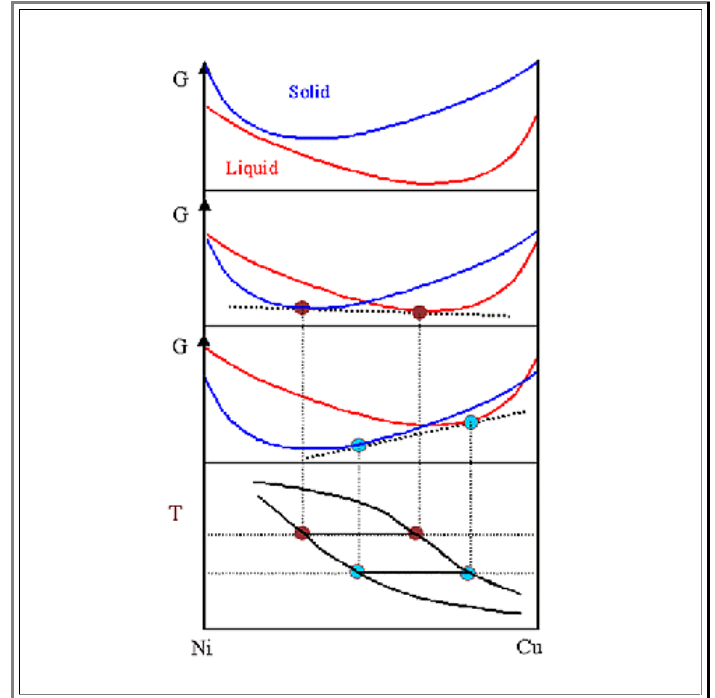
- Weiter invariante Reaktionen führen zu peritektischen, eutektoiden und peritektoiden Typen von Phasendiagrammen.

Bei gegebener Komposition und Phasendiagramm lassen sich weitreichende Schlüsse auf das zu erwartende **Gefüge** ziehen.

- Insbesondere wird unmittelbar klar, daß eine homogene einphasige Schmelze nach dem Erstarren i.a. keine homogene Zusammensetzung mehr haben wird.
- Ausnahme: Invariante Reaktion, d.h. eutektische Komposition.

Bei vermeintlich einfachen Techniken wie Gießen, Schweißen oder Kristallziehen, laufen in Wahrheit komplexe Vorgänge ab.

- Die unmittelbare Anwendungen dieser Verfahren ist oft nicht möglich oder bedarf erheblicher "Tricks".



Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.

6. Kinetik

6.1 Reaktionsraten

6.1.1 Allgemeine Bemerkungen

6.1.2 Energiebarrieren und ihre Überwindung

6.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 6.1: Reaktionsraten

6.2 Atomare Betrachtung der Diffusion

6.2.1 Sprungraten, Leerstellen- und Zwischengitteratomwanderung

6.2.2 Die Fickschen Diffusionsgesetze

6.2.3 Diffusionskoeffizient und atomare Mechanismen

6.2.4 Merkpunkte zu Kapitel 6.2: Atomare Betrachtung der Diffusion

6.3 Random Walk

6.3.1 Prinzip und Grundformel

6.3.2 Merkpunkte zu Kapitel 6.3: Random Walk

6.4 Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 6: Kinetik

6. Kinetik

6.1 Reaktionsraten

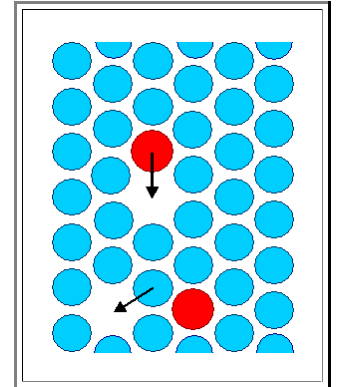
6.1.1 Allgemeine Bemerkungen

- Im vorhergehenden Kapitel haben wir uns ausführlich mit dem thermodynamischen **Gleichgewicht** beschäftigt, dem **finalen** Zustand den alle Systeme anstreben; sei es ein einzelnes Atom (ein System aus wenigen Nukleonen, Elektronen und Feldern) oder das gesamte Universum (ein System aus ca. 10^{80} Teilchen in sehr vielen verschachtelten Untersystemen).
- Gottseidank** ist das Universum, das Solarsystem, die Erde und jede Person die das hier liest, sehr weit weg vom Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts - alles fließt, wie ein **alter Grieche** vor langer Zeit behauptet hat.
 - Denn sonst würde nichts mehr geschehen; **im absoluten GG ändert sich nichts mehr**. Alle zeitlichen Ableitungen relevanter Größen sind **= 0**.
 - Das thermodynamische Gleichgewicht kann man damit als das finale **Ziel** eines Systems betrachten.
- Ein System, das sich **nicht** im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, hat die Tendenz, sich ins Gleichgewicht zu begeben.
- Dazu muß es sich "bewegen", zeitliche Ableitungen seiner **Zustandsfunktionen** müssen $\neq 0$ sein. In der Mechanik braucht man dazu Kräfte - und auch in der Thermodynamik sprechen wir von verallgemeinerten Kräften, die das System in einen anderen Zustand treiben" - z.B. in Richtung Gleichgewicht.
 - Die **treibenden Kräfte** in Richtung Gleichgewicht sind die **partiellen Ableitungen des passenden thermodynamischen Potentials**. Der Tendenz, sich ins Gleichgewicht zu begeben, können aber (nochmals: gottseidank) diverse Einflußfaktoren entgegenwirken. Man kann sie in zwei Klassen einteilen:
- Das System ist **offen**, es tauscht Energie (und Entropie) mit der Umgebung aus.
 - Dann kann es seine Entropie konstant halten oder sogar verringern (auf Kosten einer Entropiesteigerung woanders). Das gilt insbesondere auch für biologische Systeme. Ohne Energiezufuhr (im wesentlichen benötigt zur Entropieerniedrigung, weniger zur Temperaturregelung und Arbeitsverrichtung), betritt man unweigerlich der Weg in Richtung Gleichgewicht, auch **Tod** genannt.
 - Allgemeiner gesagt: Etwas **fließt** durch das System - Teilchen, Energie, elektrischer Strom, Entropie, ...; was auch immer. Jedenfalls sind wir nicht im Gleichgewicht solange die Bilanz ("rein" minus "raus") nicht **= 0** ist.
 - Das System ist zwar von der Umwelt weitgehend **isoliert** (z.B. nur durch eine gemeinsame Temperatur gekoppelt), befindet sich aber in einem **metastabilen Gleichgewicht**.
 - Das System sitzt also in einem **Nebenminimum** des jeweiligen thermodynamischen Potentials; aus diesem Nebenminimum wird es nur langsam oder gar nicht herausfinden.
 - Hier werden wir hauptsächlich diesen Fall behandeln.
- Die Thermodynamik als Fundamentalwissenschaft kann eigentlich nur Aussagen über Gleichgewichte machen. Für Systeme **weit weg** vom thermodynamischen Gleichgewicht, sind andere, weit weniger gut verstandene Theoriegebäude zuständig, bekannt unter Bezeichnungen wie **Synergetik**, **Chaostheorie**, **Nichtgleichgewichtsthermodynamik** oder **Theorie kritischer Phänomene**.
- Für Systeme, die aber nicht so ganz weit weg vom Gleichgewicht sind, kann die herkömmliche Thermodynamik ergänzt werden durch die **Kinetik**, die Lehre vom **Weg ins Gleichgewicht**.
- Typische Beispiele für kinetische Aufgabenstellungen findet man in allen Phasendiagrammen. Der Weg von einem Gleichgewichtszustand zu einem anderen - **z.B. durch Ändern der Temperatur** - bedingt **kinetische Phänomene**, es **muß** sich im Laufe der Zeit etwas ändern.
- Bleiben wir bei diesem Beispiel! In anderen Worten; Wir betrachten wieder mal ausschließlich feste Körper, überwiegend in der Form von Kristallen.
- Nichtgleichgewicht** kann dann bedeuten, dass zum Beispiel ein Temperaturgradient vorliegt - der Körper ist beim Abkühlen außen kälter als innen.
 - Das ist aber nicht so spannend, wie ein **chemisches** Nichtgleichgewicht, d.h. es liegen nicht die Phasen vor, die das Phasendiagramm verlangt. Oder wir haben zuviele Defekte, zum, Beispiel Leerstellen.
- Damit sich Gleichgewicht einstellen kann, muss zunächst mal **eine einzige** Bedingungen erfüllt sein:
- Die Atome des Kristall müssen sich bewegen können; wir brauchen das Phänomen der **Diffusion**, das wir schon mal **kurz angesprochen** haben.

- Atome müssen im Kristall "herumhüpfen" können, sonst können sich keinen neuen Phasen bilden oder sonstige strukturelle Änderungen erfolgen.
- Das ist eigentlich trivial - wir haben die beiden wesentlichen Diffusionsmechanismen ja schon kurz behandelt. Hier wollen wir das Ganze jetzt sehr viel genauer untersuchen.

➤ Bewegung von Atomen findet eben auch in Systemen statt, die schon im thermischen Gleichgewicht sind. Machen wir dazu einen Gedankenversuch:

- Wir nehmen einem Kristall mit der für Gleichgewicht genau richtigen Zahl von Leerstellen und Zwischengitteratomen; er sei im Gleichgewicht, d.h. es ändert sich weder die Zahl der atomaren Fehlstellen, noch ihre maximal unordentliche (= statistische) Verteilung.
- Das schließt aber *nicht* aus, dass sich die einzelnen Defekte bewegen, dass sie *diffundieren*. Wir haben uns das [schon mal vom Prinzip her angeschaut](#); hier ist nochmals eines der damals verwendeten Bilder.
- Wenn in unserem Gedankenexperiment jedes Zwischengitteratom oder jede Leerstelle auf einen beliebigen Nachbarplatz springt, hat sich weder ihre Zahl, noch die statistische Verteilung geändert; die freie Enthalpie des ganzen Kristalls - des *Systems* - bleibt unverändert im Minimum.



➤ Falls wir nun die Temperatur erniedrigen, muß jetzt für Gleichgewicht die Konzentration der atomaren Fehlstellen fallen. Da sie sich nicht einfach auflösen können, kann das nur geschehen, indem sie an "größeren" Defekten wie Korngrenzen oder Versetzungen absorbiert werden, oder sich zusammenballen, d.h. eine Ausscheidung bilden.

- Und dazu dürfen sie sich nicht nur bewegen, sondern wie oben schon festgehalten, sie *müssen* es tun!
- Das Herumhüpfen von atomaren Defekten im Gitter ist aber *immer* derselbe Elementarprozeß - ein Zwischengitteratom "weiß" nicht, ob sein Kristall im Gleichgewicht ist oder nicht; es hüpf einfach so durchs Gitter wie es seine lokalen Bedingungen erlauben. Trifft es dabei zufällig auf eine Korngrenze etc., bleibt es hängen und verschwindet. Damit wird sich die Konzentration allmählich abbauen.

➤ Nun müßte sich eine wichtige Frage aufdrängen: Exakt dasselbe wird ja auch im Gleichgewicht geschehen! Die Konzentration der atomaren Defekte baut sich ab, falls sie im Gitter herumhüpfen. Wie kann dann Gleichgewicht, d.h. konstante Konzentration aufrecht erhalten werden?

- Exakt so wie beim [Girokonto](#), aus dem immer ein gewisser Betrag pro Zeiteinheit abgehoben wird. Wir haben immer ein *dynamisches* Gleichgewicht - was geschieht ist, dass genau so viele atomare Defekte pro Zeiteinheit *erzeugt* werden, wie verschwinden.
- Wer jetzt schon etwas genauer wissen will, wie die Erzeugung und Vernichtung von z.B. Leerstellen in realen Materialien wirklich geschieht, [betätigt den Link](#).

➤ Im folgenden werden wir uns praktisch nur mit diesem Elementarprozeß, dem Platzwechsel von Leerstellen, Zwischengitteratomen oder anderen Teilchen beschäftigen. Das sieht zwar zunächst nach einer großen Einschränkung der Gesamtthematik aus, wird aber doch unverhofft weit führen.

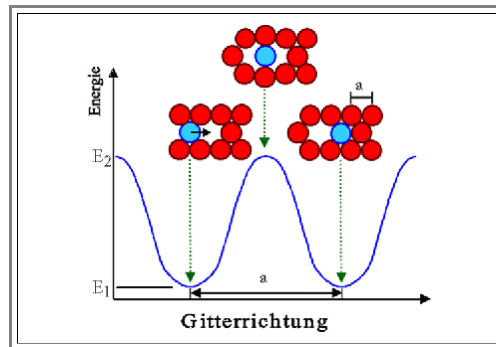
6.1.2 Energiebarrieren und ihre Überwindung

Energiebarrieren und Sprungwahrscheinlichkeit

Betrachten wir, anknüpfend an die vorausgegangene Erörterung, jetzt die Situation *eines* Teilchens in einem Kristall, das aber zu einem System *vieler* Teilchen gehört.

Alle Teilchen sind identisch, was eines macht, machen auch alle anderen. Im Mittel natürlich, immer nur im Mittel.

Die folgende Graphik zeigt den Verlauf der Energie (genauer: Enthalpie) für dasjenige Atom, dessen Sprung in die Leerstelle wir betrachten; in der Graphik ist es *blau* markiert.



Das jeweilige Energieminimum entspricht dem Gleichgewichtsplatz im Gitter; das Maximum der Energiebarriere korrespondiert mit der gezeigten Konfiguration, in dem das springende Atom eine energetische **Sattelpunktslage** hat (in zwei Richtungen geht es energetisch bergab; in die dazu senkrechten Richtungen bergauf, topologisch entspricht das einem Sattel)

Für irgendein anderes Atom, das eine Leerstelle als Nachbar hat, sieht die Lage exakt identisch aus. *Alle* Nachbaratome zu irgendeiner Leerstelle sitzen energetisch im Niveau **E₁**.

Wie lange wird man im Mittel warten müssen, bis das Bezugsatom in die Leerstelle hüpf? Nennen wir diese mittlere Zeit τ , dann können wir eine mittlere Sprungfrequenz oder **Sprungrate** $r = 1/\tau$ definieren, die angibt, wie oft *die Leerstelle* pro Sekunde einen Sprung durchführt.

Denn für die Sprünge *der Leerstelle* ist es gleichgültig, *welches* der Nachbaratome springt. Wenn eines davon (im Mittel) **0,1** Sekunden braucht, werden jedenfalls (im Mittel) **10** Atome pro Sekunde in die Leerstelle springen - und damit macht die Leerstelle (im Mittel) **10** Sprünge.

Wir können die Sprungrate und das Energiediagramm deshalb auch auf die Leerstellen beziehen und sagen die Leerstelle "hüpft" über die Energiebarriere. Das ist letztlich einfacher, da wir dann die Bewegung *einer* Leerstelle verfolgen, statt das Gehüpfe vieler Atome.

Wie groß ist die (mittlere) Sprungrate r der Leerstelle? *Und zukünftig werden wir uns das "im Mittel" ersparen, wir wissen, was gemeint ist!*

Wenn alle Atome auf ihren Gitterplätzen sitsitzen, wird $r = 0$ sein *müssen*. Das passiert aber nur bei $T \approx 0\text{K}$; denn bei endlichen Temperaturen sitzen die Atome ja nicht still, sondern schwingen in ihrem Potentialtopf um ihre Gleichgewichtslage. Ihre *mittlere* Energie ist ja gerade ein Maß für die Temperatur, es gilt

$$E = \frac{1}{2} \cdot f \cdot kT$$

Die Energie *eines* Atoms (oder der Leerstelle) fluktuiert aber um den Mittelwert herum- mal ist sie größer, mal kleiner.

Gelegentlich kann damit vorkommen, dass *ein* Atom soviel Energie zur Verfügung haben wird, daß es die Energiebarriere überwinden kann.

Mit zunehmender Temperatur und damit mittlerer Energie, steigt erkennbar die Wahrscheinlichkeit, daß ein Sprung durchgeführt wird. (Mit zunehmendem mittlerem Einkommen *vieler* steigt die Wahrscheinlichkeit, dass mal *einer* eine Million hat).

Im Potentialbild ließ sich das leicht illustrieren. Das Atom schwingt um die Ruhelage, d. h. es läuft mit seiner Schwingungsfrequenz ν gegen die Energiebarriere an. Je nach momentaner Energie in der Schwingung (mit dem Mittelwert $3/2 kT$), kommt es mehr oder weniger weit hoch.

Wenn es dabei zufällig mal eine Energie $\geq \Delta E$ hat, wird es einen Sprung durchführen.

Damit können wir für die Sprungrate r folgende ganz allgemeine Beziehung aufschreiben:

Sprungrate r = Zahl der Anläufe ν · Wahrscheinlichkeit $p(\Delta E)$ für $E \geq \Delta E$

oder

$$r = \nu \cdot p(\Delta E)$$

● Mit ν = mittlere Schwingungsfrequenz der Atome, $p(\Delta E)$ = **Wahrscheinlichkeit** für $E \geq \Delta E$.

Die Schwingungsfrequenz ν ist uns **im Prinzip bekannt**, sie kann für ein bekanntes Bindungspotential errechnet werden. Als **Faustregel** kann (oder besser **muß**) man sich merken

$$\nu \approx 10^{13} \text{ Hz}$$

● Was noch fehlt, ist die Wahrscheinlichkeit $p = p(\Delta E)$ für das Vorhandensein der richtigen Energie.

Die richtige Formel für $p(\Delta E)$ stammt wie schon die **Entropieformel** von **Ludwig Boltzmann**. Wir leiten sie nicht her, sondern postulieren einfach:

$$p(\Delta E) = \exp - \frac{\Delta E}{kT}$$

Die Sprungrate r eines Teilchens wird damit

$$r = \nu \cdot \exp - \frac{E_M}{kT}$$

● Dabei haben wir für die Energiebarrierenhöhe ΔE gleich den gebräuchlichen Ausdruck E_M = Wanderungs- oder Migrationsenergie verwendet. Der Index "**V**" taucht nicht mehr auf, denn offensichtlich gilt die Betrachtung nicht nur für Leerstellen, sondern auch für Zwischengitteratome oder alles was sonst noch in atomaren Dimensionen "statistisch" herumhüpft.

Alle Prozesse, die dieser Formel gehorchen, nennen wir "**thermisch aktivierte Prozesse**"

● Das Grundprinzip ist immer dasselbe: Vorhandene fluktuierende thermische Energie kann mit einer bestimmten, durch die Formel gegebenen Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Wert zu einer bestimmten Zeit an einem bestimmten Ort annehmen.

● Dadurch kann mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ein bestimmter Prozeß aktiviert werden.

● Liest sich bestimmt blöd, aber die Formel ist derart allgemein, dass man sie halt nur in allgemein gehaltener Sprache beschreiben kann.

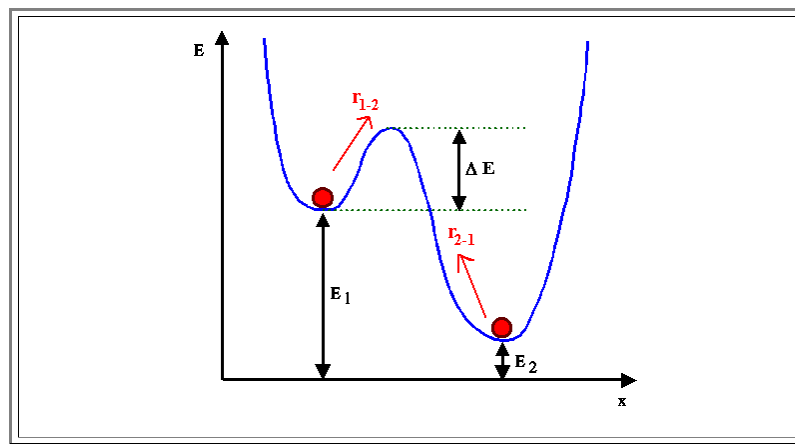
Boltzmannverteilung

Diese Formel **kommt uns bekannt vor**, sie war der wesentliche Term bei der **Konzentration von Leerstellen im thermischen Gleichgewicht** mit $\Delta E = H^F(V) = \text{Bildungsenthalpie der Leerstelle}$. (Wir werden **gleich** sehen warum).

● Wir postulieren diese Formel hier **ohne weitere Begründung**, sie läßt sich nur im Rahmen der **statistischen Thermodynamik** sauber herleiten. Im Hyperskript "Einführung in die Materialwissenschaft II" werden wir aber auf die Herleitung noch etwas näher eingehen.

Wir können jetzt sofort einige Verallgemeinerungen vornehmen und weitreichende Folgerungen ableiten.

● Dazu schauen wir uns den Fall an, dass die Energieminima links und rechts der Barriere **verschieden tief** sind. Das sieht dann etwa so aus:



Die Teilchen werden [im Beispiel oben](#) mit einer bestimmten Rate über die Energiebarriere springen, wir verallgemeinern das jetzt ein wenig zu der Sprungrate R für eine gegebene Zahl N an Teilchen und erhalten die Gleichung

$$R = N \cdot r = A \cdot \exp - \frac{E}{kT}$$

- R sagt uns also, wieviel Teilchen aus den N vorliegenden pro Sekunde über die Energiebarriere hüpfen.
- Der **Vorfaktor** A enthält damit die **Zahl** der Teilchen, die gegen die Energiebarriere anlaufen sowie die **Anlauffrequenz**, d.h. $A = N \cdot v$. Aber vielleicht auch, um ganz allgemein zu bleiben, noch **andere**, mit der Natur der Reaktion zusammenhängende **konstante** Parameter, die wir jetzt noch nicht kennen.
- Der **Exponentialterm** enthält eine ganz universelle Abhängigkeit von der Energie und der Temperatur. Er hat einen eigenen Namen und heißt **Boltzmannfaktor**.

Wir betrachten nun einen Fall, in dem **alle** Teilchen zu Beginn des "Experiments" im Minimum bei E_1 sitzen. Das System ist dann sicher nicht im Gleichgewicht. Was wird geschehen?

- Das sieht nun verlockend einfach aus: Alle Teilchen bei der höheren Energie E_1 springen früher oder später über die Energiebarriere, irgendwann sind alle bei der kleineren Energie E_2 und damit im Minimum der **Energie**.
- Fein. Aber **Teilchen sind dumm**, sie wissen nicht, dass sie "eigentlich" im Minimum bei E_2 glücklich und zufrieden sein sollten, sondern tun was sie immer tun: Sie rennen gegen Energiebarrieren an - und zwar gegen **alle** Energiebarrieren, auch die in energetisch "falscher" Richtung.

Unsere Sprungratengleichung gibt uns aber nicht nur die Sprungrate R_{1-2} von E_1 nach E_2 , sondern auch die Sprungrate R_{2-1} von E_2 nach E_1 .

- Das **thermodynamischem Gleichgewicht** das wir **jetzt** suchen, wird ein **dynamisches Gleichgewicht** sein müssen, bei dem keine **Nettoreaktion** mehr stattfindet. Insbesondere dürfen sich dann die Teilchenzahlen in den beiden Energieniveaus nicht mehr ändern.
- Das ist offenbar dann, und nur dann der Fall, wenn die beiden Sprungraten gleichgroß sind, weil dann genau so viele Teilchen in ein Energieniveau hinein- wie heraushüpfen. Der "Kontostand", d.h. die Teilchenzahl des Energieniveaus, ändert sich dann nicht mehr.

Das läßt sich nun leicht als Gleichung hinschreiben.

- Die Wahrscheinlichkeit p_{1-2} eines Sprungs von E_1 nach E_2 ist durch den **Boltzmannfaktor** gegeben zu $p_{1-2} = \exp(-\Delta E/kT)$, die Wahrscheinlichkeit p_{2-1} für einen Sprung zurück, von E_2 nach E_1 , ist $p_{2-1} = \exp[-(E_1 - E_2 + \Delta E)/kT]$.
- Denn die Höhe der Energiebarriere E_{2-1} im zweiten Fall ist nach [obigem Bild](#) offenbar

$$E_{2-1} = E_1 - E_2 + \Delta E$$

Die Gleichheit der Reaktionsraten erfordert nun

$$\frac{R_{1-2}}{R_{2-1}} = 1 = \frac{A_{1-2}}{A_{2-1}} \cdot \frac{\exp[-\Delta E/kT]}{\exp[-(E_1 - E_2 + \Delta E)/kT]} = \frac{A_{1-2}}{A_{2-1}} \cdot \exp \frac{E_1 - E_2}{kT}$$

- Die Energiebarriere ΔE fällt heraus, und da die Energiedifferenz $E_1 - E_2$ ein fester Parameter ist, macht die Gleichung eine Aussage über die notwendige Größe der Vorfaktoren A im Gleichgewicht.

Die Vorfaktoren A_{1-2} und A_{2-1} sind nun im einfachsten Fall die Produkte der Teilchenzahlen N_1 bei E_1 bzw. N_2 bei E_2 mal der Anlauffrequenz $\nu_{1,2}$.

Da $\nu_1 \approx \nu_2$ sein wird, erhalten wir eine Beziehung zwischen den Teilchenzahlen N_1 und N_2 **im Gleichgewicht**.

Mit $A_{1,2} = \nu \cdot N_{1,2}$ erhalten wir eine der **wichtigsten Gleichungen** der Materialwissenschaft

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp - \frac{E_1 - E_2}{kT}$$

Das ist ein etwas überraschendes und **ungeheuer wichtiges** Ergebnis, da ΔE , die **Höhe der Energiebarriere** zwischen E_1 und E_2 gar nicht mehr vorkommt! Die Formel sagt im Klartext:

Im **thermodynamischen Gleichgewicht** ist die Zahl an Teilchen N_1 und N_2 , die zwei miteinander "korrespondierende" Energieniveaus E_1 und E_2 besetzen, nur durch den **Boltzmannfaktor der Energiedifferenz $E_1 - E_2$** gegeben.

(**Vorzeichen immer so, daß bei der höheren Energie weniger Teilchen "sitzen"**).

Das bedeutet, dass die Höhe der Energiebarriere ΔE zwischen den Niveaus **für das Gleichgewicht** belanglos ist. Eine hohe Barriere bedeutet nur, daß es **länger dauert**, bis die Gleichgewichtsverteilung erreicht ist.

In anderen Worten: Der **Weg** ins Gleichgewicht; wie man da hin kommt und wie lange es ggf. dauert, ist für den Gleichgewichtszustand selbst egal.

Dies ist **nicht** im Widerspruch zu **obiger Aussage**, daß ausschließlich die Höhe der Energiebarriere, in unserem Beispiel ΔE , für die **Wahrscheinlichkeit** des Übergangs entscheidend ist. Nochmals:

Die **Differenz der Energien** entscheidet über die **Besetzung**, über die im zeitlichen Mittel konstanten Teilchenzahlen bei den Energieniveaus **im Gleichgewicht**.

Die **Höhe der Energiebarriere** entscheidet über die **Zeitdauer**, die benötigt wird um Gleichgewicht zu erreichen.

Die Erweiterung auf mehr als zwei Niveaus ist einfach. Obige Beziehung gilt für **jede** Kombination zweier Energieniveaus.

Graphisch sieht das dann so aus:

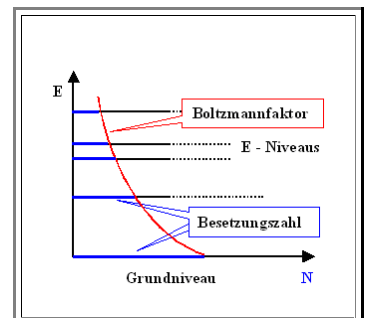
Auf jedem Energieniveau sitzen **im Gleichgewicht** gerade so viel Teilchen wie es der Boltzmannfaktor (bezogen auf die Energie des Grundniveaus) vorgibt.

Gleichzeitig ist natürlich immer die Nebenbedingung zu erfüllen, dass $\sum N_i = N$, d.h. dass die Summe der Teilchen auf allen Energieniveaus gleich der Gesamtzahl N sein muß.

Falls das Grundniveau E_0 deutlich tiefer liegt als das erste höhere Niveau E_1 (Genauer: Falls $E_1 - E_0 \gg kT$) dürfen wir in guter Näherung $N_0 \approx N$ setzen, d.h. wir haben nur wenige Teilchen auf höheren Niveaus.

Dieser Fall ist die Regel, wir unterstellen ihn jetzt immer automatisch. (Falls wir das nicht tun, wird's etwas schwieriger; Neugierige können den [Link](#) betätigen)

Die nebenstehende Zeichnung zeigt das natürlich nicht, sonst wäre nichts mehr zu sehen!



Wir kommen zum Schluß, daß unter Verwendung der Boltzmannformel für die Sprungwahrscheinlichkeiten, im **thermodynamischen Gleichgewicht** auch Zustände mit höheren Energien als die kleinstmögliche Energie des Systems mit einigen Teilchen besetzt sind.

Das ist auch nicht verwunderlich, denn thermodynamisches Gleichgewicht erfordert die Minimierung der **freien Enthalpie** des Systems, nicht die Minimierung der Energie der einzelnen Teilchen.

Wären **alle** Teilchen bei der tiefstmöglichen Energie (besser Enthalpie) des Systems, wäre die Entropie zu klein, denn es gibt nur **eine** Möglichkeit um alle (ununterscheidbaren) Teilchen energetisch anzuordnen.

Aus dem Boltzmannfaktor läßt sich damit eine (für unserer Zwecke) simple **Verteilungsformel** für die Verteilung von Teilchen auf verschiedene Energiezustände angeben, die sogenannte **Boltzmannverteilung**:

Sie sagt in Worten:

Falls ein thermodynamisches System verschiedene angeregte Energiezustände E_i relativ zum Grundzustand E_0 hat (mit $E_0 =$ Zustand mit der kleinsten Energie $:= 0$), dann ist im **thermodynamischen Gleichgewicht** die Zahl der Teilchen N_i bei der Energie E_i (näherungsweise) gegeben durch

$$N_i = N_0 \cdot \exp - \frac{E_i}{kT}$$

- Man kann diese Formel gar nicht genug hervorheben; sie ist absolut zentral für nahezu alles, was auch nur entfernt mit Kinetik, mit Veränderungen zu tun hat.
- Im Gegensatz zur Schrödingergleichung (die sicher noch fundamentaler und wichtiger ist), werden wir diese Gleichung aber nicht nur gelegentlich, sondern sehr häufig benötigen.
- Dabei dürfen wir, wie schon ausgeführt, in guter Näherung $N_0 \approx N =$ Gesamtzahl der Teilchen setzen, falls $N_i \ll N_0$ gilt.

Das ist eine sehr weitreichende Aussage! Wir behaupten nicht mehr und nicht weniger, als daß die **freie Enthalpie** eines **jeden** Systems, in dem es für die (klassischen) Teilchen verschiedene erreichbare Energiezustände gibt, **immer minimal** ist, wenn die Teilchen nach der Boltzmannverteilung, oft auch **Boltzmann Statistik** genannt, die Energieniveaus besetzen.

- Cool!** Heißt das, nie mehr Anordnungsmöglichkeiten abzählen und mühsam mit Fakultäten hantieren zu müssen? Die Antwort ist: im Prinzip - **Ja!** Aber ein bißchen müssen wir **später** doch noch aufpassen. Wir haben zwei Einschränkungen einfach unter den Tisch fallen lassen, nämlich:
- 1. Falls die Quantenmechanik zuschlägt und wir das **Pauli-Prinzip** beachten müssen, kann die Formel **nicht** stimmen: es können höchstens so viele Teilchen bei der gleichen Energie "sitzen", wie der **Entartungsgrad** dieser **E-Niveaus** angibt. Sonst würden wir das Pauli-Prinzip verletzen **Und das ist absolut verboten!**
- 2. Vielleicht gibt es bei irgend einer Energie gar nicht so viele reale Plätze wie Teilchen, die darauf sitzen möchten. Dann muß man etwas tiefer nachdenken.
- In den meisten klassischen Systemen gibt es aber diese Einschränkungen nicht. Wir müssen tatsächlich nie mehr Kombinatorik treiben; dafür aber etwas abstrakter denken, wie wir sofort sehen werden.
- Wer jetzt schon recht abstrakt denken will, schaut sich den [Link](#) an, dort sind einige der obigen Näherungen nicht mehr gemacht

Warum gilt diese einfache Verteilungsfunktion? Weil der Boltzmannfaktor oder die Boltzmannverteilung, die hier ohne Begründung postuliert wurden, unmittelbare Konsequenzen länglicher Rechnungen in der **statistischen Thermodynamik** sind.

- Eine Besetzung der Energieniveaus eines (klassischen) Systems mit (klassischen) Teilchen dergestalt, daß die **freie Enthalpie ein Minimum hat**, führt zwingend (ohne Näherungen!) auf die Boltzmannverteilung.
- Wir werden diese Thematik im 2. Teil des Hyperskripts vertiefen, und dann auch sehen, was sich ändert, wenn wir nicht klassische Teilchen, sondern quantenmechanische Teilchen betrachten.

Nochmals: **Die Boltzmannverteilung ist eine der wichtigsten Formeln der Materialwissenschaft.** Wir werden ihr noch oft begegnen; im nächsten Unterkapitel werden wir sie benutzen um die Diffusion von Teilchen quantitativ zu beschreiben. Vorher wollen wir sie aber noch kurz auf die Gleichgewichtskonzentration atomarer Fehlstellen anwenden.

Leerstellenkonzentration im Gleichgewicht

- Ausgerüstet mit dem Werkzeug der Boltzmannverteilung, hätten wir die Formel für die Leerstellenkonzentration, [wie oben bemerkt](#), sofort hinschreiben können. Denn ein *Atom* auf einem Gitterplatz hat *energetisch gesehen* 2 mögliche Energiezustände:
- Es kann auf einem beliebigen Gitterplatz bei der Energie E_0 "sitzen". Der "Platz" auf dem das Teilchen sitzt bezieht sich jetzt auf ein Energieniveau, nicht mehr auf eine Koordinate.
 - Es kann einen beliebigen Gitterplatz frei geben, d.h. über irgendeinen Weg aus dem Kristall "verschwinden". Dann "besetzt" es *energetisch* das Niveau $E_0 + E_V$.
(*Wir schreiben jetzt E_V statt $H_F(V)$ für die Bildungsenthalpie bzw. -energie*).
- Diese Betrachtung zeigt, wie angemerkte, den notwendigen höheren Grad an Abstraktion; im wesentlichen daß wir über "Plätze" im Energieraum reden.
- Wer mit dem "Niveau" $E_0 + E_V$ Probleme hat, soll sich einfach mal vorstellen, einem Atom kontinuierlich Energie zuzuführen. Nur falls man mindestens die Bildungsenergie der Leerstelle trifft, kann *strukturell* etwas passieren,. Wie es passiert, d.h. wie der Weg zum neuen Zustand aussieht, kann uns, wie oben ausgeführt, dabei egal sein sofern wir genügend lange warten können. Bei allen anderen Energien besetzen wir bloß die uns hier nicht interessierenden Energieniveaus der Schwingungen im Potentialtopf.
 - Immer noch abstrakt? Nun gut - auch hier gilt der [erste Hauptsatz der Betriebswirtschaftslehre](#)!
- Mit der Boltzmannverteilung wird dann die Zahl der Atome bei $E_0 + E_V$ = Zahl der Leerstellen

$$N_V = N_0 \cdot \exp - \frac{E_V}{kT}$$

- d.h. wir erhalten sofort die [alte Formel](#). Wenn das kein Fortschritt ist!
- Für *Zwischengitteratome* gilt selbstverständlich sinngemäß dasselbe.
- Hier läßt sich auch leicht einsehen, daß bei der Bildungsenergie der Zwischengitteratome, E_i , tatsächlich ein zweites energetisches Niveau für richtige Atome liegt, man muß nicht einmal sehr abstrakt denken.

6.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 6.1: Reaktionsraten

Kinetik bedeutet hier: Lehre vom Weg ins Gleichgewicht durch **Bewegung** (von Atomen) mit "Nettoeffekt" **und** "Bewegung" im **TD GG** ohne "Nettoeffekt"

- Weg Nichtgleichgewicht \Rightarrow Gleichgewicht: Es muss sich netto "was" ändern!
- Bei Festkörpern / Kristallen: Atome müssen **diffundieren**

Zu betrachtender Elementarprozess: "**Sprung**" eines Teilchens (=Atom).

- Atome "springen" aber auch im Gleichgewicht! Was zählt ist nur der Nettoeffekt (im Gleichgewicht=0)
- Analogie: Girokonto. Kein Nettoeffekt falls Zufluß=Abfluß

Sprünge erfolgen immer über **Energiebarrieren** (besser: Enthalpiebarrieren).

- Ansatz für Sprungrate r =Zahl Sprünge **eines** Teilchens pro Sekunde:

Für $p(\Delta E)$ gilt **immer** der **Boltzmannfaktor**:

- Extrem wichtige Gleichung; wird sehr häufig auftauchen!
- $p(\Delta E)$ für Atome in einem Kristall ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass in den Vibrationen um die Ruhelage (mit "statistischen" Amplituden) die Energie ΔE steckt.

Damit Gesamtsprungrate R von N Teilchen über Barriere E .

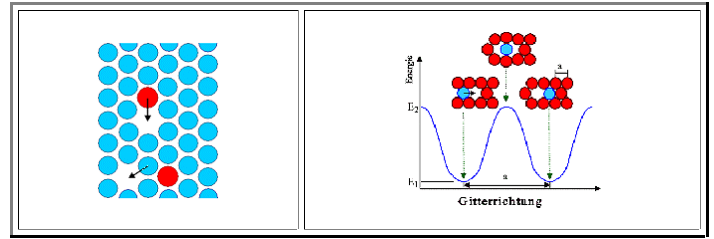
- Vorfaktor A enthält die Anlauffrequenz ν und evtl. noch andere ("unwichtige") Faktoren

Gleichgewicht zwischen zwei E -Niveaus 1 und 2 bedingt $R_{1-2}=R_{2-1}$

- Damit **Zentralformel** für die "Besetzung" von E -Niveaus im **TD GG**
- Entscheidend ist nur $E_1 - E_2$; ΔE bestimmt nur, wie lange es dauert, bis **GG** eingestellt ist.

Verallgemeinert und mit leichter Näherung ($N_i \ll N_0$) erhält man eine Zentralformel der Materialwissenschaft:

- Verteilung **klassischer** Teilchen im **TD GG** auf gegebene Energieniveaus E_i mit Grundniveau $E_0=0$ eV für **alle** Systeme.

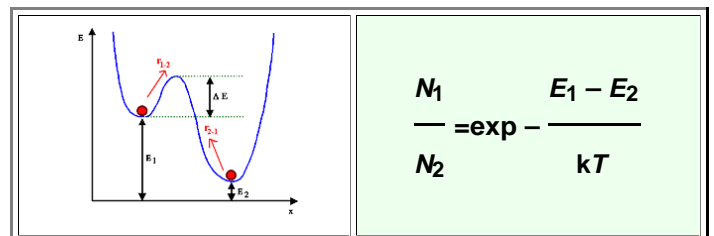


$$r = \nu \cdot p(\Delta E)$$

ν =Anlauffrequenz;
 $p(\Delta E)$ Wahrscheinlichkeit zur Überwindung der Energiebarriere ΔE

$$p(\Delta E) = \exp - \frac{\Delta E}{kT}$$

$$R = N \cdot r = A \cdot \exp - \frac{E}{kT}$$



$$N_i = N_0 \cdot \exp - \frac{E_i}{kT}$$

- Diese Art der Verteilung von Teilchen auf verschiedene E-Niveaus heißt *Boltzmannverteilung* oder *Boltzmannstatistik*.
- Bedeutung Boltzmannstatistik: *Nie mehr Abzählen und Kombinatorik für Entropieteil der freien Energie / Enthalpie!*

■ Anwendung auf atomare Fehlstellen (**AF**) im **TD GG**:

- Teilchen (i.d.R.=Atome) habe zwei **E**-Niveaus: Grundniveau **E₀** auf Gitterplatz, und "angeregtes" Niveau **E_F** (=Bildungsenergie) bei Bildung einer **AF**

$$N_{AF} = N_0 \cdot \exp - \frac{E_F}{kT}$$

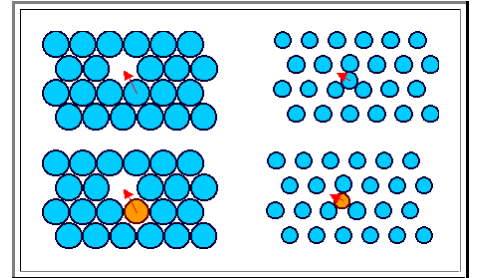
6.2 Atomare Betrachtung der Diffusion

6.2.1 Sprungraten, Leerstellen- und Zwischengitteratomwanderung

Sprungraten

Im Grunde ist im vorhergehenden Unterkapitel die Diffusion von Atomen bereits behandelt. Der Elementarprozeß ist (fast) *immer* der Sprung eines Atoms in eine Leerstelle oder der Sprung eines Zwischengitteratoms auf einen Nachbarplatz im Zwischengitter. Dabei gibt es in einatomigen Kristallen vier fundamentale Möglichkeiten, sie sind in der Graphik dargestellt

1. Ein Atom des Kristalls springt in eine Leerstelle (links oben).
2. Ein substitutionelles Fremdatom, springt in eine Leerstelle (links unten).
3. Ein Eigenzwischengitteratom springt auf einen Nachbarplatz (rechts oben)
4. Ein interstitielles Fremdatom springt auf einen Nachbarplatz (rechts unten)



- Es gibt noch einige exotische Möglichkeiten (z.B. ein interstitielles Fremdatom springt auf einen Gitterplatz und wirft das bisher dort sitzende Kristallatom auf einen Zwischengitterplatz), sie spielen aber kaum eine Rolle ([außer im Si](#)) und sollen nicht weiter behandelt werden.

In jedem Fall ist eine für den betrachteten Sprung spezifische freie Enthalpiebarriere zu überwinden. Betrachten wir zunächst die [Zwischengitteratomdiffusion](#) (Index "i") genauer:

- Die **Sprungrate** r_i [ist gegeben](#) durch Anlauffrequenz mal Boltzmannfaktor, d.h.

$$r_i = \nu \cdot \exp - \frac{G_{M,i}}{kT}$$

- Wobei der Index (M,i) für "*Migration*" des "*interstitials*" steht, d.h. für die Diffusion des Zwischengitteratoms). Wir machen die in einem [fortgeschrittenen Modul](#) im Detail ausgeführten, aber eigentlich klaren Näherungen:

$$G_{M,i} = H_{M,i} - TS_{M,i} \approx E_{M,i} - TS_{M,i}$$

- Mit $S_{M,i}$ = *Entropie* eines Sprungs = **Wanderungsentropie** $\approx 1 k$ (k = Boltzmannkonstante).
- Dass wir auch eine Wanderungsentropie haben ist qualitativ klar: Man muß für einen Sprung nicht nur Energie zuführen, sondern der Kristall ist im Moment des Sprungs auch ein bißchen unordentlicher, man braucht also auch Entropie. Das schlägt sich aber nur ein bißchen im Vorfaktor zum Exponentialterm nieder, ist also nicht besonders wichtig.

Eingesetzt erhalten wir

$$r_i = \nu \cdot \exp \frac{S}{k} \cdot \exp - \frac{E_{M,i}}{kT}$$

- Das ist die Zahl der Sprünge, die *ein* Zwischengitteratom pro Sekunde durchführt und damit auch die mittlerer Sprungrate *aller* anderen **ZGA**, denn was *ein* ZGA macht, machen *alle*.

Der Vorfaktor ist eine Art Materialkonstante, wir bezeichnen ihn vorläufig mit D_0 (als Abkürzung für *Diffusion*); d.h.

$$D_0 = \nu \cdot \exp \frac{S}{k}$$

- Die Energie $E_{M,i}$ heißt **Wanderungsenergie** der (jeweils betrachteten) Zwischengitteratome, **Aktivierungsenergie** der Zwischengitteratom-Diffusion oder **Diffusionsenergie** der ZGA.
- Typische Werte von ZGA - Wanderungsenergien liegen im Bereich **1 eV** oder kleiner. Wir können Wanderungsenergien als **Materialkonstanten** auffassen; denn für jedes passende Paar (**A,B**) von Atomen mit **A** = Atom des Gitters und **B** = diffundierendes Zwischengitteratom existiert eine Wanderungsenergie; Beispiele finden sich [weiter unten](#).

Leerstellenwanderung

Wie groß sind die Sprungraten von Atomen, die über einen [Leerstellenmechanismus](#) wandern?

- Im Gegensatz zur ZGA Diffusion kann nur der **Bruchteil** der Atome überhaupt springen, der eine Leerstelle als **Nachbar** hat; alle andern haben eine Sprungrate $r = 0$.
- Die **mittlere Sprungrate eines beliebigen Atoms** ist damit gegeben durch die **Wahrscheinlichkeit**, daß bei einem Anlauf genügend Energie vorhanden ist ($= D_0 \cdot \exp - (E_M/kT)$) **mal** der Wahrscheinlichkeit, daß gerade ein Nachbarplatz mit einer Leerstelle "besetzt" ist ($\approx \exp - (E_{F,v}/kT)$). Insgesamt erhalten wir für die Sprungrate der substitutionell diffundierenden Atome:

$$r_{\text{sub. Atome}} = D_0 \cdot \exp - \frac{E_M}{kT} \cdot \exp - \frac{E_{F,v}}{kT}$$

E_M ist dabei die **Aktivierungsenergie für den Sprung** der betrachteten Atomsorte in eine benachbarte Leerstelle; in D_0 stecken wieder die Anlauffrequenz und (kleine!) Entropieterme.

- Das betrachtete Atom kann ein Fremdatom, aber insbesondere auch ein **reguläres Atom des Kristallgitters** sein; in diesem Fall reden wir über die **Selbstdiffusion** in einem Kristall.
- Der Sprung eines Gitteratoms in eine Leerstelle ist aber gleichbedeutend mit dem Sprung einer Leerstelle in die entgegengesetzte Richtung, man kann genauso gut von $E_{M,v}$ reden, der **Wanderungsenergie einer Leerstelle**. Damit erhalten wir für die Sprungraten aller Atome eines Kristalls im Falle der **Selbstdiffusion**, r_{SD} ,

$$\begin{aligned} r_{SD} &= D_{0,SD} \cdot \exp - \frac{E_{M,v}}{kT} \cdot \exp - \frac{E_{F,v}}{kT} \\ &= D_{0,SD} \cdot \exp - \frac{E_{M,v} + E_{F,v}}{kT} \end{aligned}$$

Entscheidend für die Selbstdiffusion ist also die **Summe** der Aktivierungsenergien für die Erzeugung und Wanderung der Leerstelle.

- Die Gesamtzahl der Sprünge ($= R$) die von den N_0 Atomen des Kristalls pro Sekunde durchgeführt werden, ist also

$$R = N_0 \cdot r_{SD}$$

Für die Diffusion substitutioneller Fremdatome lassen sich die Beziehungen direkt übernehmen. Statt der Wanderungsenergie der Leerstellen verwenden wir die jeweilige Wanderungsenergie des Fremdatoms, statt der Gesamtzahl der Gitteratome die Gesamtzahl der Fremdatome, N_{FA} oder ihre Konzentration $c_{FA} = N_{FA}/N_0$.

Wie groß sind typische Wanderungsenergien? Als grobe Faustregel kann man ca. **0,5 eV** für die Zwischengitteratome nehmen und **1 eV** für Sprünge der Leerstelle.

- Einige typische Werte sind in den Tabellen weiter unten angegeben
- Damit wird meistens die Diffusion von Zwischengitteratomen, auch **direkte Diffusion** genannt, sehr viel schneller sein als die Diffusion von Atomen mit Hilfe von Leerstellen.
- Dazu wollen wir eine Übung machen, im Link finden sich die notwendigen [Zahlenwerte](#).

Übung 6.2-1

Einige Zahlen zur Diffusion von Atomen

Anschaulichere Darstellungen der Diffusion von Atomen findet man in Arrheniusdarstellungen, die dann die Arrheniuskurven für mehrere Atome in einem Diagramm enthalten können. Im Link findet sich ein Beispiel zum Silizium

- [Arrheniusdarstellung der Diffusion zahlreicher Atome in Silizium](#).
- Eine ganz andere, für sich selbst sprechende Darstellung findet sich in [diesem Link](#).

Eine Frage drängt sich auf: Wie **misst** man eigentlich Diffusionskoeffizienten, Wanderungs- und Bildungsenthalpien von atomaren Fehlstellen usw.?

- Mit Mühe, viel Geld und sehr viel Wissen! Bevor das aber behandelt werden kann, müssen wir uns erst die nächsten Unterkapitel reinziehen.

Diffusionsstrom

Was wir bisher behandelt haben, ist ein fröhliches Herumgehüpfe von Atomen und atomaren Defekten, alle Richtungen sind gleichberechtigt.

- Im Mittel** werden genauso viel Atome nach links wie nach rechts gesprungen sein; **im Mittel** hat sich **nichts** geändert.
- Das muß auch so sein, denn wir haben **thermodynamisches Gleichgewicht** unterstellt. Die Konzentration der Leerstellen ist die Gleichgewichtskonzentrationen, die Konzentration aller Teilchen ist überall (im Mittel) gleich groß.

Was geschieht aber, wenn wir ein Experiment machen, bei dem die Konzentration an Fremdatomen zu Beginn **nicht** überall gleich groß war? Denken wir an die [alten Schmiede](#), die irgendwie Kohlenstoff (oder Stickstoff) von außen in das Eisen des Schwertes einbringen, d. h. eindiffundieren mußten. Oder an die modernen Mikroelektroniker, die eine exakt bestimmte Konzentration an **P** oder **B** in fest vorgegebene Bereiche des Siliziums einer integrierten Schaltung einbringen müssen.

- Letztlich werden diese gezielt eingebrachten Atome mit einem der beschriebenen Mechanismen ins Innere des Materials eindiffundieren; ihre Konzentration wird sich systematisch und stetig ändern. Wir haben **kein** Gleichgewicht mehr, denn wir haben eine **zeitliche Änderung** einer Teilchenzahl.
- Die zugehörige mathematisch-phänomenologische Beschreibung ist älter als das Verständnis der atomaren Vorgänge. Wir werden sie im nächsten Unterkapitel behandeln.

6.2.2 Die Fickschen Diffusionsgesetze

1. Ficksches Gesetz: Phänomenologische Formulierung

- Die entscheidenden Gedanken bei der Formulierung der sogenannten **Fickschen Diffusionsgesetze** waren:
- Die Konzentrationen an Teilchen in irgendeinem Medium, einem "Wirt", können sich, wie die Beobachtung zeigt, lokal ändern. Dies bedeutet, daß sich Teilchen von einem Ort an einen anderen begeben, sie müssen **diffundieren**.
 - Es muß dann also einen (vektoriellen) **Nettostrom** $\mathbf{j}_T(\mathbf{x}, y, z) = \mathbf{j}_T(\mathbf{r})$ an diffundierenden Teilchen geben.
 - Ein Maß für diesen **Nettoteilchenstrom** am Ort \mathbf{x} ist die Zahl der Teilchen, die pro Sekunde durch eine Referenzfläche \mathbf{F} am Ort \mathbf{x} austreten.
 - Genau genommen ist \mathbf{j}_T damit eine **Teilchen-nettostromdichte**; üblicherweise redet man aber kurz vom **Teilchenstrom** oder **Diffusionsstrom**.
 - Trotzdem ist es elementar wichtig, im Gedächtnis zu behalten, daß der Diffusionsstrom immer nur die **Differenz** der Teilströme ist, die in eine bestimmte Richtung **und** in die Gegenrichtung fließen.
- Die zentrale Annahme ist nun: Für Diffusionsströme ist die **treibenden Kraft** der lokale **Unterschied** in der Konzentration $c(\mathbf{x}, y, z)$ der diffundierenden Teilchen. **Die Konzentration selbst spielt keine Rolle!**
 - Denn jeder Strom - ob **elektrischer** Strom, **Wärmestrom**, **Wasserstrom** (fließendes Wasser) oder auch mehr abstraktere Ströme wie z.B. der **magnetische Fluß** \mathbf{B} - haben **treibende Kräfte** als Ursache (im Beispiel die elektrische Spannung oder das elektrische Potential, die Temperaturdifferenz, die Differenz des Gravitationspotentials oder die magnetische Induktion \mathbf{H}).
 - Genau genommen, und auf dem heutigen Stand des Wissens, ist die treibende Kraft der mögliche Gewinn an freier Enthalpie und damit für konstante sonstige Bedingungen der Unterschied im **chemischen Potential** der diffundierenden Teilchen.
- Aus den Beispielen wird klar, daß eine Proportionalität des lokalen Teilchenstromes zur lokalen Differenz der Teilchenkonzentration die einfachste Formulierung des Zusammenhangs zwischen Strömen und treibenden Kräften darstellt. Für die Komponenten des Teilchenstromvektors gilt also in Formeln ausgedrückt:

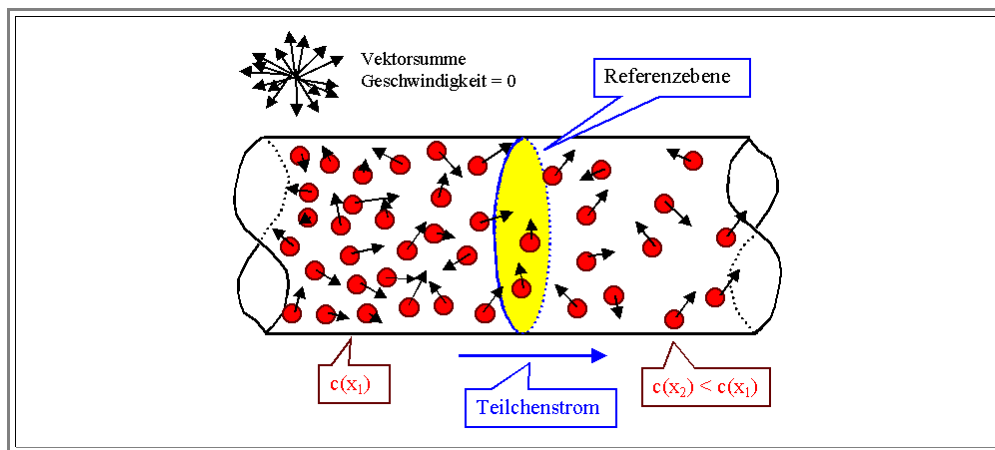
$$\begin{aligned} j_x &\propto \frac{\partial c(\mathbf{x}, y, z)}{\partial x} \\ j_y &\propto \frac{\partial c(\mathbf{x}, y, z)}{\partial y} \\ j_z &\propto \frac{\partial c(\mathbf{x}, y, z)}{\partial z} \end{aligned}$$

- In unserem Fall der Diffusion wird die notwendige Proportionalitätskonstante mit $-D$ bezeichnet (wir werden gleich sehen, warum sie ein Minuszeichen trägt); D heißt **Diffusionskoeffizient**.
- Schreibt man die obigen Formeln in vektorieller Form (unter Verwendung des Gradienten ∇ der Teilchenkonzentration), erhält man das sogenannte **1. Ficksche Gesetz** der Diffusion

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -D \cdot \nabla c(\mathbf{r})$$

Mikroskopische Interpretation

- Was bedeutet diese Gleichung? Betrachten wir ein einfaches **eindimensionales** Beispiel, die Diffusion einer beliebigen Teilchensorte **A** in einem Wirt **B**.
 - Das **1. Ficksche Gesetz** ist viel allgemeiner als alles was wir bisher behandelt haben, unsere Teilchen **können**, aber **müssen** nicht Atome oder atomare Defekte sein, und der Wirt muß auch kein Kristall sein. Wir können beispielweise **A** als komplexes Farbmolekül und **B** als Wasser auffassen.
 - Wir betrachten aber nur **reine Diffusion**, nicht die Bewegung der **A** Teilchen durch z.B. Strömung im Wasser. Dies bedeutet, daß sich die **A**- (und **B**-) Teilchen zwar bewegen, aber ungeordnet, rein statistisch. Die Vektoraddition ihrer (stets wechselnden) Geschwindigkeiten ist im zeitlichen Mittel für eine gegebenes Volumenelement $= 0$.
- Wir bekommen folgendes Bild, in dem sich die verwendeten Begriffe gut illustrieren lassen. (gezeigt sind nur die **B**-Teilchen).



Die roten Teilchen in diesem Beispiel sind **ungleich** in einem eindimensionalen Körper verteilt:

- Die Konzentration $c(x_1)$ bei x_1 ist größer als an der Stelle x_2 .

Die roten Teilchen bewegen sich **rein statistisch**.

- Ihre Geschwindigkeit wechselt ständig nach Betrag und Richtung. Sie sind aber im thermischen (**nicht** thermodynamischen) Gleichgewicht mit dem Wirt, d. h. sie haben dieselbe Temperatur. Damit ist ihre **mittlere kinetische Energie festgelegt** (wir unterstellen 3 Freiheitsgrade der Translation):

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{3 k T}{2}$$

- Spitze Klammern bedeuten Mittelwerte.

- Hier muß man höllisch aufpassen! Die Aussage, daß $\langle \underline{v} \rangle = 0$ (Mittelwert der **Vektoren** = 0) heißt zwar sehr wohl, daß auch $\langle \underline{v} \rangle^2 = 0$ ist, **aber noch lange nicht**, daß $\langle \underline{v}^2 \rangle = \langle \underline{v} \rangle^2 = \langle v^2 \rangle = 0$ sein muß!

- Mal 1. darüber nachdenken, 2. verinnerlichen, dass man die Schreibweise hier genau anschauen muß, und 3. vielleicht mal einen **speziellen Modul** dazu konsultieren.

Durch eine herausgegriffene Referenzfläche F werden pro Sekunde einige Teilchen von links nach rechts, und einige Teilchen von rechts nach links hindurchtreten. Der **Nettostrom** j , der im 1. Fickschen Gesetz betrachtet wird, ist die **Differenz dieser Teilströme**.

- Falls die Konzentrationen links und rechts von der Referenzfläche **gleich groß wären**, wäre der Nettostrom $j = 0$, denn dann werden im Mittel genauso viel Teilchen von links nach rechts wie von rechts nach links durch die Fläche F hindurchtreten.
- Ist die Konzentration **verschieden**, werden von der Seite mit der höheren Konzentration mehr Teilchen durch die Referenzfläche durchtreten, als von der andern Seite, **wir bekommen einen Nettostrom**.
- Die Richtung des Nettostromvektors zeigt von der **großen** zur **kleinen** Konzentration. Die Richtung des Gradienten der Konzentration zeigt von der **kleinen** zur **großen** Konzentration. Damit die beiden Richtungen identisch werden, wird in der Proportionalität ein **Minuszeichen** eingeführt.

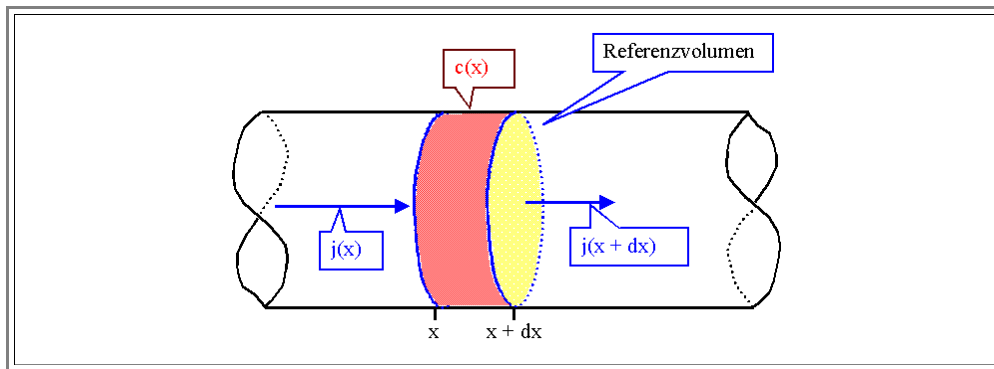
Den **Nettostrom** (eigentlich ist es eine Nettostrom**dichte**) nennen wir jetzt **Diffusionsstrom**. Er ist der **makroskopisch beobachtbare** Teilchenstrom, seine Dimension ist Teilchen pro Sekunde und Fläche, d.h. er hat die Dimension einer Stromdichte:

$$[j] = \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Falls die Teilchen eine Ladung q tragen, wird aus dem Diffusionsstrom j durch Multiplikation mit der Ladung eine **elektrische Stromdichte** $j_{\text{el}} = q \cdot j$. Wir werden darauf noch öfter zurückkommen, merken uns aber schon mal, dass elektrische Ströme auch durch Konzentrationsgradienten geladener Teilchen verursacht werden können.

2. Ficksches Gesetz

- Bei einer gegebenen Konzentrationsverteilung eines diffusionsfähigen Teilchens und gegebenem Diffusionskoeffizienten können wir mit dem **1. Fickschen Gesetz** (und passenden Randbedingungen) den **Diffusionsstrom** ausrechnen.
- Das nützt aber nicht viel, denn durch die Diffusionsströme ändern sich die Konzentrationen und damit auch die Ströme selbst. In der Regel wollen wir auch wissen, wie sich eine gegebene Anfangskonzentration durch Diffusion im Laufe der Zeit ändert.
- Die Antwort auf diese Fragestellung gibt das **2. Ficksche Gesetzes**.
- Unter der Annahme, daß keine Teilchen erzeugt und vernichtet werden, läßt sich das **2. Ficksche Gesetz** leicht aus dem **1. Fickschen Gesetz** ableiten.
- Das ist eine zwar naheliegende, aber keine ganz selbstverständliche Annahme. Beispiele bei denen diese Annahme **nicht** stimmt sind:
 - Neutronen, die durch einen Kernreaktor **diffundieren**, zerfallen irgendwann und sind dann "weg", man sagt: "vernichtet". Diffusionsfähige Elektronen in Halbleitern werden durch Licht irgendwo **erzeugt**. In einem gegebenem Volumenelement kann sich in diesen Fällen die Konzentration auch ändern **ohne** daß Diffusion stattfindet.
- Zur Ableitung des **2. Fickschen Gesetzes** betrachten wir wieder eindimensional ein Volumenelement des Systems und betrachten die **lokale** Änderung der Konzentration:



- Wir bilanzieren wie beim **Girokonto**: Was wir auf dem Konto haben ist die **Differenz** dessen was zu- und abfließt (plus was schon da war).
- Die zeitliche Änderung der Konzentration, $\frac{dc(x,t)}{dt}$, ist gegeben durch das was bei x pro Zeiteinheit hineinfließt ($= j(x)/dx$) **minus** dem was bei $x + dx$ hinausfließt ($= j(x + dx)/dx$).
- Warum die Division durch dx ? Weil wir aus der **Flächendichte** (cm^{-2}) die **zugehörige Volumendichte** (cm^{-3}) machen müssen! Wer das nicht unmittelbar nachvollziehen kann, sollte dringend den Link betätigen!
- Damit erhalten wir

$$\frac{dc(x,t)}{dt} = \frac{j(x) - j(x+dx)}{dx} = - \frac{dj(x)}{dx}$$

- Setzen wir das **1. Ficksche Gesetz** ein und erweitern gleich auf drei Dimensionen, erhalten wir das **2. Ficksche Gesetz**

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \cdot \Delta c$$

- In Worten:** Die zeitliche Änderung der Konzentration der diffundierenden Spezies ist proportional zur **zweiten** Ableitung der Konzentration nach dem Ort; der Diffusionskoeffizient ist auch hier die Proportionalitätskonstante.
- Die Bedeutung der Fickschen Gesetze, insbesondere des zweiten, kann kaum unterschätzt werden. Die gesamte Halbleiterelektronik, zum Beispiel, wie auch die Ionik, lebt von **elektrischen Strömen**, die sich immer aus **zwei** Komponenten zusammensetzen:
 - "**Elektrische Ströme**" oder **Feldströme** j_{el} mit einem **elektrischem Feld** E_{el} als treibender Kraft. Das zugehörige Gesetz ist das ohmsche Gesetz $j_{el} = E_{el}/\rho$; ρ ist der spezifische Widerstand.
 - Diffusionsströme**, mit einem **Konzentrationsgradient** als treibender Kraft. Für sie gilt das Ficksche Gesetz.
- Denn, um das **nochmals zu wiederholen**: Die Fickschen Gesetze gelten auch für **geladene** Teilchen. Der Diffusionsstrom ist dann automatisch auch ein **elektrischer Strom**.

- Allerdings wird ein Konzentrationsgradient geladener Teilchen *alleine* zwar einen elektrischen Diffusionsstrom treiben - aber nicht sehr lange. Denn ungleich verteilte Ladungen bewirken ein elektrisches Feld, und der damit verbundene elektrische Strom wird dem Diffusionsstrom entgegenwirken bis sich ein dynamisches *Gleichgewicht* nach der jetzt bekannten Melodie $\vec{j}_{\text{Feld}} = -\vec{j}_{\text{Diff}}$ einstellt.
- Das ist, wenn man so will, die Grundgleichung der Halbleiterelektronik. Aber damit beschäftigen wir uns ausführlich in Matwiss II.

Das 2. Ficksche Gesetz scheint zunächst etwas erstaunliches zu behaupten:

- Für eine Teilchenkonzentration, die sich *linear* mit den Koordinaten ändert, bleibt die *lokale* Konzentration konstant (die zweiten Ableitungen von c sind Null), und das, obwohl nach dem 1. Fickschen Gesetz ein *konstanter Teilchenstrom fließt*! Wie kann das sein?
- Die Antwort auf diese Frage gibt uns Gelegenheit zu einer kleinen Nachdenkübung.

<h2 style="text-align: center; color: blue;">Übung 6.2-2</h2>
<p style="text-align: center;">Konstanter Strom ohne Änderung der Konzentration</p>

Das 2. Ficksche Gesetz scheint eine relativ harmlose *partielle Differentialgleichung 2. Ordnung* zu sein. Es erlaubt, für beliebige Ausgangskonzentrationen eines diffusionsfähigen Teilchens und bekanntem Diffusionskoeffizient, die Konzentrationsverteilung für jeden beliebigen Zeitpunkt zu errechnen.

- Dabei haben wir kaum einengende Voraussetzungen gemacht. Vorausgesetzt haben wir *nur Kontinuität* (keine Erzeugung und Vernichtung von Teilchen) und, indirekt, einen konstanten Diffusionskoeffizienten, der insbesondere nicht von der Konzentration abhängt.
- Aber im Rahmen dieser Voraussetzungen gilt das 2. Ficksche Gesetz *immer* - und das nicht nur für die Diffusion von Atomen in Kristallen. Es findet beispielsweise Anwendung für folgende Fälle
 - Diffusion von Atomen und Molekülen in amorphen Stoffen wie Glas und Kunststoffen.
 - Diffusion von Atomen und Molekülen in Flüssigkeiten und Gasen.
 - Diffusion von geladenen Teilchen. z.B. Ionen in Kristallen und Flüssigkeiten, oder Elektronen in Kristallen.
 - Diffusion von thermischen Neutronen in Materialien (für Zeiten die klein sind verglichen mit ihrer Lebensdauer).
 - Diffusion von Photonen aus dem Inneren der Sonne nach außen.

In jedem Fall stellt sich die Frage, mit welchem atomarem Mechanismus die Teilchen sich bewegen bzw. was die elementaren Sprünge sind, und wie diese *atomar-mikroskopischen* Mechanismen mit der *makroskopisch-phänomenologischen* Beschreibung der Fickschen Gesetze zusammenhängen.

- Während für Kristalle diese Fragen hinreichend gut beantwortet sind, gehören sie auf vielen Gebieten der Materialwissenschaft zur vorderen Front der Forschung. Wie diffundieren beispielsweise Atome in *Quasikristallen*? Welche Mechanismen gibt es in **amorphen Materialien** (die ja keine atomaren Fehlstellen im engeren Sinne besitzen können)?

Standardlösungen des 2. Fickschen Gesetzes

Jetzt aber zu **Lösungen des 2. Fickschen Gesetzes**. Betrachten wir einen besonders einfachen eindimensionalen Fall: Wir haben einen perfekten **Fe** - Kristall, auf dessen einer Oberfläche (bei $x = 0$) unbeschränkt **C** - Atome mit der Konzentration c_0 zur Verfügung stehen.

- Wir wollen wissen, wie sich im Laufe der Zeit die **C** - Konzentration $c(x)$ im **Fe** aufbaut; gegeben sei der Diffusionskoeffizient D von **C** in **Fe**.

Damit haben wir alle notwendigen Angaben, um die Differentialgleichung für diesen Fall lösen zu können.

- Wir haben wieder ein *rein mathematisches* Problem und finden, vielleicht etwas überraschend: Es gibt keine *"einfachen"* Lösungen des 2. Fickschen Gesetzes; weder für unser Beispiel noch für andere "einfachen" Fälle.
- Sofern überhaupt analytische Lösungen existieren, basieren sie immer auf Funktionen, die aus der *Statistik* bekannt sind, z.B. Gauß - Verteilungen oder "Fehlerfunktionen".

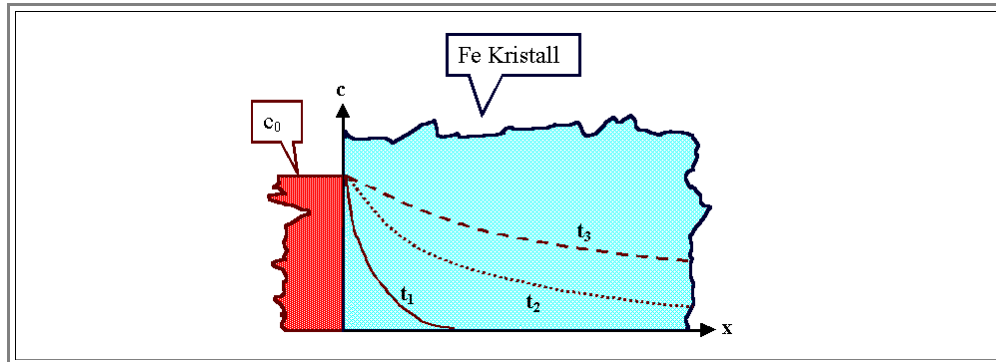
Die Lösung unseres Problems lautet beispielsweise.

$c(x) = c_0 - c_0 \cdot \text{erf} \left(\frac{x}{(D \cdot t)^{1/2}} \right)$
--

- Der Ausdruck "*erf*" steht dabei für "**Errorfunction**" oder **Gaussche Fehlerfunktion**; eine tabellierte Funktion mit folgender Definition:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot \int_0^x \exp -x'^2 \cdot dx'$$

Wie diese Lösungen ungefähr aussehen, ist hier gezeigt:



Wir erhalten ein **Diffusionsprofil**, d.h. eine definierte Tiefenabhängigkeit der Konzentration der diffundierenden Spezies

- Nicht besonders spektakulär, und genau so, wie man es wohl auch erwartet hätte.

Daß bei der Lösung der **Diffusionsgleichungen**, wie die Fickschen Gesetze auch genannt werden, typische Funktionen der Statistik auftreten, ist eigentlich für uns nicht überraschend, denn wir haben schließlich rein statistische Bewegungen der Teilchen als Grundprozeß.

- Herr Fick** wußte das aber noch nicht; der hat nur beschrieben was er (makroskopisch) gesehen hat.

Um etwas vertrauter mit Lösungen der Fickschen Gleichungen zu werden, machen wir eine Übung

Übung 6.2-3

Lösungen der Fickschen Gleichungen

Das 1. Ficksche Gesetz war ein **Postulat**, eine Annahme, die nicht in voller Strenge aus den seinerzeit bekannten Grundgesetzen der Physik ableitbar war. Wie auch, wenn man bedenkt, daß Atome, Kristalle, Leerstellen usw. noch nicht **erfunden** waren.

- Wie sieht das heute aus? Kann man die Fickschen Gesetze aus den atomaren Diffusionsmechanismen herleiten, und damit auch die Brücke zwischen der klassisch-phänomenologischen Beschreibung des Verhaltens vieler Teilchen und den individuell-statistischen Sprüngen einzelner Teilchen schlagen?

- Man kann.** Kein Geringerer als **Albert Einstein** hat diese Brücke (mit)gebaut; wir werden sie im nächsten Unterkapitel kennenlernen.

Bevor wir und das anschauen, realisieren wir aber erstmal, dass die obige Formel uns die Möglichkeit bietet, Diffusionskoeffizienten zu messen; d.h. die Frage anzugehen, die wir uns im **vorhergehenden Unterkapitel** gestellt haben.

- Wir müssen "nur" das **Diffusionsprofil** messen, und an die für das Problem geltende Lösung der Fickschen Gleichungen anfitzen. Damit ist ein in einem Satz ein nicht ganz kleiner Teil dessen beschrieben, was Materialwissenschaftler (z. B. in Diplom- und Doktorarbeiten) so tun. Mehr dazu im **Link**.

6.2.3 Diffusionskoeffizient und atomare Mechanismen

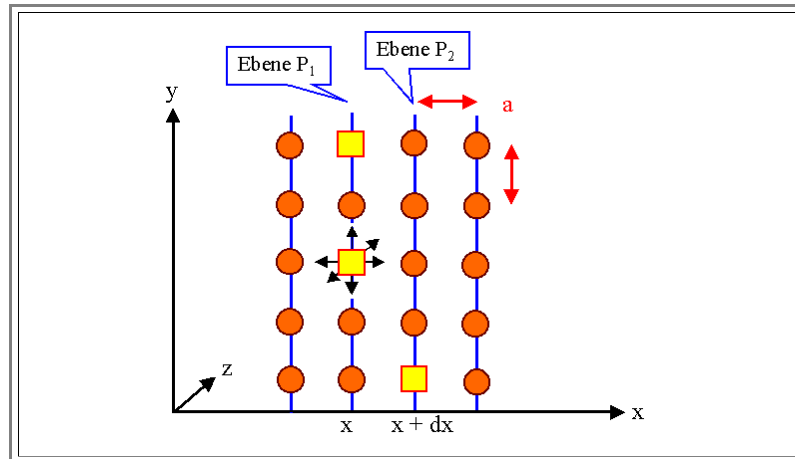
Wir suchen eine Beziehung, die den Diffusionstrom j des **1. Fickschen Gesetzes** mit den individuellen Sprüngen von irgendwelchen Teilchen koppelt.

Dabei beschränken wir uns der Einfachheit halber auf Materialien mit bekannten (und einfachen) Mechanismen der atomaren Diffusion - in anderen Worten, wir behandeln Sprünge von Leerstellen oder Zwischengitteratomen in einfachen Kristallen wie in [Kapitel 6.2.1](#) behandelt.

Wir behandeln das Problem außerdem in einer **eindimensionalen** Geometrie, denn wir sind nur am Prinzip interessiert.

Die Erweiterung auf drei Dimensionen, komplizierte Kristalle, exotische atomare Mechanismen usw., obwohl nicht unbedingt trivial, bringt keine wirklich grundlegenden neuen Einsichten und wird hier nur kursorisch gestreift.

Betrachten wir nun zwei **Netzebenen** eines einfachen Kristalls, die senkrecht zur betrachteten **Diffusionsrichtung** stehen und diffusionsfähige Teilchen enthalten - im Beispiel sind das (sehr viele) Leerstellen:



Wir interessieren uns nur für den (Netto) Fluß der Leerstellen in x -Richtung, den **Diffusionsstrom der Leerstellen**. Der Fluß von **Atomen**, die über einen Leerstellenmechanismus diffundieren, wäre dann entgegengesetzt gleichgroß.

Wir unterstellen **kein** Gleichgewicht, sondern eine vom Ort abhängige Leerstellenkonzentration $c_V(x,y,z)$. Da wir das Problem eindimensional betrachten, nehmen wir nur eine Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration von der x -Richtung an, $c_V(x,y,z) = c_V(x)$.

Wir haben auf jeder der betrachteten Ebenen eine bestimmte **Zahl** an Leerstellen pro Einheitsfläche oder **Flächenkonzentration** $c_F(x)$ (Einheit damit cm^{-2}), die über die lokale **Volumenkonzentration** $c_V(x)$ berechenbar ist.

Die Beziehung dazu ist einfach, wir müssen nur die Volumenkonzentration c_V mit a zu multiplizieren, um aus der **Volumendichte eine Flächendichte bzw. Zahl pro Einheitsfläche zu machen**.

Wer das nicht unmittelbar einsieht oder zumindest nach kurzem Nachdenken verifizieren kann, sollte unbedingt obigen Link betätigen!

Wir bezeichnen jetzt die **Flächendichte** aus Gründen der Schreibökonomie direkt mit dem Index der Ebene; d.h. P_1 ist die **Flächendichte** der Leerstellen auf der P_1 -Ebene, usw.. Wir haben dann

$$P_1 = a \cdot c_V(x)$$

$$P_2 = a \cdot c_V(x + dx)$$

Nun kommt ein essentieller Trick: Wir setzen $dx = a$ = Gitterkonstante für die betrachtete kubisch-primitive Geometrie, weil kleinere differentielle dx keinen physikalischen Sinn mehr ergeben, und erhalten

$$P_2 = a \cdot c_V(x + a)$$

Als nächstes betrachten wir die Sprungraten in x -Richtung, d.h. denjenigen Anteil der Sprünge der Leerstellen auf einer der betrachteten Ebenen, der in x -Richtung erfolgt.

Wir definieren

- r_{1-2} = Sprungrate in x -Richtung von P_1 nach P_2
- r_{2-1} = Sprungrate in $-x$ -Richtung von P_2 nach P_1

und erhalten für unsere simple kubische Geometrie

$$r_{1-2}(T) = r_{2-1}(T) = \frac{1}{6} \cdot r(T)$$

- Die Sprungrate in x - oder $-x$ -Richtung der Leerstellen irgendeiner Ebene ist nämlich **1/6** der Gesamtzahl der Sprünge $r(T)$. Denn von den **sechs** geometrisch möglichen Spüngen führt nur **einer** in die $+x$ - bzw. $-x$ -Richtung. Die Sprungrate selbst ist, wie wir wissen, in einem gegebenen Material nur eine Funktion der Temperatur T .

Damit erhalten wir für die Zahl der Teilchen, die pro Sekunde und cm^2 von P_1 nach P_2 springen, d.h. für den **rechts**gerichteten Anteil des Diffusionsstrom j_{1-2} (und das ist **nicht** der **Netto**diffusionsstrom des 1. Fickschen Gesetzes!),

$$j_{1-2} = P_1 \cdot r_{1-2}$$

- Das ist, wenn man so will, der Strom an Leerstellen, der aus der Ebene P_1 in x -Richtung **hinausfließt**. Dieser Strom wird teilweise kompensiert durch den Stromanteil j_{2-1} , der von P_2 nach P_1 **zurückfließt**. Dieser Stromanteil ist gegeben durch .

$$j_{2-1} = P_2 \cdot r_{2-1}$$

- Mit den obigen Beziehungen erhält man für die beiden Teilströme .

$$j_{1-2} = \frac{r \cdot a \cdot c(x)}{6}$$

$$j_{2-1} = \frac{r \cdot a \cdot c(x+a)}{6}$$

Der **Nettostrom** j_x in x -Richtung nach dem 1. Fickschen Gesetz ist nun genau die **Differenz** der beiden Teilströme, wir erhalten

$$j_x = j_{1-2} - j_{2-1}$$

$$j_x = -\frac{a \cdot r}{6} \cdot (c(x+a) - c(x))$$

- Erweitern wir mit a/dx (und berücksichtigenm dass $dx = a$ gesetzt wurde) erhalten wir für **eine** Dimension

$$j_x = -\frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{c(x+a) - c(x)}{dx} = -\frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{dc(x)}{dx}$$

- Wir müssen nur noch den **Vorfaktor** vor der Ableitung mit dem **Diffusionskoeffizienten** D gleichsetzen , d.h. wir definieren jetzt

$$D := \frac{a^2 \cdot r}{6}$$

- und wir haben unmittelbar das **1. Ficksche Gesetz**

$$j_x = - \frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{dc(x)}{dx} = - D \cdot \frac{dc(x)}{dx}$$

Das 1. Ficksche Gesetz kann also für den eindimensionalen Fall der Diffusion in kubisch primitiven Kristallen in einfacher Weise physikalisch sauber hergeleitet werden (Mathematiker hätten allerdings etwas Bauchweh bei der verwendeten Identität $dx = a$).

Gleichzeitig erhalten wir (für das kubisch primitive Gitter) einen Ausdruck für den **phänomenologischen** Diffusionskoeffizienten D , der ausschließlich die **atomaren** Größen **Gitterkonstante** und **Sprungrate** enthält.

Die Erweiterung auf (fast) beliebige Kristalle ist nun schnell pauschal zu vollziehen.

Die einzige Größe, die Gittereigenschaften widerspiegelt, ist der Faktor **1/6** und die Sprungdistanz, die nicht immer $= a$ sein muß, sondern allgemein, für den Sprungtyp i , Δx_i sein kann. Der Index i numeriert, auf das obige Beispiel bezogen, die **6** geometrisch verschiedenen Sprünge und berücksichtigt, daß in komplizierteren Gittern, die x -Komponente des Sprungs von i abhängen kann.

Der Diffusionskoeffizient ist dann gegeben durch

$$D(T) = g \cdot a^2 \cdot r(T)$$

wobei g eine gitterspezifische Konstante, der sogenannte **Geometriefaktor** ist, und $D(T)$ die Temperaturabhängigkeit der Sprungrate hat.

Der Geometriefaktor g eines Gitters ist dabei wie folgt definiert:

$$g = \frac{1}{2} \cdot \sum_i \left(\frac{\Delta x_i}{a} \right)^2$$

Der Faktor **1/2** berücksichtigt, daß in der Summierung über alle möglichen Sprünge nur die Hälfte genommen werden darf, da die andere Hälfte dem Rücksprung entspricht; der Ausdruck $\Delta x_i/a$ berücksichtigt nur die x -Komponente eines Sprungs in Bruchteilen der Gitterkonstante a des betrachteten Gitters.

Für einfache Gitter ist g leicht berechenbar und für das **fcc** und **bcc** Gitter netterweise $= 1$; wir machen dazu gleich eine Übung.

Die Erweiterung auf **drei** Dimensionen ist damit auch schnell vollzogen.

In **isotropen** Kristallen (das sind neben den kubischen Kristallen auch alle Polykristalle mit statistischer Orientierung der Körner), ist **keine** Richtung ausgezeichnet; die Gleichung für die x Komponente gilt auch für die y - und z -Komponente des Diffusionstroms. Mit der bekannten [Gleichung für die Sprungrate](#) erhalten wir die verallgemeinerte **Vektorgleichung** des 1. Fickschen Gesetzes:

$$j(r, T) = - D_0 \cdot \exp - \frac{E_M}{kT} \cdot \nabla c(x, y, z)$$

In dem Vorfaktor D_0 steckt jetzt alles was nicht so ganz spannend oder gut bekannt ist: Die Anlauffrequenz(en), der Geometriefaktor, die Gitterkonstante(n), und vielleicht noch (unwichtige) Terme, die wir hier gar nicht betrachtet haben.

In **anisotropen** Kristallen wird es komplizierter. Dann muß jede Richtung getrennt betrachtet werden, aus dem skalaren Diffusionskoeffizient wird ein **Tensor**. Damit wollen wir uns aber hier nicht weiter befassen.

Übung 6.2-4

Gitterfaktoren

Es bleibt noch eine Frage offen, die Frage die wirklich von **Einstein** (und **Smoluchowski**) zuerst gestellt und beantwortet wurde (die obige Ableitung folgt indirekt daraus).

- Wenn ein Teilchen bei *jedem* Sprung eine fixe Distanz zurücklegt und *jede* möglich Richtung eines Sprungs *gleich wahrscheinlich ist* (d. h. die Sprünge sind rein statistisch), wie weit kommt es dann *im Mittel* nach N Sprüngen?
- Oder, gegeben die Sprungrate r , wie weit kommt es im Mittel nach t Sekunden (entsprechend $r \cdot t$ Sprüngen)?
- Eine einfache Frage, mit einer sehr einfachen Antwort, und einer sehr schwierigen Herleitung!

Dieses Thema wollen wir im nächsten Unterkapitel näher betrachten.

6.2.4 Merkpunkte zu Kapitel 6.2: Atomare Betrachtung der Diffusion

Fremdatome (FA) springen entweder als Zwischengitteratome ("i") direkt, oder als substitutionelle FA indirekt über Leerstellen ("V"). Was für substitutionelle oder interstitielle FA gilt, muss aber automatisch auch für die "normalen" Gitteratome gelten; man spricht dann von "Selbstdiffusion".

- Die zu überwindende Energiebarriere heißt E_M = **Wanderungsenergie** (oder Migrationsenergie) des betrachteten Teilchens; die jeweiligen Sprungraten r sind damit gegeben.
- Der Vorfaktor D enthält im wesentlichen die Anlauffrequenz ν und die "Wanderungsentropie" S_M . Der Term $\exp(-S_M/k)$ ist aber ≈ 1
- In r_V für **alle** Atome steckt auch die **Konzentration** der Leerstellen, da die Wahrscheinlichkeit des Sprungs eines **Gitteratoms** das Produkt der Sprungwahrscheinlichkeit und der Wahrscheinlichkeit, eine Leerstelle als Nachbar zu haben, ist. (Es springen immer genau so viele Atome wie Leerstellen).

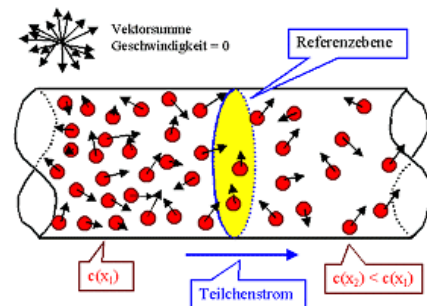
$$r_i(\text{ein i}) = \nu \cdot \exp \frac{S_{M,i}}{k} \cdot \exp - \frac{E_{M,i}}{kT} = D_i \cdot \exp - \frac{E_{M,i}}{kT}$$

$$r_V(\text{alle V}) = D_V \cdot \exp - \frac{E_{M,V}}{kT} \cdot \exp - \frac{E_{F,V}}{kT}$$

Typische Wanderungsenergien
 $\approx 0,5 \text{ eV}$ für die Zwischengitteratome
 $\approx 1 \text{ eV}$ für Leerstellen.

Wichtig ist die **Diffusionsstrom(dichte)** j_{Diff} = Zahl der Teilchen, die pro Sekunde durch die Einheitsfläche A springen.

- $[j_{\text{Diff}}] = \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
- Wichtig ist die Unterscheidung zwischen **Partialstrom** (nur links \Rightarrow rechts oder rechts \Rightarrow links) und **Nettostrom** = Differenz der Partialströme.
- Nettostrome können = 0 sein trotz großer Partialströme!



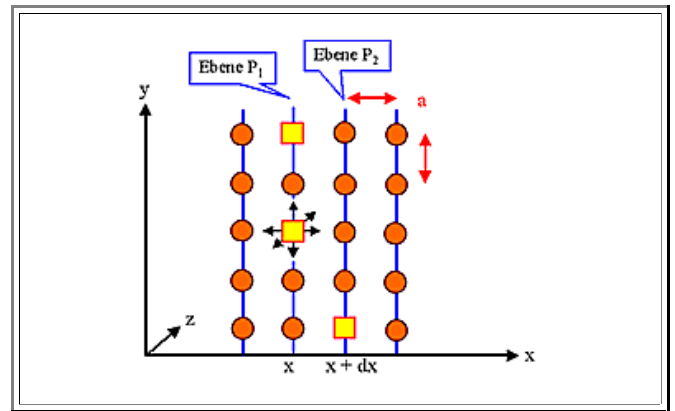
Die beiden empirisch gefundenen **Fickschen Diffusionsgesetze** beschreiben:

- Den **Nettoddiffusionsstrom** als Konsequenz eines Konzentrationsgradientens $\nabla c(r)$
 - Die zeitliche Änderung der Konzentration in einem Volumenelement bei r aus der Bilanz des Zu- und Abflusses; sie ist proportional zur 2. Ableitung der Konzentration.
- In beiden Gleichungen taucht dieselbe Proportionalitätskonstante auf, sie heißt **Diffusionskoeffizient**.
- Die vermeintlich simplen Differentialgleichungen haben i.d.R. komplizierte Lösungen, die typischerweise statistische Funktionen enthalten.

$$j(r) = -D \cdot \nabla c(r)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \cdot \Delta c$$

Berechnet man den Diffusionsstrom atomar, erhält man eine Beziehung zwischen dem phänomenologisch definierten Diffusionskoeffizienten D und den atomaren Größen Gitterkonstante a und Sprungrate r (und eine Begründung der empirischen Fickschen Gesetze).



$$j_x = - \frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{c(x+dx) - c(x)}{dx} = - \frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{dc(x)}{dx}$$

$$D := \frac{a^2 \cdot r}{6}$$

Spielt man ein bißchen mit dem Simulator, oder wirft selbst eine Münze, fällt schnell auf, daß ein Teilchen nach einigen Würfeln in der Regel nicht mehr beim Ausgangspunkt ist, obwohl die Wahrscheinlichkeiten für Schritte nach rechts oder nach links genau gleich groß sind.

- Das kann man etwas genauer betrachten. Nehmen wir nicht eine Münze, sondern einen (fiktiven) Würfel mit nur zwei Zahlen – 1 und + 1, brauchen wir nur die Summe der Augen nach N Würfeln zu betrachten. Ist sie 0, dann ist das Teilchen wieder am Ausgangsort, ist sie beispielsweise + 5 oder – 8, dann ist das Teilchen 5 Schrittlängen nach rechts oder 8 Schrittlängen nach links gewandert. Ist die Summe + N oder – N , ist der jeweilige Maximalwert erreicht; ein ziemlich **unwahrscheinliches** Ereignis.
- Wir können offenkundig **dasselbe Ergebnis** erhalten, wenn wir nicht mit **einem** digitalen Würfel (Augenzahlen sind + 1 und – 1) N mal würfeln, sondern N digitale Würfel **gleichzeitig** werfen. Auch dann ist nur die Summe der Augenzahlen entscheidend für die Endposition.

Die Wahrscheinlichkeit $w_N(x)$, mit N Würfeln, die alle digital sind, d. h. nur + 1 oder – 1 als Augenzahl haben, mit **einem** Wurf eine Summe x zwischen – N und + N zu würfeln, ist dann in Prosa leicht zu definieren;

$$w_N(x) = (\text{Zahl der Möglichkeiten } x \text{ zu würfeln}) / (\text{Zahl aller möglichen Wurfresultate}).$$

- Das erinnert uns an die **Definition der Entropie**.

Offensichtlich läßt sich unsere **Eingangsfrage** in ein Würfelspiel "übersetzen", und dann mit den Regeln der Kombinatorik und Wahrscheinlichkeitsrechnung beantworten. Wie angekündigt, wollen wir hier aber nicht weiter die mathematische Ableitung der Formel für $w_N(x)$ verfolgen; das wird **im Link getan**.

- Anmerken kann man aber, daß in der sauberen Ableitung der gesuchten Formel die **Gauss-Verteilung** auftaucht; und daß die korrekte Ableitung trotz der einfachen Ausgangsfragestellung zahlreiche Tücken hat (in allen Auflagen des "**Atkins**", der als eines der wenigen Bücher dies überhaupt tut, sind z.B. Fehler; siehe obigen Link).
- Wir wollen deshalb zur Ableitung des **mittleren Abstands** zwischen Start und Ziel nach N Schritten mit der Schrittweite a in der **eindimensionalen** Diffusion eine der trickreichen Schnellableitungen benutzen, die Richard **Feynman** für viele Formeln in seinen "**Lectures**" gegeben hat.

Schnellableitung des Ergebnisses

Wir bezeichnen den Abstand zwischen Startpunkt und der jeweiligen Position mit dem (**eindimensionalen**) Vektor \underline{R} . Ein einzelner Schritt sei durch einen (**eindimensionalen**) Vektor \underline{a} gegeben; für **eindimensionalen** random walk in einem Gitter hätte \underline{a} dann nur die Werte $\pm|a|$.

- Die Schlüsselfrage ist: Wie groß ist der **Betrag** von $\underline{R} = |\underline{R}| = R$ nach N Schritten?
- Gleichbedeutend und einfacher ausrechenbar ist die Frage nach dem **mittleren Abstandsquadrat**, $\langle R^2 \rangle$, das nach N Schritten vorliegt, da gilt

$$|\underline{R}| = + \{ \langle R^2 \rangle \}^{1/2}$$

- Dazu betrachten wir die Lage zu irgendeinem Zeitpunkt, z.B. nach $N-1$ Schritten; der Abstand ist dann \underline{R}_{N-1} .
- Der **nächste** Schritt wird den Vektor \underline{a} addieren; wir landen bei

$$\underline{R}_N = \underline{R}_{N-1} + \underline{a}$$

- Wir bilden nun R_N^2 :

$$R_N^2 = |\underline{R}_N|^2 = \left(\underline{R}_{N-1} + \underline{a} \right)^2 = (R_{N-1}^2) + 2 \cdot \underline{a} \cdot \underline{R}_{N-1} + a^2$$

- Davon wollen wir den **Mittelwert**, d.h. wir müssen über viele R_N^2 mitteln. Da dabei \underline{a} richtungsmäßig alle möglichen Werte haben kann; wird $+\underline{a}$ genauso häufig vorkommen wie $-\underline{a}$; der **Mittelwert** des gemischten Produktes ist .

$$\langle 2 \cdot \underline{a} \cdot \underline{R}_{N-1} \rangle = 0$$

Damit haben wir für $\langle R_N^2 \rangle$

$$\langle R_N^2 \rangle = \langle R_{N-1}^2 \rangle + a^2$$

- Das ist eine etwas ungewöhnlich Definition einer Funktion $\langle R_N^2 \rangle$ mit der diskreten Variablen N , nämlich eine **rekursiv** definierte Funktion. Wie löst man so eine Gleichung? Per **Induktion**: Schluß von n auf $n + 1$.
- Wir erhalten für die gesuchte Formel des **eindimensionalen** "random walks":

$$\langle R_N^2 \rangle = N \cdot a^2$$

Wer's nicht glaubt, beweist das ganze mit vollständiger Induktion.

- Mit $N = 1$ anfangen; das Ergebnis für $N = 2$ verwenden, dann Schluß von N auf $N+1$

Random walk in **drei** Dimensionen ergibt nichts grundsätzlich neues. Da die drei Richtungen unabhängig voneinander sind, wird unser besoffener **Vogel** (der Volltrunkene von oben schafft nur **zwei** Dimensionen) auf **jeder** Achse $i = x, y, z$ sich um

$$\langle R_{i,N}^2 (3\text{-dim}) \rangle = N \cdot a^2$$

entfernt haben.

Das **mittlere Abstandsquadrat** - so heißt es ab jetzt immer - im **dreidimensionalen** ist damit .

$$\langle R_N^2 (3\text{-dim}) \rangle = \langle R_{x,N}^2 \rangle + \langle R_{y,N}^2 \rangle + \langle R_{z,N}^2 \rangle = 3 \cdot N \cdot a^2$$

- Oft ist man aber bei der Behandlung derartiger Probleme "großzügig" und läßt den Faktor **3** unter den Tisch fallen - man bewegt sich sowieso fast immer im Bereich mehr oder weniger heftiger Näherungen.
- Dieses simple Gesetz ist eine der **wichtigsten Formeln bei Diffusionsvorgängen**; wir werden es noch oft brauchen!
- Die Formel besagt, daß das mittlere Abstandsquadrat bei einem beliebigen Random Walk (wir haben **keine** Einschränkungen für R und a gemacht) proportional zur **Zahl der Sprünge** (und damit zur Zeit) und zum **Quadrat der (mittleren) Sprungweite** ist.
- Selbst im superallgemeinsten Fall, in dem R und a nicht mehr konstant sein müssen, gilt die Formel noch, falls wir die Mittelwerte dieser Größen nehmen
- Die Verknüpfung zur echten Diffusion von Teilchen ist nun einfach, denn:
 - Wir kennen die **Zahl N** der Sprünge, d.h. die **Sprungrate r mal Zeit t** , auch aus der Betrachtung der Leerstellenhüpferei: **Eindimensional** und in **kubischen** Kristallen galt

$$D = \frac{r \cdot a_0^2}{6}$$

$$\Rightarrow r = \frac{6 \cdot D}{a_0^2}$$

- Dabei war a_0 die Gitterkonstante und D der Diffusionskoeffizient.
- Damit erhalten wir

$$N = r \cdot t = \frac{6 \cdot D \cdot t}{a^2}$$

$$\langle R_N^2 \rangle = N \cdot a^2 = \frac{6 \cdot D \cdot t \cdot a^2}{a_0^2}$$

Ziehen wir die Wurzel aus $\langle R_N^2 \rangle$ (und das ist **nicht** dasselbe wie die Wurzel aus R_N^2 !), erhalten wir den die **mittlere** Entfernung vom Startpunkt, die wir die **Diffusionslänge L** nennen wollen. Es gilt:

$$L = \left(\langle R_N^2 \rangle \right)^{1/2} = \frac{a}{a_0} \cdot \left(6 \cdot D \cdot t \right)^{1/2}$$

- Für beliebige Kristalle erhalten wir mit dem [Geometriefaktor](#) g statt dem $1/6$

$$L = \frac{a}{a_0 \cdot g} \cdot \left(D \cdot t \right)^{1/2}$$

- Falls wir Atome mit einer Sprungweite von $|a| \approx a_0$, Kristalle mit $g = 1$, *und* das ganze *noch dreidimensional* betrachten, erhalten wir schließlich die sehr wichtige Endformel

$$L \approx (D \cdot t)^{1/2}$$

- Das " \approx " berücksichtigt, daß die exakte Berücksichtigung der (gitterabhängigen) Sprungweite und der Dreidimensionalität den Vorfaktor i.a. dicht an **1** rückt.

Wir haben, allgemein gesprochen, eine Formel erhalten, die uns das Ergebnis eines statistischen Prozesses an die Zeitdauer koppelt, für die der Prozess läuft.

- Das gilt für *jeden* solchen Vorgang, also auch für alle Diffusionsphänomene. Ob Leerstellen in einem Kristall wandern, Tintenmoleküle in Wasser, Elektronen in Halbleiter, oder was auch immer; solange sie es mit "Random Walk" tun, gelten die obigen Beziehungen.

Am Rande sei noch bemerkt, dass wir das Ergebnis natürlich auch über die Fickschen Gleichungen (plus atomare Deutung des Diffusionskoeffizienten) erhalten können:

- Wir lösen ein passendes Diffusionsproblem (es wird uns eine Gaussverteilung geben) und errechnen aus der Lösung den mittleren Abstand wie im [Link angedeutet](#). Das ist aber nicht so allgemein wie die Betrachtung hier - und mathematisch ziemlich anspruchsvoll.

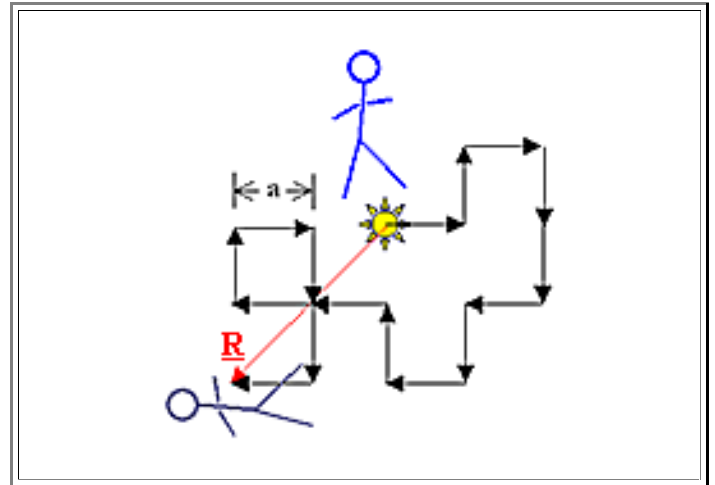
¹⁾ Dass ein Mittelwert nicht gleichzeitig der wahrscheinlichste Wert sein muß, wird sofort an folgendem Beispiel klar. Im Einkaufszentrum tummeln sich **1000** Personen, von denen **990** über ein Einkommen von **€2.000.-** verfügen, während **10** Personen ein Einkommen von **€2.000.000.-** haben. Das *mittlere* Einkommen (= **€21.980.-**) ist dann ganz bestimmt nicht das *wahrscheinlichste* Einkommen.

6.3.2 Merkpunkte zu Kapitel 6.3: Random Walk

"Random Walk" = Schrittweise Bewegung mit gleicher Wahrscheinlichkeit für jede Schrittmöglichkeit.

- Zentralfrage: Wie groß ist *mittlerer Abstand* $\langle R^2 \rangle = R$ zwischen Startpunkt und Endpunkt nach N Schritten mit Schrittweite a
- Schwere Frage, einfache Antwort: ($i = 1, 2, 3$ für ein-, zwei- oder dreidimensionalen RW).

$$\langle R^2_{i,N} (i\text{-dim}) \rangle = R^2 = i \cdot N \cdot a^2$$



Mit $N = r \cdot t$, der Sprungrate r aus den alten Beziehungen sowie der Verknüpfung von r mit dem Diffusionskoeffizienten D , erhält man für die *Diffusionslänge* L , dem mittleren Abstand vom Startpunkt als Funktion der Zeit, eine *fundamentale Beziehung*, die wir noch oft brauchen werden:

- Schrittweite a und Gitterkonstante a_0 sind nicht immer identisch, aber i.d.R. nicht sehr verschieden.
- Die Näherungsformel ist praktisch immer gut genug.

$$L(t) = \left(\langle R_N^2(t) \rangle \right)^{1/2} = \frac{a}{a_0} \cdot \left(6 \cdot D \cdot t \right)^{1/2}$$

$$L(t) \approx \left(D \cdot t \right)^{1/2}$$

6.4 Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 6: Kinetik

Kinetik bedeutet hier: Lehre vom Weg ins Gleichgewicht durch **Bewegung** (von Atomen) mit "Nettoeffekt" **und** "Bewegung" im **TD GG** ohne "Nettoeffekt"

Weg Nichtgleichgewicht \Rightarrow Gleichgewicht: Es muss sich netto "was" ändern!

Bei Festkörpern / Kristallen: Atome müssen **diffundieren**

Zu betrachtender Elementarprozess: "**Sprung**" eines Teilchens (=Atom).

Atome "springen" aber auch im Gleichgewicht! Was zählt ist nur der Nettoeffekt (im Gleichgewicht=0)

Analogie: Girokonto. Kein Nettoeffekt falls Zufluß=Abfluß

Sprünge erfolgen immer über **Energiebarrieren** (besser: Enthalpiebarrieren).

Ansatz für Sprungrate r =Zahl Sprünge **eines** Teilchens pro Sekunde:

Für $p(\Delta E)$ gilt **immer** der **Boltzmannfaktor**:

Extrem wichtige Gleichung; wird sehr häufig auftauchen!

$p(\Delta E)$ für Atome in einem Kristall ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass in den Vibrationen um die Ruhelage (mit "statistischen" Amplituden) die Energie ΔE steckt.

Damit Gesamtsprungrate R von N Teilchen über Barriere E .

Vorfaktor A enthält die Anlauffrequenz ν und evtl. noch andere ("unwichtige") Faktoren

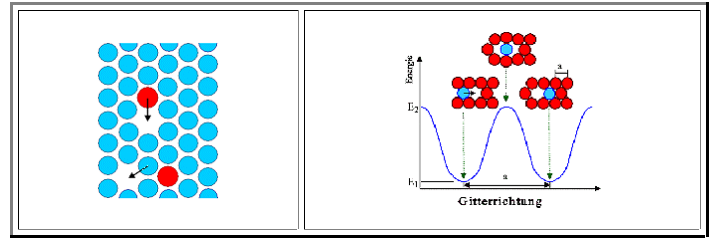
Gleichgewicht zwischen zwei E -Niveaus 1 und 2 bedingt $R_{1 \rightarrow 2} = R_{2 \rightarrow 1}$

Damit **Zentralformel** für die "Besetzung" von E -Niveaus im **TD GG**

Entscheidend ist nur $E_1 - E_2$; ΔE bestimmt nur, wie lange es dauert, bis **GG** eingestellt ist.

Verallgemeinert und mit leichter Näherung ($N_i \ll N_0$) erhält man eine Zentralformel der Materialwissenschaft:

Verteilung **klassischer** Teilchen im **TD GG** auf gegebene Energieniveaus E_i mit Grundniveau $E_0 = 0$ eV für **alle** Systeme.

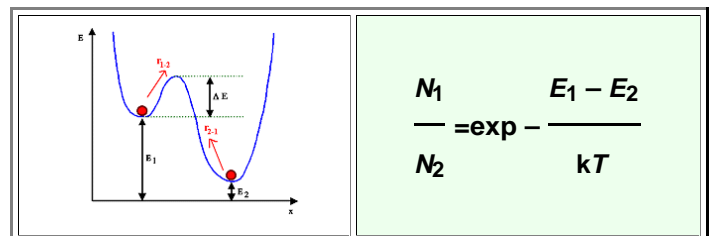


$$r = \nu \cdot p(\Delta E)$$

ν =Anlauffrequenz;
 $p(\Delta E)$ Wahrscheinlichkeit zur Überwindung der Energiebarriere ΔE

$$p(\Delta E) = \exp - \frac{\Delta E}{kT}$$

$$R = N \cdot r = A \cdot \exp - \frac{E}{kT}$$



$$N_i = N_0 \cdot \exp - \frac{E_i}{kT}$$

- Diese Art der Verteilung von Teilchen auf verschiedene E-Niveaus heißt **Boltzmannverteilung** oder **Boltzmannstatistik**.
- Bedeutung Boltzmannstatistik: **Nie mehr Abzählen und Kombinatorik für Entropieteil der freien Energie / Enthalpie!**

Anwendung auf atomare Fehlstellen (AF) im TD GG:

- Teilchen (i.d.R.=Atome) habe zwei E-Niveaus: Grundniveau E_0 auf Gitterplatz, und "angeregtes" Niveau E_F (=Bildungsenergie) bei Bildung einer AF

$$N_{AF} = N_0 \cdot \exp - \frac{E_F}{kT}$$

Fremdatome (FA) springen entweder als Zwischengitteratome ("i") direkt, oder als substitutionelle FA indirekt über Leerstellen ("V"). Was für substitutionelle oder interstitielle FA gilt, muss aber automatisch auch für die "normalen" Gitteratome gelten; man spricht dann von "Selbstdiffusion".

- Die zu überwindende Energiebarriere heißt E_M = **Wanderungsenergie** (oder Migrationsenergie) des betrachteten Teilchens; die jeweiligen Sprungraten r sind damit gegeben.
- Der Vorfaktor D enthält im wesentlichen die Anlauffrequenz ν und die "Wanderungsentropie" S_M . Der Term $\exp(-S_M/k)$ ist aber ≈ 1
- In r_V für **alle** Atome steckt auch die **Konzentration** der Leerstellen, da die Wahrscheinlichkeit des Sprungs eines **Gitteratoms** das Produkt der Sprungwahrscheinlichkeit und der Wahrscheinlichkeit, eine Leerstelle als Nachbar zu haben, ist. (Es springen immer genau so viele Atome wie Leerstellen).

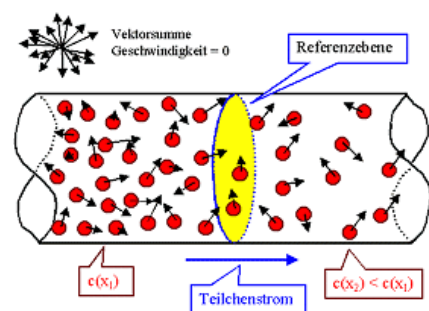
$$r_i(\text{ein i}) = \nu \cdot \exp - \frac{S_{M,i}}{k} \cdot \exp - \frac{E_{M,i}}{kT} = D_i \cdot \exp - \frac{E_{M,i}}{kT}$$

$$r_V(\text{alle V}) = D_V \cdot \exp - \frac{E_{M,V}}{kT} \cdot \exp - \frac{E_{F,V}}{kT}$$

Typische Wanderungsenergien
 $\approx 0,5 \text{ eV}$ für die Zwischengitteratome
 $\approx 1 \text{ eV}$ für Leerstellen.

Wichtig ist die **Diffusionsstrom(dichte)** j_{Diff} =Zahl der Teilchen, die pro Sekunde durch die Einheitsfläche A springen.

- $[j_{\text{Diff}}] = \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
- Wichtig ist die Unterscheidung zwischen **Partialstrom** (nur links \Rightarrow rechts oder rechts \Rightarrow links) und **Nettostrom**=Differenz der Partialströme.
- Nettostrome können $=0$ sein trotz großer Partialströme!



Die beiden empirisch gefundenen **Fickschen Diffusionsgesetze** beschreiben:

1. Den **Nettoddiffusionsstrom** als Konsequenz eines Konzentrationsgradientens $\nabla c(r)$
2. Die zeitliche Änderung der Konzentration in einem Volumenelement bei r aus der Bilanz des Zu- und Abflusses; sie ist proportional zur 2. Ableitung der Konzentration.

$$j(r) = -D \cdot \nabla c(r)$$

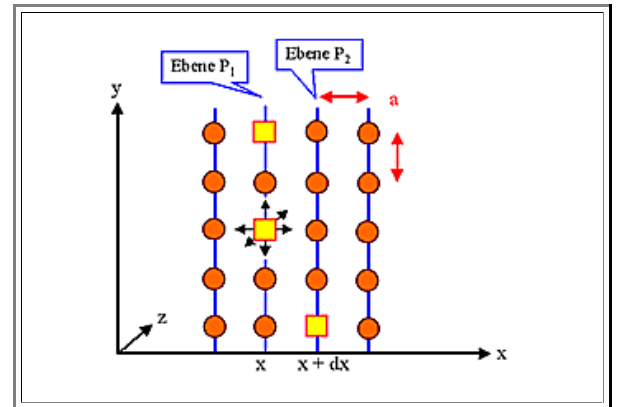
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \cdot \Delta c$$

- In beiden Gleichungen taucht dieselbe Proportionalitätskonstante auf, sie heißt **Diffusionskoeffizient**.
- Die vermeintlich simplen Differentialgleichungen haben i.d.R. komplizierte Lösungen, die typischerweise statistische Funktionen enthalten.

Berechnet man den Diffusionsstrom atomar, erhält man eine Beziehung zwischen dem phänomenologisch definierten Diffusionskoeffizienten D und den atomaren Größen Gitterkonstante a und Sprungrate r (und eine Begründung der empirischen Fickschen Gesetze).

$$j_x = - \frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{c(x+dx) - c(x)}{dx} = - \frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{dc(x)}{dx}$$

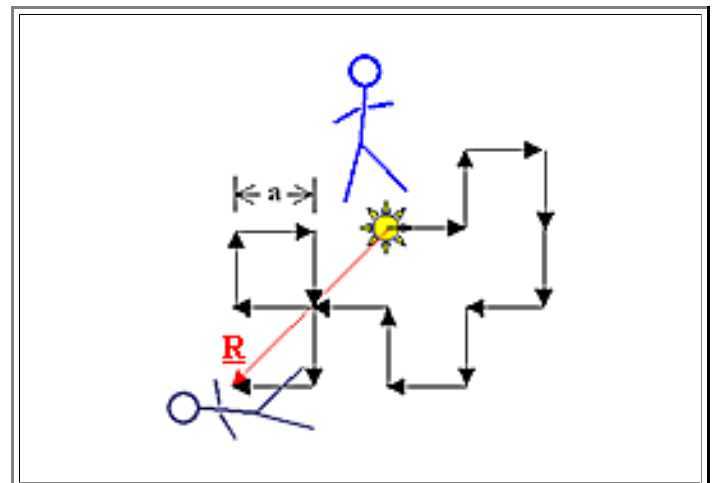
$$D := \frac{a^2 \cdot r}{6}$$



"Random Walk"=Schrittweise Bewegung mit gleicher Wahrscheinlichkeit für jede Schrittmöglichkeit.

- Zentralfrage: Wie groß ist **mittlerer Abstand** $\langle R^2 \rangle = R$ zwischen Startpunkt und Endpunkt nach N Schritten mit Schrittweite a
- Schwere Frage, einfache Antwort: ($i=1,2,3$ für ein-, zwei- oder dreidimensionalen RW).

$$\langle R^2_{i,N} (i\text{-dim}) \rangle = R^2 = i \cdot N \cdot a^2$$



Mit $N=r \cdot t$, der Sprungrate r aus den alten Beziehungen sowie der Verknüpfung von r mit dem Diffusionskoeffizienten D , erhält man für die **Diffusionslänge** L , dem mittleren Abstand vom Startpunkt als Funktion der Zeit, eine **fundamentale Beziehung**, die wir noch oft brauchen werden:

- Schrittweite a und Gitterkonstante a_0 sind nicht immer identisch, aber i.d.R. nicht sehr verschieden.
- Die Näherungsformel ist praktisch immer gut genug.

$$L(t) = \left(\langle R^2(t) \rangle \right)^{1/2} = \frac{a}{a_0} \cdot \left(6 \cdot D \cdot t \right)^{1/2}$$

$$L(t) \approx \left(D \cdot t \right)^{1/2}$$

7. Mechanische Eigenschaften

7.1 Zugversuch

7.1.1 Typische Spannungs-Dehnungskurven

7.1.2 Normal- und Scherspannungen

7.1.3 Elastische Moduln

7.1.4 Der E - Modul von Verbundwerkstoffen

7.1.5 Merkpunkte zu Kapitel 7.1: Zugversuch

7.2 Der allgemeine Spannungszustand

7.2.1 Der Spannungstensor

7.2.2 Einige Definitionen und Sätze

7.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 7.2: Der allgemeine Spannungszustand

7.3 Der Spröbruch

7.3.1 Theoretische Bruchfestigkeit aus energetischen Betrachtungen

7.3.2 Mikrorisse und Bruchfestigkeit

7.3.3 Merkpunkte zu Kapitel 7.3: Der Spröbruch

7.4: Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 7: Mechanische Eigenschaften

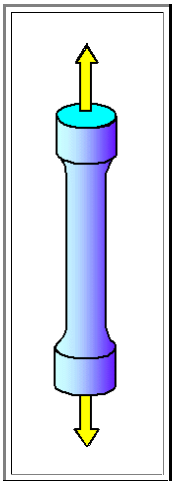
7. Mechanische Eigenschaften

7.1 Zugversuch

7.1.1 Typische Spannungs-Dehnungskurven

Der Zugversuch

- Die letzten Kapitel des Hyperscripts sind den mechanischen Eigenschaften gewidmet; und dabei wollen wir auch nicht-kristalline Materialien, also amorphe Stoffe wie **Gläser** und **Polymere** berücksichtigen.
- Das Ziel ist, mechanische Eigenschaften, wie **Verformbarkeit**, **Sprödigkeit**, **Bruch** zu verstehen - kurz, wir möchten verstehen warum Materialien sich sehr verschieden verhalten, wenn wir mit einem Hammer draufschlagen.
 - Wir möchten verstehen, wie sich all diese mechanische Eigenschaften aus der Mikrostruktur, aus dem Gefüge des Materials ergeben. Wir möchten verstehen, wie wir sie **gezielt** beeinflussen können - was wir tun müssen, um ein Material härter oder weicher zu machen. Ein altes Anliegen der Technologen, aber erst heutzutage halbwegs gezielt zu machen.
- Mechanische Eigenschaften sind aber sehr vielfältig, und durch qualitativ-beschreibende Begriffe wie Verformbarkeit oder Sprödigkeit nicht ausreichend beschreibbar. Deshalb müssen wir uns zuerst einige formal-beschreibende quantitative Größen erarbeiten.



- Als paradigmatisches Experiment um mechanische Eigenschaften zu testen, dient uns der gute alte **Zugversuch** - wir haben ihn schon früher bemüht um das elastische Verhalten zu beschreiben. Jetzt gehen wir aber bis zum Extrem, bis zum **Zerreißen** einer Probe.
- Dazu machen wir uns einen genormten **Prüfkörper**; zylindrisch mit verdickten Enden, damit die Einspannung nicht die Verformungseigenschaften beeinflusst.
- An diesem Prüfkörper ziehen wir (wir könnten auch drücken; aber das ist etwas komplexer). Aber nicht, wie man zunächst denken würde, mit **konstanter Kraft F** bzw. (mechanischer) **Spannung σ** . Denn es ist viel besser, die **Verformungsgeschwindigkeit $d\epsilon/dt$** konstant zu halten.
- Spannung und Dehnung waren wie folgt definiert: Die **Spannung** "Sigma" war die wirkende Kraft **F** pro Fläche **A** :

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

- Die Dehnung ϵ war die relative Änderung der Länge l

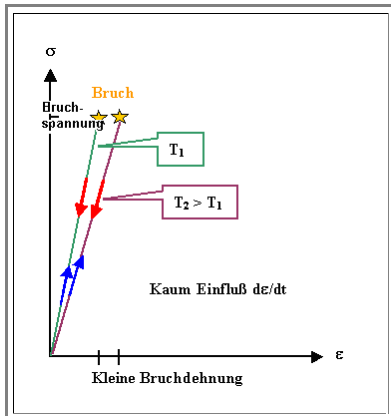
$$\epsilon(\sigma) = \frac{\Delta l}{l} = \frac{l(\sigma) - l_0}{l_0} = \frac{l(\sigma)}{l_0} - 1$$

- Falls wir **$d\epsilon/dt$** konstant halten, also beispielsweise eine Längenänderung von **0,01%** pro Minute vorgeben, heißt das, daß wir die Spannung zu jedem Zeitpunkt so einstellen müssen, daß sich das gewünschte ϵ ergibt.
- Wir brauchen also eine **Regelung**, die **$d\epsilon/dt$** aus einer kontinuierlichen Messung von l ermittelt und dann die Spannung so einstellt, daß **$d\epsilon/dt$** konstant bleibt.
 - Da ϵ direkt proportional zur Zeit ist (**$\epsilon = (d\epsilon/dt) \cdot t$**), müssen wir dann nur noch σ als Funktion der Zeit t auftragen, um eine **Spannungs-Dehnungskurve** für die gewählte Verformungsgeschwindigkeit zu erhalten. Für eine **andere** Verformungsgeschwindigkeit erhalten wir eine **andere** Spannungs-Dehnungskurve
- Diese Art der Messung von Verformungseigenschaften generiert eine große Informationsdichte über das betrachtete Material.

Spröde Materialien

Wir spannen ein beliebiges Material in die Zugmaschine. Fest vorgegeben sind die Parameter $d\epsilon/dt$, und damit auch $\epsilon(t) = (d\epsilon/dt) \cdot t$. Außerdem wird das Experiment bei einer konstanten Temperatur T durchgeführt.

Die einfachste Kurve, die wir erhalten können, beschreibt *sprödes Material*. Im wesentlichen finden wir



- Weitgehend *lineares* Verhalten bis zum Bruch, d.h. $E = d\sigma/d\epsilon = \sigma/\epsilon = \text{const.}$. Der E -Modul kann dabei sehr groß sein; siehe [Link](#)
- Vollständig *elastisches* Verhalten, d.h. die "*Hinkurve*" (blauer Pfeil) ist identisch mit der "*Rückkurve*" (roter Pfeil). In anderen Worten: Ob man die Spannung hoch- oder runterfährt produziert dieselbe Kurve.
- Kein (oder nur sehr geringer) Einfluß von $d\epsilon/dt$ auf die Kurve.
- Kein großer Einfluß von T ; mit zunehmender Temperatur wird E etwas *kleiner*.
- Kein großer Einfluß des *Gefüges*, d.h. von Defekten oder anderen Gefügeparametern; wohl aber ein Einfluß von Vorbehandlungen und der Oberflächenqualität, auf die Bruchspannung bzw. -Dehnung.
- *Kleine* Bruchdehnungen (bei möglicherweise hohen Bruchspannungen) im Bereich $\epsilon_{\text{Bruch}} \ll 1\%$.

Typische, uns wohlvertraute *spröde Materialien* sind zum Beispiel

- Gläser; einige "harte" Kunststoffe oder Polymere.
- Viele **Ionenkristalle**, praktisch alle Keramiken.
- Einige kovalent gebundene Kristalle bei niedrigen Temperaturen - z.B. Diamant und **Si**.
- Viele intermetallische Phasen, z.B. **Ti₃Al**.

Sprödigkeit ist das Gegenteil von **Zähigkeit** (engl. "toughness"). Um ein quantitatives Maß für diese Eigenschaften zu erhalten, definiert man als Zähigkeit G_C die insgesamt erforderliche *Arbeit*, die man in ein Material (pro Volumeneinheit) hineinstecken muß bis es bricht. Es gilt

$$G_C = \frac{1}{V} \int_0^{l_{\text{Bruch}}} F \cdot dl$$

- Mit V = Volumen, F = Kraft, l = Länge und l_{Bruch} = Länge beim Bruch
- Mit A = Querschnittsfläche wird $V = A \cdot l$ und wir bekommen

$$G_C = \int_0^{l_{\text{Bruch}}} \frac{F \cdot dl}{A \cdot l} = \int_0^{\epsilon_{\text{Bruch}}} \sigma \cdot d\epsilon$$

da $\sigma = F/A$ und $d(l/l) = d\epsilon$. Das Integral läuft jetzt von 0 bis ϵ_{Bruch} ; *es ist einfach die Fläche unter der Spannungs-Dehnungskurve*.

Mit $\sigma = E \cdot \epsilon$ ist das Integral sofort auswertbar, wir erhalten

$$G_C = \frac{E \cdot \epsilon_{\text{Bruch}}^2}{2} = \frac{\sigma_{\text{Bruch}}^2}{2E}$$

Da ϵ_{Bruch} klein ist, haben spröde Materialien eine *kleine* Zähigkeit. Das sieht man auch sehr schön in der Zusammenstellung einiger [Daten im Link](#).

Die zu verrichtende Brucharbeit ist Arbeit gegen die Bindungskräfte, die auch direkt **E bedingen**. Wir konnten aus den Bindungen auch ein Kriterium für die maximale Spannung oder Dehnung bis zum Bruch **ableiten**, aber wir werden noch sehen, daß der Spröbruch in der Regel schon bei viel kleineren Spannungen erfolgt.

Im Grunde haben wir damit sprödes Verhalten gut eingekreist. Was uns noch fehlt ist:

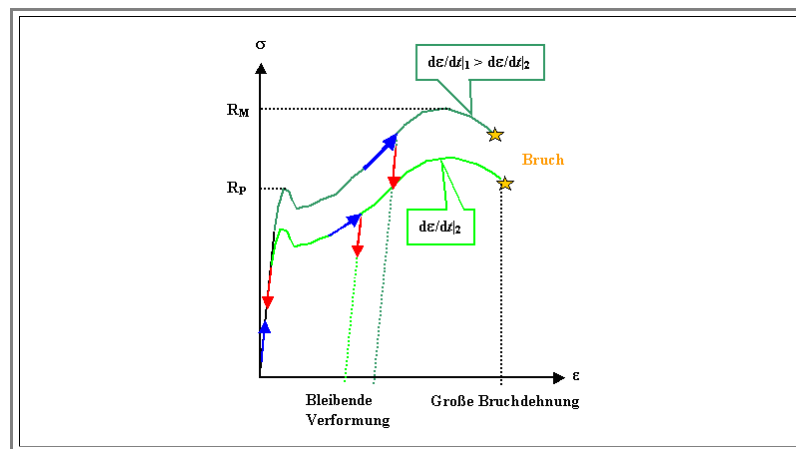
- 1. Ein **Kriterium** für Sprödigkeit, d.h. welche Materialeigenschaft Sprödigkeit oder Duktilität verursacht.
- 2. Eine Abschätzung **realistischer** Bruchspannungen oder -Dehnungen.

Der 1. Punkt muß (für Kristalle) etwas mit den Eigenschaften von **Versetzungen** zu tun haben, da **plastische Verformung** (und damit Duktilität) **immer von Versetzungen vermittelt** wird. Der 2. Punkt ist im Moment noch unklar; er wird in Kürze behandelt.

Duktile Materialien

Betrachten wir nun die Spannungs - Dehnungskurve eines duktilen Materials. Wir nehmen z.B. eines der "weichen" Metalle **Au, Ag, Cu** oder **Pb**.

Was wir bekommen, wird je nach Material und Verformungsparametern **dε/dt** und **T** sehr verschieden aussehen, aber mehr oder weniger die in der folgenden Graphik gezeigten Eigenschaften haben.



Für relativ **kleine Spannungen** erhalten wir **elastisches** Verhalten wie bei spröden Materialien. Ein schwach temperaturabhängiger **E**-Modul (zusammen mit einem weiteren Modul) beschreibt das Verhalten vollständig.

Beim Überschreiten einer bestimmten Spannung **R_P** die **Fließgrenze** genannt wird, bricht das Material jedoch noch nicht, sondern **verformt sich plastisch**.

Das Kennzeichen der **plastischen Verformung** ist, daß sich der **Rückweg vom Hinweg stark unterscheidet**. Wird die Spannung wieder zurückgefahren, geht die Dehnung nicht auf Null zurück, sondern entlang einer elastischen Geraden auf einen endlichen Wert - das Material ist **bleibend** verformt.

Die Fließgrenze hängt von allen möglichen Parametern ab: Wie in der Graphik gezeigt von der **Verformungsgeschwindigkeit**, aber auch von der **Temperatur** und insbesondere von Feinheiten des **Gefüges**. Der gezeigte "Peak" kann mehr oder weniger ausgeprägt gefunden werden; er ist stark von der Vorgeschichte des Materials bedingt.

Das **Maximum** der Kurve gibt die ultimative Spannung an, die das Material "aushält". Es heißt **R_M = maximale Zugfestigkeit** ("**ultimate tensile strength**"). Sobald **R_M** erreicht wird, kann man die Spannung wieder etwas zurücknehmen und **trotzdem** größere Dehnungen erreichen. Hält man die Spannung allerdings auf **R_M**, wird die Probe sich jetzt immer weiter verformen bis zum Bruch.

Die Fläche unter der Spannungs - Dehnungskurve ist groß; wir haben eine **große Zähigkeit**.

Während das Verhalten im elastischen Bereich nach wie vor direkt durch die Bindungspotentiale gegeben ist (es werden nach wie vor nur Bindungen "langgezogen"), gilt das **nicht** für das Verhalten im plastischen Bereich (und den Bruch).

Typische Materialien mit mehr oder weniger ausgeprägtem plastischem Verhalten sind:

- Alle **Metalle**.
- Kovalent gebundene Kristalle; jedoch oft nur bei **höheren** Temperaturen, z.B **Si, Ge, GaAs**.
- Einige **Ionenkristalle**, insbesondere bei hoher Reinheit und hohen Temperaturen.
- Viele **Polymere** - diese folgen jedoch eigenen Gesetzmäßigkeiten, die wir in **Kapitel 9** behandeln werden.

Viele Fragen stellen sich; einige werden in speziellen Modulen näher betrachtet:

- Wie sehen die **Spannungs - Dehnungskurven realer Materialien** aus?

- Wie entwickelt sich die Form der Probe? Wird sie immer nur länger (und notgedrungen dünner), oder verliert sie die zylindrische Form?
 - Wieso hat die Spannungs - Dehnungskurve ein Maximum, d.h. warum braucht man weniger Spannung um eine große Verformung zu erzeugen als eine kleine?
 - Wie genau wirkt sich die Verformungsgeschwindigkeit aus?
 - Was passiert, falls wir eine schon einmal verformte Probe **nochmals** einem Zugversuch unterwerfen?
 - Was genau bestimmt R_p und R_m ? Die Größe des Peaks bei R_p ?
- Wir werden einigen Antworten auf diese Fragen im folgenden begegnen. Sie umfassen die wissenschaftlichen Grundlagen eines Großteils der Metallurgie und damit der **Grundlagen unserer Kultur und Zivilisation**.
- Bevor wir weiter gehen, beantworten wir aber noch schnell eine Frage, die unsere Vorfahren über Jahrtausende beschäftigt: Wie weit kann man ein Schwert biegen, bis es sich "verbiegt" oder gar bricht?

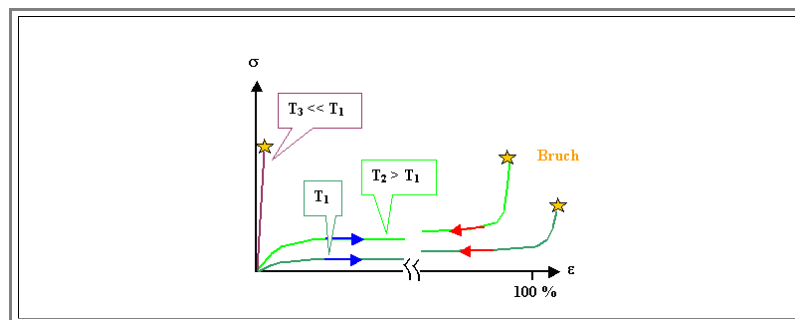
Übung 7.1-3

Schwerter biegen

Elastomere

Was noch zu tun bleibt, ist ein kurzer Blick auf alle Materialien, die **nicht** in die Gruppe "spröde" oder "duktil" fallen.

- Das sind zunächst die meisten **komplexen** Systeme. Zwar sind von den Zugversuchen des alten Griechen **Prokrustes** und der **Inquisition** an sehr komplexen biologischen Systemen keine Spannungs-Dehnungsdiagramme überliefert, aber man kann annehmen, daß sie nicht mit der bereits behandelten Systematik beschrieben werden können.
- Im weniger theologischen und mehr technischen Bereich sind es insbesondere einige Vertreter der Stoffgruppe der **Polymere**, die aus der Rolle fallen.
- Im Kapitel 9 wird das noch vertieft werden; hier ist schon mal ein **"trailer"**.
- Insbesondere aber die **Elastomere** - also **Gummisorten** - zeigen ein Verhalten, das **total verschieden** ist von den bisher behandelten Materialgruppen.
- Ein typisches Spannungs - Dehnungsdiagramm von **Gummi** sieht etwa so aus:



Als gemeinsames Charakteristikum halten wir fest, daß trotz stark verschiedener Verformungskurven wir bei Elastomeren **immer** elastisches Verhalten finden.

- Am auffälligsten ist, daß **riesige** elastische Verformungen in der Größenordnung von **100 %** möglich sind.
- Weniger auffällig ist, daß der (sehr kleine) **E-Modul** mit wachsender Temperatur etwas **zunimmt** - ganz im Gegensatz zu praktisch allen anderen Materialien.
- Deutlich unterhalb einer für die jeweiligen Gummisorte charakteristischen Temperatur verliert das Elastomer sein gummiartiges Verhalten - es wird schlicht **spröde** und verhält sich weitgehend wie "normale" spröde Materialien.
- Im "Gummiereich" ist die **Verformungsgeschwindigkeit** nicht besonders wichtig.

Wie ist dieses seltsame Verhalten zu erklären?

- Zunächst ist klar, daß die elastische Verformung **nicht** wie sonst immer durch das **"Langziehen" von Bindungen** erfolgen kann: Wir können unmöglich die Bindungsabstände verdoppeln und verdreifachen ohne lange vorher das Material **zu zerbrechen**.
- Damit ist aber ziemlich unklar was wirklich passiert! Wir werden die Gummielastizität noch **ausführlich behandeln**, hier nur so viel: Gummielastizität ist ein rein **entropischer** Effekt! Langziehen vermindert die **Entropie** des Systems "Gummi" und erhöht somit die **freie Enthalpie**. Das System "wehrt" sich dagegen durch eine Rückstellkraft.

- Obwohl die Spannungs - Dehnungskurven des Zugversuchs nur einen kleinen Teil des mechanischen Verhaltens von Festkörpern (unter stark idealisierten Umständen) beschreiben, enthalten sie eine Fülle von Information, die nur sehr schwer von "first principles" abzuleiten ist,
- Wir werden uns im folgenden einigen allgemeinen Grundlagen von elastischer und plastischer Verformung widmen, um dann einige ausgewählte Mechanismen etwas genauer zu betrachten.

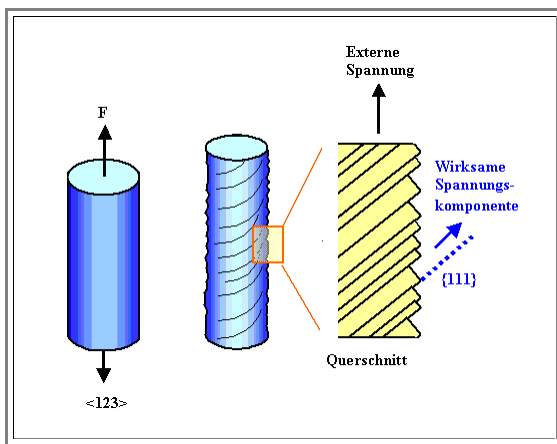
7.1.2 Normal- und Scherspannungen

Zugversuch am Einkristall und Motivation für vektorielle Betrachtung

Bei üblichen Verformungsexperimenten mit **polykristallinen** (d.h. makroskopisch homogenen) technischen Materialien kann man davon ausgehen, daß das Material **isotrop** ist und sich im Zugversuch radialsymmetrisch verformt -es wird an einer gegebenen Stelle gleichmäßig dünner; der Querschnitt bleibt kreisförmig.

- Obwohl Einkristalle in der **mechanisch**-technischen Welt **fast** nicht vorkommen (die Ausnahme sind einkristalline Turbinenschaufeln auf **Ni** Basis), ist der Zugversuch an Einkristallen besonders wichtig für das Verständnis der im Material ablaufenden Prozesse während einer Verformung.
- Wir machen deshalb jetzt (in Gedanken) einen Zugversuch mit einem **fcc** Einkristall; wobei wir nicht in eine der hochsymmetrischen (d.h. "niedrig indizierten") Richtungen ziehen, sondern z.B. in die **<123>** Richtung. Das Spannungs-Dehnungsdiagramm wird uns **später begegnen**, hier ist nur wichtig, daß wir etwas **sehr Merkwürdiges** beobachten werden.

Der Kristall wird zwar länger (und etwas dünner), aber der Querschnitt wird **elliptisch** und die (vorher polierte) Oberfläche wird "schuppig" oder treppenförmig. Das Ganze **sieht etwa so aus**:



- Falls wir einen Querschnitt genau betrachten, sehen wir an der Außenseite eine Art Treppenmuster; mit Stufenhöhen im **nm** bis **µm** Bereich.
- Das Ganze sieht mikroskopisch so aus, als ob der Kristall entlang einer **{111}** Ebene in lauter kleine Scheiben unterschiedlicher Dicke zerlegt wurde, die dann entlang von **Gleitebenen** etwas gegeneinander verschoben wurden.
- Diese Gleitebenen sind im schematischen Ausschnitt schwarz eingezeichnet dargestellt; in einem **fcc** Kristall werden wir, wie angedeutet, als Gleitebenen immer **{111}** Ebenen finden
- Ist das eigentlich wirklich merkwürdig? Was hätten wir denn erwartet? Wie soll der Einkristall auf Zugspannungen reagieren?

Eine nicht einfache Frage; wir werden auf sie zurückkommen. Zunächst jedoch nehmen wir das Experiment nur zum Anlaß um uns klar zu machen, daß Kräfte, die nur in **eine** Richtung wirken, **nicht** ausreichen, um den Zugversuch hinreichend zu beschreiben.

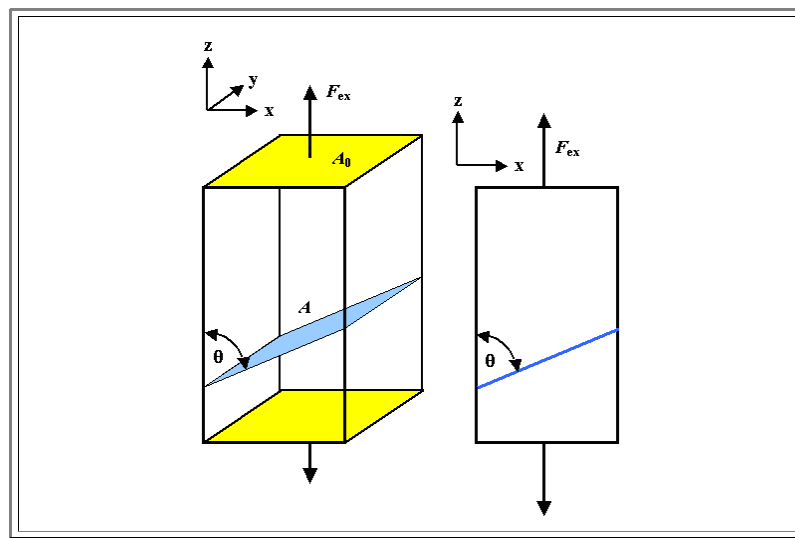
- Offensichtlich verschieben sich die Kristallebenen relativ zueinander in Richtungen, die **schräg** zur Zugrichtung stehen. Von der wirkenden Kraft oder besser **Spannung**, die wir von außen anlegen, wird letztlich nur die Komponente wirksam, die in der **Gleitebene** liegt auf der die Kristallblöcke aufeinander abzurutschen scheinen.
- Wir müssen also zunächst den Zugversuch **vektoriell** betrachten und uns die formale Beschreibung der möglichen **Spannungszustände** im Material erarbeiten.

Normal- und Scherspannungen

Was wir tun müssen ist:

- Eine (zur Zugrichtung) beliebig orientierte Fläche **A** herausgreifen.
- Die extern wirkende Kraft $F_{\text{ex}} = \sigma_{\text{ex}} \cdot A_0$ vektoriell zerlegen: In eine Kraft **F_{norm}** die **senkrecht** auf der Fläche **A** steht und eine Kraft **F_{scher}** die **in A** liegt.
- Die beiden Teilkräfte dividiert durch die Fläche ergeben dann die sogenannte **Normalspannung** und die **Scherspannung** in der Fläche **A**

Wir führen dieses Programm mal aus für den noch vereinfachten Fall, daß die Ebene **A** nur "schräg" bezüglich **einer** Koordinatenachse liegt. Dann genügt **ein** Winkel θ um die Geometrie zu beschreiben. Dies ist unten dargestellt.

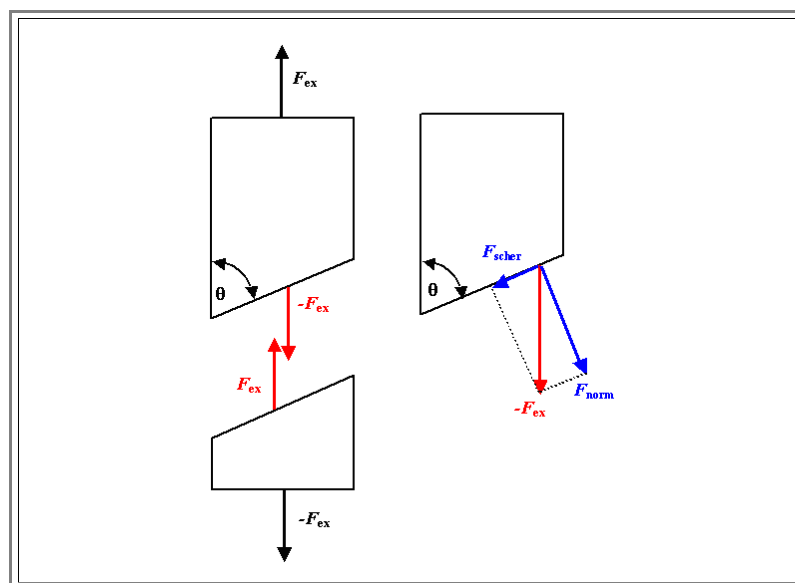


Einfache Trigonometrie liefert die folgende Beziehung für die **Fläche A** der Ebene A

$$A = \frac{A_0}{\sin \theta}$$

Zur Ermittlung der Normal- und Scherspannungen in der Ebenen A bedienen wir uns nun eines sehr wichtigen allgemeinen Konzeptes, das in vielen Varianten in allen möglichen technischen Situationen immer wieder auftauchen wird: Wir "**schneiden**" die Ebene A gedanklich frei und lassen auf die beiden Teilstücke Kräfte derart wirken, daß sich **nichts ändert**, d.h. die **Freischneidung** ohne Folgen bleibt.

Das sieht dann so aus:



Links die Situation nach dem Freischneiden. Wir müssen offenbar die Kräfte F_{ex} und $-F_{ex}$ anbringen um zu verhindern, daß die Probe jetzt auseinander läuft.

Rechts ist die Vektorzerlegung von $-F_{ex}$ in die Normalkraft F_{norm} und die Scherkraft F_{scher} gezeigt.

Für die beiden Kräfte gilt

$$F_{norm} = F_{ex} \cdot \sin \theta$$

$$F_{scher} = F_{ex} \cdot \cos \theta$$

Dividieren durch die Fläche $A = A_0/\sin \theta$ der (noch etwas speziellen) Ebene A ergibt für die **Normal- und Scherspannung** in A

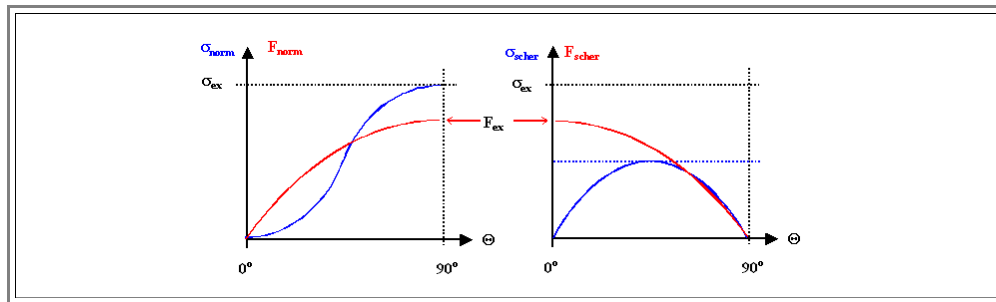
$$\sigma_{\text{norm}} = \frac{F_{\text{norm}}}{A} = \frac{F_{\text{ex}} \cdot \sin \theta}{A_0 / \sin \theta} = \frac{F_{\text{ex}} \cdot \sin^2 \theta}{A_0} = \sigma_{\text{ex}} \cdot \sin^2 \theta$$

$$\sigma_{\text{scher}} = \frac{F_{\text{scher}}}{A} = \frac{F_{\text{ex}} \cdot \cos \theta}{A_0 / \sin \theta} = \frac{F_{\text{ex}} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta}{A_0} = \frac{F_{\text{ex}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sin 2 \theta}{A_0} = \frac{\sigma_{\text{ex}}}{2} \cdot \sin 2 \theta$$

Für eine beliebige Ebene, die dann durch **zwei** Winkel charakterisiert werden muß, erhalten wir etwas längere, aber immer noch einfach ableitbare Beziehungen. Dies wird in einem [eigenen Modul](#) ausgeführt, da uns hier die mit den obigen Formeln ableitbaren Schlußfolgerungen genügen.

Zunächst machen wir uns klar, daß zwischen **Spannungen** und **Kräften** jetzt ein **fundamentaler Unterschied** besteht; sie sind nicht mehr Synonyme für im wesentlichen dieselbe Situation, d.h. nur durch einen konstanten Faktor unterschieden.

Dies wird am ehesten sichtbar, wenn wir die Spannungen und Kräfte als Funktion des Winkels θ auftragen



Es ist unmittelbar ersichtlich, daß Spannungen und Kräfte jetzt **grundverschieden** sind. Für $\theta \Rightarrow 90^\circ$ haben wir zum Beispiel $F_{\text{scher}} \Rightarrow 0$, weil $A \Rightarrow \infty$ strebt. Die Singularität $0/\infty$ ist jedoch "gutmütig" und ergibt schlicht 0 .

Die Scherspannungen laufen durch ein Maximum bei $\theta = 45^\circ$ und erreichen maximal **die Hälfte** der extern anliegenden Spannung σ_{ex}

Scherspannungen und Normalspannungen verhalten sich also recht verschieden. Wir würdigen dies, indem wir ihnen verschiedene Abkürzungen geben:

Normalspannungen werden (wie bisher) mit σ abgekürzt, während wir für **Scherspannungen** ab sofort immer die Abkürzung τ verwenden.

Das Konzept von Normalspannungen σ und Scherspannungen τ wird sehr weit tragen; es ist wichtig, sich damit vertraut zu machen.

Wir werden zum Beispiel noch sehen, daß für **plastische Verformung** die Scherspannungen verantwortlich sind, während der **Bruch** durch Normalspannungen verursacht wird - aber zunächst wenden wir unser erweitertes Spannungskonzept wieder auf rein **elastische** Verformungen an.

7.1.3 Elastische Moduln

Ein genauer Blick auf den Elastizitätsmodul

Schauen wir uns den Zugversuch etwas genauer an. Wir haben ihn schon zweimal bemüht - in [Kapitel 2](#) und hier in [Kapitel 7](#).

- Beim Anlegen einer **einachsigen** Spannung an unsere zylindrische Probe wurde diese länger (für Zugspannungen) oder kürzer (für Druckspannungen). Im elastischen Bereich reicht der **Elastizitätsmodul** $E = d\sigma/d\epsilon$ vollständig zur Beschreibung der Längenänderung.
- Da für "normale" Materialien immer $E \approx \text{const.}$ gilt, folgt als "**Materialgesetz**" für die Dehnung in Zug- oder Druckrichtung :

$$\epsilon = \frac{1}{E} \cdot \sigma$$

Dieses Materialgesetz hat einige wichtige Eigenschaften, die implizit enthalten bzw. vorausgesetzt sind, und die hier aufgelistet werden sollen.

- Es gilt für **isotrope** Materialien. Egal, in welche Richtung ich ziehe, ich erhalte immer dieselbe Verformung.
- Es folgt **direkt** aus den Bindungspotentialen. Als Näherungsformel für E hatten wir [erhalten](#):

$$E = \frac{n \cdot m}{r_0^3 \cdot U_0}$$

- n , m , r_0 und U_0 waren die 4 Parameter, die ein [Bindungspotential beschreiben](#).
- Bei der elastischen Verformung werden **Bindungsabstände geändert** (die Ausnahme Gummi, [früher schon erwähnt](#), wird uns noch ausführlich beschäftigen).
- Die Verformung ist vollständig **reversibel** - mit zunehmender Spannung nimmt die Dehnung zu; wird die Spannung wieder heruntergefahren, geht die Dehnung zurück. Bis auf **Null** - der Ausgangszustand **vor** dem Zugversuch wird **nach** Ende des Versuchs wieder erreicht.
- Das Systems "antwortet" **instantan** mit der durch das Materialgesetz gegebenen **Dehnung** ϵ auf den "Input" (oder die "Störung") **Spannung**. Es braucht nur ganz kurze Zeit (idealerweise gar keine), um auf geänderte Spannungen zu reagieren. Die beim Zugversuch [vorgegebene](#) Verformungsgeschwindigkeit $d\epsilon/dt$ spielt also keine Rolle - wir erhalten immer **dieselbe** Spannungs-Dehnungskurve.
- Die Spannungs-Dehnungskurve ist eine **Gerade** - zumindest ungefähr, da sonst E nicht konstant sein kann. Dies bedeutet, daß wir das Bindungspotential hinreichend gut durch eine Parabel beschreiben können.
- Die Temperaturabhängigkeit des E -Moduls ist durch die Temperaturabhängigkeit der Bindungsverhältnisse beschrieben. In der [früher schon abgeleiteten](#) Faustformel $E \approx 80 \cdot kT/\Omega$ tritt die Temperatur explizit auf. Wir erwarten generell, daß die Materialien mit zunehmender Temperatur etwas "weicher" werden, d.h. daß der E -Modul mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Zahlenwerte für den E-Modul finden sich in den Links

- [Wie gut ist die Faustformel für \$E\$?](#)
- [Graphik und Tabelle.](#)

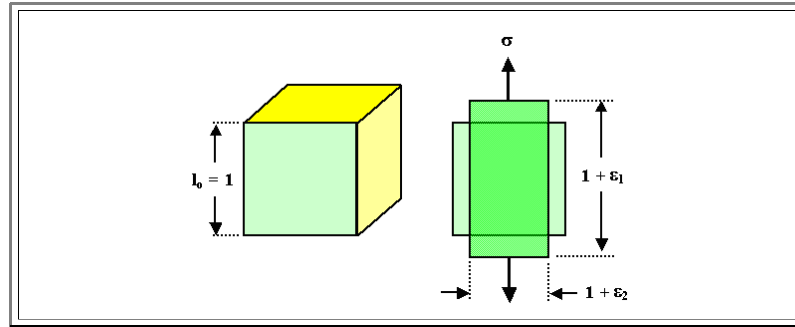
Es steckt also eine ganze Menge in dem einfachen elastischen Materialgesetz $\epsilon = \sigma/E$ - aber es reicht **trotzdem** nicht aus, um den einfachst möglichen Fall einer Verformung, der **einachsigen elastischen Verformung**, zu beschreiben.

- Denn unsere Probe wird nicht nur **länger** (oder, bei Druck kürzer) werden, sondern auch **dünnere** (oder dicker).
- Das entspricht nicht nur der allgemeinen Erfahrung, sondern ergibt sich auch sofort falls wir unterstellen, daß sich die **Dichte** des Materials nicht nennenswert ändern kann, d.h. dass das Volumen konstant bleiben muss.

Dieses Phänomen heißt **Querkontraktion**; wir beschreiben es zunächst rein formal.

Die Querkontraktion

Wir greifen ein Volumenelement aus einem unter einachsigen Zug stehenden Körper heraus und betrachten seine **komplette** elastische Formänderung.



Aus dem Einheitswürfel mit der Seitenlänge $l_0 = 1$ wird ein **Quader**.

- In Zugrichtung hat der Quader die Länge $l_z = 1 + \epsilon_1$ und ϵ_1 ist durch den **E**-Modul bestimmt zu $\epsilon_1 = \sigma/E$.
- Der Würfel wird aber auch dünner werden; die Grundfläche des Quaders ist jetzt ein Quadrat mit der lateralen Seitenlänge

$$l_x = l_y = 1 + \epsilon_2$$

In dem (notgedrungen **negativem**) ϵ_2 steckt das ganze Phänomen der **Querkontraktion**.

- Aus der Kenntnis des **E**-Moduls heraus können wir **keine** Aussage über ϵ_2 machen. Hinter dieser "**Querdehnung**" verbirgt sich also ein **zweiter** elastischer Modul, allgemein definiert als **Querkontraktionszahl** ν , manchmal auch **Poissonzahl** genannt.

$$\nu := - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$$

- Damit haben wir

$$\epsilon_2 = - \nu \cdot \epsilon_1 = - \nu \cdot \frac{\sigma}{E}$$

Wie kommen wir zu Aussagen über ν ? Im Prinzip steckt natürlich alles in den Bindungen, aber wir können uns das Leben sehr erleichtern indem wir einfach die experimentelle Beobachtung verwenden, daß sich das **Volumen** eines verformten Körpers nicht stark ändert.

- Als Übungsaufgabe berechnen wir die Querkontraktionszahl für $\Delta V = 0$

Übung 7.1-1

Querkontraktionszahl

Alle Querkontraktionszahlen liegen in einem relativ kleinen Wertebereich, da sonst große Dichteänderungen auftreten würden; typischerweise finden wir:

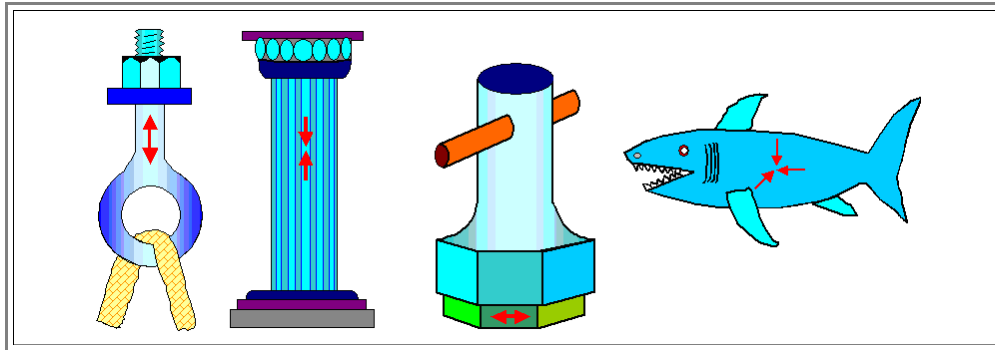
Material	ν
Metalle	0,25 - 0,35
Polymere	0,3- 0,4
Diamant	0,2 (kleinster Wert)
$\Delta V = 0$	0,5

Früher wurde gelegentlich der **Reziprokwert** der Querkontraktionszahl; die **Querzahl** verwendet.

- Das mag zu Fehlern führen; der Unterschied ist aber eigentlich immer klar: Die **Querkontraktionszahl** ist immer < 1 , die **Querzahl** dann immer > 1

Der Schub- oder Schermodul

Der Zugversuch deckt zwar viele real vorkommende **Spannungszustände** ab - aber bei weitem nicht alle. Das Bild unten zeigt einige einfache Alltagssituationen, die besonderen, nämlich hochsymmetrischen Spannungszuständen entsprechen

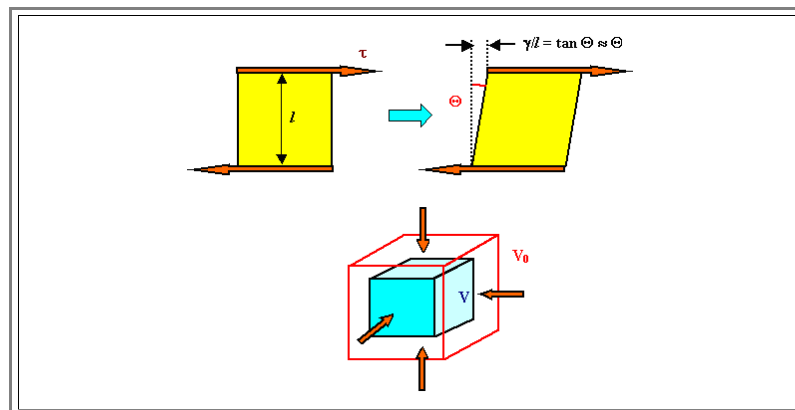


Nur die beiden linken Spannungszustände fallen unter die Rubrik "**einachsiger Zug**" bzw. "**einachsiger Druck**" und sind damit mit **E-Modul** und Querkontraktionszahl ν **vollständig** beschreibbar.

- Der Schraubenschlüssel dagegen verkörpert den Fall einer **reinen Scherung**. Am besten kann man sich das klarmachen, wenn man sich überlegt, was für Kräfte auf die Flächen der Schraube wirken.
- Der Fisch wiederum unterliegt einem **allseitig gleichen Druck**, also einem speziellen (da hochsymmetrischen) **dreiaxsigem** Spannungszustand.

Die zugehörigen Verformungen können nicht direkt mit **E** und ν beschrieben werden; wir müssen erstmal **zusätzliche** elastische Moduln definieren.

- Wie wir in Kürze sehen werden, **müssen** wir eigentlich nicht - es ist aber sowohl zweckmäßig, als auch besser an die Historie anknüpfend, vor dem allgemeinsten Fall einer beliebigen dreiaxigen Verformung noch die oben gezeigten Spezialfälle zu behandeln.
- Dazu schauen wir uns an, wie sich ein **Einheitswürfel** für **reine Scherung** und **allseitigen Druck** verformt.



- Reine Scherung (nur auf einer Fläche gezeigt) verformt ein **Quadrat** zu einem **Rhombus** durch eine Abscherung um γ ; allseitiger Druck lässt die Gestalt unverändert, aber verkleinert das Volumen um $\Delta V = V_0 - V$.

Die für reine Scherung und allseitigen Druck spezifischen Formänderungen kann man mit Hilfe von Proportionalitätskonstanten mit den wirkenden Spannungen verknüpfen, die allgemein verwendeten Beziehungen sind

$$\gamma = \frac{\tau}{G}$$

$$\Delta V = - \frac{\sigma \cdot V_0}{K}$$

- **G** heißt **Schubmodul**; engl "Shear modulus". **K** ist der **Kompressionsmodul**. Die Definitionsgleichungen für diese **elastische** Moduln sind also

$$G := \frac{\tau}{\gamma}$$

$$K := \frac{\sigma \cdot V_0}{\Delta V}$$

Damit haben wir jetzt **4** elastische Module definiert; wir könnten so weiter machen für andere spezielle Fälle. Es drängt sich die Frage auf:

- Wie viele elastische Moduln braucht man, um alle möglichen Spannungs- und Verformungszustände zu beschreiben?

Die Antwort muß differenziert ausfallen:

- Für **homogene isotrope** Materialien - ein Stück polykristallines Metall oder amorphes Glas zum Beispiel - reichen **zwei** elastische **Konstanten**.
- Für **anisotrope** Materialien - zum Beispiel einen **triklinen** Einkristall - brauchen wir maximal **21** elastische **Koeffizienten**. Begründen werden wir das später.

Schauen wir uns den einfachen Fall des isotropen Materials an. Die wesentliche Erkenntnis ist, daß jede Verformung durch eine geeignete **Folge** von einfachen Grundspannungszuständen erreicht werden kann.

- Der durch allseitigen Druck verursachte Verformungszustand kann zum Beispiel (im Gedankenexperiment) alternativ auch erreicht werden, indem man den Körper **zuerst** durch einachsigen Druck entlang der **z**-Achse verformt, dann zweitens und drittens entlang der **x**- und **y**-Achse.
- Das machen wir mal in einer Übungsaufgabe:

Übung 7.1-2

Beziehung zwischen **E**, **ν** und **K**

Die Erzeugung einer reinen Scherverformung durch mehrfach angewandten einachsigen Zug oder Druck ist etwas komplizierter; es ist in einem **eigenen Modul** dargestellt. Das Ergebnis ist

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \approx 0,4 E \quad (\text{für } \nu \approx 0,3)$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \approx 0,8 E \quad (\text{für } \nu \approx 0,3)$$

- Im Prinzip ist es gleichgültig welchen Satz an **2** elastischen Moduln wir verwenden. Es ist aber - wie immer - empfehlenswert, diejenigen Größen zu wählen, die am besten zur Fragestellung passen.

Es gibt noch weitere spezielle Spannungszustände - die Hülle eines Luftballons oder Reaktordruckkessels steht zum Beispiel unter **zweiachsigem Zug** - wir wollen jetzt aber (nach einem kleinen Einschub) gleich zum allgemeinsten Fall übergehen, dem **beliebigen elastischen** Spannungs- und Dehnungszustand in beliebigen Körpern.

7.1.4 Der E - Modul von Verbundwerkstoffen

Was ist ein Verbundwerkstoff?

Bisher haben wir implizit immer die mechanischen Eigenschaften *homogener* Körper betrachtet. Das ist nicht besonders realistisch. Sowohl in der Technik als auch in der Natur finden wir oft inhomogene Materialien. Viele davon sind gezielt erzeugte **Verbundwerkstoffe**.

- Bevor wir uns der *allgemeinen* Beschreibung von Spannungs- und Dehnungszuständen widmen, wollen wir deshalb erst noch schnell sehen, wie man die elastischen Eigenschaften eines Verbundwerkstoffs aus den elastischen Eigenschaften seiner Konstituenten bestimmt.

Verbundwerkstoffe (engl. compounds) nennen wir alle Materialien, die aus mindestens zwei verschiedenen Phasen oder Komponenten bestehen. Es gibt natürliche und künstliche Verbundwerkstoffe; zum Beispiel:

- **Natürliche Verbundwerkstoffe:**

- **Holz** - Lange Zellulosefasern in einer Matrix aus Zellulose/Lignin (es lohnt sich, den "Holzartikel" im "[Ashby und Jones](#)" zu lesen)
- **Granit** - ein Gemisch aus Feldspat, Quarz und meist dunkler Minerale wie Glimmer, Hornblende, Pyroxen.
- **Wirbeltiere** - ein Verbund aus harten Knochen und weichem Gewebe.

- **Künstliche Verbundwerkstoffe:**

- **Damaszenerstahl** - ein Gemisch von weichem und harten Eisen (Stahl), von den Kelten schon ca. **500 v.Ch.** erfunden (*nicht* in Damaskus!).
- **Reflexbogen**; engl. "compound bow" (= Verbundbogen), ein Bogen aus verschiedenen Holzsorten und Horn; dem einfachen Holzbogen überlegen.
- **Beton** (gab es schon bei den Römern; die Kuppel des **Pantheon**, immer noch eine der größten Kuppeln der Welt ist aus einer Art Beton). Beton ist ein Gemisch aus größeren harten Kieselsteinen in einer Zementmatrix, die deutlich andere mechanische Eigenschaften hat als die Steine.
- **Stahlbeton** - d.h. Stahlstäbe oder -geflecht eingebettet in Beton.
- **"GFK"** und **"CFK"**, d.h. Glasfaser oder Carbonfaser eingebettet in Kunststoff. Das Airbus Leitwerk ist das prominenteste Beispiel des high-tech Einsatzes von **CFK** Materialien.
- Ein **Kristall mit Ausscheidungen** einer anderen Phase - d.h. so gut wie jede Legierung.

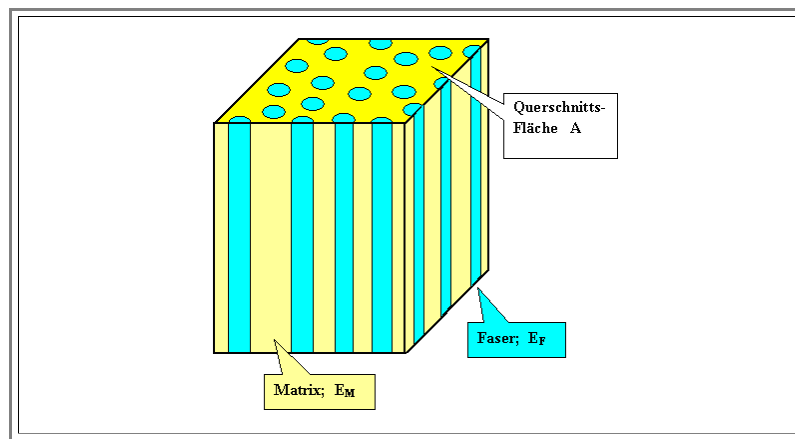
Verbundwerkstoffe, in dieser breiten Definition, sind die *reale Welt*. Was sind die mechanischen Eigenschaften eines Verbundwerkstoffs? Können wir sie aus den mechanischen Eigenschaften der Komponenten ableiten?

- Wenn man die Fülle an verschiedenartigen Beispielen anschaut, scheint dies ein hoffnungsloses Unterfangen zu sein. Dem ist aber nicht so, falls wir uns auf *elastisches* Verhalten beschränken - plastisches Verhalten oder Bruch ist in der Tat nicht ganz einfach darstellbar.
- Wir können mit jedem Verbundwerkstoff einen Zugversuch machen. Das Ergebnis wird jetzt möglicherweise davon abhängen, in welche *Richtung* wir ziehen - z.B. parallel oder senkrecht zu den Fasern eines **GFK** Materials. Wir können aber in jedem Fall den elastischen Bereich definieren (Verformung vollständig reversibel) und einen **E-Modul** $E_V = d\sigma/d\epsilon$ sowie eine Querkontraktionszahl ν_V des Verbundmaterials angeben; oder alternativ Kompressionsmodul und Schermodul.
- Die gute Nachricht dazu ist, daß **E_V** in einfachster Weise von den **E-Moduln** der beteiligten Materialien abhängt - es ist völlig analog zur Reihen- und Parallelschaltung von Widerständen.

Der E-Modul eines idealisierten Faserverbundwerkstoffs

Betrachten wir zunächst einen idealisierten Verbundwerkstoff: Harte Fasern (d.h. großer **E-Modul**) in einer weichen (kleiner **E-Modul**) Matrix. Die Fasern sollen alle parallel und gerade durch die Matrix laufen.

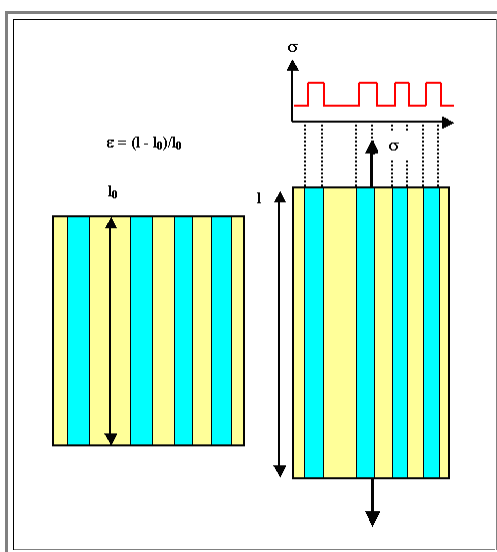
- Das sieht dann so aus:



- Die Fasern haben einen E -Modul E_F , die Matrix hat E_M ; es ist $E_F > E_M$.
- In der Aufsicht haben die Fasern eine gesamte Querschnittsfläche A_F relativ zur betrachteten Gesamtfläche A .
- In unserer einfachen Geometrie ist damit V_F , der Volumenanteil der Fasern, gegeben durch $V_F = A_F/A$.
- Wir machen jetzt zwei Zugversuche: Einmal parallel, und einmal senkrecht zu den Fasern. Dabei setzen wir nur voraus, daß die Haftung der Fasern in der Matrix so gut ist, daß der Verbundwerkstoff zusammenhält, d.h. daß wir nicht zum Beispiel nur die Fasern aus der Matrix ziehen.
- Wir betrachten beide Versuche parallel

Zugversuch parallel zur Faser

- Bedingung:** Die Dehnung ϵ ist auf jeder Querschnittsfläche gleich groß



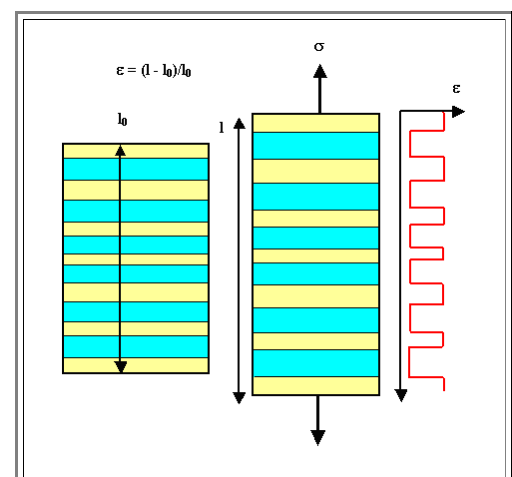
- Die **Spannung** muß auf der Querschnittsfläche **variieren** - um die Fasern um ϵ zu dehnen muß man auf der Faserquerschnittsfläche mehr Kraft anwenden als auf einer gleichgroßen Fläche der Matrix
- In Formeln haben wir

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_F = \epsilon_M \\ \sigma_F &= E_F \cdot \epsilon \\ \sigma_M &= E_M \cdot \epsilon\end{aligned}$$

- Wir machen jetzt einen kleinen Umweg und berechnen die Kraft F , die auf die gesamte Querschnittsfläche wirken muß

Zugversuch senkrecht zur Faser

- Bedingung:** Die Spannung σ ist auf jeder Querschnittsfläche gleich groß. Falls das schwer einzusehen ist: Die "Schneideprozedur" anwenden



- Die **Dehnung variiert**. Die Fasern werden weniger stark gedehnt als die Matrix
- In Formeln haben wir

$$\epsilon = V_F \cdot \epsilon_F + V_M \cdot \epsilon_M$$

- da sich die gesamte Dehnung als Summe der Dehnung in den relativen Volumenanteilen von Faser und Matrix darstellt.
- Mit $V_M = 1 - V_F$ ergibt sich

$$F = \sigma_F \cdot A_F + \sigma_M \cdot (A - A_F)$$

- Die auf die Querschnittsfläche wirkende **effektive** Spannung σ_{VB} ist dann einfach F/A , oder

$$\sigma_{VB} = \frac{\sigma_F \cdot A_F}{A} + \sigma_M \cdot \frac{A - A_F}{A}$$

- Mit den Beziehungen $\sigma_{F,M} = \epsilon \cdot E_{F,M}$, und $A_F/A = V_F$, erhalten wir

$$\sigma_{VB} = \epsilon \left(E_F \cdot V_F + E_M \cdot (1 - V_F) \right)$$

- Der Ausdruck in der Klammer ist natürlich nichts anderes als der **effektive E-Modul** E_{pa} des Verbundwerkstoffs parallel zur Faser. Wir haben also als Endergebnis

$$E_{pa} = E_F \cdot V_F + E_M \cdot (1 - V_F)$$

$$\epsilon = V_F \cdot \epsilon_F + (1 - V_F) \cdot \epsilon_M$$

- Die Dehnungen lassen sich über den **E-Modul** als Spannungen ausdrücken, wir haben

$$\epsilon = \frac{V_F \cdot \sigma}{E_F} + \frac{(1 - V_F) \cdot \sigma}{E_M}$$

- oder

$$\epsilon = \sigma \cdot \left(\frac{V_F}{E_F} + \frac{1 - V_F}{E_M} \right)$$

- Der Ausdruck in der Klammer ist natürlich nichts anderes als der **reziproke effektive E-Modul** E_{se} des Verbundwerkstoffs senkrecht zur Faser. Wir haben also als Endergebnis

$$E_{se} = \frac{1}{\frac{V_F}{E_F} + \frac{1 - V_F}{E_M}}$$

Wir haben also für die beiden **Extremfälle** den **effektiven E-Modul des Verbundwerkstoffes**, d.h. den **E-Modul**, der sich experimentell aus einem Zugversuch ergibt, als Funktion der drei Grundvariablen **E-Module** der Komponenten und Volumenanteil einer Komponente ausgerechnet.

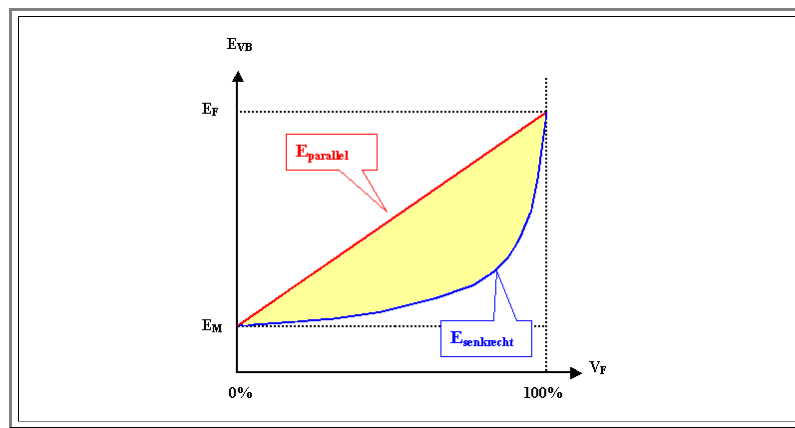
- Wie schon angekündigt, sind die Formeln identisch zu den Formeln für Gesamt Widerstände bei Reihen- und Parallelschaltung. Das ist natürlich kein Zufall, sondern unvermeidlich, denn das Ohmsche Gesetz $U = R \cdot I$ und das Hookesche Gesetz $\sigma = E \cdot \epsilon$ sind nicht nur mathematisch identisch sondern auch physikalisch sehr ähnlich: Eine "treibende Kraft"; eine allgemeine Ursache, bewirkt in linearer Weise eine "Antwort".

Verallgemeinerung

Reale Verbundwerkstoffe sind nicht so ideal ordentlich wie unsere obige Modellschubstanz. Beispielsweise kann folgendes passieren:

- Die Fasern laufen nicht gerade durch die Matrix, sondern gekrümmt. Sie sind nicht beliebig lang, sondern haben irgendeine Längsverteilung. Es sind gar keine Fasern, sondern irgendwelche dreidimensionalen Körper, z.B. Kieselsteine im Zement.
- Was bekommen wir dann?

Schauen wir uns dazu die beiden obigen Formeln in einer (schematischen) graphischen Darstellung an:



- Jetzt stellen wir uns Variationen der berechneten Strukturen vor, z.B. Fasern die unter irgendeinem Winkel zur Zugrichtung verlaufen, also weder parallel noch senkrecht.
- Der Verlauf von E_{VB} muß dann irgendwo zwischen der roten und der blauen Kurve liegen, denn diese geben die jeweiligen Extremwerte - den größt- und kleinstmöglichen Modul - für eine gegebene Zusammensetzung
- Und das gilt für *jede* denkbare Konfiguration von Matrix und "Fasern". Der E -Modul liegt für eine gegebene Zusammensetzung im gelben Feld.
- Wo genau - das wissen wir nicht. Dazu müßte man für die gegebene Struktur Rechnungen anstellen, die in der Regel nicht ganz einfach sind.
- Trotzdem sind unsere simplen Formeln bemerkenswert. Sie sagen uns nicht nur was überhaupt möglich ist, sondern auch wie man *optimiert*; d.h. ob Variationen von Formen und Strukturen den E -Modul in Richtung größer oder kleiner ändern werden.

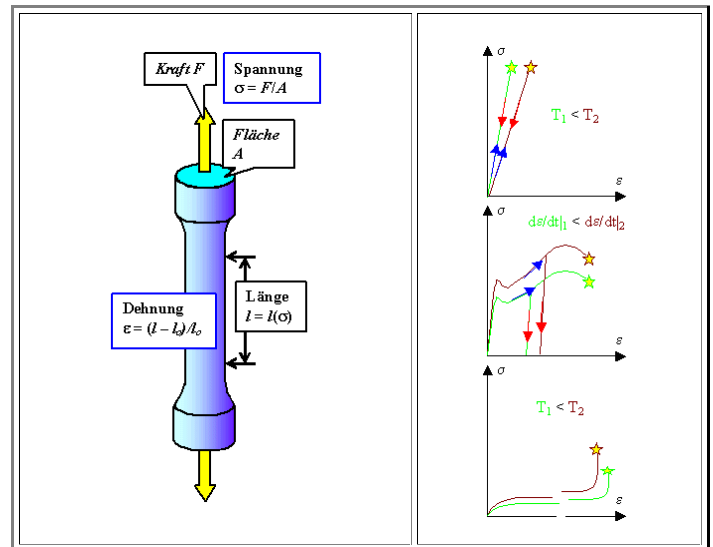
7.1.5 Merkpunkte zu Kapitel 7.1: Zugversuch

Der **Zugversuch** ergibt eine Fülle von Materialeigenschaften:

- Unterscheidung spröde - duktil - gummiartig usw.; und damit auch elastische - plastische Verformung.
- Zahlenwerte für **E-Modul** ($E = d\sigma/d\epsilon$); Fließgrenze **R_p** , max. Zugfestigkeit **R_m** , Bruchdehnung und Spannung, Zähigkeit (Fläche unter $\sigma - \epsilon$ Kurve) als Funktion der Temperatur **T** und der Verformungsgeschwindigkeit **$d\epsilon/dt$** .

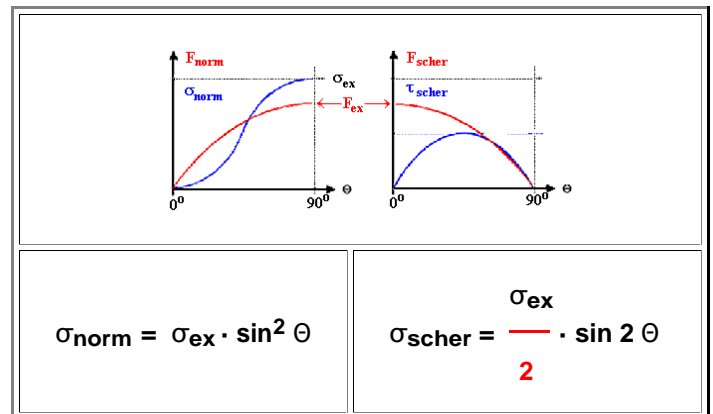
Mechanismen dazu indirekt bestimmbar:

- Elastizität** aus Änderung Bindungsabstände (alle Kristalle, ...). Maximale Dehnung wenige % oder kleiner.
- Gumimielastizität**: Maximale Dehnung **100 %** und mehr \Rightarrow Reiner Entropieeffekt!
- Plastische Verformung**: Erzeugung und Bewegung von Versetzungen.



Auf beliebigen Ebenen im Probekörper steht die wirkende Kraft nicht senkrecht auf der betrachteten Ebene, deshalb:

- Zerlegung der Spannung in Normalspannungen (σ) und Scherspannungen (τ).
- Spannungsverläufe (blau) als Funktion des Ebenenwinkels Θ . sind nicht mehr ähnlich dem Kraftverlauf (rot).
- Scherspannungen bestimmen die plastische Verformung!



Spezielle elastische Verformungen werden mit passenden elastischen Modulen beschrieben

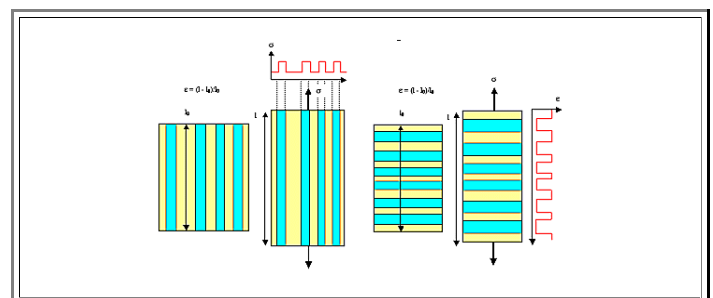
- Einachsiger Zug (und Druck): **E-Modul** und **Querkontraktionszahl** $\nu \approx 0.2 \dots 0.5$
- Reine Scherung: **Schermodul** **G**
- Allseitiger Druck: **Kompressionsmodul** **K**
- Benötigt werden in isotropen homogenen Materialien aber immer nur **2** elastische Module! Ein beliebiger Modul ist immer durch zwei andere darstellbar.

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \approx 0,4 E \quad (\text{für } \nu \approx 0,3)$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \approx 0,8 E \quad (\text{für } \nu \approx 0,3)$$

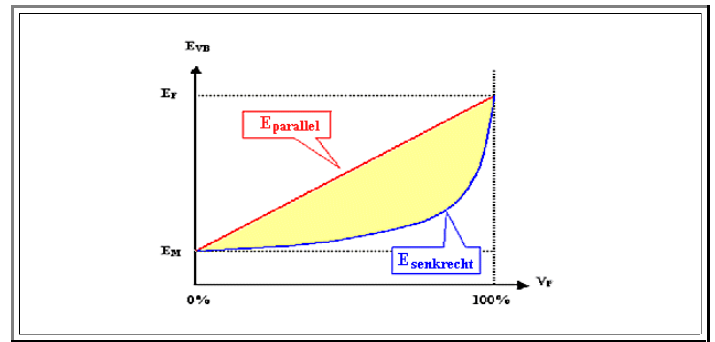
Elastisches Verhalten von Verbundwerkstoffen (Typisch: Hartes Material (z.B. Fasern) mit **E_F** in weicher Matrix mit **E_M**) ist leicht eingrenzbar:

- Extremfälle: "Harte" gleichförmig verteilte Fasern mit Volumenanteil **V_F** senkrecht oder parallel zur Zugrichtung ergibt Extremwerte für den effektiven **E-Modul** **E_{VB}** des Verbundwerkstoffs: **E_{pa}** und **E_{se}** .



$$E_{pa} = E_F \cdot V_F + E_M \cdot (1 - V_F)$$

$$E_{se} = \frac{1}{\frac{V_F}{E_F} + \frac{1 - V_F}{E_M}}$$



Entspricht Reihen- bzw. Parallelschaltung von Widerständen (oder Kondensatoren, oder Mischung von Dielektrizitätskonstanten, oder ...).

● Analogie ist weitgehend: Elektrische / mech. Spannung (= Ursache) produziert Wirkung = Dehnung / Strom proportional zur Ursache. E bzw. Widerstand R sind Proportionalitätsfaktoren.

Die beiden Extremfälle im $E_{VB} - V_F$ Diagramm grenzen *alle möglichen Fälle* der Verteilung von hartem Material in weicher Matrix ein!

7.2 Der allgemeine Spannungszustand

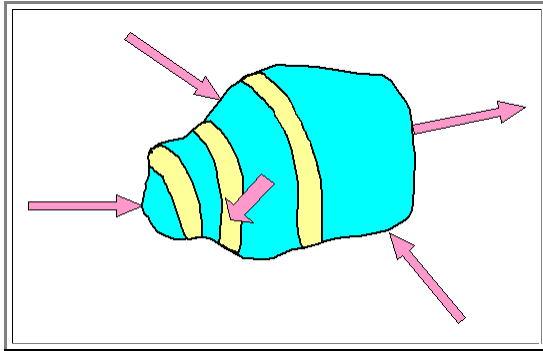
7.2.1 Der Spannungstensor

Die allgemeine Verformung erfordert eine Beschreibung mit Tensoren

Schauen wir uns die allgemeinste (und schwierigste) Aufgabe der **Elastizitätstheorie** an. Ein beliebig geformter Körper, anisotrop und nicht homogen, wird beliebigen Kräften ausgesetzt. Die einzigen Einschränkungen sind

1. Alle Verformungen sind elastisch.
2. Die Summe aller Kräfte und Drehmomente ist Null, da der Körper sich nicht bewegen soll.

Die einfache Frage ist jetzt: *Wie ändert sich die Gestalt des Körpers?*



Wir verformen sozusagen eine Kartoffel, ein Auto, oder einen optoelektronischen Chip (der aus vielen Schichten verschiedener Einkristalle besteht).

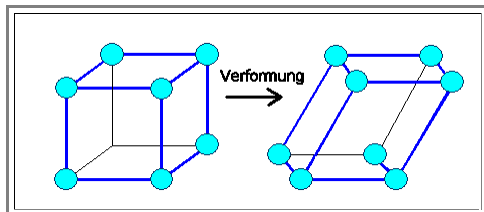
Beliebige Kräfte und Kraftfelder (nicht nur "Punktkräfte" wie gezeichnet) sind zugelassen.

Wie ändert sich die Gestalt? Man bedenke, daß in obiger "Kartoffel" noch Hohlräume sein könnten - gefüllt mit Vakuum oder Gasen unter irgendeinem Druck!

Das ist so ungefähr das schwierigste Problem, das die klassische Physik zu bieten hat. Die Elastizitätstheorie ist vergleichsweise viel schwieriger (und mathematisch anspruchsvoller) als die Elektrodynamik mit den Maxwellgleichungen.

Wir werden hier jedoch nur einige der notwendigen Zutaten und einige ganz allgemeine Schlußfolgerungen betrachten, da wir uns letztlich viel mehr für die *plastische Verformung* interessieren.

Zur mathematischen Beschreibung des Problems unterteilen wir den Körper in lauter (differentiell) kleine Volumenelemente, d.h. kleine Würfelchen.



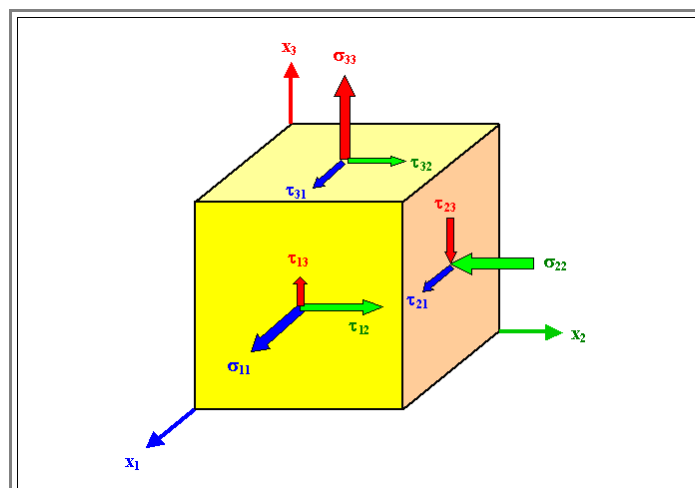
Vor Anlegen der verformenden Kräfte und Kraftfelder sind diese Volumenelemente perfekte kleine Würfelchen; wenn man will: kubische Gitter.

Durch die Verformung werden aus den Würfeln deformierte Körper; das Gitter ist jetzt triklin.

Der Verformungszustand des gesamten Körpers ist durch die Angabe der Verformungszustände aller Volumenelemente eindeutig festgelegt.

Als Einstieg in die Gesamtproblematik ist es also sinnvoll, sich den allgemeinsten Verformungszustand eines würfelförmigen Volumenelementes zu betrachten. Dies wird direkt zu einer weitreichenden Erkenntnis führen.

Wir betrachten jetzt also *einen* Elementarwürfel und überlegen, welche Spannungen wir auf den Flächen des Würfelchens anbringen müssen, um es in einen *beliebigen* verformten Zustand zu überführen. Das ist im Bild unten gezeigt.



Wir müssen auf *jede* Fläche des Würfels eine Normalspannung *und* eine Scherspannung wirken lassen. Die Scherspannung kann in eine beliebige Richtung wirken; es ist aber sinnvoll, sie in zwei Komponenten parallel zu den Koordinatenachsen zu zerlegen.

- Die Spannungen sind durch Pfeile dargestellt - aber Vorsicht: *Spannungen sind keine Vektoren*; wir werden gleich sehen, was sie sind. Die Richtung der Pfeile gibt deshalb die Richtung der wirkenden Kraftkomponente an.
- Für die effektive Buchführung haben die Spannungen *zwei* Indizes; d.h. wir schreiben τ_{ij} für die Scherspannung die auf der Ebene i in Richtung j wirkt; die Normalspannungen sind dann automatisch mit σ_{ii} indiziert.

Es liegt nun nahe, die diversen Komponenten der Spannungen zu ordnen; wir fassen sie in einer Matrix zusammen

$$\sigma_{ij}(x,y,z) = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

Offenbar brauchen wir alle **9** Komponenten dieser Matrix um den allgemeinen Spannungszustand des Elementarwürfels zu beschreiben.

- In anderen Worten: Wir müssen an jedem Punkt (x, y, z) des Körpers *neun* Zahlen kennen, um seinen Spannungs- und Verformungszustand zu beschreiben. Das mathematische Gebilde das diese Aufgabe meistert heißt **Tensor**; es ist die Weiterführung des Begriffs des Vektors.
- $\sigma_{ij}(x,y,z)$ ist der **Spannungstensor** des Verformungszustandes. Er verursacht an jedem Volumenelement $V(x,y,z)$ entsprechende Dehnungen, die dann völlig analog durch einen **Dehnungstensor** $\epsilon_{ij}(x,y,z)$ beschrieben werden.

Die Bedingung, daß der Körper sich *nicht bewegen soll*, erlaubt uns, den Spannungstensor etwas zu vereinfachen. Nehmen wir für den Elementarwürfel einen Würfel mit Einheitsflächen, entsprechen die einzelnen Komponenten des Spannungstensors direkt den wirkenden Kräften F_{ij} .

- Die Bedingung $\sum F = 0$ und $\sum M = 0$ (M = Drehmomente) führt auf die Bedingungen

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

$$\tau_{ij} = \tau_{ji}$$

- Damit reduziert sich der Spannungstensor (und damit auch der Dehnungstensor) auf die Angabe von **6** unabhängigen Komponenten.

Was ist ein Tensor?

Ein kurzes Wort zu Tensoren als *mathematische Objekte*. Am einfachsten kann man einen Tensor als Gebilde auffassen, das zwei Vektoren verknüpft.

- Betrachten wir die Definition der Spannung σ , Wir hatten $\sigma = F/A$, und F war die auf die Fläche A wirkende Kraft.
- Dabei hatten wir stillschweigend vorausgesetzt, daß die Kraft F *senkrecht* auf der Fläche A steht. Zwischenzeitlich haben wir aber auch Spannungszustände behandelt, bei denen die wirkende Kraft aus beliebiger Richtung auf die Bezugsfläche wirkt. Wir müssen jetzt sowohl \underline{F} als auch \underline{A} als die *Vektoren* behandeln, die sie schließlich auch sind.

Die Division zweier Vektoren ist nicht definiert, aber wir müssen obige Gleichung für σ nur umschreiben um eine wohldefinierte Vektorgleichung zu bekommen

$$\underline{F} = \sigma \cdot \underline{A}$$

- Wobei der Vektor \underline{A} der Normalenvektor der betrachteten Fläche A ist.

Bisher waren bei Vektorgleichungen dieser Art die betrachteten Vektoren alle *colinear*, d.h. sie zeigten in dieselbe Richtung und unterschieden sich nur im Betrag. Man denke z. B. an das Newtonsche Grundgesetz $\underline{F} = m \cdot \underline{a}$.

- Die Verknüpfung der beiden Vektoren erfolgt dabei zwangsweise über einen **Skalar**.

Falls wir diese Restriktion fallen lassen wollen, d.h. nach gesetzmäßigen Verknüpfungen zweier Vektoren suchen, die aber beliebige Richtungen zulassen, dann ist die einfachst denkbare mathematischen Verknüpfung, daß jede Komponente des Vektors \underline{F} von allen Komponenten des Vektors \underline{A} abhängt, d.h. in formelmäßiger Darstellung

$$\begin{aligned} F_x &= \sigma_{xx} \cdot A_x + \sigma_{xy} \cdot A_y + \sigma_{xz} \cdot A_z \\ F_y &= \sigma_{yx} \cdot A_x + \sigma_{yy} \cdot A_y + \sigma_{yz} \cdot A_z \\ F_z &= \sigma_{zx} \cdot A_x + \sigma_{zy} \cdot A_z + \sigma_{zz} \cdot A_z \end{aligned}$$

- Die σ_{ij} sind dann die Komponenten eines Tensors, im Beispiel des Spannungstensors. Das Gleichungssystem oben legt auch schon fest, **wie ein Tensor mit einem Vektor multipliziert wird**. Im wesentlichen gelten die Regeln der [Matrixalgebra](#).

Ein Vektor ist **mehr** als drei Zahlen - er hat bestimmte mathematische Eigenschaften die physikalische Realitäten widerspiegeln, zum Beispiel transformieren sich seine Komponenten beim Wechseln des Koordinatensystems, d.h. bei Koordinatentransformationen, in eindeutig bestimmter Weise; siehe den [Basismodul](#) dazu.

- Für Tensoren gelten ähnliche Regeln und Bedingungen; auch die neun Komponenten eines Tensors müssen bestimmten Transformationsvorschriften genügen.
- Mehr dazu in einem [besonderen Modul](#), hier soll nur **eine** daraus resultierende Eigenschaft angesprochen werden:

So wie man für **einen** gegebenen Vektor immer ein Koordinatensystem finden kann, in der zwei Komponenten des Vektors verschwinden, d.h. = Null sind, kann man für einen gegebenen Tensor immer ein Koordinatensystem finden, in dem alle Nichtdiagonalelemente des Tensors = Null sind. In diesem **Hauptachsensystem** reduziert sich der Spannungstensor auf

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

- (Ein Index genügt jetzt).

Das Hauptachsensystem spielt eine große Rolle in der Elastizitätstheorie; seine Bestimmung für ein gegebenes Problem ist immer der entscheidende Schritt zur Lösung des Problems

Tensoren führen also den Begriff des Vektors weiter; sie verallgemeinern Beziehungen zwischen (physikalischen) Größen.

- Wir haben jetzt **skalare** Größen - die Angabe **einer** Zahl an jeder Koordinate (**x,y,z**) genügt, um die betrachtete **skalare Eigenschaft** vollständig zu beschreiben. Ein Beispiel ist die Temperatur. Die Angabe einer Zahl an jedem Punkt bildet dann ein **Skalarfeld**.

- Vektoren** benötigen **drei** Zahlen; Beispiele sind die Geschwindigkeit oder die elektrische Feldstärke. Wir ordnen jedem Punkt des Raums einen Vektor, einen "Pfeil" zu und erhalten Vektorfelder. Die Maxwell Gleichungen sind Angaben über die Beziehung dieser Vektorfelder (sowie des Skalarfelds der Ladung) und ihrer zeitlichen Änderungen.

- Tensoren** benötigen **neun** Zahlen an jeder Koordinate; wir erhalten ein Tensorfeld.

Da die Rechenregeln für diese mathematischen Gebilde viele Gemeinsamkeiten haben, faßt man alle diese Systeme zusammen unter dem Oberbegriff "**Tensoren der x-ten Stufe**", mit **x = 0** für Skalare, **x = 1** für Vektoren und **x = 2** für "gewöhnliche" Tensoren.

- Ein Verdacht regt sich. **Wo hört das auf?**

- Die Antwort: In der Mathematik - **Nimmermehr!** In Physik und Materialwissenschaft zur Zeit bei Tensoren der **4.** Stufe. Einige derartige Tensoren der **4.** Stufe haben wir (unwissentlich) schon kennen gelernt. Schauen' mer mal.

Elastische Moduln als Tensoren 4. Stufe

Der Elastizitätsmodul [war definiert](#) als **$E = d\sigma/d\epsilon$** , oder, falls die Dehnung (wie wir immer voraussetzen) der Spannung proportional ist, **$E = \sigma/\epsilon$** .

- Wir wissen jetzt aber, daß σ und ϵ Tensoren **2.** Stufe sind. Falls wir den **E-Modul E** als Tensor **0.** Stufe, d.h. als Skalar auffassen, ist die in ϵ enthaltene Richtung der Dehnung immer dieselbe wie die in σ enthaltene Richtung der Kraftkomponente. Das muß selbstverständlich nicht so sein.

- In einem elastisch stark anisotropem Medium, das beispielsweise nur in einer einzigen Richtung leicht dehnbar ist (ein hexagonaler Einkristall?), wird der Hauptanteil der Dehnung immer in der "leichten" Richtung zu finden sein - auch wenn wir schräg dazu ziehen!

Wir schreiben also **$\sigma = E \cdot \epsilon$** , aber lassen zu, daß jede Komponente des Tensors σ von jeder Komponente des Tensors ϵ abhängen kann. Der Elastizitätsmodul **E** muß damit ein Tensor höherer, nämlich **4.** Ordnung werden. Ausgeschrieben sieht das so aus (mit **c** statt **E** weil sich das so eingebürgert hat):

$$\begin{aligned}\sigma_{11} &= c_{11 11} \cdot \epsilon_{11} + c_{11 12} \cdot \epsilon_{12} + c_{11 13} \cdot \epsilon_{13} + c_{11 21} \cdot \epsilon_{21} + c_{11 22} \cdot \epsilon_{22} \\ &\quad + c_{11 23} \cdot \epsilon_{23} + c_{11 31} \cdot \epsilon_{31} + c_{11 32} \cdot \epsilon_{32} + c_{11 33} \cdot \epsilon_{33} \\ \sigma_{12} &= c_{12 11} \cdot \epsilon_{11} + \dots \\ \dots &= \dots\end{aligned}$$

- Es wird schnell langweilig, wir schreiben deshalb einfacher in **Matrixnotation** und mit der **Konvention**, dass über gleiche Indizes automatisch summiert wird

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}$$

- Wir haben also **81** Komponenten c_{ijkl} des Tensors **4. Stufe**, den wir als simplen **E-Modul** kennen lernten. Um Verwechslungen auszuschließen, werden sie mit **c** abgekürzt und heißen **elastische Koeffizienten**.

Glücklicherweise haben Kristalle immer noch gewisse Symmetrien - selbst das trikline Gitter. Bei einem kubischen Kristall zum Beispiel, darf es auch für Probleme der Elastizitätstheorie keinen Unterschied machen, ob ich das Koordinatensystem um **90°** drehe.

- Spielt man das für die **14** Bravaisgitter durch, läßt sich die Anzahl der unabhängigen elastischen Koeffizienten reduzieren. Was bleibt sind

- Maximal **21** unabhängige Koeffizienten für **trikline** Kristalle
- Minimal **2** unabhängige Koeffizienten für **kubische** Kristalle (und für vollständig isotrope amorphe oder feinkristalline Stoffe).

- Deswegen reichten uns zwei unabhängige elastische Moduln für isotrope Systeme, wie wir in dem **vorangehenden** Kapiteln auch **immer** betont (aber nicht begründet) haben.

Selbstverständlich gilt das auch für die anderen elastischen Moduln.

- Allgemeine Gleichungen der Elastizitätstheorie sind also Tensorgleichungen mit Tensoren **4. Stufe** - hier wird deutlich, warum Elastizitätstheorie **viel komplexer** sein kann als z.B. die Elektrodynamik mit den "simplen" Vektorgleichungen von Maxwell.

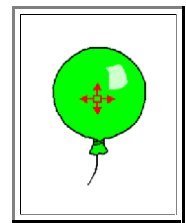
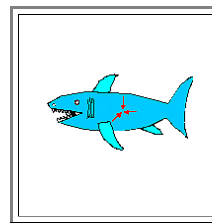
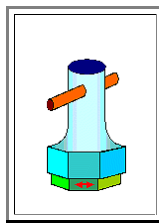
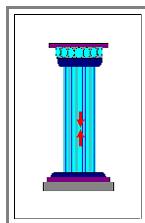
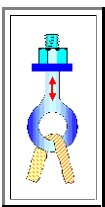
- Nicht zufällig sind sich die **allgemeine Relativitätstheorie** und die Elastizitätstheorie mathematisch ähnlich - erstere behandelt, wenn man so will, die Verformung des Raums an sich unter dem Einfluß von Massen.

Die implizit aber schon ausgesprochene **gute** Nachricht ist aber:

- Meist reichen **2** elastische Koeffizienten, die wir dann auch in geeigneter Kombination **elastische Moduln** nennen, denn damit kann man alle kubischen Kristalle, alle Polykristalle (in denen sich die Anisotropien der Körner wegmitteln) und viele amorphe Materialien vollständig erfassen.

- Wir wollen jetzt nicht mehr weiter in die Elastizitätstheorie eindringen - wir haben alle grundlegenden Begriffe um jetzt reale Materialien betrachten zu können - unter Einschluß der **plastischen Verformung** und des **Bruchs**.

Vorher aber schauen wir uns die im **vorhergehenden Kapitel** besprochenen speziellen Spannungszustände im Lichte des Spannungstensors noch einmal an. Hier sind die entsprechenden Zeichnungen; der jeweilige Spannungstensor ist angegeben.



$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} -\sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & \tau_{12} & 0 \\ \tau_{12} & 0 & \tau_{12} \\ 0 & \tau_{12} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} -\sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & -\sigma_1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

7.2.2 Einige Definitionen und Sätze

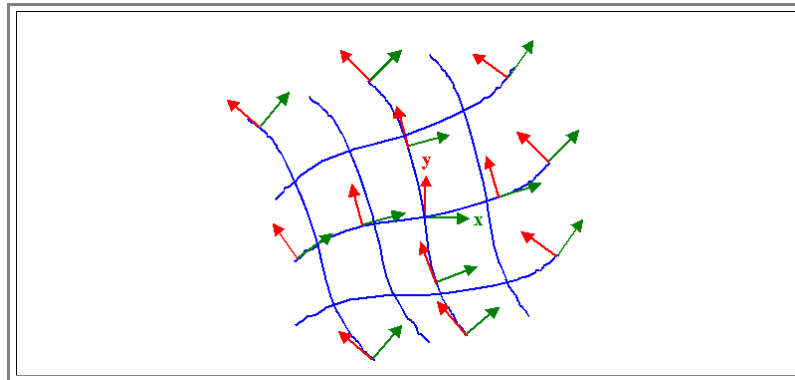
Die grundsätzliche Beschreibung von Spannungszuständen mit Hilfe des Spannungstensors ist vollständig allgemein - wir können immer beliebige Kräfte auf den differentiellen Einheitswürfel wirken lassen.

- Die Beschränkung auf *elastische* Verformungen berührt *nur* das Verformungsgesetz, d.h. die Beziehung zwischen den Tensoren σ und ϵ .
- Wir können den Spannungstensor also auch für *nichtelastische* Verformungen benutzen - für *plastische Verformung und Bruch*.

In diesem Kapitel wollen wir einige ganz allgemeine Beziehungen zwischen Verformungsarten und Spannungstensoren kennen lernen. Dazu müssen wir uns zuerst einige simple *Regeln* aufstellen.

- Wir betrachten jetzt grundsätzlich nur Spannungszustände im Hauptachsensystem.
- Die im vorherigen Unterkapitel gezeigten Spannungszustände für hochsymmetrische Belastungen sind, bis auf die reine Scherung, schon im Hauptachsensystem - es ist das "natürliche" **KO** System.
- Der ebenfalls gezeigte Spannungszustand der reinen Scherung muß durch eine Koordinatentransformation in einen reinen Normalspannungszustand überführt. Wie man das macht ist hier nicht wichtig, aber in einem anderen Modul gezeigt. In dem neuen **KO** System hat auch der Spannungstensor der reinen Scherung nur noch die Diagonalelemente σ_1 , σ_2 und σ_3 .
- Die Koordinatenachsen werden jetzt immer so gewählt, daß $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$.

Es ist wichtig sich klar zu machen, daß das Hauptachsensystem an *jedem* Punkt des unter Spannung stehenden Körpers definiert werden muß, wobei es sich natürlich in nicht-pathologischen Fällen *stetig* ändert, wie in einem beliebigen Beispiel unten gezeigt.



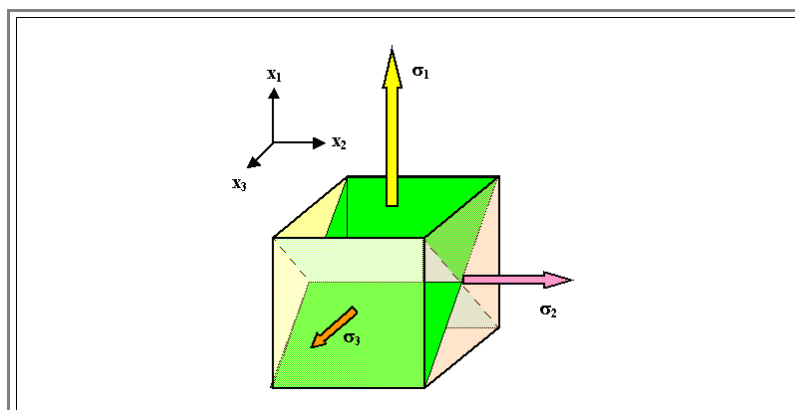
Das Feld der Koordinatensystem-Einheitsvektoren, symbolisiert durch die blauen Linien, enthält offenbar die wesentliche Information über den Spannungszustand und (bei den üblichen linearen Materialgesetzen) Dehnungszustand.

Im jeweiligen Hauptachsensystem gelten zwei Sätze:

- Satz 1a:** Die *maximale Scherspannung* die auftreten kann ist gegeben durch

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2}$$

- Satz 1b:** Die *Ebene* mit maximaler Scherspannung liegt unter **45°** zu den Ebenen auf denen σ_1 und σ_3 wirkt, wie unten illustriert.



- Die beiden grünen Ebenen sind die Ebenen maximaler Scherspannung. Zu beachten ist, daß bei der Wahl des kleinsten σ nicht der **Betrag** zu nehmen ist - negative σ , d.h. Druckspannungen sind **kleiner** als positive σ , z.B. ist - 5 GPa eine **kleinere** (Druck)spannung als - 2 GPa oder + 8 GPa.

Wir werden diesen Satz nicht beweisen; er ist nahezu direkt einsichtig. Wir sind nun in der Lage, die beiden wirklich wichtigen Sätze zu formulieren:

- Satz 2:** Die maximal auftretende Scherspannung bestimmt **plastische Verformung**. Sie beginnt durch Versetzungsbewegung auf derjenigen **Gleitebene**, die der Ebene maximaler Scherspannung am nächsten liegt.

- Entscheidend ist, ob auf dieser Gleitebene die vorliegenden Scherspannungen eine für Versetzungsbewegung notwendige kritische Scherspannung τ_{krit} erreichen.

- Satz 3:** Die maximale Normalspannung, d.h. σ_1 , ist bestimmend für das Eintreten eines **Bruchs**.

- Sobald $\sigma_1 > \sigma_{Bruch}$, wird die Probe unvermittelt brechen.

Auch diese Sätze werden wir nicht beweisen, da sie sich aus dem folgenden fast von alleine ergeben. Wir werden aber jetzt schon einige wichtige Schlußfolgerungen ziehen.

- Aus dem **ersten** Satz folgt, daß Körper die unter beliebig hohem **allseitigem** Druck oder Zug stehen, sich **niemals** plastisch verformen, denn

$$\tau_{max} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3) = 0.$$

- Noch verblüffender: **Zusätzliche** Spannungen, die auf einen Körper einwirken, können plastische Verformungen verhindern, denn **vergrößern** eines kleinen σ_3 kann beispielsweise τ_{max} **verringern**.

- Aus **beiden** Sätzen folgt, daß es **materialspezifische** kritische Größen gibt - τ_{krit} und σ_{Bruch} - von denen die plastischen und Brucheigenschaften des Materials abhängen.

Wir haben **zwar schon aus den Bindungspotentialen abgeleitet**, bei welcher ultimativen Spannung oder Dehnung eine Bindung "aufgeht", d.h. definitiv Bruch eintritt, aber das war eine **absolute obere** Grenze. Wir haben **keine** Aussage darüber, ob Bruch schon bei kleineren Spannungen auftreten kann, und was dann σ_{Bruch} bestimmt.

Wir haben insbesondere **kein** Kriterium für τ_{krit} . Wir sind uns aber im klaren darüber, daß τ_{krit} so ziemlich die wichtigste Bestimmungsgröße für das nichtelastische Verformungsverhalten eines Materials ist. Für simplen einachsigen Zugs ($\sigma_2 = \sigma_3 = 0$) gilt schlicht:

- Das Material ist **spröde** falls $\sigma_{Bruch} < 2\tau_{krit}$. Der Spröbruch tritt **vor** plastischer Verformung auf. Da wir annehmen können, daß τ_{krit} (und vielleicht auch σ_{Bruch}) temperaturabhängig sind, kann das bedeuten, daß ein sprödes Material mit zunehmender Temperatur duktil wird - wie z.B. **Si** und **Ge**.
- Im Umkehrschluß gilt, daß ein Material **duktil** ist, falls $\sigma_{Bruch} > 2\tau_{krit}$.
- Elastisches** Verhalten liegt jetzt immer dann vor, falls sowohl $\sigma < 2\tau_{krit}$ **und** $\sigma < \sigma_{Bruch}$.

Für kompliziertere Spannungszustände werden die Kriterien etwas komplizierter, aber die Schlußfolgerung bleibt dieselbe:

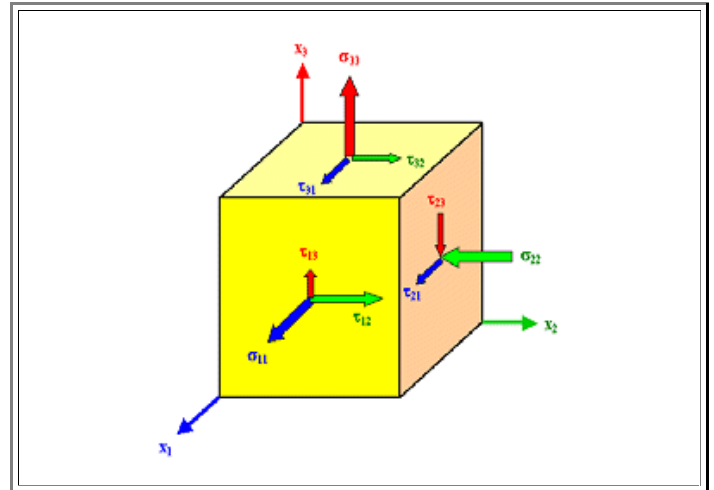
- Zwei** Materialparameter - τ_{krit} und σ_{Bruch} - bestimmen, ob ein gegebenes Material auf einen bestimmten Spannungszustand **elastisch**, **plastisch** oder mit **Bruch** reagiert.
- Dabei ahnen wir schon, daß beide Parameter keine einfachen Zahlen sind, sondern außer von der Temperatur noch vom Gefüge abhängen werden - von z.B. Korngröße, Versetzungsdichte, Verunreinigungsgehalt, usw.
- Und im Grunde **wissen wir auch schon**, daß τ_{krit} unmittelbar damit gekoppelt ist, wie leicht oder schwer in einem gegebenen Material Versetzungen erzeugt und bewegt werden können.

Somit wird es jetzt Zeit, sich mit den beiden Materialparametern näher zu beschäftigen. Soweit es das generelle Verhalten und den Bruch betrifft, wird das in den verbleibenden Unterkapitel dieses Kapitels erfolgen; der **kritischen Schubspannung** τ_{krit} werden wir jedoch ein eigenes **Kapitel 8** widmen.

7.2.3 Merkpunkte zu Kapitel 7.2: Der allgemeine Spannungszustand

Ein beliebiger Körper verformt sich elastisch unter dem Einfluß beliebiger Kräfte. Wir **beschreiben** den Vorgang:

- Aus einem kubischen Volumenelement dV am Punkt \underline{r} wird im allgemeinsten Fall ein "geschertes" Parallelepiped.
- Analogie: Aus einem kubischen Gitter wird ein triklin.
- Dazu muß auf jede Fläche des Kubus eine beliebige Spannung wirken können, die wir in eine Normal- und zwei Scherspannungen zerlegen können: \Rightarrow
- Die "Buchhaltung" erfolgt durch zwei Indizes: Der erste gibt die Ebene an ("i" für die Ebene senkrecht zu \underline{x}_i), der zweite die Richtung ("j" für \underline{x}_j Richtung).



Anordnung der σ_{ij} und τ_{ij} in Matrixform ergibt einen **Tensor**. \Rightarrow

- Da unser dV - Würfel sich weder bewegen noch drehen soll, sind nur **6** Komponenten unabhängig.

$$\sigma_{ij}(x,y,z) = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

$$\tau_{ij} = \tau_{ji}$$

Tensoren sind Weiterführungen von Vektoren; der Spannungstensor ist ein Tensor **2. Stufe**.

- Skalare = Tensoren **0. Stufe**
- Vektoren = Tensoren **1. Stufe** (1 Unterstrich)
- Spannungen, Dehnungen = Tensoren **2. Stufe** (2 Unterstriche)
- (E-Modul = Tensor **4. Stufe**).
- Tensoren **2. Stufe** verknüpfen Vektorfelder, so dass ein lokaler Vektor, z.B. ein lokaler Oberflächennormalenvektor \underline{A} durch Multiplikation mit dem Tensor in einen anderen Vektor transformiert wird; im Beispiel in die auf die Oberfläche wirkende Kraft \underline{F} . \Rightarrow
- Der einfachst mögliche Fall einer solchen Verknüpfung ist, dass jede Komponenten des Kraftvektors von jeder Komponente des Oberflächennormalenvektors abhängt:

$$\underline{F} = \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{A}$$

$$F_x = \sigma_{xx} \cdot A_x + \sigma_{xy} \cdot A_y + \sigma_{xz} \cdot A_z$$

$$F_y = \sigma_{yx} \cdot A_x + \sigma_{yy} \cdot A_y + \sigma_{yz} \cdot A_z$$

$$F_z = \sigma_{zx} \cdot A_x + \sigma_{zy} \cdot A_y + \sigma_{zz} \cdot A_z$$

Die Verknüpfung von Spannungstensor σ_{ij} und dem zugehörigen Dehnungstensor ϵ_{ij} braucht im allgemeinsten Fall jetzt einen Tensor **4. Stufe** mit **81** Komponenten; die c_{ijkl} heißen **elastische Koeffizienten**. \Rightarrow

Mit Symmetrieüberlegungen läßt sich (für die hier immer unterstellten **Einkristalle**) die Zahl der elastischen Koeffizienten reduzieren:

- Im "schlimmstmöglichen" Fall (**trikline** Symmetrie) werden **21** elastische Koeffizienten gebraucht.
- Im einfachsten Fall (**kubische** Gitter), reichen **2** - daraus lassen sich dann unsere altbekannte elastische Module wie **E**, **v**, **G** oder **K** ableiten.

$$\sigma_{11} = c_{1111} \cdot \epsilon_{11} + c_{1112} \cdot \epsilon_{12} + c_{1113} \cdot \epsilon_{13} + c_{1121} \cdot \epsilon_{21} + c_{1122} \cdot \epsilon_{22} + c_{1123} \cdot \epsilon_{23} + c_{1131} \cdot \epsilon_{31} + c_{1132} \cdot \epsilon_{32} + c_{1133} \cdot \epsilon_{33}$$

$$\sigma_{12} = c_{1211} \cdot \epsilon_{11} + \dots$$

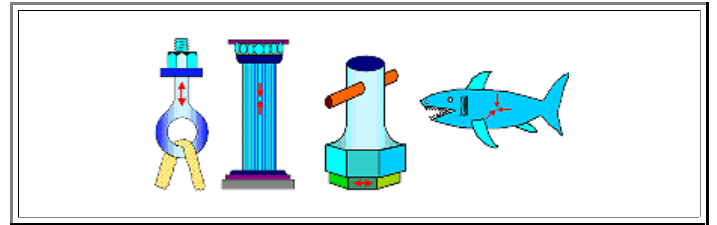
.....

- Der **einfachste Fall** gilt auch für beliebige **isotrope homogene** Materialien, z.B. für alle Polykristalle mit "kleinen" willkürlich orientierten Körnern oder für isotrope amorphe Materialien - und damit für die gebräuchlichsten **technischen Werkstoffe**.

- Speziellen Spannungszuständen entsprechen "einfache" Tensoren. \Rightarrow

- Für einen gegebenen Tensor lässt sich durch eine geeignete Koordinatentransformation **immer** ein Koordinatensystem finden, bei dem alle Nichtdiagonalelemente = 0 sind. \Rightarrow

- Dieses **KO**-System heißt **Hauptachsensystem**.
- Tensoren werden, soweit möglich, immer im Hauptachsensystem notiert.
- Die verbliebenen Normalspannungen werden dann nur mit einem Index geschrieben und der Größe nach geordnet.



$$\sigma_{ij}(x,y,z) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$$

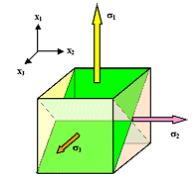
- Die **maximale Scherspannung** τ_{\max} die dann auftreten kann, ist gegeben durch die nebenstehende Formel. \Rightarrow

- Die **Ebenen** mit maximaler Scherspannung liegen unter **45°** zu den Ebenen auf denen σ_1 und σ_3 wirken.

- Bedeutung:

- Die maximal möglichen Scherspannungen bestimmen das Auftreten von **plastischer Verformung**.
- Die maximale Normalspannung σ_1 bestimmt das Auftreten von **Bruch**.

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2}$$

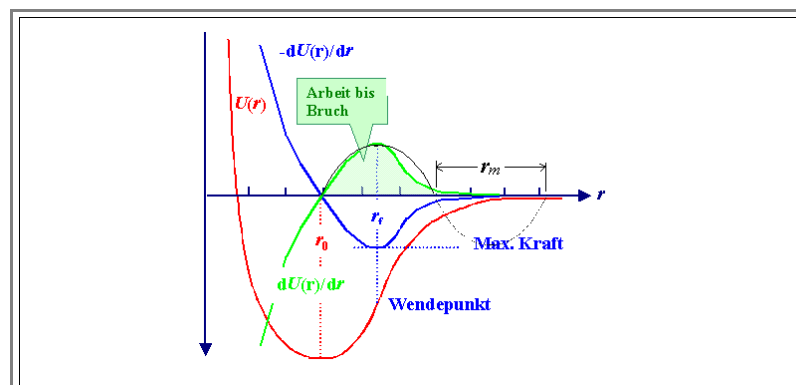


7.3 Der Spröbruch

7.3.1 Theoretische Bruchfestigkeit aus energetischen Betrachtungen

Allgemeine Bemerkungen und theoretische Bruchfestigkeit

- Wie schon [mehrmals betont](#), brechen reale spröde Materialien bei *kleineren* Spannungen als aus [den Bindungskräften ausgerechnet](#).
- Das ist einerseits unschön, andererseits ein Hinweis darauf, daß das *Gefüge*, also Abweichungen vom idealem (kristallinem) Aufbau, hier mitspielen.
 - Bruchexperimente mit einem gegebenem Material, aber verschiedenem Gefüge, werden in der Regel auch verschiedene Bruchparameter ergeben - wie z.B die Bruchspannung und -Dehnung, oder die *Zähigkeit* G_C .
 - Leider ist der Bruch nicht so "einfach", daß *nur* das Gefüge eines Materials eingeht.
- Das läßt sich am besten dadurch demonstrieren, daß wir einen langen Stab eines spröden Materials mit irgendeinem, aber *homogenem* Gefüge einem Bruchtest unterwerfen.
- Bei irgendeiner Spannung σ_1 wird das Material in *zwei* Teilstücke zerbrechen. Wir wiederholen den Test jetzt mit den beiden Teilstücken; sie brechen bei der Spannung $\sigma_{2,1}$ und $\sigma_{2,2}$ in *vier* Teilstücke.
 - Und so weiter. Wir erhalten eine ganze Serie von σ_i, j Werten, und wir werden tendenziell immer finden, daß $\sigma_{i,j} > \sigma_{i-1,j}$, j - nur der Index i ist wichtig.
- In anderen Worten: Je kleiner die Bruchstücke, desto bruchfester sind sie.
- Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß der Bruch durch die *Verteilung* von spezifischen Defekten bedingt ist.
 - Eine mögliche Erklärung dafür wäre: Der erste Bruch entsteht am "größten" Defekt mit der größten Leichtigkeit, die weiteren Brüche werden an den zweitgrößten, drittgrößten usw. Defekten induziert - es wird immer schwerer. Das ist im Kern die richtige Interpretation.
- Die einfachste Behandlung der **Bruchmechanik** startet nicht mit Spannungen und Dehnungen, sondern betrachtet *Energien*. Wir vergleichen im wesentlichen die gesamte Energie (oder besser freie Enthalpie) die im gebrochenen Körper steckt mit der Energie im verspannten Zustand.
- Zunächst betrachten wir jedoch die *theoretische* Bruchfestigkeit indem wir die *Arbeit bis zum Bruch* aus den Bindungspotentialen berechnen.
 - In [Kapitel 2.4.3](#) haben wir bereits die *Spannungen und Dehnungen bis zum Bruch* berechnet. Das *Ergebnis* war jedoch unhandlich und nicht geeignet um reale Materialien zu beurteilen.
- Schauen wir uns zunächst noch mal den prinzipiellen Verlauf von Bindungspotential und den zugehörigen Kräften bzw. Spannungen an.



- Die rückstellende Kraft aus dem Bindungspotential $U(r)$ ist $-dU/dr$. Wir müssen Arbeit gegen diese Kraft leisten, d.h. mit der Kraft $+dU/dr$ die Distanz von r_0 bis ∞ überwinden.
 - Die dabei zu leistende Arbeit ist dann genau die hellgrüne Fläche unter der dU/dr Kurve.
- Wir könnten nun natürlich die [allgemeine Potentialformel](#) benutzen und aufintegrieren; das Ergebnis wird aber kaum nützlicher sein können als die [alte Formel](#) für die maximale Bruchspannung. *Wir wählen einen anderen Weg.*

- Zunächst machen wir eine [mathematische Näherung](#) für den relevanten Teil der Kraftkurve - wir ersetzen den genauen Verlauf durch eine Sinus-Halbwellen. Die Amplitude der zu wählenden Sinuskurve ist dann als σ_{\max} zu wählen, die Wellenlänge λ wäre $\lambda = 4(r_1 - r_0)$ oder, mit der Größe r_m wie im Bild definiert, $\lambda = 2r_m$. Wir [schreiben also](#) (gleich für σ statt der Kraft F)

$$\sigma = \sigma_{\max} \cdot \sin \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (r - r_0) = \sigma_{\max} \cdot \sin \frac{\pi(r - r_0)}{r_m}$$

- Die zu leistende Arbeit bis zum Bruch pro Flächeneinheit ($= r^2_0$) ist damit in der Sinus-Näherung (mit $r - r_0$ als Variable):

$$P_{\text{bruch}} = \int_{r_0}^{r_0 + r_m} \sigma \cdot dr \approx \sigma_{\max} \cdot \int_{r_0}^{r_0 + r_m} \sin \frac{\pi(r - r_0)}{r_m} d(r - r_0)$$

- Als unmittelbares Ergebnis erhalten wir

$$P_{\text{bruch}} \approx \sigma_{\max} \cdot \frac{2 \cdot r_m}{\pi}$$

- Nett und einfach, aber wir brauchen noch σ_{\max} und r_m als Funktionen *sinnvoller* Materialparameter (die Exponenten n und m aus der [Potentialformel](#) sind z.B *nicht* sinnvoll).

- Dazu überlegen wir uns: *Wo bleibt die geleistete Arbeit?* Sie kann nicht spurlos verschwinden, sondern muß noch im System stecken. Da ein Bruch nicht zur Erwärmung der Probe führt, wird sie nicht (oder nur zu einem vernachlässigbarem Teil) in Gitterschwingungen, d.h. in Wärme umgesetzt.

- Was hat sich also geändert? Antwort: *Wir haben neue Oberfläche geschaffen*. Und jede Oberfläche hat eine [Oberflächenenergie](#) γ . Ein Großteil der geleisteten Brucharbeit wird also benötigt, um diese, im gebrochenen System zusätzlich auftretende Oberflächenenergie zu schaffen.

- Da wir *zwei* neue Oberflächen produzieren setzen wir jetzt einfach

$$P_{\text{bruch}} = 2\gamma$$

- Beide Terme sind Energien pro Flächeneinheit; eingesetzt erhalten wir für r_m

$$r_m = \frac{\pi \cdot \gamma}{\sigma_{\max}}$$

- Damit haben wir r_m ; wir brauchen aber immer noch einen sinnvolles Maß für σ_{\max} ; eine Größe, die aus der Ableitung der Potentialkurve resultiert.

- Dazu erinnern wir uns, daß die [Steigung der Potentialkurve etwas mit dem E-Modul zu tun hatte](#). Wir haben also etwas verkappte zusätzliche Information über den Verlauf unserer Sinus-Näherung, die wir einbringen können.
- Das ist nicht besonders schwierig, aber auch nicht direkt einsichtig. Der vielleicht einfachste Rechenweg führt über die Betrachtung unserer Sinus-Näherung an der Stelle r_0 .
- Um r_0 können wir den Sinus durch sein Argument nähern, d.h.

$$\sin \frac{\pi(r - r_0)}{r_m} \approx \frac{\pi(r - r_0)}{r_m} = \frac{\pi \cdot r_0}{r_m} \cdot \frac{r - r_0}{r_0} = \frac{\pi \cdot r_0}{r_m} \cdot \epsilon$$

- In dieser Näherung erhalten wir für die Spannung σ bei r_0 und daraus dann für σ_{\max}

$$\sigma(r = r_0) \approx \sigma_{\max} \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot (r_0/r_m)$$

$$\sigma_{\max} \approx \frac{\sigma(r = r_0)}{\epsilon} \cdot \frac{r_m}{\pi \cdot r_0}$$

Der erste Term - σ/ϵ - ist aber schlicht der **Elastizitätsmodul** E - damit haben wir das Ziel erreicht. Wir müssen nur noch r_m aus [obiger Formel](#) einsetzen und erhalten

$$\sigma_{\max} \approx \frac{E \cdot \pi \cdot \gamma}{\pi \cdot r_0 \cdot \sigma_{\max}}$$

Das Endergebnis ist damit

$$\sigma_{\max} \approx \left(\frac{E \cdot \gamma}{r_0} \right)^{1/2}$$

Das ist eine brauchbare Formel! In Worten sagt sie:

- Die **maximale** Spannung, die ein Material aushält bevor es bricht, ist proportional zu der Wurzel aus seinem **Elastizitätsmodul** und seiner **Oberflächenenergie**.
- Damit kann man arbeiten; wir erhalten zum Beispiel folgende Werte für einige Materialien

Material	σ_{\max} [GPa]
C (Diamant)	205 {111}
C (Graphit)	1,4 {100}
Si	32 {110}
SiO₂ ("Glas")	16 {amorph}
Angaben sind die kleinsten Werte für die jeweilige krist. Ebene	

- Da die Oberflächenenergie stark anisotrop ist, wird auch σ_{\max} anisotrop sein. Diamanten (und **Si**, und fast alle Einkristalle) kann man auch immer in **einer** Ebenen besonders gut **spalten**, d.h. dort brechen sie am leichtesten.

Was sagt das **Experiment**? Jetzt, wo wir leicht Vorhersagen machen können, lohnt sich die Überprüfung.

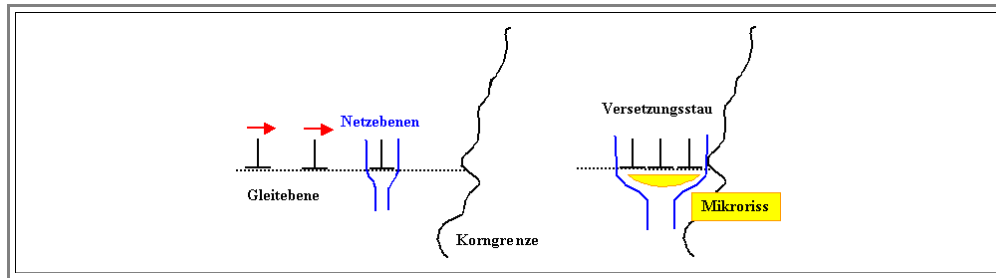
- Das Experiment sagt:** Die meisten Materialien brechen bei **viel kleineren Spannungen** als σ_{\max} . Glas, z.B. liegt eher bei ca. **0,1 GPa** als bei den theoretischen **16 GPa**. Außerdem findet man im Experiment oft stark schwankende Werte, auch für nominell identische Proben.
- Woran liegt das? Nun ja, [wie schon erwähnt](#) (und wie fast immer): An **Defekten**, und zwar an einer speziellen Sorte, die wir als **"Mikrorisse"** bezeichnen. Wir sind Mikrorissen [schon mal kurz begegnet](#), haben sie aber nicht ausführlich behandelt.
- Den Zusammenhang zwischen Mikrorissen und der Bruchfestigkeit schauen wir uns im nächsten Kapitel etwas genauer an.

7.3.2 Mikrorisse und Bruchfestigkeit

Mikrorisse als Quelle lokaler Bruchvorgänge

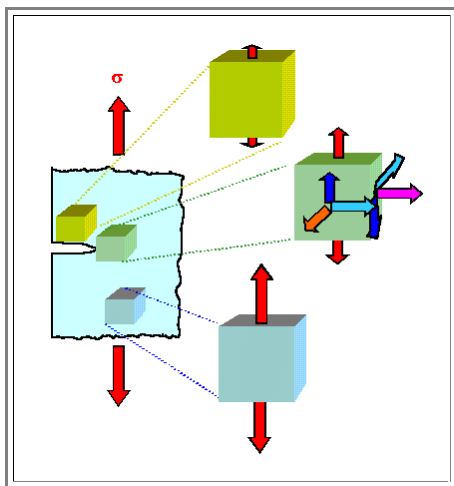
Was sind Mikrorisse? Zunächst mal kleine Hohlräume oder "voids", insbesondere falls sie eher zweidimensional sind. Aber da ist noch viel mehr:

- Kleine **Risse** im Wortsinn, die von der Oberfläche aus in das Material führen. Jede mechanisch bearbeitete Oberfläche wird solche Mikrorisse aufweisen, auch wenn sie mit dem bloßem Auge oder dem Lichtmikroskop nicht sichtbar sind.
- **Interne Risse**, z.B. zwischen Körnern, insbesondere zwischen zusammengesinterten Körnern einer Keramik, oder an Ausscheidungen die nicht so recht ins Gitter passen. Diese Mikrorisse mögen zwar nur einige **nm** ausgedehnt sein; aber das reicht um das Bruchverhalten zu beeinflussen.
- **Aufgestaute Versetzungen**, z.B. an einer Korngrenze. Das sieht im Extremfall so aus:



- Irgendeine Spannung treibt die eingezeichneten Stufenversetzungen nach rechts (linkes Teilbild), wo sie auf eine undurchdringliche Barriere stoßen, z.B. eine Korngrenze oder eine Ausscheidung. Der **Versetzungsstau** als Ergebnis ist rechts dargestellt; der Bereich unterhalb der zusammengequetschten Versetzungen ist "praktisch" ein kleiner Riß.

Damit läßt sich verallgemeinert sagen: Jede "verdünnte" Zone im Kristall kann als Mikroriß aufgefaßt werden - und das alles gilt dann sinngemäß auch für amorphe Materialien. Die entscheidende Erkenntnis ist jetzt: **An Mikrorissen tritt Bruch früher ein als im rißfreien Material.** Das hat **zwei** Gründe:

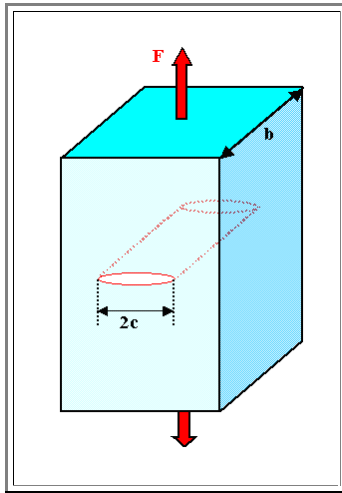


1. **An einem Mikroriß können die lokalen Spannungen höher sein als im Volumen.** Das nebenstehende Bild zeigt einen im unbelasteten Zustand spannungsfreien Mikroriß (es ist nur etwas Material von der Oberfläche her herausgenommen). Legen wir von außen eine einachsige Spannung an (d.h. wir machen einen Zugversuch), finden wir an differentiellen Einheitswürfeln **im Volumen** (weit weg vom Riß) ebenfalls nur einen einachsigen Spannungszustand.
 - An einem Einheitswürfel dicht am Mikroriß **müssen** die Spannungen jedoch anders sein - direkt am Riß ist schlicht kein Material das dem Zug von oben oder unten direkt Paroli bieten kann. Wir müssen Spannungen ab- oder aufbauen, damit der Würfel in Ruhe bleibt; das Bild zeigt das schematisch. Dicht an der Rißfläche sind die Spannungen kleiner, an der Rißspitze größer.
 - Dies führt dazu, daß nach lokaler Transformation auf Hauptachsen, die (bruchverursachenden) Normalspannungen jetzt höher sein können als die externe Spannung; insbesondere an scharfen "Kanten". Damit erfolgt lokaler Bruch am Mikroriß bei **kleineren** Spannungen als im Volumen.
2. Viele Mikrorisse in der allgemeinen Definition (z.B. der Versetzungsstau) haben bereits hohe eingebaute Spannung; in der Regel sowohl Bereiche mit Zug- als auch mit Druckspannungen.
 - **Irgendwo** am Mikroriß wird sich die eingebaute Spannung mit der angelegten äußeren Spannung so überlagern, daß die Normalspannungen sich addieren. Wiederum sind die lokalen Spannungen höher als die äußere Spannung; lokaler Bruch erfolgt **vor** dem globalen Bruch.
- Beide Effekte können sich natürlich überlagern, im Endeffekt werden wir aber praktisch immer davon ausgehen können, daß ein lokaler Bruch am Mikroriß lange vor dem globalen Bruch eintritt.

- Die Lage ist ziemlich komplex; es sieht nicht so aus als ob es leicht möglich wäre, ein simples Bruchkriterium für **lokale** Brüche an Mikrorissen aller Art zu entwickeln. Es sieht auch nicht nur so aus - so ist es!
- Aber** - wir sind gar nicht so wahnsinnig scharf darauf, herauszufinden ob an irgendeinem Mikroriß ein **lokaler** Bruch auftritt, d.h. der Riß sich **etwas** vergrößert. Was wir wirklich wissen wollen, ist ob **die ganze Probe bricht!**
- Die wichtige Frage ist also, ob mindestens **einer** der lokalen Mikrorissen sich **unaufhaltsam ausbreitet** - bis er die ganz Probe umfaßt. Und dafür, für die **Ausbreitung von Mikrorissen**, lassen sich netterweise simple Kriterien finden.
- Wohlauf! Schauen mer mal.

Rißausbreitung an Mikrorissen

Wir betrachten einen (idealisierten) Mikroriß in einem anderweitig perfekten Kristall in der unten gezeigten Geometrie.



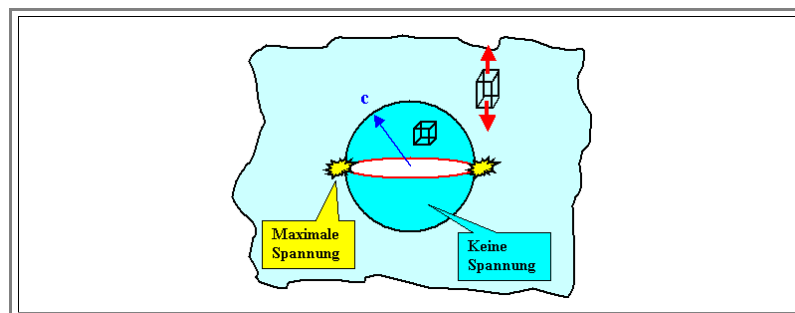
- Wir müssen nur ausrechnen, ob es sich **energetisch lohnt**, den Riß zu vergrößern. In anderen Worten: Nimmt die im Kristall mit Riß gespeicherte elastische Energie P^* als Funktion der Mikrorißfläche $2c \cdot b$ ab oder zu, falls wir eine Spannung σ anlegen.
- Das Kriterium für Rißausbreitung ist dann, ob $P^*_{\text{Riß}}$ größer oder kleiner wird. In Formeln:

$$\frac{dP^*_{\text{Riß}}}{d(c \cdot b)} \begin{cases} > 0 & \text{d.h. der Riß wird sich **nicht** ausbreiten} \\ < 0 & \text{d.h. der Riß wird sich **ausbreiten**} \end{cases}$$

- Wie groß ist die im rißfreien Kristall gespeicherte elastische Energie? Im **perfekten** Kristall ist sie **pro Volumeneinheit** für einen linearen Verlauf der Spannungs- Dehnungskurve gegeben durch die schon früher eingeführte **Zähigkeit**, also $P_K = \int \sigma d\epsilon = \frac{1}{2} \cdot \sigma \cdot \epsilon = \sigma^2/2E$.
- Die Spannung σ ist im betrachteten Bereich überall identisch mit der extern angelegten Spannung, und die Dehnungen (in Zugrichtung) ergeben sich aus $\epsilon = (1/E) \cdot \sigma$.
- Weit weg vom Mikroriß wird sein Einfluß auf das Spannungs- und Dehnungsfeld minimal und damit vernachlässigbar sein. Für diesen Teil des Kristalls gilt dann die obige Formel.

Um den Riß herum werden die Spannungen und Dehnungen jedoch **anders** sein als im Volumen des Kristalls, und damit auch die gespeicherte elastische Energie.

- Wie genau die Spannungen und Dehnungen um den Mikroriß herum aussehen, und damit die gespeicherte elastische Energie, ist ein schwieriges Problem der Elastizitätstheorie; die Lösungen sind selbstverständlich von der genauen Art des Mikrorisses abhängig. Wir wollen uns aber damit nicht belasten und machen eine **radikale physikalische Näherung**:
- Wir nehmen an, daß in einem **Zylinder** um den Mikroriß herum die Spannungen und Dehnungen schlicht **Null** sind.
- Schauen wir uns an was das bedeutet:



Direkt an der Oberfläche des Mikrorisses können keine Spannungen wirken und keine Dehnungen vorhanden sein - die oberflächennahen Atome erfahren keine Kräfte und sind immer im Gleichgewichtsabstand zu ihren Nachbarn (wir vernachlässigen mal die "Ecken").

- Das scheint im Widerspruch zu [obiger Aussage](#) erhöhter Spannungen an einem Mikroriß zu sein, aber die Spannungsüberhöhung tritt nur an "scharfen" Ecken massiv auf.
- Grundsätzlich können wir erwarten, daß in einem zur Größe des Mikrorisses korrespondierendem Volumen die Spannungen und Dehnungen insgesamt kleiner sind als im Volumen. Unsere Näherung berücksichtigt dies; wir können aber nicht so recht abschätzen, wie gut sie ist.

Wir kommen aber relativ leicht zu einer Formel, die trotz Näherung einige Aussagekraft hat.

- Im Zylindervolumen ist also **keine** elastische Energie gespeichert, oder **umgekehrt herum betrachtet**, es wird die Energie P_{RiB} freigesetzt falls wir jetzt in ein gegebenes Volumen einen RiB einführen.
- Die **freigesetzte** Energie ist damit:

$$P_{\text{RiB}} = \frac{\sigma^2}{2E} \cdot \pi \cdot c^2 \cdot b$$

- Der zweite Term ist schlicht das Volumen des Zylinders.
- Mit der Rißfläche $A = 2 \cdot [2c \cdot b]$ (der Faktor **2** berücksichtigt, daß es **zwei** Rißoberflächen gibt) erhalten wir

$$P_{\text{RiB}} = \frac{\sigma^2}{2E} \cdot \frac{\pi \cdot c \cdot A}{4}$$

Dieser **gewonnenen** elastischen Energie steht die **aufzuwendende Oberflächenenergie** $P_{\text{Ob}} = \gamma \cdot A = 4\gamma \cdot c \cdot b$ entgegen.

- Wir können damit das Bruchkriterium [von oben](#) neu formulieren: Bruch wird erfolgen, wenn bei einer Vergrößerung des Mikrorisses die **gewonnene** elastische Energie größer ist als die **aufzuwendende** Oberflächenenergie.
- Das Kriterium für **Rißwachstum** in Formeln ist also

$$\frac{dP_{\text{Ob}}}{dA} < \frac{dP_{\text{RiB}}}{dA}$$

- Damit haben wir

$$\frac{d}{dA} (\gamma \cdot A) < \frac{d}{dA} \left(\frac{\sigma^2 \cdot \pi \cdot c \cdot A}{8E} \right)$$

$$\gamma < \frac{\sigma^2 \cdot \pi \cdot c}{8E}$$

Als Endergebnis erhalten wir

- Bruch erfolgt für

$$\sigma > \left(\frac{8E \cdot \gamma}{\pi \cdot c} \right)^{1/2}$$

Das ist eine einfache und nützliche Formel. Sie besagt insbesondere, daß ein im Material vorhandener Mikroriß **unaufhaltsam wachsen wird**, wenn die äußere Zugspannung größer ist als eine kritische Spannung die von der **Rißgröße c** abhängt!

- Wie gut ist die Formel? Schließlich haben wir eine **ziemlich radikale Näherung** benutzt.
- Die Antwort ist: **Ziemlich gut** - im Rahmen des idealisierten Zustands. Genauere (und viel komplexere) Rechnungen ergeben gerademal einen Faktor **2** Unterschied; wir erhalten:

$$\sigma > \left(\frac{2E \cdot \gamma}{\pi \cdot c} \right)^{1/2}$$

- Insbesondere ist die funktionale Abhängigkeit der Bruchspannung von der **Oberflächenenergie** und der **Rißgröße** unverändert.

Vergleichen wir die Bruchspannung bei Vorhandensein von Mikrorissen (wir nennen sie σ_{RiB}), mit der **maximalen theoretischen Bruchfestigkeit** σ_{max} , erhalten wir

$$\frac{\sigma_{\text{max}}}{\sigma_{\text{RiB}}} = \frac{\pi \cdot c}{r_0}$$

- Die maximale reale Bruchspannung eines Materials ist also um den Faktor $\pi \cdot c/r_0$ **kleiner** als die theoretische Bruchspannung. Dabei ist **c** die Abmessung des **größten vorhandenen Mikrorisses**.
- Die Formel zeigt insbesondere: Schon kleinste Mikrorisse im Bereich weniger Gitterkonstanten r_0 , d.h. im Nanometerbereich, verringern die Bruchfestigkeit signifikant.
- Im übrigen verstehen wir, warum die Bruchstücke einer schon gebrochenen Probe jetzt tendenziell **erst bei höheren Spannungen brechen**: Die verbliebenen Mikrorisse können nur kleiner sein als der Mikroriß, der zum ersten Bruch führte.

Was sagt das Experiment zu unserer Formel? Zu den **zwei** unabhängigen Vorhersagen

$$\sigma_{\text{RiB}} \propto \gamma^{1/2}$$

$$\sigma_{\text{RiB}} \propto (1/c)^{1/2}$$

- Während (die nicht ganz einfach zu messende) Abhängigkeit von der Rißgröße **c** im allgemeinen ganz gut erfüllt ist; gilt das **nicht** für die Proportionalität zur Wurzel aus der Oberflächenenergie γ .
- Die sich aus Bruchexperimenten ergebende Oberflächenenergie ist tendenziell oft erheblich größer als die wahre Oberflächenenergie.
- Dies bedeutet, daß im (vergrößerten) Riß **mehr** Energie steckt, als man in den neuen Oberflächen "unterbringen" kann. Das ist in der Praxis eine gute Sache - erhöht es doch die reale Bruchfestigkeit.

Die Ursache für diese Beobachtung ist in der Regel, daß an der Rißspitze **doch** etwas **plastische Verformung** stattfindet - auch bei eigentlich spröden Materialien! Versetzungen werden erzeugt und bewegt - und dazu wird Energie benötigt. Das ist die im Experiment gefundene **zusätzliche** Energie, die eine erhöhte Oberflächenenergie vorgaukelt.

Wir beenden damit den **Sprödbbruch** - obwohl viele Fragen offen bleiben, und noch viel zu sagen wäre. Klar geworden ist hoffentlich, warum die ingenieurmäßige Bruchmechanik - z.B. die Vorhersage welches Bauteil unter welcher Belastung wann brechen wird - zu den schwierigsten Problemen der strukturellen Materialwissenschaft gehört (man beachte die bisher gar nicht angesprochene zeitliche Entwicklung der Bruchspannung, d.h. das Alterungsverhalten des Bauteils bezüglich Sprödbbruch).

- Und wir wollen nicht vergessen: Die strukturelle Integrität eines Produkts ist die Grundvoraussetzung für sein Funktionieren. Größere technische Katastrophen sind häufig auf Brüche (nicht unbedingt nur **Sprödb**üche) zurückzuführen.
- Wer gerne mehr wissen möchte: In einem "advanced" Modul werden noch **einige Punkte etwas vertieft**.

7.3.3 Merkpunkte zu Kapitel 7.3: Der Spröbruch

Bruch tritt spätestens dann auf, wenn durch elastische Verformung gegen die Bindungskräfte soviel Arbeit geleistet wurde, dass die Bindungsenergie übertroffen wird.

- Nach dem Bruch steckt die zugeführte Energie in der Oberflächenenergie $\gamma \cdot A$ der neuerschaffenen **zwei** Oberflächen **A**.
- Mit diversen Näherungen und Tricks erhält man für die maximale (einachsige Zug)spannung σ_{\max} , die ein Material aushält bevor es bricht, die nebenstehende Beziehung.
- Ein Material ist also umso fester, falls es einen großen **E**-Modul und eine große Oberflächenenergie hat. Außerdem sollte der Bindungsabstand r_0 klein sein.

Diese Betrachtung liefert aber nur eine absolute **Höchstgrenze**. In realen **spröden** Materialien tritt Bruch i.d.R. schon bei viel kleineren Spannungen auf.

- In duktilen Materialien erfolgt schon lange vor Erreichen der Bruchspannung plastische Verformung, dadurch werden die Spannungen angebaut und die Bruchspannung kann nicht (sofort) erreicht werden. Falls die Spannung aufrecht erhalten wird, wird Bruch aber früher oder später weit unterhalb der theoretischen Grenze erfolgen.

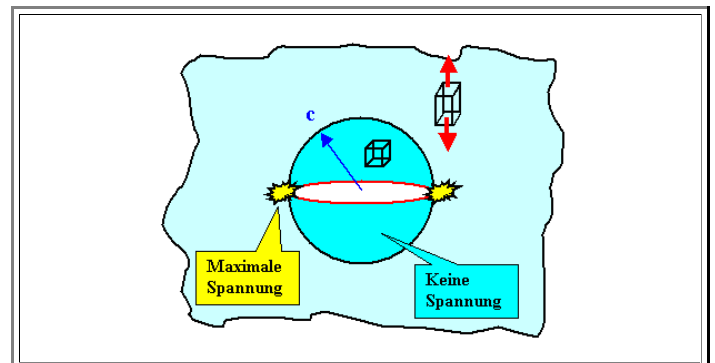
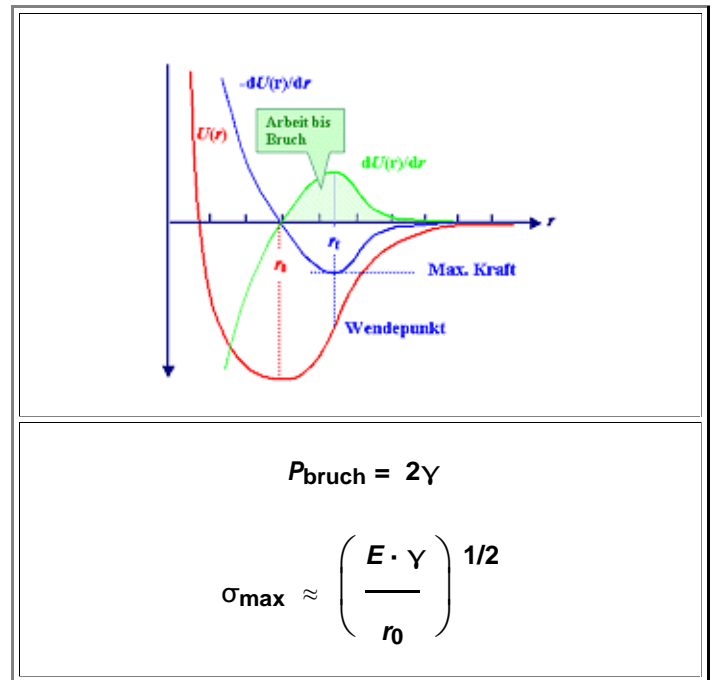
Auch reale spröde Materialien brechen bei kleineren Spannungen als der theoretischen Grenze, weil sie Defekte enthalten, die "**Mikrorisse**" genannt werden.

- Das Konzept der Mikrorisse ist auf jedes Material anwendbar (nicht nur auf Kristalle); in Kristallen kann ein Mikroriss auch eine Versetzungsaufstauung oder ein Leerstellenagglomerat sein.

Um einen Mikroriss herum sind die lokalen Spannungen anders als im soliden Material, insbesondere an den Enden können sie sehr hoch werden.

- Andererseits werden im Volumen um den Mikroriss herum die Spannungen schwach sein - das Material ist dort ja schon "gerissen".
- Eine Vergrößerung der Mikrorissfläche um die Fläche dA führt demnach einerseits zu Energiegewinn dP_{Riss} , weil um den Riss herum Spannungen, und damit Energie abgebaut wird, andererseits zu einer Energieerhöhung dP_{Ob} durch die neugebildete Oberfläche.

Das Bruchkriterium ist dann einfach Nettoenergiegewinn, d.h.: \Rightarrow



$$\frac{dP_{\text{Ob}}}{dA} < \frac{dP_{\text{Riss}}}{dA}$$

■ Eine simple Näherung (mit c = lineare Ausdehnung des Risses) ergibt:

- Aufwendigere Rechnungen ändern nur den Faktor **8** etwas.
- Nach wie vor ist die maximale Bruchspannung proportional zur Wurzel aus E und γ , aber statt des Bindungsabstandes r_0 geht jetzt die *Mikrorissgröße* ein.

■ Damit können schon kleinste, praktisch nicht nachweisbare Risse im **nm** Bereich die Bruchfestigkeit eines Materials erheblich verkleinern!

$$\sigma > \left(\frac{8E \cdot \gamma}{\pi \cdot c} \right)^{1/2}$$

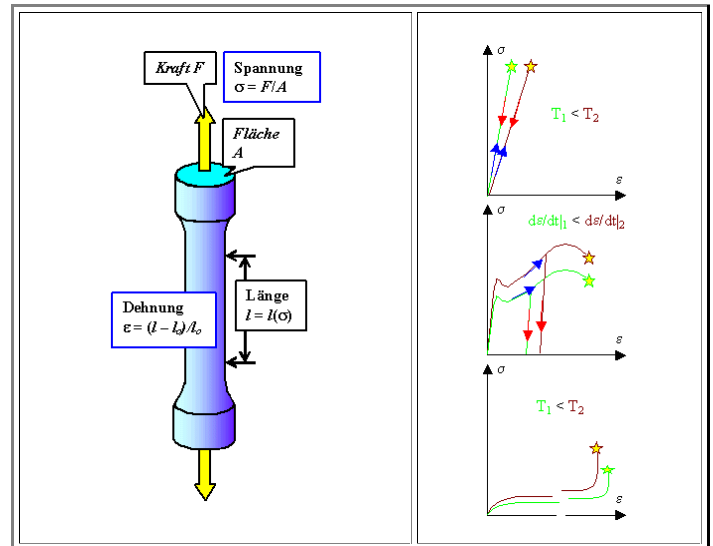
7.4: Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 7: Mechanische Eigenschaften

Der **Zugversuch** ergibt eine Fülle von Materialeigenschaften:

- Unterscheidung spröde - duktil - gummiartig usw.; und damit auch elastische - plastische Verformung.
- Zahlenwerte für **E-Modul** ($E = d\sigma/d\epsilon$); Fließgrenze **R_p**, max. Zugfestigkeit **R_m**, Bruchdehnung und Spannung, Zähigkeit (Fläche unter $\sigma - \epsilon$ Kurve) als Funktion der Temperatur **T** und der Verformungsgeschwindigkeit **dε/dt**.

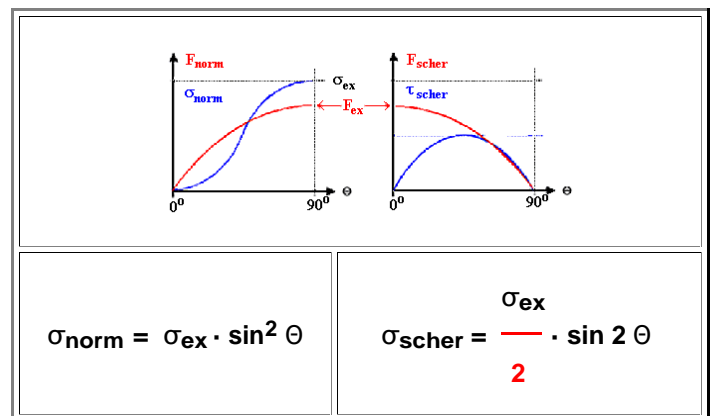
Mechanismen dazu indirekt bestimmbar:

- Elastizität** aus Änderung Bindungsabstände (alle Kristalle, ...). Maximale Dehnung wenige % oder kleiner.
- Gumimielastizität**: Maximale Dehnung **100 %** und mehr \Rightarrow Reiner Entropieeffekt!
- Plastische Verformung**: Erzeugung und Bewegung von Versetzungen.



Auf beliebigen Ebenen im Probekörper steht die wirkende Kraft nicht senkrecht auf der betrachteten Ebene, deshalb:

- Zerlegung der Spannung in Normalspannungen (σ) und Scherspannungen (τ).
- Spannungsverläufe (blau) als Funktion des Ebenenwinkels Θ . sind nicht mehr ähnlich dem Kraftverlauf (rot).
- Scherspannungen bestimmen die plastische Verformung!



Spezielle elastische Verformungen werden mit passenden elastischen Modulen beschrieben

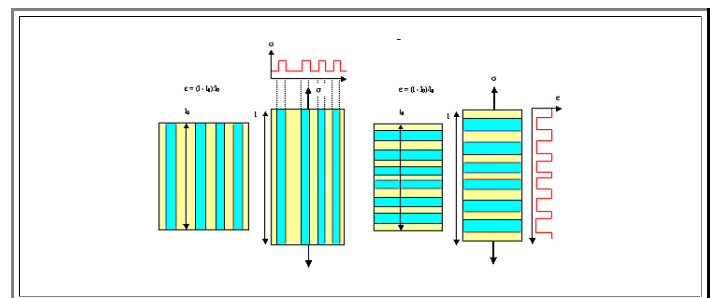
- Einachsiger Zug (und Druck): **E-Modul** und **Querkontraktionszahl** $\nu \approx 0.2 \dots 0.5$
- Reine Scherung: **Schermodul** **G**
- Allseitiger Druck: **Kompressionsmodul** **K**
- Benötigt werden in isotropen homogenen Materialien aber immer nur **2** elastische Module! Ein beliebiger Modul ist immer durch zwei andere darstellbar.

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \approx 0,4 E \quad (\text{für } \nu \approx 0,3)$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \approx 0,8 E \quad (\text{für } \nu \approx 0,3)$$

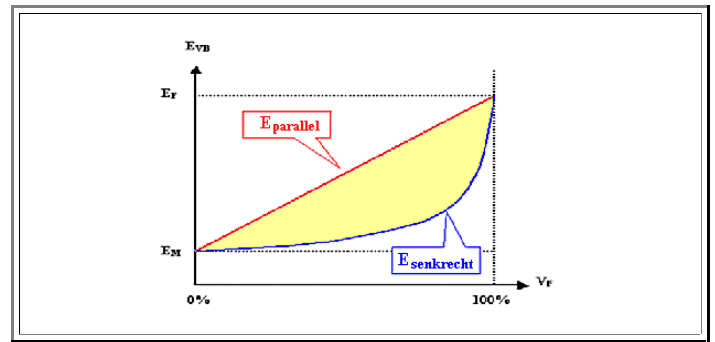
Elastisches Verhalten von Verbundwerkstoffen (Typisch: Hartes Material (z.B. Fasern) mit **E_F** in weicher Matrix mit **E_M**) ist leicht eingrenzbar:

- Extremfälle: "Harte" gleichförmig verteilte Fasern mit Volumenanteil **V_F** senkrecht oder parallel zur Zugrichtung ergibt Extremwerte für den effektiven **E-Modul** **E_{VB}** des Verbundwerkstoffs: **E_{pa}** und **E_{se}**.



$$E_{pa} = E_F \cdot V_F + E_M \cdot (1 - V_F)$$

$$E_{se} = \frac{1}{\frac{V_F}{E_F} + \frac{1 - V_F}{E_M}}$$



Entspricht Reihen- bzw. Parallelschaltung von Widerständen (oder Kondensatoren, oder Mischung von Dielektrizitätskonstanten, oder ...).

Analogie ist weitgehend: Elektrische / mech. Spannung (= Ursache) produziert Wirkung = Dehnung / Strom proportional zur Ursache. E bzw. Widerstand R sind Proportionalitätsfaktoren.

Die beiden Extremfälle im $E_{VB} - V_F$ Diagramm grenzen *alle möglichen Fälle* der Verteilung von hartem Material in weicher Matrix ein!

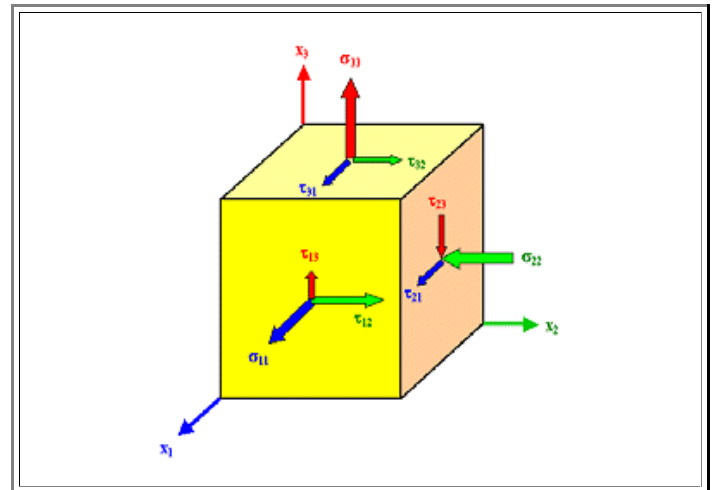
Ein beliebiger Körper verformt sich elastisch unter dem Einfluß beliebiger Kräfte. Wir *beschreiben* den Vorgang:

Aus einem kubischen Volumenelement dV am Punkt r wird im allgemeinsten Fall ein "geschertes" Parallelepiped.

Analogie: Aus einem kubischen Gitter wird ein triklines.

Dazu muß auf jede Fläche des Kubus eine beliebige Spannung wirken können, die wir in eine Normal- und zwei Scherspannungen zerlegen können: \Rightarrow

Die "Buchhaltung" erfolgt durch zwei Indizes: Der erste gibt die Ebene an ("i" für die Ebene senkrecht zu x_i), der zweite die Richtung ("j" für x_j Richtung).



Anordnung der σ_{ij} und τ_{ij} in Matrixform ergibt einen *Tensor*. \Rightarrow

Da unser dV - Würfel sich weder bewegen noch drehen soll, sind nur **6** Komponenten unabhängig.

$$\sigma_{ij}(x,y,z) = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

$$\tau_{ij} = \tau_{ji}$$

Tensoren sind Weiterführungen von Vektoren; der Spannungstensor ist ein Tensor **2. Stufe**.

Skalare = Tensoren **0. Stufe**
Vektoren = Tensoren **1. Stufe** (1 Unterstrich)
Spannungen, Dehnungen = Tensoren **2. Stufe** (2 Unterstriche)
(E -Modul = Tensor **4. Stufe**).

Tensoren **2. Stufe** verknüpfen Vektorfelder, so dass ein lokaler Vektor, z.B. ein lokaler Oberflächennormalenvektor \underline{A} durch Multiplikation mit dem Tensor in einen anderen Vektor transformiert wird; im Beispiel in die auf die Oberfläche wirkende Kraft \underline{F} . \Rightarrow

$$\underline{F} = \underline{\sigma} \cdot \underline{A}$$

$$F_x = \sigma_{xx} \cdot A_x + \sigma_{xy} \cdot A_y + \sigma_{xz} \cdot A_z$$

$$F_y = \sigma_{yx} \cdot A_x + \sigma_{yy} \cdot A_y + \sigma_{yz} \cdot A_z$$

$$F_z = \sigma_{zx} \cdot A_x + \sigma_{zy} \cdot A_y + \sigma_{zz} \cdot A_z$$

- Der einfachst mögliche Fall einer solchen Verknüpfung ist, dass jede Komponente des Kraftvektors von jeder Komponente des Oberflächennormalenvektors abhängt:

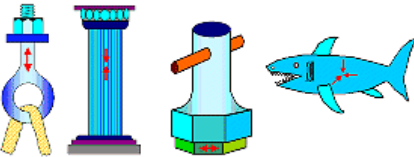
Die Verknüpfung von Spannungstensor σ_{ij} und dem zugehörigen Dehnungstensor ϵ_{ij} braucht im allgemeinsten Fall jetzt einen Tensor 4. Stufe mit 81 Komponenten; die c_{ijkl} heißen *elastische Koeffizienten*.
 \Rightarrow

Mit Symmetrieüberlegungen lässt sich (für die hier immer unterstellten *Einkristalle*) die Zahl der elastischen Koeffizienten reduzieren:

- Im "schlimmstmöglichen" Fall (*trikline* Symmetrie) werden 21 elastische Koeffizienten gebraucht.
- Im einfachsten Fall (*kubische* Gitter), reichen 2 - daraus lassen sich dann unsere altbekannte elastische Module wie E , ν , G oder K ableiten.
- Der *einfachste Fall* gilt auch für beliebige *isotrope homogene* Materialien, z.B. für alle Polykristalle mit "kleinen" willkürlich orientierten Körnern oder für isotrope amorphe Materialien - und damit für die gebräuchlichsten *technischen Werkstoffe*.
- Speziellen Spannungszuständen entsprechen "einfache" Tensoren. \Rightarrow

$$\begin{aligned}\sigma_{11} = & c_{1111} \cdot \epsilon_{11} + c_{1112} \cdot \epsilon_{12} + c_{1113} \cdot \epsilon_{13} \\ & + c_{1121} \cdot \epsilon_{21} + c_{1122} \cdot \epsilon_{22} + c_{1123} \cdot \epsilon_{23} \\ & + c_{1131} \cdot \epsilon_{31} + c_{1132} \cdot \epsilon_{32} + c_{1133} \cdot \epsilon_{33}\end{aligned}$$

$$\sigma_{12} = c_{1211} \cdot \epsilon_{11} + \dots$$



Für einen gegebenen Tensor lässt sich durch eine geeignete Koordinatentransformation *immer* ein Koordinatensystem finden, bei dem alle Nichtdiagonalelemente = 0 sind. \Rightarrow

- Dieses **KO**-System heißt *Hauptachsensystem*.
- Tensoren werden, soweit möglich, immer im Hauptachsensystem notiert.
- Die verbliebenen Normalspannungen werden dann nur mit einem Index geschrieben und der Größe nach geordnet.

$$\sigma_{ij}(x,y,z) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$$

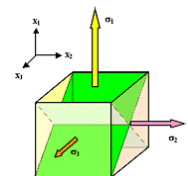
Die *maximale Scherspannung* τ_{\max} die dann auftreten kann, ist gegeben durch die nebenstehende Formel. \Rightarrow

- Die *Ebenen* mit maximaler Scherspannung liegen unter 45° zu den Ebenen auf denen σ_1 und σ_3 wirken.

Bedeutung:

- Die maximal möglichen Scherspannungen bestimmen das Auftreten von *plastischer Verformung*.
- Die maximale Normalspannung σ_1 bestimmt das Auftreten von *Bruch*.

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2}$$

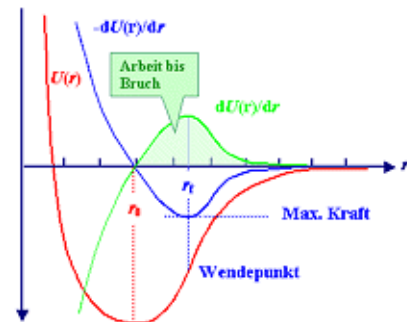


Bruch tritt spätestens dann auf, wenn durch elastische Verformung gegen die Bindungskräfte soviel Arbeit geleistet wurde, dass die Bindungsenergie übertroffen wird.

- Nach dem Bruch steckt die zugeführte Energie in der Oberflächenenergie $\gamma \cdot A$ der neugeschaffenen **zwei** Oberflächen **A**.
- Mit diversen Näherungen und Tricks erhält man für die maximale (einachsige Zug)spannung σ_{\max} , die ein Material aushält bevor es bricht, die nebenstehende Beziehung.
- Ein Material ist also umso fester, falls es einen großen **E**-Modul und eine große Oberflächenenergie hat. Außerdem sollte der Bindungsabstand r_0 klein sein.

Diese Betrachtung liefert aber nur eine absolute **Höchstgrenze**. In realen **spröden** Materialien tritt Bruch i.d.R. schon bei viel kleineren Spannungen auf.

- In duktilen Materialien erfolgt schon lange vor Erreichen der Bruchspannung plastische Verformung, dadurch werden die Spannungen angebaut und die Bruchspannung kann nicht (sofort) erreicht werden. Falls die Spannung aufrecht erhalten wird, wird Bruch aber früher oder später weit unterhalb der theoretischen Grenze erfolgen.



$$P_{\text{bruch}} = 2\gamma$$

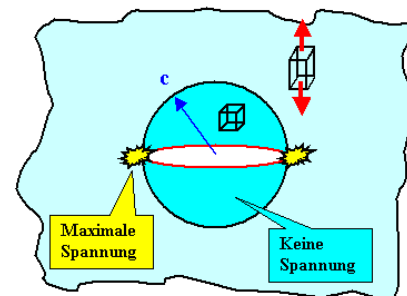
$$\sigma_{\max} \approx \left(\frac{E \cdot \gamma}{r_0} \right)^{1/2}$$

Auch reale spröde Materialien brechen bei kleineren Spannungen als der theoretischen Grenze, weil sie Defekte enthalten, die "**Mikrorisse**" genannt werden.

- Das Konzept der Mikrorisse ist auf jedes Material anwendbar (nicht nur auf Kristalle); in Kristallen kann ein Mikroriss auch eine Versetzungsaufstauung oder ein Leerstellenagglomerat sein.

Um einen Mikroriss herum sind die lokalen Spannungen anders als im soliden Material, insbesondere an den Enden können sie sehr hoch werden.

- Andererseits werden im Volumen um den Mikroriss herum die Spannungen schwach sein - das Material ist dort ja schon "gerissen".
- Eine Vergrößerung der Mikrorissfläche um die Fläche dA führt demnach einerseits zu Energiegewinn dP_{Riss} , weil um den Riss herum Spannungen, und damit Energie abgebaut wird, andererseits zu einer Energieerhöhung dP_{Ob} durch die neugebildete Oberfläche.



Das Bruchkriterium ist dann einfach Nettoenergiegewinn, d.h.: \Rightarrow

$$\frac{dP_{\text{Ob}}}{dA} < \frac{dP_{\text{RiB}}}{dA}$$

Eine simple Näherung (mit c = lineare Ausdehnung des Risses) ergibt:

- Aufwendigere Rechnungen ändern nur den Faktor **8** etwas.
- Nach wie vor ist die maximale Bruchspannung proportional zur Wurzel aus **E** und γ , aber statt des Bindungsabstandes r_0 geht jetzt die **Mikrorissgröße** ein.

$$\sigma > \left(\frac{8E \cdot \gamma}{\pi \cdot c} \right)^{1/2}$$

■ Damit können schon kleinste, praktisch nicht nachweisbare Risse im **nm** Bereich die Bruchfestigkeit eines Materials erheblich verkleinern!

8. Plastische Verformung von Kristallen

8.1 Plastische Verformung und Versetzungen

8.1.1 Theoretische Verformungsfestigkeit

8.1.2 Versetzungen und plastische Verformung

8.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 8.1: Plastische Verformung und Versetzungen

8.2 Einkristallverformung als Modell

8.2.1 Beobachtungen und Interpretation

8.2.2 Merkpunkte zu Kapitel 8.2: Einkristallverformung als Modell

8.3 Verfestigung

8.3.1 Intrinsische Fließgrenze

8.3.2 Mischkristall-, Ausscheidungs- und Dispersionshärtung

8.3.3 Eine Fallstudie

8.3.4 Verformungs- und Feinkornverfestigung

8.3.5 Erholung und Gesamtschau

8.3.6 Merkpunkte zu Kapitel 8.3: Verfestigung

8.4 Steel

8.4.1 Plain Carbon Steels

8.4.2 Alloy Steels

8.4.3 Merkpunkte zu Kapitel 8.4: Steel

8.5 Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 8: Plastische Verformung von Kristallen

8. Plastische Verformung von Kristallen

8.1 Plastische Verformung und Versetzungen

8.1.1 Theoretische Verformungsfestigkeit

Vorbemerkung

Plastische Verformung ist uns schon oft begegnet. Einige grundsätzliche Eigenschaften der plastischen Verformung haben wir auch schon kennen gelernt, und es ist gut sich die folgenden Punkte schnell wieder anzueignen

1. 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**. Das gilt nicht nur für den Zugversuch im Labor, sondern auch für Großversuche im Feld, wie das folgende Bild demonstriert.



2. Im Zugversuch ist die plastische Verformung eindeutig an den Spannungs- Dehnungskurven zu erkennen. Plastische Verformung findet statt sobald die **Fließgrenze R_p** erreicht ist.
3. Plastische Verformung (von Kristallen wie dem oben gezeigten) erfolgt ausschließlich durch die Erzeugung und Bewegung von Versetzungen.
4. An jedem Punkt der Probe erfolgt plastische Verformung dann und nur dann, falls die (im Hauptachsensystem) dort maximale auftretende Scherspannung $\tau_{\max} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3)$ größer ist als eine (materialspezifische) kritische Scherspannung τ_{krit} .
5. Sowohl **R_p** als auch τ_{krit} (die ja offenbar eng verwandt sein müssen) sind stark von Gefüge und der Temperatur abhängig.
6. Plastische Verformung von Metallen ist direkt (durch Nutzung) und indirekt (durch Vermeidung) die absolute Grundlage der Metallzeitalter.

Plastische Verformung von Kristallen ist ein nahezu unerschöpfliches Thema. Nach wie vor hängt der Fortschritt vieler Technologien vom Fortschritt bei der Beherrschung plastischer Verformung ab.

- In diesem kurzen Kapitel wollen wir uns jedoch nur **einem** von vielen möglichen Unterthemen widmen:

Was bestimmt für ein gegebenes Material die Fließgrenze R_p ?

Wie schon beim Bruch, überlegen wir uns aber zuerst, wie groß der **theoretische** Maximalwert für **R_p** sein wird.

- Danach widmen wir uns der Frage, welche Mechanismen **R_p** verringern können, und wie man **R_p** beeinflussen kann.

Um das Ganze etwas weniger abstrakt zu machen, hier zwei Hinweise auf die Bedeutung des obigen Satzes für den Alltag:

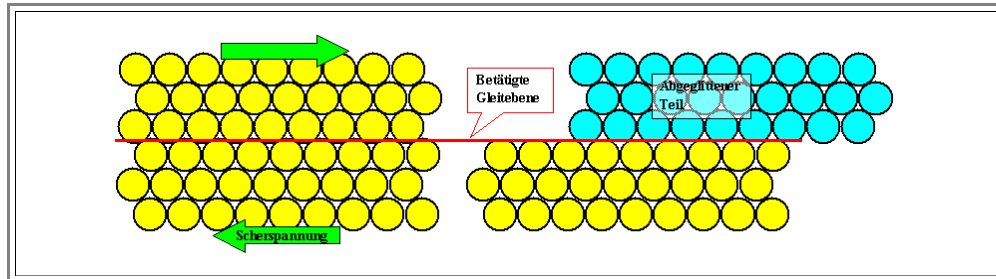
- Bei Metallen ist die "**Härte**" im wissenschaftlichen oder umgangssprachlichen Sinn so ziemlich dasselbe wie **R_p** . Verdoppeln wir die Fließgrenze, ist das Material auch doppelt so hart.
- Das massengefertigte Material **Stahl**, ohne das unsere **Zivilisation** undenkbar wäre (und unsere **Kultur** sich nach wie vor im bei Geisteswissenschaftlern beliebten Sklavenhaltermodus der Antike befände), ist im wesentlichen Eisen (**Fe**), dem kleinere (oder, bei Legierungsstählen, größere) Mengen weiterer Elemente zugesetzt werden, z.B. **0.4 % C**. Damit kann man die Härte (also **R_p**) von ziemlich weich bis superhart verändern. Heute nach wissenschaftlichen Prinzipien, früher durch Versuch und Irrtum gemischt mit "Magie".

- Das Thema "Stahl" ist eine unerschöpfliche Quelle zum Thema "Was bestimmt die Fließgrenze". Es wird in [einigen Modulen im Rückgrat 2](#) gestreift.

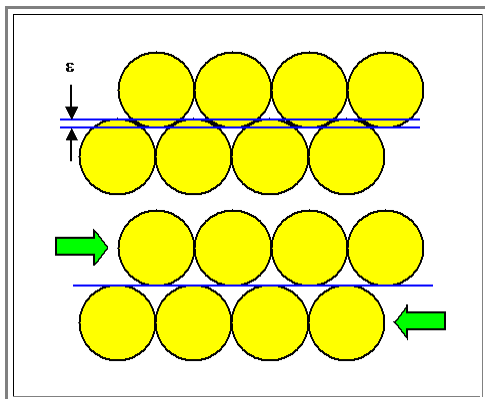
Theoretische Fließgrenze

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.

- Das sieht schematisch so aus:



Obwohl wir [schon wissen](#), daß das oben gezeigte Endergebnis der Abgleitung peu à peu durch den Durchgang von Versetzungen entstanden ist, stellen wir uns zunächst ganz dumm und berechnen, welche Spannungen wirken müssen, damit der **ganze** Kristallblock **in einem Stück** nach rechts rutscht. Das simpelste Modell dazu sieht so aus:



- Zuerst ziehen wir durch eine (nicht eingezeichnete) **Normalspannung** die beiden Ebenen, zwischen denen wir Abgleitung haben wollen so weit auseinander, daß sie ohne sich zu berühren übereinander gleiten können. Dies entspricht der eingezeichneten Dehnung ϵ .
- Anschließend genügt eine (vernachlässigbar kleine) Schubspannung, um die gewünschte Abgleitung zu bekommen.
- Wie groß ϵ sein muß, ergibt sich durch elementare Geometrie (die wir uns hier schenken) zu $\epsilon = 0,1543$
- Zu berechnen ist also nur, welche Normalspannung σ_{\min} wir mindestens brauchen, um das notwendige ϵ zu bekommen.

Das einfache Ergebnis ist

$$\sigma_{\min} = \frac{E}{6,46}$$

- und das ist viel zu groß. Kein Wunder, denn die benötigte Dehnung ist nicht sehr weit weg von der [theoretischen Bruchdehnung](#); ganz zu schweigen davon, daß experimentelle Werte um Größenordnungen kleiner sind.

Aber unser Modell ist vielleicht auch ein bißchen zu simpel?

- Kann sein. Herr **Frenkel** hat sich so um **1926** der Sache angenommen, und mit erheblich besseren Modellen, aber immer noch ohne Versetzungen, σ_{\min} berechnet.
- Das Ergebnis, an dem nun kein Weg mehr vorbeiführte, war

$$\sigma = \frac{G}{15} \dots \frac{G}{30}$$

- G ist der [Schubmodul](#), also $\approx 0,4 E$.

Fein - wir haben jetzt eine minimale Spannung die ungefähr einen Faktor **10** kleiner ist. Aber es nützt nichts - sie ist immer noch viel zu groß. Schauen wir uns den Vergleich theoretischer und gemessener Werte an (gleich als Schubspannungen angegeben)

Material	G [10 ³ MPa]	$\tau_{\min} = G/15$ [MPa]	τ_{\exp} [MPa]
Au	450	3 000	0,9
Al	31,6	2 110	1
Cu	81,8	5 450	1
Zn	45,9	3 060	1 -3

Wir liegen noch immer um einen Faktor von rund und roh **1000** daneben! Es nützt nichts: Plastische Verformung (von Kristallen) erfolgt **ganz sicher** nicht durch das Abgleiten ganzer Kristallblöcke in einem Stück.

- Das war der Stand der Erkenntnis um **1930**. Die industrialisierte Welt lebte von der plastischen Verformung der Metalle - und niemand wußte wie das "funktioniert".
- Klar war nur, wie es **nicht** geht. Die Versetzung mußte "**erfunden**" werden!
- Es ist eine große historische Ungerechtigkeit, daß die Wissenschaftler, die das mehrtausendjährige Rätsel der plastischen Verformung lösten, nie den **Nobelpreis** bekamen.

Und jetzt ist es Zeit, [Kapitel 4.1.4](#) noch einmal anzuschauen.

8.1.2 Versetzungen und plastische Verformung

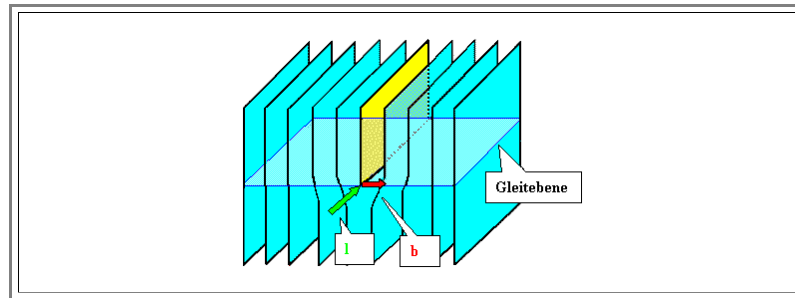
In diesem Kapitel wollen wir einige Eigenschaften von Versetzungen rekapitulieren und einige neue Eigenschaften qualitativ kennen lernen.

Wir wollen aber nicht mehr ganz tief im Urschleim wühlen, sondern setzen folgende Grundlagen voraus - alle in [Kapitel 4.1.3](#) und [Kapitel 4.1.4](#) bereits besprochen:

- Formale Erzeugung von Versetzungen durch die **Volterra** Konstruktion.
- Bedeutung von **Burgers-** und **Linienvektor**.
- Grundsätzlicher Mechanismus der Versetzungsbewegung.

Es bleiben - immer noch stark vereinfacht - folgende Punkte:

1. Jede Versetzung hat eine **Gleitebene**; sie wird aufgespannt durch **Linien-** und **Burgersvektor** \underline{l} und \underline{b} . Die Illustration zeigt dies für den einfachen Fall einer reinen Stufenversetzung



In dieser einfachen Geometrie ist die Gleitebene planar und leicht zu sehen. Da der Linienvektor im Prinzip aber beliebig gekrümmt verlaufen kann, müssen Gleitebenen nicht unbedingt planar sein.

Versetzungen sind **nur** auf ihrer Gleitebene relativ leicht beweglich. Für **Ausnahmen** siehe den Link.

Bei reinen **Schraubenversetzungen** sind Burgersvektor und Linienvektor parallel - damit kann jede Ebene eine Gleitebene sein.

Damit werden die prinzipiell möglichen Geometrien etwas unübersichtlich. In der Praxis sind die Dinge jedoch viel einfacher, denn nicht jede prinzipiell mögliche Kombination von Burgers- und Linienvektor tritt in der Praxis auch auf. Wir haben vielmehr die Regel:

2. **Bevorzugte** Burgersvektoren sind die **kürzest möglichen Gittervektoren**, und **bevorzugte** Gleitebenen sind die **dichtest gepackten Ebenen**. Für **Ausnahmen zu dieser Regel** siehe den Link.

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. Die Richtung ist **natürlich die Richtung des Burgersvektors**, man nennt die möglichen Richtungen auch **Gleitrichtungen**.

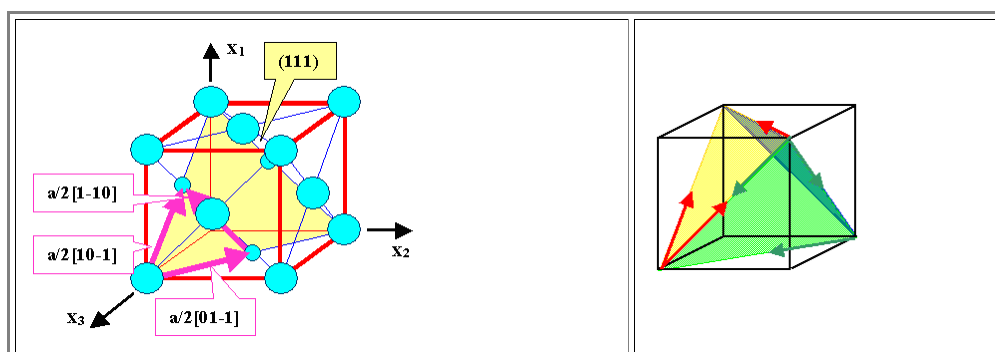
Zunächst kann auf jeder der dichtest gepackten Ebenen Abgleitung erfolgen, und das in so viele unabhängige Richtungen wie unabhängige Burgersvektoren in dieser Ebene enthalten sind.

Das folgende Beispiel macht dies für **fcc** Kristalle klar. Wie es dann für **bcc** und hexagonal Kristalle aussieht, finden wir gleich in einer Übung heraus. Man sollte sich zumindest die **Lösung** für diese Übung anschauen; denn dort wird auch noch sonst manches erklärt.

Das linke Bild zeigt eine der vier **{111}** Ebenen mit den drei in dieser Ebene enthaltenen Burgersvektoren vom Typ $\underline{b} = a/2\langle 110 \rangle$.

Es ist ziemlich mühsam, die jeweilige Geometrie nachzuvollziehen, aber es ist eine gute Übung - und man sollte das wenigstens einmal tun.

Das rechte Bild zeigt dieselbe Situation etwas abstrahierter. Mehrere **{111}** Ebenen sind erkennbar und einige (nicht alle) möglichen Burgersvektoren sind eingezeichnet. Außerdem wird klar, daß jeder mögliche Burgersvektor zu **zwei** Gleitebenen gehört.



Jede mögliche Kombination aus einer Gleitebene und einem Burgersvektor in dieser Ebene heißt **Gleitsystem**.

Da es nicht egal ist, auf welcher der zwei möglichen Gleitebenen sich die Versetzung bewegt, wird jeder Burgersvektor auf jeder Ebene, also zweimal gezählt. Die Tabelle faßt alles nochmal zusammen für **fcc** Kristalle.

	fcc	bcc	hcp
Dichtest gepackte Ebenen	{111}		
Anzahl	4 (111), (-111), (1-11), (-1-11)		
Kürzestmöglicher \underline{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 der Gleitsysteme	12 (= 3 · 4)		

Wir sehen außerdem, wie nützlich die **Unterscheidung** in **allgemeine** Ebenen {hkl} und Richtungen [uvw] und **spezielle** Ebenen (hkl) bzw. Richtungen <uvw> ist

Die beiden freien Spalten sollen eigentlich in einer Übung ausgefüllt werden. Wer keine Zeit hat, kann das Ergebnis aber auch **direkt anschauen**

Übung 8.1 -1

Zahl der Gleitsysteme für **bcc** und **hcp**

Viele Gleitsysteme in einem Kristall bedeuten, daß es relativ einfach ist in jede gewünschte Richtung Abgleitung zu produzieren.

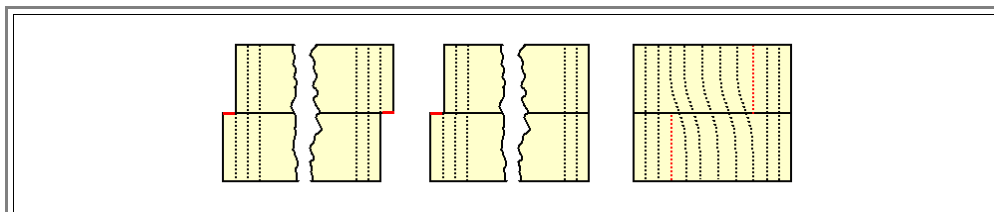
Entweder ist eines der Gleitsysteme bereits zufällig richtig orientiert, oder man muß einige Gleitsysteme kombinieren.

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.

3. Die makroskopische plastische Verformung ist die Summe aller mikroskopischen Versetzungsbewegungen auf den betätigten Gleitsystemen.

Dabei macht jede Versetzungsbewegung eine Verformung - auch wenn man das **nicht** an der Oberfläche sieht. Drei Beispiele sollen das verdeutlichen.



:Links ist eine Versetzung komplett durch den Kristall gewandert (und damit verschwunden). Sie hat auf beiden Seiten eine Gleitstufe von genau **einem** Burgersvektor hinterlassen. Der Vorgang kann im Link **animiert beobachtet werden**.

Im mittleren Bild steckt die Versetzung noch irgendwo im Kristall (nicht gezeigt). Eine Gleitstufe ist dementsprechend nur auf **einer** Seite zu sehen.

- Das rechte Bild zeigt ganz schematisch den Querschnitt durch einen **Versetzungsring** als Beispiel einer Verformung die auf der Kristalloberfläche keine direkten Spuren hinterläßt (wer Probleme hat, hier den Querschnitt eines Versetzungsringes zu erkennen, hat kein großes Problem - [es ist nicht so einfach](#)).
- Aber auch dieses Material ist plastisch verformt. Um das zu sehen müssen wir nur in Gedanken einen perfekten Einkristallwürfel mit perfekt ebener und glatter Oberfläche mit vielen solchen Versetzungsringen füllen - wir werden keinen Würfel mehr haben, sondern ein verformtes Gebilde. Die Oberfläche aber, obwohl vielleicht nicht mehr perfekt **eben**, ist immer noch perfekt **glatt**.
- Mit dem bloßen Auge erkennbare plastische Verformung hat eine Unzahl von Versetzungen "beschäftigt". Einige davon sind noch im Material - die **Versetzungsdichte** ρ von stark verformtem Material ist hoch, z.B. $\rho = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} = 3 \cdot 10^5 \text{ km}$ Versetzungslinien pro cm^{-3} - die Entfernung Erde - Mond in einem Würfelzucker!

4. Eine Versetzung hat eine Energie pro Längeneinheit, genannt **Linienenergie** E^L .

- Damit betreten wir gegenüber [Kapitel 4](#) Neuland. Die **Linienenergie** ist schlicht die Energie die benötigt wird um eine Längeneinheit Versetzung zu erzeugen. Diese Energie ist dann in der Versetzung in Form **elastischer Energie** "gespeichert".
- Elastisch deshalb, weil der Kristall um die Versetzung herum elastisch verformt ist. [Entsprechende Rechnungen](#) der Elastizitätstheorie ergeben als gute Näherungsformel für die Linienenergie pro Burgersvektor Länge.
- Wie der Spannungs- und Dehnungszustand um eine Stufenversetzung herum aussieht, kann man im [Link](#) betrachten. Wer sich die (kleine) Mühe macht, die dort gezeigten Bilder zu verstehen, wird gleichzeitig das "Wesen" des in Kapitel 7 besprochenen **Spannungstensors** besser verstehen

$$E^L \approx G \cdot b^2$$

- G ist der **Schubmodul**, b der **Burgersvektor**.
- Das " \approx " Zeichen berücksichtigt unter anderem, daß die Energie etwas vom **Winkel** zwischen Burgersvektor und Linienvektor abhängt. **Schraubenversetzungen** haben eine etwas **kleinere** Energie als Stufenversetzungen. Außerdem ist die Linienenergie **anisotrop** - sie hängt davon, in welche Gitterrichtung die Versetzung verläuft; d.h. vom **Linienvektor**.
- Ein typischer Wert für eine Linienenergie ist $E^L \approx 5 \text{ eV}/|b|$

Wir verwenden hier bewußt den Ausdruck "**Energie**" und nicht "**freie Enthalpie**", was, wie immer, eigentlich richtiger wäre.

- Aber die durch Versetzungen in den Kristall eingeführte zusätzlich **Entropie** und damit der Energieterm $-T \cdot S$ ist schlicht vernachlässigbar gegenüber der inneren Energie E^L der Versetzung. Die Änderung der freien Enthalpie ΔG_{Krist} des gesamten Kristalls bei Einführung einer Versetzung ist damit immer

$$\Delta G_{\text{Krist}} = E^L \cdot L$$

- Mit L = Gesamtlänge der Versetzungen.
- Die unmittelbare Konsequenz daraus ist: Versetzungen sind **niemals** Gleichgewichtsdefekte. Ein Kristall kann seine **freie Enthalpie** durch die **Bildung** von Versetzungen niemals verringern - im Gegensatz zum Einbau atomarer Fehlstellen.

Falls der Kristall seine Versetzungen nicht verschwinden lassen kann, wird er die "**zweitbeste**" Lösung anstreben: Ein metastabiles Gleichgewicht mit **minimierter** Versetzungsenergie.

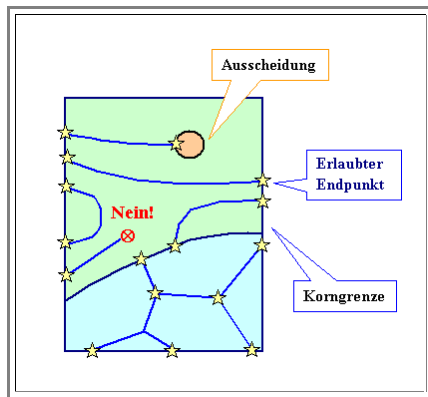
- Die Minimierung der Energie der vorhandenen Versetzungen hat etliche wichtige Konsequenzen, die hier nur gestreift werden sollen:
 - Der Burgersvektor hat immer den **kleinst möglichen** Wert der für Translationsvektoren des Gitters zugelassen ist (Wegen $|\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2|^2 > \mathbf{b}_1^2 + \mathbf{b}_2^2$, 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.
 - Die Versetzung dreht sich so, daß sie möglichst in einer **Gitterrichtung kleiner Energie** verläuft.
- Die letzten drei Bedingungen können **widersprüchlich** sein. Eine Gesamtoptimierung produziert oft Anordnungen, die **uns** wahnsinnig kompliziert vorkommen, und die wir nicht berechnen können. Der **Kristall** hat jedoch kein Problem, die energetisch günstigste Anordnung zu finden.

Das ist eine ziemlich häufige Situation in der Materialwissenschaft: Bei der Minimierung einer (freien) Energie, gibt es viele, zum Teil widersprüchlichen Einflußgrößen. Die resultierende Struktur kommt uns kompliziert vor, aber repräsentiert schlicht das Energieminimum. Beispiele sind

- Ein Seifenblasencluster oder schlicht **Schaum** - minimiert wird die Gesamtoberfläche bei fester Zahl an Bläschen.
- Magnetische Domänenstrukturen.

- Ausscheidungsgrößen, -verteilung und -gestalt - wobei hier oft auch kinetische, also nicht-energetische Einflüsse mitspielen.
- Elektronendichteverteilung um geladenen Defekte herum - hier beginnt die Halbleiterei.

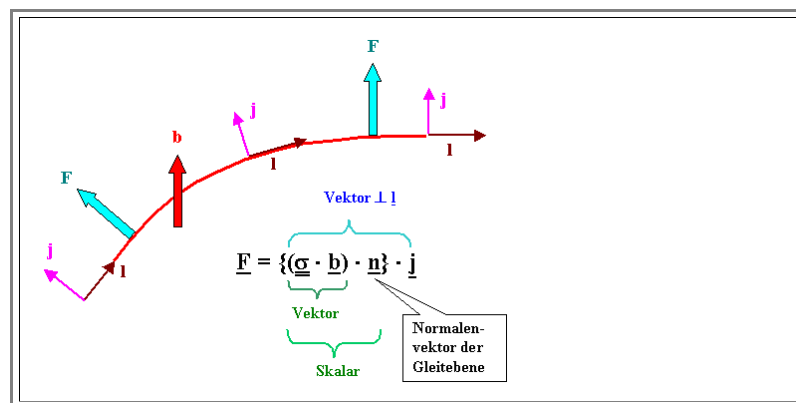
5. Versetzungen können **nicht im Kristall enden**, sondern nur an (externen oder internen) Oberflächen oder an **Versetzungsknoten**.



- Das folgt ziemlich unmittelbar aus der **Volterra Konstruktion** - man versuche mal, mit einem Messer eine Schnittlinie zu machen, die **im** Brot endet.
- Gezeigt sind erlaubte Endpunkte und **ein** nicht erlaubter. Im unteren Korn des Kristalls haben wir ein **Versetzungsnetzwerk**, wie es in der Regel meistens vorliegt.
- Die Versetzungsknoten des Versetzungsnetzwerks sind häufig unbeweglich - das erklärt, warum die Versetzungen den Kristall nicht verlassen können.

6. 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.

- Die Kraft **F** resultiert aus der Möglichkeit, durch Verschieben der Versetzung Energie zu gewinnen. Sie kann durch eine etwas trickreiche Tensorformel beschrieben werden, die wir hier mal "zum Spaß" angeben



- Dabei ist σ der Spannungstensor am betrachteten Ort (x, y, z) für das gewählte Koordinatensystem, der Tensor ist also nicht auf **Hauptachsen transformiert**. Die auf die Versetzung wirkende Kraft kann damit entlang der Versetzung **variieren**; steht aber immer **senkrecht** zur Versetzungslinie und liegt in der Gleitebene.

Wir müssen uns aber damit nicht belasten. Es ist nämlich für alle praktische Zwecke ausreichend, die Kraft **pro Längeneinheit l**, die in der Gleitebene senkrecht zur Versetzungslinie wirkt, wie folgt zu formulieren:

$$\frac{F_v}{l} = \tau \cdot b$$

- Dabei ist τ die in der Gleitebene am Ort der Versetzung wirkende **Scherspannung**; gleichzeitig wird klar, warum plastische Verformung von den **maximalen Scherspannungen** abhängt.

7. Eine Versetzung bewegt sich **nicht**, solange die auf sie wirkende Scherspannung kleiner ist als eine **kritische Scherspannung τ_{krit}** .

- Das ist die entscheidende Aussage, an der große Teile der Materialtechnologie hängen. Sie impliziert, daß:
 - Plastische Verformung erst **nach** Überschreiten einer kritischen Scherspannung beginnt.
 - In duktilen Materialien dann **kein** Bruch eintritt, sondern erst plastische Verformung erfolgt. Das hat große technische Bedeutung; wer daran zweifelt möge sich vorstellen, mit einem Auto aus Glas statt aus Metall gegen den Baum zu fahren.
 - Es jetzt klar ist, wo man ansetzen muß, wenn man τ_{krit} ändern will: Entscheidend ist die Wechselwirkung von Versetzungen mit lokalen Spannungen und die dabei auftretenden Kräfte.

8. Es existieren Mechanismen, um bei ausreichend hohen Spannungen Versetzungen in hoher Dichte zu erzeugen.

- Wir brauchen diesen letzten Punkt, da bisher nicht so recht klar wurde, wo eigentlich die vielen, vielen Versetzungen herkommen, die für kräftige plastische Verformung nötig sind.
- Ein gegebenes Material hat irgendeine, von seiner Herstellung und Vorgeschichte abhängige Versetzungsdichte, die niemals ausreichen würde um es kräftig zu verformen. Selbst wenn wir im Extremfall einen vollständig versetzungsfreien **Si** Einkristall plastisch verformen (bei [hoher Temperatur](#) geht das problemlos), finden wir anschließend nicht nur viele Versetzungen im Kristall, sondern noch viel mehr sind durch den Kristall gegliitten und wieder verschwunden.
- Es muß also ganz einfach Mechanismen geben, um Versetzungen zu erzeugen - an dieser Schlußfolgerung führt kein Weg vorbei. Aber wie? Der Kristall hat kein "[Volterra-Messer](#)" zur Verfügung!

Eine nicht unproblematische Frage! Fällt Ihnen dazu was ein? Na?

- **Ein** leicht verstecktes Beispiel [hatten wir schon](#): Die Agglomeration von Zwischengitteratomen oder Leerstellen führt zu Stapfleherringen, die von Versetzungen begrenzt sind. **Das ist ein Mechanismus zur Erzeugung von Versetzungen!**. Aber kein sehr effizienter. Es muß noch etwas anderes geben
- Der wirklich auftretende Mechanismus zur massenhaften Erzeugung von Versetzungen ist etwas trickreich - für uns. Der Kristall hat kein Problem. Wer es genau wissen will, betätigt den [Link](#), hier nehmen wir nur zur Kenntnis:
- Versetzungen generieren in einem Akt der Urzeugung sich selbst. Falls mal **ein paar** Versetzungen da sind, können sie ziemlich leicht mehr Versetzungen machen - falls eine Scherspannung an ihnen zieht (so ähnlich wie Adam und Eva in der Bibel: Erst waren es zwei, heute 8 Milliarden). Wir haben einen Mechanismus für **Versetzungsmultiplikation**. Man nennt diesen Mechanismus nach einem seiner Erfinder auch "**Orowan**" Prozeß

Das heißt, wir haben einn Art Lawineneffekt: Einige Versetzungen machen neue Versetzungen, alle zusammen noch mehr - der Defekt vermehrt sich wie die Karnickel, nur viel schneller.

Es ist auch für Insider immer wieder verblüffend, wie man mit nichts als der Grundgeometrie eines gegebenen Kristalls (d.h. [Bravais Gitter und Basis](#)), der Volterra Konstruktion und relativ einfacher Elastizitätstheorie, eine extrem komplexe Struktur aufbauen kann - die der Versetzungen in dem Material. Wir haben hier nur an der Oberfläche gekratzt; wer etwas tiefer blicken will, betätigt den [Link](#).

- Wie so oft, kann man das **bedauern** - eine überschaubare Welt wäre einfacher zu begreifen - oder **begrüßen** - eine komplexe Welt bietet mehr Möglichkeiten. Nur **ändern** kann man es nicht!
- Versetzungen in Kristallen sind nach wie vor Objekt heftiger laufender Forschung - wer's nicht glaubt, geht in die Bibliothek und guckt mal in ein Exemplar des "[Philosophical Magazine](#)", kurz und liebevoll "**Phil. Mag.**" genannt, eines der ältesten Wissenschaftsmagazine überhaupt (möglicherweise **das** Älteste). Die Titel der Arbeiten sprechen für sich.

Mit unseren vertieften Kenntnissen über die Eigenschaften von Versetzungen bewaffnet, können wir jetzt das paradigmatische Experiment zur plastischen Verformung verstehen - den **Zugversuch am Einkristall**.

8.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 8.1: Plastische Verformung und Versetzungen

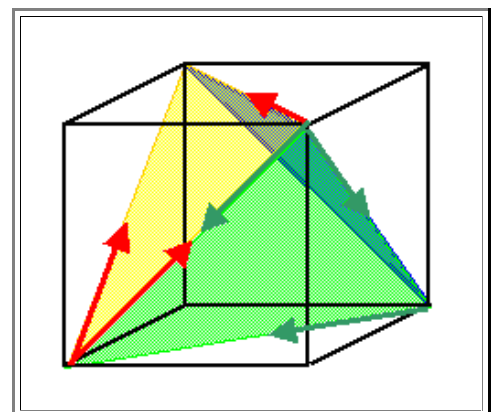
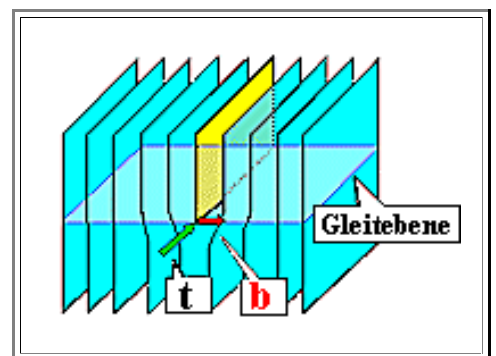
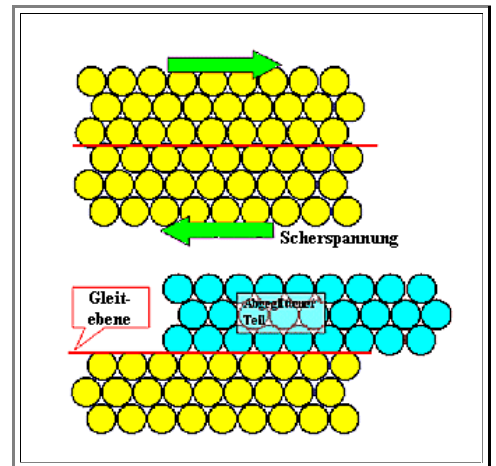
Plastische Verformung kann immer nur durch blockweises Abgleiten verstanden werden (und nicht etwa durch individuelle Atombewegungen).

- Ein direkter Mechanismus - wie gezeigt - würde Scherspannungen in der Größenordnung von ganz grob **10 %** des **E**- oder **G**-Moduls benötigen.
- Reale Kristalle verformen sich aber schon plastisch bei Spannungen, die um mehrere Größenordnungen kleiner sind!
- Die entscheidende Frage ist: Was bestimmt die Fließgrenze **R_p**, d.h. die minimale mechanische Spannung, ab der plastische Verformung beginnt. **R_p** ist im übrigen (bis auf einen Zahlenfaktor) so ziemlich dasselbe wie "Härte".
- Konsequenz:** Plastische Verformung erfolgt **immer** durch die (Erzeugung und) Bewegung von Versetzungen.

Versetzungen sind im Prinzip simple eindimensionale Defekte, trotzdem ist plastische Verformung mit Versetzungen ein sehr komplexer Vorgang.

Wichtige Eigenschaften von Versetzungen sind:

- Charakterisierung durch Burgesvektor **b** (i.d.R. kleinstmöglicher Translationsvektor des **Gitters**) und Linienvektor **t**.
- Versetzungsbewegung erfolgt in der durch **b** und **t** aufgespannten Gleitebene. Gleitebenen sind i.d.R. die dichtest gepackten Ebenen des **Kristalls**. Damit sind die möglichen Versetzungsstrukturen und Verformungen geometrisch eingeschränkt.
- Beliebige dreidimensionale plastische Verformung benötigt mindestens **5 Gleitsysteme** = kristallographisch verschiedene Kombinationen von Burgersvektor und Gleitebene. In **fcc** Kristallen gibt es **12** Gleitsysteme (**4** Ebenen × je drei **b** - Vektoren; Bild rechts).
- Die Linienenergie einer Versetzung ist $\approx Gb^2 \approx 5 \text{ eV} / |b|$; Versetzungen sind damit niemals Gleichgewichtsdefekte. Der Kristall wird deshalb versuchen, die Gesamtlänge aller Versetzungen, d.h. die Versetzungsdichte **p_{Ver}** zu minimieren.
- Versetzungen können nicht im Kristall enden, sondern nur an anderen Defekten und auf Oberflächen / Grenzflächen.
- Scherspannungen in der Gleitbenen üben auf die Versetzung eine Kraft **F_V** senkrecht zur Linienrichtung aus; die Versetzung wird sich bewegen, sobald diese Kraft eine gewisse Mindestgröße überschreitet. Die Kraft pro Längeneinheit ist durch die nebenstehende einfache Formel hinreichend gut gegeben.



$$\frac{F_V}{l} = \tau \cdot b$$

Damit ist folgender Satz "bewiesen"

Plastische Verformung erfolgt sobald in den verfügbaren Gleitebenen eine kritische Scherspannung τ_{krit} überschritten wird

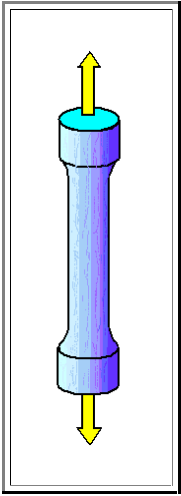
- Diese kritische Scherspannung bestimmt ziemlich unmittelbar die Fließgrenze R_p ; sie kann in weiten Grenzen durch geeignete Eingriffe in das Gefüge manipuliert werden.
- Optimierung von τ_{krit} ist die Grundlage der gesamten Metallurgie und damit der Zivilisation.



8.2 Einkristallverformung als Modell

8.2.1 Beobachtungen und Interpretation

Wir haben jetzt die wichtigsten Zutaten zusammen, um das paradigmatische Experiment der plastischen Verformung durchführen zu können, nämlich den **Zugversuch am Einkristall**.



- Beim Erhöhen der Zugspannung σ wird irgendwann der Punkt erreicht, an dem die kritische Scherspannung, die zur Bewegung einer Versetzung notwendig ist, auf *einem* der vorliegenden Gleitsysteme erreicht ist.
- Die dort wirkende Spannung ist im wesentlichen durch die schon früher abgeleitete Formel gegeben:

$$\tau = \frac{\sigma}{2} \cdot \sin 2\theta$$

- θ war der Winkel zwischen Zugrichtung und Ebene; für die exakte Formel siehe den Link.
- Die maximale Scherspannung wird also auf derjenigen Gleitebene vorliegen, die am nächsten an $\theta = 45^\circ$ kommt.
- Die auf die dort vorhandenen Versetzungen wirkende Kraft F_V pro Längeneinheit war

$$F_V = \tau \cdot b$$

- Die jetzt anlaufende plastische Verformung definiert die Fließgrenze R_p im Spannungs-Dehnungsdiagramm.

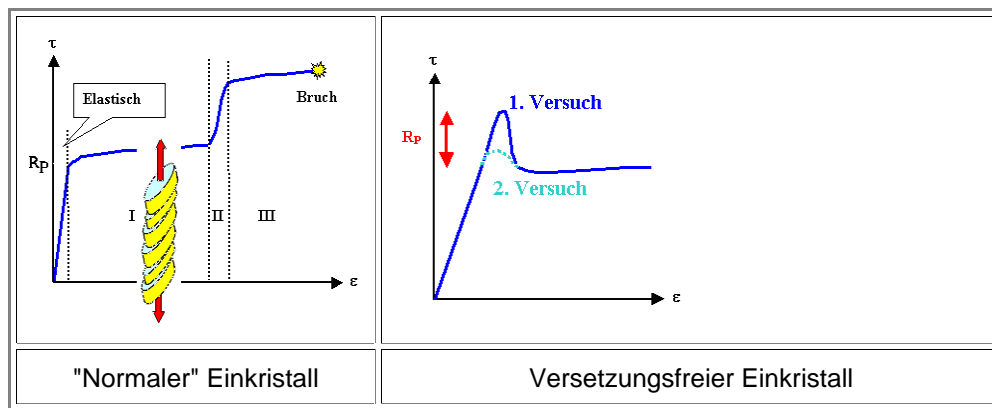
Falls wir unseren Einkristall willkürlich zur Zugrichtung orientiert haben, kann es natürlich sein, daß mehrere Gleitebenen sehr ähnliche Winkel zur Zugrichtung haben, und der Prozeß der Versetzungsgleitung dann auf mehreren Ebenen simultan einsetzt.

- Falls wir hochsymmetrische Kristallrichtungen, z.B. $\langle 100 \rangle$ in Zugrichtung orientieren, wird das mit Sicherheit passieren (Warum wohl?)
- Die gemessene Fließgrenze R_p wird natürlich etwas von der Orientierung abhängen; den kleinstmöglichen Wert bekommen wir, falls zufällig eine der Gleitebenen unter 45° zur Zugrichtung stand.

Um eindeutige Verhältnisse zu bekommen, suchen wir uns deshalb eine Richtung bei der nur *eine* Gleitebene möglichst unter 45° zur Zugrichtung steht, und alle anderen unter Winkeln, die möglichst verschieden sind von 45° .

- Dann wird τ_{krit} auf einer Gleitebenen viel früher erreicht als auf den anderen.
- Diese optimale Richtung zu finden ist gar nicht ganz einfach; für **fcc** Kristalle mit ihren 12 Gleitsystemen ist es die $\langle 123 \rangle$ Richtung.

Was wir jetzt erhalten, sieht *schematisch* etwa so aus (wobei wir statt σ gleich τ auf der bevorzugten Gleitebene auftragen).



Wie ein (leicht) verformter $\langle 123 \rangle$ Cu Einkristall *wirklich* aussieht, ist [im Link gezeigt](#).

Sobald τ_{krit} auf der bevorzugten Gleitebene erreicht ist - das in dieser Auftragung natürlich identisch ist zu R_p - beginnt *Versetzungsbewegung* und insbesondere auch *Versetzungsmultiplikation*, und damit *plastische Verformung*. Nur kleine Zuwächse an Spannung werden benötigt, um große Verformungen zu erzielen.

Falls ursprünglich keine oder nur wenige Versetzungen vorhanden sind, nützt das nix - wir müssen erst Versetzungen erzeugen. Der vordere Teil der Kurve sieht dann so aus wie *rechts* gezeigt; wir beobachten einen mehr oder weniger großen "Peak" um R_p .

In anderen Worten: Wir brauchen erst etwas überhöhte Spannungen um einige Versetzungen (an der Oberfläche) zu erzeugen. Sobald eine genügende Anzahl vorhanden ist, beginnt die lawinenartige Vermehrung im Volumen, und wir können die Spannung jetzt wieder senken um eine vorgegebene Verformungsgeschwindigkeit einzuhalten.

Beenden wir die Verformung nach Durchlaufen des "Peaks" der Verformungskurve und machen mit dieser Probe jetzt einen **2. Zugversuch**, ist der Peak deutlich kleiner. Das ist klar: Wir müssen jetzt ja nicht mehr erst Versetzungen machen; es sind ja vom erstenmal her noch genügend viel vorhanden. Damit ist aber auch klar: Die Spannungs-Dehnungskurve unseres Kristalls hängt von seiner **Vorgeschichte** ab, die wir ja nicht immer kennen.

Damit wird plastische Verformung in der Praxis nicht gerade einfacher. Letztlich ist aber das was geschene wird, immer eine Funktion des Grundmaterials *und* seines Gefüges. Ein und derselbe Stahl - das Grundmaterials - kann je nach Gefüge einen weiten plastischen Eigenschaftsbereich haben.

Die Probe verformt sich, indem sich ganze Blöcke immer auf denselben Ebenen (*nicht vergessen*, daß "die" Ebene (**hkl**) den *kompletten Satz* an entsprechenden Ebenen des Kristalls meint!) gegeneinander verschieben (weil sehr viele Versetzungen auf derselben Ebene durchgelaufen sind).

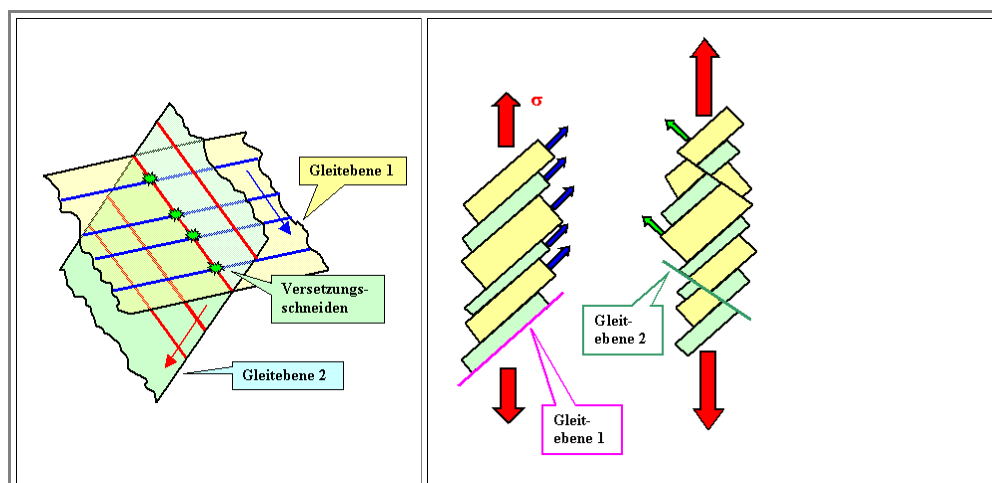
Wir verstehen jetzt die *früher schon postulierte* "Stufenstruktur" der Probenoberfläche.

Der Bereich der Spannungs- Dehnungskurve, in dem plastische Verformung, sobald begonnen, sehr einfach verläuft, wird "**Bereich I**" genannt. Es ist der Bereich der **Einfachgleitung**.

Es folgen die Bereiche **II** und **III**, in denen die Probe abwechselnd "hart" und wieder "weich" wird, anschließend bricht sie.

Was geschieht? Im Prinzip einfach zu verstehen. Mit zunehmender Spannung wird gelegentlich die kritische Scherspannung in einem anderen, nicht so günstig orientierten Gleitsystem erreicht. Versetzungen in diesem System laufen los und vermehren sich.

Wir haben jetzt **Mehrfachgleitung**. Mindestens zwei Sorten von Versetzungen auf verschiedenen Ebenen müssen sich schneiden, gegenseitig durchdringen wie unten gezeigt - und das ist schwer.



Die Versetzungen behindern sich gegenseitig, sie sind nicht mehr leicht beweglich. Die Abgleitung erfolgt jetzt auf mehreren Ebenen, dementsprechend kompliziert wird die Oberflächenstruktur - das rechte Bild vermittelt einen Eindruck von Doppelgleitung im linken Teil.

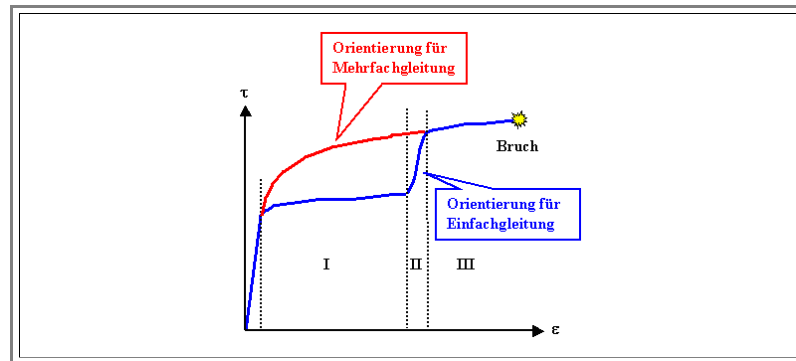
- Man muß die Spannung jetzt kräftig erhöhen, bevor die Versetzungen sich losreißen können und die Verformung wieder mit wenig Spannungszuwachs weiter geht, d.h. der "weiche" Bereich III erreicht wird.

Die Probe wird lang und länger, und selbstverständlich gleichzeitig **dünn**er.

- Das hat **nichts** mit der Querkontraktion im elastischen Bereich zu tun, sondern ist eine schlichte Konsequenz aus der Tatsache, daß plastische Verformung das Volumen der Probe nicht ändern kann.
- Irgendwann wird die Probe brechen - der erste Hauptsatz der Materialwissenschaft ist unbittlich. Dieser **duktile Bruch** verläuft aber nach anderen Kriterien als der bereits behandelte Sprödbbruch.
- Wir wollen ihn aber hier nicht behandeln. Mehr dazu in diesem Modul.

Abschließend betrachten wir was geschieht, falls wir den Einkristall so orientieren, daß von Anfang Mehrfachgleitung stattfindet - z.B. auf drei Ebenen für einen $\{111\}$ orientierten fcc Kristall (warum?).

- Versetzungsbewegung auf mehreren Ebenen und damit gegenseitige Behinderung setzt gleichzeitig ein - wir erhalten unmittelbar den Bereich II der **Verformungskurve**. Wir erwarten (und erhalten) folgendes Spannungs-Dehnungsdiagramm



Einfach genug. Aber eine Moral aus dieser Geschichte halten wir doch fest: Der Versuch mit den **komplizierteren** Bedingungen liefert die **einfachere** Kurve.

- Das ist eine allgemeine Beobachtung bei Kristallen: Komplexes anisotropes Verhalten "mittelt sich weg" bei geeigneter Versuchsführung oder in Polykristallen. Das ist zwar sehr vorteilhaft für technische Anwendungen, kann aber Einfachheit vortäuschen, die in Wahrheit gar nicht da ist.

.Eigentlich müßte dem Studierenden spätestens jetzt eine kleine Unstimmigkeit in den Bildern in diesem Modul aufgefallen sein

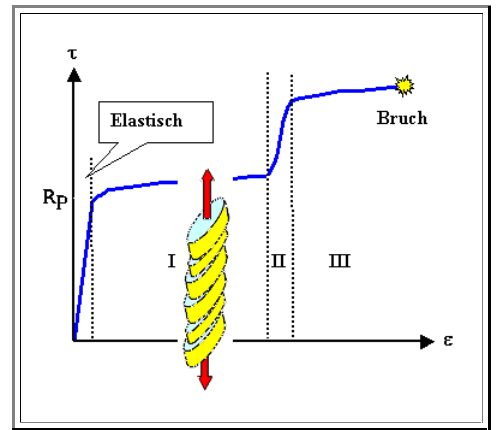
- Nein?** - dann sollten Sie vielleicht mal zu der früher gezeigten Verformungskurven zurückspringen.
- Ja?** Die Erklärung findet sich dann im Link.

8.2.2 Merkpunkte zu Kapitel 8.2: Einkristallverformung als Modell

Bei einem für **Einfachgleitung** orientiertem Einkristall ($\langle 123 \rangle$ Orientierung für **fcc** Gitter) wird bei Erhöhen der Spannung zunächst nur auf einer Gleitebene τ_{krit} überschritten.

Obwohl nur von geringer praktischer Bedeutung, zeigt der Versuch sehr deutlich was bis zum Bruch geschieht:

- Elastische Verformung bis zu R_p , d.h. bis zum Erreichen von τ_{krit} auf der "günstig" orientierten Gleitebene.
- "Weiches" Verhalten im Bereich **I**, da Versetzungen auf der betätigten Gleitebene jetzt laufen können und große plastische Verformung ermöglichen.
- Die blockweise Abgleitung ist (im Mikroskop) gut sichtbar.
- Verfestigung (d.h. "hartes" Verhalten) im Bereich **II**, weil durch die gestiegene Spannung jetzt auch andere Gleitsysteme betätigt werden, und die Versetzungen sich gegenseitig behindern, d.h. nicht mehr leicht laufen können.
- Entfestigung im Bereich **III** (Kristall ist wieder "weich"), weil bei den jetzt sehr hohen Spannungen Versetzungen sich von Hindernissen "losreißen" können.
- Schließlich Bruch - auch weil der Kristall jetzt sehr lang, und damit auch viel dünner geworden ist.

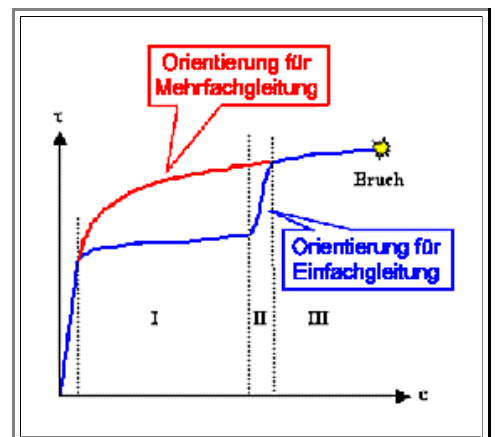


Damit ist auch klar, wie sich Einkristalle verformen, die so orientiert sind dass mehrere Gleitebenen gleichzeitig aktiviert werden (z.B. $\langle 100 \rangle$ Orientierung von **fcc** Gittern):

- Bereich **II** wird praktisch von Anfang an vorliegen.

Für Polykristalle, deren Körner "statistisch" orientiert sind, d.h. keine Vorzugsrichtungen haben, werden wir ähnliches Verhalten erwarten.

- Damit haben wir dann "klassische" Spannungs - Dehnungskurven von technischen Materialien *im Prinzip* verstanden!
- Dass die Realität noch erheblich komplizierter ist, versteht sich dabei von selbst.



8.3 Verfestigung

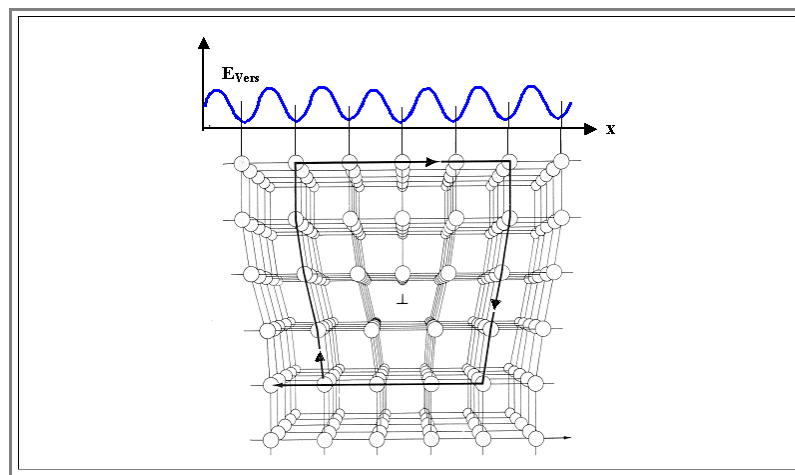
8.3.1 Intrinsische Fließgrenze

Vorbemerkungen

- Aus den vorhergehenden Kapiteln wurde deutlich, daß die plastische Verformung eines Kristalls ein sehr komplexes Phänomen ist.
 - Zwar kann plastische Verformung im Grunde vollständig verstanden werden durch die Eigenheiten der Wechselwirkung von Versetzungen mit mechanischen Spannungen im Material, aber in der Praxis nützt das nicht viel.
 - Der ingenieurmäßige Umgang mit plastischer Verformung benützt deshalb nach wie vor ganze Sätze von mechanischen Kenngrößen, die aus Zugversuchen und ähnlichen Experimenten ermittelt werden.
- Eine der wichtigsten Materialparameter ist zweifellos die Fließgrenze R_p . Wir wissen auch schon einiges über R_p :
 - Wir wissen wie wir es messen können, und welche geometrische Parameter die erhaltenen Werte etwas beeinflussen können.
 - Wir wissen, daß R_p bedingt ist durch das Erreichen einer kritischen Scherspannung auf einem Gleitsystem.
 - Wir ahnen, daß R_p durch das Gefüge massiv beeinflusst werden kann. Was passiert, beispielsweise, wenn eine laufende Versetzung auf ein Korngröße stößt? Was immer passiert, es wird die Versetzungsbewegung *behindern* und damit R_p tendenziell erhöhen.
- Indem wir R_p gezielt manipulieren, können wir ein Material "weicher" oder "härter" machen, mehr duktil oder mehr spröde, und darüber hinaus eventuell noch die Temperaturabhängigkeit der wichtigen Parameter ändern.
 - Dabei ist einsichtig, daß jede Maßnahme, die R_p ändert, alle anderen mechanischen und sonstigen Eigenschaften (und man kommt schnell über **20**) *auch* ändern kann.
 - Ein simples Beispiel: Einige Promille Kohlenstoff in **Fe** macht aus weichem Schmiedeeisen harten Stahl - aber gleichzeitig auch aus relativ korrosionsfestem Eisen einen leicht rostenden Stahl.
- Wie kann man R_p beeinflussen. Einsichtig ist: Jede Maßnahme, die Versetzungen die Bewegung erleichtert oder erschwert, wird Einfluß auf R_p nehmen.
 - Und das bedeutet, daß potentiell *jeder* Defekt - atomare Fehlstellen, andere Versetzungen, flächenhafte Defekte wie Korngrenzen und Volumendefekte, z.B. Ausscheidungen, Einfluß auf R_p nehmen können - und genau das tun sie auch.
- Im folgenden werden wir die wichtigsten Mechanismen kurz betrachten. Alle Scherspannungsangaben sind jetzt direkt auf die Gleitebene der Versetzung bezogen; wir haben damit immer die minimalen extern beobachtbaren Werte.

Intrinsische Fließgrenze

- Falls wir in Gedanken einen Einkristall verformen, der außer einigen Versetzungen keine anderen Defekte enthält, werden wir *trotzdem* eine Mindestspannung aufbringen müssen, bevor sich die Versetzungen bewegen.
 - Dies ist die **intrinsische Fließgrenze** τ_i ; sie ist eine Eigenschaft des jeweiligen *Ideal*kristalls. Man definiert sie als die Spannung, bei der eine Versetzung sich im Mittel mit einer Geschwindigkeit von **1 cm/s** bewegt (wie man das mißt lassen wir hier offen).
Die *intrinsische Fließgrenze* ist *temperaturabhängig*; sie wird mit zunehmender Temperatur kleiner.
- Woher kommt τ_i ?
 - Betrachten wir die Stufenversetzung in dem Bild unten und überlegen uns, wie sie sich bewegt.



- Die eingeschobene Halbebene muß gegen die Atome der Nachbarebene drücken; das erfordert Arbeit und damit potentielle Energie.
- Drückt sie mit ausreichend viel Kraft, wird die Konfiguration umschnappen, die Halbebene ist jetzt einen Burgersvektor weiter gelaufen. Energetisch stellt sich das als ein periodisches Potential dar - das sogenannte **Peierls Potential**; es ist im Bild oben schematisch dargestellt.
- Das Peierls Potential ist sicherlich eine Eigenschaft der Bindungen, und damit des intrinsischen Materials. Es gibt das absolute Minimum der Fließgrenze - mit weniger Spannung wird man keine Versetzung bewegen können.
- Das **Peierls Potential** oder die zugehörige **Peierls Spannung** kann recht klein sein, und ist dann schwer zu messen, da die nachfolgend besprochenen anderen Effekte höhere Fließgrenzen erzwingen.

8.3.2 Mischkristall-, Ausscheidungs- und Dispersionshärtung

Mischkristallhärtung

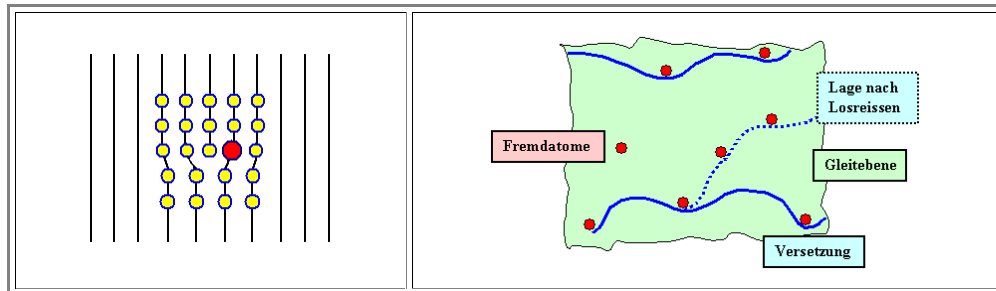
Die einfachste Methode, die Fließspannung R_p zu vergrößern, d.h. den Kristall härter zu machen, besteht im Einbau *extrinsischer* atomarer Fehlstellen, d.h. von substitutionellen oder interstitiellen Fremdatomen.

Das bekannteste Beispiel für Härtung mit *interstitiellen* Fremdatomen ist **C** in **Fe** - aus weichem Eisen wird harter Stahl. Weniger bekannt ist z.B. **O** in **Si** - damit wird **Si** bei hohen Temperaturen ebenfalls "härter" und es ist etwas einfacher, die für elektronische Bauelemente tödliche plastische Verformung zu vermeiden.

Zn in **Cu** oder **Cu** in **Al** sind Beispiele für Härtung mit *substitutionellen* Fremdatomen.

Man nennt diese Form der **Härtung** "**Mischkristallhärtung**"; ein nicht besonders glücklicher Name (welche Kristalle werden denn bei **C** in **Fe** "gemischt"?).

Wie funktioniert *Mischkristallhärtung* im Versetzungsbild? Zunächst machen wir uns klar, daß eine Versetzung, die auf ein Fremdatom trifft, dort lokal andere Bindungsverhältnisse der Atome spürt.



Damit kann es lokal schwieriger werden, den Versetzungskern zur nächsten Netzebene zu bewegen. Der Effekt ist, daß die Versetzung lokal etwas festhängt, sie ist "gepinnt" wie man im gebräuchlichen Denglisch sagt.

Liegt jetzt auf der Gleitebene eine Scherspannung vor, die die Peierls Spannung oder intrinsische Fließgrenze τ_i überschreitet, wird die Versetzung loslaufen - und zwischen den Fremdatomen kann sie das auch.

Aber an den Fremdatomen hängt sie fest. Als Gesamteffekt wird sie sich nur ausbauchen, wie oben rechts gezeigt. Erst bei *erhöhter* Spannung wird es ihr gelingen, sich von den Fremdatomen loszureißen.

Versetzungsbewegung erfolgt jetzt also unstetig, als eine Art Hindernislauf.

Um wie viel muß die Scherspannung in der Gleitebene (engl. "*resolved shear stress*") erhöht werden, damit die Versetzungen wieder beweglich werden?

Wir nennen diese zusätzlich notwendige Spannung τ_s ("s" steht für "solution"), eine genaue Analyse ergibt die Beziehung

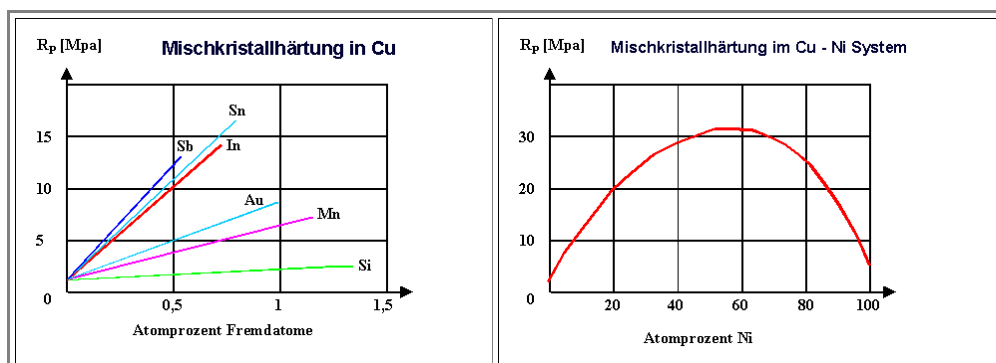
$$\tau_{MK} = k_{MK} \cdot (c_s)^{1/2}$$

Dabei ist c_s die Konzentration der Fremdatome, und k_s eine Proportionalitätskonstante.

Spannend ist natürlich k_s . Es ist eine *Materialkonstante*, die aber für jede Sorte Fremdatom anders sein wird. Manche Fremdatome werden große Wirkung zeigen, manche nur kleine. Einige Beispiele dazu

4% Cu in "normalem" **Al** erhöhen R_p auf ca. **180 MPa** ausgehend von einem stark schwankenden Wert von **(25.... 100) MPa**. Das ist eine Verdopplung bis Versiebenfachung; schon eine recht kräftige Härtung. Wir können bloß nicht ganz sicher sein, daß das **Cu** auch durchweg atomar gelöst ist.

Hier einige Messungen



- Die Wurzelabhängigkeit von der Konzentration ist bei den kleinen Konzentrationen im Bild links noch nicht richtig zu sehen, wohl aber bei großen Konzentrationen im Bild rechts.
- Für Eisen mit gelösten Fremdatomen (man nennt das dann auch Stahl) gibt es ein [sehr ähnliches Bild](#).

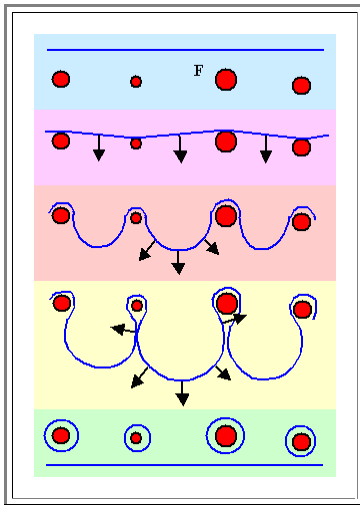
Ausscheidungs- und Dispersionshärtung

- Da atomare Defekte bereits sehr effektiv Versetzungsbewegung behindern können, ist es nicht verwunderlich, daß größere dreidimensionale Defekte das auch tun. Dies gilt insbesondere für Ausscheidungen und Dispersionspartikel.
- Ausscheidungen** sind, [wie bereits behandelt](#), kleine Teilchen einer zweiten Phase, die durch Agglomeration von Fremdatomen entstanden sind. Sie können also - je nach thermischer Behandlung und Phasendiagramm - wachsen und schrumpfen.
- Dispersionspartikel** sind Teilchen einer zweiten Phase, die schon in der Schmelze vorhanden waren; sie sitzen damit relativ unveränderlich im Wirtskristall.
- Beide **3-D** Defekte sind massive bis unüberwindliche Hindernisse für die Versetzungsbewegung, erhöhen also immer **R_p**.
- Die **zusätzlich** notwendige Spannung **τ_{Aus}** um Versetzungen durch den Kristall zu jagen, ist

$$\tau_{\text{Aus}} = \frac{2G \cdot b}{\langle l \rangle}$$

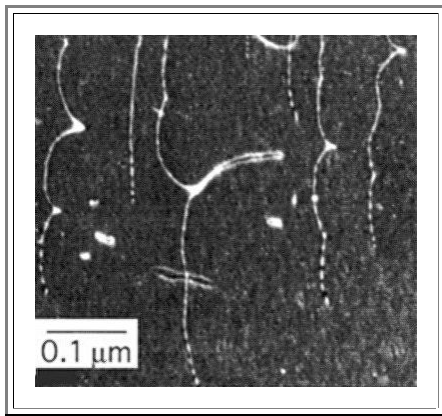
Mit **G** = Schermodul; **b** = Burgersvektor; **⟨l⟩** ist der mittlere Abstand zwischen den Ausscheidungen.

- Wieso bewegen sich Versetzungen **überhaupt** noch, falls Ausscheidungen **unüberwindliche** Hindernisse sein können?
- Aus dem gleichen Grund, der Eidechsen beweglich hält, selbst wenn man sie am Schwanz festhält: Sie lassen einen Teil ihrer selbst zurück. Wie das geht ist unten gezeigt.



- Die Versetzung kommt von oben und nähert sich einer Reihe von Ausscheidungen, an denen sie festgehalten wird.
- Die auf die Versetzung wirkende Kraft ist als schwarzer Pfeil an einigen Punkten eingezeichnet, sie [steht immer senkrecht](#) auf der Versetzungslinie.
- Die Versetzung baucht sich aus. Dabei zieht die in der Gleitebene vorhandene Scherspannung, die Linienenergie (die nicht umsonst die Dimension einer Kraft hat, nämlich Energie pro **cm**, und deswegen auch **Linienenergie** heißt), zieht zurück. Falls die Scherspannung zu klein ist, bleibt die Versetzung ausgebaucht liegen.
- Falls die Scherspannung aber ausreicht, um die vorletzte Konfiguration zu produzieren, werden sich benachbarte Ausbauchungen berühren und reagieren. Das Resultat ist ein Versetzungsring um die Ausscheidung, und eine regenerierte Versetzung, die der Ausscheidung ein Schnippchen geschlagen hat.
- Die Rechnung dazu ist relativ einfach und ergibt die obige Formel, die als wesentliche Kenngröße den mittleren Abstand **⟨l⟩** zwischen den Ausscheidungen hat.

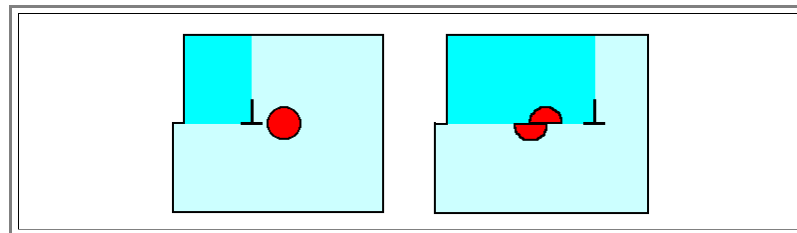
- Daß die Versetzungsbewegung tatsächlich so abläuft, zeigt das folgende elektronenmikroskopische Bild von A. Appel (**GKSS** Geesthacht)



- Die Versetzungen sind hier als weiße Linien zu sehen.
- Das Material ist eine **Ti - Al** Legierung, die seit einiger Zeit als neuer hochtemperaturfester Leichtmetallwerkstoff entwickelt wird; insbesondere für Turbinenanwendungen.
- Es ist sehr schön zu sehen, wie die Versetzungen sich um kleine (und hier nicht sichtbare) Hindernisse herumwinden; zwischen den Hindernissen sind sie ausgebaucht.
- Die weißen Flecken sind die Überbleibsel von Versetzungen, die sich losgerissen haben.

■ Aha! Man kann also **jedes** Material kräftig härten, indem man ganz viele kleine Ausscheidungen produziert. **Gemacht!** Im Prinzip: Ja -aber!

- Sind die Ausscheidungen zu klein, schneidet die Versetzung sie einfach durch. Die Abgleitung in der Ausscheidung erfolgt dann ausnahmsweise blockweise.



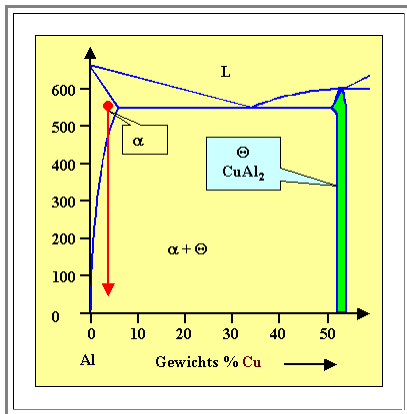
- Sind es zu viele Ausscheidungen, haben wir wahrscheinlich ein insgesamt ganz anderes Material, nicht nur einen härteren Ausgangskristall.
 - Außerdem - wie machen wir das? **X %** irgendwas in ein Material eingebracht bildet nicht automatisch viele kleine Ausscheidungen, nur weil wir das gerne hätten.
- Für eine gegebene Konzentration an Fremdatomen wird es irgendein Optimum geben - eine machbare Mischung aus noch atomar gelösten Fremdatomen und ein Spektrum an Ausscheidungsgrößen das dann automatisch auch die mittleren Abstände bestimmt.
- Es ist dabei klar, daß beide Mechanismen sich nicht einfach addieren. Im Prinzip wird der Mechanismus mit der höchsten notwendigen Spannung das Verhalten dominieren. Der jeweils andere wird aber auch noch etwas beitragen, und sei es nur, die Versetzungsbewegung zu verlangsamen.

8.3.3 Eine Fallstudie

Der Einfluß von **Cu** in **Al** gibt ein sehr schönes und verhältnismäßig einfaches Beispiel für den Einfluß von atomar gelösten Fremdatomen und Ausscheidungen wechselnder Art und Größe auf **R_p**.

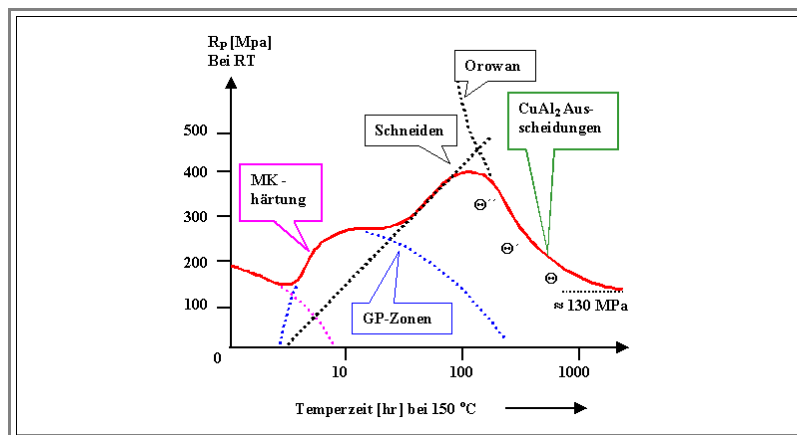
Dies ist eine Kurzfassung der entsprechenden Fallstudie aus dem [Buch von Ashby und Jones](#), eines der besten Lehrbücher zur mehr mechanisch orientierten Materialwissenschaft.

Wir nehmen **Al** mit **4 % Cu** (Gewichtsprozent). Um das **Cu** komplett atomar zu verteilen, halten wir die Legierung einige Zeit bei **T > 550 °C**.



- Das Phasendiagramm zeigt eindeutig, daß dann die Löslichkeit höher liegt als **4 %**.
- Anschließend wird **abgeschreckt**, (engl. "to quench"), d.h. so schnell als möglich abgekühlt - z.B. indem man die Proben in kaltes Wasser oder Öl fallen läßt.
- Danach bringen wir die Proben auf z.B. **150 °C** (sie werden **getempert**) und messen jetzt in regelmäßigen Zeitabständen (bei Raumtemperatur) **R_p** an einer Probe, die wir zu diesem Zweck entnehmen (und anschließend entsorgen). Tage und Wochen lang, eine Probe nach der anderen, bis wir keine mehr haben.
- Ein aufwendiges und langwieriges Experiment, insbesondere falls wir das ganze dann noch für andere Temperaturniveaus und **Cu** Konzentrationen wiederholen.

Was wir erhalten, sieht so aus:



R_p sinkt erst deutlich, steigt dann in zwei "Wellen" an, um dann langsam wieder zu sinken (man beachte die logarithmische Zeitskala). **Was geschieht?**

Das Phasendiagramm sagt uns, daß im thermodynamischen Gleichgewicht bei **150 °C** die Phase α (= **Al + ca. 0,1 % Cu**) und θ (= **CuAl₂**) nebeneinander vorliegen. Da wir sehr viel mehr **Al** als **Cu** haben, erwarten wir **CuAl₂**-Ausscheidungen in einer (**Al + 0,1 % Cu**) Matrix.

Wir starten aber mit **atomar** verteiltem **Cu**. Was wir an der **R_p(t)** Kurve ablesen können, ist der Weg ins Gleichgewicht, die **Kinetik** der **CuAl₂**-Ausscheidungsbildung und die Wirkung des sich ändernden Gefüges auf **R_p**.

Wie sich die Ausscheidungen bilden, können wir nicht ohne weiteres wissen. Hier kommt sie **Analytik** ins Spiel; insbesondere die Durchstrahlungselektronenmikroskopie (**TEM**) und diverse Röntgenmethoden.

Nach dem **R_p** Test untersuchen wir die Probe auf ihre exakte Mikrostruktur. Das Experiment ist jetzt eine Doktorarbeit - falls wir in der Lage sind, die gesamte Theorie noch anzuhängen, und damit die experimentellen Befunde zu erklären.

Was ist nun geschehen? Das ist - im großen ganzen - gar nicht schwer zu verstehen:

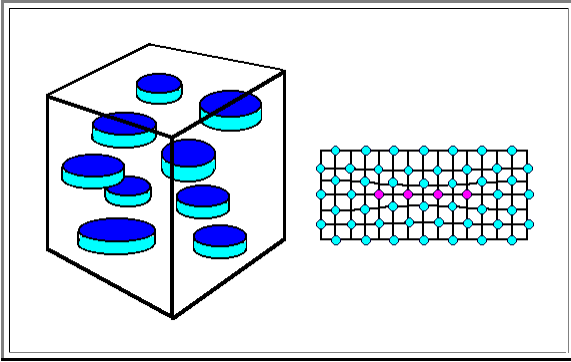
- Wir starten mit atomar gelösten Fremdatomen in relativ hoher Konzentration - wir erwarten damit ausgeprägte Mischkristallhärtung (engl. "Solution hardening") und damit ein erhebliches größeres **R_p** als in reinem **Al** zu Beginn der Messung.
- Ausscheidungsbildung heißt unumstößlich, daß **Cu** Atome durch das **Al** Gitter diffundieren müssen, so daß sie sich gegenseitig finden können. Jede einzelne Ausscheidung beginnt als "Zweier-Cluster" von **2 Cu** Atomen, wird zum Dreierpack - usw.

- Diese Kleinstagglomerate werden beim Versetzungsspinnung kaum wirkungsvoller sein können als einzelne Atome - aber ihre Konzentration ist nur die Hälfte bzw. **1/3** der atomaren **Cu** Konzentration. **R_p** wird dadurch zunächst **nur kleiner werden können**.

■ Mit langsam größer werdenden Ausscheidungen kommt eine Trendwende.

- Die Ausscheidungen haben eine Größe erreicht, mit der sie Versetzungen immer massiver behindern können, irgendwann sind sie trotz geringerer Dichte effektiver als die atomar gelösten **Cu** Atome - **R_p** steigt wieder an.
- Warten wir zu lange, werden große Ausscheidungen auf Kosten der kleineren wachsen (man nennt das "**Ostwald Reifung**"). Dadurch verringert sich die Dichte, **R_p** nimmt wieder ab und erreicht, falls wir lange genug warten, den intrinsischen Wert - das **Cu** ist jetzt völlig wirkungslos.

■ Das ist alles richtig, erklärt aber nicht die "Wellen" und die genaue Gestalt der Kurve. Um das zu verstehen müssen wir die **Details** der Ausscheidungsbildung studieren.



- Die erste Agglomeratsform, die sich bildet, ist etwas spezielles: Sogenannte **Gunnier-Preston Zonen** (immer abgekürzt als "**GP-zones**").
- Das sind, wie links gezeigt, winzige (Durchmesser im **10 nm** Bereich) **Cu**-Scheibchen in der **Al** Matrix, die das Gitter kräftig verspannen und Versetzungen ganz effektiv festhalten können.
- Sie sind verantwortlich für den Wiederanstieg von **R_p** und für die erste "Welle" in der Kurve.

■ Mit den **GP-Zonen** haben wir aber noch kein Gleichgewichts **CuAl₂**. Die Bildung dieser (großen) Ausscheidungen läuft, etwas überraschend, in **drei** Stufen:

- Zunächst bilden sich aus einigen **GP-zones** erste **CuAl₂** Ausscheidungen mit einer spezifischen Gitterstruktur, die zwar relativ gut ins **Al** Gitter paßt - aber nicht die Gleichwichtstruktur von **CuAl₂** ist. Diese **Θ''** genannte Phase wächst auf Kosten der **GP-zones**, die sich auflösen und das benötigte **Cu** freisetzen.
- Gleichzeitig beginnt an Versetzungen und Korngrenzen die Nukleation des "richtigen" **CuAl₂**, allerdings ist der wachsende Kristall noch ganz spezifisch in das **Al** Gitter eingebaut und stark verspannt. Diese **Θ'** Phase wächst langsam auf Kosten der **Θ''** Phase, die schließlich komplett verschwindet.
- Und das ganze noch einmal! **CuAl₂**, aber jetzt mit beliebiger Orientierung zum Wirtsgitter, beginnt an Korngrenzen und an den Ecken der **Θ'** Phase zu wachsen - jetzt relativ kugelförmig, da ohne Beziehung zum **Al** Gitter. Das ist die eigentliche **Θ** Phase. Die **Θ'** Phase verschwindet wieder.

■ Warum geht die **CuAl₂** Ausscheidungskinetik einen derart komplizierten Weg? Weil die **Oberflächenenergie** der Phasengrenze **CuAl₂ - Al** bei kleinen Ausscheidungen minimiert werden muß! Sonst ist **keine Keimbildung möglich**.

■ Die diversen **Θ** Phasen unterscheiden sich nicht sehr in ihrem "Festhaltevermögen" für Versetzungen. Da ihre Größe kontinuierlich zunimmt, wird der mittlere Abstand größer, und **R_p** sinkt kontinuierlich.

- Das **R_p(t)** Diagramm zeigt diese Stufen der Ausscheidungsbildung schematisch. Ebenfalls eingezeichnet sind die äußeren Spannungen, die man bräuchte um die jeweils vorliegenden Ausscheidungen zu schneiden, bzw. mit dem **Orowan Prozeß** zu umgehen.
- Es gibt ein deutliches Maximum bei einer Spannung, die etwa **dreimal** höher liegt als die ca. **130 MPa** intrinsische Festigkeit des Materials. Das ist ein beachtlicher Faktor!

■ Was würde passieren, wenn wir die Temperung bei ca. **40 °C** durchführen oder unser auf maximale Festigkeit optimiertes Produkt in den Tropen längere Zeit verwenden wollen? Vermutlich genau dasselbe - nur wird es entsprechend länger dauern. Wieviel länger, können wir versuchen abzuschätzen:

- Der zeitbestimmende Prozeß ist wahrscheinlich die Diffusion von **Cu** in **Al**. Wir können in etwa davon ausgehen, daß dieselben Zustände erreicht sind, falls die **Cu** Atome dieselben mittleren Distanzen zurückgelegt haben, d.h. dieselben **Diffusionslängen L** aufweisen.

■ Die Diffusionslänge **war**

$$L = (D \cdot t)^{1/2}$$

- Wir haben also für gleiche **Alterung**

$$\frac{L(T_1)}{L(T_2)} = 1 = \frac{D(T_1) \cdot t_1}{D(T_2) \cdot t_2} = \frac{t_1 \cdot \exp(-(H_M/kT_1))}{t_2 \cdot \exp(-(H_M/kT_2))} = \frac{t_1}{t_2} \cdot \exp\left(\frac{H_M}{k} (1/T_2 - 1/T_1)\right)$$

Der entscheidende Parameter ist also die [Wanderungsenergie](#) des **Cu** Atoms in der **Al** Matrix. Hier wird hoffentlich deutlich, warum Bildungs- und Wanderungsenergien so fundamental wichtige Größen sind.

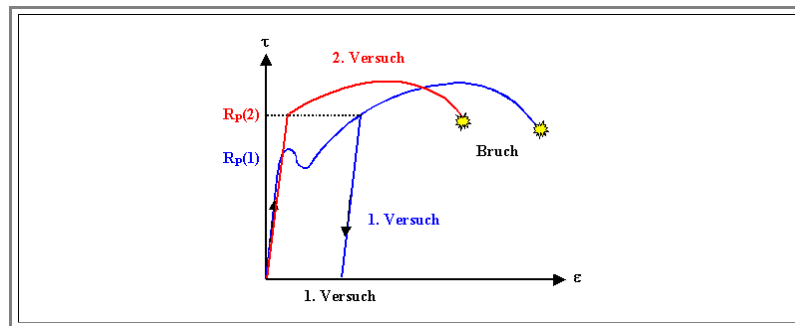
8.3.4 Verformungs- und Feinkornverfestigung

Verformungsverfestigung

Wir haben schon gesehen, daß Versetzungen auf einem Gleitsystem durch Versetzungen anderer Gleitsysteme in ihrer Bewegung behindert werden können.

- Dies gilt ganz allgemein: Versetzungen sind Quellen lokaler elastischer Spannungen und sie reagieren auf Spannungen - das heißt sie "sehen" sich. Egal ob sie sich abstoßen oder anziehen - sie tun sich schwer aneinander vorbei zu kommen.
- Kristalle mit hoher Versetzungsdichte müssen demzufolge eine **höhere** Fließspannung R_p haben als Kristalle mit niedrigen Versetzungsdichten.
- Das ist leicht zu überprüfen: Wir verformen eine Probe bis zu einem bestimmten Punkt und nehmen sie dann als **neue** Probe. Von der ursprünglichen Probe wissen wir schließlich auch nicht, was damit vorher schon alles passiert ist.

Die Verformungskurven, die wir erhalten werden, sehen etwa so aus:



- Es klappt also: Proben, die viel Versetzungen enthalten, sind "härter" als welche mit nur wenig Versetzungen.
- Aber Verformungsverfestigung ist tückisch. Sie hängt nicht nur von allen möglichen Parametern ab, sondern kann sich im Laufe der Zeit **g a n z l a n g s a m** ändern - hier liegt eine der Ursachen für mechanische Alterungsprozesse.
- Theorien müssen sich auf mehr oder weniger einfache Modelle beziehen - hier wird in der harten Forschung viel getan (und viel gestritten).
- Der allgemeinste und stark vereinfachte Ansatz gibt für die notwendige Spannung τ_{VV} um Versetzungsbewegung in Anwesenheit anderer Versetzungen aufrecht zu erhalten

$$\tau_{VV} \approx 0,2 \cdot G \cdot b \cdot (\rho_V)^{1/2}$$

- Mit G = Schermodul, b = Burgervektor; ρ_V ist die Versetzungsdichte.

Verformungsverfestigung ist uns allen geläufig. Wer hat nicht schon eine Büroklammer so lange hin-und-her gebogen, bis sie bricht.

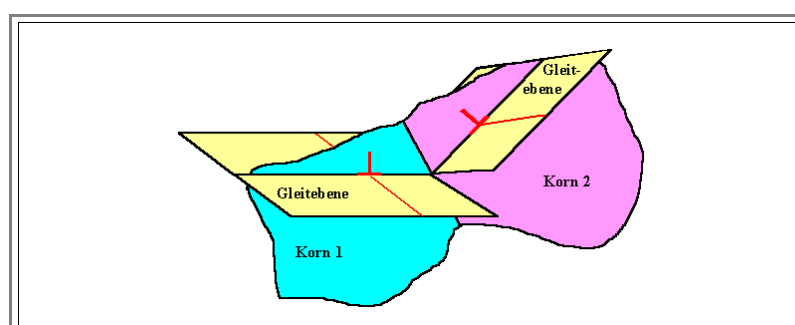
- Das ist das obige Experiment - nur daß wir nicht ziehen, sondern biegen, also mehrachsige Spannungen bemühen.

Die Vorgänge bei sehr hohen Versetzungsdichten werden maßlos kompliziert - früher oder später erfolgt der Bruch.

Feinkornhärtung

Bisher haben wir nicht berücksichtigt, daß nahezu alle reale Strukturmaterialien **Polykristalle** sind. Die Frage ist also: Wie überträgt sich die Verformung in einem Korn auf das Nachbarkorn?

- Können Versetzungen durch mehrere Körner durchlaufen? Im Prinzip nicht! Die Zeichnung zeigt warum



Der Wechsel von einer Gleitebene zu einer anderen über die Korngrenze hinweg ist nicht möglich. Was allenfalls geschieht ist, daß eine Versetzung an der Korngrenze absorbiert wird, und eine neue Versetzung auf der anderen Seite emittiert wird

- Verformung erfolgt jetzt so, daß jedes Korn **für sich** auf die in seinen Gleitsystemen vorliegende Spannung reagiert: d.h. jedes Korn verformt sich - im Prinzip - individuell.
- Da die Körner bald nicht mehr zusammenpassen würden, treten an den Korngrenzen große Spannungen auf, die sich den äußeren Spannungen überlagern und zusätzlich Verformung bewirken, die den Zusammenhalt der Körner ermöglicht.

Letztlich sind Korngrenzen sowohl sehr effektive Hindernisse für Versetzungen, als auch effektive Quellen. In jedem Fall wird eine zusätzliche Spannung τ_{KG} benötigt, um Verformung des ganzen Kristalls zu gewährleisten.

- In einer simplen Näherung, der **Hall - Petch - Beziehung**, gilt .

$$\tau_{KG} \approx \frac{k_{KG}}{\langle d \rangle^{1/2}}$$

- Mit k_{KG} = Materialkonstante und $\langle d \rangle$ = mittlere Korngröße.

- Ein feinkörniges Material ist also "härter" als ein grobkörniges.

Die Spannungs - Dehnungskurven von Polykristallen sehen naturgemäß ganz anders aus als die von Einkristallen.

- Der Beginn der plastischen Verformung ist nicht sauber definiert - die kritische Fließspannung ist in einigen "günstig" orientierten Körnern früher erreicht als in anderen.
- Die Versetzungsbewegung ist durch Korngrenzen von Anfang an behindert - es gibt keinen "weichen" [Bereich I](#) wie bei Einkristallen. Wir erhalten die typischen [Verformungsdiagramme realer Materialien](#).

8.3.5 Erholung und Gesamtschau

Rekristallisation und Erholung

- Mit zunehmender Verformung steigt die Versetzungsdichte, das Material wird härter und ist näher am endgültigen Bruch.
 - Falls wir die Vorgeschichte eines Stückes Stahl oder Aluminium nicht kennen, haben wir also ein Problem - wir wissen nicht, über wieviel "*Verformungsreserven*" das Material noch verfügt.
 - Wir können natürlich testen - mit einfachen Härtemessungen, oder mit aufwendigeren Methoden.
- Wir können das Material aber - im Prinzip - auch **rekristallisieren**. Dazu müssen wir es nur genügend heiß machen.
 - Defekte werden ausheilen, Körner wachsen, das Material **erholt** sich. Zum Schluß werden wir uns dem möglichen *Meta*gleichgewicht - möglichst wenig Defekte - wieder genähert haben.
 - Damit haben wir entweder wieder ein brauchbares Material - oder wir haben die vom Hersteller mühsam eingestellten Eigenschaften zerstört.
- Was ist das Kriterium für Erholung, wie hoch muß man mit der Temperatur gehen?
 - Ein Blick ins Phasendiagramm hilft. Falls man eine Phasengrenze überschreitet, geschieht was immer auch das Phasendiagramm verlangt.
 - Falls wir, für den einfachsten Fall, ein ziemlich reines Metall betrachten (ohne Änderung des Gittertyps beim Aufheizen, also nicht z.B. **Fe**) gibt es ein einfaches Kriterium:
 - *Erholung benötigt mobile intrinsische atomare Fehlstellen, in Metallen also Leerstellen.*
 - Wir müssen also so weit aufheizen, daß nennenswerte Selbstdiffusion stattfinden kann.

Zusammenfassung und Gesamtschau

- Plastische Verformung von Kristallen ist ein komplizierter Prozeß, doch kann er in allen Details prinzipiell verstanden werden durch eine Betrachtung der Wechselwirkung von Versetzungen mit anderen Defekten.
 - Die diversen Beiträge von Gitter und Defekten zu der Fließgrenze **R_p** wurden in den vorhergehenden Unterkapiteln kurz dargestellt, der Gesamteffekt besteht aus einer *nichtlinearen* Überlagerung aller Effekte, wir haben
- $$R_p = R_p(\tau_i, \tau_{MK}, \tau_{Aus}, \tau_{VV}, \tau_{KG})$$
- Dabei sind die meisten Variablen eine Funktionen der Verformung ϵ die sie beschreiben, der Temperatur, und möglicherweise auch noch der Zeit.
 - Es ist schon erstaunlich, daß eine Unzahl von metallischen Werkstoffen mit optimierten Verformungseigenschaften entwickelt werden konnten, ohne die geringste (bzw. völlig falsche Vorstellungen) über die Mechanismen der Verformung und den Wirkmechanismus der diversen Rezepte zur Eigenschaftsverbesserung!

8.3.6 Merkpunkte zu Kapitel 8.3: Verfestigung

Die kritische Scherspannung τ_{krit} , ab der plastische Verformung einsetzt, kann durch geeignete Maßnahmen in weiten Grenzen manipuliert werden.

- Sie ist zunächst bestimmt durch die intrinsische Fließgrenze τ_i des (perfekten) Materials - eine Art Materialkonstante.

Generell gilt: Alle Arten von Gitterdefekten können Versetzungen festhalten ("pinnen")

- Wie stark **ein** Defekt **eine** Versetzung "pinnt", hängt von Art, Größe und Gestalt des Defektes ab
- Wie stark **alle** Defekte **alle** Versetzungen "pinnen", hängt darüberhinaus noch von den Defekt**konzentrationen** und der Versetzungskonfiguration und -dichte ab.

Als **Mischkristallhärtung** bezeichnet man den Anteil τ_{MK} , der von atomar gelösten interstitiellen oder substitutionellen Fremdatomen herkommt

- Als paradigmatisches Beispiel mag **0.x % Kohlenstoff** im sonst recht weichen (Schmiede)eisen dienen: Wir erhalten harten **Stahl** schon für **$x < 0.5\%$** !
- Der Zuwachs τ_{MK} an kritischer Schubspannung ist i.a. proportional zur Wurzel aus der Konzentration der **AF**.

Ausscheidungshärtung arbeitet entsprechend mit Ausscheidungen der zuvor atomar gelösten atomaren Fehlstellen.

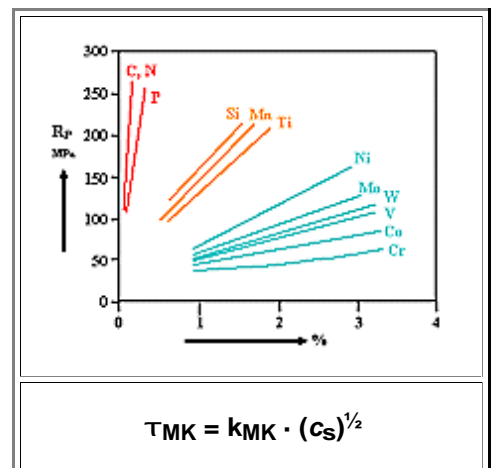
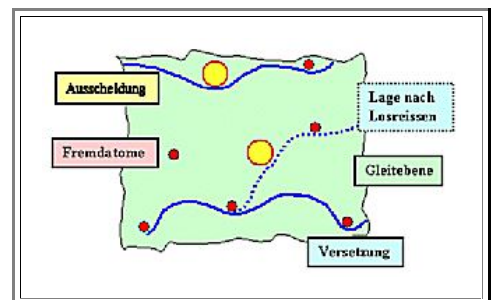
- Ausscheidungen behindern Versetzungsbewegung zwar i.d.R. weitaus effektiver als atomare Defekte, dafür ist ihre Dichte aber automatisch weitaus geringer
- Der Zuwachs τ_{Aus} an kritischer Schubspannung ist i.a. proportional zum Kehrwert des mittleren Abstands $\langle d \rangle$ zwischen den Ausscheidungen

Verformungs- und Feinkornverfestigung nutzt **Versetzungen** und **Korngrenzen** als Hindernisse für die Versetzungsbewegung

- Viele Versetzungen erhält man durch plastische Verformung. Vorverformtes Material ist daher härter als jungfräuliches - aber es bricht auch früher! Der Zuwachs τ_{VV} ist proportional zur Wurzel aus der Versetzungsdichte ρ_V
- Kleine Körner erhöhen τ_{krit} erheblich um τ_{KG} , das umgekehrt proportional zur Wurzel aus mittlerer Korngröße $\langle d \rangle$ ist.

τ_{krit} = Funktion von:

- $\tau_{intrinsic}$ des Grundmaterial **plus:**
- Versetzungsdichte (= Vorgeschichte)
- Mittlere Korngröße
- Konzentration an Fremdatomen
- Konzentration, Art und Größe von Ausscheidungen



$$\tau_{Aus} = \frac{2G \cdot b}{\langle d \rangle}$$

$$\tau_{VV} \approx 0,2 \cdot G \cdot b \cdot (\rho_V)^{1/2}$$

$$\tau_{KG} \approx \frac{k_{KG}}{\langle d \rangle^{1/2}}$$

Die technische Frage ist nun: Wie stellt man das optimale Gefüge her?

Und wie erhält man es bei Temperprozessen, insbesondere beim Schweißen?

Denn bei hohen Temperaturen *erholt* sich das Material, d.h. Defektdichten werden kleiner, und deshalb Körner und Ausscheidungen größer.

**Schweißen ist ein komplexer
Prozeß**

**Die Schweißnaht wird
unvermeidlich andere
mechanische Eigenschaften
haben als das Grundmaterial.**

8.4 Steel

8.4.1 Plain Carbon Steels

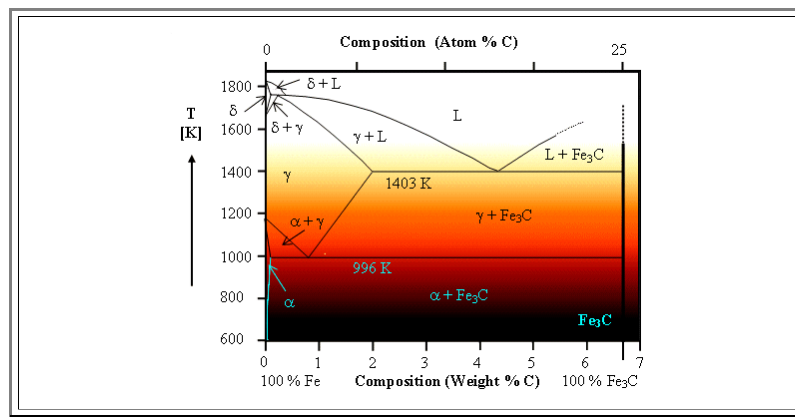
Some Preliminary Remarks

The (huge) Hyperscript "[Iron, Steel and Swords](#)" contains a lot about steel. Check it if you like

- ▶ The "**Iron Age**" lasted a long time. It actually should be called "**Steel** age", because *pure* iron is not only difficult to make, but has only limited use as a [structural material](#).
- **Steel** and **cast iron**, both **Fe - C** alloys or compounds, and not just *iron* made the difference to the bronze tools and weapons in use before the iron age. Note, however, that bronze products were used for a long time parallel to steel products.
- The beginning of the iron age in Northern Europe dates to about **800 BC**; one could debate if it ever really ended. The industrial revolution in the **19th** century has one of its deeper roots in the discovery of how steel could be mass produced; and the car industry, for example, is still perfectly impossible without steel but quite possible without Silicon. The computer, of course, is perfectly impossible without **Si** - but does this mean that we are now in the **Silicon Age**?
- ▶ Iron technology was invented in the Mediterranean about **1500 BC**; present day knowledge ascribes its discovery to the **Hethites** from what is now Turkey.
- India and China also mastered iron technology in ancient times. It appears, however, that the Hethites were earlier by several hundred if not **1000** years. The Japanese, of course, had and still have a heavy cult around their steel swords for a long time, and there was some early iron technology in Africa, too.
- ▶ In the "Hyperscripts of AMAT", a growing number of modules deals with the history of iron and steel; in particular with the ancient paradigm of this material: the **(magical) sword**. These modules will give you an idea of what iron technology meant to our ancestors, and why your conception about it is probably totally wrong. Available are:
 - A short history of Iron and steel
 - [In German](#).
 - [In English](#) (the newer and occasionally updated version).
 - [Myths around making a sword](#) (In German; not for the faint of heart)
 - [The Ring of the Nibelung](#) (In German; Wagner's opera in the context of forging Siegfried's sword).
 - [Damascene Technology](#) (In English; contains many links to other sources).
 - [An early \(magical\) sword](#) (In English; shows the original and its reconstruction).
 - [Magical swords](#) (In German; What makes a sword magical - how is a Japanese sword made?).
- ▶ In this module, however, we will look at steel from a *scientific point of view*.
 - This is not easy: Steel is an extremely complicated material with an amazingly large number of variants; and new discoveries are still being made.
 - Here we will only look at some *basics*; this involves cutting corners and being a bit imprecise at times. To simplify things, we will treat carbon steels, alloy steels, and cast iron separately; even so this does not make much sense for many *real* steels.

The Iron - Carbon Phase Diagram

- ▶ The Iron - Carbon Phase Diagram is one of the most important diagrams of mankind - but not part of public education.
- Here is the important part:



What we see is:

- The color a smith sees at the temperature given (sort of). Notice the "[bright cherry red](#)" at the **996 K** boundary
- Absolutely **pure** iron changes from the α -phase (which has a **bcc** lattice) to the **fcc** γ -phase just below **1200 K** (**1180 K**, to be precise). Around **1700 K** it changes to the **bcc** δ -phase; at **1800 K** and some it melts.
- There is no β Phase ??? Well - β -ferrite is simply non-magnetic α -ferrite; here we can just forget about it.
- The situation is quite different with a little bit of carbon - somewhat more than **0.1 weight %**, say. Around the melting point tricky stuff is going on, which we will not consider any more.
- Below 996 K (= 723 °C)** the iron cannot dissolve all the **C** and we have some mixture of α -iron and **Fe₃C**.
- Above 996 K**, however, the γ -phase can keep quite a bit of **C** in solid solution up to a maximum of **2%** at **1403 K (= 1130 °C)**.
- At about **0.8 % C**, we have an [eutectoid](#) composition at a temperature of **966 K**, and around **4.5 %** we have a true eutectic composition at **1403 K**.
- The diagram extends only to about **6.7 % C**; at higher **C** concentration nothing of interest will be found. This means we are actually considering the **Fe - Fe₃C** phase diagram.
- If you wonder why so much happens with so little carbon, don't forget: At **6.7 weight %**, every fourth atom in the soup is a carbon atom; we have **25 atom %**!

All important true phases have (old) names; these are

- Cementite** (German: **Zementit**). The stoichiometric **Fe₃C** phase. It is a compound with a complicated lattice; it is rather hard and brittle.
- Ferrite** (German: **"Ferrit"**). The α -phase with the **bcc** lattice. If you want to be precise, you call it α - **ferrite**.
- Austenite** (German **"Austenit"**). The γ -phase with the **fcc** lattice.

Just to get you used to the facts of life concerning iron and steel, there are some more old-fashioned names still very much in use, and absolutely de rigueur for everybody who calls herself a materials scientist:

- Pearlite** (German: **Perlit**), the two-phase mixture obtained right below the eutectoid point at **0.8 % C** concentration - we will encounter it quite soon and excessively.
- Ledeburite** (German: **Ledeburit**); the two phase mixture obtained right below the eutectic point at **4.5 % C** concentration; we will not have much dealing with that because it should not exist in equilibrium at room temperature.
- Martensite** (German: **Martensit**); a kind of metastable version of **austenite** + carbon; but with a tetragonal lattice and different mechanical properties; this will exercise us a great deal.
- Bainite** (German: **Bainit**); a mixture of α - **ferrite** supersaturated with carbon and **cementite**, but in a (non-equilibrium) structure quite different from **pearlite**.

If you wonder why there are so many [strange names](#), consult the link.

Considering **cast iron**, the important part is the eutectic at around **4.4 % C**.

- At that concentration, casting at about **1400 K** is easy; and the temperature is so low that it was easily achieved in ancient times.
- But cast iron contains a lot of **carbon** (mostly in the form of **graphite**; which is not directly evident from the phase diagram), is brittle, and while employed in huge quantities, not what we are after. What we **are** after is **steel**.

Considering **steel**, the important part is the eutectoid reaction at about **0.8 % C**.

- If we cool this composition from a temperature larger than **996 K** ("bright cherry red"), it will completely ("congruently") solidify into a **Fe - Fe₃C** eutectic, i.e. a mixture of α -iron (i.e. **bcc** iron with a tiny bit of dissolved **C**) and cementite (i.e. **Fe₃C**).
- This mix is shown on the right; it is called "**pearlite**" (German: **Perlit**); the black lamellae are the **Fe₃C** parts; their thickness is a few μm . The name comes from the pearl-like luster of this material.



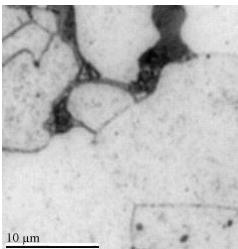
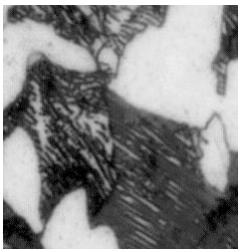
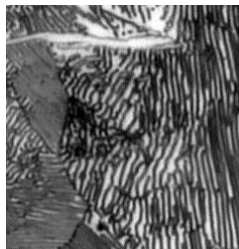
What do we get if we cool a composition somewhat poorer ("hypo") or richer ("hyper") in carbon than the eutectoid composition?

- At high temperatures just before the phase change takes place and for less carbon than **0.8 %** at the eutectoid point, we will have a **hypoeutectic** mixture of ferrite with practically no carbon and austenite with the eutectoid composition.
- Below the eutectoid temperature, the ferrite just stays ferrite, but the austenite turns into pearlite. We expect islands (= grains) of pearlite with its typical laminar structure embedded in ferrite.
- Conversely, if we have too much carbon, i.e. **hypereutectic** steel, we expect island (= grains) of pearlite embedded in cementite.

That is different from an **eutectic** reaction, where both components need to solidify. Here nothing needs to solidify, we have some grain structure with α and β grains, and the α grains could remain unchanged.

- We won't go into more details here, but you can look at an [illustration of the solidification](#) and phase change process in an illustration module.

What the structures (= [Gefüge](#)) you get look like is shown in the pictures below.

		
Ferrite and blackish Pearlite grains at 0.1 % C	Ferrite and more blackish Pearlite grains at 0.4 % C	Pearlite and (white) cementite at 1.3 % C .
<p>Interestingly, cementite seems to be black for hypoeutectic steel and white for hypereutectic steel. Six sources ignore the obvious problem with pictures like these. The resolution of the apparent paradox (probably) is as follows: Both, ferrite and cementite are "white". The black part comes from the boundaries between ferrite and cementite (a simple optical effect at high magnifications).</p>		

Now there is a first complication: If we start well above the eutectoid temperature of **996 K**, the composition of the $\alpha + \gamma$, or the $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ phase mix has to change according to the lever rule as the temperature decreases.

- It only can do so by **diffusion in the solid state**. But this is a relatively slow process, so we might expect that what we will get, will depend on the **cooling rate**. Only for very slow cooling will we obtain the "equilibrium" structure shown in the phase diagram.

What kind of mechanical properties do we expect? We have, after all, some kind of composite made from a relatively soft and ductile material (ferrite) and a hard and brittle material (cementite).

- As far as Young's modulus is concerned we could use the [rules derived for compound materials](#).
- But we are more interested in properties like hardness, yield stress, ultimate tensile strength, and maximum strain. The latter is a kind of direct measure for ductility. Since all these properties are "defect sensitive" (as we learned in chapter 8!), simple rules cannot exist. We only can make educated guesses.

We certainly would expect that an increasing cementite concentration would lead to an increase in hardness but to a concomitant loss of ductility (it becomes hard and brittle).

Let's see what we get. Some essential mechanical properties are shown on the right. Since not only the carbon concentration, but also other structural details determine what you get, the graphs give a whole range of properties for structures somewhere between "annealed" and "normalized".

"Annealed" and "normalized" refer to different standardized heat treatments designed to give comparable structures with respect to grain size and shape, and dislocation density.

"Annealed" is as close to equilibrium as possible. We have large grains and small dislocation densities. "Normalized" means that some heat treatment was used so that the history of the material (it might have been heavily deformed, for example), is essentially wiped out, but grain sizes are small and we are far from equilibrium.

The first graph shows the yield stress R_p (German: Fließgrenze) and the ultimate tensile strength R_M (German: maximale Zugfestigkeit).

We see that both increase with increasing carbon content, but the more important parameter R_p sort of tapers off and remains constant around **0.5 % C**.

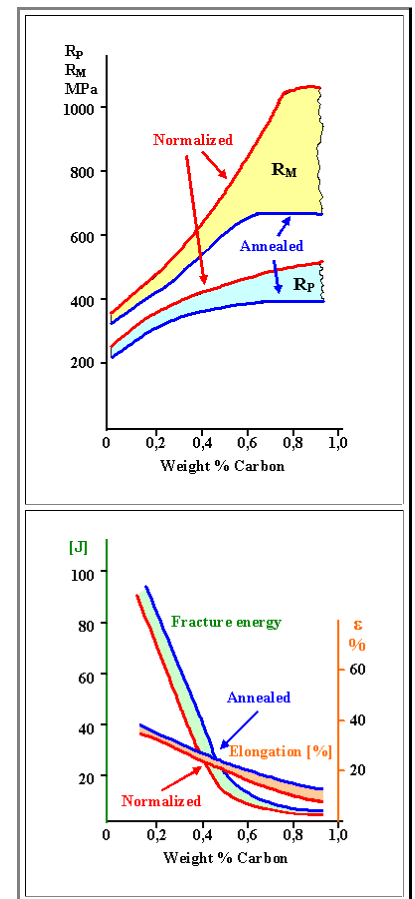
The second graph gives the maximum elongation that can be achieved in a tensile test and the impact energy or fracture energy (German: Zähigkeit).

The maximum elongation is a fairly direct measure of ductility; we see that the ductile behavior gets worse in a rather linear fashion with increasing carbon content.

It is pretty close to zero as soon as there is no longer a contingent matrix of ductile α - ferrite.

The impact energy is a fairly direct measure of "brittleness". Low energy means easy fracture - the material is brittle.

It decreases steeply, tapers off around around **0.5%**, and reaches a relatively constant low value for hypereutectic steels. Essentially, the fracture toughness is determined by the fracture properties of the cementite, which now forms a continuous skeleton with embedded pearlite grains [1](#).



Kinetics of the Eutectoid Phase Change

So much for the *simple* part. Iron-carbon compounds or **plain carbon steels** now become difficult for two major and related reasons:

1. The phase diagram from above does not show the *real* equilibrium structure - FeC_3 called *cementite* is *not* the phase with the absolute minimum of the free energy; that is actually *carbon*.

However, FeC_3 is metastable; it simply forms before pure **C** (= graphite) can develop; and it may take a long time before all FeC_3 is decomposed into **C**.

The real, i.e. true equilibrium phase diagram of **Fe** and **C**, however, looks a lot like the **C - FeC_3** from [above](#). Just take out the vertical line for stoichiometric FeC_3 , substitute "**C**" for " FeC_3 " everywhere, and shift the horizontal lines downwards a few **K**; leaving everything else the same (except for the "**L + graphite**" liquidus line, which goes up much steeper). If you can't imagine this, [look it up](#) in the link.

This has some consequences for **cast iron** (it is essentially the reason why we find pure graphite and not just cementite in cast iron as already [mentioned above](#))

2. The solubility of carbon in austenite is much larger than in ferrite. At temperatures somewhat higher than the "magical" **996 K**, austenite can easily accommodate any carbon concentration around the eutectoid concentration of **0.8%**.

Passing the eutectoid temperature during cooling now requires a radical change. Practically all the homogeneously dissolved carbon now has to go to the inhomogeneously distributed cementite - by diffusion, there is no other way.

This simply takes time, and if that time is *not* available, because the austenite is **quenched**, i.e. **rapidly cooled** (really rapidly at this point, with at least **1000 K/s** for hypoeutectics), something *new* happens.

The carbon stays in place - more or less - and this necessarily prevents pearlite and ferrite formation. Instead, a new lattice type is found, called "**martensite**". It is a body-centered [tetragonal lattice](#); essentially a **bcc** lattice elongated somewhat in one direction.

The transformation from the **fcc** austenite lattice to the **tetragonal** martensite lattice does not need long range diffusion (as, e.g., the transformation from the austenite lattice to pearlite).

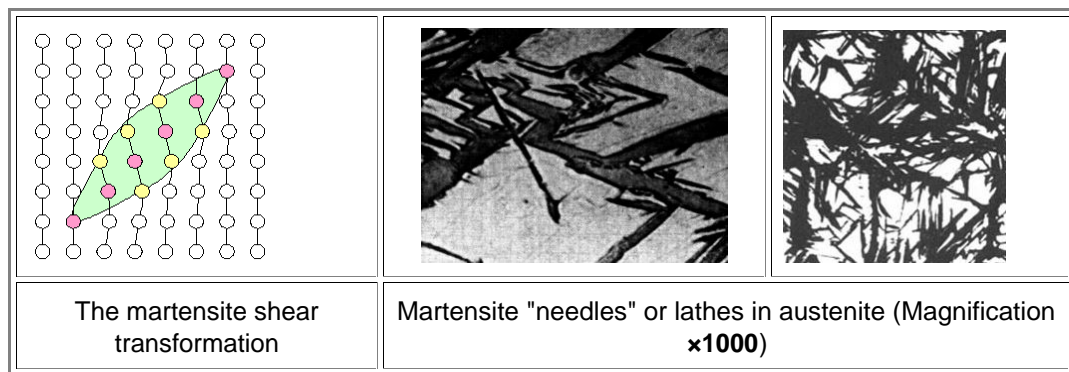
It takes place by a **shear process** (involving special dislocations); and all transformations of that kind are called **martensitic transformations**. There are many martensitic transformations in materials science.

It looks like martensitic transformations are easy - if you don't have to move atoms around, it could just happen!

Not so: Changing from one lattice type to another one will (almost) always involve a volume change. If there is no moving around of atoms, if nothing can "give", such a transformation will then automatically produce a lot of stress and strain, and thus requires plenty of energy. Martensitic transformations therefore are **difficult**; they only happen if there is a large driving force.

As a corollary, martensitic structures are rarely equilibrium structures; they are metastable at best. But that does not mean that they can last a long time at normal temperatures.

The pictures below illustrate what happens and what it looks like.



Looking at the schematic representation of the shear transformation; it is clear that the process is not easy, stores a lot of elastic energy, and tends to make thin needles or plates (called "**lathes**").

Pure martensite is soft and ductile. However, we don't have pure martensite; we have martensite with interstitially dissolved carbon - and this is an extremely hard and brittle substance.

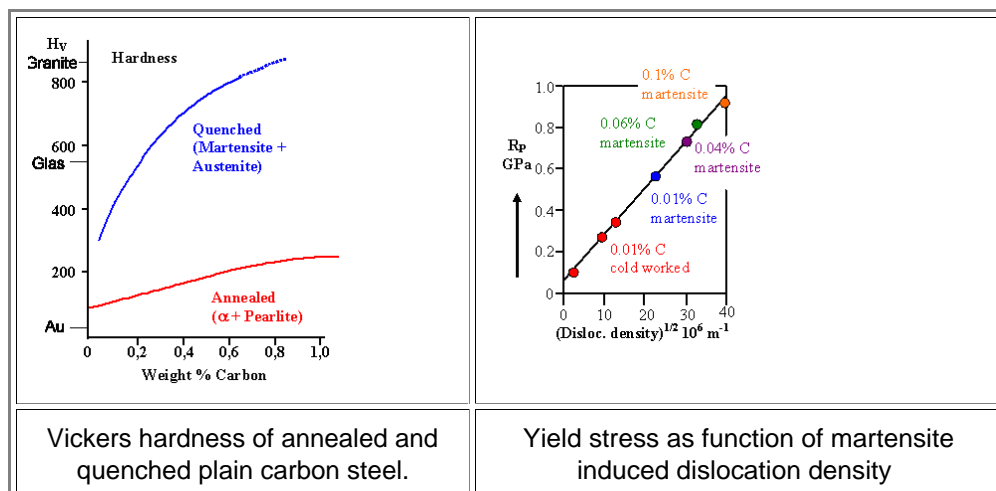
Hard martensite is of not much use by itself - but it is the key to things like "**magical swords**" or high strength steels

Look at the Vickers **hardness** diagram below to get an idea of how much better the edge of a Japanese swords - pure martensite - will be, compared to a regular decent steel.

If you want to know what "**hardness**" means in some detail - look up the link above. For steel, the Vickers hardness **H_V** is pretty much the same thing as the yield stress **R_p**; we have in a good approximation

$$R_p \approx 3.2 \cdot H_V$$

So in all the diagrams here or in books, you can always substitute hardness for yield stress and vice versa at least qualitatively. For numbers you have to watch out what kind of hardness (usually Vickers or Brinell) is given



Why is martensitic steel so **hard**? A better question is: Why is the **yield stress** so high, because this addresses basic mechanisms we learned about in chapter 8?

Above we said because carbon containing martensite is hard - but that is a bit of a tautology.

Do we need new mechanisms for raising the yield stress of a given material that we did not address in chapter 8?

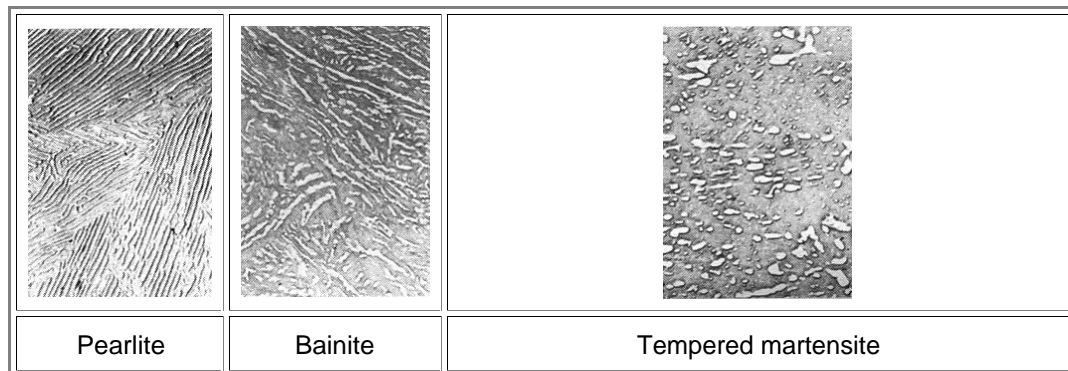
As you would guess: Not really! Martensite formation simply generates a high density of dislocations since a lot of (local) plastic deformation is needed to accommodate the martensite "lathes"

- Indeed, if we plot the yield stress (or hardness) versus the root of the dislocation density introduced by various martensitic structures, we obtain exactly the straight line we would expect from the discussion in [chapter 8.3.4](#)
- While this kind of knowledge is not (yet) very helpful if you actually *make* steel; it simply proves that we understand what is basically going on - and therefore also what can go wrong.

Steel Making Now and Then

- ▶ So, if you were an ancient smith and you would quench your red-hot sword blade in cold water, you might on occasion find that the edge of the sword is now extremely hard, while the interior is still tough, but far softer.
 - What has happened then is easy to see - for us: Only the surface near parts will cool down fast enough for martensite formation. The inner parts simply will stay hot longer and just produce pearlite with ferrite or cementite.
- ▶ But this will only work *on occasion*. Why it does not always work, you don't know. Your best guess would be that some magic is involved, or that some gods need to be in a good mood on quenching day, if things are to work out.
 - Because what you ancient smith - living sometime between **1500 BC to 1850 AD** - can't know, is that what you get also depends very much on the exact carbon content (which, whatever it was when you started, you changed a lot simply by forging the blade in your fire).
 - Even worse: What you get also depends a lot on all the other elements that your raw steel will contain in some small amounts. And on the temperature you quench from. And on the temperature you quench to. And on the liquid you use, not to mention if you agitate it or don't. And on the clay, or whatever you use to coat parts of the blade.
 - And no god, priest, nobleman, politician, philosopher, general, or feuilleton writer ever told you anything helpful for about **3000** years of steel technology; notwithstanding all the sacrifices, spells, offerings, prayers, tithes, etc. that you made or were forced to make, and their ever-present air of general superiority.
 - For all you know, and for all the bullshit they did tell you (try [Aristotle](#)): Some of your products might be good, some might be bad. And nobody really knew why.
- ▶ Thank ~~god~~ scientists and engineers, *we* don't have to slit the throat of some living being anymore so that some macho or tussy up in the heavens or down in the netherworld feels obligated to help us to produce good steel on occasion. *We* know almost everything there is to know about martensite formation in plain carbon steels. Not yet *everything* there is to know, but enough to turn martensite into full scale use for special steels. In particular we know *three* major tricks that help us to produce a wide variety of steels reproducibly and reliably:
 - 1. We can produce martensite with rather *low* cooling rates, too. All we have to do is to add some suitable elements (which will bring us to the [next subchapter](#) dealing with alloy steel). This will allow us to produce *homogeneous martensite* even in bulky steel. That's nice, but still not of much use.
 - 2. We can **anneal** the material in a well-defined way; i.e. heat it up again. Since martensite is only metastable, we can expect that at enhanced temperatures we will get some change to the stable cementite + ferrite mixture. If we do it right, we will retain some of the hardness of the martensite while gaining some of ductility of low-carbon steel.
 - 3. During cooling, we can keep the steel at some medium to high temperature for a while (this process is called **tempering** (from German)) - and produce yet another structure.
- ▶ For the second point, all that needs to be done is to get the carbon in the austenite mobile again, so it can form cementite and ferrite.
 - Obviously, you want to stay below the eutectoid temperature for this; **300 °C - 600 °C** is what you use.
 - You won't get pearlite + ferrite, however. You rather end up with small **FeC₃** (= cementite) particles in α -ferrite. Your grain size is also smaller, because you retain the small grain structure of the martensite.
 - What you are doing now is optimizing [precipitation hardening](#). The fine **FeC₃** particles make dislocation movement difficult (which gives a high yield stress and hardness), but do not completely prevent it (which keeps the material ductile).
- ▶ But don't "over-temper"! If the cementite particles get too coarse, you lose hardness without gaining much ductility anymore.
 - If you do it *just right*, you end up with **tempered steel**, a synonym for the ultimate combination in strength, hardness, toughness - you name it - for a good part of the **19th** and **20th** century.
- ▶ By now you got the idea: The exact structure of the cementite - α -ferrite mixture is of prime importance. We have all the strengthening mechanisms discussed in chapter 8 in combination; in addition we keep microcracks from happening or spreading. What you get will depend sensitively on the carbon concentration, and in particular at the heat treatment (cooling and annealing / tempering).
 - Very slow cooling gives an equilibrium structure with largish grains ¹⁾ of pearlite and ferrite. For low carbon concentrations (say **0.1% - 0.2 %**) we get mediocre strength properties of this "mild" steel. However, the material is easy to work with and it can be welded! That's why your car body and much else is made from this basic kind of steel (however, with a few more alloying elements thrown in).
 - Rapid cooling plus tempering gives "tempered steel". The ultimate in strength for plain carbon steel, but not easy to work with; it is also not weldable.

- How about rapid cooling to some intermediate temperature; and slow cooling after that? Followed by some tempering or not?
- You get the idea once more. There are innumerable possibilities for plain carbon steel; and then we have the whole periodic table for alloying - but essentially we understand what is going on.
- The "*rapid cooling to some intermediate temperature and slow cooling after that*" suggestion is actually a good one. It produces yet another characteristic mix of FeC_3 - α -ferrite, called "**Bainite**".
- The picture below shows some transmission electron microscope pictures of the structures discussed:



- Pretty much the same mixture of **Fe** and **C**, but different structures and *very* different properties
- As promised, we only did some basics - there is much, much more to plain carbon steel!
- Now we look at all that stuff from a "distance" and realize that what we do when we make plain carbon steel is just what some ancient smiths did: We used "damascene technology": We always produced an intimate mix of "soft" and "hard" iron. But there are differences:
 - We do it on a much finer scale and in far more tricky ways. We also understand what we do. We don't need magic of any kind or help from above (or below).
 - We also know how to define and measure the properties of the steel we make. We do not have to cut through live people to assess the quality ([as the Japanese did](#)).
- But for many kinds of the steel we can make, we have essentially the same problem as our elders: We cannot *cast* everything we want.
 - While we can easily achieve the needed temperatures, just pouring some liquid **Fe - C** mix in a form will not give the structure we need. Maybe some additional heat treatment helps, but if not - then you bang your material into shape like all smiths before you
 - If you can't cast it, you also will have a hell of a time to weld it. After all, welding means to liquefy portions of your material and then solidify again. If the structure at the seam is not what you need, you have a problem.
- This is the main reason while car bodies, to give one example, are not made from very strong steel.
 - If instead of pressing sheets of the stuff into the right shape and then weld everything together you would have to bang it out of some big lump of steel with a hammer, you and I and most everybody else would not be driving a care.
 - So be glad we have **mild steel** and understand its properties perfectly. Otherwise, the [parts of society mentioned above](#) would do what they always do and did: *They* drive a car, and *you and me* do the banging - as **slaves**.

¹⁾ Pearlite is not a phase, it is a mixture of two phases. However, given its distinct structure and its appearance in "*grains*", it is often treated as if it would be a true phase. Since grains can only be formed by true phases, purists sometimes use the word "nodule" instead of grain.

8.4.2 Alloy Steels

General Remarks

- Writing these modules, I found it surprisingly hard to find data or good metallographic pictures for the *plain carbon steel* of the preceding chapter.
- Well, there is a simple reason for that: There is practically no such thing as plain carbon steel - and probably never has been.
 - Steel practically always contains other elements besides carbon too, which were added intentionally or unintentionally.
- Unintentional elements are in particular Sulfur (**S**) and Phosphorous (**P**); but also **Sn**, **As** and **Sb**.
- All these elements tend to diffuse to grain boundaries where they might segregate; reducing the cohesive strength - the steel becomes brittle. If it does not happen right away, it might happen after some temper treatment; as a result we have (undesired) *temper brittleness*.
- By now you should be sensitive to words like "tend" and "might", which indicate that things are not so simple and easy.
- Phosphorous, for example, is not *always* harmful. In properly treated steel, it *might* be beneficial, too, as shown below.
 - Since the "**bog iron**" (German: "**Raseneisenerz**"), used for millennia to make iron and steel, contained relatively large amounts of **P**, it "might" have been crucial for the early smiths to keep the Phosphorous from segregating to grain boundaries. What bog iron looks like is shown on the right - we all have seen stones like that, but possibly not recognized what it was.
 - However, if you were lucky, some other elements contained in *your* iron "might" have helped in this respect and you may never have noticed that you had a problem.
- But generally, some elements, in particular Sulfur **S** (and **P**), are almost always *bad* news, and not easy to avoid.
- But fortunately, Manganese (**Mn**) is also quite ubiquitous - and it sort of "soaks up" the Sulfur (by forming immobile sulfides).
 - We thus have a *first reason for adding something else*: To neutralize bad effects of unwanted, but hard to avoid **trace impurities**. But this, while being quite important, is nevertheless only a *minor* point for making **alloyed steels**, sort of a fringe benefit.
 - So small wonder that you will always find **0.5 % -1 %** or so of **Mn** in practically any alloy steel (and in "plain carbon", too).
- The *major* reasons for adding all kinds of elements to carbon steel are:
- Improved strength while maintaining good ductility and in particular workability ("Verarbeitbarkeit"). The key words in this context are **solution strengthening** and **precipitation hardening** ("[Mischkristall- und Ausscheidungshärtung](#)") while maintaining **weldability** ("[Schweißbarkeit](#)").
 - Improved **hardenability**. The key is to enable [martensite formation](#) even at relatively low cooling rates so that it can occur in the interior of massive steel pieces, too. In German, hardenability is called "**Härtungstiefe**" (= "hardening depth"), which gives a better impression of what is meant: Even regions deep in the bulk, which by necessity cool down more slowly than surface near region, become "hard", i.e. experience *martensite formation*.
 - Improved **corrosion resistance**. The key word is "**stainless steel**", resulting from rather large additions of Chromium (**Cr**).
 - Stabilized austenite at low temperatures. In other words, we get (nonmagnetic) **austenitic steel** (with an **fcc** lattice) at room temperature (and somewhat below). It is almost, but not quite the same thing as point 3. from above.
- In addition, we should not forget that properties like **weldability**, and pedestrian concerns like *money*, are also part of the alloying game
- All the obviously desirable features from above can be achieved to some extent by adding a suitable amount of the right elements.
- To make things complicated, most elements do several things from the list above, and a combination of two elements usually does not just produce the sum of the individual properties, but something new.



- In addition, improving one property by adding a certain element might easily produce problems with some other properties. You many have to compromise.
- And not to forget: As we have seen by alloying Iron with just Carbon: Many variations of properties are possible with just *one* element!
- In discussing, not to mention *making* alloyed steels, a certain amount of alchemy is in evidence, even today. And new discoveries and new steels will certainly come forth in the future, too.
- The link provides a [short list of some alloying elements](#) and what they are used for.

It is entirely impossible to touch all bases here. Let's just give the four categories from above a cursory glance and make a basic distinction at the beginning:

- We distinguish between
 - **Low-alloy steels:** We only add less than about 2 weight % of the major alloying element(s) (and usually keep the carbon concentration low)
 - **High-alloy steels:** We add a lot more than 2 weight % and possibly as much as 20 weight %.
- In between is "**medium-alloy**", but that already goes to far in this context.

Improved Strength and Good Workability

Here we are generally talking *low-alloy steels*, in particular with a rather low carbon concentration. The general idea is to avoid martensite formation, which is bad for welding and shaping, but still have good strength properties.

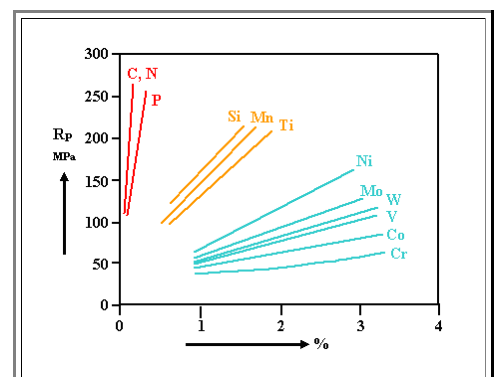
- If you want to *shape* a piece of material by any method (for car bodies you just press some sheet metal in a form), you must have some "workability"; in other words, you need some plastic deformation, i.e. ductility. Think of pure martensite as being like glass, and you get the idea.
- *Weldability* is a particular important part of "workability"; another one would be "hot pressability" (Heißpreßbarkeit) or "drawability" ("Ausziehbarkeit; Tiefziehbarkeit"). Just consider how you would make a car body, if those two properties are non-existent, and you have a good idea of how important "workability" is for mass production!

We clearly need strength (= "*hardness*") without martensite formation.

- This leaves us with all the basic mechanisms discussed in chapter 8 for strengthening.
- We thus add suitable elements to obtain:
 - *Solution hardening.* Except for nitrogen, which dissolves as an interstitial like carbon, all other suitable elements will always be of the substitutional solid solution type.
 - *Precipitation hardening.* Either by forming finely dispersed hard and small *carbides* of the alloying elements, or by influencing the cementite formation to occur in fine particles, or by producing precipitates of compounds of the alloying elements (e.g. borides, or intermetallic phases), or by all of the above.
 - *Grain size reduction.* You may produce small grains (i.e. from a martensitic transformation), and/or keep small grains small by keeping grain boundaries from moving (and thus grains from growing) by precipitating suitable elements there (without making the grain boundary brittle, of course). This will always lead to hardening, too.

It only remains to check the "easy" elements of the periodic table under all kinds of conditions. Let's do that for *solution hardening* first.

- What we find is that Carbon and Nitrogen have by far the biggest direct effect on the yield strength (owing to their being interstitials), and that Phosphorous *in solution* is very good, too (but, remember, very bad if segregated in grain boundaries).
- Then we have Silicon (**Si**), Manganese (**Mn**) Titanium (**Ti**) and Copper (**Cu**, not shown) and some others as still pretty good solution hardener. **Cu**, however, has drawbacks (including its prize), and **Si** causes problems here (also it is much in use for other purposes).
- This leaves **Mn**, **Ti**, and to some extent **Ni** and Vanadium (**V**) as alloying elements (we also had **Mn** to neutralize spurious **S**, if you remember).
- Complex - but not difficult. We had [much the same picture before](#) for Copper.
- In essence, we *understand* that part of steel alloying.



Precipitation hardening can be more efficient than solution hardening, and indeed, very small amounts of Boron (**B**; **0.005 %**), or about **0.1 %** of Niobium (**Nb**) or Vanadium (**V**) will produce considerable increases in strength.

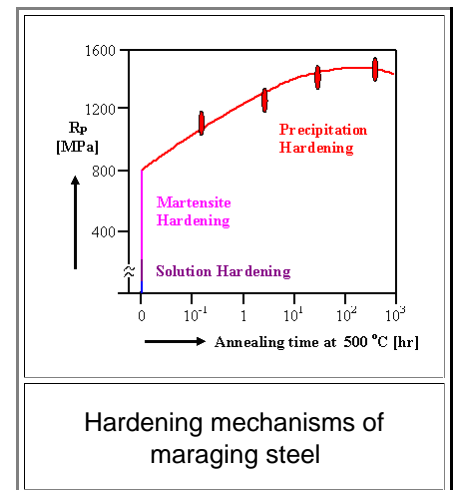
- Always provided that the heat treatment was right, the grain size is small, and so on and so forth.
- Just on example: Niobiumcarbide particle of about **1 nm** size will increase the yield stress from about **20 MPa** to **200 MPa**, at a concentration of about **0.1 weight % Nb**, while "huge" particles with about **10 nm** diameter have practically no effect anymore!
- We understand that immediately, by looking at the [mechanism of precipitation hardening](#). If a **1 nm** particle can stop a dislocation completely, a **10 nm** particle can do no more - but we have **1000** times fewer **10 nm** particles at a fixed solute concentration.
- We also understand why these **micro-alloyed steels** are rather recent developments: Try to optimize such a steel if you don't know what happens, can't see your precipitates anyway, and can't measure their size and other properties for some quantitative data. In other words, with no knowledge about deformation and dislocations, just optical microscopes, and without the whole bag of microanalytical tools, you are simple blind. The best you can do is go by trial and error following up some guesses.

Anyway, with some basic understanding and giving proper care to their needs, micro-alloyed steels may have much better strengths than "mild" carbon steels, with all other properties (except the prize) being comparable.

To some extent, micro-alloyed steels are the steel industry's answer to the **Al** car-body challenge from **Audi**, because they allow to maintain the easy manufacturability and strength of a steel car body, while considerably reducing the weight (the sheet metal can be thinner).

Of course, you may now ask yourself a simple question:

- Why do I always add **carbon**, if I can get all kinds of hardening mechanisms from **other elements**, too?
- Good thinking. Take carbon-free iron, add sizeable amounts of elements like **Ni** and **Co**, and rather small amounts of, for example, **Al**, **Si**, **Mo**, or **Ti**. This gives you some solution hardening if nothing else happens.
- Keep out **P**, **S** and so on, make sure the grain size is very small and the grain boundaries not embrittled by segregation of the wrong elements.
- Upon cooling down this alloy, some relatively soft martensite will form (**No carbon!**). This is when you shape your piece of steel in the form it is supposed to have when it is finished.
- After that, you do some tempering, just right, to now form lots of very small **intermetallic precipitates** between the major elements and the minor elements.



This puts some precipitation hardening on top of everything else and you end up with "**maraging steel**" (short for martensitic aging), being fantastically strong while still ductile - and being rather expensive.

- The picture above shows the total effect with an increase of the tensile strength to a fantastic **1500 MPa**! Even larger values have been achieved while still keeping a maximum elongation of **6 % - 8 %** before fracture!
- A maraging steel is what you use for landing gear of Jumbo jets, for ultra centrifuges (needed for making atomic bombs) or for golf clubs (needed for hitting little balls). Interestingly, if you enter "maraging steel" into Google, you will find either golf club advertisement, or stern warnings concerning trade restriction, but very little useful information. We have a real high-tech material here!

Improved Hardenability

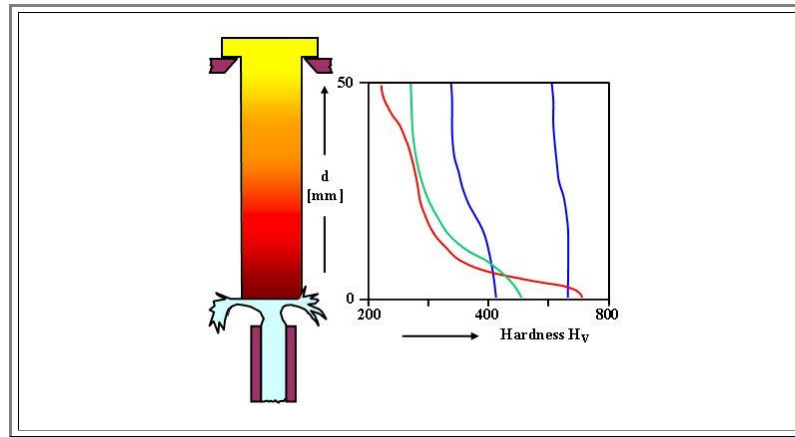
Shaping a sword, a car body, or whatever by banging, pressing, stamping, rolling or drawing a piece of some rather soft steel into the desired shape, and then making it hard by heating and quenching, is actually a great way of getting strong (= hard) products with comparably little effort.

- So we want to keep this old-fashioned hardening method, known for millennia for plain carbon steel, but we also want to make the result less sensitive to the cooling rate. Remember, with plain carbon steel, you only get hard martensite in those parts of your work piece that cool down with [cooling rates of about 1000 K/s](#).
- There is no way to achieve this kind of cooling rate with anything thicker than a few **mm**! Therefore the only option left is to alloy the right elements to our plain carbon steel, hoping that this will lower the austenite - martensite transformation temperature. This then might produce the good **hardenability** we are after - which, [remember](#), is not just a large hardness value, but hardness as deep as possible into the bulk of a massive sample.

- This brings us to an [old piece of wisdom](#) concerning of what is better: Being practical, or being theoretical? If you don't have a good *theory* here, you do not even know if that feat is possible at all. Even if you trust your luck, you have no idea of how much of what you should add. Good luck and all the time in the world to you practitioner!

Well, the truth is that we know a lot about alloying and hardenability, but we really do not have a "final" theory yet, and a lot of what is known about hardenability did come from an empirically established data base.

- Thanks to Walter **Jominy** (the Chief Metallurgist for Chrysler Corporation sometime before the war), there is at least a simple but accurate test to assess the hardenability of a given sample.
- Just take a standard size sample, heat it to some high temperature, and then spritz water (at defined conditions, of course) at one end as shown below. The cooling rate will be different from one end to the other of the sample, and all you do after it has cooled down completely, is to measure the hardness along its length.



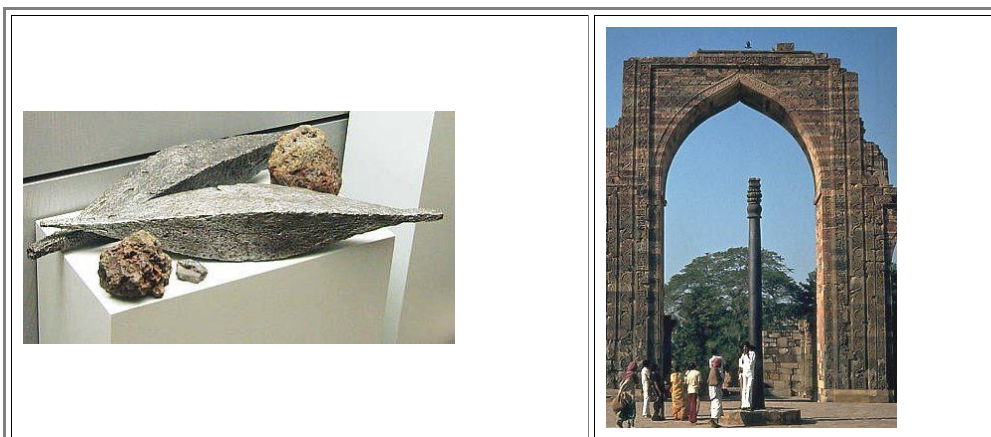
What you might find is shown to the right of the test set-up.

- Plain carbon steel with sufficient carbon (e.g. **0.8 %**) may become very hard in the region where the cooling rate was very high, but the bulk of the sample remains "soft" (red curve), while very mild steel with little carbon (e.g. **0.3 %**) just shows some hardening (green curve).
 - Now add some **Cr, V, Mn, Ni, or Mo** (or some other suitable elements), and if you do everything right, you may obtain the blue curves - steels with good hardenability and adjustable hardness.
- All you have to do now is to check what happened to the other **10** or so properties of supreme interest (ductility, weldability, fracture toughness, corrosion resistance,).
- If you are extremely lucky (and after **10 - 20** years of work), you may find a new kind of steel with properties just right for your purpose and better than anything else available so far.

Austenitic and Stainless Steels

We all know it: Iron and steel **rusts**! What we probably do not know: Relatively pure iron ("wrought iron") rusts far less than steel.

- In Delhi is a **1600** year old huge iron pillar (**7 m** tall, **6** tons in weight; see picture on the right) that does *not* rust. It was forged together from many pieces of wrought iron with low carbon content. Its "secret" has recently been unraveled: The relatively large amounts of **P** in the iron and in slag particles within the iron, catalyzed the formation of $\delta\text{-FeOOH}$ ("Misawite") and a layer of crystalline phosphates that together form a stable protective layer.



- In the "Württembergisches Landesmuseum" (which we encounter in ["sword" connections](#), too) and in many others, iron bars in the typical double-pyramid shape of the Celts as shown above are on display. Here is a picture:



- If you ever visit these museums (the display above is from the museum in Heidelberg), don't miss this part; you will experience some surprise: These wrought iron bars, about **2000** years old, look like new. There is hardly a trace of rust.
- But these are the exceptions to the rule: Iron and steel rusts! In the museums mentioned above, you can also see the evidence for this fact: Most **steel** objects like swords are just lumps of rust.
- In general, this is easy to understand: Since metals have too many electrons by definition, and Oxygen has too few, metal-oxides will form in air. The noble metals are just the (rather easy to understand) exception to the rule.
- The oxidation of a metal exposed to air will go on as long as oxygen can meet metal, i.e. as long as either one can diffuse through the oxide layers formed.
- **Stainless metals**, obviously not decomposing into oxides forever, thus can only exist if the unavoidable oxide layer formed in air will be impenetrable to oxygen as soon as a certain (small) thickness has been reached.
- This is not all that difficult to achieve, after all, metals (and other reactive elements) like **Al**, **Si**, **Pb**, **Cu**, **Cr**, ... are quite stable in air (at room temperature), and, as we have seen, even some relatively pure iron does not rust.
- Iron, plain carbon steel, and many alloy steels, however, do generally **not** form a stable oxide - they rust! And sooner or later our car body, sword, or cooking pot is just a piece of ugly iron(hydro)oxide.
- And there is nothing particular systematic that you can do. The method of choice, of course, is to **paint** the object, or more generally, to apply a protective coating, e.g. paint, **Zn**, **Cd**, or **Cr**, or if money is of no consequence, **Au**. But this will only help for some time if the object is mechanically stressed (i.e. **used**) because then the thin protective layer will sooner or later be worn off or develop cracks - rusting just starts later, as we all know.
- The alternative is to **alloy** a sufficient amount of typically **Cr**, so that the surface **always** is covered with a stable **Cr₂O₃** layer.
- The minimum amount of **Cr** you must add is **13 %** (a number that can actually be calculated), but up to **25 %** or so are used.
- But now you have **high alloy steel**; and while it may not easily corrode, its properties may also be quite different from plain carbon steel.
- Staying simple, you can get stainless steel by only alloying pure **Fe** (no carbon) with **Cr** and nothing else.
- But even then you will get something new: **Fe - Cr** alloys stay **ferritic** (i.e. in the **bcc** phase) at **all** temperatures - they do not form **fcc** austenite at all. Well, no reason why they should, considering that this is no longer **Fe** with a little bit of something.
- The problem, however, is that now you have no possibility of using some kind of martensitic transformation for hardening.
- So if you also want strength, weldability and so on, you start a whole new game of going through the periodic table in search of proper additional alloying elements.
- Adding some Carbon again will help; **0.6 %** is already enough to produce some martensite and thus hardenability. Simple **Fe - Cr - C** stainless steels, quenched and tempered, are indeed used for, e.g., ball bearings, kitchen knives or surgical instruments.
- We now have stainless steel, with a **bcc** lattice at room temperature (loosely still called "ferrite"), it is also "ferro"-magnetic (try your kitchen ware). But we can do more than that with high alloy steel containing a lot of **Cr**.
- Besides having sufficient **Cr**, add some **Ni** (say **10 %**) and the ubiquitous Manganese (about **1%**).
- What you will obtain is a steel that is **still austenitic at room temperature** (i.e. a **fcc** and **non-magnetic**). It is not the stable phase at room temperature, but the transformation temperature is lowered and never takes place for normal cooling rates.
- This is mainly a result of the **Ni** addition; the transformation temperature goes rapidly down with increasing **Ni** concentration (from **914 °C** at **0 % Ni** to **720 °C** for **8% Ni**, or to **600 °C** for **15 % Ni**).
- **Austenitic steels** are materials quite different from regular steel.
- Not only are they stable in corrosive environments (thanks to stable **Cr₂O₃** on their surface) and non-magnetic.
- They are relatively tough but still more ductile than regular steel and thus are easy to work with because they can be pressed or drawn. They also have better creep properties (we will learn what that is in chapter **10**) A certain problem is that they work harden very rapidly, which makes them difficult to machine.

- You will find a lot of austenitic steel around you. Your kitchen sink will almost certainly consist of austenitic steel, but also the inside of your electron microscope, and much piping in your nuclear power plant.

Well, so much for steel in just two short chapters. Three final remarks are in order:

- 1. I found it is impossible to do "steel" justice without including some of its history.
- 2. It is even more impossible (excuse the oxymoron), to do steel justice without having gone through the "basics" first, as put down in chapters 2 to 7.
- 3. There is much more scientific stuff around steel (and any other alloy) that was carefully avoided here in order not to produce a system crash at this level. In particular there are things like *TTT-diagrams* ("temperature-time-transformation"), semiquantitative complicated diagrams that reveal, e.g., what will happen to a piece of alloy if it is cooled down with a specific cooling rate.

I hope that you understood the basic messages:

- 1. Steel is just a collective name for an incredibly complicated set of materials with wildly different properties.
- 2. But everything can be understood *in principle* by understanding the atomic mechanisms of "strength" (and "fracture"). There is *no mystery* anymore, and no magic is needed to produce a wide variety of products reliably.
- 3. We are just in the transition period where development of new steel alloys (of Iron and other metals) switches from the (highly educated) "trial and error" method, to a development that is guided by scientific principles based on the theory of the atomic structure of the material.

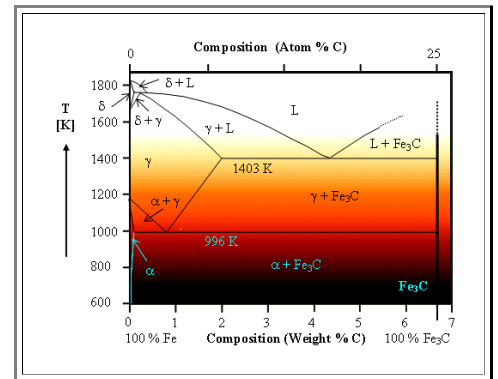
8.4.3 Merkpunkte zu Kapitel 8.4: Steel

Carbon Steels owe their remarkable properties to the fact that at **996 K** there is a phase change of the eutectoid kind:

- Above **996 K**: (Non-magnetic) γ - phase, **fcc** lattice; called **austenite**, able to dissolve up to **2%** carbon and still about **0.8 %** at **996 K**.
- Below **996 K**: (Magnetic) α - phase; **bcc** lattice with hardly any solubility of carbon, called **ferrite**.

Even if you would start with a relatively defect free γ - phase, the change of lattice type would by necessity introduce many defects and thus lead to some hardening. However, the main hardening effects are due to the need to remove surplus carbon in the α - phase

- Upon slow cooling one obtains **pearlite**, a mixture of α - **Fe** and **cementite**, which is itself an eutectic of α - **Fe** and **Fe₃C**.
- Upon fast cooling (= quenching) one obtains "lathes" of **martensite**, a metastable lattice (tetragonal, sort of distorted **bcc**) with the carbon atoms still dissolved. Martensite is very hard, but brittle
- Tempering below the eutectoid temperature of **996 K** will keep part of the hardness, while restoring some ductility: We have "**tempered steel**", for many years a synonym for the utmost in material strength.



Adding more alloying element serves to principally distinct goals:

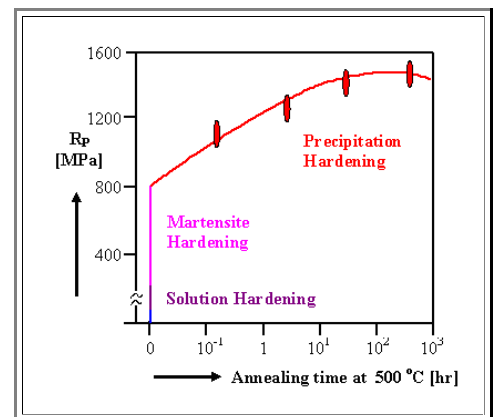
- "Repair" certain problems, e.g. add **Mn** to compensate for unwanted, but unavoidable **S** in the mix.
- Produce certain wanted properties, e.g. better corrosion resistance by adding **Cr**.

However, each addition infringes on **all** properties; optimizing can be long and hard work.

Nevertheless, an incredible richness of steel variants with a huge spectrum of properties is known and produced.

- What can be done with respect to the yield strength **R_p** (proportional to hardness) is shown in the diagram for the presently ultimate in strength: **maraging steels**. Note that the yield strength of pure ferrite is about **50 MPa**.

In principle, whatever happens, can be understood by looking at the movement of dislocations.



8.5 Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 8: Plastische Verformung von Kristallen

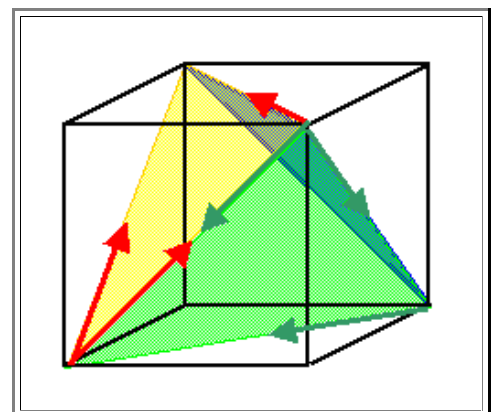
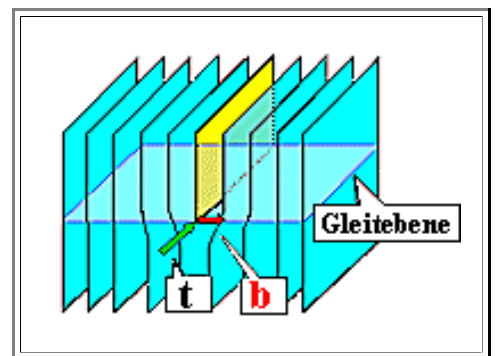
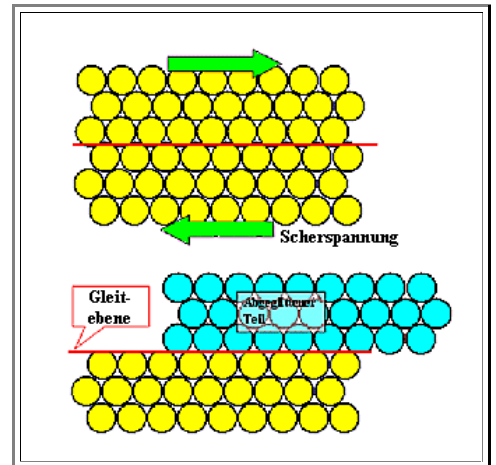
Plastische Verformung kann immer nur durch blockweises Abgleiten verstanden werden (und nicht etwa durch individuelle Atombewegungen).

- Ein direkter Mechanismus - wie gezeigt - würde Scherspannungen in der Größenordnung von ganz grob **10 %** des **E**- oder **G**-Moduls benötigen.
- Reale Kristalle verformen sich aber schon plastisch bei Spannungen, die um mehrere Größenordnungen kleiner sind!
- Die entscheidende Frage ist: Was bestimmt die Fließgrenze **R_p**, d.h. die minimale mechanische Spannung, ab der plastische Verformung beginnt. **R_p** ist im übrigen (bis auf einen Zahlenfaktor) so ziemlich dasselbe wie "Härte".
- Konsequenz:** Plastische Verformung erfolgt **immer** durch die (Erzeugung und) Bewegung von Versetzungen.

Versetzungen sind im Prinzip simple eindimensionale Defekte, trotzdem ist plastische Verformung mit Versetzungen ein sehr komplexer Vorgang.

Wichtige Eigenschaften von Versetzungen sind:

- Charakterisierung durch Burgesvektor **b** (i.d.R. kleinstmöglicher Translationsvektor des **Gitters**) und Linienvektor **t**.
- Versetzungsbewegung erfolgt in der durch **b** und **t** aufgespannten Gleitebene. Gleitebenen sind i.d.R. die dichtest gepackten Ebenen des **Kristalls**. Damit sind die möglichen Versetzungsstrukturen und Verformungen geometrisch eingeschränkt.
- Beliebige dreidimensionale plastische Verformung benötigt mindestens **5 Gleitsysteme** = kristallographisch verschiedene Kombinationen von Burgersvektor und Gleitebene. In **fcc** Kristallen gibt es **12** Gleitsysteme (**4** Ebenen × je drei **b** - Vektoren; Bild rechts).
- Die Linienenergie einer Versetzung ist $\approx Gb^2 \approx 5 \text{ eV} / |b|$; Versetzungen sind damit niemals Gleichgewichtsdefekte. Der Kristall wird deshalb versuchen, die Gesamtlänge aller Versetzungen, d.h. die Versetzungsdichte **ρ_{Ver}** zu minimieren.
- Versetzungen können nicht im Kristall enden, sondern nur an anderen Defekten und auf Oberflächen / Grenzflächen.
- Scherspannungen in der Gleitbenen üben auf die Versetzung eine Kraft **F_V** senkrecht zur Linienrichtung aus; die Versetzung wird sich bewegen, sobald diese Kraft eine gewisse Mindestgröße überschreitet. Die Kraft pro Längeneinheit ist durch die nebenstehende einfache Formel hinreichend gut gegeben.



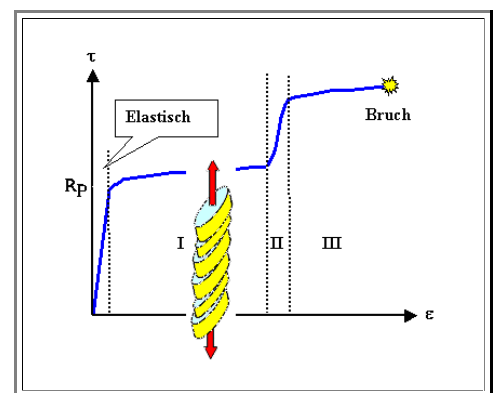
$$\frac{F_V}{l} = \tau \cdot b$$

Damit ist folgender Satz "bewiesen"

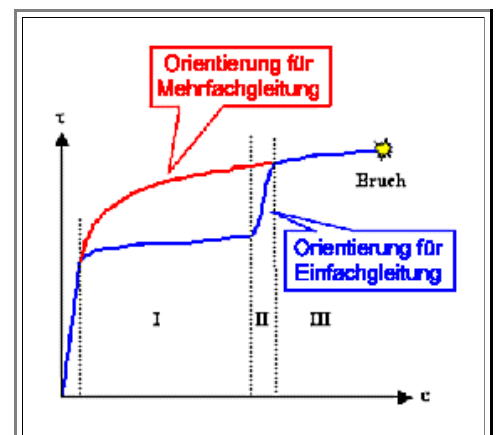
- Plastische Verformung erfolgt sobald in den verfügbaren Gleitebenen eine kritische Scherspannung τ_{krit} überschritten wird.
- Diese kritische Scherspannung bestimmt ziemlich unmittelbar die Fließgrenze R_p ; sie kann in weiten Grenzen durch geeignete Eingriffe in das Gefüge manipuliert werden.
- Optimierung von τ_{krit} ist die Grundlage der gesamten Metallurgie und damit der Zivilisation.



- Bei einem für **Einfachgleitung** orientiertem Einkristall ($\langle 123 \rangle$ Orientierung für **fcc** Gitter) wird bei Erhöhen der Spannung zunächst nur auf einer Gleitebene τ_{krit} überschritten.
- Obwohl nur von geringer praktischer Bedeutung, zeigt der Versuch sehr deutlich was bis zum Bruch geschieht:
 - Elastische Verformung bis zu R_p , d.h. bis zum Erreichen von τ_{krit} auf der "günstig" orientierten Gleitebene.
 - "Weiches" Verhalten im Bereich I, da Versetzungen auf der betätigten Gleitebene jetzt laufen können und große plastische Verformung ermöglichen.
 - Die blockweise Abgleitung ist (im Mikroskop) gut sichtbar.
 - Verfestigung (d.h. "hartes" Verhalten) im Bereich II, weil durch die gestiegene Spannung jetzt auch andere Gleitsysteme betätigt werden, und die Versetzungen sich gegenseitig behindern, d.h. nicht mehr leicht laufen können.
 - Entfestigung im Bereich III (Kristall ist wieder "weich"), weil bei den jetzt sehr hohen Spannungen Versetzungen sich von Hindernissen "losreißen" können.
 - Schließlich Bruch - auch weil der Kristall jetzt sehr lang, und damit auch viel dünner geworden ist.



- Damit ist auch klar, wie sich Einkristalle verformen, die so orientiert sind dass mehrere Gleitebenen gleichzeitig aktiviert werden (z.B. $\langle 100 \rangle$ Orientierung von **fcc** Gittern):
 - Bereich II wird praktisch von Anfang an vorliegen.
- Für Polykristalle, deren Körner "statistisch" orientiert sind, d.h. keine Vorzugsrichtungen haben, werden wir ähnliches Verhalten erwarten.
 - Damit haben wir dann "klassische" Spannungs - Dehnungskurven von technischen Materialien *im Prinzip* verstanden!
 - Dass die Realität noch erheblich komplizierter ist, versteht sich dabei von selbst.



Die kritische Scherspannung τ_{krit} , ab der plastische Verformung einsetzt, kann durch geeignete Maßnahmen in weiten Grenzen manipuliert werden.

- Sie ist zunächst bestimmt durch die intrinsische Fließgrenze τ_i des (perfekten) Materials - eine Art Materialkonstante.

Generell gilt: Alle Arten von Gitterdefekten können Versetzungen festhalten ("pinnen")

- Wie stark **ein** Defekt **eine** Versetzung "pinnt", hängt von Art, Größe und Gestalt des Defektes ab
- Wie stark **alle** Defekte **alle** Versetzungen "pinnen", hängt darüberhinaus noch von den Defekt**konzentrationen** und der Versetzungskonfiguration und -dichte ab.

Als **Mischkristallhärtung** bezeichnet man den Anteil τ_{MK} , der von atomar gelösten interstitiellen oder substitutionellen Fremdatomen herkommt

- Als paradigmatisches Beispiel mag **0.x % Kohlenstoff** im sonst recht weichen (Schmiede)eisen dienen: Wir erhalten harten **Stahl** schon für **$x < 0.5\%$** !
- Der Zuwachs τ_{MK} an kritischer Schubspannung ist i.a. proportional zur Wurzel aus der Konzentration der **AF**.

Ausscheidungshärtung arbeitet entsprechend mit Ausscheidungen der zuvor atomar gelösten atomaren Fehlstellen.

- Ausscheidungen behindern Versetzungsbewegung zwar i.d.R. weitaus effektiver als atomare Defekte, dafür ist ihre Dichte aber automatisch weitaus geringer
- Der Zuwachs τ_{Aus} an kritischer Schubspannung ist i.a. proportional zum Kehrwert des mittleren Abstands $\langle d \rangle$ zwischen den Ausscheidungen

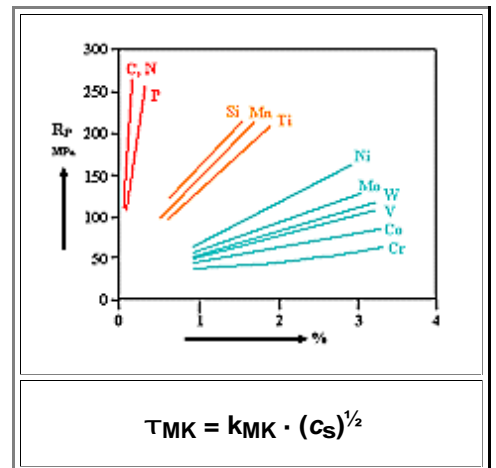
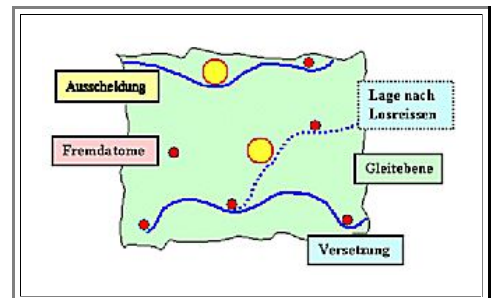
Verformungs- und Feinkornverfestigung nutzt **Versetzungen** und **Korngrenzen** als Hindernisse für die Versetzungsbewegung

- Viele Versetzungen erhält man durch plastische Verformung. Vorverformtes Material ist daher härter als jungfräuliches - aber es bricht auch früher! Der Zuwachs τ_{VV} ist proportional zur Wurzel aus der Versetzungsdichte ρ_V
- Kleine Körner erhöhen τ_{krit} erheblich um τ_{KG} , das umgekehrt proportional zur Wurzel aus mittlerer Korngröße $\langle d \rangle$ ist.

Die technische Frage ist nun: Wie stellt man das optimale Gefüge her?

τ_{krit} = Funktion von:

- $\tau_{intrinsic}$ des Grundmaterial **plus:**
- Versetzungsdichte (= Vorgeschichte)
- Mittlere Korngröße
- Konzentration an Fremdatomen
- Konzentration, Art und Größe von Ausscheidungen



$$\tau_{Aus} = \frac{2G \cdot b}{\langle d \rangle}$$

$$\tau_{VV} \approx 0,2 \cdot G \cdot b \cdot (\rho_V)^{1/2}$$

$$\tau_{KG} \approx \frac{k_{KG}}{\langle d \rangle^{1/2}}$$

- Und wie erhält man es bei Temperprozessen, insbesondere beim Schweißen?

■ Denn bei hohen Temperaturen *erholt* sich das Material, d.h. Defektdichten werden kleiner, und deshalb Körner und Ausscheidungen größer.

■ Carbon Steels owe their remarkable properties to the fact that at **996 K** there is a phase change of the eutectoid kind:

- Above **996 K**: (Non-magnetic) γ - phase, **fcc** lattice; called *austenite*, able to dissolve up to **2%** carbon and still about **0.8 %** at **996 K**.
- Below **996 K**: (Magnetic) α - phase; **bcc** lattice with hardly any solubility of carbon, called *ferrite*.

■ Even if you would start with a relatively defect free γ - phase, the change of lattice type would by necessity introduce many defects and thus lead to some hardening. However, the main hardening effects are due to the need to remove surplus carbon in the α - phase

- Upon slow cooling one obtains *pearlite*, a mixture of α - **Fe** and *cementite*, which is itself an eutectic of α - **Fe** and **Fe₃C**.
- Upon fast cooling (= quenching) one obtains "lathes" of *martensite*, a metastable lattice (tetragonal, sort of distorted **bcc**) with the carbon atoms still dissolved. Martensite is very hard, but brittle
- Tempering below the eutectoid temperature of **996 K** will keep part of the hardness, while restoring some ductility: We have "*tempered steel*", for many years a synonym for the utmost in material strength.

■ Adding more alloying element serves to principally distinct goals:

- "Repair" certain problems, e.g. add **Mn** to compensate for unwanted, but unavoidable **S** in the mix.
- Produce certain wanted properties, e.g. better corrosion resistance by adding **Cr**.

■ However, each addition infringes on *all* properties; optimizing can be long and hard work.

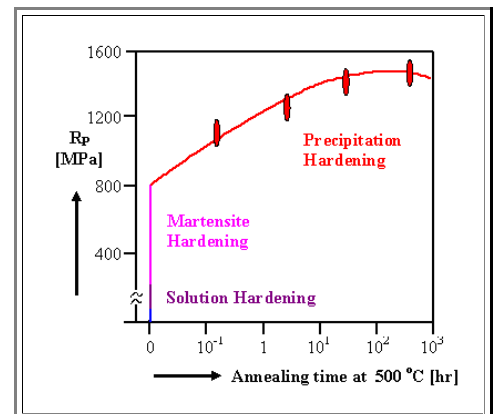
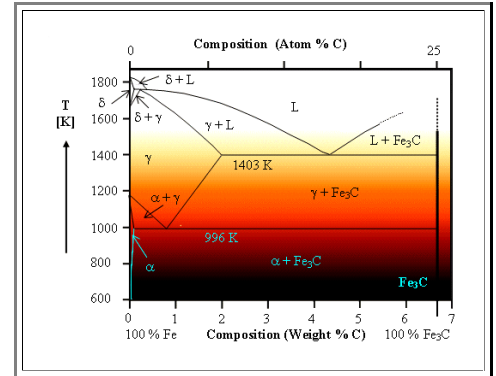
■ Nevertheless, an incredible richness of steel variants with a huge spectrum of properties is known and produced.

- What can be done with respect to the yield strength **R_p** (proportional to hardness) is shown in the diagram for the presently ultimate in strength: *maraging steels*. Note that the yield strength of pure ferrite is about **50 MPa**.

■ In principle, whatever happens, can be understood by looking at the movement of dislocations.

Schweißen ist ein komplexer Prozeß

Die Schweißnaht wird unvermeidlich andere mechanische Eigenschaften haben als das Grundmaterial.



9. Amorphe Materialien

9.1 Strukturen und Strukturvielfalt

9.1.1 Gläser und Polymere

9.1.2 Struktur von Polymeren

9.1.3 Einige allgemeine Eigenschaften und Klassifikationen

9.1.4 Merkmale zu Kapitel 9.1: Strukturen und Strukturvielfalt

9.2 Elastische und viskoelastische Eigenschaften von Polymeren

9.2.1 Einige allgemeine Eigenschaften

9.2.2 Der E - Modul und sein "Ersatzschaltbild"

9.2.3 Atomare und mikroskopische Mechanismen im elastischen Bereich

9.2.4 Gummielastizität

9.2.5 Merkmale zu Kapitel 9.2: Elastische und viskoelastische Eigenschaften von Polymeren

9.3 Plastische Verformung und Bruch

9.3.1 Extreme Temperaturbereiche

9.3.2 Streckung und "Crazing"

9.3.3 Merkmale zu Kapitel 9.3: Plastische Verformung und Bruch

9.4 Zusammenfassung / Merkmale Kapitel 9: Amorphe Materialien

9. Amorphe Materialien

9.1 Strukturen und Strukturvielfalt

9.1.1 Gläser und Polymere

Vorbemerkungen

Bisher haben wir uns überwiegend mit **kristallinen** Materialien beschäftigt, und Materialeigenschaften meistens als mehr oder weniger direkte Konsequenz der Kristallinität erklärt.

- Ein Phänomen wie die Diffusion in Kristallen, konnte im Detail auf die Eigenschaften von atomaren Fehlstellen, insbesondere Leerstellen, in den betrachteten Kristallen zurückgeführt werden. Plastische Verformung war gekoppelt an die Existenz von Versetzungen.

Leerstellen, Versetzungen, Stapelfehler, und all die anderen Kristalldefekte kann es in amorphen Materialien per Definition nicht geben - es gibt aber sehr wohl Diffusion, plastische Verformung, Bruch, usw. Damit stellen sich zwei Fragen:

1. Was sind die hinter den Materialeigenschaft steckenden Mechanismen in all den Fällen, in denen die in Kristallen wirkenden Mechanismen per Definition nicht greifen können?
2. Kann man **Analogien** finden? Es wäre ja sehr wohl möglich, eine **Art** Leerstelle auch in amorphen Materialien zu definieren (z.B. als lokal fehlendes Atom oder als lokal stark verringerte Dichte).

Bevor wir uns den amorphen Materialien und den obigen Fragen widmen, stellen wir kurz einige der Dinge zusammen, die uns direkt oder indirekt schon begegnet sind

Bindungen und aus Bindungen resultierende Materialparameter

- Eigentlich haben wir in dem betreffenden Unterkapitel nirgendwo Gebrauch von der Kristallinität der betrachteten Materialien gemacht - also müssen die Schlußfolgerungen im Prinzip auch für amorphe Stoffe gelten.
- Allerdings haben wir bei vielen amophen Stoffen, insbesondere bei **Polymere**n, ein Gemisch **ganz verschiedener** Bindungen vorliegen: Sehr **starke**, z.B. Kohlenstoff - Kohlenstoffbindungen entlang einer Polymerkette, und sehr **schwache**, z.B. van der Waals Bindungen zwischen den Ketten.
- Sofern die Bindungslänge und -stärke eine Rolle spielt, nimmt man entweder einen (eventuell gewichteten) Mittelwert oder die für das betrachtete Phänomen dominierende Bindung.
- Die maximale Bruchspannung wird z.B. möglicherweise nicht durch den Mittelwert der Bindungen bestimmt, sondern nur durch den Wert der **schwächsten** vorkommenden Bindung. Ähnlich beim **E** - Modul: Die schwächste Bindung mag dominieren - oder wir müssen ein amorphes Material als Verbundwerkstoff behandeln.

Wir haben aber auch schon eine große Ausnahme gesehen: Der **E**-Modul von Elastomeren (Gummi) ist **nicht durch das "Langziehen" von Bindungen zu erklären!**

- Hier brauchen wir ganz spezielle Thermodynamik; der Schlüssel zur Gummielastizität ist die **Entropie**.

Diffusion

- Niemand wird bezweifeln, daß auch in einem Glas Diffusionsvorgänge stattfinden können. In aller Regel gelten nicht nur die Fickschen Dffusiongesetze, sondern auch der gemessene Diffusionskoeffizient zeigt typisches Arrheniusverhalten, d.h. repräsentiert einen thermisch aktivierten Prozeß und ist durch die folgende Gleichung darstellbar

$$D = D_0 \cdot \exp - \frac{E}{kT}$$

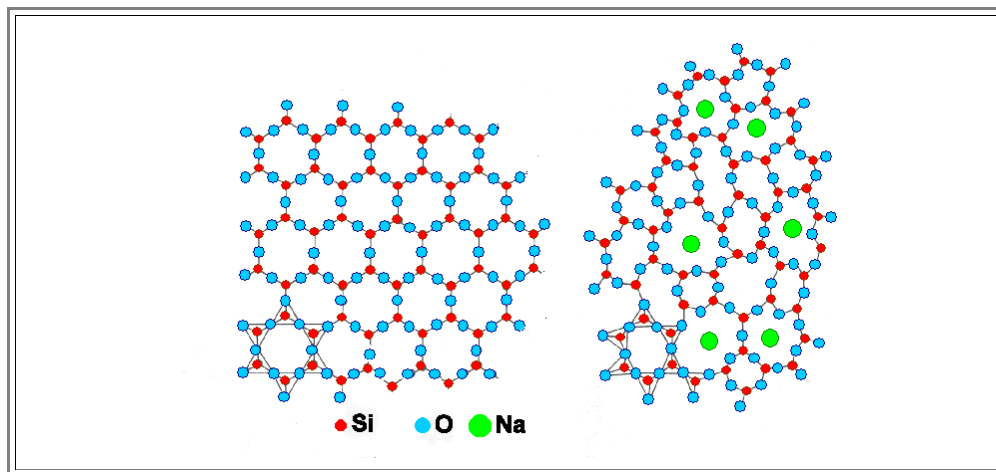
- Es liegt nahe, ein Analogon zum Leerstellendifusionsprozeß zu suchen. Das mag auch häufig gerechtfertigt sein - aber häufig auch nicht. In amorphen Materialien gibt es mit Sicherheit Diffusionsprozesse, die kein direktes Analogon in Kristallen haben und **trotzdem** thermisch aktiviert ablaufen.
- Hier ist noch vieles unklar. Diffusion in amorphen Materialien ist ein wachsendes and sehr aktives Gebiet der laufenden Materialforschung.

Verformung und Bruch

- Selbst wer sich noch etwas Leerstellenartiges in Polymeren vorstellen kann, erleidet Schiffbruch mit etwas "Versetzungsartigem" (**Ausnahme**: Versetzungen in Quasikristallen). Plastische Verformungsmechanismen müssen deshalb ganz anders als in Kristallen verlaufen.
- Für den **Sprödbbruch**, andererseits, können die alten Mechanismen im Prinzip weiter verwendet werden.
- Wir haben aber auch etwas neues: Im **Zugversuch** werden wir Verhalten beobachten, wie wir es von Metallen gar nicht kennen.
- Dies gilt sowohl für die Form der Kurven, als auch und insbesondere für ihre Zeit- und Temperaturabhängigkeiten.
- Bevor wir uns jedoch mit den Eigenschaften von amorphen Stoffen beschäftigen, müssen wir zuerst ihre Struktur näher betrachten.

Gläser

- Am einfachsten stellt man sich Gläser als verhinderte Kristalle vor. Unser altes Bild aus [Kapitel 3](#) kann das auch hier gut illustrieren



- In diesem Beispiel wurde **SiO₂** überdies (sehr schematisch) noch durch den Einbau von **Glasbildnern** - möglichst schlecht passenden Ionen im Zwischengitter - an der Kristallisation gehindert. Gebräuchlich sind **Na**, **Li**, **Mg**, **B**, **Ca** und **Pb**.
- Das ist das Grundprinzip der mehr **chemisch stabilisierten** Gläser. In der Regel ist das Ausgangsmaterial **SiO₂**, man kann aber Gläser auch auf der Basis anderer Oxide produzieren, z.B. **GeO₂**, **ZrO₂**, **P₂O₅**, **B₂O₃**.
- Es gibt aber auch **Elemente**, die normalerweise amorph-glasartig sind. Das sind insbesondere die **Chalkogene**, die aufgrund ihrer nur **zwei verfügbaren Bindungen** zur Bildung von Ketten neigen.
- Auch hier ist die "Chemie" entscheidend. Zwar wäre der kristalline Zustand vielleicht etwas günstiger, aber der Glas - Kristall Übergang würde die Umlagerung von so vielen Atomen erfordern, daß er praktisch nie stattfindet (zumindest nicht bei niedrigen Temperaturen).
- Vor ca. **30 Jahren** wurde das Spektrum der Gläser stark erweitert: Es gelang, amorphe Metalle oder **metallische Gläser** herzustellen.
- Das Rezept ist einfach - und funktioniert für sehr viele normalerweise immer kristalline Materialien: Kühle eine Schmelze des Materials **sehr schnell ab** - mit (**10⁴ - 10⁵**) °C/s. Damit wird die im flüssigen Zustand vorhandene Struktur **eingefroren** - wir haben ein **kinetisch stabilisiertes Glas**.
- Es ist nur stabil (bei tiefen Temperaturen) weil beim Abkühlen nicht einmal so viel Zeit (bzw. thermische Energie) zur Verfügung stand, um die Atome nur ein bißchen in andere Positionen zu bringen, und weil bei Raumtemperatur die thermische Energie dazu nicht ausreicht. Leider ist man dabei auf dünnen Bänder begrenzt, weil man aus dicken Proben die Wärme einfach nicht schnell genug herausbekommt.
- Metallische Gläser haben Eigenschaften, die von ihrem kristallinen Zustande stark verschieden sein können. Erste Anwendungen betreffen vor allem magnetische Eigenschaften.
- Zwischenzeitlich sind weitere Verfahren bekannt, mit denen man normalerweise kristalline Materialien amorph herstellen (oder machen) kann - allerdings nur in dünnen Schichten oder als Pulver. Die Mikroelektronik benutzt zum Beispiel **amorphes Si**, das entweder durch spezifische Abscheidungsverfahren ("Sputtern" oder "**CVD**") von vornherein amorph entsteht, oder durch Beschuß von kristallinem **Si** mit energiereichen Ionen ("Ionenimplantation") einfach "kaputt" gemacht wird.
- Ganz neu sind **metallische Volumengläser** - spezifische Legierungen, die auch in **cm³** Größen amorph bleiben; sie sind noch im Stadium der Grundlagenforschung. Heute aber ist schon klar: Ihre plastischen Eigenschaften sind **ganz anders** als im kristallinen Zustand. Sie sind sehr viel härter und nicht stark verformbar - was uns nicht wundern sollte.

- Letztlich kann man auch die [Quasikristalle](#) zu den amorphen Stoffen zählen, denn sie sind schließlich nicht kristallin - aber auch nicht so richtig amorph.

Polymere

Als **Polymere** bezeichnen wir alle Materialien, die aus **dreidimensionalen Anordnungen langer Molekülketten** bestehen.

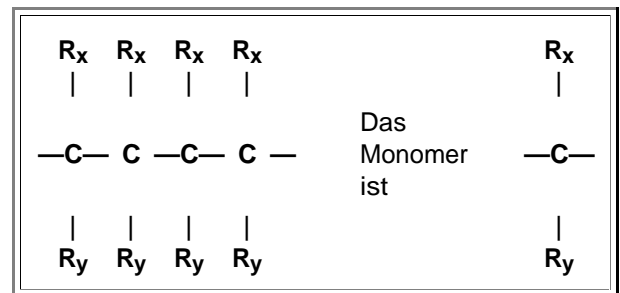
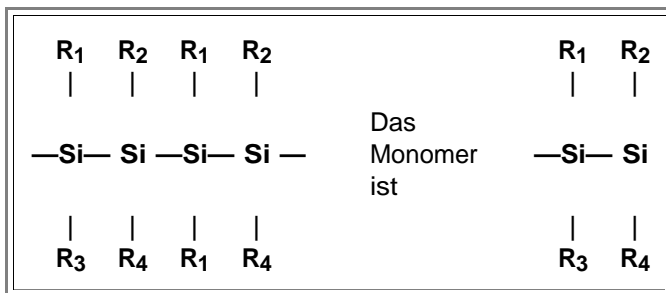
Die einzelne Molekülkette wiederum ist eine Sequenz von aneinander gereihten **Monomeren**.

Außerdem lassen wir noch **Vernetzungen** zu, Verbindungen zwischen zwei Ketten.

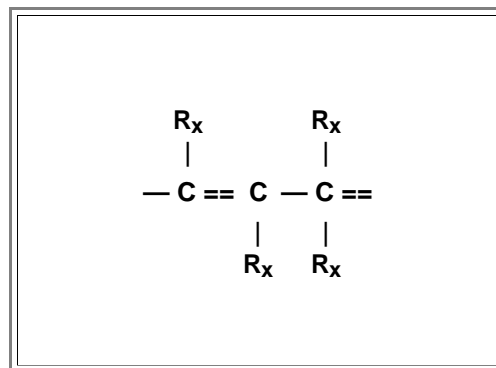
Im Grunde sind nur zwei Grundsorten von Polymeren von Interesse:

Silikone mit der Grundstruktur

Die "eentlichen", kohlenstoffbasierte **Polymere** mit der Grundstruktur



Die $R_1 - 4$ bzw. $R_{x,y}$ sind irgendwelche "Reste" verschiedenster Art, die an den Bindungen hängen können - vom simplen H - Atom bis zu komplexen Molekülen. Selbstverständlich sind auch größere Monomere möglich. Weiterhin sind auch alternierende Einfach - Doppelbindungen etc. möglich, oder wie man besser sagt, **konjugierte** Polymere; also z.B.



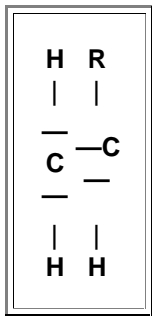
Obwohl auch Silikone [reizvolle](#) und darüber hinaus **wichtige** Anwendungen haben, führen sie doch ein bescheidenes Schattendasein verglichen mit den Kohlenstoffpolymeren. Der Grund liegt in der viel geringeren Stabilität und in den dadurch stark eingeschränkten Eigenschaften.

- Wir werden uns hier nur mit den **Kohlenstoff**polymeren beschäftigen, obwohl einige allgemeine Erkenntnisse auch für die Silikone zutreffen.

Zunächst machen wir uns klar, daß das einfache Bildungsrezept von oben eine ungeheuerliche Vielfalt von **Konformationen** zuläßt - selbst wenn wir die komplexeren Polymerverbünde, die häufig Gegenstand der Biologie sind, noch außen vorlassen.

9.1.2 Struktur von Polymeren

Um eine kleine Vorstellung von der möglichen Strukturvielfalt der Polymer zu bekommen, nehmen wir ein simples Monomer und schauen mal was man allein damit schon tun kann:



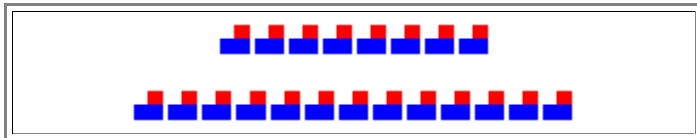
"R", der *Rest*, kann alles mögliche sein. Wir bekommen

- Polyäthylen für $R = H$ (dann hätte als Monomer natürlich auch CH_2 genügt)
- Polyvinylchlorid (PVC) für $R = Cl$
- Polypropylene (PP) für $R = CH_3$
- Polystyrene (PS) für $R = C_6H_5$

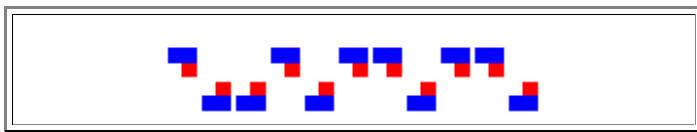
Einige etwas komplexere Monomere vieler bekannter Kunststoffe sind in einem eigenen Modul gezeigt.

Wir symbolisieren dieses Monomer mit . Damit können wir nun folgendes tun:

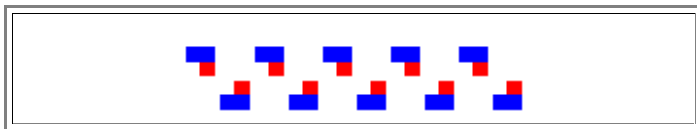
Wir machen **isotaktische** Ketten *verschiedener* Länge:



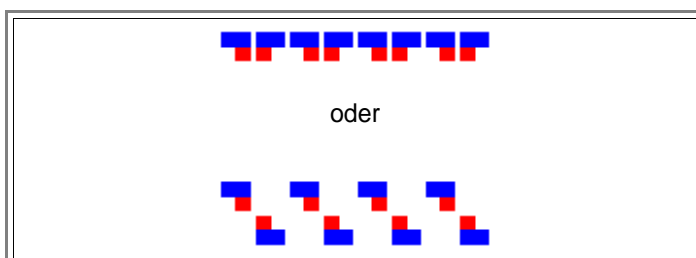
Wir machen Ketten mit **ataktischer** Abfolge der Monomere:



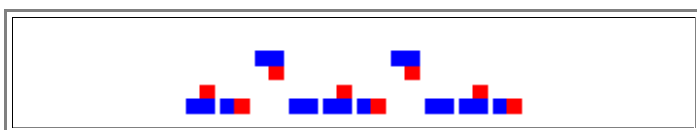
Wir machen Ketten mit **syntaktischer Konfiguration**:



Wir machen "Kopf-Schwanz" **Konstitutionen** zu einer der obigen Konfigurationen, z.B.:



Jetzt drehen wir die Moleküle noch in der Kettenachse, z.B. immer um 90° :



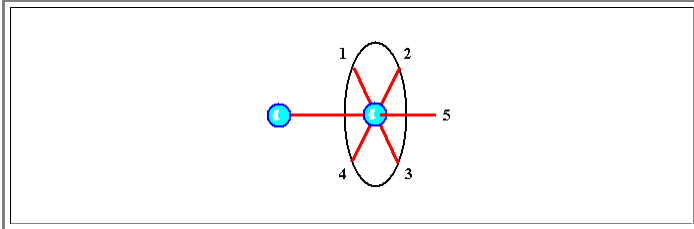
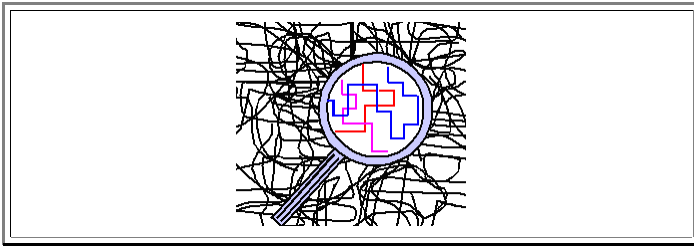
Und so weiter und so fort!

Ob das alles mit einem gegebenem Monomer alles realisierbar ist - wer weiß? Aber *im Prinzip* geht das - und in der Realität *geht es häufig auch*.

Die diversen Varianten laufen unter den Oberbegriffen "*Konstitution*" und "*Konfiguration*", wobei uns die feinen Unterschiede zwischen den beiden Begriffen hier gleichgültig sind.

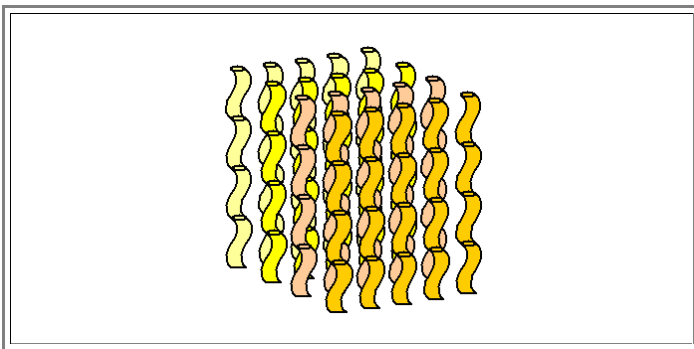
All diese möglichen Varianten haben *verschiedene Eigenschaften*. Vielleicht nicht *sehr* verschieden, vielleicht aber doch.

Was uns nicht gleichgültig ist, heißt "**Konformation**" - die *räumliche Anordnung* der Ketten. Was für Möglichkeiten gibt es?



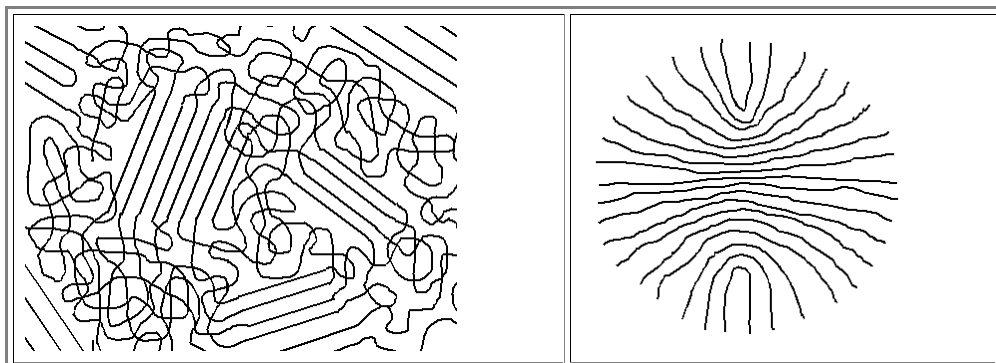
- Das hier ist die **Spaghetti Konformation**. Man muß das wohl nicht näher erklären. Wohl aber, daß es für die einzelne Kette noch verschiedene Möglichkeiten des Unordnungsgrades gibt.
- Falls, wie in dem Beispiel links, jede der fünf Richtungen zur Fortsetzung der Kette gleich wahrscheinlich ist, haben wir eine rein "statistische" Konformation der Einzelkette. Bewegt man sich in Richtung der Kette, läuft man automatisch in einem "[Random walk](#)". Die Beziehungen dafür kennen wir - das wird sich noch als wichtig erweisen
- Falls Richtung 5 aber beispielsweise häufiger vorkommt als die anderen 4 Richtungen, ist die Konformation nicht mehr ganz zufällig; sie ist irgendwie ordentlicher als bei der "random walk" conformation - und damit ist die *Entropie* dieser Anordnung kleiner.

Das sind ganz gehaltvolle Aussagen - mal ein bißchen darüber nachdenken! Wir kommen darauf zurück.



- Hier ist das andere Extrem. Ein *Kristall* aus Polymerketten - auch das kann man beim Spaghettikochen manchmal bekommen.
- Wie viele Sorten Kristalle kann man aus ganz langen Molekülketten machen?
- Im Prinzip könnte man alle Bravaisgitter nehmen, und auf die Gitterpunkte was längliches setzen - aber sehr sinnvoll wäre diese Beschreibung möglicherweise nicht mehr. Vielleicht wäre eine eigene Systematik sinnvoll? Lassen wir Berufenere darüber nachdenken - hier nehmen wir zur Kenntnis, daß noch ganz andere Konformationen möglich und üblich sind.

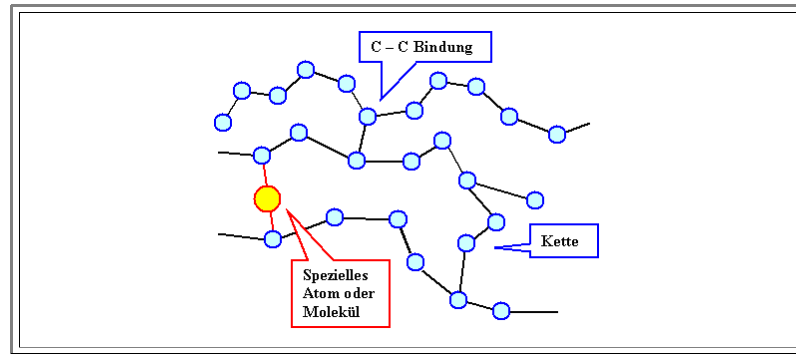
Was wir bei Polymeren häufig finden sind alle Übergangsstufen zwischen vollkristallin und Knäuelspaghetti, dann noch bereichsweise Mischungen *und* ganz neuartige Strukturen; hier ein paar Beispiele



- Links ein teilkristallines Polymer, rechts ein sogenannter **Spherulit**; eine Konformation zu der es kein Gegenstück in der Welt der Kristalle gibt.

Man könnte mit den bisher angedeuteten Freiheitsgraden noch vieles konstruieren, aber wir haben noch eine weitere zur **Konformation** zählende Komponente, die angesprochen werden muß: Die **Vernetzung**.

- Wir lassen zu, daß zwischen zwei Ketten Bindungen bestehen können, etwa durch eine direkte Verzweigung einer Kette, oder durch spezielle Atome oder Moleküle. Hier ein Beispiel der Möglichkeiten



- Wir können den Vernetzungsgrad charakterisieren indem wir z.B das Verhältnis der **C**-Atome ohne und mit einer Vernetzungsbindung angeben, oder einfach die Dichte der Vernetzungsknoten pro **cm³** zählen.

Die Zahl der mit unserem einfachen **Monomer** darstellbaren Modifikationen, unterschieden durch **Konstitution**, **Konfiguration** und insbesondere **Konformation**, ist also mindestens Legion.

- Jetzt nehmen wir noch kompliziertere Monomere dazu, **und** erlauben Mischungen verschiedener Monomere oder Polymere - und erhöhen damit die Zahl möglicher Polymermaterialien nochmals gewaltig.
- Jede Betätigung eines der möglichen Freiheitsgrade - Änderungen der Kettenlängenverteilung, mehr kristallin oder mehr spaghettiartige Konformation, stärkerer oder schwächerer Vernetzungsgrad - ändert die Eigenschaften. Wie, das bleibt zu diskutieren.

Man ist geneigt, die Flinte ins Korn zu werfen - die Variationsbreite der Möglichkeiten erscheint zu groß für eine systematische Klassifizierung.

- Aber das ist zu pessimistisch. Schließlich wissen wir, daß Polymere eigentlich immer sofort als solche zu erkennen sind; man wird kaum jemals ein beliebiges Polymer mit einem Metall oder einer Keramik verwechseln. Es gibt also allgemeine Eigenschaften, an denen man Polymere erkennt und denen wir uns jetzt widmen werden.

9.1.3 Einige allgemeine Eigenschaften und Klassifikationen

Klassifikation

Polymere werden gerne in drei Hauptgruppen eingeteilt:

Thermoplaste:

- Mit zunehmender Temperatur erfolgt Erweichung, die über einen viskosen Zustand (wie Honig) bis zur Verflüssigung führt.
- Der Prozeß ist reversibel; bei tiefen Temperaturen sind Thermoplaste relativ hart.
- Die Konformation tendiert zu linearen, *wenig verzweigten und vernetzten* Ketten in amorpher Anordnung.
- Beispiele: Polyäthylen, **PVC**.

Duroplaste

- Bei Erwärmung erfolgt **Zersetzung** bevor das Material weich wird.
- Der Prozeß ist irreversibel.
- Duroplaste sind bei allen Temperaturen relativ hart.
- Die Konformation tendiert zu *stark vernetzten Ketten*.
- Beispiele: Alle "Epoxy" Kunststoffe.

Elastomere:

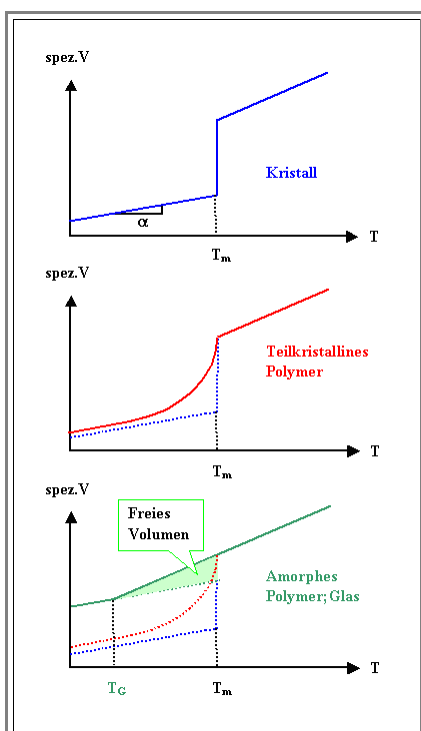
- Bei Erwärmung erfolgt Zersetzung (ähnlich den Duroplasten)
- Bei tiefen Temperaturen sind Elastomere ziemlich hart.
- In einem mittleren Temperaturbereich existiert eine extreme elastische Verformbarkeit, d.h. der **E-Modul** ist sehr klein; mit zunehmender Temperatur nimmt *er etwas zu*.
- Der *Vernetzungsgrad* liegt zwischen dem der Thermoplaste und Duroplaste.

Damit haben wir einen ersten allgemeinen Zusammenhang zwischen mechanischen Eigenschaften und der *Konformation*, insbesondere dem Vernetzungsgrad.

Spezifisches Volumen

Ein signifikanter Unterschied zwischen Kristallen und allen amorphen Materialien (inklusive teilkristalliner Polymere) ist die Längenänderung als Funktion der Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes (sofern vorhanden).

- Manche Polymere und Gläser schmelzen nicht, sondern kristallisieren vor Erreichen des Schmelzpunktes oder "rauchen ab", d.h. ändern sich chemisch ("verbrennen").
- Ansonsten aber findet man die folgenden typischen "Dilatationsdiagramme", die letztlich das spezifische Volumen bzw. die Dichte messen.



Das ist das typische Diagramm für einen *Kristall* - z.B. ein beliebiges Metall. Das spezifische Volumen nimmt mit zunehmender Temperatur zu; aufgrund der thermischen Ausdehnung. Die Steigung der Kurve gibt direkt den *thermischen Ausdehnungskoeffizienten* α .

Beim Erreichen des Schmelzpunktes T_m ändert sich das Volumen schlagartig - in der Regel nimmt es um einige Prozent zu. Es gibt aber auch Ausnahmematerialien mit einer **Dichteanomalie**, z.B. Wasser, aber insbesondere auch **Si** und **Ge**.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit ist immer größer als der des Festkörpers.

So etwa sieht das spezifische Volumen aus für ein Polymer das beim Gefrieren *teilweise kristallisiert*. Da in der Regel verschieden lange Ketten vorliegen, kann sich weder ein perfekter Kristall bilden, noch ist der Schmelzpunkt eindeutig definiert.

Im "runden" Bereich der Kurve sind die eher ungeordneten Bereiche schon geschmolzen (d.h. die Bindungskräfte zwischen den Ketten reichen nicht mehr aus um die Ketten zu fixieren), während die kristallinen Bereiche noch "halten".

Der Schmelzpunkt ist aber noch eindeutig definiert.

Das ist das Diagramm für ein vollständig amorphes Polymer oder für ein Glas. Beim Erreichen des Schmelzpunktes (den wir vielleicht von der kristallinen

Modifikation des Polymers kennen) geschieht eigentlich gar nichts. Erst bei einer erheblich *kleineren* Temperatur, die wir **Glastemperatur T_g** nennen, erkennt man einen Knick der den Übergang in die Kurve des festen Materials kennzeichnet.

Der Schmelzpunkt scheint keine Rolle mehr zu spielen. Das ist aber nur in Bezug auf das spezifische Volumen so; andere Parameter, insbesondere die Viskosität, ändern sich am Schmelzpunkt stark.

Im Bereich zwischen T_m und T_g besitzt das Glas sogenanntes **freies Volumen**, es ist nicht so dicht wie es sein könnte.

Die Glastemperatur ist für amorphe Stoffe wichtiger als der Schmelzpunkt. Sie liegt für gebräuchliche Polymere zwischen ca. **200 K** (unvernetzte Elastomere, z.B. Naturkautschuk) und ca. **380 K** (Epoxy).

Die Erweichungstemperatur, bei der das Polymer viskos und formbar wird, liegt höher, bei ca. **350 K** für die Elastomere und ca. **400 K - 500 K** für andere.

9.1.4 Merkpunkte zu Kapitel 9.1: Strukturen und Strukturvielfalt

Phänomene wie Diffusion, elastische und plastische Verformung oder Bruch gibt es auch in nichtkristallinen Materialien. Die (atomaren) Mechanismen müssen aber teilweise anders sein, da es keine Kristallbaufehler wie z.B. Versetzungen geben **kann**. Wir unterscheiden grob und ungenau zwischen

- **Gläser**: "Verhinderte Kristalle"
- **Polymere**: Lange Ketten mit fast immer organischen Molekülen als Kettenglieder = **Monomere**.

Wir betrachten hier nur (Kohlenstoff) Polymere. Die mögliche Strukturvielfalt ist gigantisch und ergibt sich aus den möglichen Kombinationen von:

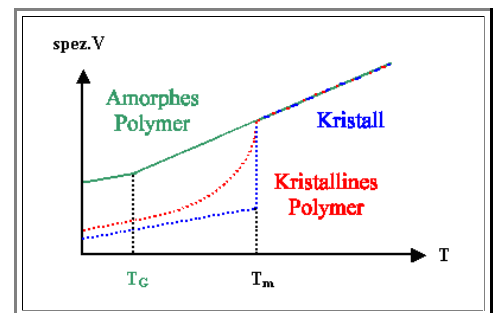
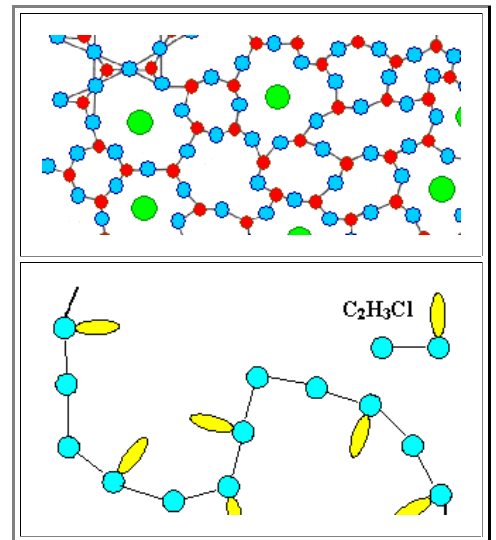
- Unterschiedliche Möglichkeiten der Verknüpfung der Monomere (ataktisch, syntaktisch, ..).
- Unterschiedliche Kettenlängen und Kettenlängenverteilungen.
- Viele unterscheidbare **Konformationen** der Ketten: Von "spaghettartig" bis kristallin.
- Mehrere Möglichkeiten Ketten an **Knoten** zu verknüpfen: Von simplen "Schlaufen" bis zu kovalenten Bindungen.
- In weiten Grenzen einstellbare Knotendichte (z.B. durch "Vulkanisieren" (= Schwefelbrücken) beim Kautschuk).
- Mischungen verschiedener Monomere in einer Kette oder Mischungen verschiedener Ketten.

Trotz der enormen Vielfalt möglicher Polymere, wird man einen "Kunststoff" fast immer sofort erkennen. Drei Grundtypen werden unterschieden:

- **Thermoplaste** - werden mit steigender Temperatur weich oder sogar (zäh)flüssig. Damit leicht formbar.
- **Duroplaste** - werden mit steigender Temperatur nicht weich sondern "rauchen ab", d.h. reagieren chemisch und zerstören sich damit selbst.
- **Elastomere** - weniger vornehm alles was man mit "Gummiartig" bezeichnen würde.

Viele Parameter ändern sich in charakteristischer Weise stetig mit der Temperatur, z.B. das Volumen

- Ein Schmelzpunkt **T_M** ist nicht gut definiert; wichtiger ist im allgemeinen die Glas temperatur **T_G**



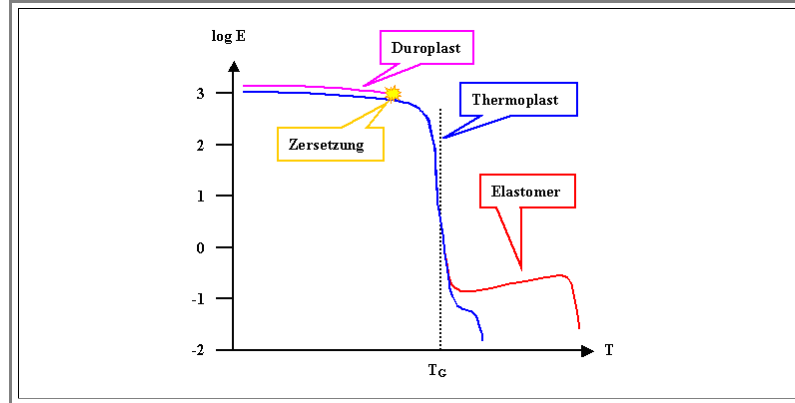
9.2 Elastische und viskoelastische Eigenschaften von Polymeren

9.2.1 Einige allgemeine Eigenschaften

Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls

Alle Polymere (außer einige Duroplaste) zeigen eine sehr starke Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls.

In einem Diagramm mit dem **Logarithmus** des **E-Moduls** über der Temperatur sieht das etwa so aus:



In der Nähe der Glas temperatur sinkt der **E-Modul** um mehrere **Größenordnungen**.

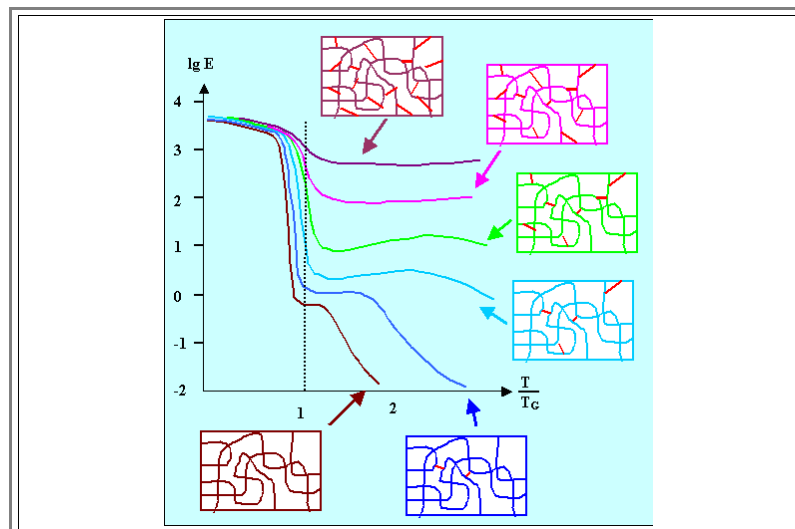
- Aus recht harten Thermoplasten und Elastomeren (die, wenn man mit dem Hammer draufhaut, wie Glas zerspringen), werden weiche Materialien (**Thermoplaste** oder hochelastische **Elastomere**).
- Der Übergang in den flüssigen Zustand erfolgt bei Thermoplasten kontinuierlich; die Angabe eines **E-Moduls** alleine verliert ihren Sinn.
- Duroplaste bleiben hart, aber nur weil sie sich vor Erreichen der Glas temperatur zersetzen.

Die **$E(T)$** Kurve eines Polymers hat es in sich; sie wird uns im nächsten Unterkapitel noch ausführlicher beschäftigen.

E - Modul und Vernetzungsgrad

Der Verlauf der **$E(T)$** Kurve ist für ein gegebenes Polymer stark abhängig vom Vernetzungsgrad.

- Gemessene Kurven für **Polyisopren** oder Naturkautschuk; das milchig-klebrige Zeug von den Gummibäumen, sind unten gezeigt.
- Naturkautschuk ist nicht sehr nützlich, es entspricht in etwa der braunen bis dunkelblauen Kurve. Es bedurfte der Erfindung der **Vulkanisation** des Herrn **Goodyear**, bevor aus Kautschuk nutzbarer Gummi für Reifen und zahllose andere Anwendungen wurde.

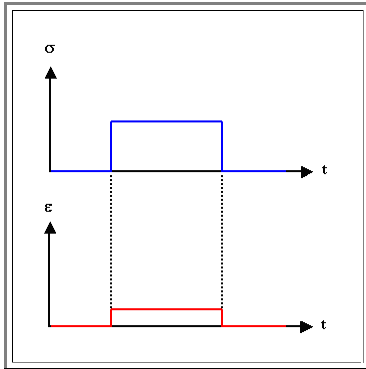


Durch zunehmende Vernetzung wird aus weichem, halbviskosem **Naturkautschuk** ein **Elastomer**, ein guter nutzbarer Gummi, dessen elastischer Bereich in Maßen einstellbar ist.

- Bei sehr starker Vernetzung wird Hartgummi produziert, schon fast ein **Duroplast**.
- Die Vernetzung erfolgt in diesem Fall durch Schwefelbrücken daher der Name "Vulkanisation".

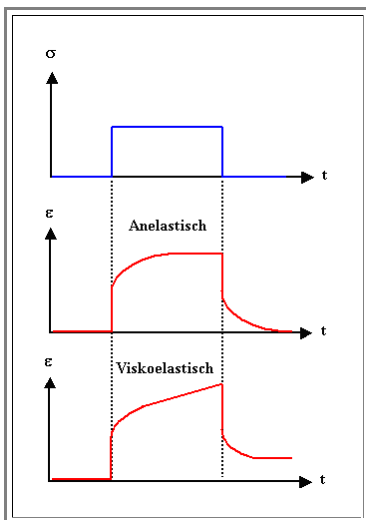
Zeitabhängigkeit der Dehnung

Nimmt man einen beliebigen Kristall und setzt ihn *plötzlich* einer Spannung σ aus, die nicht so groß ist daß die Fließgrenze überschritten wird, wird die zugehörige *elastische* Dehnung $\epsilon = (1/E)\sigma$ sich praktisch *instantan* einstellen.



- Wird die Spannung plötzlich entfernt, wird die Dehnung sehr schnell auf Null zurückgehen.
- Das gilt auch für Polymere - solange wir im Bereich des großen **E-Moduls** sind, d.h. deutlich unterhalb der Glas temperatur.
- Tragen wir Spannung und Dehnung als Funktion der Zeit auf, erhalten wir nebenstehendes Prinzipdiagramm.

In den "weichen" Bereichen ist das zeitliche Verhalten anders: Bei plötzlichem Einschalten der Spannung beobachten wir eine ausgeprägte zeitliche Entwicklung der Dehnung, ebenso beim plötzlichen Abschalten der Spannung.



- Man kann zwei qualitativ verschiedene Verhaltensmuster unterscheiden:
- **Anelastisches Verhalten.** Auf eine angelegte Spannung erfolgt eine unmittelbare instantane Dehnung, die aber nicht zur Enddehnung führt. Diese wird erst nach einiger Zeit erreicht, in der das Polymer sich mehr oder weniger schnell immer weiter dehnt.
- Beim Abschalten der Spannung erfolgt die Rückbildung der Dehnung "spiegelverkehrt". Erst nach einiger Zeit ist die Dehnung wieder auf Null.
- Die **viskoelastische Verformung** enthält die Anelastizität, aber auch noch eine plastische Komponente. Nach einem rein elastischen und anelastischen Verformungsteil wird die Probe unter konstanter Last jetzt kontinuierlich länger.
- Beim Abschalten der Spannung wird der Ausgangszustand nicht wieder erreicht, die Probe hat sich zu einem Teil plastisch verformt.

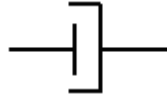
9.2.2 Der E - Modul und sein "Ersatzschaltbild"

Das elastische Verhalten eines Polymers - inklusive der [Anelastizität](#) und [Viskoelastizität](#) - lässt sich modellmäßig sehr einfach durch eine Art **mechanisches "Ersatzschaltbild"** beschreiben.

Alles was wir brauchen ist eine *ideale Feder*:



und einen "**Stoßdämpfer**":



Wir beschreiben diese Elemente durch ihre Bewegungsgleichungen.

Die Feder enthält den **E -Modul** des Materials und beschreibt den *perfekten elastischen* Teil der Verformung durch

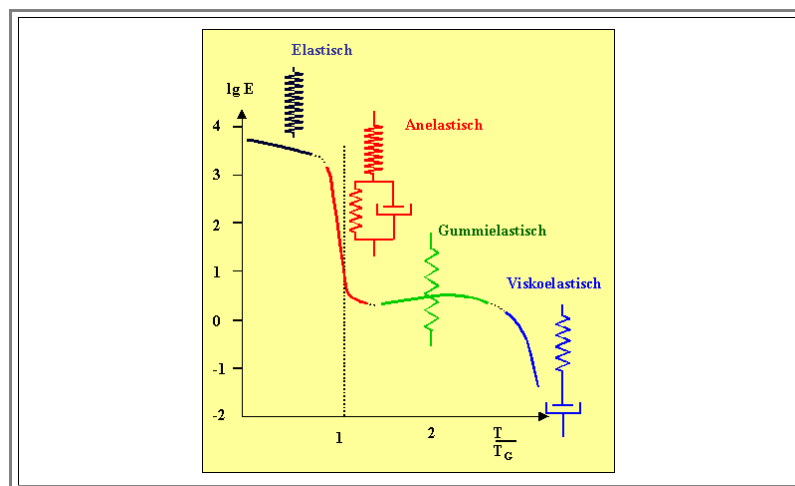
$$\epsilon(t) = \frac{1}{E} \cdot \sigma(t)$$

Ein Stoßdämpfer ist ein Element, das bei konstanter anliegender Spannung eine konstante Dehnungsgeschwindigkeit zeigt. Es gehorcht der Gleichung

$$\frac{d\epsilon(t)}{dt} = \frac{1}{\eta} \cdot \sigma(t)$$

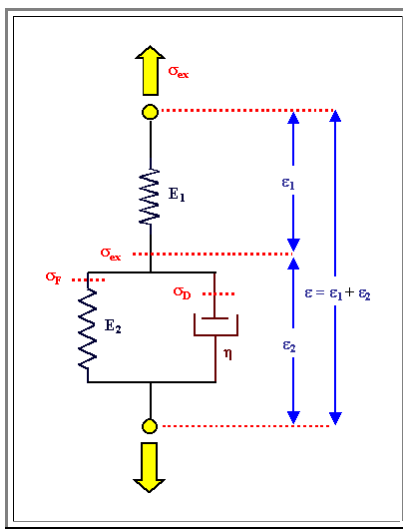
Mit η = **Viskosität** des Materials; $[\eta] = \text{Pa} \cdot \text{s} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$

Das **visko-elastische Verhalten** der **$E(T)$** Kurve kann dann mit folgenden Ersatzschaltbildern beschrieben werden:



Wie sich so eine Kombination Feder - Stoßdämpfer bei Belastung verhält, haben wir alle im Gefühl. Es ergeben sich tatsächlich die elastischen, und insbesondere anelastischen und viskoelastischen $\epsilon(t)$ Kurven, die wir im vorhergehenden Unterkapitel [beschrieben haben](#).

Aber wir müssen es nicht im Gefühl haben - wir können es jetzt auch rechnen. Betrachten wir zum Beispiel das folgende Ersatzschaltbild.



- Wir können die Gesamtdehnung ϵ als Summe der Einzeldehnungen ϵ_1 und ϵ_2 darstellen (wobei wir bei großen Dehnungen etwas aufpassen müssen).
- Freischneiden an den rot punktierten Stellen sagt uns, daß wir an Feder **2** die Spannung σ_F vorliegen haben; am Stoßdämpfer die Spannung σ_D . Beide zusammen entsprechen der externen Spannung σ_{ex} die auch an Feder **1** anliegt.
- Damit haben wir die Gleichungen

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_1 + \epsilon_2 \\ \sigma_{ex} &= \sigma_F + \sigma_D \\ \sigma_{ex} \\ \epsilon_1 &= \frac{E_1}{\sigma_F} \\ \epsilon_2 &= \frac{E_2}{\sigma_D} \\ \frac{d\epsilon_2}{dt} &= \frac{\sigma_D}{\eta}\end{aligned}$$

- aus denen wir eine einfache Differentialgleichung für ϵ_2 erhalten:

$$\sigma_{ex} = \epsilon_2 \cdot E_2 + \eta \cdot \frac{d\epsilon_2}{dt}$$

Die Lösung mit der Anfangsbedingung $\epsilon_2(t=0) = 0$ ist

$$\epsilon_2(t) = \frac{\sigma_{ex}}{E_2} \left(1 - \exp - \left(\frac{E_2}{\eta} \cdot t \right) \right)$$

- Addieren wir noch $\epsilon_1 = \sigma_{ex} / E_1$, die instantan erfolgende Dehnung der "in Serie" geschalteten Feder, bekommen wir als Gesamtlösung:

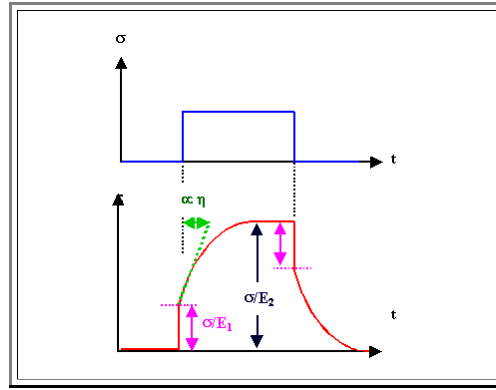
$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_{ex}}{E_1} + \frac{\sigma_{ex}}{E_2} \left(1 - \exp - \left(\frac{E_2}{\eta} \cdot t \right) \right)$$

- Dazu machen wir eine Übung

Übung 9.2 -1

Rechnen mit mechanischem Ersatzschaltbild

Die durch diese Lösung beschriebene Funktion $\epsilon(t)$ für eine plötzlich ein- bzw. ausgeschaltete Spannung σ sieht so aus



Wir haben die Anelastizität modelliert.

Mit einem geeignetem Ersatzschaltbild können wir so ziemlich jede viskoelastische und anelastische Dehnung beschreiben, vorausgesetzt wir wählen die geeigneten Parameter E_i und η_i für die erforderlichen Federn und Stoßdämpfer.

E_i und η_i sind natürlich stark von der Temperatur und der Konformation abhängig.

Wir müssen uns jetzt fragen: Was bedingt die E und η der Elemente des Ersatzschaltbilds? Was sind die mikroskopischen Mechanismen der Anelastizität, der Viskoelastizität, der Gummielastizität und so fort?

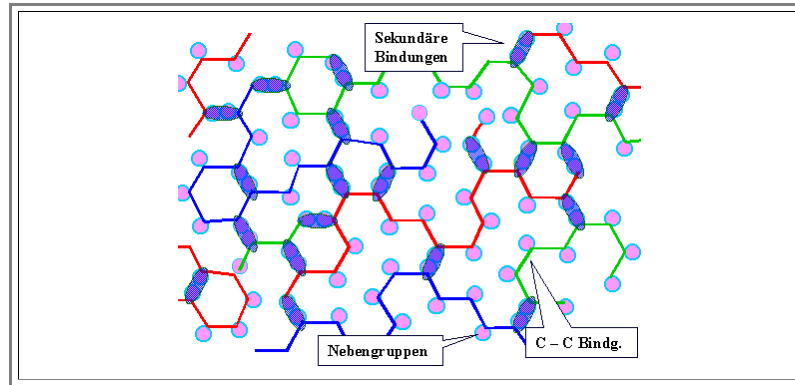
Damit werden wir uns im nächsten Unterkapitel beschäftigen.

9.2.3 Atomare und mikroskopische Mechanismen im elastischen Bereich

E-Modul unterhalb der Glasstemperatur

Wieso wird der **E-Modul** von Polymeren um mehrere Größenordnungen kleiner sobald die **Glastemperatur** erreicht ist? Wieso kommt danach eventuell noch eine Phase mit Gummieigenschaften? Wieso gibt es ähnliche Phänomene *nicht* bei Kristallen? Klare Fragen - und, wie wir sehen werden, einfache Prinzipantworten.

- Schauen wir uns zunächst die Feinstruktur eines Polymers noch einmal genau an. Das folgende Bild ist sehr schematisch. Es zeigt (zweidimensional) verschiedenfarbige Ketten, die einer (nicht realistischen) "hexagonalen" [random walk](#) Struktur folgen, mit nur einer Nebengruppe (Kreise) und Sekundärbindungen (Ellipsen) wann immer die Geometrie der Nebengruppen stimmt.



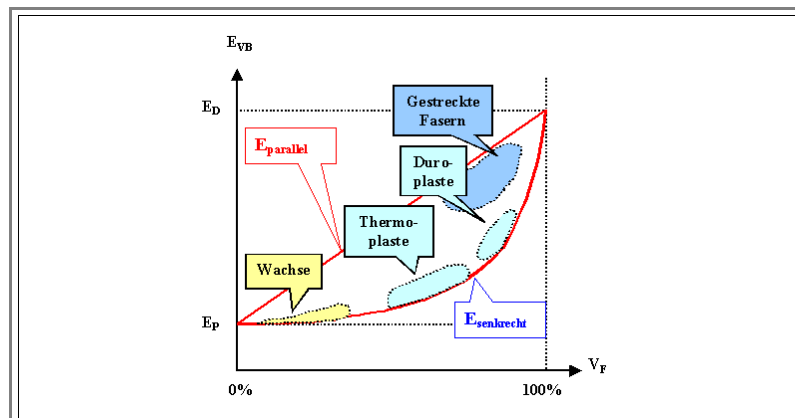
- Wir haben die sehr starken **C—C** Bindungen und die viel schwächeren [Sekundärbindungen](#), z.B. van-der-Waals Bindungen. Solange alle Bindungen halten, wird das Polymer relativ hart und damit **glasartig** sein.
- Der **E-Modul** reflektiert wie bei Kristallen das "Langziehen" von Bindungen ([außer bei den Elastomeren](#)). Wir können ihn im Grundsatz aus den Bindungspotentialen berechnen [wie gehabt](#), müssen aber die sehr verschiedenartigen Bindungen berücksichtigen; die es so bei Kristallen nicht gibt.

Das kann man (unterhalb der Glasstemperatur) auf zwei Weisen tun:

1. Durch eine geschickte Mittelung der verschiedenen Bindungseigenschaften.
2. Durch eine formale Betrachtung des Polymers als [Verbundwerkstoff](#).

Letztlich ist es aber dasselbe - die bereits gemachte Betrachtung des **E-Moduls** von Verbundwerkstoffen war ja auch eine Art von Mittelung über die Bindungen, die ja die Quelle der verschiedenen **E-Module** sind.

- Wir betrachten also die **C—C** Ketten als **Fasern** mit einem hohem **E-Modul** - für den Extremfall nehmen wir den **E-Modul** von Diamant, $E_D \approx 10^3 \text{ GPa}$.
- Die Nebengruppen bilden damit die **Matrix**; sie hat einen kleinen **E-Modul** wegen den schwachen Sekundärbindungen. Eine passende Modellsubstanz ist Paraffin mit dem **E-Modul** $E_P \approx 1 \text{ GPa}$.
- Die meisten Polymere passen in das Bild; man erhält eine Darstellung die sich direkt an die [Behandlung der eigentlichen Verbundwerkstoffe](#) anschließt; sie ist unten gezeigt.



Solange wir von einer unordentlichen Anordnung der Fasern ausgehen, bewegen wir uns auf dem "**E_senkrecht**" Ast der Kurve. Falls die Ketten halbwegs geordnet in Zugrichtung verlaufen (wie z.B. bei Nylon Seilen), sind wir dichter am **E_parallel** Ast.

- Der als Abszisse benutzt "Volumenanteil der Faser" ist jetzt das Verhältnis von harten zu weichen Bindungen - oder ein anderes geeignetes Maß.
- Vernetzung, z.B., steigert den Anteil der "harten" Bindungen und schiebt den **E-Modul** deshalb auf der Kurve nach oben.

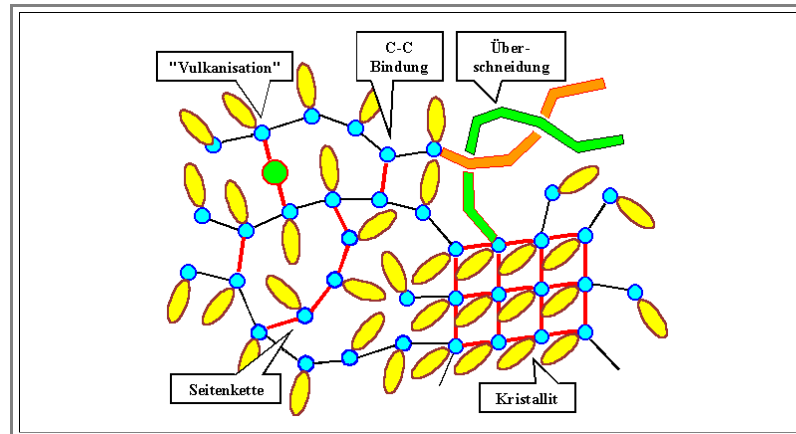
- Wir nehmen noch zur Kenntnis, daß Elastomere, die Gummis, *nicht* eingezeichnet sind - sie müßten mit ihrem winzigen **E-Modul** noch unter **E_p** liegen. Wiederum haben wir ein Erklärungsproblem.

Aber von den Elastomeren abgesehen, haben wir im Prinzip verstanden, wie der **E-Modul** von Polymere unterhalb der Glasstemperatur zustande kommt. Er ist nach wie vor eine direkte Eigenschaft der Bindungspotentiale.

E-Modul und Viskosität im Bereich der Glasstemperatur

Was im Bereich der Glasstemperatur geschieht ist im Grunde sehr einfach: Die schwachen Sekundärbindungen "*schmelzen*", d.h. halten die Ketten nicht mehr zusammen.

- Die Ketten können sich jetzt bewegen - aber nicht beliebig einfach. Denn selbst wenn *alle* möglichen Sekundärbindungen nicht mehr halten (und es kann ja viele verschiedene Arten geben), haben wir immer noch Vernetzungen der Ketten, die Kettenbewegungen erschweren.
- Man kann mehrere Typen von Vernetzungen unterscheiden; die Graphik gibt Beispiele.



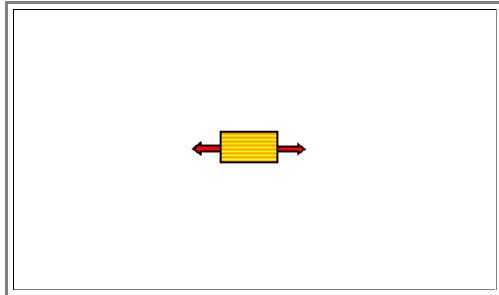
- Wir haben kurze und sehr starke Vernetzungen; entweder durch direkte **C - C** Bindungen, durch andere Moleküle (z.B. durch ein Schwefelatom bei der "Vulkanisations" des Naturkautschuks) oder durch kristallisierte Bereiche. Die dadurch eingebrachten "**Knoten**" sind praktisch unbeweglich und behindern massiv die Bewegung der vernetzten Ketten.
 - Vernetzung durch andere Ketten, oder **Überschneidungen** (auch **Verschlaufung** genannt), sind beweglicher. Sie halten zwar auch zwei Ketten zusammen, aber können sich eher mit den Ketten mitbewegen.
- Ziehen am Material führt dazu, daß die Ketten verrutschen, sich strecken und neu ausrichten - immer eingeschränkt durch die Vernetzungen, die harte Randbedingungen vorgeben (man muß nur mal in Gedanken an einem dreidimensionalen Netz ziehen) und durch die sich lösenden und wieder formende Sekundärbindungen, die letztlich eine Art Reibungskraft darstellen.
- Da Filz oder Leder dreidimensionale Netzwerke von (makroskopischen) Fasern sind, verhalten sie sich mechanisch wie *aneleastische* Polymere. Man sagt deshalb auch, daß sich Polymere in dem entsprechenden Bereich der Temperatur **lederartig** verhalten.
 - Anelastisches Verhalten ist damit *im Prinzip* verständlich; darüber hinaus ist klar, daß Details sehr von den *Details* des betreffenden Polymers abhängen.
 - Aber auch reine **Viskoelastizität** wird verständlich. Bei *geringem Vernetzungsgrad* wird die Verformung immer weiter laufen, nur noch gebremst durch die Viskosität. Der Übergang zum "richtigen" Schmelzen ist kontinuierlich.
- Was noch fehlt ist die Gummielastizität. Sie kann nicht aus den Bindungen heraus verstanden werden, sondern ist etwas Besonderes: Ein reiner *Entropieeffekt*. Wir werden ihr ein eigenes Unterkapitel widmen.

9.2.4 Gummielastizität

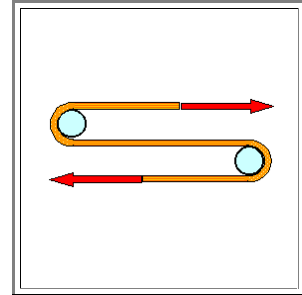
Mechanismus

■ **Gummielastizität**, es wurde schon mehrmals betont, ist etwas *Besonderes*.

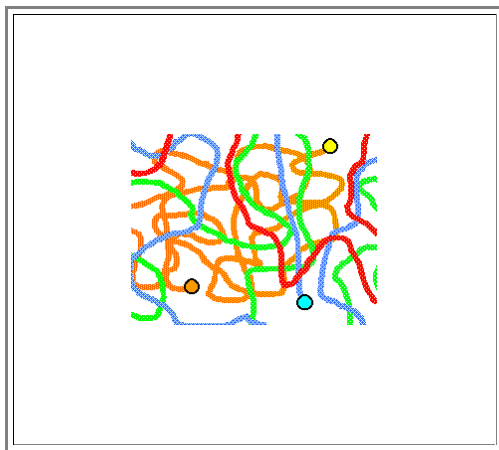
- Sobald wir ein Elastomer auf die doppelte und dreifache Länge ausziehen, müssen wir nicht Arbeit leisten weil wir die elastische Energie des Materials *erhöhen*, sondern weil wir die **Entropie der Konformation** *erniedrigen*.
- Schauen wir uns das im Modell an:



- Ein Stück Gummi; wir beginnen daran zu ziehen.



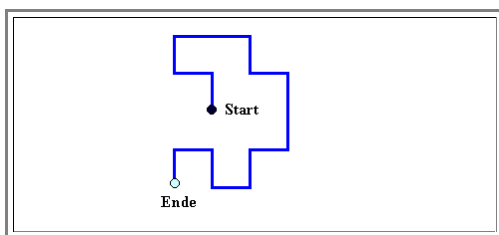
Es ist ziemlich lang geworden



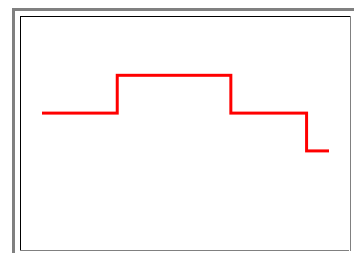
- Die Ketten im *unbelasteten* Zustand sind wirr gefaltet; sie laufen willkürlich durcheinander, sie sind *rein statistisch* angeordnet.



Die Ketten im *belasteten* Zustand sind alle ziemlich langgestreckt. Einige Vernetzungen (schwarz) sind angedeutet.



- Das Molekül im Modell des *unbelasteten* Zustands. Nach jedem C-Atom kann die Kette nach oben, unten oder nach links/rechts weitergehen. Welche der immer drei Möglichkeiten jeweils vorliegt ist "rein statistisch".



Das Molekül im Modell des *belasteten* Zustands. Nach jedem C-Atom kann die Kette nach oben, unten oder nach links/rechts weitergehen. Sie wird aber meistens nach rechts (in Zugrichtung) fortgesetzt - die drei Möglichkeiten sind *nicht* mehr statistisch verteilt.

■ Das Grundprinzip der Dehnung ist klar: Ketten werden reversibel gestreckt. Ob der höhere Grad der Ausrichtung sich nach jedem C-Atom durchsetzt, oder nur auf größeren Skalen, ist zunächst egal.

- Was ist der Unterschied im Zustand, im thermodynamischen Potential des gedehnten und ungedehnten Gummis? Dazu müssen wir die freie Enthalpie der beiden Zustände betrachten. Wir machen das mal parallel für den ungedehnten und den gedehnten Zustand.

Ungedehnt

Gedehnt

$$G_u = H_u - TS_u \\ = U_B - TS_u$$

$$G_g = H_g - TS_g \\ = U_B - TS_g$$

- U_B ist die Bindungsenergie - *in beiden Fällen*. Denn der Enthalpieterm enthält im wesentlichen die innere Energie U , und die ist durch die Bindungen *und sonst nichts* gegeben.
 - Der entscheidende Punkt ist, daß im ungedehnten *und* gedehnten Zustand die Bindungsenergien identisch sind. Denn sowohl die Bindungsabstände als auch die Bindungswinkel, die alleine die Bindungsenergie bestimmen, sind gleich - nur die Verteilung der Bindungswinkel ist anders.
- Das gilt aber nicht für die *Entropie*! Der gedehnte Zustand ist eindeutig *ordentlicher*, hat also die kleinere Entropie. Damit wird G_g größer - im gedehnten Zustand steckt die Energie

$$\Delta G = G_g - G_u = T \cdot (S_u - S_g)$$

- Um vom Zustand "u" zum Zustand "g" zu kommen, muß also Arbeit verrichtet werden - wir müssen eine Kraft F anwenden, die in Richtung der Dehnung mit dem Weg l die notwendig Arbeit ΔG leisten kann. Diese Arbeit ist dann.

$$\Delta G = \int_{l_u}^{l_g} F \cdot dl$$

- Dabei muß die insgesamt geleistete Arbeit von Weg unabhängig sein, es gilt also in differentieller Form $F = \partial G / \partial l$.
 - Hier steckt ein tiefes Prinzip: Die Ableitung eines **thermodynamischen Potentials** nach dem Weg ergibt genauso eine Kraft wie die Ableitung eines rein mechanischen Potentials. Im übrigen müssen wir, falls wir Dehnungen ϵ benutzen, für die bei Elastomeren möglichen großen Verformungen unbedingt die sog. wahren Dehnungen benutzen. Das ist aber für das folgende nicht so wichtig.
- Entscheidend für die Gummielastizität ist also die **Entropie** des Materials und ihre *Änderung im Zugversuch*. Das Elastomer hat einen endlichen E-Modul, weil es sich beim Langziehen gegen die damit verbundene Verringerung der Entropie "wehrt".
- Im folgenden werden wir eine sehr einfache Formel für den E-Modul von Elastomeren ableiten, die vollständig auf der statistischen Definition der Entropie beruht. Während das Ergebnis sehr einfach ist, hat die Herleitung allerdings viele Tücken, denen wir aber durch kleine Tricks aus dem Wege gehen werden.
 - Es ist aber zum Verständnis der Entropie sehr nützlich, sich die Gummielastizität doch einigermaßen gründlich anzusehen.

Die Entropie der Konformation und die notwendige Kraft für Dehnung

- Die zum thermodynamischen Gleichgewicht gehörende maximale Entropie einer Polymerkette die in der Konformation der Kette, also der räumliche Anordnung steckt, ist dann erreicht, wenn *größtmögliche Unordnung* vorliegt.
 - Für jede beliebige *Einzelkette* bedeutet dies, daß beim Aufbau der Kette *jede* der Möglichkeiten das nächste Kettenglied "anzudocken" mit *gleicher* Wahrscheinlichkeit vorliegt.
 - In anderen Worten: Falls in einem idealisierten zweidimensionalen Modell wie oben gezeigt, das nächste Monomer immer drei Möglichkeiten der Ankopplung hat, werden wir im thermodynamischen Gleichgewicht, also bei einem Polymer das unbelastet "nur so rumliegt" alle drei Möglichkeiten mit gleicher Häufigkeit finden.
- Diese Definition der Kettenkonformation ist aber nichts anderes als die Definition eines "Random Walks". Damit können wir sofort *drei* Konformationsparameter für den Zustand "u" (= unverformt = maximale Entropie sofern Gleichgewicht vorliegt) quantifizieren:
- 1. Der *mittlere Abstand* $\langle r \rangle$ zwischen dem Beginn und dem Ende einer Kette, die aus N Kettengliedern der Länge a_0 besteht. Das ist genau die in Kapitel 6.3 eingeführte Diffusionslänge, denn die Abfolge der Kettenglieder entspricht genau einem "random walk" mit Schrittweite a_0 und N Schritten. Wir haben also

$$\langle r \rangle = r_0 = a_0 \cdot (3N)^{1/2}$$

- 2. Der **maximale Abstand** oder die maximale Kettenlänge r_{\max} ; er liegt vor bei vollständig gestreckter Kette und wir haben

$$r_{\max} = a_0 \cdot N$$

- 3. Die **Verteilung der Abstände**. Aus allgemeinen mathematischen Kenntnissen wissen wir, daß die Verteilung von Zufallsgrößen um ihren Mittelwert meistens durch eine **Gauß-Verteilung** gegeben ist. Und aus der [detaillierten Analyse des "random walks"](#) in einem "advanced" Modul, entnehmen wir die hier passende Formel:
- Die Wahrscheinlichkeit $w(\mathbf{r})\Delta V$, daß das Ende der (am Nullpunkt beginnenden) Kette im Volumenelement $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ bei $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ liegt ist

$$w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})\Delta V = \left(\frac{1}{2\pi N a_0^2} \right)^{3/2} \cdot \exp - \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2N a_0^2} \cdot \Delta V = \left(\frac{1}{2\pi N a_0^2} \right)^{3/2} \cdot \exp - \frac{r^2}{2N a_0^2} \cdot \Delta V$$

- Denn $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ gilt natürlich immer.
- Das ist aber **nicht** wie sonst so oft die Wahrscheinlichkeit, das Kettenende **irgendwo** im Abstand r zu finden, d.h. **nicht** die Wahrscheinlichkeit, daß die Kette irgendwo in der "Zwiebelschale" zwischen r und $r + \Delta r$ endet. Wir sind immer noch im Volumenelement bei $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$. Konfusion an diesem Punkt ist ein beliebter Fehler - z.B. im "Gerthsen".

Allerdings haben wir jetzt ein bißchen **gemogelt**. Ein "Spaziergang" entlang der Kette ist nicht **exakt** ein "random walk", weil alle Schritte, die uns an einen Ort bringen, an dem wir schon mal waren, **verboten** sind.

- Denn das würde bedeuten, daß zwei Kohlenstoffatome am selben Platz sitzen, die Kette sich also auf sich selbst legt - und das müssen wir ausschließen.
- Was folgt, ist also bis zu einem gewissen Grad eine **Näherung**. Es ist aber (hoffentlich) einsichtig, daß die grundsätzlichen Folgerungen, die wir in diesem Kapitel ziehen, davon nicht betroffen sind.

Die Entropie einer Kohlenstoffkette ist **nun direkt** und ohne Umschweife

$$S = k \cdot \ln [w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \cdot \Delta V]$$

- Denn genauso hatten wir die Entropie definiert: $k \cdot \ln$ aus der Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines **Makrozustandes**. Und die hier in Frage kommenden Makrozustände sind definiert durch die **Koordinaten** (**nicht des Abstands**) des Kettenanfangs und Kettenende. Nebenbei: $w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ ist eine Wahrscheinlichkeits**dichte**; wir müssen also mit ΔV multiplizieren um eine absolute Wahrscheinlichkeit ohne Dimension zu erlangen.
- Warum? Warum nehmen wir als Makrozustand nicht einfach den **Abstand** zwischen Kettenanfang und Kettenende? Eine berechnete Frage, die wir hier aber nicht vertiefen wollen. (Das bedeutet, so klar ist die Antwort auch nicht, bzw. wer weiß das schon).

Jetzt können wir die Kraft F berechnen, die erforderlich ist um vom ungedehnten Zustand die Kette um ein Stückchen dr zu verlängern.

- Nach [den weiter](#) oben bereits angestellten Überlegungen, gilt

$$F = \frac{\partial G}{\partial l} = -T \cdot \frac{\partial S(r)}{\partial r}$$

- Damit bekommen wir

$$F = -k \cdot T \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\ln(\text{const.}) - \frac{r^2}{2N a_0^2} \right) = \frac{k \cdot T \cdot r}{N a_0^2}$$

Das ist schon ein bemerkenswertes Ergebnis! Die Kraft, mit der sich ein Stück Gummi gegen Verformung wehrt, steigt mit der Temperatur und ist proportional zu r und damit "irgendwie" auch zur Dehnung ϵ .

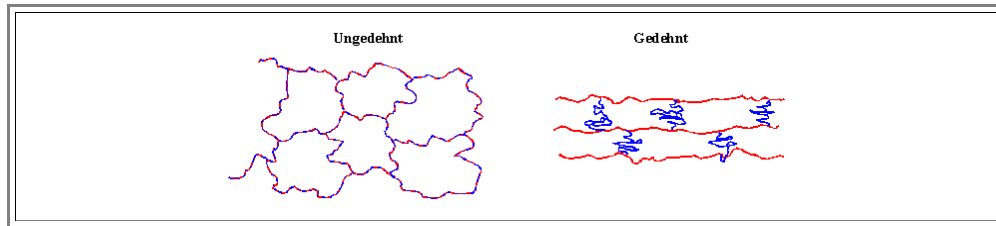
- Bevor wir aber hier weiter philosophieren, machen wir noch einen weiteren Schritt. Wir können für $N a_0$ die **maximale Kettenlänge** r_{\max} einsetzen und erhalten

$$F = \frac{kT}{a_0} \cdot \frac{r}{r_{\max}}$$

Vernetzung und E - Modul

Was bestimmt r_{\max} , die maximale Kettenlänge? Galaktisch gesehen natürlich das Ausgangspolymer - aber man kann das noch ein bißchen enger sehen!

- Dazu schauen wir uns jetzt eine Graphik an, die den gedehnten Zustand besser wieder gibt als das simple Bildchen von [weiter oben](#):
- Gezeigt ist die *extreme* Situation einer sehr hohen Vernetzung, das Polymer ist eher ein *Duroplast* als ein Elastomer. Die aber auch für reguläre Elastomere geltenden Punkte sind besser zu sehen.



Wir erkennen die folgenden "feinen" Punkte:

1. Wir haben die Vernetzung übertrieben, aber realistischer eingezeichnet als ganz oben. Die Struktur ähnelt mehr einem Netzwerk als einem Spaghettiball.

- Das muß sie auch, denn ohne einen relativ hohen Grad an Vernetzung ist das Phänomen der Gummielastizität nicht sehr ausgeprägt.
- Diese Behauptung wird sich gleich in einer Formel widerspiegeln.

2. Unsere Betrachtung hat nicht berücksichtigt, daß wir nur in *eine* Richtung ziehen. Was wir aber bisher betrachtet haben, war sozusagen "allseitiger Zug" - aus einer kleinen Gummikugel wird eine große.

- Bei *einachsigen Zug* haben wir aber nicht nur erhebliche *Querkontraktion*, es wird auch offenbar nur ein Teil (etwa $1/3$) der Ketten langgezogen - die Ketten quer zur Zugrichtung werden eher gestaucht. Das ändert zwar auch die Entropie, aber in vermutlich etwas anderer Weise als bisher betrachtet. In unserer Rechnung ist das nicht berücksichtigt.

3. Die *maximale Länge* der gedehnten Ketten ist jetzt im wesentlichen durch die Vernetzung sowohl begrenzt als auch indirekt festgelegt.

- Im Gleichgewicht, d.h. im linken Bild, muß der Abstand r_K zwischen den Vernetzungsknoten gleich dem mittleren Abstand r_0 zwischen den Enden der Ketten sein. Das sieht man dem Bild nicht so direkt an, aber man muß sich das ganze dreidimensional vorstellen, dann wird es etwas einsichtiger.
- Mit einer Knotendichte ρ_K und dem daraus folgenden mittleren Abstand zwischen den Knoten

$$r_K = \left(\frac{1}{\rho_K} \right)^{1/3} = \frac{1}{\rho_K^{1/3}} := r_0 = a_0 \cdot (3N)^{1/2}$$

- erhalten wir die Beziehung

$$\frac{1}{\rho_K^{2/3}} = 3 \cdot r_{\max} \cdot a_0$$

$$r_{\max} = \frac{1}{3 \cdot a_0 \cdot \rho_K^{2/3}}$$

Eingesetzt in den [Ausdruck für die Kraft](#) erhalten wir ein im Wortsinn *spannendes* erstes Endergebnis:

$$F = \frac{kT}{a_0} \cdot \frac{r}{r_{\max}} = \frac{r \cdot kT \cdot (3a_0 \cdot \rho_K^{2/3})}{a_0} = 3kT \cdot \rho_K^{2/3} \cdot r$$

- Die Kraft, mit der ein Elastomer zurückzieht, ist als proportional zum Auszug r , zur Temperatur T und etwas schwächer als linear zur Knotendichte. Wir können das noch etwas eleganter ausdrücken, indem wir jetzt den E - Modul berechnen

Der Elastizitätsmodul E war definiert als

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$$

- Wie schon bei der [Ableitung des E-Moduls](#) aus den Bindungspotentialen rechnen wir um in Kräfte F und Abstände r über

$$\sigma = \frac{F}{r_0^2}$$

$$\epsilon = \frac{r - r_0}{r_0}; \quad \text{daraus} \quad \frac{d\epsilon}{dr} = \frac{1}{r_0}$$

- Dabei ist zu beachten, daß die Fläche, auf der Kraft F angreift, der Projektionsfläche eines "geknäuelten" Kette entspricht, die wir einfach mit r_0^2 grob nähern. Damit bekommen wir

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} = \frac{1}{r_0^2} \cdot \frac{dF}{dr} \cdot \frac{dr}{d\epsilon} = \frac{r_0}{r_0^2} \cdot \frac{dF}{dr} = \frac{1}{r_0} \cdot 3k \cdot T \cdot \rho_K^{2/3}$$

- Nun ist aber r_0 [nichts anderes](#) als $1/\rho_K^{1/3}$ und wir bekommen

$$E \approx 3kT \cdot \rho_K$$

- ein monumental einfaches Ergebnis! *Der E - Modul eines Elastomers ist nur eine Funktion der Knotendichte und der Temperatur!* Die "Chemie" kommt gar nicht vor!

Und daran wird sich nicht viel ändern, falls wir jetzt mit wesentlich komplizierteren Betrachtungen versuchen, der Fragestellung gerechter zu werden. Im wesentlichen ändert sich der Faktor **3**, aber die funktionalen Abhängigkeiten bleiben im wesentlichen erhalten. Man erhält beispielsweise bei Berücksichtigung von Querkontraktion und einachsigen Zug (nachzulesen im [Gerthsen](#))

$$E = \frac{3}{2} kT \cdot \rho_K$$

Wie gut ist diese Formel? Nehmen wir Raumtemperatur, d.h. $kT \approx 1/40 \text{ eV}$ (eine Zahl die man kennen sollte) oder $kT = 0,025 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ und eine Knotendichte von einem Knoten alle **100 nm** (also nach ca. **300** Kettengliedern), d.h. $\rho_K = 1/(100 \text{ nm})^3 = 10^{-6} \text{ nm}^{-3} = 10^{21} \text{ m}^{-3}$

- Damit haben wir einen E-Modul von $E = 1,5 \cdot 4 \cdot 10^{-21} \cdot 10^{21} \text{ Jm}^{-3} = 6 \text{ Pa}$

- Das liegt genau im unteren Bereich der Elastomere wie in den [früheren Graphiken](#) gezeigt. Wir liegen also nicht schlecht mit der Theorie.

Was haben wir gelernt? Sehr viel:

- 1. Entropie ist sehr real! Es ist die *Entropie*, die zurückzieht, wann immer wir Elastomere verformen.

- 2. Der statistische Zugang zur Entropie mag mühsam sein - aber er trägt sehr weit. Es gibt keine andere Möglichkeit, ein so fundamentales Materialphänomen wie die Gummielastizität anders zu verstehen oder einfacher in Formeln zu gießen.
- 3. Die Beziehungen rund um den "Random walk" sind wichtig! Sie werden uns in anderen Zusammenhängen noch oft begegnen - zum Beispiel in den Strom-Spannungskurven von Halbleiterbauelementen.
- 4. Wir haben die Gummielastizität nicht nur quantitativ verstanden - unsere einfache Formel hat die [wesentlichen Beobachtungen](#) gut eingefangen - sondern wir wissen im Prinzip auch, was man tun muß um die Gummielastizität (und damit indirekt auch das Verhalten mancher Biomaterialien) im Detail zu verstehen.

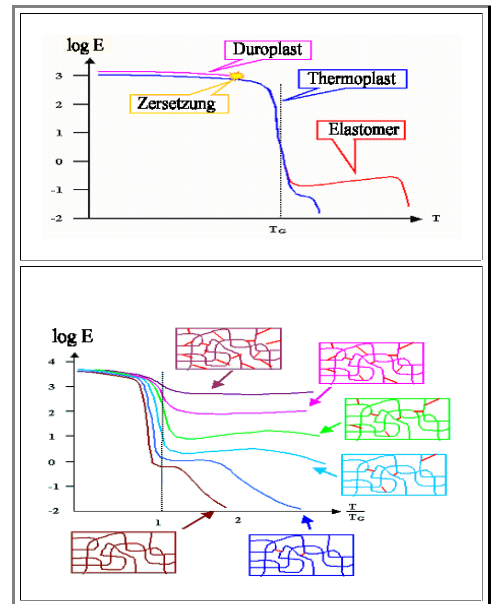
9.2.5 Merkpunkte zu Kapitel 9.2: Elastische und viskoelastische Eigenschaften von Polymeren

Die beiden Diagramme zeigen die wesentlichen Fakten:

- Alle Polymere verringern um die Glas temperatur herum ihren E -Modul um **mehrere Größenordnungen** - falls sie sich nicht vorher schon zersetzen (Duroplaste).
- Elastomere haben oberhalb der Glas temperatur noch ein mehr oder weniger stark ausgedehntes "Gummi"-Plateau - je nach Vernetzungsgrad.
- Die **Knotendichte** bestimmt den Vernetzungsgrad; es gibt viele Vernetzungsmechanismen.

Die wesentlichen Mechanismen sind:

- Unterhalb Glas temperatur T_G :** Langziehen der Bindungen - wie gehabt. Formal als Verbundmaterial behandelbar: "Harte" Fasern (= kovalente **-C-C-** Bindungen) in "weicher" Matrix (= Sekundärbindungen zwischen den Seitengruppen).
- Um Glas temperatur T_G :** Matrix "schmilzt", Fasern halten noch, aber werden leicht beweglich.
- Oberhalb Glas temperatur T_G :** Allmähliches Verflüssigen über streichkäse- / honigartige Zustände bei wenig Vernetzung, oder "Gummiplateau" bei höherem Vernetzungsgrad.



Verformungsversuche enthalten jetzt eine dynamische Komponente - die Dehnung wird u.U. stark zeitabhängig

- Man unterscheidet **anelastisches** und **viskoelastisches** Verhalten

Das dynamische Verhalten lässt sich mit den zwei Basiselementen "Feder" und "Stoßdämpfer" leicht modellieren; diese Elemente sind definiert durch:

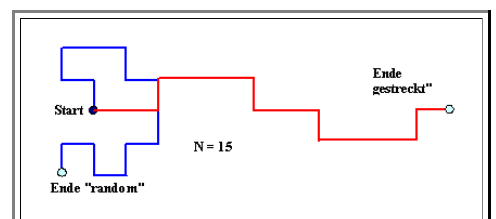
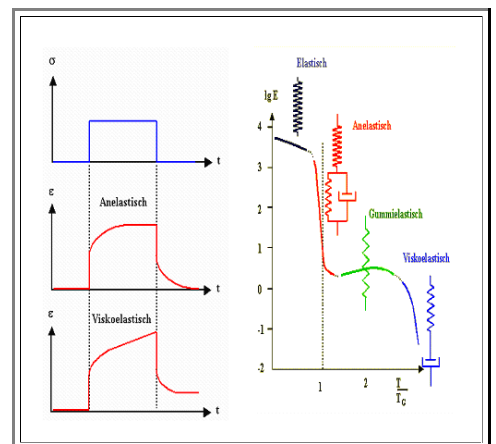
$\epsilon = \frac{1}{E} \cdot \sigma$	$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{\eta} \cdot \sigma$

- Dabei sind die **Viskosität** η und der E -Modul stark temperaturabhängig.

Gummielastizität ist ein reiner Entropieeffekt!

- Im ungedehnten Zustand entspricht die "Zufallsfaltung" einer Kette dem "Random walk", und damit maximaler Unordnung = Entropie. Der Abstand $\langle r \rangle$ zwischen Anfang und Ende entspricht der **Diffusionslänge** und ist

$$\langle r \rangle = r_0 = a_0 \cdot (3N)^{1/2}$$



Gestreckt wird die Kette ordentlicher, die Entropie nimmt ab, und damit wächst die freie Enthalpie G . Die rückstellende Kraft F ergibt sich aus nebenstehendem Differentialquotient.

- Die Entropie folgt direkt aus der Verteilung $w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \Delta V$ der mittleren Abstände zwischen Kettenanfang und Ende, d.h. der Wahrscheinlichkeit des Vorliegens des damit beschriebenen Makrozustandes.

$$F = \frac{\partial G}{\partial l} = -T \cdot \frac{\partial S(r)}{\partial r}$$

$$S = k \cdot \ln w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \cdot \Delta V$$

Mit einer Gaussverteilung für $w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \Delta V$, einem Übergang von Kräften zu Spannungen sowie Längen zu Dehnungen, und einer simplen Beziehung zwischen maximaler Kettenlänge und Knotendichte ρ , erhält man eine verblüffend einfache Endformel für den E -Modul

- Sowohl die Größenordnung (E ist sehr klein), T -Abhängigkeit und der Zusammenhang mit dem Vernetzungsgrad = Knotendichte wird richtig (wenn auch nur in Näherung) wiedergegeben.
- Die "Chemie" jedoch spielt keine Rolle!

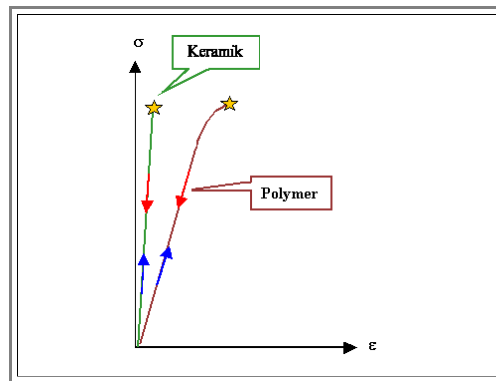
$$E \approx \approx 3kT \cdot \rho_K$$

9.3 Plastische Verformung und Bruch

9.3.1 Extreme Temperaturbereiche

Tiefe Temperaturen

- Wie verformen sich Polymer *plastisch*? Versetzungen gibt es nicht, wir brauchen andere Mechanismen. Was passiert beim *Bruch* - auch für Polymere gilt schließlich der 1. Hauptsatz der Materialwissenschaft!
- Relativ klar sind die *Extreme* - bei Temperaturen weit weg von der Glastemperatur T_G .
- Für $T < T_G$ sind alle Bindungen fest - die Sekundärbindungen zwischen den Ketten genauso wie die kovalenten Bindungen zwischen den **C** - Atomen.
- Da es keine Versetzungen oder andere lokalisierte strukturelle "Defekte" gibt, deren Wanderung durch das Material Verformung erzeugen kann, sind "*kalte*" Polymere schlicht *spröde*.
- Die Spannungs - Dehnungskurve sieht schematisch so aus:



- Alles in allem ist ein Polymer zwar "weicher" als eine harte Keramik (d.h. der **E**-Modul ist kleiner); möglicherweise gibt sie auch noch ein bißchen nach kurz vor dem Bruch, aber im wesentlichen werden Bindungen "angezogen" und - beim Bruch - Mikrorisse zum Wachstum animiert.
- Also nichts neues im Prinzip - wohl aber im Detail. Aber damit wollen wir uns nicht befassen.

Hohe Temperaturen

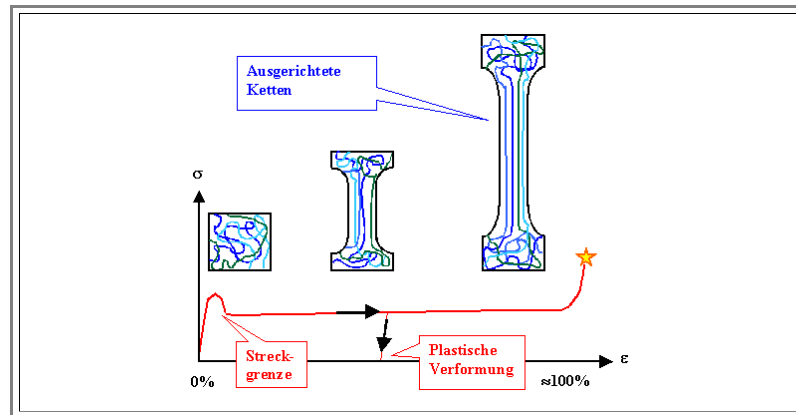
- Die Verformung bei hohen Temperaturen - immer in Bezug auf die Glastemperatur, also $T > T_G$, - ist ebenfalls relativ klar:
- Falls das Polymer nicht vor Erreichen der Glastemperatur "abzuckt", also zu den Duroplasten zählt, wird es sukzessive weicher und viskoser; die Konsistenz wird "honigartig".
- Und wie verformt sich Honig (oder Streichkäse)? Wie eine Flüssigkeit - nur viel langsamer.
- Vom Prinzip her uninteressant - von der Anwendung her natürlich nicht.
- Die Möglichkeit der leichten Formgebung durch viskoses Fließen bei Thermoplasten ist natürlich eine der Gründe, warum die moderne Welt durchsetzt ist von billigen Kunststoffgehäusen, Plastiktüten, Packmaterial, usw.
- Der Übergang von spröde zu viskos kann in einem relativ kleinen Temperaturbereich erfolgen. Wer jemals (bei Raumtemperatur relativ sprödes) Plexiglas mit einer stumpfen Stichsäge bearbeitet hat weiß das: Die Temperaturerhöhung durch das Sägen reicht aus um das Material viskos zu machen - man sägt munter vor sich hin, aber hinter dem Sägeschnitt ist das Plexiglas viskos wieder zusammengeflossen; der Sägeschnitt ist weg!
- Nicht vergessen wollen wir die Komplikationen, die der Elastomerbereich bereiten kann - aber bei genügend hohen Temperaturen werden auch Elastomere weich (oder sie zersetzen sich vorher).
- Was bleibt ist der Bereich der Glastemperatur selbst. Hier gibt es neue Verformungsmechanismen, die wir im letzten Unterkapitel behandeln wollen.

9.3.2 Streckung und "Crazing"

Streckung

Im Bereich der Glastemperatur, oder etwas genauer, für $T_G > T > 0,75 T_G$, zeigt die Spannungs - Dehnungskurve bei "zähen" Polymeren ein neues Phänomen - die **Streckung** - das so in anderen Materialien nicht beobachtet wird.

Hier ist eine typische Kurve zusammen mit den Änderungen der Konformation:



Das Experiment dazu kann jeder selber machen; viele Kunststoffe - z.B. Folienhüllen oder Bonbonhüllen - sind geeignet.

- Einfach einen langen Streifen ausschneiden, und kräftig daran ziehen. Mit dem richtigen Material beobachtet man, daß es sich mit relativ konstanter Kraft sehr lang ziehen läßt; dabei wird es deutlich schmaler und dünner (und außerdem oft milchig weiß).
- Dabei bildet sich zuerst irgendwo eine Einschnürung - manchmal auch an zwei Stellen gleichzeitig - die sich dann ausbreitet.
- Läßt man los, bleibt das Polymer gedehnt - es ist also ein grundsätzlich anderes Verhalten als bei **Elastomeren**, die eine ähnliche, jedoch **vollständig elastische** Spannungs - Dehnungskurve aufweisen.

Was strukturell geschieht, ist fast mit dem bloßen Auge zu sehen: Die im unverformten Zustand mehr oder weniger regellos verknäuelten (und relativ wenig vernetzten) Ketten werden alle parallel ausgerichtet. Das Ende der plastischen Verformbarkeit ist erreicht, wenn die Ketten auf maximale Länge gestreckt sind.

- Das Material wird dann schnell hart und reißt.
- Manche Polymer sind von vornherein gestreckt - entweder durch geeignete Herstellverfahren oder durch mechanische Streckung bei erhöhter Temperatur. Dann haben wir die hochfesten **Kunststoffseile** und -taue, die sich größter Beliebtheit erfreuen. Das Spektrum reicht vom "Nylonfaden", über Angelschnüre bis zu den dicken Tauen, mit denen große Schiffe vertäut werden.
- Verwebt man diese Fäden, bekommen wir hochfeste Stoffe - für Segel, Anoraks, Verpackungsmaterial.

Der Mechanismus ist klar: Die sekundären Bindungen können der wirkenden Spannung nicht standhalten, die Ketten sind beweglich.

- Die Zahl der "harten" Knoten ist zu gering um die Streckung zu verhindern (und gummiartiges Verhalten zu erzwingen); **Verschlaufungen** leisten zwar Widerstand, aber können die Streckung nicht verhindern.

"Crazing"

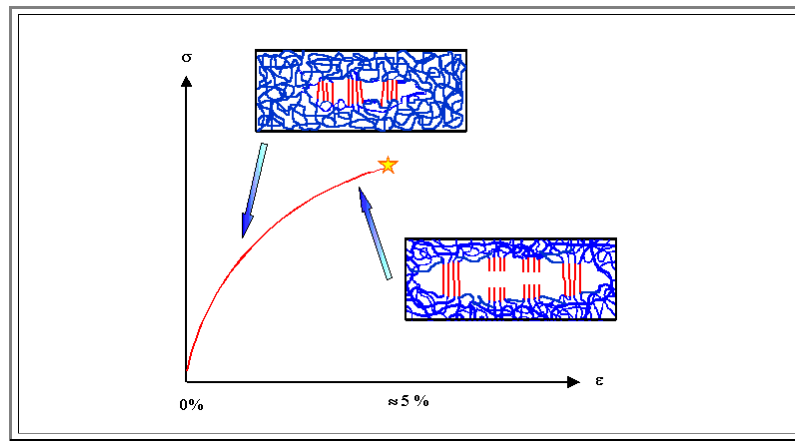
Hat man ein Material das z.B. bei Raumtemperatur schöne Streckung zeigt, ist klar, was bei **Erhöhung** der Temperatur passiert.

- Die Streckung wird bei immer kleineren Spannungen möglich, gleichzeitig wird das Material zunehmend viskos.

Bei **Absenken** der Temperatur wird das Polymer spröde - aber zwischen Streckung und vollständiger Sprödigkeit (d.h. keine plastische Verformung ist möglich) gibt es einen **Übergangsbereich**, den wir bei vielen Polymeren des täglichen Gebrauchs beobachten können.

- Man nennt diesen Bereich gelegentlich **"Crazing"**; dieses typische Verhalten haben wir beispielsweise wenn wir versuchen ein Geodreieck oder Plastiklineal zu biegen.
- Das Lineal wird zwar schnell brechen, aber zuvor verformt es sich doch noch ein bißchen plastisch. Die gebogene Stelle wird dabei milchig weiß und undurchsichtig, außerdem sieht man oft kurz vor dem Bruch feine Linien senkrecht zur Längsrichtung.

Was dabei genau geschieht, machen wir uns wieder an einem Spannungs - Dehnungsdiagramm mit eingezeichneter Struktur klar.



Wie beim **"gemeinen" Sprödbruch** wachsen **Mikrorisse**, die im Material latent vorhanden waren oder sich an Oberflächendefekten bilden.

- Aber im Übergangsbereich des "Crazing" werden noch einige Fasern über dem Mikroriss hinweg gestreckt (links gezeigt), so daß das Wachstum der Mikrorisse erschwert wird.
- Erst wenn für hohe Spannungen die gestreckten Faserbündel reißen (rechts gezeigt), kann der Mikroriß sich ausdehnen und das Material wird schließlich brechen.
- Die damit verbunden Inhomogenitäten streuen das Licht - das Material wird weißlich-undurchsichtig.

Crazing, als eine eigentlich ziemlich spezielle Verformungsart in einem kleinen Temperaturbereich der Elastomere, wird **deshalb** bei Gebrauchspolymeren recht häufig beobachtet, weil man natürlich das Polymer so "eingestellt" hat, daß die Glastemperatur nur etwas über der Raumtemperatur liegt.

- Damit läßt sich der Thermoplast mit dem geringstmöglichen Energieaufwand in die gewünschte Form bringen und ist bei Raumtemperatur stabil. Außerdem ist vollständig sprödes Verhalten in der Regel auch nicht erwünscht - der Bereich des "Crazing" ist gerade richtig.

Das war's! Hier endet in der Regel die "Einführung in die Materialwissenschaft I". Weiter geht's mit

- Entweder mit [Kapitel 10](#) - falls noch Zeit ist
- Oder mit ["Einführung in die Materialwissenschaft II"](#) - im nächsten Semester.

9.3.3 Merkpunkte zu Kapitel 9.3: Plastische Verformung und Bruch

Bei Temperaturen deutlich kleiner oder größer als die Glas temperatur T_G sind die Verhältnisse einfach:

- Für $T < T_G$ ist das Polymer mehr oder weniger "spröde"; es bricht nach relativ kleiner Verformung
- Für $T > T_G$ ist das Polymer mehr oder weniger viskos; es "fließt" wie Streichkäse oder Honig.

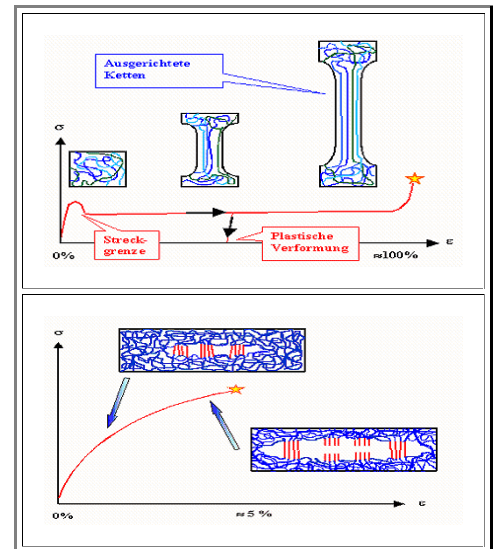
Wichtiger sind neue Verformungsarten im Bereich der Glas temperatur, die es praktisch nur bei Polymeren gibt:

Streckung bringt die Ketten **permanent** (im Gegensatz zu zum gummiartigem elastischen Verhalten) aus einer geknäuelten in eine gestreckte Konformation.

- Typisches Beispiel: Manche Folienhüllen oder Bonboneinwicklungen langziehen.

"Crazing" ist eine Mischform zwischen Sprödbbruch und Streckung: Mikrorisse wachsen, aber langsam weil in ihrem Innern noch Ketten gestreckt werden.

- Typisches Beispiel: Geodreieck oder Lineal biegen.



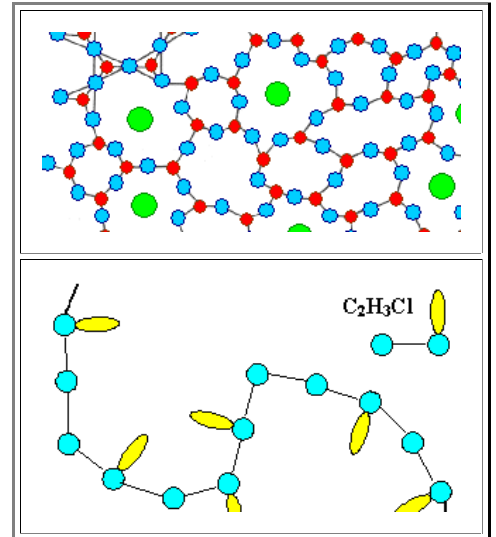
9.4 Zusammenfassung / Merkpunkte Kapitel 9: Amorphe Materialien

Phänomene wie Diffusion, elastische und plastische Verformung oder Bruch gibt es auch in nichtkristallinen Materialien. Die (atomaren) Mechanismen müssen aber teilweise anders sein, da es keine Kristallbaufehler wie z.B. Versetzungen geben **kann**. Wir unterscheiden grob und ungenau zwischen

- **Gläser**: "Verhinderte Kristalle"
- **Polymere**: Lange Ketten mit fast immer organischen Molekülen als Kettenglieder = **Monomere**.

Wir betrachten hier nur (Kohlenstoff) Polymere. Die mögliche Strukturvielfalt ist gigantisch und ergibt sich aus den möglichen Kombinationen von:

- Unterschiedliche Möglichkeiten der Verknüpfung der Monomere (ataktisch, syntaktisch, ..).
- Unterschiedliche Kettenlängen und Kettenlängenverteilungen.
- Viele unterscheidbare **Konformationen** der Ketten: Von "spaghettartig" bis kristallin.
- Mehrere Möglichkeiten Ketten an **Knoten** zu verknüpfen: Von simplen "Schlaufen" bis zu kovalenten Bindungen.
- In weiten Grenzen einstellbare Knotendichte (z.B. durch "Vulkanisieren" (= Schwefelbrücken) beim Kautschuk).
- Mischungen verschiedener Monomere in einer Kette oder Mischungen verschiedener Ketten.

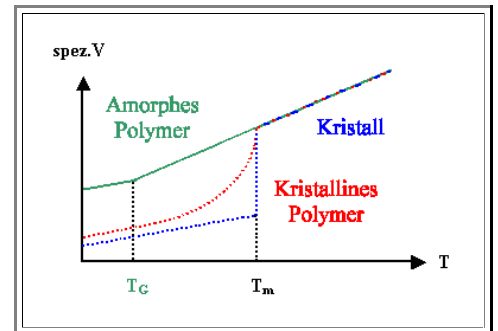


Trotz der enormen Vielfalt möglicher Polymere, wird man einen "Kunststoff" fast immer sofort erkennen. Drei Grundtypen werden unterschieden:

- **Thermoplaste** - werden mit steigender Temperatur weich oder sogar (zäh)flüssig. Damit leicht formbar.
- **Duroplaste** - werden mit steigender Temperatur nicht weich sondern "rauchen ab", d.h. reagieren chemisch und zerstören sich damit selbst.
- **Elastomere** - weniger vornehm alles was man mit "Gummiartig" bezeichnen würde.

Viele Parameter ändern sich in charakteristischer Weise stetig mit der Temperatur, z.B. das Volumen

- Ein Schmelzpunkt T_M ist nicht gut definiert; wichtiger ist im allgemeinen die Glas temperatur T_G

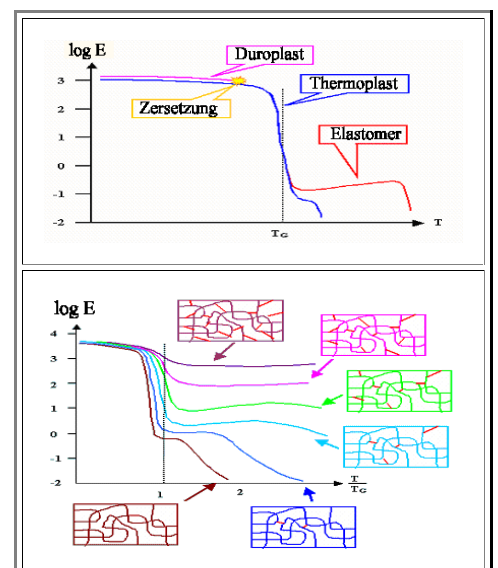


Die beiden Diagramme zeigen die wesentlichen Fakten:

- Alle Polymere verringern um die Glas temperatur herum ihren **E**-Modul um **mehrere Größenordnungen** - falls sie sich nicht vorher schon zersetzen (Duroplaste).
- Elastomere haben oberhalb der Glas temperatur noch ein mehr oder weniger stark ausgedehntes "Gummi"-Plateau - je nach Vernetzungsgrad.
- Die **Knotendichte** bestimmt den Vernetzungsgrad; es gibt viele Vernetzungsmechanismen.

Die wesentlichen Mechanismen sind:

- **Unterhalb Glas temperatur T_G** : Langziehen der Bindungen - wie gehabt. Formal als Verbundmaterial behandelbar: "Harte" Fasern (= kovalente **-C-C-** Bindungen) in "weicher" Matrix (= Sekundärbindungen zwischen den Seitengruppen).
- **Um Glas temperatur T_G** : Matrix "schmilzt", Fasern halten noch, aber werden leicht beweglich.





- **Oberhalb Glas temperatur T_G :** Allmähliches Verflüssigen über streichkäse- / honigartige Zustände bei wenig Vernetzung, oder "Gummiplateau" bei höherem Vernetzungsgrad.

Verformungsversuche enthalten jetzt eine dynamische Komponente - die Dehnung wird u.U. stark zeitabhängig

- Man unterscheidet **anelastisches** und **viskoelastisches** Verhalten

Das dynamische Verhalten lässt sich mit den zwei Basiselementen "Feder" und "Stoßdämpfer" leicht modellieren; diese Elemente sind definiert durch:

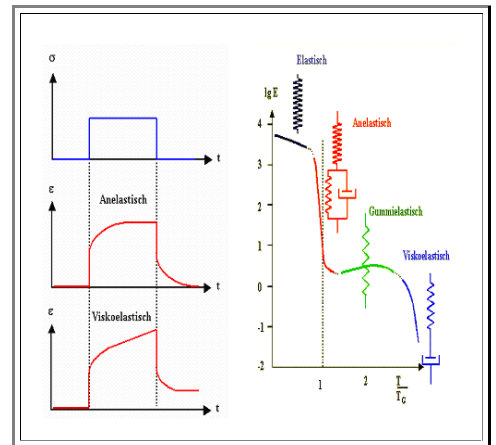
	
$\epsilon = \frac{1}{E} \cdot \sigma$	$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{\eta} \cdot \sigma$

- Dabei sind die **Viskosität η** und der **E-Modul** stark temperaturabhängig.

Gummielastizität ist ein reiner Entropieeffekt!

- Im ungedehnten Zustand entspricht die "Zufallsfaltung" einer Kette dem "Random walk", und damit maximaler Unordnung = Entropie. Der Abstand $\langle r \rangle$ zwischen Anfang und Ende entspricht der **Diffusionslänge** und ist

$$\langle r \rangle = r_0 = a_0 \cdot (3N)^{1/2}$$



Gestreckt wird die Kette ordentlicher, die Entropie nimmt ab, und damit wächst die freie Enthalpie **G**. Die rückstellende Kraft **F** ergibt sich aus nebenstehendem Differentialquotient.

- Die Entropie folgt direkt aus der Verteilung **w(x,y,z)ΔV** der mittleren Abstände zwischen Kettenanfang und Ende, d.h. der Wahrscheinlichkeit des Vorliegens des damit beschriebenen Makrozustandes.

$$F = \frac{\partial G}{\partial l} = -T \cdot \frac{\partial S(r)}{\partial r}$$

$$S = k \cdot \ln w(x,y,z) \cdot \Delta V$$

Mit einer Gaussverteilung für **w(x,y,z)ΔV**, einem Übergang von Kräften zu Spannungen sowie Längen zu Dehnungen, und einer simplen Beziehung zwischen maximaler Kettenlänge und Knotendichte **ρ**, erhält man eine verblüffend einfache Endformel für den **E-Modul**

- Sowohl die Größenordnung (**E** ist sehr klein), **T**-Abhängigkeit und der Zusammenhang mit dem Vernetzungsgrad = Knotendichte wird richtig (wenn auch nur in Näherung) wiedergegeben.
- Die "Chemie" jedoch spielt keine Rolle!

$$E \approx 3kT \cdot \rho_K$$

Bei Temperaturen deutlich kleiner oder größer als die Glas temperatur T_G sind die Verhältnisse einfach:

- Für $T < T_G$ ist das Polymer mehr oder weniger "spröde"; es bricht nach relativ kleiner Verformung
- Für $T > T_G$ ist das Polymer mehr oder weniger viskos; es "fließt" wie Streichkäse oder Honig.

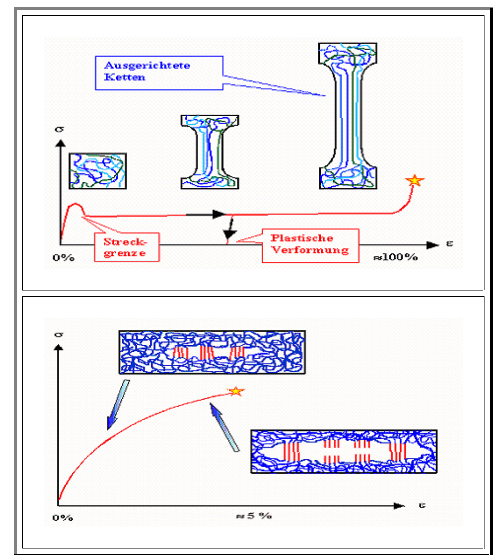
Wichtiger sind neue Verformungsarten im Bereich der Glas temperatur, die es praktisch nur bei Polymeren gibt:

Streckung bringt die Ketten *permanent* (im Gegensatz zu zum gummiartigem elastischen Verhalten) aus einer geknäuelten in eine gestreckte Konformation.

- Typisches Beispiel: Manche Folienhüllen oder Bonboneinwicklungen langziehen.

"Crazing" ist eine Mischform zwischen Sprödbbruch und Streckung: Mikrorisse wachsen, aber langsam weil in ihrem Innern noch Ketten gestreckt werden.

- Typisches Beispiel: Geodreieck oder Lineal biegen.



10. Materialalterung

10.1 Allgemeine Bemerkungen

10.1.1 Ausgangspunkt

10.1.2 Systematik der Alterungserscheinungen

10.1.3 Alterungserscheinungen und Mechanismen

10.2 Kriechen und Ermüdung

10.2.1 Versetzungskriechen durch Klettern der Versetzungen

10.2.2 Korngrenzenkriechen und Verformungsdiagramme

10.2.3 Ermüdung

10.3 Oxidation und Korrosion

10.4 Verschleiß

10.5 Elektrische Ausfallmechanismen

10.5.1 Elektromigration

10. Materialalterung

10.1 Allgemeine Bemerkungen

10.1.1 Ausgangspunkt

Vorbemerkungen

- *"Sammelt keine Reichtümer, auf daß die Motten und der Rost...". "Alles ist vergänglich, nur der Tod währet ewiglich"* - An Bibelsprüchen, Sprichwörtern, bon mots und Zitaten über die Vergänglichkeit alles Irdischen ist kein Mangel. Alles scheint vergänglich, insbesondere das von Menschenhand geschaffene. Aber auch Berge und Wälder, selbst Sonnensysteme und schwarze Löcher vergehen; es dauert nur vielleicht ein bißchen länger.
- Komisch eigentlich. Atome währen bekanntlich ewiglich, wenn man mal von den paar unstabilen [Isotopen](#), die einige Milliarden Jahre nach ihrer [Entstehung](#) immer noch nicht zerfallen sind, absieht.
 - Was immer auch "verging", die Atome sind noch da. Was also ist "vergangen"?
 - Da der Tod ewiglich währen soll (obwohl das eigentlich viele Religionen, und neuerdings auch eine kleine radikale [Minderheit von Physikern](#) bestreitet), untersuchen wir mal die Frage, was ein *totes* und ein *lebendiges* (biologisches) System eigentlich unterscheidet - und zwar im physikalisch - thermodynamischen Sinne, nicht im biologisch - philosophischen Sinne. Das ist eine in der Quantentheorie sehr berühmte Frage, bekannt unter dem Stichwort "[Schrödingers Katze](#)".
- Was wir sicher sagen können ist, daß nach ausreichend langer Zeit nach dem Tode, alle Atome, die früher mal das lebendige System konstituierten, noch da sind - allerdings in anderer und sehr viel regelloserer Anordnung.
- Komplexere Moleküle sind zerfallen in einfachere, eine Menge Sauerstoffverbindungen haben sich gebildet (die gasförmigen sind auf und davon), einiges Wasser ist versickert, manches ist verdunstet und Teil der Atmosphäre geworden, manches ist von größeren oder kleineren Lebewesen in andere Stoffe umgesetzt worden - im Großen und Ganzen liegt die Bibel nicht ganz falsch mit dem "*Erde zu Erde*" Spruch.
- In anderen Worten: Der Haufen Atome, der mal Wilhelm, Victoria oder Albert hieß, ist jetzt sehr viel unordentlicher geworden. Wilhelms Entropie hat sich kräftig erhöht, und er ist viel näher am thermodynamischen Gleichgewicht als zu Lebzeiten.
- Interessant ist die Frage, woran man eigentlich ganz kurz nach Eintreten eines (gewaltlosen, d.h. adiabatischen (= keine Wärmeänderung)) Todes erkennt, *daß das System jetzt tot ist?*
- Atomanordnungen, und damit Wellenfunktion, freie Energie etc. haben sich eigentlich nicht wesentlich geändert; zumindest gibt es keine Aussagen dazu.
 - Noch pointierter: Ist der Tod ein Phasenübergang 1. oder 2. Ordnung? Das wäre im Prinzip meßbar. Ist er kein Phasenübergang, ist er thermodynamisch nicht vorhanden. Vielleicht ist das Schrödinger- Katze Paradoxon gar keines, weil quantenmechanisch die Wellenfunktion von toter und lebendiger Katze sich $\pm \Delta t$ vom Todeszeitpunkt gar nicht unterscheiden?
- Aber genug philosophiert. Wir definieren jetzt **Altern** für technisch-wissenschaftliche Zwecke als:
- *Altern* ist eine in der Regel unerwünschte *Änderungen einer Systemeigenschaft*, die durch Alterungsprozesse eines oder mehrerer der *Materialien* aus denen das System besteht verursacht wird.
- Ein System kann dabei eine Waschmaschine, ein Düsentriebwerk, ein Radreifen bei **ICE** Zügen, ein Chip, oder überhaupt alles sein. Eigenschaftsänderungen, insbesondere Defekte ("kaputtgehen"), sind jedoch bei technischen Systemen *immer* an Änderungen in mindestens einem Material gekoppelt - bei biologischen Systemen ist das vielleicht anders, [siehe oben](#).
 - Es gibt kein Altern ohne Änderungen an einem Material, an der "Hardware"!
 - Oft faßt man den Alterungsbegriff in der Materialwissenschaft noch schärfer und redet von **Materialversagen** (engl.: "Failure"). Damit wird ganz deutlich, daß nur unvorhergesehene, durch Alterungsprozesse verursachte *negative* Eigenschaftsänderungen gemeint sind.

Damit stellen wir die Frage nach den **Mechanismen**, die zu in der Regel langsamen Änderungen der Materialeigenschaften im Zuge des Alterns führen.

Allgemeine Alterungsmechanismen

Was man sofort verstehen kann, ist die Tendenz **aller** Systeme und Materialien, dem **thermodynamischen Gleichgewicht** möglichst nahe zu kommen. Das wird immer nur in Stufen möglich und sinnvoll definierbar sein, denn im totalen und universellen Gleichgewicht wäre alle Materie im Universum homogen verteilt, d.h. ein stark verdünntes "eigenschaftsloses" Gas. Materialien, wie wir sie kennen, sind immer mehr oder weniger weit vom Gleichgewicht entfernt; sie haben damit eine eingebaute Tendenz zur Änderung im Laufe der Zeit.

- Für konkrete Materialien in endlichen Zeiten, die sich selbst überlassen sind (d.h. mit der Umwelt keinen Kontakt haben) muß die Frage lauten, ob ein Zustand mit **kleinerer freier Enthalpie** (oder, bei gegebenem Volumen, freier Energie) existiert und mit endlicher Wahrscheinlichkeit **kinetisch** erreichbar ist.
- Genauer gesagt fragen wir in diesem Fall bei einem gegebenem Material danach, ob es in einem metastabilen Zustand vorliegt der sich im Laufe der Zeit in einen **stabileren** umwandeln kann. Das ist ein Unterschied zur Frage, ob es sich in **den** stabilsten Zustand umwandelt!
- Klar ist auch, daß Materialien, die sich im "echten" thermodynamischen Gleichgewicht befinden oder zumindest in einem tiefen Nebenminimum, per Definitionem nicht altern können solange sie nicht von außen "Anstöße", oder besser gesagt, Energie erhalten.

Wir wissen bereits, daß viele technisch wichtige Materialien sich in einem metastabilen Zustand befinden und (bei normalem Gebrauch) auch in diesem Zustand bleiben. Beispiele dafür sind:

- Glas**: Der kristalline Zustand ist bei Raumtemperatur stabiler als der amorphe. Eine Umwandlung erfolgt aber nur sehr langsam- es kann für technisches Glas Jahrtausende dauern
- Diamant**: Stabil ist bei Normaldruck eigentlich immer Graphit; bei höheren Temperaturen erfolgt auch eine Umwandlung.
- Stahl**: Würde Stahl sich in die stabile Raumtemperaturkonfiguration des **Ferrit** plus großer Graphitausscheidungen begeben, würden sämtliche Wolkenkratzer sofort einfallen und auch sonst noch manches Unglück passieren. Denn die Festigkeit von gutem Stahl beruht auf dem bei Raumtemperatur vorhandenen feinverteiltem Zementit (Fe_3C). Noch schlimmer wäre gehärteter Stahl, der die metastabilen Phase **Martensit** enthält.

Wir müssen also, um der Alterung auf die Spur zu kommen, uns zunächst anschauen, welche Wege es in Richtung thermodynamisches Gleichgewicht für die technischen Materialien und Systeme gibt, die mit der Umgebung kaum wechselwirken, also weitgehend als **abgeschlossen** betrachtet werden können.

Wir müssen aber auch noch andere Situationen berücksichtigen, nämlich die **nicht abgeschlossenen** Systeme. Denn schon die immer vorhandene elektromagnetische Strahlung - das **Licht** - kann zu Veränderungen in Materialien führen, die sich im Laufe der Zeit als Altern äußern.

Alterung ist damit ein Sammelbegriff für viele verschiedene Phänomene, denen hauptsächlich gemeinsam ist, daß es sich um ein eher unerwünschtes Phänomen handelt. Im nächsten Unterkapitel wollen wir versuchen, die verschiedenen Alterungsmechanismen und Phänomene zu sortieren und zu klassifizieren.

10.1.2 Systematik der Alterungserscheinungen

Verschiedene Alterungsszenarien

Betrachten wir ein beliebiges Material oder Materialsystem und sein Verhalten im Laufe der Zeit. Dabei unterstellen wir "normalen" Betrieb und betrachten nur Alterungsphänomene die eher unerwünscht sind (also nicht z.B. die Alterung beim Wein).

- Wir betrachten damit keine Materialien, deren Nutzen oder Zweck ausschließlich darin besteht, daß sie selbst oder ihre Eigenschaften sich im Laufe der Zeit ändern - z.B. kompostierbare Plastikbehälter oder Brennstäbe im Kernreaktor. Wir wollen auch nicht Systeme betrachten, die sich aus ganz elementaren intrinsischen und nicht beeinflussbaren Eigenschaften zeitlich ändern, z.B. radioaktive Isotope in Strahlungsquellen oder in Atomsprengköpfen.
- Wir wollen aber schon Materialien betrachten, die zwar im normalen Betrieb schnell und berechenbar altern - Autoreifen, Fräsköpfe, Schuhsohlen, Bremsbeläge - wo es aber zumindest dem Anwender, wenn schon nicht dem Hersteller, lieber wäre, das Material würde bei unveränderten Eigenschaften nicht gar so schnell altern.
- Normaler Betrieb kann nun vieles bedeuten. Die Skala reicht vom unbewegten und unbelasteten (oder besser, nur durch das eigene Gewicht belastete) Vorhandensein (z.B. Fensterglas) bis zur gezielten Höchst- oder Extrembelastung. Dies können z.B. extreme mechanische Lasten in Hochleistungstriebwerken, extreme elektrische Spannungen und Ströme, extreme Temperaturen oder extrem aggressive chemische Umgebungen sein.
- In den Extremfällen werden wir davon ausgehen, daß die Materialien nicht allzu lange halten; die Materialforschung und Entwicklung dreht sich dann im Grunde nur noch um die Alterungs- und Degradationseffekte. Man könnte das Wort "Extrembelastung" auch durch den Begriff "An der Alterungsgrenze belastet" ersetzen.

Wir könnten uns jetzt auf die Alterungsphänomene beschränken, die unerwartet sind, die man also nicht unmittelbar versteht, und gegen die man daher auch keine richtige Vorsorge treffen kann.

- Dann sind wir aber schon fertig, denn was wir nicht verstehen, können wir auch nicht näher beschreiben. Die uns allen geläufige Tatsache, daß Materialien altern und oft aus uns unklaren Gründen unerwartet kaputtgehen, *kann* unverständene Phänomene enthalten, *muß* es aber nicht. In den meisten Fällen unerwünschtem Alterns bei *normalem* Betrieb eines Systems ist es eher wahrscheinlich, daß der Grund dafür in einem der folgenden Szenarien liegt:

1. Der Alterungseffekt für das betreffende Material war zwar verstanden und im Detail bekannt, wurde aber bei der Konstruktion *übersehen oder schlicht ignoriert*.

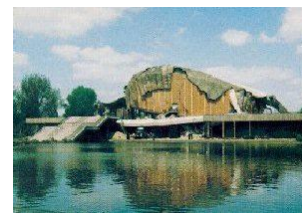
- Das gilt z.B. mit einiger Sicherheit bei Billigfahrrädern, Videobändern oder Haushaltsartikel.



Gebrochener Fahrradrahmen
- lebensgefährlich!

2. Der Alterungseffekt für das betreffende Material war im Prinzip, aber nicht im Detail bekannt und verstanden, bei der Konstruktion wurde deshalb nur mit ungefähren Parametern gerechnet, die *rückblickend* nicht gut genug waren.

- Einige Korrosionsphänomene die zu spektakulären Einstürzen führten - z.B. beim Dach der Kongresshalle in Berlin - fallen darunter.



Kollabierte "schwangere Auster" in Berlin

3. Das System wurde *weit über die eigentliche erwartete Betriebsdauer hinaus benutzt*.

- Ein schönes Beispiel dafür ist die alte Boeing 707, der vor Hawaii das halbe Kabinendach abfiel (wg. "Materialermüdung"), so daß sie als Kabrio weiterflog - aber so unglaublich das angesichts der Bilder erscheint, noch sicher landete. Dabei wurde "nur" eine Person getötet!



"Courtesy: National Transportation Safety Board"



"Courtesy: National Transportation Safety Board"

4. Der Alterungseffekt für das betreffende Material war zwar gut bekannt und verstanden, bei der Konstruktion wurde die Alterung aber **gezielt in Kauf genommen** oder sogar mit Absicht eingebaut, um die Lebensdauer des Systems auf einen vorgegeben Zeitraum zu beschränken.

- Schließlich sollen Gebrauchsgegenstände nicht ewig leben!
- Ein gutes Beispiel sind Autokarosserien, die früher oder später - aber in berechenbaren Zeiträumen - durchgerostet sein werden.



5. Der Alterungseffekt war gut bekannt, es gab aber **keine wirksamen oder bezahlbaren Gegenmaßnahmen**.

- Bestimmte Schweißnähte in den Rohren von Kraftwerken fallen darunter, die eine nutzbare Lebensdauer von ca. 10 Jahren haben und die man gerne - auch mit viel Geld - haltbarer machen würde, so man es denn könnte.
- Es hilft nichts - es muß planmäßig erneuert werden, falls man die Katastrophe nicht planmäßig erleben will.



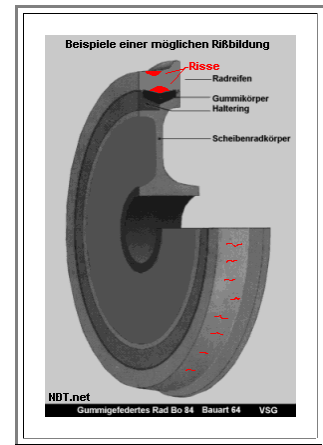
Mit freundlicher Genehmigung von "Werner" (Rötger Feldmann)

6. Der Alterungseffekt war gut bekannt und in die Konstruktion aufgenommen, aber **statistische Effekte führen zu Ausreißern**.

- Die Verteilung der Mikrorißlängen zum Beispiel, die die **max. Bruchspannung bestimmen**, ist ihrer Natur nach eine **statistische** Verteilung - das heißt, die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines **zu großen** Mikrorisses in irgendeinem von vielen eigentlich identischen Bauteilen wird niemals **exakt** gleich Null sein.
- Deshalb werden Materialien überprüft - als Rohmaterial und im Betrieb - aber auch die Wahrscheinlichkeit, daß man alle Risse findet, die zu groß sind, ist nicht **exakt** gleich Null. Die Wahrscheinlichkeit, daß im Betrieb ein Bruch auftritt, kann damit zwar sehr klein, aber niemals **exakt** gleich Null sein.
- Wenn dann noch dazu kommt, daß es auch immer eine endliche Wahrscheinlichkeit für eine katastrophale Folge eines Bruches gibt, lassen sich Großkatastrophen, wie geschehen beim Bruch eines ICE Radreifens oder einer Triebwerksaufhängung an einen Jumbojet, nie **mit Sicherheit** vermeiden - es bleibt das berühmte **Restrisiko**.
- Bei dem Disaster in Eschede, hat man aber auch durch Fahrlässigkeit und Schlamperei noch kräftig nachgeholfen.



Die Folge eines gebrochenen Radreifens



News summary

We studied press releases from the District Attorney's office (Staatsanwaltschaft Lüneburg) [1] and the Deutsche Bahn AG [2], both of which contained comments and expert testimonies.

The Fraunhofer Institute LBF Darmstadt (sister of the FHG-IZfP, Fraunhofer's NDT Institute Saarbrücken) presented 300 pages of expert testimony and another **300** pages of literature references.

A **cracking inside the ring of the wheel was responsible**.

There was no indication of material or production failure. **This crack was caused by excessive load and wear**. When ICE began operations, there was no certification in place that would document appropriate design and reliability. Moreover no fracture mechanic calculation was done that could prove the strength of the wheel during its lifetime. According to the experts such wheels should not be operated at less than **880 mm** diameter (new condition = **920 mm**), subject to annual testing for inner and middle zone cracks. (An important NDT fact!) The diameter of the accident wheel was **862 mm**. The limit set by Deutsche Bahn is **854 mm**.

We interviewed District Attorney Jürgen Wigger, who explained that the wheel in question was first put into operation in **1994** and ran **1,8 Mill km** until the accident in June **1998**. In terms of assessing responsibility for the accident, it is significant that during its **4** years of operation, the wheel was never tested.

7. Der Alterungseffekt ist bekannt, aber in seinem Mechanismus nicht sehr gut verstanden.

- Man kann dann empirische Vorsorge treffen, hat aber keine Garantie für die gewünscht Lebensdauer. Der Ausfall von integrierten Schaltungen, Transistoren oder Kondensatoren fällt darunter - irgendwann schlagen z.B. die isolierenden Dielektrika aus nicht immer nachvollziehbaren Gründen elektrisch durch.

8. Der Alterungseffekt war unbekannt, wird aber nachträglich verstanden.

- Dies war zum Beispiel bei spektakulären Unfällen der ersten Düsenjets der Fall, als bestimmte Phänomene der **Materialermüdung** noch nicht bekannt waren.



The Seattle Museum of Flight **Comet 4C**

The De Havilland Comet was the first operational jet airliner. It began regular service in May of **1956**. Its initial success was tarnished by a series of crashes that were ultimately attributed to metal fatigue (= **Ermüdung**) and a fuselage design that allowed **small cracks** to quickly propagate and cause massive failure of the airframe. After the cause of the crashes was determined, De Havilland redesigned and lengthened the original Comet to produce the Comet **4**. By that time, however, the Boeing **707** and Douglas **DC-8** were in service, and the smaller capacity and lower speed of the Comet were not competitive. The elegant, streamlined nose section of the Comet did live on in the French Caravelle airliner.

Das ist schon eine lange Liste von Szenarien, die bei **normalem** Betrieb eines Systems zu Ausfall durch Alterung führen können. Zum normalen Betrieb kommt aber immer noch das Unerwartete, Übersehene oder Unerkannte. Auch diese Liste ist lang und oft nicht überschaubar:

- Nicht nur Erdbeben oder Wutausbrüche bewirken unvorhergesehene zusätzliche mechanische Spannungen in Haushaltsgegenständen - das können auch fast unmerkliche Vibrationen, kleine schnelle Stöße (Türzuschlagen) oder Temperaturwechsel tun, die weiter nicht auffallen aber im Laufe der Zeit eine Wirkung zeigen.

- Strahlung ist immer da, wird aber oft ignoriert. Dabei ist nicht nur normales Licht zu betrachten, sondern auch die ultraviolette (**UR**) oder Infrarotstrahlung (**IR**). Auch die natürliche Radioaktivität und die Höhenstrahlung können Einfluß nehmen sowie *vielleicht* (aber letztlich wohl kaum) der **Elektrosmog** - die elektromagnetische Strahlung aus Fernsehen, Hörfunk, Handys, Hochspannungsleitungen, etc.
- Mit am wichtigsten ist die *chemische* Umgebung: Der Sauerstoff in der Luft ist chemisch äußerst aggressiv, aber Luft ist nicht gleich Luft, sie hat auch verschiedene und wechselnde Gehalte an Luftfeuchtigkeit und noch diese und jene Spurenkomponenten.
- Alle Arten von Flüssigkeiten oder Kontaminationen sind zu betrachten, die über die *Oberfläche* unser Material im Laufe der Zeit beeinflussen können.
- Besonders schwierig wird es, wenn *zwei* Einflußfaktoren in unklarer Weise zusammenwirken. Besonders berühmt ist in diesem Zusammenhang die **Spannungsrißkorrosion**, d.h. die Beobachtung, daß manche Materialien manchmal sehr viel schneller (entlang der Korngrenzen) korrodieren, wenn sie unter mechanischer Spannung stehen.

Die Problematik der Vorhersagen

- Als nächstes machen wir uns klar, daß Alterungsphänomene nur sehr schwer und fast niemals wirklich systematisch untersucht werden können. Versetzen wir uns dazu einmal in die Lage des Entwicklungsteams eines neuen Chips.
 - Den besseren Kunden muß garantiert werden (sonst Geld zurück und Schadensersatz), daß der Chip auch im Dauerbetrieb in der Wüste oder in der Arktis mindestens **10 Jahre** läuft - allenfalls darf vielleicht einer unter **1.000** vorher kaputtgehen.
 - Wie kann man das garantieren? Sicher nicht, indem man **10 Jahre** lang Tests macht. Die einzige Methode ist, basierend auf der Erfahrung mit Vorgängersystemen und mit empirischen oder theoretischen Modellen der Alterungsmechanismen, **beschleunigte Tests** zu machen, d.h. den Chip z.B. bei höheren Temperaturen und Betriebsspannungen so zu betreiben, daß er *schneller* altert, aber mit den gleichen Mechanismen wie im Normalbetrieb.
 - Letztlich müssen zahlreiche Chips (um statistisch verlässliche Aussagen zu gewinnen) so gequält werden, daß nicht zu wenige schon nach Tagen oder Wochen den Geist aufgeben. Aus der gewonnenen Verteilung der Ausfälle im Zeitraum Tage wird dann auf Lebendauern im Zeitraum **10 Jahre** extrapoliert - ganz sichere Vorhersagen werden das nie sein.
- Die Moral von der Geschichte ist, daß man bei wirklich neuen Materialien und/oder Belastungsarten aus dem Alterungsverhalten bei beschleunigten Tests letztlich nicht wirklich die Zukunft vorhersagen kann, denn man kann nicht wissen, ob man alle beim neuen System relevanten Alterungsmechanismen erfaßt hat.
 - Häufig lernt man erst Jahre später, wenn unvorhergesehene Alterung zu kleineren oder größeren Katastrophen geführt hat, daß ein neuer, bisher unbekannter Alterungsmechanismus existiert.

Unterscheidungskriterien

- Wir müssen einige systematische Unterscheidungen treffen. Zunächst können wir fragen, ob das Material in seinem Einsatzbereich prinzipiell im Nichtgleichgewicht ist, also nicht einmal in einem Metagleichgewicht, oder ob es wenigstens im Metagleichgewicht in sich ruht.
 - Das Kriterium für (Meta) Gleichgewicht war, daß sich *zeitlich nichts mehr ändert*. Damit wäre altern grundsätzlich ausgeschlossen; wir entspannen das Kriterium etwas indem wir Systeme betrachten in denen sich in Zeiträumen nicht viel ändert, die kurz sind gegenüber der erwarteten Lebensdauer des Systems. Unter dieses Kriterium fallen zunächst alle Systeme, die nicht hoch belastet sind und eigentlich nicht kaputtgehen dürften - Pyramiden, Brücken, Fahrradrahmen, Fensterglas, Plastikgehäuse, Hier haben wir klassisches Altern. Oft passiert nicht viel, uns wenn doch, kann es viele Jahre dauern bis deutliche Effekte auftreten.
 - Aber auch statisch hochbelastete Systeme, in denen aber *kein Strom fließt*, sind im Metagleichgewicht: Hochbelastete Metalle, die sich möglicherweise plastisch verformt haben, bei denen aber die Versetzungsbewegung zum Stillstand gekommen ist, Kondensatoren, über deren Dielektrikum ohne Stromfluß eine hohe Spannung abfällt, oxidierte Oberflächen, deren Oxidschichten so dick und dicht geworden sind, daß kein Sauerstoff mehr hindurchfließt (=diffundiert), Sie können aber viel schneller altern als bei kleiner Belastung, weil Alterungsmechanismen schneller ablaufen als im unbelasteten Zustand oder weil neue Mechanismen auftreten.
 - Das Kriterium für Nichtgleichgewicht ist, daß sich etwas ändert - und das heißt immer, daß ein *Strom fließt*. Das muß nicht nur ein *elektrischer* Strom sein, das kann auch ein Wärmestrom sein, ein Teilchenstrom, z.B. wenn Atome oder Moleküle diffundieren, oder sogar ein Defektstrom - wenn z.B. Leerstellen oder auch Versetzungen laufen. Diese Stöme können wiederum spezifische Alterungsphänomene mit sich bringen.

- Wir können aber, um ein Ordnungskriterium zu erhalten, auch an den *Mechanismen* ansetzen. Altern heißt zwangsläufig, daß sich im Gefüge des Materials etwas geändert hat. Amorphe Gebiete sind kristallin geworden, Verunreinigungen haben sich ausgeschieden, Kristallstrukturen haben sich umgewandelt, chemische Prozesse haben die grundsätzliche Konstitution geändert, Versetzungen sind erzeugt worden und durch den Kristall gelaufen, Mikrorisse sind gewachsen - irgendetwas im inneren Gefüge ist anders als früher. Eine Unterscheidung in zwei große Bereiche ist möglich:
- Der Alterungsprozeß läuft im gesamten *Volumen* des Materials, zumindest aber in Bereichen des Volumens. Ein Beispiel dafür ist die *L a n g s a m e* Kristallisation eines Glases im Laufe der Jahrhunderte.
 - Der Alterungsprozeß erfolgt über die *Oberfläche*. Ein Beispiel dafür ist die Korrosion oder der Verschleiß.
 - Als Mischform kann man Alterungsprozesse über Volumen und Oberfläche (inkl. innere Oberflächen) betrachten; ein Beispiel dafür wäre die Spannungsrißkorrosion oder die Elektromigration, aber auch das Ausdampfen von Wasser aus Holz - erst muß es durch das Volumen diffundieren, dann an der Oberfläche reagieren (in diesem Fall abdampfen), sonst bleibt es drin.
- Bevor wir die eigentlichen Prozesse betrachten, wollen wir jetzt eine Fülle von Beispielen für Alterung betrachten, sie mit den hier gegebenen Ordnungskriterien klassifizieren und erste Begriffe über die zugrundeliegenden Mechanismen kennenlernen.

10.1.3 Alterungserscheinungen und Mechanismen

Wir wollen nun typischen Alterungserscheinungen in eine Tabelle eintragen, die Phänome und Mechanismen gegenüberstellt und die [vorstehend besprochenen](#) Ordnungsparameter berücksichtigt.

- In den nachfolgenden Unterkapiteln und Illustrationen erfolgen Detailbetrachtungen, wer will kann über die Links sofort hinspringen. Hier geht es um einen Gesamtüberblick, der uns die wesentlichen Mechanismen erschließen soll.
- Da zu einem Phänomen oft verschiedenen Mechanismen gehören, sind die Zeilen der Tabelle gelegentlich geteilt.
- Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur einige Mechanismen dargestellt; auch ist die Tabelle bei weitem nicht vollständig

unbelastetes Meta-GG	belastetes Meta-GG	Nicht- GG	Volumen	Oberfläche	Innere OF
-------------------------	-----------------------	--------------	---------	------------	--------------

Phänomen						Mechanismus
Glas kristallisiert						Boltzmann
Plastik versprödet						Vernetzung durch UV, Wärme, ..
						Ausdampfen von Weichmachern
Holz versprödet						Ausdampfen von Wasser
Farben verblassen						Chem. Reaktionen der Komponenten
						Photochemie
Glühlampen brennen durch						Material verdampft lokal
Holz verfault						Biochemie
Bohrer werden stumpf						Verschleiß
Materialien verschwinden						Niedriger Dampfdruck
Statisch belastete Objekte brechen ohne Korrosion						Versetzungskriechen
Statisch belastete Objekte brechen mit Korrosion						Spannungsrißkorrosion
Dynamisch belastete Objekte brechen						Ermüdung
Laserdioden gehen aus						Versetzungskriechen
Chemische Änderungen an Luft						Oxidation
Chemische Änderungen im Kontakt zu andern Materialien						Korrosion
Integrierte Schaltungen versagen						Elektromigration
						Durchschlag Dielektrika

Einige Begriffe sind selbsterklärend, einige nicht.

- Wir alle haben ein Gefühl dafür, was "[Verschleiß](#)" ist, und wir wundern uns auch nicht über die Mechanismen; ähnliches gilt für Korrosion.
- Das liegt zum Teil natürlich daran, daß diese Alterungsmechanismen unserer direkten Erfahrung zugänglich sind; was noch lange nicht bedeutet, daß sie simpel oder leicht zu verstehen sind.

"*Versetzungskriechen*", "*Elektromigration*", "*Spannungrißkorrosion*" oder auch "Ermüdung" aber sind Begriffe, die schon als Wort nicht allzu bekannt sind - vielleicht mit Ausnahme der [Ermüdung](#) - bestimmt aber nicht als Mechanismus.

- Wir wollen uns zunächst mit der *rein mechanischen* Alterungsmechanismen beschäftigen, und dann noch einen kurzen Ausflug in die Korrosion und elektrische Ausfallmechanismen wagen.
- Da die Tabelle aber unvollständig ist, we will kann gerne weitere Beispiele beibringen.

10.2 Kriechen und Ermüdung

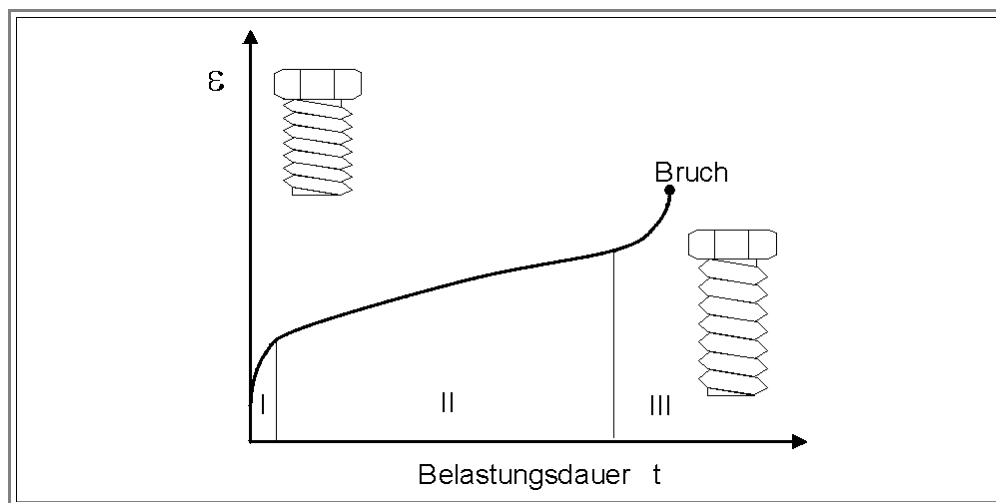
10.2.1 Versetzungskriechen durch Klettern der Versetzungen

Unter **Kriechprozessen** (engl. "creep processes") verstehen wir die **langsame** plastische Verformung eines Materials unter einer konstanten angelegten Last; diese Definition gilt für **alle** Materialien.

- Mit **Versetzungskriechen** können damit nur Kriechprozesse in **kristallinen** Materialien gemeint sein - in amorphen Materialien gibt es keine Versetzungen. Was aber nicht bedeutet, dass es kein Kriechen gäbe!
- Im folgenden wollen wir auch **nur** Versetzungskriechen behandeln, denn es ist ein vergleichsweise gut verstandener Prozeß.

Versetzungskriechen hat uns alle schon mal geärgert: es ist zum Beispiel die Ursache dafür, daß Schrauben im Laufe der Zeit manchmal locker werden **ohne** daß die Mutter sich gedreht hat. Dasselbe gilt für die Fahrradkette, die im Gebrauch allmählich etwas länger wird und dann nicht mehr gut läuft.

- Die Schraube mit angezogener Mutter steht unter **konstanter Zugspannung**; wenn sie "kriecht" wird sie **länger**, damit verringert sich die Spannung - die Schraube ist locker.
- In einem **Dehnungs - Zeit** Diagramm sieht das typischerweise so aus:



Gezeigt ist hier die Dehnung bei **konstanter** Last; früher oder später wird das zum Bruch führen. Diese Diagramm entspricht aber **nicht** dem Beispiel der Schraube, bei dem die Last nicht konstant ist sondern sinkt und der Kriechprozeß - sofern nicht jemand die Schraube wieder anzieht - zum Stillstand kommt.

Zuerst, im Bereich I, dehnt sich das Material noch relativ schnell, dann über einen längeren Zeitraum - der viele Jahre betragen kann - im Bereich II nur noch langsam, zum Schluß folgt auf eine schnellere Dehnungsgeschwindigkeit im Bereich III der Bruch.

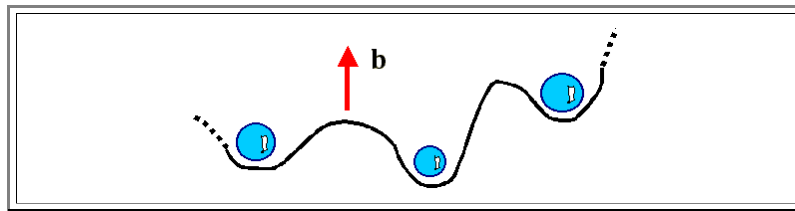
- Und das bei einer während der ganzen Zeit **konstanten** Spannung, die im üblichen **Spannungs - Dehnungs** Diagramm zu einer **konstanten** Dehnung führen sollte.
- Wir müssen uns klar machen, daß hier etwas **neues** geschieht, das in der bisherigen Behandlung der plastischen Verformung **nicht** vorkommt.

Bisher haben wir verstanden, daß nach überschreiten der Fließgrenze **R_p** Versetzungen solange erzeugt und bewegt werden, bis die entsprechende Dehnung sich eingestellt hat. Dies ist ein **schneller** Prozeß, der auf einer Zeitskala im Sekundenbereich abläuft. Wird die Fließgrenze nicht erreicht, wird Versetzungsbewegung nicht stattfinden; alle Versetzungen sind an irgendwelchen Hindernissen verankert.

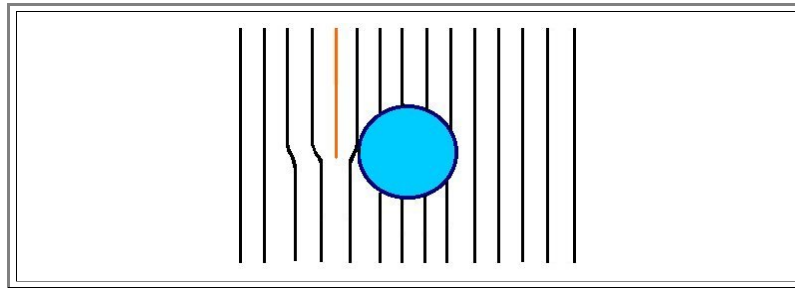
- Liegt die für das betreffende Material typische Dehnung vor, ist immer ein Gleichgewichtszustand erreicht zwischen den Kräften die Versetzungen bewegen wollen - verursacht durch die äußere Spannung - und den Verankerungskräften an anderen Defekten.
- Offensichtlich aber bedingt der Kriechprozeß, daß Versetzungen weiterlaufen, wenn auch **langsam**. Es muß also einen langsamen Mechanismus geben, der es Versetzungen erlaubt sich von Hindernissen zu lösen.

Dieser Mechanismus, der insbesondere Versetzungsbewegung außerhalb der **Gleitebene** ermöglicht, hat seine Ursache in der **Wechselwirkung** von Versetzungen (und auch Korngrenzen) mit diffundierenden **Leerstellen** und heißt **Versetzungsklettern**. Wir betrachten ein einfaches Beispiel dazu:

- Eine Stufenversetzung sei an (kugelförmigen) Ausscheidungen verankert. Unter der auf sie wirkenden Kraft baucht sie sich zwar aus, kann jedoch nicht weiterlaufen. Dies sieht etwas so aus:

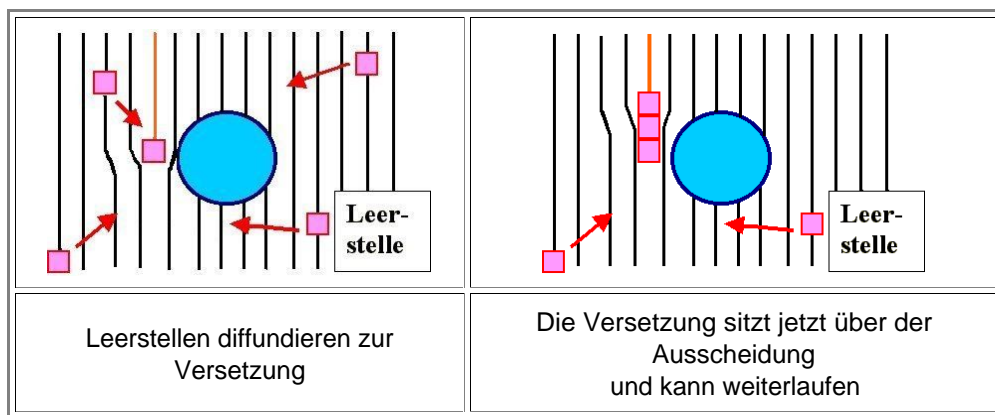


Betrachten wir die Verankerung der Versetzung an einer der Ausscheidungen *im Querschnitt*, sieht dies etwa so aus



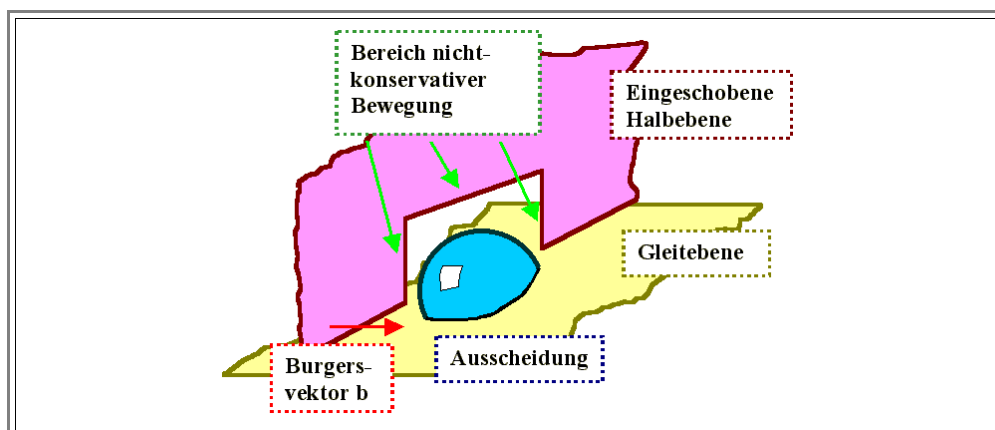
Falls nun Leerstellen durch den Kristall wandern und sich an den "richtigen" Stellen der Versetzungslinie anlagern, wird die Versetzung das Hindernis umgehen können, d.h. sich bewegen können.

- Am nachfolgenden Bild wird deutlich, daß sich ein Stück der Versetzung bewegt hat, und zwar *nicht* in der Gleitebene!
- Man nennt diese Art der Versetzungsbewegung, die immer nur unter Mithilfe von intrinsischen **atomaren Fehlstellen** erfolgen kann, auch **nichtkonservative Bewegung** einer Versetzung.



Perspektivisch, um es ganz klar zu machen, sieht das so aus:

- Leerstellen haben ein Stück der eingeschobenen Halbebene der Stufenversetzung weggeknabbert.
- Formal entspricht das einer Bewegung der Versetzungslinie außerhalb der Gleitebene, einer *nichtkonservativen* Bewegung.
- Die Versetzung kann jetzt problemlos über die Ausscheidung hinweg (konservativ) weiterwandern.

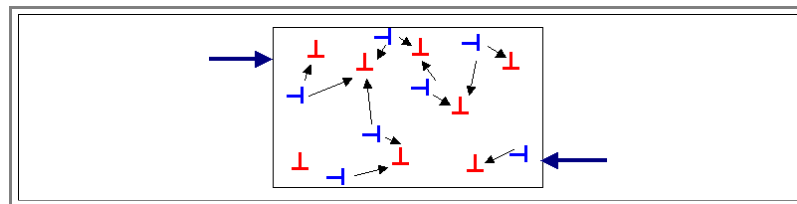


Wir fragen uns natürlich, woher die Leerstellen kommen und warum sie ausgerechnet zu den "richtigen" Stellen der steckengebliebenen Versetzung wandern.

- Leerstellen wandern besonders gerne in Gebiete, die unter **kompressiver** Spannung stehen. Anschaulich gesagt, ist dort die Dichte zu hoch, sie kann durch den Einbau von Leerstellen erniedrigt werden. Ein solches Gebiet ist nun genau der Kern unserer steckengebliebenen Stufenversetzung, sie zieht Leerstellen förmlich an.
- Als Quelle der Leerstellen wirken andere Versetzungen. Um das zu verstehen, drehen wir gedanklich den Absorptionsprozeß um: Eine Versetzung kann genauso gut eine Leerstelle emittieren wie absorbieren. Dazu muß sich einfach ein Atom einer Nachbarebene an die eingeschobene Halbebene anlagern; auf der Nachbarebene sitzt dann eine Leerstelle die durch das Gitter wegdiffundieren kann.
- Letzlich können die Leerstellen, die im thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden sein müssen, **nur** an Defekten entstehen; ein Atom im perfekten Kristall kann ja nicht einfach verschwinden.

Ganz allgemein Betrachtet, herrscht an einer Versetzungslinie immer ein Gleichgewicht zwischen Emission und Absorption von Leerstellen, so daß die Gesamtkonzentration gerade der Gleichgewichtskonzentration entspricht.

- Ohne äußere Kräfte sind beide Prozesse ausgeglichen. Mit äußeren Kräften, die den den gestörten Bindungen im Versetzungskern ein gerichtetes Dehnungsfeld überlagern, ändert sich das Bild, wir erhalten den sogenannten **Peach-Koehler-Prozeß**.
- Je nach Lage der Versetzung im äußeren Dehnungsfeld wird sie zum Netto Exporteur oder Importeur von Leerstellen. Der Nettofluß an Leerstellen, der ja immer mit einem entgegengesetzt gleich großen Fluß an Materie verbunden sein muß, erfolgt dabei so, daß die Probe sich in Richtung der äußeren Kraft dehnt. Stark schematisiert sieht das so aus:



- Von den blauen Stufenversetzungen, die zur gewünschten Scherverformung unter den wirkenden Kräften nichts beitragen können, fließt ein Nettostrom am Lerrstellen zu den roten Versetzungen, die dann klettern und durch nachfolgende Bewegung bis zum nächsten Hindernis den Körper im Laufe der Zeit abscheren werden.

Ohne in Details zu gehen, ist die fundamentale Abhängigkeit des Versetzungskriechens von Materialparametern und der Temperatur leicht zu formulieren:

- Der Prozeß ist abhängig von der **Zahl** oder besser Konzentration der Leerstellen und ihrer **Beweglichkeit**, d.h. von der Bildungs- und Wanderungsenthalpie. Er ist **thermisch aktiviert**, damit erwarten wir einen **Boltzmannfaktor** wie bei der **Selbstdiffusion**, d.h. den Term $\exp -(E^F + E^M)/kT$.
- Da als treibende Kraft die anliegende Spannung auftritt, erwarten wir eine Proportionalität zur Spannung σ , in der einfachsten Form als ein Potenzgesetz (σ^n , wobei n zunächst unbestimmt bleibt).
- Weiterhin muß sich die Art und das Gefüge des spezifischen Materials auswirken - ein gegebenes Material mit viel Versetzungen und kleinen Ausscheidungen als Hindernisse wird anders kriechen als ein identisches Material mit wenig Versetzungen und großen Ausscheidungen - das kann man in einem Vorfaktor **A** berücksichtigen.

Damit erhalten wir die "**Kriechformel**" für den Bereich **II** des Versetzungskriechen:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp - \frac{E^F + E^M}{kT}$$

Da die relevanten Parameter experimentell bestimmbar sind, kann man damit arbeiten, d.h. die Lebensdauer von Materialien unter Belastung ausrechnen.

Am Rande sei erwähnt, daß Klettern von Versetzungen nicht nur zu mechanischen Problemen führen kann, sondern auch zu elektrischen.

- In **Laserdioden** bewirkt zum Beispiel das Versetzungsklettern von den im Material (z.B. **GaAs**) noch vorhandenen wenigen Versetzungen im Betrieb des Lasers, daß der Wirkungsgrad allmählich zurückgeht. Der Laser altert und wird irgendwann nicht mehr funktionieren.
- Die Notwendigkeit, dieses "Irgendwann" aus dem Bereich von wenigen Minuten in den Bereich vieler Jahre zu verschieben, war eine der Hauptaktivitäten der Materialwissenschaftler für einige Jahre vor der Masseneinführung der Laserdioden, die heute jeder in seinen **CD-Laufwerken** und anderswo problemlos benutzt.

Viel genauer soll Versetzungskriechen an dieser Stelle nicht behandelt werden, wer mehr wissen möchte muss schon recht tief einsteigen.

10.2.2 Korngrenzenkriechen und Verformungsdiagramme

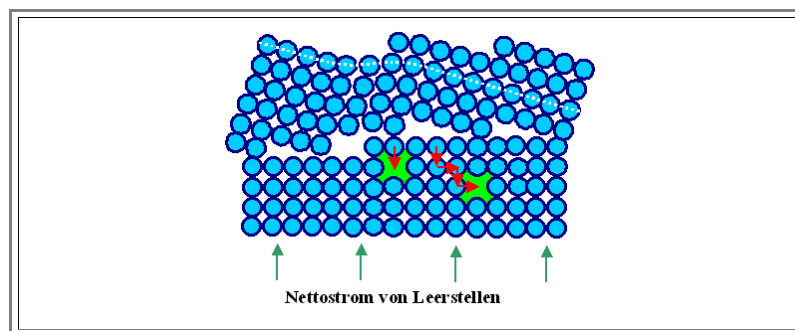
Mechanismus des Korngrenzenkriechens

Neben dem **Versetzungskriechen** gibt es aber noch eine andere (technische) Kriechart, das **Korngrenzenkriechen**.

- Hier fließt ein Nettostrom an Leerstellen von Korngrenzen, die eher senkrecht zu Verformungsrichtung stehen, zu den Korngrenzen, die in Richtung der wirkenden Kraft ausgerichtet sind. Dementsprechend fließt ein entgegengesetzt gleich großer Nettostrom von Atomen in die umgekehrte Richtung.
- Wir wollen uns das an einem elementaren Beispiel verdeutlichen. Dazu betrachten wir die Erzeugung und die Absorption (also Vernichtung) einer Leerstelle an einer Korngrenze.

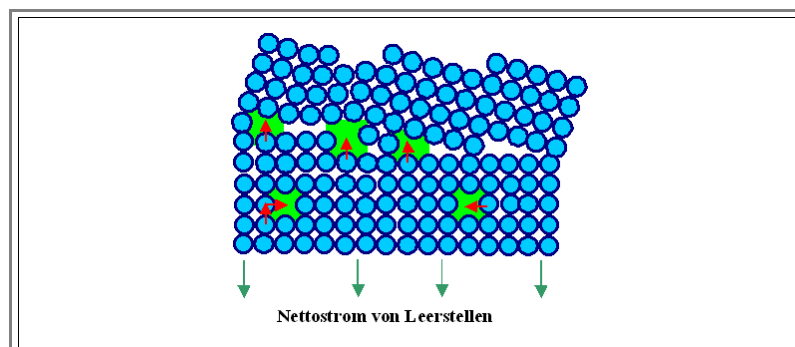
Am nachfolgenden Bild ist die Netto**absorption** von Leerstellen an einer Modellkorngrenze dargestellt. Das heißt, daß mehr Leerstellen in der Korngrenze absorbiert als generiert werden.

- Im vereinfachten Bild hat der linke Teil schon eine ganze Reihe Leerstellen absorbiert, er ist jetzt einfach eine Atomreihe nach unten gerutscht. Im Übergangsbereich ist das Korn elastisch etwas verbogen.
- Die nächsten Leerstellen nehmen weitere Atome aus der Korngrenze heraus; mögliche Bewegungen der Atome sind durch rote Pfeile dargestellt; die Leerstellen bewegen sich gegenläufig. Wenn sich im Idealfall eine Leerstelle nach der anderen im elastisch verspannten Übergangsbereich anlagert, wächst das obere Korn wie von einem Reißverschluß gezogen in das untere hinein. Das untere Korn wird dabei dünner, denn es verliert netto Atome.



Am nachfolgenden Bild ist der **Umkehrprozeß**, die Netto**emission** von Leerstellen an einer Modellkorngrenze dargestellt. Das heißt, daß mehr Leerstellen in der Korngrenze generiert als absorbiert werden.

- Im vereinfachten Bild hat der linke Teil schon eine ganze Reihe Leerstellen emittiert, das untere Korn ist einfach eine Atomreihe nach unten gerutscht. Im Übergangsbereich ist das obere Korn elastisch etwas verbogen. In Wirklichkeit würden natürlich beide Körner die elastische Verbiegung aufnehmen.
- Die nächsten Leerstellen im grün markierten Korngrenzenbereich sind im Begriff zu entstehen. Die notwendigen Hüpf der Atome sind rot eingezeichnet; auch für die bereits etwas weiter entfernten Leerstellen sind die Möglichkeiten der nächsten Sprünge rot markiert. In diesem Fall wird das untere Korn dicker, auf Kosten des Korns von dem die Leerstellen stammen.



Beim oberen Bild ist intuitiv klar, daß die Emission von Leerstellen aus Gebieten mit geringer Dichte der Atome sehr einfach ist; sehr viel einfacher jedenfalls als aus normal dichten Gebieten.

- Die eingezeichnete Atome, die im Begriff sind, in die Korngrenze zu springen, müssen sicher eine nur kleine Energiebarriere überwinden.
- Aber auch die Umkehraussage gilt: Leerstellen werden bevorzugt in Gebieten mit hoher Dichte absorbiert, in dem der Kristall also unter kompressiver Spannung steht.

Im Kristall ohne äußere Spannung müssen sich Gebiete mit kompressiver und tensiler Spannung (große und kleine Dichte) gerade aufheben; der Kristall ist ja nach außen spannungsfrei. Emission und Absorption halten sich die Waage; es herrscht ein dynamisches Gleichgewicht bei dem die Leerstellenkonzentration im Mittel gerade gleich der Gleichgewichtskonzentration ist.

Hier scheint ein Geheimnis zu walten: Woher **wissen** die Korngrenzen (und die anderen möglichen Leerstellenquellen und -Senken), wieviel Leerstellen jeweils für das Gleichgewicht gebraucht werden?

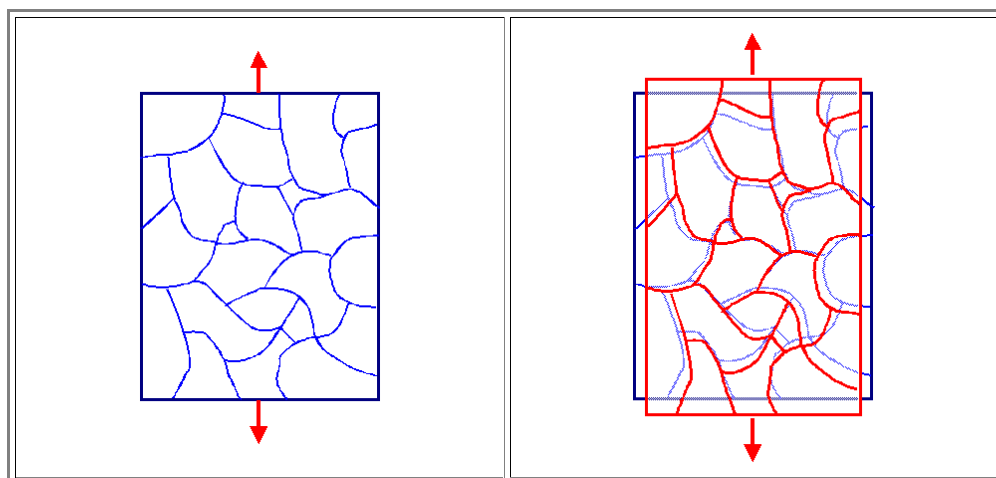
- Das ist in der Tat eine nichttriviale Frage. Bei der Erzeugung und Vernichtung reden wir über den **Weg ins Gleichgewicht**, die **Kinetik**. Bis sich ein Gleichgewicht einstellt, kann es kurz oder lange dauern; die Gleichgewichtskonzentration gibt darüber keine Auskunft. Solange aber ein Nichtgleichgewicht herrscht, wird nach den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten eine erhöhte freie Enthalpie vorliegen mit der Tendenz zum Abbau, zum Übergang auf einen kleineren Wert.
- Man kann sich das am besten verdeutlichen, wenn man sich vorstellt, daß tatsächlich Gleichgewicht vorherrscht. Dies bedeutet, daß im Mittel gleich viel Leerstellen absorbiert wie emittiert werden. Über die **Raten** ist nichts gesagt - es ist so ähnlich wie beim Girokonto, wo sich der Kontostand im Mittel auch nicht ändert wenn im Mittel gleich viel eingezahlt wie abgeboben wird - unabhängig von den involvierten Summen.
- Stellen wir uns nun eine wie immer geartete Störung vor - z.B. daß plötzlich **mehr** Leerstellen da sind. Dann werden mehr Leerstellen pro Zeiteinheit auf die Korngrenzen treffen als vorher und damit auch mehr absorbiert. Es werden aber nicht mehr Leerstellen generiert - nach einiger Zeit herrscht aber wieder Gleichgewicht, weil der Überschuß verschwunden ist.
- Sind plötzlich **weniger** da, wird **nicht** die Emissionsrate steigen - die Korngrenze ändert ihr Verhalten nicht - sondern es werden **weniger absorbiert**, damit überwiegt die Emission und es baut sich die Gleichgewichtskonzentration wieder auf.
- Das ist viel weniger künstlich als es sich liest - solche Störungen sind leicht von "außen" machbar. Eine nahezu identische Betrachtung, aber nicht für Leerstellen (und im Prinzip Zwischengitteratome), sondern für Elektronen (und sog. "Löcher") ist das "Herzstück" der Halbleiterelektronik.

Wenn es also ein Gleichgewicht gibt, wird es sich früher oder später auch einstellen.

Wenn wir eine äußere mechanische Spannung anlegen, stören wir also nicht die Gleichgewichtskonzentration, sondern nur die **Verteilung** von emittierenden und absorbierenden Bereichen der Korngrenzen.

- Damit wird klar, daß mit diesem Mechanismus die Körner in Zugrichtung wachsen können, und daß wir wieder eine Temperaturabhängigkeit erwarten, die mit dem **Boltzmannfaktor** aus der Summe der Bildungs- und Wanderungsenergie der Leerstellen beschrieben werden kann.
- Man nennt diesen Prozeß auch **Nabarro-Herring-Kriechen**

Wir erhalten damit folgendes schematisches Bild des Korngrenzenkriechens.



- Um die Dinge noch etwas weiter zu verkomplizieren, kann die Leerstellendiffusion *bevorzugt* in der Korngrenze erfolgen.
- Das Hüpfen einer Leerstelle in eine Nachbarposition wird in einer Korngrenze leichter sein, die Aktivierungsenergie ist (im Mittel) niedriger.
 - Damit wird diese Variante des Korngrenzenkriechens schon bei niedrigen Temperaturen stattfinden können
 - Allerdings sind die mit der Korngrenzendiffusion verbundenen Materialströme klein, da sie nur in zwei Dimensionen stattfinden.

Verformungsdiagramme

- Alle* Verformungsmechanismen inklusive der Kriechprozesse lassen sich in den äußerst nützlichen **Verformungsdiagrammen** zusammenfassen
- Das wollen wir aber nicht hier behandeln, sondern in einem ["advanced" Modul](#).

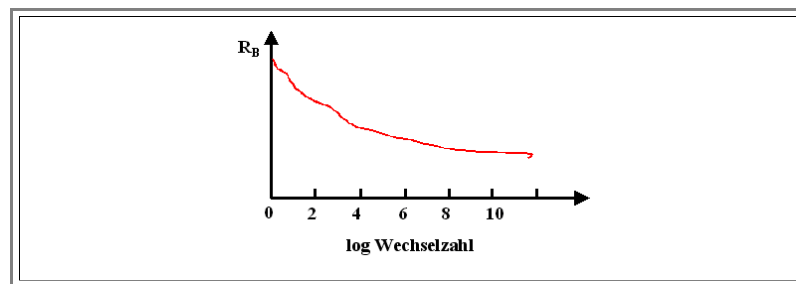
10.2.3 Ermüdung

Unter **Ermüdung** verstehen wir Änderungen der Materialeigenschaften, die durch ständig wechselnde **kleine** Belastungen (z.B. Vibrationen und Schwingungen) verursacht werden, und die im Extremfall einen plötzlichen und oft katastrophalen Bruch verursachen.

- Entscheidend (und zunächst unverständlich) ist dabei, daß Ermüdung auch eintreten kann, falls die Amplituden der Schwingungen, und damit auch die im Material auftretenden Spannungen, weit **unterhalb** der Fließgrenze bleiben, so daß eigentlich nur **elastische** Verformung vorliegen sollte.
- Wenn **trotzdem** plastische Verformung stattfindet, ist klar, daß wir eine Abhängigkeit des Ermüdungsphänomens von der Frequenz und der Amplitude der Wechselbelastung erwarten müssen. Damit ist schon im einfachsten Fall einer Dauerbelastung mit konstanter Frequenz und Amplitude komplexes Verhalten zu erwarten, das selbstverständlich auch noch vom Gefüge des gegebenen Materials abhängen wird.
- Schwanken Frequenz und Amplitude auch noch im Laufe der Zeit, wird die Sache vollends unübersichtlich, da sich die Effekte nicht einfach addieren lassen.

Wenn ein Material das jahrelang gehalten hat und von dem wir sicher sind, daß es ursprünglich keine Mikrorisse enthielt, durch Ermüdung ohne Vorwarnung und ohne große plastische Verformung plötzlich bricht, müssen wir davon ausgehen, daß sich im Laufe der Zeit Mikrorisse gebildet haben, die **l a n g s a m** gewachsen sind, bis dann einer die für die vorliegende Belastung definierte kritische Größe erreicht hat.

- Damit müssen wir primär nach Mechanismen suchen, die zur Bildung und langsamen Wachstum von Mikrorissen bei **Wechselbelastung** (und **nur** bei Wechselbelastung) führen.
- Leider gibt es keine **einfache** Antwort. Was man beobachtet, wenn man in Ermüdungsexperimenten eine Probe zyklisch verformt, ist eine mit der Zahl der Zyklen kontinuierlich abnehmende maximale Zugfestigkeit oder Bruchspannung R_M (das war der Wert des Maximums in der Spannungs-Dehnungskurve). Trägt man für eine gegebene Amplitude der Schwingungsbelastung R_M gegen die Zyklenzahl auf, erhält man die sogenannte **Wöhler - Kurve**. Sie sieht typischerweise so aus:



Weitere allgemeine Beobachtungen sind:

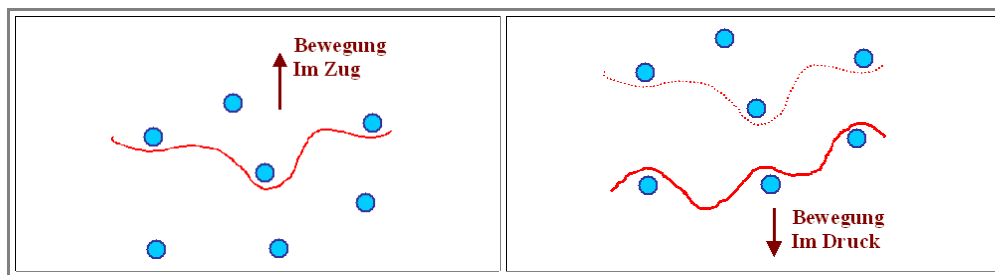
- Die Ermüdung ist nicht stark temperaturabhängig; sie folgt jedenfalls nicht einer Arrheniusbeziehung mit einem wohldefinierten Boltzmannfaktor.
- ...Dehnungsamplitudenentwicklung
- Kristalltypabhängigkeit
- Bruchriß meist von außen

Der Mechanismus der Ermüdung ist äußerst komplex und längst nicht im Detail verstanden.. Es lassen sich jedoch zwei fundamentale Mechanismen prinzipiell unterscheiden:

- 1. Irreversible** Vorgänge bei der Vor- und Rückwärtsbewegung von Versetzungen, die im Laufe der Lastwechsel zu fundamentalen Änderungen der Versetzungsanordnung führen.
- 2.** Durch diese spezielle Versetzungsanordnung entstehen Mikrorisse, meist auf der Oberfläche des Materials, die solange wachsen, bis die kritische Rißlänge an einer Stelle erreicht ist und das Material bricht.

Schauen wir uns diese beiden Mechanismen in einem extrem vereinfachten und idealisierten Modell kurz an.

- Überlegen wir uns zunächst, wie die Versetzungen beim ersten Spannungszyklus am Maximum der Amplitude vorliegen. Da wir unterhalb der Fließgrenze arbeiten, sind sie an Hindernissen verankert und bewegen sich nicht.
- Wechselt die Belastung jetzt von Zug nach Druck, will die Versetzung zurücklaufen, und das kann sie auch. Denn die Ausscheidungen, an denen sie bei Zugbelastung festhängt, blockieren die Rückwärtsbewegung **nicht**. Sie läuft jetzt soweit zurück, bis sie an anderen Ausscheidungen wieder festhängt.
- Für den Fall einer einzigen Versetzung sieht das bei Verankerung an Ausscheidungen beispielsweise so aus:



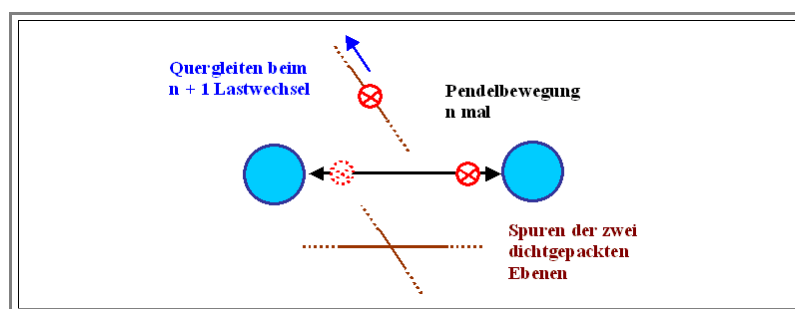
Die Versetzung würde also zwischen zwei stabilen Lagen hin- und herwackeln und dabei eine kleine lokale Wechselverformung der Probe, gegeben durch den überstrichenen Bereich, verursachen.

- Wenn weiter nichts geschieht als daß die Versetzung zwischen zwei Lagen pendelt, würde *keine* Ermüdung auftreten. Der erste Primäreffekt des Ermüdungsmechanismus besteht darin, daß die Versetzung sich *gelegentlich* - abhängig von sehr vielen Parametern - bei einem der Lastwechsel in eine andere Lage begibt. Wir verdeutlichen uns eine Möglichkeit von vielen, am Beispiel einer reinen Schraubenversetzung.
- Wir denken uns die Linie der Schraubenversetzung senkrecht zur Zeichenebene, die Hindernisse sind links und rechts. Das sieht so aus:



Die Schraubenversetzung kann an sich auf allen Ebenen, die senkrecht zur Zeichenebene stehen gleiten; sie zieht aber bestimmte Ebenen vor - in der Regel die dichtgepackten.

- Nehmen wir - zugegebenermaßen etwas künstlich - an, daß zwei dichtgepackte Ebenen senkrecht zur Zeichenebene verlaufen, haben wir eine erste Möglichkeit von irreversiblen Vorgängen beim Hin- und Hergleiten der Versetzung unter Wechsellast:



Warum soll die Versetzung beim $n + 1$ Lastwechsel plötzlich in eine andere Richtung gleiten, als die 257 396 mal zuvor? Wer weiß. Vielleicht ist es reine Statistik, vielleicht ist ihr aber auch ein Fremdatom auf die alte Gleitebene diffundiert, dem sie ausgewichen ist.

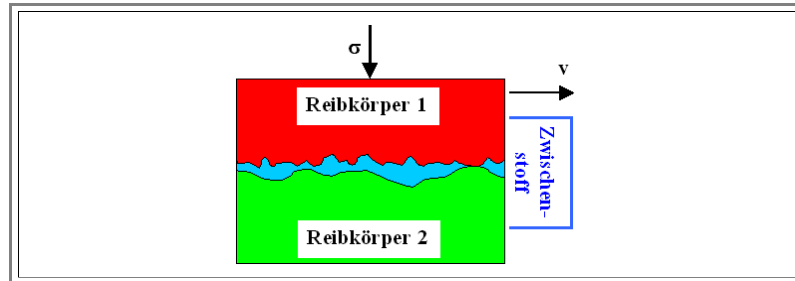
10.3 Oxidation und Korrosion

- Oxidation, d.h. die Bildung einer Verbindung von Atomen des betrachteten Materials mit Sauerstoff, ist ein Alterungsprozeß, der überwiegend die Metalle, aber auch z.B Si und manche Kunststoffe betrifft.
 - Betroffen sind natürlich all die Elemente, die in elementarer Form in der Erdkruste gar nicht vorkommen, da sie immer mit anderen Elemente verbunden - zumeist oxidiert - sind. Darunter fallen alle Metalle mit Ausnahme der Edelmetalle. Je leichter ein Metalloxid reduziert werden kann, d.h. je kleiner seine Bindungsenergie mit Sauerstoff ist, desto früher wurde es in der Regel durch die frühen Alchemisten und Chemiker gefunden.
 - Aus demselben Grund sind Keramiken meist nicht besonders oxidationsanfällig, da sie meist aus Oxiden bestehen.
- So weit, so trivial. Jetzt müßten noch viele Seiten Text kommen, aber die Zeit gab's nicht her. Etwas mehr zum Thema "Rosten" findet sich aber [hier](#).

10.4 Verschleiß

Verschleiß umfaßt alle Mechanismen, die von der Materialoberfläche her Material schädigen; in der Regel abtragen. Wiederum handelt es sich um einen komplexen Vorgang, für den es keine allgemeingültigen Regeln und Beziehungen gibt.

- Wie immer in solchen Fällen bemüht man sich zunächst um Definitionen und eine Zoologie der Erscheinungsformen, um Ordnung in die Erfahrungslandschaft zu bringen.
- Das Grundprinzip des Verschleisses wird deutlich, wenn man sich die Abbildung betrachtet



Ein Reibkörper 1 mit spezifischen Eigenschaften bezüglich Fließgrenze, Härte, Oberflächenrauigkeit usw. bewegt sich mit einer Geschwindigkeit v relativ zu einem Reibkörper 2, der ganz andere Eigenschaften haben kann. Zwischen den Körpern befindet sich ein Zwischenstoff, ein Gas, eine Flüssigkeit oder auch feste Körper in Form kleiner Partikel; die beiden Reibkörper werden außerdem mit einer gegebenen mechanischen Spannung zusammengedrückt - im Zweifelsfall durch das Gewicht des oberen Körpers.

- So weit so gut. Es wird zumindest klar, dass alles was jetzt kommen sollte, überaus kompliziert sein muss. Da die Zeit nicht reicht, kommt aber nichts mehr.
- Sorry

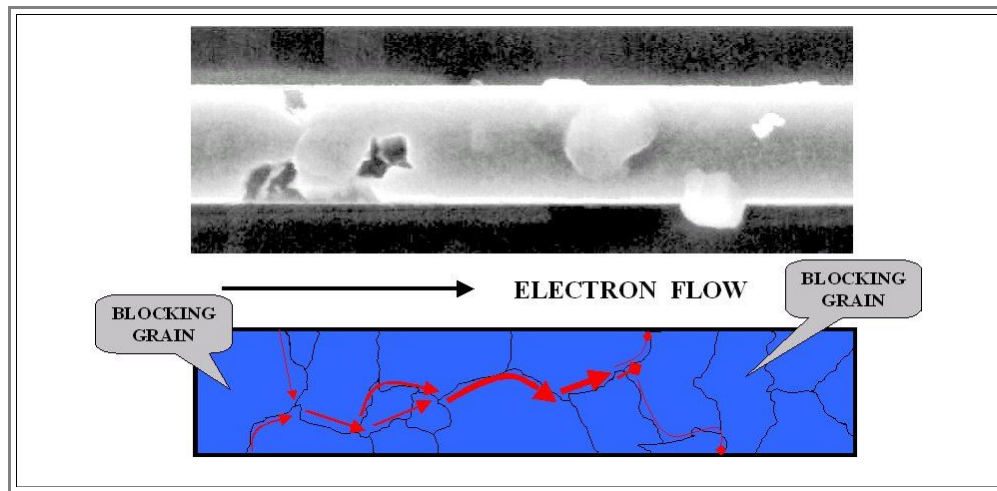
10.5 Elektrische Ausfallmechanismen

10.5.1 Elektromigration

In diesem Kapitel wollen wir einige wichtige **elektronische** Ausfallmechanismen streifen; für [Laserdioden](#) haben wir das schon getan. Insbesondere interessiert uns, woran **integrierte Schaltungen** sterben, falls sie längere Zeit betrieben werden.

- Der mit Abstand wichtigste Mechanismus ist im oberen Teil des unteren Bildes gezeigt. Wir schauen auf eine etwa **1 µm** breite **Al** - Leiterbahn, in der Strom von einem Transistor in einen anderen fließt. Die Transistoren selbst liegen, durch eine Oxidschicht isoliert, im **Si** unterhalb der Leiterbahn.
- Deutlich zu sehen ist, daß sich im linken Teil der **Al** - Bahn Löcher gebildet haben, im rechten Teil dagegen Hügel. Offenbar ist **Al** von links nach rechts gewandert.

Da dieses Phänomen - das bei Raumtemperatur oder etwas darüber abläuft - nur beobachtet wird falls Strom mit **sehr hoher Stromdichte** fließt, und der Materialtransport im **Al immer** in Richtung des Elektronenflusses liegt, spricht man von **Elektromigration**



- Auswirkung der Elektromigration in einer **Al** - Leiterbahn (oben) und das Diffusionsmodell dazu. Die im Modell eingezeichneten Korngrenzen entsprechen exakt den vorhandenen Korngrenzen in der Leiterbahn (in dieser Rastermikroskopaufnahme nicht deutlich zu sehen). Die Bilder stammen aus der Diplomarbeit von Herrn Wedemeyer, einem der ersten Dipl.-Ing. der Technischen Fakultät.

Wiederum müssten jetzt eigentlich viele Seiten Text kommen. Aber es ist keine Zeit mehr. Der Zeitaufwand für Vorlesungen wurde nach 1995 erheblich gekürzt, und schneller reden ist nicht die Lösung. Es bleiben Inhalte auf der Strecke.

- Immerhin lernen wir, dass hohe Ströme, oder besser hohe Strom**dichten**, leitende Materialien verändern können - zu ihrem Nachteil. Dasselbe gilt für hohe Feldstärken, die Isolatoren altern lassen.
- Die höchsten Stromdichten und Feldstärken finden sich in den Chips der Mikroelektronik. Sie sind ursächlich für Alterung und dann Ausfälle.

Famous last words: Auf zur "[Einführung in die Materialwissenschaft II](#)", und damit zu den Grundlagen der Mikroelektronik