

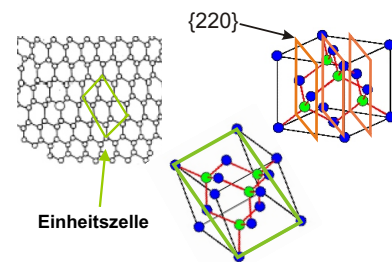
Übungen zu den „Grundlagen der Materialwissenschaft“

Lösungen zu Übung 6: Kristalldefekte und Diffusion

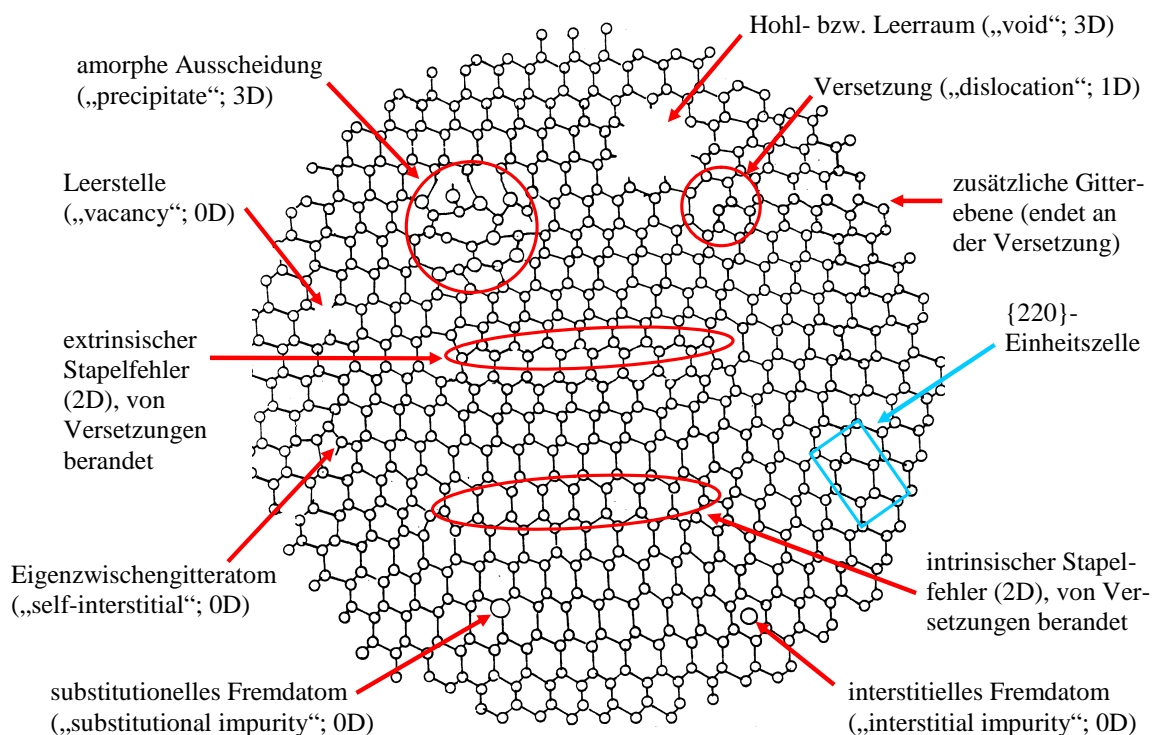
Aufgabe 12: Defekte im Diamantgitter

a) In dem auf dem Aufgabenblatt gezeigten Schnitt weist die $\langle 001 \rangle$ -Richtung *nicht* nach oben, sondern ist verkippt (siehe unten bei der Detaildarstellung zur Lage der Einheitszelle). Die Atome befinden sich an Positionen, die denen der Projektion des Diamantgitters in $[110]$ -Richtung entsprechen (vgl. Aufg. 9, 5. Übungsblatt). Die (110) -Ebene halbiert den Einheitswürfel diagonal (siehe den grünen Rahmen unten in der Detaildarstellung); dazu äquivalente Ebenen liegen an der vorderen und hinteren Würfelkante. In diesen Ebenen liegen aber lediglich die Atome der Flächenmitten von Ober- und Unterseite des Würfels sowie zwei der vier zweiten Basisatome. Sämtliche Flächenmittenatome der Seitenflächen sowie die restlichen zweiten Basisatome befinden sich auf einer (220) -Zwischenebene (siehe die in Orange eingezeichneten Ebenen unten rechts). Weil nun in dem gezeigten Schnitt *alle* Atome eingezeichnet sind, handelt es sich um einen (220) -Schnitt, bzw. verallgemeinert um einen $\{220\}$ -Schnitt. (Salopp ausgedrückt, ist hier der $\{220\}$ -Schnitt wie ein $\{110\}$ -Schnitt mit zusätzlicher Projektion aller Atome in eine Ebene.)

b) Es gibt unterschiedliche Stellen, an denen man eine einigermaßen unverzerrte Einheitszelle finden und einzeichnen kann; diese hier ist evtl. nicht die bestmögliche:



c) In der folgenden Graphik sind zehn Defekte (samt ihrer Dimensionalität) angegeben:



Weitere vier Defekte sind die Versetzungen, welche die Stapelfehler beranden; hinzu kommen außerdem die 2D-Ränder von Hohlraum und Ausscheidung.

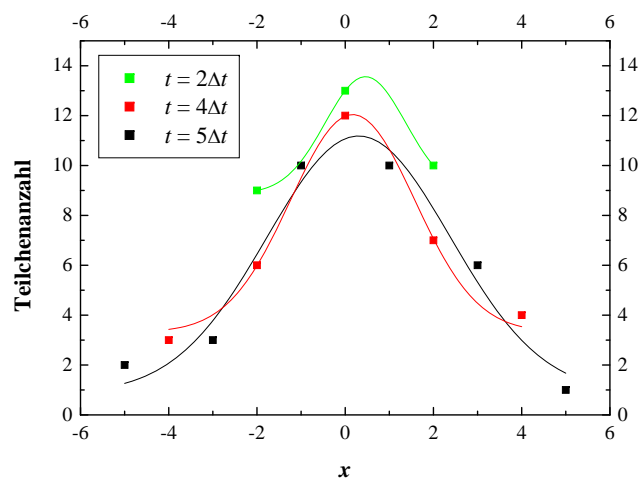
Aufgabe 13: Eindimensionaler „Random Walk“ bei erschöpflicher Quelle

Achtung: Da es sich bei dieser Aufgabe um ein Zufallsexperiment handelt, sind die ermittelten Werte natürlich nicht immer die gleichen für jedes weitere Zufallsexperiment. Entscheidend ist jedoch, daß die essentiellen Aussagen zur Statistik für jedes nach dem beschriebenen Muster durchgeführte Zufallsexperiment die gleichen sind.

a)–c) In diesem Zufallsexperiment ergaben sich beispielhaft die folgenden Anzahlen der Teilchen:

x	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
$t = 0$	0	0	0	0	0	32	0	0	0	0	0
$t = \Delta t$	0	0	0	0	13	0	19	0	0	0	0
$t = 2\Delta t$	0	0	0	9	0	13	0	10	0	0	0
$t = 3\Delta t$	0	0	6	0	11	0	8	0	7	0	0
$t = 4\Delta t$	0	3	0	6	0	12	0	7	0	4	0
$t = 5\Delta t$	2	0	3	0	10	0	10	0	6	0	1

d) Die Teilchenverteilung für dieses Experiment sieht wie folgt aus (aus Gründen der besseren Übersicht nur für drei ausgewählte Zeitschritte; alle „Nullen“ sind nicht gezeichnet):



Random-Walk-Ergebnisse (Quadrate) für drei verschiedene Zeitpunkte.
Die zusätzlich eingezeichneten Kurven sind angepaßte Gauß-Verteilungen.

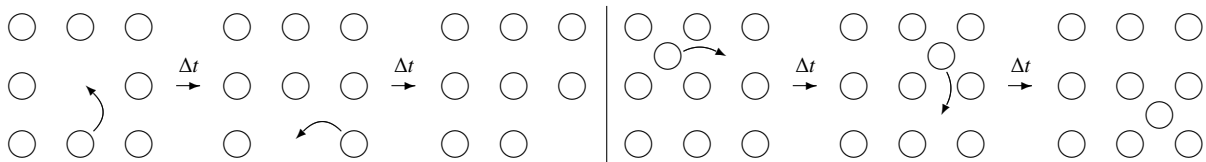
Man kann folgende Beobachtungen machen:

- Die Verteilung wird mit zunehmender Zeit breiter, bei $t = 5\Delta t$ befinden sich einige Teilchen bis zu ± 5 Schritte von ihrer Ursprungslage ($x = 0$) entfernt.
- Die Verteilung wird auch flacher, was nur logisch ist, da sie breiter wird und die Zahl der Teilchen endlich und konstant ist.
- Das Maximum der Verteilung bleibt ungefähr an der gleichen Stelle ($x = 0$), wird aber immer kleiner, da die Verteilung breiter und flacher wird.
- Die Verteilung ist symmetrisch zu $x = 0$.

- e) Die Teilchenverteilung kann mit der Gauß-Verteilung beschrieben werden.

Aufgabe 14: Selbstdiffusion und Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

- a) Die beiden grundlegenden mikroskopischen Mechanismen der Selbstdiffusion sind der Leerstellenmechanismus und die Diffusion im Zwischengitter. Beide Mechanismen sind überhaupt nur deshalb möglich, weil ein reales kristallines Material bei einer endlichen Temperatur $T > 0$ K eine endliche Anzahl von Leerstellen und Eigen-Zwischengitteratomen besitzt. Leerstellen sind Gitterplätze, die unbesetzt sind; Eigen-Zwischengitteratome befinden sich an Stellen, die keinem Gitterplatz entsprechen.
- b) Skizzen für 1.) Leerstellenmechanismus (links) und 2.) Diffusion im Zwischengitter (rechts); jeder Kreis symbolisiert ein Atom, ein gebogener Pfeil gibt die bevorstehende Bewegung eines Atoms an, die kurzen nach rechts weisenden Pfeile repräsentieren die zeitliche Abfolge:



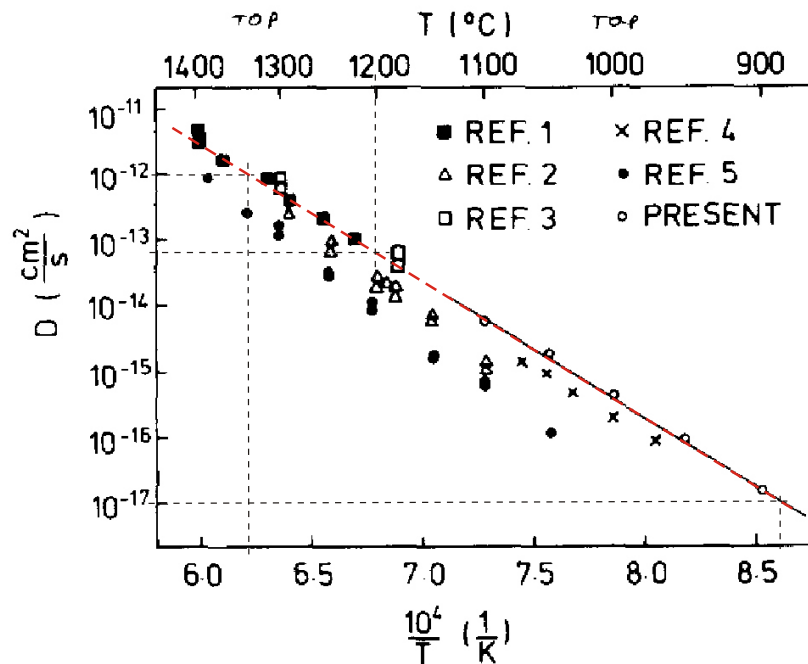
Beschreibungen: 1.) Gezeigt ist ein Kristall, in dem bei endlicher Temperatur T eine Leerstelle existiert. In diese Leerstelle kann (mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit) ein Nachbaratom „hüpfen“, das dann an seinem Platz wiederum eine Leerstelle hinterläßt. Dies wiederholt sich in zufälliger Weise. 2.) Gezeigt ist ein bei endlicher Temperatur T existierendes Eigen-Zwischengitteratom in einem Kristall. Dieses Atom kann sich (mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit) zwischen den regelmäßig angeordneten Atomen in zufälliger Weise im Kristall hin und her bewegen. Alle jeweils möglichen Sprünge sind gleich wahrscheinlich.

- c) Daß sich kein Silizium-Atom mehr an seinem Platz befindet, bedeutet, daß die Gesamtzahl der erfolgten Sprünge mindestens gleich der Gesamtzahl der Atome N_0 ist. Die Gesamtzahl der Sprünge ist die totale Sprungrate (d. h. die Anzahl aller Sprünge pro Zeit) mal der gesuchten Zeitdauer $\Delta t = t_1 - t_0$. In der Vorlesung wurde die *atomare* Sprungrate r behandelt; es vibrieren aber immer alle Atome, d. h. jedes einzelne Atom trägt mit r zur totalen Sprungrate bei. Daher ist die totale Sprungrate gegeben durch die atomare Sprungrate mal der Gesamtzahl der Atome. Daraus ergibt sich für die minimal benötigte Zeit:

$$r N_0 (t_1 - t_0) = N_0 \quad \Rightarrow \quad \Delta t = \frac{1}{r}.$$

Aus zwei Gründen ist das ein bemerkenswertes Ergebnis: (i) Die Gesamtzahl N_0 der Atome kürzt sich heraus, die resultierende Formel bezieht sich nur noch auf genau ein Atom. Das genügt, denn alle Atome sind gleich; wenn genügend Zeit vergangen ist, so daß ein Atom springen konnte, dann konnten das auch alle anderen. (ii) Dieses Zwischenergebnis ermöglicht eine Interpretation der Sprungrate, die völlig analog ist zur Frequenz einer Schwingung: Der Kehrwert der Frequenz ist die Periodendauer, und der Kehrwert der Sprungrate ist die „Zeit für einen Sprung“, d. h. die Minimalzeit, nach der ein einzelnes Atom erstmalig springt (nun ja, zumindest im Mittel). Mit der Formel aus der Vorlesung, $D = a^2 r$, folgt dafür weiter:

$$\Delta t = \frac{a^2}{D}.$$



Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten von Silizium. Aus der Arbeit von J. Hirvonen und A. Anttila, Applied Physics Letters **35**, 703–705 (1979), Abb. 2, ergänzt um die für diese Aufgabe benötigte Extrapolation und Hilfsstriche zur Ablesung der relevanten Daten.

Die Gitterkonstante für Silizium beträgt $a_{\text{Si}} = 0,543 \text{ nm} = 0,543 \times 10^{-7} \text{ cm}$, und dem Diagramm auf dem Aufgabenblatt kann $D_{\text{Si}, 1200^\circ\text{C}} \approx 7 \times 10^{-14} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ als sinnvoller Wert des Diffusionskoeffizienten für die Selbstdiffusion von Silizium bei 1200°C entnommen werden (siehe Skizze; man beachte zum einen die logarithmische Auftragung auf der Ordinatenachse, zum anderen die leichte Verkippung der Abbildung). Die Zeit Δt , nach der keines der Silizium-Atome mehr auf seinem Platz vom Zeitpunkt t_0 sitzt, beträgt also

$$\Delta t_{1200^\circ\text{C}} \approx \frac{0,295 \times 10^{-14} \text{ cm}^2}{7 \times 10^{-14} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = 0,042 \text{ s.}$$

- d) Die Berechnung dieser Zeitdauer bei Raumtemperatur (20°C bzw. 293 K) erfolgt analog. Hierfür wird zuerst der Diffusionskoeffizient bei 293 K ermittelt. Für diesen gilt folgende Temperaturabhängigkeit:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E^M}{k_B T}\right).$$

Die Anwendung dieser Formel setzt voraus, daß der Wert der Wanderungsenergie E^M bekannt ist (sie wird bei einem Arrhenius-Plot, wie er hier vorliegt, ganz allgemein auch „Aktivierungsenergie“ genannt). Ihr Wert kann leicht aus der Steigung der Geraden im Arrhenius-Plot bestimmt werden. Für zwei von der Geraden bei unterschiedlichen Temperaturen abgelesene Werte D_1 und D_2 sind obige D_0 und E^M identisch, und daher gilt:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\exp(-\frac{E^M}{k_B T_1})}{\exp(-\frac{E^M}{k_B T_2})} = \exp\left[-\frac{E^M}{k_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (1)$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{D_1}{D_2}\right) = \frac{E^M}{k_B} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Aus dem Diagramm können D_1 und D_2 unmittelbar abgelesen werden, die zugehörige Temperaturdifferenz ist etwas mühsamer zu bestimmen. Weil im Diagramm die Zahlenwerte an der Abszissenachse als $\frac{10^4}{T}$ gegeben sind, bietet es sich an, den Faktor 10^4 explizit zu berücksichtigen:

$$\Rightarrow \frac{E^M}{k_B} = 10^4 \ln\left(\frac{D_1}{D_2}\right) \left(\frac{10^4}{T_2} - \frac{10^4}{T_1} \right)^{-1}.$$

Zur Ermittlung der Temperaturdifferenz werden zwei Punkte auf der Geraden gewählt, die zur Minimierung der Ablesefehler möglichst weit voneinander entfernt liegen. Wegen der logarithmisch geteilten Ordinatenachse (was eine Ablesung erschwert) bietet es sich an, D -Werte direkt abzulesen und die zugehörigen Temperaturen durch Interpolation auf der Abszissenachse zu ermitteln:

$$D_1 = 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad D_2 = 10^{-17} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}.$$

Für die zugehörige Temperaturdifferenz findet man laut obiger Skizze:

$$\frac{10^4}{T_2} - \frac{10^4}{T_1} = 8,61 \frac{1}{\text{K}} - 6,21 \frac{1}{\text{K}} = 2,40 \frac{1}{\text{K}}.$$

Wichtig: Auch andere Auswertungen der Originaldaten sind möglich. Es geht nur um eine Abschätzung für die Steigung der Arrhenius-Geraden, daher kommt es vor allem auf die richtige Größenordnung an. Andererseits sollte eine sich bietende Genauigkeit nicht verschenkt werden. Die Temperaturskala ist in der Abbildung weit gespreizt, daher ist eine Ablesung auf mindestens zwei Nachkommastellen sinnvoll möglich; diese Ablesegenauigkeit wird durch die mitgeführte Null ausgedrückt. Mit den abgelesenen Werten ergibt sich:

$$\frac{E^M}{k_B} = 10^4 \ln(10^5) (2,40 \frac{1}{\text{K}})^{-1} = \frac{5 \ln(10)}{2,40} 10^4 \text{ K} = 4,80 \times 10^4 \text{ K}.$$

Als Zwischenergebnis erhalten wir die Wanderungsenergie zu $E^M = 86,2 \times 10^{-6} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \times 4,80 \times 10^4 \text{ K} = 4,14 \text{ eV}$. Zum Vergleich: In der Literatur findet sich dafür z. B. das Ergebnis¹ $E^M = (97,5 \text{ kcal/mol})/N_A = (97,5 \times 4184 \text{ J/mol})/N_A = (97,5 \times 4184 \text{ eV/mol})/(1,602 \times 10^{-19} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 4,2 \text{ eV}$.

Zur Berechnung der Selbstdiffusionsdauer bei Raumtemperatur wird der zuvor abgelesene Wert von D bei 1200 °C (bzw. 1473 K) anhand von Gleichung (1) auf 293 K umgerechnet:

$$D_{\text{Si}, 293 \text{ K}} = \frac{D_{\text{Si}, 1473 \text{ K}}}{\exp\left[\frac{E^M}{k_B} \left(\frac{1}{293 \text{ K}} - \frac{1}{1473 \text{ K}} \right)\right]} = \frac{7 \times 10^{-14} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}}{\exp[4,80(\frac{10^4}{293} - \frac{10^4}{1473})]} = 7,08 \times 10^{-71} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}.$$

Anmerkung: Es ist sehr leicht möglich, von diesem speziellen Ergebnis abweichende Zahlenwerte zu erhalten, etwa durch eine (auch nur leicht) andere Ablesung aus dem Diagramm. Das macht aber nichts, denn man kommt in jedem Fall zu dem Fazit, daß die Selbstdurchmischung so lange dauert, daß sie praktisch nicht stattfindet:

$$\Delta t_{20^\circ\text{C}} = \frac{0,295 \times 10^{-14} \text{ cm}^2}{7,08 \times 10^{-71} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = 4,17 \times 10^{55} \text{ s} = 1,32 \times 10^{48} \text{ a}.$$

¹ H. P. Bonzel, Physica Status Solidi **20**, 493–504 (1967), DOI: 10.1002/pssb.19670200210; Messungen im Bereich mittlerer Temperaturen (450 °C bis 800 °C)

Zum Vergleich das geschätzte Alter des Universums: rund $1,4 \times 10^{10}$ a.

Fazit: Das ist die anschauliche Bedeutung einer Wanderungsenergie von ca. 4 eV – bei Raumtemperatur tut sich nix. (Das motiviert auch die Bezeichnung „Aktivierungsenergie“ für E^M : Bei Raumtemperatur beträgt die mittlere thermische Energie pro Teilchen ja nur 25 meV, aber zum Loswandern werden ca. 4 eV benötigt – kein Wunder, daß sich nix tut!)

Aufgabe 15: Lösung der Diffusionsgleichung

- a) Die Kontinuitätsgleichung gilt allgemein für Transportvorgänge, bei denen eine zeitliche Veränderung der lokalen Teilchendichte allein durch die Differenz von Zu- und Abfluß bedingt ist. Dies bedeutet, daß die Teilchen lediglich umverteilt werden; weder entstehen sie spontan aus dem Nichts, noch verschwinden sie komplett. (Sie kann damit z. B. die Ladungserhaltung beim Stromtransport ausdrücken.) Daß die Diffusionsgleichung die Kontinuitätsgleichung des Diffusionsstroms ist, bedeutet daher, daß ihre Lösungen einen Transportvorgang (die Diffusion) beschreiben, bei dem die Teilchen durch den Diffusionsstrom lediglich umverteilt werden; jedes Teilchen, das an einer Stelle verschwindet, taucht an einer anderen wieder auf. Das ist sinnvoll, denn der Diffusionsstrom ist ja der Netto-Effekt des „Umherirrens“ („random walk“) der diffundierenden Teilchen.

Dies scheint der Existenz unerschöpflicher Quellen zu widersprechen, denn bei diesen werden Teilchen nachgeliefert, die vorher nicht da waren. Es handelt sich aber nicht um einen Widerspruch, weil die Diffusionsgleichung nur in den Bereichen gilt, in denen sich die Teilchen frei in alle Raumrichtungen bewegen können (z. B. in einer Flüssigkeit oder im Inneren eines Materials), wobei dieses Sich-bewegen-Können allein vom dortigen Diffusionskoeffizienten D abhängt – d. h. von den Eigenschaften der Umgebung der Teilchen (bzw. des Materials, in dem sie sich bewegen). Die unerschöpfliche Quelle ist dagegen nicht Teil des „umgebenden Materials“ und kommt damit auch nicht in der Diffusionsgleichung an sich vor. Gerade weil sie der Teilchenzahlerhaltung widerspricht, wird sie von der Diffusionsgleichung nicht direkt erfaßt. Vielmehr wird der Einfluß einer unerschöpflichen Quelle durch eine Randbedingung berücksichtigt.

Die Diffusionsgleichung ist eine partielle Differentialgleichung, und eine solche Gleichung kann nur gelöst werden, wenn gewisse „Startwerte“ bekannt sind (vgl. Aufg. 13; die dortige Startverteilung der Teilchen entspricht einer erschöpflichen Quelle). Weil sich die Diffusionsgleichung auf die Teilchendichte und den Diffusionsstrom bezieht, können feste Werte der Teilchendichte und/oder der Stromdichte an bestimmten Stellen im Raum als Bedingungen für die speziell gesuchte Lösung dienen. Auf diese Weise ist es möglich, die Diffusionsgleichung mit einer unerschöpflichen Quelle zu lösen.