

## Bildungsenergie - freie Bildungsenthalpie

Advanced

Wie wir gesehen haben, müßte man eigentlich zur Erzeugung einer Leerstelle statt einer *Bildungsenthalpie*, eine *freie Enthalpie der Bildung* betrachten; statt  $H_V$  müssen wir  $G_V$  schreiben.

- Denn wir betrachten die Bildung von Leerstellen im Gleichgewicht bei *konstantem Druck*; das richtige *thermodynamische Potential* dazu ist die *freie Enthalpie*.
- Bei der Bildung *einer* Leerstelle ändert sich eben nicht nur die *Enthalpie*, sondern auch die *Entropie* des Kristall um  $S_V$ , die *Bildungsentropie* einer Leerstelle.
- Die Bildungsentropie berücksichtigt, daß sich der Unordnungsgrad des Kristalls für jede einzelne Leerstelle etwas erhöht, da *lokale* Unordnung entsteht. Das geschieht insbesondere deshalb, weil die Nachbaratome der Leerstelle jetzt *anders* schwingen, andere Schwingungsmoden haben - schließlich fehlt jetzt eine Bindung oder "Feder".
- Diese *Bildungsentropie* hat *nichts* mit der Entropie der Anordnung vieler Leerstellen zu tun, der *Mischungsentropie*. Es ist eine direkt mit der Bildung *einer* Leerstelle verknüpfte Entropie.

Damit kann man leicht sehen, wie die Leerstellenkonzentrationsformel aussehen muß, wenn man eine freie Bildungsenthalpie  $G_V = H_V - TS_V$  einführt.

- Wir erhalten für die Konzentration  $c_V$  der Leerstellen

$$G_V = \exp \left( -\frac{H_V - TS_V}{kT} \right) = \exp \left( -\frac{S_V}{k} \right) \cdot \exp \left( -\frac{H_V}{kT} \right)$$

- Das ist die *alte Formel* abgesehen von dem Vorfaktor  $\exp(S_V/k)$ .

Wie groß ist  $S_V$  so ungefähr?

- Durch Kombinatorik, durch Abzählen der Möglichkeiten kommt man jetzt nicht mehr weiter. Die statistische Thermodynamik gibt jedoch noch weitere Formeln zur Berechnung von Entropien; damit lassen sich Bildungsentropien von Leerstellen (und natürlich auch von Zwischengitteratomen und Fremdatomen) relativ einfach berechnen.
  - Für eine "normale" Leerstelle, die in etwa so aussieht wie man sie gewöhnlich zeichnet (d.h. nur die Atome in der unmittelbaren Nachbarschaft sind etwas aus ihren Positionen ausgelenkt), gilt  $S_V \approx 1k$
  - Der Vorfaktor hat damit die Größenordnung 1; der Einfluß der Bildungsentropie auf die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen ist für prinzipielle Betrachtungen in der Tat vernachlässigbar.
- Dies gilt aber nicht immer und unter allen Umständen. Gerade im für uns *wichtigen Kristall Si* ist die Bildungsentropie von Leerstelle und Eigenzwischgitteratom ungewöhnlich hoch (sie ist mit Hilfe der *Arrheniusgeraden* leicht meßbar, da sie gerade dem Schnittpunkt mit der *lg c* Achse entspricht).
- Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß intrinsische Fehlstellen in *Si* relativ ausgedehnt sind, d.h. viele Atome in der Nachbarschaft beeinflussen.