

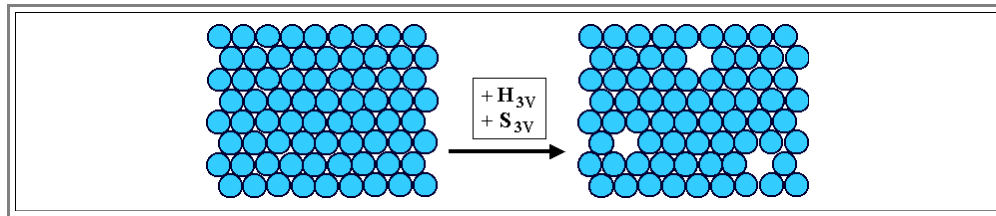
5.3.3 Gleichgewichtskonzentration von atomaren Fehlstellen in Kristallen

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 <i>eine</i> Anordnungsmöglichkeit der 0 Leerstellen bzw. der N Atome	Es gibt <i>viele</i> Anordnungsmöglichkeiten der n Leerstellen.
S₀ = 0	S_n = S(n) ≥ 0
Damit ist G₀ = H₀ - T · 0 H₀	G_n enthält die zusätzlichen Enthalpie um n Leerstellen zu bilden und die zusätzliche Entropie: G_n = H₀ + n · H^F(V) - T · S(n)
Das Minimum der freien Enthalpie wird bei einer bestimmten Zahl von Leerstellen erreicht sein, diese Gleichgewichtszahl bestimmt sich aus	
$\frac{dG(n)}{dn} = H^F(V) - T \cdot \frac{dS(n)}{dn} = 0$	

- Wir müssen nun nur noch **S(n)** berechnen. Mit der [Entropieformel](#) **S = k · ln (pⁱ/Σp^j)** von Boltzmann ist das leicht (haha) möglich.
- Die Frage ist zunächst, wieviel *Mikrozustände* **pⁱ** 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 **pⁱ** 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 <i>eine</i> Möglichkeit <i>keine</i> 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 <i>vertauschen</i> jedoch nichts neues - die Anordnungen sind <i>ununterscheidbar</i> . 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	$\frac{N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot \dots \cdot (N-(n-1))}{n!} \cdot \frac{(N-n)!}{(N-n)!}$	<i>Kleiner Trick:</i> 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 recombiniert**, 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.

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.3.3