

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.

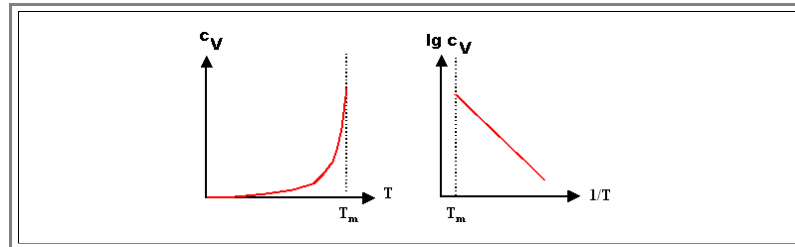
$$y = \ln c \quad (\text{oder } \log c)$$
$$x = 1/kT$$

- Damit erhalten wir die sog. **Arrhenius Darstellung** der Leerstellenkonzentration als Geradengleichung.

$$y = \ln A - \frac{H_f}{k} \cdot x$$

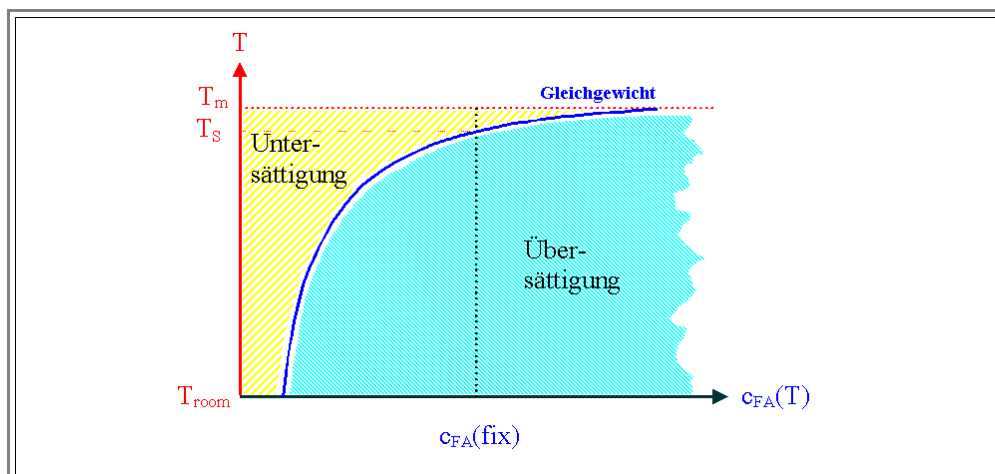
- Die Steigung der **Arrheniusgeraden** enthält direkt die **Bildungsenthalpie**, der **y**- Achsenabschnitt für $1/kT=0$, d.h. für $T=\infty$, den Vorfaktor **A**). Üblich ist die Auftragung als **log c**, und nicht als **ln c** - die Konzentrationen sind dann direkt in den uns vertrauten Zehnerpotenzen 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 war 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 $c_{FA}(GG)$ 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 $c_{FA}(\text{fix})$ 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!*

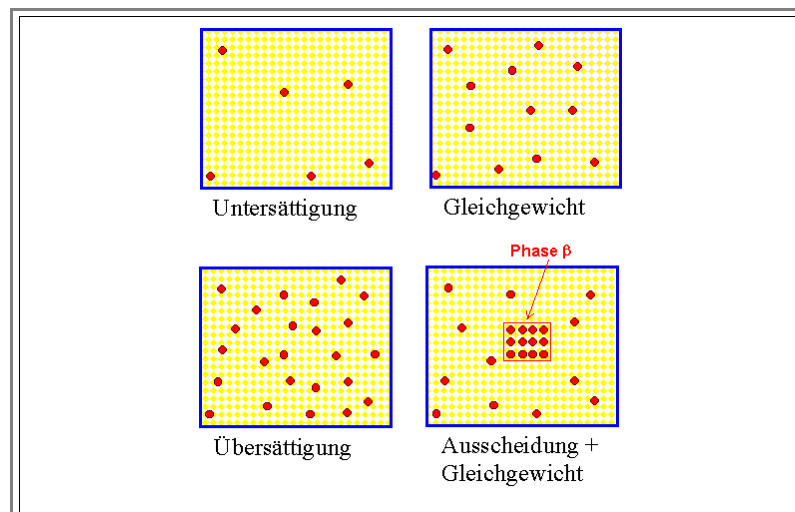
Beim Abkühlen werden sie allerdings nicht wieder verschwinden und dann eben übersättigt sein, Denn wohin sollen sie gehen: die Oberfläche ist weit, dort werden allenfalls einige wenige verschwinden können. Und unser **Si** Wafer ist jetzt "dreckig".

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 $\partial G / \partial n=0$, 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