

Zur Vorlesung „Grundlagen der Materialwissenschaft“

Online-Lesehilfe 6: Thermodynamik und Statistik

Inhalt

Unterkapitel 5.1: System, Temperatur, Energie und Entropie

5.1.1 Was ist ein System oder Ensemble?

5.1.2 Der 2. Hauptsatz und die Entropie

Unterkapitel 5.2: Freie Energie und Minimierungsprinzip

5.2.1 Minimiere die freie Energie

5.2.2 Berechnung der Leerstellenkonzentration und Verallgemeinerung

Unterkapitel 5.1: System, Temperatur, Energie und Entropie

5.1.1 Was ist ein System oder Ensemble?

Zuvor: Ein gelernter Physiker oder Materialwissenschaftler wird in der folgenden Darstellung viele Ungenauigkeiten oder „eigentlich unzulässige“ Vereinfachungen finden. Es geht nicht um Thermodynamik als eine tolle Wissenschaft (denn es ist eine „Theorie von allem“!), sondern nur darum, die notwendigen Begriffe kennenzulernen, die wir unbedingt brauchen werden – wie z. B. diesen: *Ein **thermodynamisches System** besteht aus einer großen Zahl von Teilchen, die miteinander in Wechselbeziehung in Form von Energieaustausch stehen.* Was hierbei „große Zahl“ bedeutet, wird an diesem Beispiel klar: Ein makroskopisches Krümelchen, das gerade noch zu sehen ist, ist ca. $(0,1 \text{ mm})^3 = (100 \mu\text{m})^3 = 1 \times 10^{15} \text{ nm}^3$ groß. Der Atomradius liegt in der Größenordnung von 0,1 nm, ein Atom ist damit ca. $0,004 \text{ nm}^3$ groß (Abschätzung via Kugelvolumen). In dem kleinen Krümelchen stecken also etwa $2,5 \times 10^{17}$ Atome. Eine universelle „große Zahl“, die in diesem Zusammenhang wichtig ist, ist die **Avogadrokonstante** $N_A = \text{Zahl der Teilchen in einem Mol} \approx 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Das molare Volumen eines Stoffes ist das Volumen, das genau ein Mol des Stoffes enthält, d. h. N_A Teilchen.

Wir betrachten nun drei unterschiedliche thermodynamische Systeme bei einer gegebenen Temperatur und fragen nach der **inneren Energie**, nachfolgend mit U bezeichnet. (Das ist dann nicht mehr nur die potentielle Energie, wofür wir bislang U geschrieben haben!) „Innere Energie“ bedeutet, daß die Energien, die mit der Lage und der Bewegung des Schwerpunkts des Systems verbunden sind, keine Rolle spielen. Die drei Systeme sind (A) ein Gas aus Molekülen, die außer per Stößen nicht miteinander wechselwirken, (B) ein Kristall und (C) das Elektronengas in einem Metall. Diese Systeme sollen geschlossen sein, so daß sich die Zahl der beteiligten Teilchen nicht ändert (das Gas ist in einem Kasten eingesperrt, der Kristall hat eine feste Größe), auch chemische Reaktionen finden nicht statt; die Systeme sollen komplett sich selbst überlassen sein. Wir schauen uns nun gedanklich Momentaufnahmen davon an:

Bei allen drei Systemen sieht man in der ersten Momentaufnahme, wie sich die jeweiligen Teilchen mit individuellen Geschwindigkeiten in unterschiedliche Richtungen bewegen. Nach einer kurzen Zeit sieht man ein ganz anderes, aber vom Prinzip her doch sehr ähnliches Bild: Alle individuellen Geschwindigkeiten und Richtungen haben sich zwar geändert, aber vom Gesamteindruck her sieht man, daß es dasselbe System bei derselben Temperatur ist. Bloß ist die Bedeutung von „nach einer kurzen Zeit“ bei jedem System sehr unterschiedlich: Grob gesprochen, geht es bei (A) um Mikrosekunden, bei (B) um Nanosekunden und bei (C) um

Pikosekunden, nach denen man sich die nächste Momentaufnahme anschaut. (Nachdenkaufgabe: Was bestimmt in den drei Systemen die jeweils relevante Zeitskala?)

Betrachtet man die Systeme im zeitlichen Mittel über viele solcher Momentaufnahmen, findet man folgende Konstanten: (A) Die Summe der in den individuellen Bewegungen der Moleküle steckenden kinetischen Energie und Rotationsenergien $\Sigma \frac{1}{2}mv^2 + \Sigma \frac{1}{2}J\omega^2 =: U$ ist konstant; (B) die in der Schwingung der Atome steckende Gesamtenergie $\Sigma(E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}) =: U$ ist konstant; (C) die „irgendwie“ in den Elektronen steckende innere Energie U ist konstant. Die für die einzelnen Teilchen verfügbaren Energien und Zustände verhalten sich wie folgt: Bei (A) und (B) bilden sie ein Kontinuum, beginnend 0 eV, entsprechend der Geschwindigkeit 0 cm/s bzw. für die Schwingungsamplitude 0 cm; beliebig viele Teilchen können sich im selben Zustand befinden. Bei (C) sind die Energiewerte diskret oder bilden Bänder; als Fermionen können max. zwei Elektronen im gleichen Zustand sein (Unterschied im Spin).

Bei allen drei Systemen wird nach hinreichend langer Zeit (ns . . . ms) ein Gleichgewicht derart erreicht sein, daß folgendes gilt: Überall (= in jedem kleinen Volumenbereich $\Delta V \gg$ Teilchengröße) ist die Situation im Mittel dieselbe, d. h. die Teilchen haben im Mittel dieselbe Energie, weil sich denkbare Unterschiede im Laufe der Zeit durch die Wechselwirkung (= Stöße) nivellieren. Schauen wir das System „Gas im geschlossenen Hörsaal“ an: Wenn in einer Ecke die Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle aus irgendeinem Grund plötzlich viel schneller wären als der Rest, werden sie bei jedem Stoß mit einem langsameren Kollegen im Mittel mehr Energie abgeben als aufnehmen – und zwar gilt das solange, bis alle wieder im Mittel gleich sind. Diese Tatsache, daß sich bei Vorliegen eines Gleichgewichts im Mittel räumlich und zeitlich nichts mehr ändert, kann man auch so ausdrücken: *Im Gleichgewicht ist die Besetzung der verfügbaren Energieniveaus überall im System und jederzeit dieselbe.*

Falls wir ein derart definiertes Gleichgewicht haben, ist die innere Energie offenbar *gleichverteilt*. Für klassische Teilchen bekommt nun der *Mittelwert* dieser gleichverteilten inneren Energie einen eigenen Namen, er wird durch den **Gleichverteilungssatz** direkt mit der Temperatur des Systems verbunden: *Bei der (absoluten) Temperatur T hat ein klassisches Teilchen in einem Teilchensystem (Atome im Kristall, Moleküle im Gas, ...) im Mittel die innere (thermische) Energie $U_{\text{Teilchen}} = \frac{1}{2}fk_B T$* (mit f = Zahl der **Freiheitsgrade für Energieaufnahme**). Daß das nicht für quantenmechanische Teilchen gilt, liegt daran, daß man wegen des Pauli-Prinzips nicht einfach so über alle Energien und Teilchen mitteln kann; gleich mehr dazu.

Die „Freiheitsgrade für Energieaufnahme“ sind *nicht* identisch mit Freiheitsgraden der Bewegung! Sie hängen aber direkt damit zusammen. Wichtig bei der Ermittlung von f ist, daß die *über alle Teilchen aufaddierten Mittelwerte zur Gesamtenergie* führen. Dazu diese Beispiele: Für einatomige Gase ist $f = 3$, weil es nur kinetische Energie gibt und diese in den drei Raumrichtungen voneinander unabhängige Werte haben kann: $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$. Für zwei- oder mehratomige Gase ist $f > 3$, weil Energie noch in diverse Rotations- und Schwingungszustände gesteckt werden kann (die Details klären wir in einer Übungsaufgabe). In einem Kristall ist $f = 6$, weil die Gesamtenergie eines schwingenden Atoms die Summe aus kinetischer und potentieller Energie ist und jede dieser beiden Energien in drei unabhängige Komponenten (entsprechend der drei Raumrichtungen) zerlegt werden kann. Beide Energien zählen für sich mit, denn bei einer harmonischen Schwingung ist der zeitliche Mittelwert nur der kinetischen oder nur der potentiellen Energie jeweils nur die Hälfte der Gesamtenergie!

Diese detailgenaue Betrachtung hat insbesondere Konsequenzen für die Wärmekapazität eines Materials (siehe Übungsaufgabe). Für praktische Zwecke genügt es, sich lediglich die Näherung $U_{\text{Teilchen}} \approx E_{\text{therm}} = k_B T$ zu merken; wer es etwas allgemeiner haben möchte, merkt sich „ $\frac{1}{2}k_B T$ pro (thermodynamischem) Freiheitsgrad“.

Bei nicht-klassischen Teilchen wie den Elektronen ist das alles **ganz anders!** Denn wenn wir das „Elektronengas“ abkühlen, würde die innere Energie bei Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes im Extremfall auf (nahezu) null absinken. Das würde bedeuten, daß alle Elektronen auf dem niedrigsten Energieniveau (bei $E = 0$) zu sitzen kämen – und damit alle denselben Zustand besetzten. Da aber der Grundzustand nur sehr wenige Elektronen aufnehmen kann (Pauli-Prinzip!), geht das nicht. Konsequenz: Die gesamte Energie der Elektronen geht deshalb *nicht* mit der Temperatur gegen null! *Aber was bedeutet dann „Temperatur“?* Weil dazu etwas mehr Aufwand nötig ist, wird Näheres dazu erst im Unterkapitel 5.3 besprochen.

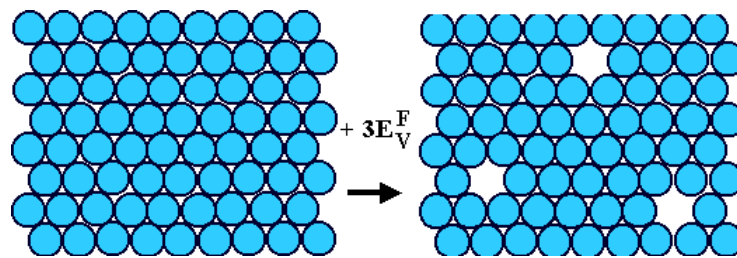
Zuletzt noch zum **1. Hauptsatz der Thermodynamik**. Das ist nichts anderes als der *Energieerhaltungssatz*; in den obigen Betrachtungen steckt er schon drin: Wenn sich zeitlich nichts am System ändert, ist die innere Energie konstant. Die Relevanz des 1. Hauptsatzes wird im historischen Kontext besonders deutlich: Solange völlig unklar war, was „Wärme“ eigentlich ist, hatte die Thermodynamik eine Sonderstellung und ein Problem. Mit „Wärmekraftmaschinen“ wie den frühen Dampfmaschinen konnte man einiges machen, es paßte aber nicht recht zur damals schon bekannten Newtonschen Mechanik. Die entscheidenden Erkenntnisse sind, daß (i) Wärme Q , gemessen in Kalorien oder sonstwas, schlicht eine Energieform ist, und daß sie aber (ii) keine *Zustandsgröße* ist (wie die Temperatur oder die innere Energie), sondern eine *Prozeßgröße* (wie die Arbeit). Den 1. Hauptsatz kann man verbal auch so formulieren: *Es gibt kein Perpetuum Mobile 1. Art (das ständig aus dem Nichts heraus Energie freisetzt)*. (Zumindest ist bislang das Gegenteil nicht bewiesen worden, allem Gerede über esoterische „freie Energie“ zum Trotz.) Formal gilt mit ΔU = Änderung der inneren Energie U des betrachteten Systems bei dem betrachteten Prozeß, Q = Betrag der zugeführten Wärmeenergie und W = Betrag der nach außen geleisteten mechanischen Arbeit, daß $\Delta U = Q - W$. Die nach außen geleistete Arbeit resultiert in der Regel aus einer Volumenänderung (Beispiel: Kolben, der sich im Zylinder einer Wärmekraftmaschine bewegt; so im Benzin- oder Dieselmotor).

Der 1. Hauptsatz klärt nur das Grundsätzliche und läßt viele relevante Fragen unbeantwortet: Wie ist das mit der Verteilung der im System steckenden inneren Energie U auf die einzelnen Teilchen? Nach welchem Prinzip ergibt sich der stabile Zustand (= Gleichgewicht) des Systems? Der 1. Hauptsatz verlangt nur, daß Energie nicht aus Nichts entsteht (oder einfach verschwindet). Es ist ihm aber egal, ob die innere Energie eines Gases nur in 10 Atomen steckt oder gleichverteilt in allen. Es ist ihm auch egal, ob die Atome im „Gleichtakt“ fliegen (bzw. vibrieren) oder statistisch ungeordnet. Der Gleichverteilungssatz folgt also **nicht** aus dem 1. Hauptsatz. Wir brauchen ein 2. Prinzip, das klärt, welche der vielen mit dem 1. Hauptsatz verträglichen Möglichkeiten wirklich vorliegen. Dieses Prinzip ist der 2. Hauptsatz der Thermodynamik, der im nächsten Unterkapitel behandelt wird. Er dreht sich um den Begriff der Unordnung in Systemen, oder wie wir das zukünftig nennen wollen, der **Entropie**.

5.1.2 Der 2. Hauptsatz und die Entropie

Die Erfahrung sagt ganz klar, daß es ziemlich unwahrscheinlich ist, perfekte Ordnung in einem System zu finden. Weil sich Atome sich per Diffusion etwas bewegen können, wird Ordnung, falls sie jemals existierte, nicht lange aufrecht erhalten werden können. Die Grundaussage ist also: **Bei gleicher innerer Energie sind unordentliche Anordnungen der Teilchen des Systems viel wahrscheinlicher als ordentliche Anordnungen.** Zum Beispiel ist es sehr unwahrscheinlich, daß in einem gegebenen Volumen (wie etwa der Hörsaal) sich alle Stickstoffmoleküle hinten und die Sauerstoffmoleküle alle vorne befinden, und sei es auch nur ganz kurzzeitig! Direkt verboten ist das aber auch nicht. Von allen möglichen Anordnungen mit gleicher innerer Energie ist die mit der größten Durchmischung am wahrscheinlichsten – ein-

fach deshalb, weil es nur wenige Möglichkeiten gibt, eine ordentliche Verteilung „auszuwürfeln“, aber sehr viele Möglichkeiten für Zufälligkeit, d. h. Unordnung.



Jetzt schauen wir uns das Bild des Kristalls mit Leerstellen an. Relativ zum perfekten Kristall (links) hat derselbe Kristall mit drei Leerstellen eine höhere innere Energie, denn wir mußten dreimal die Bildungsenergie einer Leerstelle (also $3E_V^F$) hineinstecken, um die Leerstellen zu erhalten. Trotzdem werden wir bei höheren Temperaturen den Kristall mit Leerstellen vorfinden, und zwar mit einer Konzentration $c_V = \exp[-E_V^F/(k_B T)]$; wie bereits gehabt. Mit diesen Leerstellen ist der Kristall unordentlicher als ohne, und sein Grad an Unordnung nimmt mit steigender Leerstellenkonzentration, also mit steigender Temperatur, zu. Leerstellen sind in dieser Betrachtung „unaufgeräumte“ Atome.

Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß das thermodynamische System „Kristall“ nicht einfach so den Zustand mit der kleinstmöglichen Energie und gleichzeitig größtmöglichen Unordnung anstrebt. Vielmehr gilt: Je höher die Temperatur, desto mehr „wert“ scheint Unordnung zu sein, denn dann ist der Kristall eher bereit, für mehr Unordnung mit etwas mehr Energie „zu bezahlen“. Bei einer bestimmten Temperatur, die wir Schmelzpunkt T_m nennen, wird das Ganze sogar makroskopisch sichtbar: Eine Schmelze ist eine sehr viel unordentlichere Anordnung von Atomen als ein Kristall mit Defekten. Es braucht aber die Schmelzwärme, um bei T_m aus einer festen Phase eine flüssige zu machen. Daher gilt (so seltsam es auch klingt): *Der Zugewinn an Unordnung* (oder wie wir das jetzt nennen wollen, an Entropie) *ist der einzige Grund dafür, daß Materialien schmelzen*; weiter unten mehr dazu.

Das entscheidende Prinzip lautet also: **Finde die optimale Balance zwischen minimaler Energie U und maximaler Unordnung.** Um das zu berechnen, benötigen wir ein quantitatives Maß für die Unordnung. Das ist die Entropie S , gemessen in 1 eV/K (warum das eine sinnvolle Maßeinheit ist, wird sich bald zeigen). Den Grad an Unordnung in einem System mißt man als Abweichung von Ordnung, und Ordnung bedeutet, daß jedes Ding an seinem Platz ist und es nur genau einen Platz für jedes Ding gibt. Ein praxisnahes Beispiel: Verteilung von dreckigen Socken im Zimmer; quantitativ: Wir betrachten n **Socken** und N **Plätze**, auf die sie verteilt sein können. Jedes mögliche Wertepaar von n und N definiert damit einen makroskopischen Unordnungszustand, kurz einen Makrozustand dieses „Systems“. Zu jedem möglichen Makrozustand gibt es viele Mikrozustände (= Realisierungsmöglichkeiten), zum Beispiel: (i) Socken Nr. 1 auf Platz 1, Socken Nr. 2 auf Platz 2, ...; (ii) Socken Nr. 3 auf Platz 1, Socken Nr. 5 auf Platz 2, ...; (iii) usw. – aber nicht ad infinitum! Die Liste hört irgendwann auf, sie läuft bis zu einer Zahl p , die wir mit hinreichend viel Kombinatorik-Kenntnissen ausrechnen können.

Nehmen wir Leerstellen statt Socken und einen Kristall statt einem Zimmer, so ist der Makrozustand durch die Zahl n der Leerstellen und die Zahl N der verfügbaren Gitterplätze gegeben. Die makroskopischen Eigenschaften des Kristalls hängen nur vom diesem Makrozustand ab, d. h. von der Konzentration $c_V = n/N$ der Leerstellen. Welcher der vielen möglichen Mikrozustände zu einer gegebenen Konzentration realisiert ist, spielt dabei keine Rolle; es kommt nur auf die Anzahl der Möglichkeiten insgesamt an. Wir gehen die Makrozustände systematisch durch und numerieren sie mit i , von 0 beginnend: (i) Zum Makrozustand $i = 0$, „alle Atome auf ihren Plätzen“ (d. h. es gibt keine Leerstellen), gibt es nur *einen* Mikrozustand

– perfekte Ordnung! (ii) Zum Makrozustand $i = 1$, „eine Leerstelle irgendwo“ gibt es genau $p_1 = N$ Mikrozustände, die Leerstelle kann auf jedem der N Plätze sitzen. (iii) Zum Makrozustand $i = 2$, „zwei Leerstellen irgendwo“ gibt es auf jeden Fall mehr als N Möglichkeiten, d. h. $p_2 > p_1$; wieviel genau, werden wir noch ausrechnen. (iv) Und so weiter: Für drei Leerstellen gibt es mehr Mikrozustände als für zwei; die Zahl der Mikrozustände p_i steigt jedenfalls mit $i = n$. Gleichzeitig wird der Kristall immer unordentlicher, so wie ein Zimmer mit 30 verstreuten Socken unordentlicher ist als eines mit nur 5 (es ist mehr aufzuräumen).

Fazit: Die Zahl p_i der möglichen Mikrozustände zum Makrozustand Nr. i ist ein *quantitatives Maß für den Grad der Unordnung* dieses Zustands. Damit können wir jetzt die Entropie quantitativ definieren; es ist die berühmte Formel von Ludwig Boltzmann, die wir hier in leicht vereinfachter Form benutzen: $S_i = k_B \cdot \ln p_i$. Die Boltzmannkonstante k_B und diese Entropieformel haben ungefähr den gleichen „Rang“ wie die Lichtgeschwindigkeit c und $E = mc^2$ (Einstein) oder die Plancksche Konstante h und $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$ (Heisenberg). Die schlechte Nachricht ist aber: Die obige Formel ist schwierig in der Anwendung. Man muß tief in die Kombinatorik einsteigen und sich vorher noch klar darüber werden, was genau man „kombiniert“. Wie groß ist die Entropie von n Photonen in einem Spiegelkasten? Sehr schwer zu beantworten – Planck hat beim jahrelangen Nachdenken über diese Frage seine Strahlungsformel gefunden! Die gute Nachricht ist: Meistens ist es nicht erforderlich, die Formel so, wie sie dasteht, zu verwenden. Herr Boltzmann und Kollegen haben eine universelle „Abkürzung“ gefunden, die das Ganze recht einfach macht; wir kennen das Ergebnis schon – in Form der Boltzmannverteilung. Zur Übung rechnen wir aber einmal das Leerstellenbeispiel ohne die Abkürzung durch: Wir betrachten n Leerstellen in einem Kristall aus N Atomen und berechnen jetzt die Entropie $S(n)$. Die Kombinatorik (siehe Hyperskript) liefert für den n -ten Makrozustand das Ergebnis $p_n = N! / [n! \cdot (N - n)!]$, d. h. es ist der Binomialkoeffizient „ N über n “. Für die Entropie erhalten wir $S(n) = k_B \cdot [\ln N! - \ln n! - \ln (N - n)!]$. Das kann man zwar hinschreiben, aber $N!$ für reale Kristalle auszurechnen, ist kein Vergnügen; fragen Sie doch mal Ihren Taschenrechner, was er zu $100!$ sagt. Zum Glück gibt es für große Werte von N die Näherungsformel $\ln N! \approx N \cdot \ln N$; weiter unten mehr dazu.

Nun können wir zu einer einfachen Variante des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik kommen: **Im thermodynamischen Gleichgewicht hat ein System eine möglichst große Entropie. Die Entropie eines abgeschlossenen Systems wird nie von alleine kleiner.** Damit definiert der 2. Hauptsatz irreversible Prozesse: Ein Prozeß, bei dem die Entropie zunimmt, kann offenbar geschehen, die Umkehrung jedoch nicht. Aus dem 2. Hauptsatz folgt auch der Wärmetod des Universums: Irgendwann wird universelles (im wahrsten Sinne des Wortes) Gleichgewicht und damit maximale Unordnung erreicht sein. Nichts wird sich mehr ändern – das Universum hat den Wärmetod erlitten. Eine weitere Formulierung des 2. Hauptsatzes, die man oft antrifft, lautet: *Es gibt kein Perpetuum Mobile 2. Art!* Ein Perpetuum Mobile 2. Art würde Arbeit liefern, indem es aus einem Reservoir (z. B. die Weltmeere) Wärme = Energie entnimmt und *vollständig* in mechanische Arbeit umwandelt; das Meer würde sich dabei abkühlen. Es bliebe zwar die Gesamtenergie erhalten, aber die Entropie würde sinken. – Weil es das nicht gibt, kommt kein Wärmekraftwerk ohne Kühlturm aus! – Etwas salopp kann man das alles auch so formulieren: 1. Hauptsatz: *You can't win.* 2. Hauptsatz: *You can't even break even.*

Unterkapitel 5.2: Freie Energie und Minimierungsprinzip

5.2.1 Minimiere die freie Energie

Offenbar tritt Unordnung bei höheren Temperaturen mehr auf als bei tiefen. Um das alles möglichst einfach in eine Formel zu packen, definieren wir jetzt eine neue Zustandsgröße, die **freie Energie G** wie folgt: $G = U - TS$. (Puristen verwenden an dieser Stelle übrigens nicht

die innere Energie U , sondern die Enthalpie $H = U + pV$; und dementsprechend ist G auch nicht die freie Energie, sondern die freie Enthalpie; ET&IT-Studis dürfen die feinen Unterschiede zwischen Energie und Enthalpie aber ignorieren.) Das Minuszeichen in der Definition von G führt zu einem grundlegenden Prinzip, mit dem sich der 2. Hauptsatz mathematisch abbilden läßt: Nimmt bei konst. T die Unordnung S um ein ΔS zu, aber nur, wenn die Energie U auch um ein ΔU zunimmt (wegen der intrinsischen Verknüpfung von ΔU und ΔS durch die jeweiligen Vorgänge im Material – siehe die Zunahme der Unordnung durch das Schaffen von Leerstellen), wird G größer oder kleiner. Für ein spezielles ΔS (oder, wegen der intrinsischen Verknüpfung, ein spezielles ΔU) wird G aber ein *Minimum* haben. Und darauf kommt es an, denn es gilt: **Ein System ist im thermodynamischen Gleichgewicht, sobald die freie Energie G minimal ist.** Das ist die oben erwähnte optimale Balance zwischen minimaler Energie U und maximaler Unordnung S .

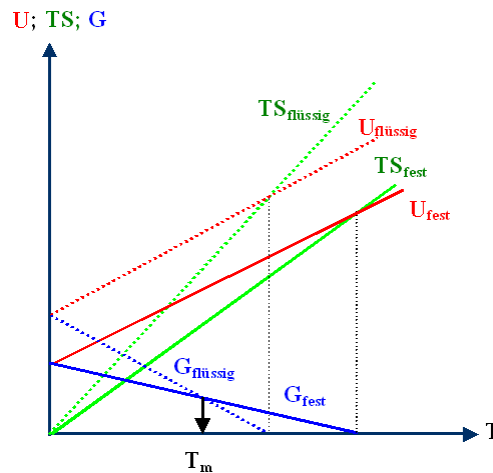
Aus dem 2. Hauptsatz folgt weiter, daß für alle Prozesse, die von selbst ablaufen (d. h. ohne daß von außen Energie zugeführt oder sonstwie nachgeholfen wird), gilt:

$$dG = \sum_i \frac{\partial G}{\partial x_i} \cdot dx_i \leq 0$$

Die x_i sind dabei die Variablen des Systems, z. B. die Zahl der Leerstellen, die Temperatur etc. Mit dG und dx_i sind dabei die Grenzwerte von ΔG und Δx_i für „kleine“ Δx_i gemeint, wobei mit „klein“ gemeint ist, daß es genügt, für die Veränderung von G , die aus einer Änderung der x_i resultiert, nur die linearen Abhängigkeiten von den Variablen des Systems zu berücksichtigen; aus diesem Grund kommt in der Formel auch nur die erste Ableitung von G vor und keine höheren. Wenden wir das auf unser Leerstellenbeispiel an, müssen wir berücksichtigen, daß zur Bildung von n Leerstellen die Energie $n \cdot E_V^F$ benötigt wird, um die sich dann die innere Energie des idealen Kristalls ($=: E_0$) erhöht: $G(n) = U(n) - TS_n = E_0 + n \cdot E_V^F - k_B T \cdot \ln p_n$. (Spätestens jetzt sieht man den Sinn der Einheit eV/K für die Entropie.) Für die Berechnung des Minimums von G benötigen wir dG/dn – was es aber nicht gibt, da n ganzzahlig ist; weiter unten mehr dazu.

Statt dessen vergleichen wir die freie Energie eines beliebigen Materials in festem und flüssigem Zustand, wobei wir zunächst annehmen, daß beide Zustände bei allen Temperaturen existieren können. Die einzige Variable sei die Temperatur T ; damit haben wir $G(T)$ zu minimieren. In beiden Zuständen oder Phasen ist der Anteil $T \cdot S = 0$ für $T = 0$. Da die Flüssigkeit aber immer der unordentlichere Zustand ist, hat sie bei jeder endlichen Temperatur eine größere Entropie als der feste Zustand; TS wird von 0 beginnend für die Flüssigkeit also schneller mit T zunehmen als für den festen Zustand. Die innere Energie U ist im flüssigen Zustand ebenfalls immer größer als im festen Zustand (Stichwort: Schmelzwärme), und in beiden Fällen wächst U mit T (Stichwort: Gleichverteilungssatz). Schematisch vereinfacht, sieht das so aus (siehe nächste Seite):

Alle Kurven sind als Geraden gezeichnet, und die Schnittpunkte zwischen $U(T)$ und $T \cdot S(T)$ sind eingezeichnet; damit kennt man die Nullpunkte von $G(T)$ (siehe die gestrichelten Hilfslinien), womit man die G -Geraden leicht zeichnen kann. Unabhängig von dieser Vereinfachung existiert immer eine Temperatur T_m , die Schmelzpunkttemperatur, oberhalb der die freie Energie $G_{\text{flüssig}}$ der flüssigen Phase kleiner ist als G_{fest} der festen Phase: Materialien schmelzen bzw. gefrieren, weil in der jeweils stabilen Phase die freie Energie am kleinsten von allen ist.



5.2.2 Berechnung der Leerstellenkonzentration und Verallgemeinerung

Die Ermittlung der Gleichgewichtszahl an Leerstellen mittels $dG(n)/dn = 0$ ist eine rein mathematische Aufgabe. Der schwierige Teil ist $dS(n)/dn$, denn darin ist $d[\ln n!]/dn$ zu berechnen, wobei n ganzzahlig ist. Aber mit der oben angegebenen, einfachsten Version der Stirlingschen Näherungsformel für Fakultäten, $\ln x! \approx x \cdot \ln x$, hat man eine stetige Funktion, und die kann man ableiten. Mit der Hilfe weiterer kleiner Näherungen erhält man schließlich $dS(n)/dn \approx -k_B \cdot \ln[n/(N - n)]$. Für einen realen Kristall gilt außerdem, daß $n \ll N$ und damit $N - n \approx N$. Mit der Leerstellenkonzentration $c_V = n/N$ gilt also $dS(n)/dn \approx -k_B \ln c_V$. Wegen $G = U - TS$ hat man insgesamt $0 = dG(n)/dn = E_V^F + k_B T \cdot \ln c_V$, was man nach c_V auflösen kann; man erhält das bereits bekannte Ergebnis $c_V = \exp[-E_V^F/(k_B T)]$.

Wir haben damit aber nicht nur das bereits bekannte Ergebnis aus den Grundgleichungen und Grundprinzipien der Thermodynamik hergeleitet, wir wissen damit auch, daß im thermodynamischen Gleichgewicht *prinzipiell* eine ganz bestimmte Konzentration $c_V(T)$ an Leerstellen vorliegt. Das beantwortet nun die Frage, warum sich ein Kristall spontan nichtideal verhält.

Diese ausführliche Betrachtung können wir jetzt sofort verallgemeinern, denn sie gilt analog auch für andere atomare Fehlstellen: Nehmen wir statt E_V^F die Bildungsenergie E_i^F der Eigenzwischengitteratome, haben wir die Gleichung für die Gleichgewichtskonzentration an EigenzGA. Nehmen wir statt dessen eine spezifische Energie E_{FA}^L zur Beschreibung des Einbaus eines Fremdatoms (FA), beschreiben wir damit die Löslichkeit eines Fremdatoms, d. h. die optimale Konzentration bei einer bestimmten Temperatur. E_{FA}^L gibt dabei die Energie an, die man aufbringen muß, um ein Fremdatom ins Gitter einzubauen. Dabei kann man eine Überraschung erleben: Während man zur Erzeugung eines Gitterfehlers, d. h. zum Einbau einer Leerstelle oder eines ZGA, immer Energie aufwenden muß, kann E_{FA}^L auch mal negativ sein, d. h. man setzt dann Energie durch Einbau eines Fremdatoms frei (einfach weil Kristallatome manchmal lieber ein Fremdatom zum Nachbarn haben als eines der eigenen Sorte).

Damit taucht eine weitere Schwierigkeit auf: Alle diese Defekte können gleichzeitig im Kristall vorliegen. Was gilt dann für diese Rechnungen? Solange die Konzentrationen klein sind, d. h. solange die diversen atomaren Fehlstellenarten nichts voneinander merken, sind alle Konzentrationen einfach additiv; das thermodynamische Gleichgewicht (Abk.: GG) verlangt nur nach der jeweils richtigen (= zur jeweiligen Temperatur gehörigen) Konzentration aller im System machbaren atomaren Fehlstellen.

Eine oft sehr traurige Konsequenz der Minimierung der freien Energie über atomare Fehlstellen besteht darin, daß Kristalle dazu neigen, bei hohen Temperaturen zu „verdrecken“: Falls die Einbauenergie eines Fremdatoms nicht allzu hoch ist, „möchte“ der Kristall bei hoher

Temperatur gerne welche „haben“. Sind diese Atome verfügbar (sie können in der Atmosphäre und/oder auf der Oberfläche sein), baut sie der Kristall per Diffusion so lange ein, bis er die richtige GG-Konzentration hat. Das Problem ist dann aber, daß er den Dreck beim Abkühlen nicht mehr loswird – im Gegensatz zu intrinsischen AF, die auch wieder verschwinden können. Das ist kein theoretisches Problem, sondern eine nur mit viel Geld zu bekämpfende „Pest“ bei jeder Halbleitertechnologie. Ein Teil dieses Geldes ist an der Technischen Fakultät in Form unseres Reinraums fest verbaut (und weiteres wird für seinen Betrieb benötigt).