

## 4.2 Atomare Fehlstellen und Diffusion

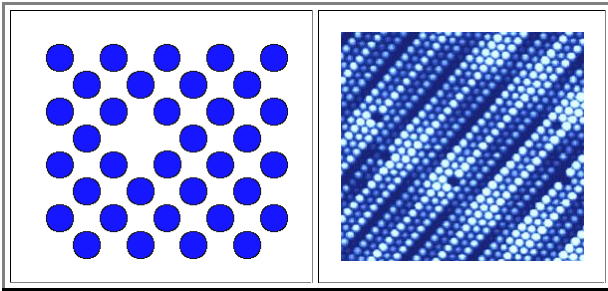
### 4.2.1 Grundtypen und Konzentration

#### Die vier Grundtypen

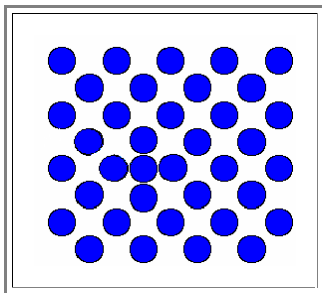
Man kann atomare Fehlstellen (**AF**) mit Atomen des Grundkristalls (also mit Atomen der Basis) machen, oder aber mit Fremdatomen ("Dreck"), die eigentlich nicht in den Kristall gehören.

- Die Punktfehler können also "von innen" oder **intrinsisch** erzeugt werden, oder aber "von außen" oder **extrinsisch**. Zu beiden Grundtypen gibt es zwei Unterarten:

Die beiden Unterarten der **intrinsischen Defekte** sind:

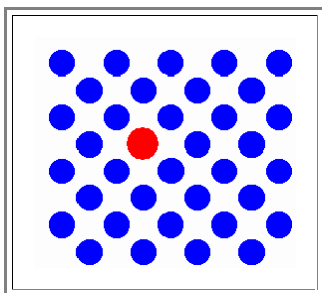


- Die **Leerstelle** (oder englisch "**vacancy**"); abgekürzt immer mit **V** (nicht mit **V**= Vanadium verwechseln!)
- Ein Atom fehlt. Die restlichen Atome werden natürlich nicht starr am Platz sitzen bleiben, wie in der Graphik gezeigt, sondern sich etwas in Richtung auf die Lücke zu festsetzen.
- Das Bild rechts ist ein **STM-Bild** (Scanning **Tunnel** Microscopy) von Leerstellen auf einer **Pt**-Oberfläche (die blauen "Kugeln" sind **Pt**-Atome) und zeigt: 1. dass Leerstellen sehr reale Defekte sind; 2. dass der **Tunneleffekt** sehr reale Anwendungen hat. [Hier](#) ist ein **STM-Bild** von **Si**-Leerstellen.

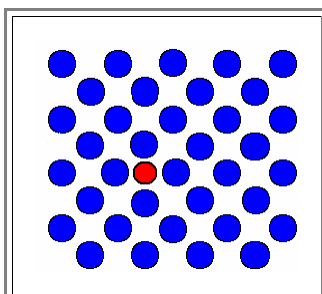


- Das **Eigenzwischengitteratom** (gelegentlich abgekürzt mit **ZGA**), oder, gebräuchlicherweise auf englisch "**self-interstitial**"; abgekürzt dann "**i**".
- Ein Atom der Sorte, aus denen der Kristall besteht, sitzt "auf Lücke" zwischen den regulären Atomen.
- Wie schon früher, muß hier mal wieder darauf hingewiesen werden, daß die blauen Kreise in den Bildchen nicht die Atome repräsentieren – die müßten sich "berühren". Allerdings hätten wir dann Probleme, ein **ZGA** zu "zeichnen".
- Eigenzwischengitteratome sind in den meisten einfachen Kristallen (z. B. alle Metalle) sehr unwichtig. Die einzige, sehr wichtige Ausnahme ist **Silizium** und vielleicht noch einige andere Halbleiter wie **GaAs**.

Die beiden Unterarten der **extrinsischen atomaren Defekte** sind:



- Das **substitutionelle Fremdatom**.
- Ein reguläres Atom des Kristall wird durch ein Fremdatom ersetzt bzw. **substituiert**.
- Wichtige Vertreter dieser Spezies sind **As, B, P** in Silizium – die typischen Dotierelemente, ohne die es keine Mikroelektronik gäbe.



- Das **interstitielle Fremdatom**.
- Ein Fremdatom wird ins **Zwischengitter** gezwängt.
- Wichtige Vertreter dieser Spezies sind **O** in **Si** (kann gut oder schlecht sein) oder **C** in **Fe** (hier beginnt aus weichem Eisen der harte Stahl zu werden).

Das war's. Nicht so schwer. Die Frage, die sich jetzt stellt, ist natürlich: Wieviele von diesen **AF** wird man in einem Kristall typischerweise finden? Und warum?

### Konzentrationen atomarer Fehlstellen (AF)

Wie messen wir **Konzentrationen** von **AF**?

Einfach! Entweder als Anzahl pro  $\text{cm}^3$  (d.h. als Dichte mit der Maßeinheit  $\text{cm}^{-3}$ ) oder als Konzentration in relativen Einheiten wie % oder **ppm**, **ppb**, ... (d.h. als relative Häufigkeit).

Bei **extrinsischen AFs** in einem gegebenen Kristall ist die Herkunft und damit die Konzentration im Prinzip klar: Die als **AF** vorliegenden Fremdatome stammen aus:

Dem **Rohmaterial** – d.h. sie waren schon im Ausgangsmaterial vorhanden. Da es keine **100%** reine Substanzen gibt, wird jedes Material unvermeidlich immer ein bißchen "Dreck" auch in Form atomarer Fehlstellen enthalten.

Der **Bearbeitung** des Materials. Vom Rohmaterial (z.B. ein Stück Stahlblech oder ein **Si**-Wafer) bis zum Produkt (ein Kotflügel oder ein Chip) führen immer einige Bearbeitungsschritte. Dabei ist grundsätzlich möglich, daß sich der Gehalt an extrinsischen **AF** ändert. Der Frage, wie das geschehen kann, widmen wir uns etwas später.

Man kann und muß noch unterscheiden, ob die extrinsischen **AF** **absichtlich** (wie bei der Halbleitertechnologie oder Stahlherstellung) oder **unabsichtlich** in das Material eingebracht wurden. Bei den unabsichtlich vorhandenen **AF** muß man weiterhin fragen, ob sie möglicherweise (und ohne daß der Anwender das wußte) für die Funktion des Materials wichtig waren...?

Wo kommen nun die **intrinsischen AF** her? Man könnte sich einen Kristall ja auch ohne sie vorstellen. Die Antwort wird uns zur **statistischen Thermodynamik** führen; hier erst mal nur soviel:

Bei endlichen Temperaturen "möchten" alle Dinge ein bißchen "unordentlich" sein – insbesondere auch Kristalle. Ganz generell gilt für den "Zustand größtmöglicher Zufriedenheit":

**Zum thermodynamischen Gleichgewicht  
(= Zustand *tiefster* freier Energie) gehört *immer*  
ein genau definiertes Maß an Unordnung.**

Was im Detail mit "freier Energie" gemeint ist, klären wir im nächsten Kapitel; hier interessieren wir uns zunächst nur für die Konsequenzen dieser allgemeingültigen thermodynamischen Aussage.

Ein Kristall enthält im thermodynamischen Gleichgewicht offenbar **immer** eine bestimmte Anzahl von intrinsischen **AF** wie Leerstellen ("vacancies", Index **V**) und Zwischengitteratome ("interstitials", Index **i**); sie gehören untrennbar zu seiner Struktur.

Ihre Dichte  $n_{V,i}$  bzw. Konzentration  $c_{V,i}$  ist (in guter Näherung) gegeben durch folgende Formel:

$$n_{V,i} = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{V,i}^F}{k_B T}\right)$$
$$c_{V,i} = \frac{n_{V,i}}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_{V,i}^F}{k_B T}\right)$$

Hierbei ist  $N_0$  die Dichte der Atome, gemessen in  $\text{cm}^{-3}$ ,  $n_{V,i}$  wird ebenfalls in  $\text{cm}^{-3}$  gemessen,  $c_{V,i}$  dagegen in % (bzw. in **ppm**, **ppb** etc.), und  $E_{V,i}^F$  ist eine für den spezifischen Defekt (Leerstelle oder **ZGA**) typische **Bildungsenergie** (englisch "**F**ormation") mit Werten um  $\approx (0,5 - 2) \text{ eV}$  für Leerstellen und  $\approx (2 - 5) \text{ eV}$  für **ZGA**. (Der Index **F** steht bei  $E_{V,i}^F$  oben, um diese Energie von der Fermi-Energie  $E_F$  unterscheiden zu können, die wir schon bald kennenlernen werden.)

$k_B T$  = Boltzmann-Konstante  $k_B$  mal absolute Temperatur  $T$  hat die Dimension einer Energie (sinnvollerweise gemessen in **eV**) und ist, wie wir schon wissen, ein Maß für die **mittlere thermische Energie** eines Teilchens.

Wir können auch leicht ausrechnen, oder wissen schon, daß  $(k_B T)_{RT} \approx 1/40 \text{ eV}$ .

Mit diesen Zahlen sollte man mal spielen! Jeder Ausdruck der Form  $\exp[-\text{Energie} / (k_B T)]$  heißt **Boltzmann-Faktor**; er wird uns noch sehr oft begegnen!

Falls man die *Bildungsenergie* einer intrinsischen **AF** kennt, kann man jetzt die **Gleichgewichtskonzentration** ausrechnen.

- Das machen wir als Übung.

<a href="#">Übungsaufgabe</a>
<b>Aufgabe 4.2-1</b>

Falls die Übung gemacht wurde, wird sich dem durchschnittliche **ET&IT**-Studi (von den WirsIngs ganz zu schweigen) folgende Frage aufdrängen: "Was soll der Sch...."

- Bei **Si** haben wir selbst dicht am Schmelzpunkt nur eine Handvoll Leerstellen (weniger als ppm) im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei Raumtemperatur sind's unmeßbar wenige. Kann man die nicht einfach vergessen?
- Kann man nicht! Denn *alle* **AF** haben eine bestimmte Eigenschaft, die sie für die **ET&IT** unglaublich wichtig macht:

<p style="text-align: center;"><b>Atomare Fehlstellen können sich im Gitter bewegen; sie "diffundieren"</b></p>
---

- *Diffusion* im Kristall ist das **A** und **O** der Materialtechnik; wir werden das in einem eigenen Modul sogleich näher anschauen.

<a href="#">Fragebogen</a>
<b>Schelle Fragen zu 4.2.1</b>