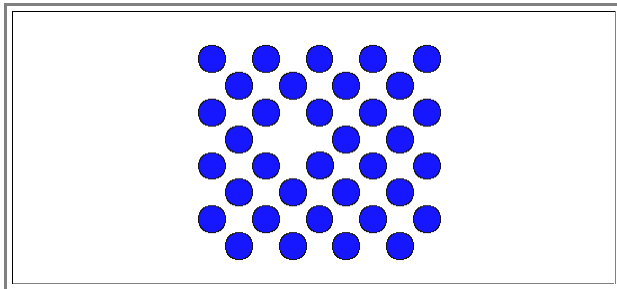


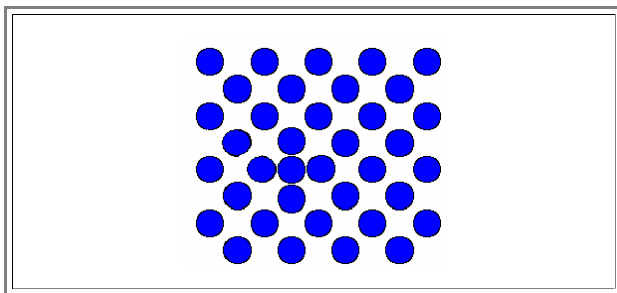
4.1.2 Nulldimensionale Defekte

Arten und Bezeichnungen

- Der gebräuchliche Name für nulldimensionale Defekte ist "**Punktfehler**", auf englisch "**Point defects**".
 - Puristen lehnen diese Bezeichnung ab, da diese Defekte zwar kleine, aber durchaus endliche Ausdehnungen haben, also keine **Punkte** sind - man wählt dann die Bezeichnung "**atomarer Defekt**"; abgekürzt **AF**. Die Liste der prinzipiell möglichen atomaren Defekte ist (für Elementkristalle) schnell erstellt.
- Es gibt dabei **zwei** Haupttypen: **Intrinsische** und **extrinsische** atomare Defekt, je nachdem, ob die Defekte **ohne** Hilfe von außen erzeugt werden können, sozusagen aus einem gegebenem perfekten Kristall heraus (dann sind sie intrinsisch) oder ob man **von außen** (extrinsisch) eingreifen muß.
 - Intrinsisch** und **extrinsisch** sind Fremdwörter, die uns noch oft begegnen werden, sie bedeuten: aus dem Innern, von innen kommend, von innen bewirkt; bzw. aus dem Äußern,...
- Die beiden Grundtypen der **intrinsischen Defekte** sind:

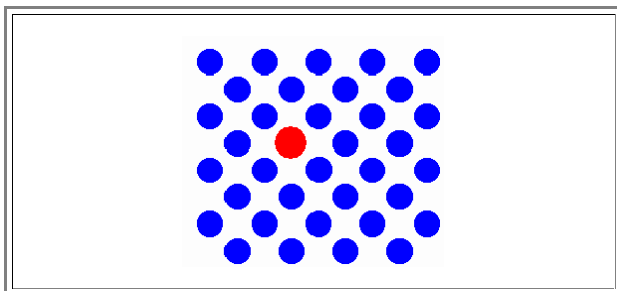


- Die **Leerstelle**, oder, gebräuchlicher Weise auf englisch, "**vacancy**"; abgekürzt immer mit **V** (nicht mit **V** = Vanadium verwechseln!)
- Ein Atom fehlt. Die restlichen Atome werden natürlich nicht starr am Platz sitzen bleiben, wie in der Graphik gezeigt, sondern sich etwas in Richtung auf die Lücke zu festsetzen.

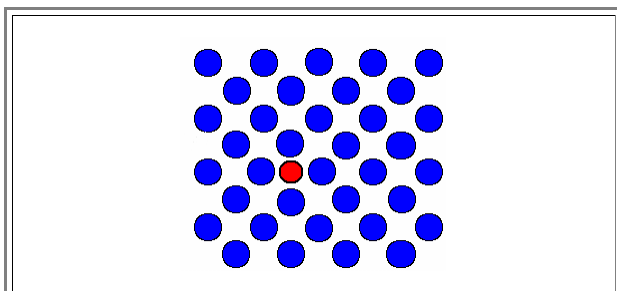


- Das **Eigenzwischengitteratom** (gelegentlich abgekürzt mit **ZGA**), oder, gebräuchlicher Weise auf englisch "**self-interstitial**"; abgekürzt dann "**i**".
- Ein Atom der Sorte aus denen der Kristall besteht sitzt "auf Lücke" zwischen den regulären Atomen.
- Wie schon früher,, muß hier mal wieder 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".

- Extrinsische atomare Defekte** kann man mit Hilfe einer **anderen Atomsorte** konstruieren: Wir setzen einfach ein "falsches" Atom in einen Kristall. Das kann man auf zwei Arten tun:



- Ein reguläres Atom des Kristall wird gegen ein Fremdatom ersetzt oder substitutioniert.
- Wir bekommen als atomaren Defekt ein **substitutionelles Fremdatom**.



- Ein Fremdatom wird ins **Zwischengitter** gezwängt.
- Wir erhalten ein **interstitielles Fremdatom**.

- So weit ist das elementar und einfach zu begreifen. Es wird aber sofort komplizierter wenn man sich folgende Fragen stellt (und ansatzweise beantwortet):
- Wie ist das, wenn man nicht einen einfachen kubischen Elementkristall, sondern einen komplizierteren Kristall betrachtet? Gibt es u.U. *verschiedene Arten von Leerstellen und Zwischengitteratomen* - je nachdem wo man ein Atom entnimmt oder einsetzt?
- Die Antwort ist: *Ja!*
- Wie ist das bei Kristallen aus *verschiedenen Atomsorten*? Gibt es da noch *andere atomare Defekte* über die hier auch anwendbare Komplikation von oben hinaus?
- Die Antwort ist ein überschwengliches *Ja!* Im **GaAs**, z.B. müssen wir auf jeden Fall noch die "*Antidefekte*" betrachten, d.h. ein **Ga** Atom auf einem **As** Platz und umgekehrt! Auch beim Einbau von Fremdatomen müssen mehrere Möglichkeiten unterschieden werden.
- Wie ist das in *Ionenkristallen*? Dort sind die Atome geladen; gilt das auch für die **AF**?
- Die Antwort ist *Ja*: Leerstellen und Zwischengitteratome sind geladen; da die Nettoladung des Kristalls aber Null sein muß, kann eine Defektsorte *nicht alleine* auftreten. Entweder gibt es für ein geladenes **ZGA** irgendwo eine entgegengesetzt geladene Leerstelle. Die beiden **AF** zusammen nennt man dann **Frenkel - Defekt**, oder, falls die Ladungskompensation durch eine zweite, entgegengesetzt geladene Leerstellen erfolgt, **Schottky Defekt**.
 - Alternativ können die Ladungen von **AF** auch durch freie *Elektronen* kompensiert werden - z.B. in Halbleitern.
- Ab welchen Konzentrationen von z.B. **Ag** als substitutionelles Fremdatom in **Au** redet man nicht mehr von einem Goldkristall mit einem *atomaren* Defekt, sondern von einer **Au-Ag Legierung**?
- Die Antwort ist: Das *kommt darauf an...* . Es gibt keine harte Definition; die Grenze liegt unter etwa **1%** Fremdatome. Man spricht von **Austauschmischkristallen** wenn die beiden Atomsorten im betrachteten Konzentrationsbereich auf Gitterplätzen sitzen, von **Einlagerungsmischkristallen**, wenn eine Atomsorte im Zwischengitter der anderen sitzt. Ob man **Fe** mit etwa **1%** Kohlenstoff nun als **Fe** mit **C**-Zwischengitteratomen, oder als **Fe(C)** Einlagerungsmischkristall oder als *Stahl* bezeichnet, ist bis zu einem gewissen Grad Geschmackssache,
- Könnte es sein, daß atomare Defekte, z.B. Leerstellen, *integraler Teil eines Kristalls sind*? Daß z. B. eine Würfecke in einem kubischen Kristall mit komplizierter Basis grundsätzlich frei bleibt; die Leerstelle sozusagen Teil der Basis ist?
- Die Antwort ist prinzipiell: *Ja!* - ein [Beispiel](#) findet sich im Link.
- Wann ist ein atomarer Defekt kein *atomarer* Defekt mehr, sondern ein *dreidimensionaler* Defekt? Die Doppelleerstelle (zwei Leerstellen nebeneinander) ist, das Wort sagt es schon, noch ein atomarer Defekt; die Dreifachleerstelle auch; aber wie ist das mit der **10**-fach Leerstelle? Irgendwann ist das ein *Loch* oder *Hohlraum* (englisch: *Void*) im Kristall und damit doch ein dreidimensionaler Defekt?
- Die Antwort ist: Auch das ist *nicht exakt definiert*. Es aber auch nicht so wichtig, denn in der Praxis kommen die unklaren Zwischenstadien kaum vor.
- Sind atomare Defekte immer so simpel strukturiert wie in den Graphiken dargestellt?
- Die Antwort ist: *Meistens wohl ja, aber nicht immer*. Über die exakte Struktur des Eigenzwischengitteratoms in **fcc** Metallen gab es einen jahrzehntelangen erbitterten Streit zwischen zwei Denkschulen, und im **Si** gibt es Hinweise, daß bei hohen Temperaturen das Eigenzwischengitteratom "ausgeschmiert" ist, d.h. daß in einem Volumen das im perfekten Kristall von ca. **10** Atomen eingenommen wird jetzt **11** Atome sitzen; diese sind aber "verschmiert", so daß man nicht eines von diesen Atome als **ZGA** bezeichnen kann.
- Mit diesem Fragenkatalog kommt man sehr schnell in den Bereich der laufenden Forschung. Wir wollen das hier aber nicht vertiefen. Wer etwas mehr dazu wissen will, schaut in das Einleitungskapitel des Hyperskripts "[Defects in Crystals](#)"
- Zwei Fragen müßten sich jetzt aufdrängen:
1. Gibt es in gebräuchlichen Kristallen überhaupt atomare Fehlstellen in nennenswerten Konzentrationen? Genauer gefragt: Was bestimmt die Konzentration von atomaren Defekten in einem gegebenen Kristall?
 2. Sind atomare Defekte wichtig? Für technische Zwecke oder auch "nur so"?
- Die Antwort auf beide Fragen ist ein eindeutiges *Ja!* Ohne atomare Fehlstellen in **Si** gäbe es z.B. keine Halbleitertechnologie. Schauen wir uns zunächst die Herkunft atomarer Fehlstellen an

Herkunft atomarer Fehlstellen

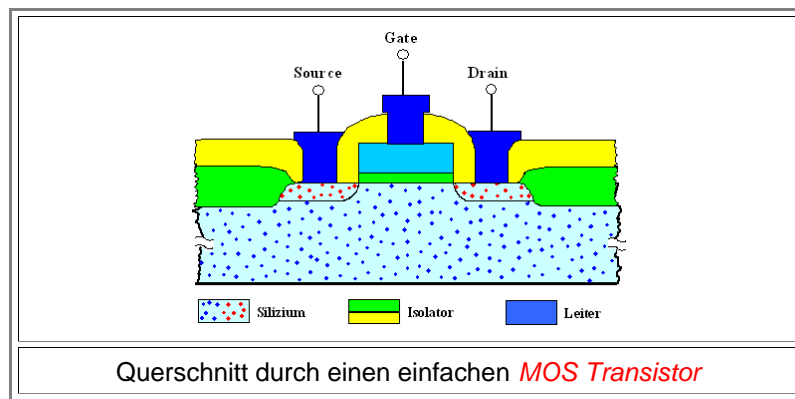
- Bei **extrinsischen AFs** in einem gegebenen Kristall ist die Herkunft klar: Die als **AF** vorliegenden Fremdatome stammen aus:
- Dem **Rohmaterial** - d.h. sie waren schon im Ausgangsmaterial vorhanden. Da es keine **100%** reine Substanzen gibt, wird jedes Material unvermeidlich immer ein bißchen "Dreck" auch in Form atomarer Fehlstellen enthalten.
 - Der **Bearbeitung** des Materials. Vom Rohmaterial (z.B. ein Stück Stahlblech) bis zum Produkt (ein Kotflügel) 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.
- Bei diesen beiden Möglichkeiten kann man noch unterscheiden, ob die extrinsischen **AF** **absichtlich** oder **unabsichtlich** in das Material eingebracht wurden. Bei den unabsichtlich vorhandenen **AF** muß man weiterhin fragen, ob sie möglicherweise, ohne daß der Anwender das wußte, für die Funktion des Materials wichtig waren?
- Dazu zwei, für manchen vielleicht überraschende Bemerkungen:
- Die Manipulation atomare Fehlstellen im weitesten Sinne ist die Grundlage vieler Technologien. Die **1. industrielle Revolution** basiert zum Beispiel sehr stark auf der großtechnischen Beherrschung von Stahl - im Gegensatz zu Schmiede- oder Gußeisen - und damit auf der Beherrschung des interstitiellen Fremdatoms Kohlenstoff im Eisen (bei gleichzeitiger Vermeidung einiger anderer extrinsischen **AF**). Mehr dazu im Link "[Geschichte des Stahls](#)". Bei der **2. industriellen Revolution**, die wir gerade erleben, ist das nicht anders. Alle Halbleiterbauelemente beruhen auf der Beherrschung von Defekten; insbesondere aber der atomaren Fehlstellen. Auch in vielen anderen Technologien spielen **AF** eine herausragende Rolle.
 - Atomare Fehlstellen sind oft auch dann für wichtige Eigenschaften eines Materials (mit)verantwortlich, wenn der Anwender das gar nicht weiß. Es gibt viele Beispiele auch aus jüngster Zeit, wo eine unbewußte Änderung der Reinheit eines Materials (also weniger oder mehr extrinsische **AF** gegenüber dem alten Zustand) weitgehende bis dramatische Folgen für ganze Produktionsabläufe hatte. Einige Beispiel dazu in den Links "[Und sie wissen nicht \(immer\) was sie tun](#)" und "[Losing Large Amounts of Money with Wet Chemistry](#)".
- Wo kommen die intrinsischen **AF** her? Die Antwort wird uns tief in die statistische Thermodynamik führen und uns in Kapitel 5 lange beschäftigen. Hier nur soviel:
- Ein Kristall enthält im thermodynamischen Gleichgewicht **immer** eine bestimmte Anzahl von intrinsischen **AF**; sie gehören untrennbar zu seiner Struktur. Ihre Konzentration n ist gegeben durch folgende Formel, die wir in Kap 5 erarbeiten werden:

$$n = a \cdot \exp - \frac{E}{kT}$$

- Mit $a =$ Konstante $\approx 1 \text{ cm}^{-3}$, $E =$ eine für den spezifischen Defekt typische **Bildungsenergie** $\approx (0,5 - 2) \text{ eV}$ für Leerstellen und $\approx (2 - 5) \text{ eV}$ für **ZGA**.
- Die Konzentration von Leerstellen und Eigenzwischengitteratomen steigt also **exponentiell** mit der Temperatur; nur bei $T = 0 \text{ K}$ wäre sie exakt Null. Am Schmelzpunkt - das ist eine Faustregel - liegt die Konzentration an **Leerstellen** in **Metallkristallen** bei $\approx 10^{-4} \approx 0,1 \%$.
- Die Konzentration von **Eigenzwischengitteratomen** ist **i.d.R** viel niedriger als die Leerstellenkonzentration; so daß sie meist vernachlässigt wird.
 - In **anderen** Kristallen - z.B. in Halbleitern - kann die max. Konzentration am Schmelzpunkt noch einige Größenordnungen kleiner sein.
- Wieso können einige wenige **AF** so wichtig sein? Die Antwort ist vielfältig; herausragend ist aber die Bedeutung der **AF** für die **Diffusion** von Atomen in einem Kristall.

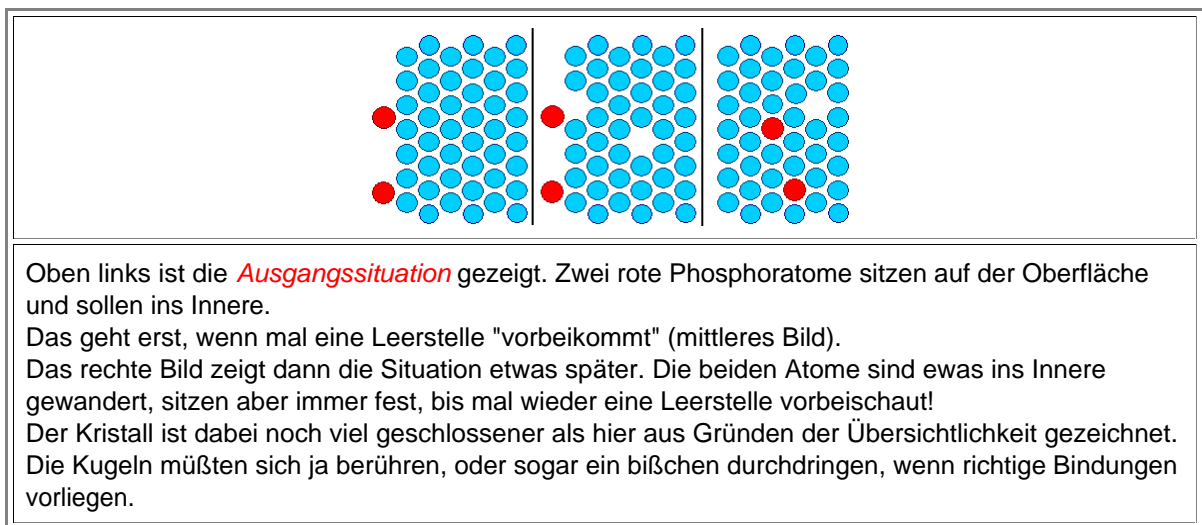
Atomare Fehlstellen und Diffusion

- Die Bedeutung der Diffusion, d.h. der **Bewegung von Atomen in Kristallen** für die Technologie kann kaum überschätzt werden.
- Betrachten wir als Beispiel die Standardaufgabe der Halbleitertechnik, die Herstellung eines **MOS-Transistors**. Folgende (stark vereinfachte) Struktur soll hergestellt werden



Entscheidend ist, daß der (hellblau gezeichnete) **Si**-Kristall ganz bestimmte *substitutionelle Fremdatome* enthält - die roten Punkte markieren z. B. *Phosphor Atome*, die blauen Punkte *Bor Atome* in Konzentration um **1 ppm**.

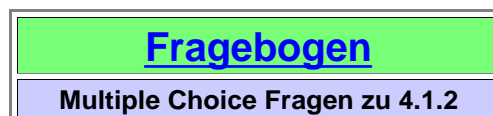
- Diese Fremdatome müssen bei der Herstellung des Transistors in die richtigen Bereiche des Kristall in der richtigen Konzentration eingebracht werden - aber wie?
- Sie können *nur*¹⁾ von außen kommen, d.h. sie müssen durch die Oberfläche in den Kristall hinein **diffundieren**. Wie geht das? Der Kristall ist ja ein geschlossenes Gebilde; Atome können da nicht so einfach durchwandern. Wir haben eine Situation wie im nächsten Bild gezeigt



Gezeigt ist der **Leerstellenmechanismus der Diffusion**. Nur über diesen Mechanismus ist die Bewegung von Atomen auf Gitterplätzen möglich. In der Regel werden die Atome des Kristalls selber in ein benachbarte Leerstelle springen - man spricht dann von **Selbstdiffusion** - aber hin und wieder gelingt das auch der kleinen Minorität der substitutionellen Fremdatome. Das ganze kann im Link "[Diffusionsmechanismen](#)" animiert betrachtet werden.

- Die Leerstelle selbst muß dabei notwendigerweise auch beweglich sein. Sie sitzt nicht immer am selben Platz, sondern bewegt sich durch das Kristallgitter in völlig statistischer Weise - sie diffundiert indem Gitteratome mit ihr den *Platz wechseln*.
- Damit wird klar, daß die Diffusionsgeschwindigkeit, mit der sich ein Phosphoratom im **Si** Gitter bewegen kann (oder jedes andere substitutionelle Fremdatom in jedem anderen Gitter) im wesentlichen davon abhängt wie hoch die Leerstellenkonzentration ist und wie schnell sich die *Leerstellen selbst bewegen*.
- Die entscheidende Größe für die Mobilität eines Fremdatoms ist seine *Sprungfrequenz*, d.h. die (mittlere) Zahl von Sprüngen pro Sekunde mit der (im Mittel) sich eine Leerstelle auf einem Nachbarplatz bewegt.

Die *Diffusion von interstitiellen Fremdatomen* kommt dagegen ohne Leerstellen aus. Hier hüpfen die Atome direkt von einem Zwischgitterplatz zum nächsten - beobachtbar im Link "[Diffusionsmechanismen](#)". Interstitielle Fremdatome diffundieren deshalb häufig schneller als die substitutionellen.



¹⁾ Keine Regel ohne Ausnahmen. Bei der sogenannten "Neutron transmutation doping" Technik, werden substitutionelle Phosphoratome im **Si** dadurch erzeugt, dass man den **Si** Kristall für einige Zeit in einen Kernreaktor hängt; durch die dort vorhandenen Neutronen werden **Si** Atome umgewandelt ("transmutated") in **P** Atome. Obwohl das etwas abwegig scheinen mag, handelt es sich doch um eine etablierte und benutzte Technik.