

5.2 Dotierung

5.2.1 Defekte und Zustände in der Bandlücke

Defekte und Zustände in der Bandlücke

Die bisher behandelten intrinsischen Halbleiter sind zwar faszinierende Materialien zur Entwicklung der vollen Theorie der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern, aber nicht so furchtbar spannend für *Anwendungen*. Das hat zwei Gründe

1. Die Leitfähigkeit ist extrem temperaturabhängig. Das ist sehr nachteilig für Anwendungen - außer man will ein Thermometer bauen.
2. Man muß die intrinsischen Halbleiter nehmen wie man sie bekommt - die Eigenschaften sind was sie sind. Das ist natürlich auch ganz schlecht - wir wollen schließlich Eigenschaften in möglichst weiten Grenzen so einstellen, wie wir sie haben möchten (das nennt man Technologie).

Der zweite Punkt ist sogar *zweifach* schlecht. *Erstens*, weil wir die Eigenschaften des idealen intrinsischen Kristalls (über den wir hier immer noch reden) so nehmen müssen wie sie sind, und *zweitens*, weil wir gar keinen idealen Kristall bekommen, sondern immer einen mit mehr oder weniger viel Defekten. Und was für *elektronische* Eigenschaftsänderungen mit den Defekten mitgeliefert werden, wissen wir noch nicht.

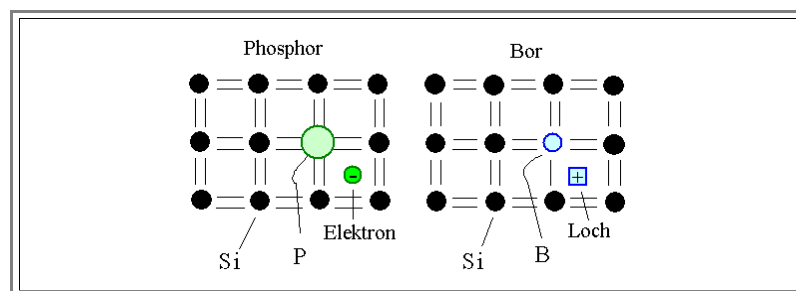
- Wir kommen also nicht umhin, uns den elektronischen Eigenschaften eines *Kristalls mit Defekten* zu widmen, den Eigenschaften des **Realkristalls**. Dabei können uns maximal drei Fälle unterlaufen:
 1. irgendwelche **Defekte** (Leerstellen, Fremdatome, Korngrenzen, ...) beeinflussen Ladungsträgerdichte und Beweglichkeiten *gar nicht* oder kaum. Nicht sehr wahrscheinlich, aber auch nicht verboten.
 2. Defekte nehmen Einfluß - in einer Art und Weise, die uns *nicht* gefällt. Das hört sich nicht nur realistisch an, *das ist sehr real!*
 2. Defekte nehmen Einfluß - in einer Art und Weise, die uns *gefällt*. Das gibt es glücklicherweise auch - hier liegt die Quelle der gesamten Festkörperelektronik.

Der Einbau einer *genau passenden Menge* einer *geeigneten Defektart* in den *richtigen Teilbereich* eines Halbleiterkristalls heißt "den Kristall **dotieren**"; alles andere heißt "den Kristall *versauen*".

- Man kann es gar nicht drastisch genug ausdrücken: *Dotieren*, das **A** und **O** der Halbleitertechnik, ist eine schwierige Sache, auch wenn es dafür inzwischen viele ausgereifte Techniken gibt. *Versauen*, dagegen, ist immer einfach.

Dotiert wird (fast) immer bei allen Halbleitern, indem **substitutionelle Fremdatome** eingebaut werden, die *Dotieratome*. Wir betrachten aber im folgenden nur noch Silizium, um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten. Das *Prinzip* ist aber für alle Halbleiter gleich.

- Das Prinzip besteht darin, ein **Si** Atom durch ein **Gruppe III** oder **Gruppe V** Atom zu ersetzen. In anderen Worten: Es wird ein Atom eingebaut, das ein Elektron weniger oder mehr hat als ein **Si** Atom. Und damit auch ein Elektron zu wenig oder eins zu viel um die **sp³ Hybridorbitale** absättigen zu können.
- Das schauen wir uns in einem schematischen Kristallbindungsbild mal an



- Selbstverständlich ist **Si** kein Kristall mit einer Atomanordnung in der Fläche wie gezeigt (**sondern ???**), aber so lassen sich die zwei Elektronen in den vier Bindungen am besten zeichnen (als Strich).

Wo immer nun ein **Gruppe V** Atom sitzt - und in der **Si** Praxis werden das immer entweder ein **P**- oder ein **As**-Atom sein; eher selten mal noch **Sb** - gibt es ein Elektron *zuviel*. Dieses überzählige Elektron ist noch (locker) an das Dotieratom gebunden

- Falls wir diesem Elektron einen Stoß geben, z.B. durch thermische Energie, wird es sich losreißen können - und dann gehört es nicht mehr zum Dotieratom, sondern zum Kristall und ist frei beweglich.
- In anderen Worten: Wird genügend Energie zugeführt, um das Überschusselektron aus seiner noch bestehenden Bindung herauslösen zu können, "sitzt" es jetzt im **Leitungsband** - wo sonst?
- Denn nur im Leitungsband gibt es überhaupt freie Plätze für Elektronen - und ein Elektron ist ein Elektron - der Kristall weiß nicht, wem es mal "gehörte". *Sitzen* tut es im übrigen nur energetisch - auf einem Platz in Zustandsraum - ansonsten kann sich "frei" bewegen.

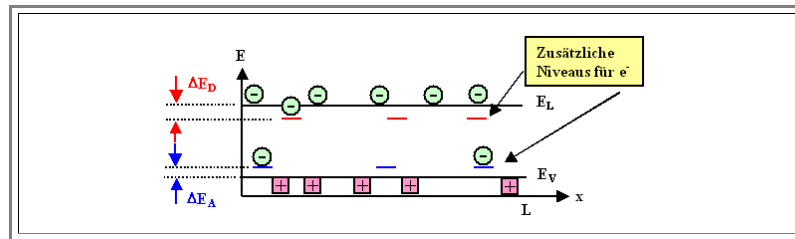
- Zurück bleibt ein einfach **positiv** geladenes **P⁺-** oder **As⁺- Ion**. Es ist ortsfest (wir vernachlässigen [Diffusion](#)). **Ladungsneutralität** ist jetzt nur noch für den Gesamtkristall gewahrt; nicht mehr lokal.

Wo immer nun ein Gruppe **III** Atom sitzt - und in der **Si** Praxis wird das immer nur ein **B**-Atom sein - gibt es ein Elektron zu wenig. Dieses **freie Bindung** ist am Dotieratom lokalisiert.

- Falls wir aber einem der Elektronen in einer benachbarten Bindung einen Stoß geben, z.B. durch thermische Energie, wird es auf den freien Platz in der Nachbarbindung springen können. Der freie Platz ist jetzt in der Nachbarbindung und nicht mehr am **B**-Atom.
- In den normalen Bindungen aber, können Elektronen einfach so zwischen den **4 sp³** Keulen hin- und herwechseln, denn die **8** zur Verfügung stehenden Elektronen sind ja nicht einer der Keulen fest zugeordnet. Der freie Platz, der jetzt in einer **Si-Si** Bindung liegt, und den wir jetzt mal ganz vorsichtig ein **Loch** nennen, ist also frei beweglich.
- In anderen Worten: Wird einem **Elektron im Valenzband** genügend Energie zugeführt, um die freie Bindung beim **B**-Atom abzusättigen, haben wir jetzt ein **Loch** im Valenzband, das dort (per Elektron-hüpf-kette) frei beweglich ist.
- Denn die Elektronen in den Bindungen sind natürlich nichts anderes als unsere **Valenzelektronen**. Man kann das sehen, indem man entweder die [Entwicklung des Valenzbandes](#) aus den bindenden Zuständen der **sp³** Hybridorbitale anschaut (das Leitungsband entsteht aus den [antibindenden Zuständen](#)), oder schlicht konstantiert: "Wo sonst sollen diese Elektronen sitzen?"
- Zurück bleibt ein negativ geladenes ortsfestes **B⁻-Ion**. **Ladungsneutralität** ist wiederum nur noch für den Gesamtkristall gewahrt; nicht mehr lokal.

Das wollen wir jetzt im Banddiagramm darstellen. Wenn man von der kleinen lokalen Störung der Kristallparameter einmal absieht, haben wir durch **dotieren** lediglich für ein paar **zusätzliche** Zustände für Elektronen gesorgt; Zustände, die es vorher nicht gab.

- Bezeichnen wir die Konzentration an Dotieratomen mit **N_D** für die Gruppe **V** Elemente, und mit **N_A** für die Gruppe **III** Elemente, haben wir jetzt **N_D** zusätzliche Plätze irgendwo **unterhalb der Leitungsbandkante**, und **N_A** zusätzliche Plätze **oberhalb der Valenzbandkante**.
- Das "irgendwo" wird dabei durch die jeweilige noch vorhandene Bindungsenergie gegeben. Im Banddiagramm erhalten wir folgende Darstellung



Wo immer auch ein Dotieratom sitzt, gibt es einen zusätzlichen Platz in der Bandlücke, jeweils um ein dotieratomspezifisches ΔE unterhalb der Leitungsbandkante oder oberhalb der Valenzbandkante.

- ΔE_D ist dabei genau die Energie, die man aufwenden muß, um dem Fremdatom ein Elektron wegzunehmen; ΔE_A ist die Energie die man gewinnt, falls ein zusätzliches Elektron am Fremdatom gebunden wird.
- Das ist sehr ähnlich zu den guten alten [Ionisationsenergien](#) bzw. [Elektronenaffinitäten](#) der **Atome**.
- Das bringt uns natürlich auf einen Gedanken. So wie **jedes** Atom eine Ionisationsenergie hat (nicht aber unbedingt eine positive Elektronenaffinität), müßte man eigentlich auch **jedem** Fremdatom, oder wenn man weiter denkt sogar jedem **Defekt**, ein Elektron entreissen können, wenn man nur genügend Energie ΔE_D hineinsteckt.
- Dem ist auch so - **leider**. Denn man kann eben nicht nur mit Dotieratomen **dotieren**, sondern mit allen möglichen Defekten den Kristall **versauen** - [siehe oben](#).

Donatoren und Akzeptoren

Wir haben also grundsätzlich **zwei** Möglichkeiten, um mit atomaren Fehlstellen, die wir bei Halbleitern **Störstellen** nennen, die Ladungsträgerkonzentration im Leitungs und /oder Valenzband zu beeinflussen:

- Wir können **Donatoren** einbauen, die in der Lage sind, eine Elektron in das Leitungsband abzugeben. Dabei ist es zunächst unerheblich, wo genau sich das **Donatorniveau** befindet, d.h. wie groß ΔE_D ist.
- Wir können **Akzeptoren** einbauen, die in der Lage sind, eine Elektron vom Valenzband zu "akzeptieren", d.h. aufzunehmen. Dabei ist es zunächst unerheblich, wo genau sich das **Akzeptorniveau** befindet, d.h. wie groß ΔE_A ist.

Um **gezielt** zu dotieren, sind natürlich Donatoren und Akzeptoren von Vorteil, deren ΔE Werte so klein sind, daß die thermische Energie bei Raumtemperatur schon deutliche Effekte zeigt.

- Das ist für die bereits genannten technisch wichtigen Dotierelemente auch gegeben; die folgende Tabelle gibt Zahlenwerte für **Si** (Elemente in Klammern werden technisch nicht benutzt).

ΔE [eV]				
Donatoren		Akzeptoren		
P	0.045	B	0.045	"Flache" Störstellen "Shallow levels"
As	0.049	(Al)	0.057	
Sb	0,039	(Ga)	0,065	
(Li)	0,033	(In)	0,16	
(Mn)	0,53	(Cu)	0,49	"Tiefe" Störstellen "Deep levels"
Zum Vergleich: $kT_{RT} \approx 0.025$ eV				

- Für technisches Dotieren sind nur die **flachen Störstellen** interessant. Die **tiefen Störstellen**, von denen nur zwei Beispiele gezeigt sind, können zwar dotieren (wenn auch bei Raumtemperatur nur mit Mühe), sie haben aber andere Effekte und müssen unbedingt vermieden werden, d.h. ihre Konzentration sollten allenfalls im **ppqt (???)** Bereich liegen.
- Im übrigen muß die Störstelle nicht immer unbedingt substitutionell eingebaut werden, interstitielle Störstellen produzieren auch Energieniveaus in der Bandlücke, tendenziell aber eher "tiefe" Niveaus.
- ▶ In einem [Illustrationsmodul](#) findet sich eine Zusammenstellung der Energieniveaus vieler Störstellen in einigen Halbleitern
- ▶ Wir haben jetzt einen Teil des eingangs [beschriebenen Programms](#) abgehandelt: Wir wissen, daß atomare Fehlstellen zusätzliche Plätze für Elektronen in der Bandlücke bereitstellen, wir "wissen", wo diese Plätze energetisch liegen und ob sie Elektronen abgeben (d.h. *Donatoren* sind) oder aufnehmen (d.h. *Akzeptoren* sind).
- Fein. Aber was bedeutet das für die Leitfähigkeit?
- Oder [präziser gefragt](#): Für die Elektronendichte n_L im Leitungsband, die Löcherdichte n_V im Valenzband und die jeweiligen Beweglichkeiten μ_L bzw. μ_V ?
- Wer halbwegs aufgepaßt hat, sollte die prinzipielle Antwort bezüglich der Konzentrationen jetzt wissen. Also: Kurz nachdenken, dann zum nächsten Unterkapitel weiterklicken.

Fragebogen / Questionnaire
Multiple Choice Fragen zu 5.2.1