

6.1.2 Oberflächenzustände und Bandverbiegung

Es mag ein bißchen abwegig erscheinen, als ersten Kontakt den etwas abstrakten Übergang Volumen - Oberfläche zu betrachten; aber es ist einer der einfachsten Kontakte, an dem alle wichtigen Begriffe ziemlich einfach erarbeitet werden können. Zunächst müssen wir uns überlegen, warum sich die Eigenschaften von Volumen und Oberfläche überhaupt unterscheiden.

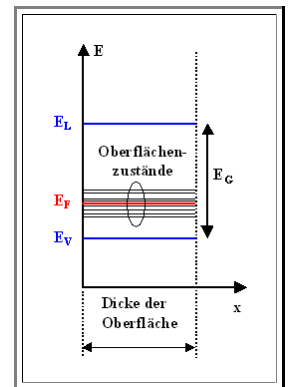
- Die Eigenschaften des Volumens kennen wir schon - es sind die Eigenschaften des [idealen Halbleiters](#).
- Was ist an der Oberfläche anders? Was ist überhaupt "*die Oberfläche*" eines Kristalls genau?

Die letzte Frage läßt sich leicht beantworten:

- Zunächst gibt es an Luft überhaupt keine Halbleiter*oberfläche* - bestenfalls eine Halbleiter- Halbleiteroxid *Grenzfläche*. Genau betrachtet meinen wir mit "Oberfläche also die **Grenzfläche** Halbleiter - Halbleiteroxid. Aber diese Feinheiten sind für diese Betrachtung egal; wir nehmen einfach zur Kenntnis:
- "Die "Oberfläche" oder Grenzfläche umfaßt alle Atomschichten (von der Oberfläche aus gerechnet), deren Bindungsverhältnisse oder Bindungssymmetrien anders sind als im Volumen.
- Die erste Atomlage gehört auf jeden Fall dazu, meist aber auch noch die **2. und 3. Lage**. Unsere Oberflächen haben also eine *Dicke* von ca. **0,3 nm - 1 nm**.

In dieser Oberflächenschicht gibt es nicht abgesättigte Bindungen, Bindungen mit anderen Atomen, Bindungen mit anderen Bindungsenergien - alles mögliche. In anderen Worten: Elektronen in Zuständen, die von den Volumenzuständen irgenwie *verschieden* sind. Und die Kurzform, um all diese Möglichkeiten elegant auszudrücken, ist schlicht und einfach die Aussage:

- In der Energielücke der Oberfläche(nsicht) gibt es Zustände, eben **Oberflächenzustände**, die im Volumen nicht vorhanden sind.
- In anderen Worten: Während wir davon ausgehen, daß die "Oberfläche" noch die grundsätzliche Bandstruktur des Volumens hat, werden den Elektronen aber viel mehr Möglichkeiten von Energiezuständen geboten - und einige davon werden bestimmt in der Bandlücke liegen.
- Damit können wir der Oberfläche eine Bandstruktur zuschreiben wie nebenstehend gezeigt.
- Wir wissen natürlich nicht, wieviele Zustände sich bei welcher Energie befinden, aber das ist für das folgende auch gar nicht so wichtig.
- Wir wissen aber eines - und das ist schon eingezeichnet: Wenn es nicht zu wenige Zustände sind, wird die *Fermienergie* mitten in den Zuständen liegen müssen; ob noch ein paar Dotierungsatome da sind, spielt keine Rolle mehr. Warum? Bitte erst nachdenken; danach [klicken](#)
- Im übrigen gilt das natürlich (qualitativ) genauso für interne Grenzflächen wie Korn- und Phasengrenzen.

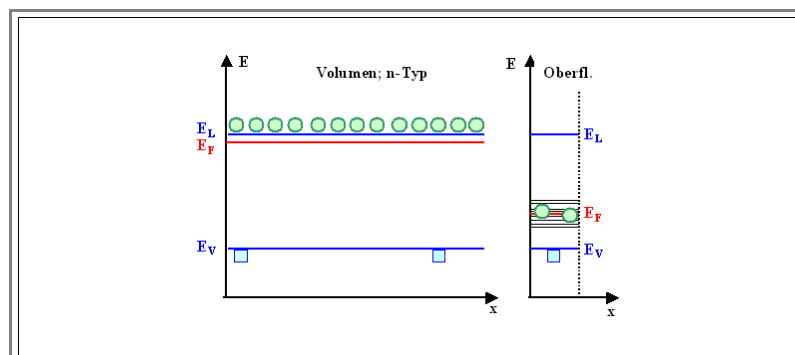


Was geschieht nun, wenn wir das Volumen und die Oberfläche in *Kontakt* bringen?

- Mit der Antwort auf diese Frage erschließen wir uns die Halbleitertechnik; wir wollen uns deshalb die Antwort detailliert in mehreren Stufen erarbeiten.

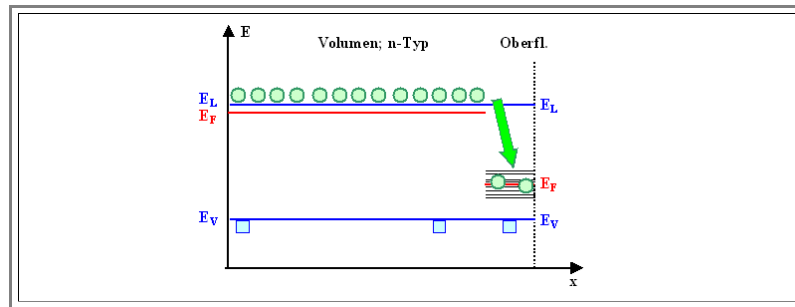
Zunächst betrachten wir die Banddiagramme *vor* dem Kontakt. Gottseidank ist es im **Gedankenversuch** problemlos möglich, die Oberfläche getrennt vom Volumen zu betrachten (in der Praxis geht das nicht).

- Wir haben folgende Ausgangssituation:



- Links ist ein **n**-Typ Halbleiter eingezeichnet, die grünen Kreise und blauen Quadrate symbolisieren fast **wie zuvor** die Majoritäts- und Minoritätsladungsträger; also Elektronen und bzw. Löcher. Das "fast" bezieht sich auf die mit konstanter Bosheit geänderten Farben der Elektronen, Löcher, Bandkanten etc. Damit wird nämlich eine wichtige Eigenschaften der Elektronen und Löcher symbolisch zum Ausdruck gebracht: Sie sind nicht wirklich grün, rot oder blau; sie **sind** einfach nur.
- Rechts ist die Oberfläche wie gehabt.

Nun bringen wir die Oberfläche in direkten "idealen" Kontakt zum Volumen, und betrachten was dabei passiert:



- So sieht es in der Sekunde Null beim Kontakt aus. Der entscheidenden Punkt ist nun, daß die (frei beweglichen) Elektronen im Leitungsband des Volumens jetzt plötzlich neue Plätze zur Verfügung haben, auf die sie sich setzen können: Die noch freien Plätze der Oberflächenzustände.
- Diese Plätze liegen energetisch tiefer; und es gibt eine ganze Menge davon. Man hat auch - als Elektron im Leitungsband - kein Problem mit der Impulserhaltung wie beim Sprung auf einen freien Platz (ein Loch) im Valenzband; denn an der Oberfläche muß der Kristallimpulserhaltungssatz nicht beachtet werden.
- Noch besser: Selbst wenn man sich als direkter Halbleiter um den Kristallimpulserhaltungssatz sowieso nicht zu kümmern braucht, muß man jetzt auch nicht auf der Lauer liegen, bis man mal **im Ortsraum** auf ein Loch trifft, man muß nur zur Oberfläche gehen; dort sind die freien Plätze **ortsfest** immer vorhanden - sie können nicht weglaufen wie Löcher im Valenzband, die Oberfläche ist schließlich ziemlich gut lokalisiert.

Es gibt also viele gute Gründe, warum Elektronen aus dem Leitungsband sich auf die freien Plätze der Oberflächenzustände setzen werden; dies ist durch den Pfeil symbolisiert.

- Aber für all diese Vorteile ist ein Preis zu bezahlen: Besetzt ein Elektron einen freien Platz in den Oberflächenzuständen, ist es nicht mehr frei - es ist jetzt ebenfalls **lokalisiert** und unbeweglich!
- Dadurch ist die Oberfläche jetzt **negativ geladen**, denn es gibt keine Verschiebungen von positiven Ladungen, die diesen Effekt kompensieren könnten. Denn die wenigen Minoritätslöcher, die irgendwo herumvagabundieren, können nur wenig bewirken.

Eine **negativ geladene Oberfläche** hat aber einen klaren Effekt auf die Elektronen des Volumens: Sie werden elektrostatisch abgestoßen; d.h. ins Volumeninnere getrieben.

- Anders, aber völlig äquivalent ausgedrückt, können wir auch sagen: Ihr elektrostatisches **Potential**, d.h. ihre Gesamtenergie, wird in dem von den Oberflächenladungen ausgehenden elektrischen Feld erhöht.
- Nachdem sich also das erste Elektron auf einen der bequemen Plätze an der Oberfläche gesetzt hat, muß das zweite Elektron, das dahin will, schon ein bißchen Energie aufwenden um gegen die elektrostatische Abstoßung des ersten Elektrons dahinzugelangen. Es wird sich also möglichst weit weg vom ersten Elektron auf einen Platz an der Oberfläche begeben und dadurch immer noch einen Nettoenergiegewinn haben.
- Für jedes weitere Elektron wird es jetzt immer ein bißchen schwieriger. Es muß immer mehr Energie aufgebracht werden, um ins gelobte Land zu kommen.
- Irgendwann wird der Punkt erreicht sein, wo sich die Reise nicht mehr lohnt: Die Energie, die man hineinstecken muß um gegen die elektrostatische Abstoßung zur Oberfläche zu gelangen, ist identisch zur Energie, die man gewinnen kann, indem man einen energetisch tiefer liegenden Platz besetzt. Den Elektronen wird es dann gleichgültig sein, wo sie sich befinden.

In Formeln ausgedrückt bedeute das, daß sich die freie Enthalpie **G** des Systems nicht mehr ändern wird, falls wir an der Zahl **n_V** der Elektronen im Volumen und der Zahl **n_O** der Elektronen in den Oberflächenzuständen leicht wackeln, oder

$$\frac{\partial G}{\partial n_V} \cdot \delta n_V = - \frac{\partial G}{\partial n_O} \cdot \delta n_O$$

Das kennen wir aber schon! In ganz leicht anderer Form hatten wir dieselbe Situation bei der **erstmaligen Einführung des chemischen Gleichgewichts** auf, und **obige Formel** stammt aus Kapitel 2.3.2.

- Die partiellen Ableitungen der freien Enthalpie nach der Teilchenzahl der Sorte **i** war aber nichts anders als das **chemische Potential** der Elektronen, und chemisches Potential heißt hier **Fermienergie**.

- Im Gleichgewicht des Volumens mit seiner Oberfläche muß also schlicht und ergreifend die Fermienergie überall denselben Wert haben. Auch das ist **nicht neu**.

Wie kann man die Gleichheit der Fermienergien erreichen? Sie sind ja im Beispiel deutlich verschieden.

- Der erste Gedanke ist vielleicht, sie im Volumen etwas herunterzusetzen, und in der Oberfläche etwas hinauf - bis es halt paßt.
- Fragt sich nur wie. Denn das würde z.B. bedeuten, daß sich überall im Volumen jetzt die Ladungsträgerdichte ändert - auch **km** weit weg von der Oberfläche. Das ist nicht nur beliebig unwahrscheinlich, es ist auch vollkommen unklar wie das gehen soll.

Also so geht es nicht. Wir müssen berücksichtigen, daß wir jetzt elektrische Felder haben! Ladungsneutralität ist nicht mehr überall **lokal** gewährleistet, sondern nur noch **global**. **Lokal** ist unser Halbleiter jetzt geladen.

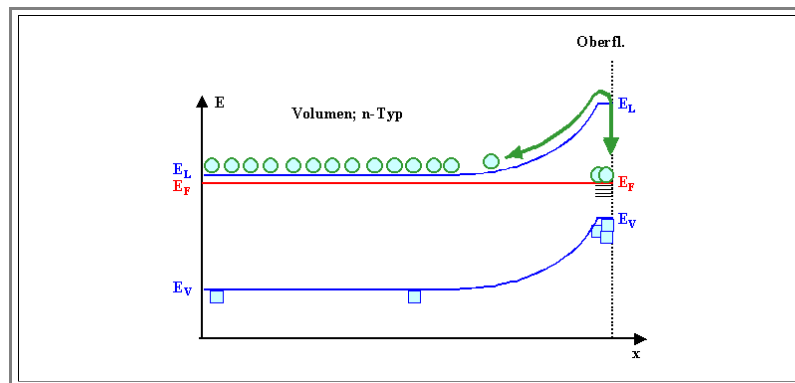
- Die Oberfläche ist eindeutig **negativ** aufgeladen, und irgendwo im Kristall müssen die **positiven** Gegenladungen sein, denn **global** haben wir natürlich immer noch Ladungsneutralität.
- In einem elektrischen Feld erfährt eine Ladung aber eine Kraft $-q \cdot E$, und damit muß Arbeit geleistet werden um die Ladung zwischen zwei Punkten x_1 und x_2 zu verschieben. Die dazu notwendige Arbeit entspricht der potentiellen elektrostatischen Energie E_{el} , sie ist gegeben durch

$$E_{el} = -q \int_{x_1}^{x_2} E \cdot dx_0 = -q \cdot U_{1-2}$$

- Dabei ist U_{1-2} die **Spannung** zwischen den Punkten x_1 und x_2 . Legen wir einen Punkt ins Unendliche (im Halbleiter), dann ist U_{1-2} einfach das elektrische Potential V beim anderen Punkt, der natürlich auf der Oberfläche liegt.

- Wir müssen also die Banddiagramme lokal um den Betrag $-q \cdot V$ verschieben; wir müssen die Bänder **verbiegen** - auch das **hatten wir schon**.

Wir schauen uns mal an, was wir erhalten und diskutieren es dann.



Wir haben in Oberflächennähe eine **Bandverbiegung**, dort muß ein **elektrisches Feld** vorhanden sein.

- Da wir **Gleichgewicht** haben, ist die Konzentration der Elektronen und Löcher überall im wesentlichen durch den Abstand der jeweiligen Bandkante von der Fermienergie gegeben; die Elektronenkonzentration nimmt dementsprechend im Bereich der Bandverbiegung sehr schnell ab.
- Die Bandverbiegung zeigt graphisch unmittelbar, direkt, und quantitativ richtig die Höhe der Energiebarriere, die ein Elektron bewältigen muß um zur Oberfläche zu gelangen. Sie zeigt es auch für den Rückweg; beide Barrieren sind gleich hoch, wenn auch verschieden geformt.
- Angedeutet ist weiterhin, daß **dynamisches Gleichgewicht** vorliegt. Einigen Elektronen pro Zeiteinheit wird der Sprung über die Barriere gelingen; wir erwarten einen zeitlich konstanten Elektronenstrom (und damit auch einen elektrischen Strom), der vom Volumen zur Oberfläche fließt. Aber wir werden einen genau gleichgroßen Strom haben, der von der Oberfläche ins Volumen fließt - der Nettostrom ist $= 0$.
- Bei den Löchern passiert vorzeichengedreht dasselbe. Es spielt hier aber keine große Rolle, weil wir in diesem Beispiel nur wenige Löcher haben.

Zu einem elektrischen Feld gehört immer ein Potentialunterschied; schließlich ist ein elektrisches Feld schlicht der Gradient eines Potentials.

- Beim Kontakt Volumen - Oberfläche entwickelt sich also ein **Kontaktpotential** oder eine **Kontaktspannung**, die direkt durch die Differenz der Fermienergien (dividiert durch Elementarladung) gegeben ist.
- Das gilt, wir ahnen es, im Prinzip für **jeden** Kontakt. Jetzt drängt sich (hoffentlich) die Frage auf: Kann man diese Kontaktspannung messen? Indem man die zwei Tastspitzen eines Voltmeters an die beiden Enden hält?

● Die Antwort kann nur sein: **Nein!!!** Denn wenn das Voltmeter ausschlagen würde, könnte man auch elektrische Leistung entnehmen, und dann hätten wir ein **Perpetuum mobile!**

Wir würden schon deshalb keine Spannung messen, weil an der Oberfläche am anderen Ende natürlich genau dieselbe Kontaktspannung entsteht, die Differenz der Potentiale zwischen den Oberflächen ist dann Null.

● Aber man kann sich leicht Fälle ausdenken, bei denen das nicht so klar ist. Wenn man nicht einfach blind dem [ersten Hauptsatz der Thermodynamik](#) trauen will ("Es gibt kein Perpetuum mobile"), ist es gar nicht so einfach zu verstehen, warum man eine Kontaktspannung nicht so einfach messen kann. [Mehr dazu](#) im Link.

Vielleicht hat es nicht jede/jeder gemerkt: Wir haben uns damit ein fundamentales **Rezept** erarbeitet, um das Banddiagramm beliebiger Übergänge im Gleichgewicht konstruieren zu können!

1.	Zeichne die Fermienergie als horizontale Linie; markiere den Kontakt.
2.	Zeichne "weit" links vom Kontakt das Banddiagramm von Material 1; weit rechts das von Material 2; immer relativ zu der bereits festgelegten Fermienergie.
3.	Verbinde Leitungs- und Valenzband durch eine "gefühlsmäßig" gezeichnete Bandverbiegung.

● Das klappt **immer!** Und da wir unser "Gefühl" jetzt ganz schnell kräftig schärfen werden; wird die Bandverbiegung gar nicht so falsch werden.

So weit so gut. Aber zwei Fragen müßten sich jetzt aufdrängen:

● 1. Was bestimmt, wie **tief** das elektrische Feld ins Volumen eindringt; also die Ausdehnung der Bandverbiegung?

● 2. Was bestimmt die **Form** der Bandverbiegung - warum ist sie gekrümmt und nicht z.B. linear gezeichnet?

Die eine oder der anderen hat vielleicht sogar noch ein paar weitere Fragen. Wenn nicht jetzt, dann später. Die [Antworten darauf](#) finden sich - je nachdem - im Link.

Fragebogen / Questionnaire

Multiple Choice Fragen zu 6.1.2