

---

# Werkstoffe der Halbleitertechnik

Von einem Autorenkollektiv

Herausgegeben von

Prof. Dr.-Ing. habil.

Hans-Friedrich Hadamovsky

Mit 292 Bildern und 63 Tabellen



VEB Deutscher Verlag  
für Grundstoffindustrie  
Leipzig

1. Auflage

© VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,  
Leipzig 1985

VLN: 152-915/61/85

LSV: 3014

Printed in the German Democratic Republic

Gesamtherstellung: Fachbuchdruck Naumburg

Lektor: Dipl.-Krist. Renate Strohmann

Gesamtgestaltung: Barbara Neidhardt

Redaktionsschluß: 30. 10. 1984

Bestell-Nr.: 541 869 7

04800

## 2

## Physikalische Grundlagen

### 2.1. Freie Elektronen und freie Ionen

Als freie Ladungsträger wollen wir von Atomen abgetrennte Elektronen verstehen, die dabei positive Ionen (die Atomrümpfe) zurücklassen. Lagern sich Elektronen an neutrale Atome an, so entstehen negative Ionen.

Moleküle mit einer positiven oder negativen Überschußladung bezeichnen wir als Ionen.

Die elektrische Ladung von Ladungsträgern ist stets ein positives oder negatives Vielfaches der Elementarladung  $e$ . Ihr Wert beträgt  $e = 1,602 \cdot 10^{19}$  As (Coulomb). Die Masse des Protons beträgt  $M = 1,672 \cdot 10^{-24}$  g, des Elektrons  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-28}$  g. Die Masse des Elektrons hängt nach der Relativitätstheorie noch von der Geschwindigkeit  $v$  ab. Außer dem mit seiner Bewegung verknüpften Bahndrehimpuls besitzt das Elektron noch einen Eigendrehimpuls, den Elektronenspin.

### 2.2. Kristallbindungen

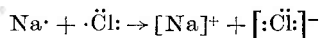
Nach dem inneren Aufbau lassen sich Festkörper in kristalline und amorphe einteilen, wobei die absolute Mehrheit der festen Materialien kristalline Struktur besitzt.

Die Art des Kristalls wird vom Charakter der Bindung bestimmt, welche die Gitterbausteine zusammenhält:

*Metallbindung:* Die Bindung der Atome wird durch dieselben Elektronen bewirkt, welche die Träger der Leitfähigkeit sind. Der Gitterraum

wird von den freien Elektronen vollständig in Form eines Elektronengases erfüllt, wodurch die gute elektrische Leitfähigkeit erklärt wird.

*Heteropolare Bindung:* Die heteropolare Bindung ist in den sogenannten Ionenkoordinationsgittern oder Ionengittern vorhanden. Alle Gitterbausteine sind positive und negative Ionen (Kationen und Anionen), also Atome, die ihre elektrische Neutralität durch Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen verloren haben, z. B.



Das eine Atom gibt Valenzelektronen ab, die das andere aufnimmt. Die entstandenen Ionen haben dadurch in ihren äußersten Elektronenhüllen Edelgascharakter angenommen und somit große Stabilität erhalten.

*Homöopolare oder kovalente Bindung:* In den Atomkoordinationsgittern lagern sich die Atome mit ihren äußeren Elektronenschalen so aneinander, daß ihre Bindung über zwei Elektronen erfolgt. Das ist so zu verstehen, daß diese die zugehörigen Atomkerne umkreisen oder daß sich die Elektronenbahnen in der Verbindungslinie der benachbarten Atome schneiden. Die Atome teilen sich in die Elektronen der äußeren Schale. Diese erhält so den Bau einer Edelgasschale.

Mit der Anzahl der Elektronen, welche die äußerste Elektronenschale zur Edelgasschale auffüllen, ist die Anzahl der Bindungen gegeben. Das Bestreben, diese zu einer Achterschale (Edelgaskonfiguration) aufzufüllen, wird hier durch wechselseitigen Elektronenaustausch erreicht. Das Entstehen von freien Elektronen ist an Energiezuführung gebunden. Diese Bindung charakterisiert die Halbleiter. Ihr Wirken wollen wir bei der Behandlung der Leitungsmechanismen näher untersuchen.

*Van der Waalssche Bindung:* Unter den van der Waalsschen Kräften versteht man schwache zusätzliche Bindungskräfte, die zwischen den Kristallbauteilen herrschen.

Die van der Waalsschen Kräfte bestehen zwischen Atomen und Molekülen beliebiger Art und sind in jedem Aggregatzustand vorhanden. Allein können sie jedoch bei normaler Temperatur keinen stabilen Festkörper zusammenhalten.

### 2.3. Bandstruktur

#### 2.3.1. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist die wichtigste Grundgröße für die Elektronik und Elektrotechnik. Man gibt sie durch den spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho$  oder durch das Reziproke, die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma = 1/\rho$  an. Ein Draht der Länge  $l$  und vom Querschnitt  $q$  besitzt den ohmschen Widerstand

$$R = \rho l/q \tag{2.1}$$

So ist  $R$  der Widerstand eines Einheitswürfels der Kantenlänge von 1 cm. Wir geben ihn in der Einheit  $\Omega$  cm an. Die bisher an technischen Stoffen gemessenen Werte umfassen von allen physikalischen Stoffeigenschaften den größten Bereich (mehr als 30 Größenordnungen). So erhalten wir für Isolatoren einen Widerstand in der Größenordnung von mehr als  $10^{22} \Omega$  cm, für gut leitende Reinstmetalle bei tiefen Temperaturen aber  $10^{-7}$  bis  $10^{-8} \Omega$  cm und für Supraleiter unmeßbar kleine Beträge.

#### 2.3.2. Energieniveaus der Elektronen

Der Leitungsmechanismus ist mit einer Bewegung von Elektronen im Gitter verknüpft. Wir wollen im folgenden die Vorstellungen, die sich aus der Quantentheorie herleiten, diskutieren.

Um den Leitungsmechanismus zu beschreiben, wollen wir von den Bewegungen und den Energiezuständen der Elektronen, basierend auf der Quantentheorie der Elektronen in den Atomhüllen und der Gitterstruktur der Festkörper, ausgehen.

Zu untersuchen sind somit die Energiezustände der Elektronen, die nicht nur einem einzigen Atomrumpf zugeordnet werden, sondern sich vielmehr im räumlich-periodischen Gitterpotential des Kristalls bewegen. Beim räumlichen Zusammenführen vieler Atome zum Kristall spalten die diskreten Eigenwerte der Elektronenenergie zu einer Vielzahl quasikontinuierlich, bänderartig angeordneter Energie-Eigenwerte auf (vgl. Bild 2.1). Diese Aufspaltung nimmt in dem Maße zu, wie die Atome dichter

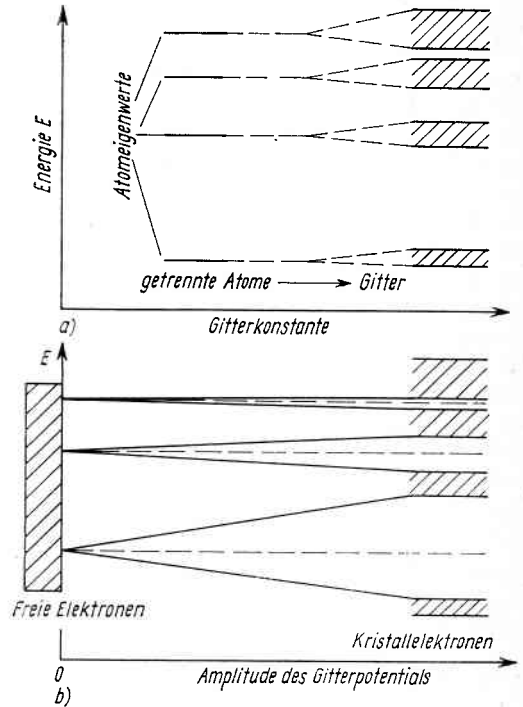


Bild 2.1. Bändermodell der Energiterme (schematisch)  
 a) Blochsche Näherung des Aufsplattens erlaubter Bänder aus den Atomeigenwerten durch Zusammenführen getrennter Atome  
 b) Brillouinsche Näherung des Aufsplattens verbotener Bänder aus dem kontinuierlichen Spektrum freier Elektronen durch Amplitudensteigerung des periodischen Gitterpotentials

zusammengeführt werden. Die entstehenden Energiewerte sind wegen der Quantelung nicht kontinuierlich verteilt, sondern es entstehen diskrete Energiezustände. Die Energiewerte der lokalisierten Elektronen, die diese innerhalb eines Atomrumpfes, eines Atoms oder einer Störstelle im Kristallgitter annehmen, werden als Energiterme bezeichnet. Im eindimensionalen Fall bilden sich Bänder erlaubter Energiewerte, die meist durch dazwischenliegende verbotene Zonen getrennt sind. Innerhalb der Bänder können die Elektronen bestimmte Zustände einnehmen. Nach dem Pauli-Verbot darf jedoch jeder Zustand höchstens zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen. Wegen der endlichen Anzahl diskreter Zustände sind die Bänder auch nur für eine endliche Zahl von

Elektronen aufnahmefähig. Aus diesem Grunde wollen wir zwischen vollständig oder teilweise gefüllten bzw. leeren Energiebändern unterscheiden. Als Bandkante soll der Grenzwert der Elektronenenergie für ein Band verstanden werden. Das Band wird somit durch eine obere und eine untere Kante begrenzt.

Das oberste, beim absoluten Nullpunkt voll besetzte Band wird als Valenz- bzw. Grundband und das darüberliegende, beim absoluten Nullpunkt völlig unbesetzte Energieband als Leitfähigkeitsband bezeichnet.

Die Breite der verbotenen Zone, die zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband liegt, entspricht der Aktivierungsenergie ( $E_g$ ).

Unterhalb eines bestimmten Grenzniveaus sind am absoluten Nullpunkt alle Energiebänder voll besetzt, die darüber befindlichen Energiebänder sind leer. Dieses Grenzniveau wird als Fermi-Niveau bezeichnet.

Die Betrachtungen der Energieaufspaltung, die auf *Bloch* fußen, lassen sich aber auch auf eine andere Art und Weise interpretieren, wenn man – wie es *Brillouin* getan hat – von der Wellennatur des Elektrons ausgeht. Aus dieser Eigenschaft resultiert, daß bei bestimmten Fortpflanzungsrichtungen und Wellenlängen die Elektronenwellen im Gitter analog den Röntgenstrahlen einer Bragg'schen Reflexion unterliegen.

Durch Interferenz mit dem Gitter kann bei bestimmten Elektronenwellen eine reflektierte Welle mit gleicher Wellenlänge entstehen. Durch Wechselwirkung mit dem räumlich schwankenden Gitterpotential kommt es so zu einer Aufspaltung des gemeinsamen Energieeigenwertes. Die Aufspaltung steigt mit der Zunahme der Schwankungsamplitude des Gitterpotentials.

### 2.3.3. Bändermodell

Bei der Ableitung der Bandstruktur wird vom wellenmechanischen Atommodell ausgegangen. Betrachtet wird die Abhängigkeit der Energie der Elektronen von einem Impulsvektor ( $\mathbf{k}$ ). Das Elektron wird in dem periodischen Gitter eines Kristalls von den Gitterpotentialkräften beeinflusst, d. h., die elektronische Wellenfunktion ist von diesen Potentialkräften abhängig. Die Elektronenenergie wird deshalb im Impuls-

raum in Abhängigkeit vom Impulsvektor (Wellenzahl) dargestellt.

Die Funktion

$$\psi_{\mathbf{k}} = U_{\mathbf{k}}(x) \exp(i \mathbf{k} x) \quad (2.2)$$

beschreibt nach *Bloch* im eindimensionalen Fall eines periodischen Gitterpotentials die Aufenthaltswahrscheinlichkeit und die Bewegung der Elektronen als Lösung der sogenannten Schrödinger-Gleichung. Der Faktor  $U_{\mathbf{k}}(x)$  repräsentiert dabei die periodische Funktion des Potentials  $U$  in Abhängigkeit von der Gitterperiodizität, während das Exponentialglied einer fortschreitenden Welle entspricht.

Diesen Blochfunktionen lassen sich praktisch fortschreitende Elektronenwellen zuordnen, deren Amplitude gitterperiodisch moduliert ist. Der Wert  $\mathbf{k} = 2\pi/\lambda$  wird in der Festkörperphysik als Wellenzahl bezeichnet,  $\lambda$  ist dabei die Wellenlänge der Planwelle.

Beim dreidimensionalen Festkörper hängt  $\psi$  dann von den Raumkoordinaten  $x, y, z$  ab. Die Wellenzahl  $k$  entspricht dem Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}$ , dessen Richtung die Fortpflanzungsrichtung der Welle angibt.

Die Wellenzahl  $k$  ist als Maß für den Impuls des Elektrons aufzufassen. Für die Gesamtbeschreibung der Leitungseigenschaften ist der Zusammenhang  $E(k)$  von ausschlaggebender Bedeutung.

Die Darstellung der Funktion  $E(k)$  als Schnitt in einer bestimmten räumlichen (kristallographischen) Richtung wird als sogenannte Bandstruktur bezeichnet. Für eine relativ schwache Störung der freien Elektronenbewegung durch ein periodisches Potential ergibt sich der parabelförmige Verlauf für

$$E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / (2 m_0) \quad (2.3)$$

wobei  $m_0$  die Masse des Elektrons darstellt (vgl. Bild 2.2a und b).

Abweichungen vom parabolischen Verlauf ergeben sich, indem bei Annäherung an die ersten kritischen  $k$ -Werte  $\pm \pi/\alpha$  ( $\alpha$  Gitterkonstante) der Elektronenwelle in zunehmendem Maße Anteile einer reflektierten Welle zugegeben werden. Die Abweichungen vom parabolischen Verlauf werden größer, bis ein Energiesprung mit den stehenden Wellen eintritt.

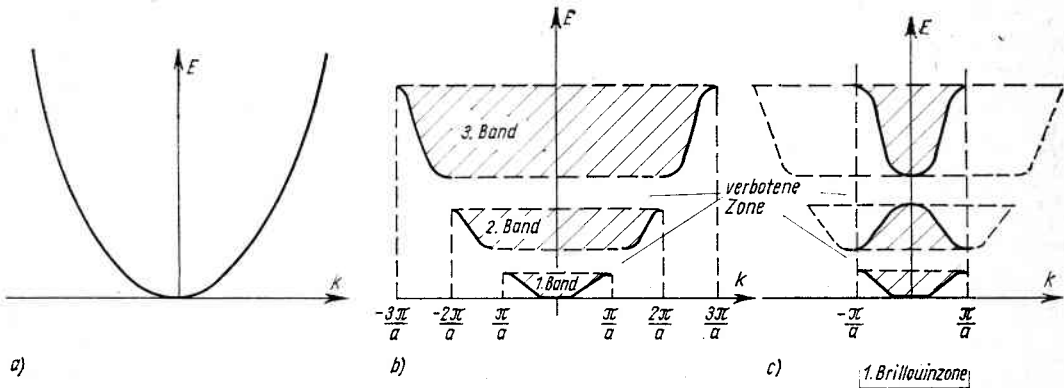


Bild 2.2. Die Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl  $k$

a) beim freien Elektron

b) Aufspalten verbotener Energiebereiche infolge Bragg Reflexionen für ein schwaches periodisches Gitterpotential

c) reduzierte Darstellung der Bänder

Als 1. Brillouinsche Zone wird der  $k$ -Bereich von  $-\pi/a$  bis  $+\pi/a$  definiert, den entsprechenden Energiebereich wollen wir als erstes Elektronenband und den Energiesprung als verbotene Zone bezeichnen.

Von  $k = \pm \pi/a$  bis  $k = 2\pi/a$  bzw.  $k = -2\pi/a$  reicht die 2. Brillouinsche Zone. Entsprechend ergeben sich ein zweites Energieband und eine zweite verbotene Zone. Zu Beginn des zweiten Bandes weicht die Funktion wegen der Bragg-Reflexion von der Parabel ab. Im Inneren des Bandes ergibt sich eine gute Annäherung an die Parabel, danach wirken wieder Abweichungen mit der Annäherung an den zweiten kritischen  $k$ -Wert von  $\pm 2\pi/a$ . Im allgemeinen ist die Angabe einer sogenannten reduzierten Darstellung der Bänder üblich. Die  $k$ -Werte der 2. und weiteren Brillouin-Zonen werden in die erste Zone reduziert, da die Wellen-Zahl  $k$  durch die Wellenfunktion nicht eindeutig bestimmt ist, weil sich die Wellenbewegung nicht ändert, wenn zu  $k$  ganze Vielfache von  $2\pi/a$  addiert oder subtrahiert werden. Diese Darstellung ist günstiger, weil dann die Elektronenimpulse in jedem Band ähnliche Wertebereiche durchlaufen (Bild 2.2c). Bei den realen Fällen, z. B. bei den Halbleitern Germanium, Silizium, Galliumarsenid, verändert sich zusätzlich das Innere der Zonen durch das Gitterpotential. Die Ursache ist darin zu sehen, daß gegenüber dem Aufenthalt des Elektrons in den Zwischenräumen die Wahrscheinlichkeit, sich in der Nähe eines Atomrumpfes zu

befinden, zunimmt. Die Funktion  $E(k)$  zeigt dann eine größere Abweichung vom parabolischen Verlauf. Es entstehen Minima und Maxima und damit eine sogenannte Vielteilstruktur. Teilweise kann eine Aufspaltung oder Überlappung der Bänder eintreten. Im Fall der Überlappung gelangt das Elektron ohne Energieaufnahme von einem Band in das nächsthöhere.

Aus den bisherigen Betrachtungen ergeben sich eine Reihe wichtiger Konsequenzen für das Verhältnis Einzelatom – Kristall:

1. Die Elektronen können keine beliebigen Energiewerte im Kristall einnehmen, sondern nur solche, die innerhalb eines Bandes liegen.
2. Die Elektronen können im Kristall keine Energiezustände einnehmen, deren Werte zwischen den Bändern, d. h. in den verbotenen Zonen, liegen.
3. Eine Energiezuführung kann ein Anheben der Elektronen auf höhere Energiebänder bewirken.

Bei der Anwendung des Bändermodells zur Erklärung der Leitungsvorgänge müssen noch nachstehende Fakten Berücksichtigung finden:

1. Nur in teilweise besetzten Bändern kann eine Elektronenleitung vonstatten gehen. In absolut leeren Bändern sind keine Elektronen vorhanden, und in völlig besetzten sind keine erlaubten Energieniveaus mehr vorhanden.

2. Bei Energieverminderung (z. B. Abkühlen) springen alle vorher angeregten Elektronen auf noch freie Plätze in niederen Energiebändern zurück.

Die Abhängigkeit der Elektronenenergie vom Wellenzahlvektor hat eine weitere Konsequenz. Analog der Beziehung Kraft = Masse · Beschleunigung, d. h.  $F = m \frac{dv}{dt}$ , gilt für die richtungsabhängigen Bewegungen der Elektronen im Kristallgitter die Gleichung

$$\frac{4\pi^2}{h} \frac{d^2E}{dk^2} F = \frac{dv}{dt} \quad (2.4)$$

$E$  Energie der Elektronen

$F$  Kraft

$v$  Geschwindigkeit

$t$  Zeit

Entsprechend dieser Beziehung führt man die sog. effektive Elektronenmasse ein:

$$\frac{1}{m_{\text{eff}}} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2E}{dk^2} \quad (2.5)$$

Die effektive Masse des Elektrons ist demzufolge eine Funktion des Wellenzahlvektors. Sie wird meist nur für die Minima und Maxima vom Leitungs- und Valenzband angegeben. Die effektive Masse spielt bei Transportprozessen in Halbleitern eine große Rolle.

Auf die Bedeutung der Bandstruktur bei der technischen Realisierung einer Reihe von physikalischen Effekten wollen wir bei der Behandlung der Werkstoffe noch näher eingehen.

Es soll noch erwähnt werden, daß diese Darstellung nur für den ungestörten Halbleiter, der auch frei von  $pn$ -Übergängen sein muß, gilt. Die Funktionen  $E(k)$  werden meist mit Hilfe der Zyklotronresonanz ermittelt.

### 2.3.4. Bändermodell und Leitfähigkeit

Bisher haben wir ausschließlich die Bandstruktur  $E(k)$  diskutiert und das Verhalten der Elektronenwelle studiert. Mit Nachdruck ist darauf zu verweisen, daß die als Abszisse auftretende Komponente des Impulsvektors in keinem Zusammenhang mit der geometrischen Ausdehnung des Kristalls steht.

Im folgenden soll deshalb untersucht werden, ob auch eine Darstellung der Elektronenenergie über dem Ort möglich ist.

1. Da sich die Ladungsträger vorzugsweise an den Bandkanten, d. h. in den Extrema der  $E(k)$ -Funktion aufhalten, ist es möglich, zu einer Ortskoordinate überzugehen, ohne daß ein direkter Zusammenhang zwischen dieser und dem Impulsvektor vorhanden ist.

2. Werden lokal Störstellen eingebaut, dann ist das an den Donator gebundene Elektron stark an die Störstelle lokalisiert. Beim Störstelleneinbau ist es deshalb erforderlich, die Energie über einer Ortskoordinate unter Aufgabe der Bandstruktur  $E(k)$  darzustellen. Diese Art von Modell (vgl. Bild 2.3) stellt somit den Verlauf des Leit- und Valenzbandes eines u. U. geometrisch begrenzten Halbleiters als Ortsfunktion dar.

Diese Darstellung wird häufig als Transport-Diagramm bezeichnet, weil es den Potentialweg der Ladungsträger durch den Kristall veranschaulicht. Neben der Demonstration der Leitungsverhältnisse unterschiedlicher Festkörper dient es besonders zur Veranschaulichung der Verhältnisse an  $pn$ -Übergängen, an Metall-Halbleiterkontakten oder der Beschreibung örtlicher Änderungen der Bandkanten z. B. durch den Einfluß elektrischer Felder.

Wir wollen nun versuchen, die bisherigen Ausführungen auf die Problematik der Leitfähigkeit in Verbindung mit dem Bändermodell zu übertragen.

Legen wir an einen Kristall eine elektrische Spannung an, so wird sich mit der elektrischen Feldstärke  $E$  im Inneren ein elektrisches Feld ausbilden, das auf das Elektron eine beschleunigende Kraft ausübt. Dadurch erleiden die Elektronen eine zusätzliche Bewegungsenergie und werden auf höhere Energiezustände gebracht. Ist das oberste Elektronenband nur teilweise gefüllt, dann ist es möglich, daß diese Elektronen aus dem Feld leicht Energie aufnehmen können, weil im oberen Teil des Bandes genügend freie Zustände zur Verfügung stehen. Alle Elektronen erhalten einen Energiezuwachs, so daß alle Elektronen des teilweise besetzten Bandes am Leitungsprozeß teilnehmen können. Ein Leiter, ein Metall also, kann nur dann vor-

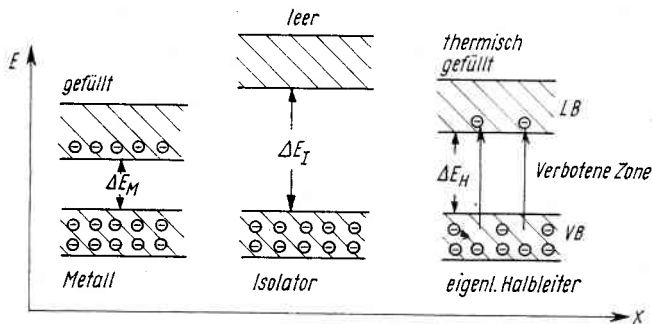


Bild 2.3. Bändermodell eines Metalls, eines Isolators und eines eigenleitenden Halbleiters (Transportmodell)  
 Bandabstand  $\Delta E = E_{LB} - E_{VB}$   
 LB Leitungsband  
 VB Valenzband  
 $\Delta E_M < \Delta E_I < \Delta E_H$

liegen, wenn das oberste Band, in dem sich überhaupt noch Elektronen befinden, nur teilweise gefüllt ist.

Ein Isolator liegt dann vor, wenn eine Reihe von tiefen Bändern exakt mit Elektronen gefüllt ist, so daß für das nächsthöhere und alle folgenden Bänder keine Elektronen mehr übrig bleiben. Voll gefüllte Bänder tragen somit nicht zur Leitfähigkeit bei.

Im Bild 2.3 ist schematisch das Bändermodell für die drei Leitfähigkeitsfälle dargestellt. Das Bändermodell eines Isolators zeigt ein oberstes, noch voll besetztes Band, gefolgt von einem verbotenen Band, worauf wieder ein leeres, aber erlaubtes Band folgt. Korrekt ist eine solche Elektronenverteilung nur bei der Temperatur  $T = 0 \text{ K}$  möglich. In der Praxis wird bereits bei jeder Temperatur  $T > 0 \text{ K}$  ein bestimmter Anteil von Elektronen aus dem letzten voll besetzten in das leere Band durch Temperaturerregung gehoben. Diese Elektronen rufen eine gewisse Leitfähigkeit hervor.

Ob nun ein Isolator oder aber ein Halbleiter vorliegt, hängt vom Abstand der oberen Bandkante zur unteren Kante des darüberliegenden nächsten leeren Bandes ab. Die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenüberganges hängt somit von der Breite der verbotenen Zone ab.

Halbleitereigenschaften liegen dann vor, wenn der Bandabstand im Bereich kleiner als 2 bis 3 eV liegt. Größere Werte der Bandbreite sind demzufolge bei den Isolatoren anzutreffen.

### 2.3.5. Fermi-Dirac-Verteilung

Bei der Behandlung der Leitfähigkeit als Vielteilchen-system soll noch die Frage interessie-

ren, wie sich die Elektronen des Festkörpers auf die Quantenzustände des Bändermodells verteilen.

Für diese Verteilung gilt die sog. Fermi-Dirac-Statistik. Sie beschreibt die Verteilung der Besetzungswahrscheinlichkeit  $f$  für ein erlaubtes Energieniveau mit Elektronen als Funktion der Temperatur.

Der Grundzustand des Kristalls ist dadurch definiert, daß die Elektronen das Termschema des Bänderspektrums von unten her mit jeweils zwei Elektronen je Zustand gemäß dem Pauli-Prinzip besetzen. Diesem Zustand gegenüber findet bei endlichen Temperaturen  $T > 0 \text{ K}$  eine Auflockerung statt, die durch die Funktion

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]} \quad (2.6)$$

charakterisiert wird. In dieser Beziehung bedeutet  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $E_F$  die Fermienergie bei der Temperatur  $T$ .

Die Fermienergie ist von der Temperatur etwas abhängig.  $E_F$  wird mit zunehmender Temperatur in Richtung kleinerer Energiewerte verschoben. Physikalisch heißt das, es werden immer mehr Elektronen aus einem immer breiter werdenden Bereich aus Zuständen unterhalb  $E_F$  in Zustände oberhalb  $E_F$  angeregt.

Für  $T = 0 \text{ K}$  ergibt sich ein Sprung, für  $T > 0 \text{ K}$  ist der Übergang nicht mehr abrupt und wird mit wachsender Temperatur immer sanfter (vgl. Bild 2.4). Bei  $T = 0 \text{ K}$  wird ein Rechteckverlauf der Funktion erhalten. Für alle Werte  $E < E_F$  wird  $f = 1$  und für  $E > E_F$  wird  $f = 0$ . Als Fermienergie wird die Energie bezeichnet, bei der wegen  $\exp. 0 = 1$  die Beset-



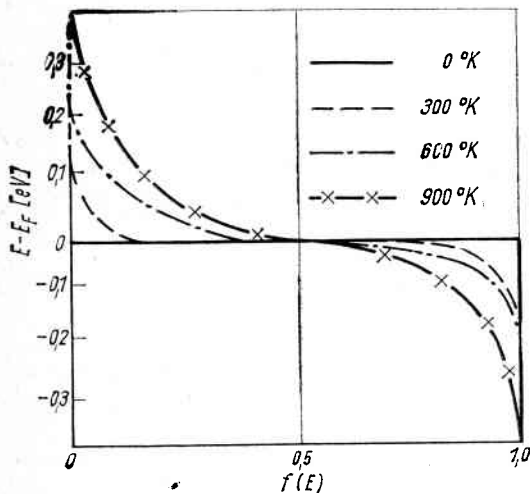


Bild 2.4. Fermi-Dirac-Verteilung für  $T = 0 \text{ K}$  und  $T > 0 \text{ K}$

zungswahrscheinlichkeit  $f$  der Elektronenniveaus gerade  $1/2$  ist.

Bei der Temperatur  $T$  wird durch  $E_F$  die Grenze zwischen überwiegend besetzten und überwiegend leeren Zuständen ausgedrückt. Unterhalb der Fermi-Kante sind alle Zustände besetzt, oberhalb aber unbesetzt.

Für Halbleiter- und Isolierstoffe liegt das Fermi-niveau zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband. Die genaue Lage ist abhängig vom Verhältnis der Elektronendichte zur Löcherdichte. Im Eigenleitungsfall liegt es genau in der Mitte der verbotenen Zone, bei  $n$ -Leitung nahe dem Leitungsband und bei  $p$ -Leitung nahe dem Valenzband.

### 2.3.6. Eigenleitung

Bei den kristallinen Festkörpern leiten die Halbleiter den elektrischen Strom schlechter als die Metalle, aber wesentlich besser als die Isolatoren, wobei zwischen Isolator und Halbleiter kein prinzipieller Unterschied besteht. Ob Elektronen in das Leitungsband gehoben werden können, hängt einerseits von der Temperatur, andererseits von der Breite des verbotenen Bandes ab. Werden Elektronen aus dem Grundband in das Leitungsband angehoben, so ist infolgedessen die Elektronenbesetzung des Grund-

bandes nicht mehr komplett. Dieses Grundband mit relativ wenigen unbesetzten Elektronenzuständen verhält sich nun hinsichtlich der Leitfähigkeit so, als wären die entstandenen Lücken positiv geladene Teilchen in einem sonst leeren Band. Zwischen den Bewegungen der Elektronen im unteren Teil des weitestgehend leeren Leitungsbandes und der Bewegung von Lücken im oberen Teil des nahezu gefüllten Valenzbandes gibt es eine Analogie, die so weit geht, daß man diese Lücken als selbständige Ladungsträger betrachten kann.

Man hat ihnen den Namen Defektelektronen oder Löcher gegeben. Bei den Halbleitern ist deshalb in eine  $n$ -Leitung durch die negativ geladenen Elektronen im Leitungsband und eine  $p$ -Leitung durch die scheinbar positiv geladenen Defektelektronen des Valenzbandes zu unterscheiden. Sowohl Elektronen als auch Defektelektronen sollen im folgenden als Ladungsträger bezeichnet werden. Unter Eigenleitung ist das Leitungsverhalten der physikalisch reinen halbleitenden Stoffe zu verstehen, während wir dann von Störstellenleitung sprechen wollen, wenn die Leitfähigkeit vorwiegend durch ungewollte oder gezielte Verunreinigungen bestimmt wird. Bei der Erklärung des Leitfähigkeitsmechanismus der Eigenleitung gehen wir vom Atom- und vom Gitteraufbau der halbleitenden Substanzen aus. Wir wollen die Verhältnisse am Beispiel des Siliziums untersuchen:

Im Diamantgittertyp kristallisieren die zur Zeit genutzten Elementhalbleiter, Verbindungshalbleiter entsprechend im ZnS-Gitter (Bild 2.5). Der Diamanttyp wird durch zwei ineinandergestellte und um  $a/4$ ,  $a/4$ ,  $a/4$  gegeneinander verschobene flächenzentrierte Gitter aufgebaut. In der Elementarzelle befinden sich 8 Atome mit den Koordinaten:

$(000)$ ,  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ,  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ ,  $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$ .

Der 14fach positiv geladene Atomkern ist von 14 Elektronen umgeben, von denen 4 Elektronen, die Valenzelektronen, auf der äußersten Schale sitzen. Jedes Gitteratom ist von vier Nachbaratomen umgeben, die in den Ecken eines Tetraeders sitzen. Über eine Elektronenpaarbrücke wird zwischen zwei Nachbaratomen eine kovalente Bindung hergestellt. Diese die Bindung bildenden Valenzelektronen haben bei

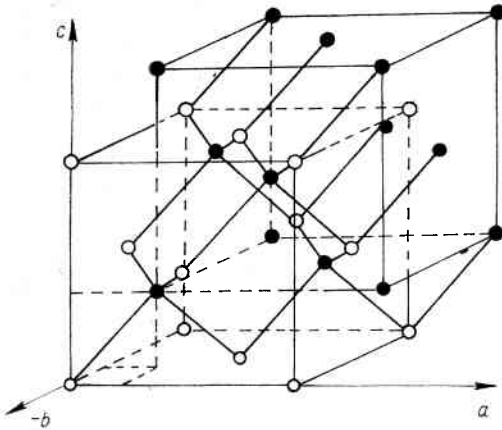


Bild 2.5. Diamantgitter (schematisch)

Das Bild läßt erkennen, daß es aus zwei flächenzentrierten kubischen Gittern entstanden ist, die um einen Betrag  $(a/4, a/4, a/4)$  in Richtung der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind.

der Temperatur des absoluten Nullpunktes keinen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit. Diese korpuskulare Darstellung können wir als atomistische Ergänzung des Bändermodells betrachten, in dem beim Silizium die 4 Valenzelektronen gerade das Valenzband besetzen. Die Tatsache, daß 4 Valenzelektronen in den Paarbindungen festliegen und nicht am Leitungsmechanismus beteiligt sind, führt dazu, daß das darüberliegende Leitungsband zunächst völlig leer ist. Stellen wir uns jetzt einen idealen Siliziumkristall vor, bei dem alle Gitterplätze durch Siliziumatome besetzt sind, dann werden unter dem Einfluß der Temperatur stets einige Elektronenpaarbindungen aufgespalten. Ein Elektron eines solchen Elektronenpaares wird dabei frei (Bild 2.6). Diesem Vorgang entspricht im Bändermodell die Anhebung eines Valenzelektrons durch Temperaturanregung vom oberen Rand des Valenzbandes zum unteren Rand des Leitungsbandes. Das abgespaltene Elektron kann sich eine bestimmte Zeit im Halbleitergitter frei bewegen, bis es nach einer bestimmten mittleren Lebensdauer eine zuvor aufgespaltene Bindung wieder füllt. Bei einer thermischen Abspaltung des Elektrons verbleibt in der Elektronenschale eine Lücke. Beim Silizium hat der 4fach positiv geladene Atomrumpf nur noch 3 Valenzelektronen, so daß eine positive Element-

tarladung an der Stelle des abgespaltenen Elektrons verbleibt. In die entstandene Lücke kann ein Elektron eines benachbarten Elektronenpaares springen, wodurch die positive Elementarladung neutralisiert wird. Am früheren Ort des so gewanderten Elektrons verbleibt aber wiederum eine Lücke. So wandert ein Loch (Defektelektron) genau wie ein abgespaltenes Elektron. Auch das Defektelektron hat nur eine bestimmte mittlere Lebensdauer, da es durch ein abgespaltenes Elektron wieder neutralisiert werden kann. Diesen Prozeß wollen wir mit Rekombination oder Wiedervereinigung, den Entstehungsprozeß von freien Ladungsträgern aber mit Generation bezeichnen.

Zusammengefaßt läßt sich feststellen, daß sowohl die positiven Ladungen (Defektelektronen) als auch die negativen Ladungen (Elektronen) im Kristall wandern können und damit ein elektrischer Ladungstransport möglich wird. Die zur Paarerzeugung notwendige Energie wird Bindungsenergie genannt und entspricht der Breite der verbotenen Zone. Dieser Bandabstand ist eine Materialkonstante des jeweiligen Halbleiters und bestimmt im wesentlichen die Anzahl der elektrischen Ladungsträger je  $\text{cm}^3$  bei vorgegebener Temperatur.

Die beiden Ladungsträgerarten Elektronen und Defektelektronen liegen im idealen Halbleiter in gleichen Konzentrationen vor, da sie grundsätzlich paarweise entstehen.

Beim Auftreten der Eigenleitung herrscht Reak-

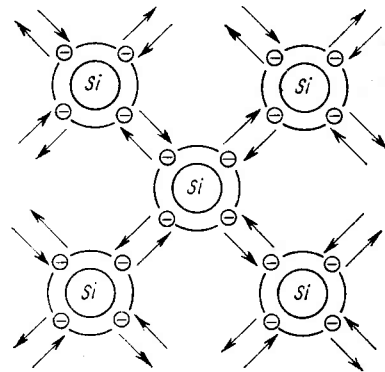


Bild 2.6. Das Entstehen von kovalenten Bindungen (Elektronenpaarbildung) beim Silizium

tionsgleichgewicht zwischen Generation und Rekombination.

Die Generationsrate  $G$ , welche im wesentlichen durch Temperatur und die Gleichgewichtskonzentration der Elektronen und Löcher ( $n$  bzw.  $p$ ) bestimmt wird, entspricht dann der Rekombinationsrate  $R$ . Die Rekombinationsrate ist proportional dem Produkt beider Gleichgewichtskonzentrationen

$$G(T) = R = rnp \quad (2.7)$$

$r$  sog. Rekombinationskoeffizient

Der Term

$$G(T)/r = np = n_i^2(T) \quad (2.8)$$

ist stark temperaturabhängig, kann aber für eine gegebene Temperatur als eine Konstante und praktisch unabhängig von den Einzelkonzentrationen  $n$  und  $p$  betrachtet werden. Bei gegebener Temperatur ist deshalb das Produkt der Ladungsträgerkonzentrationen für einen Eigenhalbleiter konstant:

$$np = n_i^2 \quad (2.9)$$

Die Wurzel aus  $n_i^2$  wird als Inversionsdichte (Inversionskonzentration)  $n_i$  bezeichnet.

Die Eigenleitungsdichte (Intrinsicdichte)  $n_i$  ergibt sich für den Eigenhalbleiter ( $n = p$ ) zu  $n = p = n_i(T)$ . Die Eigenleitungsdichte hängt wesentlich von der zum Aufbrechen der Elektronenpaarbrücken notwendigen Aktivierungsenergie  $\Delta E$  (entspricht gleich der Bandbreite) ab.

$$n_i(T) = n_i(T_0) \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \exp \frac{\Delta E}{2kT} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.10)$$

Für nicht zu große Temperaturdifferenzen  $T = |T - T_0| \ll T$  folgt daraus infolge des überwiegenden Einflusses der Exponentialfunktion

$$n_i^2(T) \approx n_i^2(T_0) \exp C(T - T_0) \quad (2.11)$$

$$C \approx \frac{\Delta E}{kT_0^2} \quad \begin{array}{ll} 0,09 \text{ K}^{-1} & \text{Ge } \Delta E = 0,72 \text{ eV} \\ 0,14 \text{ K}^{-1} & \text{Si } \Delta E = 1,1 \text{ eV} \end{array}$$

Bei einem Temperaturanstieg von 5 bis 10 K ergibt sich damit rund eine Verdoppelung von  $n_i^2$ .

Diese Betrachtung macht die außerordentliche Bedeutung der Intrinsicdichte plausibel, welche

sehr maßgeblich das Temperaturverhalten der Halbleiterbauelemente mitbestimmt. Für eine exakte mathematische Betrachtung der Zusammenhänge müßten noch die Zustandsdichten einbezogen werden.

### 2.3.7. Störstellenleitung

Das ideale Kristallgitter zeigt Eigenleitung. Die Störstellenleitung wird durch Gitterstörungen oder Fremdatome bewirkt.

Im Realgitter treten große Mengen von Fehlstellen oder Punktdefekte auf. Die Gesamtheit aller Störungen soll als Fehlordnung bezeichnet werden.

Im folgenden sollen einige wichtige Fehlordnungsarten im elektronischen Halbleiter genannt werden:

- Sitzen Atome zwischen den Raumgitterpunkten und führen sie dadurch zu Gitterverspannungen, so soll das als Zwischengitterbesetzung bezeichnet werden.
- Die sog. Frenkelsche Fehlordnung entsteht dann, wenn durch Wärmeschwingungen Atome aus den Gleichgewichtslagen entfernt und zu Zwischengitterteilen werden. So bilden sich Gitterlücken und Zwischengitterbesetzungen, die zu einer elastischen Deformation des Gitters führen. Sowohl die Gitterlücken als auch die Zwischengitterbesetzungen wandern unabhängig voneinander durch das Gitter.

Alle Unregelmäßigkeiten und Abweichungen vom idealen Gitter sind Fehlordnungen. Das erklärt, daß alle Arten von Kristallbaufehlern (Kleinwinkelkorngrenzen, Versetzungen usw.) mitbestimmend für die elektrischen Eigenschaften der Halbleiter sind. Das trifft auch auf die Kristalloberfläche als Phasengrenze zu, weil dort das Gitter grundsätzlich gestört ist.

Die gravierendste Störung des Halbleiters ergibt sich aus dem Fakt, daß absolut chemisch reine Materialien in der Praxis nicht existieren, sondern daß stets spurenweise Beimengungen artfremder Atome vorhanden sind. Derartige Stoffe sollen als Störstellen bezeichnet werden. Sie entstehen entweder durch Substitution regulärer Atome (Substitutionsstörstelle)

oder durch Einnahme eines Zwischengitterplatzes (interstitieller Einbau). Allgemein lassen sich die Störstellen als diskrete lokalisierte Zentren definieren, die durch Abgabe oder Anlagerung freier Ladungsträger in Wechselwirkung mit dem Elektronen- und/oder Löcherkollektiv stehen.

Nach der Lage des Energieniveaus einer Störstelle teilt man diese in flache und tiefe Störstellen ein.

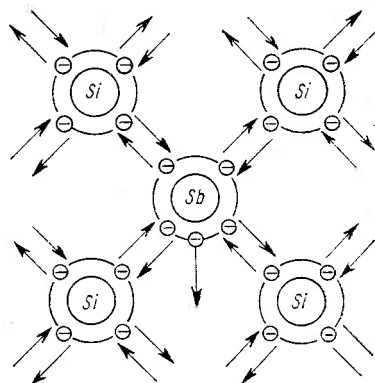
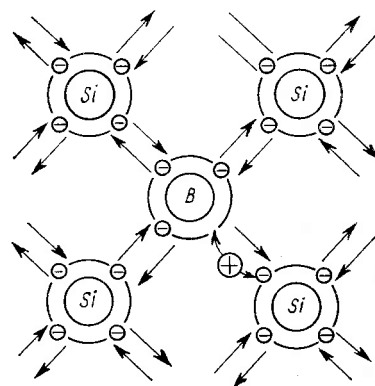
- Als flach bezeichnet man eine Störstelle, wenn sie energetisch nahe ( $\approx 3 k T$ ) am Leit- oder Valenzband liegt (d. h. bei 300 K; 0,08 eV). Hierzu zählen beim Si und Ge die Elemente der III. und V. Gruppe des Periodensystems.
- Von tiefen Störstellen wird dann gesprochen, wenn ihre energetische Lage weiter von einer der beiden Bandkanten entfernt ist, d. h. ihre Aktivierungsenergie größer als  $3 k T$  ist. Die Schwermetalle (Cd, Mn, Ni, Fe, Cu) wirken in Si und Ge als tiefe Störstellen.

Die bewußte Zugabe von Fremdatomen, durch die die Ladungsträgerkonzentrationen und damit die Leitfähigkeit in sehr weiten Grenzen verschiebbar werden, wird als Dotierung bezeichnet, die Fremdstoffzusätze als Dotierungselemente bzw. Dotanden.

Geben wir den Halbleitern der 4. Gruppe, also Germanium und Silizium, Atome der 5. Gruppe hinzu, wobei diese Atome 5 Valenzelektronen besitzen, d. h. also 1 Valenzelektron mehr als Silizium oder Germanium, dann werden von den mit ins Gitter eingebauten Fremdatomen 4 Valenzelektronen zur Bildung der Elektronenpaare mit den 4 Siliziumnachbarn verbraucht. Das 5. Valenzelektron wird als freier Ladungsträger abgegeben. Bild 2.7 zeigt die Verhältnisse schematisch.

Bei Zugabe von Elementen der 3. Gruppe, beispielsweise Bor, fehlt diesen Fremdstoffen ein Elektron, um das 4. Elektronenpaar zur Bindung zu bilden. Durch das fehlende Elektron wird ein Defektelektron gebildet (Bild 2.8).

Wird durch den Einbau eines Elementes der 5. Gruppe die Elektronenkonzentration gegenüber der durch Eigenleitung hervorgerufenen erhöht, so sprechen wir von negativer Leitung oder abgekürzt von  $n$ -Leitung. Die Ladungsträger, die in der Überzahl vorhanden sind, im

Bild 2.7. Entstehung von  $n$ -LeitungBild 2.8. Entstehung von  $p$ -Leitung

vorliegenden Fall sind es die Elektronen, bezeichnen wir als Majoritätsladungsträger und die in der Minderheit auftretenden Defektelektronen als Minoritätsladungsträger.

Beim Überwiegen von positiv geladenen Defektelektronen sprechen wir von  $p$ -Leitung in Ableitung vom Begriff der positiven Ladung.

Fremdstoffe, die  $n$ -Leitung erzeugen, bezeichnen wir als Donatoren (Elektronenspender) und den Zustand des Halbleiters als  $n$ -dotiert. Ihre Konzentration wird mit  $n_a$  angegeben. Fremdstoffe, die  $p$ -Leitung erzeugen, bezeichnen wir als Akzeptoren (Defektelektronenspender) und den Zustand als  $p$ -dotiert; mit  $n_a$  wird deren Konzentration bezeichnet. Über die Lage der Störterme im Bändermodell lassen sich folgende Aussagen machen: Fremdatome, die überschüssige Elektronen abgeben, bilden unterhalb der

unteren Kante des Leitungsbandes lokalisierte Elektronenterme. Damit das Elektron des Störatoms in das Leitungsband gebracht werden kann, ist es notwendig, eine Energie aufzuwenden, die der Differenz der Energie des Leitungsbandes minus der Energie des Donatorniveaus entspricht. Die Elektronenabgabe des Fremdatoms kann als eine Dissoziation  $D \rightarrow D^+ + \text{Elektron}$  angesehen werden. Es entstehen aus dem neutralen Atom ein Ion und ein Elektron. Bei Raumtemperatur dissoziieren die meisten in der Halbleitertechnik verwendeten Dotierungselemente fast vollständig, d. h., das Gleichgewicht ist nach rechts verschoben. Bei den Akzeptoren wird das fehlende Bindungselektron aus dem Gitter aufgenommen, indem sie dem Valenzband des Halbleiterkristalls ein Elektron entziehen. Dieser Vorgang kann wiederum als eine Dissoziation aufgefaßt werden, und zwar  $A \rightarrow A^- + \text{Defektelektron}$ . Im Bändermodell liegen die Elektronenterme der Akzeptoren als lokalisierte Zustände dicht über der oberen Kante des Valenzbandes.

Problematisch sind die Verhältnisse bei Fremdatomen, deren Elektronenstruktur sich in stärkerem Maße von den Atomen des Grundgitters unterscheidet. Es werden dann kompliziertere Störterme in der verbotenen Zone gebildet.

Eine wichtige Feststellung soll noch zur Störstellenleitung getroffen werden: Unabhängig vom Leitungstyp verläuft in jedem Halbleiter bei  $T > 0\text{ K}$  die Paarerzeugung. Daher existieren in jedem Störstellenhalbleiter neben den Majoritätsladungsträgern auch Minoritätsladungsträger. Deshalb ist es wichtig festzustellen, daß sich, auch wenn eine Ladungsträgerart vorherrscht, die durch Dotierung erzeugt wurde, der gesamte Stromtransport immer aus zwei Anteilen – einem Majoritätsträger- und einem Minoritätsträgerstrom – zusammensetzt.

Die Minoritätsträger bestimmen zwar nicht den Leitungstyp, aber die elektronischen Eigenschaften einer Reihe wichtiger Festkörperbauelemente entscheidend.

Man bezeichnet deshalb Festkörperbauelemente, bei denen vorzugsweise die Minoritätsträger unter zwangsweise sekundärer Anwesenheit von Majoritätsträgern, also zwei Ladungsträgersorten das Verhalten bestimmen, als bipolare Festkörperbauelemente. Wer den die Eigenschaften

nur von Majoritätsträgern bestimmt, so bezeichnet man diese Bauelemente als unipolar.

Eine weitere wichtige Feststellung ist noch zu treffen: Der Kristall ist stets, unabhängig davon, ob Eigen- oder Störleitung vorliegt, ohne innere Felder oder Störstellengradienten elektrisch neutral.

Es gilt dann die Neutralitätsbedingung

$$n + N_A^- = p + N_D^+, \quad (2.12)$$

wobei  $N_A^-$  (Akzeptoren) und  $N_D^+$  (Donatoren) die Konzentration der ionisierten Störstellen repräsentieren.

Durch die Ausbildung einer Raumladung kann die Neutralitätsbedingung gebietsweise verletzt werden.

Sowohl im Eigenleitungs- als auch im Störstellenbereich gilt, daß die Konzentration der Elektronen und Löcher im thermodynamischen Gleichgewicht nicht voneinander unabhängig sind. Es gilt

$$np = n_i^2 \quad (2.13)$$

Eine Nutzung dieser Beziehungen kann zweifach geschehen:

1. Die Ladungsträgerkonzentration kann durch Einbau geeigneter Fremdatome einseitig erhöht werden. Es handelt sich dann um das Prinzip der bewußten Störstellenleitungserzeugung.

Eine Ladungsträgersorte ist dann in der Mehrzahl (Majoritätsladungsträger), die andere in der Minderheit (Minoritätsladungsträger).

2. Es kann eine Reduktion der Störstellenleitung durch Einbau entgegengesetzt geladener Ladungsträger erfolgen. Dieser Prozeß wird als Ladungsträgerkompensation bezeichnet.

## 2.4. Rekombination

Die Ladungsträgervernichtung oder Rekombination ist der inverse Elementarprozeß zur Trägererzeugung. Das Elektron geht dabei von einem Zustand höherer Energie in einen Zustand geringerer Energie über und scheidet als beweglicher Träger aus.

Sehr unterschiedliche physikalische Mechanismen führen zu der Freisetzung der Energie. Sie

kann zur Phononerzeugung (Anregung von Gitterschwingungen) dienen, Strahlung anregen (Photonenerzeugung) oder als sog. Auger-Rekombination frei werden.

Der gegenteilige Prozeß – die Generation von Ladungsträgern – ist stets an Energiezufuhr gebunden, um einen Elektronenübergang vom Zustand niedriger Energie zu höherer zu bewirken.

Mit der Rekombinationsrate  $R$  [ $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ], d. h. mit der Zahl der je Volumen und Zeiteinheit ausscheidenden Ladungsträger einer Sorte, wird die Rekombination definiert. Die Rekombinationsvorgänge lassen sich entweder danach einteilen, zwischen welchen Energieniveaus die Elektronenübergänge stattfinden, oder nach den physikalischen Mechanismen, mit denen Elektronenübergänge verbunden sind.

Die Bilder 2.9 und 2.10 stellen Möglichkeiten der Übergänge zwischen verschiedenen Energiestufen schematisch dar. Der Übergang zwischen

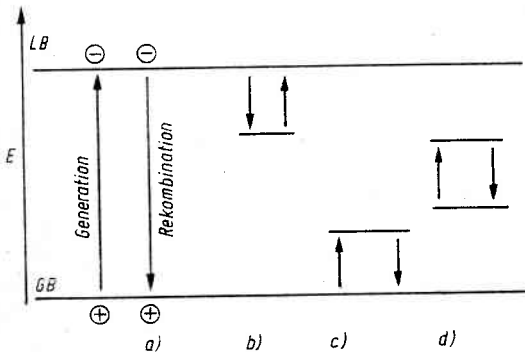


Bild 2.9. Band-Band-Übergänge und Band-Störstellen-Übergänge

- Übergang Leitband – Valenzband (direkte Rekombination)
- Übergang Leitband – Störstelle (Trapvorgang)
- Übergang Valenzband – Störstelle (Trapvorgang)
- Übergang zwischen zwei Störstellen

energetischem Ausgangs- und Endwert kann in zweierlei Weise erfolgen:

- Die direkte Rekombination erfolgt in einem Schritt (Bild 2.9 a)
- Die indirekte Rekombination erfolgt in zwei oder mehreren Schritten unter Einbeziehung von Störstellen, sog. Rekombinationszentren (Bild 2.10).

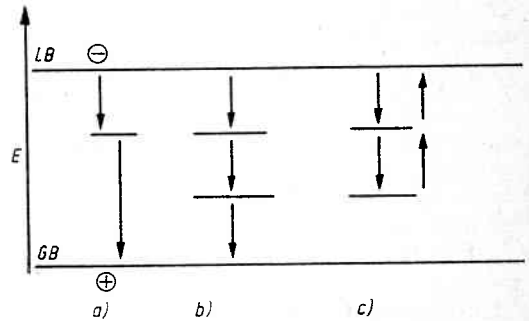


Bild 2.10. Band-Band- bzw. Band-Störstellen-Übergänge mit Zwischenniveaus

- indirekte Rekombination: Leitband-Rekombinationszentrum-Valenzband
- indirekte Rekombination unter Beteiligung zweier Rekombinationszentren verschiedener Energie
- Trapvorgang unter Beteiligung zweier Trapzentren unterschiedlicher Energie

Der Übergang geschieht demzufolge

- vom Leitungsband zum Grundband direkt (Bild 2.9 a) oder indirekt unter Einbeziehung einer (Bild 2.10 a) oder mehrerer Störstellen (Bild 2.10 b) als sog. Band-Band-Rekombination über Zwischenniveaus
- vom Leitungsband hin zu Störstellen direkt (Bild 2.9 b) oder indirekt (Bild 2.10 c) über weitere Störstellen

Die Störstellen in der verbotenen Zone können entweder die Ladungsträger zunächst einfangen und dann an ein energetisch niedriges Niveau weitergeben (indirekte Rekombination durch Rekombinationszentren), oder die Störstellen fangen die Ladungsträger nur vorübergehend ein und lassen sie nach einer entsprechenden Verweilzeit in das Leitungsband zurückkehren (Trapmechanismus durch Haft- oder Trapzentren).

Rekombinationszentren werden durch Kristallbaufehler (z. B. Versetzungen), Störstellen, mechanische und thermische Spannungen und durch Beschuß mit hochenergetischen Teilchen gebildet.

Werden die die Rekombination begleitenden physikalischen Prozesse zum Einteilungsprinzip erhoben, lassen sich nachstehende Unterteilungen machen:

- Die freiwerdende Rekombinationsenergie regt Gitterschwingungen an. Diese strahlungs-

lose Rekombination führt zur Phononenemission.

2. Unter Abgabe eines Phonons fällt das Elektron aus dem Leitband als erstes in einen angeregten Zustand, von diesem unter erneuter Phononenabgabe in den nächsten usw., bis es endlich im energetischen Endzustand anlangt. Halbleiter mit einem indirekten Bandübergang und mittlerer Bandbreite (Ge, Si) mit  $n < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zeigen diese strahlungslose Rekombinationsform (Multiphononenprozeß) Band - Störstelle - Band.

Bei indirekten Halbleitern mit hohen Trägerkonzentrationen (also unter Vermittlung von Störstellen)  $n \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (z. B. bei Ge) sowie bei Halbleitern mit schmaler Bandbreite (z. B. InSb, PbS) und direktem Übergang Band - Band kann die Rekombination über einen Dreierstoß nach dem Auger-Prozeß erfolgen.

Der Elektronenübergang erfolgt hierbei in der Weise, daß das Elektron seine Energie auf ein anderes Valenzelektron überträgt und diese Bindung aufbricht. Neben dem rekombinierenden Loch-Elektronenpaar ist noch ein drittes Loch oder Elektron beteiligt, dem ein Teil der umgesetzten Energie als kinetische Energie übertragen wird.

Von großer technischer Bedeutung ist die strahlende Rekombination, die mit Photonenemission verbunden ist. Die Rekombinationsenergie wird in Form elektromagnetischer Strahlung frei. Dabei existieren grundsätzlich zwei unterschiedliche Übergangsarten (Bild 2.11):

1. Der direkte Übergang des Elektrons erfolgt vom Leitungs- zum Valenzband unter Beibehaltung des Wellenzahlvektors  $k$  (senkrechter Übergang im  $E(k)$ -Diagramm der Elektronen). Der Punkt, bei dem der geringste Abstand zwischen dem Minimum des Leitungs- und dem Maximum des Valenzbandes beim gleichen  $k$ -Vektor ( $k = 0,0,0$ ) liegt, soll als  $\Gamma$  bezeichnet werden. Bei ihm erfolgt bei direkter Rekombination der Übergang.

2. Der Übergang des Elektrons geschieht indirekt mit zusätzlicher Emission oder Absorption eines Schallquants (Phonons) mit »schrägem Übergang« unter Änderung des Wellenzahlvektors  $k$ .

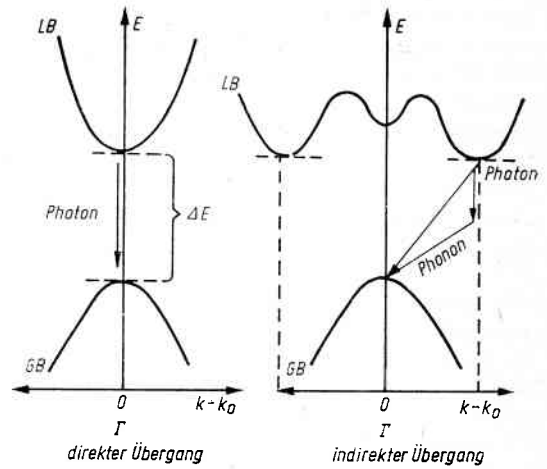


Bild 2.11. Rekombination bei direktem und indirektem Übergang  
 $\Gamma$  Minimaler Bandabstand bei gleichem Wellenzahlvektor

Die strahlende Rekombination mit indirektem und direktem Übergang wird bei halbleitenden Verbindungen technisch genutzt und soll im Bauelement-Kapitel näher diskutiert werden.

## 2.5. Ohmsches Gesetz für Halbleiter

In einem Halbleiter sei die Elektronenkonzentration  $n_d$  vorhanden. Unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes  $E$  kommt eine elektrische Stromdichte zustande.

$$j_a = e \mu_n n_d E \quad (2.14)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\mu_n$  wird als die Beweglichkeit der Elektronen und  $e$  als die elektrische Elementarladung bezeichnet. Wenden wir das Ohmsche Gesetz mit der Leitfähigkeit  $\sigma_n$  an, erhalten wir

$$j_n = \sigma_n E \quad (2.15)$$

Für den Anteil der vorhandenen Defektelektronen mit der Konzentration  $p$  gilt die analoge Beziehung, wobei  $\mu_p$  die Beweglichkeit der Defektelektronen repräsentiert. Die Beweglichkeit ist dabei definiert als die Geschwindigkeit, die Elektronen und Löcher bei einer Feldstärke von

1 V cm<sup>-1</sup> annehmen.

$$j_p = e \mu_p p E = \sigma_p E \quad (2.16)$$

Für einen Halbleiter ergibt sich somit die Gesamtleitfähigkeit

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = e \mu_n n + e \mu_p p \quad (2.17)$$

und für den spezifischen Widerstand ( $\varrho = \sigma^{-1}$ )

$$\varrho = \frac{1}{e (\mu_n n + \mu_p p)} \quad [\Omega \text{ cm}] \quad (2.18)$$

Die Werte müssen in folgenden Maßeinheiten angegeben werden:

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As (Coulomb); } \mu_n, \mu_p \\ [\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}];$$

$n$  und  $p$  werden als Absolutkonzentration [ $\text{cm}^{-3}$ ] angegeben. Für einen  $n$ -Leiter gilt, wenn  $n \gg p$  näherungsweise

$$\varrho = \frac{1}{e \mu_n n} \quad (2.19)$$

und für einen  $p$ -Leiter ( $p \gg n$ )

$$\varrho = \frac{1}{e \mu_p p} \quad (2.20)$$

Für praktische Rechnungen wird davon ausgegangen, daß  $N_A$  und  $N_D$  weitestgehend ionisiert sind, anstelle von  $n$  und  $p$  werden dann  $N_A$  und  $N_D$  eingesetzt.

Sowohl die Ladungsträgerkonzentration als auch die Beweglichkeit sind temperaturabhängig. Die Beweglichkeit folgt dabei je nach Temperaturbereich einem Potenzgesetz.

## 2.6. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Weil sowohl die Aktivierung der Störstellen als auch die Eigenleitungsichte temperaturabhängig sind, läßt sich in einem mit Störstellen versehenen Halbleiter ein charakteristischer Temperaturgang der Leitfähigkeit bzw. wegen der direkten Proportionalität der beiden Größen eine Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte nachweisen.

Im Bild 2.12 ist eine graphische Darstellung der

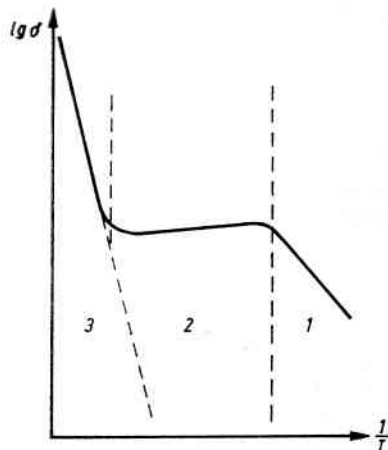


Bild 2.12. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

- 1 Störstellenreserve
- 2 Störstellenerschöpfung
- 3 Eigenleitung

Abhängigkeit des Logarithmus der Leitfähigkeit von der reziproken Temperatur für einen dotierten Halbleiter angegeben. Wir unterscheiden deutlich drei Kurvenäste:

**1. Bereich I: Gebiet der Störstellenreserve**  
Bei sehr tiefen Temperaturen, für die  $kT < E_A$  gilt, reicht die Energie noch nicht zur Aktivierung der Störstellen aus. Eine größere Reserve nicht aktivierter, d. h. neutraler Störstellen liegt hier vor. Dementsprechend ist die Leitfähigkeit gering. Mit zunehmender Temperatur kommt man in das Gebiet  $kT = E_A$  der Störstellenaktivierung, der Elektronenabgabe. Die Leitfähigkeit steigt exponentiell über  $1/T$  an.

**2. Bereich II: Gebiet der Störstellenerschöpfung**

Bei hinreichend hoher Temperatur  $kT > E_A$  sind schließlich alle Störstellen aktiviert. Der neutrale Vorrat, die Reserve ist erschöpft (Störstellenerschöpfungsfall). Die Anzahl der frei beweglichen Ladungsträger ist von der Temperatur unabhängig. Es liegt jetzt ausgeprägte Störstellenleitung vor. Mit zunehmender Temperatur sinkt jedoch die Leitfähigkeit etwas ab. Das hat seine Ursache in der geringen Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit.

**3. Bereich III: Gebiet der Eigenleitung**

Bei weiterer Temperatursteigerung dominiert



schließlich Eigenleitung. Es wird  $n_a = n_d$ , und die Ladungsträgerdichten steigen exponentiell mit der Temperatur an.

## 2.7. Charakteristische Halbleitereigenschaften

Die wichtigste Eigenschaft der Halbleiter besteht darin, daß einmal eine *normale* Elektrizitätsleitung und zum anderen eine Leitung in der Art möglich ist, als ob der Strom aus positiven Ladungsträgern bestünde.

Halbleiter besitzen einen spezifischen Widerstand von  $10^{-4}$  bis  $10^{+10}$   $\Omega$  cm und liegen damit hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit zwischen Isolatoren und Metallen.

Nicht jeder Stoff, der einen Widerstand entsprechend dem angegebenen Bereich besitzt, ist jedoch ein Halbleiter, vielmehr ist der negative Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes im Temperaturbereich der Eigenleitung als ausschlaggebendes Charakteristikum für einen Halbleiter anzusehen. Eine Ausnahme kann der entartete Halbleiter bilden, der sich ähnlich einem Metall verhält. Die Anomalität äußert sich in einem konstanten Widerstandswert bei tiefen Temperaturen. Die Trägerdichte ist so hoch, daß eine Art Kondensation des Elektronengases stattfindet, wobei die Gasgesetze nicht mehr gelten. Der Zustand der Entartung entsteht durch hohe Dotierungen, so daß das Fermi-Niveau aus der verbotenen Zone bei *n*-Leitung in das Leitungsband und bei *p*-Leitung in das Valenzband geschoben wird.

Die Eigenleitfähigkeit hängt wesentlich nur von der Kristallstruktur und somit von der Bindungsfestigkeit der Atome untereinander ab.

Die Störstellenleitfähigkeit ist von der Gesamtheit der Gitterstörungen abhängig.

Die meisten Halbleiter besitzen eine weitere wichtige Eigenschaft, die als Photoleitung (lichtelektrische Leitung) bezeichnet wird. Dieser Effekt läßt sich dadurch erklären, daß durch Energiezufuhr, also z. B. durch Absorption von Lichtquanten oder anderer Strahlung hinreichender Energie, Ladungsträger paarweise gebildet werden. Im Fall der Eigenleitung dissoziiert das ungestörte Gitter in freie Überschuß-

und Defektelektronen. Dadurch wird ein zuvor isolierender Körper leitend, oder die bereits vorhandene Leitfähigkeit kann um einige Zehnerpotenzen erhöht werden.

Photoleitung kann aber auch durch direkte Übergänge von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband bewirkt werden.

Bei Halbleitern treten zwei weitere Effekte auf, die in wesentlich stärkerem Maße als bei metallischen Werkstoffen von der Materialbeschaffenheit abhängen. Es sind dies die Thermokraft und der Halleffekt. Aus den Vorzeichen der beiden Effekte kann auf den Leitungstyp geschlossen werden.

Aus dem bisher Dargelegten ergibt sich eine Definition des Begriffs Halbleiter:

Halbleiter sind Festkörper mit kovalenter Bindung, deren spezifischer Widerstand etwa zwischen  $10^{-4}$  bis  $10^{10}$  cm liegt, die Eigenleitung und Störstellenleitung aufweisen, wobei eine starke Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Fremdstoffe, Temperatur und Eigenfehlordnungen charakteristisch ist.

## 2.8. Halbleiterparameter

Für die Anwendungsmöglichkeiten bzw. Einsatzvarianten der Halbleiterwerkstoffe sind eine Reihe von Parametern maßgebend, deren Bedeutung hier kurz erläutert werden soll:

1. Die Breite der verbotenen Zone (Bindungsenergie)  $E_g$  bestimmt die Grenztemperatur, bei welcher der Halbleiter seine kennzeichnende Eigenschaft, in einer *pn*-Anordnung als Gleichrichter zu wirken, verliert.

Je größer  $E_g$ , um so höher liegt diese Grenztemperatur. Der Wert ist eine Materialkonstante und hängt lediglich vom Gitteraufbau ab.

2. Von einem Halbleiter wird im allgemeinen eine große Beweglichkeit der freien Ladungsträger verlangt. Die Beweglichkeit ist dabei definiert als die Geschwindigkeit, die Elektronen oder Löcher bei einer Feldstärke von  $1 \text{ V cm}^{-1}$  annehmen. Von der Beweglichkeit hängt die Frequenzgrenze der Bauelemente mit ab. Die einsteinsche Beziehung gibt einen Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit  $\mu$  und der Dif-

fusionskonstante der Ladungsträger

$$\mu = \frac{e}{kT} D \quad (2.21)$$

Der Wert der Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger bestimmt zusammen mit der Basisbreite  $W$  die Grenzfrequenz eines Transistors in Basisschaltung

3. Der spezifische Widerstand eines Halbleiters, der umgekehrt proportional zur Dotierungskonzentration ist, beeinflusst wesentlich das Sperrverhalten und damit die Volumendurchbruchspannung.

Aus dem spezifischen Widerstand zu beiden Seiten der Sperrschicht eines  $pn$ -Überganges kann die theoretische maximale Sperrspannung, die Durchbruchspannung, errechnet werden.

4. Als nicht eigentliche Werkstoffkonstante bestimmt die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger die Verwendbarkeit des Halbleiterwerkstoffes, indem sie für das Verhalten von  $pn$ -Übergängen verantwortlich ist. Die Mindestlebensdauer muß so groß sein, daß ein injizierter Impuls durch die Basis laufen kann. Die Größe der Lebensdauer ist umgekehrt proportional der Verunreinigungsmenge und den strukturellen Gitterstörungen. Eine injizierte Menge von Minoritätsladungsträgern, z. B. Elektronen in  $p$ -Silizium, rekombiniert relativ schnell bis zu einem Gleichgewichtswert mit den vorhandenen Löchern. Dieser Abklingvorgang wird durch die Diffusionslänge  $L_n$  der Elektronen bis zur Rekombination bestimmt. Die Lebensdauer  $\tau_n$  ist dann mit der Diffusionslänge über die Bezie-

hung

$$\omega = \frac{2D}{W^2} \quad (2.22)$$

verknüpft, wobei  $D_n$  [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ] der Diffusionskoeffizient der Elektronen ist. Analog ist das Verhalten von Löchern im  $n$ -Material.

5. Wie die Diskussion der Lebensdauer zeigt, wird das Rekombinationsverhalten von den Gitterstörungen beeinflusst.

6. Die Bandstruktur bestimmt die Verwendung des Halbleiters maßgeblich. Werkstoffe mit indirekten Bandübergängen (Ge, Si) besitzen eine geringe Rekombinationsfähigkeit und sind somit für Transistoren, Gleichrichter und Dioden gut geeignet. Bei einer Struktur, wo bei  $k = (0,0,0)$  ein direkter Bandübergang vorhanden ist, wird der Laser-Effekt auftreten. Die Anwendung für Transistoren ist ungünstig, da die strahlende Rekombination zu einer Beschränkung der Diffusionslänge führt.

7. Speziell für Leistungsbaulemente gilt die Forderung, daß die beim Anlegen einer Sperrspannung entstehende elektrische Feldstärke (bei Silizium  $\approx 2 \cdot 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ ) stets kleiner als eine materialabhängige kritische Feldstärke sein muß. Lokale Feldstärkeüberhöhungen, die an Kristallinhomogenitäten entstehen können, führen häufig zu lokalen Durchbrüchen, verbunden mit Wärmedurchschlägen, die zur Zerstörung des Bauelements führen. Unter Inhomogenität als Halbleiterparameter sollen alle Abweichungen von der Idealstruktur des Kristalls und der homogenen Verteilung der Fremdatome im Gitter verstanden werden.

# 12 Germanium

## 12.1. Allgemeines

Die Beibehaltung eines Kapitels Germanium in diesem Buch scheint ein gewisser Anachronismus zu sein, wenn an den modernen Stand der Halbleiterelektronik gedacht wird. Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß auch in der Gegenwart noch Germaniumbauelemente in einem bescheidenen Umfang zur Ersatzbestückung langlebiger Geräte produziert werden.

Auch sei auf die Bedeutung des Germaniums im Zusammenhang mit der Lichtleiter-Nachrichtenübertragungstechnik hingewiesen.

Für diejenigen Leser, die sich tiefergehend mit dem Germanium beschäftigen wollen, erlauben wir uns, auf die 2. Auflage des Buches (Hrsg.: *H.-F. Hadamovsky*): Halbleiterwerkstoffe. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1972 hinzuweisen.

Im folgenden sollen im wesentlichen die Werkstoffeigenschaften des Germaniums diskutiert werden.

## 12.2. Physikalische Eigenschaften

Germanium kristallisiert im Diamantgitter. Es ist ein silbergraues, glänzendes und sprödes Material, dessen Dichte im flüssigen Zustand größer als im festen ist. Beim Erstarren dehnt es sich um etwa 5,5 % seines Flüssigkeitsvolumens aus [12.2]. Sein Dampfdruck am Schmelzpunkt beträgt  $1,3 \cdot 10^{-4}$  bis  $1,3 \cdot 10^{-5}$  Pa [12.3], so daß es ohne größere Materialverluste metallurgischen Behandlungen im Hochvakuum unterworfen werden kann. Der Schmelzpunkt des Germaniums wird mit  $937 \pm 0,06^\circ\text{C}$  angegeben [12.4].

Es siedet bei etwa  $2800^\circ\text{C}$  [12.2]. Germanium läßt sich mit einer Reihe von Elementen legieren, insbesondere mit den für die Halbleitertechnik wichtigen Elementen der III. und V. Gruppe des Periodensystems, wie aus den Zustandsdiagrammen der jeweiligen binären Systeme zu entnehmen ist [12.5].

Die von der Temperatur abhängige Mischbarkeit mit den wichtigsten Elementen an der germaniumreichen Seite im Zustandsdiagramm ist aus Bild 12.1 zu ersehen. Die Segregations- oder Verteilungskoeffizienten  $k_0$  für stark verdünnte binäre Lösungen von verschiedenen Elementen in Germanium sind in Tabelle 12.1 zusammengestellt. Der für die Kristallzüchtung wichtige effektive Verteilungskoeffizient  $k_{\text{eff}}$  hängt von der Kristallisationsgeschwindigkeit und auch von der Kristallrotation ab (Bild 12.2). Die maximale Festlöslichkeit eines Elementes im Germanium kann unter Verwendung von  $k_0$  abgeschätzt werden; sie ist für eine Reihe von Elementen als ein deutliches Maximum dicht

Tabelle 12.1. Der Verteilungskoeffizient  $k_0$  im Germanium und der Dampfdruck  $p$  am Germaniumschmelzpunkt für verschiedene Elemente (nach [12.3; 12.18])

Element	Verteilungskoeffizient $k_0$	Dampfdruck $p$ [Pa]
Bor	17	$< 10^{-6}$
Aluminium	0,073	$1,3 \cdot 10^2$
Gallium	0,087	13,3
Indium	0,001	1,33
Thallium	$4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^2$
Phosphor	0,08	$10^5$ (bei $431^\circ\text{C}$ , $\text{P}_4$ )
Arsen	0,02	$10^5$ (bei $613^\circ\text{C}$ , $\text{As}_4$ )
Antimon	0,003	$10^3$
Wismut	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^2$
Silizium	5,5	$2,7 \cdot 10^{-6}$
Zinn	0,02	$4 \cdot 10^{-3}$
Kupfer	$1,5 \cdot 10^{-5}$	13,3
Silber	$4 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$
Gold	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$10^{-5}$
Zink	$4 \cdot 10^{-4}$	$10^5$ (bei $907^\circ\text{C}$ )
Cadmium	$> 10^{-5}$	$10^5$ (bei $765^\circ\text{C}$ )
Tellur	etwa $10^{-6}$	etwa $6 \cdot 10^4$
Vanadium	$< 3 \cdot 10^{-7}$	$< 10^{-6}$
Mangan	etwa $10^{-6}$	1,33
Eisen	etwa $3 \cdot 10^{-5}$	$10^{-5}$
Kobalt	etwa $10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
Nickel	$3 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
Platin	etwa $5 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-6}$
Lithium	0,002	etwa $2,7 \cdot 10^3$

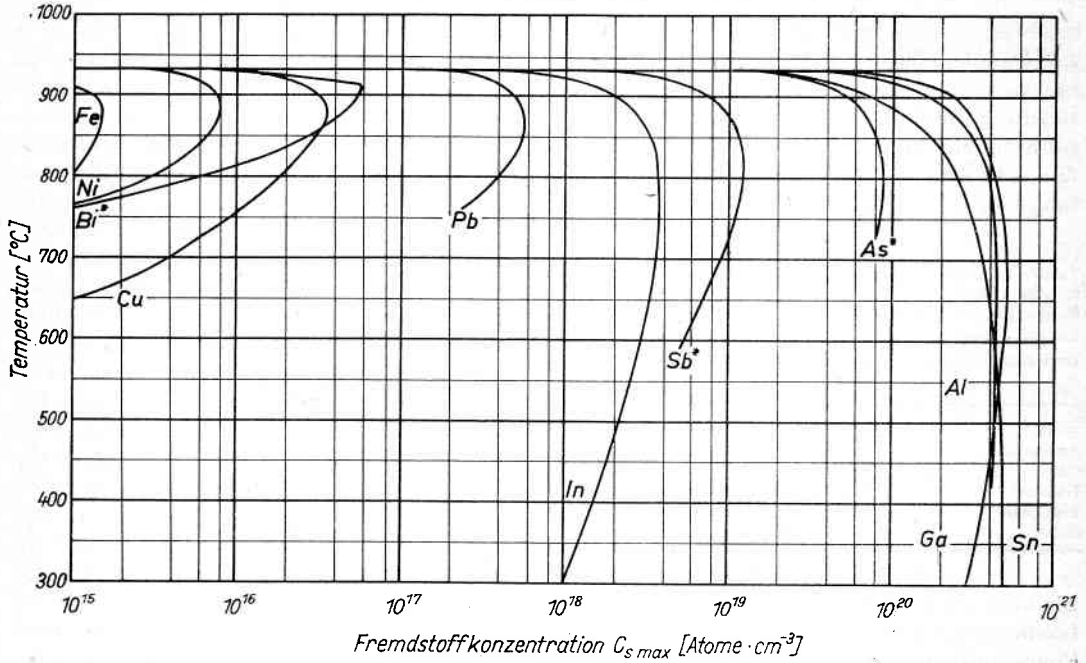


Bild 12.1. Die maximale Festlöslichkeit verschiedener Elemente im Germanium in Abhängigkeit von der Temperatur (nach [12.18; 12.19])

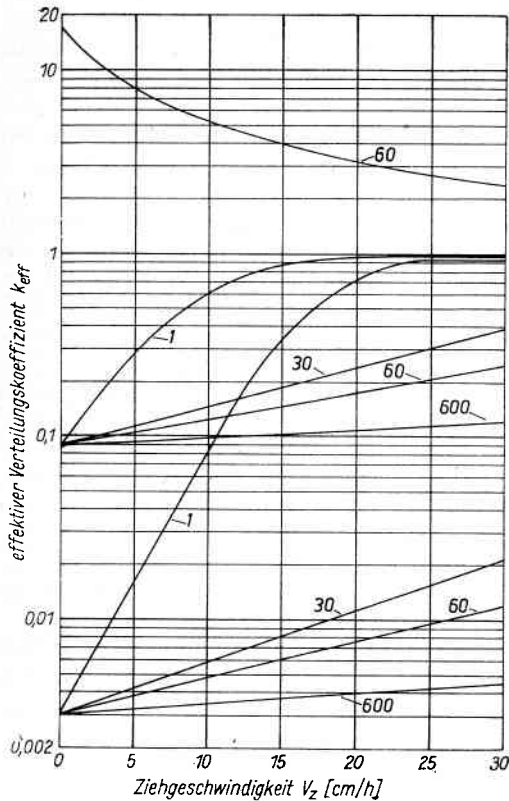


Bild 12.2. Abhängigkeit des effektiven Verteilungskoeffizienten von Antimon ( $k_0 = 0,003$ ), Gallium ( $k_0 = 0,087$ ) und Bor ( $k_0 = 17$ ) in Germanium von der Ziehgeschwindigkeit mit der Kristallrotation [min<sup>-1</sup>] als Parameter

- 1  $V_R = 1 \text{ min}^{-1}$
- 30  $V_R = 30 \text{ min}^{-1}$
- 60  $V_R = 60 \text{ min}^{-1}$
- 600  $V_R = 600 \text{ min}^{-1}$

unterhalb des Schmelzpunktes des Germaniums ausgeprägt. Für die Einschätzung des Dotierungsmaterialverlustes bei der Einkristallzucht durch Verdampfung der Dotierungssubstanz von der freien Oberfläche der Germaniumschmelze werden gelegentlich die Verdampfungskonstanten (Tabelle 12.2) herangezogen.

Tabelle 12.2. Verdampfungskonstanten einiger Fremdstoffe für das Abdampfen ins Vakuum aus einer schwach dotierten Germaniumschmelze am Schmelzpunkt (nach [12.6; 12.8])

Dotierungselement	Verdampfungskonstante $\text{cm s}^{-1}$
Arsen	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Antimon	$1,35 \cdot 10^{-3}$
Gold	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Indium	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Phosphor	$5,4 \cdot 10^{-3}$
Silber	$1,2 \cdot 10^{-4}$

Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist in idealen Lösungen der Verdampfungskonstanten und der Fremdstoffkonzentration  $C_L$  in der Schmelze proportional. Die Diffusionskoeffizienten der meisten Beimengungen in der Germaniumschmelze liegen in der Größenordnung von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [12.6]. Die dynamische Zähigkeit des flüssigen Germaniums wird auf etwa  $10^{-7} \text{ N s cm}^{-2}$  geschätzt. Für die Oberflächenspannung des Germaniums am Schmelzpunkt ermittelten *Keck* und *van Horn* [12.7] einen Wert von etwa  $6 \cdot 10^{-3} \text{ N cm}^{-1}$ . Als Dichte des flüssigen Germaniums gibt *Brice* [12.6] einen Wert von  $5,5 \text{ g cm}^{-3}$  an, der wahrscheinlich aus dem unsicheren Wert der Volumenschumpfung beim Schmelzen errechnet wurde. *Leverson* [12.9] ermittelte bei seinen Schwimmziegeluntersuchungen für die Dichte des flüssigen Germaniums am Schmelzpunkt den Wert von  $5,94 \pm 0,06 \text{ g cm}^{-3}$ . *Milvidskij* und *Eremeev* [12.10] geben für die spezifische Wärmeleitfähigkeit am Schmelzpunkt für festes Germanium  $0,59 \text{ J s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und für eine Germaniumschmelze  $3,77 \text{ J s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  an. Von Bedeutung für die Halbleitermetallurgie ist ebenfalls die Einschätzung der Fremdstoffdiffusion im Kristallmaterial. Ein Ausgleich unterschiedlicher Fremdstoffkonzentrationen im Kristall hängt von der Zeit und von dem Diffusionskoeffizienten  $D$  des Fremdstoffes ab [12.11].

Der Diffusionskoeffizient selbst ist nach  $D = D_0 \exp(-E/kT)$  stark temperaturabhängig; darin sind  $D_0$  eine Materialkonstante und  $E$  eine Aktivierungsenergie, deren Werte für die wichtigsten Elemente in Germanium in Tabelle 12.3 zusammengestellt sind. Bei größeren Konzentrationen ( $10^{19}$  bis  $10^{21}$  Atome  $\text{cm}^{-3}$ ) ist der Diffusionskoeffizient außerdem noch konzentrationsabhängig. Von den sehr schnell diffundierenden Elementen, wie Kupfer, Silber, Nickel u. a., wird angenommen, daß sie sich größtenteils auf Zwischengitterplätzen (interstitiell) im Kristall befinden und daher beweglicher sind als die ins Gitter substituierten Fremdatome. Die Unsicherheit bei der Angabe des Diffusionskoeffizienten vom Kupfer in der Tabelle 12.3 kann darauf zurückgeführt werden, daß Kupfer interstitiell und substitutionell im Germanium auftreten kann. *Tweel* [12.12] benutzt für interstitielles Kupfer im Germanium bei  $825^\circ\text{C}$  einen Diffusionskoeffizienten von etwa  $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und für substitutionelles Kupfer den Wert  $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $835^\circ\text{C}$ . Mit den Germanium bei höheren Temperaturen vorhandenen Leerstellen (Gitterlücken) bilden die interstitiellen Kupferatome substitutionelle Kupferionen. Im Gegensatz zum substitutionellen Kupfer sind die Kupferatome auf Zwischengitterplätzen bei Zimmertemperatur nicht elektrisch wirksam. Allgemein läßt sich feststellen, daß die Elemente der III. Gruppe des Periodensystems im Germanium als Akzeptoren und die der V. Gruppe als Donatoren wirken. Ihre Aktivierungsenergie beträgt etwa  $0,01 \text{ eV}$ . Eine Reihe anderer Elemente haben in der einfachen Energiebanddarstellung relativ große Aktivierungsenergien, mehrere Energieniveaus und zeigen ein amphoterer Leitungsverhalten, indem sie als Akzeptor und auch als Donator wirken können. In Tabelle 12.4 sind die Niveaus der Aktivierungsenergien von einigen Elementen für ein einfaches Energiebandschema zusammengestellt. Der spezifische elektrische Widerstand für Germanium läßt sich nach der bekannten Gl. (2.18) berechnen, die jeweils die Anzahl der elektrisch wirksamen Ladungsträger je Volumeneinheit und ihre temperaturabhängigen Beweglichkeiten enthält. Im Temperaturbereich von  $100$  bis etwa  $500 \text{ K}$  wird die Beweglichkeit der Elektronen im Germanium durch die Beziehung

Element	Diffusionskonstante $D_0$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Aktivierungsenergie $E$ eV	Diffusionskoeffizient $D$ (bei 800°C) $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Germanium	7,8	2,98	$7,8 \cdot 10^{-14}$
Bor	$5,8 \cdot 10^4$	4,5	$4,2 \cdot 10^{-13}$
Gallium	34	3,1	$9,2 \cdot 10^{-14}$
Indium	0,15	2,6	$9,2 \cdot 10^{-14}$
Phosphor	3,3	2,5	$5,9 \cdot 10^{-12}$
Arsen	2,1	2,4	$1,1 \cdot 10^{-11}$
Antimon	1,2	2,3	$2 \cdot 10^{-11}$
Wasserstoff	—	—	$5 \cdot 10^{-5}$
Helium	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,7	$3,4 \cdot 10^{-6}$
Lithium	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,51	$10^{-5}$
Zink	5	2,7	$10^{-12}$
Eisen	0,13	1,1	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Nickel	0,8	0,9	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Kupfer	—	—	etwa $3 \cdot 10^{-5}$
Silber	$4,4 \cdot 10^{-2}$	1	$9 \cdot 10^{-7}$
Gold	18	2,25	$5 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 12.3. Die Diffusionskoeffizienten  $D$  verschiedener Elemente im festen Germanium (nach [12.6; 12.12 bis 12.16])

Tabelle 12.4. Energieniveaus verschiedener Fremdstoffe in Germanium (nach [12.16; 12.17])

Element	Abstand der Energieniveaus vom Valenzband	Abstand der Energieniveaus vom Leitungsband
Lithium	—	0,0093 (D)
Kupfer	0,04 (A); 0,33 (A)	0,26 (A)
Silber	0,09 (A)	0,29 (A); 0,13 (A)
Gold	0,05 (D); 0,15 (A)	0,20 (A); 0,04 (A)
Zink	0,035 (A); 0,095 (A)	—
Cadmium	0,05 (A); 0,16 (A)	0,37 (A)
Mangan	0,16 (A)	0,37 (A)
Eisen	0,35 (A)	0,27 (A)
Kobalt	0,09 (D); 0,25 (A)	0,30 (A)
Nickel	0,23 (A)	0,30 (A)
Platin	0,04 (A)	0,20 (A)
Bor	0,010 (A)	—
Aluminium	0,010 (A)	—
Gallium	0,011 (A)	—
Indium	0,011 (A)	—
Thallium	0,01 (A)	—
Phosphor	—	0,012 (D)
Arsen	—	0,013 (D)
Antimon	—	0,0096 (D)

(A) Akzeptor; (D) Donator

$$\mu_n = 4,90 \cdot 10^7 T^{-1,66} [\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (12.1)$$

und die der Defektelektronen (Löcher) durch

$$\mu_p = 1,05 \cdot 10^9 T^{-2,33} [\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (12.2)$$

wiedergegeben [12.20]. Das Produkt der im Kristall vorhandenen Elektronen- und Löcherkonzentration

$$n p = 3,1 \cdot 10^{32} \cdot \exp(-0,785/k T) \quad (12.3)$$

ist ebenfalls temperaturabhängig und bekanntlich gleich dem Quadrat der Defektelektronen- bzw. der Elektronenkonzentration  $n_i^2$  im Falle der Eigenleitung bei der entsprechenden Temperatur.

Germanium hat bei 300 K ein relativ hohes Reflexionsvermögen im gesamten sichtbaren und ultraroten Spektralbereich. Im ultravioletten, im sichtbaren und im nahen ultraroten Wellenlängengebiet bis etwa  $1,5 \mu\text{m}$  zeigt Germanium eine kontinuierliche, sehr hohe Absorption. Bei etwa  $1,5 \mu\text{m}$  Wellenlänge fällt diese Fundamentalarabsorption des Grundgitters steil auf einen sehr kleinen Mindestwert ab (Absorptionskante) (Bild 12.3). Jenseits des Absorptionsminimums

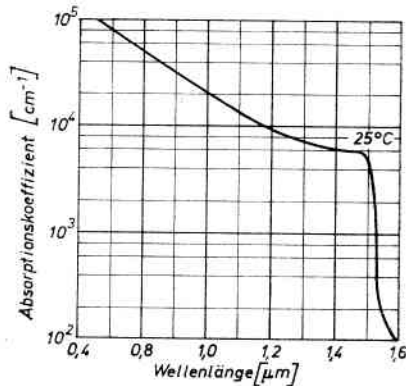


Bild 12.3. Absorptionskoeffizient von Germanium als Funktion der Wellenlänge (nach [12.20])

Tabelle 12.5. Physikalische Eigenschaften des schwach dotierten Germaniums (bei 300 K, wenn nicht anders vermerkt) (nach [12.1; 12.4; 12.22])

Eigenschaft	Wert	Maßeinheit
<i>Atomare Eigenschaften</i>		
Ordnungszahl	32	—
Atommasse	72,6	—
Häufigkeit der stabilen Isotope		
Ge70	20,45	%
Ge72	27,41	%
Ge73	7,77	%
Ge74	36,58	%
Ge76	7,79	%
<i>Elektronenkonfiguration</i>		
K-Schale	2	—
L-Schale	8	—
M-Schale	18	—
N-Schale	4	—
Atomdichte	$4,42 \cdot 10^{22}$	$\text{cm}^{-3}$
Kristallstruktur	Diamantgitter	
Gitterkonstante	$5,65754 \pm 0,00001$	$10^{-6} \text{ cm}$
Ionenradien		
Ge <sup>3+</sup>	0,73	$10^{-6} \text{ cm}$
Ge <sup>4+</sup>	0,44	$10^{-6} \text{ cm}$
Atomradius	1,22	$10^{-5} \text{ cm}$
<i>Thermische, mechanische und optische Eigenschaften</i>		
Dichte	$5,3234 \pm 0,0025$	$\text{g cm}^{-3}$
Schmelzpunkt	$937,0 \pm 0,6$	$^{\circ}\text{C}$
Siedepunkt	etwa 2800	$^{\circ}\text{C}$
Schmelzwärme	$4,647 \cdot 10^3 \pm 32,82$	$\text{J g}^{-1}$
Schmelzentropie	28,093	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Verdampfungswärme	$6,908 \cdot 10^3$	$\text{J g}^{-1}$
Spezifische Wärme	0,316	$\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit	0,599	$\text{J s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient	$+ 5,75 \cdot 10^{-6}$	$\text{K}^{-1}$
Volumenkompressibilität	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$\text{cm}^3 \text{ N}^{-1}$
Mohshärte	6,25	—
Elastizitätskonstanten		
C <sub>11</sub>	$12,88 \cdot 10^6$	$\text{N cm}^{-2}$
C <sub>44</sub>	$6,705 \cdot 10^6$	$\text{N cm}^{-2}$
C <sub>12</sub>	$4,825 \cdot 10^6$	$\text{N cm}^{-2}$
Torsionsmodul	$6,7 \cdot 10^6$	$\text{N cm}^{-2}$
Kompressionsmodul	$7,6 \cdot 10^6$	$\text{N cm}^{-2}$
Poisson-Zahl	0,272	—
Brechungsindex (6 $\mu\text{m}$ )	4,01	—

Tabelle 12.5 (Fortsetzung)

Eigenschaft	Wert	Maßeinheit
<i>Elektrische Eigenschaften</i>		
Breite der verbotenen Zone	0,67	eV
Breite (bei 0 K)	0,75	eV
Temperaturkoeffizient der Breite der verbotenen Zone	$-3,7 \cdot 10^{-4}$	eV K <sup>-1</sup>
Druckkoeffizient der Breite der verbotenen Zone	$+ (7,3 \pm 1,5) \cdot 10^{-11}$	eV Pa <sup>-1</sup>
Produkt $np = n_i^2$	$5,76 \cdot 10^{26}$	cm <sup>-6</sup>
Eigenleitungskonzentration $n_i$	$2,4 \cdot 10^{13}$	cm <sup>-3</sup>
Beweglichkeit		
Elektronen	$3900 \pm 100$	cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Defektelektronen	$1900 \pm 50$	cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit		
Elektronen	- 21,5	cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Defektelektronen	- 13,8	cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Austrittsarbeit (der Photoemission)	$4,8 \pm 0,1$	eV
Relative Dielektrizitätskonstante	$16,3 \pm 0,2$	—
Kritische Feldstärke		
Elektronen	900	V cm <sup>-1</sup>
Defektelektronen	1400	V cm <sup>-1</sup>
Diffusionskonstante der		
Elektronen	100,0	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Defektelektronen	48,7	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>

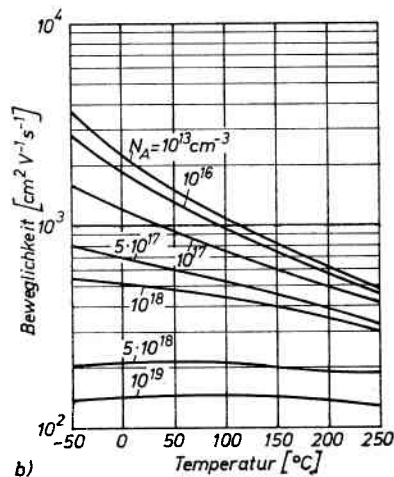
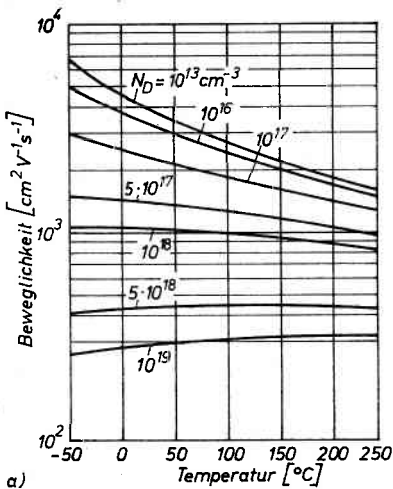


Bild 12.4. Abhängigkeit der Trägerbeweglichkeit von der Temperatur bei verschiedenen Trägerkonzentrationen (nach [12.20])

a) Elektronenbeweglichkeit bei verschiedener Donatorkonzentration    b) Defektelektronenbeweglichkeit bei verschiedenen Akzeptorkonzentrationen



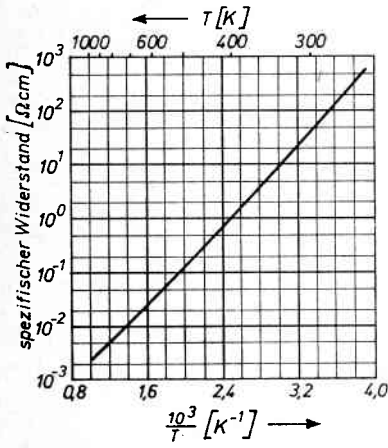


Bild 12.5. Spezifischer Widerstand eigenleitenden Germaniums in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur (nach [12.21])

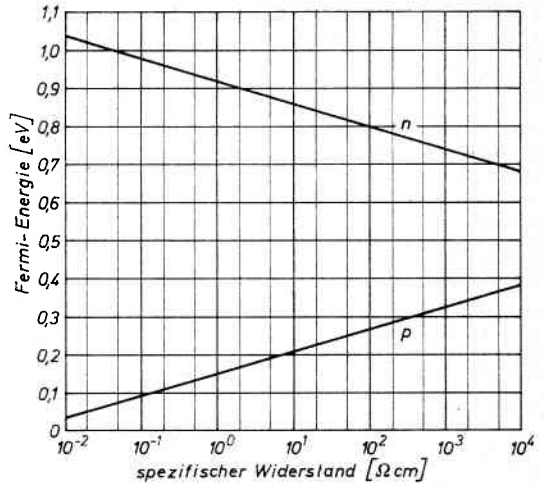


Bild 12.6. Fermi-Niveau als Funktion des spezifischen Widerstands von Germanium bei Raumtemperatur (nach [12.14])

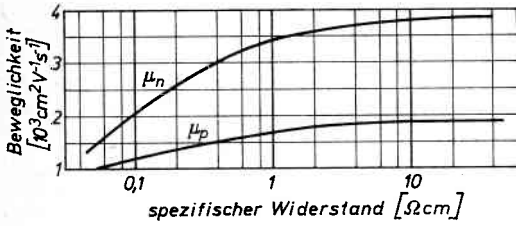


Bild 12.7. Driftbeweglichkeit als Funktion des spezifischen elektrischen Widerstands bei Raumtemperatur für Elektronen und Defektelektronen im Germanium (nach [12.23])

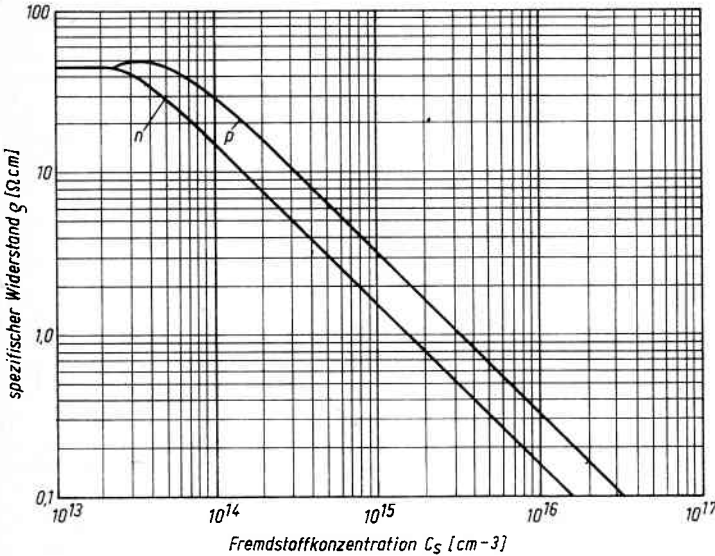


Bild 12.8. Darstellung des spezifischen elektrischen Widerstands von Germanium als Funktion der Dotierungskonzentration bei 300 K für n- und p-Leitung

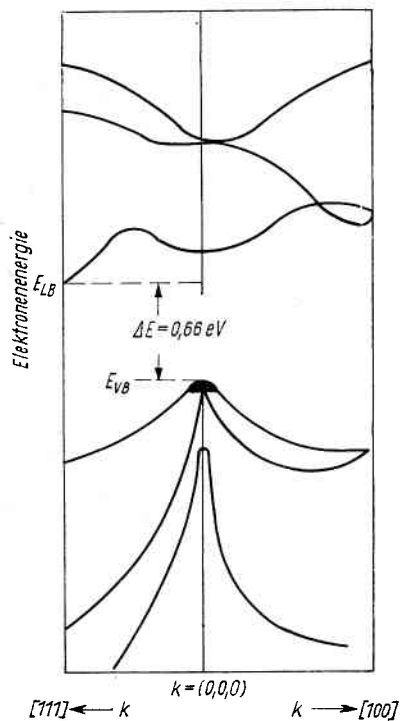


Bild 12.9. Bandstruktur des Germaniums (nach [12.24])

ist das Germanium für Wellenlängen größer als  $1,9 \mu\text{m}$  optisch gut durchlässig.

Die Lage der Absorptionskante hängt von der Zahl der freien Ladungsträger und damit von der Dotierungskonzentration ab. Eine Reihe anderer wichtiger Eigenschaften und Kennwerte des Germaniums sind in Tabelle 12.5 und in den Bildern 12.4 bis 12.8 angegeben.

Die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger beträgt in undotierten Germaniumeinkristallen mit guter struktureller Perfektion bis über  $2000 \mu\text{s}$ . Sie sinkt mit zunehmender Fremdstoffkonzentration und mit Vergrößerung der Versetzungsdichte. Die Lebensdauerverringering mit ansteigender Fremdstoffkonzentration wird außerdem noch von der Fremdstoffart beeinflusst. Bei Dotierungskonzentrationen der gebräuchlichen Elemente der III. und V. Gruppe des Periodensystems um  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  liegt die Lebensdauer in Germaniumeinkristallen mit einer Versetzungsdichte von  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  etwa bei  $10^2 \mu\text{s}$ . Durch Einbringen von speziellen metallischen Beimengungen (beispielsweise Kupfer, Nickel, Gold u. a.), die als Rekombinationszentren für die injizierten Ladungsträger wirken, kann die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger entsprechend der eingestellten Konzentration der Beimengungen auf das  $10^{-1}$ - bis  $10^{-3}$ fache verringert werden.

# Häufig verwendete Symbole und Abkürzungen

(Nach Empfehlungen der Internationalen Union für reine und angewandte Physik – Dokumentation U. I. P. 20 1978)

---

A	Atomgewicht	g	geometrieunabhängiger Abdampfkoeffizient
$A_0$	kritische Keimbildungsarbeit	g	normiertes Volumen
$A_H$	Hall-Koeffizient	H	Enthalpie
a	Kantenlänge	H	magnetische Feldstärke
a	Gitterkonstante	H	Höhe
B	Breite	h	Plancksche Konstante
$\mathbf{b}$	Burgersvektor	$h, k, l$	Millersche Indizes
$C_i$	Konzentration der Komponente i	$(h, k, l)$	Symbol für eine spezielle kristallographische Ebene
$C_L$	Konzentration im Flüssigen (in der Schmelze)	$\{h, k, l\}$	Symbol für alle einer bestimmten kristallographischen Ebene äquivalenten Ebenen
$C_n$	Konzentration nach dem n-ten Zonenzug	I	Stromstärke
$C_S$	Konzentration im Festen (im Kristall)	K	thermische Leitfähigkeit
$C_0$	Ausgangskonzentration	K	Gleichgewichtskonstante
$C_x$	Konzentration an der Stelle x	k	Boltzmann-Konstante
c	Konzentration	$k_z$	Wellenzahl
D	Diffusionskoeffizient	k	Verteilungs- oder Segregationskoeffizient
$D_L$	Diffusionskoeffizient im Flüssigen	$k_{\text{eff}}$	effektiver Verteilungskoeffizient
$D_S$	Diffusionskoeffizient im Festen	$k_0$	Gleichgewichtsverteilungskoeffizient
d	Netzebenenabstand	L	Loschmidtsche Zahl
d	Stab- bzw. Kristalldurchmesser	L	Länge
d	Dicke	L	Diffusionslänge
E	Elastizitätsmodul	l	Zonenlänge, Zonenhöhe
E	Energie	$l_e$	freie Weglänge der Elektronen
$E_g$	Abdampfkoeffizient	M	Molekulargewicht
$E_g$	Energiebandabstand	$m, m_e$	Elektronenmasse
e	Elementarladung	m	Steigung der Liquiduskurve
epd	Ätzgrubendichte	$[m, n, p]$	Symbol für eine spezielle kristallographische Richtung
F	Kraft	$\langle m, n, p \rangle$	Symbol für alle einer bestimmten kristallographischen Achse äquivalenten Richtungen
F	Fläche, Querschnittsfläche	$m_n^*$	effektive Elektronenmasse
f	Brennweite		
G	Gewicht		
$\Delta G$	freie Bildungsenthalpie (Reaktionsarbeit)		

---

$m_p^*$	effektive Defektelektronenmasse
$N$	Anzahl der Moleküle
$N$	Kompensationsgrad
$N_E$	Zustandsdichte
$n$	Konzentration der freien Ladungsträger
$n$	Zonenzahl
$n$	Konzentration der Elektronen
$p$	Konzentration der Defektelektronen
$n_i$	Inversions- (Eigenleitungs-) Dichte
$O$	Oberfläche
$P$	Leistung
$p$	Dampfdruck
$Q$	Wärmemenge
$R$	Widerstand
$R$	Gittervektor
$R$	Gaskonstante
$R_H$	Hallkonstante
$r$	Radius
$S$	Entropie
$s$	Spitzenabstand
$T$	Temperatur
$T_s$	Schmelztemperatur
$t$	Zeit
$U$	innere Energie
$u$	Segregations-Abdampfungskoeffizient
$V$	Volumen
$V_S$	Schmelz- und Schwimmriegelvolumen
$v_z$	Ziehgeschwindigkeit
$W$	Wahrscheinlichkeit
$W$	Arbeit
$X_M$	molare Festlöslichkeit
$X_i$	Konzentration der Komponente $i$ in Atom-%

$x$	Molenbruch
$\gamma_i$	Konzentration der Komponente $i$ in Gewichts-%
$\alpha$	Thermospannung je Kelvin
$\alpha$	linearer Ausdehnungskoeffizient
$\beta$	Neigungswinkel
$\Gamma$	minimalster Bandabstand bei gleichem Wellenzahlvektor
$\gamma$	Dichte
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\delta$	Interferenzordnungsanzahl
$\varepsilon$	spezifische Kantenenergie
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\eta$	Viskosität
$\eta$	Wirkungsgrad der Energieübertragung
$\vartheta$	Braggscher Winkel
$\Theta$	Reflexionswinkel
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda$	molekulare Verdampfungswärme
$\mu$	Permeabilität
$\mu_n$	Beweglichkeit der Elektronen
$\mu_p$	Beweglichkeit der Defektelektronen
$\nu$	Frequenz
$v_{dr}$	Driftgeschwindigkeit
$\varrho$	spezifischer elektrischer Widerstand
$\sigma$	spezifische elektrische Leitfähigkeit
$\sigma$	Normalspannung
$\tau$	Lebensdauer der Ladungsträger
$\tau$	Scherspannung
$\Phi$	Anlagerungsenergie
$\Delta\Phi$	Fehlorientierungswinkel
$\varphi$	Phasenwinkel