

# Halbleiterwerkstoffe

Von einem Autorenkollektiv

Herausgegeben von

Doz. Dr.-Ing. habil. Hans-Friedrich Hadamovsky

2., überarbeitete und erweiterte Auflage

Mit 283 Bildern und 45 Tabellen



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie

Leipzig 1972

Verzeichnis der wichtigsten Symbole und Abkürzungen 10

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| <b>1.</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>11</b> |
| <b>2.</b> | <b>Die physikalischen Grundlagen</b>                        | <b>13</b> |
| 2.1.      | Aufbau der Festkörper                                       | 13        |
| 2.1.1.    | Einteilung der Festkörper                                   | 13        |
| 2.1.2.    | Die Struktur des Atoms                                      | 13        |
| 2.1.3.    | Das Periodensystem der Elemente                             | 13        |
| 2.1.4.    | Freie Elektronen und freie Ionen                            | 14        |
| 2.1.5.    | Die Kristallbindungen                                       | 14        |
| 2.2.      | Das Bändermodell  | 15        |
| 2.2.1.    | Die elektrische Leitfähigkeit                               | 15        |
| 2.2.2.    | Die Energieniveaus der Elektronen                           | 15        |
| 2.2.3.    | Die Bandstruktur  | 17        |
| 2.2.4.    | Leitfähigkeit und Bändermodell                              | 18        |
| 2.2.5.    | Die Fermi-Dirac-Verteilung                                  | 19        |
| 2.2.6.    | Anwendung des Bändermodells                                 | 19        |
| 2.3.      | Die Eigenleitung  | 20        |
| 2.4.      | Die Störstellenleitung                                      | 21        |
| 2.5.      | Das Ohmsche Gesetz für Halbleiter                           | 23        |
| 2.6.      | Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit                    | 23        |
| 2.7.      | Die charakteristischen Halbleitereigenschaften              | 23        |
| 2.8.      | Die Halbleiterparameter                                     | 24        |
| <b>3.</b> | <b>Die Halbleiterbauelemente</b>                            | <b>26</b> |
| 3.1.      | Der Gleichrichtereffekt                                     | 26        |
| 3.2.      | Die Transistoreffekt  | 28        |
| 3.3.      | Die Einteilung der Halbleiterbauelemente                    | 29        |
| 3.3.1.    | Halbleiterbauelemente ohne <i>pn</i> -Übergang              | 29        |
| 3.3.2.    | Halbleiterbauelemente mit einem <i>pn</i> -Übergang         | 31        |
| 3.3.3.    | Halbleiterbauelemente mit zwei <i>pn</i> -Übergängen        | 36        |
| 3.3.4.    | Halbleiterbauelemente mit drei <i>pn</i> -Übergängen        | 43        |
| 3.3.5.    | Halbleiterbauelemente mit vier <i>pn</i> -Übergängen        | 47        |
| 3.3.6.    | Metall-Halbleiterbauelemente                                | 48        |
| 3.4.      | Mikroelektronische Bauelemente                              | 48        |
| <b>4.</b> | <b>Allgemeines zur Technologie der Halbleiterwerkstoffe</b> | <b>50</b> |
| 4.1.      | Anforderungen an den Halbleiterwerkstoff                    | 50        |
| 4.2.      | Die Grundzüge der Halbleiterwerkstofftechnologie            | 51        |
| <b>5.</b> | <b>Die Theorie des Zonenschmelzens</b>                      | <b>52</b> |
| 5.1.      | Die Segregation   | 52        |
| 5.1.1.    | Der Verteilungskoeffizient                                  | 52        |
| 5.1.2.    | Normalerstarung   | 53        |
| 5.1.3.    | Effektiver Verteilungskoeffizient                           | 54        |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 5.1.4.    | Verfahren zur <i>k</i> -Wert-Bestimmung  | 55         |
| 5.1.5.    | Zonenschmelzen mit nicht durchmischter Schmelze                                  | 57         |
| 5.1.6.    | Multizonenverteilung   | 57         |
| 5.1.7.    | Endverteilung  | 58         |
| 5.2.      | Die selektive Abdampfung   | 59         |
| 5.3.      | Die Rückdiffusion in der festen Phase  | 61         |
| <b>6.</b> | <b>Die Einkristallzüchtung</b>   | <b>62</b>  |
| 6.1.      | Kristallografische Begriffe  | 62         |
| 6.1.1.    | Der Aufbau der Kristalle, die Kristallsysteme                                    | 62         |
| 6.1.2.    | Flächen und Richtungen im Kristallgitter   | 63         |
| 6.2.      | Theoretische Grundlagen des Kristallwachstums                                    | 64         |
| 6.2.1.    | Die spontane Bildung von Keimen  | 65         |
| 6.2.1.1.  | Keimbildung in der Dampfphase  | 65         |
| 6.2.1.2.  | Keimbildung in der Schmelze  | 67         |
| 6.2.1.3.  | Heterogene Keimbildung   | 68         |
| 6.2.2.    | Das Einkristallwachstum  | 68         |
| 6.2.2.1.  | Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit   | 68         |
| 6.2.2.2.  | Theorie des Kristallwachstums nach Volmer  | 69         |
| 6.2.2.3.  | Molekular-kinetische Theorie des Kristallwachstums                               | 70         |
| 6.2.2.4.  | Der Einfluß der Realstruktur auf das Kristallwachstum                            | 72         |
| 6.2.2.5.  | Kristallisation aus einer Schmelze   | 72         |
| 6.2.2.6.  | Einfluß von gelösten Fremdstoffen auf die Kristallisation aus der Schmelze       | 74         |
| 6.2.2.7.  | Dendritisches Wachstum   | 76         |
| 6.3.      | Verfahren zur Züchtung von Einkristallen aus der Schmelze                        | 80         |
| 6.3.1.    | Allgemeine Gesichtspunkte zur Züchtung von Halbleiterkristallen aus der Schmelze | 80         |
| 6.3.2.    | Verfahren der gerichteten Erstarrung   | 82         |
| 6.3.3.    | Ziehverfahren nach Czochralski   | 82         |
| 6.3.4.    | Das Schwimmtiegelverfahren   | 87         |
| 6.3.5.    | Zonenschmelzverfahren (zone-leveling)  | 88         |
| 6.3.6.    | Das Temperaturgradient-Zonenschmelzen  | 90         |
| 6.3.7.    | Die tiegelfreie Einkristallzüchtung (floating zone technique)                    | 91         |
| 6.3.8.    | Verfahren zur Züchtung von bändchenförmigen Halbleiterkristallen                 | 95         |
| <b>7.</b> | <b>Epitaxie</b>  | <b>97</b>  |
| 7.1.      | Die technische Bedeutung   | 97         |
| 7.2.      | Bemerkungen zur Epitaxie   | 97         |
| 7.3.      | Bemerkungen zum Schichtwachstum  | 98         |
| 7.4.      | Darstellung von Epitaxieschichten  | 99         |
| 7.4.1.    | Vorbemerkung   | 99         |
| 7.4.2.    | Epitaxie der Elementhalbleiter   | 100        |
| 7.4.3.    | Epitaxie von IIIIV-Verbindungshalbleitern  | 101        |
| 7.4.4.    | GaAs-Epitaxie  | 102        |
| 7.4.4.1.  | Hochvakuumeptitaxie  | 103        |
| 7.4.4.2.  | Ionenstrahlerstäubung  | 104        |
| 7.4.4.3.  | Transportreaktionen  | 105        |
| 7.4.4.4.  | Pyrolyse   | 108        |
| 7.4.4.5.  | Liquidepitaxie   | 109        |
| <b>8.</b> | <b>Realstruktur</b>  | <b>111</b> |
| 8.1.      | Einleitung (Idealkristall-Realstruktur)  | 111        |
| 8.2.      | Baufehlersystematik  | 111        |
| 8.3.      | Beschreibung der wesentlichsten Kristallbaufehler                                | 111        |
| 8.3.1.    | Punktdefekte (Nulldimensionale Baufehler)  | 112        |
| 8.3.2.    | Liniendefekte (Eindimensionale Baufehler)  | 113        |
| 8.3.3.    | Flächendefekte (Zweidimensionale Baufehler)                                      | 113        |
| 8.3.4.    | Volumendefekte (Dreidimensionale Baufehler)                                      | 114        |
| 8.4.      | Wechselwirkungen der Kristallbaufehler   | 114        |
| 8.4.1.    | Wechselwirkungen der Versetzungen untereinander                                  | 114        |
| 8.4.2.    | Wechselwirkungen von Versetzungen mit nulldimensionalen Baufehlern               | 115        |

|            |  |            |            |  |            |
|------------|--|------------|------------|--|------------|
| 8.5.       | Einfluß der Strukturdefekte auf die Kristalleigenschaften . . . . .  | 116        | 11.6.2.    | Das tiegelfreie Zonenschmelzen . . . . .   | 186        |
| 8.5.1.     | Beeinflussung durch plastische Deformation . . . . .   | 116        | 11.6.3.    | Das Zonenschmelzverfahren des Bors . . . . .   | 186        |
| 8.5.2.     | Beeinflussung durch Abschrecken von hohen Temperaturen . . . . .   | 117        | 11.6.4.    | Das Zonenschmelzverhalten des Phosphors . . . . .  | 187        |
| 8.5.3.     | Beeinflussung durch Teilchenstrahlung . . . . .  | 117        | 11.6.4.1.  | Experimentelle Werte . . . . .   | 187        |
| 8.6.       | Untersuchungsmethoden für Strukturdefekte . . . . .  | 117        | 11.6.4.2.  | Die Theorie der Phosphorentfernung . . . . .   | 188        |
|            |  |            | 11.6.4.3.  | Verfahren zur Ermittlung der notwendigen Zonenanzahl . . . . .                               | 192        |
| <b>9.</b>  | <b>Die elektrische Messung der Kristallparameter</b> . . . . .   | <b>119</b> | 11.6.4.4.  | Das Zonenschmelzverfahren dicker Stäbe . . . . .   | 193        |
| 9.1.       | Routineverfahren der Produktionskontrolle . . . . .  | 120        | 11.6.5.    | Das Verhalten der Elemente Kupfer, Gold und Eisen . . . . .                                  | 193        |
| 9.1.1.     | Routinemessverfahren des Widerstandes bei Raumtemperatur . . . . .   | 120        | 11.6.6.    | Angaben zur Entfernbarkeit . . . . .   | 195        |
| 9.1.2.     | Meßmethoden des Widerstandes bei Raumtemperatur am kompakten Kristall . . . . .  | 120        | 11.6.7.    | Einschätzung zur Entfernbarkeit der Verunreinigungen . . . . .                               | 195        |
| 9.1.3.     | Bestimmung des Leitungstyps . . . . .  | 123        | 11.7.      | Die Einkristallzüchtung . . . . .  | 196        |
| 9.1.4.     | Routinemäßige Bestimmung der Lebensdauer der Nichtgleichgewichtsträger bei Raumtemperatur . . . . .  | 126        | 11.7.1.    | Das Czochralski-Verfahren . . . . .  | 196        |
| 9.2.       | Laborverfahren und genaue Bestimmungsmethoden . . . . .  | 127        | 11.7.1.1.  | Der Anwachsvorgang . . . . .   | 196        |
| 9.2.1.     | Messung der Temperaturabhängigkeit und des Halleffektes an speziellen Proben zur Ermittlung der leitfähigkeitsaktiven Störstellenkonzentration . . . . . | 127        | 11.7.1.2.  | Der Züchtungsprozeß . . . . .  | 197        |
| 9.2.2.     | Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration an hochdotierten Materialien aus dem Reflexionsvermögen im ultraroten Spektralbereich . . . . .                | 129        | 11.7.1.3.  | Einfluß der Züchtungsparameter auf die Kristallstruktur . . . . .                            | 198        |
| 9.2.3.     | Inhomogenitätsmessungen . . . . .  | 130        | 11.7.1.4.  | Die Umgebungsatmosphäre . . . . .  | 199        |
| 9.2.4.     | Optische Absorption als Methode zum Störstellennachweis . . . . .  | 130        | 11.7.1.5.  | Das Tiegelmateriale . . . . .  | 199        |
| 9.2.5.     | Ermittlung der Konzentration der Rekombinationszentren aus der Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer der Minoritätsträger . . . . .                     | 131        | 11.7.1.6.  | Die Dotierung . . . . .  | 199        |
|            |  |            | 11.7.1.7.  | Die Czochralski-Ziehmaschinen . . . . .  | 201        |
| <b>10.</b> | <b>Germanium</b> . . . . .   | <b>132</b> | 11.7.1.8.  | Siliziumbänder . . . . .   | 202        |
| 10.1.      | Technische Bedeutung, Vorkommen und Gewinnung . . . . .  | 132        | 11.7.2.    | Die tiegelfreie Einkristallzüchtung (floating zone technique) . . . . .                      | 202        |
| 10.2.      | Chemische Eigenschaften des Germaniums . . . . .   | 134        | 11.7.2.1.  | Der Kristallzüchtungsprozeß . . . . .  | 203        |
| 10.3.      | Großtechnische Gewinnung des Germaniums durch Reduktion des Germaniumdioxids . . . . .   | 135        | 11.7.2.2.  | Einfluß verschiedener Parameter auf die Kristallstruktur . . . . .                           | 203        |
| 10.4.      | Physikalische Eigenschaften des Germaniums . . . . .   | 137        | 11.7.2.3.  | Die Dotierungsverfahren . . . . .  | 206        |
| 10.5.      | Physikalische Reinigung von Germanium . . . . .  | 141        | 11.7.2.4.  | Die Apparaturen zum tiegelfreien Schmelzen . . . . .   | 208        |
| 10.5.1.    | Horizontale Zonenreinigung . . . . .   | 144        | 11.8.      | Stand und Fortschritte der Siliziumtechnik . . . . .   | 211        |
| 10.5.2.    | Zur tiegellosen Zonenreinigung beim Germanium . . . . .  | 148        | 11.9.      | Binäre Zustandsschaubilder . . . . .   | 212        |
| 10.6.      | Züchtungsverfahren für Germaniumeinkristalle . . . . .   | 148        |            |  |            |
| 10.6.1.    | Dotierungselemente und Dotierungsmethoden . . . . .  | 149        | <b>12.</b> | <b>AlIIBV-Verbindungen</b> . . . . .   | <b>218</b> |
| 10.6.2.    | Zum Czochralski-Verfahren . . . . .  | 152        | 12.1.      | Einführung . . . . .   | 218        |
| 10.6.3.    | Die Züchtung versetzungsfreier Germaniumkristalle . . . . .  | 157        | 12.2.      | Kristallografische Besonderheiten der AlIIBV-Verbindungen . . . . .                          | 219        |
| 10.6.4.    | Die Schwimmtiegeltechnik . . . . .   | 159        | 12.3.      | Präparative Besonderheiten bei halbleitenden Verbindungen . . . . .                          | 221        |
| 10.6.5.    | Die Zonenschmelztechnik (zone-leveling) . . . . .  | 160        | 12.3.1.    | Verfahren zur Verarbeitung von halbleitenden Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck . . . . . | 221        |
| 10.6.6.    | Zur Herstellung hochdotierter Germaniumkristalle . . . . .   | 163        | 12.3.2.    | Verfahren zur Verarbeitung von halbleitenden Verbindungen mit mäßigem Dampfdruck . . . . .   | 221        |
| 10.6.7.    | Dotierungsinhomogenitäten . . . . .  | 165        | 12.3.2.1.  | Bridgman-Verfahren . . . . .   | 222        |
| 10.7.      | Zur Züchtung von Kristallen mit spezieller äußerer Form . . . . .  | 170        | 12.3.2.2.  | Horizontales Zonenschmelzverfahren . . . . .   | 223        |
| 10.8.      | Bandstruktur und binäre Zustandsschaubilder . . . . .  | 172        | 12.3.2.3.  | Vertikales Zonenschmelzverfahren . . . . .   | 223        |
|            |  |            | 12.3.2.4.  | Czochralski-Verfahren mit Magnetkopplung . . . . .   | 224        |
| <b>11.</b> | <b>Silizium</b> . . . . .  | <b>173</b> | 12.3.2.5.  | Czochralski-Verfahren mit Flüssigkeitsdichtung . . . . .                                     | 225        |
| 11.1.      | Technische Bedeutung und Vorkommen . . . . .   | 173        | 12.3.2.6.  | Czochralski-Verfahren mit Druckkompensation . . . . .  | 225        |
| 11.2.      | Siliziumqualitäten . . . . .   | 173        | 12.3.2.7.  | Czochralski-Verfahren mit Abdeckmittel . . . . .   | 227        |
| 11.3.      | Herstellung des technischen Siliziums . . . . .  | 173        | 12.3.3.    | Verfahren zur Verarbeitung von halbleitenden Verbindungen mit hohem Dampfdruck . . . . .     | 227        |
| 11.4.      | Chemische Darstellung des Reinsiliziums . . . . .  | 174        | 12.4.      | Borverbindungen . . . . .  | 228        |
| 11.5.      | Eigenschaften des Siliziums . . . . .  | 176        | 12.5.      | Aluminiumverbindungen . . . . .  | 229        |
| 11.5.1.    | Chemische Eigenschaften . . . . .  | 176        | 12.6.      | Galliumverbindungen . . . . .  | 230        |
| 11.5.2.    | Physikalische Eigenschaften . . . . .  | 176        | 12.6.1.    | Galliumnitrid . . . . .  | 230        |
| 11.5.3.    | Fremdstoffe im Silizium . . . . .  | 178        | 12.6.2.    | Galliumphosphid . . . . .  | 230        |
| 11.6.      | Die physikalische Hochreinigung . . . . .  | 185        | 12.6.2.1.  | Bedeutung des Galliumphosphids . . . . .   | 230        |
| 11.6.1.    | Die Notwendigkeit der physikalischen Hochreinigung . . . . .   | 185        | 12.6.2.2.  | Herstellung des Galliumphosphids . . . . .   | 230        |
|            |  |            | 12.6.2.3.  | Einkristallzüchtung beim GaP . . . . .   | 231        |
|            |  |            | 12.6.2.4.  | Strukturprüfung an GaP-Einkristallen . . . . .   | 232        |
|            |  |            | 12.6.3.    | Galliumarsenid . . . . .   | 232        |
|            |  |            | 12.6.3.1.  | Bedeutung des Galliumarsenids . . . . .  | 232        |
|            |  |            | 12.6.3.2.  | Herstellung des Galliumarsenids . . . . .  | 232        |
|            |  |            | 12.6.3.3.  | Zonenreinigung des Galliumarsenids . . . . .   | 234        |
|            |  |            | 12.6.3.4.  | Strukturprüfung an GaAs-Einkristallen . . . . .  | 234        |
|            |  |            | 12.6.3.5.  | Messung der elektrischen Parameter . . . . .   | 234        |
|            |  |            | 12.6.3.6.  | Bandstruktur und effektive Masse . . . . .   | 234        |

