

# **Werkstoffe der Mikrosystemtechnik**

## Vorlesung 6. Semester - Mechatronik

Sven Richter (*mail at svenrichter.de*)

8.04.2005 - 6.05.2005

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>3</b>
1.1	Bindungen . . . . .	3
1.1.1	Atombindung - kovalente Bindung . . . . .	3
1.1.2	Ionenbindung . . . . .	4
1.1.3	Metallbindung . . . . .	4
1.1.4	Van-der-Waals-Bindung . . . . .	4
1.2	Physikalische Hochreinigung . . . . .	6
1.2.1	Allgemein . . . . .	6
1.2.2	Segregation . . . . .	6
1.3	Übergang in den festen Zustand . . . . .	9
1.3.1	Allgemein . . . . .	9
1.3.2	Keimbildung . . . . .	9
1.3.3	Keimwachstum . . . . .	10
1.4	Verfahren zur Herstellung von Einkristallen . . . . .	12
1.4.1	BRIDGEMAN-Verfahren . . . . .	12
1.4.2	CZOCHRALSKI-Verfahren . . . . .	12
1.4.3	ZONENSCHMELZEN . . . . .	12
1.5	Glaszustand . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Gegenüberstellung Leiter - Halbleiter - Isolator - optoelektronischer Werkstoff</b>	<b>15</b>
2.1	Allgemein . . . . .	15
2.2	Bändermodell . . . . .	15
2.3	Leiterwerkstoffe . . . . .	17
2.4	Halbleiter-Werkstoffe . . . . .	19
2.5	Isolationswerkstoffe . . . . .	21

# 1 Physikalische Grundlagen

## 1.1 Bindungen

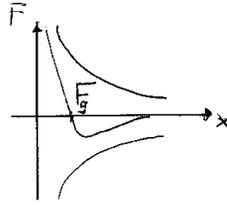


Abbildung 1: Abstand Kraft Abhängigkeit

Ab einem bestimmten Punkt  $\rightarrow$  wenn 2 Teilchen in direkte Nähe gebracht werden ist der Abstand so das die abstoßenden und anziehenden Kräfte im Gleichgewicht sind.

- Atombindungen
  - Ionenbindungen
  - Metallbindungen
- } Hauptvalenzbindungen
- Van-der-Waals-Bindungen
  - Wasserstoff-Brücken-Bindung
- } Nebervalenzbindung

### 1.1.1 Atombindung - kovalente Bindung

Grundlage ist die Überlappung von Elektronenorbitalen  $\rightarrow$  die Elektronen gehören zu beiden Atomen.

**Beispiel:**  $O_2 \rightarrow$  je 6 Valenzelektronen,  $2e^-$  gemeinsam genutzt (Edelgass ähnliche Konfiguration)



**Eigenschaften:**

**mechanisch** hart und spröde (die Winkel müssen erhalten bleiben)

**elektrisch** nicht leitend (Isolatoren bis Halbleiter)

**optisch** wellenlängenabhängige Absorption bzw. Transmission

C-C-Bindung:  $347 \frac{kJ}{mol}$       Si-Si-Bindung:  $176 \frac{kJ}{mol}$

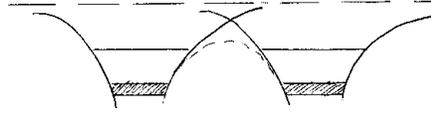
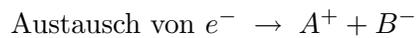


Abbildung 2: Potentialtöpfe

### 1.1.2 Ionenbindung

Resultiert nicht aus gemeinsamer Nutzung  $\rightarrow$  ein Atom wird ein positiv geladenes *ION* und eines ein negativ geladenes *ION*. Dadurch entsteht eine elektrostatische Anziehung.



#### Eigenschaften:

**mechanisch** hart und spröde

**elektrisch** Isolatoren (Ionenleitung ist unter Umständen möglich)

**optisch** eher transparent

$$\text{N-Cl: } 410 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

### 1.1.3 Metallbindung

Valenz  $e^-$  werden Festkörper zur gemeinsamen „Nutzung“ abgegeben  $\rightarrow$  F: elektrost.  $e^-$ -Gas und pos. Atomrümpfe

#### Eigenschaften:

**mechanisch** gut verformbar

**elektrisch** sehr gut leitend (Abbildung 3)

**optisch** Licht wird absorbiert bzw. reflektiert

$$\text{Li-Li: } 111 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

### 1.1.4 Van-der-Waals-Bindung

Durch bilden von Dipolen bilden sich Wechselwirkungen welche Bindungen aufbauen können.

$$\text{Dipolwechselwirkungen} = \text{Van-der-Waals-Bindungen} \leq 25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

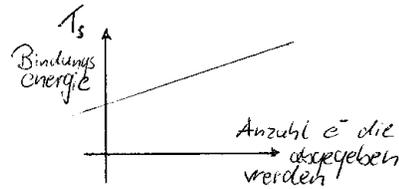


Abbildung 3: Bindungsenergie in Abhängigkeit abgegebener  $e^-$

**Beispiel - Wasserstoff** Das Elektron des Wasserstoff-Atoms wird von einem Bindungspartner aufgenommen. Ein Proton bildet den Gegenpol.

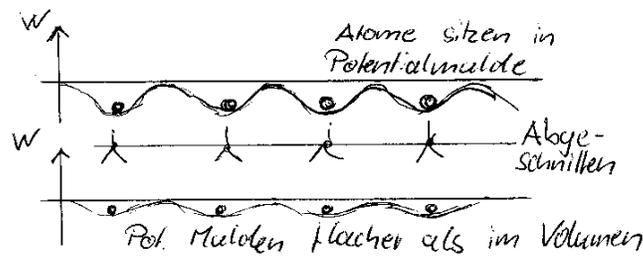


Abbildung 4: Oberfläche

**Oberfläche (Abbildung 4) ist**

- sehr reaktiv (Bsp. Oxidbildung bei Metallarten)
- $\uparrow$  Oberflächendiffusion (da Potentialmulden flacher)
- durch ungesättigte Bindungen entstehen Oberflächenspannungen

## 1.2 Physikalische Hochreinigung

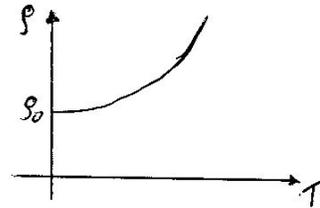
### 1.2.1 Allgemein

- Warum hochrein?** → Verboten Zone für  $e^-$   
→ mind. Potential für Valenz - Leitungsband Sprung  
→ Fremdstoffe verändern die Bandstruktur → vllt. ungewünscht

**Generations-Rekombinationsrate:** Si bei Raumtemp  $1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$   $\left( \frac{\text{Ladungsträger}}{\text{cm}^3} \right)$   
(→ Grund für Nichteinsatzbarkeit von Si in Motorgegend → ab  $150^\circ\text{C}$   
Rekombinations-Rate  $\uparrow\uparrow\uparrow$ )

→ Si  $5 \cdot 10^{22}$  Atome  $\cdot \text{ cm}^{-3}$

$$\rho = \rho_0 + \rho(T)$$



$\rho_0$  - chem. Reinheit

Abbildung 5: Leitfähigkeit

- SN - Reinheit → 99.998 ... 1 (→ techn. Mat. meist nur 2N)  
→ Reinheitsanforderung für Bond-Drähte → Unreinheiten können Halbleiter-Eigenschaften zerstören (HL-Killer: Schwermetalle, Bsp.: Blei und Gold)  
→ Vorprozess (Bsp.: phys. Reinheit) → *chem. Reinigung* → Destillation  
→ Verdampfen → Kühltürme  $f(\text{Temp}/\text{Höhe})$  → Fraktionieren

### 1.2.2 Segregation

**Voraussetzung:**  $\sim 99,9\%$ ige Reinheit

**Betrachtung:** ganz linke Seite im Zustandsdiagramm (vereinfacht)

$$k = \frac{x^S}{x^L} < 1$$

- $k$  - Verteilungskoeffizient  
 $\frac{x^S}{x^L}$  - müssen zu einer Temperatur gehören  
< - Reinigung der festen Bestandteile

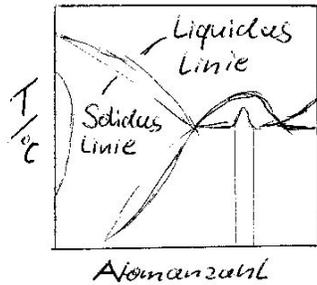


Abbildung 6: Zustandsdiagramm  
m% Silicon

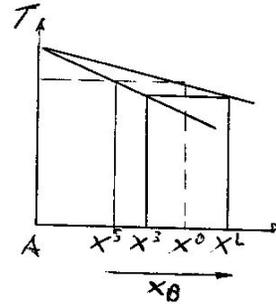


Abbildung 7: T-A-Diagramm

- Nachbaratome eines Stoffes lassen sich meist schlecht herausdestillieren
- Nachbaratome werden beim Segregieren auch schlecht gefiltert (aber die Halbleiter-Killer bei Si werden gefiltert → positiv)

**Normalerstarrung (Abbildung 8)**

- keine Diffusion durch Phasengrenze
- ständig Durchmischung/Diffusion der flüssigen Phase
- Konvektion in L

**Konvektion** Bewegung von vielen Teilchen

**Diffusion** Bewegung eines Teilchens unabhängig vom Rest

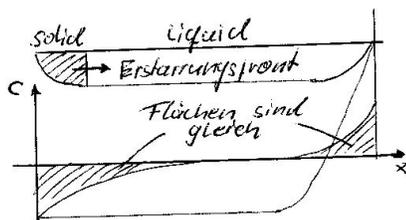


Abbildung 8: Normalerstarrung

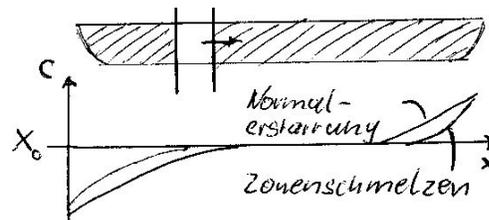


Abbildung 9: Zonenschmelzen

**Zonenschmelzen (Abbildung 9)** → Verunreinigen werden weggeschnitten und nochmal eingeschmolzen  $X^S = X^O(1 - (1 - k)e^{-\frac{kx}{e}})$

- n-mal Zonenschmelzen durchführen
- Verunreinigungen sammeln sich auf einer Seite

**techn. Prozess** findet unter Schutzgass oder Vakuum statt.

**selektives Abdampfen** → Verdampfungstemp. ist stark vom Umgebungsdruck abhängig.

$T_{\text{Verdampfung}} \leq T_{\text{Schmelz}}(A) \rightarrow$  dampfen aus Schmelze aus  
 $T_{\text{Verdampfung}}(P)$

## 1.3 Übergang in den festen Zustand

### 1.3.1 Allgemein

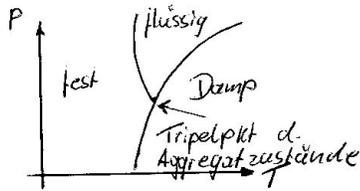


Abbildung 10: Aggregatzustände

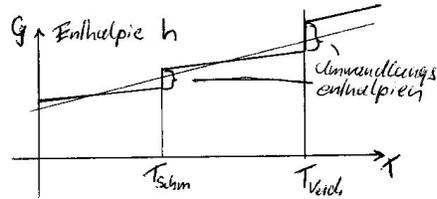


Abbildung 11: Enthalpie

**Enthalpie - h** Beschreibungsform der Energie bei konst. Druck  
**GIBBSsche Freie Enthalpie G**

$$G = H - TS \quad (1)$$

**Entropie - S** Grad der inneren Unordnung

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2)$$

### 1.3.2 Keimbildung

- bei der Keimbildung wird Energie frei
- Keimbildung bringt eine Oberflächenbildung
  - Grenzbildung ← braucht Energie
  - Wechselspiel zwischen Energie frei werden und -aufnehmen

$$\Delta G = \overbrace{\Delta G_{Vol}}^{\text{Volumenbild}} + \overbrace{\Delta G_{GF}}^{\text{Grenzflächenbild}} \frac{d(\Delta G)}{dr} \neq 0 \quad (3)$$

$$\Delta G = - \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^3}_{*1} \underbrace{\Delta g_v}_{*2} + \underbrace{4\pi r^2}_{*3} \underbrace{\gamma}_{*4} \quad (4)$$

- \*<sup>1</sup> Kugelvolumen
- \*<sup>2</sup> spez. Volumenbildenthalpie
- \*<sup>3</sup> Kugeloberfläche
- \*<sup>4</sup> Oberflächenspannung

Gleichung 3 + Gleichung 4

$$\text{kritischer Keimradius: } r_k = \frac{2Y_{HL}}{\Delta g_V}$$

$$\Delta g_V = \frac{\overbrace{\Delta H_{Schmelz}}^{*1}}{T_{Schmelz}} \underbrace{\Delta T}_{*2}$$

\*<sup>1</sup> spez. Entropie der Schmelze

\*<sup>2</sup> Unterkühlung

→ Abkühlungsgeschwindigkeit bedingt Gefügeaufbau

- feinkristallines Gefüge (schnell Abkühlen)
- große grobkristalline Gefügelangzeitige Abkühlung

$r_k$ in nm	Al	Cu	Su (Zinn)
Element	1,11	1,06	1,36

Tabelle 1: Beispiel

→ Durchmesser in der Größenordnung von ca. 10 Atomen

### 1.3.3 Keimwachstum

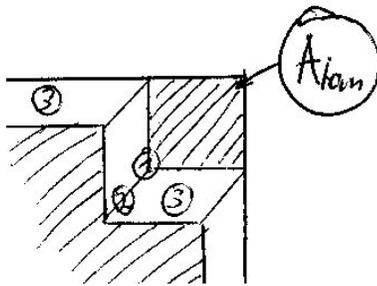


Abbildung 12: Keimwachstum

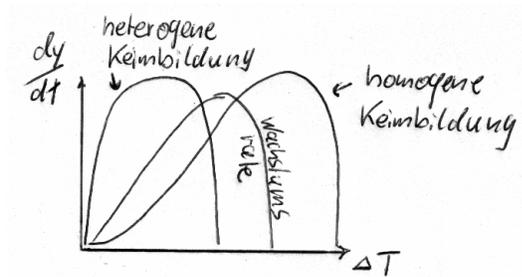


Abbildung 13: Keimbildung

Abbildung 12: größter Energie-Gewinn 1 → 2 → 3  
 → stufenförmiges Wachstum (→ je nach Energetisch günstigen Standpunkt-  
 werden werden Plätze 1 → 3 besetzt)

Die heterogene Keimbildung ist leichter zu realisieren als die homogene Keimbildung. Mit Hilfe des Diagramms (Abbildung 13) kann je nach Einsatzzweck die Schichtmorphologie eingestellt werden.

- schnelles Wachstum → grobes Gefüge
- langsames Wachstum → sehr feines Gefüge

## 1.4 Verfahren zur Herstellung von Einkristallen

### 1.4.1 BRIDGEMAN-Verfahren

entspricht der Normalerstarrung + Einkristall-Start durch Anschneiden eines Keimes oder "dünnes Ende"

**Nachteile:** Schmelze im Tiegel → Verunreinigungen + Strukturfehler

**Vorteile:**

- Kostengünstig
- schnell
- kein großer Aufwand

### 1.4.2 CZOCHRALSKI-Verfahren

- noch keine tiegelfreies Verfahren
- Schmelze im Tiegel → Verunreinigungen aber Kristall wächst frei → Versetzungsdichte ↓

**Impfkristall** Einkristall von dem die Orientierung bekannt ist (Orientierung zum Beispiel über Röntgenmethoden bestimmen)

**Vorgehen:**

- im Tiegel Schmelze herstellen
- Impfkristall in Schmelze (Nanometer)
- am Impfkristall nach oben ziehen (dabei drehen)
- die Geschwindigkeit des Ziehens bestimmt den Durchmesser

### 1.4.3 ZONENSCHMELZEN

- der Kristall wächst v"ollig frei "tiegelfrei" (siehe Hochreinigung in Kapitel 1.2)
- der Kristall wird in einem begrenzten Bereich geschmolzen (Oberflächenspannung hält das zusammen)
- nahezu perfekter Kristall

**VERNEUILLE - für hochschmelzende Materialien:** Pulver auf Einkristalle + Knallgas-Flamme

**Flüssigphasenepitaxie** Abscheidung aus Lösung. Das aufwachsende Kristallgitter muss sich an der vorhandenen Unterlage orientieren, Funktioniert nur für dünne Schichten. Für unterschiedliche Materialien (Bsp: Piezo-Werkstoffe,)

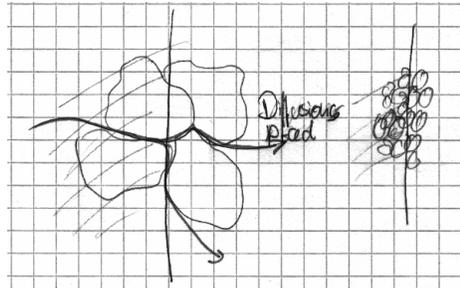


Abbildung 14: Schichtstruktur

### Nanokristalline bis amorphe Schichtstruktur

- gut strukturierbar (Bild 14) (bei feineren Körnern leichter zu teilen)
- besondere Diffusions-Eigenschaften (Amorphe Schichten sehr gut als Diffusionsbarriere geeignet)
- besondere mechanische Eigenschaften
- schlechtere elektr. Leitfähigkeit (Abwägen)

### 1.5 Glaszustand

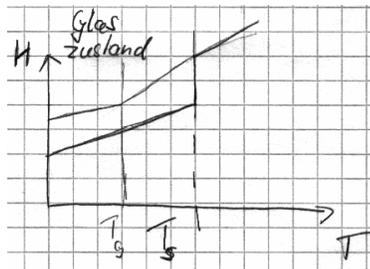


Abbildung 15: Temp.-Enthalpie

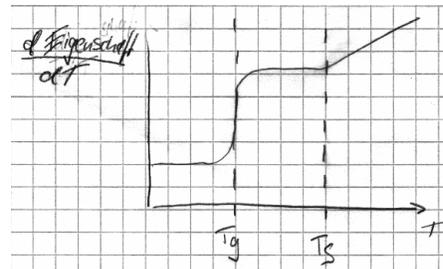


Abbildung 16: Temp.-Eigenschaft

- $H$  - Enthalpie  
 $T_S$  - Schmelztemperatur  
 $T_G$  - Glastemperatur

**Problem:** der feste Zustand ist energetisch günstiger für den Werkstoff.  
(Meisten Werkstoffe fallen sehr leicht aus dem Glaszustand)

## 2 Gegenüberstellung Leiter - Halbleiter - Isolator - optoelektronischer Werkstoff

### 2.1 Allgemein

Willkürliche Einteilung vom elektrotechnischem Standpunkt aus.

### 2.2 Bändermodell

Wenn Platz besetzt (also Energieniveau) muss das Elektron woanders hin (PAULI) da 2 Elektronen nicht das gleiche Energieniveau haben dürfen → daher entstehen mehrere Bänder.

$$e^- \rightarrow \text{eine Welle } \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$$

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$W_{kin} = \frac{m}{2}v^2, \quad p = m * v = \hbar * k$$

$$W_{kin} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

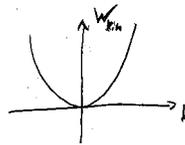


Abbildung 17:  $W_{kin}$ -Temperatur Diagramm

Schrödinger-Gl.

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + W_p(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = W_n \Psi(\vec{r})$$

$W_p(\vec{r}) \rightarrow$  period. Gitterpotential  $\rightarrow$  Unstetigkeiten  $k = n \frac{\pi}{n}$

**Si**

- es muss zusätzlich Photon anregen .. verliert Energie kann gap besetzen
- direkte Weg zum besetzen in anderer Raumrichtung
- direkter Halbleiter

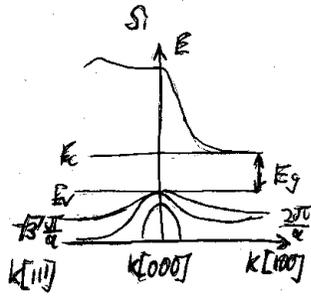


Abbildung 18: Silizium

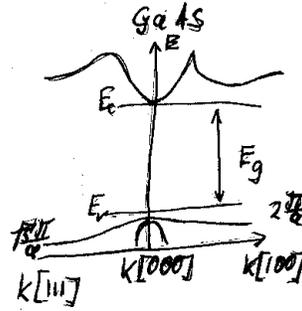


Abbildung 19: Gallium-Arsenid

### GaAs

- indirekter Halbleiter

→wichtig für optoelektrische Bauelemente

## 2.3 Leiterwerkstoffe

Das Bändermodell hat keine „verbotenen“ Bereiche, bis  $E_F$  (Fermi-Energie) alle Zustände besetzt

**T-Abhängigkeit der Leitfähigkeit** FERMI-DIRAC-Statistik gilt für alle Teilchen die einen Spin haben (Fermionen)

$$W(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}}$$

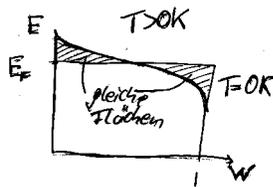


Abbildung 20: E-W Diagramm

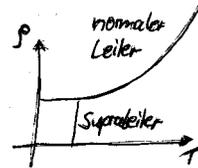


Abbildung 21: Leitfähigkeit Temperatur

Die Energie weicht nicht so stark von der Kastenfunktion ab wie in Abbildung ?? dargestellt.

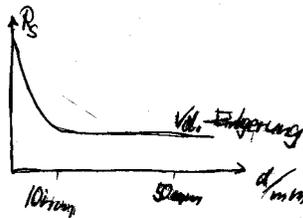


Abbildung 22: spezifischer Widerstand

**Warum nimmt der spezifische Widerstand von Leitern mit steigender Temperatur zu (Abbildung 22)?** Ursache: thermische Schwingung der Gitteratome

**Supraleiter** zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin treten miteinander in Beziehung .. sind sehr nah. Temp. ist sehr gering .. das Elektronenpaar bewegt sich ohne Störung durchs Gitter

$$\rho = \rho_0 + \rho(T)$$

$\rho(T)$  - bei klein  $T \sim T^S$   
 $\rho_0$  - chem.-phys. Grundschiwingung

Material	spez. el. Widerstand in $10^{-8}\Omega m$	$T_k$ in $10^{-3}K^{-1}$
Ag	1,5	3,8
Cu	1,7	3,9
Al	2,5	3,9
Ar(Gold)	2,1	3,4
W (Wolfram)	5,0	4,5
Fe	9,0	4,5

$$T_k = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$$

Tabelle 2: Beispiele für Leitfähigkeiten

### Aluminium:

- Leiterbahn auf Si ( $\leftarrow$  endliche Mischbarkeit Al-Si)  $\rightarrow$  Diffusion  
aber AlSi1 (1 Gewichtsprozent Si)  $\rightarrow$  Korngrenzenausscheidungen  $\rightarrow$   
Si kann nicht mehr eindiffundieren
- Bonddrähte (Schweißdrähte) - der Aluminiumdraht ist zu weich, kann  
Temperaturschwankungen nicht gut verkraften  $\rightarrow$  AlSi1 verwenden  
(Abbildung 23)



Abbildung 23: Bonddrähte



Abbildung 24: Inselwachstum

### Gold:

- Bonddrähte: eingelagert Be (Berilium)

**Dünne Schichten**  $\rightarrow$  **PVD, CVD** bei wenigen Teilchen ist das Problem  
der Inselwachstum (Abbildung 24), die dann erst später Zusammenwachsen.  
 $\rightarrow$  Elektronen hopping

## 2.4 Halbleiter-Werkstoffe

- Fermi-Energie liegt in einem verbotenen Bereich
- haben unbesetzbare Energien (für Elektronen des Halbleiter)
- Breite des unbesetzten Gebietes überwindbar

$$f_{AB} = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}}} \quad (5)$$

Gleichung 5 ist die *MAXWELL-BOLTZMANN-St.*

$\mu$  - chemisches Potential, Arbeit die notwendig ist die Teilchenzahl zu vergrößern  $\mu_2 = \frac{\partial U}{\partial n_i} = \frac{\partial H}{\partial n_i}$

→ molekulare Teilchen (z.B. Elektronen)

→ FERMI-DIRAC-Statistik

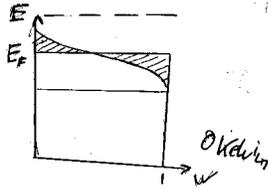


Abbildung 25: TODO

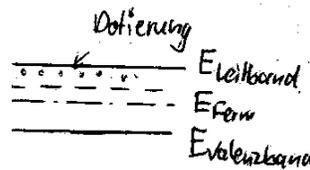


Abbildung 26: TODO

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}$$

$\mu = E_F$  Fermie Energie  $\approx$  chemische Potential der Elektronen

- bei Halbleitern verändert die Dotierung die Fermi Energie (Dotierung mit Löchern -  $F_E \downarrow$ )
- 2 unterschiedliche Materialien (Abbildung 27) .. es muss das chemische Potential (die Fermi Energie) ausgeglichen werden

### typische Halbleiter Eigenschaften

**Gap** siehe Tabelle 3

**Eigenleitung** idealer Halbleiter (therm, elektrisch), intrinsische (intrinsic) Generation von Ladungsträgern

**Störstellenleitung** dotieren mit Überschuss oder Ladungsträgermangel → Leitung durch Dotierungs-Ladungsträger

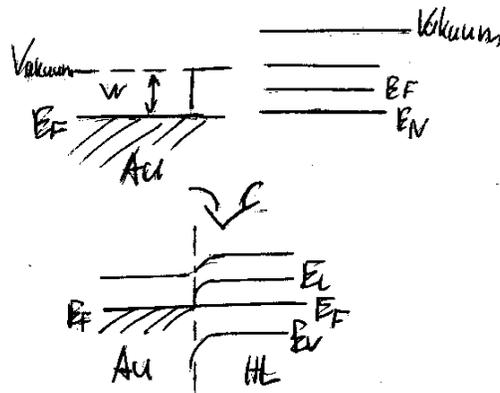


Abbildung 27: Ausgleich des Fermi-Potentials bei 2 unterschiedlichen Materialien

IV	V	VI
C - 5,2	P - 1,5	S - 2,6
S - 1,1	Ag - 1,2	Se - 1,6
Ge - 1,67	Sb - 0,1	Te - 0,4

Tabelle 3: Gapbreite in Elektronenvolt

**Unterscheidung zwischen Rekombinations-Zentren und Trab-Zentren** sind beides Kristalleffekte die durch chemische Verunreinigungen zustande kommen.

**Rekombinations-Zentren** liegen über Fermi Energie fangen Elektronen weg → Signal wird schwächer

**Trab-Zentren** sitzen etwas höher als Rekombinationszentren .. Elektronen fallen rein und werden irgendwann wieder frei gelassen → Rauschen

**Grenzflächenzustände (Abbildung 28)** an Grenze zwischen Halbleiter und Isolator → chemische und strukturelle Störungen an Grenze des Halbleiters ungesättigte Bindungen → elektr. aktiv

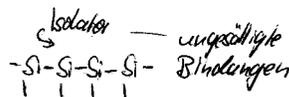


Abbildung 28: Grenze zwischen Halbleiter und Isolator

## 2.5 Isolationswerkstoffe

- Bandlücke ist durch thermische Generation nicht überwindbar
- ionisch-kovalent gebunden keine freien Ladungsträger

**Polarisationsmechanismus**  $\epsilon_r \rightarrow C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$

- Speicherung  $\rightarrow \epsilon_r \uparrow$
- Isolation  $\rightarrow \epsilon_r \downarrow$

$$\vec{P} = \underbrace{\chi^*}_{\chi = \epsilon_r - 1} \epsilon_0 * \vec{E} \quad \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$