

Kupferoxydul = Der Beginn der Halbleiterphysik

von Ricardo P. Mikalo

letzte Überarbeitung: 02. März 2011

Kupferoxydul ist das erste Halbleitermaterial, welches durch seine technische Anwendung in Gleichrichtern den Beginn der Halbleiterphysik markiert. Denn obwohl bereits verschiedene Halbleitereffekte, wie der Hall-Effekt an bestrahlten Steinsalzproben (Lukirski et al.), das Auftreten von Photoströmen in isolierenden Kristallen (Gudden und Pohl et al.) oder das Leuchten von Sperrschichten beim Stromdurchgang (Losew et al.) bekannt waren, wurde deren grundlagenphysikalischer Untersuchung bis dahin wenig Beachtung geschenkt. Erst die Konstruktion eines technischen Gleichrichters aus Kupferoxydul im Jahre 1926 durch Grondahl und das 1932 von Lange entwickelte Photoelement aus Kupferoxydul führten zu einer bedeutenden Steigerung des Interesses der Physiker an den Halbleitern. An Stelle einzelner Arbeiten, die früher nur sporadisch erschienen waren, konnte man bis 1930 schon Hunderte von Artikeln zählen, die sich mit Halbleitern befaßten. Heute umfaßt die physikalisch-chemische Fachliteratur über Halbleiter mehr als zwanzigtausend Abhandlungen. Jedoch ist mit dem Aufkommen von Germanium und Silizium das Interesse an Halbleiterphänomenen von Kupferoxydul nahezu verloren gegangen. Und das, obwohl grundlegende Arbeiten von Carl von Wagner und Walter Schottky Basiswissen der Halbleiterphysik an diesem Material abgeleitet haben. Auch in Grundlagenvorlesungen im Physikstudium kommt man kaum mit Kupferoxydul in Kontakt. Um die grundlegenden Untersuchungen von Halbleiterphänomenen und erste Arbeiten der Pioniere der Halbleiterphysik zu würdigen, wurde diese Seite eingerichtet. Eine schon ältere Zusammenfassung der Grundlagen der Halbleiterphysik, die auch an Kupferoxydul gewonnen wurden, wird durch das Buch von A.F. Joffe [1], einem russischen Physiker und Pionier der Halbleiterphysik, gegeben.

Kapitel 1: Herstellung

Der Begriff Kupferoxydul stammt aus einer veralteten chemischen Nomenklatur, die vorwiegend im neunzehnten Jahrhundert verwendet wurde. Man bezeichnete damals die niedrigstwertigen Oxide und Sulfide von Metallen mehrerer Oxidationsstufen als Oxydul bzw. Sulfydul. Heute nennt man Kupferoxydul chemisch korrekt Kupfer(I)-oxid. Während Kupferoxydul gelb ist, läßt es sich sehr gut von Kupfer(II)-oxid unterscheiden, welches schwarz glänzend erscheint. Kupferoxydul läßt sich auf verschiedene Weise herstellen. Praktisch gibt es fünf patentierte Möglichkeiten:

- A) Kupfer im Muffelofen zu glühen
- B) Kupfer im Vakuum glühen und abschrecken
- C) Kupfer elektrochemisch in Alkalihalogenid-Elektrolyten behandeln
- D) Kupfer unter Sauerstoffüberschuß oxidieren
- E) Kupfer(II)-oxid chemisch unvollständig reduzieren

Die Methode A) ist schon sehr lange bekannt und wurde von Grondahl und Geiger [2] zuerst beschrieben. Hiernach wird eine durch Sandstrahlen oder Beizen mittels alkalischer Lauge gereinigte Kupferscheibe im Muffelofen unter Sauerstoffatmosphäre auf etwa 1030°C erhitzt, bis die Oberfläche der Kupferplatte glasig erscheint. Anschließend wird sie auf 600°C in Sauerstoffatmosphäre heruntergekühlt um danach in Wasser plötzlich abgeschreckt zu werden. Das oberflächliche Kupfer(II)-oxid wird anschließend entweder mechanisch oder durch Alkalimetallcyanide (sehr giftig!) entfernt.

Die Methode B) vermeidet im Wesentlichen die Entstehung des Kupfer(II)-oxids und ist deswegen auch nicht auf die giftigen Alkalimetallcyanide angewiesen. Hierzu wird die Kupferplatte zuerst im Vakuum bei etwa 600°C geglüht [3]. Dann wird Sauerstoff eingeleitet. Vor dem Herunterkühlen wird die Sauerstoffzufuhr unterbrochen und der Vakuumzustand wieder hergestellt.

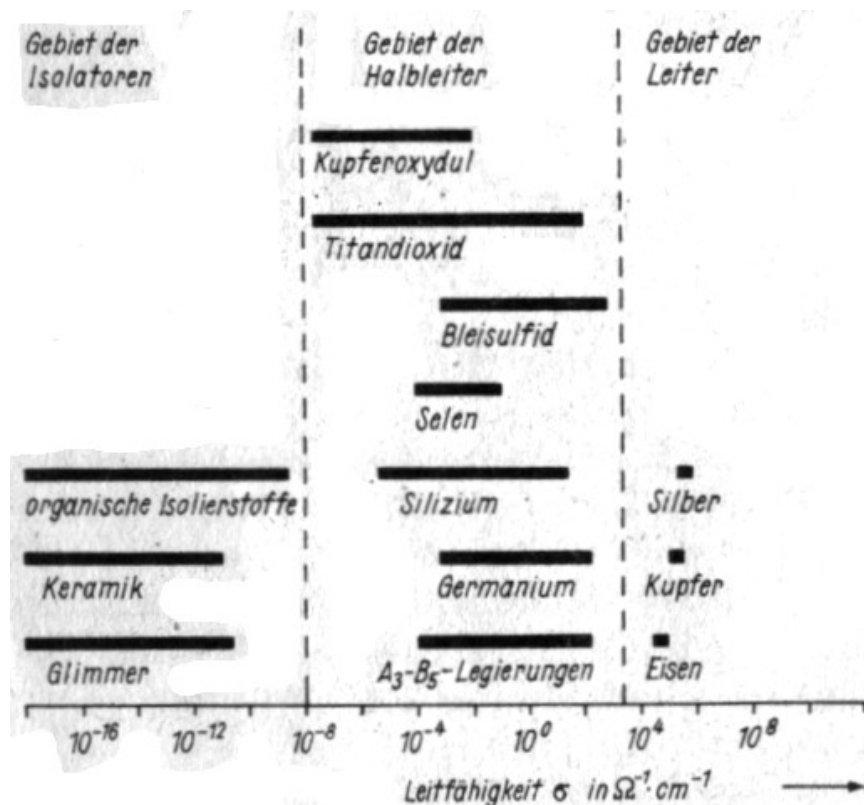
Die Methode C) siehe [4]

Die Methode D) ist vorwiegend für Punktkontakte geeignet, da hierbei keine großflächig geschlossenen Schichten entsteht. Zur Durchführung reinigt man eine Kupferplatte mechanisch und ätzt diese kurz mit Salzsäure an. Anschließend wird die Platte unter ständig fließendem Wasserstoffperoxid, also im Kupferüberschuß für wenig freien radikalen Sauerstoff [5], ca. 15min oxidiert. Die sich dabei bildenden gelben Schleier von Kupferoxydul werden bei ca. 250°C im Luftstrom etwa 2min getrocknet. Der Vorteil dieser Methode ist die einfache Durchführung ohne Anwendung sehr hoher Temperaturen. Das ermöglicht die Integration dieser Methode in temperaturempfindliche Halbleiterprozeßabläufe [5].

Die Methode E) Diese auf den Experimenten von Hermann Fehling (dt. Chemiker und Schüler Liebig's, geb. 9. Juni 1811 in Lübeck, gest. 2. Juli 1885) beruhende Methode ist im Allgemeinen vom Aldehydnachweis bekannt. Die von ihm benutzte Fehlingsche Lösung ist eine Mischung aus 36,34g Kupfervitriol in 100g Wasser gelöst, gemischt mit einer Lösung von 200g Seignettesalz in 600 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,12, verdünnt auf 1 Liter Wasser. 10 ccm dieser Lösung werden durch 0,05g Traubenzucker zu Kupferoxydul reduziert. Siehe hierzu auch [4].

Kapitel 2: Elektronische Eigenschaften

Ordnet man Kupferoxydul anhand seines Leitfähigkeitsbereiches im Vergleich mit anderen Halbleitern an, so stellt man fest, daß es, ähnlich wie andere oxidische Halbleiter eher bei niedrigeren Werten als die Elementhalbleiter wieder zu finden ist. In der folgenden Abbildung aus [6] wird dieser Sachverhalt im Vergleich zu Titandioxid, Bleisulfid und Elementhalbleitern wiedergegeben.



Für die Anwendung in Halbleiterbauelementen ist aber nicht allein die Leitfähigkeit von Interesse, sondern die elektronische Struktur, die durch die charakteristischen Größen der Bandstruktur charakterisiert sind. In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen elektronischen Eigenschaften des Halbleitermaterials Kupferoxydul aus verschiedenen Quellen [1,2,3,4,7,8] zusammengefaßt. Es ist zu bemerken, daß die genannten Werte teilweise Abhängigkeiten von der Stöchiometrie des Kupferoxyduls

zeigen. Insbesondere teilweise im Material vorliegende zweiwertige Kupferkationen können die Eigenschaften verändern. Daher beziehen sich die angegebenen Werte vorwiegend auf Kupfer(II)-armes, also reines Kupferoxydul.

Größe	Wert
Bandlücke aus thermischer Anregung:	1.45eV ... 1.84eV
Bandlücke aus optischer Anregung:	1.95eV
Bandlücke nach Shuse und Kurtschatow	1.5eV
Austrittsarbeit	5.15eV
Abstand Akzeptorniveau-Valenzbandkante	0.6eV
Art der Majoritäten	Löcher
Sekundärelektronenemissionskoeffizient	1.25
Seebeckkoeffizient nach Meissner 1935 (konstant zwischen 100K ... 400K)	0.7mV/K...1.1mV/K
Löcherbeweglichkeit	60 ... 80 cm ² /Vs
rel. Dielektrizitätskonstante	8.75

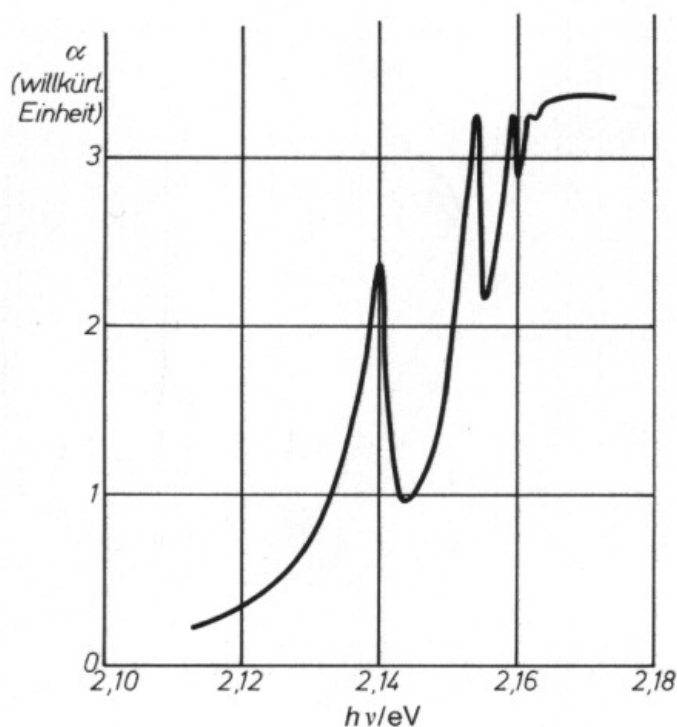


Abb. 14.59. Absorptionsspektrum von Cu₂O bei 77 K (Daten nach Baumeister). Der Absorptionskante sind Excitonenpeaks vorgelagert

Die elektronische Struktur weist bei optischer Absorption einige Excitonenpeaks auf, die in der obigen Grafik von Baumeister gezeigt werden. Man kann diese im Wannier-Mott-Excitonenmodell verstehen, d.h. die angeregten Elektronen-Loch-Paare haben einen mittleren Abstand von mehreren Gitterkonstanten, bewegen sich aber dennoch gemeinsam durch den Kristall. Das führt dazu, daß sie sich wie Positronium-Atome behandeln lassen und deren Excitonsignale eine Rydbergperiodizität aufweisen. Während sich

als Rydberg-Energie für den ersten Excitonenpeak in Kupferoxydul ein Wert von 133meV ergibt, lassen sich alle höheren Excitonenanregungen mit 97meV Rydbergenergie anpassen. Der Unterschied resultiert daher, daß Zentralzelleffekte (central cell effects, siehe Yu und Cardona [7]) im Zusammenhang mit Wasserstoff-Verunreinigungen auftreten.

Neuere Untersuchungen von Heinrich Stolz [9] versuchen Kupferoxydul als Modellsubstanz für Bose-Einstein-Kondensation von Exzitonen zu nutzen. Da Kupferoxydul historisch das erste Material war, in dem gebundene Elektronen-Loch-Paare, also Excitonen [7], nachgewiesen wurden, wird daran derzeit versucht, Excitonen als BEC zu kondensieren. Kupferoxydul ist heute aber nicht nur im Bereich der Excitonen, sondern auch im akustisch/optischen Bereich interessant, wie Göppert et al. [10] jüngst berichtet haben. Göppert et al. interpretieren aus ihren Experimenten das Vorhandensein einer Biphononenbande bei 140meV.

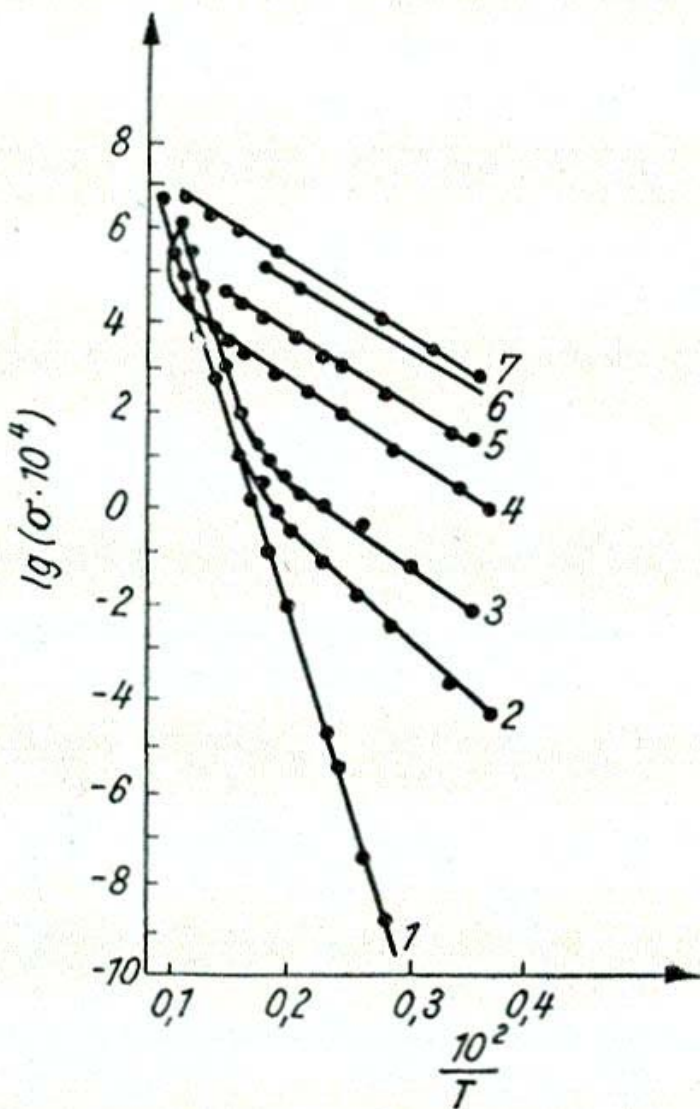


Abb. 27. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in Kupferoxydul mit verschiedenem Gehalt an überschüssigen Sauerstoff (der Überschub an Sauerstoff nimmt mit der Kurvennummer zu).

1 – Kupferoxydul bei stöchiometrischer Zusammensetzung; 2 bis 7 – Kurven für Proben mit zunehmendem Gehalt an überschüssigem Sauerstoff.

Die in der obigen Grafik abgebildete Leitfähigkeit von Kupferoxydul aus [1] zeigt sowohl Abhängigkeiten von der Temperatur, als auch von der Stöchiometrie des Kupferoxyduls (nach Shuse und Kurtschatow). Dazu ist die Leitfähigkeit proportional zur vierten Wurzel des Sauerstoffpartialdrucks. Das liegt daran, daß Kupferoxydul dazu tendiert, Sauerstoff aufnehmen zu wollen. Allerdings ist diese Eigenschaft erst zwischen 800°C und 1000°C deutlich ausgeprägt. Bis etwa 300°C befindet sich Kupferoxydul in einem

eingefrorenen Zustand. Es ist möglich, daß ein Teil des absorbierten Sauerstoffs einwertige Kupferionen in zweiwertige überführt, auf die dann Elektronen aus dem besetzten Band übertragen werden. Beimischungen in der Größenordnung von 0.01% reichen bereits aus, um den Abstand des Akzeptorniveaus zur Valenzbandkante von maximal 0.75eV in reinem Kupferoxydul bis auf 0.3eV mit 0.01% Fremdatomen zu senken. Das Akzeptorenniveau stammt von Löchern, die durch überschüssigen Sauerstoff erzeugt werden. Shuse und Kurtschatow haben die temperaturabhängige Leitfähigkeit einer großen Anzahl von Kupferoxydulproben im Temperaturbereich zwischen -180°C und 900°C untersucht und dabei eine Bandlücke von 1.44eV abgeleitet. Allerdings stellt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Kupferoxyduls vom Sauerstoffpartialdruck die Ergebnisse der Bestimmung der Bandlücke aus der Temperaturabhängigkeit von Shuse und Kurtschatow in Frage. Gründliche Untersuchungen zeigten, daß Kupferoxydul eine Bandlücke von 1.56eV aufweisen muß.

Die Beweglichkeit der Löcher in Kupferoxydul beträgt 60 ... 80 cm²/Vs bei Zimmertemperatur. Damit liegt der Wert deutlich über der Beweglichkeit der Majoritäten in organischen Halbleitern und ist etwa um den Faktor sieben kleiner als die Löcherbeweglichkeit in Silizium. Eine zu Kupferoxydul vergleichbare Löcherbeweglichkeit weist beispielsweise auch Siliziumkarbid auf. Im Vergleich legt damit die Ladungsträgerbeweglichkeit Anwendungen als aktive Halbleiterbauelemente nahe. In der folgenden Grafik von Engelhardt aus [1] ist die Temperaturabhängigkeit der Löcherbeweglichkeit von Kupferoxydul und eine angepaßte Bestimmungsgleichung wiedergegeben.

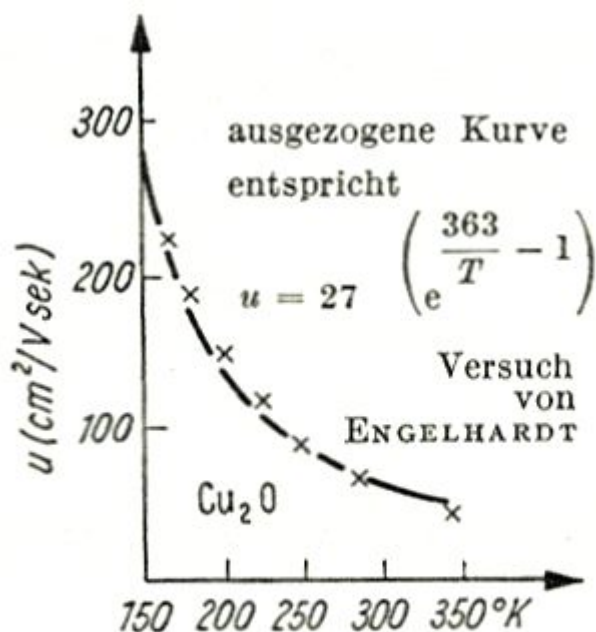


Abb. 76. Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit in Cu_2O

Die in der folgenden Grafik aus [1] gezeigte Photoleitfähigkeit von Kupferoxydul zeigt die Verschiebung des Absorptionsmaximums eines Kupferoxydul-Photoelementes in Abhängigkeit von der aktiven Halbleiterschichtdicke:

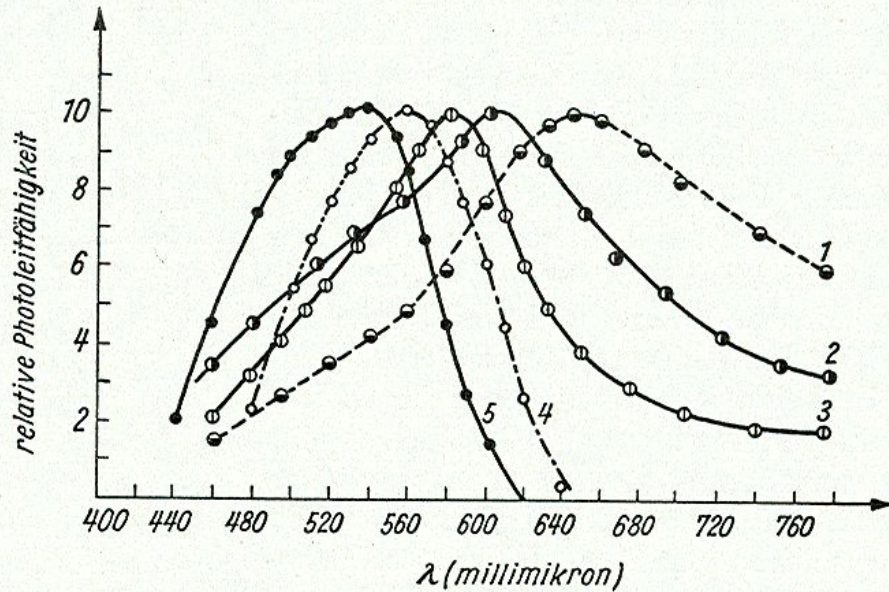


Abb. 132. Spektrale Verteilung des inneren Photoeffektes in Kupferoxydulschichten und des Sperrschichtphotoeffektes in einem Kupferoxydul-Photoelement (5).
Schichtdicke: 1 — 300 Mikron, 2 — 60 Mikron, 3 — 20 Mikron und 4 — 9 Mikron

Kapitel 3: Anwendungen

Auf der folgenden Abbildung ist ein Kupferoxydulgleichrichter aus dem Ausstellungsbereich des historischen Rundfunksenders in Königswusterhausen zu sehen. Dieses Bauelement besteht aus 26 hintereinander geschalteten Plattenelementen und weist eine Gesamtlänge von etwa 50cm auf. Daraus kann eine Sperrspannung von etwa 440V für 16mA Leckstrom bei 20°C abgeschätzt werden, während die Flußspannung des Bauelementes in der Größenordnung von 8V ... 13V, je nach Last, gelegen haben muß. Die Plattengröße eines Einzelelementes beträgt etwa 12cm x 12cm. Darauf sind etwa 4cm x 4cm große aktive gleichrichtende Flächen gesetzt. Daraus kann die Stromtragfähigkeit des Gleichrichters mit etwa 1.3A bei 0.5V Flußspannung pro Element abgeschätzt werden. Bezogen auf die Stromverhältnisse ergibt sich ein Gleichrichtverhältnis von etwa 1:80. Moderne Siliziumgleichrichter erreichen zum Vergleich Gleichrichtverhältnisse von besser als 1:10000 !



Karl Maier schreibt in [8]: "Für Kupferoxydulgleichrichter werden Kupferplättchen bei 1050°C mit einer Oxydulschicht überzogen. Diese Oxydulschicht wird anschließend bei 600°C mit Sauerstoff angereichert. Die an der Oberfläche entstehende Oxydschicht wird anschließend mit Säure abgelöst und die Oberfläche mit einer metallischen Elektrode versehen. Bei dieser Methode entsteht zwischen Kupferoxydulschicht und Mutterkupfer eine Sperrschicht. Dagegen entsteht zwischen der aufgepreßten

Metallelektrode und dem Kupferoxydul keine Sperrschicht. Die Differenz der Kontaktpotentiale zwischen Kupfer und Kupferoxydul reicht allerdings nicht aus, um eine so starke Bandverbiegung zu erzeugen, daß das Kupferoxydul in einen elektronenleitenden Zustand übergeht. Man muß daher annehmen, daß die am Kupfer anliegende Oxydulschicht einen überschuß an Kupfer oder anderen Fremdatomen besitzt und so zu einem Elektronenleiter wird. An der Grenze zwischen n- und p-leitendem Kupferoxydul sind die Bedingungen für Gleichrichtung geschaffen."

Allerdings glaube ich persönlich nicht an p- und n-leitendes Kupferoxydul, sondern vermute hier eher eine Schottkydioden-artige Funktion. Daher stimme ich hier nicht mit Joffe und Maier überein. Joffe schreibt hierzu: "Bei Berührung von Kupferoxydul mit beliebigen Metallen kleinen Kontaktpotentials entstehen keine Gleichrichterwirkungen, während bei der Berührung mit Elektronenleitern, wie Titandioxid oder Zinkoxid, starke Gleichrichter mit Gleichrichtkoeffizienten von 1:100 bis 1:10000 entstehen."

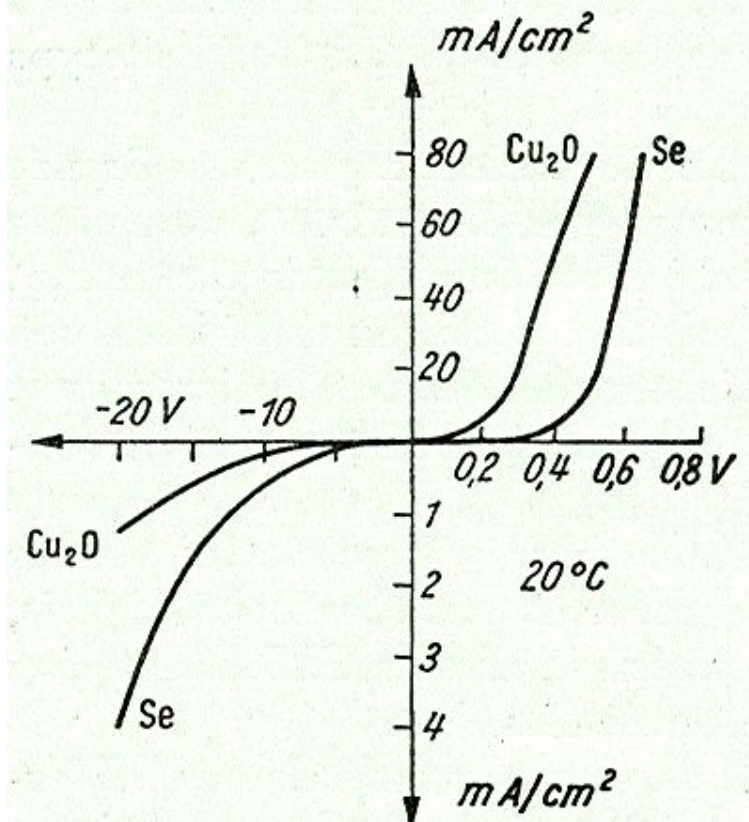
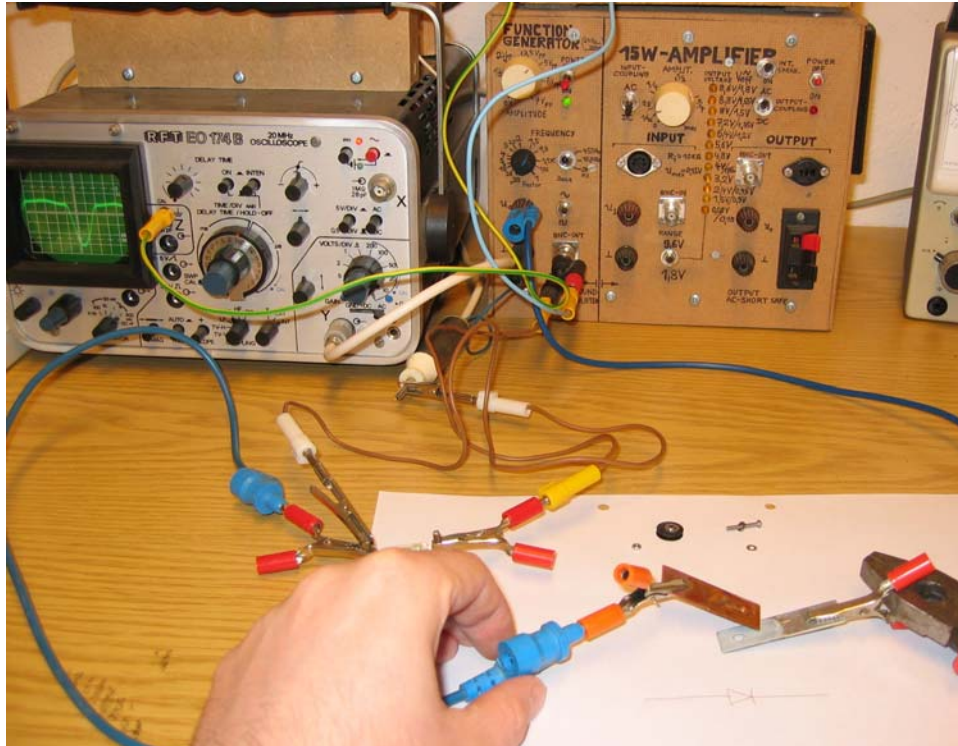


Abb. 85. Statische Strom-Spannungs-Charakteristiken von Kupferoxydul- und Selengleichrichtern.

Bis zu Feldstärken von 10^4 V/cm gehorcht die Leitfähigkeit von Kupferoxydul dem ohmschen Gesetz. In stärkeren Feldern beginnt ein exponentieller Anstieg der Leitfähigkeit, der durch eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bei gleicher Beweglichkeit verursacht wird. Mit der Methode aus [5] wurde versucht, Punktkontaktgleichrichter herzustellen. Um gleichrichtende Kontakte zu finden, wurde ein Zinkblech oxidiert und dieses zum Berühren der Kupferoxydulplatte verwendet. Wie die folgende Abbildung zeigt, lassen sich so tatsächlich gleichrichtende Kontakte finden, die es vermögen, einen Wechselstrom bei 682Hz mit einem Gleichrichtverhältnis von 1:20 gleichzurichten. Da aber auch Zinkoxid selbst einen oxidischen Halbleiter darstellt, ist per se nicht klar, welcher der beiden Halbleiter in diesem einfachen Versuch tatsächlich die wirkende Sperrschicht ausgebildet hat.



- [1] A.F.Joffe: Physik der Halbleiter, Akademie-Verlag, Berlin, 1958.
- [2] L.O.Gron Dahl, P.H.Geiger, Journal of American electronics Engineering 46 (1927) 215ff; U.S.Patent Nr. 1640335
- [3] Deutsche Reichspatentschriften DRP. 487347; DRP. 500005
- [4] A.F.Holle mann, E.Wiberg: Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin 1995
- [5] R.P.Mikalo, Integrated Circuit with a rectifier element, US Patent US 2010/0079246 A1
- [6] H.J.Fischer, W.E.Schlegel: "Transistor und Schaltkreis Technik"; 4.Auflage, Militärverlag, Berlin 1988
- [7] P.Y.Yu, M.Cardona: Fundamentals of Semiconductors, Springer 2001
- [8] K.Maier: Trockengleichrichter, Verlag R.Oldenbourg, München und Berlin, 1938
- [9] H.Stolz: Kupferoxydul: eine Modells substanz für Bose-Einstein-Kondensation von Exzitonen, DPG Frühjahrstagung [10] M.Göppert, V.M.Burlakov, R.Becker, A.Jolk, A.Dinger, M.Jörger, C.F.Klingshirn: Gibt es eine Biphononenbande in Kupferoxydul, DPG Frühjahrstagung

Fragen? Kritik? Ideen? Mail an den Autor: Vorname.Nachname@freenet.de
 Letzte Überarbeitung: 02. März 2011