

Entsprechend Gl. (6) steigt

$$\Delta n_t = \frac{r_c \Delta n}{\beta_0 + r_c \Delta n} \frac{r_c n_1 + r_v p_0}{\beta_0} N$$

bei geringer Intensität zunächst proportional der Zusatzdichte Δn an, um bei höheren Intensitäten für $r_c \Delta n > \beta_0$ einem Sättigungswert zuzustreben.

Aus dem Gang von $\Delta \sigma_t$ mit der Beleuchtungsintensität J kann entsprechend Gl. (23) mit

$$L = \kappa J \quad (\kappa \text{ Proportionalitätsfaktor})$$

die folgende Beziehung gewonnen werden:

$$\frac{J}{\Delta \sigma_t / \sigma_0} = \frac{1}{N} \frac{p_0 \beta_0}{r_c n_1 + r_v p_0} (J + A) \quad (29)$$

mit

$$A = \frac{\beta_0}{\kappa r_c} \left\{ \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_t} \frac{r_v (p_0 + p_1)}{r_c (n_1 + \Delta n) + r_v (p_0 + p_1)} \right\}.$$

A kann dann als Konstante angesehen werden, wenn entweder $r_c \Delta n \ll r_v (p_0 + p_1)$ oder $\tau_t \gg \tau$ ist.

Bei einer Darstellung von $J / \Delta \sigma_t$ als Funktion von

J ergibt sich daher — jedenfalls für kleine Δn — ein Geradenstück, aus dessen Steigung die Haftstellendichte N bestimmt werden kann. Mit der bekannten Einfangzeit τ_t folgt schließlich der noch zu bestimmende Rekombinationskoeffizient r_c .

Da FAN das Amplitudenverhältnis im dynamischen Fall nicht untersucht hat, bestimmte er den Rekombinationskoeffizienten r_c aus A , nachdem der unbekannte Faktor κ gesondert bestimmt worden war (Eichung mit einer anderen Probe).

A muß jedoch durch eine Extrapolation bestimmt werden, die nur dann ohne größere Fehler möglich ist, wenn A auch für größere Δn konstant ist, d. h. insbesondere für $\tau_t \gg \tau$. Hierbei muß aber berücksichtigt werden, daß für große Intensitäten erfahrungsgemäß R nicht konstant ist.

Eine Anwendung dieser allgemeinen Auswertungsmethode zur Bestimmung der Kennwerte von Haftstellen folgt in einer weiteren Mitteilung.

Experimentelle Untersuchungen von Haftstellen in Silicium

VON M. ZERBST und W. HEYWANG

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München

(Z. Naturforschg. 14 a, 645—649 [1959]; eingegangen am 9. Mai 1959)

In hochreinem Silicium durch Temperung erzeugte Haftstellen werden auf ihre Wirkungsweise hin untersucht. Unter Verwendung des Temperaturganges der Verweilzeit können sämtliche charakteristischen Daten (Haftstellendichte, Term Lage, Wirkungsquerschnitt) bestimmt werden. Insbesondere ergibt sich, daß der Haftstellenmechanismus auf eine verzögerte Trägerrekombination und nicht auf eine Reemission ins Minoritätsband zurückzuführen ist.

Dem Abklingvorgang durch einfache Rekombination ist in Silicium im Bereich tiefer Temperaturen häufig ein zweiter Abklingvorgang mit im allgemeinen weit größerer Zeitkonstante überlagert. Dieser ist auf die Anwesenheit von Haftstellen (Traps) zurückzuführen, in denen im Gegensatz zu den Rekombinationszentren die Ladungsträger längere Zeit verweilen. Wegen der Neutralitätsbedingung tritt die gleiche Anzahl von zusätzlichen freien Ladungsträgern im Majoritätsband auf, die nur relativ langsam mit den Ladungsträgern in den Haftstellen rekombinieren¹. — Dieser Vorgang kann nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen:

1. durch eine direkte Rekombination zwischen Haftstellen und Majoritätsband oder
2. durch eine Emission in das Minoritätsband und anschließende Rekombination mit den Ladungsträgern im Majoritätsband über die zusätzlich vorhandenen Rekombinationszentren.

Daß ein Abklingvorgang im wesentlichen durch das Verweilen von Ladungsträgern in Haftstellen bestimmt wird, kann experimentell auf Grund folgender beider Effekte nachgewiesen werden:

- a) Bei einer konstanten Zusatzbelichtung hoher Intensität verschwindet der langsame Abklingvorgang, da die Haftstellen umbesetzt sind und keine weiteren Ladungsträger speichern können (Ausleuchten der Haftstellen).
- b) Durch ein zusätzliches elektrisches Feld kann der Abklingvorgang nicht beschleunigt werden, da die in Haftstellen fixierten Ladungsträger (und ihre zur Neutralisierung notwendigen Partner) nicht aus der Probe herausgezogen werden können (kein sweeping-out-Effekt).

¹ W. HEYWANG u. M. ZERBST, Z. Naturforschg. 14 a, 641 [1959]; voranstehende Arbeit. (Die Formeln aus dieser Mitteilung werden hier zitiert unter Voransetzen von „I“.)



Hinsichtlich dieser beiden Kriterien sind die oben beschriebenen Haftstellenmechanismen 1 und 2 gleichwertig. In den bisherigen Arbeiten²⁻⁴ wurde jedoch nur der zweite Prozeß (Emission mit anschließender Band-Band-Rekombination) berücksichtigt. Wie früher¹ gezeigt wurde, treten prinzipielle Unterschiede im Temperaturgang der Abklingvorgänge beider Mechanismen auf. Bei direkter Rekombination (entsprechend 1) wird der Vorgang durch die Ladungsträgerdichten im Majoritätsband und in den Haftstellen gesteuert. Da bei tieferen Temperaturen beide konstant sind, wird auch der Abklingvorgang nahezu temperaturunabhängig. Die beim zweiten Mechanismus wesentliche Emission hingegen wird durch die thermische Energie der Ladungsträger bestimmt, so daß die Emission exponentiell mit der Temperatur zunimmt mit einer Aktivierungsenergie, die dem energetischen Abstand zwischen Haftstellen und Minoritätsband entspricht. Bei hinreichend niedriger Temperatur wird daher stets die direkte Rekombination überwiegen, wenn nicht ein extremes Quantenverbot für diesen Vorgang vorliegt. Dieser Prozeß kann auch bei steigender Temperatur vorherrschen, wenn die Energieniveaus der Haftstellen zwischen der Mitte der verbotenen Zone und dem Majoritätsband liegen⁵. Allerdings erreicht hierbei die FERMI-Kante die Energieniveaus, so daß oberhalb einer charakteristischen Temperatur eine rasche Umbesetzung der Haftstellen und somit eine exponentielle Temperaturabhängigkeit auch der direkten Rekombination auftritt. Liegen die Haftstellenniveaus hingegen näher zum Minoritätsband, so überwiegt bei steigender Temperatur rasch die exponentiell zunehmende Emission ins Minoritätsband.

Aus einer Analyse des Temperaturganges der Abklingvorgänge — insbesondere des Bereiches, in dem die schwache Abhängigkeit von einer exponentiellen abgelöst wird — können daher die beiden möglichen Mechanismen unterschieden werden. Dies ist Voraussetzung für eine korrekte Bestimmung der charakteristischen Daten von Haftstellen, wie sie im folgenden für Silicium durchgeführt werden soll.

² H. Y. FAN, Phys. Rev. **92**, 1424 [1953].

³ H. Y. FAN, D. NAVON u. H. GEBBIE, Physica **20**, 855 [1954].

⁴ J. A. HORNBECK u. J. R. HAYNES, Phys. Rev. **97**, 311 [1955].

⁵ Exakter: Wenn gilt $r_v(p_0 + p_1) \gg r_c(n_0 + n_1)$ für p-Typ [vgl. Gl. (I, 14 b)].

⁶ G. ZIEGLER u. M. ZERBST, Z. Naturforschg. **14 a**, 93 [1959].

⁷ Die Proben wurden im Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG von Herrn Dr. SIRTIL und Herrn Dr. ZIEGLER hergestellt.

Meßergebnisse

Um möglichst definierte Verhältnisse zu haben, wurde für die Untersuchungen von hochreinem Silicium ausgegangen. Da in diesem Silicium bei Zimmertemperatur kein Haftstelleneffekt beobachtet wird, wurden Proben verwendet, bei denen während einer Temperung in unterschiedlicher Atmosphäre Haftstellen eindiffundiert waren. Hierbei war z. Tl. die Trägerlebensdauer durch Abschrecken⁶ so weit gesunken, daß auch Haftstelleneffekte mit relativ kurzer Abklingzeit nachgewiesen werden konnten⁷. Bei diesen präparativen Schritten wurde der spezifische Widerstand nicht beeinflusst.

Im Temperaturgang des langsamen Abklingvorganges zeigten alle untersuchten Proben qualitativ das gleiche Verhalten (vgl. Abb. 1): Bei höheren Temperaturen existiert ein Bereich starker Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit τ_2 mit Aktivierungsenergien um 0,3 eV, während bei tieferen Temperaturen (unter 0 °C) nur ein schwacher Gang der Abklingzeit (proportional $T^{-1/2}$) auftritt. Dieser nur schwach temperaturabhängige Ast ist — entsprechend obigen Überlegungen — auf direkte Rekombination zwischen Haftstellen und Valenzband zurückzuführen. Es muß jedoch noch entschieden werden, ob der exponentielle Abfall der Haftstellenverweilzeit auf die Umbesetzung der Haftstellen infolge des Durchganges der FERMI-Kante oder auf eine einsetzende Emission (entsprechend Mechanismus 2) zurückzuführen ist. Aus der Aktivierungsenergie ist der Abstand der Haftstellen vom Leitungs- oder Valenzband bekannt; außerdem kann die Lage der FERMI-Kante aus dem bekannten Bandgewicht und der Defektelektronendichte berechnet werden. Im Fall 1 muß am Knickpunkt des Temperaturganges von τ_2 FERMI-Kante und Termabstand vom Band übereinstimmen. Dies ist bei den von uns untersuchten Proben gegeben, so daß also auch bei höheren Temperaturen der Fall 1 realisiert ist. Der Temperaturgang von τ_2 wird daher quantitativ beschrieben durch [vgl. (I, 14 b)]:

$$\tau_2 = 1/r_v(p_0 + p_1) \quad (1)$$

$$\text{mit} \quad p_1 = N_v \exp\{-(E_t - E_v)/kT\}.$$

Aus den Tieftemperaturmessungen ergibt sich mit der bekannten Löcherdichte p_0 der Rekombinationskoeffizient r_v , während die Messungen bei höherer Temperatur die Aktivierungsenergie $(E_t - E_v)$ und damit die Termlage der Haftstellen liefern. Mit den

so ermittelten Werten für r_v und $(E_t - E_v)$ sowie den aus der Literatur bekannten Werten des Bandgewichtes⁸ wurde die ausgezogene Kurve in Abb. 1

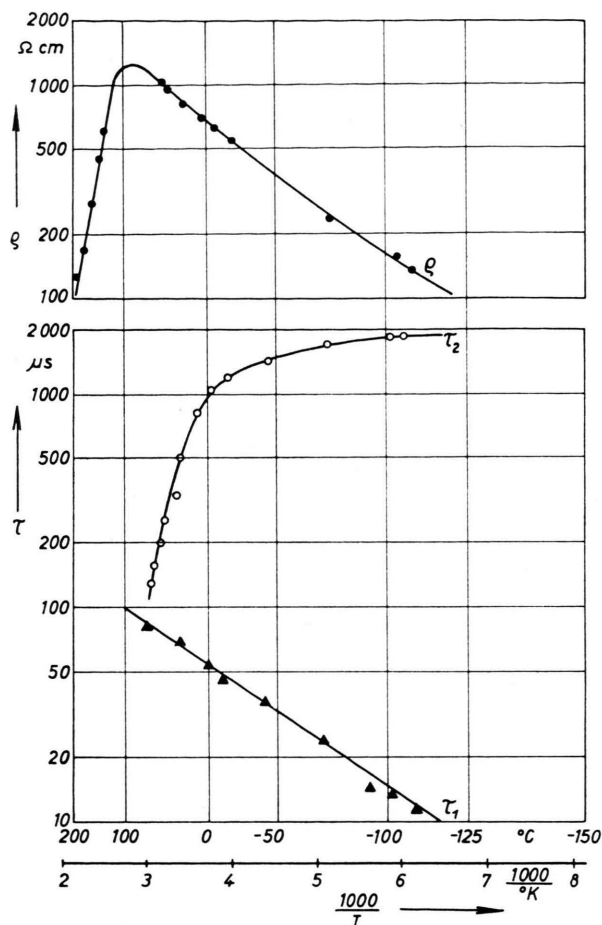


Abb. 1. Temperaturgang des spezifischen Widerstandes und der Abklingkonstanten der Photoleitfähigkeit (Probe 281). (τ_1 rascher Abklingvorgang, τ_2 langsamer Abklingvorgang.)

berechnet. Die gute Übereinstimmung mit den Meßwerten bestätigt die angegebene theoretische Deutung der Haftstelleneffekte. In Tab. 1 sind die so ermittelten Werte für den Rekombinationskoeffizien-

Probe Nr.	p_0 cm^{-3}	$r_v T^{-1/2}$ cm^3/s	$E_t - E_v$ eV	γ
206	$0,89 \cdot 10^{13}$	$7,7 \cdot 10^{-12}$	0,29	170
281	$1,4 \cdot 10^{13}$	$2,9 \cdot 10^{-12}$	0,33	580
539	$0,31 \cdot 10^{13}$	$14 \cdot 10^{-12}$	0,31	28

Tab. 1. Defektelektronendichte p_0 , Rekombinationskoeffizient r_v , energetischer Abstand $E_t - E_v$ und Steigung γ der Intensitätsabhängigkeit.

ten r_v und die Aktivierungsenergie $E_t - E_v$ zusammengestellt.

Da im vorliegenden Fall die Haftstellen als Rekombinationszentren mit langer Verweilzeit anzusehen sind, ergibt sich die Frage, ob die Annahme zusätzlicher Rekombinationszentren notwendig ist. Der rasche Abfall würde dann der Einstellung des Gleichgewichts zwischen Haftstellen und Leitungsband entsprechen, d. h. von den angeregten Elektron-Loch-Paaren treten die Elektronen sofort in die Haftstellen über, während die Löcher nur sehr langsam verschwinden. Das Verhältnis V der Amplituden des raschen und des langsamen Abfalles⁹ nach kurzzei-

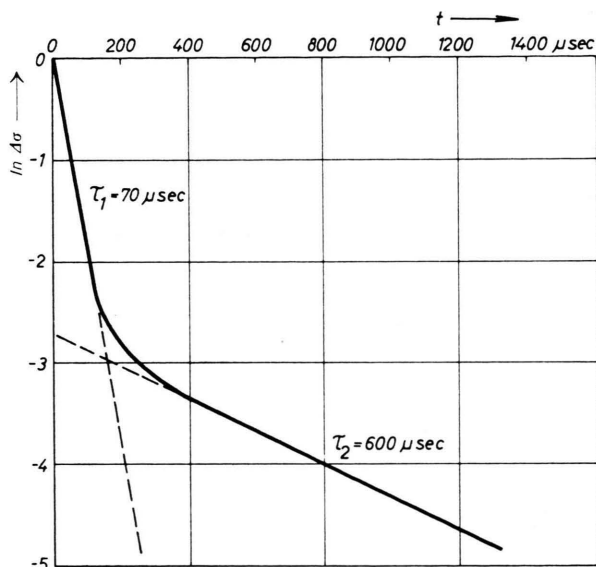


Abb. 2. Abklingen der Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma$ nach kurzzeitiger Belichtung (Probe 281).

tiger Anregung (vgl. Abb. 2) läßt sich dann sofort angeben. Da sich der Leitfähigkeitsbeitrag von Elektronen und Löchern einfach superponiert, wird V gleich dem Beweglichkeitsverhältnis. Dieser Wert wird aber bei den untersuchten Proben beträchtlich überschritten. Das heißt, der rasche Vorgang wird nicht nur durch die Gleichgewichtseinstellung zwischen Haftstellen und Leitungsband bedingt, sondern es tritt zusätzlich eine starke Rekombination auf. Quantitativ kann der Anteil von Band-Band-

⁸ H. Y. FAN, Solid State Physics, Academic Press, New York 1955, Bd. 1, S. 284.

⁹ Vgl. Gl. (I, 21); in Abb. 2 wird die Ordinate nach der linearen Extrapolation des langsamen Abklingvorgangs bei $-\ln(V+1)$ geschnitten, da hier das Verhältnis der Gesamtamplitude zu der des langsamen Abfalles auftritt.

Rekombination (gekennzeichnet durch Volumenlebensdauer τ) und der Gleichgewichtseinstellung zwischen Minoritätsband und Haftstellen (gekennzeichnet durch die Einfangzeit τ_t) aus dem Amplitudenverhältnis der beiden Abklingvorgänge sowie der Zeitkonstanten τ_1 des raschen Abklingvorganges ermittelt werden nach den früher abgeleiteten Formeln [Gl. (I, 22)].

$$\tau_t = \frac{\tau_1}{1+b} \left(\frac{V}{1-t_0/2 \tau_1} + 1 \right), \quad (2)$$

$$\tau = \tau_t \frac{\tau_1}{\tau_t - \tau_1}. \quad (3)$$

Probe Nr.	τ_1 μ s	V	τ_t μ s	τ μ s
206	2,6	4,7	14	3,2
281	70	13	250	97
539	16	5,5	29	36

Tab. 2. Abklingzeitkonstanten und Amplitudenverhältnisse bei 300 °K ($t_0 = 4 \mu$ s).

Es ergeben sich hierbei die in Tab. 2 zusammengestellten Werte. Aus τ_t ergibt sich entsprechend $1/\tau_t = r_c(N - n_{t0})$ das Produkt von $r_c N$. Eine Trennung beider Werte kann im vorliegenden Falle nicht aus den Temperaturgang-Messungen entnommen werden. Die Haftstellendichte wurde daher aus

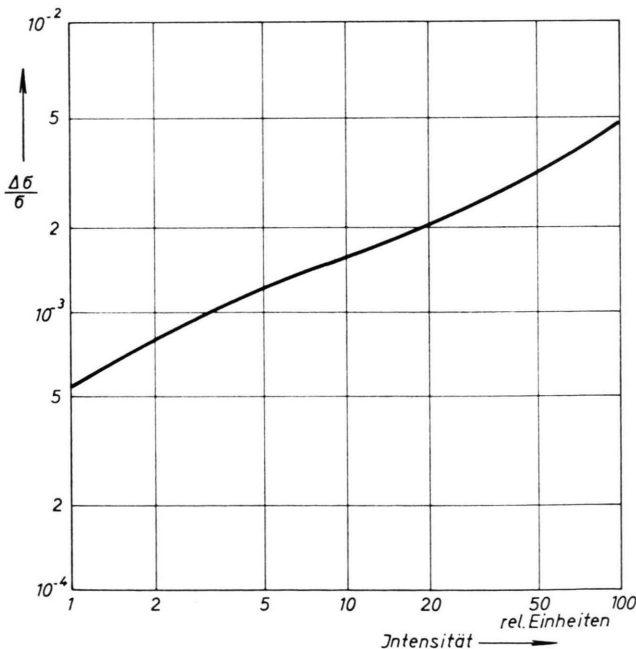


Abb. 3. Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Beleuchtungsintensität (Probe 281).

dem stationären Verhalten der Photoleitfähigkeit ermittelt. Diese ist bei Proben mit Haftstellen nicht proportional der Intensität, sowie man in den Bereich der Haftstellensättigung gelangt.

Für die durch eine Belichtung mit der Erzeugungsrate L erzeugte zusätzliche Elektronendichte Δn gilt nach Gl. (I, 23) mit $r_c(n_0 + n_1) \ll r_v(p_0 + p_1)$

$$\Delta n = L \tau_1.$$

Die Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma$ ergibt sich somit [entsprechend Gl. (I, 28, 29)] zu

$$\frac{\Delta\sigma}{e \mu_p} = (b+1) L \tau_1 + N \frac{p_0}{p_0 + p_1} \frac{r_c L \tau_1}{r_v(p_0 + p_1) + r_c L \tau_1}. \quad (4)$$

Bei geringer Anregung überwiegt wegen $r_c \gg r_v$ der zweite, dem Haftstellenmechanismus zuzuordnende Term, der mit steigender Anregung einem Sättigungswert zustrebt (Vollbesetzung der Haftstellen), so daß schließlich die normale Photoleitung dominiert. Das entsprechende Verhalten im Bereich beginnender Haftstellensättigung zeigt Abb. 3 für eine der untersuchten Proben.

Trägt man nun die Meßwerte in der von FAN³ vorgeschlagenen Weise auf

$$J / \frac{\Delta\sigma}{\sigma} = f(J), \quad (5)$$

so ergibt sich mit $J \sim L$ in erster Näherung eine Gerade entsprechend

$$J / \frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \text{const} + \gamma J \quad (6)$$

mit

$$\gamma = (p_0 + p_1)/N, \quad (7)$$

aus deren Steigung γ (vgl. Tab. 1) die Haftstellendichte N berechnet werden kann. Die Meßwerte (vgl. Abb. 4) liegen bei hohen Intensitäten nicht

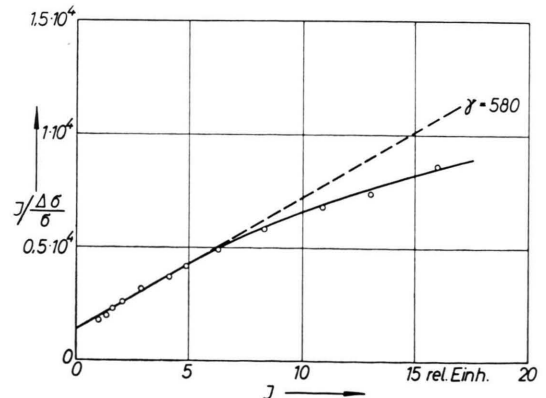


Abb. 4. Bestimmung der Haftstellendichte aus der Photoleitfähigkeit (Probe 281).

mehr auf der nach Gl. (6) zu erwartenden Geraden. Diese Abweichung ist z. Tl. darauf zurückzuführen, daß die Gl. (4) für große Anregung übergeht in

$$\Delta n = L \tau \quad \text{mit} \quad \tau \geq \tau_1.$$

Da außerdem eine Belichtungsabhängigkeit der Rekombinationskoeffizienten vorliegt, darf nur die Anfangssteigung für die Auswertung nach Gl. (6) verwendet werden¹⁰.

Aus der Haftstellendichte und der Einfangzeit τ_t folgt schließlich [entspr. Gl. (I, 14 c)] der noch unbekannte Rekombinationskoeffizient r_c . Die auf diese Weise vollständig bestimmten Kenndaten der untersuchten Proben sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Probe Nr.	N cm^{-3}	r_c cm^3/s	r_v cm^3/s	$E_t - E_v$ eV
206	$9,9 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	0,29
281	$0,76 \cdot 10^{11}$	$0,17 \cdot 10^{-6}$	$0,51 \cdot 10^{-10}$	0,33
539	$21 \cdot 10^{11}$	$0,31 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	0,31

Tab. 3. Kenndaten der Haftstellen in den untersuchten Proben bei 300 °K.

Diskussion

Die in Tab. 3 aufgeführten Haftstellendichten der untersuchten Proben liegen beträchtlich unter der jeweiligen Akzeptorendichte, wobei die Haftstellendichte der Probe 281 zudem um eine Zehnerpotenz unter der der übrigen Proben liegt. Die Haftstellen gehen daher im thermodynamischen Gleichgewicht nicht in die Ladungsträgerbilanz ein¹¹, so daß hieraus kein Rückschluß auf ihren Umladungscharakter gewonnen werden kann. Die geringere Haftstellendichte der Probe 281 dürfte darauf zurückzuführen sein, daß diese Probe nach der Eindiffusion zusätzlich tiegelfrei zonengeschmolzen wurde.

Die Aktivierungsenergien der Haftstellen liegen

um 0,3 eV. Die einzelnen Proben sind jedoch bezüglich der Aktivierungsenergie im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 0,01$ eV) unterscheidbar. Eine Aussage darüber, ob es sich um gleiche oder verschiedene Störatome handelt, ist jedoch nicht möglich, da die Frage offensteht, inwieweit die Aktivierungsenergie von der Art ihres Einbaues oder der Wechselwirkung mit anderen Störstellen beeinflusst wird. Hinsichtlich der Größe der Rekombinationskoeffizienten zeigen sich beträchtliche Unterschiede. Insbesondere können die Abweichungen der in oben genannter einfacher Weise bestimmten Rekombinationskoeffizienten r_v für Defektelektronen nicht auf Meßfehler zurückgeführt werden; die kompliziertere Bestimmung des Rekombinationskoeffizienten r_c für Überschuelektronen hingegen führt zu erheblich größeren Fehlern, die in der Größenordnung der beobachteten Unterschiede zwischen den einzelnen Proben liegen können. Die Rekombinationskoeffizienten für Überschuß- und Defektelektronen unterscheiden sich um 4 bis 5 Zehnerpotenzen in Übereinstimmung mit der beobachteten Wirkungsweise als Haftstellen. Mit Hilfe der thermischen Geschwindigkeit v_{th} der Ladungsträger läßt sich aus dem Rekombinationskoeffizienten r entsprechend dem Zusammenhang

$$r = w v_{th}$$

der Wirkungsquerschnitt w abschätzen. Hieraus ergibt sich ein Wirkungsradius der Haftstellen für Überschuelektronen in der Größenordnung von 10 Å, der etwa vier Gitteratomabständen im Silicium entspricht. Ein derartiger Wirkungsquerschnitt könnte darauf hindeuten, daß der unbesetzte Haftstellenterm einer positiv geladenen Störstelle zuzuordnen ist, die Haftstelle also Donatorcharakter hat. Der wesentlich geringere Wirkungsradius von etwa 0,1 Å für Defektelektronen läßt darauf schließen, daß die Emission von Elektronen aus den Haftstellen in das Valenzband einem Quantenverbot unterliegt.

¹⁰ Die Verwendung des Achsenabschnittes zur Bestimmung von r_c nach FAN ist aus den gleichen Gründen nicht angezeigt.

¹¹ In Übereinstimmung mit der fehlenden Widerstandsänderung bei der Temperung.