

Der Einfluß der Gasatmosphäre auf die Oberflächenrekombination bei Germanium*

Von GÜNTER ADAM

Mitteilung der Standard Elektrik AG., Gleichrichter- und Bauelementewerk SAF, Nürnberg
(Z. Naturforschg. 12 a, 574—582 [1957]; eingegangen am 23. März 1957)

Es wird eine Methode zur Messung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und der Volumendiffusionslänge angegeben. Meßergebnisse an n- und p-Germanium in verschiedenen Gasatmosphären werden mitgeteilt und an Hand des BRATTAIN—BARDEENSchen Modells der Germaniumoberfläche und der SHOCKLEY—READschen Rekombinationstheorie diskutiert. Lichtsondenabtastungen, die ein unterschiedliches Verhalten der n- und p-Proben zeigen, werden mit den anderen Messungen und der Theorie verträglich, wenn man die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Rekombinationszentren und den Bändern passend wählt und über die Lage der äußeren Oberflächenzustände geeignete Annahmen macht.

Das Modell der Germaniumoberfläche, das BRATTAIN und BARDEEN¹ zur Erklärung ihrer Kontaktpotentialmessungen entwickelt haben, hat sich bei neueren Untersuchungen^{2—6} über die Oberflächenleitung in einer Inversionsschicht vielfach bewährt.

Das wesentliche Merkmal dieses Modells sind zwei Arten von Oberflächenzuständen, von denen die einen unbeeinflußt von der Gasatmosphäre ihren Sitz in der eigentlichen Germaniumoberfläche haben und als Rekombinationszentren wirken, während die anderen — möglicherweise noch durch eine Oxydhaut vom Germanium getrennt — auf der Oberfläche sitzen und in ihrer Anzahl durch Gasadsorption aus der umgebenden Atmosphäre stark beeinflußt werden. Mit der Gasadsorption an der Oberfläche ist ein Elektronenaustausch mit dem Inneren verbunden, der zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht führt, die aufgebaut ist aus einer Flächenladung auf der Oberfläche und aus einer Raumladung unter der Oberfläche im Inneren des Halbleiters.

Die Dichte der äußeren Oberflächenzustände ist nach den Arbeiten von STATZ und Mitarbb.^{3, 6} im allgemeinen wesentlich höher als die der inneren. Sie bestimmen daher in erster Linie die Lage der FERMI-Grenze an der Oberfläche und damit auch den Betrag, um den sich die Energiebänder gegenüber dem Inneren zur Oberfläche hin auf- bzw. abwölben.

Indirekt können deshalb auch die äußeren Zustände auf die Geschwindigkeit, mit der injizierte Ladungsträger an den inneren Oberflächen rekombinieren, einen Einfluß ausüben. Sie bestimmen nämlich mit der FERMI-Grenze an der Oberfläche auch den Besetzungszustand der Rekombinationszentren, und dieser ist für die Rekombinationsrate naturgemäß von ausschlaggebender Bedeutung.

Die Berechnung der stationären Rekombinationsrate über Zentren führt nach SHOCKLEY und READ⁷ auf die Formel

$$R = N_t r_{ct} r_{tv} \frac{n p - n_0 p_0}{r_{ct}(n+n_1) + r_{tv}(p+p_1)}, \quad (1)$$

wobei n und n_0 die gestörte und ungestörte Elektronendichte im Leitungsband, p und p_0 die gestörte und ungestörte Löcherdichte im Valenzband bedeuten. r_{ct} und r_{tv} sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektronen und Löcher in die Rekombinationszentren (*traps*), deren Dichte N_t ist und deren energetische Lage E_t in der Bandlücke für die Größen n_1 und p_1 bestimmend ist. Es ist nämlich

$$n_1 = n_0 \exp[(E_t - F_0)/k T] = n_i \exp[(E_t - E_i)/k T], \\ p_1 = p_0 \exp[(F_0 - E_t)/k T] = n_i \exp[(E_i - E_t)/k T].$$

F_0 ist die FERMI-Energie im thermischen Gleichgewicht, E_i diejenige für den Fall der Eigenleitung, n_i die Eigenleitungsichte.

Insgesamt drückt der Nenner von (1) den Einfluß des Besetzungszustandes der Zentren auf den

* Auszug aus einer Dissertation an der TH Stuttgart (1956) mit ergänzender Diskussion.

¹ W. H. BRATTAIN u. J. BARDEEN, Bell Syst. Techn. J. **32**, 1 [1953].

² G. A. DE MARS, H. STATZ u. L. DAVIS jr., Phys. Rev. **98**, 539 [1955].

³ H. STATZ, L. DAVIS jr. u. G. A. DE MARS, Phys. Rev. **98**, 540 [1955].

⁴ R. H. KINGSTON, Phys. Rev. **98**, 1766 [1955].

⁵ E. FRÖSCHLE, Dissertation, Stuttgart 1956.

⁶ H. STATZ, G. A. DE MARS, L. DAVIS jr. u. A. ADAMS jr., Phys. Rev. **101**, 1272 [1956].

⁷ W. SHOCKLEY u. W. T. READ, Phys. Rev. **87**, 835 [1952].



Rekombinationsstrom aus. Er verhält sich wie eine Reihenschaltung zweier „Rekombinationswiderstände“ **, wobei der eine (zwischen Leitungsband und trap-Niveau) der Zahl der leeren, und der andere (zwischen trap-Niveau und Valenzband) der Zahl der besetzten traps umgekehrt proportional ist.

Die Rechnung, die ursprünglich für den Fall von räumlich verteilten Zentren im Volumen eines Halbleiters angesetzt wurde, verläuft genau so, wenn diese nur an der Oberfläche angenommen werden. Nur ist dann N_t eine Flächendichte und die Rekombinationsrate R eine Stromdichte. Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit v_s definiert man durch

$$v_s = \frac{R}{\delta p}, \quad (2)$$

wobei δp die Zusatzdichte am Rand des raumladungsfreien Halbleiters bedeuten soll, für die daher $\delta p = p - p_0 = n - n_0$ gilt.

Befindet sich nun, z. B. infolge oberflächlicher Beladung, eine Raumladungsschicht an der Oberfläche, so ändern sich wegen der Auf- und Abwölbung der Energiebänder die Elektronen- und Löcherdichten n , n_0 , p und p_0 an der Oberfläche. Sie werden mit dem Index s (surface) gekennzeichnet. Es besteht jedoch, da kein elektrischer Strom fließt, zwischen dem Inneren und der Oberfläche thermisches Gleichgewicht (horizontales FERMI-Niveau), so daß

$$n_{s0} p_{s0} = n_0 p_0 \quad \text{ist.}$$

Aber auch bei (konstanter) Trägergeneration (z. B. durch Beleuchtung) herrscht ein Quasigleichgewicht über die dünne Sperrsicht hinweg (horizontale Quasi-FERMI-Niveaus), so daß außerdem auch gilt:

$$n_s p_s = n p.$$

Daher wird der Ausdruck (1) für den Oberflächen-Rekombinationsstrom durch eine Sperrsicht an der Oberfläche und durch deren Änderung infolge von Oberflächenadsorption nur im Nenner beeinflußt, wo n und p durch n_s und p_s zu ersetzen sind. Beschränkt man sich noch auf schwache Trägergeneration ($\delta p \ll n_0, p_0$), so wird damit nach (1) und (2) die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit:

$$v_s = N_t r_{ct} r_{tv} \frac{n_0 + p_0}{r_{ct}(n_{s0} + n_1) + r_{tv}(p_{s0} + p_1)}. \quad (3)$$

Man kann die in (3) auftretenden Dichten mit Hilfe der BOLTZMANN-Statistik⁸ auch durch Energiegrößen

** Vgl. SCHOCKLEY u. READ⁷, dort Section 7, S. 839.

⁸ Diese ist anwendbar, solange der Abstand der FERMI-Grenze von den Bandrändern $> kT$ ist.

gemäß Abb. 1 ausdrücken und erhält dann:

$$v_s = N_t \sqrt{r_{ct} r_{tv}} \cdot \frac{\mathfrak{C} \delta f \frac{F_0 - E_i}{kT}}{\left[\frac{E_t - E_i}{kT} + \ln \sqrt{\frac{r_{ct}}{r_{tv}}} \right] + \mathfrak{C} \delta f \left[\frac{e \Phi_s}{kT} + \ln \sqrt{\frac{r_{ct}}{r_{tv}}} \right]}. \quad (4)$$

Wird nun das Oberflächenpotential Φ_s (z. B. durch Gasadsorption an der Oberfläche) variiert, so durchläuft v_s ein Maximum bei $\Phi_s = (kT/e) \ln \sqrt{(r_{tv}/r_{ct})}$.

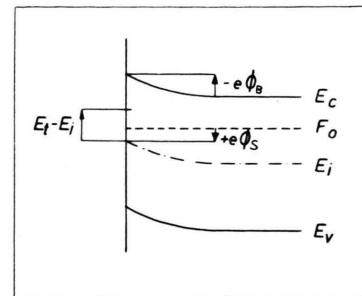


Abb. 1. Energieschema an der Germaniumoberfläche.

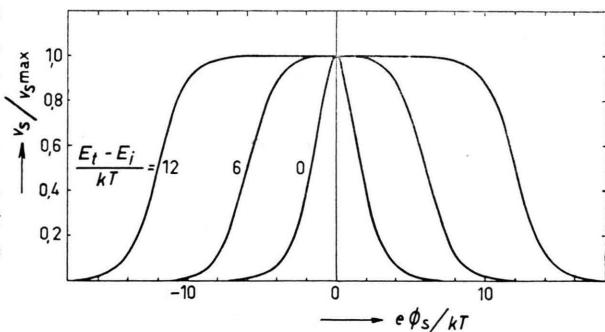


Abb. 2. Relativwerte der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit v_s in Abhängigkeit vom Oberflächenpotential $e\Phi_s/kT$ [nach Gl. (4) für $r_{ct}=r_{tv}$].

In Abb. 2 ist $v_s/v_{s \max}$ für den Fall $r_{ct}=r_{tv}$ und für verschiedene trap-Energien E_t gegen Φ_s aufgetragen. Nach den Ergebnissen von BRATTAIN und BARDEEN wird Φ_s in Richtung der positiven Φ_s -Achse bewegt, wenn die Gasatmosphäre von ozonhaltigem Sauerstoff über trockenen zu feuchtem Sauerstoff variiert wird. STEVENSON und KEYES⁹ fanden nun beim Übergang von trockenem zu feuchtem Sauerstoff, daß die Oberflächen-Rekombinations-

⁹ D. T. STEVENSON u. R. J. KEYES, Physica **20**, 1041 [1954].

geschwindigkeit v_s bei p-Proben zunahm und bei n-Proben abnahm¹⁰ und schlossen daraus, daß dabei v_s bei p-Proben auf der linken Flanke einer Kurve von Abb. 2 aufsteigt, während es bei n-Proben auf der rechten Flanke abfällt. BRATTAIN und BARDEEN hatten dagegen keinen Einfluß der Gasatmosphäre auf v_s gefunden und daraus geschlossen, daß die Dichte N_t der innernen Zustände unabhängig von der Atmosphäre ist. Die Konstanz von v_s trotz Variation des Oberflächenpotentials Φ_s kann nach (3) bei konstanter trap-Dichte N_t dadurch erklärt werden, daß man $E_t - E_i$ genügend groß annimmt. Dadurch wird das Maximum von $v_s(\Phi_s)$ niedriger, aber zugleich breiter, und bildet ein fast ebenes Plateau. Dies entspricht der Erklärung von BRATTAIN und BARDEEN. Jedoch könnte auch bei variablem N_t durch zufällige Kompensation der Änderungen von N_t und Φ_s ein konstantes v_s resultieren. Diese Möglichkeit ist aber nach der von STEVENSON und KEYES gefundenen Gegenhäufigkeit von v_s bei n- und p-Proben mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen.

Eine weitere Stütze für die BRATTAIN-BARDEENSche Annahme, daß die Dichte N_t der Rekombinationszentren an der Oberfläche bei Änderung der Gasatmosphäre konstant bleibt, liefern die Messungen, über die hier berichtet werden soll.

Es gelang nämlich durch Änderung der Gasatmosphäre, das Oberflächenpotential so weit zu variieren, daß die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit v_s sowohl bei n- als auch bei p-Proben einzeln dem ganzen Verlauf der Kurven von Abb. 2 von der linken Flanke über ein Maximum hinweg bis zur rechten Flanke qualitativ^{12, 13} folgte. Der BRATTAIN-BARDEENSche Zyklus wurde einerseits durch feuchten Stickstoff und andererseits dadurch erweitert, daß auch bei stationärer Durchströmung der Meßkammer mit Sauerstoff-Ozongemisch (während der Funkenentladung im Sauerstoffstrom) Messungen ausgeführt wurden.

¹⁰ Änderungen von v_s mit der Gasatmosphäre hatte auch schon MORRISON¹¹ gefunden.

¹¹ S. R. MORRISON, J. Phys. Chem. 57, 860 [1953].

¹² Ein quantitativer Vergleich war nicht möglich, da Φ_s nicht gemessen wurde.

¹³ Für n-Germanium berichteten inzwischen THOMAS und REDIKER¹⁴ sowie MANY u. a.¹⁵ und HARNIK u. a.¹⁶ über ähnliche Ergebnisse. Das Oberflächenpotential wurde bei diesen Experimenten außer durch die Gasatmosphäre auch durch Anlegen eines zur Oberfläche senkrechten elektrischen Feldes variiert.

I. Die Wendemethode

Zur Messung der Oberflächenrekombination wurde ein Verfahren angewandt, das auch bei Anwesenheit von Inversionsschichten unverfälschte Ergebnisse liefert¹⁷. Geeignet erschien hierzu die Untersuchung der stationären eindimensionalen Träger-Diffusion quer durch eine planparallele Platte der Dicke d bei konstanter Injektion durch Lichtbestrahlung auf der einen Seite¹⁸.

Bei monochromatischer Quanteneinstrahlung γ_0 mit der Eindringtiefe a ist die pro Zeiteinheit erzeugte Trägerdichte in der Tiefe x gegeben durch

$$g = (\gamma_0/a) e^{-x/a}.$$

Die Differentialgleichung für die Diffusion der Zusatzträger δp :

$$D \frac{d^2 \delta p}{dx^2} - \frac{\delta p}{\tau} + g = 0$$

liefert damit und mit den Randbedingungen

$$D \left(\frac{d \delta p}{dx} \right)_{x=0} = v_{s0} \cdot \delta p(0)$$

und

$$D \left(\frac{d \delta p}{dx} \right)_{x=d} = v_{sd} \cdot \delta p(d)$$

unter Berücksichtigung von zwei verschiedenen Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeiten v_{s0} und v_{sd} an der Vorder- und Rückseite die Lösung:

$$\delta p(x) = \frac{\eta_0 L}{2 D} \frac{1}{1 - (a/L)^2} \left\{ \frac{X(x)}{\left(1 - \gamma_0 \gamma_d e^{-2d/L}\right)} - 2 \frac{a}{L} e^{-x/a} \right\}. \quad (5)$$

Hierbei wurden folgende Abkürzungen benutzt:

$$\begin{aligned} X(x) = & e^{x/L} \left\{ e^{-2d/L} \gamma_d \left[\left(1 + \frac{a}{L}\right) + \gamma_0 \left(1 - \frac{a}{L}\right) \right] \right. \\ & - e^{-d/L-d/a} \left[\left(1 - \frac{a}{L}\right) + \gamma_d \left(1 + \frac{a}{L}\right) \right] \left. \right\} \\ & + e^{-x/L} \left\{ \left[\left(1 + \frac{a}{L}\right) + \gamma_0 \left(1 - \frac{a}{L}\right) \right] \right. \\ & \left. - e^{-d/L-d/a} \cdot \gamma_0 \left[\left(1 - \frac{a}{L}\right) + \gamma_d \left(1 + \frac{a}{L}\right) \right] \right\}, \end{aligned}$$

¹⁴ J. E. THOMAS jr. u. R. H. REDIKER, Phys. Rev. 101, 984 [1956].

¹⁵ A. MANY, Y. MARGONINSKI, E. HARNIK u. E. ALEXANDER, Phys. Rev. 101, 1433 [1956].

¹⁶ E. HARNIK, A. MANY, Y. MARGONINSKI u. E. ALEXANDER, Phys. Rev. 101, 1434 [1956].

¹⁷ Abtastverfahren mittels Lichtsonde (nach GOUCHER) können durch die Oberflächenleitung einer Inversionsschicht verfälscht werden.

¹⁸ Ein ähnliches Verfahren wurde von HARTEN und SCHULTZ¹⁹ angegeben.

¹⁹ H. U. HARTEN u. W. SCHULTZ, Z. Phys. 141, 319 [1955].

$$L = \sqrt{D\tau}, \quad \gamma_0 = \frac{1-v_{s0} L/D}{1+v_{s0} L/D}, \quad \gamma_d = \frac{1-v_{sd} L/D}{1+v_{sd} L/D}.$$

Verwendet man Licht sehr kleiner Eindringtiefe a , so daß $a/L \ll 1$ sowie $a/d \ll 1$ ist, so gilt mit sehr guter Näherung²⁰

$$\delta p(x) = \frac{\eta_0 L}{2 D} \frac{(1+\gamma_0) \{ \exp(-x/L) + \gamma_d \exp[(x-2d)/L] \}}{1-\gamma_0 \gamma_d \exp(-2d/L)} \quad (6)$$

Für das Verhältnis φ der Zusatzdichten an der Oberfläche erhält man hieraus den einfachen Ausdruck:

$$\varphi = \frac{\delta p(0)}{\delta p(d)} = \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} \frac{d}{L} + v_{sd} \frac{L}{D} \cdot \mathfrak{S} \mathfrak{in} \frac{d}{L}, \quad (7)$$

eine lineare Funktion der Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit v_{sd} an der Rückseite allein und daher ein bequemes Maß für deren relative Änderungen, sofern es gelingt, das Verhältnis der Zusatzdichten zu messen.

Dies wurde durch Aufbringen eines Punktkontaktes erreicht, an dem bei großflächiger Beleuchtung von vorn und von der Rückseite *stromlos* die Photospannung gemessen wurde, die bei genügend schwacher Injektion²¹ der benachbarten Zusatzdichte proportional ist. Die Punktkontakte (vgl. Abb. 3) wurden einlegiert un-

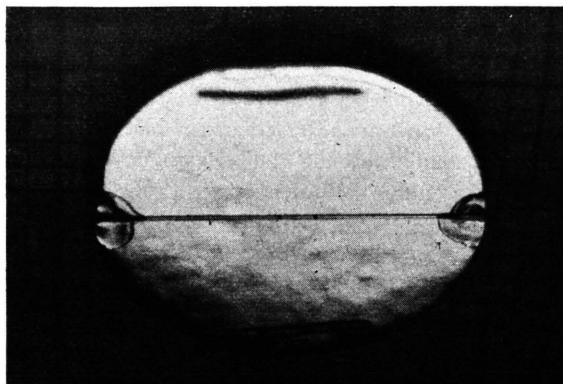


Abb. 3. Germaniumplättchen mit einlegiertem Indium-Punktkontakt (unten stark vergrößert). Der aufgelöste Golddraht ist am Rand der Probe auf beiden Seiten festgekittet.
1 cm $\gtrsim 0,1$ mm.

²⁰ Der relative Fehler wird an Vorder- und Rückseite, selbst bei maximaler Oberflächenrekombination ($v_s \approx 10^7$ cm/s) in keinem Fall größer als a/L oder a/d .

ter Verwendung von Indium bei n-Proben und von Antimon oder Gold mit Antimon bei p-Proben. Sie hatten einen Durchmesser von etwa 50μ und waren mit einem 50μ starken Golddraht versehen, klein genug, daß die Wirkung des Schattens vernachlässigt werden konnte. Die Basiskontakte wurden mit antimon- bzw. galliumhaltigem Gold ebenfalls einlegiert.

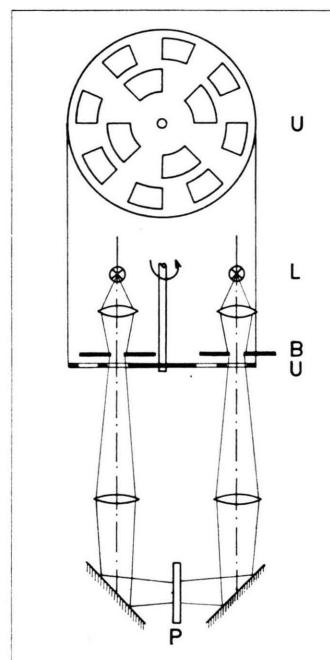


Abb. 4. Experimentelle Anordnung zur Wendemethode (schematisch).

Eine praktisch fast gleichzeitige Messung an der Vorder- und Rückseite sowie eine ständige Kontrolle der Proportionalität der Photospannungen zur Lichtintensität wurde auf folgende Weise erreicht: Beide Seiten der Proben wurden mittels zweier Glühlampen (vgl. Abb. 4) über Kondensor, Lochblenden B, abbildende Linsen und Spiegel gleichzeitig bestrahlt, und zwar mit rechteckig zerhacktem Licht verschiedener

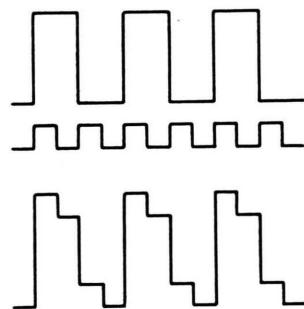


Abb. 5. Superposition der Photoeffekte bei Beleuchtung der Vorder- und Rückseite.

²¹ Die Photoleerlaufspannung U_L muß wesentlich kleiner bleiben als $k T/e$ (praktisch genügt $U_L \leq 5$ mV).

Frequenz, hergestellt durch eine Unterbrechcerscheibe (U). Oszillographiert man die Photospannung, so superponieren sich die Effekte, wie in Abb. 5 dargestellt. Die notwendige Stationarität der Trägerverteilung kann man an der Güte der Rechteckform des Oszillogramms nachprüfen und durch Einstellen einer genügend niedrigen Frequenz erreichen. Das Umwenden der Probe ist damit an sich überflüssig geworden; jedoch ist es bequemer, die Probe zu wenden und durch Mittelung der beiden Messungen ($\varphi = \sqrt{\varphi_1 \varphi_2}$) eine kleine Verschiedenheit der Lichtintensitäten zu eliminieren, als ständig auf genaue Gleichheit einstellen zu müssen. Wasserfilter sorgen durch Absorption der tief eindringenden Strahlung für die Erfüllung obiger Bedingung $a \ll L, d$.

II. Meßergebnisse und Diskussion

Nach der oben geschilderten Wendemethode wurde das Verhältnis der Photoleerlaufspannungen bei Bestrahlung der Proben von beiden Seiten gemessen. Abb. 6 zeigt das typische Verhalten der Oberflächenrekombination bei einer n-Probe. Nach je 20 Minuten wurde der Gasstrom geändert, und zwar in folgender Reihenfolge: Trocken Sauerstoff, feuchter Sauerstoff (nahezu 100% relative Feuchte), feuchter Stickstoff, trocken Sauerstoff, trocken Sauerstoff-Ozon-Gemisch und zum Schluß feuchter Stickstoff.

Kleine Werte von φ und damit nach (7) von v_s wurden im Sauerstoff-Ozon-Gemisch und im feuchten Stickstoff erhalten, etwa dreimal größere in trockenem und in feuchtem Sauerstoff. Von dem Minimalwert im Sauerstoff-Ozon-Gemisch kann v_s offenbar nicht direkt zu dem benachbarten kleinen

Wert bei feuchtem Stickstoff gelangen. Dies geht in Abb. 6 daraus hervor, daß φ nach dem letzten Gaswechsel ein steiles Maximum durchläuft. Es liegt in derselben Höhe wie die Werte bei trockenem und feuchtem Sauerstoff.

Da nach den Messungen von BRATTAIN und BARDEEN Ozon und Wasserdampf die Oberflächenladung von Germanium und damit das Oberflächenpotential in entgegengesetzter Richtung beeinflussen, ist der obige Befund im Einklang mit dem nach (4) zu erwartenden Verhalten der Oberflächenrekombination, wonach diese bei monotoner Änderung des Oberflächenpotentials ein Maximum durchläuft.

Bei Ozon stellt sich die Änderung (das Absinken von φ) sehr rasch — etwa innerhalb 1 Minute — ein, während sie nach dem Ausschalten des Funkens im Sauerstoffstrom wesentlich langsamer (nach oben) abklingt. Hinzufügen von Wasserdampf bringt noch einen merklichen Sprung in derselben Richtung. Auffallend ist nun der steile Absturz, sobald der feuchte Sauerstoff durch feuchten Stickstoff ersetzt wird. Daß hier wiederum der Wasserdampf wirksam ist und nicht der Stickstoff, muß aus der Tatsache geschlossen werden, daß der Gleichgewichtswert von φ bei trockenem Stickstoff bei hohen Werten liegt. Beim Wechsel von feuchtem zu trockenem Stickstoff (vgl. Abb. 7) dauert es allerdings einige Stunden, bis φ seinen Gleichgewichtswert bei 15 erreicht hat.

Dagegen wird etwa derselbe Wert beim Übergang von feuchtem Stickstoff zu trockenem Sauerstoff schon in wenigen Minuten erreicht (vgl. Abb. 6).

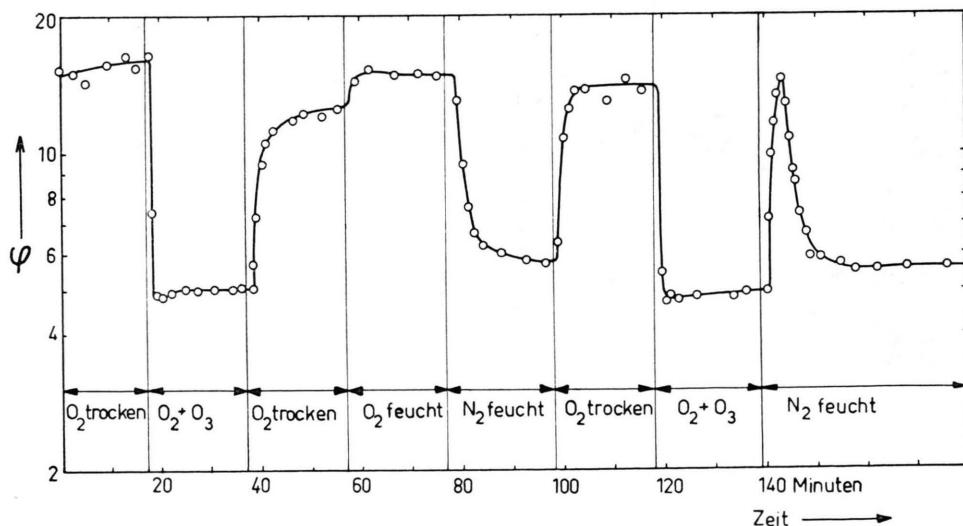


Abb. 6. Die Oberflächenkombination [dargestellt durch φ nach Gl. (7)] in verschiedenen Gasatmosphären bei n-Germanium (Probe Nr. 34).

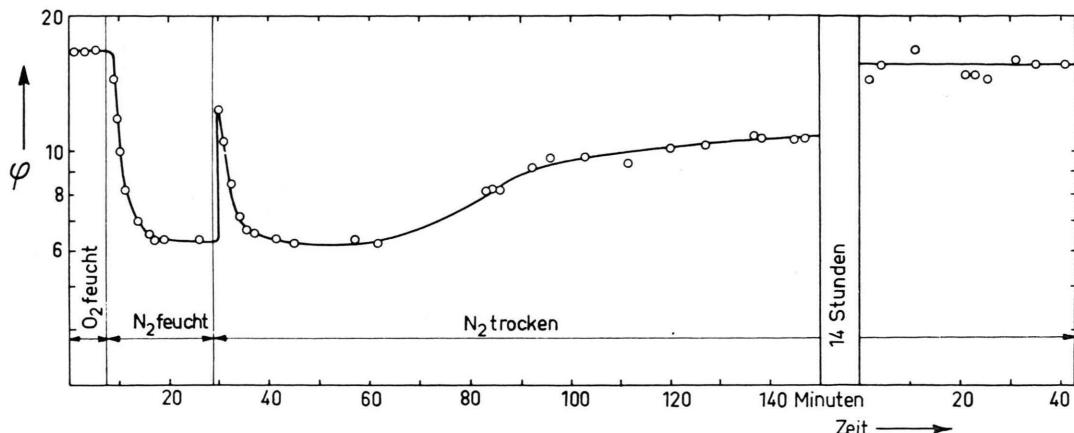


Abb. 7. Zum Einfluß von trockenem Stickstoff auf die Oberflächenrekombination (dargestellt durch φ). Die Spitze bei $t = 30$ min ist vom Sauerstoff verursacht, der vorher in der Leitung war und vorweg geschoben wird (n-Probe Nr. 34).

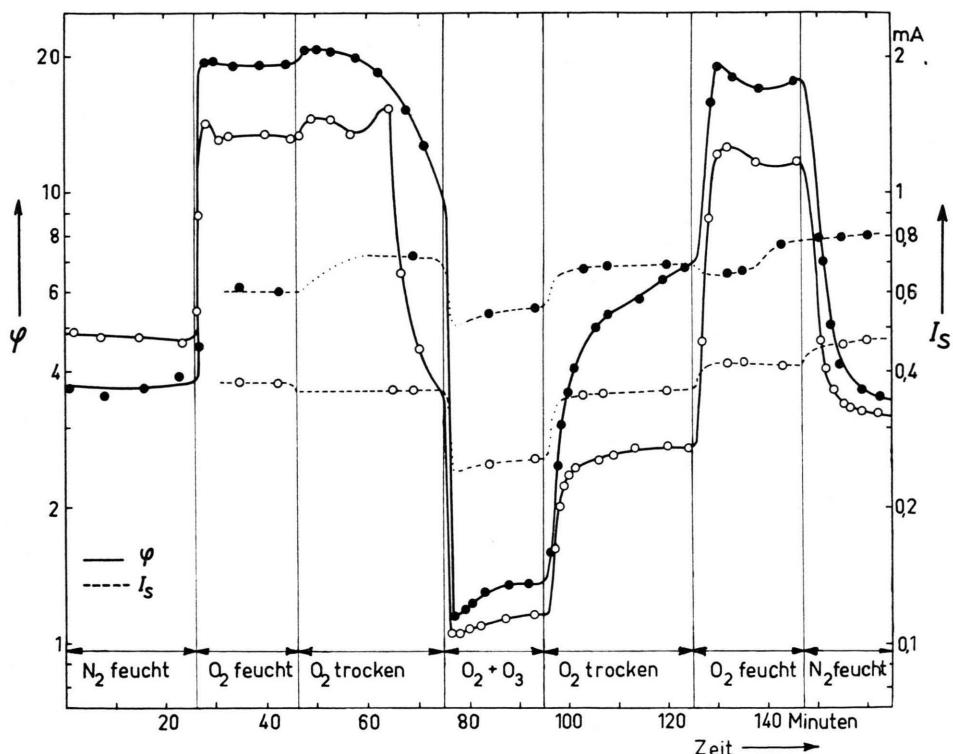


Abb. 8. Die Oberflächenrekombination (dargestellt durch φ) und der Sperrstrom I_s bei 1 Volt von 2 p-Proben in verschiedenen Gasatmosphären. Kreise: Probe Nr. 98, Punkte: Probe Nr. 91.

Dies lässt vermuten, daß die Adsorption von Sauerstoff auf der feuchten Germaniumoberfläche die Wirkung des Wassers einfach kompensiert, während in der trockenen Stickstoffatmosphäre der Anstieg von φ durch die langsame Trocknung der Oberfläche bewirkt wird. Dies wird deutlich in Abb. 7, wo von feuchtem auf trockenen Stickstoff umgeschaltet

wurde. Die durch den Sauerstoff bewirkte plötzliche Zunahme von φ verschwindet beim Eintreffen des Stickstoffs rasch wieder, so daß der Zustand des feuchten Stickstoffs zunächst wiederhergestellt ist. Erst allmählich macht sich dann der Entzug des Wasserdampfes bemerkbar, indem φ innerhalb mehrerer Stunden etwa auf den Wert 15 ansteigt. Beim

abermaligen Übergang auf trockenen Sauerstoff ist nun keine Änderung mehr zu beobachten.

Eine ähnliche Meßreihe, wie sie in Abb. 6 für eine n-Probe wiedergegeben wird, zeigt Abb. 8 für

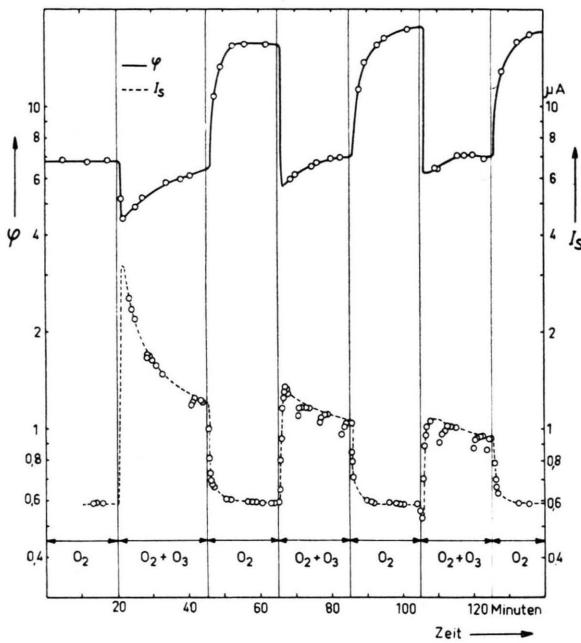


Abb. 9. Die Oberflächenrekombination (dargestellt durch φ) und der Sperrstrom I_s bei 1 Volt bei n-Germanium (Probe Nr. 34) in trockenem Sauerstoff bei wiederholter, gleich starker Funkenentladung (O_3 -Beimengung).

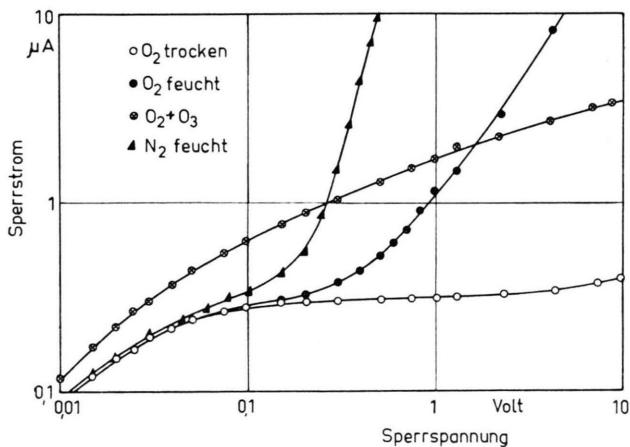


Abb. 10. Sperrkennlinien der n-Probe Nr. 20 in verschiedenen Gasatmosphären.

zwei p-Proben. Qualitativ hat man dieselben Verhältnisse wie in Abb. 6, nur ist jetzt φ im Ozonstrom wesentlich kleiner als bei feuchtem Stickstoff und bleibt auch bei trockenem Sauerstoff weit unter

dem Wert, den es in feuchtem Sauerstoff annimmt. Gemeinsam bei n- und p-Proben ist die Beobachtung, daß die Oberflächenrekombination (vertreten

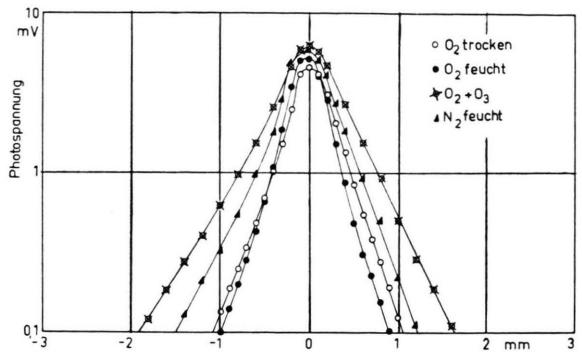


Abb. 11. Lichtsondenabtastung bei der n-Probe Nr. 34 in verschiedenen Gasatmosphären.

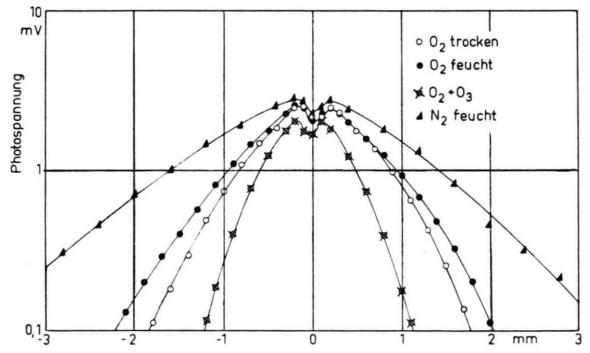


Abb. 12. Lichtsondenabtastung bei der p-Probe Nr. 98 in verschiedenen Gasatmosphären.

durch die Größe φ) ein Maximum durchläuft, wenn man von einer Ozon-Sauerstoffatmosphäre zu einer mit Wasserdampf gesättigten Stickstoffatmosphäre übergeht. Der Maximalwert wurde in feuchtem Sauerstoff gemessen. Er stellt sich aber auch in einer Mischung von etwa 70% trockenem Sauerstoff und 30% mit Wasserdampf gesättigtem Stickstoff ein.

Abb. 9 zeigt für die n-Proben das Verhalten der Oberflächenrekombination (vertreten durch φ) und des Sperrstroms bei mehreren Wechseln von reinem, trockenem Sauerstoff auf ozonhaltigen Sauerstoff. Im Gegensatz zu den p-Proben in Abb. 8 steigt hier der Sperrstrom in Ozon-Sauerstoff an. Daß es sich hier, wie man erwarten muß, um einen Channelstrom handelt, geht vor allem aus der typischen Veränderung der Kennlinienform in Abb. 10 hervor, aber auch die in Abb. 9 zu erkennende Trägheit der Einstellung des erhöhten Stromes deutet auf seinen Charakter als Channelstrom hin²². Der steile An-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Proben- nummer	Spez. Wid. Ω cm	Typ	Dicke d mm	Wendemethode		L mm	nach Gl. (8)		nach Gl. (9)	
				φ_{\min}	φ_{\max}		$v_D = D/L$ cm/s	$v_{sd, \max}$ cm/s	L_s, \max mm	L_s, \min mm
20	8	n	1,18	5,2	7,4	0,50	900	390	0,43	$O_2 + H_2O$
21	8	n	0,76	1,8	2,9	0,61	740	490	0,51	$O_2 + O_3$
34	8	n	1,10	4,5	19	0,50	900	2700	0,48	$O_2 + O_3$
46	8	n	0,65	1,3	3,8	0,87	520	1560	0,71	$O_2 + O_3$
08	23	p	0,76	1,2	5,5	1,23	733	4840	O_2^+	$O_2 + O_3$
98	15	p	0,70	1,4	21,5	0,78	1160	22000	1,02	H_2O
83	8	p	0,65	1,2	40	0,93	970	49500	1,2	$N_2 + O_2$
81	0,9	p	0,53	2,2	100	0,37	2420	120000	1,9	$O_2 + O_3$

Tab. 1. Meßergebnisse der Wendemethode und daraus berechnete Größen sowie Ergebnisse der Lichtsondenmethode von einigen Germanium-Proben (Spalte 8 wurde mit $D_p = 45 \text{ cm}^2/\text{s}$ bzw. $D_n = 90 \text{ cm}^2/\text{s}$ berechnet).

stieg der Kennlinien in Abb. 10 bei feuchter Atmosphäre lässt Ionenleitung vermuten. Der Sättigungsstrom in trockenem Sauerstoff hat etwa die theoretisch zu erwartende Größe, wenn man in der SHOCKLEYNSchen pn-Theorie die Geometrie des Punktkontaktes berücksichtigt. Die Sperrströme der p-Proben waren dagegen durchweg wesentlich größer, doch stets am kleinsten im Ozon-Sauerstoffstrom.

Zum Vergleich wurden dieselben Proben in den verschiedenen Gasatmosphären auch mit einer Lichtsonde (nach GOUCHER²³, ohne Vorspannung) abgetastet. Die reziproke Steigung L_s der logarithmisch aufgetragenen Photospannung ist ein qualitatives Maß für die effektive Lebensdauer der injizierten Träger, die von der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit v_s abhängt. Die Steigung selbst sollte sich also in den verschiedenen Gasen gleichlaufend mit v_s verändern. Dies ist bei der n-Probe, wie Abb. 11 zeigt, auch der Fall, jedoch ist beim Auftreten einer Inversionsschicht mit einem zusätzlichen Effekt zu rechnen. Die von der Lichtsonde am Ort des Lichtflecks in der Inversionssperrsicht erzeugte Photo-EMK schickt über eine mehr oder weniger große Kreisscheibe der gutleitenden Inversionsschicht einen ringförmig verteilten Flußstrom ins Innere des Halbleiters, so daß bei genügend guter Oberflächenleitung die Inversionsschicht noch in einer Entfernung vom Lichtfleck Träger ins Innere injiziert, die von den im Lichtfleck selbst erzeugten Trägern durch Diffusion übers Innere nicht erreicht werden kann. Die Abtastkurve gibt dann den Potentialverlauf in der Inversionsschicht wieder und verläuft breiter und flacher.

Tatsächlich hat die Abtastkurve der n-Probe in Abb. 11 maximale Breite im Ozon-Sauerstoffstrom, wo eine Inversionsschicht zu erwarten ist. Bei p-Germanium ist dagegen eine Inversionsschicht bei feuchtem Stickstoff zu erwarten, wenn das Oberflächenpotential den entgegengesetzten Extremwert einnimmt, und es entspricht der Erwartung, daß in Abb. 12 die breiteste Abtastkurve tatsächlich in feuchtem Stickstoff festgestellt wird. Jedoch erscheint die besonders schmale Kurve im Sauerstoff-Ozon-Gemisch zunächst unverständlich, denn der mit der Wendemethode festgestellte starke Rückgang der Oberflächenrekombination im Sauerstoff-Ozon-Gemisch sollte sich, so möchte man meinen, auch hier auswirken.

Eine Erklärung dieser scheinbaren Unstimmigkeit kann mit Gl. (4) gegeben werden, wenn man annimmt, daß $r_{tv} > r_{ct}$ ist²⁴. Dann liegt nämlich das Maximum der Oberflächenrekombination bei einem $\Phi_s > 0$, was aber bedeutet, daß p-Proben noch mit einem n-Channel bedeckt sind. Daher erhält man beim Abtastverfahren eine breitere Kurve, als es der wahren, maximalen Oberflächenrekombination entspricht und erst im Sauerstoff-Ozon-Gemisch, wo der Channel verschwunden ist, bestimmt die wahre Oberflächenrekombination die Gestalt der Abtastkurve. Die Ergebnisse der Lichtsondenabtastmethode und der Wendemethode sind daher miteinander vereinbar, wenn das Maximum von v_s bei einem Oberflächenpotential $\Phi_s > 0$ liegt und wenn die FERMI-Grenze an der Oberfläche – wie es in Abb. 13 dargestellt ist – im Laufe der verschiedenen Adsorptionszustände der Oberfläche einen geeigne-

²² Vgl. H. STATZ u. a.^{3, 6} sowie FRÖSCHLE⁵.

²³ F. S. GOUCHER, Phys. Rev. 81, 475 [1951].

²⁴ Mit dieser Annahme werden auch die Ergebnisse von HARNIK u. Mitarbb.¹⁶ mit der Theorie verträglich.

Gas	$N_2 + H_2O$	$O_2 + H_2O$	$O_2 + O_3$
Obfl.-Pot.	$(F_0 - E_{is})/e = \phi_s > 0$	$\phi_s > 0$	$\phi_s < 0$
Obfl.-Rek.	$v_s < v_{s\max}$	$v_s = v_{s\max}$	$v_s < v_{s\max}$
<i>n-Ge</i>			
<i>p-Ge</i>			

Abb. 13. Zur Deutung der Meßergebnisse der Wendemethode (v_s, L) und der Lichtsondenmethode (L_s). (Die Lage der äußeren Oberflächenzustände ist schematisch angedeutet.)

ten Bereich der Bandlücke durchwandert. Dieses Energieintervall kann z. B. durch zwei Einzelniveaus oder auch durch mehr oder weniger breite Bänder begrenzt sein, von denen das eine in trockener, ozonreicher Atmosphäre (mit Akzeptorcharakter) und das andere in feuchter, sauerstofffreier Atmosphäre (mit Donatorcharakter) jeweils allein auftritt. Die Niveaus E_t der Rekombinationszentren sind in Abb. 13 nicht gezeichnet. Sie bestimmen nach Gl. (4) durch ihre energetische Lage lediglich die Breite und Höhe des Maximums von $v_s(\Phi_s)$.

Quantitative Aussagen über die Volumen-Diffusionslänge $L = \sqrt{D} \tau$ und über die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit v_s lassen sich aus den Messungen der Wendemethode entnehmen, wenn man annehmen darf, daß in einer bestimmten Atmosphäre φ auf seinen unteren Grenzwert $\varphi_{\min} = \mathfrak{C}\mathfrak{o}\mathfrak{f}(d/L)$ gebracht wird und daher v_{sd} gegen D/L vernachlässigt werden kann. Dann errechnet man sofort:

$$L = d / \mathfrak{A} \mathfrak{r} \mathfrak{C} \mathfrak{o} \mathfrak{f} \varphi_{\min} \quad (8)$$

und für alle größeren φ -Werte:

$$v_{sd} = \frac{D}{L} \frac{\varphi - \mathfrak{C} \mathfrak{o} \mathfrak{f}(d/L)}{\mathfrak{S} \mathfrak{i} \mathfrak{n}(d/L)} \quad (9)$$

Durch Dosierung und stufenweise Steigerung der Funkenentladung im Sauerstoffstrom wurde nun bei n-Proben gefunden, daß man dabei tatsächlich sehr bald einen Kleinstwert von φ erreicht, während der Channelstrom weiter ansteigt, das Oberflächenpotential also weiter absinkt. Die φ -Werte im Sauerstoff-Ozonstrom wurden daher zur Berechnung der L -Werte herangezogen, die in Tab. 1 wiedergegeben sind. Außerdem sind neben der aus L berechneten sogenannten Diffusionsgeschwindigkeit v_D die maximalen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten angegeben.

Zum Vergleich mit L werden auch einige Ergebnisse der Lichtsondenmethode ($L_{s\min}$ und $L_{s\max}$) aufgeführt. Dabei erkennt man nochmals deutlich das unterschiedliche Verhalten bei n- und p-Proben, welches besonders bezüglich der $L_{s\min}$ noch einer Erklärung bedurfte. Mit der Annahme verschiedener Übergangswahrscheinlichkeiten ($r_{tv} > r_{ct}$) konnte dieser Punkt, wie oben gezeigt wurde, an Hand der Abb. 13 gedeutet werden.

Herrn Prof. Dr. K. SEILER danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die stetige Ermutigung bei ihrer Durchführung.