

NOTIZEN

Tiefe Energieniveaus in Silicium

Von HORST IRMLER

Siemens-Schuckertwerke AG., Schaltwerk, Berlin-Siemensstadt
(Z. Naturforschg. 13 a, 557—559 [1958]; eingegangen am 28. April 1958)

Aus der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes und der HALL-Konstanten sowie aus der Temperaturabhängigkeit der Trägerlebensdauer wurden Energieniveaus ermittelt, die durch verschiedene Behandlungen der Siliciumproben entstehen.

I. Undotierte Proben

An hochreinen p-leitenden Siliciumeinkristallen ($\varrho = 500 - 5000 \Omega \text{cm}$), die nach einem tiegelfreien Ziehverfahren¹ im Hochvakuum hergestellt worden sind, wurde die Temperaturabhängigkeit der Trägerlebensdauer zwischen Raumtemperatur und 200°C bestimmt. Hieraus berechnet sich unter Verwendung der SHOCKLEY-READSchen Theorie² und unter Berücksichtigung der Oberflächenrekombination³ die Größe des Energieniveaus der Rekombinationszentren.

Bei Kristallen mit großer Lebensdauer ($\tau > 500 \mu\text{sec}$) wurde ein Energieniveau von $0,18 \text{ eV}$ ⁴ und bei Kristallen mit geringerer Lebensdauer ($\tau < 200 \mu\text{sec}$) ein Energieniveau zwischen $0,23$ und $0,24 \text{ eV}$ erhalten. Bei Temperung um 200°C nimmt die Konzentration der Rekombinationszentren bei den Kristallen mit geringer Lebensdauer ab. Bei Proben mit einer Lebensdauer von ca. $100 \mu\text{sec}$ (bei 20°C) wurde z. B. nach 14-tägiger Temperung bei 240°C eine Lebensdauer von $1000 \mu\text{sec}$ und mehr erhalten. — Die Lage des Energieniveaus bei $0,24 \text{ eV}$ und die Konzentrationsabnahme der Zentren durch Temperung stimmen mit den im Abschn. II erwähnten Eigenschaften von Kupfer in Silicium überein.

An Proben mit großer Versetzungsichte (etwa $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$) wurde eine Abnahme der Trägerlebensdauer mit zunehmender Versetzungsichte gefunden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer ergibt sich aber auch hier ein Energieniveau bei $0,24 \text{ eV}$.

Nach etwa einstündiger Temperaturbehandlung im Bereich von $300 - 400^\circ\text{C}$ und schnellem Abkühlen wurde eine bereits von BEMSKI⁵ beschriebene Abnahme der Lebensdauer erhalten. Vor der Temperaturbehandlung bei 360°C wurde ein Energieniveau bei $0,18 \text{ eV}$ und nach der Temperaturbehandlung ein Energieniveau bei $0,23 \text{ eV}$ festgestellt.

Nach Temperaturbehandlungen zwischen 1000°C und 1200°C wurden Störstellen gefunden, die in Konzentrationen größer als $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ auftreten, so daß sie sich aus der Änderung des spezifischen Widerstandes feststellen lassen. Gut gereinigte p-leitende und n-leitende Siliciumproben wurden in abgeschmolzenen Quarzglasampullen bei 1200°C getempert und anschließend durch Eintauchen der Ampullen in Wasser abgeschreckt. Die dadurch entstandene Akzeptorkonzentration tiefer Niveaus ist kleiner als $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Die entstandene Donatorkonzentration tiefer Niveaus ist kleiner als $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Aus der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ergab sich ein Donatorniveau $E_{VT} = 0,37 \text{ eV}$ (vom Valenzband entfernt).

Zur Klärung der oben erwähnten Erscheinungen wurden Siliciumproben mit verschiedenen Stoffen dotiert.

II. Dotierung mit Kupfer

Aus radioaktiven Messungen ist bekannt⁶, daß bei 1200°C Kupfer im Silicium in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ löslich ist. Durch Eindiffusion bei 1200°C wurden p-leitende und n-leitende Siliciumproben mit spezifischen Widerständen zwischen 20 und $2000 \Omega \text{cm}$ mit Kupfer dotiert. Außer einem Donatorniveau bei $E_{VT} = 0,24 \text{ eV}$ (vom Valenzband entfernt; Konzentration $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) wurden eine Reihe von Akzeptorniveaus gefunden. Es wurden die Änderungen der Konzentrationen der Störstellen nach verschiedenen Temperaturbehandlungen untersucht. Für das Donatorniveau wurde nach Temperung bei 240°C eine Konzentrationsabnahme festgestellt. Für die Akzeptorniveaus wurde dagegen bei entsprechender Temperung eine Konzentrationszunahme festgestellt. Die Akzeptorniveaus traten nur dann auf, wenn die Proben von 1200°C mit mittlerer Geschwindigkeit durch Eintauchen in Quarzglasampullen in Wasser bis auf etwa Raumtemperatur abgeschreckt wurden. So wurde u. a. das Akzeptorniveau bei $E_{VT} = 0,45 \text{ eV}$ mit einer Konzentration von $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ erhalten. Nach nochmaligem Aufheizen der Proben im Hochvakuum auf 1200°C und direktem Abschrecken der Proben durch Eintauchen in Siliconöl waren sämtliche Akzeptorniveaus nicht mehr nachweisbar. Die Konzentration der Akzeptorniveaus war kleiner als $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Bei nachfolgender Temperung, schon bei 80°C beginnend, wurde eine erneute Konzentrationszunahme der Akzeptorniveaus beobachtet. In Abb. 1 a ist die bei einer Probe nach schnellem Ab-

¹ P. H. KECK u. M. E. GOLAY, Phys. Rev. **89**, 1297 [1953]. — R. EMEIS, Z. Naturforschg. **9 a**, 67 [1954].

² W. SHOCKLEY u. W. T. READ, Phys. Rev. **87**, 835 [1952]. — A. HOFFMANN, Halbleiterprobleme II, W. Schottky, F. Viehweg & Sohn, Braunschweig 1955, S. 106.

³ W. HEYWANG u. M. ZERBST, Z. Naturforschg. **11 a**, 256 [1956].

⁴ C. A. BITTMANN u. G. BEMSKI, J. Appl. Phys. **28**, 1423 [1957].

⁵ G. BEMSKI, Phys. Rev. **103**, 567 [1956].

⁶ J. B. STRUTHERS, J. Appl. Phys. **27**, 1560 [1956].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

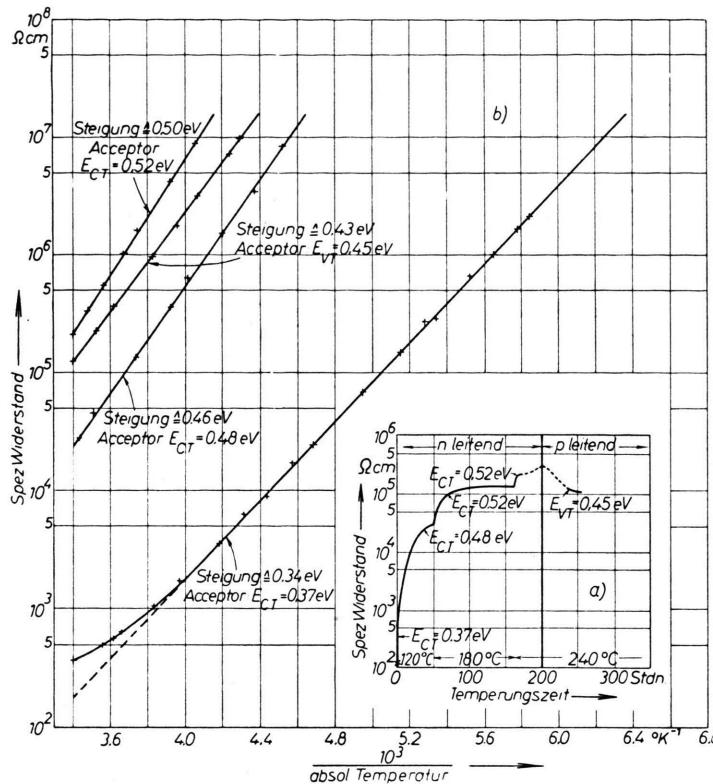


Abb. 1. a) Änderung des spezifischen Widerstandes mit der Temperungszeit bei einer mit Cu-dotierten n-leitenden Si-Probe. (Die Probe wurde durch direktes Eintauchen in Siliconöl abgeschreckt.) b) Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der gleichen Probe wie in Abb. 1 a nach verschiedenen Temperungszeiten.

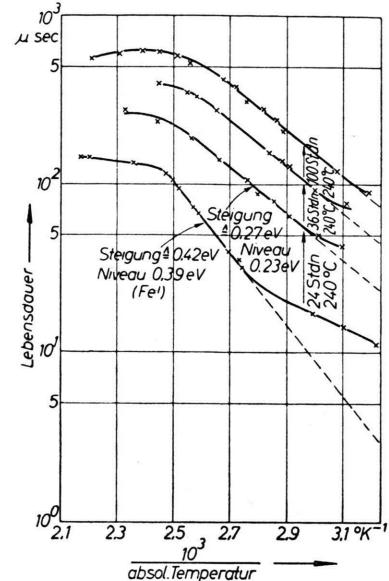


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Trägerlebensdauer eines mit Cu-dotierten Si-Kristalles ($\rho = 1,3 \text{ k}\Omega$) nach verschiedenen Temperungszeiten bei 240°C .

schrecken von 1200°C erhaltene Widerstandsänderung (gemessen bei Raumtemperatur) in Abhängigkeit von der Temperungszeit aufgetragen. Es entstehen ein Energieniveau bei $E_{CT} = 0,37 \text{ eV}$, $E_{CT} = 0,48 \text{ eV}$, $E_{CT} = 0,52 \text{ eV}$ vom Leitungsband entfernt und das Energieniveau $E_{VT} = 0,45 \text{ eV}$ vom Valenzband entfernt. Diese Energieniveaus wurden aus der in Abb. 1 b gezeigten Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ermittelt. Bei einigen Proben wurde noch ein zusätzliches Akzeptorniveau bei $E_{CT} = 0,26 \text{ eV}$ nachgewiesen⁷.

Die Entstehung der Akzeptorniveaus läßt sich durch eine Anlagerung von Kupfer an elektrisch vorher nicht wirksame Störstellen deuten. Die Anlagerung entsteht erst bei niedrigeren Temperaturen und kann durch Temperung bei 1200°C wieder rückgängig gemacht werden.

Bei langsamer Abkühlung (2 Stunden) der Proben von 1200°C bis auf Raumtemperatur oder auch bei nachfolgender Temperung von abgeschreckten Proben oberhalb von 300°C entstehen Akzeptoren, deren Ener-

gieniveau so nahe am Valenzband liegt, daß es sich bis zur Temperatur der flüssigen Luft nicht nachweisen läßt.

Bei einem in der Schmelze mit Kupfer dotierten Ein-Kristall wurde eine Konzentration tiefer Niveaus von weniger als $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ gefunden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer (siehe Abb. 2) ergab sich zunächst ein Energieniveau von $0,39 \text{ eV}$, das nach 24-stündiger Temperung bei 240°C verschwindet. Dieses Energieniveau läßt sich auf eine Verunreinigung mit Eisen zurückführen. Die Höhe des Niveaus und die Konzentrationsabnahme nach Temperung stimmen nämlich mit den bekannten Eigenschaften von Eisen in Silicium überein⁷. Ferner wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer ein Energieniveau von $0,23 \text{ eV}$ erhalten. Dieser Wert stimmt mit dem des oben erwähnten Donatorniveaus von $E_{VT} = 0,24 \text{ eV}$ gut überein. Aus der Zunahme der Lebensdauer nach weiterer Temperung bei 240°C ergibt sich die ebenfalls schon erwähnte Konzentrationsabnahme der wirksamen Rekombinationszentren.

⁷ C. B. COLLINS u. R. O. CARLSON (Phys. Rev. **108**, 1409 [1957]) erhielten für Kupfer nach einer inzwischen erschienenen Veröffentlichung neben dem Donatorniveau bei $E_{VT} = 0,24 \text{ eV}$

ein Akzeptorniveau bei $E_{VT} = 0,49 \text{ eV}$. Energieniveaus bei $E_{VT} = 0,45 \text{ eV}$ und $E_{CT} = 0,23 \text{ eV}$ führten sie auf Verunreinigungen zurück.

III. Dotierung mit Silber

Nach Eindiffusion von Silber (bei 1200 °C) in Silicium ergab sich eine wirksame Störstellenkonzentration tiefer Energieniveaus von weniger als $7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Ob das bei $E_{VT} = 0,33 \text{ eV}$ liegende Donatorniveau und das bei $E_{CT} = 0,34 \text{ eV}$ liegende Akzeptorniveau auf Silber und nicht auf andere Verunreinigungen zurückzuführen ist, erscheint bei diesen geringen wirksamen Konzentrationen fraglich.

IV. Dotierung mit Kobalt

Nach Eindiffusion von Kobalt in Silicium wurde ebenfalls nur eine geringe wirksame Konzentration von $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ gefunden. Ein Akzeptorniveau bei

$E_{VT} = 0,37 \text{ eV}$ und ein Akzeptorniveau bei $E_{CT} = 0,39 \text{ eV}$ konnten nachgewiesen werden.

Im Vergleich zur Dotierung von Germanium mit den entsprechenden Störstellen ist die Zuordnung der Energieniveaus zu den jeweiligen Dotierungssubstanzen im Silicium erschwert, weil die elektrisch wirksame Konzentration geringer ist. Ferner kann das Auftreten von Energieniveaus, wie im Falle der Kupferdotierung beschrieben, von besonderen Temperaturbehandlungen abhängig sein.

Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt an anderer Stelle.

Für wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Dr. J. BROSER. Mein besonderer Dank für die Unterstützung und Förderung der Arbeit gilt Herrn Dir. Dr. PFAFFENBERGER, Herrn NITSCHE und Herrn Dr. GEYER.

Richtungskorrelationsbeobachtungen am ^{110m}Ag (270 d)

Von U. CAPPELLE, E. GANSSAUGE und W. ULLRICH

Physikalisches Institut der Universität Marburg
(Z. Naturforschg. 13 a, 559 [1958]; eingegangen am 13. Juni 1958)

Zur Bestimmung der Drehimpulsquantenzahlen und Paritäten der angeregten Niveaus des ^{110}Cd -Kernes wurden die Richtungskorrelationen zwischen den verschiedenen beim Zerfall von ^{110m}Ag (270 d) auftretenden γ -Strahlungen mit Hilfe von zwei in Koinzidenz geschalteten Szintillationsspektrometern gemessen. Die Messungen sind dadurch erschwert, daß die einzelnen Cd- γ -Strahlungen in den Szintillationsspektrometern nicht voneinander getrennt registriert werden können, und daß demzufolge bei den Korrelationsmessungen stets mit der Überlagerung der Korrelationsfunktionen mehrerer Kaskaden gerechnet werden muß.

Bei geeigneter Wahl der Kanaleinstellungen gelingt es jedoch, die Korrelationen verschiedener Kaskaden weitgehend voneinander zu trennen.

Die durchgeführten Messungen führen, zusammen mit anderen Informationen über den Zerfall des ^{110m}Ag ,

zu folgendem Ergebnis: Für die Drehimpulse und Paritäten des ^{110}Cd -Kernes gilt:

656 keV-Zustand:	2, +
1539 keV-Zustand:	4, (+)
2484 keV-Zustand:	4, (-)
2920 keV-Zustand:	5, -
2148 keV-Zustand:	4, (+)

Der Multipol-Charakter der verschiedenen Strahlungen kann dann in folgender Weise beschrieben werden:

656 keV-Strahlung:	E 2
760 keV-Strahlung:	(M 2)
883 keV-Strahlung:	(E 2)
945 keV-Strahlung:	(E 1)
1382 keV-Strahlung:	99% M 2 und 1% E 1
1491 keV-Strahlung:	(E 2)

Außerdem wurde die Intensität des crossover-Überganges zwischen dem 2484-keV-Niveau und dem 656-keV-Niveau mit einem Paarspektrometer gemessen und zu etwa 2% der Intensität des 945-keV-E 1-Überganges bestimmt. Der Multipolcharakter dieser Strahlung wird hierdurch in Übereinstimmung mit den Drehimpulswerten und Paritäten der Ausgangs- und Endniveaus zu M 2 festgelegt.