

fangen und können infolgedessen den Kristall nicht wieder verlassen. Erst wenn der Kristall belichtet wird, fließt die negative Influenzladung über den hochohmigen Widerstand zur Erde ab. Dieser Entladestrom kann mit Hilfe eines Gleichspannungsverstärkers, der einen Oszillographen steuert, gut beobachtet werden.

Die beschriebenen Versuche bestätigen, daß das unterschiedliche Verhalten des Photostroms bei ruckartiger

Bewegung eines Schattenstreifens in Richtung zur Anode bzw. in umgekehrter Richtung durch die Änderung der Leitfähigkeit infolge Influenz bedingt ist. Auch die anderen, in der oben zitierten Notiz beschriebenen Effekte lassen sich auf die gleiche Ursache zurückführen. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen; ein ausführlicherer Bericht wird nach Abschluß der Arbeit gegeben.

Zum Einfluß einer Temperung auf die Trägerlebensdauer von Silicium

Von G. ZIEGLER und M. ZERBST

Mitteilung aus dem Werkstoffhauptlaboratorium der Siemens & Halske AG., München

(Z. Naturforsch. 14 a, 93–94 [1959]; eingegangen am 13. November 1958)

Beim Abschrecken von Silicium von relativ niederen Temperaturen (400 bis 600 °C) fand BEMSKI¹ eine drastische Abnahme der Trägerlebensdauer, die sich durch Temperiern und langsames Abkühlen rückbilden ließ. Nach Vermutung von BEMSKI werden dabei Störstellen im Innern des Kristalls umgelagert. Demgegenüber zeigten THEUERER und Mitarb.², daß Temperungen bei Temperaturen bis 1200 Grad nicht unbedingt zur Lebensdauerverminderung führen müssen, denn unter

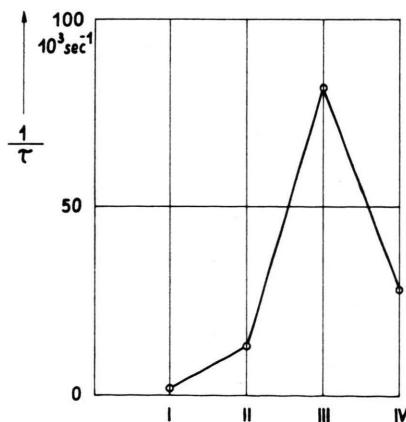


Abb. 1. Rückbildung der Lebensdauerverminderung durch langsame Abkühlung von 450 °C. I Ausgangszustand; II chemisch poliert, langsam abgekühlt; III chemisch poliert, abgeschreckt; IV chemisch poliert, langsam abgekühlt.

sauberen Bedingungen blieb die Lebensdauer im wesentlichen erhalten. Bei diesen Versuchen wurden die Stäbe allerdings mittels einer langsam wandernden Hochfrequenzspule beheizt und die Versuche sagen somit nichts über den Abschreckeffekt aus.

Es schien daher wünschenswert, den Abschreckeffekt auch bei hochreinem Silicium mit ursprünglich hoher Lebensdauer (im Hochvakuum tiegelfrei erschmolzen)

zu untersuchen. Die Proben wurden zunächst chemisch poliert und in einer Quarzapparatur bei 450 °C im Hochvakuum geglüht. Das Abschrecken erfolgte im dünnwandigen Quarzrohr durch Eintauchen in Wasser von Zimmertemperatur. Zur Ergänzung wurden Versuche mit langsamer Abkühlgeschwindigkeit (1 °/min) durchgeführt. Die Lebensdauer wurde nach der Lichtblitzmethode³ gemessen.

Bei diesen Versuchen konnte der von BEMSKI referierte Effekt qualitativ reproduziert werden (Abb. 1). Allerdings ließ sich die Lebensdauerverminderung nicht wie bei BEMSKI durch langsame Abkühlung völlig rückbilden. Daß bei abgeschreckten Proben die Lebensdauer im ganzen Volumen vermindert wurde, konnte durch Abtragen von Oberflächenschichten und Messen der Restprobe bestätigt werden. Der spezifische Widerstand blieb bei diesen Versuchen im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert.

Um die Frage zu klären, ob die bei der Temperung wirksamen Störstellen bereits im Ausgangsmaterial vorhanden sind (Thermium) oder von außen eingeschleppt werden, wurden Versuchsreihen unter verschiedenen Oberflächenbehandlungen durchgeführt. Unter anderem schien eine Sandstrahlbehandlung zweckmäßig, da durch die Sandpartikel die Oberfläche stückchenweise herausgebrochen wird, ohne daß ein chemisches Reagens die Oberfläche berührt.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, bleibt die Lebensdauer in sandgestrahlten Proben beim Temperiern und Abschrecken nahezu unverändert. Bei langsamer Temperaturführung trat sogar eine Erhöhung der Lebensdauer um etwa 10% ein.

Bei diesem Effekt kann es sich höchstens zum Teil um eine Getterung von Störstellen aus dem Probeninnern an der sandgestrahlten Oberfläche handeln. Wurden nämlich durch chemisches Polieren und Abschrecken verschlechterte Proben sandgestrahlten und erneut einer Abschreckbehandlung unterworfen, so wurde die Lebensdauer zwar um 20 bis 40% erhöht, aber in keinem Falle der ursprüngliche Wert auch nur annähernd erreicht.

Auf Grund dieser und ergänzender Versuche wird geschlossen, daß die Störstellen, welche die erwähnten Tempereffekte verursachen, beim chemischen Polieren auf der Oberfläche fixiert werden und bei 450 °C rasch

¹ G. BEMSKI, Phys. Rev. **103**, 567 [1956].

² H. C. THEUERER, J. M. WHELAN, H. E. BRIDGERS u. E. BUEHLER, J. Elektrochem. Soc. **104**, 721 [1957].

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



Probe	$\frac{\varrho}{\Omega}$ in cm	Wärmebehandlung	Lebensdauer τ in μsec	
			vorher	nachher
1	4700	langsam von 450° abgekühlt	395	445
2	540	langsam von 450° abgekühlt	440	500
3	4700	von 450° abgeschreckt	445	415
4	400	von 450° abgeschreckt	460	380

Tab. 1. Lebensdauer in sandgestrahlten Proben.

(innerhalb von einigen Minuten) ins Volumen eindringen. Die Diffusionskonstante müßte demnach bei einer Stabdicke von etwa 6 mm in der Größenordnung von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ liegen*.

Für die Ursache der Rückbildung der Lebensdauerverminderung bei langsamer Abkühlung stehen drei Möglichkeiten zur Diskussion:

1. Umbau der Störatome innerhalb des Kristalls (Aus-

* Größenordnungsmäßig vergleichbare Werte der Diffusionskonstanten wurden bisher bei Kupfer beobachtet (siehe I. A. BURTON, *Physica* **20**, 845 [1954], Fig. 2).

scheidung an Versetzungen, Umlagerung substitutionell – interstitiell o. ä.),

2. Entweichen der Störatome bei längerem Glühen (flüchtige Verbindung, Gas),
3. Wanderung an die Oberfläche.

Fall 2 konnte ausgeschlossen werden, da der Abschreckeffekt unabhängig von der Dauer der vorausgehenden Temperung (450°C , Hochvakuum) ist. Um zwischen 1 und 3 unterscheiden zu können, wurden zwei Proben mit rückgebildeter Lebensdauerverminderung unterschiedlich behandelt; bei der einen wurde die ganze Oberfläche, bei der anderen nur ein Teil (ca. 50%) sandgestrahlt. Diese Proben wurden anschließend einer Abschreckbehandlung unterworfen. Die vollständig sandgestrahlte Probe zeigte nahezu keine Lebensdauerveränderung. Daraus kann geschlossen werden, daß der Hauptteil der Störatome sich an der Oberfläche angereichert hatte und dann beim Sandstrahlen entfernt wurde. In Übereinstimmung mit diesem Bild zeigte die teilweise sandgestrahlte Probe eine Lebensdauerabnahme, wie sie unter Berücksichtigung des oben erwähnten Gettereffektes aus dem Verhältnis sandgestrahlter zu nicht-sandgestrahlter Oberfläche abgeschätzt werden kann.

Der Abschreckeffekt wäre demnach durch Einfrieren einer bei 450°C höheren Störstellenlöslichkeit zu erklären.

Zur Frage der Existenz tetraedrischer Phasen

Von O. G. FOLBERTH

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen

(Z. Naturforsch. **14 a**, 94–96 [1959]; eingegangen am 24. Dezember 1958)

Für das Auftreten fester Phasen mit tetraederförmigem Aufbau besagt eine von GRIMM und SOMMERFELD aufgestellte Regel¹, daß diese bevorzugt dann auftreten, wenn die Zahl der Valenzelektronen pro Atom im Mittel gleich 4 ist. Valenzelektronen in diesem Sinne sind s- und p-Elektronen, die beim Aufbau der Bindung zu π -Elektronen hybridisieren. Die einfachste Realisationsmöglichkeit für Phasen dieser Art bilden die Elemente der Gruppe IV b des Periodischen Systems (C, Si, Ge, Sn), deren Atome außer abgeschlossenen Schalen noch je 2 s- und je 2 p-Elektronen besitzen. Diese Elemente kristallisieren daher auch alle im tetraedrischen Diamantgitter².

Eine weitere Realisationsmöglichkeit für tetraedrische Phasen – entsprechend der erwähnten Regel – ergibt sich für binäre Verbindungen, wenn die beiden Komponenten im Periodischen System gleich weit links bzw.

rechts von der IV b-Gruppe entfernt stehen. Es sind dies die bekannten, im tetraedrischen ZnS- oder Wurtzitgitter kristallisierenden $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ - und $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$ -Verbindungen.

Weitere Realisationsmöglichkeiten ergeben sich für ternäre und quarternäre Verbindungen, wenn man die Operation der „Quer-Substitution“³ (Austausch von Atomen durch gleichviel Atome aus zwei anderen Gruppen des Periodischen Systems, so daß aber insgesamt die Zahl der Valenzelektronen erhalten bleibt) nun ihrerseits auf die oben aufgeführten binären Verbindungen anwendet. So konnten z. B. ternäre Verbindungen vom Typ^{4, 5} $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ und vom Typ^{6, 7} $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ hergestellt werden, die alle im tetraedrischen Chalkopyritgitter kristallisieren.

Auffallend ist nun, daß die dazu symmetrischen Anti-Chalkopyritphasen ($\text{A}_2^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_7^{\text{VII}}$ bzw. $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_6^{\text{VI}}$) nicht existieren^{3, 8}. Ähnliche Unsymmetrien beobachtet man auch bei anderen Quer-Substitutionen. Insgesamt zeigt sich, daß das Kation wesentlich leichter quersubstituiert werden kann als das Anion³.

Zur Deutung dieses Sachverhaltes glauben wir einen Vorschlag machen zu können, der mit der Polarisation der Valenzelektronen im Zusammenhang steht. Kürzlich

¹ H. G. GRIMM u. A. SOMMERFELD, *Z. Phys.* **36**, 36 [1926].

² Für hohe Atomgewichte gilt dies nur bedingt, da bekanntlich in diesen Fällen dichter gepackte metallische Phasen energetisch bevorzugt sind.

³ C. H. L. GOODMAN, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 304 [1958].

⁴ H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A. MEYER u. G. STÖRGER, *Z. anorg. allg. Chem.* **271**, 153 [1953].

⁵ C. H. L. GOODMAN u. R. W. DOUGLAS, *Physica* **XX**, 1107 [1954].

⁶ O. G. FOLBERTH u. H. PFISTER, Vortrag am Int. Coll. 1956 über „Halbleiter und Phosphore“, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

⁷ C. H. L. GOODMAN, *Nature, Lond.* **179**, 828 [1957].

⁸ O. G. FOLBERTH, unveröffentlicht.