

Sperrkennlinien mit Oberflächendurchbruch von Silicium-p s_p n-Gleichrichtern

Von OTTOMAR JÄNTSCH

Mitteilung aus dem Apparatewerk München der Siemens-Schuckertwerke A.G.
(Z. Naturforsch. 15 a, 302—307 [1960]; eingegangen am 8. Februar 1960)

Negative Säureionen, Ozon und in geringerem Maße auch reiner Sauerstoff, führen, auf p s_p n-Gleichrichtern adsorbiert, zu Oberflächendurchbrüchen. Eine Kennlinie mit Oberflächendurchbruch ist kenntlich erstens an einem verringerten Sperrstromniveau für kleine Spannungen und zweitens an einer Verkleinerung der Durchbruchspannung. Der verringerte Sperrstrom für kleine Spannungen ist auf eine verminderte Oberflächenrekombination und damit auf verminderte Neuerzeugung der Ladungsträger in der Raumladungszone zurückzuführen.

Eine mehrtägige Lagerung eines ungeschützten Gleichrichters in trockenem Stickstoff oder Sauerstoff bei hoher Temperatur führt ebenfalls zum Oberflächendurchbruch.

Der Oberflächendurchbruch lässt sich reversibel durch Adsorption von positiven Wasserionen kompensieren.

Der Einfluß der Oberflächenrekombination auf die Sperrkennlinie

In einem Halbleiterkristall, der sich im thermischen Gleichgewicht befindet, ist die Zahl der thermischen Neuerzeugungsprozesse von Elektronen-Defektelektronenpaaren pro Raum- und Zeiteinheit g gleich der Zahl der Rekombinationsprozesse:

$$g - r n p = 0 \quad (1)$$

oder, da sich g durch die Inversionsdichte n_i ausdrücken lässt

$$g = r n_i^2 = r n p \quad (2)$$

mit n der Konzentration der Elektronen und p der Defektelektronen. Der Proportionalitätsfaktor r heißt Wiedervereinigungskoeffizient.

Die Rekombination lässt sich durch Änderung der Besetzungen der Rekombinationszentren beeinflussen. Eine Änderung der Besetzungen erfolgt zum Beispiel, wenn das FERMI-Niveau relativ zu den Rekombinationszentren verschoben wird.

Im gleichen Maße, wie sich die Rekombination ändert, ändert sich auch die Neuerzeugung. Das gilt für die Volumenrekombination wie für die Oberflächenrekombination. Die thermische Neuerzeugung von Ladungsträgern an der Oberfläche durchläuft genau wie die Oberflächenrekombination beim Auf- und Abbiegen der Energiebänder im Oberflächenbereich eine Art Glockenkurve mit einem ausgeprägten Maximum (Abb. 1). Sind die Bänder sehr stark

auf- oder abgebogen, so verschwindet die Neuerzeugung an der Oberfläche¹.

Der Wiedervereinigungskoeffizient r ist im thermischen Gleichgewicht mit der Lebensdauer τ , mit der eine injizierte schwache Elektronenstörung in

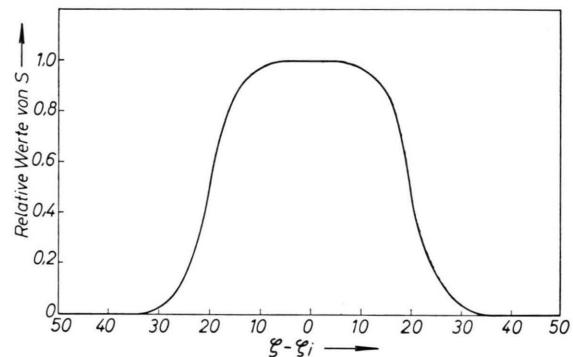


Abb. 1. Abhängigkeit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit s von der Lage des FERMI-Niveaus ξ relativ zur Bandmitte an der Oberfläche ξ_i bei einer bestimmten Lage eines Niveaus der Traps. $\xi - \xi_i$ in Einheiten $k T/e$ (nach STEVENSON und KEYES).

einem Defektelektronenleiter abklingt, durch die Gleichung

$$r = 1/\tau p \quad (3)$$

verbunden². Da praktisch alle Akzeptoren N_A für p-leitendes Silicium im Bereich der Zimmertemperatur ionisiert sind, ergibt sich

$$r = 1/\tau N_A. \quad (4)$$

In einem Halbleiterkörper mit zusätzlicher Oberflächenrekombination lässt sich die tatsächlich gemessene Zerfallskonstante $1/\tau$ in erster Näherung

¹ D. T. STEVENSON u. R. J. KEYES, Physica 20, 1041 [1954].
² E. SPENKE, Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, S. 110.



durch die Gleichung

$$1/\tau = 1/\tau_v + a s \quad (5)$$

darstellen^{3, 4}. τ_v gibt die eigentliche Volumenlebensdauer an, s die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und a einen Faktor, der von der Geometrie des Halbleiters abhängt.

Nach HERLET und SPENKE⁵ ist der Sperrstrom eines p_pn-Gleichrichters im *hohen Sperrgebiet* allein durch die Neuerzeugung der Ladungsträger in der gesamten Raumladungszone gegeben. Die Rekombination ist hier vernachlässigbar klein. Die Raumladungszone befindet sich bei einem Gleichrichter aus schwach p-leitendem Silicium fast vollständig im hochohmigen s_p-Gebiet. Im *hohen Sperrfall* ergibt sich somit für den Sperrstrom

$$i = e \int_0^d g^* dx, \quad (6)$$

wobei die Breite der Raumladungszone d in gewissen Grenzen von der Sperrspannung abhängig ist. e ist die Elementarladung. Ferner ist vorausgesetzt, daß die Neuerzeugung in der Raumladungszone g^* homogen in bezug auf die Koordinaten y und z ist. In einer Raumladungszone ist das Gleichgewicht von Rekombination und Neuerzeugung durch Absaugung der Ladungsträger gestört. Da die Ladungsträger die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Traps beeinflussen, stimmt die Neuerzeugung im thermischen Gleichgewicht g nicht mit der Neuerzeugung in der Raumladungszone g^* überein. Das gleiche gilt für die Volumenlebensdauer τ_v und die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit s , die in der Raumladungszone durch ihre konzentrationsunabhängigen Teile τ_v^* und s^* ersetzt werden müssen. Es ergibt sich somit nach Berücksichtigung der Gln. (2), (4), (5) und (6)

$$i = \frac{e n_i^2}{N_A} \left(\frac{1}{\tau_v^*} + a s^* \right) d. \quad (7)$$

Die Differenz $\tau_v - \tau_v^*$ ist um so größer, je niedriger der Halbleiter, also je größer N_A ist.

Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Traps an der Oberfläche wird im Gegensatz zum Volumen nicht nur von der Konzentration der Ladungsträger, sondern auch weitgehend von der Ladung der adsorbierten Ionen bestimmt. Es ist daher für s^* eine

ähnliche Kurve als Funktion der Verbiegung der Energiebänder an der Oberfläche zu erwarten, wie es für s in Abb. 1 dargestellt ist.

Durch Verminderung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit s^* verkleinert sich der Sperrstrom. Das kann zum Beispiel durch Adsorption von negativen Ionen erfolgen.

Gl. (7) soll nur einen qualitativen Überblick verschaffen. Für quantitative Betrachtungen wäre die genaue Beherrschung der Rekombinationsstatistik an der Oberfläche notwendig.

Der Oberflächendurchbruch

Die Verminderung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit von p_pn-Gleichrichtern durch Adsorption von negativen Ionen wäre an sich vorteilhaft. Gleichzeitig tritt jedoch eine Verkleinerung der Raumladungszone an der Oberfläche im hochohmigen s_p-Teil auf. Eine Theorie dieser Tatsache stammt von GARRETT und BRATTAIN⁶. Die Abb. 2 stellt die

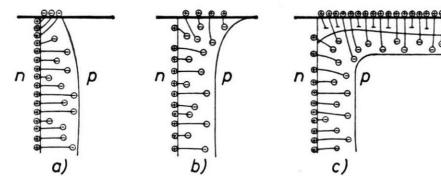


Abb. 2. Ladungsverteilung, Feldlinien und Raumladungszone an pn-Übergängen im Sperrfall, p-Seite schwach dotiert (nach GARRET und BRATTAIN). a) negative Ionen adsorbiert, b) wenig positive Ionen adsorbiert, c) viel positive Ionen adsorbiert (mit Channel), ⊕ geladene Donatoren bzw. positive Ionen, ⊖ geladene Akzeptoren bzw. negative Ionen, — freie Elektronen im Channel.

Raumladungszone und die Feldlinien bei verschiedenen Ladungsverteilungen an der Oberfläche im Sperrfall dar. Es handelt sich um einen pn-Übergang, dessen p-Seite schwach dotiert ist. Werden negative Ionen adsorbiert (Abb. 2 a), so wölben sich die Feldlinien an der Oberfläche nach außen und somit tritt eine Verkleinerung der Raumladungszone ein. Da die Begrenzungen der Raumladungszone als Äquipotentialflächen anzusehen sind, wird die Feldstärke an der Halbleiteroberfläche weit größer sein als im Kristallinnern. Das heißt, an der Oberfläche wird die kritische Feldstärke der Stoßionisation zuerst erreicht, und es kommt zum Durchbruch an der

³ W. SHOCKLEY, Electrons and Holes in Semiconductors, D. van Nostrand Company, New York 1953, S. 319.

⁴ A. HOFFMANN, in Halbleiterprobleme II, herausgegeben von W. SCHOTTKY, Vieweg, Braunschweig 1955, S. 115.

⁵ A. HERLET u. E. SPENKE, Z. angew. Phys. 7, 209 [1955].

⁶ C. G. B. GARRETT u. W. H. BRATTAIN, J. Appl. Phys. 27, 299 [1956].

Oberfläche bei Spannungen unter der des eigentlichen Volumendurchbruchs.

Bei wenigen adsorbierten positiven Ionen ist die Raumladungszone verbreitert und die Gefahr des Oberflächendurchbruchs vermindert (Abb. 2 b). Bei starker Adsorption von positiven Ionen bildet sich ein Channel aus (Abb. 2 c). GARRET und BRATTAIN stellten fest, daß in diesem Fall die Raumladungszone am Channelende durchbricht, und zwar bei einer Spannung, die nahe an der zu erwartenden Volumendurchbruchsspannung liegt.

Meßmethode

Die Untersuchungen wurden genau wie in einer früheren Arbeit⁷ an legierten Siliciumgleichrichtern vom p_{sp}n-Typ ausgeführt, die aus Silicium mit einem spezifischen Widerstand von ca. 1000 Ohm·cm und einer Trägerlebensdauer von ca. 1000 μ sec hergestellt waren. Die quadratischen Siliciumscheiben hatten jedoch nur eine Kantenlänge von 2,2 mm und die Gold/Antimon-Ronden einen Durchmesser von 0,9 mm. Die stark p-dotierenden Elektroden bestanden aus Aluminium.

Geätzt wurde in einem Gemisch aus Flußsäure und Salpetersäure. Die Messungen erfolgten in einem abgedunkelten Glasrohr an einer Diffusionspumpe, so daß z. B. die eingelassenen nitrosen Gase abgepumpt werden konnten.

Stickstoff und Sauerstoff wurden mit Adsorptionskohle und in einer Kühlfaile mit der Temperatur der flüssigen Luft gereinigt, der Stickstoff außerdem in Kupfertürmen.

Die Umwandlung von Sauerstoff in Ozon geschah durch Erzeugung von stillen Entladungen in einem Glasgefäß mit eingeschmolzener Elektrode, das der Sauerstoff nach Passieren der Kühlfaile durchströmte.

Der nitrose-haltige Stickstoff wurde erzeugt, indem gereinigter Stickstoff kurzzeitig durch rauchende Salpetersäure geführt wurde.

Erzeugung des Oberflächendurchbruchs durch Adsorption von negativen Ionen

Kennlinie 1 der Abb. 3 wurde an einem Gleichrichter in trockenem Stickstoff gemessen. Zur vollständigen Entfernung der adsorbierten Luftfeuchtigkeit war er nach Einführung in den trockenen Stickstoff *kurzzeitig* auf ca. 100 °C erwärmt worden. Kurve 2 dieser Abb. 3 gibt die anschließend gemessene Sperrkennlinie nach Einlaß von trockenem Sauerstoff in das Meßrohr wieder. Zur schnellen Entfernung des noch an der Siliciumoberfläche ad-

sorbierten Stickstoffes diente wieder eine Erwärmung auf ca. 100 °C nach Einlaß des Sauerstoffs. Der Effekt ist sehr klein und oft gar nicht meßbar. Sauerstoff ist bekanntlich als schwach negatives Ion an der Germanium- und Siliciumoberfläche adsorbiert⁸. Das Sperrstromniveau wird deshalb wegen Verminderung

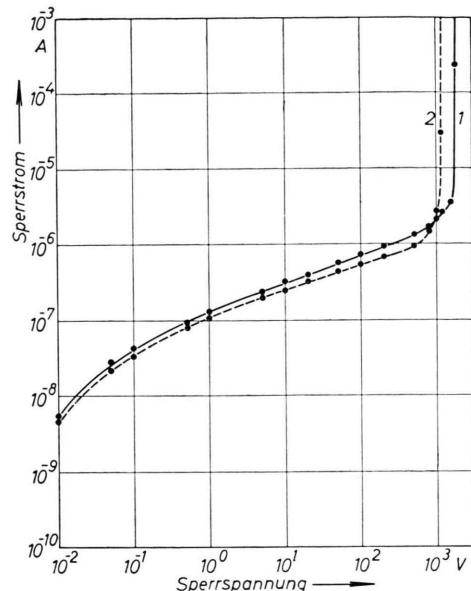


Abb. 3. Veränderung der Sperrkennlinie durch trockenen Sauerstoff. Kennlinie 1: gemessen in trockenem Stickstoff nach kurzzeitiger Erwärmung auf 100 °C; Kennlinie 2: gemessen in trockenem Sauerstoff nach kurzzeitiger Erwärmung auf 100 °C.

der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit herabgesetzt und die Durchbruchspannung wegen Verkleinerung der Raumladungszone verringert. Der dargestellte Effekt konnte reproduzierbar durchlaufen werden, nur verschob sich das Sperrstromniveau nach jedem Stickstoff-Sauerstoff-Zyklus etwas. Dies ist offenbar auf eine Oxydation des Siliciums zurückzuführen.

Ozonhaltiger Sauerstoff wirkt stärker negativ als reiner Sauerstoff⁸. Die Absenkung des Sperrstromniveaus und die Veränderung der Durchbruchspannung in Abb. 4 ist daher wesentlich stärker als in Abb. 3. Die Gestalt der Kennlinie 2 in Abb. 3 legt die Vermutung nahe, daß die Stoßionisation bereits bei 1 V Sperrspannungen beginnt. Das sanfte Ansteigen der Kennlinie ist offenbar auf den Bahnwiderstand des sp-Bereichs zurückzuführen^{9, 10}. FLIETNER¹¹

⁷ O. JÄNTSCH, Z. Naturforsch. **15a**, 141 [1960].

⁸ H. C. MONTGOMERY u. W. L. BROWN, Phys. Rev. **103**, 865 [1956]. — S. PENMAN u. W. L. BROWN, Phys. Rev. **100**, 1259 [1955].

⁹ E. M. PELL, J. Appl. Phys. **28**, 459 [1957].

¹⁰ F. W. G. ROSE, J. Electron Contr. **6**, 70 [1959].

¹¹ H. FLIETNER, Ann. Phys., Lpz. **3**, 459 [1957].

fand an Germanium, daß bei der Adsorption von Ozon neben der Aufbiegung der Energiebänder eine Vermehrung der Zahl der Rekombinationszentren stattfindet. Inwieweit dies auf die Höhe des Sperrstromniveaus einwirkt, kann aus der Kennlinie nicht abgelesen werden. Vergleicht man jedoch die Kennlinien 2 der Abb. 4 und Abb. 7, so sieht man, daß bei gleichem Beginn der Stoßionisation und bei der gleichen endgültigen Durchbruchsspannung das Sperrstromniveau für Spannungen unter 1 V in

dungen, die zu frühen Oberflächendurchbrüchen führen, also auch die adsorbierten nitrosen Gase, lassen sich dabei durch Wasser kompensieren. Eine derartige kompensierte Kennlinie in feuchtem Stickstoff oder Sauerstoff (Abb. 6, Kurve 2) unterscheidet sich nicht von den normalen Kennlinien in feuchten Gasen⁷. Sie zeigt die übliche Sättigungserscheinung und die Relaxationseffekte. Daß in Abb. 6 Sauerstoff als Trägergas genommen wurde, ist belanglos. Mit Stickstoff wurden die gleichen Effekte erhalten.

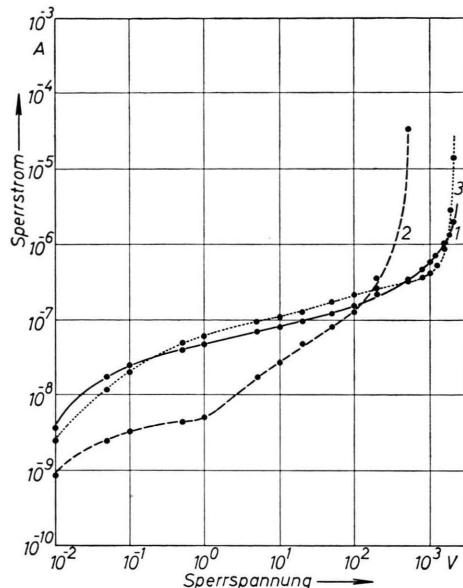


Abb. 4. Veränderung der Sperrkennlinie durch ozonhaltigen Sauerstoff. Kennlinie 1: gemessen nach dem Ätzen in trockenem Stickstoff; Kennlinie 2: gemessen in ozonhaltigem Sauerstoff; Kennlinie 3: gemessen nach kurzzeitiger Erwärmung auf 100 °C und nach 50-stündiger Lagerung in trockenem Stickstoff bei Zimmertemperatur.

Abb. 4 höher liegt als in Abb. 7. Dies spricht für die Ergebnisse von FLIETNER. Der Einfluß des Ozons geht fast vollständig nach kurzzeitiger Erwärmung auf 100 °C und längerer Lagerung in trockenem Stickstoff wieder zurück.

Wie zu erwarten werden nitroze Gase ebenfalls als negative Ionen adsorbiert (Abb. 5). Die ursprüngliche ungestörte Kennlinie vor der Adsorption läßt sich in diesem Fall durch bloßes Abpumpen der nitrosen Gase, Einlaß von trockenem Stickstoff und Erwärmen *nicht* wieder herstellen. Die adsorbierten negativen Säureionen sitzen zu fest an der Oberfläche, um dabei zu verdampfen.

Wie bekannt ist Wasser auf Siliciumoberflächen als positives Ion adsorbiert^{7,8}. Die negativen La-

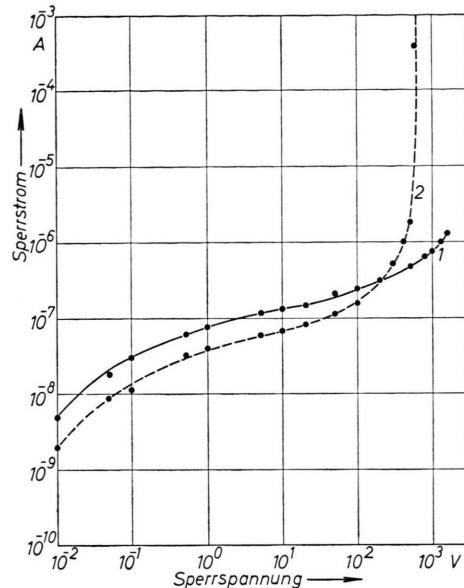


Abb. 5. Veränderung der Sperrkennlinie durch Adsorption von nitrosen Gasen, gemessen in trockenem Stickstoff. Kennlinie 1: vor der Adsorption; Kennlinie 2: nach der Adsorption.

Erfolgt der Übergang bei der kompensierten Kennlinie 2 von feuchtem zu trockenem Sauerstoff *ohne angelegte Sperrspannung*, so stellt sich der Oberflächendurchbruch (Kennlinie 3) wieder ein. Beim Übergang von feuchtem Sauerstoff zu trockenem *mit angelegter Sperrspannung* von 1000 V ergibt sich jedoch eine vollständig normale Kennlinie 4, die mit geringen Abweichungen der Ausgangskennlinie 1 vor Erzeugung des starken Oberflächendurchbruchs entspricht. Der Zyklus kann beliebig oft durchlaufen werden. In Abb. 6 sind der 1. und der 3. Zyklus dargestellt. Zur Entfernung des adsorbierten Wassers wurde vor dem Übergang feuchter Sauerstoff – trockener Sauerstoff bei angelegter oder ohne angelegte Sperrspannung meist eine Erwärmung auf ca. 100 °C durchgeführt. Die Erwärmung ist jedoch zur Erzeugung der Kennlinie 3 oder 4 nicht wesentlich.

Die angelegte Sperrspannung von 1000 V zieht die negativen Ionen, die den Durchbruch erzeugen, offenbar von der Stelle, an der die Raumladungszone an die Oberfläche tritt, auf den n-dotierten Bereich, wo sie unwirksam sind. Vielleicht werden sie hier

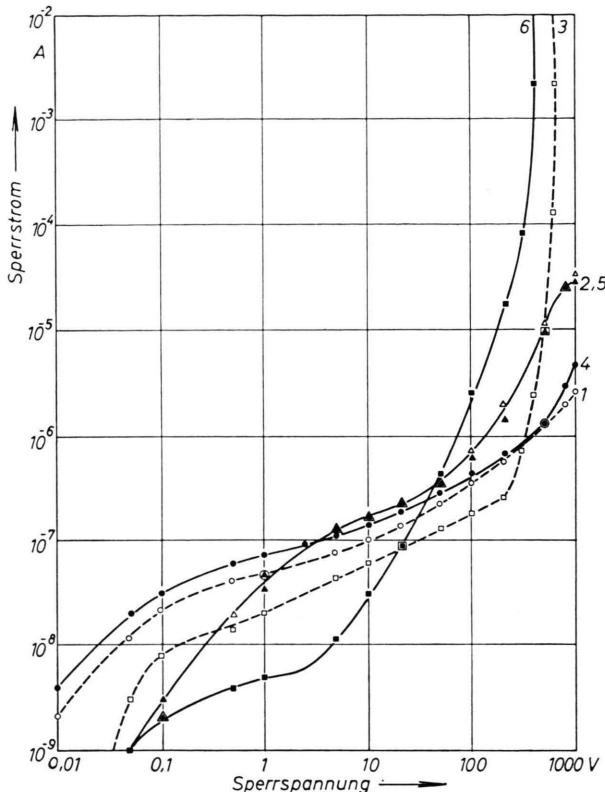


Abb. 6. Sperrkennlinien eines Gleichrichters im Zyklus Channel-Oberflächendurchbruch.

- 1. Zyklus Kurve 1 gemessen in trockenem Sauerstoff
 Kurve 2 gemessen in feuchtem Sauerstoff
 Kurve 3 Kennlinie mit Oberflächendurchbruch
- 3. Zyklus Kurve 4 gemessen in trockenem Sauerstoff
 Kurve 5 gemessen in feuchtem Sauerstoff
 Kurve 6 Kennlinie mit Oberflächendurchbruch

Die Kennlinien des zweiten Zyklus decken sich annähernd mit den entsprechenden des ersten.

wegen des hoch liegenden FERMI-Niveaus sogar entladen. Die Kennlinie 4 kann bei Lagerung mit angelegter Sperrspannung beliebig lange in trockener Atmosphäre erhalten werden. Bei Lagerung ohne Sperrspannung stellt sich eine Kennlinie mit Oberflächendurchbruch nach einigen Tagen wieder ein. Die weggezogenen Ionen können in diesen Zeiten wieder zurückdiffundieren.

Bei Kennlinie 6 befinden sich mehr negative Ionen über der Raumladungszone als bei Kennlinie 3. Der

kleineren Durchbruchsspannung entspricht ein tiefes Sperrstromniveau für kleine Spannungen.

Zur Kompensation sehr starker Oberflächendurchbrüche, die auf Adsorption von negativen Ionen zurückzuführen sind, reicht mit Wasser gesättigter Stickstoff allein nicht aus. Eine vorangehende Aktivierung der Oberfläche mit Ammoniak⁷ bringt dann in feuchtem Stickstoff die gewünschte Kompensation.

Erzeugung des Oberflächendurchbruchs durch mehrtägige Temperung in trockener Atmosphäre

Wird ein p_np-Gleichrichter, der *keinen* besonderen Oberflächenschutz besitzt, 10 Stdn. oder mehr bei Temperaturen über 100 °C in trockenem Stickstoff oder Sauerstoff gelagert, so tritt ein ungewöhnlich starker Oberflächendurchbruch auf (Abb. 7).

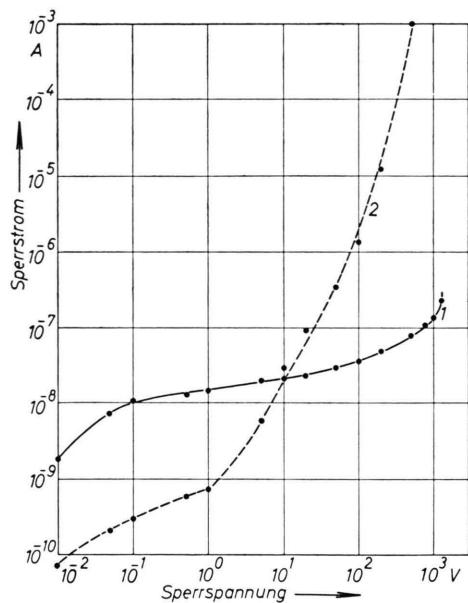


Abb. 7. Starker Oberflächendurchbruch erzeugt durch 20-stündige Temperung bei 180 °C in trockenem Sauerstoff. Kennlinie 1: gemessen vor der Temperung nach kurzzeitiger Erwärmung in trockenem Sauerstoff; Kennlinie 2: gemessen nach der Temperung.

Der Durchbruch verschwindet in feuchtem Stickstoff durch Überdeckung mit positiven Wasserionen. Der durch Temperung erzeugte Durchbruch ist also auch auf negative Oberflächenladungen zurückzuführen. Im Gegensatz zu dem durch Säuredämpfe hervorgerufenen Durchbruch lässt sich die ursprüngliche Kennlinie durch den Zyklus der Abb. 6 nicht wieder

herstellen. Der Übergang zu trockenem Stickstoff bei angelegter Sperrspannung mit Erwärmung auf ca. 100 °C bringt sofort wieder die Kennlinie mit Durchbruch. Hieraus folgt, daß die durch die Temperung aufgebrachten negativen Oberflächenladungen unbeweglich sind.

Eine weitere Besonderheit ist die ungewöhnlich starke Verminderung der Oberflächenrekombination und der damit verbundene sehr frühe Durchbruch. Tiefer Sperrströme als die in Abb. 7 für kleine Spannungen wurden an den untersuchten Gleichrichtern nie gefunden. Es läßt sich daher vermuten, daß die Energiebänder an der Oberfläche so stark nach oben gezogen sind, daß die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit nahezu verschwindet. Die Kennlinie 2 der Abb. 7 zeigt daher für kleine Sperrspannungen offenbar angenähert den Volumensperrstrom.

Es bleibt die Frage, welcher Art die negativen Ladungen sind, die bei der Temperung auf der Oberfläche entstehen. Gegen die Annahme, daß sie auf aufgedampfte Substanzen zurückzuführen sind, spricht erstens die Tatsache, daß die Temperungen in möglichst sauberer Gefäß und in sauberem Stickstoff durchgeführt wurden, zweitens die Unbeweglichkeit der negativen Ladungen und drittens die ungewöhnlich starke Veränderung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit.

Es ist folgende Erklärung denkbar: Nach ELLIS¹² entsteht auf der Germaniumoberfläche nach dem Ätzen eine Oxydschicht, die nicht aus GeO₂ besteht,

sondern aus einem polymeren GeO. Wahrscheinlich ist diese Schicht mit Wasser durchsetzt. GeO wirkt nach WALLMARK¹³ elektronegativ, so daß die schwach elektropositive Wirkung der gesamten Oxydschicht offenbar auf das Wasser zurückzuführen ist, das in ihr enthalten ist. Überträgt man diese Vorstellung auf Silicium, so ist es möglich, daß das in der Oxydschicht enthaltene Wasser bei der Temperung entweicht und eine Schicht von SiO übrigbleibt. Da sie unmittelbar auf dem Silicium sitzt, ist ihre Wirkung besonders stark und daher die große Verminderung der Oberflächenrekombination erklärliech. Bei der langen Lagerung über 100 °C muß ferner eine Umwandlung der Oxydschicht erfolgen. Eine anschließende Lagerung in feuchter Atmosphäre bei Zimmertemperatur führt nur zu der bereits beschriebenen losen Adsorption des Wassers, das bereits bei kurzer Erwärmung entweicht.

Ein ähnlicher Effekt ist der von WALLMARK und JOHNSON¹⁴ gefundene 48-Stunden-Effekt an Transistoren.

Herrn Dipl.-Ing. NITSCHE und Herrn Dr. GEYER danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Dr. SPENKE, Herrn Dr. HOFFMANN, Herrn Dr. HERLET und Herrn Dr. GEYER für wertvolle Diskussionen und Herrn Dr. GEYER ferner für wertvolle Hinweise zur experimentellen Durchführung.

¹² S. G. ELLIS, Appl. Phys. **28**, 1262 [1957].

¹³ J. T. WALLMARK, RCA Rev. **18**, 255 [1957].

¹⁴ J. T. WALLMARK u. R. R. JOHNSON, RCA Rev. **18**, 512 [1957].