

BRESTER<sup>20</sup> exakt, wonach die Polarisierung der Gitterschwingungen allein durch die Kristallsymmetrie bestimmt wird. Dann verschwindet aber auch das durch Gitterschwingungen verursachte Ultrarotspektrum praktisch vollständig.

<sup>20</sup> C. J. BRESTER, Z. Phys. **24**, 324 [1924].

Herrn Prof. Dr. E. KRAUTZ möchte ich für die Möglichkeit danken, diese Arbeit in der OSRAM-Studien-gesellschaft Augsburg durchführen zu können. Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. W. FRANZ, Hamburg, für verschiedene wertvolle Hinweise bei der Durchführung dieser Arbeit. Herrn Dr. E. GUTSCHE, Berlin, gilt mein Dank für anregende Diskussionen über verschiedene hier behandelte Fragen.

## Oberflächenleitung und Oberflächenrekombination an der Grenze Silicium-Elektrolyt

Von H.-U. HARTEN

Aus dem Philips-Zentrallaboratorium Hamburg

(Z. Naturforsch. **16 a**, 459—466 [1961]; eingegangen am 9. Dezember 1960)

Measurements of surface conductivity and surface recombination on silicon samples contacted by different electrolytes are reported. From these observations the following conclusions can be drawn:

1. The surface conductivity can be measured without noticeable disturbance due to the electrolyte.
2. A voltage applied between silicon and electrolyte forms accumulation and exhaustion layers at the silicon surface, but no inversion layers. Instead of them depletion layers are formed in which the concentration of both electrons and holes are reduced (non-equilibrium).
3. It is possible that the barrier layer completely takes over a variation  $\Delta U_{EI}$  of the applied voltage. Especially in the exhaustion region the surface potential follows  $\Delta U_{EI}$  exactly.
4. Very thin oxide layers already take over part of the applied voltage  $U_{EI}$ . For small voltages it is proportional to  $U_{EI}$ , for large voltages it is constant.
5. The measurements of surface recombination on n-type silicon point to an acceptor-type recombination centre about .1 eV above the middle of the band gap.

Die Rekombination überschüssiger Ladungsträger an der Oberfläche von Halbleitern ist bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen<sup>1</sup>. Verursacht wird diese „Oberflächenrekombination“ durch sogenannte „Rekombinationszentren“, über deren chemische oder atomistische Natur so gut wie nichts bekannt ist. Über ihre elektrischen Eigenschaften erhält man jedoch einigen Aufschluß, wenn man die Abhängigkeit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit vom Oberflächenpotential — d. h. von der Bandaufwölbung in der Raumladungsrandschicht an der Oberfläche — ausmißt. Diese Abhängigkeit hat grundsätzlich die Form einer Glockenkurve („STEVENSON-KEYES-Kurve“) <sup>2</sup>. Um das Oberflächenpotential willkürlich zu beeinflussen, legt man meist ein elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche an, das zusätzliche Ladungsträger durch Influenz in die

Raumladungsrandschicht hineinzieht („Feldeffekt“). Die Folge ist eine Änderung der Bandaufwölbung, außerdem aber auch eine Änderung der Leitfähigkeit parallel zur Oberfläche. Der Zusammenhang zwischen dieser „Oberflächenleitfähigkeit“ und der Bandaufwölbung läßt sich berechnen<sup>3</sup> und wird deshalb im allgemeinen zur Bestimmung des Oberflächenpotentials benutzt.

Diese Überlegungen gelten zunächst nur für Halbleiter, die sich in Gas oder Vakuum befinden. Es hat sich aber gezeigt, daß auch bei Silicium-Elektroden, die in einen Elektrolyten getaucht sind, eine Oberflächenrekombination nachgewiesen werden kann<sup>4</sup>. Sie läßt sich durch eine von außen angelegte Spannung zwischen Silicium und Elektrolyt in hohem Maße beeinflussen, und zwar in Form einer Glockenkurve<sup>5</sup>. Dies deutet auf eine Abhängigkeit der Band-

<sup>1</sup> A. MANY, J. Phys. Chem. Solids **8**, 87 [1959].

<sup>2</sup> D. T. STEVENSON u. R. J. KEYES, Physica **20**, 1041 [1954].

<sup>3</sup> R. H. KINGSTON u. S. F. NEUSTADTER, J. Appl. Phys. **26**, 718 [1955]. — V. O. MOVERY, J. Appl. Phys. **29**, 1753 [1957].

<sup>4</sup> H.-U. HARTEN, Proc. Instn. Elect. Engrs **106 B**, 906 [1959].

<sup>5</sup> H.-U. HARTEN, J. Phys. Chem. Solids **14**, 220 [1960].



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 digitalized 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.

aufwölbung von der angelegten Spannung hin, wie sie für Ge<sup>6,7</sup> und ZnO<sup>8</sup> bereits ausführlich beschrieben worden ist.

Es liegt nun nahe, auch hier den genauen Wert des Oberflächenpotentials aus der Oberflächenleitfähigkeit bestimmen zu wollen. Allerdings besteht grundsätzlich die Gefahr, daß der – gewissermaßen parallel geschaltete – Elektrolyt eine solche Messung völlig verfälscht. Daß man trotzdem zu glaubwürdigen Ergebnissen kommen kann, soll die vorliegende Arbeit zeigen.

## I. Meßanordnung

Die Oberflächenrekombination wurde in der gleichen Weise und mit den gleichen Geräten gemessen wie früher, nämlich mit Hilfe des Sperrschicht-Photoeffektes an einem dünnen Siliciumscheibchen, das auf der einen Seite einen legierten p–n-Übergang trägt und auf der anderen Seite beleuchtet wird<sup>9</sup>. Dann ist die Empfindlichkeit des Photoeffektes, also das Verhältnis von Photospannung zu Lichtintensität, im wesentlichen umgekehrt proportional der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $s$ , sofern die Eindringtiefe  $a$  des Lichtes hinreichend klein ist (blaue Quecksilberlinie,  $a = 0,324 \mu$ ). Um an dem gleichen Scheibchen auch die Oberflächenleitung messen zu können, werden auf beiden Seiten des Sperrkontaktes je zwei längliche sperrfreie Kontakte einlegiert (Abb. 1 a). Die äußeren dienen als Stromzuführungen, die inneren als Potentialsonden. Die Spannung, die der Hilfsstrom  $I_{\text{quer}}$  über ihnen erzeugt, wird mit Hilfe eines Kompensators

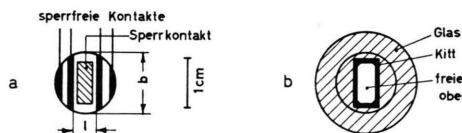


Abb. 1. Silicium-Zelle, schematisch. a) Kontakte auf der Rückseite, b) Abdeckung auf der Vorderseite.

(DIESELHORST-Kompensator der Firma Otto Wolff, Berlin) gemessen. Der gleiche Kompensator kontrolliert über den Spannungsabfall an einem Normal-Widerstand die Konstanz des Hilfsstromes. Der zwischen den Potentialsonden liegende Sperrkontakt stört die Messung nicht, weil er durch die praktisch isolierende Sperrschicht elektrisch abgetrennt wird. Er verringert lediglich die wirksame Dicke der Siliciumscheibe.

Die Glasküvette, an deren Boden das Si-Scheibchen geklebt wird, ist rechteckig durchbohrt, so daß die an den Elektrolyten angrenzende Si-Oberfläche zwischen

den inneren sperrfreien Kontakten auf der gegenüberliegenden Seite liegt (Abb. 1 b). Die Elektrolytspannung wird, wie in früheren Versuchen, über eine Platinelektrode angelegt und an einem Platindraht als Potentialsonde mit einem Röhrenvoltmeter gemessen<sup>4</sup>. Es ergibt sich also eine Meßanordnung, wie sie in Abb. 2 schematisch dargestellt ist. (Der Übersichtlichkeit halber weggelassen ist die Kompensationsschaltung, die wie früher<sup>5</sup> notwendig ist, um Störungen des Sperrschicht-Photoeffektes durch den Oberflächen-Photoeffekt zu verringern.)

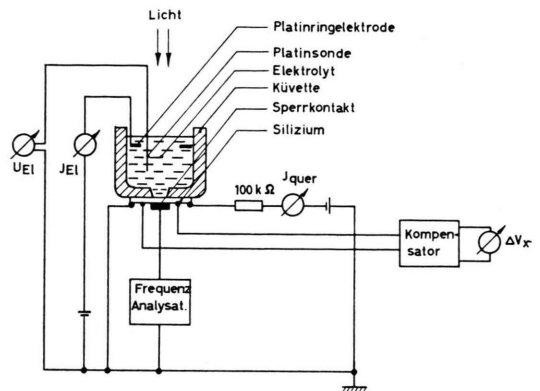


Abb. 2. Meßanordnung. Zur Messung der Oberflächenleitfähigkeit  $s$ . Text. Messung der Oberflächenrekombination wie früher<sup>4,5</sup>. Das monochromatische Licht entstammt einer mit Wechselspannung betriebenen Hg-Höchst-Druck-Lampe, die Photospannung an der Sperrschicht wird mit einem abgestimmten Frequenzanalysator gemessen.

Als Elektrolyt wurde außer der 1-proz. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung früherer Versuche auch eine 0,04-m. KNO<sub>3</sub>-Lösung in Methylacetamid benutzt, und zwar immer dann, wenn Messungen vor und nach elektrolytischer Oxydation durchgeführt werden sollten<sup>10</sup>. Oxydiert wurde nach dem von SCHMIDT und MICHEL<sup>10</sup> angegebenen Verfahren.

Nach dem Aufkleben auf die Küvette wurden die Zellen in einem Gemisch von HNO<sub>3</sub> (konz.) und HF (48%) geätzt; nach elektrolytischer Oxydation wurden Deckschichten ggf. mit HF entfernt. Anschließend wurde mit doppelt destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

## II. Messung der Oberflächenleitfähigkeit

Sobald an den Stromkontakten der Hilfsstrom  $I_{\text{quer}}$  eingespeist wird (Akkumulator, 2 oder 4 V, 100 kΩ Serienwiderstand), tritt an den Potentialsonden eine Spannung  $V_x$  auf, die zu Beginn einer Meßreihe den Wert  $V_0$  haben möge. Diese Spannung wird kompensiert. Ändert sich die Oberflächenleitfähigkeit, so ändert sich auch  $V_x$ , und zwar um  $\Delta V_x$ . Diese Änderung ist

<sup>6</sup> W. H. BRATTAIN u. C. G. B. GARRETT, Bell Syst. Techn. J. **34**, 129 [1955].

<sup>7</sup> H. J. ENGELL u. K. BOHNENKAMP, Z. Elektrochem. **61**, 1184 [1957].

<sup>8</sup> J. F. DEWALD, J. Phys. Chem. Solids **14**, 155 [1960].

<sup>9</sup> H.-U. HARTEN, Philips Res. Rep. **14**, 346 [1959].

<sup>10</sup> P. F. SCHMIDT u. W. MICHEL, J. Electrochem. Soc. **104**, 230 [1957].

im allgemeinen so klein, daß sie unmittelbar als Ausschlag des Null-Instrumentes (Lichtmarken-Galvanometer der AEG, Innenwiderstand 150  $\Omega$ , Vollausschlag 1,5  $\mu\text{A}$ ) gemessen werden kann.

Während der Elektrolyt in die Küvette eingefüllt wurde, änderte sich  $V_x$  nicht stärker, als durch eine Änderung des Oberflächenpotentials zwanglos erklärt werden kann. Insbesondere nahm  $V_x$  in einigen Fällen zu. Danach ist es zumindest sehr unwahrscheinlich, daß ein elektrischer Nebenschluß durch den Elektrolyten die Messungen nennenswert verfälscht hat.

Wird allerdings eine Spannung zwischen Si und Elektrolyt angelegt, so ruft der Elektrolytstrom  $I_{\text{El}}$  einen zusätzlichen Spannungsabfall  $\Delta V_{\text{El}}$  zwischen den Potentialsonden hervor. Der Wert des — nur vom Elektrolytstrom abhängigen — Korrekturgliedes kann für sich gemessen werden, solange der Hilfsstrom  $I_{\text{quer}}$  noch nicht fließt. Da sich häufig  $I_{\text{El}}$  bei ein und derselben Elektrolytspannung  $U_{\text{El}}$  zeitlich ändert, kann die Richtigkeit der Korrektur bei der Messung selbst nachgeprüft werden: Wenn bei vorgegebener Elektrolytspannung trotz verschiedener Elektrolytströme nach der Korrektur die gleichen Werte für  $\Delta V_x$  herauskommen, so ist gezeigt, daß die Korrektur nur vom Strom abhängt, die Oberflächenleitfähigkeit aber, und mit ihr das Oberflächenpotential, nur von der Spannung.

Die Beziehung zwischen  $\Delta V_x$  und der Oberflächenleitfähigkeit  $\Delta G$  läßt sich leicht finden, weil das Feld zwischen den parallelen Potentialsonden als homogen angesehen werden darf und sich wegen der kleinen Werte von  $\Delta V_x$  auch während einer Versuchsreihe praktisch nicht ändert. Unter diesen Bedingungen tragen alle Ladungsträger eines Vorzeichens in gleicher Weise zum Leitwert  $L$  zwischen den Sonden bei, insbesondere ist eine Änderung des Leitwertes durch zusätzliche Träger unabhängig von deren räumlicher Verteilung. Man darf demnach so rechnen, als seien die zusätzlichen Ladungsträger der Raumladungsrandschicht gleichmäßig über das ganze Volumen zwischen den Potentialsonden verteilt. Wird also z. B. die Fläche  $f$  des Siliciumscheibchens vom Elektrolyten benetzt, wird ferner in diesem Gebiet die Zahl der Elektronen in der Randschicht je Flächeneinheit um  $\Delta N$  geändert, so entspräche dies bei homogener Verteilung einer Änderung der Elektronenkonzentration um

$$\Delta n = \frac{f}{b l d} \Delta N$$

( $b$  = Sondenbreite,  $l$  = Sondenabstand,  $d$  = Scheibendicke). Das hat, wenn man einen analogen Beitrag der Löcher berücksichtigt, eine Änderung des Leitwertes  $L$  um

$$\Delta L = \Delta \sigma \frac{b d}{l} = \frac{q f}{l^2} (\Delta N \mu_n + \Delta P \mu_p)$$

( $q$  = Elementarladung,  $\sigma$  = spez. Leitfähigkeit,  $\mu_n$ ;  $\mu_p$  = Beweglichkeiten<sup>11</sup>) zur Folge. Da die relative Änderung

des Leitwertes klein ist, gilt ferner

$$\frac{\Delta L}{L_0} \approx - \frac{\Delta V_x}{V_0}; \quad \Delta L \approx - \frac{I_{\text{quer}}}{V_0^2} \cdot \Delta V_x.$$

Schließlich ist die Oberflächenleitfähigkeit definiert als

$$\Delta G_x = q (\Delta N \mu_n + \Delta P \mu_p).$$

Daraus folgt

$$\Delta G_x = \frac{l^2}{f} \Delta L = - \frac{l^2}{f} \frac{I_{\text{quer}}}{V_0^2} \Delta V_x.$$

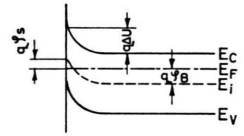
Üblicherweise wird die Oberflächenleitfähigkeit allerdings nicht wie hier auf einen zufälligen Anfangszustand ( $\Delta V_x = 0$ ;  $\Delta G_x = 0$ ) bezogen, sondern auf den randschichtfreien Fall ( $\Delta G = 0$ ). Die Differenz zwischen  $\Delta G$  und  $\Delta G_x$  ändert sich bei jeder neuen Versuchsreihe und ist zunächst nicht bekannt.

### III. Bestimmung der Bandaufwölbung<sup>12</sup>

Die Beziehungen zwischen  $\Delta G$  und dem Oberflächenpotential  $\varphi_s$  sind bekannt<sup>3</sup>. Im einzelnen hängen sie von der Dotierung des Halbleiters und den Beweglichkeiten ab, immer aber hat die hohe Konzentration der Majoritätsträger in einer Anreicherungsrandschicht eine starke Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit zur Folge. Das gleiche gilt für die hohe Minoritätskonzentration in einer Randschicht mit starker Inversion. Zwischen beiden Gebieten liegt ein verhältnismäßig flacher Abfall mit einem Minimum bei schwacher Inversion.

Abb. 3. Definitionen:  $\varphi_s$  = Oberflächenpotential,  $\Delta U$  = Spannung über der Randschicht („Bandaufwölbung“),  $\varphi_B$  = „Volumenpotential“, durch Dotierung festgelegt,  $q$  = Elementarladung,

$E_c$  = Unterkante Leitungsband,  $E_F$  = FERMI-Energie,  $E_i$  = Mitte der verbotenen Zone,  $E_v$  = Oberkante Valenzband,  $\varphi_s > 0$  bedeutet n-leitende Oberfläche.



In Abb. 4 ist die für n-Si von 250  $\Omega$  cm berechnete Abhängigkeit der Oberflächenleitfähigkeit  $\Delta G$  in Abhängigkeit vom Oberflächenpotential  $\varphi_s$  als ausgezogene Kurve eingezeichnet. Außerdem sind Meßwerte, die an einem entsprechenden Siliciumscheibchen in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gewonnen wurden, eingetragen — und zwar in Abhängigkeit von der Spannung  $U_{\text{El}}$  zwischen dem Silicium und der Potentialsonde im Elektrolyten. Die Maßstäbe sind für beide Darstellungen gleich, die Skalen jedoch so gegeneinander

<sup>11</sup> Bei Si sind die Beweglichkeiten in der Randschicht nicht wesentlich herabgesetzt; R. F. GREENE, D. R. FRANKL u. J. ZEMEL, Phys. Rev. **118**, 967 [1960].

<sup>12</sup> Definitionen s. Abb. 3.

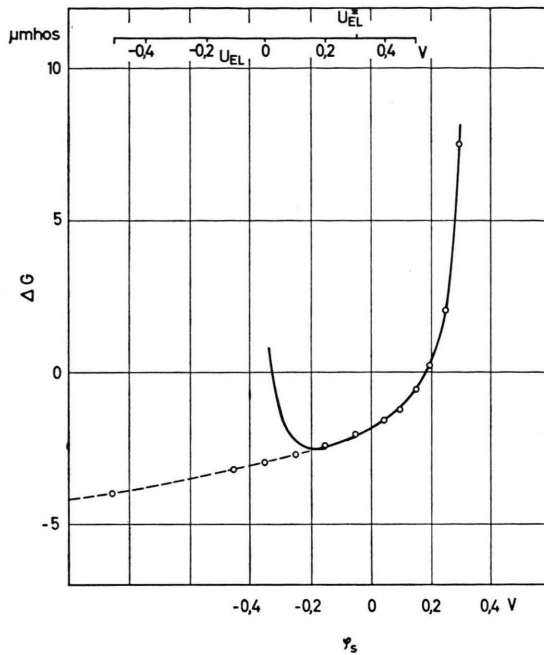


Abb. 4. Oberflächenleitfähigkeit  $\Delta G$  in Abhängigkeit vom Oberflächenpotential  $\varphi_s$  (Rechnung, ausgezogene Kurve) und der Elektrolytspannung  $U_{\text{El}}$  (Meßpunkte). n-Si 250  $\Omega$  cm,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Bei  $U_{\text{El}}^*$  wechselt  $I_{\text{El}}$  das Vorzeichen.

verschoben, daß sich Messung und Rechnung im Anreicherungs- und Verarmungsgebiet decken. Da eine solche Deckung überhaupt möglich ist, muß zumindest in diesem Gebiet jede Änderung von  $U_{\text{El}}$  voll-

ständig von der Raumladungsrandschicht aufgenommen werden. Außerdem ist damit für diese Meßreihe die bisher unbekannte Differenz  $\Delta G_x - \Delta G$ , und vor allem die zum randschichtfreien Fall ( $\Delta G = 0$ ) gehörende Elektrolytspannung  $U_0$  festgelegt.

Allerdings steigt die gemessene Oberflächenleitfähigkeit dort, wo man eine Inversion erwarten sollte, nicht wieder an, sondern fällt kontinuierlich weiter ab, auch wenn die angelegte Spannung bis 25 V gesteigert wird (Abb. 5). Dieser Abfall läßt sich quantitativ deuten mit der Annahme, daß sich an der Oberfläche des Si eine Randschicht ausbildet, die praktisch frei von beweglichen Ladungsträgern ist, deren Raumladung also nur von den ionisierten Donatoren (Konzentration  $n_0$ ) herrührt. Wenn über dieser Schicht die Potentialdifferenz  $\Delta U$  liegt, ist ihre Dicke

$$\delta = \sqrt{2 \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\Delta U}{q n_0}}$$

( $\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante,  $\varepsilon_0$  = Influenzkonstante).

Die in dieser Schicht ursprünglich vorhandenen Elektronen fallen für die Oberflächenleitfähigkeit aus, d. h. aber

$$-\Delta G = n_0 q \mu_n \delta = \sigma \delta.$$

Wie Abb. 5 zeigt, deckt sich die unter dieser Annahme berechnete Kurve gut mit den Meßwerten. Auch hier wird also die angelegte Spannung vollständig von der Raumladungsrandschicht aufgenommen; die Randschicht nimmt aber den Charakter

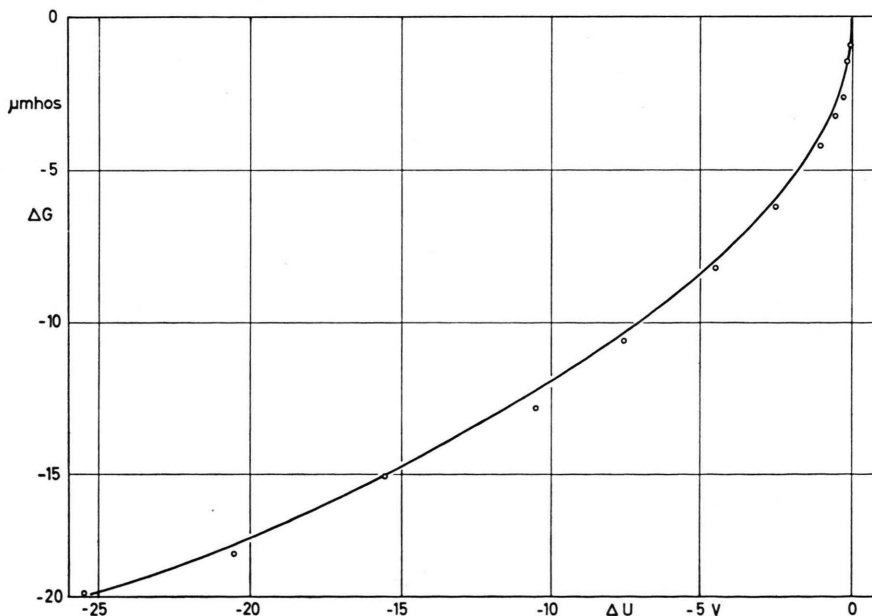


Abb. 5. Oberflächenleitfähigkeit  $\Delta G$  bei höheren Elektrolytspannungen. Die ausgezogene Kurve ist berechnet für eine Sperrschicht, über der die Spannung  $\Delta U = U_{\text{El}} - U_0$  liegt. Gleiche Meßreihe wie in Abb. 4.



einer Sperrschicht an, d. h. sie verarmt an beiden Arten von Ladungsträgern. Bei Germanium wurde ein solches Verhalten bereits von GARRETT und BRATTAIN beobachtet<sup>6</sup>.

Zu dem gleichen Schluß führen auch Kapazitätsmessungen, die Böke an dünnen, ebenfalls in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getauchten hochohmigen Si-Scheiben vorgenommen hat<sup>13</sup>. Hier treffen die unter beiden Oberflächen sich ausbildenden Raumladungsrandschichten in der Mitte des Scheibchens zusammen, und zwar bei der erwarteten Sperrspannung.

Diese Beobachtungen erklären, warum die Messungen der Oberflächenleitfähigkeit nicht durch den Elektrolyten verfälscht werden: Zwischen dem Inneren des Siliciums und dem Elektrolyten liegt die extrem schlecht leitende Raumladungsrandschicht. Gemessen wird im Grunde nicht die „Oberflächenleitfähigkeit“, sondern die Dicke der für die Volumenleitung ausfallenden Randschicht. Eine genaue Aussage über die Löcherkonzentration ist auf diese Weise nicht möglich. Um im Einzelfall zu entscheiden, ob sich die Randschicht bereits wie eine Sperrschicht verhält, oder ob noch – wie bei trockenen Oberflächen – Konzentrationsgleichgewicht zwischen Elektronen und Löchern herrscht, sind deshalb weitere Überlegungen erforderlich.

GARRETT und BRATTAIN<sup>6</sup> haben festgestellt, daß der Ladungsübergang zwischen Germanium und einem Elektrolyten bei kathodischer Belastung des Halbleiters Elektronen erfordert, bei anodischer Belastung Löcher. Übertragen auf die hier behandelten Untersuchungen ergibt sich für n-Silicium folgendes Bild:

**Anodische Belastung** ( $U_{\text{EI}}$ ,  $\varphi_s$  negativ, Bandaufwölbung): An der Oberfläche werden Löcher verbraucht, die als Minoritätsträger nur durch Diffusion aus dem Innern des Siliciums zum Randschichttrand transportiert werden können. Das erfordert ein Konzentrationsgefälle, der Strom ist begrenzt: Sperrrichtung, „Sperrschichtfall“.

**Kathodische Belastung** ( $U_{\text{EI}}$ ,  $\varphi_s$  positiv, Bandabwölbung): An der Oberfläche werden Elektronen verbraucht, die als Majoritätsträger ohne nennenswerte Konzentrationsänderungen durch schwache elektrische Felder herangeschafft werden können. Der Strom ist grundsätzlich nicht begrenzt: Durch-

laßrichtung, Konzentrationsgleichgewicht, „Rand-schichtfall“.

In Abb. 4 ist die Spannung  $U_{\text{EI}}^*$ , bei der  $I_{\text{EI}}$  das Vorzeichen wechselt, eingetragen. Sie entspricht ungefähr  $\varphi_s = 0$ , d. h. Eigenleitung an der Oberfläche. An Stelle einer Inversionsschicht ( $\varphi_s < 0$ ) bildet sich eine Sperrschicht aus. Das Silicium ist aber nicht nur im Anreicherungsgebiet, sondern bereits im Verarmungsgebiet ( $\varphi_s > 0$ ,  $\Delta U < 0$ ) kathodisch belastet und damit praktisch im Konzentrationsgleichgewicht.

#### IV. Oberflächenrekombination

Im Bereich des Konzentrationsgleichgewichtes hat der Sperrschicht-Photoeffekt ein scharfes Minimum, die Oberflächenrekombination also ein ebenso scharfes Maximum. Das geht aus Abb. 6 hervor, in die zum Vergleich auch der Verlauf der Oberflächenleitfähigkeit gestrichelt eingetragen worden ist<sup>14</sup>. Will

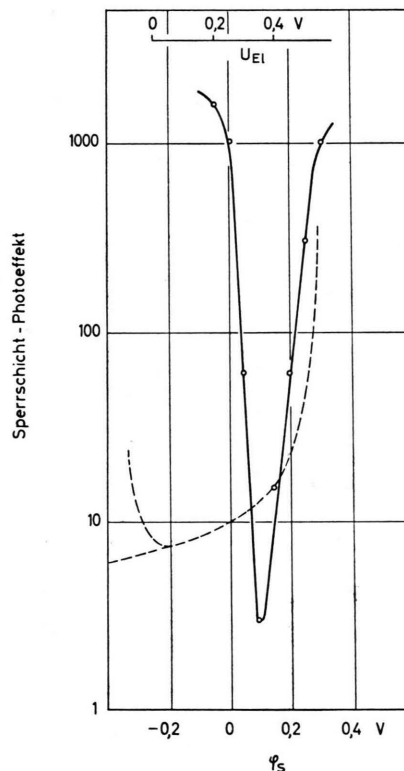


Abb. 6. Sperrschichtphotoeffekt (willkürliche Einheiten) in Abhängigkeit von  $U_{\text{EI}}$ . Maßstab für  $\varphi_s$  entsprechend der gestrichelten Kurve für  $\Delta G$ . Gleiche Meßreihe wie in Abb. 4.

<sup>13</sup> K. Böke, Z. Naturforsch. 15 a, 550 [1960].

<sup>14</sup> Hierbei muß berücksichtigt werden, daß der  $U_{\text{EI}}$ -Maßstab der Oberflächenleitungsmessung gegenüber dem  $U_{\text{EI}}$ -Maßstab der Rekombinationsmessung etwas verschoben ist, weil

der Querstrom, der nur bei der Oberflächenleitungsmessung gebraucht wird, einen Spannungsabfall über dem Basiswiderstand des Siliciumscheibchens, also zwischen Erdkontakt und freier Si-Oberfläche hervorruft.

man derart schmale Glockenkurven nach dem Modell von STEVENSON und KEYES deuten, so muß man ein Rekombinationszentrum annehmen, das dann auf dem FERMI-Niveau liegt, wenn die Rekombination ihr Maximum erreicht hat (Oberflächenpotential  $\varphi_m$ ). Weiterhin muß das Verhältnis  $c_p/c_n$  der Übergangswahrscheinlichkeit zu den beiden Bändern gegeben sein durch<sup>15</sup>

$$2 q \varphi_m / k T = \ln c_p / c_n .$$

Aus den Messungen der Abb. 6 folgt

$$\varphi_m = +0,09 \text{ V}, \quad c_p/c_n \approx 3000.$$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurden die gleichen Werte auch an anderen n-leitenden Silicium-

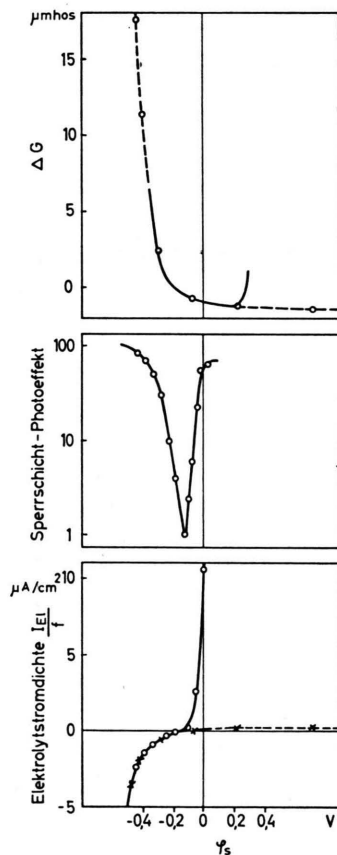


Abb. 7. Oberflächenleitfähigkeit  $\Delta G$ , Sperrschichtphotoeffekt und Elektrolytstrom bei p-Si ( $250 \Omega \text{ cm}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Im unteren Teilbild Dunkelstrom (gestrichelt) und Photostrom (ausgezogen).

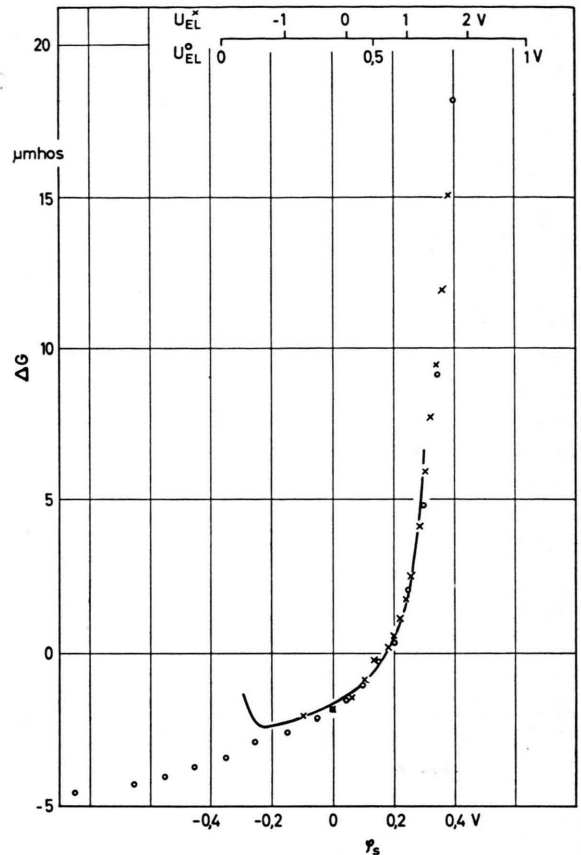


Abb. 8. Oberflächenleitfähigkeit  $\Delta G$  vor elektrolitischer Oxydation ( $\circ$ , Maßstab  $U_{EL}^0$ ) und danach ( $\times$ , 5-fach gestauchter Maßstab  $U_{EL}^0$ ). Ausgezogene Kurve (Maßstab  $\varphi_s$ ) berechnet. n-Si  $250 \Omega \text{ cm}$ ,  $\text{KNO}_3$ .

proben gemessen. Das Rekombinationszentrum liegt oberhalb der Bandmitte und ist wegen der hohen Übergangswahrscheinlichkeit zum Valenzband ein Akzeptor<sup>16</sup>.

Auf ganz anderem Wege findet RUPPRECHT<sup>17</sup> bei tiefen Temperaturen und im Hochvakuum ein Rekombinationszentrum, das ca. 0,1 V über der Bandmitte liegt.  $c_p$  ist hier um den Faktor  $10^4$  größer als  $c_n$ , es handelt sich also auch um einen Akzeptor. RUPPRECHT betont, daß diese Zentren unabhängig von der Oberflächenbehandlung auftreten. Es ist denkbar, daß es sich bei den Messungen, über die hier berichtet wurde, um das gleiche Rekombinationszentrum handelt.

<sup>15</sup> G. WALLIS u. S. WANG, J. Electrochem. Soc. **106**, 231 [1959].

<sup>16</sup> Störstellen haben große Einfangsquerschnitte gegenüber denjenigen Trägern, die sie aufnehmen wollen, wenn sie

dissoziiert sind: In diesem Falle unterstützt die elektrostatische Anziehung den Einfang der Träger.

<sup>17</sup> G. RUPPRECHT, J. Phys. Chem. Solids **14**, 208 [1960].

### V. p-Silicium

Wie Abb. 7 zeigt, liegen die Verhältnisse bei p-Si ganz analog. Oberflächenleitfähigkeit (oberes Teilbild) und Sperrschichtphotoeffekt (mittleres Teilbild) deuten hier auf ein Rekombinationszentrum hin, das unter der Bandmitte liegt. Diese Messung kann aber leicht dadurch verfälscht worden sein, daß  $I_{El}$  bereits bei  $\varphi_s = -0,10$  V das Vorzeichen wechselt (unteres Teilbild, gestrichelte Kurve); der rechte Ast der STEVENSON-KEYES-Kurve liegt also schon im Bereich der Sperrschicht. Dort ist aber das Konzentrationsgleichgewicht, das von der Theorie vorausgesetzt wird, gestört.

Für das Auftreten einer Sperrschicht spricht auch die scharfe Zunahme des Elektrolytstromes bei Belichtung (ausgezogene Kurve). Im Sperrschichtfall wird der Strom durch die Minoritätsträger begrenzt, deren Konzentration relativ stärker durch Licht erhöht werden kann als die der Majoritätsträger.

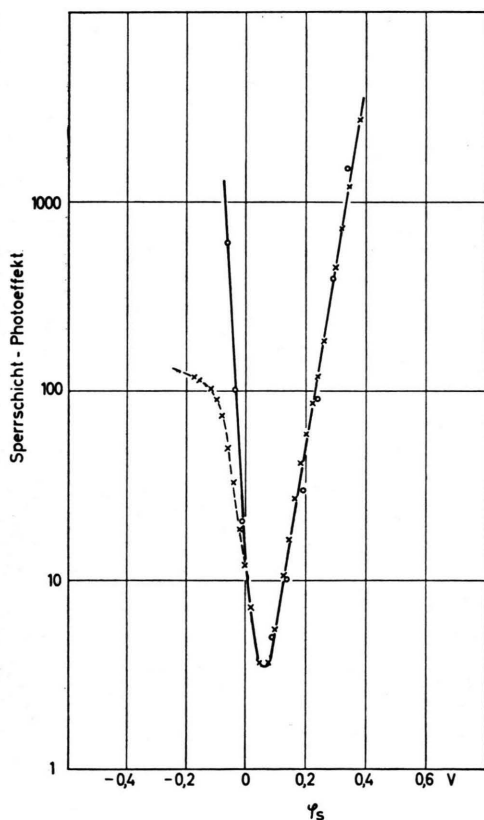


Abb. 9. Sperrschichtphotoeffekt (willkürliche Einheiten) vor und nach elektrolitischer Oxydation. Bezeichnungen und Maßstab wie in Abb. 8. Nach der Oxydation war der Absolutwert des Photoeffektes um den Faktor 3 kleiner geworden.

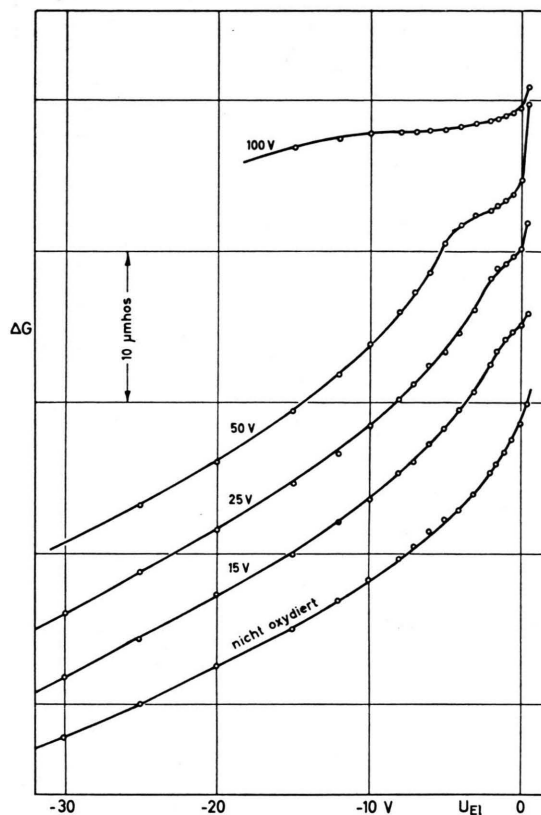


Abb. 10. Oberflächenleitfähigkeit  $\Delta G$  nach kräftiger Oxydation. Parameter ist die Spannung, bei der die elektrolitische Oxydation unterbrochen wurde. Zur besseren Übersicht sind die Kurven in der Ordinate gegeneinander verschoben.  
n-Si,  $250 \Omega \text{ cm}$ ,  $\text{KNO}_3$ .

### VI. Einfluß von Oxydschichten

Durch eine Oxydschicht auf der Siliciumoberfläche kann die V-förmige Kurve des Sperrschicht-Photoeffektes stark in die Breite gezogen werden, weil ein Teil der angelegten Spannung über der Oxydschicht abfällt und nur der Rest von der Randschicht übernommen wird<sup>5</sup>. Der  $\varphi_s$ -Maßstab ist damit gegenüber dem  $U_{El}$ -Maßstab gedehnt. Wenn man nur sehr schwach elektrolitisch oxydiert, lassen sich aber die nach der Oxydation gemessenen Werte durch lineare Stauchung des Spannungsmaßstabes mit den vor der Oxydation gewonnenen zur Deckung bringen. Das gilt sowohl für die Oberflächenleitfähigkeit wie für die Oberflächenrekombination, wie die Abb. 8 und 9 zeigen. Eine Abweichung tritt erst im Bereich des Sperrschichtfalles auf. Die Auswertung der Messungen liefert die gleichen Daten für die Rekombinationszentren; lediglich ihre Flächendichte ist angewach-

sen, weil der absolute Wert des Sperrschicht-Photoeffektes nach der Oxydation kleiner, die Rekombinationsgeschwindigkeit also größer geworden war. Die Art der Rekombinationszentren hat sich also – ähnlich wie bei den Messungen von RUPPRECHT – durch die Oberflächenbehandlung nicht geändert.

Die im Randschichtfall gültige Stauchung des Spannungsmaßstabes kann nicht auf den Sperrschichtfall übertragen werden. Nach sehr schwacher Oxydation läuft schon bei einem Volt Sperrspannung die Oberflächenleitungskurve wieder parallel zur ursprünglichen. Je stärker oxydiert worden ist, um so stärker werden die Kurven bei kleinen Spannungen abgeflacht und um so weiter dehnt sich das abgeflachte Gebiet zu hohen Sperrspannungen hin aus. Das zeigt Abb. 10. Parameter ist hier die Spannung über der elektrolytischen Zelle, bei der die Oxydation unterbrochen wurde; sie sollte zur Dicke der

Oxydschicht proportional sein. Solange man eine Oxydationsspannung von 50 V nicht überschreitet, laufen oberhalb einer bestimmten Sperrspannung die Meßwerte parallel zu der an der nicht oxydierten Oberfläche gemessenen Kurve. Oberhalb dieser Sperrspannung werden also alle Spannungsänderungen von der Raumladungsrandschicht in Silicium und nicht von der Oxydschicht demnach aufgenommen. Dort ist also der Gleichstromwiderstand der Sperrschicht (einschließlich ihrer Leckströme) größer geworden als der Widerstand der Deckschicht.

Mehreren Herren der Philips-Laboratorien in Eindhoven und Hamburg habe ich für Diskussionen zu danken, vor allem Prof. D. POLDER, Dr. F. W. DORN und Dr. K. BÖKE.

Mein besonderer Dank gilt Frl. I. MOSER, die wie bisher alle experimentellen Arbeiten durchgeführt hat, und die diesmal auch das Manuskript vorbereitete.

## Zur Theorie der Ultraschallabsorption in Metallen

Von HUBERTUS STOLZ

Aus dem Physikalisch-Technischen Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Z. Naturforschg. 16 a, 466–470 [1961]; eingegangen am 3. Dezember 1960)

An Hand des Modells freier Elektronen wird der Absorptionskoeffizient für transversalen Ultraschall in Metallen zunächst unter Verwendung bekannter halbklassischer Vorstellungen neu berechnet und für die Fälle approximiert, daß die Wellenlänge  $\lambda$  groß bzw. klein gegen die anomale Skintiefe  $\delta$ , und stets die Frequenz groß gegen die reziproke Relaxationszeit der Elektronenverteilung ist. Im Falle  $\lambda \ll \delta$  ergibt sich vollkommene Übereinstimmung mit dem Resultat einer quantenmechanischen Betrachtung des Problems, welche von der Kopplung der Elektronen an das von den schwingenden Ionen erzeugte transversale elektromagnetische Feld ausgeht. Dieses Ergebnis stimmt jedoch nicht mit dem ursprünglich von PIPPAARD angegebenen überein, bei dessen Ableitung die Annahme zugrunde gelegt wurde, daß bis zu höchsten Frequenzen die Gleichgewichtsverteilung der Elektronen mit dem Gitter „mitgenommen“ wird (*collision drag*-Effekt), was sicherlich für  $\omega \tau \gg 1$  nicht der Fall ist.

Die halbklassische Theorie der Ultraschallabsorption<sup>1, 2</sup> liefert für Schallfrequenzen  $\omega$ , welche groß gegen die reziproke Relaxationszeit  $1/\tau$  der Elektronenverteilungsfunktion sind, also die Bedingung

$$\omega \tau \gg 1$$

erfüllen, Ausdrücke für die Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{||}$  und  $\alpha_{\perp}$  für longitudinale bzw. transversale Ultraschallwellen, welche mit den Ergebnissen einer quantenmechanischen Rechnung verglichen werden kön-

nen, die die Absorptionswahrscheinlichkeit für ein Phonon auf Grund seiner Wechselwirkung mit den Leitungselektronen bestimmt. Seitdem der Frequenzbereich, in welchem man die Gültigkeit dieser Betrachtungen erwarten kann, dem Experiment zugänglich zu werden beginnt<sup>3–7</sup>, erscheinen sie von zunehmendem Interesse im Hinblick auf eine direkte Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung an Hand von Ultraschallexperimenten.

<sup>1</sup> A. B. PIPPAARD, Phil. Mag. **46**, 1104 [1955].

<sup>2</sup> M. S. STEINBERG, Phys. Rev. **111**, 425 [1958].

<sup>3</sup> K. N. BARANSKI, Dokl. Nauk SSSR **114**, 517 [1957].

<sup>4</sup> H. E. BÖMMEL u. K. DRANSFELD, Phys. Rev. Lett. **1**, 234 [1958].

<sup>5</sup> H. E. BÖMMEL u. K. DRANSFELD, Phys. Rev. Lett. **2**, 298 [1959].

<sup>6</sup> E. H. JACOBSEN, Phys. Rev. Lett. **2**, 249 [1959].

<sup>7</sup> E. R. DOBBS, B. B. CHICK u. J. TRUELL, Phys. Rev. Lett. **3**, 332 [1959].