

BRESTER²⁰ exakt, wonach die Polarisierung der Gitterschwingungen allein durch die Kristallsymmetrie bestimmt wird. Dann verschwindet aber auch das durch Gitterschwingungen verursachte Ultrarotspektrum praktisch vollständig.

²⁰ 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. Besonde-ren Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. W. FRANZ, Ham-burg, für verschiedene wertvolle Hinweise bei der Durch-führung dieser Arbeit. Herrn Dr. E. GUTSCHE, Berlin, gilt mein Dank für anregende Diskussionen über ver-schiedene 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 ΔU_{El} of the applied voltage. Especially in the exhaustion region the surface potential follows ΔU_{El} exactly.
4. Very thin oxide layers already take over part of the applied voltage U_{El} . For small voltages it is proportional to U_{El} , 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 gewesen¹. Verursacht wird diese „Oberflächenrekombination“ durch sogenannte „Rekombinationszentren“, über deren chemische oder atomistische Natur so gut wie nichts bekannt ist. Über ihre elektrischen Eigen-schaften erhält man jedoch einigen Aufschluß, wenn man die Abhängigkeit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit vom Oberflächenpotential – d. h. von der Bandaufwölbung in der Raumladungs-randschicht an der Oberfläche – ausmisst. Diese Abhängigkeit hat grundsätzlich die Form einer Glocken-kurve („STEVENSON–KEYES-Kurve“)². Um das Oberflächenpotential willkürlich zu beeinflussen, legt man meist ein elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche an, das zusätzliche Ladungsträger durch Influenz in die

Raumladungsrand-schicht hineinzieht („Feldeffekt“). Die Folge ist eine Änderung der Bandaufwölbung, außerdem aber auch eine Änderung der Leitfähig-keit parallel zur Oberfläche. Der Zusammenhang zwischen dieser „Oberflächenleitfähigkeit“ und der Bandaufwölbung lässt sich berechnen³ und wird deshalb im allgemeinen zur Bestimmung des Ober-flächenpotentials benutzt.

Diese Überlegungen gelten zunächst nur für Halb-leiter, 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 kann⁴. Sie läßt sich durch eine von außen angelegte Span-nung zwischen Silicium und Elektrolyt in hohem Maße beeinflussen, und zwar in Form einer Glocken-kurve⁵. Dies deutet auf eine Abhängigkeit der Band-

¹ A. MANY, J. Phys. Chem. Solids **8**, 87 [1959].

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

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

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

⁵ 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 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.

aufwölbung von der angelegten Spannung hin, wie sie für Ge^{6,7} und ZnO⁸ 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 Sperrschiess-Photoeffektes an einem dünnen Siliciumscheibchen, das auf der einen Seite einen legierten p-n-Übergang trägt und auf der anderen Seite beleuchtet wird⁹. 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 Sperrkontakte je zwei längliche sperrfreie Kontakte einlegt (Abb. 1 a). Die äußeren dienen als Stromzuführungen, die inneren als Potentialsonden. Die Spannung, die der Hilfsstrom I_{quer} über ihnen erzeugt, wird mit Hilfe eines Kompensators

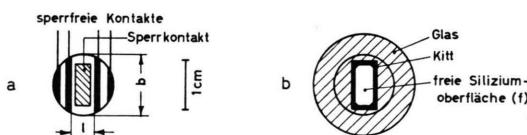


Abb. 1. Silicium-Zelle, schematisch. a) Kontakte auf der Rückseite, b) Abdeckung auf der Vorderseite.

(DIESSELHORST-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 Sperrschiess 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 Platin-elektrode angelegt und an einem Platindraht als Potentialsonde mit einem Röhrengleichspannungsmeter gemessen⁴. Es ergibt sich also eine Meßanordnung, wie sie in Abb. 2 schematisch dargestellt ist. (Der Übersichtlichkeit halber weggelassen ist die Kompensationsschaltung, die wie früher⁵ notwendig ist, um Störungen des Sperrschiess-Photoeffektes durch den Oberflächen-Photoeffekt zu verringern.)

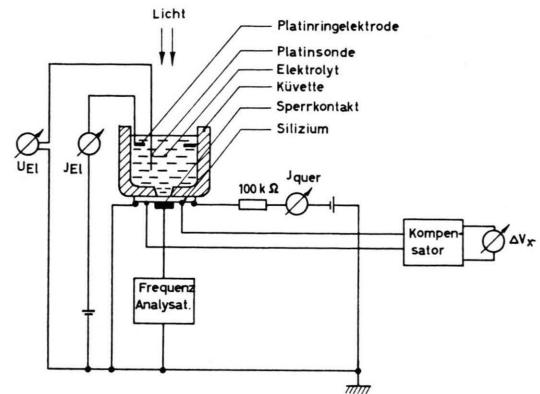


Abb. 2. Meßanordnung. Zur Messung der Oberflächenleitfähigkeit s. Text. Messung der Oberflächenrekombination wie früher^{4,5}. Das monochromatische Licht entstammt einer mit Wechselspannung betriebenen Hg-Hochstdruck-Lampe, die Photospannung an der Sperrschiess wird mit einem abgestimmten Frequenzanalysator gemessen.

Als Elektrolyt wurde außer der 1-proz. Na₂SO₄-Lösung früherer Versuche auch eine 0,04-m. KNO₃-Lösung in Methylacetamid benutzt, und zwar immer dann, wenn Messungen vor und nach elektrolytischer Oxydation durchgeführt werden sollten¹⁰. Oxydiert wurde nach dem von SCHMIDT und MICHEL¹⁰ angegebenen Verfahren.

Nach dem Aufkleben auf die Küvette wurden die Zellen in einem Gemisch von HNO₃ (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 Stromkontakte der Hilfsstrom I_{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 ΔV_x . Diese Änderung ist

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

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

⁸ J. F. DEWALD, J. Phys. Chem. Solids **14**, 155 [1960].

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

¹⁰ 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 150Ω , 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 zwangslös 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_{El} einen zusätzlichen Spannungsabfall ΔV_{El} zwischen den Potentialsonden hervor. Der Wert des – nur vom Elektrolytstrom abhängigen – Korrekturgliedes kann für sich gemessen werden, solange der Hilfsstrom I_{quer} noch nicht fließt. Da sich häufig I_{El} bei ein und derselben Elektrolytspannung U_{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 ΔV_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 ΔV_x und der Oberflächenleitfähigkeit ΔG läßt sich leicht finden, weil das Feld zwischen den parallelen Potentialsonden als homogen angesehen werden darf und sich wegen der kleinen Werte von ΔV_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 ΔN 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, σ = spez. Leitfähigkeit, μ_n ; μ_p = Beweglichkeiten¹¹⁾ 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 ΔG und ΔG_x ändert sich bei jeder neuen Versuchsreihe und ist zunächst nicht bekannt.

III. Bestimmung der Bandaufwölbung¹²

Die Beziehungen zwischen ΔG und dem Oberflächenpotential φ_s sind bekannt³. 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: φ_s = Oberflächenpotential, ΔU = Spannung über der Randschicht („Bandaufwölbung“), φ_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 $250 \Omega \text{ cm}$ berechnete Abhängigkeit der Oberflächenleitfähigkeit ΔG in Abhängigkeit vom Oberflächenpotential φ_s als ausgezogene Kurve eingezeichnet. Außerdem sind Meßwerte, die an einem entsprechenden Siliciumscheibchen in Na_2SO_4 gewonnen wurden, eingetragen – und zwar in Abhängigkeit von der Spannung U_{El} zwischen dem Silicium und der Potentialsonde im Elektrolyten. Die Maßstäbe sind für beide Darstellungen gleich, die Skalen jedoch so gegeneinander

¹² Definitionen s. Abb. 3.

¹¹ 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].

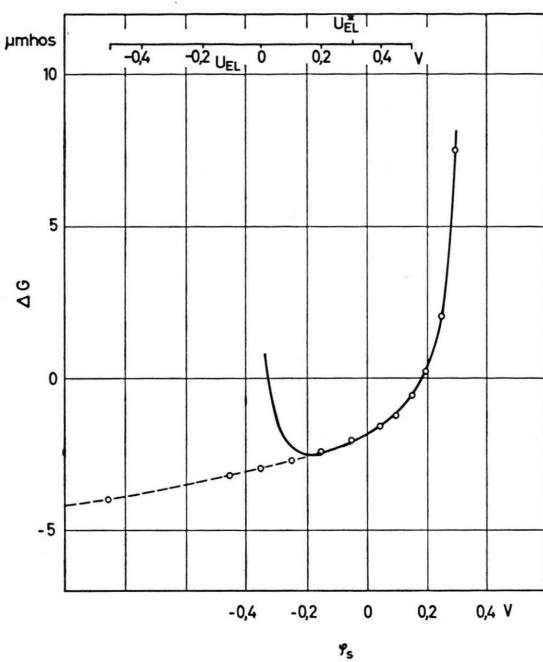


Abb. 4. Oberflächenleitfähigkeit ΔG in Abhängigkeit vom Oberflächenpotential φ_s (Rechnung, ausgezogene Kurve) und der Elektrolytspannung U_{El} (Meßpunkte). n-Si $250 \Omega \text{ cm}$, Na_2SO_4 . Bei U^*_{El} wechselt I_{El} das Vorzeichen.

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_{El} voll-

ständig von der Raumladungsrandsschicht 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 ΔU liegt, ist ihre Dicke

$$\delta = \sqrt{2 \epsilon \epsilon_0 \frac{\Delta U}{q n_0}}$$

(ϵ = Dielektrizitätskonstante, ϵ_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 Raumladungsrandsschicht aufgenommen; die Randschicht nimmt aber den Charakter

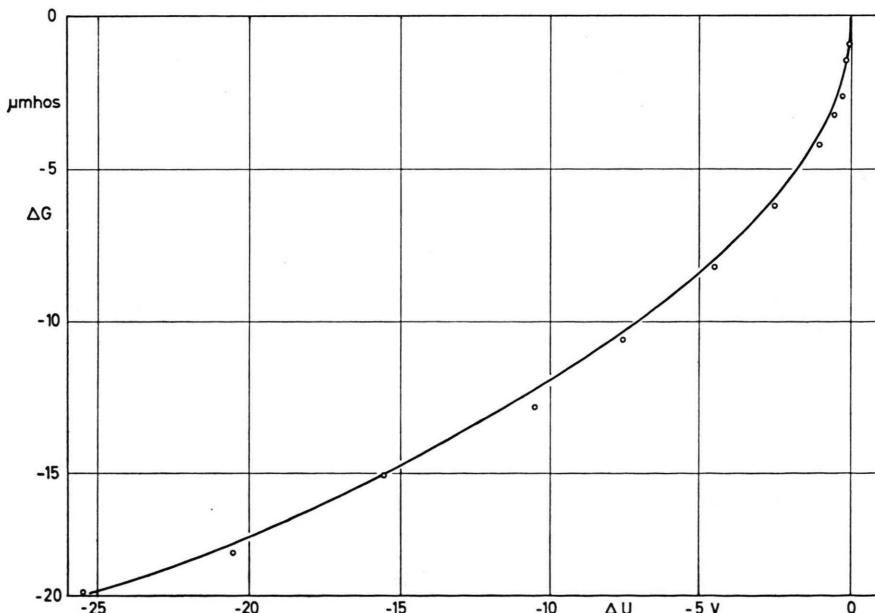


Abb. 5. Oberflächenleitfähigkeit ΔG bei höheren Elektrolytspannungen. Die ausgezogene Kurve ist berechnet für eine Sperrschicht, über der die Spannung $\Delta U = U_{\text{El}} - U_0$ liegt. Gleiche Meßreihe wie in Abb. 4.

einer Sperrsicht an, d. h. sie verarmt an beiden Arten von Ladungsträgern. Bei Germanium wurde ein solches Verhalten bereits von GARRETT und BRATTAIN beobachtet¹³.

Zu dem gleichen Schluß führen auch Kapazitätsmessungen, die BÖKE an dünnen, ebenfalls in Na_2SO_4 getauchten hochohmigen Si-Scheiben vorgenommen hat¹³. Hier treffen die unter beiden Oberflächen sich ausbildenden Raumladungsrandsschichten 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 Raumladungsrandsschicht. 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 Sperrsicht verhält, oder ob noch – wie bei trockenen Oberflächen – Konzentrationsgleichgewicht zwischen Elektronen und Löchern herrscht, sind deshalb weitere Überlegungen erforderlich.

GARRETT und BRATTAIN⁶ 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_{El} , φ_s negativ, Bandauflöbung): An der Oberfläche werden Löcher verbraucht, die als Minoritätsträger nur durch Diffusion aus dem Innern des Siliciums zum Randschichtrand transportiert werden können. Das erfordert ein Konzentrationsgefälle, der Strom ist begrenzt: Sperrrichtung, „Sperrsichtfall“.

Kathodische Belastung (U_{El} , φ_s positiv, Bandauflöbung): 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, „Randssichtfall“.

In Abb. 4 ist die Spannung U^*_{El} , bei der I_{El} 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 Sperrsicht 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 Sperrsicht-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 ist¹⁴. Will

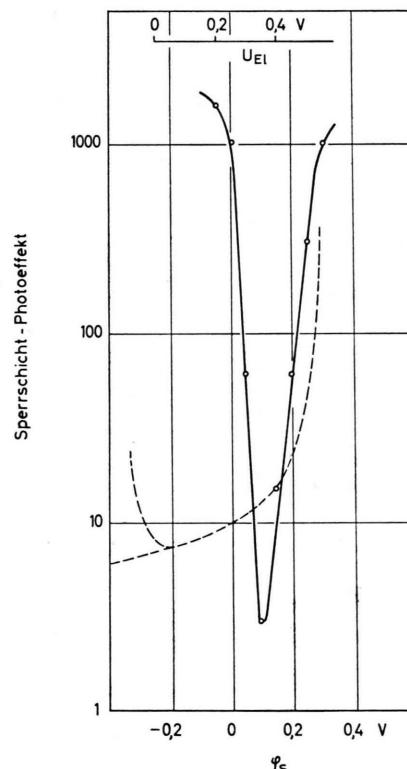


Abb. 6. Sperrsichtphotoeffekt (willkürliche Einheiten) in Abhängigkeit von U_{El} . Maßstab für φ_s entsprechend der gestrichelten Kurve für ΔG . Gleiche Meßreihe wie in Abb. 4.

¹³ K. BÖKE, Z. Naturforsch. 15a, 550 [1960].

¹⁴ Hierbei muß berücksichtigt werden, daß der U_{El} -Maßstab der Oberflächenleitungsmessung gegenüber dem U_{El} -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 φ_m). Weiterhin muß das Verhältnis c_p/c_n der Übergangswahrscheinlichkeit zu den beiden Bändern gegeben sein durch¹⁵

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

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-

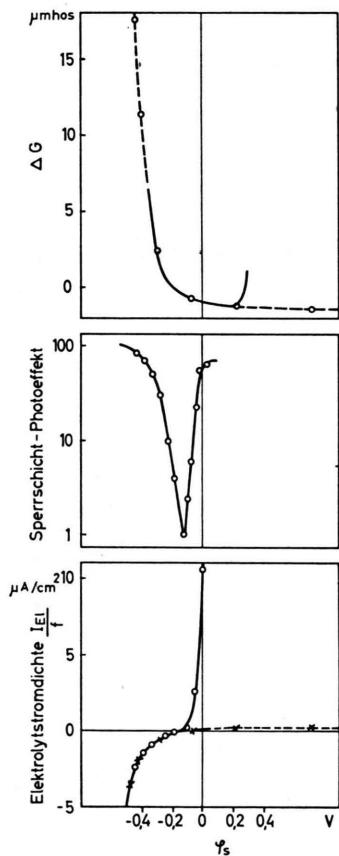


Abb. 7. Oberflächenleitfähigkeit ΔG , Sperrschildphotoeffekt und Elektrolytstrom bei p-Si ($250 \Omega \text{ cm}$, Na_2SO_4). Im unteren Teilbild Dunkelstrom (gestrichelt) und Photostrom (ausgezogen).

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

¹⁶ Störstellen haben große Einfangsquerschnitte gegenüber denjenigen Trägern, die sie aufnehmen wollen, wenn sie

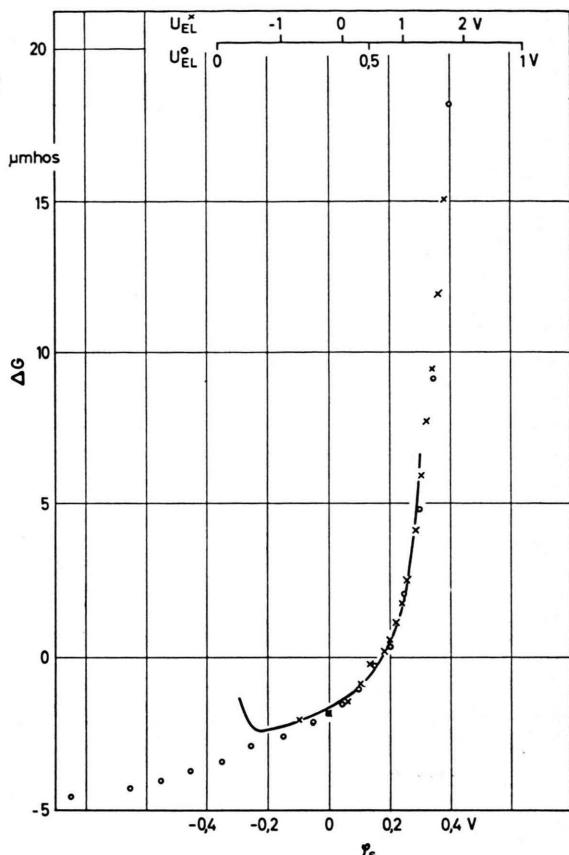


Abb. 8. Oberflächenleitfähigkeit ΔG vor elektrolytischer Oxydation (o, Maßstab U^0_{EL}) und danach (x, 5-fach gestauchter Maßstab U^x_{EL}). Ausgezogene Kurve (Maßstab φ_s) berechnet. n-Si $250 \Omega \text{ cm}$, KNO_3 .

proben gemessen. Das Rekombinationszentrum liegt oberhalb der Bandmitte und ist wegen der hohen Übergangswahrscheinlichkeit zum Valenzband ein Akzeptor¹⁶.

Auf ganz anderem Wege findet RUPPRECHT¹⁷ 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.

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

¹⁷ 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 Sperrsichtphotoeffekt (mittleres Teilbild) deuten hier auf ein Rekombinationszentrum hin, das unter der Bandmitte liegt. Diese Messung kann aber leicht dadurch verfälscht werden sein, daß I_{EI} 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 Sperrsicht. Dort ist aber das Konzentrationsgleichgewicht, das von der Theorie vorausgesetzt wird, gestört.

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

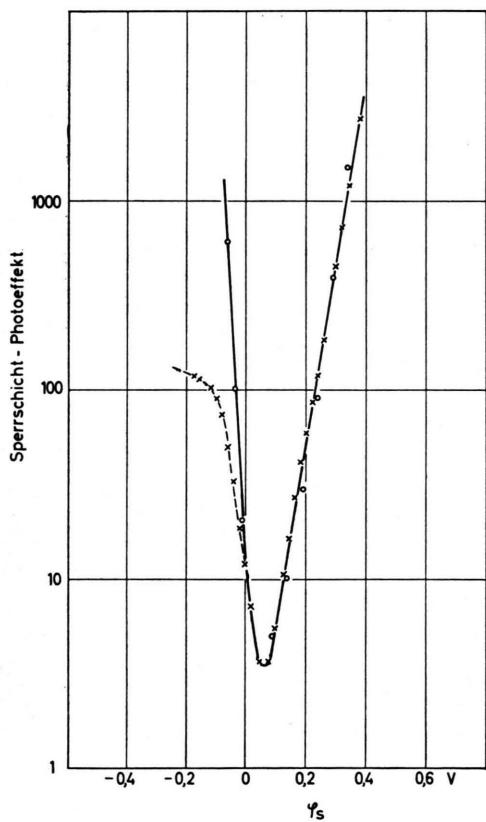


Abb. 9. Sperrsichtphotoeffekt (willkürliche Einheiten) vor und nach elektrolytischer Oxydation. Bezeichnungen und Maßstab wie in Abb. 8. Nach der Oxydation war der Absolutwert des Photoeffektes um den Faktor 3 kleiner geworden.

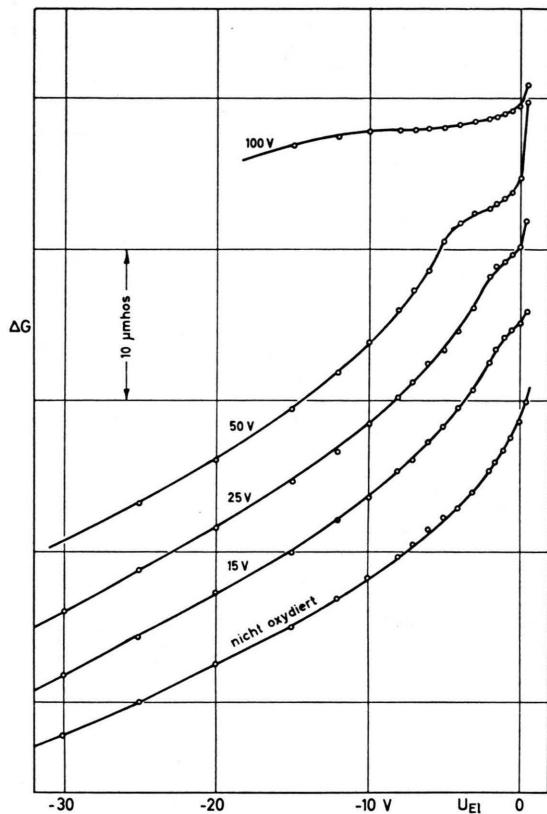


Abb. 10. Oberflächenleitfähigkeit ΔG nach kräftiger Oxydation. Parameter ist die Spannung, bei der die elektrolytische Oxydation unterbrochen wurde. Zur besseren Übersicht sind die Kurven in der Ordinate gegeneinander verschoben.
n-Si, 250Ω cm, KNO_3 .

VI. Einfluß von Oxydschichten

Durch eine Oxydschicht auf der Siliciumoberfläche kann die V-förmige Kurve des Sperrsicht-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 wird⁵. Der φ_s -Maßstab ist damit gegenüber dem U_{EI} -Maßstab gedehnt. Wenn man nur sehr schwach elektrolytisch oxydiert, lassen sich aber die nach der Oxydation gemessenen Werte durch lineare Stauchung des Spannungsmäßigstabes 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 Sperrsichtfalles auf. Die Auswertung der Messungen liefert die gleichen Daten für die Rekombinationszentren; lediglich ihre Flächendichte ist angewachsen.

sen, weil der absolute Wert des Sperrsicht-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 Sperrsichtfall 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

Oxydsicht 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 Raumladungsrandssicht in Silicium und nicht von der Oxydsicht demnach aufgenommen. Dort ist also der Gleichstromwiderstand der Sperrsicht (einschließlich ihrer Leckströme) größer geworden als der Widerstand der Decksicht.

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 Fr. I. MOSER, die wie bisher alle experimentellen Arbeiten durchgeführt hat, und die diesmal auch das Manuscript vorbereitete.

Zur Theorie der Ultraschallabsorption in Metallen

VON HUBERTUS STOLZ

Aus dem Physikalisch-Technischen Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
(Z. Naturforsch. **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 λ groß bzw. klein gegen die anomale Skin-Tiefe δ , 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 PIPPARD 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^{1, 2} liefert für Schallfrequenzen ω , 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 α_{\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^{3–7}, erscheinen sie von zunehmendem Interesse im Hinblick auf eine direkte Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung an Hand von Ultraschallexperimenten.

¹ A. B. PIPPARD, Phil. Mag. **46**, 1104 [1955].

² M. S. STEINBERG, Phys. Rev. **111**, 425 [1958].

³ K. N. BARANSKI, Dokl. Nauk SSSR **114**, 517 [1957].

⁴ H. E. BÖMMEL U. K. DRANSFIELD, Phys. Rev. Lett. **1**, 234 [1958].

⁵ H. E. BÖMMEL U. K. DRANSFIELD, Phys. Rev. Lett. **2**, 298 [1959].

⁶ E. H. JACOBSEN, Phys. Rev. Lett. **2**, 249 [1959].

⁷ E. R. DOBBS, B. B. CHICK U. J. TRUELL, Phys. Rev. Lett. **3**, 332 [1959].