

Abb. 5. Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Versetzungsdichte nach Temperung.

Aufgetragen sind Lebensdauer und Versetzungsdichte (epd) über der Kristalllänge; die Stelle der HF-Spule liegt dabei am rechten Rand. Da der Ein-

fluß metallischer Verunreinigungen in diesem Falle unwesentlich ist, besteht hier eine deutliche Korrelation zwischen Versetzungsdichte und Lebensdauer, wie sie bisher u. W. nur am Germanium gefunden und am Silicium aus Verwandtschaftsgründen vermutet wurde.

Die beschriebenen Versuche haben also gezeigt,

daß es bei sonst festliegenden Ziehbedingungen eine optimale Ziehgeschwindigkeit mit minimaler Versetzungsdichte gibt,

daß bei hochreinen Silicium-Kristallen ein wesentlicher Einfluß der Versetzungsdichte auf die Lebensdauer vorliegt,

und daß bei den üblichen Oberflächenbehandlungen die aufgebrachten Verunreinigungen bei einer nachfolgenden Temperbehandlung eindiffundieren und die Lebensdauer stark herabsetzen.

Über die Lebensdauer an zonengezogenen und metallocdotierten Silicium-Einkristallen

Von O. BÖTTGER und E. RICHTER

Aus dem AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/Main

(Z. Naturforsch. 17 a, 529—532 [1962]; eingegangen am 28. März 1962)

Es wird berichtet über Messungen des Temperaturganges der Ladungsträgerlebensdauer an zonengezogenen hochreinen und mit Cu oder Au dotierten Silicium-Einkristallen. Über eine Variation der Versetzungsdichte konnte nachgewiesen werden, daß die Lebensdauer bei hochreinem Material im wesentlichen von der Versetzungsdichte bestimmt wird. Durch Einbringen von Rekombinationszentren bildenden Metallen (Cu, Au) konnte die Lebensdauer so weit erniedrigt werden, daß der Einfluß der Metalle dominierend wird. Mit einer Überlagerung der beiden Einflüsse kann jede Temperaturabhängigkeit zwischen diesen Grenzfällen erklärt werden.

An zonengezogenen Silicium-Einkristallen erhält man bei kleiner Rekombinationszentrendichte und geringer Injektion eine Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer, die nach der SHOCKLEY-READSchen Theorie^{1a} durch

$$\tau = \frac{n+n_1}{r_p N_r (n+p)} + \frac{p+p_1}{r_n N_r (n+p)} \quad (1)$$

wiedergegeben wird. Dabei bedeuten N_r die Rekombinationszentrendichte, r_n und r_p die Rekombinationskoeffizienten bezüglich der Elektronen und Löcher, n und p die Gleichgewichtsdichten von Elektronen bzw. Löchern und n_1 und p_1 folgende Abkürzungen:

$$n_1 = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_r}{kT}\right); \quad p_1 = N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_r - E_v}{kT}\right).$$

^{1a} W. SHOCKLEY u. W. F. READ JR., Phys. Rev. 87, 835 [1952].

Hierin sind N_c und N_v die Zustandsdichten des Leitungsbandes bzw. des Valenzbandes und $E_c - E_r$ bzw. $E_r - E_v$ die energetischen Abstände ΔE_r der Rekombinationszentren vom Leitungs- bzw. vom Valenzbandrand. Bei genügend hohen Temperaturen, aber noch unterhalb der Eigenleitung, wird entweder n_1 oder p_1 bestimmend, so daß der bestimmende energetische Abstand ΔE_r der Rekombinationszentren vom entsprechenden Bandrand ermittelt werden kann.

Wird ein Kristall einer hinreichend häufigen Zonenreinigung unterworfen, dann geht ΔE_r gegen einen Grenzwert von ca. 0,16 eV, der bei weiterem Reinigen nicht mehr geändert wird. Bei weniger häufig gezogenen Kristallen erhält man Werte zwischen 0,5 und 0,16 eV, die sich bei weiterem Reinigen dem Grenzwert von 0,16 eV nähern. Es liegt



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.

die Vermutung nahe, daß es sich bei diesen durch weiteres Reinigen nicht mehr entfernbaren Rekombinationszentren um Versetzungen handelt. Hier kamen uns Untersuchungen über Temperatureinflüsse auf die Lebensdauer zu Hilfe, die in einer vorhergehenden Veröffentlichung^{1b} behandelt wurden. Es zeigte sich nämlich, daß in dem Gebiet, in dem beim Tempern die Versetzungsdichte wesentlich angestiegen war, die Temperaturabhängigkeit und damit die Art der Rekombinationszentren die gleiche blieb. Trägt man die bei Zimmertemperatur gemessene Lebensdauer über der Versetzungsdichte auf, dann erhält man Abb. 1. Einflüsse durch geringe Widerstandsunterschiede längs des Kristalls wurden eliminiert, nachdem sichergestellt war, daß die Lebensdauer in Abhängigkeit von der Dotierung der Gl. (1) gehorchte.

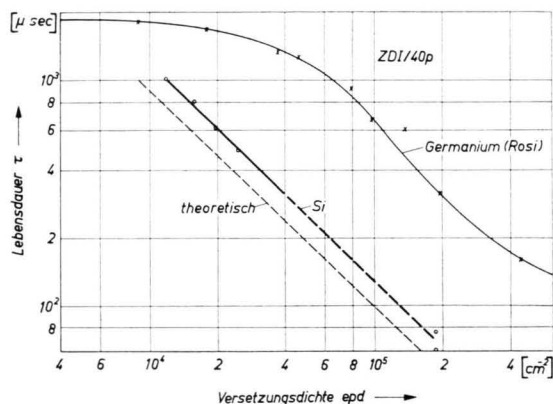


Abb. 1. Lebensdauer in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte.

Zum Vergleich sind ähnliche Messungen von Rosi² an tiegelgezogenem Germanium und die theoretische *Neigung* mit aufgeführt. Dieses Ergebnis bestätigt den wesentlichen Einfluß der Versetzungen entsprechend dem Zusammenhang:

$$\tau \sim 1/r N_r.$$

Es ist zu vermuten, daß die bei weniger reinen Siliciumkristallen auftretenden anderen Rekombinationszentren von metallischen Verunreinigungen herühren, die eine besonders hohe Diffusionskonstante aufweisen, z. B. Gold und Kupfer. Um diese Vermutung zu erhärten, wurden n- und p-leitende Kristalle mit Kupfer bzw. Gold dotiert. Dazu wurde

beim letzten Zonendurchgang seitlich an der Ziehapparatur eine bestimmte Menge, z. B. 20 mg Gold bzw. Kupfer durch eine kleine Blende verdampft. Durch radiochemische Analyse konnte nachgewiesen werden, daß die Cu- bzw. Au-Konzentration unter 10^{11} cm^{-3} lag³. Das Ergebnis der gemessenen Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer zeigt Abb. 2.

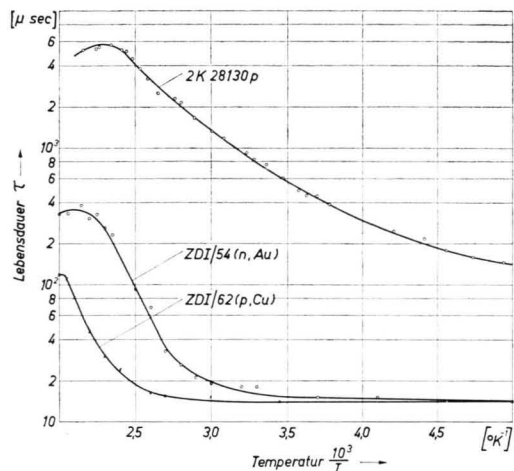


Abb. 2. Lebensdauer in Abhängigkeit von der Temperatur an mit Cu bzw. Au dotierten Silicium-Einkristallen.

Man erhält eine Lage der Rekombinationszentren nahe der Bandmitte mit etwa 0,5 eV Abstand vom maßgebenden Bandrand. Man kann sich leicht vorstellen, daß beide Arten von Rekombinationszentren, Metalle und Versetzungen, in einem Kristall nebeneinander vorliegen; die Rekombination verläuft dann für beide Rekombinationszentrenarten unabhängig voneinander. Um die resultierende Lebensdauer zu erhalten, muß man die einzelnen Lebensdauern, die man für jede Art von Rekombinationszentren allein erhalten würde, reziprok addieren:

$$(1/\tau) = (1/\tau_M) + (1/\tau_V).$$

Unterscheiden sich die beiden Einzellbensdauern nicht sehr stark voneinander, dann wird die resultierende Lebensdauer von beiden merklich beeinflusst. Abb. 3 zeigt einige so berechnete resultierende Temperaturabhängigkeitskurven der Lebensdauer. Dabei wurde die Konzentration der metallischen Rekombinationszentren und damit τ_M fest-

^{1b} O. BÖTTGER U. E. RICHTER, Z. Naturforschg. **17 a**, 526 [1962], voranstehend.

² F. D. ROSI, RCA Review **19**, 349 [1958].

³ Für die radiochemischen Analysen sei Herrn Dr. REESE herzlich gedankt.

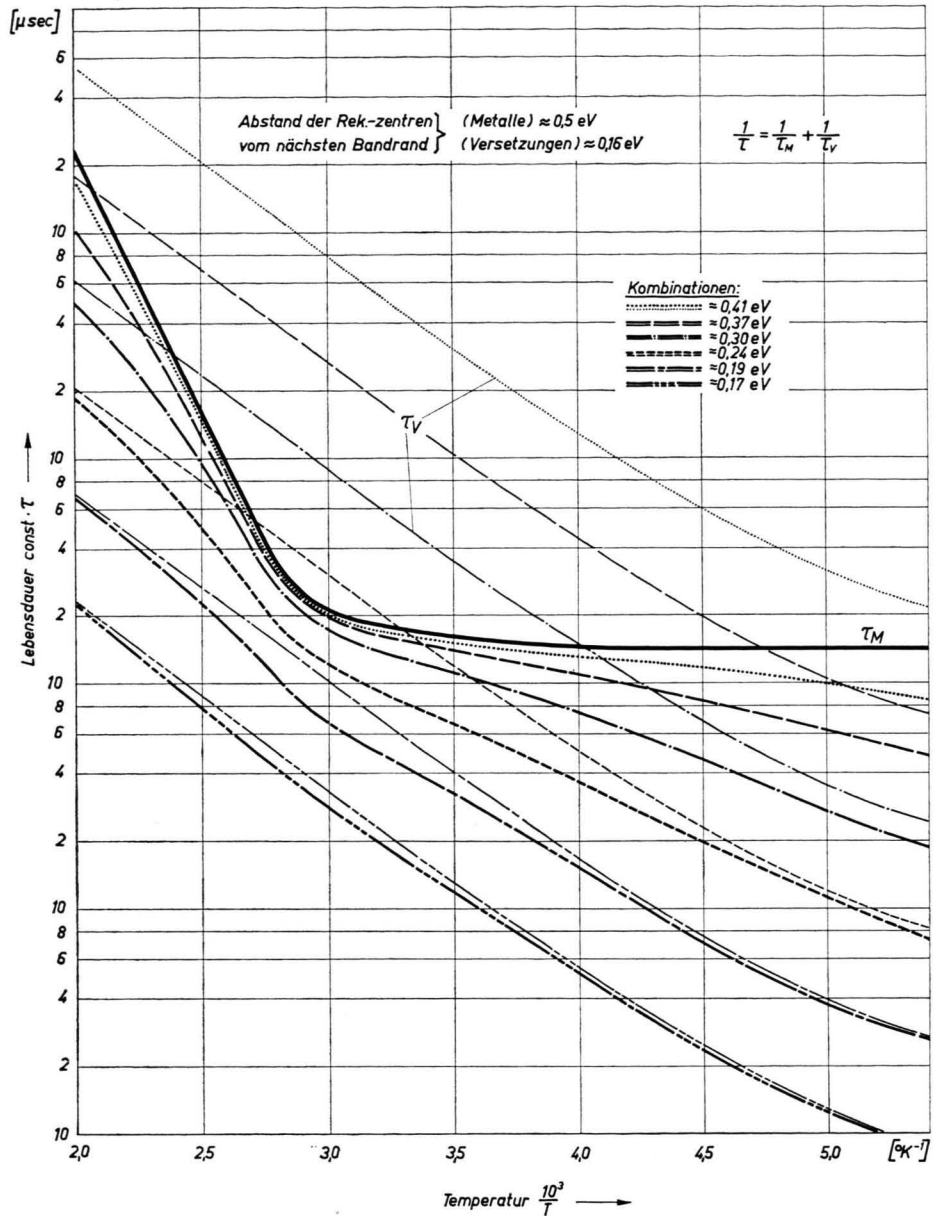


Abb. 3. Lebensdauer bei Versetzungen und metallischen Verunreinigungen.

gehalten, und bei den Kurven τ_V von oben nach unten die angenommenen Versetzungsdichten um jeweils den Faktor 3 erhöht, d. h. jeweils τ_V um den gleichen Faktor erniedrigt. Entscheidend ist immer die niedrigste Partiallebensdauer, τ_M oder τ_V . Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die resultierende Lebensdauer bei der Annahme, daß nur eine Art von Rekombinationszentren vorliegt, durch verschiedene scheinbare Abstände der Rekombinationszentren vom nächsten Bandrand approximiert wer-

den kann. Man kann daher aus solchen Messungen, wenn man die Vorgeschichte der Kristalle nicht genau kennt, zu falschen Schlüssen über die Lage der Rekombinationszentren kommen. Ein Beispiel für einen gemessenen Fall zeigt die Abb. 4.

Die ausgezogene untere Kurve τ wurde gemessen, die beiden Kurven τ_M und τ_V sind die beiden von den verschiedenen Rekombinationszentren herrührenden Teillebensdauern, und die markierten Punkte wurden durch Überlagerung der Teillebensdauern

berechnet. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die Übereinstimmung recht gut. Bei sehr hohen Temperaturen macht sich bereits die einsetzende Eigenleitung bemerkbar.

Es soll noch bemerkt werden, daß die Kurven τ_M und τ_V experimentell gemessene Grenzkurven darstellen, die auf die Dotierung des Kristalles ZDII/62n (Abb. 4) umgerechnet wurden, und daß nur eine Möglichkeit besteht, aus den beiden Kurven τ_M und τ_V die gemessene Kurve optimal zu approximieren.

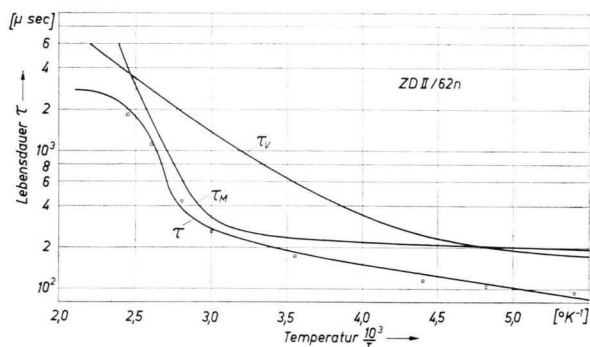
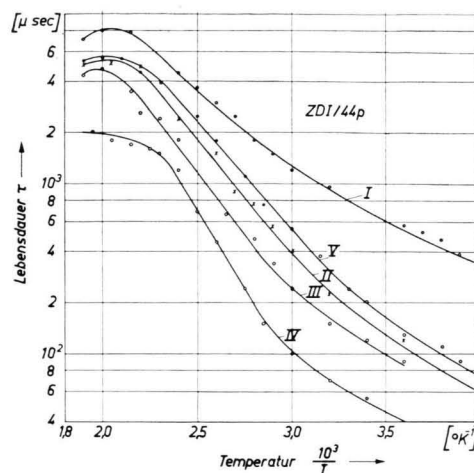


Abb. 4. Beispiel einer Überlagerung der Teillebensdauern in einem gemessenen Fall.

Eine Variation der Ziehgeschwindigkeit macht sich nicht nur in einer Änderung der Versetzungsdichte bemerkbar⁴, sondern auch in einer Änderung des Verhältnisses der Dichte der metallischen Rekombinationszentren zur Dichte der durch Versetzungen erzeugten Rekombinationszentren. Die Änderung dieses Verhältnisses wiederum ergibt eine Änderung der Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer (vgl. Abb. 3 und 5). Das wird besonders deutlich beim Übergang von Kurve IV zu Kurve V (in Abb. 5), die am Ende des Kristalles, wo sich die Verunreinigungen ansammeln, gemessen wurde. In der Tabelle von Abb. 5 ist wieder unter eV die scheinbare Lage der Rekombinationszentren eingetragen, die man erhält, wenn nur eine Art von Rekombinationszentren angenommen wird.

⁴ Siehe Abb. 3 der voranstehenden Arbeit^{1b}.



| Kurve | Ziehgeschw. cm/h | Versetzungsdichte ⁴ cm ⁻² | Neigung eV |
|-------|------------------|---|------------|
| I | 24 | $1,2 \cdot 10^4$ | 0,16 |
| II | 18 | $1,7 \cdot 10^4$ | 0,25 |
| III | 12 | $2,2 \cdot 10^4$ | 0,28 |
| IV | 6 | $3,5 \cdot 10^4$ | 0,43 |
| V | 27 | $2,0 \cdot 10^4$ | 0,22 |

Abb. 5. Der Einfluß der Ziehgeschwindigkeit auf die Überlagerung der Teillebensdauern.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

Für hochgereinigtes Material wird die Lebensdauer durch Versetzungen mit einem energetischen Abstand der hierdurch gebildeten Rekombinationszentren von 0,16 eV vom nächsten Bandrand bestimmt.

Bei stark mit Kupfer oder Gold verunreinigtem Material bestimmen diese Metalle die Lebensdauer mit einer Lage der Rekombinationszentren nahe der Bandmitte, etwa 0,5 eV vom nächsten Bandrand entfernt.

Häufig bestimmen aber Versetzungen und Metalle die Lebensdauer; in diesen Fällen werden dann bei dem Versuch, die Messungen mit nur einer Art von Rekombinationszentren zu interpretieren, scheinbare Lagen der Rekombinationszentren zwischen 0,16 bis 0,5 eV erhalten.