

Über eine Methode zur Ermittlung der Dichte und energetischen Lage von strahlungsinduzierten Haftstellen in Silicium-Einkristallen mit Hilfe des elektrischen Verhaltens von Mikroplasma

INGOLF RUGE und HELMUT BERNT

Institut für Technische Elektronik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **20 a**, 549–552 [1965]; eingegangen am 20. Februar 1965)

Bei absorbierten Dosen größer als etwa 10^6 r (Bestrahlung mit Co^{60}) zeigen sich Veränderungen im elektrischen Verhalten von Mikroplasmen (MP). Die MP-Impulse treten nicht mehr statistisch auf, sondern in Paketen („Nachzündungen“). Es wird gezeigt, daß sich aus der Nachzündhäufigkeit je Impulspaket die energetische Lage der strahlungsinduzierten Haftstellen bestimmen läßt. Mit Hilfe der SHOCKLEY-READ-Theorie wurde eine Beziehung abgeleitet, wonach die Nachzündrate eine Funktion der Dichte der Haftstellen, ihrer energetischen Lage und einiger elektrischer Parameter des MP ist. Diese Beziehung konnte durch einige Messungen experimentell bestätigt werden.

An verschiedener Stelle wurde bereits berichtet, daß das instabile elektrische Verhalten von Mikroplasmen (MP) in Silicium-pn-Schichten für den Nachweis energiereicher Strahlung ausgenutzt werden kann^{1–3}. Es wurde erwähnt, daß dieser Festkörper-Strahlendetektor ähnlich wie ein GEIGER-MÜLLER-Zählrohr arbeitet, aber vornehmlich für die Messung starker γ -Dosisleistungen geeignet ist. Bei Anwendung dieser Meßsonden trat die Frage auf, inwieweit die durch harte γ -Quanten (Co^{60}) im Kristallinneren gebildeten Strahlenschäden die elektrischen Eigenschaften des Zählelementes beeinflussen können. Bei näherer Untersuchung dieses Problems hat sich nun ergeben, daß mit Hilfe des elektrischen Verhaltens der MP eine neue Methode zur Feststellung der energetischen Lage von strahlungsinduzierten Haftstellen für Minoritätsträger entwickelt werden kann.

Bei einer absorbierten Dosis größer 10^6 r zeigen die MP eine Erhöhung der Dunkelimpulszahl je Zeiteinheit. Die MP-Impulse treten nicht mehr statistisch, sondern in Paketen auf, d. h. einem statistisch ausgelösten Impuls folgt unmittelbar eine größere Anzahl weiterer Impulse (siehe Abb. 1).

Dieser Effekt trat bisher wesentlich schwächer bei unbestrahlten MP bei Temperaturen der flüssigen Luft auf. HAITZ führte dies auf die Emission von Minoritätsträgern aus Haftstellen zurück⁴. Wie

nun ausführlich gezeigt wird, läßt sich aus der Zahl der einem statistisch ausgelösten Impuls folgenden weiteren Impulsen die Anzahl und energetische Lage der durch Strahlung verursachten Haftstellen bestimmen.

Zunächst wird die Wahrscheinlichkeit bestimmt, daß einem MP-Impuls unmittelbar ein weiterer, ein sog. Nachzündimpuls folgt. Für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens irgend eines MP-Impulses gilt nach MCINTYRE⁵:

$$p_{01}(t) = \nu(t) \cdot P_b(t), \quad (1)$$

wobei $\nu(t)$ die an der MP-Region ankommenden Minoritätsträger sind und $P_b(t)$ die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß ein einlaufender Träger das MP vom nichtleitenden in den leitenden Zustand versetzt. $\nu(t)$ setzt sich aus den Ladungsträgern des Sperrsättigungsstromes und aus den emittierten Trägern aus Haftstellen zusammen. Da die Haftstellen kurz nach dem Abschalten des MP viel stärker gefüllt sind, als dem stationären Zustand entspricht, wird $\nu(t)$ zu diesem Zeitpunkt vornehmlich von den emittierten Trägern bestimmt, wohingegen die Träger des Sperrsättigungsstromes für die statistische Auslösung des MP verantwortlich sind.

Auf Grund der SHOCKLEY-READ-Theorie⁶ gilt für die Emission aus Haftstellen für zunächst nur ein Haftstellenniveau⁷

¹ I. RUGE, Z. Naturforsch. **16 a**, 1398 [1961].

² I. RUGE u. G. KEIL, Rev. Sci. Instrum. **34**, 390 [1963].

³ M. KNOLL, I. RUGE u. G. STETTER, Teilchenzählung und Dosimetrie mit Silicium-pn-Sperrschichten, Westdeutscher Verlag 1964.

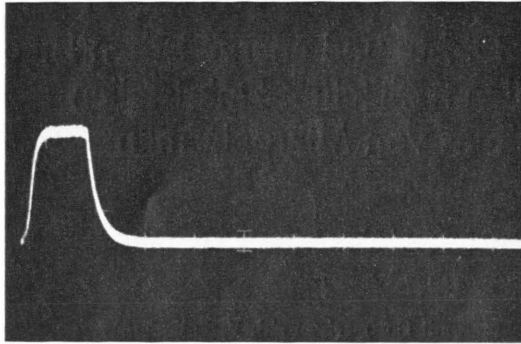
⁴ R. H. HAITZ, Bull. Amer. Phys. Soc. **7**, 536 [1962].

⁵ R. J. MCINTYRE, J. Appl. Phys. **32**, 983 [1961].

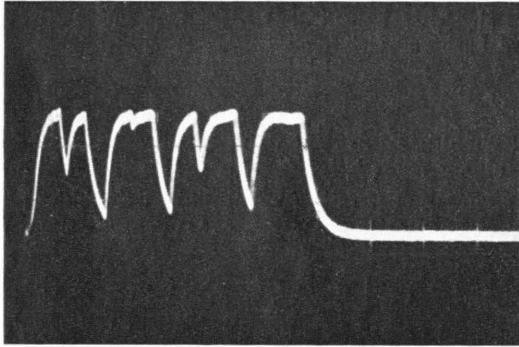
⁶ W. SHOCKLEY u. W. T. READ, Phys. Rev. **87**, 835 [1952].

⁷ Bei den von uns untersuchten Diodenanordnungen sind für Trägerbewegungen jeweils nur die n-Seiten interessant. Die ins MP-Gebiet einlaufenden Minoritätsträger sind in diesem Falle also Löcher.

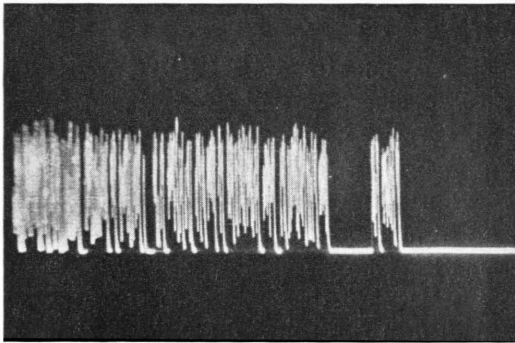




1 a.



1 b.



1 c.

Abb. 1. Änderung der Mikroplasma-Impulse in Abhängigkeit von der eingestrahelten Dosis. a) MP-Impuls einer unbestrahlten Diode. Höhe des Impulses: 0,1 Volt; Dauer des Impulses: 5 μsec . b) Auftreten von nachzündenden MP-Impulsen. Bestrahlungsdosis der Diode: 10^6 r; Empfindlichkeit und Zeitablenkung wie bei 1 a). c) Auftreten von Impulspaketen. Bestrahlungsdosis der Diode: $2 \cdot 10^6$ r; Dauer des ersten Impulspaketes: ca. 500 μsec ; Impulshöhen: ca. 0,1 Volt.

$$U_{ep} = \langle C_p \rangle N_t [p_1 f_{pt} - p f_t], \quad (2)$$

wobei die hier verwendeten Symbole den von SHOCKLEY und READ eingeführten entsprechen (siehe Liste der Symbole). Da in der Raumladungszone die Konzentration der Minoritätsträger annähernd Null ist,

verschwindet das zweite Glied in der eckigen Klammer von Gl. (2).

Liste der Symbole

- C_p = Mittelwert von $C_p(E)$ über alle Zustände des Valenzbandes,
- $C_p(E)$ = Einfangquerschnitt der Haftstellen für Löcher der Energie E ,
- N_t = Dichte der Haftstellen,
- f_{pt} = Teil der Haftstellen, die mit Löchern besetzt sind,
- f_t = Teil der Haftstellen, die mit Elektronen besetzt sind,
- p = Dichte der Löcher im Valenzband,
- p_1 = siehe Gl. (4),
- E_t = Energieniveau der Haftstellen,
- E_v = Energie des höchsten Niveaus im Valenzband,
- C_n = mittlere Zahl von Nachzündimpulsen je primär ausgelöstem MP-Impuls.

Für die Zahl der zur Zeit t besetzten Haftstellen $N_t(t)$ gilt

$$U_{ep} = - \frac{d N_t(t)}{dt} = \langle C_p \rangle N_t p_1 \frac{N_t(t)}{N_t} \equiv v(t). \quad (3)$$

Die Lösung der Diff.-Gl. (3) liefert mit

$$w = \langle C_p \rangle p_1 = \langle C_p \rangle N_v \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{kT}\right). \quad (4)$$

$$v(t) = N_t w \exp(-wt). \quad (5)$$

Bei Ableitung von Gl. (5) wurde die Besetzung des stationären Zustandes vernachlässigt, was dadurch gerechtfertigt ist, daß die Zeiten, innerhalb derer Nachzündungen geschieht, klein sind gegen die Zeiten der Einstellung des stationären Zustandes (in der Größenordnung der Minoritätsträger-Lebensdauer).

Zur Erläuterung von $P_b(t)$ soll kurz der Zyklus für einen MP-Impuls im $V-I$ -Diagramm herangezogen werden (siehe Abb. 2). Im $V-I$ -Diagramm der Abb. 2 ist der Sperrdurchbruchbereich einer Diode gezeichnet, die nur ein MP enthält. Bei V_s , der Einsatzspannung des MP, beginnt auf der Spannungsachse die Widerstandsgerade des MP (R_{iMP}); bei V_a auf derselben Achse beginnt die Kennlinie eines in Serie zu der Diode, d. h. zu dem MP liegenden Lastwiderstandes R_L . Die an der Diode mit MP und dem Serien-Lastwiderstand R_L liegende Sperrspannung sei V_a , wobei $V_a > V_s$ (siehe Abb. 2). Das MP kann man sich als einen Schalter mit Innenwiderstand R_{iMP} vorstellen. Zunächst sei der Schalter geöffnet. Durch einen zur MP-Region ankommenden Minoritätsträger kann der Schalter geschlossen werden, d. h. das MP wird leitend (Punkt A in Abb. 2). Die Entladung durch das MP verläuft jetzt entsprechend der Zeitkonstanten des Schaltkreises (parallel zur Last R_L denke man sich eine Lastkapazität C_L)

auf der MP-Geraden in Richtung zu dem momentanen Arbeitspunkt B (Schnittpunkt von R_L -Geraden mit R_{IMP} -Geraden). Da dieser Arbeitspunkt in dem Strombereich liegt, in dem die Entladung durch das MP instabil ist (gestrichelter Bereich), d. h. zwischen dem „An-“ und „Aus“-Zustand schwanken kann, wird die MP-Entladung nach einer für diesen Arbeitspunkt charakteristischen mittleren Brenndauer⁸ abschalten (Punkt C). Die Spannung an MP und R_L wird jetzt mit einer entsprechenden Zeitkonstante bis V_a wieder ansteigen. Das MP ist erneut zündbereit. Projiziert man diesen Zyklus auf die Spannungsachse, so entspricht dies den Spannungsimpulsen, die durch das instabile Verhalten des MP entstehen. Die Amplitude der MP-Impulse ist dann U_p . Eine Projektion desselben auf die Stromachse entspricht dem zeitlichen Stromverlauf der MP-Impulse. In vorausgegangenen Arbeiten⁸ konnte festgestellt werden, daß P_b , also die Wahrscheinlichkeit, daß ein zur MP-Region ankommender Träger das MP zündet, für kleine Werte von $(V_a - V_s)$ proportional mit $\Delta U = (V_a - V_s)$ wächst.

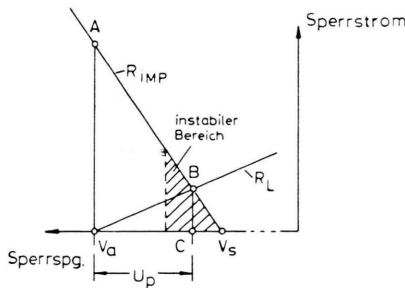


Abb. 2. V - I -Diagramm eines Mikroplasmas. Zur Erläuterung eines MP-Impulses.

Also ist $P_b \sim \Delta U$. Außerdem wurde gefunden, daß P_b näherungsweise temperaturunabhängig ist, also

$$dP_b(\Delta U)/dT \approx 0.$$

Für die Spannungsabhängigkeit von P_b kann man in guter Näherung schreiben

$$P_b(t) = \beta \Delta U(t), \quad (6)$$

wobei β einen Proportionalitätsfaktor darstellt und ΔU aus der Beschreibung des Impulszyklus folgt:

$$\Delta U(t) = \Delta U - U_p \exp(-t/RC), \quad (7)$$

dabei ist

$$\Delta U = (V_a - V_s), \quad R = R_L, \quad C = C_L + C_{pn}.$$

⁸ I. RUGE, Dissertation, Technische Hochschule München 1964.

Die Wahrscheinlichkeit $C(t)$, daß zur Zeit t schon ein MP-Impuls aufgetreten ist, läßt sich mittels der Statistik wie folgt ableiten

$$C(t) = 1 - \exp\left[-\int_0^t p_{01}(t) dt\right]. \quad (8)$$

Dabei entspricht $p_{01}(t)$ dem in Gl. (1) gegebenen Ausdruck.

Um nun die Wahrscheinlichkeit zu erhalten, daß einem Impuls ein weiterer folgt, muß man nur bis zur mittleren statistischen Pulsfolgezeit integrieren. Da $v(t)$ eine stark abfallende Funktion ist, wird der Fehler nicht groß, wenn man die Integrationsgrenze gegen ∞ gehen läßt. Für die mittlere Zahl von Nachzündimpulsen C_n je primär ausgelösten MP-Impuls gilt dementsprechend:

mit $C = C(\infty)$

$$C_n = \sum_i i C^i = \frac{C}{(1-C)^2} \quad (9)$$

$$\text{oder} \quad \ln C_n = \ln C - 2 \ln(1-C). \quad (10)$$

Hierbei liegt C in der Nähe von 1 (wenn Nachzündimpulse überhaupt vorhanden ist, dann ist auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Nachzündimpulses sehr hoch), so daß $\ln C \rightarrow 0$.

Setzt man Gl. (8) in Gl. (10) ein, so ergibt sich

$$\ln C_n = 2 N_t \beta \left(\Delta U - \frac{U_p}{1 + 1/w R C} \right). \quad (11)$$

Die in Abb. 3 wiedergegebenen experimentellen Wertepaare geben eine gute Übereinstimmung mit der Beziehung (11) in bezug auf die lineare Abhängigkeit für $\log C_n$ von ΔU (Abb. 3 a) und von N_t (Abb. 3 b). Für die Temperaturabhängigkeit der

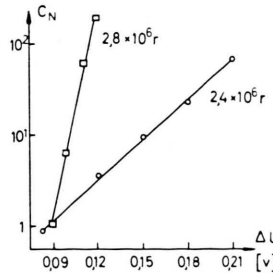


Abb. 3 a.

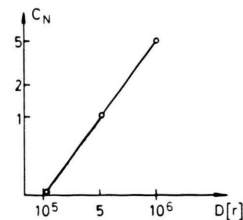


Abb. 3 b.

Abb. 3 a. Abhängigkeit der Nachzündrate C_n von der Zündwahrscheinlichkeit (über ΔU) für zwei verschiedene Dioden bei ungefähr derselben absorbierten Dosis.

Abb. 3 b. Abhängigkeit der Nachzündrate C_n von der Haftstellendichte (hier ausgedrückt durch die empfangene Dosis). Die Kurven gemäß 3 a und 3 b wurden bei Zimmertemperatur aufgenommen.

Nachzündrate läßt sich aus der Formel (11) erkennen, daß C_n mit zunehmender Temperatur abnimmt. Die physikalische Ursache dafür ist, daß bei hoher Temperatur die Haftstellen so schnell entleert werden, daß während der Entleerungszeit P_h noch klein ist. Denselben Effekt kann man auch durch eine Vergrößerung von RC in Beziehung (11) erreichen, was experimentell hier gefunden werden konnte. Daher kann man nun zwei wichtige Parameter des Strahlenschadens mit Hilfe von Gl. (11) ermitteln: die Dichte der Haftstellen (über N_t) und ihre energetische Lage E_t (über w). Um die energetische Lage der Haftstellenniveaus ermitteln zu können, muß w in Abhängigkeit von der Temperatur T gemessen werden. Dazu kann man folgenden Weg einschlagen: Zunächst wird bei jeder Temperatur

ein festes ΔU eingestellt⁹. Wenn durch jeweilige Änderung des Schaltungsparameters C ein festes C_n eingestellt wird, so gilt

$$wRC = \text{const.}$$

Trägt man nun RC als $f(T)$ auf, so erhält man $w(T)$ und damit aus der Neigung der Kurve (in der logarithmischen Darstellung über $1/T$ aufgetragen) gemäß Gl. (4) die energetische Lage der Haftstellen. Es werden zur Zeit Experimente unternommen, um mittels dieser Methode die Haftstellen in bestrahlten und unbestrahlten Si- und GaAs-Dioden¹⁰ zu ermitteln.

Herrn Professor Dr. M. KNOLL danken wir für fördernde Unterstützung, dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für finanzielle Hilfe.

⁹ Um eine eventuelle Änderung von R_{IMP} mit der Temperatur aufzufangen, kann mit dem variablen R_L ein festes U_p eingestellt werden.

¹⁰ G. KEIL u. I. RUGE, J. Appl. Phys., erscheint demnächst.

Investigations on the Rare Earth Terpyridyl System

1. Preparation and Spectroscopic Studies of the Terpyridyl Complexes of Lighter Lanthanides

SHYAMA P. SINHA

Cyanamid European Research Institute, Cologny, Geneva, Switzerland

(Z. Naturforschg. **20** a, 552—560 [1965]; received 18 January 1965)

Rare earth-mono-terpyridyl complexes of the type $M(\text{Terp})\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ce} - \text{Gd}$, $\text{Terp} = \text{terpyridyl}$ and $n = 1 - 2.5$) have been prepared and their ultraviolet, visible and infrared spectra have been investigated. Probable assignments of the excited levels of the tripositive rare earths to the observed bands are given. The $f \rightarrow f$ transitions of the rare earths show red shift in the methanolic solution of the chelates with respect to the aquo ions. Definite indications of $4f \rightarrow 5d$ transition of the Ce(III) and electron transfer band from the highest filled M.O. of the ligand to the partly filled $4f$ shell of Eu(III) and possibility of the same in case of Pr(III), Nd(III) and Sm(III) have been obtained. The infrared studies of the solid chelates strongly suggest the coordinated nature of the terpyridyl molecule. Some infrared bands of the chelates show shift towards higher wave-number and lowering of intensities compared to the free ligand. Of particular interest is the pyridine ring breathing vibration of terpyridyl at 988 cm^{-1} which shows a shift of $\sim 25\text{ cm}^{-1}$ in the chelates. The out-of-plane inphase C—H deformation band at 830 cm^{-1} of terpyridyl shows considerable decrease of intensity in the chelates.

Rare earths belonging to class (a) of AHRLAND, CHATT, and DAVIES¹ classification show rather greater affinity towards ligands containing oxygen atoms than for example nitrogen atoms as coordination centers, and not until recently have the complexes with ligands containing nitrogens as donors²⁻⁴ been

demonstrated. In aqueous solution the strongly hydrated rare earth ions $[M(\text{OH}_2)_x]^{3+}$ where x is larger than six] have a tendency to precipitate as highly insoluble hydroxides on addition of amines or nitrogen containing ligands. Following the original suggestion of GRINBERG⁵, that the less basic

¹ S. AHRLAND, J. CHATT, and N. R. DAVIES, Quart. Rev. **12**, 265 [1958].

² L. I. KONONENKO and N. S. POLUEKTOV, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) **7**, 965 [1962].

³ F. A. HART and F. P. LAMING, Proc. Chem. Soc. **1963**, 107; J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 579 [1964].

⁴ S. P. SINHA, Spectrochim. Acta **20**, 879 [1964]; Z. Naturforschg. **19** a, 434 [1964].

⁵ A. A. GRINBERG, An Introduction to the Chemistry of Complex Compound (Engl. Transl.), Pergamon Press, Oxford 1962, pp. 325—327.