

Die Temperaturabhängigkeit von statischen Kristallgleichrichterkennlinien und ihre theoretische Deutung¹

Von KARL SEILER

Aus dem Standard-Laboratorium, Südd. Apparatefabrik, Nürnberg
und dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Techn. Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. 5a, 393—397 [1950]; eingegangen am 19. Mai 1950)

Die Möglichkeit, mit Hilfe von Kapazitätsmessungen die Störstellendichte innerhalb der Sperrschiicht eines Flächengleichrichters abzutasten, ist zweifellos einer der größten Erfolge der Schottkyschen Theorie². Die Übertragung dieser Methode auf die Spitzengleichrichter ist bisher nicht so gelungen, daß man aus dem Verlaufe der Kapazität mit der Sperrschiichtspannung auf Betrag und Veränderung der Störstellendichte in der Randschicht schließen könnte^{3,4}. Die Ursachen dafür sind einmal die viel größere Unsicherheit bei der Bestimmung der wirklichen Kontaktfläche und besonders die viel stärker ins Gewicht fallenden Streukapazitäten der den Kontaktflächen benachbarten Flächenteile. Eine Veränderung dieser Streukapazitäten mit der Spannung ist durchaus möglich, so daß Kapazitätsmessungen an Detektorsperrschiichten nur eine rohe Bestimmung der Störstellendichte ermöglichen⁵. Es erscheint daher angebracht, nach anderen Möglichkeiten Umschau zu halten, die eine Bestimmung der Störstellendichte möglichst ohne Kenntnis der Kontaktfläche erlauben. Aussichtsreich erscheint in dieser Hinsicht der Temperaturkoeffizient der Schleusenspannung und der Verlauf der Sperrkennlinie bei größeren Sperrspannungen.

Die vorliegenden Messungen⁶ wurden mit Siliciumdetektoren durchgeführt, ihre Herstellung erfolgte nach einem von P. L. Günther und G. Rebenstisch während des Krieges angegebenen Verfahren⁷. Dabei entsteht auf einem Trägerkörper, beispielsweise einem zylindrischen Kohle- oder Keramikstift, eine etwa $1/10$ mm dicke, vielkristalline Siliciumschicht, bei einer mittleren Kristallitgröße von etwa 10μ . Die

¹ Vorgetragen auf d. Tagung d. Physik. Ges. Württbg.-Baden in Freiburg i. Br. am 10. Dezember 1949.

² W. Schottky, Z. Physik **113**, 367 [1939]; W. Schottky u. E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **18**, 1 [1939]; E. Spenke, ibid. **20**, 40 [1941]; W. Schottky, Z. Physik **118**, 539 [1942].

³ Torrey-Whitmeyer, Crystal Rectifiers, Mc. Graw-Hill Book, New York u. London 1948; z. B. S. 76 u. ff. und die dort besprochenen Arbeiten von E. R. Beringer.

Siliciumschicht enthält nach diesem Verfahren Spuren von Aluminium, dessen Konzentration den Halbleitercharakter der Schicht bestimmt (Defektleitung). Die silicierte Komprette wird in eine einseitig aufgebohrte Schraube eingelötet und diese in einer geeigneten Fassung gegen eine Nadel aus Molybdän gedrückt.

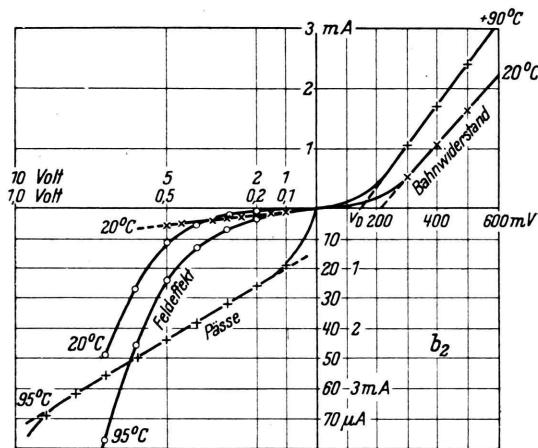


Abb. 1. Verschiedene Kennlinien-Bereiche eines Si-Detektors.

Die Stromspannungskennlinie eines solchen Detektors zeigt Abb. 1 für zwei verschiedene Temperaturen. Bei größeren Flußspannungen nimmt der Strom linear mit der Spannung zu. Dieser lineare Kennlinienteil verschiebt sich bei höheren Temperaturen nahezu parallel nach links. Der Schnittpunkt des extrapolierten geradlinigen Teiles mit der Spannungsachse liefert die Schleusenspannung. In Sperrrichtung

⁴ K. Seiler, Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946, Bd. 15, Teil I, S. 286/87 (Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung Wiesbaden).

⁵ Ob aufgedampfte Kontakte auf gereinigte Oberflächen hier weiterführen, soll noch geprüft werden.

⁶ Ich habe Hrn. cand. phys. W. Braun für die Hilfe bei der Ausführung der Messungen zu danken.

⁷ s. Anm. 4, S. 279.



(Kurve mit Punkten) hat man bis etwa 1 V zunächst sehr kleine Ströme. (Äußere Maßstäbe gehören zusammen.) Im Gegensatz zum Germanium steigt aber bei den üblichen Siliciumdetektoren schon bei verhältnismäßig niedrigen Spannungen von einigen Volt der Sperrstrom wieder stärker an. Um den Bereich kleiner Sperrspannungen besser hervortreten zu lassen, wurden die Sperrkennlinien für niedrige Spannungen vergrößert bezeichnet. (Innere Maße und Kurven mit Kreuzen.) Besonders deutlich ist an der 95°-Kurve der charakteristische anfängliche Kennlinienverlauf für kleine Sperrspannungen zu sehen: Nach verhältnismäßig kurzem Anstieg zeigt die Sperrkennlinie über einen Bereich von etwa $\frac{1}{2}$ V einen streng linearen Verlauf, dessen Temperaturabhängigkeit im allgemeinen viel größer ist als die des nachfolgenden steilen Abfalles.

1. Die Temperaturabhängigkeit der Schleusenspannung

Zur experimentellen Bestimmung der Schleusenspannung zeigt Abb. 2a den Verlauf der Flußkennlinie für größere Ströme bei Temperaturen zwischen -80 und $+90^\circ\text{C}$ ⁸. Bemerkenswert ist, daß die Flußkennlinie beim Silicium, im Gegensatz zu anderen Gleichrichtern, einen streng linearen Bereich hat, so daß die Bestimmung der Schleusenspannung einfach wird. Der Bahnwiderstand steigt mit fallender Temperatur etwas (etwa 1 : 1,8 von $+90^\circ$ bis -80°C). Nach Messungen von Pearson und Bardeen⁹ verändert sich bei den für uns in Frage kommenden Störstellenkonzentrationen in dem hier untersuchten Bereich die Leitfähigkeit des massiven Materials nur wenig, so daß die verschiedene Neigung der Kurven wohl auf eine geringe Änderung der Kontaktfläche zurückzuführen ist. In Abb. 2b ist die Änderung der Schleusenspannung mit der Temperatur dargestellt, der Temperaturkoeffizient ist weitgehend konstant und liegt bei dieser Gleichrichtertype meist in der Größe von $0,8 \text{ mV}/^\circ\text{C}$. Bei hochohmigen Detektoren liegen diese Werte bisweilen höher.

Die Schleusenspannung ist die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Halbleiterinnerem und Deckelektrode¹⁰. Nach neueren amerikanischen Untersuchun-

gen¹¹ wirkt bereits die oberste Halbleiterschicht als „Deckelektrode“. Sie hat nach Versuchen von Smith u. a. mit metallischen Schichten eine geringe Veränderlichkeit der Fermi-Grenze mit der Temperatur gemeinsam. Schottky hat bereits 1939 bemerkt¹², daß dagegen das chemische Potential eines Halbleiters konzentrations- und temperaturabhängig

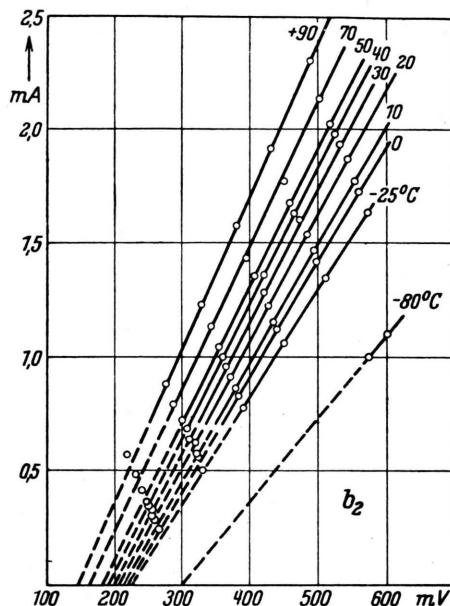


Abb. 2a. Abhängigkeit der Flußkennlinie von der Temperatur.

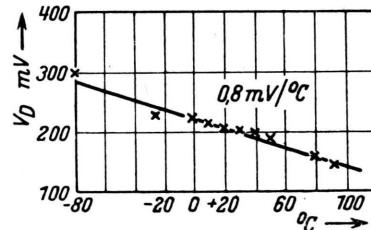


Abb. 2b. Abhängigkeit der Schleusenspannung von der Temperatur.

ist. Die Temperaturveränderlichkeit der Schleusenspannung ist deshalb im wesentlichen die des Halbleiterinnern.

Da man die Ausdehnung der Bandlücke und die Lage des Störniveaus bei Silicium durch neuere ame-

⁸ Die Kennlinie bei -80°C ist bis zu höheren Spannungen gemessen worden, als in Abb. 2 ersichtlich ist.

⁹ G. L. Pearson u. J. Bardeen, Physic. Rev. 75, 865 [1949].

¹⁰ Vgl. d. i. Anm. 2 u. 3 zit. Arbeiten oder einfache Darstellung: VDE-Bericht der Jahresversammlung 1949. K. Seiler, Die neuere Entwicklung der Kristallgleichrichter.

¹¹ A. H. Smith, Physic. Rev. 75, 953 [1949] u. J. J. Markham u. P. H. Miller jr., Physic. Rev. 75, 959 [1949], u. d. dort zit. Arbeiten.

¹² W. Schottky, Das freie Elektron in Physik und Technik, S. 38 ff. Vorträge im Berliner VDE, herausgeg. v. C. Ramsauer, Springer 1940.

rikanische Messungen der Leitfähigkeit und des Hall-Effektes kennt⁹, läßt sich die Lage des chemischen Potentials im Halbleiter in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration nach der Elektronentheorie der Halbleiter berechnen. Das Ergebnis dieser Rechnungen¹³ zeigt Abb. 3. Hier ist die Lage des

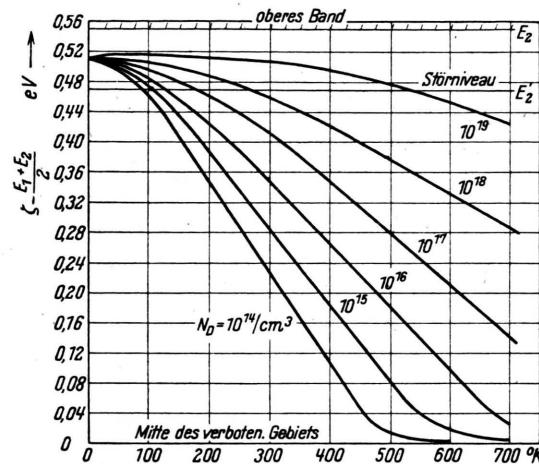


Abb. 3. Verlauf des chemischen Potentials ξ bei verschiedenen Temperaturen und Störstellenkonzentrationen für Silicium.

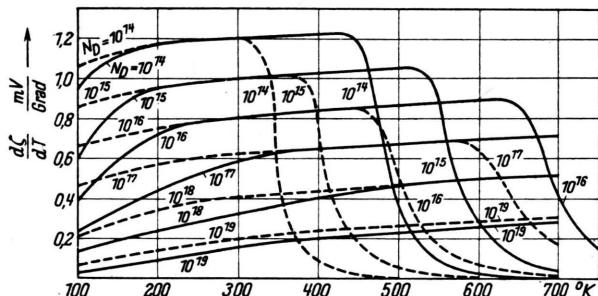


Abb. 4. Temperaturkoeffizient des chemischen Potentials $\frac{d\xi}{dT}$ für Silicium und Germanium. (--- Germanium: $\Delta B = 0,76 \text{ eV}$, $\Delta B' = 0,02 \text{ eV}$. — Silicium: $\Delta B = 1,1 \text{ eV}$, $\Delta B' = 0,08 \text{ eV} \cdot N_D$ = Störstellenkonzentration.)

chemischen Potentials über der Mitte der Bandlücke in Abhängigkeit von der Temperatur für elektronenleitendes Silicium dargestellt. Parameter ist die Störstellendichte. Die Punkte, bei denen die Grenzenergie mit dem Störniveau zusammenfällt, entsprechen einer halftigen Ionisierung der Störatome. Der Abfall der Kurve röhrt von der Erschöpfung der Störstellen mit wachsender Temperatur her und findet erst ein Ende, wenn die Temperatur so hoch ist, daß die Eigenleitung einsetzt. Jetzt bleibt die Grenzenergie auf der

Lückenmitte, da mit weiter zunehmender Temperatur genügend Elektronen aus dem unteren, vollen Band zur Verfügung stehen. Je höher die Störstellenkonzentration ist, bei desto höherer Temperatur setzt die Erschöpfung ein, deshalb der langsamere Abfall der Grenzenergie bei diesen Kurven.

In Abb. 4 ist der Temperaturkoeffizient der Grenzenergie in Abhängigkeit von der Temperatur und der Störstellendichte dargestellt. Die Abbildung enthält auch den Verlauf für Germanium und die den Rechnungen zugrunde gelegten Werte. (ΔB = Lückenbreite und $\Delta B'$ = Abstand des Störniveaus vom Leitfähigkeitsband.) Im Temperaturbereich unserer Messungen 200 bis 400°K ergibt sich $d\xi/dT$ als nahezu konstant. Falls sich die Fermi-Kante der Deckelektrode mit der Temperatur nicht ändert, ist der gemessene Temperaturkoeffizient der Schleusenspannung gleich dem des Halbleiters. Nach Abb. 2 ergibt sich der erstere experimentell innerhalb der Fehler als konstant, und zwar entspricht dem gemessenen Wert von etwa 0,8 mV/°C eine Störstellendichte von etwa 10^{16} Störatomen/cm³. Es ist dies die Größenordnung, die von Schottky als obere Grenze der Störstellenkonzentration für gute Gleichrichter angegeben wurde. Bei größeren Störstellendichten wird der Gleichrichter infolge der dann rasch zunehmenden Paßleitfähigkeit undicht.

2. Die Sperrkennlinie bei großen Sperrströmen

Bei der Betrachtung der Sperrkennlinien (Abb. 1) fällt auf, daß diese nach einem verhältnismäßig schnellen Anstieg bei kleinen Spannungen zunächst einen streng linearen Verlauf haben, an den sich, wie bereits erwähnt, bei höheren Spannungen ein stärkerer Stromanstieg anschließt. Den linearen Teil der Sperrkennlinie ordnen wir den Undichtigkeiten der Sperrsicht zu. Schottky hat bei der Betrachtung der Sperrkennlinie von Flächengleichrichtern bemerkt, daß bei der geringen Ausdehnung der Sperrsicht von einigen 10^{-6} cm infolge der verhältnismäßig kleinen Anzahl der Störatome im Halbleiter nur sehr

¹³ Ich habe Hrn. Dipl.-Ing. H. Schorer für die Ausführg. d. Rechnungen zu danken. Der Gang derselben ist bereits bei H. Föhrlich, Elektronentheorie der Metalle, Springer, Berlin 1936, S. 224 u. ff. vorgezeichnet (s. a. Ann. 11). In dem von uns benützten Bereich d. Abb. 3 u. 4 geht die Größe der geringen Ionisierungsenergie der Störstellen nicht ein. Wir können die Rechnungen, die für *n*-dotiertes Material durchgeführt wurden, auch für das diesen Messungen zugrunde liegende *p*-Silicium anwenden. Die Löchermasse wurde gleich der Masse freier Elektronen angenommen.

wenig Störstellen auf die Sperrsichtausdehnung entfallen und man deshalb mit großen Schwankungen der Störstellendichte zu rechnen hat. Diese Zusammenballungen verursachen im Zusammenhang mit Bildkraft und evtl. auch Tunneleffekten eine Art gut leitender Leckstellen, die elektrisch parallel zu den dichten Sperrsichtteilen liegen. Theoretische Überlegungen über die Wirkung dieser Pässe lassen so lange keine quantitativen Resultate erwarten, als man über Zahl und Ausdehnung der Leckstellen keine näheren Angaben machen kann. Für die Auffassung, daß der geradlinige Kennlinienteil den Wirkungen der Pässe zuzuschreiben ist, spricht auch die verhältnismäßig leichte Beeinflußbarkeit dieses Kennlinienteiles durch Oberflächenbehandlungen. Der schnelle Kennlinienanstieg bei kleinen Spannungen entspricht dann den Veränderungen der gesunden Randschichtteile mit der Spannung. Hier ist in unserem Falle die Übereinstimmung mit der Diodentheorie¹⁴ besser als mit der Diffusionstheorie.

Für den bei höherer Spannung einsetzenden starken Stromanstieg versuchen wir zunächst mit der einfachen Vorstellung der Erniedrigung des Austrittspotentials vom Metall zum Halbleiter durch das verhältnismäßig hohe Randfeld auszukommen. Die gesunde Randschicht kann in ihrer Wirkung bei diesen Spannungen vernachlässigt werden, da sie weitgehend konstante Ströme ergibt. Wir haben deshalb nur die Abweichungen der ansteigenden Kurven von dem Verlauf der leitenden Pässe zu betrachten. Ihre Wirkung extrapolieren wir linear auch in das Gebiet höherer Spannungen.

Die Wirkung eines äußeren Feldes auf den Elektronenaustritt wird bei der Elektronenemission von Metallen ins Vakuum bekanntlich recht gut durch die Schottky-Geraden wiedergegeben. Schottky hat auch in seinen Sperrsichtarbeiten auf diesen Einfluß hingewiesen. Wenn er *allein* vorhanden ist, müssen wir für diesen Kurventeil erwarten, daß der Sperrstrom durch ein äußeres Feld E sich von dem ohne äußeres Feld wie folgt unterscheidet:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\sqrt{e E / \epsilon}}{k T / e}\right) \quad (1)$$

(e Elektronenladung, ϵ D.K. des Halbleiters, T abs. Temperatur, k Boltzmann-Konstante).

Solange die Raumladung in überwiegendem Maße nur von den festen, positiven Ionen gebildet wird, ist

¹⁴ s. Anm. 3, S. 81.

für die Randfeldstärke folgender Ausdruck zu setzen¹⁵:

$$E_R = \sqrt{8 \pi N e / \epsilon} \sqrt{V_D + U_{sp}}, \quad (2)$$

wobei N die als konstant angenommene Störstellendichte ist, und mit U_{sp} die Sperrspannung bezeichnet wird.

Wenn wir E_R in Gl. (1) einsetzen und logarithmieren, erhalten wir ein Gesetz der folgenden Form:

$$\lg i = \lg i_0 + \sqrt[4]{\frac{e^3 8 \pi N}{\epsilon^3}} \frac{\sqrt[4]{U_{sp} + V_D}}{k T / e}.$$

Abb. 5 zeigt, daß dieses Gesetz in einem verhältnismäßig weiten Bereich überraschend gut erfüllt ist.

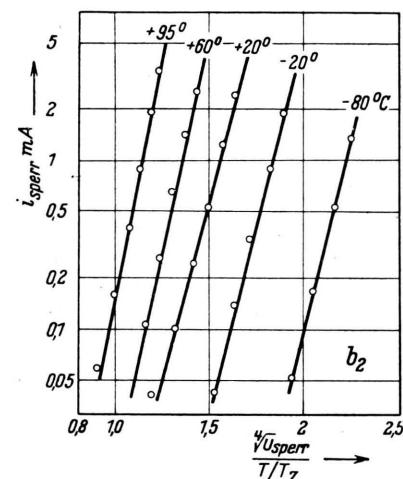


Abb. 5. Die Kennlinie bei großen Sperrspannungen.

Die Meßpunkte liegen über fast zwei Zehnerpotenzen gut auf den verlangten Geraden, die auch für die verschiedenen Temperaturen annähernd parallel sind. Für den Siliciumdetektor läßt sich also sagen, daß Feldemissionseffekte allein die Kennlinie bei hohen Sperrspannungen abkrümmen. Da diese „Emission“ bei verhältnismäßig niedriger Temperatur stattfindet, ist ihre Temperaturabhängigkeit auch größer als die der „Schottky-Geraden“ für die Glühemission im äußeren Feld. Aus der Steigung dieser Geraden läßt sich jetzt wieder die Störstellenkonzentration ermitteln. Es ergeben sich Werte in der Größenordnung einiger $10^{17}/\text{cm}^3$. Im allgemeinen liegen die so bestimmten Werte bis zu einer Größenordnung höher als diejenigen, die man aus der Temperaturabhängigkeit der Schleusenspannung ermittelt.

¹⁵ s. Anm. 2, dritte Arbeit, oder E. Spenke, Z. Naturforschg. 4a, 37 [1949].

3. Diskussion der Ergebnisse

Bemerkenswert ist der streng lineare Bereich der Flußkennlinie, der bei allen Charakteristiken vorkommt, auch bei solchen, die im Verlaufe des Temperaturzyklus ihre Schleusenspannung irreversibel änderten¹⁶. Die Größe der Schleusenspannung ist von der Störstellendichte abhängig, und zwar haben hochohmige Schichten mit geringer Störstellendichte meist höhere Werte der Diffusionsspannung, was nach Abb. 3 unverständlich ist. Ob die Kontaktfläche in die Größe der Schleusenspannung eingeht, soll noch geklärt werden. Um so mehr überrascht der richtige Gang des Temperaturkoeffizienten der Schleusenspannung, der für hochohmige Gleichtrichter im allgemeinen größer ist und für die meist untersuchten niederohmigeren Exemplare (vgl. die Kennlinien der Abb. 1 u. 2) in der Größe zwischen 0,7 und 0,9 mV/[°]C liegt. Die daraus errechneten Störstellendichten können nur als eine erste Orientierung gewertet werden. Ihre richtige Größenordnung spricht allerdings für die Vorstellung, die wir der Temperaturänderung der Schleusenspannung zugrunde legten.

Bei der Betrachtung der Sperrkennlinie für hohe Sperrspannungen ist die weite Gültigkeit des

$i \sim e^{\text{const} \frac{4}{|U|}}$ -Gesetzes bemerkenswert. Dabei soll nicht verschwiegen werden, daß die einzelnen Geraden für verschiedene Temperaturen nicht bei allen durchgemessenen Exemplaren so schön parallel verlaufen wie in Abb. 5. Hervorzuheben ist noch, daß dieser Teil der Sperrkennlinie ohne Zuhilfenahme der Tunneleffekte beschrieben werden kann. Der höhere Wert der Störstellendichte, der sich aus dem Sperrkennlinienverlauf ergibt, kann verschiedene Ursachen haben. Einmal werden lokale Schwankungen der Störstellendichte an der Oberfläche das Schwergewicht nach höheren Störstellendichten verlagern, weil die Feldemission zum größten Teil über diese „Täler“ erfolgt². Andererseits werden zur Vermeidung allzu hoher Paßleitfähigkeiten Kristallgleichrichterschichten einer Oberflächenbehandlung unterworfen, die eine Verminderung der Störstellendichte dicht unter der Oberfläche zum Ziele haben. Diese chemischen Sperrsichten könnten eine solche Ausdehnung haben, daß die Sperrsicht im Flußteil der Kennlinie innerhalb ihres Bereiches liegt, nicht aber im Sperrgebiet großer Ströme. Eine Erhöhung der Randfeldstärke wäre dadurch zu erwarten. Der Korrektionsfaktor für die Störstellendichte dürfte allerdings bei plausiblen Dichteanstiegen meist unter 10 liegen.

Hrn. Prof. Dr. W. Schottky möchte ich für eine briefliche kritische Stellungnahme zu den vorstehenden Überlegungen meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Ebenso danke ich Hrn. Prof. Fues und Hrn. Prof. Jaumann sowie Hrn. cand. phys. Fröschle für angeregende Diskussionen.

Über das Verhalten von Eisenoxyd - Aerosolen

Von OTTO ERICH SCHWECKENDIEK*

(Z. Naturforschg. 5a, 397—399 [1950]; eingegangen am 2. Juni 1950)

Es wird über eine „gerichtete“ Aggregation von Eisenoxyd-Aerosolen berichtet, welche auf pyrogenem Wege erzeugt worden sind. An Hand von Übermikroskop-Aufnahmen werden die im Ultramikroskop beobachteten Erscheinungen bestätigt und auf Grund ihres Verhaltens im elektrischen Feld eines Kondensators die Ursachen für diese gerichtete Aggregation angegeben.

Die gerichtete Koagulation ist nicht allein auf Sole organischer und anorganischer Verbindungen beschränkt, sie ist auch bei Aerosolen anzutreffen. So aggregiert z. B. Zinkoxyd in Faserform aus dem Aerosolzustand. Bei Eisenoxyd-Aerosolen wurde ebenfalls eine Art „gerichteter“ Koagulation beobachtet.

Hierüber soll im folgenden berichtet und eine Erklärung für diese Erscheinung auf Grund der durchgeföhrten Beobachtungen gegeben werden.

Herstellung des Aerosols

Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, wird in einem CO-Strom in Luft verbrannt. Dabei bilden sich wahrscheinlich neben den Eisenoxyd- auch noch Eisencarbonat-Teildchen.

* Eystrup a. d. Weser, Behring-Institut.