

Flächengleichrichtung als Funktion der kristallographischen Orientierung*

Von W. Kossel, E. Menzel, G. Naumann

Physikalisches Institut der Universität Tübingen
(Z. Naturforschg. **10a**, 590—592 [1955]; eingeg. am 6. Mai 1955)

Die Schottky'sche Theorie der Flächengleichrichter¹ macht Gebrauch vom Bändermodell der Halbleiter und von der Austrittsarbeit der Elektronen, ohne auf die Abhängigkeit der daraus abgeleiteten Größen von der kristallographischen Richtung einzugehen. Das Bändermodell hängt aber eng zusammen mit den Brillouin-Zonen des Impulsraumes von Kristallgittern, und diese besitzen eine ausgeprägte Anisotropie. Sie führen z.B. unmittelbar zu den Kikuchi-Diagrammen der Elektronenbeugung an Einkristallen. Die Austrittsarbeit der Elektronen gegen das Vakuum hängt in der Tat von der kristallographischen Lage der emittierenden Oberfläche ab; das ist bekannt etwa aus lichtelektrischen Beobachtungen und besonders durch die Feldemissionsbilder von E. W. Müller.

Schon vor zehn Jahren machte W. Kossel darauf aufmerksam, daß es unbefriedigend ist, einerseits mit der durch die Richtung diktirten Verschiedenheit der den Zonen zugehörigen Energiewerte zu operieren, sie aber ohne Rücksicht auf ihre Herkunft einfach als „Überlappung der Energiebänder“ zu behandeln, als handle es sich wirklich allein um den Skalar. Es wurde also danach gesucht, ob nicht in der Tat auch die Flächengleichrichtung von der kristallographischen Richtung abhänge. Die nun zu beschreibenden Versuche gingen daraus hervor.

Eine experimentelle Behandlung dieser Frage besitzt grundsätzliches wie auch technisches Interesse. Dennoch wurden bisher meist nur polykristalline Gleichrichter untersucht; über Anisotropieerscheinungen an Germaniumdioden ist bisher nichts bekannt geworden. Als einkristalline Flächengleichrichter sind die Verknüpfungen von einkristallinem Kupfer mit seinem Oxydul geeignet²: beide Partner sind einkristallin und die Lage der Gitter gegeneinander ist bekannt.

Die verwendeten Kupferkristalle waren aus sehr reinem Material im Tammann-Ofen hergestellt worden³. Bei der einen Kupferlieferung^{**} betrug der Gehalt an Fremdmetallen unter $2 \cdot 10^{-5}$, als Tiegelmaterial hat sich Spektralkohle (Ringsdorff 400 EK) sehr bewährt. Das Kupfer wurde meist in einer Wasserstoffatmosphäre aufgeschmolzen und erstarrte dann im Vakuum. Einkristalle verschiedener Serien zeigten bei unseren Messungen keine systematischen Unterschiede.

Die Kristalle wurden nach den Glanzbereichen einer chemischen Ätzung beurteilt und orientiert⁴. Da für die elektrischen Messungen größere einheitliche Flächen erforderlich waren, wurde den Kristallen je eine

Oktaeder- und Dodekaederfläche angeschliffen; die dabei in der Struktur verdorbene oberste Schicht wurde abgeätzt. Die Abweichung von den exakten Flächen betrug weniger als 2° . Würfelflächen des Kupfers sind hier ungeeignet, da das Oxydul auf ihnen keine einheitlichen Kristalle bildet⁵.

Zunächst interessierte einkristallines Oxydul, das parallel auf den Oktaeder- und Dodekaederflächen der Unterlage aufgewachsen war. Hier lagen also die Würfekanten des kubischen Oxyduls parallel zu denen des Mutterkupfers. Die Oxydulschicht entstand nach bekannter Vorschrift⁶ durch thermische Oxydation des mit Ammoniumpersulfat vorgeätzten Kupferkristalles. Nach der Oxydation kühlten die Proben langsam im Vakuum ab, die Oxydulschichten waren etwa 0,1 mm dick. Als sperrfreier Gegenkontakt wurde im Hochvakuum Silber⁵ auf das Oxydul gedampft. Das Silber haftete besser, wenn das Oxydul vorher geschmirgelt worden war; durch diese Behandlung wird das Kristallgefüge des Oxyduls zwar an der Oberfläche verdorben; die für die Gleichrichtung wirksame Sperrschiert befindet sich aber zwischen Oxydul und Mutterkupfer, sie ist also durch das Schmirgeln nicht beeinflußt.

Diese Lage der Sperrschiert führt zu einem erheblichen Unterschied der Stromverteilungen für Fluß- und Sperrichtung, wenn der Silberkontakt das Oxydul nicht völlig bedeckt⁶; die Wirkung des Gleichrichters wird dadurch verschlechtert. Deshalb war es nötig, am Rande der ebenen Meßflächen nicht nur die Silberschicht, sondern auch das Oxydul zu entfernen. Ein Verfahren dafür wurde an polykristallinen Proben entwickelt: Die abzugrenzende Fläche wurde mit Asphaltlack bedeckt; Silberschicht und Oxydul der unbedeckten Umgebung wurden mit Salpetersäure abgelöst. Der Lack konnte anschließend mit Benzol weggelöst werden. Das Gleichrichterverhalten solcher Flächen hing, auf die Flächeneinheit bezogen, nicht von der Flächengröße ab. So war erwiesen, daß bei dieser Präparation der Flächenrand auf die elektrische Leitung ohne Einfluß blieb; bei anderen Präparationsverfahren hatte der Rand Kurzschlüsse der Sperrschiert und andere Störungen gezeigt.

Um zu vermeiden, daß die Proben durch längere elektrische Belastung sich verändern, wurden die Gleichrichterkennlinien in wenigen Sekunden oszillographisch aufgenommen⁷. An den Gleichrichter wurde eine sinusförmige Wechselspannung von 30 Hz gelegt, die einem Kraftverstärker entnommen wurde. Der innere Widerstand dieser Spannungsquelle war 4Ω . Er war genügend klein, um eine Verzerrung der Spannung durch den nicht sinusförmigen Strom zu vermeiden. Die am Gleichrichter liegende Spannung wurde nach geringer Verstärkung an das eine Plattenpaar einer Kathodenstrahlröhre gelegt. Der Strom

* Vorgetragen von G. Naumann in Stuttgart, 1954; vergl. Phys. Verh. **5**, 72 [1954].

¹ W. Schottky, Z. Phys. **118**, 539 [1942].

² E. Menzel, Ann. Phys. **5**, 164 [1949].

³ A. Zaddach, Tübinger Diplomarbeit 1953.

** Dieses Material verdanken wir der Norddeutschen Affinerie, Hamburg.

⁴ W. Kossel, Ann. Phys., Lpz. **33**, 651 [1938].

⁵ F. Rose, Ann. Phys., Lpz. **9**, 97 [1951].

⁶ F. Rose u. E. Spenke, Z. Phys. **126**, 632 [1949].

⁷ A. Hoffmann, Z. angew. Phys. **2**, 353 [1950].



durch den Gleichrichter wurde als Spannungsabfall an einem kleinen Serienwiderstand gemessen; diese Spannung gelangte nach ausreichender Verstärkung auf das andere Plattenpaar der Kathodenstrahlröhre.

Da sich Fluß- und Sperrströme bei gleichen Spannungen wesentlich unterscheiden, ist es notwendig, die Verstärkung der Stromanzeige für beide Gebiete verschieden zu wählen. Dies wird möglich, wenn man Fluß- und Sperrteil der Kennlinie getrennt aufnimmt. Zu diesem Zweck verlegt eine zusätzliche Gleichspannung von der Größe der Wechselspannungsamplitude den Nullpunkt der Wechselspannung in das Fluß- oder Sperrgebiet. Auf diese Weise wurden von den meisten Proben zunächst Kennlinien in dem Bereich von -3 Volt bis +3 Volt photographisch aufgenommen. Von allen Proben wurden entsprechende Aufnahmen für den Bereich von 20 Volt gemacht. Die Fläche der verwendeten Gleichrichterproben wurde planimetrisch aus photographischen Aufnahmen bestimmt.

Präparation und Messung der Proben folgten möglichst rasch aufeinander, um Alterungen⁵ zu vermeiden. Die Oszillogramme mit der Aussteuerung von 3 Volt zeigten im Sperrgebiet infolge der großen Kapazität der Sperrsicht auch schon bei der niedrigen Frequenz von 30 Hz eine leichte Aufspaltung. Die interessierende statische Kennlinie wurde daraus durch Mittelbildung konstruiert. Im Flußgebiet und bei 20 Volt Aussteuerung war keine Aufspaltung merklich. Die Fluß- und Sperräste der Kennlinien waren jeweils untereinander ähnlich und konnten durch Angabe der Stromdichten bei 3 bzw. 20 Volt charakterisiert werden.

Die Meßergebnisse an den verschiedenen Proben streuten stark — trotz möglichst konstanter Herstellungsbedingungen des Oxyduls. Das galt sogar auch dann, wenn aufeinanderfolgende Oxydationen am gleichen Kupferkristall verglichen wurden. Dagegen stimmten die Stromdichten an zwei verschiedenen, gleich indizierten Flächen auf demselben Präparat gut überein, woraus die Berechtigung hergeleitet wird, solche Oktaeder- und Dodekaedergleichrichter miteinander zu vergleichen, die bei derselben Oxydation entstanden waren.

Zunächst orientiert Abb. 1 über die Stromdichten selbst. Die an einem Präparat beobachteten Werte, durch eine Gerade zusammengefaßt, zeigen, daß in der Flußrichtung jeweils die Oktaederebene, in der Sperrichtung die Rhombendodekaederebene die größere Stromdichte aufweist.

Faßt man andererseits Fluß- und Sperrstrom der gleichen Fläche jeweils zu der ihren Wert als Gleichrichter kennzeichnenden Güteziffer $G = I_{Fl}/I_{Sp}$ zusammen, so zeigt die Abb. 2 die besseren Gleichrichtereigenschaften der Oktaederfläche. Noch aufschlußreicher ist aber der Vergleich der G -Werte der beiden kristallographischen Flächen desselben Präparates; dafür bildet man jeweils das Verhältnis $G_{(111)}/G_{(110)}$. Abb. 3 zeigt das Ergebnis für die beiden verwendeten Spannungsbereiche. Dieses Verhältnis ist stets größer als eins und erweist so die Überlegenheit des Oktaedergleichrichters. Diese Überlegenheit ist, wie man aus Abb. 4 erkennt, bei den einzelnen Proben sowohl durch

den meist größeren Flußstrom als auch durch den meist kleineren Sperrstrom bedingt.

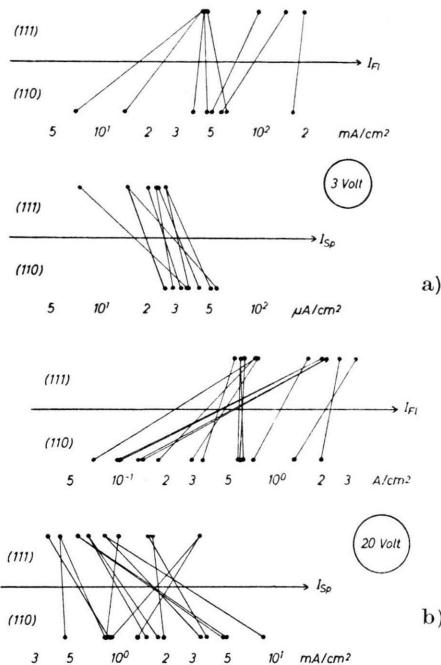


Abb. 1. Fluß- und Sperrstromdichte I_{Fl} und I_{Sp} a) für 3 Volt, b) für 20 Volt.

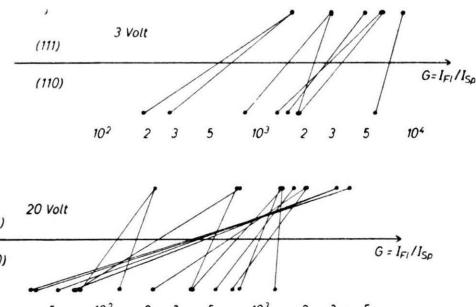


Abb. 2. Güte $G = I_{Fl}/I_{Sp}$ für 3 Volt und 20 Volt.

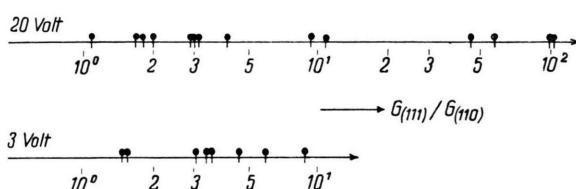


Abb. 3. Verhältnis der Güteziffern G von (111)- und (110)-Gleichrichtern.

Nach der Schottkyschen Theorie ist bei größeren Flußspannungen der Widerstand des Gleichrichters im wesentlichen der Widerstand der Oxydulschicht. Da sich die Schichtdicken auf den beiden untersuchten

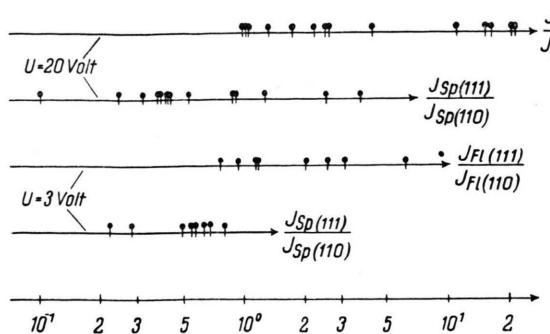


Abb. 4. Vergleich der Stromdichten von (111)- und (110)-Gleichrichtern der gleichen Oxydation.

Kristallflächen nicht merklich unterschieden, folgt aus den Messungen eine Anisotropie der spezifischen Leitfähigkeit des Oxyduls. Die bessere Leitfähigkeit in der [111]-Richtung kann einerseits bedingt sein durch größeren Sauerstoffüberschuß auf der (111)-Fläche verglichen mit der (110)-Fläche. Das würde bedeuten, daß die Diffusion von Sauerstoff im Oxydul von der

Kristallrichtung abhängt. Eine Anisotropie der Diffusion wurde aber bisher bei kubischen Gittern nicht beobachtet. Andere mögliche Ursachen wären Unterschiede in den Beweglichkeiten der Defektelektronen in [111]- und [110]-Richtung oder Unterschiede im Abstand der Störstellen vom obersten besetzten Energieband, d. h. in den Anregungsenergien der Störstellen in [111]- und [110]-Richtung. Durch die vorliegenden — nur zu einer ersten Orientierung gemachten — Strommessungen erhält man darüber keinen weiteren Aufschluß.

Der Sperrwiderstand des Gleichrichters ist bei höheren Sperrspannungen bedingt durch den Widerstand der Raumladungsrandsschicht. Diese bildet sich in der Verwachsungsebene von Kupfer und Oxydul infolge des unterschiedlichen thermodynamischen Potentials. Die Größe der Raumladung und damit der Widerstand der Randschicht hängen also von der Austrittsarbeit von Kupfer gegen das Oxydul ab. Wenn man Feldemissionseffekte außer acht läßt, folgt aus den Messungen, daß die Elektronenübertrittsarbeit von Kupfer in das Oxydul auf der (111)-Fläche kleiner ist als auf der (110)-Fläche.

BERICHTIGUNGEN

Zu G. Rehage, Thermodynamische Betrachtungen über die Entmischung in flüssigen Zweistoffsystemen, Band 10 a, 300 [1955].

Auf S. 301 fehlt in der Beschriftung der Abb. 1 zwischen μ_1' und μ_1'' das Gleichheitszeichen. Es muß heißen: $\mu_1' = \mu_1''$.

Auf S. 301, linke Spalte, letzter Absatz, muß der erste Satz lauten: „In Abb. 1 ist der isotherm-isobare Verlauf der mittleren molaren freien Enthalpie eines Zweistoffsystems mit Mischungslücke, das einen oberen K.P. im T, x -Diagramm besitzt, als Funktion des Molenbruchs bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.“

Auf S. 301, rechte Spalte, 4. Zeile von unten, ist Zitat 2 durch Zitat 1 zu ersetzen.

Auf S. 306 muß Gl. (31a) lauten: $(\bar{G}^E)_K = \frac{1}{2} RT_K$.

Auf S. 309, rechte Spalte, Zeile 12, lies „ UB_1 “ statt „ OB_1 “.

Auf S. 314, linke Spalte, Zeile 18 muß „ \bar{H}^E “ für „ \bar{H} “ stehen.

Zu F. Kirchner und H. Kirchner, Über die Ionisation und Desorption durch starke elektrische Felder, Band 10 a, 394 [1955].

Auf der Tafel S. 396b sind die Unterschriften von den Abbildungen 4 und 5 zu vertauschen.

Zu A. Citron und P. Kehler, Untersuchung großer Schauer auf Sternzeitgang, Band 10 a, 499 [1955].

Auf S. 500, rechte Spalte, muß die Beschriftung der Ordinate von Abb. 2 „%“ statt „‰“ lauten.