

Über das Rauschen von Germanium-Einkristallen*

Von D. SAUTTER und K. SEILER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforschg. 12 a, 490—497 [1957]; eingegangen am 13. März 1957)

Es wird das Rauschen von Germanium-Einkristallen in Abhängigkeit von Feldstärke, Temperatur, Frequenz und Dotierung gemessen. Der Frequenzbereich liegt dabei zwischen 2 und 150 kHz, der Temperaturbereich zwischen 20 und 140 °C, also im Übergangsbereich zwischen Stör- und Eigenleitung. Die Kristalle sind p- und n-leitend dotiert und haben spezifische Widerstände zwischen 0,3 und 60 Ωcm bei Zimmertemperatur.

Das mittlere Rauschstromquadrat \bar{i}_i^2 nimmt quadratisch mit der Feldstärke im Kristall zu, es steigt etwa exponentiell mit wachsender Temperatur an. Die Abhängigkeit von der Frequenz f läßt sich teilweise durch Funktionen der Form $\bar{i}_i^2 \sim 1/[1 + (2\pi f\tau)^2]$ beschreiben. Die Temperatur- und Frequenzkurven sind dotierungsabhängig. Ein Vergleich der Meßergebnisse mit den bestehenden Theorien über das Schrotrauschen in Halbleitern läßt vermuten, daß der gemessene Rauschstrom durch Schwankungen der Konzentrationen der Ladungsträger bei der Bildung von Elektronen-Löcherpaaren erzeugt wird.

Neben den zahlreichen Arbeiten über das Rauschen von Ge-Transistoren und Dioden sind Messungen an Ge-Einkristallen verhältnismäßig selten. Meist wurde die Feldstärke- und Frequenzabhängigkeit des Rauschens untersucht. Dabei wurde gefunden, daß der Rauschstrom mit wachsendem Gleichstrom im Kristall zunimmt — meist quadratisch — und mit zunehmender Frequenz abnimmt, etwa proportional f^{-n} , wo meist $n \approx 1$ ist. Dieses sogenannte $1/f$ -Rauschen wurde von ROLLIN und TEMPLETON¹ bis zu Frequenzen von $5 \cdot 10^{-4}$ Hz verfolgt, bei Frequenzen von 100 kHz bis zu 10^7 Hz finden MATTSON und VAN DER ZIEL² noch einen weiteren Rauschstromanteil, der proportional einer Funktion

$$1/[1 + (f/f_0)^2] \text{ ist.}$$

Die Temperaturabhängigkeit des Rauschens von Ge-Einkristallen hat MONTGOMERY³ in einem Temperaturbereich zwischen -200 und 20 °C untersucht. Ein einfacher Zusammenhang zwischen Temperatur und Rauschstrom ist aus diesen Messungen nicht erkennbar.

Die vorliegenden Messungen befassen sich daher mit der Temperaturabhängigkeit des Rauschens im Temperaturbereich zwischen 20 und 140 °C, dem Bereich zwischen der Stör- und Eigenleitung des Germaniums. Die Meßfrequenzen liegen dabei zwischen 2 und 150 kHz. Im Gegensatz zu den erwähnten Arbeiten wurden Kristalle mit verhältnis-

mäßig großen Abmessungen verwendet, um einen etwaigen Einfluß der Kontakte auf die Größe des Rauschstromes nach Möglichkeit zu verringern.

1. Experimentelle Anordnung

Die verwendeten Einkristalle wurden nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren aus der Schmelze gezogen, sie waren p- und n-leitend mit spezifischen Widerständen zwischen 0,3 und 60 Ωcm bei Zimmertemperatur. Sie hatten Längen zwischen 30 und 70 mm und Durchmesser zwischen 1 und 3 mm. Die Kontaktierung erfolgte durch galvanische Verkupferung der Kristallenden, was in dem vorliegenden Temperaturbereich sperrfreie Kontakte ergab.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Rauschens wurden die Kristalle in ein Glasgefäß gebracht, das durch einen umlaufenden Paraffinölstrom auf der jeweiligen Temperatur gehalten wurde. Die Rauschspannungen wurden an den Kristallenden abgenommen und durch einen Vorverstärker, dessen Eingangsrohre einen niedrigen äquivalenten Rauschwiderstand hatte, verstärkt. Das breitbandige Rauschspektrum wurde dann durch einen Frequenzanalysator, der nach dem Überlagerungsprinzip arbeitete, analysiert. Die Bandbreite der so ausgesiebten Rauschspannungen betrug 350 Hz bei allen Meßfrequenzen.

2. Meßergebnisse

Sämtliche Messungen waren Relativmessungen, d. h. es wurde stets die Rauschzahl n_s bestimmt. Diese ist definiert durch

$$n_s = \bar{u}^2 / u_{\text{th}}^2,$$

* Erweiterte Dissertation von D. SAUTTER, Stuttgart 1956.

¹ H. B. V. ROLLIN u. I. M. TEMPLETON, Proc. Phys. Soc., Lond. B 67, 271 [1954].

² R. H. MATTSON u. A. VAN DER ZIEL, J. Appl. Phys. 24, 222 [1953].

³ H. C. MONTGOMERY, Bell Syst. Techn. J. 31, 950 [1952].



wo $\overline{u^2}$ das mittlere Rauschspannungsquadrat (einschließlich thermischer Rauschspannung) beim Gleichstrom i_0 ist. $\overline{u_{th}^2}$ ist das mittlere thermische Rauschspannungsquadrat ($i_0 = 0$), das nach NYQUIST gegeben ist durch

$$\overline{u_{th}^2} = 4 R k T \Delta f. \quad (1)$$

R ist der Kristallwiderstand, k die BOLTZMANN-Konstante, T die absolute Temperatur und Δf die Bandbreite des Meßverstärkers. Ist nun $\overline{u_i^2}$ die Zusatzrauschspannung beim Strom i_0 , dann ist

$$\overline{u^2} = \overline{u_i^2} + \overline{u_{th}^2}.$$

Damit wird

$$n_s - 1 = \overline{u_i^2} / \overline{u_{th}^2}$$

und daraus der Rauschstrom

$$\overline{i_i^2} = \overline{u_i^2} / R^2 = (n_s - 1) \frac{4 k T}{R} \Delta f. \quad (2)$$

Gemessen wurden an den Proben verschiedener Dotierung jeweils die Rauschzahl n_s unter Änderung der Spannung, Temperatur und Frequenz.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

a) Die Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit

Die Abb. 1a und 1b zeigen den für alle Messungen typischen Verlauf der Temperaturabhängigkeit von n_s bei konstanter Spannung. Zum Vergleich ist der Temperaturverlauf von R mit aufgetragen. n_s nimmt im Störleitungsbereich mit wachsender Temperatur zu und hat im Eigenleitungsbereich ein Maximum, dessen Lage sich mit wachsender Dotierung nach höheren Temperaturen verschiebt.

Wir entnehmen der Kurvenschar von Abb. 1 zunächst die Spannungsabhängigkeit des Rauschstromes $\overline{i_i^2}$ durch Auftragen der $\overline{i_i^2}$ proportionalen Größe $n_s - 1$ gegen die Spannung. Dies ist in Abb. 2 geschehen. Im doppelt logarithmischen Maßstab würde die gestrichelt eingezeichnete Gerade einem quadratischen Gesetz entsprechen. Man erkennt, daß bei allen Temperaturen $n_s - 1$ nahezu quadratisch mit der Spannung zunimmt. Dies wurde an allen Proben gefunden, die Abweichungen vom Exponenten 2 sind maximal $\pm 0,3$, eine Gesetzmäßigkeit in diesen Abweichungen ist nicht erkennbar, aus $n_s - 1$ läßt sich mit Gl. (2) der Rauschstrom berechnen.

Um die Spannungsabhängigkeit zu eliminieren, setzen wir an

$$\overline{i_i^2} = A(f, T) E^2 \cdot \Delta f, \quad (3)$$

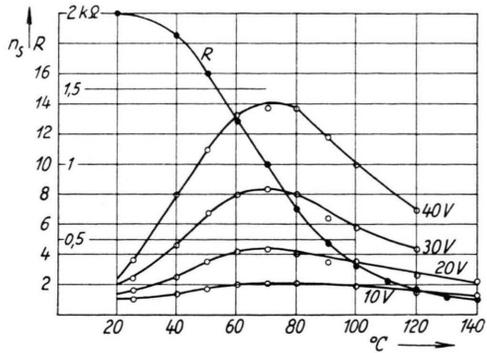


Abb. 1 a.

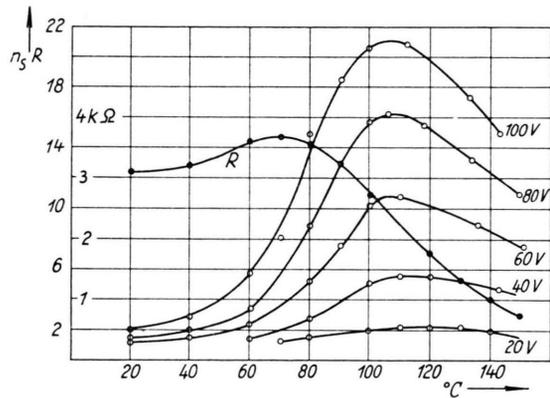


Abb. 1 b.

Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Rauschzahl n_s für zwei p-Germaniumproben bei jeweils konstanter Spannung. — a) Probe L 424, $10 \Omega\text{cm}$, p; $l=80$ mm, $d \sim 2,3$ mm, $f=6$ kHz. b) Probe L 481, $2 \Omega\text{cm}$, p; $l=122$ mm, $d \sim 1$ mm, $f=6$ kHz.

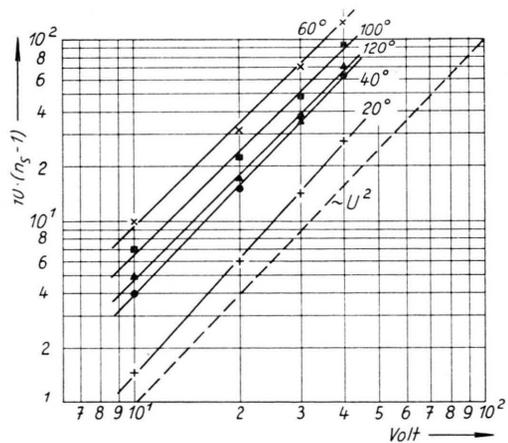


Abb. 2. Spannungsabhängigkeit des Rauschstroms ($\overline{i_i^2} \sim n_s - 1$) für verschiedene Temperaturen. Probe L 424, $10 \Omega\text{cm}$, p; $f=6$ kHz.

wo $A(f, T)$ eine Funktion der Temperatur und Frequenz allein ist. Hierbei ist $E \approx U/l$ (U = Gleichspannung an den Kristallenden, l = Kristalllänge) die Feldstärke im Kristall. E war insbesondere bei den dünnen Proben wegen Durchmesserschwankungen nicht genau bestimmbar. Es folgt dann aus den Gln. (2) und (3)

$$A(f, T) = \frac{4kT}{R} (n_s - 1) \frac{l^2}{U^2}. \quad (4)$$

In den Abb. 3 a und 3 b ist $A(f, T)$ im halblogarithmischen Maßstab gegen $1/T$ für einige Proben aufgetragen. Die Meßpunkte liegen bei den meisten Proben annähernd auf Geraden, deren Neigung mit zunehmender Dotierung zunimmt. Die Kurven der p-Proben von Abb. 1 a und b verlaufen ebenso, sie wurden jedoch der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

b) Die Frequenzabhängigkeit

Der Meßbereich für die Messungen der Frequenzabhängigkeit war beschränkt bei tiefen Frequenzen durch den zur Verfügung stehenden Frequenzanaly-

sator mit der untersten Grenze von 2 kHz. Bei Frequenzen > 100 kHz wurden mit den in der Meßanordnung erreichbaren Feldstärken die Rauschzahlen sehr klein und daher schlecht meßbar. In Abb. 4 ist $A(f, T)$ bei konstanter Temperatur gegen die Frequenz aufgetragen für Proben der Abb. 3 a. Parameter ist der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur⁴. Um auch für die hochdotierten Proben gut meßbare Rauschzahlen zu erhalten, wurden die Messungen bei 80 °C durchgeführt. Wie der Vergleich mit der eingezeichneten gestrichelten Geraden zeigt, kann von einem $1/f$ -Gesetz in keinem der betrachteten Fälle gesprochen werden. Es zeigt sich eine eindeutige Dotierungsabhängigkeit. Einige Messungen an n-leitenden Proben ergaben ähnliche Ergebnisse, nur verlaufen die Kurven im Vergleich zu den p-leitenden Proben gleichen spezifischen Widerstandes schon bei niedrigen Frequenzen proportional $1/f^2$.

Die Frequenzkurven können noch temperaturabhängig sein, bei Reingermanium und schwach dotierten Proben ändert sich die Kurvenform mit der Temperatur nicht, bei stark dotierten Proben

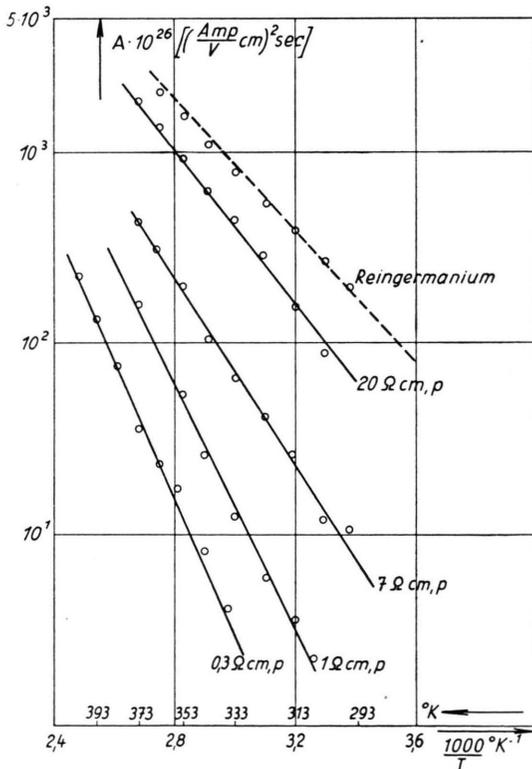


Abb. 3 a. $A(f, T)$ nach Gl. (4) bei p-leitenden Proben und $f = 6$ kHz. — — — berechnet nach Gl. (19).

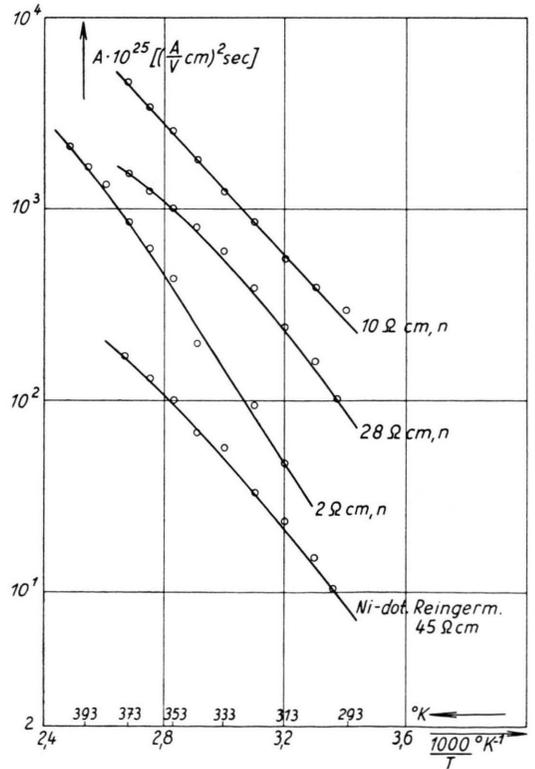


Abb. 3 b. $A(f, T)$ nach Gl. (4) bei n-leitenden Proben und $f = 6$ kHz.

⁴ vgl. auch C. I. SHULMANN, Phys. Rev. **98**, 384 [1955].

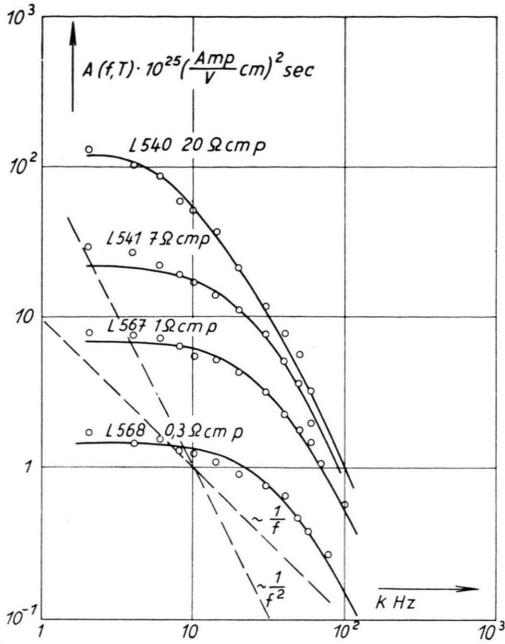


Abb. 4. Frequenzabhängigkeit des Rauschstroms [vgl. Gl. (3)] bei 80 °C für verschieden dotierte p-Proben. — berechnet nach $A(f, T) \sim 1/[f + (2 \pi f \tau)^2]$.

und höherer Temperatur beginnt der Verlauf proportional $1/f^2$ schon bei niedrigeren Frequenzen (Abb. 5).

c) Reproduzierbarkeit und Oberflächeneinfluß

Die bisher angeführten Messungen wurden an Kristallen vorgenommen, deren Oberfläche nach dem Ziehen aus der Schmelze in Wasserstoffatmosphäre nicht weiter bearbeitet wurde. Diese Messungen waren in einem Zyklus gut und auch nach längerer Zeit reproduzierbar, wie als Beispiel die obere Kurve von Abb. 6 bzw. Tab. 1 zeigt.

Tag der Messung	3. 6. 1955	13. 7. 1955
T	$\frac{n-1}{U^2} 10^2$	$\frac{n-1}{U^2} 10^2$
40 °C	3,6	3,9
50	6,3	6,8
60	8,2	8,1
70	7,9	8,5
80	7,8	7,8
90	6,2	6,5
100	5,5	5,0

Tab. 1. Reproduzierbarkeit der Rauschzahl bei der Probe der Abb. 1 a.

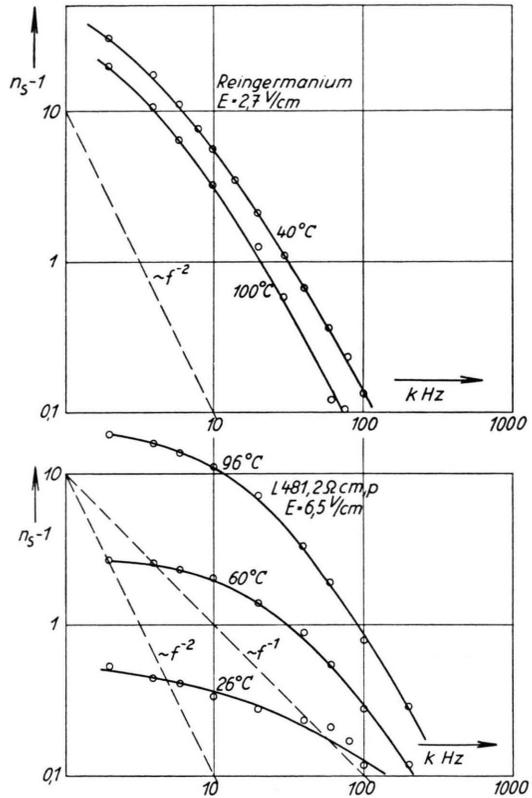


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Frequenzkurven für Reingermanium (bei Zimmertemperatur eigenleitend) und für p-Germanium.

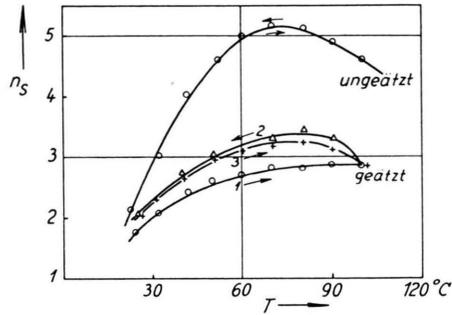


Abb. 6. Temperaturverlauf der Rauschzahl n_s vor und nach der Ätzung. Probe 10 Ωcm, n_i ; $E=2,5$ V/cm, $f=6$ kHz.

Im Gegensatz hierzu sind die Messungen an geätzten Proben verhältnismäßig schlecht reproduzierbar, wie aus den untersten Kurven von Abb. 6 ersichtlich ist. Offenbar verändert sich zunächst die frischgeätzte Oberfläche bei höherer Temperatur, um dann einen einigermaßen stabilen Zustand mit etwas erhöhtem Rauschen einzunehmen. Geätzt wurden die Proben mit einer Flußsäure-Salpetersäure-

Lösung mit Spuren von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Blauätzung). Man erhält folgende Ergebnisse:

Es ist weiterhin i_i^2 proportional E^2 , die Temperaturabhängigkeit von n_s verläuft wie in Abb. 1 a und 1 b. Die Frequenzkurven ändern sich in allen Fällen ähnlich wie im Beispiel der Abb. 7. Das Umbiegen in den Bereich, in dem $n_s - 1$ proportional f^{-2} ist, erfolgt an geätzten Proben schon bei tieferen Frequenzen. Der Rauschstrom kann also nach dem Ätzen größer oder kleiner werden, je nach der Lage der Meßfrequenz bezüglich der Frequenz des Schnittpunktes beider Kurven.

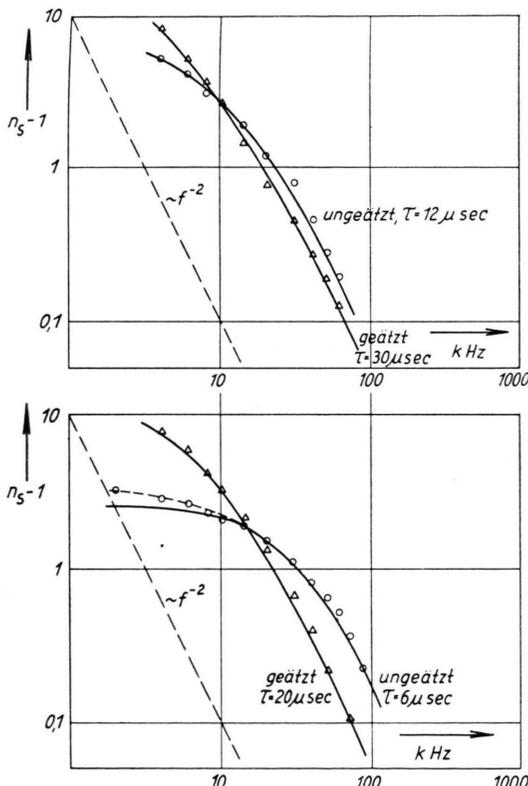


Abb. 7. Einfluß der Ätzung auf die Frequenzabhängigkeit der Rauschzahl bei p- und n-Proben. ———— Oben: Probe $2 \Omega\text{cm}$, n; $T=90^\circ\text{C}$, $E=3,4 \text{ V/cm}$. — Unten: Probe $2 \Omega\text{cm}$, p; $T=80^\circ\text{C}$, $E=3 \text{ V/cm}$. \triangle , \circ gemessen; ——— berechnet nach $n_s - 1 \sim 1/[1 + (2\pi f \tau)^2]$.

3. Deutung der Meßergebnisse

Die Größenordnung des experimentell gefundenen Rauschstromes, dessen quadratische Feldstärkeabhängigkeit und die Form der Frequenzkurven las-

sen vermuten, daß dieser mindestens teilweise als Schrotrauschstrom gedeutet werden kann, also durch die statistischen Schwankungen der Ladungsträgerkonzentrationen verursacht wird. Im folgenden wird daher kurz auf die theoretischen Ansätze über das Schrotrauschen in Halbleitern eingegangen.

In einem Halbleiterwiderstand R mit der Länge l und dem Querschnitt q , der zur Zeit t N Elektronen und P Defektelektronen enthält, sind die Schwankungen

$$(\Delta N)_t = N - N_0, \quad (\Delta P)_t = P - P_0, \quad (5)$$

wo N_0 bzw. P_0 die zeitlichen Mittelwerte von N bzw. P sind.

Der Schwankungsstrom zur Zeit t ist dann

$$i_s(t) = \frac{eE}{l} [\mu_n(\Delta N)_t + \mu_p(\Delta P)_t], \quad (6)$$

wenn e die Elementarladung ist und μ_n bzw. μ_p die Beweglichkeiten der Elektronen bzw. Defektelektronen sind.

Das mittlere Rauschstromquadrat i_i^2 läßt sich daraus nach VAN DER ZIEL⁵ berechnen.

Ist $i_s(t+\tau)$ der Schwankungsstrom nach der Zeit $t+\tau$, wo τ eine beliebige feste Zeitspanne ist, dann ist nach einem Theorem von WIENER und KHINTCHINE^{6,7}

$$i_i^2(f) = 4 \int_0^\infty \overline{i_s(t) i_s(t+\tau)} \cos 2\pi f \tau \, d\tau \quad (7)$$

mit $i_i^2(f) \, df \approx \overline{i_i^2(f)} \, \Delta f = \overline{i_i^2}$. (8)

$\overline{i_s(t) \cdot i_s(t+\tau)}$ wird die Autokorrelationsfunktion des Schwankungsstroms genannt.

Sie läßt sich aus Gl. (5) berechnen, wobei angenommen wird, daß

$$(\Delta N)_{t+\tau} = (\Delta N)_t \cdot e^{-\tau/\tau_n}, \quad (9)$$

$$(\Delta P)_{t+\tau} = (\Delta P)_t \cdot e^{-\tau/\tau_p}. \quad (10)$$

Man erhält nach einiger Rechnung:

$$i_i^2 = \frac{4e^2 E^2}{l^2} \Delta f \left\{ [\mu_n^2 (\Delta N)^2 + \mu_n \cdot \mu_p (\Delta N \Delta P)] \frac{\tau_n}{1 + (\omega \tau_n)^2} + [\mu_p^2 (\Delta P)^2 + \mu_n \cdot \mu_p (\Delta N \Delta P)] \frac{\tau_p}{1 + (\omega \tau_p)^2} \right\}; \quad (11)$$

hierbei ist $\omega = 2\pi f$.

Im stationären Fall und bei genügend langer Beobachtungszeit sind die zeitlichen Mittelwerte $(\Delta N)^2$, $(\Delta P)^2$, $(\Delta N \Delta P)$ gleich den statistischen Mittelwerten. Diese hat BURGESS⁸ aus den Schwankungen der freien Energie der Ladungsträger berechnet für den einfachen Fall eines Halbleiters mit N_D Donatorenniveaus, von denen im Mittel N_D+ ionisiert und $N_D \times$ mit Elektronen besetzt seien. Hierbei sollen Elek-

⁵ A. VAN DER ZIEL, J. Appl. Phys. **24**, 222 [1953].

⁶ N. WIENER, Acta Math. **55**, 117 [1930].

⁷ A. KHINTCHINE, Math. Ann. **109**, 604 [1934].

⁸ R. E. BURGESS, Physica **20**, 1007 [1954]; Proc. Phys. Soc., Lond. B **68**, 661 [1955], B **69**, 1020 [1956].

tronenübergänge jeweils zwischen den Donatoren-niveaus, dem Valenzband und dem Leitungsband erfolgen.

Nach BURGESS ist dann:

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta N)^2} &= \frac{1}{1-r^2} \left[\frac{1}{N_0} + \frac{1}{N_{D \times}} + \frac{1}{N_D - N_{D \times}} \right]^{-1} \\ &= \frac{1}{1-r^2} A_1, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta P)^2} &= \frac{1}{1-r^2} \left[\frac{1}{P_0} + \frac{1}{N_{D \times}} + \frac{1}{N_D - N_{D \times}} \right]^{-1} \\ &= \frac{1}{1-r^2} A_2, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta N \Delta P)} &= \frac{r^2}{1-r^2} \left[\frac{1}{N_{D \times}} + \frac{1}{N_D - N_{D \times}} \right]^{-1} \\ &= \frac{r^2}{1-r^2} A_3. \end{aligned} \quad (14)$$

Dabei ist
$$r = \frac{\sqrt{A_1 A_2}}{A_3} \quad (15)$$

der Korrelationskoeffizient zwischen ΔN und ΔP .

In Abb. 8 ist $\overline{(\Delta N)^2}/v$, berechnet aus Gl. (12) in Abhängigkeit von der Temperatur, aufgetragen für $N_D/v = n_D = 10^{15}/\text{cm}^3$ ($v = q l$). Da ein Isolator nicht rauscht, ist $\overline{(\Delta N)^2} = 0$ bei $T = 0$ und nimmt dann zu bis zu einem Maximum. Dieser Bereich entspricht der wachsenden Elektronenkonzentration im Leitungsband und damit wachsendem $\overline{(\Delta N)^2}$. Im Extremfall sind alle Donatoren vollständig ionisiert, keine Elektronen fallen mehr in sie zurück, $\overline{(\Delta N)^2}$ konvergiert gegen 0.

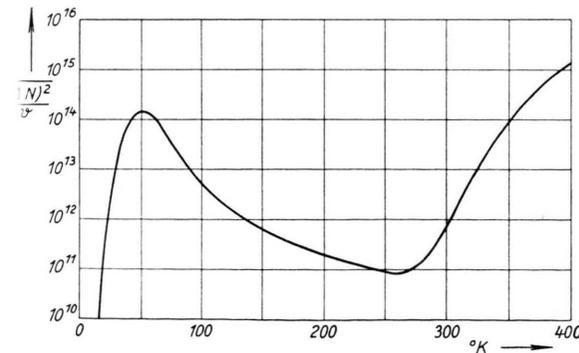


Abb. 8. $\overline{(\Delta N)^2}/v$ berechnet nach Gl. (12) in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Donatorenkonzentration $n_D = 10^{15}/\text{cm}^3$.

Die Größe von $\overline{(\Delta N)^2}$ wird also zwischen 0 und 300 °K im wesentlichen durch Schwankungen der

Zahl der Elektronen, die aus den Donatoren stammen, allein bestimmt.

Bei Temperaturen > 300 °K beginnt die Trägererzeugung durch die Bildung von Elektronen – Defektelektronenpaaren merkbar zu werden, $\overline{(\Delta N)^2}$ nimmt daher mit wachsender Temperatur wieder zu. Bei tiefen Temperaturen war in dem vorliegenden Fall $P \ll N$ und damit auch für $T < 250$ °K $\overline{(\Delta P)^2} \ll \overline{(\Delta N)^2}$ und daher zu vernachlässigen.

Im Bereich der Paarbildung ist jedoch $\Delta N = \Delta P$ und $r = 1$, damit wird auch $\overline{(\Delta N)^2} = \overline{(\Delta P)^2}$. Es ist dann nach BURGESS

$$\overline{(\Delta N)^2} = \left[\frac{1}{N_0} + \frac{1}{P_0} \right]^{-1} = \frac{N_0 P_0}{N_0 + P_0}. \quad (16)$$

Mit

$$N_0 = N_{D \times} + P_0 \quad \text{und} \quad \frac{N_0 P_0}{v^2} = n_i^2$$

erhält man

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{v n_i^2}{2 \sqrt{\frac{n_D^2}{4} + n_i^2}} \quad (17)$$

wobei n_i^2 die Eigenleitungsichte ist mit

$$n_i^2 = 3,1 \cdot 10^{32} T^3 e^{-4100/T} \text{ im Germanium.}$$

Setzt man nun noch $\tau_n \approx \tau_p = \tau$, so ist

$$\begin{aligned} \overline{i_i^2} &= \frac{2 e^2 E^2 q}{l} \Delta f (\mu_n + \mu_p)^2 \\ &\cdot \frac{n_i^2}{\sqrt{\frac{n_D^2}{4} + n_i^2}} \cdot \frac{\tau}{1 + (\omega \tau)^2}. \end{aligned} \quad (18)$$

In Abb. 9 ist die temperaturabhängige Größe

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta N)^2}/v \cdot (\mu_n + \mu_p)^2 \\ = (\mu_n + \mu_p)^2 \frac{n_i^2}{\sqrt{\frac{n_D^2}{4} + n_i^2}} \sim \overline{i_i^2} \end{aligned}$$

gegen $1/T$ aufgetragen für verschiedene Dotierungen. Dabei wurden die Beweglichkeiten im Germanium angenommen zu:

$$\mu_n = 3800 \left(\frac{300}{T} \right)^{1,66} \text{ cm}^2/\text{V sec},$$

$$\mu_p = 1820 \left(\frac{300}{T} \right)^{2,33} \text{ cm}^2/\text{V sec}.$$

Wir nehmen nun an, daß unsere Messungen mit der geschilderten Theorie deutbar sind und versuchen zunächst, die Frequenzkurven in den Abb. 4 und 5 durch Funktionen der Form $1/[1 + (\omega \tau)^2]$ zu be-

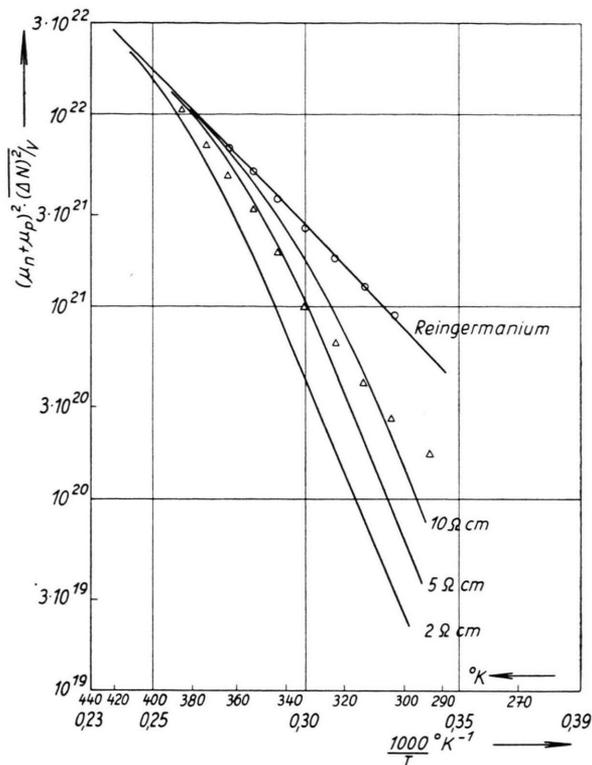


Abb. 9. $(\mu_n + \mu_p)^2 \cdot (\Delta N)^2/v \sim \bar{i}_i^2$ berechnet nach Gl. (18) in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Dotierungen (Kurven), verglichen mit den Meßwerten bei den Proben $2 \Omega \text{cm}$, p (Dreiecke) und Reingermanium (Kreise).

schreiben. Bei geeigneter Wahl von τ erhält man als beste Angleichung an die Meßwerte die ausgezogenen Kurven in Abb. 4 und 7. Man sieht, daß bei tiefen Frequenzen die gemessenen Kurven nicht mehr durch solche Funktionen beschrieben werden können. Dies ist möglich, wenn man als Beschreibung

$$\bar{i}_i^2 = \sum_i a_i \frac{\tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2}$$

wählt, außerdem kann auch noch eine Rauschstromkomponente proportional $1/f$ hinzutreten. Eine Entscheidung hierüber ist in dem engen Frequenzbereich nicht möglich.

Die Größenordnung und die Dotierungsabhängigkeit der so bestimmten Werte von τ ist dieselbe wie die der Abklingkonstanten τ_n von Trägerinjektionen, die nach der Lichtblitzmethode von MORTON und HAYNES⁹ an denselben Proben, allerdings bei Zimmertemperatur, gemessen wurden¹⁰. Dies ist in Abb. 10 gezeigt.

⁹ MORTON- und HAYNES-Methode: Zusammenfassende Darstellung siehe A. HOFFMANN, Halbleiterprobleme II, Verlag Vieweg, Braunschweig 1955, S. 118.

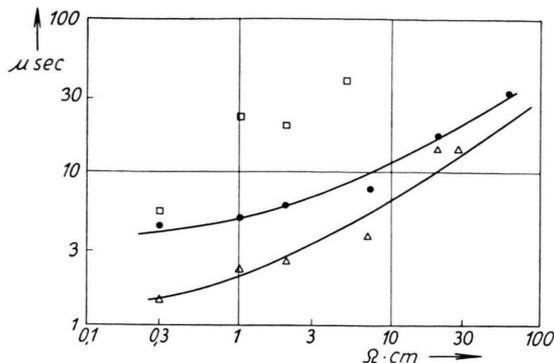


Abb. 10. Gemäß $\bar{i}_i^2 \sim 1/[1 + (\omega \tau)^2]$ aus den Frequenzkurven berechnete Werte von τ für geätzte (Vierecke) und ungeätzte (Punkte) p-leitende Proben in Abhängigkeit vom spezifischen Widerstand bei Zimmertemperatur. Damit verglichen sind die mit der MORTON-HAYNES-Methode bei Zimmertemperatur gemessenen Werte von τ_n (Dreiecke).

Das der obigen Rechnung zugrunde gelegte Modell berücksichtigt nicht die Tatsache, daß beim Germanium die Paarbildung über ein oder mehrere Zwischenniveaus, die in der Nähe der Bandmitte liegen, erfolgt. Gl. (18) wird also nur eine rohe Beschreibung der wirklichen Verhältnisse geben.

Ein genauer quantitativer Vergleich der theoretischen Kurven der Abb. 9 mit den Experimenten war besonders bei den niederohmigen Proben wegen der Durchmesserschwankungen schwierig. Bei der Reingermaniumprobe war dies besser möglich. In diesem Fall vereinfacht sich Gl. (18) zu

$$\bar{i}_i^2 = \frac{2 e^2 E^2 q}{l} (\mu_n + \mu_p)^2 n_i \frac{\tau}{1 + (\omega \tau)^2} \Delta f. \quad (19)$$

Die Meßpunkte für Reingermanium in Abb. 9 passen sich der nach Gl. (19) gerechneten Kurve gut an. Der Wert von τ wurde dabei so gewählt, daß die Meßpunkte mit der Kurve zusammenfallen. Mit $30 \mu\text{sek}$ ist diese Zeit von derselben Größe wie der aus der entsprechenden Frequenzkurve in Abb. 5 entnehmbare Wert.

Bei der als weiterem Vergleichsbeispiel gewählten niederohmigen Probe (spezif. Widerstand $2 \Omega \text{cm}$, p-leitend) ist die Übereinstimmung nicht so gut. Immerhin ist sie wenigstens größenordnungsmäßig im Temperaturgang und in der Größe des Rauschstroms vorhanden. Die in die Rechnung eingehenden Werte von τ wurden in diesem Beispiel für die verschiedenen Temperaturen ebenfalls aus Abb. 5

¹⁰ Diese Messungen verdanken wir Herrn Dr. G. ADAM.

entnommen. Auch bei den anderen Proben sind die gemessenen Rauschströme in der nach Gl. (18) berechneten Größenordnung.

Es erscheint uns daher sehr wahrscheinlich, daß das von uns gemessene Rauschen ein Schrotrauschen ist, d. h. also eine Folge der Schwankungen der Konzentrationen von Elektronen und Defektelektro-

nen ist. Diese Schwankungen werden dann verursacht, wenn Elektronenübergänge vom Valenzband zum Leitungsband und umgekehrt stattfinden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. FUES für seine freundliche Unterstützung dieser Arbeit, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre materielle Hilfe.

Über die Oxydbildung von Edelmetallen bei Kathodenzerstäubung

Von TADASU SUZUKI

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 12 a, 497—499 [1957]; eingegangen am 8. April 1957)

Es wurden Silber, Gold und Platin bei einem Druck von ca. 5 Torr Luft kathodenzerstäubt und mittels Elektroneninterferenzen untersucht. Sowohl Silber wie Platin bilden hierbei Oxyd, Gold jedoch nicht. Silber oxydiert als Ag_2O ($a=4,64 \pm 0,04 \text{ \AA}$), Platin vermutlich als PtO . Oberhalb 250°C zersetzt sich Ag_2O .

Es ist bekannt, daß ein Metall bei der Kathodenzerstäubung leicht mit den Gasatomen reagiert¹. Deswegen verwendet man bei der gewöhnlichen Kathodenzerstäubung hauptsächlich Edelgase, z. B. reines Argon. In der vorliegenden Untersuchung wurde, um die Oxydation von Edelmetallen zu erreichen, Luft als Gasfüllung verwendet. Dabei zeigt sich, daß das Silber, das sonst nur unter speziellen Bedingungen oxydiert, durch Kathodenzerstäubung in Luft ohne weiteres oxydiert werden kann. Ebenso verhält sich Platin. Diese Herstellungsmethode von Silber- und Platinoxid und deren Nachweis mit Hilfe von Elektroneninterferenzen ist besonders einfach.

In der vorliegenden Beschreibung werden zuerst die Ergebnisse über das Silberoxyd in bezug auf die Druck- und Temperatur-Abhängigkeit mitgeteilt, anschließend wird über die Einwirkung der Zerstäubung auf Platin und Gold unter den gleichen Bedingungen wie bei Silber kurz berichtet.

1. Experimentelles

Die zur Zerstäubung angewandte Apparatur ist ein gewöhnlicher Rezipient, der mit einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert wurde. Die Kathode ragt ca. 7 cm aus dem Boden des Rezipienten hervor, damit die in der Glimmentladung gebildeten Gasionen nur auf die Kathode einwirken können. Als Kathode wurden ca. 0,2 mm starke Bleche aus Silber, Gold bzw. Platin benutzt, deren Oberfläche mit Elektronen-

interferenzen untersucht wurde. Der Abstand zwischen Kathode und Anode war ca. 8 cm. Die sich einstellende Brennspannung der Glimmentladung betrug ca. 400 bis 600 V. Der gesamte Ionenstrom wurde immer unter 10 mA gehalten, um eine Temperaturerhöhung des Präparates zu vermeiden. Die Stromdichte auf dem Präparat lag zwischen 0,1 und 2 mA pro cm^2 . Der Gasdruck (Luft) wurde mittels eines Nadelventils zwischen 0,1 und 5 Torr variiert. Unterhalb 0,1 Torr zeigten die Präparate keine Oxydationsbildung, oberhalb 5 Torr ist die Entladung instabil. Die Zerstäubungszeit war ca. 30—60 Minuten.

Die Präparate wurden zuerst chemisch gereinigt und geätzt, und zwar Silber mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure ca. 1 Minute, Gold und Platin mit einem Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäure ca. 3 Minuten. Daraufhin wurden die Präparate in der Gasentladungskammer unterhalb 0,1 Torr ca. 10 Minuten zerstäubt, um die Oberfläche nochmals zu säubern. Anschließend wurden sie mittels Elektroneninterferenzen auf ihre Reinheit hin untersucht.

2. Bildung von Oxyden

A. Silber

a) Druckabhängigkeit

Bei der Zerstäubung in ca. 0,3 Torr wurde die Oberfläche des Silberpräparates gelb. Über 1 Torr wurde sie ganz schwarz. Das Interferenzbild zeigt bei diesem Druck nicht nur die Anwesenheit von Silber, sondern auch von Silberoxyd. Bei ca. 3 Torr überwiegt das Oxyd. Bei 5 Torr zeigt das Bild* reines Ag_2O . Die genauere Untersuchung ergab, daß

¹ A. LADAGE, Z. Phys. 144, 366 [1956].

* Abb. 1 bis 5 auf Tafel S. 498 a, b.

unter 0,1 Torr die Oxydation kaum stattfindet und über 5 Torr regelmäßig auftritt. Es muß besonders betont werden, daß bei einer Zerstäubung bei 0,1 Torr von über zwei Stunden Dauer das Präparat nicht oxydiert wurde, während bei 5 Torr die Oxydation sofort stattfand. Es geht daraus hervor, daß die Oxydation nur vom Gasdruck und nicht von der Dauer der Zerstäubung abhängig ist.

Die Auswertung des Oxyd-Diagramms ergab Tab. 1, aus der für $d_{100}(\text{Ag}_2\text{O}) = 4,64 \pm 0,04 \text{ \AA}$ folgt. Der mit RÖNTGEN-Strahlen ermittelte Wert (NIGGLI²) betrug $d_{100} = 4,718 \text{ \AA}$. Das Gitter ist vom Cu_2O -Typ.

Index	Gitterabstand		Intensität		
	d (beob.)	d_{100}	berechn.	Elektronenstrahlen	RÖNTGEN-Strahlen
011	3,25 Å	4,60 Å	5	schwach	sehr schwach
111	2,67	4,65	100	sehr stark	sehr stark
002	2,33	4,66	33	stark	stark
112			1	fehlt	sehr schwach
022	1,62	4,60	29	stark	stark
013			0,0	fehlt	sehr schwach
113	1,41	4,67	22	stark	stark
222	1,33	4,63	5	schwach	schwach
123			0,4	fehlt	sehr schwach
004			2	fehlt	schwach

Tab. 1. Gitterabstand und Intensität einer Ag_2O -Aufnahme.

Die berechnete Intensität des (111)-Ringes wurde als 100 angenommen. Die mit RÖNTGEN-Strahlen beobachteten Intensitäten wurden von NIGGLI² bestimmt.

Um zu prüfen, ob nicht allein die Anwesenheit des Gases für die Oxydation hinreicht, wurde Silber in Luft von 5 Torr auf einer Kollodiumschicht, die von einem Nickelnetz getragen wird, aufgedampft. Die hergestellte Schicht war schwarz wie das zerstäubte Silberoxyd, bedingt durch die feinkörnige Struktur des Präparates; die Interferenzaufnahme zeigt jedoch nur die Ringe von reinem Silber. Die verstärkte Oxydation muß also auf die besonderen Bedingungen einer Entladung zurückgeführt werden, wobei es noch fraglich ist, ob sie durch Sauerstoffatome oder Sauerstoffionen bewirkt wird. Die Gitterkonstante dieser in Luft von 5 Torr aufgedampften schwarzen Schicht wurde mit der von $\text{TlCl}^{3,4}$ direkt verglichen, das auf die andere Seite der oben erwähnten Kollodiumschicht aufgedampft worden war. Die Gitterkonstante ergab sich zu $4,0805 \pm 0,0008 \text{ \AA}$ und ist damit etwas größer als bei normalem Silber ($4,0778 \text{ \AA}$), vermutlich durch Gasaufnahme, jedoch ist die Abweichung nicht groß.

² P. NIGGLI, Z. Kristall. **57**, 297 [1922].

³ F. W. C. BOSWELL, Proc. Phys. Soc., Lond. A **64**, 465 [1951].

⁴ K. MEYERHOFF, Z. Naturforschg. **12 a**, 23 [1957].

b) Temperatur-Abhängigkeit

Das Präparat von Ag_2O wurde in dem Ofen, der sich in der Elektroneninterferenzapparatur befand, erwärmt und der Zersetzungsprozeß beobachtet. Die Erwärmungsgeschwindigkeit war ca. $200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{Stunde}$. Von etwa $80 \text{ }^\circ\text{C}$ an begann die Zersetzung von Ag_2O , und die Ringe (002) und (113) des Silbers traten auf, und zugleich wurde die Intensität der Ringe von Ag_2O schwächer. Um $125 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte man schon den Ring (222) von Silber, der eigentlich schwach ist, bemerken. Dieses Auftreten der Silber-Ringe und das Verschwinden der Ag_2O -Ringe setzte sich weiter fort. Doch blieb der (011)-Ring von Ag_2O bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ noch sichtbar. Zwischen $225 \text{ }^\circ\text{C}$ und $250 \text{ }^\circ\text{C}$ hatten der (111)-Ring von Ag_2O und der (002)-Ring von Silber fast dieselbe Intensität. Um $250 \text{ }^\circ\text{C}$ verschwanden alle Ringe von Ag_2O , und nur die klaren Ringe des Silbers waren bemerkbar.

Um das Nichtauftreten der Oxydation von Silber (außer bei speziellen chemischen Behandlungen) zu zeigen, wurde das Silber in einem Ofen unter Luft von Atmosphärendruck erhitzt. Dabei wurde die Sauberkeit jedes Präparates vorher durch Elektroneninterferenzen geprüft. Je ein Präparat wurde 24 Stunden auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. 50 Stunden auf $75 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. 25 Stunden auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Anwendung von höheren Temperaturen als $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ist zwecklos, da die Zersetzung von Ag_2O schon um $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (im Vakuum) beginnt. Die Interferenzbilder, die nach der Erwärmung aufgenommen waren, beweisen, daß keine Oxydation unter diesen Bedingungen bemerkbar ist.

B. Gold

Wenn man die glänzende Oberfläche des Goldpräparates bei 1 Torr einige Minuten zerstäubt, wird sie matt. Bei 5 Torr ist dieser Effekt noch verstärkt. Die Interferenzaufnahmen zeigen in jeder Stufe immer nur die Ringe von Gold. Das Auftreten einer hexagonalen Phase, die von MOODIE⁵ durch Erwärmung gezeigt ist, war bei der Kathodenzerstäubung nicht zu beobachten. CARPENTER und MAIR⁶ haben ebenfalls keine Veränderung der Gitterstruktur von Gold beim Erhitzen bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart von Sauerstoff bemerkt.

⁵ A. F. MOODIE, Acta Cryst. **9**, 999 [1956].

⁶ L. G. CARPENTER u. W. N. MAIR, Nature, Lond. **179**, 212 [1957].



Abb. 1. Silberoxyd (Ag_2O), durch Kathodenzerstäubung bei 5 Torr Luft erzeugt. (Auf dem Original bemerkt man zusätzlich den 011-Ring, der allein durch die Sauerstoffatome bedingt ist.) Die ermittelte Gitterkonstante enthält Tab. 1.

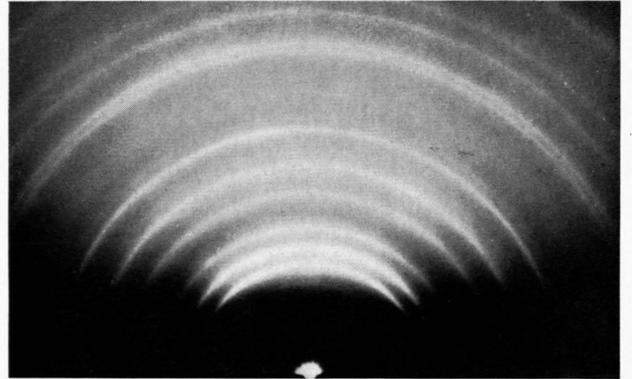


Abb. 2. Diagramm von kathodenzerstäubtem Silber, das ein Gemisch von Ag und Ag_2O darstellt. Es entsteht durch Erwärmen des Präparates von Abb. 1 im Vakuum bei 150°C , wobei sich durch thermische Zersetzung von Ag_2O ein Gemisch aus Ag_2O und Ag bildet.

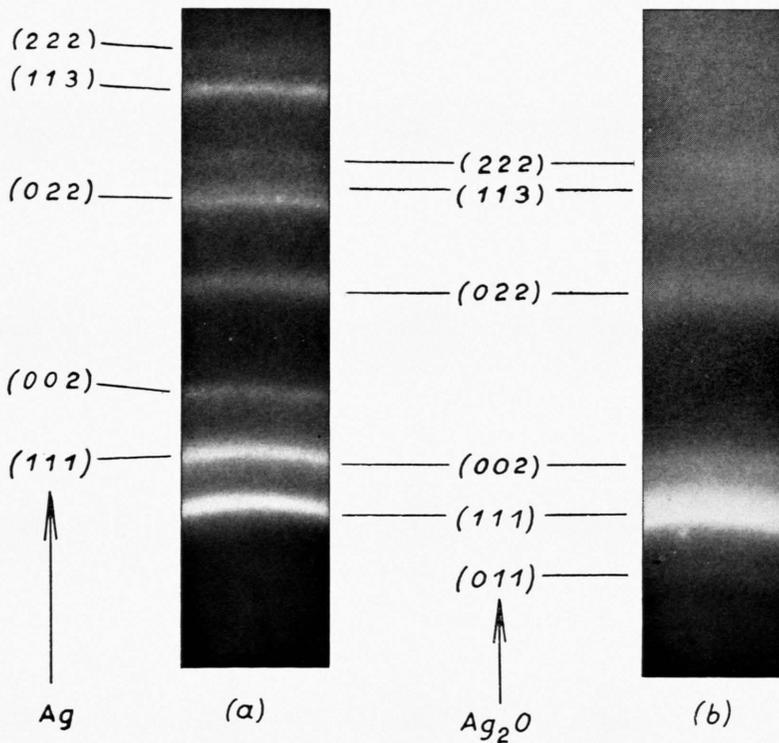


Abb. 3. a) Silberoxyd und Silber; b) Silberoxyd.