

Indem wieder darauf hingewiesen wird, daß die gemessenen Zahlenwerte in der späteren Veröffentlichung tabellarisch zusammengestellt werden, sind unsere Ergebnisse unter Vergleich mit der Kurve von CRAIG usw. in Abb. 2 graphisch dargestellt. Die einzelnen Meßpunkte entstammen dabei je zwei mit der gleichen Probe durchgeführten Meßreihen. Der Wasserstoffgehalt der entgasten Probe war gleich Null, derjenige der wasserstoffhaltigen betrug 21 cm^3 pro 100 g Metall (bezogen auf 760 mm Hg und 0°C), entsprechend $4,56 \cdot 10^{-2}$ At.-% H. Die C_p -Werte der letzteren Probe wurden auf das Atomgewicht des Magnesiums bezogen.

Abgesehen von geringfügigen Abweichungen im Temperaturgebiet zwischen 35 und 60°K decken sich unsere Meßpunkte betr. Reinmagnesium mit der Kurve von CRAIG bzw. CLUSIUS und VAUGHEN. Aus dieser Übereinstimmung schließen wir zunächst auf die Richtigkeit unserer Meßergebnisse, halten damit indessen auch umgekehrt den Verlauf der C_p -T-Kurve des Reinmagnesiums für gesichert. In Übereinstimmung mit dem von CRAIG angegebenen Wert ergibt sich für den Standardwert der Entropie des Magnesiums $7,87 \text{ cal/Gr-Atom}$.

Der Verlauf der C_p -T-Kurve des wasserstoffhaltigen Magnesiums deckt sich bis etwa 90°K ebenfalls mit der Kurve von CRAIG bzw. unseren Werten für Reinmagne-

sium. Oberhalb dieser Temperatur tritt indessen ein systematisches Abweichen zu höheren C_p -Werten in dem Sinne auf, daß die Abweichungen mit steigender Temperatur größer werden. Ein Vergleich dieser Kurve mit der von EASTMAN und RODEBUSH ermittelten, insbesondere im Hinblick auf die Temperatur des Beginns und den Richtungssinn, sowie die zunehmende Größe der Abweichungen mit steigender Temperatur, legt die Vermutung nahe, daß EASTMAN und RODEBUSH ebenfalls wasserstoffhaltiges Magnesium verwendet haben. Diese Annahme erscheint um so gerechtfertigter, als zu Zeiten dieser Messungen die in Metallen gelösten Gase noch nicht im heutigen Umfange in den Blickpunkt der Physiker gerückt waren.

Indem wir eine genauere Diskussion der Verhältnisse der angekündigten späteren Veröffentlichung vorbehalten, möchten wir nur noch darauf hinweisen, daß ein ähnlicher abweichender Kurvenverlauf zwischen reinem und wasserstoffhaltigem Palladium kürzlich von EICHENAUER und SCHÄFER⁸ mitgeteilt worden ist. Die von diesen Autoren angegebenen Kurven reichen zwar nur bis zu etwa 60°K herab, lassen indessen deutlich werden, daß die Temperatur beginnender Abweichung ebenfalls bei ungefähr $80 - 90^\circ\text{K}$ liegt.

⁸ W. EICHENAUER u. L. SCHÄFER, Z. Naturforschg. **11a**, 955 [1956].

Elektrodenvorgänge im System Siliciumeinkristall/Natronlauge

Von M. SEIPT

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Z. Naturforschg. **14a**, 926—928 [1959]; eingeg. am 19. August 1959)

Das System Silicium/Elektrolyt sei durch das Schema

$$\text{H} / \text{RS} / \text{S} / \text{IS} / \text{Lö} \quad (1)$$

charakterisiert. H bedeutet das neutrale Halbleiterinnere, RS die Halbleiterrandschicht, S die Siliciumoberfläche, IS die „Ionenschicht“, welche das lösungsseitige Analogon zur Randschicht ist, Lö das neutrale Innere des Elektrolyten. Wenn die Siliciumoberfläche eine direkte Wechselwirkung zwischen Rand- und Ionenschicht verhindert bzw. genügend klein hält, dann läßt sich das Schema (1) in zwei Teilsysteme zerlegen,

$$\text{H} / \text{RS} / \text{S} \quad \text{und} \quad \text{S} / \text{IS} / \text{Lö}, \quad (2)$$

welche hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften hintereinandergeschaltet sind und es ergibt sich die Aufgabe, die Verteilung des Spannungsabfalles auf die beiden Teilsysteme zu ermitteln.

A. Strombelastete Elektrode

Bei nicht zu geringer Strombelastung überwiegt der Widerstand eines Teilsystems, und dieses bestimmt das Verhalten des Gesamtsystems. Wenn die Siliciumelektrode in Sperrichtung gepolt ist (n-Typ = Anode, p-Typ

= Kathode), dann ist das Teilsystem H / RS / S hochohmig, der Spannungsabfall über der Randschicht (Rand-schichtüberspannung) ist sehr viel größer als die elektrochemische Überspannung. Umgekehrt dominiert die elektrochemische Überspannung bei Polung in Flußrichtung (n-Typ = Kathode, p-Typ = Anode). Außerdem läßt sich die Sperrung einer sperrbelasteten Elektrode innerhalb eines gewissen Stromdichtebereiches bei Bestrahlung mit weißem Licht (innerer Photoeffekt) aufheben, so daß dann auch die elektrochemische Überspannung direkt gemessen wird (Abb. 1). Die kathodische Wasserstoffüberspannung befolgt die TAFEL-Gleichung

$$\Delta u = a - b \lg |J| \quad (3)$$

(Δu Überspannung; a , b Konstanten, J Stromdichte). Der b -Wert beträgt $(0,95 \pm 0,1)$ V. Er liegt damit etwas tiefer als der theoretische Wert 1,12 V. Vermutlich wird diese Erniedrigung durch einen z. Zt. noch unbekannten, depolarisierenden Elektrodenprozeß verursacht. Die anodischen Stromspannungskurven sind sämtlich um $+15,5$ V verschoben (s. Abb. 1). Ursache davon ist eine Passivschicht auf der Siliciumoberfläche. Merkbare Abhängigkeit dieses Spannungsabfalles von der Stromdichte konnte nicht festgestellt werden. Aus dem Verlauf der „Sperrkennlinien“ der unbelichteten, sperrbelasteten Elektroden sieht man (Abb. 1), daß nur sehr unvollkommene Sperrung auftritt. Dies weist auf Prozesse in der Oberfläche und — wie auf Grund der beobachteten Zeiteffekte geschlossen wird — in der Randschicht hin, welche die Übergangswahrscheinlichkeit für Ladungsträger zwischen dem Valenz- und dem Leitfähigkeitsband mit zunehmender Feldstärke stark erhöhen.



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 digitized 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.

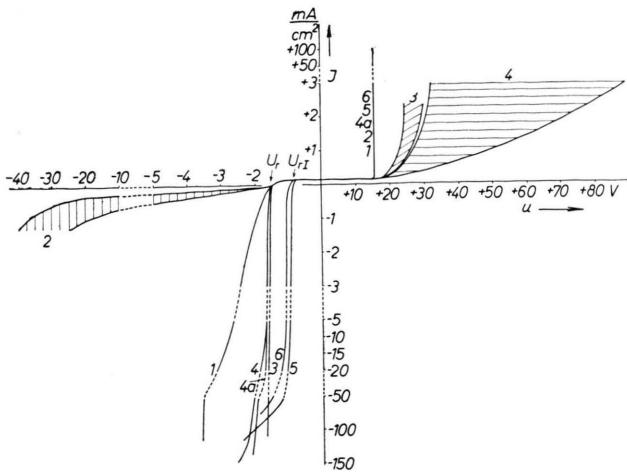


Abb. 1. Stationäre Gesamtstromspannungskurven.

- 1) p-Typ, $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$, unbelichtet;
- 2) p-Typ, $20 \Omega \cdot \text{cm}$, unbelichtet;
- 3) n-Typ, $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$, unbelichtet;
- 4) n-Typ, $20 \Omega \cdot \text{cm}$, unbelichtet;
- 4a) n-Typ, $20 \Omega \cdot \text{cm}$, belichtet;
- 5) p-Typ, $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$, belichtet;
- 6) p-Typ, $20 \Omega \cdot \text{cm}$, belichtet;

u_r = Ruhepotential an unbelichteter Elektrode;
 u_rI = Ruhepotential an belichteter Elektrode.

Es wird vermutet, daß atomarer Wasserstoff in die Rand- schicht eindiffundiert und dort zusätzliche Rekombinationszentren bildet.

B. Photo-EMK an stromloser Elektrode

Das Potential der stromlosen, unbelichteten Silicium- elektrode ist von der Dotierung des Siliciums und damit von dessen Leitungstyp unabhängig und hängt allein

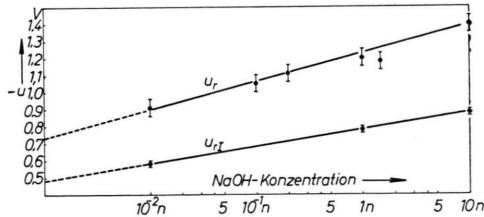


Abb. 2. Ruhepotential in Abhängigkeit der NaOH-Kon- zentration an einer p-Typ-Elektrode, $\varrho = 0,2 \Omega \cdot \text{cm}$.
 Obere Kurve: unbelichtet; untere Kurve: belichtet.

von der Konzentration der Natronlauge ab. Diese Ab- hängigkeit läßt sich bei 50°C durch die Beziehung

$$u_r = -1,24 - 0,17 \lg c_{\text{NaOH}} \quad (V) \quad (4)$$

(u_r Ruhepotential, c Konzentration der Natronlauge) wiedergeben (Abb. 2, obere Kurve). Bei Belichtung ver- hält sich die Elektrode wie ein Photo-Element mit hohem Innenwiderstand. Die entstehende Photo-EMK, V_{Ph} , an unbelasteter Elektrode sollte deshalb im Grenzfalle hoher Belichtungsintensität entgegengesetzt gleich der Dif- fusionsspannung sein. Bei der verwendeten Belichtung änderte sich $V_{\text{Ph}} \sim I^{0.05}$, so daß $V_{\text{Ph}} \approx -V_D$ angenom- men werden kann. An der belichteten Elektrode (Abb. 2, untere Kurve) ergab sich

$$V_{\text{Ph}} = +0,46 + 0,7 \lg c_{\text{NaOH}} \quad (V). \quad (5)$$

Die Laugenkonzentration beeinflußt daher nicht nur die Korrosionsgeschwindigkeit des Siliciums, sondern auch die Diffusionsspannung und damit die Randkonzen- tration der Majoritätsträger. Für letztere gilt:

$$\begin{aligned} V_D &= (k T/e) \ln n_H/n_R & \text{(für n-Typ)} \\ \text{bzw.} \quad V_D &= (k T/e) \ln p_H/p_R & \text{(für p-Typ)} \end{aligned} \quad (6)$$

[k BOLTZMANN-Konstante, T abs. Temperatur, e Ele- mentarladung, n, p Gleichgewichtskonzentration der Elektrönen bzw. Löcher im Inneren (H) bzw. am Rande (R)].

Wie Abb. 3 zeigt, besteht zwischen V_D und $\ln n_H$ je- doch kein lineares Verhältnis, wie es Gl. (6) verlangt

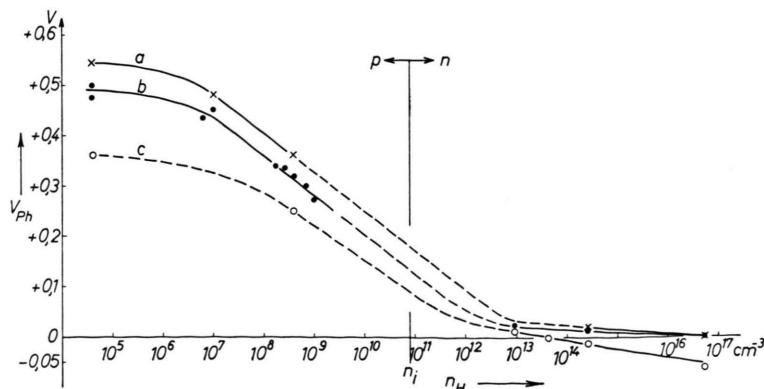


Abb. 3. Photo-EMK in Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration der Elektrönen: a) in 10^{-n} NaOH, $I=0$; b) in 10^{-n} NaOH, $I=136 I_0$; c) in $0,1^{-n}$ NaOH, $I = 136 I_0$; I = Belichtungsintensität in willkürlichen Einheiten I_0 ; n_i = Inver- sionsdichte.

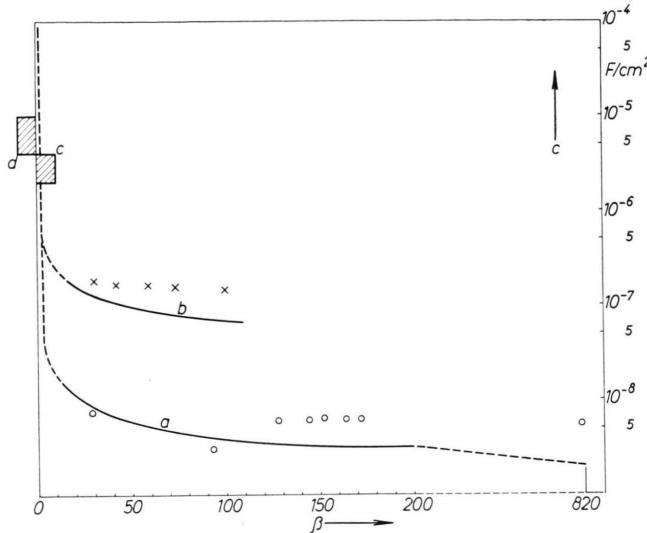


Abb. 4. Phasengrenzkapazität als Funktion der Randschichtspannung. a) $20 \Omega \cdot \text{cm}$ p-Typ, $I=0$; b) $0,2 \Omega \cdot \text{cm}$ p-Typ, $I=0$; c) $20 \Omega \cdot \text{cm}$ p-Typ, $I=136 I_0$; d) $20 \Omega \cdot \text{cm}$ n-Typ. Ausgezogene Kurven: theoretischer Verlauf nach SCHOTTKY [Gl. (7)].

— höchstens in einem kleinen, hochohmigen Bereich könnte Gl. (6) annähernd erfüllt sein —, sondern es zeigt sich eine Sättigung mit zunehmender n- bzw. p-Dotierung. Die höchste gemessene Photo-EMK betrug 0,6 V, das ist etwas mehr als die Hälfte des nach Gl. (6) für die beiden 0,2- $\Omega \cdot \text{cm}$ -Elektroden zu erwartenden Wertes. Da zu geringe Belichtungsintensität als mögliche Erklärung ausfällt (s. o.), muß es sich um eine echte Abweichung der Diffusionsspannung von Gl. (6) handeln. Diese kann nur dadurch hervorgerufen werden, daß an der Oberfläche zusätzlich örtlich fixierte Ladungen entstehen oder verschwinden, d. h. es müssen im verbotenen Bereich zwischen Leitfähigkeits- und Valenzband liegende Oberflächenterme vorhanden sein, deren Ladungszustand eine Funktion ihrer Lage relativ zum FERMI-Niveau ist. Bis jetzt sind jedoch noch keine näheren Angaben möglich, ob es sich um Terme in nur einer energetischen Lage handelt oder ob Terme in verschiedenen energetischen Lagen auftreten.

C. Kapazität der Elektrode

Das den Schemata (2) entsprechende, elektrische Ersatzschaltbild besteht im einfachsten Falle aus zwei in Serie geschalteten „Verlustkondensatoren“, in denen die Kapazitäten sowie ihre Parallelwiderstände belastungsabhängig sind. Dominiert die Randschicht, dann

läßt sich die Kapazität der Elektrode durch die von SCHOTTKY für den Halbleiter/Metallkontakt abgeleitete Beziehung

$$C = (\varepsilon \varepsilon_0 e/2 \beta)^{1/2} (N_A \beta/u + V_D)^{1/2} \quad (7)$$

(ε Dielektrizitätskonstante des Siliciums, ε_0 Influenzkonstante, e Elementarladung, N_A Akzeptorendichte, V_D Diffusionsspannung, u Randschichtüberspannung, $\beta = k T/e = 0,028$ V für $T = 50^\circ\text{C}$) darstellen, solange $u + V_D > \approx 10 \beta$ ist; für sehr kleine Spannungen $u + V_D$ gilt die Beziehung (7) nicht mehr (Abb. 4). Tatsächlich dürfte die Gl. (7) sogar noch besser erfüllt sein wie es in Abb. 4 scheint, da die experimentellen Werte z. Tl. etwas zu groß sein können, keinesfalls jedoch zu klein. — Im Flussbereich, $u + V_D \approx 0$, sollte die Kapazität der Randschicht groß gegen die der Doppelschicht werden, so daß deren Kapazität, die etwa $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, gemessen würde. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, traten bei Flussbelastung sowie bei intensiv belichteten, sperrbelasteten Elektroden kleinere Werte auf ($5 - 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bzw. $2 - 4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). Es wird angenommen, daß auch in diesen Fällen die Randschichtkapazität erst etwa die Größenordnung derjenigen der Doppelschichtkapazität erreicht hat und noch nicht groß gegenüber letzterer ist. Das bedeutet, daß stets noch eine Diffusionsspannung von einigen $k T/e$ vorhanden gewesen sein muß; deren genaue Größe läßt sich jedoch aus diesen Messungen nicht bestimmen.