

action. However from our results this does not seem to be the only hypothesis, for not only the solid is charged but so is the gas. This fact may give an important rôle to the gas, owing to its higher spreading-capacity. A rough calculation shows that if we suppose single-charged ions of the gas (the specific charge being in the order of -10^{-10} C/g) their number per cm³ (taking the gas to be at NTP conditions) shall be about 10⁷. Of course if it is intend-

ed to obtain the maximum possible number of nuclei, the dry-ice should be used at the moment of its formation, in view of the observed decay effect.

Acknowledgments

We are indebted to Profs. F. GAMBIRASIO, DIAS TAVARES, T. SOUTO and COSTA RIBEIRO for helpfull discussions and to the Nat. Res. Council of Brazil for sponsoring the work.

Das Sperrverhalten von Siliciumgleichrichtern in feuchten Gasen

Von OTTOOMAR JÄNTSCH

Mitteilung aus dem Apparatewerk München der Siemens-Schuckertwerke AG.

(Z. Naturforsch. 15 a, 141—149 [1960]; eingegangen am 21. Oktober 1959)

Nach der entwickelten Theorie ist der Leckstrom in feuchten Gasen bei Siliciumgleichrichtern vom p-sp-n-Typ im wesentlichen auf eine Ionenwanderung von chemisorbierten Wassermolekülen zurückzuführen. Die berechneten Gleichungen werden mit den experimentell erhaltenen Daten verglichen. Es lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand der physikalischen Adsorption in den der Chemisorption und andere Konstanten berechnen.

Adsorbierte Ammoniakmoleküle setzen die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand der physikalischen Adsorption in den der Chemisorption von $W=0,055$ auf $W=0,995$ herauf. Ein Analogon zu diesem Effekt ist die Oberflächenverstärkung an chemischen Katalysatoren.

Es liegen bereits zahlreiche Arbeiten über den Einfluß von Feuchtigkeit und analog wirkenden Stoffen, wie z. B. Alkohol oder Azeton, auf Ge- bzw. Si-Oberflächen vor. Zusammenfassend werden sie z. B. in den Vorträgen von BRATTAIN¹ oder BARDEEN² und in den Arbeiten von KINGSTON³ oder HARTEN und SCHULTZ⁴ dargestellt.

Es zeigte sich, daß der reine Channeleffekt des Wassers auf p-leitenden Halbleitern, der eine Vergrößerung der Fläche des p-n-Übergangs ergibt, nicht ausreicht, um die Sperrstromerhöhung in feuchten Gasen zu erklären. Die von LAW und MEIGS⁵ vorgeschlagene Deutung durch eine elektrolytische Zersetzung der adsorbierten Wasserhaut konnten ERIKSEN, STATZ und DE MARS⁶ durch Nachweis des Fehlens einer Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung widerlegen. Die genannten Autoren sind der Meinung, daß der äußere Leckstrom nicht durch eine Wanderung von Ionen hervorgerufen wird, sondern daß sich die adsorbierte Wasserhaut wie eine Art defektelektronen-

leitender Halbleiter verhält. Eine derartige Theorie gibt jedoch keine befriedigende Erklärung für die Sättigungserscheinung des Leckstromes. Ferner ist die von STATZ und DE MARS⁷ gefundene Beweglichkeit der äußeren Ladungsträger viel zu gering für eine Defektelektronenleitung. Die Tatsache, daß der Leitungsmechanismus des Leckstromes eines Gleichrichters bei Abkühlung ohne Sprung durch den Gefrierpunkt der adsorbierten Substanz geht, spricht nicht gegen eine Art von Ionenwanderung. Die adsorbierte Schicht ist zu dünn (es liegt kein Niederschlag vor), um Kristallkeime von kritischer Größe entstehen zu lassen. Unterhalb des Erstarrungspunktes handelt es sich bei der adsorbierten Substanz vielmehr um eine Art unterkühlter Schmelze, und deren Viskosität und Diffusionskonstante gehen vollkommen stetig durch den Erstarrungspunkt⁸.

Aus zahlreichen Arbeiten ist bekannt, daß das Wasser auf Ge- und Si-Oberflächen als positives Ion adsorbiert ist^{1—4}. Eine Deutung der Erscheinungen

¹ W. H. BRATTAIN, Nobelvortrag (1956), Phys. Blätter **10**, 457 [1957].

² J. BARDEEN, in Halbleiter und Phosphore, hrsg. v. M. SCHÖN u. H. WELKER, Vieweg, Braunschweig, Akad. Verl., Berlin 1958, S. 81.

³ R. H. KINGSTON, J. Appl. Phys. **27**, 101 [1956].

⁴ H. U. HARTEN u. W. SCHULTZ, in Halbleiterprobleme, Bd. III, hrsg. v. W. SCHOTTKY, Vieweg, Braunschweig 1956, S. 76.

⁵ J. T. LAW u. P. S. MEIGS, J. Appl. Phys. **26**, 1265 [1955].

⁶ W. T. ERIKSEN, H. STATZ u. G. A. DE MARS, J. Appl. Phys. **28**, 133 [1957].

⁷ H. STATZ u. G. A. DE MARS, Phys. Rev. **111**, 169 [1958].

⁸ O. JÄNTSCH, Z. Kristallographie **108**, 185 [1956].



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.

mit dem Dipolcharakter des Wassers scheidet aus. HAUFFE⁹ ist der Meinung, daß das Wasser als H_2O^+ , also als chemisorbiertes Molekül, an Halbleiteroberflächen vorliegen kann.

Es wären somit folgende Reaktionen denkbar:



Das auftretende Gasmolekül H_2O^g kann in den ladungslosen Zustand der physikalischen Adsorption $\text{H}_2\text{O}^\times$ übergehen und dieser wieder in den positiv geladenen Zustand der Chemisorption. Nimmt man an, daß die H_2O^+ -Ionen beweglich sind, dies ist nach den Adsorptionsuntersuchungen von LAW¹⁰ möglich,

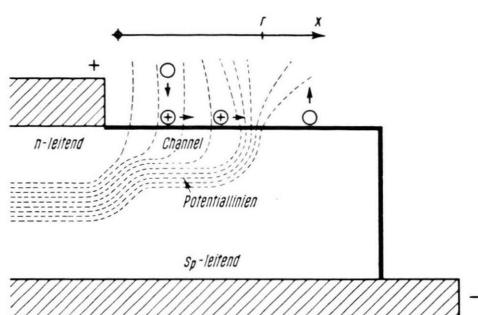


Abb. 1. Schnitt durch einen legierten p_{sp}n-Gleichrichter mit Channel. Veranschaulichung der Ionenwanderung.

so ergibt sich der in Abb. 1 veranschaulichte Leitungsmechanismus des Leckstromes eines p_{sp}n-Gleichrichters. Für die folgende Rechnung ist es unwesentlich, ob das chemisorbierte H_2O -Molekül als H_2O^+ vorliegt. Wesentlich ist nur, daß es ein positives Ion ist, und dies ist durch die zahlreichen Feldeffektmessungen¹⁻⁴ genügend gesichert.

Der Ionenstrom

In diesem Abschnitt wird der Ionenstrom berechnet, der über den Rand der Raumladungszone tritt und somit den Leckstrom darstellt. Der Überschuß der chemisorbierten Moleküle zwischen $x=0$ und $x=r$ (Abb. 1), den Begrenzungen der gesamten Raumladungszone einschließlich Channel, stellt die Divergenz des Stromes dar. Von den auftreffenden Molekülen wird ein Teil physikalisch adsorbiert und dieser wieder nur zum Teil chemisorbiert. Die chemisorbierten Moleküle verlassen entweder wegen des elektrischen Feldes die Raumladungszone bei $x=r$ in Abb. 1 oder sie kehren in den Zustand der physikalischen Adsorption zurück. Mit Hilfe des GAUSS-

schen Satzes der Fläche läßt sich der Gesamtstrom am Ende der Raumladungszone bei $x=r$ berechnen. Die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auftreffenden Moleküle sei Z . Von ihnen wird ein Teil reflektiert, $(1-\alpha) Z$, der andere, nämlich αZ , physikalisch adsorbiert. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein bereits chemisorbiertes Molekül in der Zeiteinheit wieder in den Zustand der physikalischen Adsorption zurückkehrt, sei $1/\tau$. Es hat τ die Dimension einer Zeit. Später wird gezeigt, daß dies die Lebensdauer der Ionen ist. Wenn n Moleküle pro Flächeneinheit chemisorbiert sind, also als Ionen vorliegen, so werden pro Zeit- und Flächeneinheit

$$\alpha Z + n/\tau$$

Moleküle physikalisch adsorbiert.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein physikalisch adsorbiertes Molekül überhaupt (zeitunabhängig) chemisorbiert wird und nicht wieder verdampft, sei W . Somit werden pro Zeit- und Flächeneinheit

$$\left(\alpha Z + \frac{n}{\tau} \right) W$$

Moleküle chemisorbiert.

Der Überschuß an beweglichen chemisorbierten Molekülen pro Zeit- und Flächeneinheit ist, mit der Ladung e multipliziert, die Divergenz des elektrischen Ionenstromes i mit der Dimension eines Stromes pro Längeneinheit.

$$\operatorname{div} i = e \left(\alpha Z + \frac{n}{\tau} \right) W - e \frac{n}{\tau} - e \frac{\partial n}{\partial t} \quad (1)$$

oder, wenn alle Größen nur mit x veränderlich sind,

$$\frac{di}{dx} = e \alpha W Z - \frac{e}{\tau} (1-W) n - e \frac{\partial n}{\partial t}. \quad (2)$$

Das Glied $\partial n / \partial t$ berücksichtigt die Ab- bzw. Zunahme der Ionen, wenn das stationäre Gleichgewicht z. B. durch Spannungsänderung oder durch Druckänderung gestört wurde.

Der Ionenstrom i setzt sich zusammen aus dem Feldstrom und aus dem Diffusionsstrom. Da auch hier genau wie bei der Diffusion von ionisierten Gasen oder Ladungsträgern in Halbleitern die EINSTEIN-Relation

$$\mu = e D / k T \quad (3)$$

zwischen der Beweglichkeit μ und dem Diffusionskoeffizienten D gilt, ergibt sich mit der Feldstärke \mathfrak{E} ,

⁹ K. HAUFFE, Ang. Chemie **67**, 189 [1955].

¹⁰ J. T. LAW, Proc. Inst. Radio Engrs. **42**, 1367 [1954].

der BOLTZMANN-Konstanten k und der absoluten Temperatur T

$$i = e D \left(\frac{e \mathfrak{E}}{k T} n - \frac{dn}{dx} \right). \quad (4)$$

Um nicht auf komplizierte Differentialgleichungen zu stoßen, wird nun angenommen, daß \mathfrak{E} im Bereich über der gesamten Raumladungszone einschließlich Channel $0 \leq x \leq r$ (siehe Abb. 1) konstant und mit der Sperrspannung U durch

$$\mathfrak{E} = U/r \quad (5)$$

verknüpft ist. Auch r wird als spannungsunabhängig angenommen. Dies ist sicher eine starke Vereinfachung des Problems, aber eine Abhängigkeit

$$\mathfrak{E} = \frac{2 U}{r^2} x \quad \text{mit} \quad r \sim \sqrt{U}, \quad (6)$$

wie sie in der Raumladungszone im Gleichrichterinnen vorliegt, ergibt wegen des Channels auch nicht die richtige Funktion.

Gl. (5) in (4) und (4) in (2) eingesetzt, ergibt für den stationären Fall $\partial n / \partial t = 0$ die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 n}{dx^2} - A \frac{dn}{dx} - B n = -C \quad (7)$$

mit den Konstanten

$$A = \frac{e U}{r k T}; \quad B = \frac{1-W}{\tau D}; \quad C = \frac{\alpha W Z}{D}. \quad (8)$$

Gl. (7) hat die allgemeine Lösung

$$n = a_1 \exp\left\{\frac{1}{2}x(\sqrt{A^2 + 4B} + A)\right\} + a_2 \exp\left\{-\frac{1}{2}x(\sqrt{A^2 + 4B} - A)\right\} + C/B. \quad (9)$$

Für $x=0$ ist $i=0$, also nach (4)

$$(dn/dx)_{x=0} - (A n)_{x=0} = 0 \quad (10)$$

und somit

$$a_2 = a_1 \frac{\sqrt{A^2 + 4B} - A}{\sqrt{A^2 + 4B} + A} - \frac{2 A C}{B(\sqrt{A^2 + 4B} + A)}. \quad (11)$$

Für $U=0$ ist $A=0$, und da der Feldstrom verschwindet, ist auch der Diffusionsstrom und somit $dn/dx=0$ für alle x . Aus dieser Forderung folgt durch Einsetzen von (11) in die differenzierte Gleichung von (9) und Übergang von $A \rightarrow 0$

$$a_1 \sqrt{B} (\exp\{x \sqrt{B}\} - \exp\{-x \sqrt{B}\}) = 0. \quad (12)$$

Für alle x kann (12) nur bei $a_1=0$ erfüllt werden, und demnach ergibt sich

$$n = \frac{C}{B} \frac{2 A C \exp\{-\frac{1}{2}x(\sqrt{A^2 + 4B} - A)\}}{B(\sqrt{A^2 + 4B} + A)}. \quad (13)$$

Wie später bewiesen wird, gilt für alle in Frage kommenden Spannungen

$$4B \ll A^2, \quad \text{also} \quad \sqrt{1 + \frac{4B}{A^2}} \approx 1 + \frac{2B}{A^2} \quad (14)$$

und somit nach (13)

$$n = \frac{C}{B} - \frac{C}{B} \exp\{-Bx/A\}. \quad (15)$$

Da nach den Randbedingungen nur über die Stelle $x=r$ ein Ionenstrom entweichen kann, ergibt sich nach dem GAUSSSchen Satz und der Berücksichtigung von (2) der Gesamtstrom

$$I = i l = \int \operatorname{div} i \, df \quad (16) \\ = e l (1-W) \frac{1}{\tau} \left(\frac{r C}{B} - \int_0^r n \, dx \right)$$

oder nach Integration von (15) und Einsetzen in (16)

$$I = A' U (1 - \exp\{-B'/u\}), \quad (17)$$

wenn statt der Konstanten nach (8) die neuen

$$A' = \frac{e^2 l \alpha \tau D Z W}{r k T (1-W)}; \quad B' = \frac{r^2 k T (1-W)}{e D \tau} \quad (18)$$

eingeführt werden. l ist die Länge der Raumladungszone (Umfang).

Aus der noch zu beweisenden Forderung (14) wird

$$B' \ll \frac{e U^2}{4 k T}. \quad (19)$$

Mit $e/4 k T = 9,8 \text{ Volt}^{-1}$ ergibt sich für die in Frage kommenden Spannungen von ca. 100 V der Wert $e U^2 / 4 k T = 10^5 \text{ V}$. Das größte vorkommende B' ist 700 V, so daß (19) gut erfüllt wird.

Für $U \rightarrow \infty$ strebt I einem Sättigungswert zu

$$I_\infty = A' B' = e l r \alpha Z W \quad (20)$$

und n , die Konzentration der beweglichen Ionen, verschwindet. In diesem Falle werden alle chemisorbierten Moleküle vom Feld weggezogen.

Meßverfahren

Die Untersuchungen wurden an legierten Siliciumgleichrichtern vom p_sp n-Typ ausgeführt. Als Ausgangsmaterial dienten p-leitende Siliciumscheiben der Größe $3,2 \times 3,2 \text{ mm}^2$ mit einem Widerstand von ca. $1000 \Omega \text{cm}$ und einer Lebensdauer von ca. $1000 \mu\text{sec}$. Die p-dotierenden Elektroden bestanden aus Aluminium und die n-dotierenden aus ca. 3 mm^2 großen Ronden aus Gold mit einem Zusatz von Antimon.

Geätzt wurden die fertig legierten Tabletten in einem Gemisch aus Flußsäure, Salpetersäure und Essigsäure.

Um auf einigen Exemplaren eine dicke Oxydschicht zu erzeugen, wurden sie nach dem Ätzen einer anodischen Oxydation in borsäurehaltigem, bidestilliertem Wasser ausgesetzt; andere wurden nur an Luft getrocknet.

Die Sperrstrommessung der Gleichrichter erfolgte stets in einem abgedunkelten, gut gesäuberten, vakuum-dichten Glasrohr, das an eine Diffusionspumpe angeschlossen war. Die Zuleitungsdrähte und die Halterungsvorrichtung wurden vor der Montage ausgeheizt.

Die verwendeten Gase, Sauerstoff und Stickstoff, durchströmten mit einer Geschwindigkeit von ca. 5 l/h einen Turm aus Adsorptionskohle und eine Kühlfalle mit der Temperatur der flüssigen Luft. Im Stickstoffstrom war zur Entfernung des restlichen Sauerstoffes ferner noch ein Turm mit feinverteilt Kupfer auf Kieselgel mit einer Temperatur von $180^{\circ} - 200^{\circ}\text{C}$ vor die Kühlfaile geschaltet. Als Verbindungelemente fanden Polyäthylenschlüsse oder Glas Verwendung.

Zur Erzeugung feuchter Gase wurde je nach Größe der gewünschten relativen Feuchtigkeit eine bestimmte Menge des gereinigten Gases abgezweigt und durch bidestilliertes Wasser geführt. Aus der anschließend durchgeföhrten Taupunktsbestimmung konnte auf den Wassergehalt des Gases geschlossen werden. Die Messungen wurden teils in strömender, teils in ruhender Atmosphäre durchgeföhr. Es ergaben sich keine Unterschiede. Bei den Kurven der folgenden Abbildungen handelt es sich um Gleichgewichtswerte, d. h. es wurde oft bis zu 20 Stunden mit der Notierung eines Wertes gewartet.

Die Sperrkennlinien

In Abb. 2 ist eine Sperrkennlinie in feuchtem Stickstoff von nahezu 100% relativer Feuchtigkeit dargestellt, wie sie ähnlich nach dem Ätzen an den meisten Exemplaren erhalten wurde. Um den reinen Feuchtigkeitseinfluß zu haben, wurden die Werte leicht korrigiert durch Subtraktion der jeweiligen Werte bei 0% relativer Feuchtigkeit. Die Werte in feuchtem Sauerstoff liegen etwas niedriger als in feuchtem Stickstoff. Alle gemessenen Kennlinien konnten reproduzierbar von beiden Seiten durchlaufen werden, wenn die Gleichgewichtswerte abgewartet wurden. Mit angenommenen Konstanten

$$A'_3 = 0,074 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ und } B'_3 = 700 \text{ Volt}$$

kann die Kennlinie der Abb. 2 (daher Index 2) gut nach Gl. (17) wiedergegeben werden. Der Sättigungswert beträgt $52 \mu\text{A}$. Die Abweichung bei kleinen Spannungswerten ist sicher darauf zurückzuföhren, daß W abnimmt, wenn die Dicke der Adsorptionsschicht zu stark wächst. Außerdem kommt man hier in den Wirkungsbereich des Channels.

Abb. 2 gibt zwar die Kennlinie eines anodisch oxydierten Gleichrichters wieder. Es konnte jedoch kein deutlicher Unterschied gegenüber den nicht anodisch oxydierten Gleichrichtern festgestellt werden. Die Sperrstromwerte der nicht anodisch oxydierten

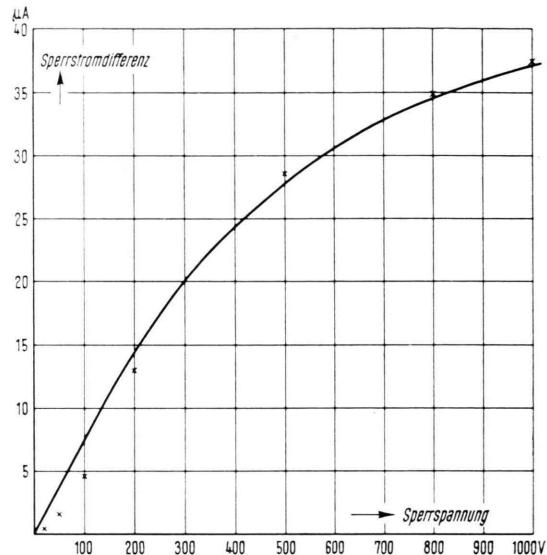


Abb. 2. Theoretische Sperrkennlinie mit Meßpunkten eines Gleichrichters mit normaler Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Stickstoff mit nahezu 100% relativer Feuchtigkeit bei Zimmer-temperatur. Übergangswahrscheinlichkeit $W = 0,055$.

dienten Gleichrichter scheinen etwas niedriger zu liegen. Die Dicke der Oxydschicht hat also keinen wesentlichen Einfluß auf die Parameter A' und B' und damit auf W .

An manchen Exemplaren wurde eine abweichend starke Feuchtigkeitsempfindlichkeit wie in Abb. 3 festgestellt. Gegen einen Oberflächendurchbruch, wie ihn GARRET und BRATTAIN¹¹ beschrieben haben, spricht erstens der Sättigungseffekt und zweitens wirken positive Wasserionen nur auf n_np-Gleichrichtern durchbrucherzeugend.

Mit angenommenen Konstanten

$$A'_3 = 36 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ und } B'_3 = 25 \text{ Volt}$$

errechnet sich die in Abb. 3 angegebene Kurve mit einem Sättigungsstrom von $J_{\infty} = 900 \mu\text{A}$. Das experimentelle Maximum und die damit verbundene Abweichung von der theoretischen Kurve lassen sich deuten, wenn man bedenkt, daß bei diesen hohen Strom- und Spannungswerten schon eine erhebliche

¹¹ C. G. B. GARRET u. W. H. BRATTAIN, J. Appl. Phys. **27**, 299 [1956].

Erwärmung des Gleichrichters auftritt. Bei 700 V werden Leistungen in der Größenordnung $\frac{1}{2}$ Watt umgesetzt. Eine Erwärmung lässt aber, wie Abb. 4

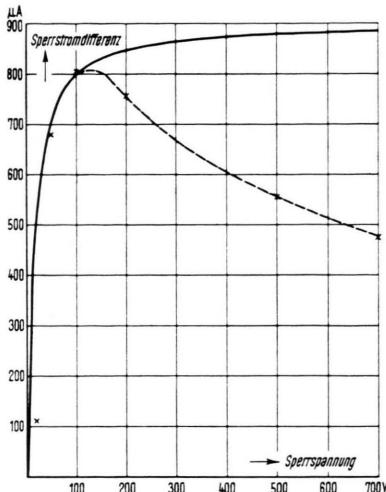


Abb. 3. Sperrkennlinie eines Gleichrichters mit unbekannter Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Sauerstoff mit nahezu 100% relativer Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur.
— experimentelle Kurve, - - - theoretische Kurve für $W=0,97$.

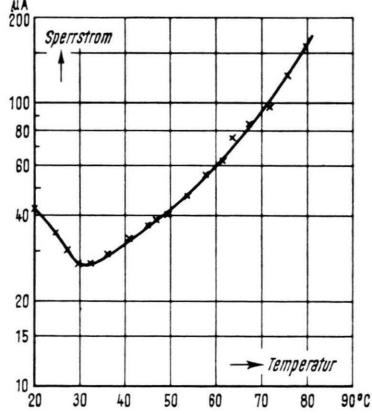


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Sperrstromes in Stickstoff mit Taupunkt bei 20 °C.

zeigt, den Lecksperrstrom bei gleichbleibender absoluter Feuchtigkeit absinken. Erst die Zunahme des eigentlichen Halbleitersperrstromes ergibt ein Anwachsen.

Es bleibt die Frage der Deutung, worauf die starke Feuchtigkeitsempfindlichkeit in Abb. 3 zurückzuführen ist. Nimmt man an, daß hier eine abweichend hohe Übergangswahrscheinlichkeit W vorliegt und setzt

$$A' = a W / (1 - W); \quad B' = b (1 - W), \quad (21)$$

so erhält man durch eine leichte Rechnung aus A'_2 , B'_2 , A'_3 und B'_3 die Werte

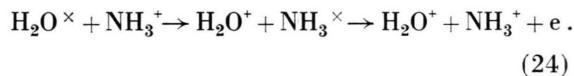
$$a = \frac{e^2 l \alpha \tau D Z}{r k T} = 1,27 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}; \quad b = \frac{r^2 k T}{e D \tau} = 742 \text{ V} \quad (22)$$

$$\text{und} \quad W_2 = 0,055, \quad W_3 = 0,97. \quad (23)$$

Die vier Werte sind durch die vier Gleichungen mit A'_2 , A'_3 , B'_2 , B'_3 bestimmt.

Die Kennlinie des Gleichrichters der Abb. 3 wurde zufällig in feuchtem Sauerstoff aufgenommen. In feuchtem Stickstoff hätte sich nahezu die gleiche Kennlinie ergeben.

Nach einer Spülung des Gleichrichters der Abb. 2 mit Ammoniak, nach dem Abpumpen des Ammoniaks und mehrständigem Spülen mit trockenem Stickstoff wurde die Kennlinie der Abb. 5 erhalten. Der noch in Spuren vorhandene Ammoniak ist, wie bekannt, als positives Ion adsorbiert¹². Er scheint die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand der physikalischen Absorption in den der Chemisorption zu erhöhen, indem das Ammoniakmolekül das Elektron vom Wassermolekül übernimmt und an den Halbleiter weiterleitet. Es wäre folgende Reaktion denkbar:



Da nach den neuesten Theorien der Katalyse¹³ die positiv bzw. negativ geladenen chemisorbierten Moleküle die aktivierte Übergangszustände für die Reaktionen am Katalysator darstellen, findet sich ein ähnlicher Mechanismus der Vergrößerung der Übergangswahrscheinlichkeit auch hier. Er ist als „Oberflächenverstärkung“ bekannt¹⁴. Der Verstärker, in (24) also NH_3 , beeinflußt weder die Form noch die Struktur des Katalysators (im vorliegenden Falle das Silicium), sondern schlägt sich in monomolekularer Schicht nieder.

Mit den Konstanten nach (22) und einer Übergangswahrscheinlichkeit $W_5 = 0,995$ ergibt sich die theoretische Kurve der Abb. 5. Der Sättigungsstrom liegt bei $J_\infty = 925 \mu\text{A}$. Bei der relativ großen Dicke der Adsorptionsschicht bei kleinen Spannungen und wegen des Channeleffektes kann natürlich auch nicht

¹² H. G. STATZ, G. A. DE MARS, L. DAVIS JR. u. A. ADAMS JR., Phys. Rev. **106**, 455 [1957].

¹³ K. HAUFFE, Semiconductor Surface Physics, hrsgeg. von KINGSTON, Philadelphia Press 1957, S. 259.

¹⁴ G. NATTA u. R. RIGAMONTI, im Handbuch der Katalyse von G. M. SCHWAB **5**, 434 u. 481 [1957].

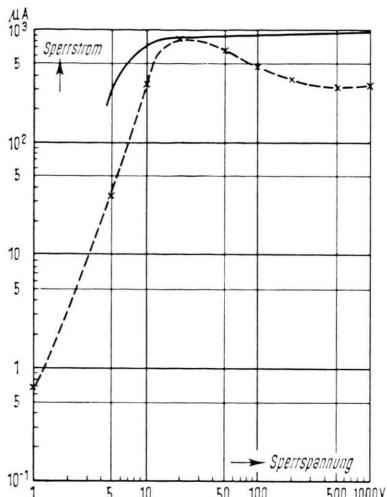


Abb. 5. Sperrkennlinie in doppeltlogarithmischer Darstellung des Gleichrichters der Abb. 2 in Stickstoff mit nahezu 100% relativer Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur, jedoch mit Ammoniakadsorptionsschicht. Theoretische Kurve mit der Übergangswahrscheinlichkeit $W = 0,995$.

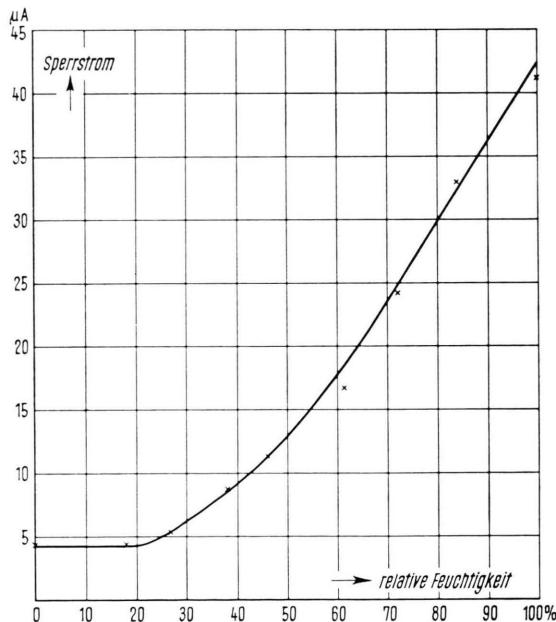


Abb. 6. Gemessener Sperrstrom des Gleichrichters der Abb. 2 als Funktion der relativen Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur in Stickstoff. Sperrspannung 1000 V.

erwartet werden, daß sich in diesem Bereich die Übergangswahrscheinlichkeit W_5 nicht ändert.

Die Abb. 6 und 7 stellen den gemessenen Sperrstrom als Funktion der relativen Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur dar, und zwar eines Gleichrichters mit normaler bzw. eines solchen mit hoher Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Bei dem letzteren stört die Er-

wärmung bei hohen Feuchtigkeitsgraden. Da nach Gl. (17) mit (18) der Leckstrom proportional Z ist, sind in Abb. 6 und 7 eigentlich Geraden durch den Nullpunkt zu erwarten. In Übereinstimmung mit

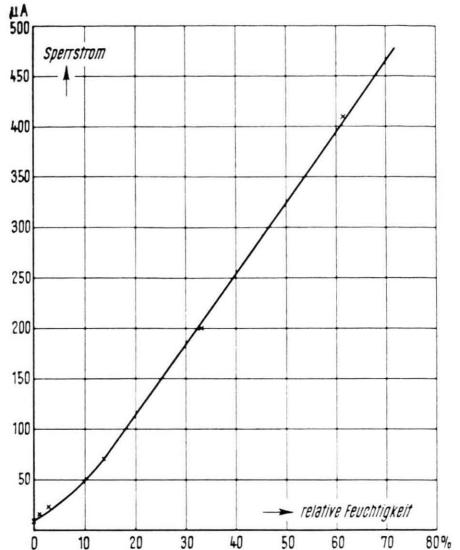


Abb. 7. Gemessener Sperrstrom des Gleichrichters mit unbekannt hoher Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Abb. 3 als Funktion der relativen Feuchtigkeit in Sauerstoff bei Zimmertemperatur. Sperrspannung 700 V.

diesen Messungen stehen die von LAW und MEIGS¹⁵. Es schneiden die Verlängerungen der Geraden die Abszisse rechts vom Nullpunkt. Zurückzuführen ist dies nach LAW¹⁰ darauf, daß die ersten adsorbierten Schichten unbeweglich sind, wie er aus Entropieuntersuchungen feststellen konnte.

Relaxationseffekte

Alle stationären Sperrstromwerte stellen sich erst nach einer gewissen Zeit ein. Die beim Übergang von hohen zu tiefen Sperrspannungswerten gemessenen Relaxationen gibt Abb. 8 wieder. Der Umschlag der Richtung der Relaxationseffekte wurde immer bei $10 \mu\text{A}$ gefunden, gleich bei welcher relativen Feuchtigkeit und unabhängig davon, ob normale oder hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit vorlag. Die unterhalb $10 \mu\text{A}$ festgestellten *gleichläufigen* Relaxationen sind in der Literatur bekannt und wurden z. B. von MÜLLER¹⁶ untersucht. Sie sind auf die Vergrößerung und Vertiefung des Channels mit zuneh-

¹⁵ J. T. LAW u. P. S. MEIGS, J. Appl. Phys. **26**, 1265 [1955].

¹⁶ S. MÜLLER, Z. Naturforschg. **12a**, 112 [1957].

mender Sperrspannung zurückzuführen, wie sie von STÄTZ¹² und Mitarb. beschrieben wurden. Die Oberflächenbedeckung mit Ionen nimmt in diesem Bereich mit wachsender Sperrspannung zu. Oberhalb

zeitlich abklingen. n_1 gibt die Konzentration zur Zeit $t=0$ an.

Hier wird klar, warum als Proportionalitätsfaktor $1/\tau$ gewählt wurde, denn τ ergibt sich als Lebensdauer der Ionen.

Beim Übergang von der Sperrspannung U_1 zu U_2 mit den entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen n_1 und n_2 folgt nach Gl. (16) und Berücksichtigung von (28) und (26)

$$I = e l (1 - W) \frac{1}{\tau} \left(\frac{r C}{B} - \int_0^r n_2 dx \right) \quad (29)$$

$$+ e l (1 - W) \frac{1}{\tau} \exp\{-t/\tau\} \int_0^r (n_2 - n_1) dx$$

oder mit I_1 dem Gleichgewichtswert bei U_1 und I_2 bei U_2

$$I = I_2 + (I_2 - I_1) \exp\{-t/\tau\}. \quad (30)$$

Abb. 8 stellt die für $\tau = 1,75 \text{ min} \approx 100 \text{ sec}$ (31)

berechneten und die gemessenen Relaxationseffekte für geringe Störungen dar. Man sieht, daß die Abstände $\Delta I = I_2 - I_1$ jeweils gleich sind, wie es Gl. (30) fordert.

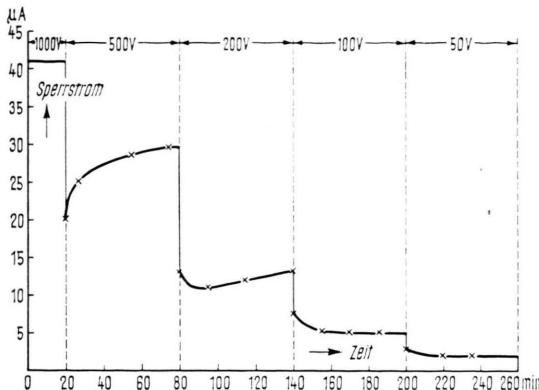


Abb. 8. Gemessene Relaxationeffekte bei Sperrspannungsänderung in Stickstoff mit nahezu 100% relativer Feuchtigkeit. Oberhalb etwa 10 μA gegenläufige, unterhalb gleichläufige Relaxationen. Gleichrichter mit normaler Feuchtigkeitsempfindlichkeit (Abb. 2).

10 μA treten jedoch *gegenläufige* Relaxationseffekte auf. Ihre Ursache ist nach Gl. (15) darin zu suchen, daß die Bedeckung mit Ionen wegen der Ionenwanderung mit wachsender Spannung wieder abnimmt. Den höchsten stationären Bedeckungsgrad an Ionen hat die Oberfläche demnach am Umschlagspunkt der Relaxationseffekte, also bei einem Sperrstrom von ca. 10 μA .

Wird Gl. (1) durch e dividiert,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = (\alpha Z + \frac{n}{\tau}) W - \frac{n}{\tau} - \text{div} \frac{i}{e}, \quad (25)$$

so stellt der Summand $[\alpha Z + (n/\tau)] W$ die Erzeugungs- und n/τ die Vernichtungsrate der Ionen dar. Nimmt man nun eine *geringe* Störung n^* vom Gleichgewichtswert n_2 an

$$n^*(t) = n(t) - n_2, \quad (26)$$

so wird die Störkonzentration $n^*(t)$ analog zu Vorgängen im Halbleiterinnern¹⁷ nach der Gleichung

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = -n^*/\tau \quad (27)$$

mit der Lösung

$$n^* = (n_1 - n_2) \exp\{-t/\tau\} \quad (28)$$

¹⁷ A. HOFFMANN, in Halbleiterprobleme II, herausgegeben von W. SCHOTTKY, Verlag Vieweg, Braunschweig 1955, S. 109.

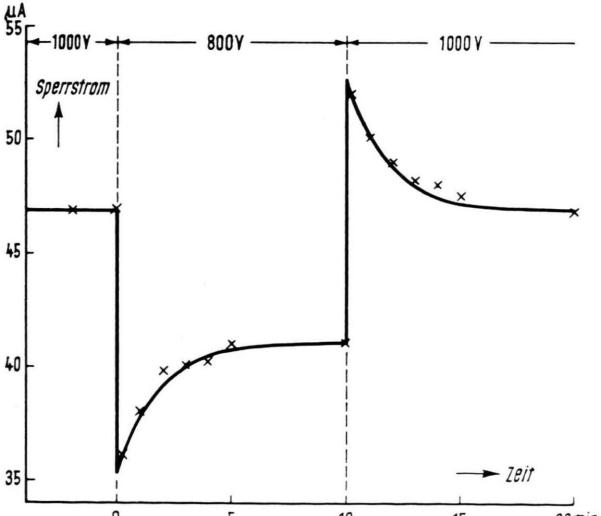


Abb. 9. Mit einer Lebensdauer der Ionen $\tau = 1,75$ Minuten berechnete Relaxationseffekte bei Sperrspannungsänderung und Meßwerte in Stickstoff mit nahezu 100% relativer Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur im Strombereich der Ionenwanderung. Gleichrichter mit normaler Feuchtigkeitsempfindlichkeit (Abb. 2).

Im Stromsättigungsbereich der Abb. 3 sind nach (30) keine Relaxationseffekte zu erwarten, wenn die erzeugte Wärme sofort abgeführt werden würde.

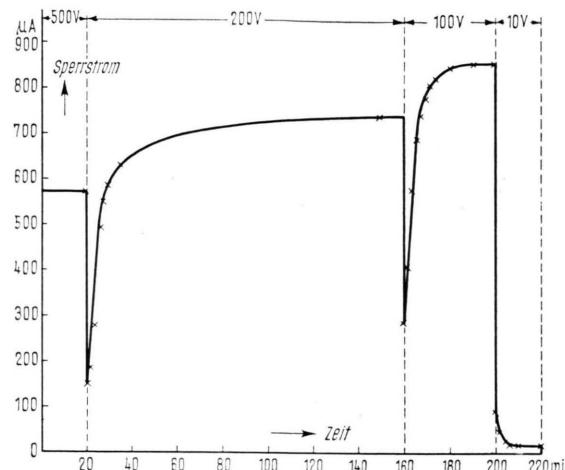


Abb. 10. Relaxationseffekte bei Sperrspannungänderung in feuchtem Sauerstoff mit nahezu 100% relativer Feuchtigkeit. Meßwerte von Gleichrichtern mit hoher Feuchtigkeitsempfindlichkeit (Abb. 3).

Da aber mit höheren Temperaturen der Bedeckungsgrad abnimmt, ergeben sich bei dem Gleichrichter der Abb. 3 die Relaxationseffekte, wie sie in Abb. 10 dargestellt sind. Es zeigt sich beim Vergleich der Abb. 8 und 10, daß sich die Lebensdauer der Ionen durch eine gesteigerte Feuchtigkeitsempfindlichkeit nicht wesentlich ändert.

Für die Spannung Null und für kleine Spannungen kann Gl. (15) nicht mehr gelten. Dies folgt 1. wegen des Channeleffektes und des damit verbundenen Umschlages der Relaxationseffekte und 2. wegen der sicher erfolgenden Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit W , wenn die Adsorptionsschicht zu dick wird.

Beim erstmaligen Einschalten einer hohen Spannung (z. B. 1000 V) aus dem spannungslosen Gleichgewichtszustand ergeben sich Unterschiede zwischen dem anodisch oxydierten und dem nicht anodisch oxydierten Gleichrichter, wie die Abb. 11 und 12 zeigen. Im spannungslosen Gleichgewichtszustand nimmt demnach die Bedeckung mit *beweglichen* Ionen mit stärkerer Oxydschicht ab. Wahrscheinlich sitzen in der Oxydschicht unbewegliche Wasserionen. Abb. 13 gibt eine schematische Darstellung der Gesamtkonzentration der Ionen als Funktion der Spannung. Die Gesamtkonzentration im spannungslosen Gleichgewichtszustand liegt oberhalb der Konzentration der unbeweglichen Ionen bei den nicht anodisch oxydierten Gleichrichtern und unterhalb der Konzentration bei den anodisch oxydierten Gleichrichtern (vielleicht auch sehr knapp darüber).

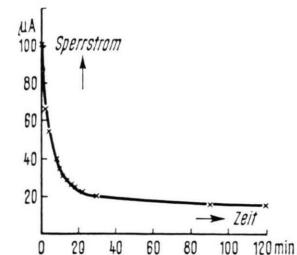


Abb. 11. Gleichrichter mit *dünner* Oxydschicht (nicht anodisch oxydiert). Gemessener Abfall des Sperrstromes nach dem erstmaligen Einschalten von 1000 V Spannung aus dem stationären spannungslosen Zustand. Stickstoff mit ca. 80% relativer Feuchtigkeit.

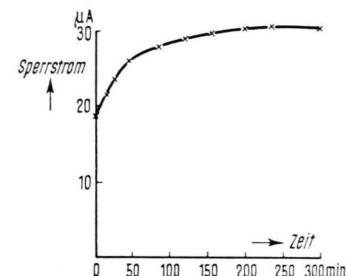


Abb. 12. Gleichrichter mit *dicker* Oxydschicht (anodisch oxydiert). Gemessener Anstieg des Sperrstromes nach dem erstmaligen Einschalten von 1000 V Spannung aus dem spannungslosen Gleichgewichtszustand. Stickstoff mit ca. 80% relativer Feuchtigkeit.

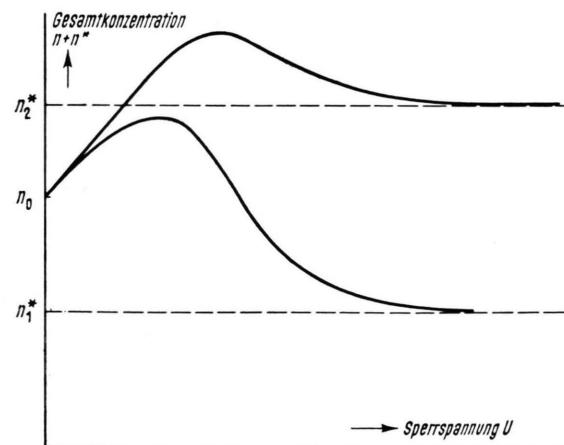


Abb. 13. Schematische Darstellung der stationären Gesamtkonzentration. n_0 = Gesamtkonzentration im stationären spannungslosen Zustand. n = Konzentration der *beweglichen* Ionen. n_1^* = Konzentration der unbeweglichen Ionen bei einem Gleichrichter mit *dünner* Oxydschicht, n_2^* bei einem Gleichrichter mit *dicker* Oxydschicht.

Berechnung der Konstante α und der Diffusionskonstante D

Für Z , die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auftreffenden Wassermoleküle, ergibt sich

$$Z = \frac{P}{V^2 \pi m k T}. \quad (32)$$

Mit dem Partialdruck des Wassers $P = 18,6$ Torr $= 2,21 \cdot 10^4$ dyn cm $^{-2}$, der Masse des Wassermoleküls $m = 2,99 \cdot 10^{-23}$ g, der Temperatur $T = 294$ °K und $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg Mol $^{-1}$ Grad $^{-1}$ folgt

$$Z = 0,8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}. \quad (33)$$

Da nach (22)

$$a b = e l r \alpha Z = 2,84 \cdot 10^6 \text{ cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-2} \quad (34)$$

ist, berechnet sich mit $l = 0,5$ cm und $r = 0,05$ cm die Wahrscheinlichkeit, daß ein auftreffendes Molekül physikalisch adsorbiert wird

$$\alpha = 3 \cdot 10^{-4}. \quad (35)$$

Ferner folgt aus

$$b = \frac{r^2 k T}{e \tau D} = 2,47 \text{ cm}^{1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1} \quad (36)$$

mit dem aus den Relaxationseffekten bestimmten

$\tau = 100$ sec der Diffusionskoeffizient

$$D = 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}. \quad (37)$$

Gleichrichter aus n-Silicium

Gleichrichter aus n-Silicium, also n s_n p-Gleichrichter, zeigen die beschriebenen Ionenwanderungseffekte nicht in feuchten Gasen, wohl aber in nitrosen Gasen. Wegen der hohen Lage des FERMI-Niveaus im Silicium ist die Übergangswahrscheinlichkeit W für positive Wasserionen sehr klein, groß dagegen für negative Ionen der nitrosen Gase. Hier könnte man sich vorstellen, daß Reaktionen wie



stattfinden. In nitrosen Gasen haben die Sperrkennlinien von n s_n p-Gleichrichtern Sättigungscharakter, und es treten die gleichen Relaxationseffekte wie in Abb. 8 auf.

Herrn Dipl.-Ing. E. NITSCHE und Herrn Dr. K. H. GEYER danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für Diskussionen. Herrn Dr. K. H. GEYER danke ich ferner für wertvolle Hinweise zur experimentellen Durchführung.

Transversaleffekte in Eisen-Silicium-Einkristallen

Von H.-E. SCHMIDT und T. HALPERN

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforsch. 15 a, 149—155 [1960]; eingegangen am 26. November 1959)

An Eisen-Silicium-Einkristallen aus rekristallisiertem technischem Transformatorenblech mit 4,36% Si wurden der elektrische Widerstand, die Thermokraft und die vier galvano- und thermomagnetischen Transversal-Effekte bei zwei verschiedenen Orientierungen gemessen. Ziel der Untersuchung war es, Auskunft über die Orientierungsabhängigkeit der Effekte zu erhalten sowie gewisse Voraussagen der Theorie der ferromagnetischen Transversaleffekte experimentell zu prüfen.

Grundlagen

In einem vom elektrischen Strom J_x durchflossenen para- oder diamagnetischen Leiter bildet sich unter dem Einfluß eines senkrecht zur Stromrichtung wirkenden Magnetfeldes H_z eine transversale Spannungs- und Temperaturdifferenz aus, die beide proportional zur magnetischen Feldstärke und zur Primärstromdichte sind (galvanomagnetische Effekte). Analoge Erscheinungen beobachtet man, wenn primär statt des elektrischen Stromes ein Wärmestrom durch die Probe fließt (thermomagnetische Effekte). Die vier Transversaleffekte sind durch folgende Größen charakterisiert:

$$E_y/J_x = R \cdot H_z, \quad R: \text{HALL-Koeffizient} \quad (1 \text{ a})$$

$$-\frac{\partial T/\partial y}{J_x} = P \cdot H_z, \quad P: \text{ETTINGHAUSEN-Koeffizient} \quad (1 \text{ b})$$

$$-\frac{E_y}{\partial T/\partial x} = Q \cdot H_z, \quad Q: \text{ETTINGHAUSEN-NERNST-Koeffizient} \quad (2 \text{ a})$$

$$\frac{\partial T/\partial y}{\partial T/\partial x} = S \cdot H_z, \quad S: \text{RIGHI-LEDUC-Koeffizient} \quad (2 \text{ b})$$