

Sättigungsströme in Siliciumelektroden

Von GOTTFRIED GREGER, Isny

Mitteilung der Standard Elektrik Lorenz AG, Baulementwerk SAF
(Z. Naturforschg. 16 a, 284—288 [1961]; eingegangen am 25. August 1960)

Es werden Sättigungsströme in Siliciumelektroden untersucht. Die Strom-Spannungs-Kennlinie für kathodisch gepolte p-Si-Elektroden ist von der Wahl des Elektrolyten abhängig und bewegt sich zwischen exponentiellem und linearem Verhalten. Die Temperaturabhängigkeit wurde für das lineare Verhalten näher analysiert. Es zeigte sich, daß ein reiner Diffusionsstrom nicht den Ergebnissen entspricht, sondern sehr tiefliegende Generationszentren (0,96 eV und 0,87 eV) die Träger liefern. Die Spannungsabhängigkeit dieser Niveaus deutet auf Oberflächenterme hin. Es läßt sich an der Oberfläche chemische Polarisation nachweisen, wahrscheinlich durch die Bildung von SiH. Es wird ferner kurz auf Ergebnisse der anodischen Oxydation eingegangen.

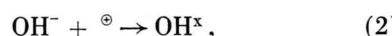
Verschiedentlich wurde bereits über Sättigungsströme in Germaniumelektroden berichtet¹. Diese Effekte sind vor allem dann zu beobachten, wenn die Diffusion der von der Elektrodenreaktion beanspruchten Ladungsträger zur Phasengrenzfläche Halbleiter-Elektrolyt geschwindigkeitsbestimmend wird. Das ist der Fall, wenn es sich um Minoritätssträger handelt. Im folgenden soll über Untersuchungen an Si-Elektroden berichtet werden.

Über das Verhalten von Si-Elektroden in NaOH bei kleinen Strombelastungen wurde bereits von SEIPT² berichtet. Hier sollen Untersuchungen über das Verhalten in verschiedenen Elektrolyten bei höheren Spannungen mitgeteilt werden. Die Polarisationseffekte können hierbei vernachlässigt werden.

Die untersuchten Reaktionen sind einerseits die kathodische Entladung von Wasserstoffionen, die von der Belieferung mit Elektronen abhängt:



und andererseits die anodische Reaktion:



für die die Zufuhr von Defektelektronen von Bedeutung ist.

Experimentelles

Die stationären Strom-Spannungs-Kurven wurden nach der üblichen Methode gegen eine gesättigte Kalomelektrode gemessen. Das Potential wurde entweder durch Kompensation oder mit einem hochohmigen Röhrenvoltmeter ermittelt. Die apparativen Einzelheiten können Abb. 1 entnommen werden. Die Siliciumelektroden bestehen aus quaderförmigen, orientiert nach (111)-Ebenen geschnittenen Einkristallstäbchen, die

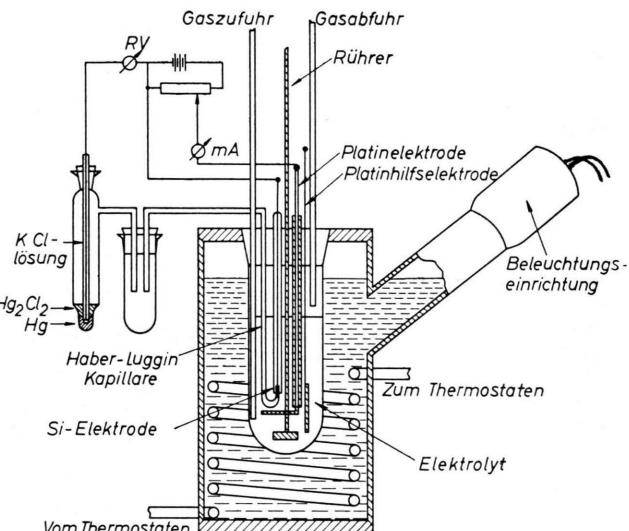


Abb. 1. Elektrolysezelle mit Meßvorrichtung.

— einseitig ohmisch kontaktiert — nach dem von BECK und GERISCHER³ angegebenen Verfahren in Araldit vergossen waren. Die Elektrolysezelle befand sich in einem Thermostaten. Als Elektrolyt wurden Lösungen verschiedener Normalität von NaOH, KOH, HCl und H₂SO₄ sowie ein Säuregemisch HNO₃ + CH₃COOH (1 : 1) und aqua dest. benutzt.

Ergebnisse

1. p - Silicium

1.1. Spannungsabhängigkeit des Stromes

Kathodisch gepolte Siliciumelektroden in NaOH zeigen keine ausgesprochenen Sättigungsströme, obwohl die Zuführung von Elektronen als Minoritätssträger für die Entladung der Wasserstoffionen an

¹ J. B. FLYNN, J. Electrochem. Soc. 105, 715 [1958]; dort weitere Literatur.

² M. SEIPT, Z. Naturforschg. 14 a, 926 [1959].

³ F. BECK u. H. GERISCHER, Z. Elektrochem. 63, 500 [1959].



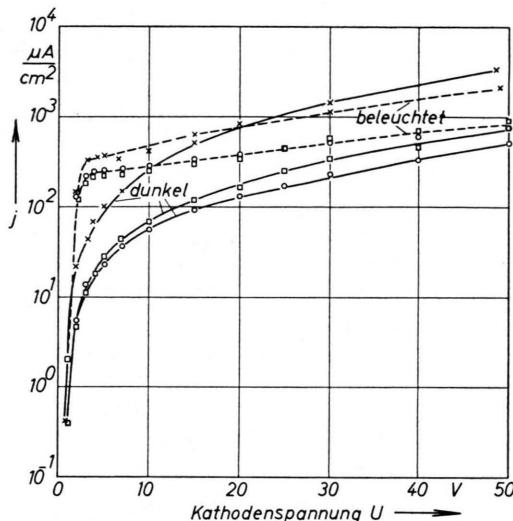


Abb. 2. Stationäre Strom-Spannungs-Kurve an p-leitendem Silicium ($250 \Omega \text{ cm}$) in NaOH bei kathodischer Belastung.
 ● 0,01-n. NaOH , □ 0,05-n. NaOH , × 0,3-n. NaOH ;
 NaNO_3 als Zusatzelektrolyt, Gesamt molarität 1.

der Elektrode notwendig ist (Abb. 2). Es besteht vielmehr ein Bereich, in dem der Strom exponentiell mit der angelegten Elektrolysespannung ansteigt:

$$I = A \cdot e^{-\alpha U}, \quad (U < 0).$$

I ist die Stromdichte, $-U$ die kathodisch angelegte Spannung, A ist eine Konstante, in die wahrscheinlich die Trägerkonzentration eingeht, da bei Belichtung, also bei Generation zusätzlicher Elektronen-Defektelektronenpaare, häufig eine parallele Verschiebung der logarithmisch aufgetragenen Kurven zu beobachten ist. Der Faktor α ist temperaturabhängig. Er liegt bei Zimmertemperatur zwischen 0,026 bis 0,038 und steigt bei 50°C bis zu Werten um 0,04 an. Bei Dunkelheit treten öfter Abweichungen von der Beziehung auf, ebenso wenn Säuren als Elektrolyt verwendet werden. Bei Verwendung von destilliertem Wasser wird der Anstieg des Stromes linear. Für diesen Fall untersuchten wir die Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinien (Abb. 3)⁴. Um einen Spannungsabfall in der Elektrode durch den Bahnwiderstand zu vermeiden, wählten wir sehr niederohmiges Material ($0,12 \Omega \text{ cm}$).

Dieses Fehlen eines Sättigungsverlaufes lässt sich

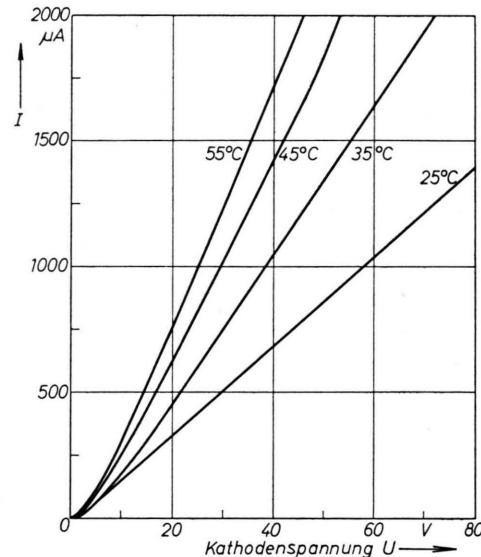


Abb. 3. Stationäre Strom-Spannungs-Kurve an p-leitendem Silicium ($0,12 \Omega \text{ cm}$) in destilliertem H_2O bei kathodischer Belastung in Abhängigkeit von der Temperatur (Elektrodenfläche = $0,25 \text{ cm}^2$).

aus dem gleichen Verhalten eines in Sperrichtung gepolten p-n-Überganges an Silicium verstehen. Beim Silicium sind im Gegensatz zu Germanium Generationszentren für Träger wirksam, die in dem Maße, wie sie bei steigender Sperrspannung in die sich ausdehnende Raumladungsschicht einbezogen werden, einen zusätzlichen Beitrag zum Sperrstrom liefern⁵. Durch einen ähnlichen Mechanismus könnte auch bei der elektrolytischen Zelle mit Si-Kathode zusätzliche Generation von Elektronen den Sättigungscharakter überdecken. Man kann offenbar zu Aussagen über die Niveaus der wirksamen Generationszentren kommen, wenn man die Temperaturabhängigkeit des Stromes bei vorgegebenen Spannungen untersucht. Würde es sich um Sättigungsströme als reine Diffusionsströme im Sinne der Theorie der p-n-Übergänge handeln, müsste für diese eine Proportionalität

$$I \sim N_V N_L \cdot \exp\{-E_g/kT\}$$

bestehen⁶. E_g ist die Bandlücke, k die BOLTZMANN-Konstante. N_V und N_L sind die Zustandsdichten an der Kante des Valenz- und des Leitfähigkeitsbandes. Sie variieren mit der Temperatur bekanntlich mit $T^{3/2}$. Die Bandlücke zeigt die Abhängigkeit

$$E_g = E_0 - \beta T.$$

Tragen wir also $\ln I/T^3$ gegen $1/T$ auf, so müssen wir als Steigung $-E_g/k$ erhalten. Für kathodische

⁴ Zur Untersuchung des Temperaturverhaltens der Ströme wurden Meßergebnisse in alkalischen Elektrolyten und in Säuren nicht herangezogen, da sich hier zeitliche Veränderungen der Elektrode bemerkbar machen.

⁵ H. KLEINKNECHT u. K. SEILER, Z. Phys. **139**, 599 [1954].

⁶ E. M. PELL, J. Appl. Phys. **26**, 658 [1955].

Vorspannungen von 10 und 20 V liegen die Werte der Stromdichten bei verschiedenen Temperaturen nur angenähert auf Geraden, aus deren Steigung Werte für E_g' ermittelt werden können:

$$E'_{g, 10 \text{ V}} \approx 0,12 \text{ eV}; \quad E'_{g, 20 \text{ V}} \approx 0,22 \text{ eV}.$$

Es kann sich also bei den Strömen um keine reinen Diffusionsströme handeln.

Aus Untersuchungen von in Sperrichtung gepolten p-n-Übergängen in Silicium ist bekannt, daß in dem sehr hohen Feld der Sperrsicht Ladungsträger aus Generationszentren innerhalb der Bandlücke freigemacht werden können. Wie von PELL⁶ abgeleitet wurde, ist in diesem Falle eine Proportionalität

$$I \sim N_{V(L)} \cdot \exp\{(-E_g + E_T)/kT\} \text{ zu erwarten.}$$

ln $I/T^{3/2}$ gegen $1/T$ aufgetragen, sollte als Steigung demnach $(-E_g + E_T)/k$ ergeben. Ermitteln wir diesen Zusammenhang für die kathodische Belastung bei 10 und 20 V, so liegen die Meßpunkte bei der obigen logarithmischen Auftragung auf einer Geraden

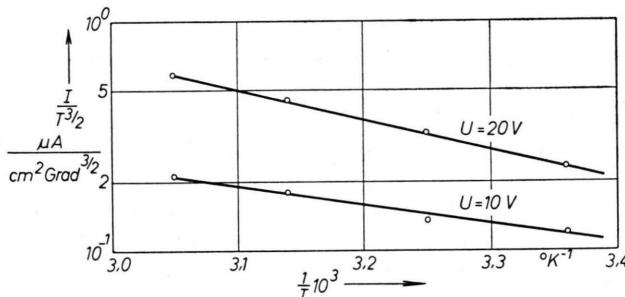


Abb. 4. Abhängigkeit $I/T^{3/2}$ von $1/T$ für eine kathodisch gepolte p-Siliciumelektrode ($0,12 \Omega \text{ cm}$) bei konstant gehaltener Spannung in H_2O als Elektrolyten.

den (Abb. 4). Die Auswertung ergibt für $E_g = 1,12 \text{ eV}$:

$$E_{T, 10 \text{ V}} = 0,96 \text{ eV} \quad \text{und} \quad E_{T, 20 \text{ V}} = 0,87 \text{ eV}.$$

Für die Zunahme der Ströme bei Temperaturerhöhung sind also sehr tiefliegende Terme verantwortlich. Vorausgesetzt ist dabei, daß tatsächlich eine in Sperrichtung gepolte Inversionsrandschicht besteht. Auffallend ist, daß die Termlage durch die angelegte Spannung beeinflußt werden kann. Möglicherweise erfassen wir hier gar keinen Volumeneffekt, sondern Beiträge von Oberflächenzuständen. Dafür sprechen die verschiedenen Gesetzmäßigkeiten für den Sperrstrom bei unterschiedlichen Elektrolyten und die Beobachtung, daß die kathodischen

Ströme durch die Gasbespülung der Elektroden beeinflußt werden können. Die dabei angelegten Spannungen liegen so hoch, daß Potentialänderungen der Elektrode bei Änderung der Gasbedeckung vernachlässigbar sind⁷.

1.2. Zeitabhängige Elektrodenprozesse

Unterbricht man nach einer beliebigen Elektrolysedauer den Strom und entlädt die infolge der Ladungsverteilung an der Phasengrenzfläche als Kondensator wirkende Halbleiterelektrode über eine Hilfselektrode aus Platin, so kann ein Entladestrom über einen dazwischengeschalteten Flußmesser über Zeiten von 10 bis 20 min verfolgt werden. Dabei zeigt es sich, daß bei fest vorgegebener Elektrolysespannung (in Abb. 5 z. B. 5 V) die gesamte während der Entladung transportierte Ladungsmenge der vorhergehenden Elektrolysedauer proportional ist (Abb. 5). Eine merkliche Wasserstoffentwicklung

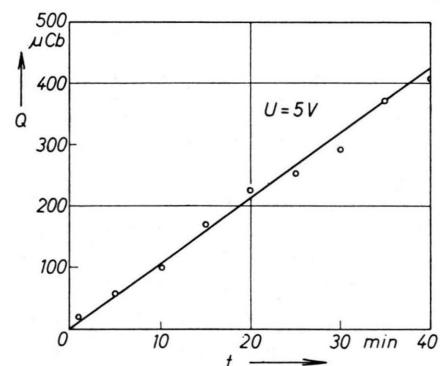
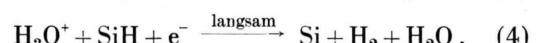
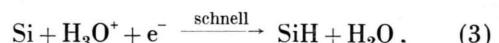


Abb. 5. Abhängigkeit der abgegebenen Ladungsmenge von der kathodischen Belastungszeit bei der Entladung über eine Hilfselektrode.

ist bei der Elektrolyse nicht zu beobachten. Das alles deutet auf eine Deckschichtbildung auf der Elektrodenoberfläche hin. Die Reaktion könnte nach dem bereits für Germanium von ERDÉLYI und GREEN⁸ angegebenen Schema verlaufen:



Aus diesen Reaktionsgleichungen ersieht man, daß die Elektronenzufuhr bestimmt dafür ist, in wel-

⁷ Wie durch Versuche festgestellt wurde, treten Änderungen des Ruhepotentials lediglich bis zur Größe von etwa 500 mV auf.

⁸ V. R. ERDÉLYI u. M. GREEN, Nature, Lond. **182**, 1592 [1958].

chem Umfang es zur Aufnahme von Wasserstoff in eine Oberflächenschicht des Siliciums kommen könnte. Das Fehlen einer Wasserstoffentwicklung und verschiedene von uns beobachtete Gesetzmäßigkeiten der Strom-Spannungs-Kennlinie können so erklärt werden. Mit zunehmender Dicke kann die Reaktionsschicht, wenn sie hochohmig ist, einen Teil des Spannungsabfalls aufnehmen. Diese Vermutung wird durch das Experiment bestätigt. Wählen wir als Elektrolyten das Säuregemisch $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HNO}_3$ (1 : 1), so finden wir, daß der Strom bei kathodischer Polung und potentiostatischer Schaltung merklich abfällt (Abb. 6), wie wir es auch bei der später zu diskutierenden anodischen Deckschichtbildung an treffen.

Kommen wir kurz noch einmal auf alkalische Elektrolyte zurück. Vergleicht man die Ruhepotentiale – gemessen gegen die Kalomelektrode –,

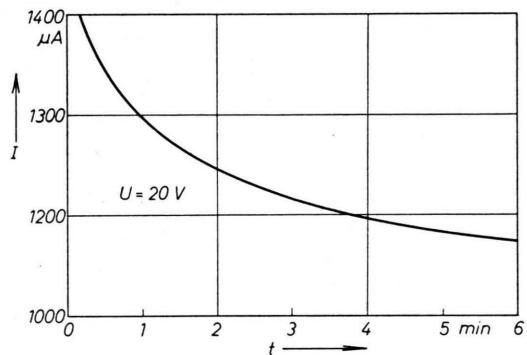


Abb. 6. Potentiostatischer Stromabfall bei kathodischer Polung von p-Silicium (500 Ω cm) in $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$, 1 : 1 (N_2 -Spülung, 25 °C, Elektrodenfläche 0,25 cm^2).
 $I = I_0(t/t_0)^{-0,0566}$, wo $I_0 = 1797 \mu\text{A}$, $t_0 = 1 \text{ min}$.

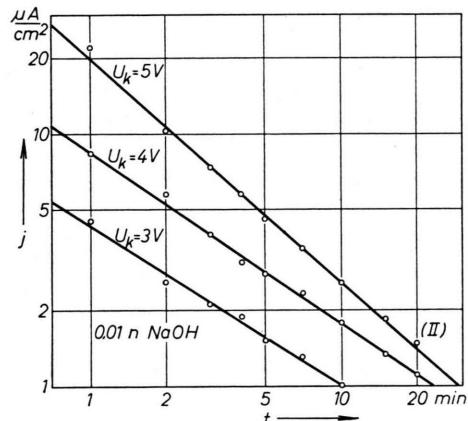


Abb. 7. Potentiostatischer Stromabfall bei anodischer Oxydation von p-Silicium in $0,01 \text{ n}$. NaOH-Lösung.

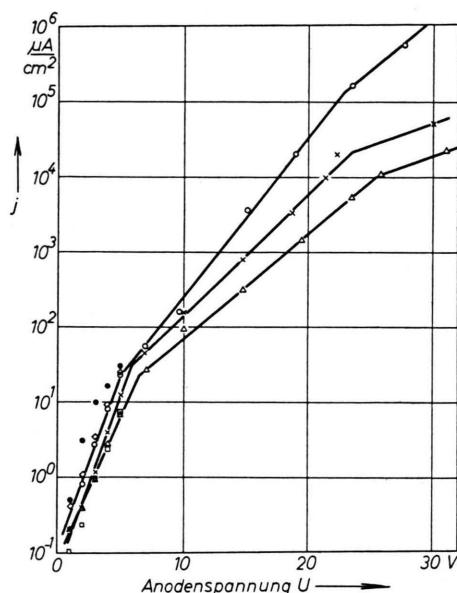


Abb. 8. Stationäre Strom-Spannungs-Kurve an p-leitendem Silicium (250 Ω cm) bei anodischer Oxydation in NaOH. $\square 0,001 \text{ n}$, $\times 0,05 \text{ n}$, $\triangle 0,01 \text{ n}$, $\circ 0,3 \text{ n}$, $\langle \rangle 0,5 \text{ n}$, $\bullet 0,1 \text{ n}$. NaNO_3 als Zusatzelektrolyt, Gesamt molalität 1.

so liegen die Werte für die zuvor kathodisch belastete Elektrode bei größeren negativen Spannungen als für die unbelastete. Es zeigt z. B. eine 10 min lang mit 10 V kathodisch belastete Siliciumelektrode in $0,01 \text{ n}$. NaOH bei 23 °C ein Ruhepotential von

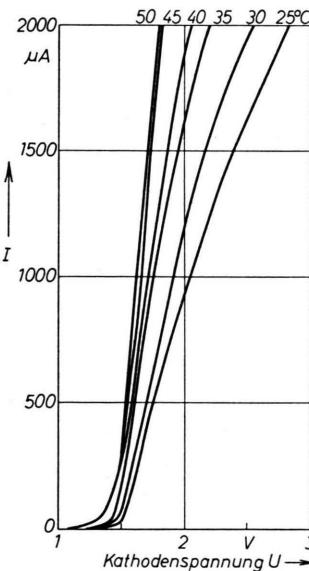


Abb. 9. $I-U$ -Kennlinie einer n-leitenden Si-Elektrode (11 Ω cm) in 1 n . NaOH, in Abhängigkeit von der Temperatur bei kathodischer Belastung (H_2 eingeleitet, nicht beleuchtet, Elektrodenfläche = $0,25 \text{ cm}^2$).

– 1 V. Dieser Wert fällt in 15 bis 20 min auf – 550 mV ab, dem Potential der unbelasteten Elektrode. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Reaktion (4): Der SiH-Film auf der Elektrode wird unter Abspaltung von H^+ -Ionen zersetzt und die Elektrode lädt sich negativ auf.

Für die anodische Polung der p-Halbleiterelektrode ist auch im Idealfall kein Sättigungsstrom zu erwarten, da die Defektelektronen als Majoritätsträger den Stromtransport bewältigen. Es tritt jedoch anodische Oxydation ein. Bei potentiostatischen Einschaltkurven verläuft der Stromabfall in doppelt-logarithmischer Auftragung linear (Abb. 7). Die Steigung ist von der Formierspannung abhängig. Die nach genügend langer Formierzeit erreichten Reststromstärken sind für verschiedene Elektrolytkonzentrationen in Abhängigkeit von der Formierspannung in Abb. 8 aufgetragen. Man ersieht daraus, daß diese Oxydbildung kein einfacher Vorgang ist, sondern vielleicht stufenweise erfolgt. Bei genügend

hohen Laugenkonzentrationen dominiert die Auflösung der Oxydschicht über die Oxydation und es können sich keine Oxydfilme ausbilden.

2. n-leitendes Silicium

Sättigungsströme sind für n-leitende Silicium-elektroden nur bei anodischer Polung zu erwarten. Wie eben diskutiert wurde, ist durch die Deckschicht eine Reststromstärke festgelegt, die wesentlich kleiner ist als die zu erwartenden Sättigungsströme. Letztere können also nicht erfaßt werden. Anders liegen die Verhältnisse jedoch bei kathodischer Belastung. Wie aus Abb. 9 zu ersehen ist, steigen die Stromdichten sehr stark an, da die zur Entladung der Wasserstoffionen benötigten Elektronen Majoritätsträger sind.

Herrn Dr. LAUCKNER danke ich für seine zahlreichen Anregungen und wertvollen Diskussionen, Herrn BEYER und Herrn KATZMEIER für die Durchführung von Messungen.

Die Untersuchung energetischer Inhomogenitäten der Oberfläche am System Platin-Kalium

Von HASSO MOESTA

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. 16 a, 288–301 [1961]; eingegangen am 31. Mai 1960)

Es wird eine Methode geschildert, die es gestattet, aus der Kombination eines Desorptionsversuches mit rasch steigender Temperatur (Flash-Versuch) und eines Versuches mit abwechselnder Ad- und Desorption von Kalium auf Platin eine Reihe von Aktivierungsenergien für die Ionen-desorption zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigen, daß an metallischem Platin eine Hemmung für den Elektronenübergang vom Adsorbat zum Adsorbens vorliegt. Diese Ergebnisse werden insbesondere im Zusammenhang mit der Frage der Rolle von Oberflächenzuständen bei der Adsorption diskutiert. Im Anhang wird eine Beobachtung von IVANOV und BALANDIN mit den aus der vorliegenden Arbeit gegebenen Möglichkeiten nachgeprüft und bestätigt.

Die Ionenbildung von Alkalimetallen an einer Metalloberfläche hängt wesentlich von der Differenz zwischen der Elektronenaustrittsarbeit des Metall- und der Ionisierungsarbeit des adsorbierten Atoms ab¹. Bei den viel untersuchten Systemen mit Wolfram einerseits und einem der schwereren Alkalimetalle andererseits ist die Ionenausbeute entsprechend der Differenz dieser beiden Energien von einigen Zehntel Elektronenvolt in der Tat sehr nahe bei eins gelegen². Es hat deshalb zunächst überrascht, daß im System Platin –

Kalium die Ionenausbeute sehr viel kleiner ist, obwohl hier der Unterschied der beiden Energien recht genau 1 eV beträgt^{2, 3}.

In einer früheren Arbeit⁴ war in diesem Zusammenhang der Einfluß elektronegativer Gase auf die Ionenemission eines in einer Kalium-Dampfatmosphäre glühenden Platindrahtes untersucht worden, ferner wurde bei hohen Kaliumdampfdrucken eine Erniedrigung der Ionenausbeute mit steigender Drahttemperatur gefunden. Dies, zusammen mit

¹ Zusammenfassung älterer Arbeiten, siehe bei J. A. BECKER, Advances in Catalyses VII, Academic Press, New York 1955.

² SH. DATZ u. E. H. TAYLOR, J. Chem. Phys. 25, 389 [1956].

³ H. MAYER, Z. Phys. 105, 725 [1937].

⁴ H. MOESTA, Z. Elektrochem. 61, 1235 [1957].