

tet, eine Situation hervorbringt, die dem Fall von PAULI und KÄLLÉN entspricht. In diesem Falle können die Schwierigkeiten mit der Wahrscheinlichkeitsinterpretation nur nach dem von BOGOLJUBOW angegebenen Verfahren vermieden werden, das aber dann auch die diskreten Zustände als physikalische Zustände beseitigt. Es ist uns nicht gelungen, eine andere Wechselwirkung anzugeben, die auch „physi-

kalisch“ gebundene Zustände erzeugt. Wir konnten nicht entscheiden, ob dies an den speziellen untersuchten Ansätzen oder an allgemeinen Eigenschaften des LEE-Modelles liegt.

Herrn Prof. W. HEISENBERG danke ich herzlich für zahlreiche anregende Diskussionen und Herrn Prof. L. BIERMANN für die Erlaubnis zur Benutzung der elektronischen Rechenmaschine G 2.

## Zum Kontaktproblem an CdS-Einkristallen

Von K. W. BÖER \* und K. LUBITZ

Aus dem IV. Physikalischen Institut der Humboldt-Universität Berlin  
und dem Physikalisch-Technischen Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin  
(Z. Naturforsch. 17 a, 397—405 [1962]; eingegangen am 8. Dezember 1961)

*Herrn Prof. Dr. J. JAUMANN zum 60. Geburtstag gewidmet*

Es werden Gold-, Indium-, Gallium-, Aluminium- und Kadmiumkontakte, die im Hochvakuum auf CdS-Einkristalle bei verschiedenen Temperaturen aufgedampft wurden, mit Hilfe von Potentialsondenabstastungen, Strom-Spannungscharakteristiken, elektro-optischen Effekten und Rauschmessungen untersucht. Die Herstellung von sperrschichtfreien, temperaturbeständigen Al-Kontakten wird beschrieben. Der Einfluß von Kristallinhomogenitäten wird diskutiert.

Aus dem meßbaren Strom sind Rückschlüsse auf die physikalisch interessante Leitfähigkeit nur dann möglich, wenn in dem zu untersuchenden Kristallteil die räumliche Verteilung von Feld- und Stromdichte bekannt ist. Durch geometrisch einfache Formgebung des Kristalls mit seinen Elektroden, durch Auswahl von Kristallen mit räumlich homogener Leitfähigkeit sowie durch Verwendung von sperrschichtfreien Kontakten kann dieses Problem auf ein einfaches geometrisches zurückgeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll der dritten Voraussetzung, der Erzeugung sperrschichtfreier Kontakte, das Hauptinteresse gewidmet sein. Der Einfluß, den Überschußbandschichten auf den Strom ausüben, kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Nur bei sehr kleinen Elektrodenabständen (an CdS weniger als  $50\ \mu$ ) kann dieser Einfluß bemerkbar werden, dann ist nämlich bereits ein beträchtlicher Bruchteil des Kristallgebietes zwischen dem Elektroden Randschichtenbereich; die Elektronenkonzentration im Kristall wird dann also nicht allein durch die kristallinneren Erscheinungen bestimmt, sondern hängt zu einem wesentlichen Teil von den Kontakt-

bedingungen ab. Ist der Abstand zwischen den Elektroden jedoch größer, so kann der Einfluß dieses Gebietes erhöhter Leitfähigkeit gegenüber dem übrigen Kristallvolumen vernachlässigt werden (vgl. Anm. <sup>1</sup>).

Dagegen schaffen bekanntlich Verarmungsrandschichten vor den Elektroden hochohmige Bereiche, deren Widerstand von der angelegten Spannung abhängt und die dadurch den Strom durch den Kristall in komplizierter Weise steuern. Bei sonst homogenen Kristallen <sup>2,3</sup> gelingt es häufig, durch Anbringung zweier Potentialsonden die Leitfähigkeit aus dem fließenden Strom und der zwischen diesen Potentialsonden herrschenden Potentialdifferenz zu errechnen (vgl. Anm. <sup>4</sup>).

Diese Potentialsondenmethode hat jedoch den Nachteil, daß sie bei der Untersuchung kinetischer Erscheinungen i. allg. versagt. Solange sich Raumladungen verändern, ist der Strom nicht divergenzfrei; außerdem ist bei hochohmigen Kristallen die Zeitkonstante der Potentialsondenmeßanordnung meist erheblich größer als die der zu messenden Vorgänge. So ist man insbesondere bei der Messung

\* Jetzt Department of Physics, New York University, New York.

<sup>1</sup> F. STÜCKMANN, Koll. inhomog. Felder fest. Dielektr., Abh. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin 1960, S. 13.

<sup>2</sup> J. POPPE, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin 1954; Arbeitstagung f. Festkörperphysik II (Dresden), Akademie-Verlag, Berlin 1954, S. 14.

<sup>3</sup> R. W. SMITH, RCA-Rev. 12, 350 [1951].

<sup>4</sup> K. W. BÖER, Ann. Phys., Lpz. 10, 20 [1952].



nichtstationärer Ströme gezwungen, sperrschichtfreie Kontakte zu verwenden. Mit der Herstellung und Prüfung solcher Kontakte soll sich diese Arbeit befassen.

## 1. Über bisher bekannte Methoden zur sperrschichtfreien Kontaktierung

VON BUTTLER UND MUSCHEID<sup>5</sup> wurde eine Methode beschrieben, auf CdS-Einkristalle sperrschichtfreie Kontakte aufzubringen, indem die Kristalle vor der Aufdampfung eines beliebigen Metalls einer Niederdruckgasentladung ausgesetzt wurden. FASSBENDER<sup>6</sup> hat diese Methode näher untersucht und gezeigt, daß sehr wahrscheinlich durch die Gasentladung eine Störung oberflächennaher Schichten erfolgt und dadurch Donatoren gebildet werden, die eine Auffüllung einer ohne Vorbehandlung entstehenden Verarmungsrandschicht bewirken (vgl. auch Anm. 7).

Werden die Kristalle jedoch beim oder nach dem Bedampfen erheblich über Zimmertemperatur erwärmt bzw. bei Zimmertemperatur längere Zeit stehengelassen, so bilden sich die Verarmungsrandschichten wieder, die Gitterstörungen heilen offenbar aus. Es ist bislang nicht gelungen, auf diese Art Kontakte herzustellen, die auch nach einer Temperung über 150 °C sperrfrei bleiben.

ROSE und SMITH<sup>8,9</sup> haben vorgeschlagen, Indium oder Gallium als Kontaktmetalle zu verwenden (vgl. auch Anm. 10, 11), die in das CdS eindiffundieren und dann als Donator wirken<sup>12</sup>. Jedoch gestatten auch diese Metalle keine temperaturbeständige Kontaktierung, da bereits bei 50 °C eine merkliche Diffusion in das Kristallinnere einsetzt. Infolge der damit verbundenen Dotierung nimmt die Leitfähigkeit erheblich (bis auf etwa  $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) ab. Auch eine von SIHOONEN und BOYD<sup>13</sup> vorgeschlagene Methode, bei der eine sehr kurzzeitige Temperaturbehandlung (durch eine Kondensatorentladung erzeugt) einen sperrschichtfreien Kontakt einer aufgedrückten Metallspitze liefert, ist wenig befriedigend, da abgesehen von einer in jener Arbeit vor-

geschlagenen großflächigen Gegenelektrode aus Indium, die bei höheren Temperaturen zu den schon oben beschriebenen Störungen führt, die Geometrie der Anordnung eine zuverlässige Leitfähigkeitsbestimmung nicht zuläßt.

## 2. Experimentelle Methoden zur „Güte“-beurteilung von Elektroden

Es besteht der Wunsch, großflächige, homogene, sperrschichtfreie, temperaturbeständige Kontakte zu schaffen. Dabei ist unter großflächig zu verstehen, daß der Durchmesser der Kontaktfläche mindestens von der Größenordnung des Elektrodenabstandes sein sollte, um eine einfache geometrische Abschätzung des Feld- und Stromverlaufes zu ermöglichen. Die Forderung nach Homogenität bedeutet, daß auf der gesamten Kontaktfläche etwa gleiche Verhältnisse herrschen, also nicht nur an wenigen Bereichen der Kontaktfläche Strompässe bestehen.

Eine Kontrolle dieser Eigenschaften ist durch die folgenden Meßmethoden möglich:

a) Eine Strom-Spannungskennlinie liefert insbesondere im Bereich kleiner angelegter Spannungen ( $100 \mu\text{V} < U < 1 \text{ V}$ ) erste Hinweise<sup>14</sup>. Das Fehlen einer Photo-EMK bei homogener optischer Anregung (bei sorgfältiger Vermeidung von Grundgitterlicht) und eine polungsunabhängige Ohmsche Charakteristik in diesem Spannungsbereich deuten auf die Existenz sperrschichtfreier Elektrodenbereiche.

b) Das *Rauschen* bei niedrigen Frequenzen ( $1 < \nu < 10 \text{ kHz}$ ) ist ein weiteres, recht empfindliches Merkmal, insbesondere auch für inhomogene Elektroden, die sperrschichtbehaftete Teile enthalten. Sobald die Kristalle auch bei höheren angelegten Spannungen (bis  $U \approx 1/100 U_{\text{Durchschlag}}$ ) kein Kontaktschichtrauschen zeigen, kann auf sperrschichtfreie homogene Kontakte geschlossen werden.

c) *Elektro-optische Effekte*<sup>15-18</sup> ermöglichen eine besonders bequeme und für viele Fälle ausreichende Kontrolle der Eigenschaften der Kontakte. Zu diesem Zweck müssen die Kontakte lichtdurchlässig (10 bis

<sup>5</sup> W. BUTTLER u. W. MUSCHEID, Ann. Phys., Lpz. **14**, 215 [1954] u. **15**, 82 [1954].

<sup>6</sup> J. FASSBENDER, Z. Phys. **145**, 310 [1953].

<sup>7</sup> R. A. GREINER, R. F. MILLER u. R. C. RETHERFORD, J. Appl. Phys. **28**, 1358 [1957].

<sup>8</sup> R. W. SMITH u. A. ROSE, Phys. Rev. **92**, 857 [1953].

<sup>9</sup> R. W. SMITH, Phys. Rev. **97**, 1525 [1955].

<sup>10</sup> C. SHULMANN, R. W. SMITH u. A. ROSE, Phys. Rev. **92**, 857 [1953].

<sup>11</sup> W. C. WALKER u. E. I. LAMBERT, J. Appl. Phys. **28**, 635 [1957].

<sup>12</sup> G. DIEMER, Philips Res. Rep. **10**, 194 [1955].

<sup>13</sup> I. T. SIHOONEN u. D. R. BOYD, J. Appl. Phys. **29**, 1143 [1958].

<sup>14</sup> J. FASSBENDER, Ann. Phys., Lpz. **5**, 33 [1949].

<sup>15</sup> K. W. BÖER, H. J. HÄNSCH u. U. KÜMMEL, Z. Phys. **55**, 170 [1959].

<sup>16</sup> K. W. BÖER u. U. KÜMMEL, Z. angew. Phys. **12**, 241 [1960].

<sup>17</sup> K. W. BÖER, H. J. HÄNSCH, U. KÜMMEL, H. LANGE u. E. NEUBAUER, Phys. stat. sol. **1**, 169 [1961].

<sup>18</sup> K. W. BÖER u. U. KÜMMEL, Z. phys. Chem. **214**, 127 [1960].

90% Absorption) aufgedampft werden. Bei einer Durchleuchtung in monochromatischem Licht einer Wellenlänge, die dicht an der Absorptionskante liegt (Absorptionskonstante  $\approx 1/\text{Kristalldicke}$  in Durchstrahlungsrichtung), darf sich, wenn überhaupt, bei einer angelegten Spannung von  $U \approx 1/10 U_{\text{Durchschlag}}$ , der Kristallbereich unter den Elektroden relativ nicht stärker verdunkeln als der übrige Kristall. Eine homogene Verdunklung rührt dagegen von einer Verschiebung der Absorptionskante durch eine homogene Erwärmung her und zeigt, daß unter den Elektroden keine elektrisch hoch belasteten Sperrschichten liegen.

d) *Potentialsondenabtastungen* sind für den Fall der Existenz besserleitender Oberflächenschichten unzuverlässig, sollten aber zur Ergänzung der Prüfung herangezogen werden. So zeigt sich z. B., daß häufig die Prüfungsergebnisse nach den Methoden a) und b) auf Feldinhomogenitäten schließen lassen, obwohl die Methode c) keine ausgesprochenen Sperrschichten erkennen läßt\*. Mit Hilfe von Potentialsondenabtastungen kann dann i. allg. festgestellt werden, daß kristallinnere Inhomogenitäten Ursache für z. Tl. beachtliche Feldverzerrungen sind.

### 3. Meßanordnung

Es wurden die durch Aufdampfen verschiedener Metalle bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen (siehe Abschn. 4) auf CdS-Einkristallen erzeugten Kontakte mit den in Abschn. 2 beschriebenen Prüfungsmethoden untersucht.

Die CdS-Einkristalle waren undotiert und wurden durch Umsublimation von CdS-Kristallen, die aus den Elementen synthetisiert waren, gewonnen. Ihre Dunkelleitfähigkeit lag zwischen  $10^{-9}$  bis  $10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Die Kristalldicke betrug etwa  $100 \mu$ , die Geometrie der verwendeten Elektrodenanordnung sowie die Abmessungen sind aus Abb. 1 zu entnehmen (beide Elektroden befinden sich auf derselben Kristallseite).

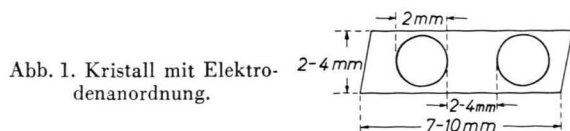


Abb. 1. Kristall mit Elektrodenanordnung.

#### 3.1 Bedampfungsanlage

Die Bedampfung wurde in einem in Abb. 2 wiedergegebenen Rezipienten vorgenommen, der über eine

kurze Glasverbindung mit großem Querschnitt und zwei Kühlfallen mit einer dreistufigen Diffusionspumpe verbunden war. Im Rezipienten wurde vor dem Bedampfen ein Vakuum von  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr erreicht. Die Verdampfung wurde aus einem Wolframschiffchen (9) vorgenommen, das durch eine magnetisch bewegbare Abdeckplatte (7) gegen die zu bedampfenden Kristalle abgeschirmt werden konnte. Die Kristalle wurden auf einer heiz- oder kühlbaren Kupferplatte (5) gehalten. Die Abdeckung der nicht zu bedampfenden Kristallteile erfolgte durch Glimmerplättchen. Zur Vermeidung unscharfer Kontaktbegrenzung wurde auf ein möglichst dichtes Andrücken der Glimmerplättchen geachtet.

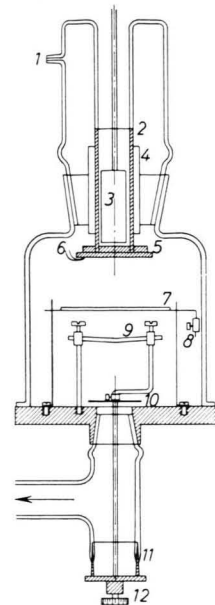


Abb. 2. Bedampfungsanlage: 1 elektrische Durchführung, 2 Vacon-Glasverbindung, 3 Heizofen, 4 Strahlungsschutz, 5 Cu-Montageplatte für die zu bedampfenden CdS-Einkristalle, 6 Thermoelement, 7 umklappbare Abdeckplatte, 8 Eisengewicht, 9 Wo-Rinne, 10 Abdeckplatte, 11 Cu-Glasverbindung, 12 Hochstromdurchführung.

Vor dem Wechseln des Bedampfungsmetalls wurden alle beim Bedampfungsvorgang wesentlich erwärmten Teile ausgewechselt und die übrige Anlage gereinigt, so daß eine Beeinflussung durch vorangegangene Bedampfungen ausgeschlossen wurde.

#### 3.2 Rauschmeßverstärker

Das Kontaktschichttauschen folgt bekanntlich einem  $1/\nu$ -Gesetz und ist i. allg. unter 10 kHz zu beobachten<sup>19</sup>. Zur möglichst schnellen Orientierung wurde ein Meßverstärker verwendet, der bei zwei Festfrequenzen, nämlich bei 170 und 1700 Hz, bei einer Bandbreite von 15 bzw. 80 Hz arbeitet. Als Ausgangsinstrument wurde ein Thermoelement verwendet, das im Kathodenkreis einer Begrenzerstufe vor Überlastungen geschützt war. Der Kristall wurde über einen Arbeitswiderstand von 1 M $\Omega$  kapazitiv an den Verstärkereingang gekoppelt.

\* Bei sperrschichtfreien Kontakten sind kristallinnere Inhomogenitäten nach der Methode b) nur schwer feststellbar.

<sup>19</sup> G. G. MACFARLANE, Proc. Phys. Soc., Lond. **59**, 366 [1947]; Phil. Mag. **7**, 188 [1949] u. **8**, 807 [1950].

### 3.3 Einrichtung zur Aufnahme elektro-optischer Effekte

Der Kristall wurde zur Untersuchung elektro-optischer Effekte in den Strahlengang eines Monochromators gebracht (spektrale Spaltbreite im untersuchten Spektralgebiet:  $2 \text{ \AA}$ ) und homogen (auch im Bereich der Elektroden) ausgeleuchtet. Er wurde im durchfallenden Licht vergrößert auf der Fläche einer in Richtung der Kristallebene verschiebbaren Lochblende abgebildet. Der Durchmesser der Lochblende entsprach  $0,5 \text{ mm}$  auf dem Kristall. Hinter der Lochblende befand sich ein Multiplier zur Messung der durch den Kristall bzw. durch Kristall plus Elektrode tretenden Lichtintensität (Abb. 3).

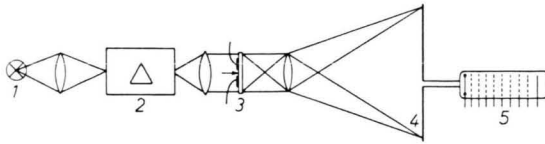


Abb. 3. Optische Anordnung zur Messung elektro-optischer Effekte: 1 Lampe, 2 Monochromator, 3 Kristall, 4 Lochblende, 5 Multiplier.

### 3.4 Anordnung zur Potentialsondenabtastung und zur Messung der Strom-Spannungscharakteristik

Die Potentialabtastung erfolgte mit Hilfe einer feinen Silberstahlspitze (Spitzenradius  $\approx 10^{-2} \text{ mm}$ ), die mit einer Kraft von einem Pond auf den Kristall drückte und von einem Koordinatenschlitten geführt wurde, der in  $x$ - und  $y$ -Richtung (in der Kristallplättchenebene) mit einer Genauigkeit von  $10^{-2} \text{ mm}$  bewegt werden konnte. Während des Transportes des Schlittens wurde die Sondenspitze vom Kristall abgehoben.

Die Potentialsonde war durch eine Bernsteinbuchse gegen den Koordinatenschlitten isoliert. Die Sondenspannung wurde mit Hilfe eines Einfadenelektrometers gemessen (Abb. 4).

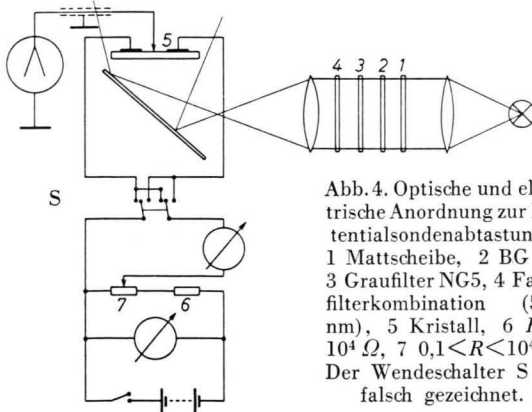


Abb. 4. Optische und elektrische Anordnung zur Potentialsondenabtastung: 1 Mattscheibe, 2 BG 19, 3 Graufilter NG5, 4 Farbfilterkombination (515 nm), 5 Kristall, 6  $R = 10^4 \Omega$ , 7  $0,1 < R < 10^4 \Omega$ . Der Wendeschalter S ist falsch gezeichnet.

An den Kristall konnte eine zwischen  $10^{-3}$  und  $10^2 \text{ Volt}$  regelbare Spannung gelegt werden.

Die Belichtung des Kristalls erfolgte von der den Elektroden gegenüberliegenden Seite mit dem Licht einer Metallfadenlampe, das durch eine Farbfilterkombination monochromatisiert wurde (vgl. Abb. 4). Ein

geringer Anteil des Lichtes im Grundgittergebiet führt zu einer zusätzlichen optischen Anregung einer relativ dünnen Schicht an der Oberfläche (besserleitende Schicht), die eine Bestimmung des Potentialverlaufs im Kristallinnern bei einer Abtastung auf dieser Oberfläche empfindlich beeinträchtigen kann.

Die Konstanz der Lichtintensität während der Messung wurde durch eine Photozelle kontrolliert. Die Homogenität der Belichtung des ganzen Kristalls wurde durch Einbringen einer Mattscheibe (1) in den Strahlengang erreicht und durch Ausmessen am Orte des Kristalls geprüft.

## 4. Meßergebnisse und Diskussion

### 4.1 Goldkontakte

Die Verdampfung des Goldes wurde vorgenommen, nachdem es zuvor im Hochvakuum geschmolzen und das Vakuum im Rezipienten dann unter  $10^{-5} \text{ Torr}$  gesunken war. Das zuerst verdampfende Gold wurde von der Abdeckplatte aufgefangen. Während des Bedampfens wurde ein Vakuum von  $10^{-4} \text{ Torr}$  aufrechterhalten. Die gewonnenen Goldschichten waren blank und mechanisch so fest, daß sie mit einem weichen Tuch von den abdeckenden Glimmerplättchen nicht abgewischt werden konnten. Die Bedampfung einer größeren Anzahl von Kristallen geschah gleichzeitig so, daß die Kristalle möglichst dicht beieinander lagen und so durch die Geometrie der Anordnung unterschiedliche Aufdampfbedingungen nicht zu erwarten waren.

Alle nach diesem Verfahren bedampften Kristalle zeigten mit Hilfe elektro-optischer Effekte eine stärkere elektrische Belastung der Bereiche unter den Elektroden, insbesondere unter der Kathode. Hier (2) nahm bei höherer angelegter Spannung (100 bis 1000 Volt) stets die Absorption relativ, i. allg. sogar erheblich stärker zu als im übrigen Kristallgebiet zwischen den Elektroden (1) (vgl. Abb. 5).

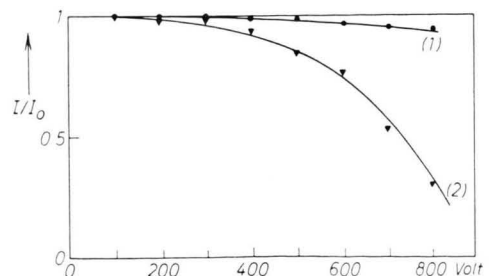


Abb. 5. Relative Durchlässigkeit eines CdS-Kristalls als Funktion der angelegten Spannung: 1 Kristallbereich zwischen den Elektroden, 2 Kristallbereich unter der Kathode — Gold-elektrode war lichtdurchlässig (64% zusätzl. Absorption) aufgedampft.



Die Strom-Spannungscharakteristik zeigte merkwürdige Abweichungen vom OHMSchen Verhalten bereits im Bereich um 1 Volt (vgl. Abb. 6). Die Potentialabstastung läßt in einem Diagramm, in dem beide Polungsrichtungen eingetragen sind, einen besonders großen Potentialsprung an der Kathode deutlich erkennen (Abb. 7).

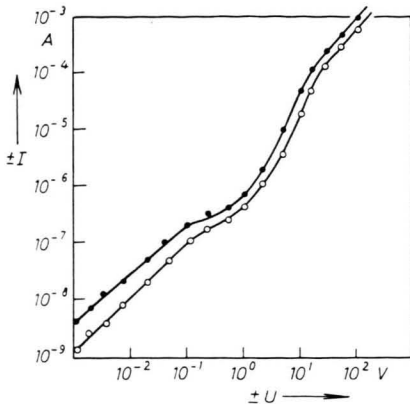


Abb. 6. Strom-Spannungscharakteristik eines CdS-Kristalls mit Au-Elektroden in beiden Polungsrichtungen (●): Elektrode A positiv (○); Elektrode A negativ (vgl. Abb. 7).

Beide Kontakte, obwohl im selben Bedampfungsgang auf ein und denselben Kristall in gleicher geometrischer Form hergestellt, können sich jedoch, wie Abb. 7 zeigt, beträchtlich voneinander unterscheiden. Abb. 8 zeigt dies noch deutlicher an einem anderen Kristall aus demselben Bedampfungsvorgang. Hier sind auch die Potentialabfälle in den Randschichten noch erheblich größer.

Die Untersuchungen einer großen Anzahl goldkontaktierter Kristalle zeigen, daß der Potentialabfall in der Randschicht an der Kathode bei 100 Volt angelegter Spannung zwischen 4 und 90 Volt

variiert. Völlig sperrschichtfreie Kontakte wurden bei diesem Aufdampfungsverfahren nicht beobachtet<sup>8</sup>.

Ob die gefundenen Unterschiede nur durch eine Inhomogenität der Adsorptionsschichten entlang der Oberfläche oder auch durch Kristallinhomogenitäten verursacht wird, kann z. Zt. nicht sicher geschlossen werden<sup>7</sup>. Jedoch zeigt die Tatsache, daß bei den meisten Kristallen erhebliche „Potentialsprünge“ im Kristallinnern und unterschiedliche Neigungen der Abtastkurven beobachtet wurden (vgl. Abb. 9)<sup>20</sup>, daß offenbar Kristallbereiche unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit existieren, die durch Raumladungsdoppelschichten voneinander getrennt sind (s. Anm. <sup>21, 22</sup>). Solche nicht homogenen Abtastkurven wurden besonders bei Kristallen beobachtet, die auch visuell bereits Inhomogenitäten, wie z. B. Riefen, erkennen ließen. Aber auch bei ganz glatten, im Mikroskop einwandfrei erscheinenden Kristallen wurden nicht selten solche Feldinhomogenitäten im Kristallinnern gemessen. (Die hier beschriebenen Feldinhomogenitäten sind nicht mit den i. allg. durch den Kristall wandernden belastungsbedingten Feldinhomogenitäten zu verwechseln, die a. a. O. (s. Anm. <sup>15, 16, 23, 24</sup>) ausführlich beschrieben wurden.)

Es reicht jedoch nicht aus, allein aus eventuellen Abweichungen von einer OHMSchen Strom-Spannungscharakteristik auf die Güte der Kontakte zu schließen. So wurden bei Kontakten mit mehr als 50% Potentialabfall in den Randschichten noch Charakteristiken aufgenommen, die zwischen  $10^{-1}$  und 100 Volt weniger als 20% Gleichrichtereffekt und bis zu  $10^{-2}$  nur 40% Abweichungen von einer OHMSchen Charakteristik zeigten.

Besonders deutlich zeigen jedoch diese Kontakte

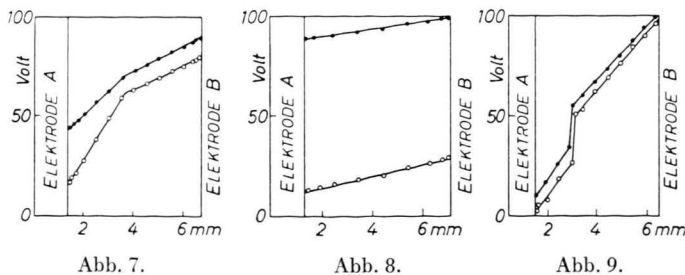


Abb. 7. Sondenpotential entlang der kürzesten Verbindungsgeraden zwischen den Elektroden. Hier und in den folgenden Abb.: (○) Elektrode A positiv, (●) Elektrode A negativ.

Abb. 8. Sondenpotential eines anderen CdS-Kristalls mit Au-Elektroden.

Abb. 9. Sondenpotential eines weiteren CdS-Kristalls mit Au-Elektroden.

<sup>20</sup> J. FASSBENDER, Arbeitstagung f. Festkörperphysik I (Dresden), Akademie-Verlag, Berlin 1952, S. 74.

<sup>21</sup> K. W. BÖER u. U. KÜMMEL, Ann. Phys., Lpz. **2**, 217 [1958].

<sup>22</sup> K. W. BÖER u. H. GUTJAHR, Z. Phys. **152**, 203 [1958].

<sup>23</sup> K. W. BÖER, Z. Phys. **155**, 184 [1959].

<sup>24</sup> K. W. BÖER u. U. KÜMMEL, Phys. stat. sol. **1**, 730 [1961].

ein sehr hohes Rauschen, das um drei bis vier Größenordnungen über dem Eigenrauschen durch Konzentrationsschwankungen freier Ladungsträger liegt. Das mittlere Stromschwankungsquadrat bei 170 Hz Meßfrequenz lag um eine Größenordnung über dem entsprechenden Wert bei 1,7 kHz ( $1/\nu$ -Gesetz des Kontaktschichtrauschens).

#### 4.2 Indium- und Galliumkontakte

Das Verdampfen von Indium und Gallium erfolgte ähnlich der des Goldes, jedoch waren nur die Indiumkontakte mechanisch fest, während sich die Galliumschichten nach dem Aufdampfen leicht abwaschen ließen.

Außer diesem Unterschied konnten mit keiner der bisher verwendeten Meßmethoden merkbare Differenzen der Kontakteigenschaften beider Metalle festgestellt werden.

Mit der elektro-optischen Methode konnte an keinem der untersuchten Kristalle elektrisch stärker belastete Randschichten (Sperrschichten) beobachtet werden.

Trotzdem zeigten die Strom-Spannungscharakteristiken gelegentlich (20% der Fälle) merkliche Abweichungen vom OHMSchen Verlauf und Gleichrichter-eigenschaften (vgl. Abb. 10) <sup>25</sup>.

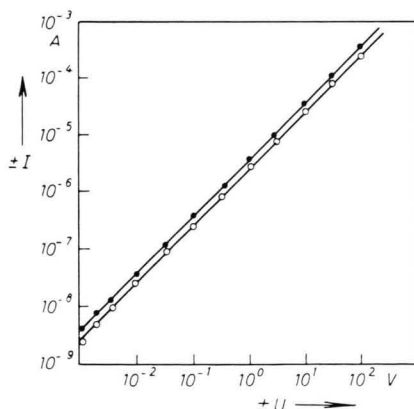


Abb. 10. Strom-Spannungscharakteristik des auch in Abb. 11a beschriebenen CdS-Kristalls mit In-Kontakten.

Potentialabtastungen zeigten i. allg. erheblich kleinere Potentialabfälle vor den Elektroden als bei

Goldkontakten (vgl. Abb. 11). Die in Abb. 11a sichtbaren, offenbar durch Kristallinhomogenitäten verursachten Feldinhomogenitäten geben vermutlich Anlaß zu den am gleichen Kristall beobachteten Abweichungen von der OHMSchen Charakteristik (vgl. Abb. 10).

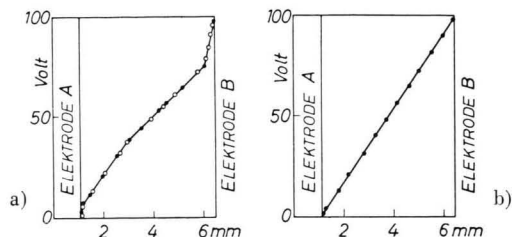


Abb. 11. Sondenpotential von CdS-Kristallen mit In-Elektroden in beiden Polungsrichtungen gemessen.

Es ist bemerkenswert, daß gelegentlich auftretende Feldinhomogenitäten vor den Elektroden sich insofern von ähnlichen Inhomogenitäten bei Goldkontakten unterscheiden, als sie räumlich ausgedehnter sind (ca.  $1/10$  mm) und sich nicht mit der Richtung der angelegten Spannung ändern (Abb. 11 a). Wenn überhaupt, so wurden stets stärkere Potentialabfälle vor den Elektroden <sup>26</sup> als im Kristallinneren gefunden, so daß einfache Erklärung durch Dotierung kontaktnaher Bereiche mit eindiffundierendem Metall, das als Donator wirkt, ausscheidet. Andererseits sind diese Schichten auch nicht als echte Verarmungsrandschichten zu erklären, da hier eine wesentliche Änderung des Potentialabfalles mit der Richtung der angelegten Spannung zu erwarten wäre.

Trotzdem zeigen Kristalle mit solchen „Randschichten“ i. allg. (nicht stets) ein erhöhtes Rauschen mit einem  $1/\nu$ -Verhalten. Nur bei Kristallen, die weder Inhomogenitäten im Innern noch an den Kontakten besaßen, war das Kontaktschichtrauschen so klein, daß es von dem durch Konzentrationsschwankungen bedingten Rauschen überdeckt wurde. Hier lag das Stromschwankungsquadrat bei 170 Hz höchstens um den Faktor zwei über dem bei 1,7 kHz gemessenen Wert <sup>27, 28</sup>.

Werden jene Kristalle bei 100 °C für einige Minuten im Vakuum getempert, so verringert sich ein

<sup>25</sup> Vgl. auch F. A. KRÜGER, G. DIEMER u. H. A. KLASSEN, Phys. Rev. **103**, 279 [1956].

<sup>26</sup> Hier sind die Feldverzerrungen gemeint, die erheblich größer sind, als daß sie aus der Geometrie der Elektrodenanordnung bei homogenem Material erklärt werden könnten.

<sup>27</sup> K. W. BÖER, Ann. Phys., Lpz. **14**, 87 [1954] u. **15**, 55 [1954].

<sup>28</sup> K. M. VAN VLIET u. J. BLOK, Physica **22**, 231, 525 [1956]. — K. M. VAN VLIET, J. BLOK, C. RIES u. J. STEKETEE, Physica **22**, 723 [1956]. — F. M. KLAASSENS, Thesis, Amsterdam 1960.

evtl. vorhandener steiler Potentialabfall in Elektrodennähe, das erhöhte Rauschen nimmt ab. Einige Kristalle deuten allerdings durch ein starkes Ansteigen der Leitfähigkeit darauf hin, daß bereits größere Teile des Kristallvolumens durch Diffusion dotiert wurden. Diese Kristalle zeigen dann schon bei Zimmertemperatur ein langsames weiteres Ansteigen ihrer Leitfähigkeit.

Eine mögliche Erklärung für die gefundenen Erscheinungen an schlechteren Indiumkontakten ist die Annahme einer Oberflächenschicht zwischen Kristall und Metall, die nur an relativ kleinen Stellen verletzt ist und hier einen guten Kontakt durch eindiffundiertes Metall gibt. Erst bei erhöhter Temperatur wird diese Schutzschicht weitgehend durchdrungen, und damit der Diffusionsprozeß durch großflächige Nachlieferung so weit beschleunigt, daß er bereits in kürzeren Meßzeiten beobachtbar ist. Die für inhomogene Kontaktschichten charakteristischen Stromschwankungen bleiben aus<sup>19</sup>.

#### 4.3 Aluminiumkontakte (vgl. auch Anm.<sup>29</sup>)

Es ist zu erwarten, daß Aluminium als homologes Element ähnliche Eigenschaften wie Indium und Gallium zeigt. Infolge der hohen Sauerstoffaffinität und der großen mechanischen Stabilität der Oxydschicht sollten jedoch die Erscheinungen, die durch die hauptsächlich mit Sauerstoff beladene Adsorptionsschicht verursacht werden, hier deutlicher zu Tage treten.

Es wurden zunächst Bedampfungen unter den gleichen Bedingungen wie bei den bisher besprochenen Metallen vorgenommen. Die auf diese Weise gewonnenen Kontakte unterscheiden sich nicht wesentlich von Goldkontakten. Sie sind mechanisch fest und zeigen durch Strom-Spannungscharakteristiken, Potentialabtastungen und elektro-optische Effekte nachweisbare Sperrschichten sowie ein hohes Kontaktschichtrauschen.

Ist die Vermutung richtig, daß das aufgedampfte Aluminium mit der Adsorptionsschicht eine feste Zwischenschicht bildet, die ein Eindiffundieren des Aluminiums verhindert, so sollten nach Desorption solchen Schichten aufgedampfte Elektroden bessere elektrische Eigenschaften zeigen. Eine Desorption kann durch Erwärmen der Kristalle im Hochvakuum erreicht werden. Da bei dem verwendeten Vakuum

von bestenfalls  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr jedoch eine Readsorption durch den wieder erkalteten Kristall in sehr kurzen Zeiten (sec) stattfindet, mußten die Kristalle bei erhöhter Temperatur bedampft werden.

Zu diesen Untersuchungen wurden die Kristalle zunächst bei einer 20% über der Bedampfungstemperatur liegenden Temperatur für etwa 5 min getempert, um ein schnelles Entgasen und ein besseres Vakuum bei der Bedampfungstemperatur zu erzielen, dann auf die Bedampfungstemperatur abgekühlt und sogleich an die anschließende Bedampfung relativ rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt (etwa 50 sec).

Abb. 12 zeigt die Resultate von Sondenabtastungen von Kristallen mit Aluminiumelektroden, die bei verschiedenen Temperaturen aufgedampft wurden. Es existiert offenbar nur ein Bereich mittlerer Temperaturen, in dem die Kontakte keine Sperrschichten zeigen.

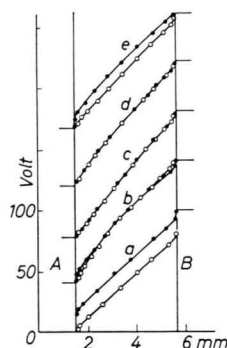


Abb. 12. Sondenpotential eines CdS-Kristalls mit Al-Elektroden, die bei a) Zimmertemperatur, b) 100 °C, c) 150 °C, d) 200 °C und e) 300 °C bedampft wurden (Die Kurven sind gegeneinander zur besseren Übersicht jeweils um 40 V versetzt gezeichnet).

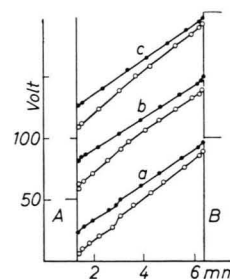


Abb. 13. Sondenpotential eines bei Zimmertemperatur mit Aluminium-Elektroden bedampften CdS-Kristalls (a), der bei 100 °C (b) und 200 °C (c) getempert wurde.

Daß tatsächlich eine Desorption von Oberflächenschichten für die Schaffung sperrschichtfreier Kontakte wesentlich ist und nicht allein eine Diffusion des Aluminiums bei erhöhter Temperatur, läßt sich leicht nachweisen, wenn man die bei Zimmertemperatur bedampften Kristalle anschließend tempert: Die vorhandenen Sperrschichten verschwinden nach dieser Temperung nicht und verändern sich nur unwesentlich (vgl. Abb. 13).

Untersuchungen an einer größeren Anzahl von Kristallen zeigten, daß der Temperaturbereich zwischen 150 und 200 °C die höchste Ausbeute an gu-

<sup>29</sup> K. W. BÖER u. K. LUBITZ, Z. Naturforsch. 15 a, 91 [1960].

ten sperrschichtfreien Kristallen liefert, die hier bei etwa 60% liegt. Die Strom-Spannungscharakteristik eines solchen Kristalls ist in Abb. 14 wiedergegeben. Die Abtastkurve unterscheidet sich nicht von der in Abb. 11 b wiedergegebenen. Elektro-optische Effekte zeigen bis in den Durchschlagsbereich keine erhöhte Feldbelastung der Kristallbereiche unter den Elektroden. Auch in ihrem geringen Rauschen zeigten diese Kristalle keinen Unterschied zu guten mit Indium oder Gallium verspiegelten Kristallen.

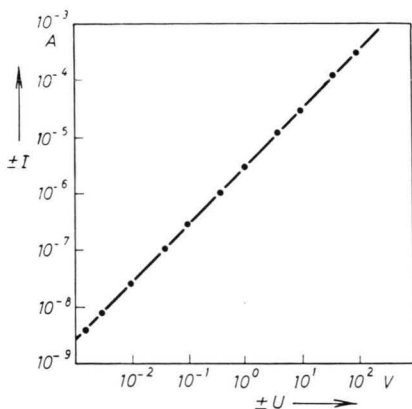


Abb. 14. Strom-Spannungscharakteristik eines bei 200 °C mit Aluminiumelektroden bedampften CdS-Einkristalls.

Obwohl die Ausbeute geringer als die Ausbeute guter sperrfreier mit Indium oder Gallium bedampfter Kristalle ist, zeigen die Aluminiumkontakte gegenüber jenen doch einen entscheidenden Vorteil durch ihre Temperaturbeständigkeit. Werden die Kristalle nach ihrer Kontaktierung bis zu 350 °C getempert, so ändert sich die Abtastkurve guter sperrfreier Kristalle nicht merklich, die OHMSche Charakteristik bleibt erhalten und das Rauschen nimmt nicht wesentlich zu. Es ist lediglich eine Änderung der Leitfähigkeit festzustellen, die auf einer Änderung des Störtermpektrums durch die Temperung beruht und auch ohne Al-Kontaktierung in gleicher Weise gefunden wird. Eine Diffusion von Aluminium durch den Kristall wurde bei 350 °C und Temperungszeiten von 4 h nicht beobachtet.

#### 4.4 Cadmiumkontakte

Da auch Cd-Atome auf Zwischengitterplätzen als Donatoren wirken<sup>30</sup>, sollte man auch von einer Be-

dampfung mit Cadmium unter Bedingungen, die ein Eindiffundieren des Metalls in oberflächennahe Schichten ermöglichen, die Erzeugung sperrschichtfreier Kontakte erwarten.

Erste orientierende Untersuchungen nach dem Aufdampfen bei Zimmertemperatur zeigten, daß die Kontakte erhebliche Sperrschichten besaßen. Werden die Kristalle jedoch über 150 °C erwärmt, so schlägt sich auf ihnen kein Cd mehr nieder. Es wurden daher bei Zimmertemperatur bedampfte Kristalle im Hochvakuum bei 300 °C für 10 min getempert; die anschließend aufgenommenen Abtastkurven zeigen eine deutliche Verringerung des Potentialabfalles an den Kontakten, jedoch kein völliges Verschwinden der Sperrschichten.

#### 5. Gitterfehlerbedingte Feldinhomogenitäten

Bei einer Anzahl von Kristallen wurden trotz einer Abtastkurve, die auf sperrschichtfreie Kontakte schließen ließ, Strom-Spannungskennlinien gemessen, die deutliche Abweichung vom OHMSchen Verlauf und auch Gleichrichtereffekte erkennen ließen. Solche Kristalle zeigten häufig unter dem Mikroskop bereits Gitterfehler, so z. B. stärkere Riefenstrukturen an der Kristalloberfläche, pyramidenförmige dunkle Ausscheidungen (vermutlich Metallausscheidungen) u. ä. Mit elektro-optischen Effekten konnte häufig in solchen Bereichen zusätzliche Absorptionen bei Feldbelastungen festgestellt werden (vgl. Anm.<sup>15</sup>).

Messungen des Potentialverlaufes über die ganze Kristalloberfläche zeigten, daß nur die wenigsten Kristalle (etwa 5%) einen Äquipotentiallinienverlauf besaßen, wie man ihn bei sperrschichtfreien Elektroden allein aus der Geometrie errechnen würde (Abb. 15).

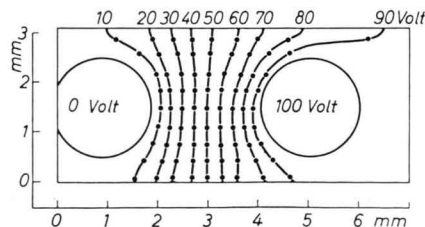


Abb. 15. Äquipotentiallinienfeld (durch Sondenabtastungen aufgenommen) eines guten, weitgehend homogenen CdS-Einkristalls.

Bei allen übrigen Kristallen konnten z. Tl. erhebliche Feldverzerrungen im Kristallinnern beobachtet werden (Abb. 16), die auch bei sperrschichtfreien

<sup>30</sup> F. A. KRÖGER, H. J. VINK u. J. v. D. BOOMGARD, Z. phys. Chem. **203**, 1 [1954].



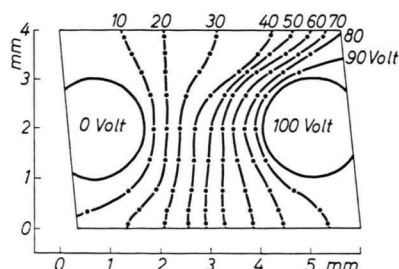


Abb. 16. Äquipotentiallinienfeld eines inhomogenen CdS-Kristalls.

Elektroden Abweichungen von einer OHMSchen Charakteristik verursachen. Die Äquipotentiallinien verschieben sich in diesen Bereichen mit Richtung und Größe der angelegten Spannung.

Einige ergänzende Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Physics Department, Radiation and Solid States Laboratorium, University New York, durchgeführt und einer der Autoren möchte für die Unterstützung durch die kurzfristige Bereitstellung von Mitteln und Geräten Herrn Prof. Dr. H. KALLMANN und Herrn Prof. Dr. W. BRANDT herzlich danken.

## Messungen der kernmagnetischen Relaxationszeiten von Flüssigkeiten im schwachen Magnetfeld. $T_2$ in organischen Lösungsmitteln

Von J. HAUPT und W. MÜLLER-WARMUTH

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforsch. 17 a, 405—410 [1962]; eingegangen am 19. März 1962)

Durch Kombination der erzwungenen transversalen Präzession von Protonenspins im schwachen Magnetfeld mit einer „schnellen“ Modulationsnachweisttechnik lassen sich die Kernrelaxationszeiten auf einfache und empfindliche Weise messen. Für eine Reihe von reinen Flüssigkeiten, die als Lösungsmittel für freie Radikale eine Rolle spielen, werden  $T_2$ -Werte bei  $H_0 = 15$  Oersted,  $H_1 = 0,7$  m Oe und einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  angegeben.

Für die magnetische Kernresonanzspektroskopie spielt die Messung der Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  eine bedeutende Rolle. Diese Zeitkonstanten sind ein Maß für den Übergang der Kernmagnetisierungskomponenten ins Gleichgewicht und bestimmen wesentlich Form und Stärke der Resonanzsignale. Wenn sich die Untersuchungsprobe in einem magnetischen Gleichfeld  $H_z = H_0$  befindet, so charakterisiert  $T_1$  die exponentielle Annäherung von  $M_z$  an den thermischen Gleichgewichtswert

$$M_0 = \chi_0 H_0 \quad (1)$$

(Kernsuszeptibilität  $\chi_0$ ) nach Einschalten des Magnetfeldes und  $T_2$  den exponentiellen Abfall von  $M_x$  und  $M_y$ . Für die Messung von  $T_2$  besteht die Schwierigkeit, daß sich Inhomogenitäten des Magnetfeldes scheinbar ähnlich auf den Zerfall der Transversalmagnetisierung auswirken, wie die Lebensdauer von Spinzuständen begrenzenden typischen Probeneigenschaften, die studiert werden sollen. Man ist

deshalb im allgemeinen auf Meßverfahren angewiesen, die diesen Einfluß ausschalten, wie Spin-Echos<sup>1</sup> oder erzwungene transversale Präzession<sup>2,3</sup>. Bei der zweiten für die Messung längerer Relaxationszeiten in Flüssigkeiten zu bevorzugenden Methode wird der Magnetisierungsvektor in die zum äußeren Magnetfeld senkrechte Ebene gedreht und dann der Abfall in Gegenwart eines gegenüber den Feldinhomogenitäten starken hochfrequenten Wechselfeldes gemessen, das in Frequenz und Umlaufsinus der Larmorfrequenz der untersuchten Kerne entspricht. Der Kernmagnetisierungsvektor wird entweder durch einen  $90^\circ$ -Impuls<sup>2</sup> oder durch Abstoppen eines schnellen adiabatischen Durchganges in Resonanzmitte<sup>3</sup> in die  $x, y$ -Ebene gekippt, nachdem er sich durch genügend langen Aufenthalt der Probe im Magnetfeld in  $z$ -Richtung aufgebaut hat. In der vorliegenden Arbeit wird eine abgewandelte Methode zur Messung der Relaxationszeiten auch in schwachen Magnetfeldern beschrieben und an Hand von

<sup>1</sup> E. HAHN, Phys. Rev. **80**, 580 [1950]. — H. Y. CARR u. E. M. PURCELL, Phys. Rev. **94**, 630 [1954]. — S. MEIBOOM u. D. GILL, Rev. Sci. Instrum. **29**, 688 [1958].

<sup>2</sup> J. SOLOMON, C. R. Acad. Sci., Paris **248**, 92 [1959].

<sup>3</sup> G. BONERA, L. CHIODI, L. GIULOTTO u. G. LANZI, Nuovo Cim. **14**, 119 [1959].