

metallische Legierungspartner) und unterschiedliche Wertigkeiten aufweisen, auf verschiedene, über einen breiteren Bereich streuende „scheinbare“ Werte der d-Lücken-Zahl führen würden. Tatsächlich liegen jedoch fast alle bisher mitgeteilten „scheinbaren“ Werte in dem engen Bereich 0,5 bis 0,6. Dies ist

merkwürdig und auf Grund der bisher vorliegenden Erfahrungen nicht zu verstehen.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung gefördert.

## Elektrische Messungen an Silber-Nickeloxid-Kontakten

GEORG-MARIA SCHWAB und FRANK BRUNKE \*

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 24 a, 1265—1268 [1969]; eingegangen am 13. Mai 1969)

*Herrn Prof. Dr. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet*

Durch Oxydation von elektrolytisch auf Silberträgern aufgebrachten Nickelschichten wurden Silber-Nickeloxid-Kontakte hergestellt mit NiO-Schichtdicken von  $1,5 \cdot 10^{-5}$  cm bis  $26 \cdot 10^{-5}$  cm; Gegenelektroden aus Silber wurden aufgedampft. Eine Verarmungsrandsschicht an der Grenze Silberträger—Oxidschicht gibt der Anordnung Gleichrichtereigenschaften. Wegen des Auftretens einer Art *punch through* bei Sperrbelastung kann die Breite dieser Randschicht im stromlosen Fall ohne Kenntnis der Akzeptorkonzentration abgeschätzt werden.

Nach der Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern<sup>1</sup> bestimmt die Lage des Fermi-Niveaus an der Halbleiteroberfläche deren katalytische Eigenschaften; ist die Dicke eines Halbleiterfilms auf einem Metall kleiner als die Tiefe von Randschichten, so zeigt sich eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität des Films von seiner Dicke. In der Arbeit von SCHWAB und SIEGERT<sup>2</sup> wurde dieses Problem an Hand von NiO/Ag-Kontakten mit Hilfe der CO-Oxydation als Testreaktion behandelt; aus der Variation der Aktivierungsenergie mit der Dicke der NiO-Schicht war eine Defektelektronen-Verarmungsrandsschicht im NiO bei innigem Kontakt mit Silber gefolgert worden. Der Einfluß des unterliegenden Metalls auf die katalytische Aktivität verschwand, wenn die Schicht dicker wurde als  $10^{-5}$  cm.

Es wurde nun an ähnlichen Kontakten geprüft, ob sich eine solche Verarmungsrandsschicht am Stromspannungsverhalten der Kontakte erkennen läßt oder in welchem Maße sie das Kontaktverhalten bestimmt und welche Ausdehnung sie hat.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. G.-M. Schwab, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München, D-8000 München 2, Sophienstr. 11.

\* Diplomarbeit, Universität München 1968.

<sup>1</sup> TH. WOLKENSTEIN, Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964.

## Experimentelles

Als Trägermaterial für die Ag—NiO-Kontakte diente 99,99% reines Silberblech von 0,1 mm Stärke; die im Format  $5 \times 2,5$  cm<sup>2</sup> geschnittenen Folien wurden standardgereinigt: Kochen in Trichloräthylen — dieses Lösungsmittel wurde durch Aceton und destilliertes Wasser entfernt —, Kochen in halbkonzentrierter HCl, Entfernen von AgCl durch Kochen in halbkonzentriertem Ammoniak. Durch Elektrolyse einer Lösung von 44,4 g Nickel-Acetat und 5,4 g NH<sub>4</sub>Cl pro Liter<sup>3</sup> wurden die Silberfolien mit pulsierendem Gleichstrom, der glattere Oberflächen ergibt, bei 6 Volt und 0,001 A/cm<sup>2</sup> unter Verwendung von gewalzten Reinnickel-Anoden vernickelt. Es wurden Nickelschichten von 750 bis 17 500 Å hergestellt. Die Nickelschichten wurden im Sauerstoffstrom bei 475 °C oxydiert<sup>4</sup>; es entstanden also Oxidschichten von 1100 bis 26 600 Å.

Die Gegenelektroden sollten neutral, d. h. raumladungsfrei kontaktiert werden. Dazu wurde im Hochvakuum von einigen 10<sup>-6</sup> Torr Silber von einem Wollfram-Ofen aus in sehr dünner Schicht (einige Atomlagen) auf die NiO-Schicht aufgedampft, wobei die zu bedampfenden Schichten nur wenige cm vom Ofen entfernt waren. Die Kontakte wurden dann bei 475 °C

<sup>2</sup> G.-M. SCHWAB u. R. SIEGERT, Z. Phys. Chem. Frankfurt 50, 191 [1966].

<sup>3</sup> Anonym, The International Nickel co., Nickelberichte 1960, 218.

<sup>4</sup> K. HAUFFE, Oxydation von Metallen und Metallegierungen, Springer-Verlag 1956, S. 105.



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.

im Sauerstoffstrom getempert; dann wurden die eigentlichen Silber-Gegenelektroden aufgedampft, wobei die Kontakte mindestens 10 cm vom Ofen entfernt waren. Bedampft wurde eine Maske aus Nickelblech, so daß Elektrodenflächen von  $0,2 \text{ cm}^2$  entstanden, jeweils 2 oder 3 auf der Oxidoberfläche von  $10 \text{ cm}^2$ . Stromzuführung und Spannungsabnahme lagen an verschiedenen Punkten der Elektroden.

Die an die Kontakte gelegte Gleichspannung konnte durch eine Spannungsteilerschaltung von einigen mV bis mehrere Volt variiert werden. Der Spannungsabfall an den Kontakten wurde mit einem Keithley 610 B Electrometer bestimmt.

Die dünneste porenfreie Schicht war  $1520 \text{ \AA}$  dick. Es wurden die Messungen an 6 Kontakten ausgewertet; sie hatten folgende Oxidschichten:

1.  $1520 \text{ \AA}$ ,
2.  $4560 \text{ \AA}$ ,
3.  $7600 \text{ \AA}$ ,
4.  $15200 \text{ \AA}$ ,
5.  $22800 \text{ \AA}$ ,
6.  $26600 \text{ \AA}$ .

### Ergebnisse

Die Abb. 1 zeigt das Stromspannungsverhalten von Kontakt 5; das Vorzeichen der Spannung bezieht sich auf den Silberträger. Die Abb. 2 und 3

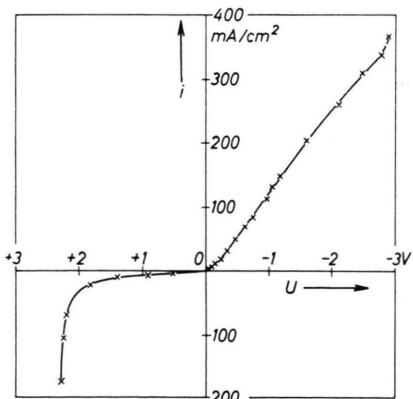


Abb. 1. Stromspannungskennlinie von Kontakt 5. Das Vorzeichen des Potentials bezieht sich auf den Silberträger.

zeigen, für negatives und positives Potential des Silberträgers getrennt, das Stromspannungsverhalten aller 6 Kontakte. Man erkennt, daß die Kontakte unsymmetrisch sind, d. h. eine Art Gleichrichterwirkung vorliegt; bei negativem Potential des Silberträgers liegt die Durchlaßrichtung vor, für positives Metallpotential die Sperrichtung. Aus der Sperrstromkennlinie läßt sich der „Nullwiderstand“ des Kontakts durch Extrapolation der Kennlinien nach kleinen Spannungen hin ermitteln. Bei Extrapolation der Kennlinien nach der Spannung  $10^{-3}$  Volt erhält man für alle Schichten Nullwiderstände zwischen  $25 \Omega \text{ cm}^2$  und  $32 \Omega \text{ cm}^2$ . Bei Erhöhung des Poten-

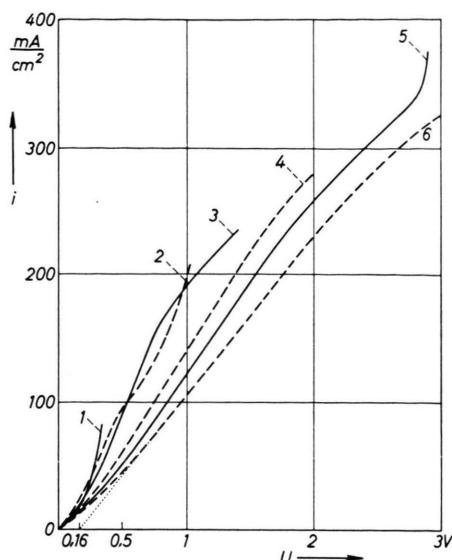


Abb. 2. Stromspannungskennlinien für alle Kontakte, Silberträger negativ, Durchlaßrichtung.

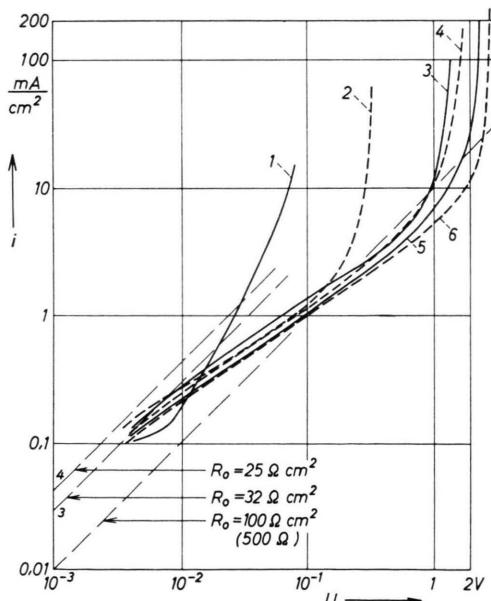


Abb. 3. Silberträger positiv, Sperrichtung.

tials wächst der Widerstand der Kontakte bis auf  $140 \Omega \text{ cm}^2$  an, der Strom wächst proportional zu  $U^{3/4}$ , bis ab einer kritischen Spannung, die etwa quadratisch mit der Dicke der Kontakte anwächst, der Strom rasch ansteigt; ab einer gewissen Stromdichte versagt dann die Sperrfähigkeit des Kontakts.

Negatives Potential des Metalls bedeutet Durchlaßrichtung; der Strom steigt zuerst exponentiell,

dann annähernd linear mit der Spannung an. Die Bildung eines leitenden Kanals bei Spannungen  $U_{IK}$  von einigen Volt wird, wie im Sperrfall, der dazugehörigen Stromdichte zugeschrieben.

## Diskussion

Das Stromspannungsverhalten läßt sich durch eine sperrende Randschicht im Sinne der Schottkyschen Theorie erklären, die je nach angelegtem Potential abgebaut oder verbreitert wird.

Alle Kontakte haben etwa den gleichen Nullwiderstand. Der Nullwiderstand  $R_0$  ist ein Maß für die Randkonzentration der Ladungsträger bzw. für die Austrittsarbeit von Defektelektronen  $\psi^{(p)}$  oder die von Elektronen  $\psi^{(n)}$  aus dem Metall in den Defekt- halbleiter:

$$R_0 = \frac{k T}{e^2 \mu_p p_R \mathfrak{C}_R} = \frac{k T}{e^2 \mu_p N_V \mathfrak{C}_R} \cdot \exp \left\{ \frac{\psi_{Met\ H1}^{(p)}}{k T} \right\} \\ = \frac{k T}{e^2 \mu_p N_V \mathfrak{C}_R} \cdot \exp \left\{ + \frac{E_C - E_V}{k T} \right\} \cdot \exp \left\{ - \frac{\psi_{Met\ H1}^{(n)}}{k T} \right\}.$$

Dabei ist  $\mu_p$  die Trägerbeweglichkeit,  $E_C - E_V$  die Breite des verbotenen Bandes.

Gleicher Nullwiderstand bei allen Kontakten bedeutet, daß der Silberträger im angrenzenden Oxid immer dieselbe Randkonzentration erzwingt.

Für das plötzliche starke Ansteigen des Sperrstroms wird eine Art *punch through*-Mechanismus verantwortlich gemacht; d. h. bei diesen Spannungen ist die Randschicht so verbreitert, daß die gesamte Halbleiterschicht zur Randschicht wird und jetzt, wo die Zahl der Elektronen beherrschend wird gegenüber der Zahl der ortsfesten Akzeptoren, Bedingungen vorliegen wie bei der Injektion von Trägern in einen Isolator: der Raumladungsstrom wächst ab der Spannung  $U_{pt}$  etwa quadratisch mit der Spannung an.

Aus der Kennlinie der Randschicht entsteht die gesamte Stromspannungskennlinie durch Scherung mit dem Bahnwiderstand; durch Extrapolation des linearen Teils der Durchlaßkennlinie erhält man den Wert der Diffusionsspannung.

Nähert man den Potentialverlauf in der Randschicht durch die Schottkysche Parabel an, so sind Diffusionsspannung  $V_D$  und die Breite  $l$  der Raumladungszone im stromlosen Fall verbunden durch

$$l = \left( \frac{V_D \epsilon}{2 \pi e n_A^-} \right)^{1/2}.$$

Dabei ist  $N_A^-$  die Konzentration der Akzeptoren.

Bei angelegter Sperrspannung  $U_{Sp}$  verbreitert sich die Randschicht auf  $L$ ,

$$L = \left( \epsilon \frac{V_D + U_{Sp}}{2 \pi e n_A^-} \right)^{1/2}.$$

Bei der Spannung  $U_{Sp} = U_{pt}$  sind die Randschichtbreite  $L$  und die Dicke des Kontakts,  $D$ , einander gleich. Dadurch kann man die Größe von  $l$ , der Randschichtbreite im stromlosen Fall, abschätzen, wenn man die *punch through*-Spannung als Vielfaches der Diffusionsspannung  $V_D$  ausdrückt.

Das starke Anwachsen des Stromes kann nicht mit einer Erhöhung der NiO-Leitfähigkeit durch die im Kontakt entstehende Wärme erklärt werden; der Einsatzwert des Stromes nach einer Erhöhung der Spannung ist auch im steil ansteigenden Bereich nicht niedriger als der Dauerwert während der Messung. Der Vergleich mit den Vorwärtskennlinien zeigt, daß erst bei wesentlich größeren verbrauchten Energien eine sprunghafte Zunahme der Leitfähigkeit eintritt.

Die Vorwärtskennlinien haben zwar für mittlere Spannungen einen linearen Anstieg, aus dem sich eine Diffusionsspannung  $V_D$  ergibt, für die beiden dicksten Kontakte zu etwa 0,16 Volt, für den Kontakt 3 zu etwa 0,11 Volt. Wegen

$$V_D = (k T/e) \cdot \ln(p_H/p_R) \\ = 0,0254 \cdot 2,3 \log(p_H/p_R)$$

entspricht dieser Diffusionsspannung eine Absenkung der Defektelektronenkonzentration vom Innern ( $p_H$ ) zum Rand ( $p_R$ ) um 2,7 bzw. 1,8 Zehnerpotenzen. Es fällt aber auf:

1. Die spezifischen Widerstände der Schichten nehmen mit abnehmender Dicke von  $10^4$  bis  $10^5 \Omega \text{ cm}$  zu.

2. Ab einer gewissen Spannung, die für dickere Schichten größer wird, nimmt der Strom langsamer als linear mit der Spannung zu.

Hieraus folgt, daß die aufgedampften Silberkontakte nicht wirklich neutral, sondern auch sperrend sind; die Randkonzentration an der Grenze Oxid-Aufdampfschicht ist aber so wenig von der Gleichgewichtskonzentration verschieden, daß diese Verarmungsrand schicht gegenüber der an der Grenze zum Silberträger nur eine geringe Rolle spielt.

Unter diesem Vorbehalt zur Bestimmung der Diffusionsspannung  $V_D$  ergibt sich für den Kontakt 3 ( $U_{pt} = 1,2 \text{ V}$ ,  $D = 7600 \text{ \AA}$ ) für  $l$ , die Randschichtbreite im stromlosen Fall, ein Wert von  $2000 \text{ \AA}$ ; für  $V_D = 16 \text{ Volt}$  wird  $l = 2500 \text{ \AA}$ .

Bei aller Unsicherheit, die der Bestimmung der absoluten Vakuum-Elektronenaustrittsarbeiten anhaftet<sup>5</sup>, ist die Austrittsarbeit des NiO jedenfalls größer als die von Silber, und die Vermutung, daß deswegen bei einer Kontaktierung eine Defektelektronenverarmung in der Randschicht des Halbleiters stattfindet, bestätigt sich. Allerdings hängt die Größe des Effektes ganz von der Art der Kontaktierung ab:

Der ausgeprägte Sperreffekt an der Grenze Silberträger – Oxid zeigt, daß hier die Austrittsarbeit der Defektelektronen ins Halbleitergitter größer ist als an der Grenze Oxid – Aufdampfschicht; das Umgekehrte gilt für die Elektronenaustrittsarbeit. Die

<sup>5</sup> A. KRITIKOS, Dissertation, Universität München 1968. — G.-M. SCHWAB u. A. KRITIKOS, Helv. Phys. Acta **41**, 1166 [1968].

Elektronenaustrittsarbeit ist gleich der Summe aus der Elektronenaustrittsarbeit ins Vakuum, modifiziert durch die Doppelschicht der Oberflächenladungen, und dem Abstand zwischen Makropotential und unterer Leitungsbandkante des angrenzenden Halbleiters, der „Bindungsenergie“. Dieser Abstand ist aber eine Eigenschaft des ungestörten Halbleitergitters. Der Unterschied der Randkonzentrationen kann also nur von verschiedenen Oberflächenladungen herrühren.

Durch die bei der Sperrrichtung angenommene Erscheinung des *punch through* ist die Randschichtbreite mit der Breite der gesamten Halbleiterschicht verknüpft; so läßt sich die Randschichtbreite für den stromlosen Fall auch ohne Kenntnis der Akzeptorenkonzentration abschätzen.

## Sauerstoffadsorption und Orientierung dünner Oxidschichten auf (100)-Oberflächen von $\alpha$ -Eisen, untersucht mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen

F. PORTELE

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem \*

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1268—1277 [1969]; eingegangen am 17. April 1969)

The (110) faces of needle shaped monocrystals of  $\alpha$ -iron were cleaned by argon bombardment and annealing. The surface was stepwise oxidized then at various temperatures between 20 °C and 220 °C and investigated by LEED. The well-known  $c(2 \times 2)$  and  $c(3 \times 1)$  patterns were obtained with 0.5–1.0 and  $1.5\text{--}2.0 \times 10^{-6}$  Torr·sec oxygen. Further oxidation at roomtemperature produced a splitting of the fractional order spots of the  $c(3 \times 1)$  pattern in the two directions [332] and [33̄2]. At elevated temperatures (100°–220 °C) a change of intensity distribution occurred on lines parallel to [110]. In both cases the position of extra spots is a continuous function of the amount of oxygen given to the surface.

Two kinds of well ordered epitaxial overgrowth of FeO could be observed after oxidizing with  $10^{-4}$  Torr·sec at 20 °C and subsequent annealing at 150–270 °C and above 300 °C respectively. The epitaxial law is  $(111)_{\text{FeO}} \parallel (110)_{\text{Fe}}$  and  $[10\bar{1}]_{\text{FeO}} \parallel [001]_{\text{Fe}}$  in the former case and  $[110]_{\text{FeO}} \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_{\text{Fe}}$  in the latter case. By an analysis of weak extra spots due to multiple reflections a partial adaption of the lattice constant of the first FeO layers to the substrate could be detected (pseudomorphism).

Very strong oxidation produced an overgrowth of spinel crystals with (111) parallel to the surface which were transformed to FeO again by annealing above 360 °C.

LEED-Experimente an Eisenoberflächen erscheinen u. a. im Hinblick auf Katalyse- und Korrosionsuntersuchungen interessant. Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung von Untersuchungen an nadelförmigen Eiseneinkristallen, die von SZOSTAK<sup>1</sup> begonnen und von LÁZNÍČKA<sup>2</sup> weitergeführt worden waren. Diese Nadelkristalle haben natürlich gewachsene, sehr glatte Seitenflächen, die meistens vom

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. F. Portele, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, D-1000 Berlin 33, Faradayweg 4–6.

\* Abteilung Prof. Dr. K. MOLIÈRE.

<sup>1</sup> R. SZOSTAK u. K. MOLIÈRE, Grundprobleme der Physik Dünner Schichten, Edit. R. NIEDERMAYER u. H. MAYER, Göttingen 1966, S. 10.

<sup>2</sup> Dr. M. LÁZNÍČKA, Institut für Festkörperphysik der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften in Prag, hat Vorversuche bei einem Gastaufenthalt am Fritz-Haber-Institut ausgeführt.