

Ladungs- und Potentialverteilung an der Phasengrenze Halbleiter-Elektrolyt

VON R. MEMMING UND G. SCHWANDT [1]

In der vorliegenden Arbeit wird über die grundlegenden Vorstellungen zur Potential- und Ladungsverteilung an der Phasengrenze Halbleiter Elektrolyt berichtet. An Beispielen wird gezeigt, wie der Potentialabfall über die Raumladung im Halbleiter und in der Helmholtz-Schicht durch äußere Polarisierung und durch Variation der Elektrolytzusammensetzung verändert werden kann. Außerdem wird der Einfluß von Oberflächenzuständen sowie der von Ladungsträgerinjektionen auf die Ladungs- und Potentialverteilung eingehend diskutiert.

Einführung

Zum Studium der Phasengrenze Halbleiter-Elektrolyt kam man ursprünglich aus ganz verschiedenen Bereichen, nämlich der Elektrochemie einerseits und der Halbleiterphysik andererseits. Schon sehr früh in der Geschichte der Elektrochemie spielten Halbleiterelektroden bei vielen Anwendungen, z.B. halbleitende Oxidelektroden in Batterien, eine große Rolle. Da man damals die elektrischen Eigenschaften solcher Halbleiter-Elektroden kaum kannte, war eine systematische Untersuchung der Elektrodenvorgänge nicht möglich. Neue Impulse bekam dieses Gebiet erst, als man Halbleiter-Einkristalle von hoher Reinheit herstellen konnte. Die grundlegenden elektrochemischen Vorgänge hat Gerischer^[1] in einem zusammenfassenden Artikel beschrieben.

In der Halbleiterphysik sind die Oberflächeneffekte von großer Bedeutung, da sie bei vielen Halbleiteranordnungen einen großen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften des Systems haben. Es sind nicht nur die Eigenschaften reiner, im Hochvakuum durch Zerspalten größerer Kristalle erzeugter Oberflächen untersucht worden, sondern man hat auch die elek-

trischen Eigenschaften der Oberflächen durch Adsorption von Gasen oder durch Erzeugung von Deckschichten beeinflusst. Weiterhin können definierte Verhältnisse an Halbleiteroberflächen geschaffen werden, wenn die Oberfläche mit einem Elektrolyten in Kontakt gebracht wird. Über die elektrischen Eigenschaften solcher „nassen“ Oberflächen insbesondere aus der Sicht der Halbleiterphysik hat Harten^[4] in einem Übersichtsartikel berichtet, in welchem insbesondere die Ladungs- und Potentialverteilung an der Phasengrenze Halbleiter-Elektrolyt mit der im System Halbleiter-Vakuum verglichen wird.

In der vorliegenden Arbeit wird die Potential- und Ladungsverteilung vorwiegend aus elektrochemischer Sicht behandelt, d.h. es soll insbesondere auf die typischen – von denen der Metallelektroden abweichenden – Eigenschaften von Halbleiter-Elektroden eingegangen werden. Im ersten Teil wird über die grundsätzlichen theoretischen Vorstellungen über die Potential- und Ladungsverteilung berichtet. Ein Überblick über die wesentlichen Meßmethoden schließt sich an. Im dritten Teil werden die vorliegenden experimentellen Ergebnisse diskutiert. Auf Reaktionen an Halbleiter-Elektroden wird nur soweit eingegangen als sie bei der Potential- und Ladungsverteilung eine Rolle spielen.

[1] Dr. R. Memming und Dr. G. Schwandt
Philips Zentrallaboratorium GmbH,
Laboratorium Hamburg
2 Hamburg-Stellingen, Postfach 13545

[1] H. Gerischer in P. Delahay: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Vol. I, Interscience, New York 1961.

[2] G. Gouy, J. Physique [4], 9, 457 (1910).

[3] D. L. Chapman, Philos. Mag. Ser. 6, 25, 475 (1913).

[4] H. U. Harten in: Festkörperprobleme III. Vieweg, Braunschweig 1964.

1. Theorie

1.1. Allgemeine Betrachtungen

An der Phasengrenze Halbleiter-Elektrolyt bildet sich eine Doppelschicht in derselben Weise wie an der Phasengrenze Metall-Elektrolyt. Die Doppelschicht besteht aus Ladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen in beiden Phasen und aus ausgerichteten Dipolen an der Phasengrenze. Zwischen den beiden Phasen, die im Inneren ladungsfrei sind, entsteht dadurch ein Potentialunterschied (Galvani-Potential). Die Ladungen auf der Metall- oder Halbleiteroberfläche sind Elektronen, in der Elektrolytphase Ionen. Der Abstand zwischen diesen beiden Ladungen entspricht dem betreffenden Ionenradius (einschließlich der Solvathülle). Man kann die Doppelschicht – auch Helmholtz-Schicht genannt – also als einen geladenen Kondensator betrachten. Unter der Annahme, daß die Ladungen gleichmäßig über die Oberfläche verschmiert sind, sollte die Kapazität dieses Kondensators konstant sein. Dieses Bild ist aber nur für konzentrierte Elektrolytlösungen brauchbar. Bei verdünnten Lösungen hängt die Kapazität von der Konzentration der Elektrolytlösung ab. Gouy^[2] und Chapman^[3] verbesserten das Modell in der Weise, daß sie die Ladung des Kondensators auf der Elektrolytseite nicht als eine kontinuierliche Oberflächenladung ansahen, sondern als eine Raumladung („Gouy-Schicht“), für welche die Poisson-Gleichung gilt.

1.2. Raumladungsrandschicht im Halbleiter

Bezüglich der Doppelschicht und der Gouy-Schicht verhalten sich Metall- und Halbleiter-Elektroden also gleich. Der wesentliche Unterschied zwischen Halbleiter- und Metall-Elektroden liegt darin, daß die Konzentration beweglicher Ladungsträger im Halbleiter viel kleiner ist als im Metall. Wie in einer verdünnten Elektrolytlösung sitzen die Ladungen im Halbleiter nicht nur unmittelbar an der Oberfläche, sondern auch innerhalb einer gewissen Zone unter der Oberfläche, und bilden eine Raumladung. Der Zusammenhang zwischen Raumladungsdichte $\rho(x)$ und Potential φ an der Oberfläche wird auch hier durch die Poissonsche Gleichung wiedergegeben

$$\Delta\varphi = (d^2\varphi)/(dx^2) = -(\rho(x))/(\epsilon\epsilon_0) \quad (1)$$

(Δ = Laplace-Operator, φ = elektrostatisches Potential, ϵ = Dielektrizitätskonstante, ϵ_0 = Influenzkonstante, x = senkrechter Abstand von der Oberfläche).

Die Raumladungsdichte ρ wird gegeben durch die Summe der Ladungsdichten aller beweglichen und unbeweglichen Ladungsträger, also der Elektronen $n(x)$ und Löcher $p(x)$ einerseits, der ionisierten Donatoren n_D und Akzeptoren n_A andererseits. Bei homogener Dotierung des Halbleiters gilt

$$\rho(x) = e(n_D - n_A - n(x) + p(x)); \quad (2a)$$

(e = Elementarladung).

Im Inneren des Halbleiters verschwindet die Ladung ($\rho = 0$), und die Zahl der Elektronen und Löcher ist durch die Dotierung gegeben: $n(x) = n_0$ und $p(x) = p_0$. In diesem Falle gilt

$$\rho(x) = 0 = e(n_D - n_A - n_0 + p_0). \quad (2b)$$

Aus dem Bändermodell für Halbleiter kann die Elektronenkonzentration im Leitungsband sowie die Löcherkonzentration im Valenzband berechnet werden. Für nicht entartete Halbleiter – und nur solche sollen betrachtet werden – gilt für Elektronen und Löcher die Boltzmann-Verteilung. Die Abhängigkeit der Elektronenkonzentration im Leitungsband vom Fermi-Potential E_F ist durch die Beziehung

$$n = N_c \exp [-(E_c - E_F)/(kT)] \quad (E_c \gg E_F) \quad (3a)$$

(N_c = Zustandsdichte im Leitungsband, E_c = niedrigstes Energieniveau im Leitungsband, k = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur)

gegeben. Je näher das Fermi-Niveau am Leitungsband liegt, um so größer ist die Zahl der Elektronen im Leitungsband. Eine entsprechende Gleichung gilt für Löcher:

$$p = N_v \exp [-(E_F - E_v)/(kT)] \quad (3b)$$

(N_v = Zustandsdichte im Valenzband, E_v = höchstes Energieniveau im Valenzband).

Im Innern des Halbleiters herrscht thermodynamisches Gleichgewicht, d. h.

$$n_0 \cdot p_0 = n_i^2;$$

(n_i = Inversionskonzentration).

Mit den Gleichungen (1) bis (3) kann im Prinzip der Potentialverlauf in der Raumladungszone unterhalb der Oberfläche berechnet werden. Geschlossen läßt sich das System der Gleichungen nicht lösen, qualitativ ergibt sich der Potentialverlauf in der Raumladungszone in folgender Weise:

Im Gleichgewichtszustand hat das Fermi-Niveau im Inneren und an der Oberfläche des Halbleiters denselben Wert (Abb. 1). Ist die Elektronenkonzentration an der Oberfläche oder in der Raumladungszone z. B. geringer als im Inneren, so ist der Abstand der Unter-

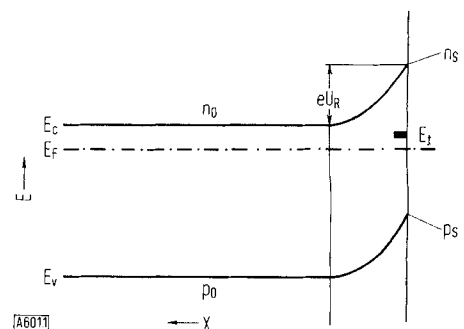


Abb. 1. Bändermodell einer Halbleiteroberfläche; E_c untere Kante des Leitungsbandes, E_v obere Kante des Valenzbandes, E_F Fermi-Niveau, n_0 , p_0 Elektronen- bzw. Löcherkonzentration im Inneren und n_s , p_s Elektronen- bzw. Löcherkonzentration an der Oberfläche des Halbleiters, U_R Bandverbiegung an der Oberfläche, E_t Oberflächenzustand, E = Energie der Elektronen, x = senkrechter Abstand von der Oberfläche.

kante des Leitungsbandes vom Fermi-Niveau größer, was eine Aufwölbung der Energiebänder zur Folge hat (Abb. 1). Mit Gl. (3a) kann der Zusammenhang zwischen der Elektronenkonzentration an der Oberfläche n_s und der im Inneren n_0 berechnet werden zu

$$n_s = n_0 \exp(-eU_R)/(kT) \quad (4a)$$

wobei U_R die Bandverbiegung an der Oberfläche ist. Entsprechendes gilt für die Löcher:

$$p_s = p_0 \exp(eU_R)/(kT) \quad (4b)$$

Normalerweise herrscht auch in der Randschicht thermodynamisches Gleichgewicht, d.h.

$$n_s p_s = n_0 p_0 = n_i^2 \quad (5)$$

Bei einem n-Halbleiter handelt es sich im Falle einer Bandaufbiegung um eine Verarmungs- ($n_s < n_0$) bzw. Inversionsrandschicht ($p_s > n_s$). Ist dagegen die Elektronenkonzentration an der Oberfläche größer als im Inneren, so sind die Energiebänder nach unten verbogen; man spricht von einer Anreicherungs-randschicht.

1.3. Oberflächenzustände

Auf der Halbleiterseite der Grenzfläche brauchen Ladungen nun nicht nur in der Raumladung verteilt zu sein, sondern sie können auch von „Oberflächenzuständen“ eingefangen werden. Darunter versteht man energetische Zustände E_t , die auf der Oberfläche innerhalb der verbotenen Zone des Bändermodells liegen (Abb. 1). Solche Oberflächenzustände können z.B. dadurch entstehen, daß die Gitterperiodizität an der Grenzfläche aufhört oder daß Fremdatome oder Ionen angelagert werden. Ob diese Zustände mit Elektronen besetzt sind oder nicht, hängt von ihrer Lage relativ zum Fermi-Niveau E_F ab. Liegt der Zustand E_t oberhalb des Fermi-Niveaus E_F , so ist er nicht mit Elektronen besetzt (eventuell aber mit Löchern), liegt er unterhalb von E_F , dann ist er mit Elektronen besetzt. Wird die Bandverbiegung z.B. durch Anlegen einer äußeren Spannung verändert, so können die Zustände über das Fermi-Niveau hinweggeschoben und damit umgeladen werden.

1.4. Potentialverteilung

Die Ladungsverteilung an der Grenzfläche Halbleiter-Elektrolyt zeigt eine gewisse Symmetrie: An der Phasengrenze stehen sich zwei Flächenladungen in atomarem Abstand gegenüber (Helmholtz-Schicht), ihnen folgen Raumladungs-randschichten, die in die Neutralgebiete der Phasen übergehen. Die Ladungs- und Potentialverteilung ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Ladung in den Oberflächenzuständen ist in dieser Abbildung positiv angenommen worden. Da die Zahl der Zustände meistens gering ist und sie nur an der Oberfläche sitzen, können sie keine Spannung übernehmen.

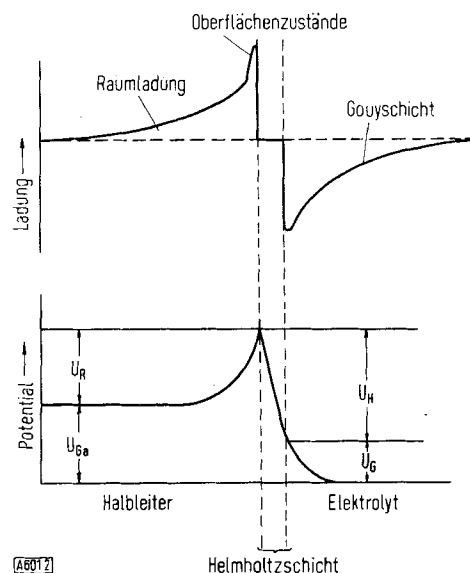


Abb. 2. Ladungs- und Potentialverlauf über die Phasengrenze Halbleiter-Elektrolyt; U_R Potentialabfall über der Raumladung (Bandverbiegung), U_{Ga} Galvanipotential, U_H Potentialsprung über der Helmholtz-Schicht, U_G Potentialabfall in der Gouy-Schicht.

Das Galvanipotential U_{Ga} zwischen den beiden Phasen setzt sich demnach aus drei Anteilen zusammen: dem Potentialabfall U_R über der Raumladung im Halbleiter, dem Potentialabfall U_G über der Gouy-Schicht und dem Potentialsprung U_H über der Helmholtz-Schicht

$$U_{Ga} = U_R + U_G + U_H \quad (6)$$

Wie an der Phasengrenze Metall-Elektrolyt ist es auch hier nicht möglich, die Galvanispannung selbst zu messen. Sie läßt sich bis auf eine additive Konstante bestimmen, wenn man das Elektrodenpotential U_E gegenüber einer Normalelektrode (z.B. Kalomel-Elektrode) mißt. Änderungen der Galvanispannung können deshalb zuverlässig gemessen werden. Es gilt:

$$\Delta U_E = \Delta U_{Ga} = \Delta U_R + \Delta U_G + \Delta U_H \quad (7)$$

oder

$$U_E = U_R + U_G + U_H + \text{const.}$$

Die Konstante enthält die Summe aller Galvanispannungen an allen anderen Phasengrenzen des Meßkreises, und somit ist U_E gleichbedeutend mit der EMK der galvanischen Zelle.

Es soll noch erwähnt werden, daß das Potentialbild in Abbildung 2 nicht ganz einwandfrei ist. In den Raumladungsgebieten werden Festkörper (Metall oder Halbleiter) und Elektrolyt als Kontinua behandelt. Das Potential ist also ein „Makropotential“, das sich aus den „Mikropotentialen“ der Einzelatome zusammensetzt. In den atomaren Dimensionen der Helmholtz-Schicht ist eine entsprechende Mittelwertbildung eigentlich nicht mehr zulässig. Auf die einzelnen Potentialbegriffe soll hier nicht weiter eingegangen werden, sie sind von Harten^[4] genauer diskutiert worden. Die unterschiedlichen Potentialdefinitionen spielen keine Rolle, wenn es sich um Änderungen der Galvanispannung an einem gegebenen System handelt, weil bei der Messung immer nur Potentiale gleicher Definition verglichen werden. Nur solche Messungen sollen im folgenden betrachtet werden.

2. Meßmethoden

Während an der Helmholtz-Schicht nur Änderungen des Potentialsprunges U_H gemessen werden können, läßt sich der Potentialabfall U_R über der Raumladungsrandschicht im Halbleiter absolut bestimmen. Dafür bieten sich zwei Methoden an, die Messung der Oberflächenleitfähigkeit und der Kapazität. Der theoretische Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen und der Bandverbiegung U_R kann in folgender Weise hergeleitet werden:

Die in der gesamten Randschicht vorhandenen überzähligen Elektronen ΔN und Löcher ΔP sind definiert durch

$$\Delta N = \int_0^l [n(x) - n_0] dx \quad \text{bzw.} \quad \Delta P = \int_0^l [p(x) - p_0] dx \quad (8)$$

(l = Dicke der Raumladungsrandschicht).

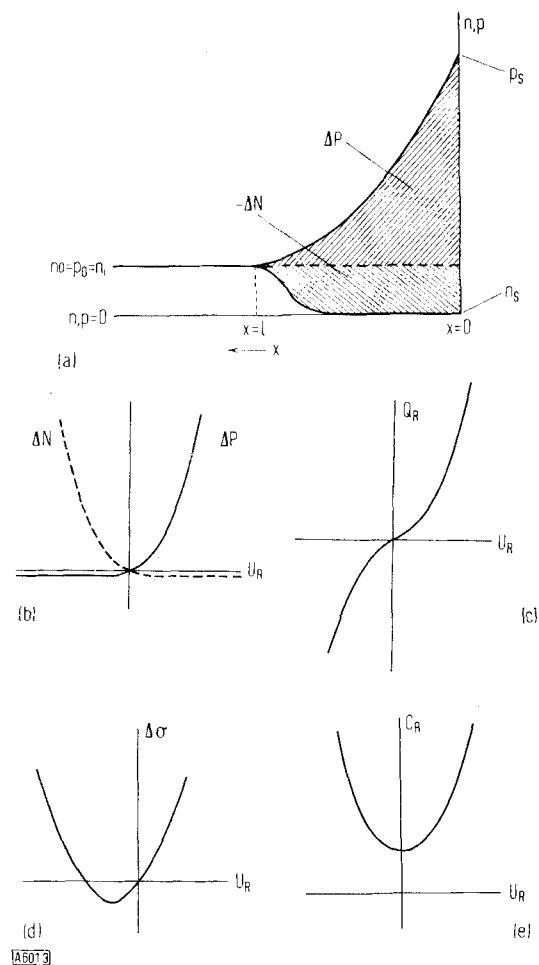


Abb. 3. (a) Verlauf der Ladungskonzentrationen (n , p) in einer p-leitenden Raumladungsrandschicht ($U_R > 0$), schematisch; schraffiert Zusatzdichten ΔP und ΔN . — (b) Zusatzdichten ΔN und ΔP in Abhängigkeit von der Bandverbiegung U_R . — (c) Abhängigkeit der Flächendichte der Ladung Q_R von der Bandverbiegung U_R . — (d) Oberflächenleitfähigkeit $\Delta\sigma$ in Abhängigkeit von der Bandverbiegung U_R . — (e) Verlauf der Raumladungskapazität C_R in Abhängigkeit von der Bandverbiegung U_R .

Der Verlauf der Konzentration von Elektronen und Löchern in der Raumladungszone ist in Abbildung 3a für einen Eigenhalbleiter angedeutet. Die schraffierten Flächen entsprechen den zusätzlichen oder fehlenden

Ladungsträgern ΔN und ΔP . Die Potentialabhängigkeit ist in Abbildung 3b dargestellt. Sind bei einem Eigenhalbleiter ($n_0 = p_0 = n_i$) die Bänder bis zur Oberfläche gerade ($U_R = 0$), so sind definitionsgemäß ΔN und ΔP null. Bei p-leitender Oberfläche (Bandverbiegung nach oben, $U_R > 0$) steigt p_s gemäß Gl. (4b) exponentiell mit U_R an, entsprechend wird auch ΔP schnell anwachsen. Demgegenüber wird ΔN negativ, kann aber keine hohen Werte erreichen, da n_s gegen null geht. Bei n-leitenden Oberflächen vertauschen ΔN und ΔP ihre Rollen. Die Flächendichte Q_R der Ladung in der Raumladungsrandschicht ist

$$Q_R = e(\Delta P - \Delta N) \quad (9)$$

(siehe Abb. 3c).

Durch die Änderung der Ladungsträgerkonzentration in der Raumladungszone ändert sich auch die Leitfähigkeit parallel zur Oberfläche. Man definiert eine „Oberflächenleitfähigkeit“ $\Delta\sigma$ durch

$$\Delta\sigma = e(\mu_n \Delta N + \mu_p \Delta P) \quad (10)$$

(μ = Beweglichkeit von Elektronen und Löchern)

Über einen Geometriefaktor ist $\Delta\sigma$ mit dem meßtechnisch zugänglichen Leitwert ΔG der Raumladungsrandschicht gekoppelt. Die Potentialabhängigkeit der Oberflächenleitfähigkeit folgt unmittelbar aus Abbildung 3b und Gl. (10) und ist in Abbildung 3d dargestellt. Das Minimum der Kurve liegt nicht unbedingt bei $U_R = 0$, da die Beweglichkeit von Elektronen und Löchern meistens ungleich ist [5–7]. Die genaueren Werte für die Überschußladungen ΔN und ΔP kann man mit der Poisson-Gleichung bestimmen.

Ein ähnlicher Zusammenhang kann zwischen der Phasengrenz-Kapazität C und der Bandaufwölbung U_R hergeleitet werden. Diese Kapazität setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, nämlich aus der Helmholtz-Kapazität C_H und aus der Raumladungskapazität C_R . Wie für die Helmholtz-Doppelschicht kann auch für die Raumladungsrandschicht eine differentielle Kapazität definiert werden. Die Gegenladung der Raumladung sitzt im Elektrolyten. Die Raumladungskapazität ist definiert als

$$C_R = dQ_R/dU_R \quad (11a)$$

Die Ladung Q_R pro Flächeneinheit der Raumladungsrandschicht ist durch Gl. (9) gegeben und in Abhängigkeit von der Bandverbiegung U_R in Abbildung 3c dargestellt. Die Neigung dieser S-Kurve entspricht der Kapazität C_R . Im randschichtfreien Fall ($U_R = 0$) hat die Ladungskurve einen Wendepunkt und die Kapazität C_R ein Minimum (Abb. 3e). Quantitativ ist der Zusammenhang zwischen C_R und U_R von *Bohnenkamp* und *Engell* [8] berechnet worden. Für einen Eigenhalbleiter ($n_0 = p_0$) lautet diese Beziehung

$$C_R = C_{\min} \exp(eU_R)/(2 kT) \quad (11b)$$

[5] H. Flietner u. G. Hundt, Ann. Physik 3, 396 (1959).

[6] R. F. Greene, D. R. Frankl u. J. Zemel, Physic. Rev. 118, 967 (1960).

[7] J. R. Schrieffer, Physic. Rev. 97, 641 (1955).

[8] K. Bohnenkamp u. H. J. Engell, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1184 (1957).

Ähnliche Betrachtungen können auch für einen dotierten Halbleiter (n- oder p-Typ) angestellt werden. Die Form der Kurven von Oberflächenleitfähigkeit und Kapazität in Abhängigkeit von U_R wird dadurch etwas verändert.

Wie schon erwähnt, kann die Potentialabhängigkeit der Oberflächenleitfähigkeit direkt aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt werden [9]. Die Messung der Raumladungskapazität C_R ist schwieriger, da im elektrischen Ersatzbild auch noch andere RC-Glieder enthalten sind. Im Ersatzschaltbild (Abb. 4) liegt die Raumladungskapazität in Reihe mit der Helmholtz-Kapazität C_H (C_H ist meistens sehr viel größer als C_R) [*] und mit einem Serienwiderstand, der im wesentlichen den Bahnwiderstand des Systems darstellt. Parallel dazu liegt ein komplexer Widerstand Z_p , der im wesentlichen dem Durchtrittswiderstand (Faraday-Impedanz) entspricht. Man muß also jeweils genau analysieren, wie das Ersatzschaltbild aussieht.

Bei hohen Frequenzen reduziert sich dieses Bild meistens zu einem, in dem nur noch C_R und R_s enthalten sind. Für die Messung gibt es eine Reihe bewährter Verfahren; das einfachste ist die Messung mit einer Wechselstrombrücke. Die

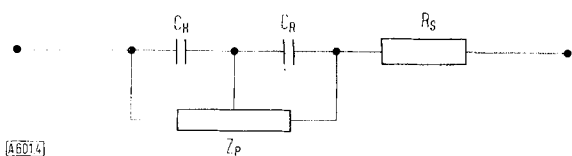


Abb. 4. Ersatzschaltbild der Phasengrenze Halbleiter-Elektrolyt.

Potentialabhängigkeit der Raumladungskapazität C_R muß aber in wenigen Sekunden gemessen werden, um eine mögliche Umbelegung der Oberfläche zu verhindern. Deshalb ist die einfache Meßmethode mit einer Wechselstrombrücke weniger geeignet. So sind entweder Impulsverfahren [10] benutzt worden, oder der Phasenwinkel wurde oszillographisch registriert [11, 12]. Da die Kapazität selbst von der Spannung abhängt, darf zur Messung nur eine Wechselspannung kleiner Amplitude ($\ll kT/e$) benutzt werden, wodurch die Messung erschwert wird. Auf die einzelnen Meßverfahren soll hier nicht im einzelnen eingegangen werden.

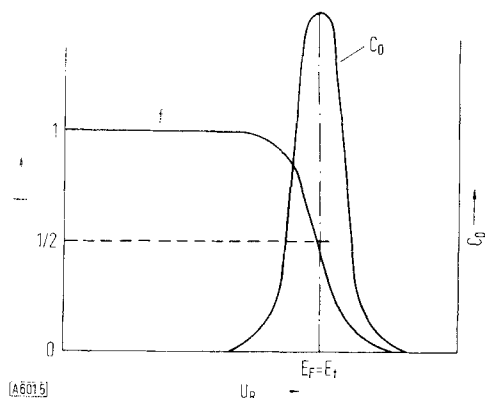


Abb. 5. Besetzungswahrscheinlichkeit f und Zentrenkapazität C_0 (in willkürlichen Einheiten) als Funktion der Bandaufwölbung U_R .

[9] H. U. Harten, Z. Naturforsch. 16a, 459 (1961).

[*] Im Ersatzschaltbild sowie auch bei den Untersuchungen wird die Raumladung in der Gouy-Schicht vernachlässigt. Experimentell erreicht man die Unterdrückung der Gouy-Schicht durch Erhöhung der Elektrolytkonzentration (Zusatz eines Leitsalzes).

[10] W. H. Brattain u. P. J. Boddly, J. electrochem. Soc. 109, 574 (1962).

[11] R. Memming, Philips Res. Rep. 19, 323 (1964).

[12] H. Gerischer, M. Hoffmann-Perez u. W. Mindt, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 130 (1965).

Durch Anlegen eines Wechselfeldes wird die Ladung in der Raumladungszone mit einer vorgegebenen Frequenz verändert. Da Ladungen (Q_0) außerdem in den Oberflächenzuständen sitzen, können auch diese durch das Wechselfeld beeinflusst werden und einen Beitrag zur Gesamtkapazität liefern. Man definiert darum – analog wie bei der Raumladungskapazität – eine Pseudokapazität für die Oberflächenzustände

$$C_0 = (dQ_0)/(dU_R) \quad (12)$$

Die Flächendichte Q_0 der in den Zuständen gespeicherten Ladung wird bestimmt durch die Zentren-dichte N_t und ihre Besetzungswahrscheinlichkeit f

$$Q_0 = eN_t f \quad (13)$$

Die Differentiation nach U_R liefert die Kapazität C_0 der Oberflächenzustände. f ist gegeben durch die Fermi-Funktion, deren Abhängigkeit von U_R qualitativ in Abbildung 5 dargestellt ist. Bei einer bestimmten Bandverbiegung fällt die energetische Lage des Oberflächenzustandes E_t mit dem Fermi-Niveau E_F zusammen. Die Fermi-Funktion hat bei diesem Wert ihren Wendepunkt (Abb. 5), d. h. die durch eine kleine Wechselfeldspannung erzeugte Ladungsänderung ΔQ_0 ist dann am größten, so daß die Kapazität C_0 ihr Maximum erreicht. Da bei Veränderung der Bandverbiegung die Oberflächenzustände und die Raumladung in gleicher Richtung umgeladen werden, liegt die Pseudokapazität C_0 im elektrischen Ersatzschaltbild parallel zur Raumladungskapazität C_R . Wenn also Oberflächenzustände vorhanden sind, muß bei der Messung der Raumladungskapazität C_R eine zusätzliche Kapazität auftreten.

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1. Raumladung und Oberflächenzustände

Ein Minimum in der Kapazität bei einer Germanium-Elektrode beobachteten zuerst *Bohnenkamp* und *Engell* [8]. Erst einige Jahre später erschienen quantitative Ergebnisse über die Potentialverteilung an der Phasengrenze Germanium – Elektrolyt [10, 13], Abbildung 6a und 6b zeigen z. B. Ergebnisse einer Kapazitäts- und Oberflächenleitfähigkeitsmessung. Die Meßpunkte sind gegen das Elektrodenpotential U_E aufgetragen (untere Skala), die berechnete Kurve als Funktion der Bandverbiegung U_R (obere Skala). Die zunächst unbekannte Differenz zwischen beiden Spannungen wurde durch Verschieben der Skalen gegeneinander ermittelt. Die theoretischen Werte sind außerdem mit einem Faktor 1,3 multipliziert, was im logarithmischen Maßstab einer linearen Verschiebung entspricht. Dieser „Rauhigkeitsfaktor“ wird als Korrektur für die tatsächliche Fläche, die mit dem Elektrolyten in Kontakt ist, aufgefaßt.

[13] H. U. Harten u. R. Memming, Physics Letters 3, 95 (1962).

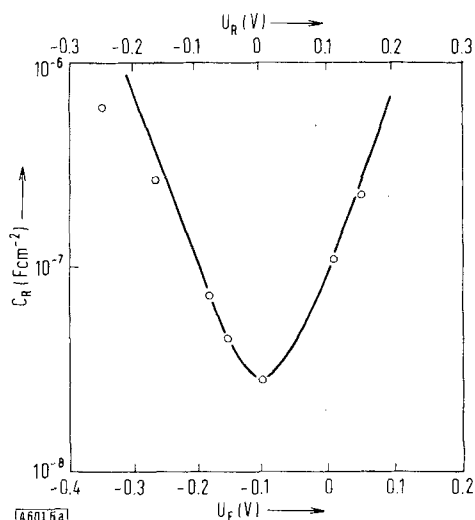


Abb. 6a. Raumladungskapazität C_R als Funktion des Elektrodenpotentials U_{KAl} einer p-Germanium-Elektrode (49 Ωcm) (gemessen gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode); durchgezogene Linie: theoretische Kurve, berechnet mit Hilfe der Bandaufwölbung U_R (obere Skala); Punkte: experimentelle Werte (unter Berücksichtigung eines Rauigkeitsfaktors von 1,3, untere Skala) [11].

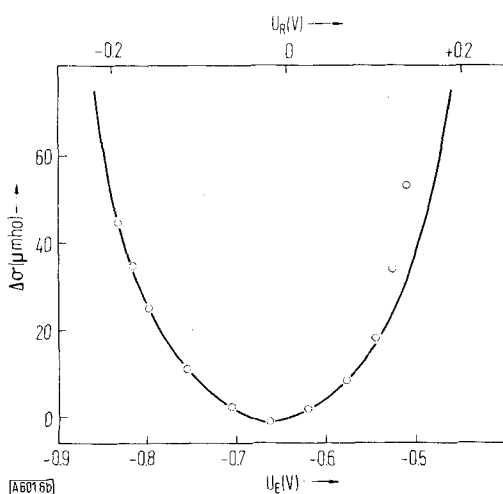


Abb. 6b. Oberflächenleitfähigkeit $\Delta\sigma$ als Funktion des Elektrodenpotentials U_{KAl} einer Germanium-Elektrode (eigenleitend) (gemessen gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode) [13].

Aus der Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Werten kann man entnehmen, daß die Bandverbiegung U_R ganz der Änderung des von außen, d.h. durch Anlegen einer Spannung, veränderten Elektrodenpotentials ΔU_E folgt, d.h. entsprechend Gl. (7) $\Delta U_E = \Delta U_R$. Dieses Ergebnis wurde mit einer Germanium-Elektrode aber nur erzielt, wenn sie vor der Messung anodisch polarisiert war und die zur Messung notwendige Potentialänderung schnell erfolgte (innerhalb von 10 sec.). Das deutete schon darauf hin, daß bei geringerer Geschwindigkeit auch chemische Veränderungen an der Grenzfläche ablaufen (s.u.). Unter den aufgeführten Randbedingungen bleibt also der Potentialsprung U_H über der Helmholtz-Schicht unverändert ($\Delta U_H = 0$). Auch an anderen Elektroden, z.B. an Silicium^[9,14] oder Zinkoxid^[15], wurde beobachtet, daß die außen angelegte

[14] R. Memming u. G. Schwandt, *Surface Sci.* 5, 97 (1966).

[15] J. F. Dewald, *Bell System techn. J.* 39, 615 (1960).

Spannung ganz von der Raumladung im Halbleiter übernommen wird.

Noch ein weiteres wichtiges Ergebnis hat die Kapazitätsmessung an Germanium geliefert. Aus der Tatsache, daß die experimentellen Werte so gut mit den theoretischen, die für die Raumladung berechnet worden sind, übereinstimmen, muß man schließen, daß nach anodischer Polarisation keine Oberflächenzustände (d.h. weniger als $10^9/\text{cm}^2$) vorhanden sind. Die Oberfläche ist demnach – um einen Begriff von Brattain und Boddy zu benutzen – als „perfekt“ zu betrachten. Daß dies keine generelle Eigenschaft von Halbleiter-Elektroden ist, haben Messungen an Silicium gezeigt^[9,14], auf dem nach anodischer als auch nach kathodischer Polarisation Oberflächenzustände vorhanden sind. Bei Germanium haben Brattain und Boddy^[16,17] festgestellt, daß durch Zusatz von Cu-, Ag- oder Au-Ionen (10^{-7}M) die Kapazität in einem bestimmten Potentialbereich erhöht wird (Abb. 7), d.h. durch solche Ionen werden Oberflächenzustände ($\approx 10^{11}/\text{cm}^2$) erzeugt.

Die Eigenschaften dieser Zentren, insbesondere hinsichtlich ihrer chemischen Natur, hat man eingehend untersucht. Da Kupfer, Silber und Gold edler als Germanium sind, scheiden sich diese Metalle leicht auf der Oberfläche ab. Mit dieser Tatsache glaubte man zunächst die Bildung der Oberflächenzustände an der Phasengrenze erklären zu können. Spätere Untersuchungen^[18] haben allerdings ergeben, daß unterhalb pH = 4 zwar diese Metalle abgeschieden werden

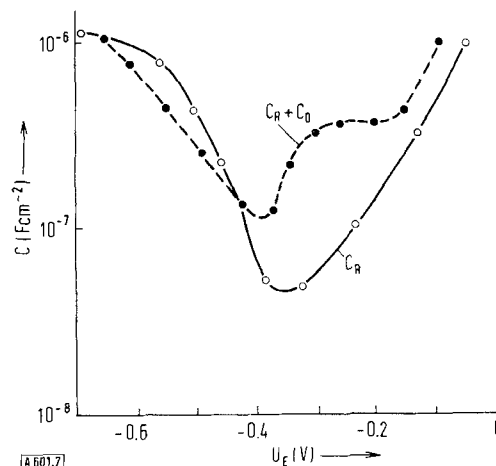


Abb. 7. Oberflächenkapazität als Funktion des Elektrodenpotentials einer p-Germanium-Elektrode (45 Ωcm) bei pH = 8 in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung [18]; durchgezogene Linie: saubere Oberfläche; gestrichelte Linie: nach Hinzufügung von 10^{-7}M Cu^{2+} -Ionen.

(im Ruhepotential), daß aber keine Zentren mehr vorhanden sind. Der Mechanismus scheint daher viel komplizierter zu sein. Über die eigentliche chemische Natur der Zentren ist also noch wenig bekannt. In Abschnitt 3.4.2. kommen wir in einem anderen Zusammenhang auf die Bildung von Oberflächenzuständen zurück.

[16] P. J. Boddy u. W. H. Brattain, *J. electrochem. Soc.* 109, 574 (1962).

[17] W. H. Brattain u. P. J. Boddy, *Rep. Internat. Conf. on Physics of Semiconductors*. (The Inst. of Physics and the Physical Soc., London, 1962), 797.

[18] R. Memming, *Surface Sci.* 2, 436 (1964).

3.2. Helmholtz-Doppelschicht

Die Potentialverteilung an einer Germanium-Elektrode ist bei verschiedenen pH-Werten untersucht worden. Nach anodischer Vorpolarisation und schneller Potentialänderung wird nur die Bandverbiegung durch die außen angelegte Spannung verändert; die Lage der Kapazitäts- sowie Oberflächenleitungskurven auf der Elektrodenpotentialskala (U_E) hängt aber vom pH-Wert des Elektrolyten ab. Da das Elektrodenpotential bis auf eine additive Konstante durch den Potentialabfall sowohl über der Raumladungs- als auch über der Helmholtz-Schicht bestimmt wird, muß man aus diesem Ergebnis schließen, daß der Potentialsprung U_H über der Helmholtz-Schicht pH-abhängig ist.

Den quantitativen Zusammenhang zwischen U_H und pH-Wert erhält man experimentell in folgender Weise: Im Minimum der jeweiligen Oberflächenleitungs- und Kapazitätskurve verschwindet beim Eigenhalbleiter die Raumladung im Halbleiter ($U_R = 0$). Das Elektrodenpotential U_E hängt dann nur noch vom Potentialsprung über der Helmholtz-Schicht und damit in diesem Falle vom pH-Wert ab. Es gilt also

$$U_{E \min} = U_H(\text{pH}) + \text{const.} \quad (U_R = 0) \quad (14)$$

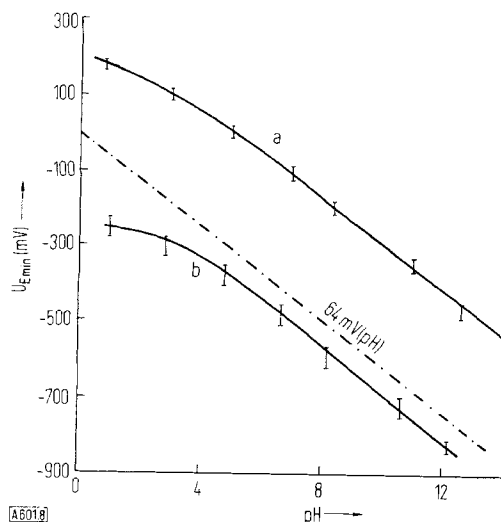


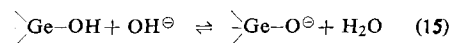
Abb. 8. Potentiale der Kapazitätsminima (bezogen auf eine Normalwasserstoff-Elektrode) nach anodischer (a) und kathodischer (b) Vorpolarisation in Abhängigkeit vom pH-Wert (an Ge < 111 >, bei 50 °C [19]. Die Neigung der Kurven beträgt 64 mV/pH oberhalb pH = 4).

Die Abhängigkeit zwischen U_E und pH-Wert ist von mehreren Autoren gemessen worden [13, 19, 20]. Als Beispiel diene ein Ergebnis von Gerischer und Mindt, das in Abbildung 8 (Kurve a) dargestellt ist. Die Neigung dieser Kurve beträgt 64 mV/(pH) oberhalb pH = 4,2, d.h. der Potentialsprung über der Helmholtz-Schicht muß ziemlich groß sein, denn er kann um einige hundert Millivolt verändert werden. Gerischer [19] deutete diesen Effekt, indem er das Vorhandensein einer Dissoziationsdoppelschicht annahm:

[19] M. Hoffmann-Perez u. H. Gerischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 771 (1961).

[20] P. J. Boddy u. W. H. Brattain, J. electrochem. Soc. 110, 570 (1963).

Aufgrund des Mechanismus für die anodische Auflösung des Germaniums [21] ergibt sich, daß nach anodischer Polarisation die Oberfläche mit OH-Gruppen bedeckt ist. Die Dissoziationsreaktion lautet für eine (111)-Oberfläche



Die Gleichgewichtsbedingung ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Ge-OH}} + RT \ln x_{\text{Ge-OH}} = \\ \mu_{\text{Ge-O}^-} + RT \ln x_{\text{Ge-O}^-} - F \Delta U_H + \mu_H + 2,3 RT \text{ pH} \quad (16) \end{aligned}$$

(x_i = Molenbruch, μ_i = chemisches Potential).

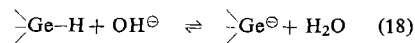
Aus elektrostatischen Gründen muß der Bruchteil an >Ge-O^- -Gruppen in der Oberfläche klein sein, so daß $x_{\text{Ge-OH}}$ praktisch 1 bleibt. Aus dieser Gleichung ergibt sich dann die auch experimentell gefundene pH-Abhängigkeit zu

$$\Delta U_H = (RT/F) \text{ pH} + \text{const.} \quad (17)$$

Der Potentialsprung über der Helmholtz-Schicht hängt außer vom pH-Wert auch noch von der Vorpolarisation ab. Derartige Untersuchungen sind alle nach anodischer Polarisation durchgeführt worden. Wenn man nun aber die Germaniumoberfläche bei einem gegebenen pH-Wert nicht anodisch, sondern kathodisch vorpolarisiert, dann hat die Kapazitätskurve eine andere Lage auf der U_E -Skala (Abb. 9a). Das Kapazitätsminimum (randschichtfreier Fall, $U_R = 0$) erscheint also bei einem anderen Elektrodenpotential. Daraus folgt, daß nach kathodischer Polarisation der Potentialsprung über der Helmholtz-Schicht einen anderen Wert annimmt.

Nun kann man aus dem Stromspannungsverhalten der Phasengrenze [22] entnehmen, daß bei äußerer Veränderung des Elektrodenpotentials U_E in kathodischer Richtung die Oberflächenbelegung mit OH durch eine mit H ausgetauscht wird (Abb. 9b) [12].

Es ist also nach kathodischer Polarisation eine neue, für die Hydridoberfläche typische Helmholtz-Schicht aufgebaut worden, was eine Änderung des Potentialsprungs U_H zur Folge hat. Auch in diesem Falle wurde eine ähnliche pH-Abhängigkeit des Kapazitätsminimums gefunden (Abb. 8b). Demnach gibt es auch an der Hydridoberfläche eine Dissoziationsdoppelschicht, in der sich das Dissoziationsgleichgewicht



einstellt. Untersuchungen an Silicium haben gezeigt [14], daß auch dort eine gewisse pH-Abhängigkeit in der Potentialverteilung über der Helmholtz-Schicht vorhanden sein muß. Der quantitative Zusammenhang läßt sich bei Silicium-Elektroden aber kaum genau messen, da in wäßrigen Lösungen (mit Ausnahme von Flußsäure) an der Siliciumoberfläche Deckschichten aus SiO_2 gebildet werden.

[21] F. Beck u. H. Gerischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 500 (1959).

[22] H. Gobrecht, O. Meinhardt u. M. Lerche, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 486 (1963).

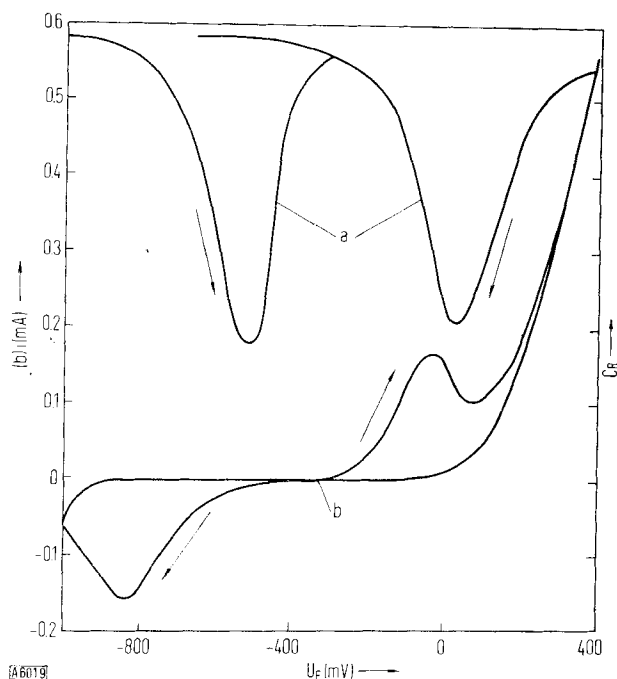


Abb. 9. (a) Raumladungskapazität C_R als Funktion des Elektrodenpotentials U_E nach anodischer (links) sowie kathodischer (rechts) Vorpolarisation einer n-Germanium-Elektrode ($15 \Omega\text{cm}$) $\langle 111 \rangle$ (gemessen gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode in $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$). Da es hier nur auf die Lage des Kapazitätsminimums ankommt, sind die Absolutwerte der Kapazität nicht ermittelt worden. — (b) Strom-Spannungs-Kurve einer n-Germanium-Elektrode ($15 \Omega\text{cm}$) $\langle 111 \rangle$ (gemessen gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode in $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ [36]).

Dagegen kann das Bild der Potentialverteilung innerhalb der Helmholtz-Schicht bei Germanium, wie Gerischer und Mitarbeiter gezeigt haben [12], noch verfeinert werden: Nach Abbildung 8 hängt die Lage des Kapazitätsminimums nur oberhalb $\text{pH} = 4$ linear vom pH -Wert ab. Bei sehr kleinen pH -Werten ist die Lage des Kapazitätsminimums und damit der Potential-sprung über der Helmholtz-Schicht nahezu unabhängig vom pH -Wert. Das ist aufgrund der Tatsache, daß die Dissoziationsgleichgewichte in den Gleichungen (15) und (18) dann ganz nach links verschoben sind, sofort verständlich. Daraus kann natürlich nicht abgeleitet werden, daß dann kein Potentialsprung mehr über der Helmholtz-Schicht vorhanden ist, denn die Kapazitätsminima einer Hydroxid- ($\approx -500 \text{ mV}$) und einer Hydridoberfläche ($\approx +30 \text{ mV}$) liegen bei ganz verschiedenen Werten (Abb. 9a).

Dieses Verhalten läßt sich nur durch ein unterschiedliches elektrisches Moment der Hydroxid- und Hydridoberfläche verstehen. Die Helmholtz-Schicht an der Germaniumoberfläche setzt sich also aus zwei Anteilen zusammen, aus einer Dissoziationsdoppelschicht und einer innerhalb der Oberflächenverbindung liegenden Dipolschicht.

3.3. Anwendung auf reaktionskinetische Untersuchungen

Untersuchungen der Potentialverteilung an der Phasengrenze Halbleiter-Elektrolyt sind auch für das Studium von Reaktionen an Halbleiter-Elektroden von großer Bedeutung. Dieses soll an zwei Beispielen veranschaulicht werden.

Beispiel 1: Bei anodischer Polarisation wird p-Silicium in Flußsäure elektrochemisch aufgelöst. Die Neigung der Stromspannungskennlinie (Tafel-Gerade) bei halblogarithmischer Auftragung beträgt $dU_E/d \log i = 60 \text{ mV/Dekade}$ [23]. Aus diesem Wert läßt sich bekanntlich der Durchtrittsfaktor α bestimmen, wenn die Zahl Z der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligten Ladungsträger bekannt ist. Aus der Beziehung

$$\alpha Z = \frac{2,3RT}{F} \frac{1}{dU_E/d \log i} \quad (19)$$

(R = Gas-Konstante, F = Faraday-Konstante)

folgt in diesem Beispiel, daß $\alpha Z = 1$ ist. Mit der Annahme, daß beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nur eine Ladung verbraucht wird ($Z = 1$), ergibt sich dann, daß der Durchtrittsfaktor α selbst auch gleich eins ist, ein Wert, der bei Metall-Elektroden praktisch nicht vorkommt. Andererseits kann dieser Faktor nur gleich eins sein, wenn die Helmholtz-Schicht keine von außen angelegte Spannung übernimmt. Bei einem Halbleiter (hier Silicium) ist das durchaus möglich, da ja die Raumladungszone im Halbleiter die Spannung übernehmen kann. Das läßt sich durch Kapazitätsmessungen leicht nachprüfen (Abb. 10). Experimente an der

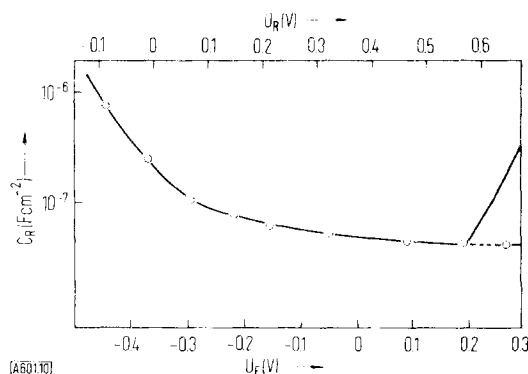


Abb. 10. Oberflächenkapazität C_R als Funktion des Elektrodenpotentials U_E einer n-Silicium-Elektrode ($1 \Omega\text{cm}$) in 10 M Flußsäure (gemessen gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode); durchgezogene Linie: theoretische Kurve (obere Skala Bandaufwölbung U_R), Kreise: experimentelle Werte [14].

Phasengrenze Silicium-Flußsäure ergaben tatsächlich, daß der Potentialsprung bei anodischer Polarisation nicht verändert wird [14], d.h. $\alpha = 1$.

Dieses Ergebnis läßt noch einen weiteren Schluß zu: Da bei der anodischen Polarisation durch die Änderung der Bandverbiegung (in Abbildung 1 bedeutete das eine Verbiegung der Energiebänder nach oben) die Löcherkonzentration an der Oberfläche gemäß der Gl. (4b)

$$p_s = p_o \exp(eU_R)/(kT) = p_o \exp[e(U + \text{const.})]/(kT) \quad (20)$$

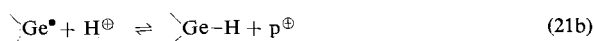
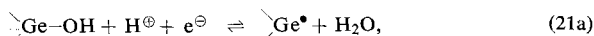
ansteigt, erhöht sich der Auflösestrom proportional mit der Löcherkonzentration an der Oberfläche ($U_R = U_E + \text{const.}$, da die Raumladung die Spannung übernimmt).

Beispiel 2: Wie schon erwähnt wurde, kann eine Hydroxidoberfläche an Germanium durch kathodische Polarisation in eine Hydridoberfläche umgewandelt werden. In der Stromspannungskennlinie ist das dadurch sichtbar (Abb. 9b), daß bei einer Potentialänderung in kathodischer Richtung ein Maximum im kathodischen Strom auftritt [12, 22]. Bei der Rückbildung entsteht dann ein anodisches Strommaximum. Gerischer und Mindt [24] konnten zeigen, daß die entspre-

[23] R. Memming u. G. Schwandt, Surface Sci. 4, 109 (1966).

[24] H. Gerischer, A. Maurer u. W. Mindt, Surface Sci. 4, 431 (1966).

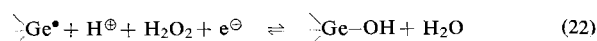
chende Reaktion in zwei Schritten abläuft, der eine über das Leitungsband, der andere über das Valenzband^[*]:



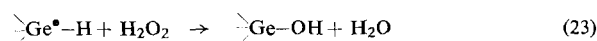
(e^{\ominus} = Elektronen im Leitungsband, p^{\oplus} = Löcher im Valenzband).

Diese Autoren nehmen an, daß die Reaktion über einen Zwischenzustand, ein Oberflächenradikal, abläuft. Wie schon gezeigt wurde, erhält man die entsprechende Potentialänderung ΔU_H der Helmholtz-Schicht aus Kapazitätsmessungen (Abb. 9a).

Wird der Lösung H_2O_2 zugegeben, so ist an sich ein zusätzlicher kathodischer Strom (Reduktion von H_2O_2) zu erwarten. Gerischer und Mindt^[25] stellten aber fest, daß die Reduktion des H_2O_2 , das ein hohes Redoxpotential besitzt, erst bei dem Potential einsetzt, bei dem auch die Hydroxidoberfläche in eine Hydridoberfläche umgewandelt wird. Das führte zu der Annahme, daß die Reduktion am Germanium-Radikal



oder über eine chemische Reaktion stattfindet,



d.h. es wird in einer Art Kreislaufprozeß immer wieder eine Hydroxidoberfläche gebildet. Der Beweis dieser Annahme konnte wieder durch Untersuchung der Potentialverteilung erbracht werden^[25]. Während ohne Zugabe von H_2O_2 nach kathodischer Polarisation die für die Hydridbildung typische Kapazitätskurve ermittelt wurde (Abb. 9a), ergab sich mit H_2O_2 in der Lösung bei gleicher Polarisation die für die Hydroxidoberfläche typische Lage des Kapazitätsminimums (vgl. rechte Kapazitätskurve in Abb. 9a).

Auf diesen Reaktionsmechanismus kommen wir in einem anderen Zusammenhang noch zurück.

3.4. Einfluß von Injektionsprozessen auf die Potential- und Ladungsverteilung

Nachdem wir in den vorangegangenen Kapiteln die grundlegenden Ergebnisse bezüglich der Potentialverteilung betrachtet haben, wollen wir im folgenden noch auf einen für Halbleiter-Elektroden typischen Effekt eingehen.

Im Gegensatz zu Metallen ist die Konzentration von Ladungsträgern im Halbleiter viel kleiner. Weiterhin bestehen die Ladungsträger im Halbleiter nicht nur aus Elektronen im Leitungsband, sondern auch aus Löchern im Valenzband. Die Zahl der Ladungsträger, insbesondere der Minoritäten^[*] ist relativ klein; sie kann durch Lichtanregung oder auch durch Injektion bei einer elektrochemischen Reaktion erhöht werden.

[*] Grundsätzlich können elektrochemische Reaktionen über das Leitungs- oder auch über das Valenzband ablaufen. Über welches Energieband die eine oder andere Reaktion abläuft, hängt von verschiedenen Faktoren ab, die in dieser Arbeit nicht diskutiert werden sollen.

[25] H. Gerischer u. W. Mindt, Surface Sci. 4, 440 (1966).

[*] Zum Beispiel Löcher in einem n-Halbleiter.

In welcher Weise die Potential- und Ladungsverteilung an der Grenzfläche durch solche Erscheinungen verändert wird, soll im folgenden beschrieben werden.

3.4.1. Oberflächen-Photoeffekt

Wird eine Halbleiter-Elektrode belichtet, dann verändert sich das Elektrodenpotential U_E gegenüber dem Wert, der sich im Dunkeln eingestellt hat. Die Richtung der Verschiebung hängt von der Dotierung des Halbleiters ab. Es hat sich gezeigt, daß meistens bei einer n-Typ-Elektrode das Ruhepotential kathodischer und bei einer p-Typ-Elektrode anodischer wird. Dieses unterschiedliche Verhalten weist schon darauf hin, daß die Verschiebung des Elektrodenpotentials auf eine Änderung des Potentialabfalls U_R über der Raumladungszone im Halbleiter und damit auf eine Änderung der Bandverbiegung zurückzuführen ist. Die Ursache dieses Effektes soll anhand von Abbildung 11 erklärt werden.

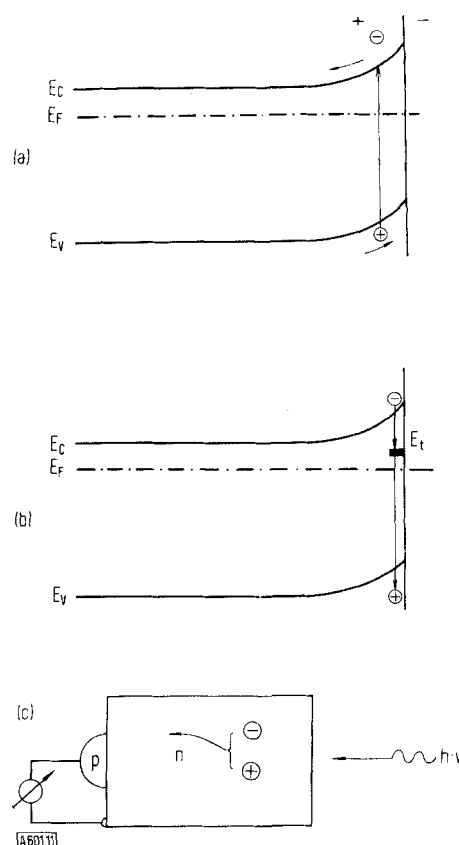


Abb. 11. (a) Bändermodell eines Halbleiters bei Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren in der Oberfläche. — (b) Bändermodell eines Halbleiters bei Oberflächenrekombinationen über Oberflächenzustände. — (c) Halbleiter-Elektrode mit pn-Übergang auf der Rückseite zur Messung von injizierten Elektronen-Loch-Paaren (schematisch dargestellt).

Es sei angenommen, daß im Ruhezustand die Energiebänder an der Oberfläche z. B. nach oben gebogen sein sollen, d.h. die Raumladung ist positiv, die entsprechende Gegenladung sitzt im Elektrolyten. Werden nun Elektronen durch Lichtanregung vom Valenzband ins Leitungsband angehoben, so entstehen gleichzeitig Löcher im Valenzband (Abb. 11a). Durch das über der Raumladungszone bestehende elektrische Feld werden nun die „Elektronen-Loch-Paare“ getrennt; die Elek-

tronen werden in den Kristall, die Löcher an die Oberfläche gezogen. Die Folge ist, daß das elektrische Feld abgebaut und damit die Bandverbiegung geringer wird.

Wie in den vorhergegangenen Kapiteln schon gezeigt wurde, ist dieser Abbau der positiven Raumladung (in Abb. 1 Änderung der Bandverbiegung nach unten) gleichbedeutend mit einer Verschiebung des Elektrodenpotentials in kathodischer Richtung. Liegt ohne Belichtung eine andere Bandverbiegung (negative Raumladung) vor, so verbiegt sich das Band in entgegengesetzter Richtung, d.h. der Photoeffekt hat ein anderes Vorzeichen. Welche Bandverbiegung ohne Belichtung jeweils vorliegt, läßt sich, wie vorher beschrieben wurde, z.B. durch Kapazitätsmessungen feststellen.

Den quantitativen Zusammenhang zwischen der durch Licht erzeugten Änderung des Elektrodenpotentials ΔU_E^L (sowie der Änderung der Bandverbiegung ΔU_R) und der ursprünglichen Bandverbiegung U_R haben *Brattain und Boddy* [26] an Germanium-Elektroden untersucht. Aus der Theorie kann die Abhängigkeit der Photospannung ΔU_R^L (Änderung der Bandverbiegung) von der Bandverbiegung U_R (ohne Licht) mit der Poisson-Gleichung ermittelt werden. Unter der Voraussetzung, daß die Konzentrationsänderung am Randschichttrand (zwischen Kristallinnerem und Raumladung) klein ist ($dp = dn \ll n_o, p_o$), gilt

$$\frac{dU_R^L}{dp} = \frac{1 - \exp(eU_R)/(kT)}{p_o + n_o \exp(eU_R)/(kT)} \cdot \frac{kT}{e} \quad (24)$$

Gemessen werden kann zunächst nur die durch Licht erzeugte Änderung ΔU_E^L des Elektrodenpotentials (unter galvanostatischen Bedingungen). Die Bandverbiegungen im Dunkeln stellten *Brattain und Boddy* durch eine von außen angelegte Spannung ein (Abb. 12). Durch Kapazitätsmessungen wurden die entsprechenden Bandverbiegungen ermittelt. Da die experimentellen Werte Gl. (24) erfüllen, ist $\Delta U_E^L = \Delta U_R^L$. In ähnlicher Weise ist auch die Abhängigkeit der Photospannung ΔU_E^L von der Zahl der injizierten Ladungsträger untersucht worden, insbesondere am Ge,

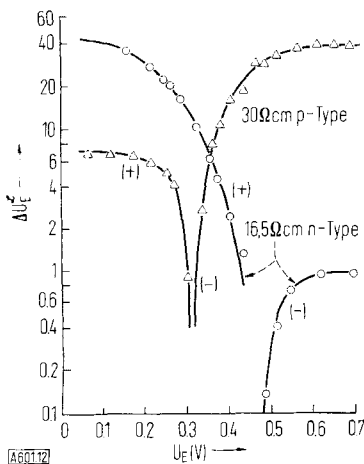
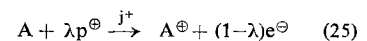


Abb. 12. Photospannung ΔU_E^L (in willkürlichen Einheiten) als Funktion des Elektrodenpotentials U_E (gemessen gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode) von p-Germanium (30 Ω cm) und n-Germanium (16,5 Ω cm) [26].

[26] W. H. Brattain u. P. J. Boddy, Conf. On Clean Surfaces, New York Academy of Sci., Vol. 101, Art. 3, 683 (1963).

Si, GaP [27] und CdS [28]. Auch bei diesen Messungen bekommt man bei Germanium eine gute Übereinstimmung mit der Theorie; bei den übrigen untersuchten Substanzen scheinen die Verhältnisse allerdings komplizierter zu sein.

Der gleiche Effekt kann auch auftreten, wenn Ladungsträger nicht durch Licht, sondern durch eine elektrochemische Reaktion injiziert werden. Um wirklich auf diese Weise Elektronen-Loch-Paare zu erzeugen, müssen zwei Reaktionen in entgegengesetzter Richtung – d.h. in anodischer und kathodischer Richtung – gleichzeitig ablaufen. Der anodische Prozeß ist meistens die elektrochemische Auflösung der Halbleiter-Elektrode. Geht das Halbleiteratom A z.B. einwertig in Lösung, so lautet die Reaktionsgleichung schematisch



(λ = Verteilungskoeffizient; läuft die Reaktion z.B. ganz über das Valenzband, so ist $\lambda = 1$)

Dieser Auflösungsprozeß soll über beide Energiebänder ablaufen, d.h. es werden $(1-\lambda)e^{\ominus}$ Elektronen in das Leitungsband abgegeben und λp^{\oplus} Löcher aus dem Valenzband extrahiert (d.h. Löcher werden durch Abgabe von Elektronen ins Valenzband verbraucht). Der entsprechende anodische Strom ist durch j^+ gegeben. Setzt man der Lösung außerdem ein Oxidationsmittel zu, so wird dieses in einem entsprechenden kathodischen Prozeß reduziert. Wir wollen annehmen, daß die Reduktion ausschließlich über das Valenzband abläuft gemäß



d.h. es werden Löcher ins Valenzband injiziert.

Im Gleichgewicht müssen anodischer j^+ und kathodischer Teilstrom j^- gleich groß sein, d.h.

$$j^+ = j^- = j_{Korr.} \quad (27)$$

Die Teilströme sind den pro Zeiteinheit umgesetzten Ladungen proportional. Nun werden aber nur $\lambda j_{Korr.}$ von den bei der Reduktion injizierten Löchern für die Auflösung verbraucht, so daß $(1-\lambda)j_{Korr.}$ Löcher übrig bleiben. Gleichzeitig werden aber auch gemäß Gl. (25) noch $(1-\lambda)j_{Korr.}$ Elektronen bei der Auflösung injiziert. Durch diese beiden Reaktionen wird also eine gleich große Anzahl von Elektronen und Löchern, d.h. Paare, in der Oberfläche erzeugt. Der Strom für die Paarerzeugung lautet

$$j_p = (1-\lambda)j_{Korr.} \quad (28)$$

Damit diese Paarerzeugung wirklich einen Einfluß auf die Bandverbiegung haben kann, muß sie größer als die thermische Paarerzeugung i_s sein.

Dieser „elektrochemische Photoeffekt“ wurde zuerst von *Beck und Gerischer* [29] an Germanium nachgewiesen. An Halbleitern mit sehr großem Bandabstand, wie GaP, bei denen die thermische Generation sehr

[27] R. Memming u. G. Schwandt, Elektrochim. Acta, im Druck.

[28] R. Williams, J. chem. Physics 32, 1505 (1960).

klein ist, hat man durch diese Paarerzeugung eine Änderung des Elektrodenpotentials (d.h. der Bandverbiegung) von einigen hundert Millivolt beobachtet [27].

3.4.2. Rekombinationsprozesse über Oberflächenzustände

Im Zusammenhang mit der Ladungsverteilung innerhalb der Raumladung haben wir gezeigt, daß Ladungen auch in Oberflächenzuständen gespeichert werden können. Eine weitere Eigenschaft solcher Zentren besteht darin, daß z.B. durch Licht oder eine elektrochemische Reaktion (s.o.) erzeugte Elektronen-Loch-Paare über solche Oberflächenterme rekombinieren können (Abb. 11b).

Den Mechanismus der Rekombination über eine Störstelle haben *Shockley und Read* [30] theoretisch behandelt; er wurde von *Stevenson und Keyes* [31] sowie *Koc* [32] auf die Oberflächenrekombination übertragen. Die Rekombinationsrate R' ist der Zentren-dichte N_t und der Konzentrationsänderung Δn_0 ($= \Delta p_0$) am Randschichttrand (zwischen Raumladung und Kristallinnerem) proportional und hängt außerdem von der relativen Lage des Oberflächenzustandes zum Fermi-Niveau, d.h. von der Bandverbiegung, ab. Um eine für die Oberflächenrekombination charakteristische Größe, die unabhängig von der Konzentrationsänderung Δn ist, zu bekommen, definiert man die Oberflächenrekombinations-Geschwindigkeit s als

$$s = R/(\Delta n) = N_t f(U_R), \quad (29)$$

wobei s die Dimension einer Geschwindigkeit hat. Die Funktion $f(U_R)$ soll hier nicht weiter erläutert werden, wichtig ist für die weitere Betrachtung nur, daß s seinen Maximalwert erreicht, wenn das Zentrum bei Änderung der Bandverbiegung das Fermi-Niveau passiert. Die Rekombination über Oberflächenzustände spielt eine große Rolle bei allen Untersuchungen über die Injektion von Ladungsträgern. Sie hat nicht nur einen Einfluß auf den Oberflächenphotoeffekt, sondern muß auch für die Injektion von Minoritäten, die bei elektrochemischen Prozessen an Halbleiter-Elektroden auftritt, berücksichtigt werden. Außerdem kann die Messung der Oberflächenrekombination zur Analyse von Oberflächenzuständen herangezogen werden. Damit hat man eine weitere Möglichkeit, auch etwas über die chemische Natur dieser Zustände zu erfahren. Das soll im folgenden an einem Beispiel demonstriert werden. Vorher wollen wir aber noch kurz die Meßmethode, die man für Rekombinationsuntersuchungen benutzt, beschreiben.

Die durch Lichtanregung erzeugten Elektronen-Loch-Paare diffundieren, wenn sie nur über Störstellen rekombinieren können, ins Kristallinnere. Befindet sich auf der Rückseite der Elektrode ein pn-Übergang, so werden dort die Elektronen-Loch-Paare im inneren

Feld des pn-Überganges getrennt. Wird der pn-Übergang kurzgeschlossen (Abb. 11c), z.B. über ein Strominstrument, dann ist der entsprechende Kurzschlußstrom direkt ein Maß für die Zahl der ankommenden Elektronen-Loch-Paare [*]. Bei großer Oberflächenrekombination an der Halbleiter-Elektrolyt-Phasengrenze diffundieren nur relativ wenige Elektronen-Loch-Paare zum pn-Übergang, d.h. der Kurzschlußstrom i_K ist dann entsprechend klein. Die genauere Theorie ergibt [33], daß

$$i_K \approx 1/s \quad (30)$$

ist, wenn die Eindringtiefe des Lichtes genügend klein ist. Eine mit dieser Methode in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential gemessene Rekombinationskurve ist in Abbildung 13 dargestellt. Prinzipiell läßt sich aus

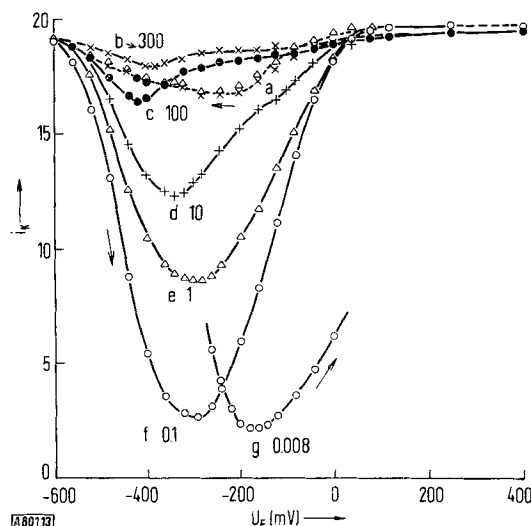


Abb. 13. Kurzschlußstrom i_K als Maß der Oberflächenrekombination s ($s \approx 1/i_K$) in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential U_E (gemessen gegen gesättigte Kalomel-Elektrode) einer n-Germanium-Elektrode ($15 \Omega \text{ cm}$) $< 111 >$ in $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ [36]. — (a) Nach anodischer Vorpolarisation. — (b)–(g) nach kathodischer Vorpolarisation. Die Durchlaufzeit τ bei der Messung beträgt für (a)–(f) 1 sec, für (g) 2 ms, die Polarisationszeiten t_K (in sec.) sind neben die Kurven geschrieben.

solchen Kurven die energetische Lage eines Rekombinationszentrums ermitteln. Darauf soll hier nicht eingegangen werden. Für die folgenden Überlegungen ist nur wichtig, daß der Kurzschlußstrom im Minimum $i_{K \min}$ (oder Maximum der Rekombination) ein Maß für die Zahl der Rekombinationszentren ist:

$$i_{K \min} \approx 1/s_{\max} \approx 1/N_t \quad (31)$$

Als Beispiel soll wieder Germanium dienen. Die in Abbildung 13 dargestellten Rekombinationskurven sind nun unter folgenden Randbedingungen gemessen worden: Nach anodischer Polarisation (Kurve a) tritt kein Minimum im Kurzschlußstrom auf, d.h. es sind keine Zentren vorhanden. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die Zentren auch bei den Kapazitätsmessungen nicht sichtbar waren (Abb. 9a). Nach längerer kathodischer Polarisation, bei der die Hydroxid-

[29] H. Gerischer u. F. Beck, Z. phys. Chem. 23, 113 (1960).

[30] W. Shockley u. W. T. Read, Phys. Rev. 87, 835 (1952).

[31] D. T. Stevenson u. R. J. Keyes, Physica 20, 1041 (1954).

[32] S. Koc, Czechoslov. J. Physics Sect. B, 10, 579 (1960).

[*] Eine genauere Darstellung dieser Methode, die auch zur Messung der Injektion von Minoritäten durch elektrochemische Prozesse benutzt werden kann, ist in der entsprechenden Literatur [33–35] ausführlich dargestellt worden.

[33] W. H. Brattain u. C. G. B. Garrett, Bell System techn. J. 35, 1019 (1956).

[34] R. Memming, Surface Sci. 1, 88 (1964).

schicht an der Oberfläche in eine Hydridschicht umgewandelt wird, erhält man dasselbe Ergebnis (Kurve b), d.h. auch die Hydridoberfläche ist praktisch „perfekt“ [36]. Nur nach kürzeren kathodischen Verweilzeiten tritt eine Oberflächenrekombination auf (Kurve c–g): Die Zahl der Rekombinationszentren nimmt mit längeren Polarisationszeiten t_k ab (die Durchlaufzeit τ bei der Messung selbst ist viel kleiner als t_k).

Mit Kapazitätsmessungen ergeben haben, entspricht der Zeitraum, in dem Zentren auftreten, genau derjenigen Zeit, die für den Wechsel von einer Hydroxid- zu einer Hydridschicht notwendig ist. Nach Gl. (21) liegt es nahe anzunehmen, daß die Rekombinationszentren identisch sind mit den als Zwischenzustand postulierten Oberflächenradikalen $\text{Ge}\cdot$. Wie schon erwähnt wurde, wird durch Zugabe von H_2O_2 zum Elektrolyten in einer Art Kreislaufprozeß die Hydridwieder in eine Hydroxidoberfläche umgewandelt, und somit werden immer wieder Radikale erzeugt (Gl. (21) bis (23)), so daß im stationären Fall eine gewisse Konzentration von Radikalen vorhanden ist [37]. Die glei-

che Eigenschaft zeigen auch die Rekombinationszentren: Selbst nach einer sehr langen kathodischen Polarisationszeit bleibt die Rekombination genau so groß wie man sie ohne H_2O_2 nach sehr kurzen Polarisationszeiten gefunden hat (Abb. 13, Kurve f.)

Ein Vergleich zwischen den experimentell gefundenen kinetischen Eigenschaften der Zentren – hinsichtlich ihrer Zahl – mit den auch theoretisch behandelten Eigenschaften der Radikale läßt den Schluß zu, daß in diesem Fall die Oberflächenzustände mit den Radikalen identisch sind. Die Zahl der Zustände oder Radikale beträgt, wie man aus Kapazitätsmessungen abschätzen kann, nur ungefähr 0,10/00 der gesamten Belegung.

Es ist schon verschiedentlich vermutet worden, daß Oberflächenzustände durch Oberflächenatome mit ungepaarten Elektronen hervorgerufen werden. Während solche Überlegungen bisher aber weitgehend hypothetisch sind, vermitteln die elektrochemischen und elektrischen Untersuchungen an Germanium-Elektroden einen recht guten Einblick in die Eigenschaften von Oberflächenzuständen.

Eingegangen am 1. Dezember 1966 [A 601]

[35] H. U. Harten u. W. Schultz, Z. Physik 141, 319 (1955).

[36] R. Memming u. G. Neumann, Physics Letters 24 A, 19 (1967).

[37] R. Memming u. G. Neumann, Surface Sci., im Druck.

Zur Gamma-Resonanzspektroskopie (Mössbauerspektroskopie) in der Chemie^[**]

VON V. I. GOLDANSKII^[*]

Lebenswichtige Beiträge der Kernphysik zur modernen Naturwissenschaft und Technik liegen auf dem Gebiet der Kernenergie und der Isotopenmarkierung. In den letzten Jahren hat die Kernphysik die äußerst rasche Entwicklung eines für Physik, Chemie, Biologie, Geologie und Technik vergleichsweise wichtigen Gebietes angeregt, nämlich die Entwicklung der Gamma-Resonanzspektroskopie, die auf dem Mössbauer-Effekt beruht^[1–3]. – Der vorliegende Artikel befaßt sich kurz mit den Grundlagen des Mössbauer-Effekts und mit den Charakteristika der Mössbauer-(Gamma-Resonanz-)Spektren. Anschließend werden typische Anwendungsbeispiele dieser neuen spektroskopischen Methode, insbesondere in Chemie und Biologie, betrachtet. Es sind dies Aufgabenbereiche, die in den letzten Jahren in unserem Laboratorium für Kern- und Strahlenchemie des Instituts für Chemische Physik der Akademie der Wissenschaften der UdSSR bearbeitet worden sind. Die Anwendung des Mössbauer-Effekts in der Chemie wurde bereits in mehreren Aufsätzen und Monographien behandelt^[4–12]. Die vorliegende Arbeit stützt sich in der Hauptsache auf Ergebnisse sowjetischer Forscher.

I. Der Mössbauer-Effekt

Wir wollen uns zuerst dem Mössbauer-Effekt zuwenden, d. h. dem Phänomen der rückstoßfreien Resonanzabsorption und -emission von Gammaquanten, das 1958 in Deutschland entdeckt wurde und drei Jahre später Rudolf Mössbauer den Nobelpreis für Physik eingebracht hat.

[*] Prof. Dr. V. I. Goldanskii
Institute of Chemical Physics
Vorobjevskoje Shaussee 2-B
Moskau, B-334/USSR

Resonanzphänomene sind in zahlreichen Beispielen aus Mechanik, Akustik, Optik und Radiotechnik bekannt. Wenn wir unser Radio auf einen Sender abstimmen, ändern wir die Frequenz des Empfänger-Schwingungskreises und bringen

[**] Diesem Übersichtsartikel liegt ein Bericht zugrunde, der anlässlich der Jahresversammlung der Akademie der Wissenschaften der UdSSR am 8. Februar 1966 in Moskau vorgetragen wurde.

[1] R. L. Mössbauer, Z. Physik 151, 124 (1958).

[2] R. L. Mössbauer Naturwissenschaften 45, 538 (1958).

[3] R. L. Mössbauer, Z. Naturforsch. 14a, 211 (1959).

[4] V. I. Goldanskii: The Mössbauer Effect and its Applications in Chemistry. Consultants Bureau, New York 1964; Russische Fassung erschien im Verlag der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau, 1963. Atomic Energy Rev. 1, No. 4, 3 (1964).