

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 20 (1947)  
**Heft:** I

**Artikel:** Versuche zur Messung der thermischen Elektronenemission von Graphit, Silizium und Siliziumkarbid  
**Autor:** Braun, A. / Busch, G.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-111788>

#### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 16.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Versuche zur Messung der thermischen Elektronenemission von Graphit, Silizium und Siliziumkarbid

von A. Braun und G. Busch.

(2. IX. 1946.)

**Zusammenfassung.** Mit Hilfe einer neuen Methode wird die thermische Elektronenemission aus stäbchenförmigen Körpern von Graphit, Silizium und einkristallinem Siliziumkarbid gemessen. Die Aufheizung der Probekörper geschieht durch Wärmestrahlung in einem Hohlraum, dessen Innenwand als Anode für die emittierten Elektronen dient. Zu diesem Zweck wird ein Hochvakuumofen von etwa  $2 \text{ cm}^3$  wirksamem Volumen für Temperaturen bis  $2000^\circ \text{C}$  bei einer Heizleistung von 1 kW konstruiert. — Die Messungen ergaben in der üblichen Auswertung  $J = AT^2 e^{-\frac{\Phi}{kT}}$  die folgenden Emissionskonstanten:

	C	Si	
$\Phi$	4,39	3,59	eV
$A$	15	8	Amp./ $\text{cm}^2 \text{grad}^2$

Bei Siliziumkarbid stößt man auf grundsätzliche Schwierigkeiten, welche die Messung der Elektronenemission aus der reinen Oberfläche verhindern. — Die Theorie der thermischen Elektronenemission aus Halbleitern wird für den Fall erweitert, dass das Elektronengas bereits erheblich entartet ist. Sie liefert die allgemeine Form

$$i_x = \frac{1}{2} AT^2 e^{-\frac{\Phi_H + \Delta B}{kT}} \varrho(n_D, T).$$

Die vorliegenden Messungen werden mit dieser Theorie für den Fall verschwindender Aktivierungsenergie  $\Delta B = 0$  verglichen und ergeben folgendes Bild:

	C	Si	
$\Phi_H$	4,56	3,8	eV
$n_D$	$\sim 10^{20}$	$\sim 3 \cdot 10^{19}$	Störstellen/ $\text{cm}^3$

## I. Einleitung.

Die thermische Elektronenemission der Metalle ist heute theoretisch und experimentell weitgehend abgeklärt. Dagegen ist das Problem der Elektronenemission aus *nichtmetallischen* Elektronenleitern (Halbleiter) noch verhältnismässig wenig systematisch bearbeitet worden, obschon es die Grundlage für die Herstellung von Glüh- und Photokathoden<sup>1)</sup> wie auch für den Mechanismus spannungsabhängiger Widerstände bildet<sup>2)</sup>. Das an zweiter Stelle genannte Gebiet hat das Interesse besonders auf das Verhalten von Graphit, Silizium und Siliziumkarbid (SiC) gelenkt, von denen bisher lediglich Graphit untersucht worden ist.

Da die Elektronenemission einer Substanz mit dem Charakter ihrer elektrischen Leitfähigkeit eng gekoppelt ist, erhebt sich die Frage, wie weit sich das Verhalten der oben genannten Stoffe mit demjenigen der Metalle deckt oder sich von diesem unterscheidet.

*Siliziumkarbid* ist nach Messungen von BUSCH u. a.<sup>3)</sup> ein Halbleiter, bei dem sich allerdings infolge der verhältnismässig hohen Störstellenkonzentration bereits Entartungserscheinungen des Elektronengases bemerkbar machen. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit der WILSONSchen Theorie<sup>4)</sup> sind beim SiC nur zum Teil erfüllt. Unter Berücksichtigung der teilweisen Entartung lässt sich diese Theorie jedoch so erweitern<sup>5)</sup>, dass das elektrische Verhalten des SiC völlig richtig wiedergegeben wird<sup>6)</sup>.

Über die Klassierung des *Siliziums* als Metall oder Halbleiter herrscht noch nicht völlige Klarheit. Zwar bezeichnet VAN ARKEL<sup>7)</sup> Si eindeutig als Nichtmetall. Damit in Übereinstimmung sind auch die Messungen der Intensitätsverteilung im Emissionsspektrum der langwelligen Röntgenstrahlung des Si von O'BRYAN und SKINNER<sup>8)</sup>. Nach diesen muss geschlossen werden, dass das Energieband der Valenzelektronen *voll* besetzt ist und daher Si nicht als Metall betrachtet werden kann. Auch nach den ersten Messungen von KÖNIGSBERGER und SCHILLING<sup>9)</sup>, sowie der Tatsache, dass

<sup>1)</sup> W. SCHOTTKY und H. ROTHE, Handb. d. Exp. Phys. **13/2** (1928); A. REIMAN, Thermionic Emission, Chapman & Hall, London 1934; J. H. DE BOER, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, J. A. Barth, Leipzig 1937.

<sup>2)</sup> A. BRAUN und G. BUSCH, H. P. A. **XV** (1942).

<sup>3)</sup> Siehe G. BUSCH, H. P. A. **XIX**, 167 (1946).

<sup>4)</sup> H. A. WILSON, Proc. Roy. Soc. **133**, 458 (1931); **134**, 277 (1932).

<sup>5)</sup> K. SHIFRIN, J. of Phys. USSR. **8**, 242 (1944).

<sup>6)</sup> G. BUSCH und H. LABHART, H. P. A. **XIX**, 463 (1946).

<sup>7)</sup> A. E. VAN ARKEL, Reine Metalle, Springer, Berlin 1939.

<sup>8)</sup> H. M. O'BRYAN und H. W. B. SKINNER, Phys. Rev. **45**, 370 (1934).

<sup>9)</sup> J. KÖNIGSBERGER und K. SCHILLING, Ann. **32**, 129 (1910); J. KÖNIGSBERGER, Jahrb. d. Rad. u. Elektron. **11**, 84 (1914).

Kontakte zwischen Si und Metallen hervorragende Gleichrichtereigenschaften besitzen, wäre Si zu den Halbleitern zu zählen. Damit scheinen aber Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an Si-Einkristallen von SEEMANN<sup>1)</sup>, SCHULZE<sup>2)</sup> und LAUSTER<sup>3)</sup> in Widerspruch zu stehen. Diese Autoren finden für Temperaturen zwischen dem Siedepunkt des flüssigen Stickstoffs und 700° C eine schwache *Abnahme* der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur und schliessen daraus auf *metallische* Leitfähigkeit. Infolge der grossen Schwierigkeit, Si sehr rein und in Form genügend grosser Einkristalle zu beschaffen, dürfen aus ihren Messungen wohl nicht allzuweit gehende Schlüsse bezüglich des Leitungscharakters gezogen werden. Jedenfalls kann aus einem negativen Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit einer Substanz nicht eindeutig ihr metallischer Charakter abgeleitet werden, da entartete Halbleiter dasselbe Verhalten zeigen<sup>4)</sup>. Ausserdem stellten MEISSNER und VOIGT<sup>5)</sup> ausdrücklich fest, dass an Si-Einkristallen, die sie bis 1,2° K untersuchten, kein *metallischer* Temperaturkoeffizient gefunden werden konnte. Wie weit die Verhältnisse beim Si durch die Existenz oberflächlicher Sperr- oder Fremdschichten kompliziert werden, ist heute noch fraglich. Sicher ist dagegen, dass solche existieren; denn Widerstände aus körnigem Si zeigen nach eigenen Messungen dieselben Abweichungen vom OHM-schen Gesetz, wie dies z. B. bei SiC bekannt ist.

Leider sind auch im Falle des *Graphits* die Verhältnisse noch recht unsicher. Messungen an Graphit-Einkristallen, und nur diesen darf entscheidende Bedeutung beigemessen werden, liegen wenige vor. Graphit besitzt bekanntlich ein charakteristisches Schichtengitter mit einer ausserordentlich stark ausgeprägten Anisotropie seiner elektrischen und magnetischen Eigenschaften<sup>6)</sup>. RYSCHKEWITZ<sup>7)</sup> untersuchte die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in Richtung der Schichten in einem sehr kleinen Temperaturintervall von 0 bis 98° C und fand einen *nicht-linearen* Anstieg des spez. Widerstandes mit der Temperatur. Von DE HAAS und VAN ALPHEN<sup>8)</sup> wurde zwischen 1,15° K und

<sup>1)</sup> H. J. SEEMANN, Phys. Zs. **28**, 765 (1927); **29**, 94 (1928); Zs. f. Phys. **61**, 576 (1930).

<sup>2)</sup> A. SCHULZE, Phys. Zs. **31**, 1062 (1930); Zs. f. tech. Phys. **61**, 578 (1930).

<sup>3)</sup> F. LAUSTER, Zs. f. Phys. **59**, 83 (1929); **61**, 578 (1930).

<sup>4)</sup> K. SHIFRIN, loc. cit.

<sup>5)</sup> W. MEISSNER und B. VOIGT, Ann. **7**, 761, 892 (1930).

<sup>6)</sup> K. S. KRISHNAN und N. GANGULI, Proc. Roy. Soc. **177**, 168 (1940).

<sup>7)</sup> E. RYSCHKEWITZ, Zs. f. El.Chem. **29**, 474 (1923).

<sup>8)</sup> W. J. DE HAAS und P. A. VAN ALPHEN, Proc. Amsterdam **34**, 70 (1931).

Zimmertemperatur ebenfalls eine Zunahme des spez. Widerstandes gefunden, während MEISSNER und VOIGT<sup>1)</sup> bei 4,22° K ein *Widerstandsminimum* beobachteten. Spätere Messungen von MEISSNER, FRANZ und WESTERHOFF<sup>2)</sup> bestätigten die Existenz dieses Minimums jedoch nicht mehr. Das Auftreten eines Widerstandsminimums bzw. eines Leitfähigkeitsmaximums bei tiefen Temperaturen würde die Ansicht, dass Graphit ein entarteter Halbleiter ist, stark stützen. Die letzten uns bekannten Messungen an Graphit-Einkristallen stammen von KRISHNAN und GANGULI<sup>3)</sup>. Nach diesen ist die elektrische Leitfähigkeit in Richtung der Schichten ca. 10<sup>4</sup>mal grösser als senkrecht zu diesen. Der Einfluss der Temperatur wurde jedoch nicht untersucht. Es scheint daher, dass auch im Falle des Graphits eine endgültige Klassierung als „zweidimensionales Metall“ verfrüht ist.

Auch optisch wird sich eine Entscheidung schwer herbeiführen lassen, denn alle drei Stoffe zeigen einen charakteristischen, schwarzen „metallischen“ Glanz; die schwarze Modifikation des SiC ist aber eindeutig ein Halbleiter. Es schien daher angebracht, die Möglichkeit offenzulassen, dass es sich sowohl bei Silizium wie auch Graphit um Halbleiter handelt, deren Elektronengas zwar erheblich *entartet* sein kann. In diesem Falle ist aber zu prüfen, wie weit die Gesetze für die thermische Elektronenemission von den bekannten für Metalle bzw. normale Halbleiter abweichen.

## II. Thermische Elektronenemission nichtmetallischer Elektronenleiter.

Die Grundgleichung für die ins Vakuum emittierte Stromdichte lautet allgemein für jede Art Elektronenleiter (Metalle und Halbleiter)<sup>4)</sup>

$$i_x = \frac{e}{\hbar} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_y \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z \int_{E_0}^{+\infty} \frac{dE}{e^{\frac{E-\zeta}{kT}} + 1}. \quad (1)$$

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_y^2 + k_z^2)$$

Es bedeuten:   
 $e$  Elektronenladung  
 $\hbar$  Plancksche Konstante  
 $E$  Energie des Elektrons  
 $\zeta$  Grenzenergie der Fermi-Dirac-Verteilung  
 $k_x, k_y, k_z$  Komponenten des Wellenzahlvektors im  $\vec{k}$ -Raum.

<sup>1)</sup> W. MEISSNER und B. VOIGT, Ann. 7, 761, 892 (1930).

<sup>2)</sup> W. MEISSNER, H. FRANZ und H. WESTERHOFF, Ann. 13, 555 (1932).

<sup>3)</sup> K. S. KRISHNAN und N. GANGULI, Nature 144, 667 (1939).

<sup>4)</sup> Siehe z. B. H. FRÖHLICH, Elektronentheorie der Metalle, Springer, Berlin 1936.

Die Integration erstreckt sich für  $k_y$  und  $k_z$  von  $-\infty$  bis  $+\infty$ , während sich als untere Grenze für den Energiebereich der emittierten Elektronen aus der Stetigkeitsbedingung der Wellenfunktionen am Rande des Leiters die Bedingung ergibt

$$E \geq \frac{\hbar^2}{2m} (k_y^2 + k_z^2).$$

Das Integral

$$J = \int_{\frac{\hbar^2}{2m} (k_y^2 + k_z^2)}^{\infty} \frac{dE}{e^{\frac{E-\zeta}{kT}} + 1}$$

lässt sich leicht exakt durchführen und liefert

$$J = kT \ln \left( 1 + e^{-\frac{E_0 - \zeta}{kT}} \right). \quad (2)$$

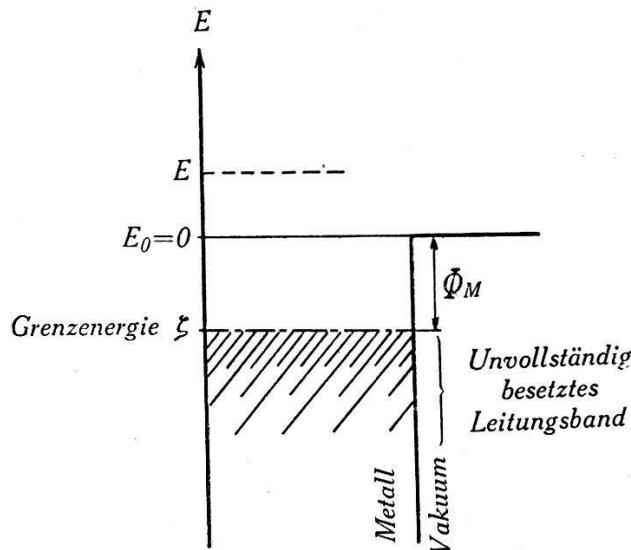


Fig. 1.  
Energieschema eines metallischen Leiters.

Nun liegt in allen Fällen die Grenzenergie  $\zeta$  so weit unterhalb des Potentialrandes des Leiters, dass  $\frac{E_0 - \zeta}{kT} \gg 1$  angenommen werden kann. In diesem Fall wird aus (1)

$$i_x = \frac{e}{\hbar} \frac{2}{(2\pi)^3} kT e^{\frac{\zeta}{kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_y \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z \cdot e^{-\frac{\hbar^2}{2mkT} (k_y^2 + k_z^2)} \quad (3)$$

was in bekannter Weise integriert zum Ausdruck führt:

$$\underline{i_x = AT^2 e^{\frac{\zeta}{kT}}; \quad A = \frac{e m k^2}{2 \pi^2 \hbar^3}.} \quad (4)$$

Die Gleichung (4) besitzt völlig *allgemeine Gültigkeit* für die thermische Elektronenemission eines Elektronenleiters und kann jedem speziellen Modell dadurch angepasst werden, dass für die Grenzenergie  $\zeta$  der entsprechende Ausdruck eingeführt wird.

Legt man den Nullpunkt der Energieskala willkürlich an die Stelle  $E = E_0 = 0$  und definiert man als *Austrittsarbeit*

$$\underline{\Phi_M} = -\zeta \quad (5)$$

so erhält man sofort die bekannte LANGMUIR-SCHOTTKYSche Emissionsgleichung für Metalle:

$$i_x = AT^2 e^{-\frac{\Phi_M}{kT}}. \quad (6)$$

Im Falle eines Halbleiters ist die Grenzenergie abhängig vom Modell, welches man zugrundelegt, und ergibt sich aus der Bedingung für das thermische Gleichgewicht zwischen den freien Elektronen, die sich im Leitungsband befinden, und ihrer Konzentration in der elektronenspendenden Energiezone.

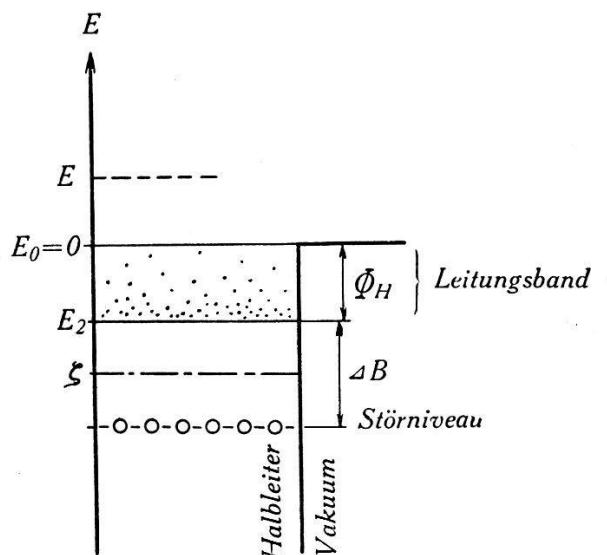


Fig. 2.  
Energieschema eines Überschuss-Halbleiters.

Die folgenden Überlegungen gelten für einen *Überschusshalbleiter*, dessen Energieschema in Fig. 2 veranschaulicht ist. Unter der Voraussetzung, dass

$$\mu = \frac{\zeta - E_2}{kT} \ll 1,5 \quad (7)$$

ist, lässt sich für  $\zeta$  ein geschlossener Ausdruck angeben<sup>1)</sup>. Die Bedingung (7) bedeutet, dass die Grenzenergie  $\zeta$  bis knapp über den unteren Rand des Leitungsbandes ansteigen darf, was bereits

<sup>1)</sup> G. BUSCH und H. LABHART, loc. cit.

zu einer merklichen Entartung des Elektronengases Anlass gibt. Für  $\mu \geq 2$  ist das Elektronengas völlig entartet, wie es in den Metallen der Fall ist. Für die Bestimmung von  $\zeta$  erhält man die für alle Werte von  $\mu \leq 1,5$  mit einem Maximalfehler von 3,5% gültige Gleichung

$$e^u = e^{\frac{\zeta - E_2}{kT}} = \frac{(b - B^*) + [(B^* - b)^2 + 4(\beta B^* - c)]^{1/2}}{2(\beta B^* - c)}. \quad (8)$$

Dabei bedeuten

$$\beta = e^{\frac{\Delta B}{kT}} \quad (9a)$$

$\Delta B$  = thermische Aktivierungsenergie,

$$B^* = \frac{T^{3/2}}{n_D} \left( \frac{m^* k}{2^{1/3} \pi \hbar^2} \right)^{3/2} = D^* \frac{T^{3/2}}{n_D}. \quad (9b)$$

$n_D$  ist die Zahl der Elektronenspenderstellen pro  $\text{cm}^3$  und  $m^*$  die scheinbare Masse der Elektronen im Leitungsband. Die Konstanten  $b$  und  $c$  röhren von der Entwicklung der Funktion

$$f_{1/2}(\mu) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\chi^{1/2} d\chi}{e^{\chi - \mu} + 1} = \frac{1}{2} e^\mu \int_0^\infty \frac{\chi^{1/2} d\chi}{e^\chi + e^\mu} \quad (9)$$

her, wobei  $\chi = \frac{E - E_2}{kT}$  und  $\mu = \frac{\zeta - E_2}{kT}$  gesetzt worden ist.

Wie BUSCH und LABHART<sup>1)</sup> gezeigt haben, lässt sich dieses Integral als Funktion des Parameters  $\mu$  innerhalb des durch (7) gegebenen Bereiches durch die Entwicklung darstellen

$$J = \frac{\sqrt{\pi}}{4} e^\mu \frac{1}{1 + b e^\mu + c e^{2\mu}}. \quad (10)$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $b$  und  $c$  haben folgende Zahlenwerte:

$$b = 0,36965, \quad c = -0,0279.$$

Durch Einsetzen von (8) in (4) ergibt sich unter Berücksichtigung der Beziehungen (9a) und (9b)

$$i_x = \frac{1}{2} A T^2 e^{\frac{E_2 - \Delta B}{kT}} \cdot \varrho(n_D, T) \quad (11a)$$

mit

$$\begin{aligned} \varrho(n_D, T) &= \\ &= \frac{\left[ (D^* T^{3/2} - b n_D)^2 + 4 n_D e^{\frac{\Delta B}{kT}} \left( D^* T^{3/2} - c n_D e^{-\frac{\Delta B}{kT}} \right) \right]^{1/2}}{D^* T^{3/2} - c n_D e^{-\frac{\Delta B}{kT}}} - (D^* T^{3/2} - b n_D) \quad (11b) \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> G. BUSCH und H. LABHART, loc. cit.

Definiert man nun als *Austrittsarbeit* der Elektronen des Halbleiters

$$\underline{\Phi_H = -E_2} \quad (12)$$

d. h. also den energetischen Abstand des unteren Randes des Leitungsbandes vom Potentialrand des Halbleiters, so wird

$$\underline{i_x = \frac{1}{2} A T^2 e^{-\frac{\Phi_H + \Delta B}{kT}} \cdot \varrho(n_D, T)} \quad (13)$$

Die Gleichung (13) besitzt für Überschusshalbleiter bis an die Grenze der völligen Entartung des Elektronengases Gültigkeit und soll im folgenden für verschiedene Grenzfälle diskutiert werden.

### Diskussion.

A) *Kleine Störstellenzahl*  $n_D$ , so dass im ganzen für die Messung thermischer Emissionsströme bedeutsamen Temperaturgebiet, d.h.  $800^0 \leq T \leq 2000^0$  K, die Beziehung gilt:

$$\underline{D^* T^{3/2} \gg b n_D > |c| n_D e^{-\frac{\Delta B}{kT}}} \quad (14)$$

Setzt man als untere Grenze der Messtemperatur etwa  $T_{\min} = 800^0$  K und identifiziert man die scheinbare Elektronenmasse  $m^*$  mit der Ruhemasse  $m_0$ , so ist

$$D = D_0 = 4,75 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ grad}^{-3/2} \text{ und} \\ \underline{n_D \ll \frac{D_0}{b} \cdot T_{\min}^{3/2} \cong 3 \cdot 10^{20} \text{ pro cm}^3} \quad (14a)$$

Unter dieser, für die meisten normalen Halbleiter gültigen Beziehung wird

$$\underline{\varrho(n_D, T) = \left[ 1 + \frac{4 n_D}{D_0 T^{3/2}} e^{\frac{\Delta B}{kT}} \right]^{1/2} - 1} \quad (15)$$

1.  $\Delta B \gg kT$ : Hohe Aktivierungsenergie bzw. tiefe Temperaturen.

Es sei  $\frac{\Delta B}{kT}$  so gross, dass

$$4 n_D e^{\frac{\Delta B}{kT}} \gg D_0 T^{3/2}$$

d. h. mit der Hauptbedingung  $D_0 T^{3/2} \gg b n_D$

$$e^{\frac{\Delta B}{kT}} \gg \frac{b}{4} = 0,09$$

Dies ist sicher der Fall, wenn etwa  $\Delta B \geq 2 kT$  ist. Soll diese Bedingung noch für die höchsten praktisch bedeutsamen Temperaturen  $T \leq 2000^{\circ}$  K gelten, so muss

$$\underline{\Delta B \geq 0,75 \text{ eV}}$$

sein. Dies ist bei einer grossen Zahl von Halbleitern der Fall. Der Ausdruck (15) vereinfacht sich dadurch weiter und liefert:

$$\underline{\varrho(n_D, T) = 2 \left( \frac{n_D}{D_0} \right)^{1/2} T^{-3/4} e^{\frac{\Delta B}{2kT}}}$$

und zusammen mit der Grundgleichung (13)

$$\underline{i_x = \frac{A}{D_0^{1/2}} \cdot n_D^{1/2} T^{5/4} e^{-\frac{\Phi_H + \frac{\Delta B}{2}}{kT}}. \quad (16)}$$

Führt man für  $A$  und  $D_0$  noch die entsprechenden Ausdrücke ein, so findet man

$$\underline{i_x = e \left( \frac{m k^5}{8 \pi \hbar^6} \right)^{1/4} n_D^{1/2} T^{5/4} e^{-\frac{\Phi_H + \frac{\Delta B}{2}}{kT}}. \quad (17)}$$

In dieser Form wurde das Emissionsgesetz erstmals von SCHOTTKY<sup>1)</sup> angegeben und gilt für den Fall des *nichtentarteten* Elektronengases, d. h. es befindet sich nur ein kleiner Bruchteil der verfügbaren Elektronen im Leitungsband. Die Stromdichte  $i_x$  steigt also bei konstanter Temperatur genau wie die elektrische Leitfähigkeit mit der Quadratwurzel aus der Störstellenkonzentration  $n_D$ .

2.  $\Delta B \ll kT$ : Kleine Aktivierungsenergie bzw. hohe Temperaturen.

Da jetzt  $e^{\frac{\Delta B}{kT}} \approx 1$  wird, ist auch  $D_0 T^{3/2} \gg 4 n_D e^{\frac{\Delta B}{kT}}$ , d. h. Gleichung (15) geht durch Entwicklung der Wurzel über in

$$\underline{\varrho(n_D, T) \cong \left[ 1 + 2 \frac{n_D}{D_0 T^{3/2}} e^{\frac{\Delta B}{kT}} \right] - 1 = 2 \frac{n_D}{D_0 T^{3/2}} e^{\frac{\Delta B}{kT}}}$$

und damit

$$\underline{i_x = \frac{A}{D_0} T^{1/2} n_D e^{-\frac{\Phi_H}{kT}} = e n_D \left( \frac{k}{2 \pi m} \right)^{1/2} T^{1/2} e^{-\frac{\Phi_H}{kT}}. \quad (18)}$$

Dieses Ergebnis ist identisch mit der klassischen Formel von

<sup>1)</sup> W. SCHOTTKY, Naturw. **23**, 116 (1935).

RICHARDSON, welche unter der Annahme gefunden wurde, dass das Elektronengas durch eine Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsfunktion beschrieben werden kann. Die Zahl der Elektronen im Leitungsband ist in (19) identisch mit der Zahl der Spenderstellen, welche je ein Elektron abgeben können. Es befinden sich also alle verfügbaren Elektronen im Leitungsband, und ihre Zahl ist demzufolge nicht mehr von der Grösse der Aktivierungsenergie abhängig. Infolge der kleinen Störstellenzahl ( $n_D \leq 3 \cdot 10^{18}$  pro  $\text{cm}^3$ ) ist das Elektronengas auch in diesem Falle *nicht* entartet.

B) *Grosse Störstellenzahl  $n_D$* , so dass

$$b n_D \geq D_0 T^{3/2} \quad (19)$$

ist. Dies bedeutet bei einer oberen Grenze der Messtemperatur  $T_{\max} \sim 2000^\circ \text{K}$

$$n_D \geq 1,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}. \quad (19a)$$

Störstellenkonzentrationen von dieser Grössenordnung sind tatsächlich z. B. in der schwarzen Modifikation des SiC, noch grössere z. B. in PbS und PbSe vorhanden.

1.  $\Delta B \gg kT$ .

In diesem Falle sind  $b n_D \geq D_0 T^{3/2} \gg |c| n_D e^{-\frac{\Delta B}{kT}}$ , d. h. es ist

$$e^{-\frac{\Delta B}{kT}} \ll \frac{b}{|c|} = 1,42,$$

und somit etwa  $\Delta B \geq 4kT$ . Für eine Maximaltemperatur  $T_{\max} \sim 2000^\circ \text{K}$  muss also  $\Delta B \geq 0,7 \text{ eV}$  werden. Dieser Fall ist praktisch selten verwirklicht, da hohe Störstellenkonzentration und hohe thermische Anregungsenergie sich im allgemeinen gegenseitig ausschliessen. Für SiC treffen diese Voraussetzungen jedoch angenähert zu. Unter diesen Bedingungen ist

$$\varrho(n_D, T) = \frac{\left[ (D_0 T^{3/2} - b n_D)^2 + 4 n_D e^{\frac{\Delta B}{kT}} D_0 T^{3/2} \right]^{1/2} - (D_0 T^{3/2} - b n_D)}{D_0 T^{3/2}}.$$

Für hinreichend tiefe Temperaturen ( $b n_D \gg D_0 T^{3/2}$ ) lässt sich dieser Ausdruck noch weiter vereinfachen und liefert

$$i_x = \frac{A}{D_0^{1/2}} n_D^{1/2} T^{5/4} e^{-\frac{\Phi_H + \frac{\Delta B}{2}}{kT}} [(1 + q^2)^{1/2} + q] \quad (20)$$

mit

$$q = \frac{b^2 n_D}{4 D_0 T^{3/2}} e^{-\frac{\Delta B}{kT}}.$$

Die SCHOTTKYSche Formel (17) erfährt somit infolge der *beginnenden* Entartung eine Korrektur, die bei bekannter Störstellenkonzentration  $n_D$  und Aktivierungsenergie  $\Delta B$  zahlenmässig angegeben werden kann. Sie wirkt sich also im Sinn einer Erhöhung der Emission gegenüber dem nicht entarteten Halbleiter aus. Die Elektronen des Leitungsbandes benehmen sich zwar noch angenähert wie ein Gas mit Maxwell-Statistik. Infolge der grossen Elektronenkonzentration im Störniveau wird jedoch die Grenzenergie  $\zeta$  erhöht und das Gleichgewicht zugunsten der Leitungselektronen verschoben.

## 2. $\Delta B \ll kT$ .

Grenzfall:  $\Delta B = 0$ .

Das Störniveau fällt mit dem unteren Rand des Leitungsbandes zusammen. Infolge dieser Tatsache und der sehr hohen Konzentration der Störstellen entartet das Elektronengas so stark, dass unsere Näherungsmethode versagt. Zur Behandlung dieses Falles ist nur das von SHIFRIN<sup>1)</sup> entwickelte graphische Verfahren zur Ermittlung der Grenzenergie  $\zeta$  zuständig. Dieses besteht darin, dass die transzendenten Grundgleichung des Halbleiterproblems für den Fall  $\Delta B = 0$ , nämlich

$$\frac{A}{1+e^\mu} = \frac{1}{2} f_{1/2}(\mu) \quad (21)$$

graphisch gelöst wird. Die Funktion  $f_{1/2}(\mu)$  ist durch die in (9) angegebene Integraldarstellung bestimmt. Die Grösse  $A$  hängt von  $n_D$  und  $T$  in folgender Weise ab:

$$A = \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{\hbar^2}{2 m^* k T} \right)^{3/2} \frac{n_D}{T^{3/2}}. \quad (21a)$$

Tabelle 1.

$T^0 \text{ K}$	$n_D$	$3 \cdot 10^{20}$	$3 \cdot 10^{21}$	$3 \cdot 10^{22}$
800	0,50	2,15	3,80	
1000	0,25	1,90	3,50	
1200	0,05	1,70	3,35	
1400	-0,15	1,55	3,20	
1600	-0,35	1,40	3,05	
1800	-0,45	1,25	2,90	
2000	-0,65	1,15	2,80	
2200	-0,75	1,05	2,70	
2400	-0,85	0,95	2,60	

<sup>1)</sup> K. SHIFRIN, loc. cit.

Zu jedem Wert von  $n_D$  kann aus (21)  $\mu$  als Funktion von  $T$  graphisch ermittelt werden. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Mit diesen Werten von  $\mu$  ergibt sich die Funktion

$$\varrho(n_D, T) = 2 e^\mu \quad (22)$$

wie sich durch Vergleich von (4) und (11a) sofort einsehen lässt. Der Verlauf von  $\varrho(n_D, T)$  als Funktion der reziproken absoluten Temperatur ist in Fig. 3 dargestellt. Aus dieser Darstellung geht

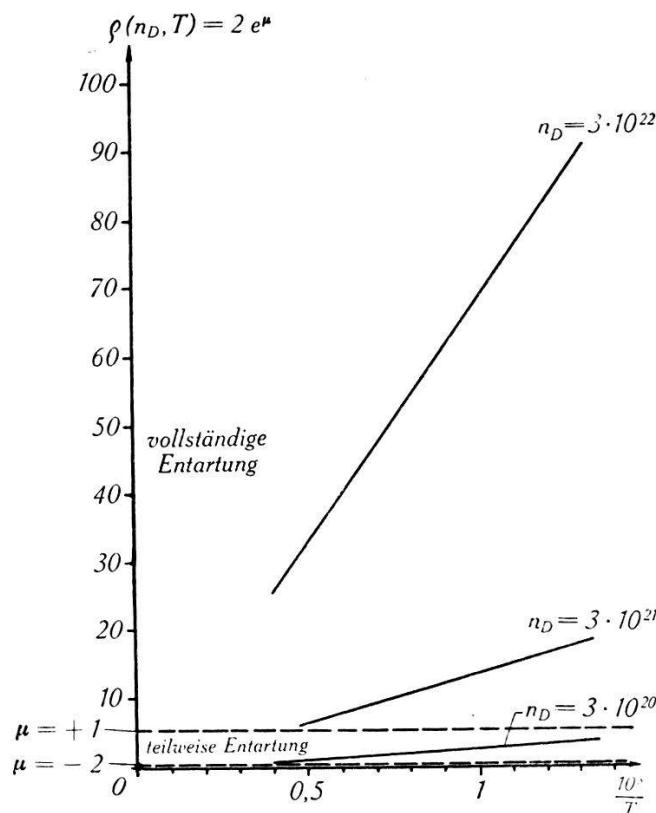


Fig. 3.

Die Funktion  $\varrho(n_D, T)$  für  $\Delta B = 0$ .

hervor, dass  $\varrho(n_D, T)$  praktisch linear mit  $1/T$  verläuft und mit genügender Näherung durch

$$\varrho(n_D, T) \cong \frac{C(n_D)}{T} \quad (23)$$

wiedergegeben werden kann. Die Konstante  $C(n_D)$  hängt nur noch von der Störstellenkonzentration  $n_D$  ab und ist grösser als 1; sie kann für jeden konkreten Fall graphisch ermittelt werden.

Mit (23) erhält man aus (11a) die Emissionsgleichung für stark entartete Halbleiter:

$$i_x = \frac{C(n_D)}{2} A T e^{-\frac{\Phi_H}{kT}}. \quad (24)$$

Es zeigt sich also auch hier, wie für die elektrische Leitfähigkeit, dass ein entarteter Halbleiter physikalisch von einem Metall verschieden ist, dass sich aber eine Unterscheidung auf experimentellem Wege kaum durchführen lässt. Es ist daher zum vornherein zu erwarten, dass sich Substanzen wie Silizium und Graphit, die bei Zimmertemperaturen Leitfähigkeiten von  $10^3$ – $10^4$   $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  zeigen, bezüglich ihrer Elektronenemission praktisch wie Metalle verhalten. Beim Siliziumkarbid müssten sich dagegen beträchtliche Abweichungen bemerkbar machen, da hier die Leitfähigkeiten und damit der Entartungsgrad in weiten Grenzen variieren.

### III. Messmethode.

Von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Substanzen Graphit, Silizium und Siliziumkarbid wurde die Elektronenemission bisher nur an Graphit gemessen, und zwar durch Messung der Emission glühender Kohlefäden. Die allgemeine Methode solcher Messungen besteht darin, dass von der zu untersuchenden Substanz ein drahtförmiger Körper hergestellt und durch direkten Stromdurchgang erhitzt wird. Sie ist im vorliegenden Fall nicht anwendbar, da sich aus den genannten Substanzen keine Drähte herstellen lassen. Prinzipiell bleiben nun für die Aufheizung der Probekörper zwei Wege offen: entweder durch Anwendung von Wirbelströmen oder durch Strahlungsheizung in einem Hohlraum. In Anbetracht der geringen Leitfähigkeiten und der kleinen Dimensionen der vorliegenden Probekörper ist die erste Methode unzweckmäßig. Die zweite Methode ist nicht nur technisch einfacher, sondern bietet überdies den Vorteil einer einfachen und zuverlässigen, optischen Temperaturmessung. Infolge des Strahlungsgleichgewichtes im Hohlraum ist die Temperatur des Probekörpers gleich der Hohlraumtemperatur, dessen Strahlung durch eine kleine Öffnung beobachtet praktisch als vollkommen schwarz gelten kann. Dadurch wird die Kenntnis des Absorptionsvermögens des Probekörpers unnötig. Dies ist besonders bei SiC wesentlich, dessen Absorptionsvermögen stark von der Temperatur abhängt<sup>1)</sup>. Die Innenwand des Hohlraums übernimmt bei dieser Anordnung

<sup>1)</sup> O. WEIGEL, Gött. Nachrichten 299 (1915).

gleichzeitig die Funktion der Anode. Ihre Elektronenemission kann die Messung in keiner Weise stören, denn diese Elektronen können zufolge des elektrischen Feldes die Anode nicht verlassen. Es ist lediglich darauf Bedacht zu nehmen, dass eine allfällige Emission positiver Ionen aus der Anode bedeutend hinter der Elektronenemission der Kathode zurückbleibt.

Zur Messung der Emissionsströme wurde ein Gleichstromverstärker verwendet, welcher Emissionsmessungen bei verhältnismässig tiefen Temperaturen zulässt. Dies ist daher bedeutsam, weil die Schmelztemperatur des Siliziums bei  $1440^{\circ}\text{C}$  liegt und bei Siliziumkarbid bei hohen Temperaturen mit beginnender Dissoziation zu rechnen ist.

#### IV. Apparatur.

##### 1. Der Hochvakuumofen.

###### Konstruktion.

Die hier gewählte Methode der Emissionsmessung bringt es mit sich, dass die Probekörper im Ofenhohlraum an einem die Messungen störenden Halter befestigt werden müssen. Diese Bestandteile erhalten nahezu die Temperatur des Probekörpers und emittieren dadurch in der Regel auch selbst merklich, was eventuell zu jeder Messung noch eine „Leermessung“ notwendig machen kann. Man sucht daher mit Vorteil die Befestigungsteile möglichst klein zu halten. Aus diesem Grund wurde für den Hohlraum die Form eines vertikal stehenden Rohres gewählt, welche gestattet, den Probekörper an einem dünnen Wolframdraht aufzuhängen und die Einführung wie Entfernung des Körpers aus dem Hohlraum durch eine einfache Hebevorrichtung gestattet. Auf diese Weise konnten die störenden Emissionsströme unter  $1\%_{\text{00}}$  des Gesamtstromes gehalten werden, so dass keine Differenzmessungen notwendig wurden.

Die Probekörper besitzen eine Grösse von  $10-20\text{ mm}^3$  in Stäbchenform von  $6-10\text{ mm}$  Länge. Dementsprechend wurde für den Ofenraum ein Graphitrohr von ca.  $60\text{ mm}$  wirksamer Länge ( $90\text{ mm}$  totaler Länge) und  $8\text{ mm}$  Innendurchmesser gewählt. Bei einer Wandstärke von  $1\text{ mm}$  wies das Rohr einen elektrischen Widerstand von  $3/100\text{ Ohm}$  auf. Nahe den Rohrenden wurden ausserdem 2 Nuten von je  $2\text{ mm}$  Breite und etwa  $2/10\text{ mm}$  Tiefe eingedreht, welche in diesen Zonen eine erhöhte Heizung bewirken. Dadurch wird der Temperaturabfall gegen die Rohrenden, der durch die Wärmeableitung nach den gekühlten Flanschen hin

bewirkt wird, etwas reduziert. Diese Einrichtung wird besonders bei höheren Temperaturen wirksam, bei denen die durch Strahlung abgegebene Leistung ins Gewicht zu fallen beginnt. Der Ofen befindet sich in einem Glasrezipienten, der unter Zwischenschaltung einer Kühlzelle an eine leistungsfähige Hg-Diffusionspumpe angeschlossen ist.

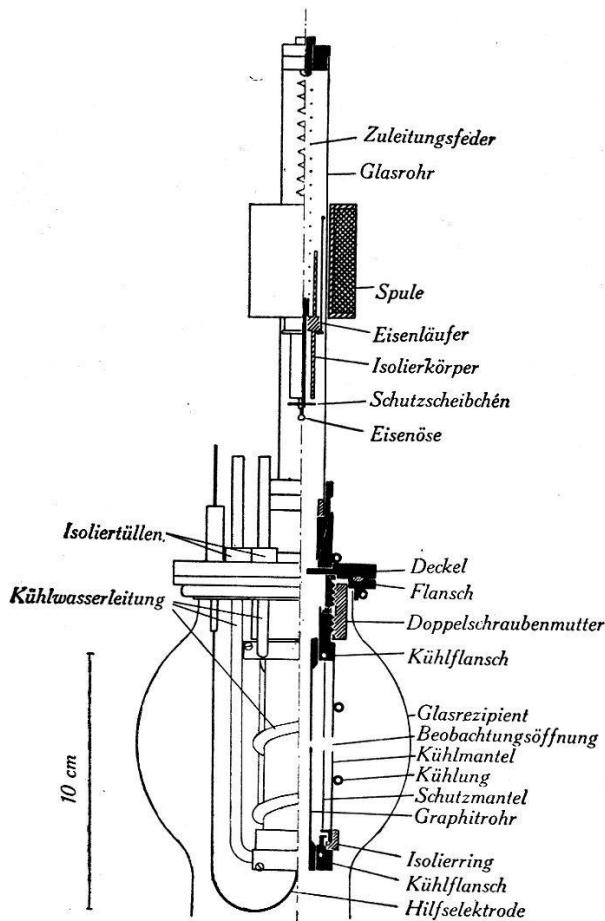


Fig. 4.  
Hochvakuumofen.

Für die Messungen wurde angenommen, dass sie Temperaturen bis zu  $2000^{\circ}\text{C}$  erfordern. Unter Annahme dieser Höchsttemperatur und annähernd schwarzer Strahlung des Ofens ergibt sich nach dem Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz eine Strahlungsleistung  $L_0$  von rund 3 kW. Der Ofen muss somit in einen wassergekühlten Mantel eingeschlossen werden, welcher den Glasrezipienten schützt.

Um die durch Strahlung abgegebene und somit für die Aufrechterhaltung der Temperatur notwendige Leistung zu reduzieren, wird zwischen Ofen und Kühlmantel ein praktisch wärmeisoliert eingebautes Metallrohr untergebracht. Dieses wird durch die

Strahlung geheizt und gibt dadurch seinerseits wieder Strahlung ab, die einen Teil der Strahlungsleistung dem Ofen zurückgibt. Die Wirkung dieser Abschirmung lässt sich sofort abschätzen.

Die Radien des Graphitrohres  $R$ , des Schutzmantels  $S$  und des Kühlmantels  $K$  seien bzw. mit  $r_1$ ,  $r_2$  und  $r_3$  bezeichnet (Fig. 5). Zur Vereinfachung der Rechnungen werden folgende Annahmen

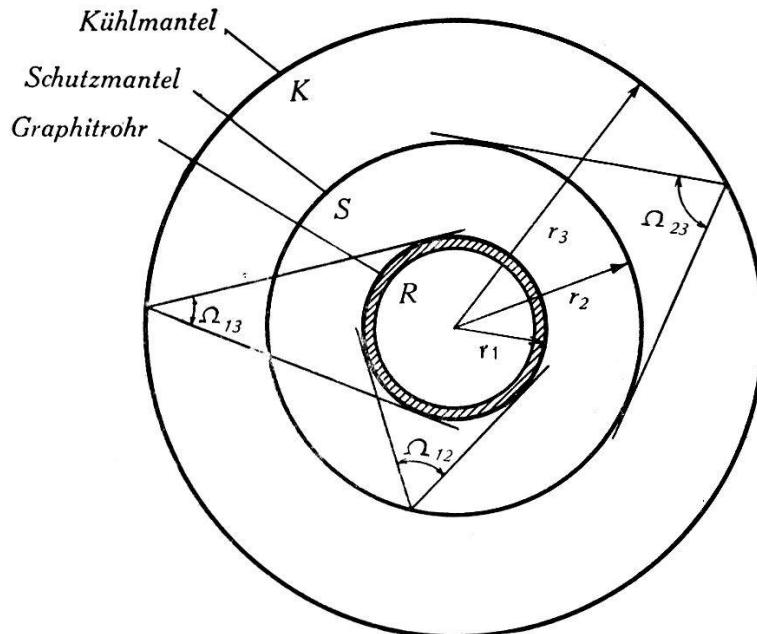


Fig. 5.

Zur Herleitung der Strahlungsabschirmung.

gemacht: Die Radien seien so gewählt, dass für ihre Verhältnisse gilt  $r_1/r_2 = r_2/r_3$ . Dadurch werden die Raumwinkel  $\Omega_{12} = \Omega_{23} = \Omega$ , und für  $\Omega_{13}$  wird  $\Omega_0$  gesetzt. Die Absorptionsvermögen seien  $A_1 = 1$ ,  $A_2 = A_3 = A$ , und die Strahlungskonstante  $\sigma$  wird durch den Ausdruck  $\sigma = \sigma'/2\pi l$  ersetzt, wo  $l$  die wirksame Rohrlänge bedeutet. Die auf den Kühlmantel übertragene Leistung ohne den Schutzmantel ist dann<sup>1)</sup>

$$L_0 = \frac{\sigma' A}{A + \Omega_0(1 - A)} (r_1 T_1^4 - r_3 T_3^4)$$

<sup>1)</sup> Zur Ableitung des zwischen den verschiedenen konzentrischen Rohren des Ofens stattfindenden Energieaustausches wird die Strahlungsbilanz zwischen 2 konzentrischen Rohren der Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  und den Absorptionsvermögen  $A_1$  und  $A_2$  betrachtet. Ihre Oberflächen seien  $F_1$  und  $F_2$  und der Raumwinkel des inneren Rohres von der Oberfläche des äusseren her gesehen sei  $2\pi\Omega_{12}$ . Die von den beiden Oberflächen in den Zwischenraum ausgestrahlten Energien sind nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz  $L_0^1 = \sigma A_1 F_1 T_1^4$  und  $L_0^2 = \sigma A_2 F_2 T_2^4$ .

Von der Energie  $L_0^1$  wird der Betrag  $A_2 L_0^1$  an der zweiten Oberfläche absorbiert und der Betrag  $(1 - A_2) L_0^1$  diffus reflektiert. Von den an den Oberflächen stattfindenden Reflexionen wird angenommen, dass sie wie die schwarze Strahlung das

mit Schutzmantel dagegen

$$L = \frac{\sigma' A}{A + \Omega(1 - A)} (r_1 T_1^4 - r_2 T_2^4)$$

$$L = \frac{\sigma' A}{1 + \Omega(1 - A)} (r_2 T_2^4 - r_3 T_3^4).$$

Für die 3 Strahlungsleistungen gilt sicher

$$r_3 T_3^4 \ll r_2 T_2^4 < r_1 T_1^4$$

cos-Gesetz erfüllen. Dann fällt der Teil  $\Omega_{12}(1 - A_2)L_0^1$  auf die erste Oberfläche zurück, von der wiederum der Teil  $(1 - A_1)\Omega_{12}(1 - A_2)L_0^1$  diffus reflektiert wird und zusammen mit dem restlich an der zweiten Oberfläche reflektierten Teil  $(1 - \Omega_{12})(1 - A_2)L_0^1$  wiederum zur zweiten Oberfläche gelangt, nämlich der Betrag

$$L_1^1 = \Omega_{12}(1 - A_1)(1 - A_2)L_0^1 + (1 - \Omega_{12})(1 - A_2)L_0^1$$

$$= (1 - \Omega_{12}A_1)(1 - A_2)L_0^1 = \alpha_{12}L_0^1.$$

Nach der zweiten Rückkehr von der ersten Oberfläche fällt auf die zweite Oberfläche der Betrag

$$L_2^1 = \alpha_{12}^2 L_0^1$$

und nach der  $n$ -ten Rückkehr der Betrag  $L_n^1 = \alpha_{12}^n L_0^1$ .

Von der zweiten Oberfläche wird zuerst die Energie  $A_2 L_0^1$  absorbiert, nach der ersten Rückkehr der Betrag  $A_2 L_1^1$ , nach der  $n$ -ten Rückkehr der Betrag  $A_2 L_n^1$ . Somit wird der gesamte an der zweiten Oberfläche absorbierte Betrag  $L_a^2$ :

$$L_a^2 = A_2 \sum_{n=0}^{\infty} L_n^1 = A_2 L_0^1 \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_{12}^n = \frac{A_2 L_0^1}{1 - \alpha_{12}}.$$

Um ihre gesamte Emission zu finden hat man gleicherweise zu verfahren. Von der ausgestrahlten Leistung  $L_0^2$  gelangt der Teil  $\Omega_{12}L_0^2$  auf die erste Oberfläche, und der Teil  $(1 - A_1)\Omega_{12}L_0^2$  wird von dieser diffus reflektiert. Er fällt zusammen mit dem Teil  $(1 - \Omega_{12})L_0^2$  wieder auf die zweite Oberfläche zurück, von welcher dann der Betrag

$$L_1^2 = (1 - A_2) [(1 - A_1)\Omega_{12}L_0^2 + (1 - \Omega_{12})L_0^2]$$

$$= (1 - \Omega_{12}A_1)(1 - A_2)L_0^2 = \alpha_{12}L_0^2$$

diffus reflektiert wird. Von der ersten Oberfläche werden somit nacheinander die Beträge  $A_1\Omega_{12}L_0^2$ ,  $A_1\Omega_{12}L_1^2$ , ...,  $A_1\Omega_{12}L_n^2$ , ... absorbiert, so dass sich als gesamter von der zweiten Oberfläche emittierter Betrag ergibt:

$$L_e^2 = \Omega_{12}A_1 \sum_{n=0}^{\infty} L_n^2 = \Omega_{12}A_1 L_0^2 \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_{12}^n = \frac{\Omega_{12}A_1 L_0^2}{1 - \alpha_{12}}.$$

Hieraus errechnet sich sofort der gesamte der zweiten Oberfläche zufließende Energiebetrag zu

$$L = L_a^2 - L_e^2 = \frac{\sigma A_1 A_2}{1 - \alpha_{12}} (F_1 T_1^4 - F_2 T_2^4)$$

und mit  $F_i = 2\pi r_i l$  und  $2\pi l \sigma = \sigma'$  wird

$$L = \frac{\sigma' A_1 A_2}{A_2 + \Omega_{12}A_1(1 - A_2)} (r_1 T_1^4 - r_2 T_2^4).$$

so dass mit guter Näherung  $r_3 T_3^4 = 0$  gesetzt werden darf. Dadurch wird

$$L_0 = \frac{\sigma' A}{A + \Omega_0 (1 - A)} r_1 T_1^4$$

und durch Addition der Gleichungen für  $L$

$$L = \frac{1}{2} \frac{\sigma' A}{A + \Omega (1 - A)} \left[ r_1 T_1^4 - \frac{1 - A}{1 + \Omega (1 - A)} r_2 T_2^4 \right] < \frac{1}{2} L_0.$$

Die letzte Folgerung ergibt sich sofort daraus, dass  $\Omega_0 < \Omega$  und der zweite Ausdruck in der Klammer immer positiv ist. Die Strahlungsleistung wird somit durch den Schutzmantel bereits auf mehr als die Hälfte reduziert. Festgestellt wurde am fertigen Ofen bei einem Kühlwasserdurchfluss von  $6 \text{ cm}^3/\text{sec}$  eine Temperaturerhöhung des Kühlwassers von  $35^\circ$ , was einer Leistung von rund  $1 \text{ kW}$  entspricht.

Aus der Differenz der Gleichungen für  $L$  ergibt sich ausserdem die Temperatur  $T_2$  des Schutzmantels zu

$$T_2 = \sqrt[4]{\frac{r_1}{r_2} \frac{1 + \Omega (1 - A)}{2 [1 + \Omega (1 - A)] - (1 - A)}} \cdot T_1$$

was unter den oben erwähnten Annahmen und mit  $r_1 = 4 \text{ mm}$ ,  $r_3 = 13 \text{ mm}$  die Temperatur  $T_2 = 0,77 T_1$  ergibt. Für die Ofentemperatur von  $2000^\circ \text{C}$  ist danach eine Manteltemperatur von etwa  $1480^\circ \text{C}$  zu erwarten. Es muss somit ein schwerschmelzbares Metall verwendet werden. Um die obere Grenze der erreichbaren Temperatur nicht zu knapp festzusetzen, wurde als Mantelmaterial Molybdänblech verwendet. Der daraus gefertigte Zylinder wurde so geformt, dass er nur an 9 Punkten leicht die Metallteile des Kühlmantels berührt, so dass praktisch keine Wärmeableitung stattfinden kann.

### Einige Konstruktionsdetails.

Zur Sicherung eines guten Kontaktes der Stromzuführungen des Graphitrohres werden dessen Enden galvanisch verkupfert und in einem wassergekühlten Klemmflansch aus massivem Kupfer eingespannt. Die beiden Flanschen sind durch den Kühlmantel und einen Isolierring aus Kunstharz (Cibanit) zu einem stabilen und gut zentrierten System zusammengebaut. Das Kühlwasser wird durch vier Kupferröhrchen zugeführt, welche mittels vier Isoliertüllen durch den geerdeten Abschlussdeckel geführt werden. Diese Durchführungen verhindern das Verdrehen des Systems gegenüber dem Deckel. Der Ofen wurde daher an diesem mittels

einer Doppelschraubenmutter mit Rechts- und Linksgewinde aus Kunstharsz aufgeschraubt. Sämtliche Isolierteile aus Kunstharsz sind so in die gekühlten Teile eingefügt, dass sie von diesen vor der Wärmestrahlung des Ofens vollkommen geschützt sind. Sie stellen somit kein Hindernis für die Erreichung hoher Temperaturen und hoher Vakua dar.

### Der Temperaturfehler.

Die durch die Rohrenden und die zur Temperaturmessung angebrachte Bohrung von 1 mm Durchmesser bedingten Öffnungen des Hohlraumes gestatten dem Probekörper, einen Teil seiner Wärmestrahlung an den Aussenraum abzugeben, so dass im Strahlungsgleichgewicht die Temperatur des Probekörpers etwas tiefer liegt als die Hohlraumtemperatur. Dieser Fehler lässt sich in folgender Weise leicht abschätzen:

Die Hohlraumtemperatur sei  $T$ , diejenige des Probekörpers liege um den Betrag  $\Delta T$  tiefer und der Öffnungswinkel der Ofenöffnungen sei  $4\pi\Omega$ . Dann ist für einen schwarzen Probekörper unter der berechtigten Annahme  $\Omega \ll 1$

$$T^4 - (T - \Delta T)^4 = \Omega (T - \Delta T)^4.$$

Werden kleine Größen zweiter und höherer Ordnung vernachlässigt, so wird sofort

$$3 \Delta T \cdot T^3 = \Omega T^4$$

und somit

$$\Delta T = \frac{\Omega}{3} T.$$

Bei den angegebenen Daten des Ofens wird  $\Omega = 1/100$  und somit bei  $2100^\circ \text{K}$   $\Delta T = 7^\circ$ , bei  $1500^\circ \text{K}$   $\Delta T = 5^\circ$ . Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei abnehmender Temperatur die Temperaturverteilung in der Längsrichtung des Rohres an Homogenität abnimmt, was einem allmählichen Anwachsen des Öffnungswinkels gleichkommt. Tatsächlich steigt dieser im Messbereich bis gegen den doppelten Wert an, so dass  $\Delta T$  auf etwa  $8^\circ$  ansteigt. Das bedeutet, dass der Fehler im ganzen Messbereich innerhalb  $2-3^\circ$  konstant ist und somit in den übrigen Fehlern verschwindet.

### Entgasung des Ofens.

Ein neu angefertigtes Graphitrohr ist zunächst für Messzwecke nicht brauchbar, da der Graphit noch zuviel Fremdstoffe enthält, die erst beim Erhitzen allmählich entweichen. Eine Hilfs-elektrode, die von unten in den Ofenhohlraum hineinragt, gestattet

eine leichte Kontrolle des Entgasungszustandes, da ein Teil der entweichenden Gase als positive Ionen den Graphit verlassen. Dieser Ionenstrom ist anfangs sehr hoch, sinkt aber relativ rasch ab, so dass der ganze Entgasungsprozess schnell durchgeführt ist. Die Elektronenemission der Kontrollelektrode wirkt nicht wesentlich störend, weil deren Temperatur durch höhere Wärmeableitung wesentlich tiefer liegt als die des Ofens. Ihre Emission ist im Verhältnis zu den unter gleichen Bedingungen auftretenden Meßströmen sehr klein. Dies gestattet eine Kontrolle der Emission positiver Ionen, bis diese hinter die Elektronenemission der Hilfselektrode zurücktritt und für die Messungen bedeutungslos wird.

Ist das Graphitrohr einmal gut entgast worden, so nimmt es bei späterem Luftzutritt in kaltem Zustand, z. B. beim Wechseln der Probekörper, nur noch sehr geringe Gasmengen auf, welche den Graphit beim Heizen rasch wieder verlassen.

### Die Energiequelle.

Der Strom für die Heizung des Ofens wurde über einen Transfornator dem Netz entnommen, dessen Spannung allerdings häufige Schwankungen bis zu 4%, seltener bis gegen 8% aufweist. Sie konnten durch einen mechanischen Spannungsregler auf etwa 1—2% reduziert werden<sup>1)</sup>. Die dadurch hervorgerufenen Temperaturschwankungen des Ofens sind dann nur noch etwa 2,5—5% oder bei 2000° K 5—10°, was den Anforderungen genügte. Der Transfornator trägt sekundär eine 9-Volt-Wicklung, welche durch ein geerdetes Metallgehäuse elektrostatisch abgeschirmt ist, um eine kapazitive Übertragung der Netzwechselspannung auf den Gleichstromverstärker zu verhindern. Die einem stabilisierten Netzgerät entnommene feste Anodenspannung wird der oberen Elektrode des Graphitrohres zugeführt, wodurch auch die kapazitive Übertragung der Heizspannung völlig unterdrückt wird.

### Hebevorrichtung und Aufhängung.

Genau in der Verlängerung der Ofenachse ist auf dem Abschlussdeckel ein vertikales Glasrohr aufgesetzt, welches die Aufhänge- und Hebevorrichtung enthält. In dieses Glasrohr ist ein rohrförmiger Läufer aus Eisen so eingepasst, dass er darin mit nur sehr geringem Spiel leicht gleiten kann. Darin sitzt ein Isolier-

---

<sup>1)</sup> Der Spannungsregler wurde uns in freundlicher Weise von der Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich, zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle bestens danken.

körper aus Kunstharz, in welchen die Durchführung für den Emissionsstrom eingesetzt ist. Der Isolator ist so geformt, dass zwischen Durchführung und geerdetem Abschlussdeckel ein grosser Oberflächenkriechweg (etwa 50 mm) entsteht, der eine genügende Isolation gegen Erde sicherstellt. Dies ist notwendig, weil der parallel liegende Gitterwiderstand des Verstärkers einen grössten Wert von  $10^9$  Ohm aufweist. Die Stromdurchführung trägt an ihrem Ende eine feine Eisenöse. In diese wird der Wolframdraht eingehängt, an dessen unterem Ende der Probekörper befestigt wird.

Diese Befestigung bereitet bei Graphit und Siliziumkarbid keine wesentlichen Schwierigkeiten. Diese Probekörper wurden einfach mit zwei seitlichen Schlitzen versehen, in die eine Tantalklammer zangenartig eingreift. Diese behält ihre Elastizität bis über  $2000^{\circ}\text{C}$  und gestattet so durch einfaches Einhängen in den hakenförmig gekrümmten Wolframdraht ein leichtes Befestigen und Wechseln der Probekörper. Bedeutend schwieriger ist das Befestigen des Siliziums. Dieses reagiert bei hohen Temperaturen praktisch mit allen Schwermetallen, was jede metallische Halterung dieser Substanz unmöglich macht. Als beste Lösung ergab sich im Verlaufe der Versuche die folgende Methode:

Als Halter dient ein Röhrchen aus gesintertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Um ein Siliziumstäbchen zu befestigen, wird dieses am einen Ende mit einer feinen sehr heissen Gebläseflamme geheizt und im Moment des Schmelzens das ebenfalls erwärmte Sinterrohr leicht in die Schmelze gedrückt und die Flamme sofort entfernt. Gleichzeitig wird auch noch der für die Stromableitung notwendige Wolframdraht durch das Röhrchen in die Schmelze gesteckt. Im erkalteten Zustand wird mittels Alundumzement das obere Ende des Röhrchens mit dem Wolframdraht zusammengekittet. Durch dieses Befestigungssystem wirkt der obere, aus dem Röhrchen hervorstehende Teil des Wolframdrahtes in normaler Weise als Aufhängedraht. Unterhalb der Kittung fungiert dagegen das Sinterrohr als Träger, während der Wolframdraht nur noch die Stromzufuhr zu besorgen hat. Die solchermassen hergestellte Befestigung ist mechanisch sehr spröde, erträgt aber ohne weiteres die verlangten Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des Siliziums.

## 2. Der Gleichstromverstärker.

Das Messen von thermischen Emissionsströmen bedingt in den meisten Fällen einen Messbereich über mehrere Zehnerpotenzen. Es zeigte sich auch bereits bei den ersten Versuchen, dass die Messungen z. T. bei relativ tiefen Temperaturen durchgeführt werden

müssen. Aus diesem Grund wurde ein Gleichstromverstärker mit einer Verstärkung von etwa  $10^4$  und einem Messbereich bei wenigstens 5% Ablesegenauigkeit von  $10^{-10}$  bis  $10^{-4}$  Ampere konstruiert. Hierbei musste auch auf die Ausschaltung allfälliger kleiner Spannungsänderungen der Stromquellen Bedacht genommen werden. Zu diesem Zweck wurde eine Brückenschaltung mit zwei Röhren von gleichem Typ aufgebaut, wie in Fig. 6 dargestellt ist. Um die

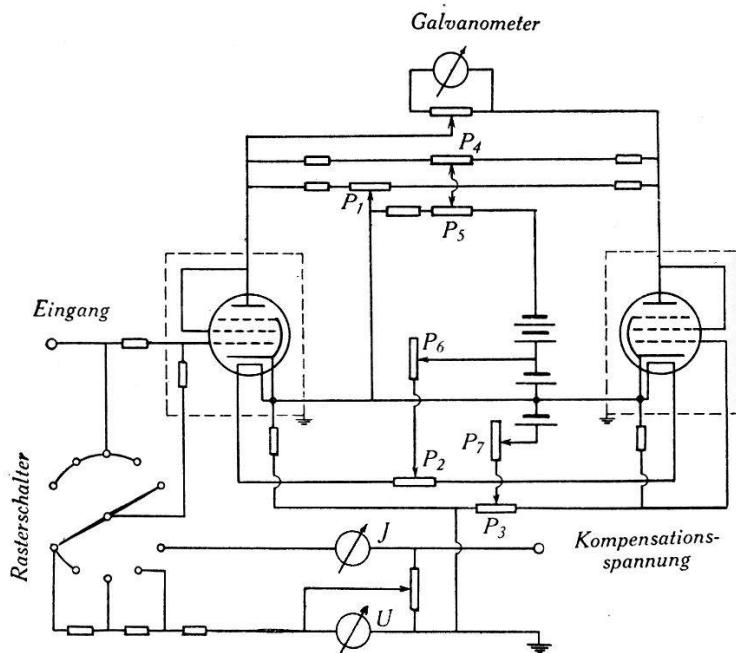


Fig. 6.  
Gleichstromverstärker.

vollständige Kompensation der Speisespannungsschwankungen zu erreichen, sind folgende 3 Bedingungen zu erfüllen:

1.  $\frac{R_{i1}}{R_{i2}} = \frac{R_{a1}}{R_{a2}}$  wegen Schwankungen der Anodenspannung ( $E_a$ ),
2.  $\left(\frac{dJ_{a1}}{dJ_{a2}}\right)_{E_a, J_h} = \frac{R_{a2}}{R_{a1}}$  wegen Schwankungen der Gitterspannung ( $E_g$ ),
3.  $\left(\frac{dJ_{a1}}{dJ_{a2}}\right)_{E_a, E_g} = \frac{R_{a2}}{R_{a1}}$  wegen Schwankungen des Heizstromes ( $J_h$ ).

Sollen ausserdem bei Gleichgewicht auch gleiche Anodenspannungen erhalten werden, damit das Galvanometer stromlos wird ( $J_G = 0$ ), so tritt noch als 4. Bedingung hinzu:

$$4. \left(\frac{J_{a1}}{J_{a2}}\right) = \frac{R_{a2}}{R_{a1}}.$$

Die Erfüllung dieser vier Bedingungen geschieht durch vier Stromverteilungspotentiometer, und zwar dienen den Bedingungen 1 und 4 die Potentiometer  $P_1$  und  $P_4$ , den Bedingungen 2 und 3

bzw. die Potentiometer  $P_2$  und  $P_3$ . Der Kontrolle und Einregulierung der Kompensation dienen die drei Schiebewiderstände  $P_5$ ,  $P_6$  und  $P_7$ , welche eine künstliche Änderung der drei fraglichen Speisespannungen gestatten. Die Einregulierung geschieht durch systematisches Untersuchen der Abhängigkeit der Differentialquotienten

$$\frac{\partial J_G}{\partial P_5}, \frac{\partial J_G}{\partial P_6}, \frac{\partial J_G}{\partial P_7} \text{ von } P_1, P_2, P_3 \text{ und } P_4$$

und sukzessive Annäherung an das Wertequadrupel, für welches die Differentialquotienten verschwinden. Für die Messung des Emissionsstromes wird das Galvanometer nur als Nullinstrument verwendet. Der am Gitterwiderstand entstehende Spannungsabfall wird durch eine Hilfsspannung kompensiert und diese direkt mit einem Voltmeter gemessen. Ströme über 100 Mikroampere werden sodann direkt durch ein Milliamperemeter gemessen. Die Eichung der Widerstände wurde mit Hilfe einer geeichten Wheatstonschen Brücke vorgenommen, wobei der Gleichstromverstärker direkt als Indikator der Brücke verwendet wurde. Die geeichte Brücke enthielt als grösste Widerstandswerte  $10^5$  Ohm, welche Messungen bis zu  $10^7$  Ohm gestatteten. Die Ermittlung des genauen Wertes des  $10^9$ -Ohm-Widerstandes gelang sodann durch Anschluss an einen zuvor gemessenen Hilfswiderstand von  $10^7$  Ohm.

Zur praktischen Ausführung des Verstärkers sei noch bemerkt, dass die ganze Schaltung wegen ihrer hohen Empfindlichkeit nach aussen vollkommen gepanzert werden muss. Verstärker und Stromquellen sind in zwei getrennten Metallgehäusen untergebracht und die Zuleitungen abgeschirmt. Bei der Konstruktion des Rasterschalters für die verschiedenen Messbereiche musste in bezug auf Isolation der grösste Widerstandswert des Verstärkereinganges berücksichtigt werden.

### 3. Die Temperaturmessung.

Zur Messung der Hohlraumtemperatur stand ein geeichtetes optisches Mikropyrometer von Siemens zur Verfügung, dessen etwa 20fache Bildvergrösserung der Temperaturmessung durch die 1 mm weite Öffnung keine Schwierigkeiten bot. Es arbeitet auf der roten Wellenlänge von 6500 Å. Mit zwei Rotfiltern verschiedener Durchlässigkeit und zwei Graufiltern versehen, besitzt es drei sich teilweise überdeckende Messbereiche zwischen 700 und  $3000^{\circ}$  C. Das Verschwinden des Glühfadens vor dem Bild der Ofenöffnung

konnte mit einer Sicherheit von  $\pm 2^0$  festgestellt werden. Zu berücksichtigen war bei den Messungen lediglich der Durchlässigkeitskoeffizient  $D$  des Glases (welches vor allem durch Reflexion einen Teil des Lichtes „vernichtet“), nach welchem sich die wahre Temperatur  $T$  des Ofens aus dem gemessenen Wert  $T_m$  durch die Beziehung

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_m} - \frac{\lambda}{c_2} \ln \frac{1}{D}$$

errechnet<sup>1)</sup>). Beim Ausheizen des Ofens bildeten sich gelegentlich leichte Beschläge auf der Innenwand des Glasrezipienten, so dass der Wert von  $D$  geringen Schwankungen unterworfen war, die in der Regel ein Nachkontrollieren nach den Messarbeiten erforderten. Die Werte lagen in der Regel im Bereich von 0,6—0,7.

## V. Ergebnisse.

### 1. Graphit.

Aus einem grösseren Block reinen Ceylongraphits wurden kleine Stäbchen ausgesägt und in der bereits beschriebenen Weise in den Ofen gehängt.

Der Graphit besitzt die Eigenschaft, dass seine sämtlichen Oxyde, insbesondere die bei *hohen* Temperaturen stabilen, gasförmig sind, weshalb sich an dessen Oberfläche keinerlei oxydartige Fremdschichten bilden können. Durch starkes Glühen (bis 2300° K) ist daher ohne Schwierigkeiten eine reine Oberfläche zu erhalten. Auch die Diffusionsgeschwindigkeit von Fremdmolekülen im Graphit scheint sehr hoch zu sein. Die Folge dieser Eigenschaft ist ein zu Beginn des Ausheizprozesses ausserordentlich hoher Strom positiver Ionen, welcher rasch abklingt. Schon nach einstündiger Entgasung wird die Emission vollkommen stabil, so dass die Messungen keine Schwierigkeiten mehr bereiten. Zwischen 1100 und 1900° C sind die Messungen streng reproduzierbar. Ihr Ergebnis ist in Fig. 7 graphisch dargestellt, und zwar wurde in der üblichen Weise  $\log J/T^2$  in Funktion von  $1/T$  aufgetragen. Auf diese Weise ist der Vergleich mit früheren Messungen ohne weiteres möglich, die zur Bestimmung der Austrittsarbeit  $\Phi$  und der Mengenkonstanten  $A$  stets in dieser Art ausgewertet wurden. Es ergibt sich für die Austrittsarbeit für Graphit

$$\underline{\Phi = 4,38, \text{ eV}}$$

<sup>1)</sup> Es erwies sich als vorteilhaft, die Differenz  $T - T_m$  als Funktion von  $T_m$  und  $D$  zu tabellieren, um das fortwährende Umrechnen zu ersparen.

und aus der Gesamtoberfläche des Probekörpers errechnet sich der mittlere Wert der Mengenkonstanten

$$\underline{A = 15 \text{ Amp./cm}^2 \text{ grad}^2.}$$

REIMAN<sup>1)</sup> fand an graphitierten Kohlefäden  $\Phi = 4,34 \text{ eV}$  und  $A = 30 \text{ Amp./cm}^2 \text{ grad}^2$ . Beide Messungen sind somit in sehr guter Übereinstimmung.

Da, wie in der Einleitung dargelegt wurde, die metallische Natur des Graphits noch nicht mit Sicherheit feststeht, ist ein

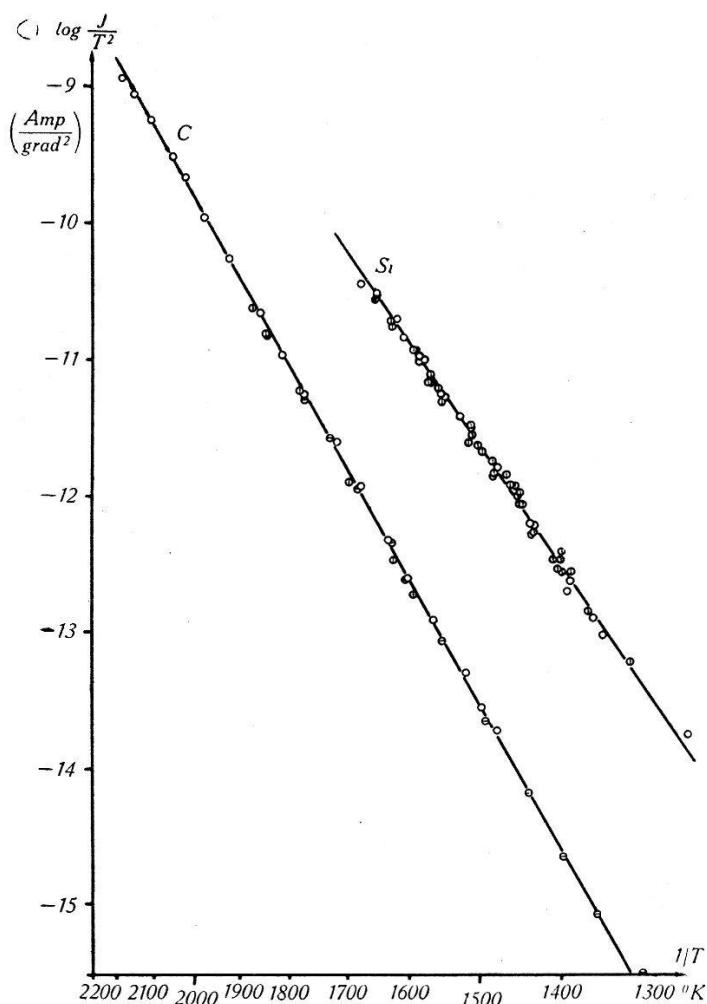


Fig. 7.

Thermische Elektronenemission von Graphit und Silizium.

Vergleich mit der in Abschnitt II entwickelten Theorie gerechtfertigt. Legt man dem Emissionsprozess die Formel (24) zu Grunde, die für einen entarteten Halbleiter mit verschwindender Akti-

<sup>1)</sup> A. L. REIMAN, Proc. Phys. Soc. **50**, 496 (1938).

vierungsenergie  $\Delta B = 0$  Gültigkeit besitzt, so gelangt man zu folgendem Resultat:

$$\underline{\Phi_H = 4,56 \text{ eV}}$$

und

$$\underline{\underline{A' = \frac{C(n_D)}{2} \cdot A = 7,35 \cdot 10^4 \text{ Amp./cm}^2 \text{ grad}}}.$$

Mit  $A = 120 \text{ Amp/cm}^2 \text{ grad}^2$  wird

$$\underline{\underline{C(n_D) = 1220 \text{ grad}}}$$

$C(n_D)$  ist nach (23) das Mass für die Steilheit der in Fig. 3 dargestellten Funktion  $\varrho(n_D, T)$  und entspricht einer Störstellenkonzentration von grössenordnungsmässig

$$\underline{\underline{n_D \sim 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}}}$$

und damit einer bei hohen Temperaturen *teilweisen* Entartung des Elektronengases im Graphit. Die verhältnismässig hohe elektrische Leitfähigkeit und ihr „metallischer“, d. h. *negativer* Temperaturkoeffizient sind mit diesen Verhältnissen durchaus verträglich und stehen mit der Auffassung des Graphits als *entarteter Halbleiter* jedenfalls nicht in Widerspruch.

## 2. Silizium.

Aus homogenen Bruchstücken eines Siliziumschmelzblockes wurden mittels einer Diamanttrennscheibe die gewünschten Siliziumprobekörper in Stäbchenform herausgeschnitten. Sie wurden vor dem Einbringen ins Vakuum mit Alkohol und Azeton vorgereinigt.

Das Dioxyd des Siliziums ( $\text{SiO}_2$ ) ist fest und chemisch ausserordentlich widerstandsfähig. Die Siliziumoberfläche bedeckt sich bei Berührung mit Luft mit einer quarzhählichen Fremdschicht, deren Existenz sich auch bei Messungen des elektrischen Widerstandes bemerkbar macht. Es scheint daher zunächst fast aussichtslos, eine fremdschichtfreie Oberfläche erlangen zu können. BILTZ hat jedoch nachgewiesen, dass sich eine Mischung von Silizium und  $\text{SiO}_2$  beim Erhitzen im Vakuum oberhalb etwa  $1200^\circ \text{C}$  durch die Reaktion  $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2 \text{ SiO} \nearrow$  in Form von gasförmigem *Siliziummonoxyd* verflüchtigt. Es war daher zu hoffen, dass die quarzhähliche Fremdschicht des Siliziums beim Erhitzen auf die genannte Temperatur von selbst durch Reduktion verschwinden werde. Dieser Vorgang müsste sich durch eine Änderung der Steilheit der Emissionskurven bemerkbar machen. Solche Vorgänge sind

von ZWIKKER<sup>1)</sup> theoretisch behandelt worden. Die Fremdschicht stellt elektrisch eine Doppelschicht dar, deren Dipolmoment proportional der Zahl  $n$  der Dipole vom Moment  $\mu$  ist und zufolge der Wärmebewegung bei der Temperatur  $T$  einen Potential-sprung der Grösse

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi\mu n}{T}$$

erzeugt. Spielt sich nun an der Oberfläche eine Veränderung der Fremdschicht ab, z. B. eine Zu- oder Abnahme der Dipolzahl  $n$  pro  $\text{cm}^2$ , so wird

$$\Delta\Phi = 4\pi\mu \frac{n(T)}{T}.$$

Setzt man zur Vereinfachung  $4\pi\mu n = c$  und die Ableitung  $dc/dT = c'$  und entwickelt den Ausdruck in der Art von ZWIKKER nach  $T$  in der Umgebung der Temperatur  $T_0$ , so wird, wenn man die Taylorentwickelung nach dem linearen Glied abbricht,

$$\Delta\Phi(T) = \Delta\Phi_{T_0} + \left(\frac{d\Delta\Phi}{dT}\right)_{T_0}(T-T_0) = \left[\Delta\Phi_{T_0} - T_0\left(\frac{d\Delta\Phi}{dT}\right)_{T_0}\right] + \left(\frac{d\Delta\Phi}{dT}\right)_{T_0} T$$

und durch Einsetzen von  $\Delta\Phi = c(T)/T$

$$\Delta\Phi = \left(\frac{2c_0}{T_0} - c_0'\right) - \left(\frac{c_0}{T_0^2} - \frac{c_0'}{T_0}\right) T.$$

Durch Einsetzen in die Emissionsgleichung

$$\ln \frac{J}{T^2} = \ln A_0 - \frac{\Phi_0 + \Delta\Phi}{kT}$$

und Ableitung der letzteren nach  $1/T$  gelangt man zu folgendem Ausdruck für die Neigung der Emissionslinie:

$$\frac{d \ln J/T^2}{d 1/T} = -\frac{1}{k} \left( \Phi_0 + \frac{2c_0}{T_0} - \frac{d c_0}{dT} \right); \quad \frac{d c_0}{dT} \leq 0.$$

Diese Gleichung zeigt, dass durch Veränderung der Oberflächen-fremdschichten theoretisch jede Steilheit der Emissionslinie, auch eine *negative*, möglich wird. Tatsächlich beobachtet man im Temperaturgebiet um  $1200^\circ \text{C}$  die verschiedensten Temperaturabhängigkeiten der thermischen Emission, d. h. sowohl Anstieg wie *Abnahme* des Emissionsstromes mit steigender Temperatur! Die

<sup>1)</sup> C. ZWIKKER, Phys. Zs. **30**, 578 (1929).

zugehörigen Kurven sind teils in kleinen Bereichen sogar reversibel, wie z. B. die in der Fig. 8 (Si mit Fremdschicht) dargestellten Kurve, deren steilster Teil bei  $1180^{\circ}\text{C}$  mit steigender wie mit fallender Temperatur durchlaufen werden konnte, aber sicher nicht dem reinen Si zugeordnet werden kann.

Ausser diesen oxydartigen Fremdschichten scheint aber das Si bei Anwesenheit kleinster Mengen von organischen Dämpfen zur Bildung einer karbidartigen Oberflächenschicht zu neigen. Es

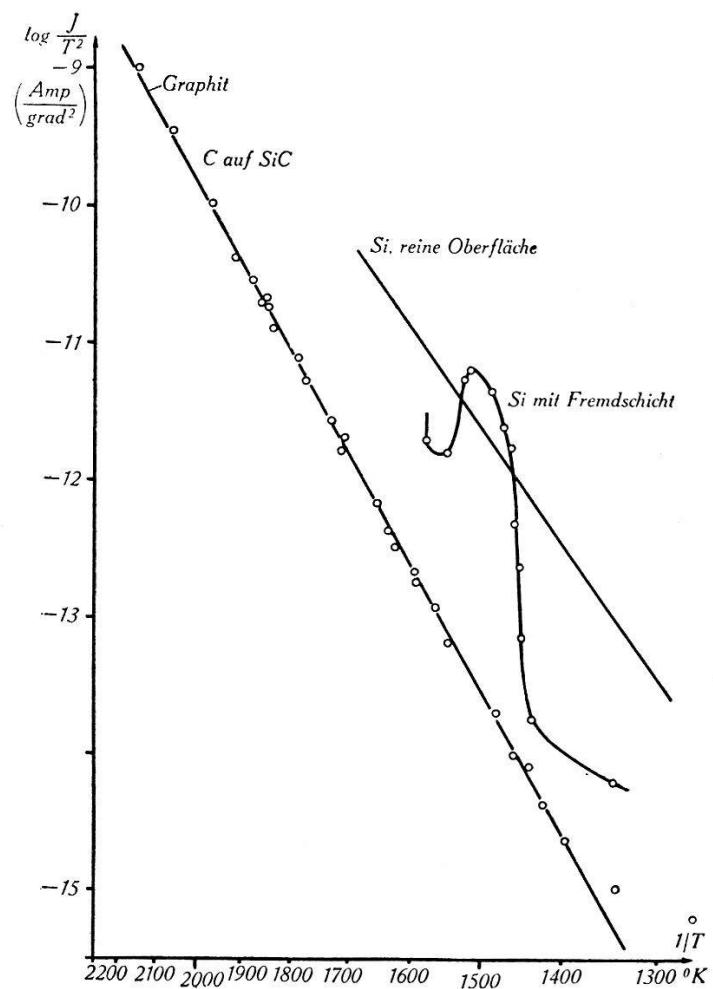


Fig. 8.

gelang jedoch auch bei Si nach mindestens 15stündigem Ausheizen nahe der Schmelztemperatur eine völlig reproduzierbare Emission zu erreichen, wie sie in der Fig. 7 dargestellt ist.

Aus der Darstellung  $\log J/T^2$  gegen  $1/T$  ergibt sich für Silizium

$$\underline{\Phi = (3,59 \pm 0,1) \text{ eV}}$$

und

$$\underline{A = (8,0 \pm 3) \text{ Amp./cm}^2 \text{ grad}^2}.$$

Dieselben Erwägungen wie beim Graphit führen nach Formel (24) auf

$$\underline{\Phi_H = (3,72 \pm 0,1) \text{ eV}}$$

und

$$\underline{A' = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^4 \text{ Amp./cm}^2 \text{ grad.}}$$

Daraus berechnet man

$$C(n_D) = (177 \pm 70) \text{ grad}$$

und unter Zugrundelegung von (23)

$$n_D \sim (1 \div 2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$

Man befindet sich damit, unter Voraussetzung  $\Delta B = 0$ , an der Grenze der beginnenden Entartung und damit näherungsweise schon im Gültigkeitsbereich der Formel (18), die unter der Voraussetzung  $n_D \ll 3 \cdot 10^{20}$  hergeleitet wurde. Tatsächlich ergeben sich mit (18) folgende Werte:

$$\Phi_H = (3,79 \pm 0,1) \text{ eV}$$

$$A'' = (7,5 \pm 3) \cdot 10^5 \text{ Amp./cm}^2 \text{ grad}^{1/2}$$

und

$$n_D = (2 \div 4) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$

Die gefundenen Werte für  $n_D$  stimmen befriedigend überein und liegen etwa eine Zehnerpotenz unterhalb dem entsprechenden Wert für Graphit. Im Hinblick auf die bedeutend niedrigere Bildungstemperatur des festen Siliziums gegenüber dem Graphit ist im Silizium eine geringere Zahl „eingefrorener“ Fehlstellen  $n_D$  durchaus wahrscheinlich.

### 3. Siliziumkarbid.

Das verwendete Material stammt aus den Karborundumöfen, in deren Innerem sich bei sehr hohen Temperaturen durch Sublimation Kristalldrusen bilden, welche häufig einzelne schön ausgebildete hexagonale SiC-Einkristalle enthalten. Aus solchen Kristallen wurden mittels der Diamanttrennscheibe prismatische Stäbchen ausgefräst, welche in der bekannten einfachen Weise im Ofen aufgehängt werden können.

Das SiC besitzt wie das Si selbst, jedoch in stärkerem Masse, eine oxydartige Oberflächenfremdschicht. Ihre Natur ist aber wegen der Anwesenheit des Kohlenstoffs komplizierter als bei Si, indem offenbar ausser dem quarzhähnlichen Oxyd auch noch eine unter

der Bezeichnung Siloxicon bekannte Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$  auftritt. Die Fremdschicht bildet sich bei jeder Berührung mit Luft (oder Sauerstoff) auch bei Zimmertemperatur praktisch momentan. Bei Erhöhung der Temperatur in Luft wird die Schicht dicker und nimmt immer quarzhähnlichere Struktur an, wie dies HEINE und SCHERRER<sup>1)</sup> durch Elektronenbeugung an der Oberfläche von SiC gezeigt haben. Die Beurteilung der Beständigkeit dieser Fremdschichten bzw. der Möglichkeiten ihrer Entfernung ist schwer und wurde an Hand verschiedener Arbeiten versucht. Von BILTZ wurde festgestellt, dass sich ein Gemisch von  $\text{SiO}_2$  und C beim Erhitzen im Vakuum ebenso verflüchtigt wie  $\text{SiO}_2$  und Si nach der Gleichung



Auch eine Arbeit von BAUR<sup>2)</sup> über das Gleichgewicht des Systems



deren Ergebnisse in Fig. 9 dargestellt sind, zeigt zunächst bei höheren Temperaturen und tiefen Drucken eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des Systems SiC—CO. Anderseits ist aber aus dem Gleichgewicht des Systems  $\text{SiO}_2$ —C und Si—CO bei hohen Temperaturen auch eine zunehmende Bildung von Si möglich. Wie man hieraus erkennt, sind die zu erwartenden Vorgänge kaum vorherzusehen und müssen mit Hilfe des Experiments ermittelt werden. Es zeigte sich denn auch bald, dass durch das Glühen des SiC an dessen Oberfläche Veränderungen vor sich gehen. Die im Neuzustand schwach grünlich durchscheinenden Stäbchen werden durch das Glühen im Hochvakuum an ihrer Oberfläche mattschwarz. Es handelt sich hierbei offenbar um eine Ablagerung einer karbidfremden Schicht, und zwar erreicht sie bei längerem Glühen auf über  $1800^\circ\text{C}$  eine solche Stärke, dass sie mit einer feinen Klinge mechanisch abgetragen werden kann. Das schwarze Pulver zeigt in heißer verdünnter Kalilauge keinerlei Gasentwicklung, wie dies bei Silizium durch Bildung von Wasserstoff beobachtet wird. Die Annahme, dass es sich um Kohlenstoff handeln müsse, wird sofort durch die Messung der thermischen Emission bestätigt. In Fig. 8 sind die an einem stark geglühten Siliziumkarbid-Probekörper festgestellten Messpunkte eingezeichnet, während die Gerade die aus der Graphitemission Fig. 7 übertragene Emissionslinie darstellt. Die vollkommene Übereinstimmung ist offensichtlich.

<sup>1)</sup> H. G. HEINE und P. SCHERRER, H. P. A. **8**, 489 (1940).

<sup>2)</sup> E. BAUR, Zs. f. El.Chem. **2**, 69 (1932).

Der Kohlenstoff kann aber nur aus dem Kristallgitter des SiC selbst stammen und zeigt somit eine relativ rasche Zersetzung des Siliziumkarbids bei höheren Temperaturen an, ein Verhalten, das aus der Tatsache der hohen Bildungstemperatur nicht ohne weiteres erwartet worden war. Aus der nach der Arbeit von RUFF und KONSCHAK<sup>1)</sup> bekannten Dissoziationsdruckkurve des SiC, welche ebenfalls in Fig. 9 dargestellt ist, wäre eigentlich bei Temperaturen unter 1350° C, wo der Dissoziationsdruck den Wert

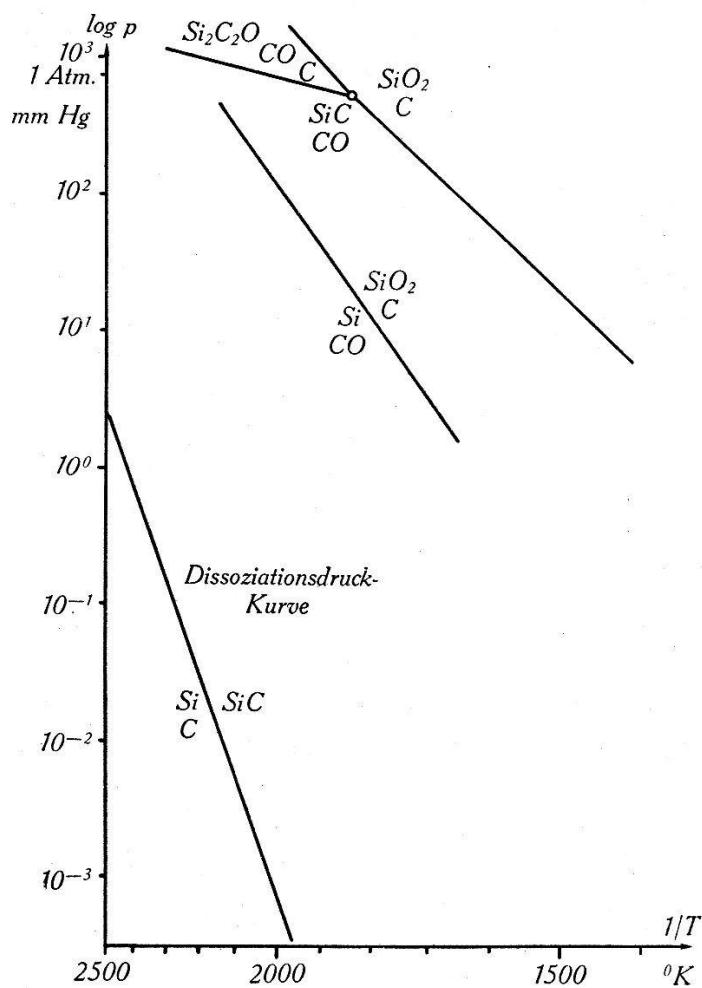


Fig. 9.  
Zustandsdiagramm der Si-C-Verbindungen.

$10^{-7}$  mm Hg noch nicht erreicht, keine merkliche Zersetzung mehr zu erwarten. Tatsächlich beobachtet man aber den Beginn der Verfärbung bereits wenig unter 1300° C. Danach ist zu vermuten, dass die Zersetzung schon im Gebiet um 1200° C für die Emission merklich wird, d. h. in einem Temperaturgebiet, in welchem die

<sup>1)</sup> O. RUFF und M. KONSCHAK, Zs. f. El.Chem. **32**, 520 (1926).

quarzhähnliche Oxydoberfläche noch nicht zum Verschwinden gebracht werden kann. Aus diesen Gründen muss sich die Messung der thermischen Emission des SiC mit *reiner* Oberfläche ganz bedeutend schwieriger gestalten. Tatsächlich handelt es sich um das Problem, *Quarz* bei nicht zu hohen Temperaturen unter Luftabschluss auf irgend eine Weise restlos und ohne Zurücklassung anderer Bestandteile von der SiC-Oberfläche zu entfernen.

Die stufenweise Durchmessung eines Probekörpers, beginnend mit tiefen Temperaturen, zeigt folgendes Verhalten. Die Durchführung der Messung ist aus dem in Fig. 10 schematisch dargestellten zeitlichen Verlauf der Temperatur zu erkennen. Hierbei

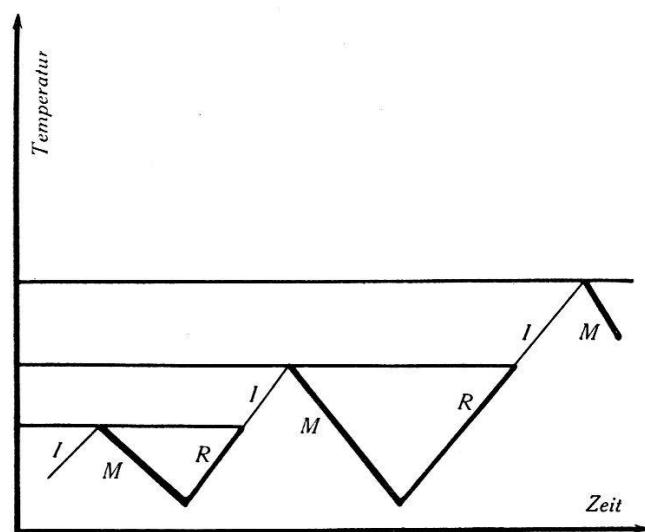


Fig. 10.

Prinzipieller Gang der Messung an Siliziumkarbid.

*I* = irreversible Emission

*M* = Messung

*R* = reversible Emission.

sind die Messwerte bei steigender Temperatur in der Regel irreversibel (durch *I* bezeichnet), sofern nicht bereits vorher höhere Temperaturen durchlaufen worden sind. In diesem letzteren Fall sind die Messpunkte reversibel (mit *R* bezeichnet). Die Messungen werden bei sinkender Temperatur ausgeführt und ergeben, in der üblichen Weise aufgezeichnet ( $\ln J/T^2 = f(1/T)$ ), gerade Linien, deren Verlängerungen sich auf der Ordinatenachse schneiden (Fig. 11). Ihre Steilheit ist um so grösser, je höher die vorangegangenen Gipfeltemperaturen liegen. Dieses Verhalten zeigt, dass es sich bei den Oberflächenveränderungen nicht um die von ZWIKKER behandelte Art der Anlagerung oder Abtragung einer Doppelschicht handelt. Bei jenen Veränderungen laufen der Ände-

rung der Austrittsarbeit notwendig solche der Konstanten  $A$  parallel, was in diesem Fall nicht zutrifft; denn die Konstante  $\log A$  ist gleich dem Wert des Ordinatenabschnittes der Emissionslinien. Die Linien gehen schliesslich beim Erwärmen über  $1500^{\circ}\text{C}$  in die Emissionslinie des Graphits über, worauf keine weiteren Veränderungen mehr eintreten.

Dieses Verhalten eines vollkommen allmählichen Überganges von der Emission durch eine oxydartige Oberflächenfremdschicht

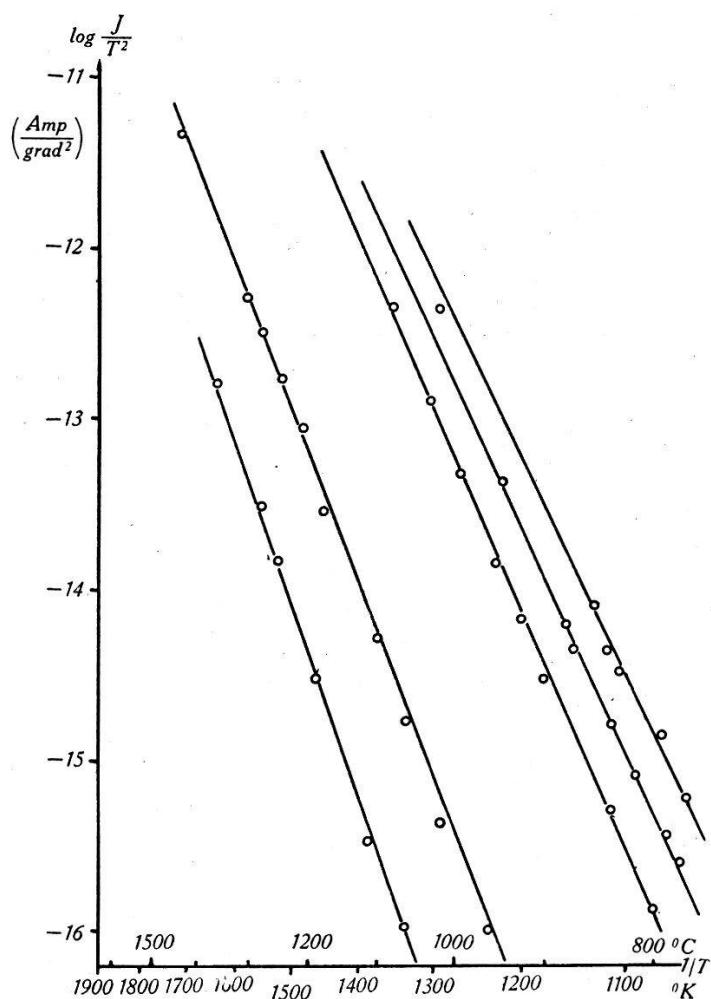


Fig. 11.

Thermische Emission von SiC mit Oberflächenschichten.

zur Graphitemission deutet darauf hin, dass die Zersetzung des Siliziumkarbids bereits bei Temperaturen um  $900^{\circ}\text{C}$  merklich wird. Das Verschwinden der „Quarz“-Oberfläche, welches bestimmt der Theorie von ZWIKKER genügen müsste, jedoch erst oberhalb  $1300^{\circ}\text{C}$  eintreten kann, wird durch die viel früher einsetzende Zersetzung des SiC völlig verdeckt.

**VI. Schluss.**

Die Messung der thermischen Elektronenemission von Graphit und Silizium gelingt mit Hilfe der dieser Arbeit zugrundeliegenden Messmethode einwandfrei. Dies ist vor allem dem Umstand zuzuschreiben, dass sowohl Graphit wie auch Silizium als *Elemente* bis zum Sublimations- bzw. Schmelzpunkt stabil sind und die Erzeugung fremdschichtfreier Oberflächen zulassen.

Dagegen stösst man beim Siliziumkarbid auf dieselben grundsätzlichen Schwierigkeiten, wie sie sich bei allen bisher bekannten halbleitenden *Verbindungen* geltend machen. Erstens sind diese bezüglich ihres Fehlordnungsgrades und damit ihrer elektrischen Eigenschaften im allgemeinen nur bei so tiefen Temperaturen stabil, wo keine thermischen Emissionsströme mehr gemessen werden können. Infolge des exponentiellen Abfalles der Emissionsströme mit der Temperatur bietet selbst die Anwendung eines Zählrohres zur Messung derselben keine Aussicht, da die Grenze der Empfindlichkeit bei einer Senkung der Temperatur um wenige hundert Grad bereits wieder erreicht wird. Zweitens zeigen viele Halbleiter die Tendenz zur Bildung von oberflächlichen Sperrschichten, eine Komplikation, die auch durch Messungen bei tieferen Temperaturen nicht beseitigt werden kann.

Zum Schlusse benützen wir gerne die Gelegenheit, unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER, für das Interesse an dieser Arbeit und die Überlassung der apparativen Hilfsmittel herzlichst zu danken.

Zürich, Physikalisches Institut der ETH.

---