

# Löslichkeit und Ionisierbarkeit von Fremdstoffen in Germanium-Einkristallen<sup>1</sup>

Von W. DÜRR, J. JAUMANN und K. SEILER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. 8a, 39—46 [1953]; eingegangen am 16. September 1952)

*Erwin Fues zum 60. Geburtstag*

Aus einer Schmelze von Reingermanium mit eingewogenem Zusatz von Ga, As, Sb wachsen mit konstanter Geschwindigkeit durch geregelte Abkühlung stäbchenförmige Einkristalle in einem evakuierten Quarzröhren von unten nach oben. Der Verlauf der Hall-Konstanten und der Leitfähigkeit längs der Wachstumsrichtung sowie die Temperaturabhängigkeit dieser Größen an kurzen Stücken der Kristalle wird gemessen. Durch Wiederaufschmelzen des hinreichend homogenen Mittelteils eines Kristalls und Neukristallisieren läßt sich die *darin* befindliche Fremdstoffmenge — durch Vergleich mit der Kurvenschar der Kristalle aus Schmelzen bekannter Konzentration — ermitteln. Jedes dotierende Atom im Kristall gibt danach auf  $\pm 30\%$  einen Ladungsträger ab. Außerdem läßt sich nun der Verteilungskoeffizient des Fremdstoffes zwischen fester und flüssiger Phase im Gleichgewicht bei diesen geringsten Konzentrationen angeben. Die Beweglichkeit zeigt bei höheren Konzentrationen die bekannte starke Störung durch die ionisierten Fremdatome.

## § 1. Problemstellung und Definitionen

Durch die umfangreichen Untersuchungen während der letzten Jahre ist Germanium zu einem Schulbeispiel für Halbleiter geworden. Gitterstörungen der verschiedensten Art äußern sich in einer Änderung der elektrischen Eigenschaften, die — bei Verwendung von reinem Ausgangsmaterial — oft viele Größenordnungen beträgt. Wir beschränken uns hier auf die durch eingebaute Fremdatome hervorgerufenen Gitterstörungen. Bekannt ist, daß einige Elemente der fünften Gruppe des periodischen Systems, z. B. Arsen und Antimon, Elektronenleitung in Germanium verursachen; einige der dritten Gruppe wie Bor, Aluminium und Gallium geben Defektelektronenleitung. Die Fremdstoffzusätze lagen bei uns meist weit unterhalb der Löslichkeitsgrenze. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die von ihnen hervorgerufene Fehlordnung Substitutionscharakter hat, wie dies Pearson und Bardeen für Silicium gezeigt haben. Falls eine atom-disperse Verteilung der eingebrachten Fremdatome in Germanium gelingt, was nach den Erfahrungen mit den Alkalihalogeniden nicht unbedingt der Fall zu sein braucht, ist nach dem Substitutionsmodell anzunehmen, daß jedes Störatom in der Lage ist,

einen Stromträger (Elektron bzw. Defektelektron) abzugeben je nachdem ob bei der Substitution ein Überschuß oder ein Mangel eines Valenzelektrons besteht.

Die geringe Abnahme des Hall-Effektes an Germanium bei wachsender Temperatur verschwindet schon *vor* Einsetzen der Eigenleitung, meist schon bei Zimmertemperatur. Daraus darf man schließen, daß in diesem Temperaturbereich alle Störstellen, soweit sie an der Störleitung bei Zimmertemperatur beteiligt sind, thermisch ionisiert sind. Da voraussetzungsgemäß dann jede derartige Stelle einen Ladungsträger abgegeben hat, folgt die Konzentration der „ionisierbaren“ Störstellen aus dem Hall-Effekt. Ihr Verhältnis zur Gesamtkonzentration der *eingebrachten* Fremdatome nennen wir „Ionisierbarkeit“ in Analogie zum Dissoziationsgrad von Elektrolyten. Dabei ist nicht vorausgesetzt, daß das Fremdatom den Ladungsträger selbst abspalten; es kann auch eine kompliziertere Fehlstelle verursachen, die auf anderem Wege Ladungsträger freimacht. Im einfachsten Fall, wo sämtliche Störatome atomdispers auf Gitterplätze in Germanium verteilt sind, wird man nach dem Substitutionsmodell für die Ionisierbarkeit  $I$  den Wert 1 erwarten. Für Ga, As und Sb finden wir mit einem Fehler von höchstens 30% tatsächlich diesen Wert. Es ist demnach bei den hergestellten Legierungen eine atom-

<sup>1</sup> Vorgetragen auf dem 16. Deutschen Physikertag 1951 in Karlsruhe.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

disperse Verteilung vom Substitutionscharakter sehr wahrscheinlich erreicht worden.

Aus meßtechnischen Gründen und aus grundsätzlichen Erwägungen haben wir unsere Untersuchungen bewußt auf Germanium-Einkristalle beschränkt. Zur Feststellung der Ionisierbarkeit ist die Kenntnis der im festen Germanium tatsächlich vorhandenen Fremdatomkonzentration notwendig. Bekannt ist jedoch bei unserer Einkristallherstellung nur die Störstoffkonzentration in der Schmelze; wir müssen noch wissen, welcher Anteil der in der Schmelze vorhandenen Fremdstoffkonzentration im festen, aus dieser Schmelze auskristallisiertem Germanium noch vorliegt. Das Konzentrationsverhältnis der im stationären Gleichgewicht von flüssiger und fester Phase vorhandenen Störstoffe ließe sich grundsätzlich aus den anderweitig ermittelten Zustandsdiagrammen entnehmen. Diese Diagramme sind im Gebiete kleiner Konzentrationen, soweit sie überhaupt bestehen, bei weitem nicht genau genug. Sodann ist zunächst weder bei unseren Versuchen, noch bei denen, die zur Aufstellung des Zustandsdiagrammes geführt haben, sichergestellt, ob das Löslichkeitsverhältnis wirklich im stationären Gleichgewicht gemessen wurde. Wir definieren zunächst für unsere spezielle Versuchsanordnung einen Verteilungskoeffizienten  $\alpha$  und verstehen darunter den Quotienten der Störstoffkonzentration der festen Phase zu jener der flüssigen Phase unmittelbar beiderseits der Grenzfläche. Es zeigt sich, daß  $\alpha$  im Bereich der untersuchten Konzentrationen konstant ist und außerdem die ermittelten Werte denen des stationären Gleichgewichtes zwischen fester und flüssiger Phase entsprechen.

Die von uns bestimmten Verteilungskoeffizienten stellen gewiß einen Beitrag zum Problem der Löslichkeit dar; sie sind aber auch für die Technik des Germaniums, nämlich die Herstellung von Kristallen, bestimmter Störstellenkonzentration von großem Interesse. Die Kristallisation eines Stoffes aus seiner Schmelze wird schon lange als Reinigungsmethode benutzt. Zur Beurteilung der Wirksamkeit eines solchen physikalischen Reinigungsverfahrens bei Anwesenheit von verschiedenen Störstoffen ist die Kenntnis der Verteilungskoeffizienten im Germanium nötig. Bei der Herstellung von Schichtkristallen mit Bereichen verschiedener Leitfähigkeit

besteht eine Möglichkeit darin, daß man während der Zucht eines Kristalles (beispielsweise nach dem Czochralski-Verfahren) die Störstoffkonzentration der Schmelze durch Einwerfen einer Störsubstanz ändert<sup>2</sup>.

## § 2. Methoden zur Bestimmung der Ionisierbarkeit und des Verteilungskoeffizienten

Um die Ionisierbarkeit eines Störelements zu bestimmen, muß man bei einer mit dem betreffenden Stoff dotierten Probe gleichzeitig die Zahl der ionisierbaren Störatome und die Gesamtzahl der eingebrachten Störatome wissen. Der erste Wert ist — bei Germanium und den von uns untersuchten Störstoffen Ga, As, und Sb — durch eine Bestimmung der Hall-Koeffizienten bei Zimmertemperatur leicht zu erhalten; diese ergibt zwar direkt nur die Leitungsträgerzahl, aber wegen der kleinen Ionisierungsenergie der Störstellen ist praktisch die Trägerzahl gleich der Zahl der ionisierbaren Störatome anzunehmen. Es handelt sich jetzt also nur noch um die Gesamtzahl der Störatome. Geht man analytisch vor, so liegt die Schwierigkeit in der Kleinheit der zu bestimmenden Konzentrationen, und geht man synthetisch vor — also: Herstellung aus der Schmelze mit bekannter Fremdstoffzugabe — so verwischt die Entmischung während des Erstarrens den direkten Zusammenhang zwischen Konzentration der Schmelze und Konzentration im Kristall, wenigstens wenn man sich nicht auf Abschrecken einlassen will. Die einzige bisher vorliegende Bestimmung der Ionisierbarkeit von Fremdatomen in Germanium wurde von Pearson, Struthers und Theuerer<sup>3</sup> mit radioaktivem Antimon vorgenommen. Wir haben nun versucht, mit einfacheren Hilfsmitteln auszukommen auf folgendem Weg: Wenn es gelingt, die Kristallzüchtung so zu führen, daß sich die Entmischung reproduzierbar abspielt, so muß eine bestimmte Anfangskonzentration der Schmelze auch einen bestimmten Leitfähigkeitsverlauf längs des Kristalls ergeben, der in einem dünnen Röhrchen voll Schmelze durch langsames Erstarren vom unteren Ende her emporgewachsen war. Ermittelt man also für einige passende Schmelzkonzentrationen die zugehörigen Leitfähigkeitskurven, so kann man mit Hilfe dieser „Eichkurvenschar“<sup>4</sup> bei einem nach dem glei-

<sup>2</sup> Physic. Rev. Western-Patent.

<sup>3</sup> G. L. Pearson, J. D. Struthers u. H. C. Theuerer, Physic. Rev. **77**, 809 [1950].

<sup>4</sup> An Stelle der spez. Leitfähigkeit kann man natürlich auch andere Materialgrößen nehmen, z. B. Hall-Koeffizient, Thermokraft.

chen Verfahren gezüchteten Kristall unbekannter Schmelzkonzentration letztere bestimmen, wenn man nur weiß, daß es sich um das gleiche Stör-element handelt. Ist man einmal im Besitz der Eichkurvenschar, so braucht man demnach, um die Gesamtzahl der Störatome einer Probe zu bestimmen, letztere nur aufzuschmelzen, einen Kristallstab daraus zu züchten und dessen Leitfähigkeitsverlauf zu messen.

Wenn man die Ionisierbarkeit kennt, dann lassen sich durch rein elektrische Messungen (Hall-Effekt) „chemische“ Analysen durchführen. Diesen Umstand benützen wir bei der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten. Um die Rolle des Verteilungskoeffizienten bei der Entmischung quantitativ zu verfolgen, wollen wir zunächst annehmen, daß sich während der Erstarrung in dem noch flüssigen Teil etwaige Konzentrationsunterschiede sofort ausgleichen. Dann läßt sich der Konzentrationsverlauf im fertigen Kristallstab leicht angeben: Die Erstarrung schreite von einem Ende der Schmelze aus fort. Erstarrt eine Schicht vom Querschnitt 1 und der Dicke  $dx$  im Abstand  $x$  vom Ende und ist  $C(x)$  die momentane Schmelzkonzentration, so bekommt die Kristallschicht  $dx$  die Konzentration  $N(x) = \alpha C(x)$ .  $(1 - \alpha) C dx$  des Fremdstoffes werden an die Schmelze abgegeben, deren Konzentration dadurch um

$$dC = (1 - \alpha) C dx / (l - x)$$

zunimmt ( $l$  = Gesamtlänge). Integration dieser Gleichung liefert sofort die bereits von Hall<sup>5</sup> angegebene Beziehung

$$N(x) = \alpha C(x) = \alpha C_0 (1 - x/l)^{\alpha-1}, \quad (1)$$

( $N(x)$  Konzentration im Kristall,  $C_0$  Anfangskonzentration der Schmelze). In den Variablen  $N/C_0$  und  $x/l$  sind die Kurven nur noch von dem Parameter  $\alpha$  abhängig.

Etwas komplizierter werden die Verhältnisse, wenn man annimmt, daß sich in der Schmelze Konzentrationsunterschiede ausbilden können, die sich zwar durch Diffusion laufend ausgleichen, aber eben nicht genügend schnell. Wir haben das entsprechende Diffusionsproblem näherungsweise gelöst, möchten aber hier nicht weiter darauf eingehen, da die experimentellen Kurven befriedigend durch Gl. (1) wiedergegeben werden. Wir wollen nur in Abb. I die typische Gestalt der Kurven in beiden

Fällen zeigen und noch bemerken, daß im 2. Fall die Kurven nur von den Parametern  $\alpha$  und  $(D/v)l$  abhängen ( $D$ -Diffusionskonstante,  $v$  = Wachstums geschwindigkeit der Trennfläche fest-flüssig), wenn man wieder  $N/C_0$  und  $x/l$  als Variable nimmt.

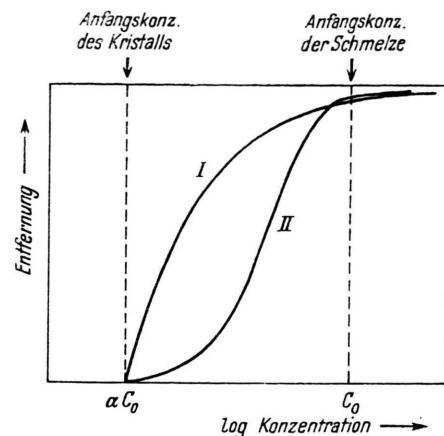


Abb. 1. Konzentrationskurven. I ( $D = \infty$ ); II ( $D = \text{endlich}$ ).

Es ist evident, daß in jedem Fall die Konzentration im Kristallanfang  $N(0) = \alpha C_0$  ist, so daß es also zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten  $\alpha$  ausreicht,  $N(0)$  und  $C_0$  zu kennen. Mit  $\alpha$  liegt dann – wenigstens im 1. Fall – der ganze Konzentrationsverlauf fest.

### § 3. Experimentelles zur Kristallzucht und zur Leitfähigkeits- und Halleffekt-Messung

Das Ausgangs-Germanium war ein vakuumgeschmolzenes Präparat höchster Reinheit mit einem spez. Widerstand bei Zimmertemperatur von ca. 1 bis 10 Ohm · cm, entsprechend einer Störstellendichte von  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $5 \cdot 10^{-7}$  Atomprozenten. Die Fremdstoffzusätze lagen immer mindestens 2 Größenordnungen höher.

Als Schmelzgefäß diente ein an eine Birne angesetztes Quarzröhrchen von 3–4 mm lichter Weite (Abb. 2). Um das Ge zunächst einmal einzubringen, wurde das untere Ende des Röhrchens an ein weites Quarzrohr angeblasen. In dieses wurde das abgewogene Stück Ge gegeben (Abb. 3) und an der Diffusionspumpe mit einem Widerstandsofen aufgeschmolzen. War die Schmelze in die Birne geflossen, so wurde abgekühlt, der abgewogene Fremdstoffzusatz zugegeben, das Gefäß wieder evakuiert und dann abgezogen.

Vor dem eigentlichen Kristallzüchten wurde die Schmelze in der Birne durchmischt, indem das Gefäß in waagrechter Lage vielmals um seine Längsachse gedreht wurde. Um die Rührwirkung zu verstärken, waren in der Birne innen 3 Längsrillen angebracht.

<sup>5</sup> R. N. Hall, Physic. Rev. 78, 645 [1950].

Nach dem Mischen wurde der Ofen samt Gefäß senkrecht gestellt. Damit hierbei die Schmelze aus der Birne glatt in das Röhrchen lief, war eine besondere Maßnahme nötig. Bei der hohen Temperatur von über  $1000^{\circ}\text{C}$  werden nämlich unvermeidlich gewisse Gasmengen frei, die dann zusammen mit der bei Ge offenbar großen Oberflächenspannung verhindern, daß beim Umkippen die Schmelze zu einer das ganze Röhrchen ausfüllenden Masse zusammenläuft. Beim Herrichten des Gefäßes wurde deshalb an der Wandung des Röhrchens ein dünner Quarzfaden lose befestigt. Dieser wirkte als Gasabzugsrohr, da flüssiges Ge Quarz nicht benetzt und deshalb den an der Wand anliegenden Faden nicht ganz umfassen kann. Die ersten Versuche ohne Quarzfaden mißglückten meist.

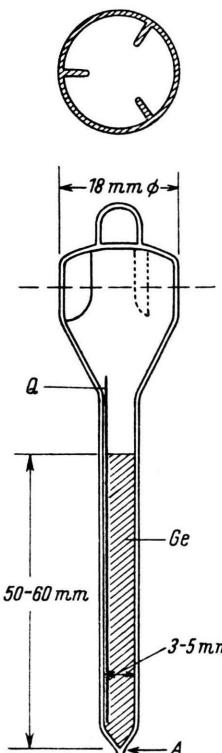


Abb. 2. Schmelzgefäß aus Quarz. Q = Quarzfaden 0,2 mm ø, Ge = Germanium, 3–5 mm ø = Innen- durchmesser, A = Abschmelzstelle.

Nach dem Senkrechtstellen wurde das Gefäß mit konstanter Geschwindigkeit aus dem vertikalen Heizrohr des Ofens in ein Kühlrohr gesenkt, welches in den Ofen hineinragte. Meist wurde mit 2 cm/Stde. gearbeitet, aber auch größere Geschwindigkeiten bis zu 16 cm/Stde. haben wir benutzt. Ein von unten in den Ofen geschobenes, wassergekühltes Rohr samt einem Strahlungsschutz aus 3 dünnen, distanzierten Platinblechen erhöhte den Temperaturgradienten in der Erstarrungszone auf ca. 200 Grad/cm (Abb. 4).

Die fertigen Kristalle wurden durch Ätzen mit heißem Königswasser auf Einkristallcharakter untersucht. Etwa ein Drittel aller war einkristallin, ein wei-

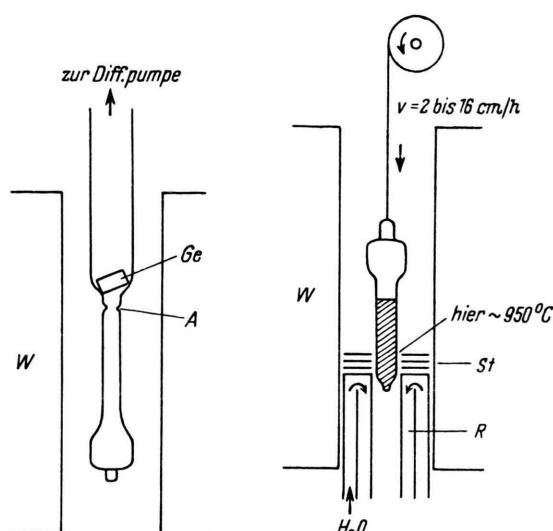


Abb. 3. Einfüllen des Germaniums in die Birne. Ge = Germanium, A = Abschmelzstelle, W = Widerstandsofen.

Abb. 4. Kristallzüchten. St = Strahlungsschutzzbleche aus Pt, R = wasser- gekühltes Rohr.

teres Drittel war im ersten cm polykristallin, weiter oben dagegen einkristallin, während der Rest der Fälle aus 2 oder 3 nebeneinander hochgewachsenen, verschiedenen Kristalliten bestand.

Noch einige Bemerkungen zu der beschriebenen Technik: Germanium dehnt sich beim Erstarren stark aus. Läßt man es in engen Röhrchen rasch erstarren, so werden diese erfahrungsgemäß immer gesprengt<sup>6</sup>; läßt man es dagegen, wie hier, langsam und gerichtet, von unten nach oben erstarren, so ist kein Grund einzusehen, warum die Tiegelwände einen Druck erleiden oder ausüben sollten: die zum Kristallbau nicht benötigte Schmelze kann ja dauernd nach oben ausweichen. Bei unseren Versuchen wurde nicht in einem Fall das Röhrchen gesprengt, die Kristalle saßen beim Herauslösen immer ganz locker drin. — Durch Nullversuche ohne Fremdstoffzusatz wurde sichergestellt, daß trotz der sich über Stunden hinziehenden Versuchsdauer die Schmelze durch das Quarzgefäß nicht merklich mit ionisierbaren Stoffen verunreinigt wird. Wir erhielten dabei Kristalle, die in ihrem mittleren Teil bereits bei Zimmertemperatur eigenleitend, also hinsichtlich ionisierbarer Fremdstoffe reiner als das Ausgangsgermanium waren. Leitfähigkeit und Hall-Effekt wurden durch Kompensation gemessen mit einem Galvanometer als Nullinstrument. Die Spannungssonden, die sich beliebig längs des Kristallstabes verstehen ließen, waren 2 Schlingen aus 0,05 mm dickem Cu-Draht, denen ein Abstand von meist 2 bis 3 mm gegeben wurde, bzw. — beim Hall-Effekt — zwei kurze, den Kristall tangierende Bronzedrähte.

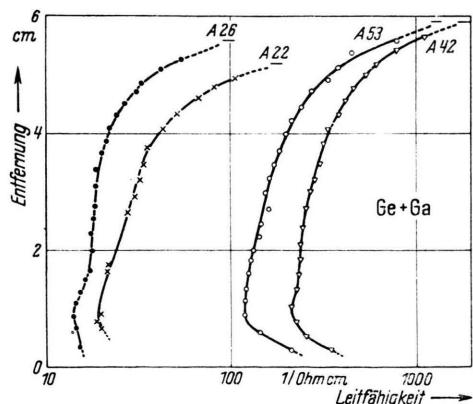
<sup>6</sup> Die beim Einfüllen verwendete Birne war relativ weit und nur teilweise gefüllt. Deshalb wurde sie beim raschen Abkühlen niemals gesprengt.

Die Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur. Die Apparatur wurde mit einem Normalwiderstand geeicht. Ein Elektromagnet mit einem Polabstand von 3 cm lieferte das für den Hall-Effekt nötige Magnetfeld. Die maximal erreichbare Feldstärke betrug 8 K Gauß, meist wurde mit ca. 5 K Gauß gearbeitet. Das Feld wurde mit Probespule und ballistischem Galvanometer in Abhängigkeit von der Stromstärke geeicht. Die Hysterese konnte angesichts der sonstigen Fehlergrenzen unberücksichtigt bleiben.

#### § 4. Meßergebnisse

##### a) Leitfähigkeitskurven

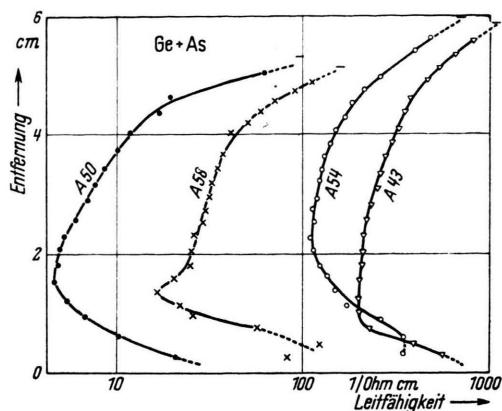
Abb. 5 zeigt den Leitfähigkeitsverlauf von Kristallen mit Ga, As-, oder Sb-Zusatz. Nach den Erörterungen von § 2 wären an sich Kurven vom Typus Abb. 1 zu erwarten<sup>7</sup> mit nach oben monoton zunehmender Leitfähigkeit (oder monoton abnehmender Leitfähigkeit falls  $\alpha > 1$ ). Die bei allen Kristallen gleichartige Abweichung hiervon im untersten Teil deuten wir als Unterkühlungseffekt. Offenbar hat die Kristallisation verzögert eingesetzt, dann aber momentan ca. 1 cm oder manchmal bis 2 cm der Schmelze erfaßt, so daß keine Zeit zur Gleichgewichtseinstellung und zur richtigen Ausbildung der Entmischung war. Erst von diesem Augenblick ab, der sich im Leitfähigkeitsverlauf als



5a) mit Ga

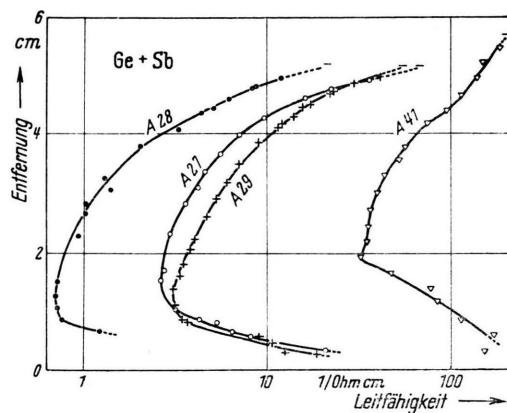
Probe	Ga-Zusatz At. Teile	$v$ cm/h
A 26	$1,0 \cdot 10^{-5}$	2
A 22	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4
A 53	$2,4 \cdot 10^{-4}$	2
A 42	$6,3 \cdot 10^{-4}$	2

<sup>7</sup> Die Beweglichkeit verändert sich nur langsam mit der Leitfähigkeit, s. Abb. 6.



5b) mit As

Probe	As-Zusatz At. Teile	$v$ cm/h
A 50	$6,8 \cdot 10^{-6}$	2
A 13	$9,6 \cdot 10^{-6}$	2
A 54	$2,0 \cdot 10^{-4}$	4
A 43	$8,0 \cdot 10^{-4}$	2



5c) mit Sb

Probe	Sb-Zusatz At. Teile	$v$ cm/h
A 28	$0,56 \cdot 10^{-5}$	4
A 27	$1,4 \cdot 10^{-5}$	8
A 29	$1,8 \cdot 10^{-5}$	2
A 41	$3,8 \cdot 10^{-4}$	2

Abb. 5a—c. Leitfähigkeitsverlauf in Ge-Kristallen mit Fremdstoffzusatz.

Minimum abzeichnet, ist der Kristall mit der vorgegebenen Geschwindigkeit gewachsen. Zu der in den nächsten Abschnitten besprochenen Auswertung wurde deshalb der Teil unterhalb des Minimums weggescchnitten.

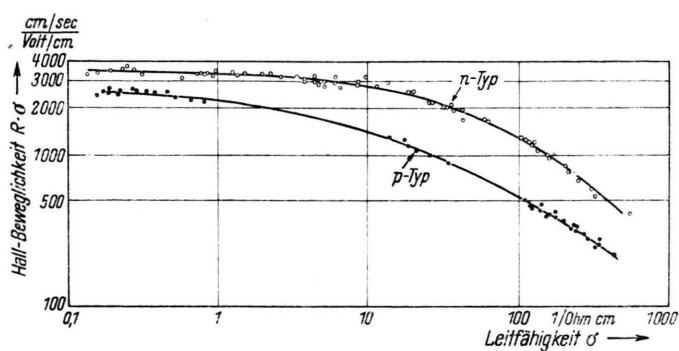
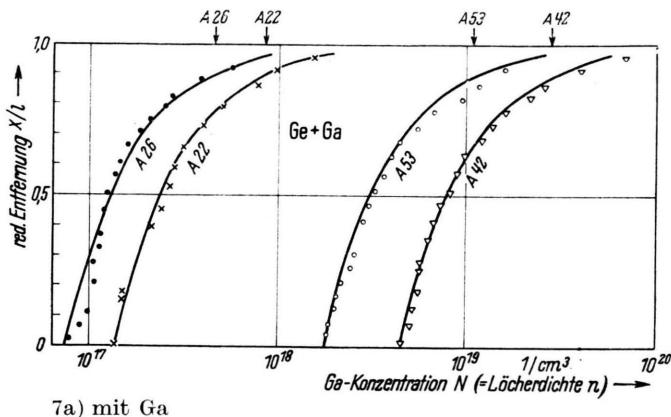


Abb. 6. Hall-Beweglichkeit bei 22°C in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit.  
Zusammengestellt aus den Messungen verschiedener Proben.



7a) mit Ga

Probe	$C_0$ 1/cm <sup>3</sup>	$\alpha$
A 26	$4,5 \cdot 10^{17}$	1/6,3
A 22	$8,5 \cdot 10^{17}$	1/6,5
A 53	$1,1 \cdot 10^{19}$	1/6,1
A 42	$2,8 \cdot 10^{19}$	1/6,4

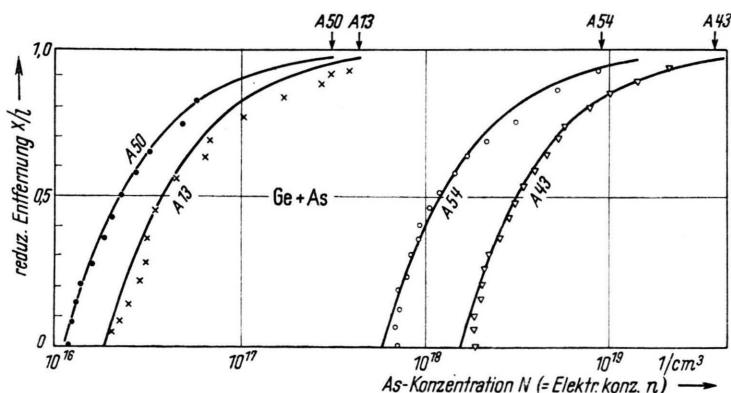


Abb. 7b. [Tab. 7b] mit As s. S. 45 oben.]

<sup>8</sup> Neben den oben aufgeführten Kristallen wurden noch weitere gemessen.

<sup>9</sup> Die eingezeichneten Punkte beziehen sich auf 5 KGauß.

<sup>10</sup> W. C. Dunlap, Physic. Rev. **79**, 286 [1950].

### b) Beweglichkeitsmessungen

Außer der spez. Leitfähigkeit  $\sigma$  wurde auch der Hall-Koeffizient  $R$  der Kristalle längs der Wachstumsrichtung gemessen. Das Produkt

$$b_H := R \cdot \sigma$$

bezeichnet man bekanntlich nach Shockley mit „Hall-Beweglichkeit“. Abb. 6 gibt die gemessenen Werte von  $b_H$  aufgetragen als Funktion von  $\sigma^8$ . Die Punkte fügen sich mit relativ geringer Streuung zu je einer glatten Kurve zusammen. Es sei angemerkt, daß die Löcherbeweglichkeitswerte für  $\sigma < 1$  (Ohm $\cdot$ cm) $^{-1}$  etwas problematisch sind, da wir in diesem Bereich den Hall-Koeffizient stark magnetfeld-abhängig gefunden haben<sup>9</sup>, in Übereinstimmung mit Dunlap<sup>10</sup>. Für das folgende ist dies jedoch belanglos, da unsere Gaddotierten p-Typ-Kristalle immer ein  $\sigma$  größer als 1 (Ohm $\cdot$ cm) $^{-1}$  haben. — Der durch Abb. 6 gegebene Zusammenhang zwischen  $b_H$  und  $\sigma$  ist qualitativ so zu deuten: Für  $\sigma < 1$  ist praktisch allein die Gitterstreuung wirksam und deshalb die Beweglichkeit unabhängig von der Störstoffkonzentration mit größer werdendem  $\sigma$ , also zunehmendem Störstellengehalt, tritt die zusätzliche Streuung an den ionisierten Stör-

stellen immer mehr hervor und bewirkt eine Abnahme der Beweglichkeit<sup>11</sup>.

Mit Hilfe der nunmehr bekannten Beweglichkeit lassen sich die Leitfähigkeitskurven Abb. 5 in Konzentrationskurven umzeichnen<sup>12</sup>. Das ist in Abb. 7 durchgeführt. Der Unterkühlungsteil ist von vorne herein weggelassen und die restliche Länge auf 1 reduziert worden. Solange die Ionisierbarkeit noch unbekannt ist, sind die Abszissen als Leitungsträgerdichten oder auch, wie bereits ausgeführt, als Konzentrationen der ionisierbaren Störatome aufzufassen. Diese Figur dient im folgenden als Eichkurvenschar bei der Bestimmung der Ionisierbarkeit.

### c) Ionisierbarkeit

Die Proben, die auf dem in § 2 beschriebenen Weg untersucht wurden, waren die hinreichend homogenen Mittelstücke von mit Ga, As oder Sb dotierten und nach § 3 gezüchteten Einkristallen. Die Störstellendichte  $n$  vor dem Umschmelzen ergab sich aus dem Hall-Koeffizienten  $R$  nach der Beziehung

$$n = 3 \pi / 8 e | R |,$$

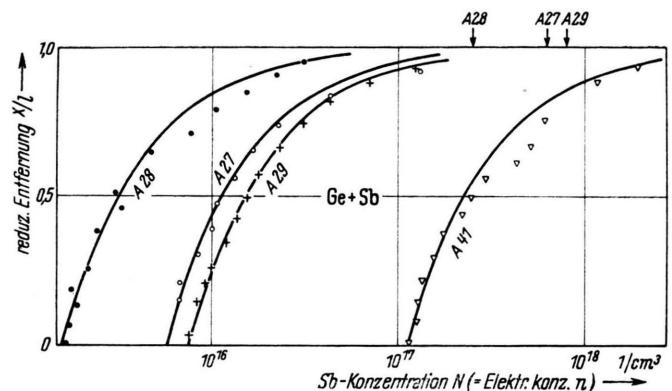
und zwar wurde  $n$  über die ganze Probe gemittelt. Die Fremdstoffdichte der Schmelze wurde mit Hilfe der Eichkurven (Abb. 7) erhalten. Waren die Proben zu klein, um in genügend große Kristalle umgeschmolzen werden zu können, so wurde Reingermanium zugegeben und die dadurch eingetretene Verdünnung der Schmelze berücksichtigt. Tab. 1 enthält die Ergebnisse.

Im einfachsten Fall, wenn alle Störatome vollkommen gleichartig eingebaut sind, ist für die Ioni-

<sup>11</sup> Wir beabsichtigen an anderer Stelle darauf näher einzugehen.

### 7b) mit As

Probe	$C_0$ 1/cm <sup>3</sup>	$\alpha$
A 50	$3,0 \cdot 10^{17}$	1/27
A 13	$4,3 \cdot 10^{17}$	1/23
A 54	$9,0 \cdot 10^{18}$	1/15
A 43	$3,6 \cdot 10^{19}$	1/23



### 7c) mit Sb

Probe	$C_0$ 1/cm <sup>3</sup>	$\alpha$
A 28	$2,5 \cdot 10^{17}$	1/160
A 27	$6,3 \cdot 10^{17}$	1/115
A 29	$8,1 \cdot 10^{17}$	1/110
A 41	$1,7 \cdot 10^{19}$	1/150

Die Pfeile ↓ bezeichnen die Anfangskonzentration  $C_0$  der Schmelze. Die eingezeichneten Kurven haben die Gleichung  $N = \alpha C_0 [1 - (\alpha/e)]^{\alpha-1}$ .

Abb. 7a—c. Konzentrationsverlauf in Ge-Kristallen mit Fremdstoffzusatz.

<sup>12</sup> Es ist  $n = r \cdot \sigma/e \cdot b_H$  ( $n$  = Leitungsträgerdichte,  $e$  = Elektronenladung) mit  $r = 3\pi/8$  oder  $r = 1$ , je nachdem Elektronengas nicht-entartet oder entartet.

Fremdstoff	Gallium		Arsen		Antimon		
Störstellendichte vor Umschmelzen	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 1	Vers. 2			1/cm <sup>3</sup>
	$8,6 \cdot 10^{18}$	$2,3 \cdot 10^{18}$	$9,2 \cdot 10^{17}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	$3,2 \cdot 10^{17}$		
Fremdstoffdichte der Schmelze	$8,5 \cdot 10^{18}$	$2,5 \cdot 10^{18}$	$7,6 \cdot 10^{17}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	$2,5 \cdot 10^{17}$		1/cm <sup>3</sup>
Ionisierbarkeit	1,0	0,9	1,2	1,1	1,3		

Tab. 1. Bestimmung der Ionisierbarkeit von Ga, As und Sb in Ge.

sierbarkeit der Wert 1 zu erwarten. Dieser Fall scheint hier verwirklicht zu sein, denn die Abweichungen von 1 dürften innerhalb der Genauigkeit der Methode liegen. Wir können deshalb mit einer für Halbleiteruntersuchungen engen Fehlergrenze feststellen: *Jedes* in Ge gelöste Ga-, As- oder Sb-Atom spaltet *einen* Leitungsträger ab. Zumaldest gilt dies bei geeigneter Herstellung der Legierung.

Bei Sb bedeutet unser Ergebnis eine Bestätigung von Pearson, Struthers und Theuerer<sup>3</sup>, die durchschnittlich 1,5 gefunden haben.

#### d) Verteilungskoeffizienten

Man kann nunmehr ohne Bedenken die Abszissen in Abb. 7 als Fremdstoffkonzentrationen auffassen und nach § 2 den Verteilungskoeffizienten berechnen als den Quotient „Konzentration im Kristallanfang / Anfangskonzentration der Schmelze“<sup>13</sup>.

Die so erhaltenen Einzelwerte sind in Abb. 7 angegeben, die Mittelwerte enthält Tab. 2.

In Ge gelöster Stoff	Ga	As	Sb
Verteilungskoeffizient	1/6,4	1/23	1/140

Tab. 2. Mittelwerte.

<sup>13</sup> Es ist die *effektive* Anfangskonzentration der Schmelze gemeint, an der tatsächlichen ist eine kleine

Liegt der Verteilungskoeffizient  $\alpha$  fest, so hat man nur noch einen Parameter, nämlich die Diffusionskonstante  $D$  des Fremdstoffs in flüssigem Ge, zur Verfügung, um die gemessenen Konzentrationskurven an die theoretischen anzulegen. Wir haben gefunden, daß die Kurven mit  $D \rightarrow \infty$ , die also Gl. (1) gehorchen, am besten passen, so daß tatsächlich mit  $\alpha$  schon der ganze Konzentrationsverlauf festliegt. In Abb. 7 sind diese theoretischen Kurven eingezeichnet. Die befriedigende Übereinstimmung ist ein Argument dafür, daß die Kristallisation sich im wesentlichen nach den in § 2 entwickelten Vorstellungen abspielt.

Wir lassen dahingestellt, ob der rasche Konzentrationsausgleich in der Schmelze durch Konvektion oder durch Diffusion erfolgt. Im letzteren Fall müßte, um mit der hier nicht wiedergegebenen Rechnung übereinzustimmen,  $D > 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$  sein.

Herrn Professor Dr. E. Fues danken wir für sein Interesse und die überlassenen Institutsmittel. Der Süddeutschen Apparatefabrik Nürnberg vor allem für die Überlassung von hochgereinigtem Germanium.

Korrektur anzubringen wegen des Abschneidens des unterkühlten Teils.