

## Diffusion von Antimon, Arsen und Indium in festem Germanium

Von W. BÖSENBERG\*

Aus dem Standard Laboratorium der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg

(Z. Naturforschg. 10a, 285—291 [1955]; eingegangen am 4. März 1955)

Bei Halbleitern kann der Verlauf auch geringer Störstellenkonzentrationen elektrisch gemessen und verfolgt werden. Steile Störstellenprofile entstehen während des Einkristallziehprozesses durch Störstoffeinwurf in die flüssige Schmelze. Über Impedanzmessungen wird die durch Diffusion verursachte Verflachung des anfänglichen Profils verfolgt, wobei Störstellenkonzentrationen zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-7}$  Atomteilen verwendet werden. Für Antimon, Arsen und Indium in festem Germanium wurden so Diffusionskoeffizienten der Form  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$  gewonnen mit

	$D_0$ cm <sup>2</sup> /s	$Q$ kcal/Mol	$Q$ eV
Sb	1,2	53,0	2,3
As	2,1	55,3	2,4
In	20	69,2	3,0

Die gleichen Werte ergaben sich beim Eindiffundieren dünner Aufdampfschichten der oben genannten Metalle ins Innere von Germanium-Einkristallen.

In Ergänzung zu den bisher bekannten Verfahren für die Messung von Diffusionskoeffizienten in Festkörpern<sup>1</sup> gibt es bei Halbleitern auf Grund ihres bipolaren Leitungsmechanismus<sup>2</sup> zwei weitere Methoden. Bei der einen wird im wesentlichen die durch Diffusion verursachte Verflachung des anfänglichen Störstellenprofils mit Hilfe einer Impedanzmessung verfolgt<sup>3</sup>, während bei der zweiten die durch Diffusion hervorgerufene Wanderung einer pn-Grenze nach Anschleifen mit Sonden abgetastet wird<sup>5</sup>.

Wird im Germanium-Gitter ein Stoff der 5. Spalte des periodischen Systems, z.B. Arsen, substitutionell eingebaut, so wird bei Zimmertemperatur ein Elektron pro Arsen-Atom abgespalten, und der Kristall zeigt Elektronen- oder n-Leitung. Analoges gilt für einen Stoff der 3. Spalte, z.B. für Gallium, wobei Defekt-elektronen- oder p-Leitung entsteht. Im thermischen Gleichgewicht gibt es zu den eben genannten beweglichen Ladungsträgern (Majoritäten) jeweils noch bewegliche Ladungsträger des entgegengesetzten Typs (Minoritäten) in einer solchen Konzentration, daß stets das Produkt aus Majoritäten- und Minoritätendichte konstant und nur eine Funktion der Temperatur ist.

\* Gekürzte Stuttgarter Dissertation, 1955.

<sup>1</sup> Hinsichtlich Einzelheiten vgl. W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids and Gases, Academic Press Inc. Publishers, New York 1952 und A. D. LeClaire, Progr. Met. Phys. 1, 306 [1949]; 4, 265 [1953]; Pergamon Press Ltd. London.

<sup>2</sup> Eine Einführung ist zu finden im Buch von W. Shockley, Electrons and Holes in Semiconductors, D. van Nostrand, New York 1950 oder im Artikel von K. Seiler, Der Schichtkristall als Gleichrichter, Arch. techn. Messen 207, 87 [1953].

Die Germanium-Einkristalle wurden nach dem Czochralski-Verfahren<sup>6</sup> aus der Schmelze gezogen. Durch Gallium-Zusatz zum Rein-Germanium sei im Kristallanfang p-Leitung erzeugt. Während des Ziehprozesses werde eine so große Menge Arsen in die flüssige Germanium-Gallium-Schmelze eingeworfen, daß die p-Leitung zu einer n-Leitung konvertiert wird. Ein solcher Kristall enthält eine pn-Schicht; diese soll in dieser Arbeit speziell als Volumen-pn-Schicht bezeichnet werden. Der Anstieg der Konzentration  $N$  von null zum Endwert  $N_2$  von etwa  $10^{-6}$  Atomteilen Arsen in Germanium ist sehr steil; er findet auf einer Länge unter  $10^{-3}$  cm statt (Abb. 1). Die Gallium-Konzentration ist im interessierenden Bereich konstant. Ihr Wert  $N_1$  trägt nichts zur Diffusion bei.

Bei einem abrupten Profil mit zwei Gebieten konstanter Dichte von kontrapolaren Störstellen kann die große Konzentration der beweglichen Löcher im anfänglichen p-Gebiet des Kristalls nicht abrupt auf die kleine Löcherdichte im n-Gebiet absinken; ebenso kann der kleine Wert der Elektronendichte im p-Ge-

<sup>3</sup> Während des Baus einer geeigneten Impedanzmeßbrücke wurde der Grundgedanke dieser Methode am Beispiel des Arsens in festem Germanium von McAfee u. a.<sup>4</sup> veröffentlicht. Daher mußte das Hauptaugenmerk auf genauere Messungen und solche an anderen Stoffen gerichtet werden.

<sup>4</sup> K. B. McAfee, W. Shockley u. M. Sparks, Phys. Rev. 86, 137 [1952].

<sup>5</sup> C. S. Fuller, Phys. Rev. 86, 136 [1952].

<sup>6</sup> J. Czochralski, Z. phys. Chemie 92, 219 [1917].



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 digitalized 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.

biet nicht abrupt auf den großen Wert im n-Gebiet ansteigen. In einem Teil des p-Gebietes herrscht infolge des allmählichen Übergangs der beweglichen Ladungsträger eine Raumladung von negativen Ionen, die örtlich von praktisch konstanter Dichte ist. In dem daran anschließenden Teil des n-Gebietes herrscht eine ebensolche von positiven Ionen. In diesem Übergangs-Gebiet (Feldzone) wird im thermischen Gleichgewicht die durch die Dichteänderung hervorgerufene Diffusion der beweglichen Träger durch das elektrische Feld verhindert.

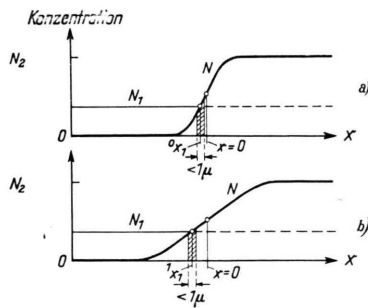


Abb. 1. Verlauf der Störstellendichte in Volumen-pn-Schichten als Funktion der Ortskoordinate  $x$ , a) vor der Glühung, b) nach der Glühung.

Wird über angebrachte Elektroden eine Sperrspannung  $U_{sp}$  an die pn-Schicht<sup>7</sup> gelegt, so verursacht diese Spannung eine Verbreiterung des Raumladungsgebietes. Eine der Gleichspannung überlagerte kleine Wechselspannung läßt die Feldzone um die mittlere Breite  $w$  im Takte der Wechselspannung pulsieren. Je nach Momentanwert wird Raumladung auf- oder abgebaut. Schaltungsmäßig ist dieses Verhalten mit dem einer (von der angelegten Sperrspannung abhängigen) Kapazität  $C$  zu identifizieren, der ein Ohmscher Widerstand parallel liegt. Wegen der konstanten Raumladung erhält man in der Feldzone ein parabolisches Potential, und die Kapazität pro Flächeneinheit  $C = \epsilon \epsilon_0 / w$  wird proportional zu  $U_{sp}^{-1/2}$  [ $\epsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante (=16,0 für Germanium<sup>9</sup>),  $\epsilon_0$  die des Vakuums].

### 1. Meßmethoden und Ansätze für die Diffusion

Für ein lineares Störstellenprofil mit dem Konzentrationsanstieg  $a$  kann eine ähnliche Betrachtung angestellt werden. Hier ist die Raumladung

eine lineare Funktion des Ortes; das Potential ist nach der Poissonschen Gleichung eine Parabel 3. Ordnung der Ortskoordinate. Die pn-Schicht-Kapazität  $C$  (pro Flächeneinheit) wird so proportional zu  $U_{sp}^{-1/3}$ . Die genauen Berechnungen von Shockley<sup>10</sup> ergeben:

$$C = \left[ \frac{12}{(\epsilon \epsilon_0)^2 e a} (U_{sp} + V_D) \right]^{-1/3}, \quad (1)$$

wobei  $e$  die Elektronenladung und  $V_D$  die Diffusionsspannung sind. Gl. (1) gibt die Möglichkeit, aus einer Kapazitätsmessung auf den Konzentrationsgradienten  $a$  des zuletzt eingeworfenen Störstoffs zu schließen.

Für die Impedanzmessungen wurde eine Wechselstrom-Meßbrücke aufgebaut<sup>11</sup>, vgl. das Prinzipschaltbild Abb. 2. Die pn-Schicht, die im Zweige X angeschlossen ist, wird im Zweig 3 durch eine Parallelschaltung von Regelwiderstand und Regelkondensator nachgebildet. Das Brückenverhältnis  $C_4/C_2$  hat die Werte 1, 10, 100 und 1000, wobei der Wert 100 bei den Messungen am meisten verwendet wurde. Die Gleichspannung, die von einer statisch geschirmten Anodenbatterie stammt, und die im Verhältnis dazu kleine Wechselspannung wird der einen Brückendiagonale zugeführt, während an der anderen über Trennübertrager der selektive Nullindikator angeschlossen ist. Hierfür wurde ein sehr empfindlicher Überlagerungsverstärker<sup>12</sup> mit einer Zwischenfrequenz von 1000 Hz gebaut.

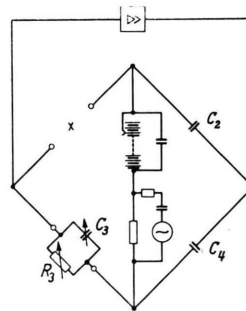


Abb. 2. Prinzipschaltbild des Impedanz-Meßplatzes mit dem Frequenzbereich von 100 Hz bis 100 kHz. Die Abgleichbedingungen sind:

$$C_X = C_3 \cdot (C_2/C_4);$$

$$R_X = R_3 \cdot (C_4/C_2).$$

Praktisch ist die Annahme eines linearen Übergangs der Störstellendichte gut erfüllt, wie man an dem  $U_{sp}^{-1/3}$ -Gesetz der pn-Schicht-Kapazität

spannungen reduziert werden. Außerdem bereitet meist die Zuführung der Gleichspannung Schwierigkeiten.

<sup>12</sup> Für den Bau des Überlagerungsverstärkers wurden einige Grundzüge aus der Diplom-Arbeit von G. Moll, Bau eines Überlagerungsverstärkers, T. H. Stuttgart 1951, übernommen. Herrn Professor Dr. R. Feldtkeller danke ich außerdem für kurzzeitiges Ausleihen des oben erwähnten Verstärkers zum Auswählen einer geeigneten Brückenschaltung. Eine Wechselspannung von  $0,2 \mu V$  kann am Verstärkereingang mit einem Eingangswiderstand von  $700 k\Omega$  noch festgestellt werden.

<sup>7</sup> Dabei liegt der — Pol der Batterie am p-Gebiet, der + Pol am n-Gebiet.

<sup>8</sup> W. Schottky, Z. Phys. **118**, 539 [1942].

<sup>9</sup> H. B. Briggs, Phys. Rev. **77**, 287 [1950].

<sup>10</sup> W. Shockley, Bell System Techn. J. **28**, 435 [1949].

<sup>11</sup> Handelsübliche Kapazitätsmeßbrücken sind ungeeignet. Auch ein Umbau ist wenig vorteilhaft, da gewöhnlich Wechselspannungen der Größenordnung Volt am Kondensator liegen. Der Nullindikator ist für unsere Messungen zu unempfindlich, wenn die Brücken-

aus Abb. 3 erkennt<sup>13</sup>. In Abb. 1 sind etwa die wahren geometrischen Verhältnisse wiedergegeben. Das schraffiert gezeichnete Raumladungsgebiet, dessen Mittelpunkt  $x_1$  sich am Umschlagpunkt von p- zu n-Germanium befindet, hat eine maximale Breite von ca.  $1\mu$  und nimmt nur einen Bruchteil des geometrischen Übergangs ein, so daß dieser Teil durch eine Gerade angenähert werden kann.

Die eingangs genannten Stoffe diffundieren sehr langsam in festem Germanium; daher kann man sich auf ein eindimensionales Problem mit  $x$  als Ortskoordinate beschränken. Wegen der verwendeten geringen Konzentration  $N$  kann der Diffusionskoeffizient  $D$  als konzentrationsunabhängig angesetzt werden. Die Diffusionsgleichung erhält dann die Form

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D(T) \cdot \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Herrscht am Ende des pn-Übergangs die Konzentration  $N(\infty, t) = N_2$  (vgl. Abb. 1a und 1b), so ist eine geeignete Lösung von Gl. (2)

$$N(x, t) = \frac{N_2}{2} \left[ 1 + \Phi \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (3)$$

wobei  $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(y^2) dy$  das Gaußsche Fehlerintegral und  $z = x/2\sqrt{Dt}$  ist. Den Gradienten  $a_1$  an der Stelle  $x = x_1$ , dem Mittelpunkt der pn-Schicht, für den

$$N(x_1, t) = N_1 \quad (4)$$

ist (Abb. 1), gewinnt man durch Differentiation von Gl. (3) nach  $x$ :

$$a_1 = \left. \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \right|_{x=x_1} = \frac{N_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(\frac{-x_1^2}{4Dt}\right) \quad (5)$$

Beim Einsetzen von Gl. (4) in Gl. (3) erhält man

$$\Phi(K) = 2 \cdot \frac{N_1}{N_2} - 1 \quad (6)$$

mit

$$K = \frac{x_1}{2\sqrt{Dt}}. \quad (7)$$

Durch Messen der spez. Widerstände  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  auf beiden Seiten des pn-Übergangs und Einsetzen der Elektronen- und Löcherbeweglichkeit<sup>14</sup> kann man  $N_1$  sowie  $N_2$  und damit  $K$  aus Gl. (6) gewinnen. Der Gradient  $a_1$  in Gl. (5) unterscheidet sich vom Maximalwert  $\hat{a}$  an der Stelle  $x=0$  (Abb. 1a und 1b) nur um einen zeitlich konstanten Faktor  $\exp(-K^2)$ . Setzt man

in Gl. (5) den nach Gl. (1) bestimmten Gradienten  $a$  ein, so erhält man  $D$ .

Beim Ziehen der pn-Schichten aus der Schmelze findet eine (kleine) Diffusion im festen Zustande statt, so daß für  $t'=0$  der Wert  $a$  nicht unendlich ist (abrupter Übergang), wie es in Gl. (3) angenommen wurde. Man muß die Größe  $(Dt)_{t'=0}$  von der Größe  $(Dt)_{t'=t_1}$  abziehen; mit  ${}^0a = a|_{t'=0}$  und  ${}^1a = a|_{t'=t_1}$  wird aus Gl. (5):

$$D = \frac{N_2^2}{4\pi t_1} \cdot e^{-2K^2} \left[ \frac{1}{{}^1a^2} - \frac{1}{{}^0a^2} \right]. \quad (8)$$

Von Fuller<sup>5</sup> stammt eine weitere Methode zur Diffusionsmessung. Hierbei wird eine dünne Metallschicht, z. B. aus Arsen oder Antimon, auf eine einkristalline Probe aus p-Germanium aufgedampft. Bei hoher Temperatur bildet sich zunächst eine dünne Schicht flüssiger Phase, von der aus dann eine Diffusion ins Germanium-Innere stattfindet. Die örtliche Verschiebung der sich ausbildenden pn-Schicht — hier weiterhin als Oberflächen-pn-Schicht bezeichnet — kann nach Anschleifen mit elektrischen Sonden abgetastet werden. Geeignet sind der beim Übergang von p- zu n-Germanium umschlagende Thermo- und Detektoreffekt.

Um die unbekannte Oberflächenkonzentration des aufgedampften Stoffes zu eliminieren, werden zwei Proben mit verschiedener Grunddotierung  $N_1'$  und  $N_1''$  verwendet, die gleich dick bedampft und thermisch identisch behandelt werden. Wegen der verschiedenen Größe von  $N_1'$  und  $N_1''$  entstehen verschiedene Eindringtiefen der pn-Schichten (bezüglich der Oberfläche) bei beiden Proben.

## 2. Ergebnisse der veröffentlichten Messungen

Nach beiden Verfahren ergab sich bei den in der Literatur veröffentlichten Meßwerten für Arsen<sup>4, 5</sup> ein Unterschied des Diffusionskoeffizienten um den Faktor 5 bis 250, wobei die erste Methode die kleineren Werte lieferte. Die angegebenen Aktivierungsenergien waren 3,0 bzw. 2,2 eV. Daraus erwuchs die Frage, ob es sich um eine grundsätzliche Unterscheidung der Diffusion in Volumen- und Oberflächen-pn-Schichten handelt, oder ob eine der Arsen-Messungen fehlerhaft war. Bei der zweiten Methode z. B. herrscht am Rande eine größere Störstellendichte, so daß wie bei der chemischen

<sup>13</sup> Die Diffusionsspannung  $V_D$  kann wegen ihres Wertes von 0,1 V in Gl. (1) beim Auswerten der Messungen in Abb. 4 vernachlässigt werden.

<sup>14</sup> Die durch Kompensation von  $N_1$  Störstellen

verkleinerte Beweglichkeit wurde berücksichtigt. Zur Auswertung wurde die auf Driftwerte korrigierte Hall-Beweglichkeit verwendet; die Werte stammen von E. M. Conwell, Proc. IRE 40, 1327 [1952].

Diffusion<sup>15</sup> durch zu hohe Konzentrationen und außerdem durch Bildung von flüssiger Legierung eine vergrößerte Diffusion vorgetäuscht werden könnte. Die Diffusion anderer Stoffe als Arsen in Volumen-pn-Schichten wurde bisher nicht verfolgt. Schließlich war der Reinheitsgrad bei den Messungen<sup>4, 5</sup> von vornherein nicht als für die Diffusionsexperimente hinreichend nachgewiesen<sup>19</sup>.

### 3. Reinigung

Die verwendeten Quarzrohre wurden in umfangreichen Versuchen bis zu 6 Stunden im Chlorstrom bei Temperaturen bis 1450°C gereinigt. Die gleiche Wirkung erzielt man mit kochendem Königswasser (Merck p. a.) und anschließender sorgfältiger Spülung mit doppelt destilliertem Wasser.

Zur Durchführung der Diffusionsversuche muß die Quarzanordnung bei 900°C bis zu 200 Stunden geglüht werden; im Rohrofen ergibt sich dabei eine Verunreinigung von  $1 \cdot 10^{-8}$  Atomteilen (5  $\Omega$  cm) an Stelle der minimal feststellbaren von  $1 \cdot 10^{-9}$  Atomteilen (50  $\Omega$  cm). Wir glauben, daß die restlichen Verunreinigungen aus dem Quarzvolumen mit einer sehr langsamen Diffusionsgeschwindigkeit an die Oberfläche kommen und dort durch die Chlorierung oder durch Königswasser entfernt werden.

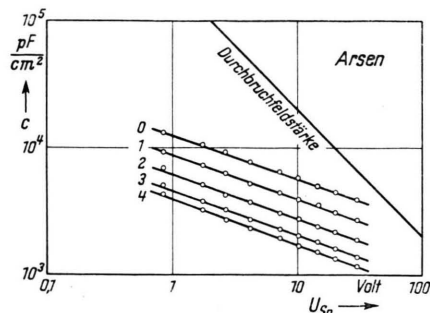


Abb. 3. pn-Schicht-Kapazität  $C$  in Abhängigkeit von der Sperrspannung  $U_{sp}$ . Parameter ist die Glühdauer  $t$  bei einer Temperatur  $\theta = 870 \pm 15^\circ\text{C}$  und einer Meßfrequenz von 10 kHz.

Kurve	0	1	2	3	4
Glühdauer h	0	2	20	110	270
$a$ cm <sup>-4</sup>	$7,1 \cdot 10^{19}$	$2,4 \cdot 10^{19}$	$8,1 \cdot 10^{18}$	$3,3 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{18}$

<sup>15</sup> Nach neueren Messungen der Diffusion von Au in Cu<sup>16</sup> und von Co in Ni<sup>17</sup> ergaben sich bei sehr kleinen Konzentrationen von  $10^{-5}$  Atomteilen Abweichungen von den früheren Ergebnissen. Insbesondere erhält man jetzt — im Gegensatz zur Zusammenstellung von Dienes<sup>18</sup> — für die Entropie positive Werte im Faktor  $D_0$  des Diffusionskoeffizienten.

<sup>16</sup> A. B. Martin u. F. Asaro, Phys. Rev. **80**, 123 [1950].

### 4. Ergebnisse und Diskussion

Bei den ersten einkristallinen Volumen-pn-Schichten wurde das Germanium durch Hochfrequenzenergie in einem Quarztiegel geschmolzen (Schmelzen 1 und 2). Während des Einwerfens wurde die Ziehgeschwindigkeit nicht verändert. Die verschiedenen aus dem Querschnitt herausgesägten Proben zeigten unterschiedliche Störstellenverteilungen, und die gemessenen Diffusionskoeffizienten von Arsen in Germanium streuten stark. Doch lagen die erhaltenen Mittelwerte nahe denen der Oberflächen-pn-Schichten<sup>5</sup>.

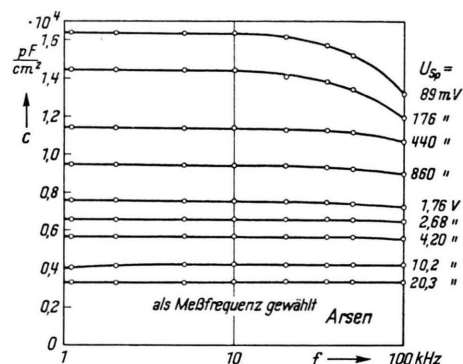


Abb. 4. Frequenzabhängigkeit der pn-Schicht-Kapazität  $C$  als Funktion der Vorspannung  $U_{sp}$ . Schmelze 1: Gallium-Konzentration  $N_1 = 2,1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; Arsen-Konzentration  $N_2 = 6,0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

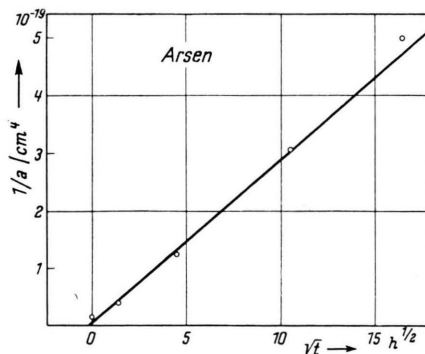


Abb. 5. Prüfung des Ansatzes Gl. (3), bei dem  $1/a \sim \sqrt{U_{sp}}$  sein muß. Der Störstellengradient  $a$  wurde nach Gl. (1) aus Abb. 4 ermittelt. Schmelze 2: Gallium-Konzentration  $N_1 = 2,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; Arsen-Konzentration  $N_2 = 5,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

<sup>17</sup> R. C. Ruder u. C. E. Birchenall, J. Metals **191**, 142 [1951].

<sup>18</sup> G. J. Dienes, J. Appl. Phys. **21**, 1189 [1950]; Phys. Rev. **89**, 185 [1953].

<sup>19</sup> Vgl. W. P. Slichter u. E. D. Kolb, Phys. Rev. **86**, 527 [1952]; K. Seiler u. Mitarb., Naturw. **40**, 56 [1953]; K. Blank, D. Geist u. K. Seiler, Z. Naturforsch. **9a**, 515 [1954]; R. A. Logan, Phys. Rev. **91**, 757 [1953]; R. A. Logan u. M. Schwartz, Phys. Rev. **96**, 46 [1954]; S. Mayburg, Phys. Rev. **95**, 38 [1954].



Die aus dem Ersatzschaltbild der Volumen-pn-Schicht gewonnenen Kapazitäten waren weitgehend frequenzunabhängig, vgl. Abb. 4. Als Meßfrequenz für die weiteren Messungen wurden 10 kHz gewählt.

Es wurde geprüft, inwieweit der Ansatz Gl. (3) experimentell erfüllt ist. Bei mehrfacher Glühung und gleichbleibender Temperatur muß  $1/a \sim \sqrt{t}$  zunehmen. Das ist bei 870°C der Fall, wie die Abb. 5 zeigt, die aus Abb. 3 gewonnen wurde. Auch bei 750°C wurde das  $\sqrt{t}$ -Gesetz bestätigt.

Einkristalline Volumen-pn-Schichten, die elektrisch wesentlich homogener waren, wurden in einem Germanium-Ofen mit Widerstandsheizung<sup>20</sup> gezogen (Schmelzen 3 bis 11). Der benutzte Heizer besaß eine große Wärmekapazität. Um eine Homogenisierung des eingeworfenen Störstoffes in der flüssigen Germanium-Schmelze zu ermöglichen, wurde der Kristall nach dem Einwurf etwa 10 bis 15 Min. lang ohne weiteres Herausziehen mit der Schmelze in Kontakt gehalten, dann

um etwa 2 bis 5 mm eingetaucht, ehe der Ziehprozeß zu Ende geführt wurde. Dadurch verschwanden weitgehend Stufen verschiedener Leitfähigkeit längs der Ziehachse. Die Ziehgeschwindigkeit betrug gewöhnlich 10,7 cm/h, die Drehgeschwindigkeit 190 U/min.

In den Abb. 6 bis 8 sind die Diffusionskoeffizienten für Arsen, Antimon und Indium als Funktion der reziproken absoluten Temperatur  $1/T$  aufgetragen. Bei den verschiedenen Volumen-pn-Schichten wurden die Dichten  $N_1$  und  $N_2$  um wenigstens eine Zehnerpotenz variiert. Die Meßpunkte streuen trotz dieser Variation um gemeinsame Geraden (Abb. 6 bis 8), so daß diese den Werten für beliebig starke Verdünnung entsprechen. Die Meßwerte fallen innerhalb der Meßgenauigkeit vom Faktor 1,5 (d. h. innerhalb des 1/1,5 und des 1,5-fachen des gemessenen Wertes) mit den weiter unten angegebenen der Oberflächen-pn-Schichten zusammen.

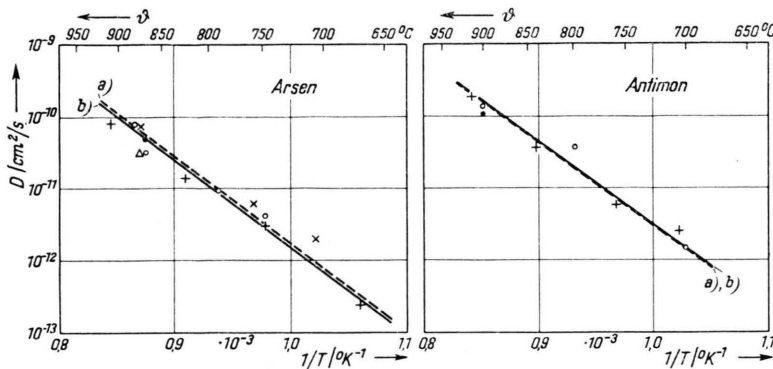


Abb. 6. Diffusionskoeffizient  $D$  für Volumen-pn-Schichten aus Germanium mit einer Arsen-Konzentration zwischen  $1,9 \cdot 10^{-5}$  und  $3,8 \cdot 10^{-7}$  Atomteilen. Die Gerade aus Abb. 9 wurde gestrichelt übertragen. Der mit  $\bullet$  gekennzeichnete Meßpunkt wurde bei einer durch Kupfer verunreinigten Probe gewonnen. — Volumen-pn-Schichten; - - - Oberflächen-pn-Schichten.

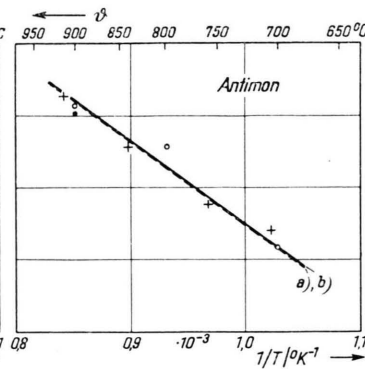


Abb. 7. Diffusionskoeffizient  $D$  für Volumen-pn-Schichten aus Germanium mit einer Antimon-Konzentration zwischen  $3,1 \cdot 10^{-6}$  und  $4,5 \cdot 10^{-7}$  Atomteilen. Die Gerade aus Abb. 10 wurde gestrichelt übertragen. Der mit  $\bullet$  gekennzeichnete Meßpunkt wurde bei einer durch Kupfer verunreinigten Probe gewonnen. [—, - - -: s. Abb. 6.]

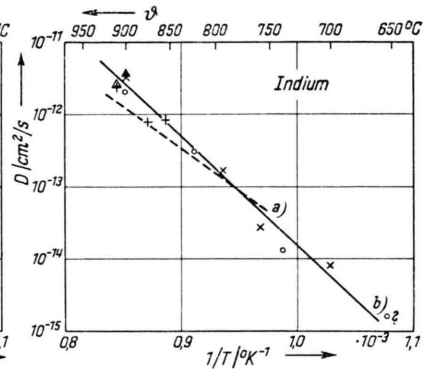


Abb. 8. Diffusionskoeffizient  $D$  für Volumen-pn-Schichten aus Germanium mit einer Indium-Konzentration zwischen  $5,5 \cdot 10^{-6}$  und  $7,3 \cdot 10^{-7}$  Atomteilen. Die Gerade aus Abb. 11 wurde gestrichelt übertragen. Zwei Meßpunkte ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ) wurden an Proben bestimmt, die mit Kupfer verunreinigt waren. [—, - - -: s. Abb. 6.]

	Abb. 6					Abb. 7			Abb. 8				
	○	●	+	×	△	○	●	+	○	+	△	×	▲
Schmelze	3	3 Cu	4	5	6	7	7 Cu	8	9	10	10 Cu	11	11 Cu
$N_1$ cm <sup>-3</sup>	$5,4 \cdot 10^{15}$	$5,4 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^{17}$	$2,1 \cdot 10^{17}$	$5,0 \cdot 10^{15}$	$5,0 \cdot 10^{15}$	$5,5 \cdot 10^{16}$	$8,3 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	$5,8 \cdot 10^{16}$	$5,8 \cdot 10^{16}$
$N_2$ cm <sup>-3</sup>	$1,7 \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	$3,6 \cdot 10^{16}$	$3,8 \cdot 10^{17}$	$8,6 \cdot 10^{17}$	$2,0 \cdot 10^{16}$	$2,0 \cdot 10^{16}$	$1,4 \cdot 10^{17}$	$3,3 \cdot 10^{16}$	$3,3 \cdot 10^{16}$	$3,3 \cdot 10^{16}$	$2,5 \cdot 10^{17}$	$2,5 \cdot 10^{17}$
$D$ cm <sup>2</sup> /s	a) $2,2 \cdot \exp(-2,4 \text{ eV}/kT)$ b) $2,0 \cdot \exp(-2,4 \text{ eV}/kT)$					a) $1,2 \cdot \exp(-2,3 \text{ eV}/kT)$ b) $1,2 \cdot \exp(-2,3 \text{ eV}/kT)$			a) $0,15 \cdot \exp(-2,6 \text{ eV}/kT)$ b) $20 \cdot \exp(-3,0 \text{ eV}/kT)$				

<sup>20</sup> Ähnlich wie bei H. Kleinknecht u. K. Seiler, Z. Physik **139**, 599 [1954]. Der Heizer bestand aus zwei konzentrischen Keramikrohren; auf dem inneren

befand sich die Wicklung aus Molybdän-Draht. Außerdem konnte der Germanium-Keim um eine feste Achse während des Herausziehens gedreht werden.

Einige der Volumen-pn-Schichten wurden zusätzlich mit Kupfer bedampft. Dieser Stoff ist bei vielen Versuchen als schädlich nachgewiesen<sup>19</sup>. Sein Diffusionskoeffizient ist in Germanium so groß<sup>21</sup>, daß innerhalb weniger Minuten eine homogene Kupferverteilung erreicht wird. Bei der Diffusionsmessung fallen die nach der Glühung jeweils noch 48 Stunden lang bei 500°C getemperten Proben nicht aus dem Rahmen der übrigen Messungen. Dies zeigt, daß die angewandte verbesserte Reinigung der Quarzgefäße und der Germanium-Oberfläche nicht nötig ist.

Die Ziehachse der Volumen-pn-Schichten war meist ungefähr (bis auf 10°) in [100]-Richtung orientiert. Einige Proben, deren Konzentrationsgradient ungefähr in [111]-Richtung lag, zeigten innerhalb der Streuung mit [100] identische Diffusionskoeffizienten. Es existiert also keine grob auffindbare Richtungsabhängigkeit der Diffusion.

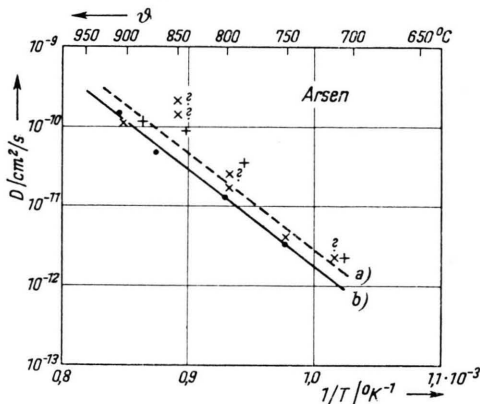


Abb. 9. Diffusionskoeffizient  $D$  für dünne Arsen-Aufdampfschichten auf einkristallinem Germanium.  $N_1' = 5,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ;  $N_1'' = 8,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . a)  $D = 3,6 \cdot \exp(-2,4 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ ; b)  $D = 2,12 \cdot \exp(-2,4 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ .  $\times$  Fuller<sup>5</sup> (korr.),  $+$  Dunlap<sup>23</sup>,  $\bullet$  Bösenberg.

Weiterhin wurde die Diffusion von dünnen Aufdampfschichten ins Innere von Germanium-Einkristallen nach dem von Fuller<sup>5</sup> angegebenen Verfahren bestimmt. Diese Nachmessungen waren erforderlich, um sichere Ergebnisse an Substanzen gleicher Herkunft und Reinheit zu erhalten. Der Ort der pn-Grenze wurde mittels des umschlagen-

den Detektor-Effektes unter einem Mikroskop mit geeichtem Okularmikrometer gemessen.

Die Diffusionskoeffizienten von Arsen, Antimon und Indium in festem Germanium wurden in den Abb. 9 bis 11 mit den Fullerschen Werten<sup>5</sup> verglichen. Diese wurden mit der durch Störstellenstreuung verkleinerten Trägerbeweglichkeit um etwa  $-20$  bis  $-30\%$  korrigiert<sup>22</sup>. Die von Dunlap<sup>23</sup> meist mit radioaktiven Isotopen gemessenen Diffusionskoeffizienten der gleichen Stoffe sind ebenfalls in den Abbildungen eingetragen. Unsere

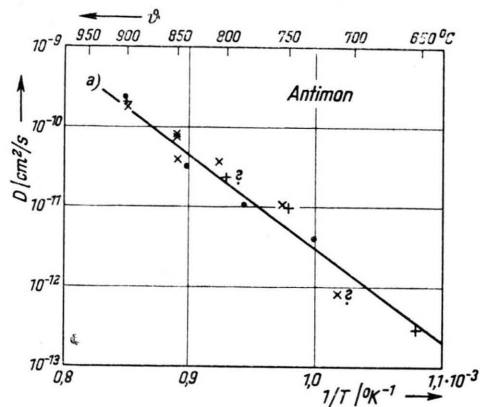


Abb. 10.  $D(T)$  für dünne Antimon-Aufdampfschichten auf einkristallinem Germanium.  $N_1' = 5,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ;  $N_1'' = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . a)  $D = 1,2 \cdot \exp(-2,3 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ .  $\times$ ,  $+$ ,  $\bullet$ : s. Abb. 9.

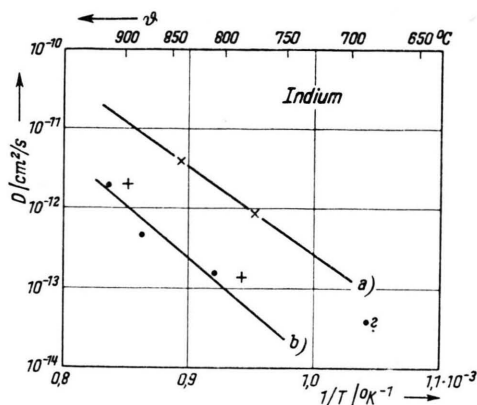


Abb. 11.  $D(T)$  für dünne Indium-Aufdampfschichten auf einkristallinem Germanium.  $N_1' = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ;  $N_1'' = 3,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . a)  $D = 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-2,2 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ ; b)  $D = 0,15 \cdot \exp(-2,6 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ .  $\times$  Fuller<sup>5</sup>,  $+$  Dunlap<sup>23</sup>,  $\bullet$  Bösenberg.

<sup>21</sup> C. F. Fuller, J. D. Struthers, J. A. Ditzemberger u. K. B. Wolfstirn, Phys. Rev. **93**, 1182 [1954].

<sup>22</sup> In einer späteren Veröffentlichung über die Diffusion von Lithium in Germanium und Silicium wurden die richtigen Beweglichkeiten verwendet, s. C. S. Fuller u. J. A. Ditzemberger, Phys. Rev. **91**, 193 [1953].

Die mit einem Fragezeichen versehenen Punkte in den Abb. 9 und 10 entstammen fraglichen Daten (Druckfehler), die bei einer Nachrechnung andere als die von Fuller angegebenen Diffusionskoeffizienten ergaben. Die Werte für Indium konnten mangels Angaben nicht korrigiert werden.

<sup>23</sup> W. C. Dunlap, Phys. Rev. **94**, 1531 [1954].

Angaben für Arsen und Antimon sind bis auf den Faktor 1,7, die von Indium bis auf den Faktor 2,1 genau.

Die Werte von McAfee u. a.<sup>4</sup> konnten weder mit Kristallen, die Stufen verschiedener Leitfähigkeit hatten (Schmelzen 5 und 6 in Abb. 6), noch mit solchen, die mit Hilfe von Hochfrequenzheizung hergestellt wurden, reproduziert werden. Die Abweichungen bleiben daher ungeklärt. Sonst herrscht jetzt Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten nach beiden Methoden. Bis auf die Indium-Werte von Fuller<sup>5</sup> ergeben sich auch bei verschiedenen Autoren gleiche Diffusionskoeffizienten, die — soweit möglich — mit der radioaktiven Methode bestätigt wurden<sup>23</sup>. Die wahrscheinlichsten Werte sind in der Zusammenfassung am Anfang angegeben.

Volumen-pn-Schichten gestatten Diffusionsmessungen mit einem großen Konzentrationsgradienten im Einkristall-Innenen, unabhängig von irgend-

welchen Oberflächenstörungen wie Bildung flüssiger Legierung und mit einer Konzentration zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-7}$  Atomteilen. Für kleine Diffusionskoeffizienten (ab  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/sec) ist die geringe Eindringtiefe von der Oberfläche aus nur sehr fehlerhaft zu messen, wogegen Änderungen der Kapazität infolge Diffusion bequem bestimmt werden können, so daß sich hier eine starke Überlegenheit der Impedanz-Methode ergibt. Die untere Meßgenauigkeit ist bei den Volumen-pn-Schichten im wesentlichen durch den endlichen Gradienten  $\partial a$  vor Beginn der eigentlichen Diffusion bedingt. Durch günstigere Zuchtbedingungen (rasches Abschrecken der Kristalle beim Ziehen) können aber auch hier noch weitere Fortschritte erzielt werden.

Herrn Prof. Dr. K. Seiler möchte ich für die Anregung dieser Arbeit sowie für sein Interesse danken, mit dem er die Untersuchungen verfolgt hat.

## Beitrag zum $1/f$ -Gesetz beim Rauschen von Halbleitern

Von H. SCHÖNFELD

Aus dem Standard-Laboratorium der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg

(Z. Naturforschg. 10a, 291—300 [1955]; eingegangen am 1. Dezember 1954)

Das Stromrauschen von Halbleitern zeigt bekanntlich mit guter Näherung ein  $1/f$ -Spektralgesetz. Für das Zustandekommen dieses Gesetzes besteht bisher nur eine von van der Ziel und Surdin gegebene Erklärung, die drei, bisher nicht begründete Annahmen voraussetzt. Es wird gezeigt, daß Einzelvorgänge, die nach einem Zeitgesetz vom Charakter  $1/\sqrt{t}$  verlaufen, ebenso zu einem  $1/f$ -Spektrum führen. Nach der Hypothese von Montgomery bestehen die Einzelvorgänge in örtlichen Injektionen von Minoritätsträgern. Die Folgerungen, die sich ergeben, wenn man für diese Einzelvorgänge einen  $1/\sqrt{t}$ -Verlauf annimmt, werden hergeleitet und diskutiert.

Bekanntlich bestehen hinsichtlich des elektrischen Rauschens zwischen metallischen Leitern und Halbleitern grundsätzliche Unterschiede. Benutzen wir wie üblich als Maß für das Rauschen eines Widerstandes den zeitlichen Mittelwert des Quadrates der Rauschspannung  $\overline{\Delta u^2}$ , die im Leerlauf bei Beschränkung des Spektrums auf das Frequenzintervall  $\Delta f$  auftritt, so läßt sich der Unterschied wie folgt charakterisieren:

a) beim metallischen Leiter:  $\overline{\Delta u^2}$  ist bis zu sehr hohen Frequenzen unabhängig von der Frequenz. Wird der Leiter von einem Gleichstrom  $I$  durchflossen, so ändert sich das Rauschen praktisch nicht. Für sein Zustandekommen besitzen wir eine klare Vorstellung: Es wird verursacht durch die unregelmäßige Wärmebewegung der

Elektronen und heißt daher *thermisches Rauschen*. Für die Richtigkeit dieser Vorstellung spricht, daß der hiernach berechnete Rauschwert

$$\overline{\Delta u_{th}^2} = 4kTR\Delta f \quad (\text{Nyquist-Formel}) \quad (1)$$

( $k$  = Boltzmann-Konstante,  $T$  = absolute Temperatur des Widerstandes  $R$ ) mit den gemessenen Rauschwerten sehr gut übereinstimmt.

b) beim Halbleiter: Ohne Stromdurchfluß herrscht ein Rauschen gemäß der Nyquist-Formel. Wird aber der Widerstand von einem Gleichstrom  $I$  durchflossen, so tritt zusätzlich ein starkes Rauschen, das sog. *Stromrauschen* auf, charakterisiert durch  $\overline{\Delta u_{st}^2}$ . Da sich bekanntlich bei unregelmäßigen Vorgängen die Spannungsquadrate addieren, gilt für das Gesamt-rauschen

$$\overline{\Delta u^2} = \overline{\Delta u_{th}^2} + \overline{\Delta u_{st}^2}. \quad (2)$$