

Auswertung möglich ist, mit dem Auge aber noch Linien mit einem I_L/I_U von 0,2 bis 0,15 zu erkennen sind. Außerdem kann das Intensitätsverhältnis Linie zu Untergrund um den Faktor 2 verbessert werden, wenn der Spalt auf 15μ verkleinert wird, was dar-

auf beruht, daß die Untergrundintensität proportional mit der Spaltbreite abnimmt, während die Linienintensität, solange die spektrale Spaltbreite nicht kleiner als die spektrale Linienbreite wird, konstant bleibt.

Über Einbau und Wirkung von Fremdstoffen in Indiumarsenid*

Von E. SCHILLMANN

Aus dem Schaltwerk der Siemens-Schuckertwerke A.G., Berlin-Siemensstadt
(Z. Naturforschg. 11 a, 463—472 [1956]; eingegangen am 11. Mai 1956)

Herrn Professor TREDELENBURG zum 60. Geburtstag gewidmet

In der vorliegenden Arbeit ist das Verhalten einer Reihe von Fremdstoffen in der halbleitenden Verbindung Indiumarsenid untersucht.

An in der flüssigen Phase dotiertem und mit gerichteter Kristallisation erstarrtem Indiumarsenid sind aus HALL-Effekts- und Leitfähigkeitsmessungen die Verteilungskoeffizienten und Ungleichungen für die Löslichkeiten von Mg, Zn, Cd, Si, Ge, Sn, S, Se und Te ermittelt worden. Ca ist auch bei den kleinsten verwendbaren Konzentrationen nicht löslich. Die Elemente der zweiten und vierten Gruppe substituieren In. Die zweite Gruppe bildet dabei Akzeptoren, die vierte Donatoren. Die Elemente der sechsten Gruppe substituieren As unter Bildung von Donatoren. Bei der Diskussion der gemessenen Verteilungskurven werden besonders die Verhältnisse in der Nähe der Eigenleitung bei einem großen Verhältnis der Elektronen- zur Defektelektronenbeweglichkeit berücksichtigt. Hieraus ergibt sich die Nullstelle des HALL-Koeffizienten bei einem derartigen Verhältnis. Ausdehnung der Messungen auf einen Temperaturbereich von 60 bis 1000°K zeigt, daß die Ionisierungsenergie sämtlicher Störstellen $< 0,005 \text{ eV}$ ist. Es ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Störstellenkonzentrationen und der Beweglichkeit, unabhängig von dem betrachteten Element. Die Leitfähigkeit durchläuft mit steigender Störstellenkonzentration ein Maximum, jenseits von dem der Beweglichkeitsabfall den Anstieg der Ladungsträgerdichte überkompensiert.

Indiumarsenid ist eine der Verbindungen vom Typus $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, die zuerst von WELKER und Mitarbeitern¹⁻⁵ in größerem Umfang untersucht wurden. Als ein weiterer Beitrag zu den dabei erzielten Ergebnissen werden in der vorliegenden Arbeit die Verteilungskoeffizienten verschiedener Fremdstoffe im Indiumarsenid, die Frage ihrer Ionisierbarkeit sowie ihr Einfluß auf die Beweglichkeit der Ladungsträger behandelt. Dabei untersuchen wir die Eigenschaften jeweils einer Anzahl von Elementen der zweiten, vierten und sechsten Gruppe des Periodensystems, sofern diese in Spuren eingebracht werden.

I. Grundlagen

Beim gerichteten Kristallisieren einer Schmelze oder beim Reinigen durch Zonenschmelzen sind die Verteilungskoeffizienten bestimmend für die Konzentrationsverteilungen der Fremdstoffe.

Der Verteilungskoeffizient k eines Fremdstoffes ist an der Phasengrenze fest/flüssig definiert durch das Verhältnis

$$k = \frac{\text{Konzentration der Verunreinigung in der flüssigen Phase}}{\text{Konzentration der Verunreinigung in der festen Phase}} \quad (1)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß sich bei gegebener Temperatur in beiden Phasen stets die Gleichgewichtskonzentrationen einstellen.

Läßt man einen geschmolzenen Zylinder aus einer binären Legierung von einem Ende her erstarren (gerichtetes Erstarren mit Entmischung), so gilt nach PFANN⁶

$$n = k C_0 (1 - g)^{k-1} \quad (2)$$

(C_0 = homogene Ausgangskonzentration in der Schmelze,

n = Konzentration im erstarrten Körper,

$g = \frac{\text{Gesamtlänge}}{\text{erstarrte Länge}}$)

* Gekürzter Auszug aus einer bei der JUSTUS-LIEBIG-Hochschule, Gießen, eingereichten Dissertation (1956).

¹ H. WELKER, Z. Naturforschg. 7 a, 744 [1952].

² H. WELKER, Z. Naturforschg. 8 a, 248 [1953].

³ O. G. FOLBERTH, R. GRIMM u. H. WEISS, Z. Naturforschg. 8 a, 826 [1953].

⁴ O. G. FOLBERTH, O. MADELUNG u. H. WEISS, Z. Naturforschg. 9 a, 954 [1954].

⁵ H. WEISS, Z. Naturforschg. 11 a, 131 [1956].

⁶ W. G. PFANN, J. Metals 4, 747 [1952].



unter folgenden Voraussetzungen:

- a) Die Diffusion im festen Körper ist zu vernachlässigen,
- b) die Diffusion bzw. Konvektion in der Schmelze ist unendlich (gleichförmige Konzentration in der Schmelze),
- c) k ist konzentrationsunabhängig.

Sind die Voraussetzungen a bis c erfüllt, so hängen sowohl der Konzentrationsverlauf als auch der Wert der Anfangskonzentration nur von k ab. Nach DÜRR, JAUMANN und SEILER⁷ kann die Bedingung b) näherungsweise durch $D_{fl}/Lv \gg 1$ (D_{fl} = Diffusionskoeffizient in der Schmelze*, v = Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzfläche fest/flüssig, L = Gesamtlänge des kristallisierten Körpers), also durch eine hinreichend klein gewählte Erstarrungsgeschwindigkeit erfüllt werden. Unabhängig davon ist die Anfangskonzentration an der Stelle $g=0$ stets $n = k C_0$. Aus ihr läßt sich in jedem Falle k bestimmen. Wendet man das Prinzip der Zonenreinigung an, läßt also eine geschmolzene Zone der Länge $l \ll L$ den vorher einseitig erstarrten Stab einmal oder mehrmals hintereinander durchwandern, so ergibt sich wiederum nach PFANN für die Anfangskonzentration an der Stelle $g=0$:

$$\frac{n}{C_0} = k^{\alpha+1}; \quad (3)$$

α = Zahl der Umkristallisationen.

Dabei ist ein vor dem Zonenschmelzen erfolgtes einseitiges Erstarren vorausgesetzt. Es entsteht die Aufgabe, bei bekanntem C_0 den Konzentrationsverlauf $n(g)$ bei gerichteter Erstarrung unter besonderer Berücksichtigung der Anfangskonzentration zu bestimmen, wobei eine Kontrolle durch mehrmaliges Zonenschmelzen unter Bestimmung der dann vorhandenen Anfangskonzentration erfolgen kann. Dazu gehört, die Versuche in einem großen Bereich von verschiedenen Ausgangskonzentrationen durchzuführen, um eine eventuelle Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten zu erkennen.

Die gesuchte Konzentration n läßt sich aus Messungen des HALL-Koeffizienten R_H ermitteln. Es gilt bei reiner Störleitung in Halbleitern für die Konzentrationen der Elektronen n_n bzw. der Defektelektroden n_p :

$$n_n = -\frac{3\pi}{8eR_H} \quad (4)$$

$$\text{und } n_p = \frac{3\pi}{8eR_H} \quad (5)$$

(e = Elementarladung).

Dabei erhält man R_H aus der Beziehung

$$U_H = R_H \frac{iB}{d} \quad (i = \text{Probenstrom,} \\ B = \text{Magnetische Induktion,} \\ d = \text{Probendicke}). \quad (6)$$

Im Bereich der Störstellenkompensation (bei oder in Nähe der Eigenleitung) besteht die Relation⁸

$$R_H = -\frac{3\pi}{8e} \frac{\mu_n^2 n_n - \mu_p^2 n_p}{(\mu_n n_n + \mu_p n_p)^2}. \quad (7)$$

Dabei ist als Nebenbedingung das Massenwirkungsgesetz in der Form:

$$n_n n_p = n_i^2$$

zu berücksichtigen. μ_n und μ_p bedeuten die Beweglichkeiten der Elektronen bzw. Defektelektroden, während mit n_i die Eigenleitungskonzentration** bezeichnet ist. Die Bestimmung der Trägerbeweglichkeiten kann nun über die Leitfähigkeit σ und die HALL-Konstante R_H gemäß der Beziehung

$$\mu = \frac{3\pi}{8} |R_H| \sigma \quad (9)$$

erfolgen, wobei unter μ die sog. HALL-Beweglichkeit verstanden wird.

Ist die Konzentration n im erstarrten Körper bestimmt, so fehlt zur Ermittlung des Verteilungskoeffizienten noch die Ausgangskonzentration C_0 . Diese erhält man, sofern während des Schmelzens dafür gesorgt wird, daß kein Verlust eintritt, direkt aus der Einwaage des Fremdstoffes, wenn außerdem noch sein Ionisierungsgrad bekannt ist. Dieser wiederum ergibt sich aus dem Temperaturgang von Leitfähigkeit und HALL-Koeffizient in einem Temperaturbereich unterhalb der Eigenleitungstemperatur bis zu möglichst tiefen Werten. Die Ionisierbarkeit kann im Störleitungsbereich aus dem Zusammenhang

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/KT} \quad \text{oder} \quad n = n_0 e^{-\Delta E/KT} \quad (10)$$

(σ_0, n_0 = Materialkonstanten,
 K = BOLTZMANN-Konstante,
 ΔE = Ionisierungsarbeit),

⁷ W. DÜRR, J. JAUMANN u. K. SEILER, Z. Naturforschg. **8a**, 39 [1953].

* effektiver Diffusionskoeffizient unter Einbeziehung der Konvektion.

⁸ Z. B. O. MADELUNG u. H. WELKER, Z. angew. Phys. **5**, 12 [1953].

** genauer die Konzentration an Elektronen—Defektelektroden-Paaren bei einer bestimmten Temperatur.

erhalten werden. Es wird sich zeigen, daß sie in allen betrachteten Fällen so gering ist, daß schon bei der niedrigsten Meßtemperatur ein 100-proz. Ionisierungsgrad erreicht ist.

II. Herstellung der Präparate

Die Herstellung des InAs erfolgt nach einer ähnlichen Methode, wie sie von FOLBERTH und WEISS⁹ auf InP und GaAs angewandt wurde. Die Komponenten Indium und Arsen bestehen aus einem vorher chemisch hochgereinigten Material von ca. 99,99999% Reinheit. Es entsteht ein grobpolykristallines Material mit monokristallinen Bezirken von mehreren mm Größe. Da bei unseren Untersuchungen weder Lebensdauern der Ladungsträger im angeregten Zustand noch p-n-Übergangseffekte eine Rolle spielen, lassen sich mit diesen Kristallen die gleichen Ergebnisse wie mit Einkristallen erzielen. Wie die in der Folge gebrachten Verteilungskurven zeigen, ist die Verteilung der Zusätze im festen Kristall monoton, also in der Schmelze homogen, so daß sich eine künstliche Durchmischung, z. B. durch Rühren, erübrigt. Es ist in allen Fällen eine atomdisperse Verteilung erreicht.

Zum Dotieren werden bestimmte Mengen der Fremdstoffe mit in das Quarzschiffchen eingewogen. Die Erstarrungsgeschwindigkeit v beträgt, wenn nicht anders erwähnt, 1 mm/min.

Die Auswahl der zur Dotierung vorgesehenen Elemente erfolgte nach verschiedenen Überlegungen. Die homöopolar gebundenen Halbleiter mit Diamantstruktur der vierten Gruppe des periodischen Systems können am besten mit Elementen der dritten und fünften Gruppe dotiert werden. Es bilden sich Substitutionsstörstellen, wobei dann die Elemente der dritten Gruppe als Akzeptoren und die der fünften Gruppe als Donatoren wirken. Analog dazu ist anzunehmen, daß in einer $A^{III}B^V$ -Verbindung die Elemente der zweiten Gruppe Akzeptoren und die der sechsten Donatoren bilden. Schwieriger ist es bei einer Dotierung mit den Elementen der vierten Gruppe. Substituiert ein solches Element die Komponente aus der dritten Gruppe, so muß sich ein Donator bilden. Substituiert es dagegen die Komponente aus der fünften Gruppe, entsprechend ein Akzeptor. Bei symmetrischer Substitution dürfte dagegen überhaupt kein Einfluß zu verspüren sein.

Dotierungen wurden mit folgenden Elementen durchgeführt:

Mg, Ca, Zn, Cd,
Si, Ge, Sn,
S, Se, Te.

Die Elemente lagen durchweg in analysenreinem Zustande vor; d. h. sie besaßen Reinheiten von mindestens 99,99%. Es konnte bei normaler Dotierung in keinem Fall ein Einfluß etwa in diesen Elementen vorhandener Verunreinigungen beobachtet werden.

⁹ O. G. FOLBERTH u. H. WEISS, Z. Naturforschg. **10 a**, 615 [1955].

Das verwendete Ausgangsmaterial ist im undotierten Fall n-leitend mit einer Konzentration von ca. $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und einer Leitfähigkeit von $180 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dem entspricht eine Elektronenbeweglichkeit von $23\,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$.

III. Meßmethodik

Sämtliche erschmolzenen Halbleiterstäbe werden über ihre ganze Länge (100 mm) auf einen rechteckigen Querschnitt von $4 \times 8 \text{ mm}^2$ gesägt. Die Messung von HALL-Koeffizient und Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur erfolgt durch zwei sich gegenüberstehende, auf die Schmalseite der Stäbe aufgesetzte Reihen von Molybdänspitzen. Die Spitzen sind in einem Abstand von 10 mm angeordnet, so daß eine Abtastung der Stäbe über ihre ganze Länge an jeweils entsprechend voneinander entfernten Punkten erfolgen kann. Bei einem Steuerstrom über die Stablänge von 0,5 Amp. werden die zur Leitfähigkeitsbestimmung dienenden Spannungsabfälle an jeweils nebeneinanderliegenden und die HALL-Spannung an sich gegenüberliegenden Spitzen durch Kompensationsmessung ermittelt. Zur Bestimmung der HALL-Koeffizienten befinden sich die Stäbe in einem sich über ihre ganze Länge erstreckenden homogenen Magnetfeld von 3000 T bei einem Polabstand von 20 mm.

Die Anlagen für die Messungen bei tiefen und hohen Temperaturen sind ähnlich den von WEISS¹⁰ bzw. MADELUNG und WEISS¹¹ beschriebenen Apparaturen aufgebaut. Skizzen sind in den beiden zitierten Arbeiten zu finden.

Zur Eliminierung der OHMSchen Nullkomponente und der sich besonders bei den Hochtemperaturmessungen bemerkbar machenden NERNST- und RIGHI-LEDUC-Spannungen werden grundsätzlich in jedem Falle bei beiden Probenstrom- und Magnetfeldrichtungen gemessen und der daraus resultierende Mittelwert angegeben.

Der ETTINGSHAUSEN-Effekt könnte nur durch Messung in einem Wechsellängsfeld und mit einem Probenwechselstrom ausgeschaltet werden. Es konnte jedoch angenommen werden, daß er Spannungen von wesentlich kleinerer Größenordnung ergibt als die hohen HALL-Spannungen von einigen mV und mehr. Diese Vermutung bestätigt sich bei Vergleich der bei Zimmertemperatur mit der Gleich- und der Wechselspannungsmethode gemessenen HALL-Spannungen, die im Rahmen der Meßgenauigkeit vollständig übereinstimmen.

IV. Ergebnisse und Auswertung

IV.1. Variation der Erstarrungsgeschwindigkeit

Zunächst wurde der Einfluß der Erstarrungsgeschwindigkeit auf den Konzentrationsverlauf untersucht. Verschiedene, mit 100 m% Ge dotierte Proben

¹⁰ H. WEISS, Z. Naturforschg. **8 a**, 463 [1953].

¹¹ O. MADELUNG u. H. WEISS, Z. Naturforschg. **9 a**, 527 [1954].

wurden jeweils mit einer Geschwindigkeit von

a) 0,3; b) 1,0; c) 2,0; d) 4; e) 40 mm/min

aus dem Ofen gezogen. Die Ergebnisse zeigt Abb. 1. Die Kurven a) und b) unterscheiden sich praktisch nur innerhalb des Streubereichs voneinander. Bei diesen Geschwindigkeiten ist also die PFANNSche Bedingung b) erfüllt; die Diffusion oder Konvektion in der Schmelze ist wesentlich größer als die Ziehgeschwindigkeit. Dies trifft bei Kurve c) nicht mehr zu, man erhält einen Konzentrationsanstieg mit einem in logarithmischem Maßstabe linearen Verlauf. Es erfolgt hier schon der Übergang zu d). Bei dieser Geschwindigkeit von 4 mm/min ist in unserem Fall der von DÜRR, JAUMANN und SEILER⁷ (s. o.) errechnete Verlauf experimentell verifiziert. Bei der noch höheren Ziehgeschwindigkeit e) verläuft die Konzentration im Mittelteil des Stabes praktisch homogen.

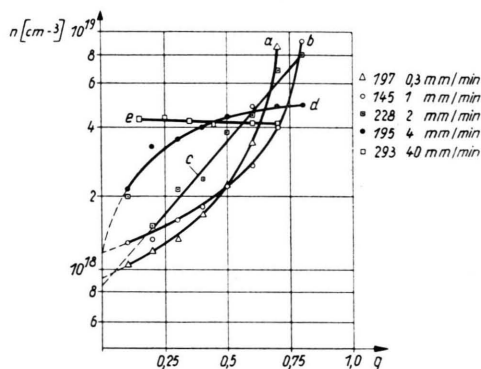


Abb. 1. Verteilung der Störstellenkonzentration n in Abhängigkeit von der relativen Probenlänge g bei Variation der Erstarrungsgeschwindigkeit v (a–e). Das InAs ist mit 100 m% Ge dotiert (vgl. Abb. 2). Angeschrieben sind jeweils noch die Probennummern.

Man ersieht hieraus, daß bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1 mm/min wie im Fall b) oder kleiner mit einer homogenen Verteilung in der Schmelze gerechnet werden kann. Daher ist diese für alle weiteren Untersuchungen gewählt worden. Außerdem wird durch die gezeigten Kurven bestätigt, daß sich bei nicht extrem großen Erstarrungsgeschwindigkeiten wie im Fall e) die Konzentration am Stabanfang unabhängig von der Ziehgeschwindigkeit auf einen konstanten Wert einstellt.

IV.2. Verteilungskoeffizienten

Im folgenden sind die gemessenen Konzentrationsverläufe mit den daraus ermittelten Verteilungskoeffizienten gebracht. Da jeweils der erste Meß-

punkt bei 10% der Stablänge liegt, ist auf den Wert am Stabanfang extrapoliert worden. Aus dem Rahmen fallende Konzentrationsanstiege im ersten Teil des Stabes, wie sie z. T. bei der Konzentrationsbestimmung an Germanium-Einkristallen beobachtet wurden und die auf Unterkühlungseffekte bei der Erstarrung des Stabanfangs zurückgeführt werden können, sind bei uns nur in einzelnen Fällen am ersten Meßpunkt aufgetreten. In solchen Fällen wurde dieser Wert vernachlässigt und vom zweiten Meßpunkt her extrapoliert.

Wir werden nun die einzelnen zur Dotierung verwendeten Elemente entsprechend den Gruppen des Periodensystems, denen sie angehören, zusammenfassen.

Versuche, mit den Elementen Cu, Ag, Au der ersten Nebengruppe zu dotieren, scheiterten daran, daß keine Lösung in InAs zu erfolgen schien. Es konnte selbst bei Einwaagen von 100 m% und darüber keine merkliche Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften des Halbleiters beobachtet werden.

IV.2.1. Elemente der zweiten Gruppe

In den Abb. 2 bis 4 sind die Konzentrationsverläufe für Mg, Ca und Zn aufgetragen. Dabei sind, wie auch in der Folge, Einwaagen von 3,3; 17 und 100 m% gewählt worden (bei Ca nur 3,3 und 100 m%). Sämtliche dieser Elemente müßten Akzeptoren bilden. Die mit Mg und Zn dotierten Proben sind p-leitend. Für Mg ist die Löslichkeitsgrenze bei $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ erreicht. Eine größere Einwaage erhöht die gemessene Konzentration nicht mehr monoton; es tritt ein undefiniertes Verhalten auf. Am

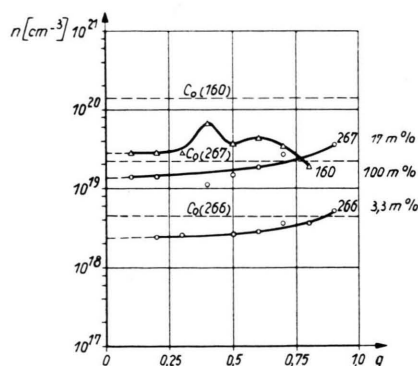


Abb. 2. Dotierung mit Mg. Verteilung der Störstellenkonzentration n in Abhängigkeit von der relativen Probenlänge g . Der in m% angegebene Parameter bezieht sich auf das Verhältnis des Gewichts der Zusätze zu dem des reinen InAs. C_0 ist die Ausgangskonzentration (jeweilige Konzentration der eingewogenen Fremdstoffe bei homogener Verteilung) der entsprechenden Probe.

erschmolzenen Stab waren oberhalb dieser Grenze Einschlüsse von metallischem Mg sichtbar.

Nach Abb. 3 wäre Ca in InAs kein Störstellenbildner. Entweder geht es bei den hier verwendeten Konzentrationen nicht in Lösung, oder aber es sind bei der Reaktionsfreudigkeit des Ca mit Sauerstoff und der Stabilität dieser Oxydschichten auf allen eingebrachten Ca-Partikeln derartige Schutzschichten vorhanden, die eine Lösung verhindern. Obwohl wir das Ca im Hochvakuum sublimiert und nur in evakuierten Ampullen gelagert haben, kann ja eine Oxydation in den kurzen Zeiten des Umfüllens oder Wägens erfolgt sein.

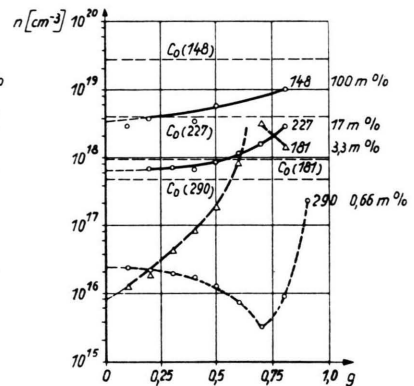
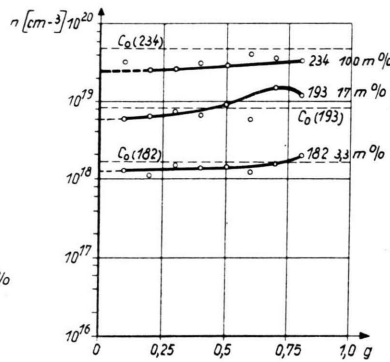
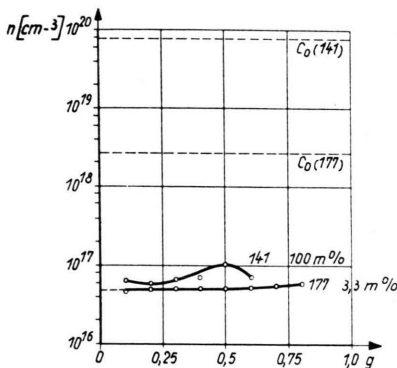


Abb. 3. Dotierung mit Ca (vgl. Abb. 2). Abb. 4. Dotierung mit Zn (vgl. Abb. 2). Abb. 5. Dotierung mit Cd (vgl. Abb. 2).

Zu Zn sind keine besonderen Bemerkungen zu machen.

Mit Cd erreicht man nach Abb. 5 schon bei einer Einwaage von 3,3 m% den Übergang von p- zu n-Leitung. Es ist daher noch der Stab 290 dazuge tragen worden, der mit 0,66 m% dotiert ist, einer Menge, bei der trotz Akzeptorendotierung noch n-Leitung vorliegt. Mit 17 und 100 m% Einwaage erhält man reine p-Leitung. Aufgetragen ist wie immer die aus dem reziproken HALL-Koeffizienten gebildete Konzentration $n = \frac{3\pi}{8eR_H}$, wobei der Verlauf in den beiden erstgenannten Fällen, wo er nicht die reale Konzentration wiedergibt, nur gestrichelt eingetragen ist. Denn bei Dotierungen in der Nähe der Eigenleitung kann nicht, wie schon eingangs erwähnt, eine Auswertung der gemessenen HALL-Koeffizienten nach den einfachen Ausdrücken (4) und (5) erfolgen, sondern diese muß wegen des großen Beweglichkeitsunterschiedes von Elektronen und Defektelektronen auf die die Beweglichkeiten berücksichtigende Relation (7) mit der Nebenbedingung (8) zurückgreifen. Diese Auswertung sei hier

am Beispiel des Cd mit 3,3 und 0,66 m% durchgeführt. Sind n_i und n_p die Elektronen- bzw. Defektelektronenkonzentrationen und n_D bzw. n_A die entsprechenden Donatoren und Akzeptorenkonzentrationen, so kann man die Voraussetzung machen

$$n_i = n_D - n_A \quad \text{und} \quad n_p = \frac{n_i^2}{n_n} \quad \text{für} \quad \frac{n_D}{n_A} > 1, \quad (11)$$

$$n_p = n_A - n_D \quad \text{und} \quad n_i = \frac{n_i^2}{n_p} \quad \text{für} \quad \frac{n_D}{n_A} < 1. \quad (12)$$

Verwendet man außerdem die aus der unten stehenden Abb. 19 abzulesenden Beweglichkeiten, so ergibt sich daraus und mit der Ausgangskonzentration des verwendeten Grundmaterials von $n_D = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

der in Abb. 6 dargestellte Verlauf. Hier ist als Ordinate die aus dem reziproken HALL-Koeffizienten errechnete Konzentration n aufgetragen und als Abszisse die im Material tatsächlich vorhandene Akzeptorkonzentration n_A .

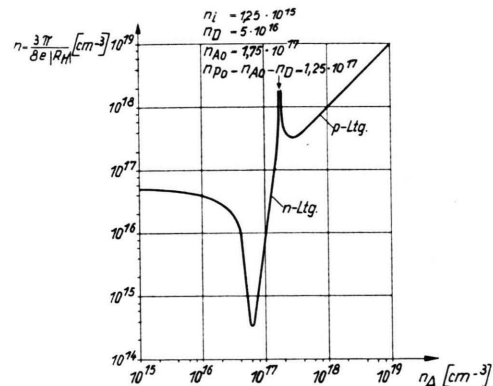


Abb. 6. Nach (4) bzw. (5) ermittelte Störstellenkonzentration n in Abhängigkeit von der tatsächlichen Akzeptorenkonzentration n_A im InAs aus (7), (8), (9), (11) und (12) bei einer gegebenen Donatorenkonzentration von $n_D = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. n_i = Eigenleitungskonzentration des InAs bei Zimmertemperatur, n_{A0} = Akzeptorenkonzentration an der Nullstelle der HALL-Konstanten, n_{D0} = Defektelektronenkonzentration an der Nullstelle der HALL-Konstanten.

torenkonzentration n_A . Man erkennt, daß das Minimum des HALL-Koeffizienten nicht wie im Falle $\mu_n = \mu_p$ bei der Eigenleitungskonzentration von $n_i = 1,25 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, sondern bei $n_A = 1,75 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ liegt. Mit steigender Akzeptorenkonzentration

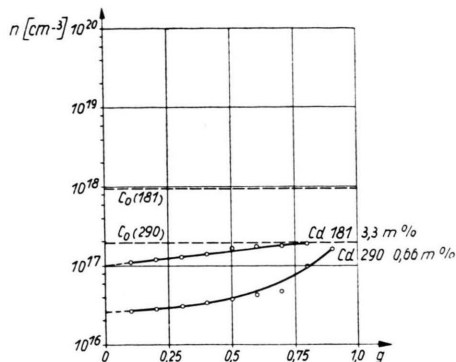


Abb. 7. Dotierung mit Cd (vgl. Abb. 2) in der Nähe der Eigenleitung. Auswertung nach Abb. 6.

Für die beiden interessierenden Cd-Konzentrationen erhält man bei Auswertung der gestrichelten Kurven in Abb. 5 nach Abb. 6 die Verteilung der Abb. 7, aus der dann die Verteilungskoeffizienten ermittelt werden können.

IV. 2.2. Elemente der vierten Nebengruppe

In den Abb. 8 bis 10 sind die Verteilungskurven für Si, Ge und Sn wiedergegeben. Alle Proben sind n-leitend. Daraus ist zu schließen, daß die Elemente dieser Gruppe im InAs grundsätzlich das In substituieren. Dieses Ergebnis ist verständlich, wenn man bedenkt, daß der Atomradius des In größer als des As ist und daß die Zusätze die Tendenz haben, sich, wenn nicht andere energetische Gründe dagegen sprechen, auf Plätzen des größeren Atoms einzubauen. Bis zu den angegebenen Mengen gehen die Elemente vollständig in Lösung.

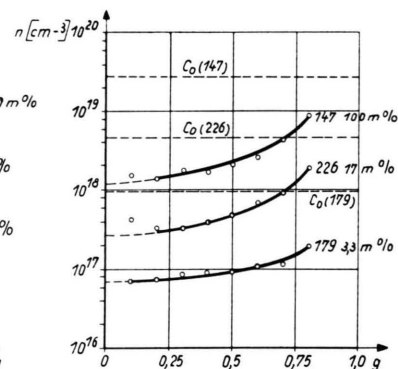
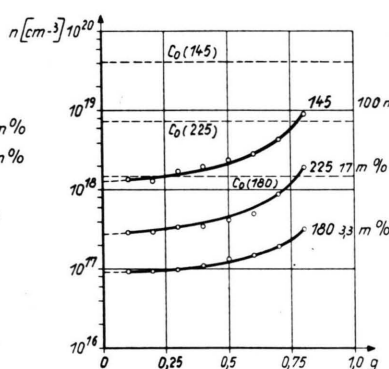
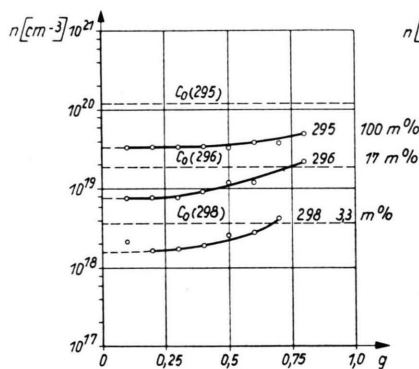


Abb. 8. Dotierung mit Si (vgl. Abb. 2). Abb. 9. Dotierung mit Ge (vgl. Abb. 2). Abb. 10. Dotierung mit Sn (vgl. Abb. 2).

durchläuft der reziproke HALL-Koeffizient wegen der teilweisen Kompensation von Donatoren ein Minimum, das unter der Eigenleitungskonzentration n_i liegt. Es folgt dann der bei $\mu_n = \mu_p$ bereits in der Eigenleitung vorhandene Anstieg gegen ∞ (HALL-Konstante gegen 0), dort der Übergang von n- zu p-Leitung und nach Durchlaufen des entsprechenden Minimums der Verlauf im reinen p-Gebiet mit $n = n_A$. Es ist ersichtlich, daß die Nullstelle der HALL-Konstanten bei einem Akzeptorenüberschuß $n_A - n_D$ entsprechend einer Defektelektronenkonzentration von $n_{p, RH=0} = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ liegt. Dieser Wert ist eine von der Dotierung unabhängige Konstante, sofern die Beweglichkeit nicht durch kompensierte, also nicht ionisierte Störstellen beeinflusst wird.

IV. 2.3. Elemente der sechsten Nebengruppe

Für S, Se und Te wurden Verteilungskurven erhalten, wie sie die Abb. 11 bis 13 zeigen. Hier tritt die erwartete n-Leitung auf. Bei S und Se sind die Verteilungen fast homogen. Die geringfügige Überschreitung der Ausgangskonzentration von der gemessenen Verteilungskurve mit 17 m% Se dürfte im Rahmen der Streuung liegen. Die Elemente gehen vollständig in Lösung.

IV. 2.4. Zonenreinigung

Zur Kontrolle und Bestätigung der oben gebrachten Ergebnisse bzw. zum Vergleich mit ihnen wurde mit all den Elementen, bei deren Zusatz sich eine Dotierung nachweisen ließ, eine Zonenreinigung

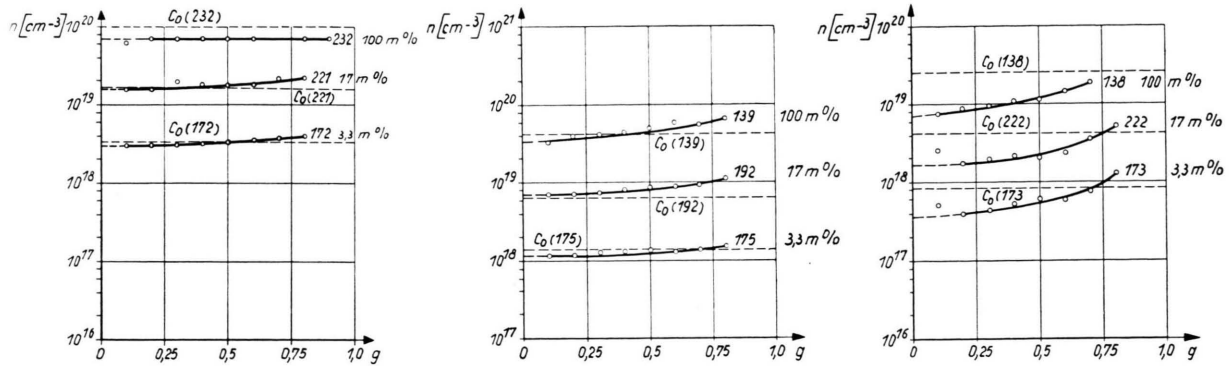
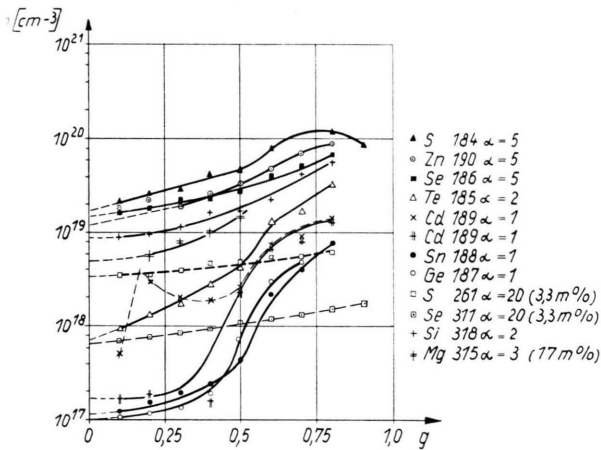


Abb. 11. Dotierung mit S (vgl. Abb. 2). Abb. 12. Dotierung mit Se (vgl. Abb. 2). Abb. 13. Dotierung mit Te (vgl. Abb. 2).

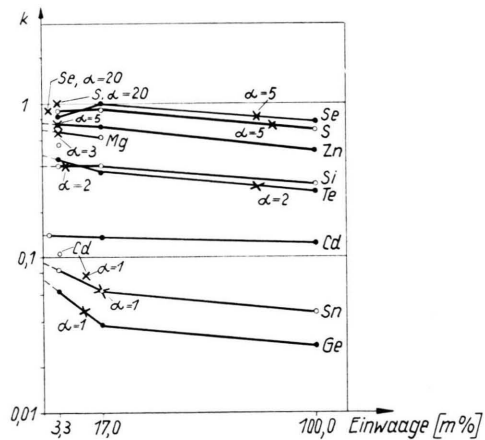
vorgenommen. Dabei ist die Zahl der Zonenzüge so gewählt worden, daß noch nicht der Übergangsbereich in die Eigenleitung erreicht wird. Nur bei Cd ließ sich dies selbst bei nur einem Zug nicht vermeiden. Die Dotierung wurde allgemein mit 100 m% durchgeführt, außer bei Mg wegen der geringen Löslichkeit mit nur 17 m% und bei S und Se aus später erläuterten Gründen mit 3,3 m%. Die Schmelzzone hatte eine Länge von etwa 20% der Stablänge. Die Ergebnisse sind in Abb. 14 aufgetragen. Die aus dem reziproken HALL-Koeffizienten


 Abb. 14. Dotierung mit verschiedenen Fremdelementen und nachfolgender Zonenreinigung (vgl. Abb. 2). Wo nicht anders angegeben, beträgt die Einwaage der Zusätze 100 m%. α ist die jeweilige Zahl der Zonenzüge.

ermittelte Cd-Kurve ist gestrichelt und die sich daraus ergebende Verteilung bei Berücksichtigung von Abb. 6 in vollen Linien gezeichnet. Ebenfalls gestrichelt sind die S- und Se-Kurve für 3,3 m% Einwaage. Ferner ist die Zahl α der Zonenzüge angeschrieben.

IV. 2.5. Auswertung der Verteilungskurven

Mit den durch die Einwaagen gegebenen Konzentrationen C_0 ergeben sich bei formaler Auswertung der Abb. 2 bis 5 und 7 bis 14 für den Stabanfang nach (2) bzw. (3) die Verteilungskoeffizienten k von Abb. 15. Die Löslichkeitsgrenze liegt allgemein bei $L > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Nur bei Mg wurde direkt der Grenzbereich von $3 \cdot 10^{19} < L < 7 \cdot 10^{19}$ gefunden. Da bei Ca die Frage offen ist, ob nicht durch oxydische Deckschichten nur eine scheinbare Unlöslichkeit hervorgerufen ist, lassen sich dafür keine Angaben machen.


 Abb. 15. Verteilungskoeffizient k in Abhängigkeit von der Fremdstoffeinwaage.

In Abb. 15 sind die k -Werte in Abhängigkeit von der Einwaage aufgetragen. Allen Elementen gemeinsam ist der Anstieg zu kleineren Einwaagen. Nun ist nach Abb. 16 der Wert des Verteilungskoeffizienten exakt definiert durch die Tangenten an den Solidus- und Liquiduskurven des Zustandsdiagramms bei verschwindender Konzentration. Da diese Kur-

ven im allgemeinen mit wachsender Konzentration stärker auseinanderlaufen, sinkt damit entsprechend der formal aus (2) oder (3) gewonnene Verteilungskoeffizient, der hier vielleicht besser als „praktischer“ Verteilungskoeffizient k im Gegensatz zum „idealen“ Verteilungskoeffizienten k^* bezeichnet wird. k^* läßt sich durch Extrapolation von k auf verschwindende Konzentrationswerte erhalten. Dies gilt genau allerdings nur, wenn schon vorher ein konzentrationsunabhängiger Bereich erhalten wurde, wie z. B. bei Si und bei Cd. Jedoch werden auch die anderen Werte innerhalb einer für Halbleiteruntersuchungen noch engen Fehlergrenze liegen.

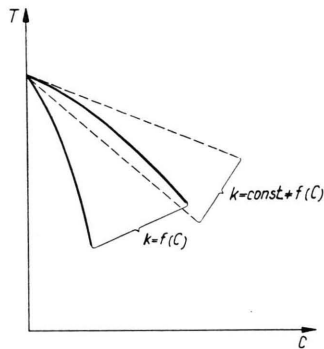


Abb. 16. Prinzipielle Darstellung des Zustandsdiagramms zur Definition des „idealen“ Verteilungskoeffizienten k^* .
 T = Schmelztemperatur, C = Mischungsverhältnis.

Die ebenfalls aufgetragenen, aus dem Zonenschmelzen mit einer Einwaage von 100 m⁰/o ermittelten k -Werte decken sich mit den Verteilungskoeffizienten für kleinere Konzentrationen. Dies ist damit zu erklären, daß die Ausgangskonzentrationen für das Zonenschmelzen schon abgesunken sind, so daß der „praktische“ Verteilungskoeffizient beim ersten Zonenzug schon größer ist als beim ersten einseitigen Erstarren und mit jedem Zug wächst. Die aufgetragenen Werte sind demnach als über einen größeren Konzentrationsbereich gemittelte Größen aufzufassen. In Abb. 15 fallen die Werte für Cd mit 3,3 m⁰/o und bei Zonenschmelzen sowie für Mg mit 3,3 m⁰/o etwas heraus. Die beiden Cd-Werte sind im Inversionsgebiet gewonnen, also einem Bereich, in dem die Meßunsicherheiten relativ groß sind, so daß ihnen ein geringeres Gewicht beizumessen ist. Bei Mg ist dem aus dem Zonenschmelzen erhaltenen Wert der Vorzug gegeben worden, einmal da wegen der relativ schlechten Löslichkeit dieses Elementes die Streuungen der Werte in Abb. 2 größer sind als bei der durch das Zonenschmelzen stärker homogenisierten in Abb. 14 auf-

getragenen Probe, zum zweiten, da der Verlauf in Abb. 15 sich dann dem mit den anderen Elementen erhaltenen anpaßt, was wiederum für die größere Wahrscheinlichkeit dieses Wertes spricht. Bei Selen ist ein, allerdings innerhalb der Genauigkeit der Methode liegender Abfall von k zwischen 17 und 3,3 m⁰/o verzeichnet. Um hier ebenso wie für Schwefel in diesem Bereich eine genaue Aussage zu haben, sind bei dem Zonenschmelzen die schon erwähnten Stäbe mit 3,3 m⁰/o und 20 Durchgängen eingefügt worden, denn die Bestimmung von k wird ja nach (3) um so genauer, je größer die Zahl der Durchgänge ist. Dies gilt allerdings nur für den Fall, daß $k \approx 1$ ist, weil sonst automatisch die oben erwähnte Mittelung erfolgt. Aus den Werten nach dem Zonenziehen ergibt sich eindeutig für S ein Verteilungskoeffizient von 1 und für Se ein solcher von 0,925. S ist also bei Konzentrationen von ca. 3,3 m⁰/o abwärts durch physikalische Reinigungsmethoden nicht aus dem InAs zu entfernen.

Pauschal läßt sich sagen, daß von den untersuchten Elementen die der Gruppe IVb die kleinsten und die der Gruppe VIb die größten Verteilungskoeffizienten besitzen, während diejenigen der Gruppe IIb mit Überschneidungen dazwischenliegen. Ein systematischer Gang innerhalb einer Gruppe ist dagegen nicht vorhanden. Es ergeben sich durch Extrapolation die Werte der „idealen“ Verteilungskoeffizienten k^* nach Tab. 1.

Element	Mg	Zn	Cd	Si	Ge	Sn	S	Se	Te
k^*	0,70	0,77	0,13	0,40	0,07	0,09	1,0	0,93	0,44

Tab. 1. Verteilungskoeffizienten k^* .

Eine Übereinstimmung der gemessenen Verteilungskurven mit den von PFANN angegebenen ist bei einer Reihe von Proben nur bis etwa zur Stabmitte ($g=0,5$) oder weniger vorhanden. Dies zeigt, daß an dem restlichen Stabende die gemachten Voraussetzungen nicht mehr zutreffen. Besonders die dritte Bedingung, die die Konzentrationsunabhängigkeit von k voraussetzt, ist ja in unserem Fall, wie wir gesehen haben, nicht erfüllt. Darauf werden wohl im wesentlichen die Abweichungen zurückzuführen sein.

IV. 3. Ionisierungsgrad

Wie schon erwähnt, lassen sich die Ionisierungsarbeiten von Störstellen sowie ihr Ionisierungsgrad aus Messungen der HALL-Koeffizienten oder der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen bestimmen. Bei höheren Temperaturen läßt sich aus einer Ab-

rundung des Verlaufes bei dem Übergang in den eigenleitenden Zustand auf schwer ionisierbare Niveaus schließen¹².

Die Messungen wurden zwischen ca. 60 und 1000° K durchgeführt. In allen Fällen und mit allen Elementen war bei 60° K schon eine vollständige Ionisierung erreicht. Die Werte für die Ablösearbeiten sind sehr gering, auf jeden Fall unter $kT_{60\text{ K}} = 0,005\text{ eV}$. Auch zusätzliche hochliegende Niveaus konnten nicht gefunden werden. Wir stellen

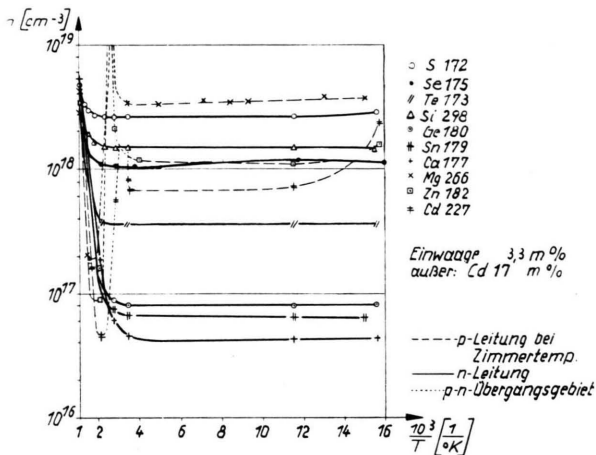


Abb. 17. Störstellenkonzentration n als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.

fest, daß bei der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten in allen Fällen der Ionisierungsgrad 1 erreicht war und daher zu recht mit den Einwaagen als Ausgangskonzentration gerechnet worden ist. Da

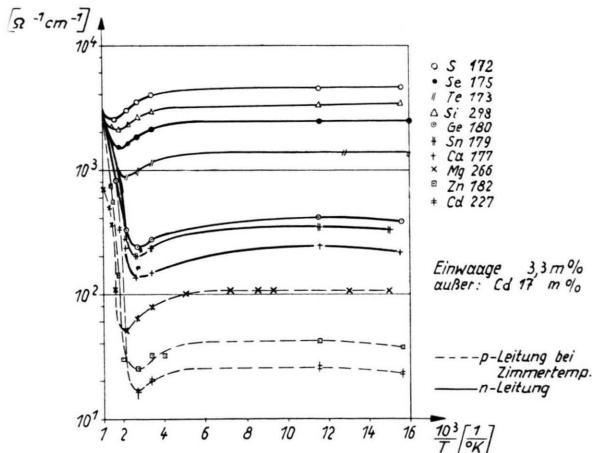


Abb. 18. Spezifische Leitfähigkeit σ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.

die Ergebnisse der hierzu durchgeführten Messungen im Prinzip alle gleichlaufen und mit denen von FOLBERTH, MADELUNG und WEISS⁴ übereinstimmen, ist in den Abb. 17 und 18 nur eine Auswahl von ihnen wiedergegeben. Eine Bekräftigung der obigen Aussage wurde für Schwefel auf chemisch analytischem Wege erhalten. Zum Beispiel ist in einem Stab mit 100 m% S-Einwaage bei einer Übereinstimmung auf 3% die elektrisch gemessene Konzentration (s. Abb. 11) wiedergefunden worden. Daraus ergibt sich auch auf diesem Wege der Ionisierungsgrad 1.

IV. 4. Beweglichkeiten

Aus den HALL-Effekts- und Leitfähigkeitsmessungen ist in dem gesamten betrachteten Konzentrationsbereich für eine große Zahl von Meßpunkten aus (9) die Beweglichkeit bestimmt worden. Es besteht nach Abb. 19 für alle n-dotierenden Elemente eine eindeutige Relation zwischen Konzentration und Beweglichkeit unabhängig von dem zugefügten Element. Dies bestätigt noch einmal die allerdings als selbstverständlich vorausgesetzte Tatsache, daß alle diese Elemente einfach ionisiert vorliegen. Zum

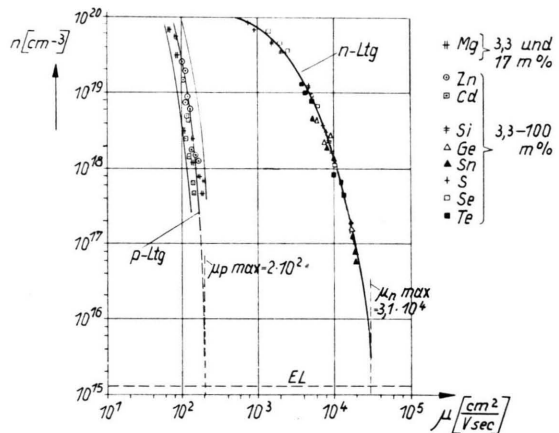


Abb. 19. Zusammenhang zwischen HALL-Beweglichkeit μ und Störstellenkonzentration n für p- und n-leitendes InAs bei Dotierung mit verschiedenen Zusätzen.

anderen ergibt sich aus dem dargestellten Verlauf, daß die Beweglichkeit nur durch die Konzentration beeinflusst wird, also eine überwiegende Störstellenstreuung vorliegt. Erst bei einer Konzentration, die etwa der Eigenleitungskonzentration bei Zimmertemperatur entsprechen wird, scheint ein konzentrationsunabhängiger Beweglichkeitsverlauf und damit die reine thermische Gitterstreuung vorzuliegen.

¹² W. C. DUNLAP jr., Phys. Rev. **96**, 40 [1954].

Danach ergibt sich in Übereinstimmung mit FOLBERTH, MADELUNG und WEISS⁴ ebenfalls die von diesen Autoren durch andere Überlegungen ermittelte maximale Elektronenbeweglichkeit bei Zimmertemperatur zu etwa $3,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$.

Für die p-Leitung verursachenden Elemente ist der Streubereich größer. Trotzdem läßt sich auf eine maximale Beweglichkeit von etwa $2 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ bei der Eigenleitungskonzentration schließen.

Eine Übereinstimmung mit der Formel von CONWELL und WEISSKOPF¹³, nach der die Beweglichkeit bei Streuung an ionisierten Störstellen der Zahl der Streuzentren umgekehrt proportional ist, liegt in dem gesamten Bereich nicht vor.

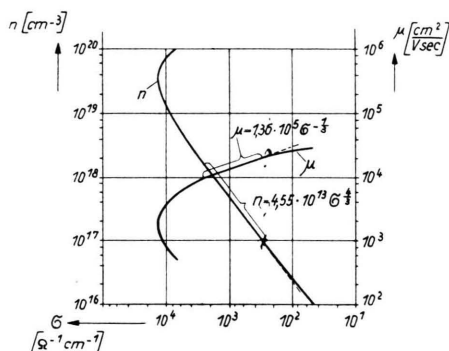


Abb. 20. Zusammenhang von Störstellenkonzentration n und HALL-Beweglichkeit μ mit der spezifischen Leitfähigkeit σ für n-leitendes InAs.

¹³ E. M. CONWELL u. V. F. WEISSKOPF, Phys. Rev. 77, 388 [1950].

In Abb. 20 ist der Zusammenhang $\mu_n(n)$ nach (9) noch einmal umgezeichnet, um die Beziehung $n(\sigma)$ und $\mu(\sigma)$ darzustellen. Man sieht deutlich, wie sich bei Konzentrationen unter 10^{17} cm^{-3} schon ein Abweichen von dem im doppelt logarithmischen Maßstabe geradlinigen Verlauf bemerkbar macht. Die Konzentration strebt zu einem linearen Zusammenhang mit der Leitfähigkeit und die Beweglichkeit zu einem leitfähigkeitsunabhängigen Bereich. Es läßt sich hier besser als bei dem $n(\mu)$ -Zusammenhang der Abb. 19 der Übergang zur thermischen Gitterstreuung erkennen, der bei Konzentrationen unter 10^{17} cm^{-3} zu beginnen und etwa bei der Eigenleitungskonzentration vollständig vollzogen zu sein scheint. Auffallend ist in Abb. 20 das Leitfähigkeitsmaximum bei $\sigma_{\max} = 1,25 \cdot 10^4 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, das bei einer Konzentration von etwa $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ erreicht ist. Bis zu diesem Wert fällt die Beweglichkeit mit steigender Konzentration schwächer ab. Bei höheren Konzentrationen ist der Beweglichkeitsabfall so stark, daß die Leitfähigkeitserhöhung durch steigende Konzentration überkompensiert wird. Es ist also prinzipiell nicht möglich, den Leitfähigkeitswert σ_{\max} zu überschreiten.

Den Herren Professor HANLE und Professor WELKER fühle ich mich zu Dank verpflichtet für das Interesse, das sie der Arbeit jederzeit entgegenbrachten, den Herren Dr. PFAFFENBERGER und Dipl.-Ing. NITSCHKE außerdem für die energische Unterstützung, die sie ihr von Anfang an angedeihen ließen.

Die Diffusion von Fremdstoffen in Indiumarsenid*

Von E. SCHILLMANN

Aus dem Schaltwerk der Siemens-Schuckertwerke A.G., Berlin-Siemensstadt
(Z. Naturforsch. 11 a, 472—477 [1956] ; eingegangen am 11. Mai 1956)

Herrn Professor TRENDLENBURG zum 60. Geburtstag gewidmet

Es werden die Diffusionskoeffizienten von Mg, Zn, Cd, Ge, Sn, S, Se und Te im Indiumarsenid in einem Temperaturbereich von etwa 600 bis 900°C bestimmt. Dabei sind die Diffusionswege von Donatoren in p-leitendem und von Akzeptoren in n-leitendem Ausgangsmaterial über die Lokalisierung von p-n-Übergängen mit Hilfe der Thermokraft ermittelt worden. Die Aktivierungsenergien der Diffusion liegen für die Substituenten des As (Ausnahme: Te) bei 2,2 eV und für die des In bei 1,17 eV, sämtliche Diffusionskoeffizienten bei 900°C zwischen 10^{-8} und $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

1. Problemstellung

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in Festkörpern kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Allen gemeinsam ist das Grundprinzip, daß die Substanz, deren Diffusionseigenschaften bestimmt

werden sollen (Störsubstanz), für eine gewählte Zeit bei einer gewählten Temperatur in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustande in Kontakt mit der Substanz, in der die Diffusionsgrößen bestimmt werden

* Gekürzter Auszug aus einer bei der JUSTUS-LIEBIG-Hochschule, Gießen, eingereichten Dissertation (1956).