

large amounts of man-made HT recently released into the atmosphere (Fig. 1). Only when this man-made HT is distributed homogeneously in the atmosphere will such measurements become feasible again. As this, obviously, was not the case during 1956 (see Fig. 1 and Fig. 2) we do not consider it to be appropriate to use the results obtained on the samples collected at Hamburg and Nürnberg (Germany) for the calculation suggested above.

The results as presented in Fig. 4 clearly demonstrate that whatever the exact value of the ratio $(D/H)_0$ is, the deuterium content of "mean atmospheric hydrogen" is at least as high as, if not higher than that of water from all major sources. However, all processes which are known to produce substantial quantities of hydrogen (see above) tend to deplete the hydrogen in deuterium rather than enrich it, the degree of depletion depending on the temperature at which the production takes place. Hence, the conclusion seems to be inevitable that some kinetic effect must be responsible for the

high deuterium concentration of "mean atmospheric hydrogen." It has been suggested before⁵ that the preferential escape of protium from the exosphere into space will cause such an enrichment of deuterium. Whether or not this is sufficient to explain the experimental result will depend on the relative contributions of the various hydrogen producing processes to the total production rate, about which apparently very little is known. Certainly, more experimental work on this subject is required.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the kindness of the Linde Air Products Company, U.S.A., and of the Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Abtlg. Gasverflüssigung, Germany, in furnishing the samples for this research. We also wish to thank Dr. H. CRAIG for independently determining the D/H-ratio in five of our samples.

The experiments were partly supported by the Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft.

Über die Diffusion in Germaniumkristallen, die eine Korngrenze enthalten

Von F. KARSTENSEN *

Aus dem Zentrallaboratorium der Allgemeinen Deutschen Philips Industrie GmbH, Hamburg
(Z. Naturforschg. 14 a, 1031—1039 [1959]; eingegangen am 27. Juli 1959)

Die Diffusion von Donatoren und Akzeptoren längs Kleinwinkelkorngrenzen in Germanium wurde untersucht, indem die Wanderung eines p-n-Überganges, der eine Linie gleicher Konzentration markiert, verfolgt wurde.

Eine schnellere Diffusion in der Korngrenze gegenüber derjenigen im Volumen wurde gefunden, falls die Dislokationsröhren (Dislocation-pipes), die die Korngrenze aufbauen, in Richtung der Diffusion liegen. Liegen die Röhren senkrecht zur Diffusionsrichtung, so findet keine bevorzugte Diffusion statt.

In Korngrenzen mit Dislokationsröhren in Richtung der Diffusion wurde die Diffusion von As und Sb für verschiedene Zeiten und Temperaturen untersucht. Es zeigte sich, daß sich der Vorgang nicht mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten der Korngrenze beschreiben läßt.

Eine grobe Auswertung der Messungen nach den Formeln von WHIPPLE ergibt, daß der Diffusionskoeffizient in der Korngrenze 10^5 – 10^6 -mal größer ist als im Volumen, wobei die Annahme gemacht wird, daß der Durchmesser der Dislokationsröhren etwa sechs Gitterkonstanten ist.

Über die Diffusion in Korngrenzen sind in den letzten Jahren eine Reihe von Veröffentlichungen erschienen^{1–5}. Bei diesen Untersuchungen wurde im allgemeinen für den diffundierenden Stoff ein radioaktives Material verwendet, dessen Vorrücken gemessen wurde. Man findet, daß die Diffusion längs der Korngrenze schneller verläuft als im ungestörten Material, und zwar um so schneller, je größer der Winkel zwischen den Orientierungen der beiden Kristallite ist, die die Korngrenze bilden.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Diffu-

sion von As, Sb, P, In und Ga in Germanium längs Korngrenzen, wobei das Vorrücken des diffundierenden Stoffes durch die Wanderung eines p-n-Überganges verfolgt wird.

* Gekürzte Kieler Dissertation 1959.

¹ R. E. HOFFMAN u. D. J. TURNBULL, J. Appl. Phys. **22** (5), 634 [1951].

² R. E. HOFFMAN u. D. J. TURNBULL, Acta Met. **2**, 419 [1954].

³ R. E. HOFFMAN, Acta Met. **4**, 97 [1956].

⁴ M. R. ACHTER u. R. J. SMOLUCHOWSKI, J. Appl. Phys. **10**, 1260 [1951].

⁵ A. D. LE CLAIRE, Prog. in Metal Phys. **4**, 263 [1953].



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.

1. Messung der Diffusionskonstanten durch Wanderung eines p-n-Überganges

Die Wanderung eines p-n-Überganges⁶ durch Diffusion kann durch Abtasten mit Sonden verfolgt werden⁷. Wegen des sehr kleinen Effektes in der Nähe der Korngrenze ist dieses Verfahren für unsere Untersuchungen nicht sehr geeignet. Durch eine Kapazitätsmessung des p-n-Überganges läßt sich ebenfalls die Diffusion messen⁸. Auch dieses Verfahren ist für die Messung der Korngrenzendiffusion nicht brauchbar.

Die Germaniumkristalle werden (nach CZOCHRALSKI) aus dem Tiegel gezogen. Dem flüssigen Germanium wird ein Akzeptor zugefügt. Seine Konzentration C_p über die Länge des Kristalls ist im wesentlichen konstant (Abb. 1 a, y ist eine Koordinate in Richtung der Kristallachse). Wenn der Kristall die Länge l_1 erreicht hat, wird der Schmelze ein Donator zugefügt, so daß für $y \geq l_1$ die Donatorkonzentration im Kristall $2C_n$ ist⁹. Die strichpunktierte Linie in Abb. 1 a zeigt, wie sich der so bei l_1 entstandene p-n-Übergang durch Diffusion des Donators von l_1 nach l_2 verschiebt.

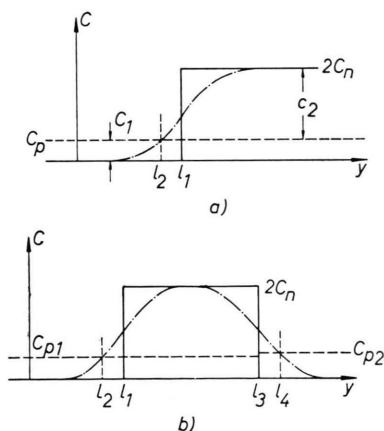


Abb. 1. Wanderung eines p-n-Überganges durch Diffusion.

Die Konzentrationen C_p und $2C_n$ lassen sich einfach durch die Messung des elektrischen Widerstandes bestimmen. Der Zusammenhang von C_p , C_n und dem Widerstand ist empirisch gegeben. Da sich Donatoren und Akzeptoren kompensieren, liefert die Widerstandsmessung die Konzentrationen C_1 und C_2

(Abb. 1 a), aus denen man C_p und C_n berechnen kann. Die beschriebenen Effekte treten bei sehr kleinen Konzentrationen auf. Bei unseren Versuchen waren $C_p \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $C_n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Um Oberflächeneffekte auszuschließen, ist es notwendig, vor jeder Messung der Lageänderung des p-n-Überganges die Oberfläche einige hundertstel Millimeter abzuschleifen und abzuätzen. Deshalb ist es nicht möglich, eine Marke anzubringen, von der aus die Wanderung des Überganges gemessen werden kann. Ein einfacher Ausweg besteht darin, den Kristall, nachdem er die Länge l_3 erreicht hat, aus der Schmelze zu ziehen und ihn dann aus einer neuen Schmelze, die eine der Dotierung C_{p2} entsprechende Menge von Akzeptoren enthält, weiterzuzüchten, vgl. Abb. 1 b. Man erhält so zwei p-n-Übergänge, deren Abstand sich durch die Diffusion vergrößert. Es ist nicht unbedingt notwendig, daß $C_{p2} = C_{p1}$ ist, da Akzeptoren wesentlich langsamer diffundieren als Donatoren.

Der p-n-Übergang läßt sich durch Verkupferung sichtbar machen¹⁰. Der Kristall wird sehr sorgfältig in CP4 (CP4 ist eine Mischung von Fluß-, Salpeter- und Essigsäure und Brom) geätzt und anschließend, ohne an die Luft zu kommen, in sehr reinem bidestilliertem Wasser gespült. Der Ätzprozeß ist kritisch. Eine geringe Unreinheit der Ge-Oberfläche verhindert einwandfreie Konturen. Dann wird auf die Gegend, in der der p-n-Übergang liegt, ein Tropfen Kupfersulfatlösung gebracht und sofort darauf an den Übergang eine Spannung in Sperrrichtung gelegt. Das Kupfer schlägt sich auf dem p-leitenden Gebiet mit einer zum n-Gebiet scharfen Kante nieder. Es erwies sich als notwendig, unter dem Mikroskop zu verkupfern, um die Schicht laufend kontrollieren zu können. Falls nämlich zu lange verkupfert wird, beginnt, nachdem eine gewisse Schichtdicke erreicht ist, die scharfe Kante in Richtung auf das n-Gebiet zu wandern.

Die Stromstärke beim Verkupfern ist sehr kritisch und für jedes Stück verschieden. Leider ist nach einer mißlungenen Verkupferung die Oberfläche regelmäßig so verunreinigt, daß sie neu geschliffen und geätzt werden muß. Ätzen allein genügt nicht, da nicht alle Rückstände angegriffen werden. Dabei werden etwa 0,05–0,1 mm abgetragen. Ist der p-n-

⁶ Zum Beispiel EBERHARD SPENKE, Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin 1956.

⁷ C. S. FULLER, Phys. Rev. **86**, 136 [1952].

⁸ W. BÖSENBERG, Z. Naturforsch. **10 a**, 285 [1955].

⁹ Durch eine geeignete Ziehetechnik (Zurückschmelzen) läßt sich erreichen, daß die Konzentration C_n innerhalb eines sehr kleinen Bereiches von einigen μ ansteigt.

¹⁰ P. R. CAMP, J. Appl. Phys. **25** (4), 459 [1954].

Übergang nicht ganz eben, so führt das zu Fehlern in der Abstandsmessung. Besonders wenn man nach verschiedenen Zeiten an ein und demselben Stück messen will, kann die Dicke der abgetragenen Schicht sehr stören. In diesem Fall wird man sich mit einer weniger gelungenen Verkupferung begnügen müssen.

Es bleibt zu zeigen, daß die Kante der Kupferschicht tatsächlich am p-n-Übergang liegt. Wegen der endlichen Dicke der Raumladungsschicht¹¹, die sich

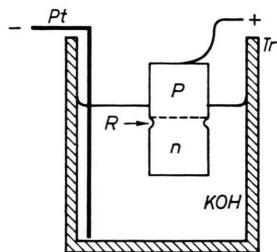


Abb. 2. Das elektrolytische Ätzverfahren.

um den p-n-Übergang bildet, wäre es denkbar, daß die Kante an irgendeiner Stelle der Raumladungsschicht liegt, was zu Meßfehlern führen könnte. Bei unseren Versuchen war die Breite der Raumladungsschicht während des Verkupferns 1 bis 3 μ . Zur Kontrolle wurde deshalb der p-n-Übergang an einigen Proben auch durch das ganz anders wirkende elektrolytische Ätzverfahren markiert. Die Anordnung ist in Abb. 2 skizziert.

In 30-proz. KOH-Lösung im Trog Tr wird ein Germaniumkristall getaucht. Eine Platinelektrode Pt hängt in der Lösung, der andere Pol ist an das p-Gebiet des Kristalls angeschlossen. Die Polung ist entsprechend der Abb. 2. An der Stelle, an der im n-Gebiet die aus dem p-Gebiet kommenden Löcher die Oberfläche des Kristalls erreichen, wird Material abgetragen. Es entsteht eine Rinne R. Durch Verkupferung elektrolytisch geätzter Kristalle konnte gezeigt werden, daß Verkupferung und Ätzen bis auf Bruchteile von μ die gleiche Linie markieren, obwohl es sich um stark ausdiffundierte Übergänge mit entsprechend breiter Raumladungsschicht handelte. Das elektrolytische Ätzen ist nicht geeignet, unsere Diffusionsfiguren sichtbar zu machen, da die Spitzen, Abb. 4–6, auf die es ankommt, schlecht markiert werden. Kurzes Ätzen ergibt eine nur

schwach sichtbare Rinne, von der Mikrophotos nur schwer zu erhalten sind. Bei längerem Ätzen wird das n-Gebiet in der Spitze nur noch wenig mehr abgetragen.

2. Die Herstellung von Kristallen mit einer Korngrenze und erste Ergebnisse¹²

Um Kristalle herzustellen, die eine Korngrenze mit vorgegebener Orientierung enthalten, werden zwei Kristallkeime verwendet. Sie werden mit der gewünschten Orientierung an einem Keimhalter befestigt. Die daran aus der Schmelze gezogenen Kristalle wachsen zusammen, und die Grenzfläche der beiden so entstandenen Kristallite bildet die Korngrenze.

Für Zinn und Blei wird diese Methode von CHALMERS¹³, für Kleinwinkelkorngrenzen in Germanium von MATARÉ und WEGENER¹⁴ beschrieben.

Es wurden Korngrenzen mit Orientierungen entsprechend Abb. 3 a und 3 b hergestellt. Damit die einzelnen Versetzungslinien voneinander getrennt verlaufen, wurde ein kleiner Winkel gewählt ($\alpha = 10^\circ$). Ist nämlich b die Gitterkonstante eines einfachen kubischen Gitters, so ist der Abstand h der Versetzungen voneinander¹⁵: $h = b/\tan \alpha$. Verlangt man, daß die Korngrenze aus voneinander isolierten Versetzungen aufgebaut sein soll, so muß h mindestens einige Gitterkonstanten groß sein, z. B. $h = 3b$ oder größer, d. h. daß α kleiner als 20° sein muß.

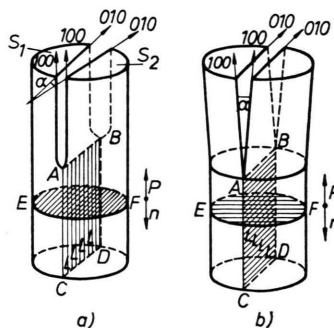


Abb. 3. Die Orientierung der Kristallkeime. s_1, s_2 sind die Keime; α ist der Winkel der Korngrenze ABCD; E–F ist der p-n-Übergang; L sind die Dislokationslinien. Im Fall a haben die beiden Kristallhälften den in Ziehrichtung liegenden $\langle 100 \rangle$ -Vektor gemeinsam. Die entsprechenden anderen Vektoren schließen den Winkel α ein. Die durch die Korngrenze definierte Ebene ABCD enthält den $\langle 100 \rangle$ -Vektor und halbiert den Winkel zwischen den beiden $\langle 010 \rangle$ -Vektoren. In diesem Fall ordnen sich die Gitterfehlstellen zu Linien L (Dislocationpipes) an, die parallel zur Ziehrichtung verlaufen. Sie stehen also auf dem p-n-Übergang EF senkrecht. Im Falle b haben die Keime den zur Ziehrichtung senkrechten Vektor $\langle 010 \rangle$ gemeinsam. Die entstehenden Dislokationslinien L sind senkrecht zur Ziehrichtung.

¹¹ Vgl. z. B. W. BÖSENBERG, l. c. ⁸.

¹² Der Inhalt dieses Abschnittes ist teilweise enthalten in: F. KARSTENSEN, J. Electr. Contr. 3, (3), 305 [1957].

¹³ B. CHALMERS, Proc. Roy. Soc., Lond. A 196, 64 [1949].

¹⁴ H. F. MATARÉ u. H. A. R. WEGENER, Z. Phys. 148, 631 [1957].

¹⁵ W. T. READ, JR., Dislocations in Crystals, McGraw-Hill Book Company, New York, Toronto, London 1953, p. 157.

Das Material, dessen Korngrenzendiffusion untersucht werden soll, befindet sich unterhalb EF. Handelt es sich dabei um Donatoren, so ist dies Gebiet n-leitend wie in Abb. 3 angegeben. Die Donatoren diffundieren nach oben, auf AB zu.

Die Kristalle wurden vom Keim getrennt und dann 117 Stunden lang bei 850 °C in einer Schutzgasatmosphäre ($H_2 + N_2$) gehalten. Danach wurden sie halbiert (die Schnittebene war senkrecht zum p-n-Übergang und senkrecht zur Korngrenze), die Oberflächen der Schnittebene geschliffen, geätzt und der p-n-Übergang durch Verkupferung sichtbar gemacht.

Im Falle einer schnelleren Diffusion längs der Korngrenze AB sollte am Schnittpunkt des Überganges j-j (Abb. 4–6 *) mit der Korngrenze eine Spitze auf AB (Abb. 3) zuweisen. Dies ist bei der Orientierung a (Abb. 3 a und Abb. 4 und 6) der Fall, jedoch nicht bei der Orientierung b (Abb. 3 b, Abb. 5). (Mit der Orientierung a wurden untersucht: je ein Kristall mit P, As, Sb sowie Al, Ga und In. Mit der Orientierung b: je zwei Kristalle mit As und Sb, einer mit Al.)

Hieraus können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Es gibt eine Diffusion längs einer Korngrenze, die schneller als die gewöhnliche Volumendiffusion verläuft, falls die Dislokationslinien parallel zur Diffusionsrichtung sind. Es gibt keine wesentlich schnellere Diffusion, falls die Dislokationslinien senkrecht zur Diffusionsrichtung stehen¹⁶.

2. Die Materialeigenschaft, auf der die schnellere Diffusion beruht, beschränkt sich auf ein Gebiet, das von der einzelnen Dislokationslinie weniger als drei Gitterkonstanten entfernt ist, weil der Winkel α bei den Versuchen 10° war, also der Abstand der Dislokationslinien 5,7 Gitterkonstanten ist. Hätten die Gebiete um die einzelnen Dislokationslinien einen wesentlich größeren Durchmesser als 6 Gitterkonstanten, so würden sie sich überlappen. Dann wäre die Abhängigkeit des Effektes von der Richtung der Linien nicht recht verständlich. Es konnte gezeigt werden, daß es bei unseren Kristallen in der Nähe der Korngrenze auf einer $\langle 111 \rangle$ -Fläche keine Häufung von Ätzgruben (also von Versetzungen) gab.

3. Die mathematische Beschreibung der Korngrenzendiffusion

Eine Näherungslösung der Diffusionsgleichung für die Randbedingungen, die zur Diffusion längs

einer Korngrenze gehören, wurde von FISHER¹⁷ berechnet. Die Gültigkeit dieser Lösung wird von WHIPPLE¹⁸ bezweifelt, der eine exakte Lösung angibt. Er macht die Annahmen:

1. Der Raum $|x| > a, y > 0$ enthält ein Material mit der Diffusionskonstanten D .
2. In dem Streifen $|x| < a, y > 0$ ist die Diffusionskonstante gleich D' . 2 a entspricht der effektiven Breite der Korngrenze.
3. Es soll $D' \gg D$ sein (z. B. $D' = 100 D$).
4. Zur Zeit $t = 0$ ist die Konzentration $C = 0$ für $y > 0$. Für alle $t \geq 0$ ist $C = 1$ für $y = 0$.
5. Bei $x = \pm a$ ist die Konzentration stetig.

Für diese Randbedingungen lautet die Lösung der Diffusionsgleichungen

$$D' \Delta C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{für } |x| \leq a$$

und

$$D \Delta C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{für } |x| > a$$

in den dimensionslosen Variablen

$$\Delta = \frac{D'}{D}; \quad \xi = \frac{x-a}{\sqrt{D t}}; \quad \eta = \frac{y}{\sqrt{D t}} \quad \text{und } \beta = \left(\frac{D'}{D} - 1 \right) \frac{a}{\sqrt{D t}}$$

im Raum $|x| > a$:

$$C = \operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} + \frac{\eta}{2 \sqrt{\pi}} \int_1^{\frac{D'}{D}} \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \exp \left(- \frac{\eta^2}{4 \sigma} \right) \operatorname{erfc} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}} \left(\frac{\sigma-1}{\beta} - \xi \right). \quad (1)$$

WHIPPLE errechnete hieraus die numerischen Werte für $\beta = 0,1; 1,0; 10$ für die Konzentration $C = 0,8; 0,6; 0,4; 0,2$. Da bei uns die Verhältnisse $C = C_n/C_p$ bzw. C_p/C_n wesentlich kleiner waren, wurden die Werte auch für kleinere C (mit der Annahme $D' \gg D$) berechnet¹⁹. Für $\beta = 5$ und $\beta = 1$ sind die Ergebnisse in Abb. 7 wiedergegeben.

Als wesentliches Charakteristikum der Lösung ist die Zeitabhängigkeit merkwürdig. β ist nach seiner Definition im wesentlichen proportional zu $1/\sqrt{t}$. In der zeitlichen Reihenfolge kommt also $\beta = 5$ vor $\beta = 1$. Mit der Zeit wird die Spitze stumpfer.

* Abb. 4 bis 6 und Abb. 10 auf Tafel S. 1038 a.

¹⁶ Ähnliche Ergebnisse finden: B. OKKERSE, T. J. TIEDEMA u. W. G. BURGERS, Acta Met. **3**, (3), 1 [1955], für die Selbstdiffusion von Blei; R. E. HOFFMAN u. D. J. TURNBULL für die Selbstdiffusion von Silber.

¹⁷ J. C. FISHER, J. Appl. Phys. **22** (1) [1951].

¹⁸ R. T. P. WHIPPLE, Phil. Mag. **45**, 1225 [1954].

¹⁹ Die Werte wurden nach der Formel (1) und nicht nach einer von WHIPPLE in der genannten Arbeit gegebenen Näherung von 1 berechnet, da die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Näherung nur schlecht erfüllt sind.

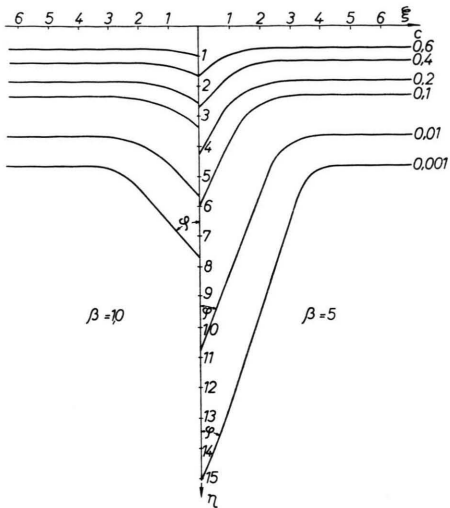


Abb. 7. Die berechneten Diffusionsfiguren für die Parameterwerte $\beta=5$ und $\beta=1$.

Kurven wie die der Abb. 7 eignen sich nicht, um experimentelle Ergebnisse bequem auszuwerten, da Zwischenwerte von β schlecht interpoliert werden können.

Deshalb wurde der Winkel φ (Abb. 7) als Funktion von β aufgetragen²⁰ (Abb. 8).

Ebenso bequem wie φ kann man die Länge η_2 der Spitze messen. Der Zusammenhang zwischen β und η_2 ist in Abb. 9 dargestellt.

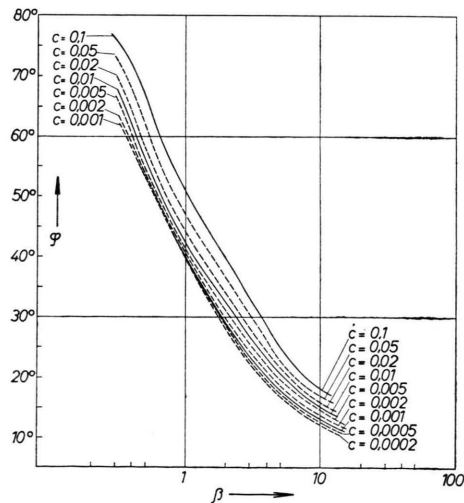


Abb. 8. Der Winkel φ als Funktion der Parameter C und β .

Bei allen Diffusionsfiguren wurden φ und die wirkliche Spitzenhöhe $y_2 = \eta_2 \sqrt{D t}$ gemessen. Die Dauer t der Diffusion ist bekannt.

Aus φ erhält man β , nach Abb. 8 und aus Abb. 9 η_2 für dieses β . Aus $y_2/\eta_2 = \sqrt{D t}$ errechnet man D und aus $\beta = \frac{a D'}{D} \cdot \frac{1}{\sqrt{D t}}$ folgt $a D'$. Aus der Diffusionsfigur sind durch Messung der Form (Winkel φ) und der Größe (Spitzenhöhe y_2) die beiden Größen $a D'$ und D gleichzeitig zu entnehmen. Die so ermittelten Werte für D weichen erheblich von den in der Literatur angegebenen Werten ab. Am größten ist die Abweichung bei Phosphor. Bei unserer Auswertung ergibt sich

$$a D'/D = 5 \cdot 10^{-4}, \quad D = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec},$$

andere Autoren messen für die Diffusion von P in Ge bei 850 °C $D = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ^{21, 22}.

Durch weitere Experimente sollte zunächst dieser erhebliche Unterschied der Werte von D geklärt werden.

Um die Diffusionskonstante D an demselben Stück, an dem die Korngrenzendiffusion gemessen werden soll, unabhängig davon messen zu können, wurden – wie oben erwähnt – Bikristalle mit 2 p-n-Übergängen hergestellt. Aus der Vergrößerung des Abstandes der beiden p-n-Übergänge läßt sich

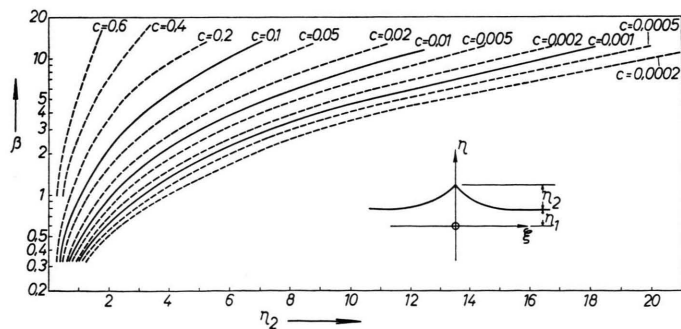


Abb. 9. β als Funktion von C und η_2 .

²⁰ Die Kurvensysteme Abb. 8 und 9 wurden graphisch für Zwischenwerte von β interpoliert. φ ist der halbe Winkel zwischen den Flanken der Spitze, nicht der Winkel bei $\xi=0$, der davon möglicherweise abweicht.

²¹ Vgl. den Übersichtsartikel von B. I. BOLTAJS, Sov. Phys.-Techn. Phys. 1 (2), 443 [1956].

²² Außerdem weicht die in unseren Versuchen markierte

Linie gleicher Konzentration wesentlich von den theoretischen ab. Besonders auffällig ist dies in Abb. 6. Alle theoretischen Kurven laufen spitz zu, während hier die Spitze abgerundet erscheint, und zwar in einer so großen Breite, daß es nicht mit der Anhebung des p-Niveaus in der Nähe der Korngrenze erklärt werden kann. Eine weniger deutliche Abrundung ist auf Abb. 4 erkennbar.

die Diffusionskonstante D bestimmen²³, ohne daß die Korngrenze hierbei eine Rolle spielt.

Diese Kristalle wurden halbiert. Die Schnittebene lag senkrecht zur Korngrenze und senkrecht zum p-n-Übergang. Gemessen wurde auf der Schnittebene. So konnten die beiden gleichartigen Hälften bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Es wurden Kristalle mit Korngrenzwinkeln von 11° und 2° hergestellt.

Die $\langle 100 \rangle$ -Achsen der beiden Keime (Abb. 3 a) waren nicht völlig parallel. Der von ihnen eingeschlossene Winkel α' , auf die Ebene senkrecht zur Korngrenze projiziert, war α_l (α_l entspricht also dem Winkel α von Abb. 3 b). α' auf die Ebene der Korngrenze projiziert sei α_s . α_l gibt Anlaß zu Dislokationslinien, wie sie in Abb. 3 b gezeichnet sind. α_s erzeugt Schraubenversetzungen in der Ebene der Korngrenze. Die genauen Winkel waren²⁴:

	α	α_s	α_l
Keim 1	$10^\circ 41'$	$15'$	$17'$
Keim 2	$2^\circ 4'$	$36'$	$24'$

Da α_s und α_l klein gegen α sind, kann man annehmen, daß die Konfiguration der Korngrenze nur durch den Winkel α bestimmt wird, der Stufenversetzungen zur Folge hat.

Bei der Messung der Diffusionskonstanten treten drei Fehlerquellen auf:

1. Die Konzentration der Akzeptoren erhöht sich während des Temperns. Im allgemeinen wird der Zuwachs an Akzeptoren unter 10^{15} cm^{-3} sein. Diese Erscheinung wird dem Kupfer zugeschrieben, das in Germanium bei Temperaturen über 600°C sehr schnell diffundiert²⁵, so daß man annehmen kann, daß das Kupfer in der Probe homogen verteilt ist. Bei den Messungen stört das Kupfer wenig, da man die Akzeptorkonzentration stets neu durch die einfache Widerstandsmessung bestimmen kann. Allerdings besteht die Möglichkeit, daß die Anwesenheit von Fremdstoffen die Diffusion beeinflusst. Solche Effekte sind bekannt; z. B. wird die Diffusion von Nickel in Eisen durch 0,004% Bor beeinflusst²⁶. Es wäre also möglich, daß die während der Versuche zunehmende Kupferkonzentration die Diffusionskoeffizienten verändert.

2. Die Grenzfläche des festen Germaniums gegen das flüssige Germanium ist im allgemeinen nicht eben. Bei unseren Kristallen waren stets beide Flächen im gleichen Sinne gekrümmt und konnten in Achsennähe gut durch Kugelflächen mit den Radien $R_{1,2}$, deren Mittel-

punkte beide auf der Kristallachse liegen, angenähert werden. Dann läßt sich durch eine einfache Rechnung die durch das Abtragen einer Schicht bewirkte rein geometrische Änderung des Abstandes der p-n-Übergänge berücksichtigen.

Um diese Korrektur klein zu halten, wird man eine mißlungene Verkupferung eher in Kauf nehmen, als durch wiederholtes Abschleifen die Korrektur mit ihrer Ungenauigkeit zu groß werden zu lassen.

3. Zur Zeit $t=0$ sei der Abstand der p-n-Übergänge gleich d_0 . d_0 kann jedoch nicht gemessen werden. Der p-n-Übergang mit unendlich steilem Anstieg der Donatorenkonzentration (Abb. 1) bleibt bei der Art der Herstellung notwendig eine gewisse Zeit auf Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunktes, so daß im fertigen Kristall der p-n-Übergang schon einige μ gegen die Anfangslage verschoben ist. Man könnte diese Schwierigkeit umgehen, indem man aus je zwei Zeiten die Diffusionskonstante berechnet. In der Praxis liegen die Zahlenwerte so, daß dieses Verfahren für kurze Diffusionsdauern sehr ungenau ist. Besser ist es, die Abstandsvergrößerung $d_1 - d_0$ abzuschätzen, wobei jetzt d_1 der Abstand ist, der nach der Herstellung des Kristalls gemessen wird. Aus Ziehgeschwindigkeit und Temperaturgradient im Kristall während des Ziehens und unter Benutzung von Werten der Diffusionskonstanten D aus der Literatur läßt sich $d_1 - d_0$ berechnen²³. Die Größenordnung von $d_1 - d_0$ ist 10μ , zum Vergleich dazu ist die Größenordnung der Abstandsänderung der p-n-Übergänge nach 230 Stunden etwa 240μ .

Die Ergebnisse der Messungen von D sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Meßfehler setzen sich zusammen aus:

- a) dem Fehler der Messung von d (etwa $\pm 2 \mu$, einschließlich Fehlerquelle 2);
- b) der Unsicherheit von $d_1 - d_0$, die zu $\pm 15\%$ angenommen wurde.

Unsere Werte von D stimmen jetzt gut mit den Werten der Literatur überein (vgl. Abb. 11). Die oben angegebenen Abweichungen kann man so erklären, daß die der Lösung von WHIPPLE zugrunde liegenden Annahmen nicht der Wirklichkeit entsprechen. Diese Erklärung wird durch die Entwicklung der Diffusionsfiguren bei wachsender Diffusionsdauer bestätigt.

Abb. 10 zeigt einige Diffusionsfiguren. Da jede Kristallhälfte zwei p-n-Übergänge hat, handelt es sich um insgesamt 96 Diffusionsfiguren. Alle zeigen den gleichen Ablauf wie die Abb. 10. Daher ist es wahrscheinlich, daß unsere Versuche einen gut reproduzierbaren Vorgang wiedergeben.

Entsprechend der WHIPPLESchen Lösung sollte die Spitze mit der Zeit stumpfer werden. Unsere Diffusionsfiguren zeigen das Gegenteil. Sie zeigen außerdem statt einer eigentlichen Spitze eine Abrundung.

²³ Vgl. hierzu: W. JOST, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York 1952; p. 20 ff.

²⁴ Die Winkel wurden von Ir. SCHOLTE, Nijmegen, mit einem RÖNTGEN-Goniometer gemessen. Ich möchte Herrn SCHOLTE für die Mühe der Messungen und Herrn Dr. EDLINGER,

Nijmegen, für die Bereitwilligkeit, hierfür die Geräte zur Verfügung zu stellen, meinen besonderen Dank sagen.

²⁵ F. C. FRANK u. D. J. TURNBULL, *Phys. Rev.* **104**, 617 [1956].

²⁶ Anonym, *Met. Prog.* **70**, 152 [1956].

Kristall Nr.	α	Dotierung	Zeit	D' (cm ² /sec)	Temperatur
I A	11°	As $2,2 \cdot 10^{17}$ cm ⁻³ $D = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$ cm ² /sec	1 h 7,75 h 36 h 84 h 154 h 227 h	$1,5 \cdot 10^{-9}$ $1,7 \cdot 10^{-8}$ $1,2 \cdot 10^{-7}$ $1,2 \cdot 10^{-6}$ $0,85 \cdot 10^{-6}$ $1,7 \cdot 10^{-6}$	850
B			2 h	$0,8 \cdot 10^{-6}$	
II A	2°	As $2,5 \cdot 10^{17}$ cm ⁻³ $D = (1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$ cm ² /sec	1 h 7,75 h 36 h 84 h 154 h 227 h	$1 \cdot 10^{-9}$ $1 \cdot 10^{-8}$ $6,5 \cdot 10^{-7}$ $1,4 \cdot 10^{-6}$ $2,4 \cdot 10^{-6}$ $8 \cdot 10^{-6}$	850
B			2 h	$6 \cdot 10^{-7}$	
V A	11°	As $7,2 \cdot 10^{16}$ cm ⁻³ $D = (3,7 \pm 1) \cdot 10^{-12}$ cm ² /sec	96 h 300 h	$6,5 \cdot 10^{-9}$ $2,2 \cdot 10^{-8}$	800
B		$D = (6,4 \pm 2) \cdot 10^{-11}$ cm ² /sec	10 h 40 h 120 h	$1,2 \cdot 10^{-7}$ $3 \cdot 10^{-7}$ $1,2 \cdot 10^{-5}$	
VI A	2°	As $2,3 \cdot 10^{17}$ cm ⁻³	96 h 300 h	$5 \cdot 10^{-8}$ $2,1 \cdot 10^{-7}$	800
B			10 h 40 h 120 h	$1,3 \cdot 10^{-6}$ $2,8 \cdot 10^{-6}$ $6 \cdot 10^{-5}$	
III A	11°	Sb $2 \cdot 10^{17}$ cm ⁻³ $D = (4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$ cm ² /sec	1 h 7,75 h 36 h 84 h 154 h 227 h	$3 \cdot 10^{-10}$ $4 \cdot 10^{-9}$ $2,3 \cdot 10^{-7}$ $8 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $1,3 \cdot 10^{-5}$	850
B			2 h	$2 \cdot 10^{-7}$	
IV A	2°	Sb $3,4 \cdot 10^{17}$ cm ⁻³ $D = (4,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}$ cm ² /sec	1 h 7,75 h 36 h 84 h 154 h 227 h	$8 \cdot 10^{-9}$ $7 \cdot 10^{-8}$ $1,2 \cdot 10^{-6}$ $2,4 \cdot 10^{-5}$ $2,6 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-5}$	850
B			2 h	$2 \cdot 10^{-6}$	
VII A	11°	Sb $1,1 \cdot 10^{17}$ cm ⁻³ $D = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-11}$ cm ² /sec	96 h 300 h	$4 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-6}$	800
B		$D = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ cm ² /sec	10 h 40 h 120 h	$2,5 \cdot 10^{-7}$ $6 \cdot 10^{-6}$ $7 \cdot 10^{-5}$	
VIII A	2°	Sb $7,2 \cdot 10^{16}$ cm ⁻³	96 h 300 h	$1 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-6}$	800
B		$D = (2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$ cm ² /sec	10 h 40 h 120 h	$3 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-4}$	
	10°	P As Sb Al Ga In	117 h	$6 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-6}$ $2,5 \cdot 10^{-9}$ $3 \cdot 10^{-9}$ $6 \cdot 10^{-9}$	850

Tab. 1.

Dieses bestätigt die Annahme, daß die Lösung von WHIPPLE nicht anwendbar ist²⁷.

Eine Auswertung der Diffusionsfiguren, um Werte für D' zu erhalten, ist demnach wegen der Ungültigkeit der WHIPPLEschen Lösung eigentlich nicht möglich. Um wenigstens zu einer groben Aussage über die Größe von aD' zu kommen, kann man die Annahme machen, daß der Zusammenhang zwischen β und φ genau wie im Falle $aD' = \text{const}$ sehr eng ist. Betrachtet man also φ als geeignetes Maß von aD' , so kann man die Diffusionsfiguren (ohne Rücksicht auf die Spitzengröße η_2) nach Abb. 8 auswerten. Allerdings erhält man so für jede Zeit ein anderes aD' . Es sei betont, daß die so erhaltenen Werte bestenfalls die Größenordnung von aD' angeben können.

In diesem Zusammenhang ist es keine Quelle neuer großer Fehler, einen Durchmesser der Dislokationsröhren, in denen die schnelle Diffusion stattfindet, anzunehmen. Der maximale Durchmesser ist 6 Gitterkonstanten (vgl. oben). Der effektive Durchmesser sei zu 6 Gitterkonstanten (5,65 Å in Ge) angenommen. Es entfallen auf 1 cm Länge der Korngrenze $\text{tg } \alpha/b$ Dislokationsröhren. Die effektive Fläche F der Korngrenze pro cm Länge (das ist die effektive Breite $2a$) ist also

$$F \approx 9 \cdot 5,65 \cdot 10^{-8} \pi \cdot \text{tg } \alpha$$

$$\text{oder} \quad a \approx 8 \cdot 10^{-7} \cdot \text{tg } \alpha \text{ (cm)}.$$

Da D für unsere Kristalle aus einer direkten Messung bekannt ist, erhält man aus φ mit Hilfe von

Abb. 8 unter Berücksichtigung des Wertes von a das in Tab. 1 angegebene D' .

Die in Abb. 11 eingetragenen Werte von D' sind geschätzte Mittelwerte. Bei weit auseinanderliegenden Meßwerten wurde das geometrische Mittel genommen. Daß die Temperaturabhängigkeit der D' von As und Sb durch eine Gerade gegeben ist, muß bei unserer Art der Auswertung als Zufall gewertet werden.

Die erste Spalte der Tab. 1 enthält die Bezeichnung des Kristalls; A und B sind die 2 Hälften des gleichen Kristalls. Die zweite Spalte enthält den Korngrenzwinkel α . Die dritte Spalte gibt den diffundierenden Stoff und seine Konzentration in Teilchen/cm³ an. Sie entspricht $2C_n$ in Abb. 1. C_p/C_n war in der Größenordnung 0,01 bis 0,1. Die Diffusionsdauer steht in Spalte 4, die gemessenen Werte von D' und die zugehörige Temperatur in den Spalten 5 und 6. Falls keine eigene Messung von D vorlag, wurden zur Berechnung von D' Werte der Literatur verwendet.

Aus Tab. 1 ersieht man, daß D' mit zunehmender Diffusionsdauer wächst und sich einem Grenzwert zu nähern scheint. (Deutlich erkennbar ist dies bei den Kristallen IA, IIA, IIIA und IVA.) In Abb. 11 sind diese (ungefähren) Sättigungswerte eingetragen.

Zur Erklärung der Experimente muß die Diffusionskonstante D' als Funktion anderer Variabler aufgefaßt werden.

Eine Abhängigkeit vom Ort auf der Korngrenze ist wegen der zu gleichen Zeiten großen Ähnlichkeit

²⁷ Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß auch bei Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunktes die Korn-

grendiffusion sehr groß gegen die Volumendiffusion ist (vgl. 10 a, b und 10 c).

Abb. 4–6. Die Bilder sind so angeordnet, daß das diffundierende Material von unten nach oben diffundiert. Die Kristalle wurden 117 Stunden lang bei 850 °C getempert, der Winkel α (Abb. 3) war $10^\circ \pm 1^\circ$. Die p- und n-Gebiete sind gekennzeichnet. Das p-Gebiet ist mit Kupfer bedeckt. Orientierung a und b bezieht sich auf Abb. 3 a und 3 b. — In Abb. 4 ist die Korngrenze mit AC und der p-n-Übergang mit j–j markiert. Die Korngrenze selbst ist wegen ihrer Konfiguration sehr wahrscheinlich p-leitend. Da sich das p-Gebiet mit Kupfer bedeckt, sieht man auch die Umgebung der Korngrenze verkupfert. Die Grenze der Verkupferung biegt also um und läuft die Korngrenze ein Stück entlang (deutlich sichtbar auf Abb. 4 bei U). Dieser Kupferstreifen kann manchmal sehr breit werden. Eine Erklärung hierfür ist schwer zu finden, möglicherweise ist der Feldverlauf in der Nähe der Korngrenze (sie erscheint durch die Ätzung als Rinne) verändert, so daß eine zu starke Verkupferung in diesem Gebiet auftritt. — Auf Abb. 5 ist der p-n-Übergang nicht geradlinig. Der Kristall enthielt außer der Korngrenze unbeabsichtigte lokale Störungen, die in ihrer nächsten Umgebung eine beschleunigte Diffusion bewirken (vgl. Abb. 4 bei S). Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß sich eine geringfügig bevorzugte Diffusion längs der Korngrenze hinter dem welligen p-n-Übergang verbirgt. Auch die drei anderen mit As und Sb dotierten Kristalle der Orientierung b zeigten einen welligen p-n-Übergang. Möglicherweise begünstigt die Anordnung der Keime nach Abb. 3 b das Auftreten thermischer Spannungen, die dann Versetzungen zur Folge haben können.

Abb. 10 a, a', b, b' stammen vom Kristall VII A (vgl. Tab. 1), ($\alpha = 11^\circ$, getempert bei 800 °C), c stammt von einem Übergang der anderen Hälfte des gleichen Kristalls VII B (getempert bei 910 °C). a zeigt einen p-n-Übergang, a' den zweiten am gleichen Kristall zur gleichen Zeit. Das Entsprechende gilt für b und b'. Unter dem Mikroskop lassen sich die Konturen des p-n-Überganges besser auffassen, als es die Abb. vermuten lassen. Zur Auswertung wurden die Winkel φ deshalb unter dem Mikroskop gemessen.

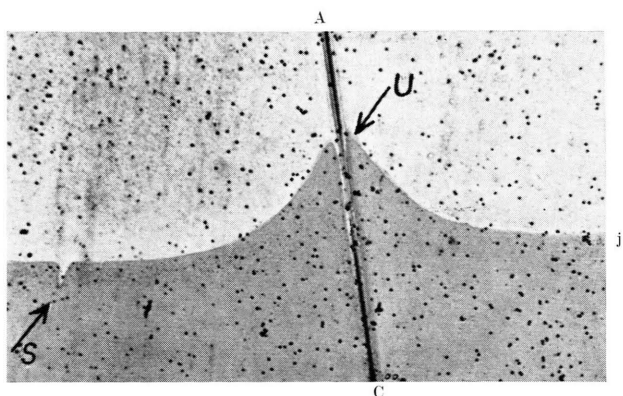


Abb. 4. *As.* Orientierung a; Vergrößerung 250-fach.

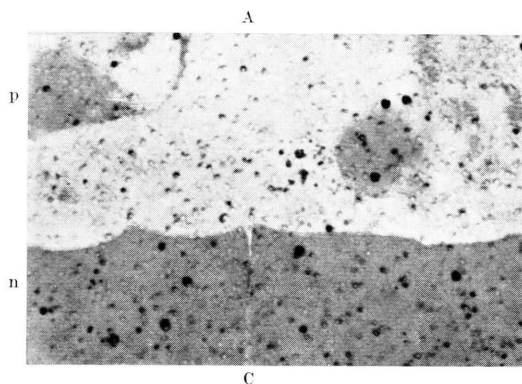


Abb. 5. *As.* Orientierung b; Vergrößerung 250-fach.

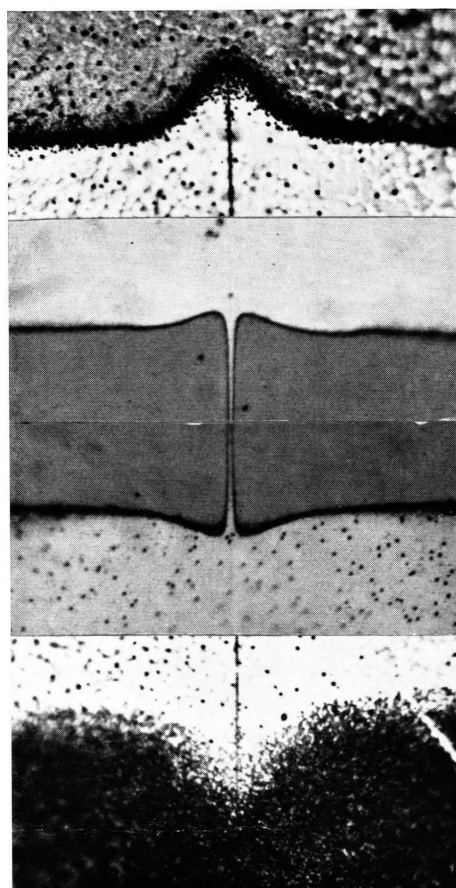


Abb. 10 b.
300 h

Abb. 10 a.
96 h

Abb. 10 a'.
96 h

Abb. 10 b'.
300 h

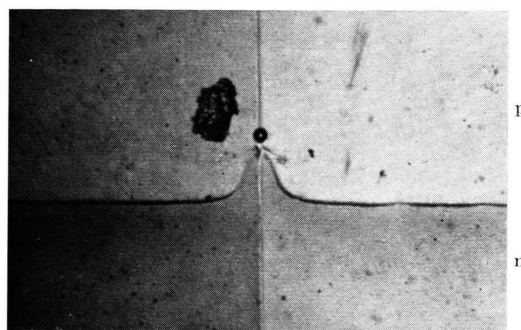


Abb. 6. *P.* Orientierung a; Vergrößerung 250-fach.



Abb. 10 c.
120 h

Abb. 10. Diffusionsfiguren von Sb. Vergrößerung 460-fach.

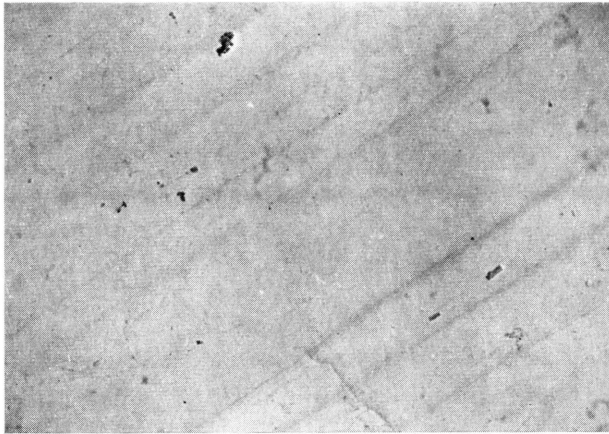


Abb. 1.
Oberfläche eines in
Wasserstoff bei 300 °C
getemperten Kupferblechs
(1 μ = 8 mm).

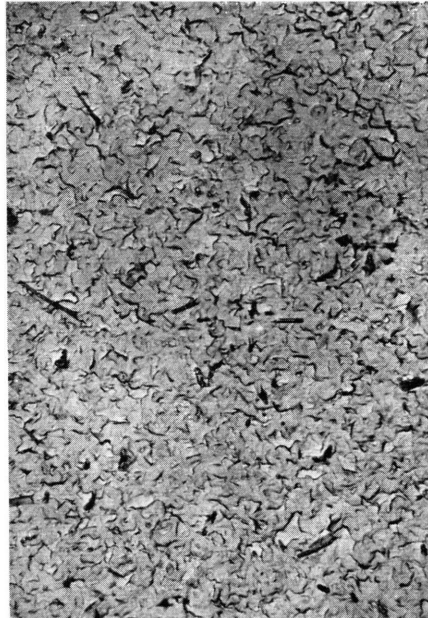
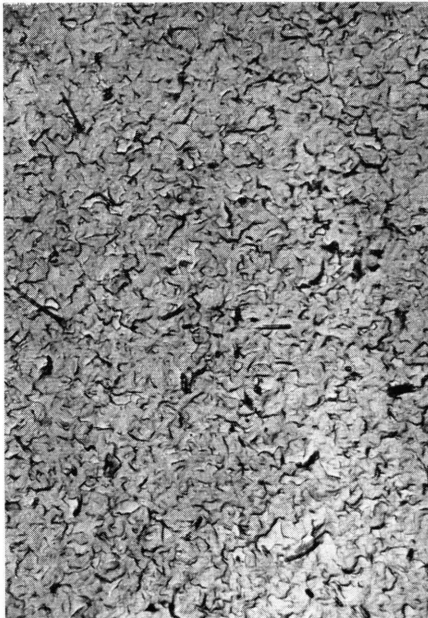


Abb. 2.
Stereoaufnahme der
Kupfer(II)-Oxydoberfläche
nach 1 min bei 500 °C
(1 μ = 8 mm).

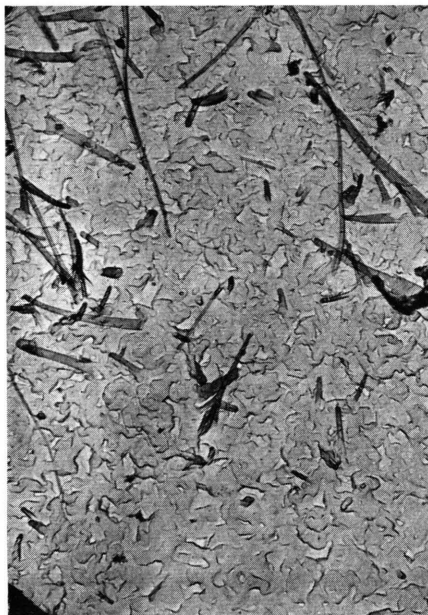
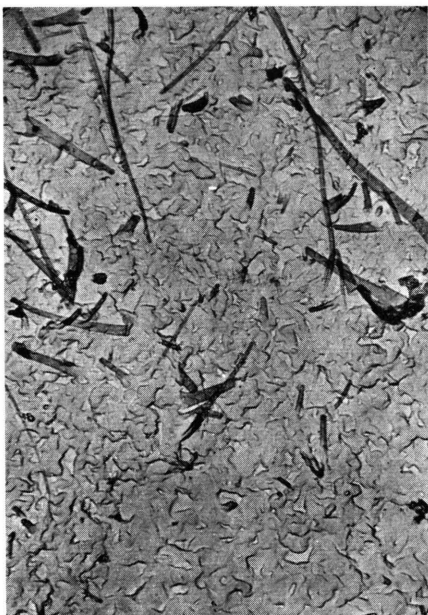


Abb. 3.
Stereoaufnahme der
Kupfer(II)-Oxydoberfläche
nach 30 min bei 500 °C
(1 μ = 8 mm).

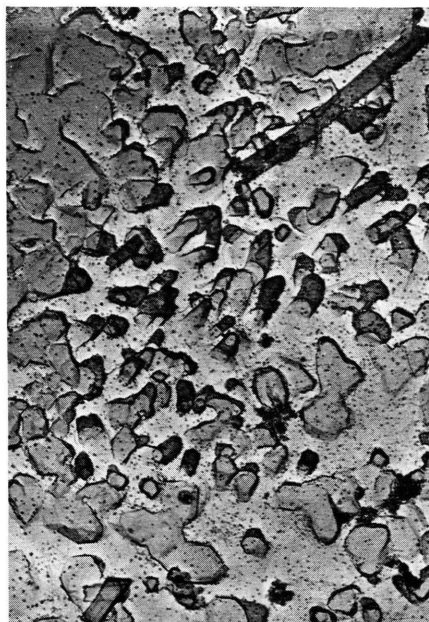
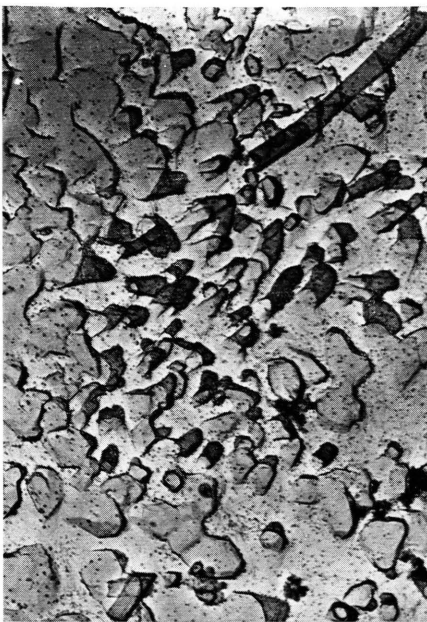


Abb. 4.
Stereoaufnahme der
Kupfer (I)-Oxydoberfläche
(Cu_2O) nach 90 min
bei 500 °C
(1 μ =8 mm).



Abb. 6.
Stereoaufnahme der
Kupferoxydoberfläche
nach 1 min bei 300 °C
(1 μ =8 mm).

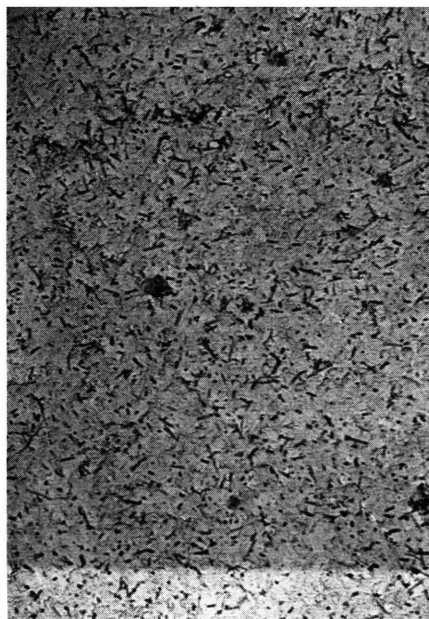
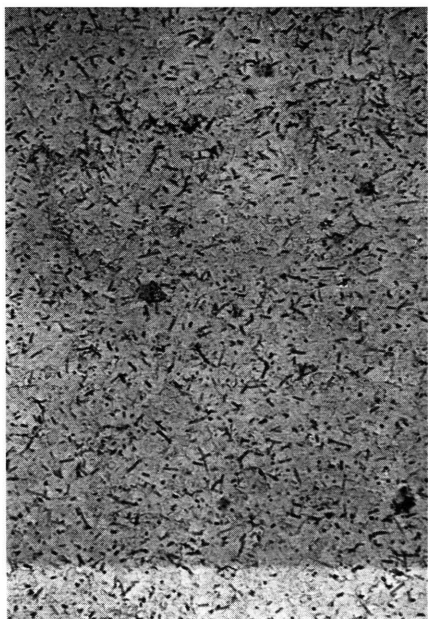
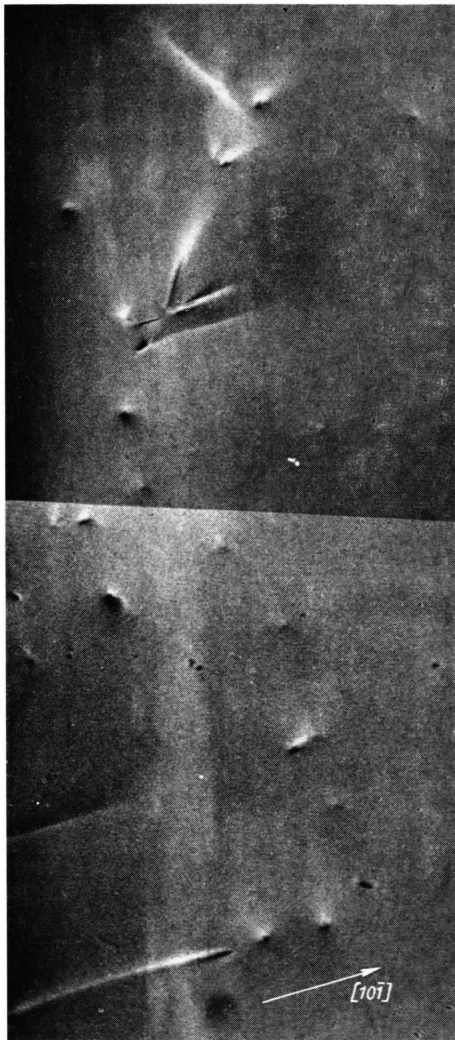
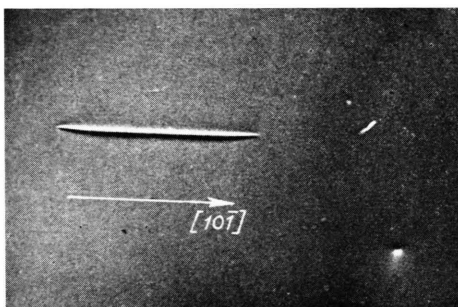


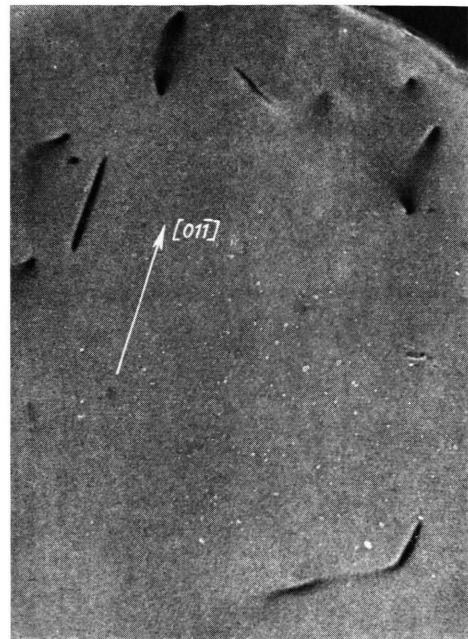
Abb. 7.
Stereoaufnahme der
Kupferoxydoberfläche
nach 30 min bei 300 °C
(1 μ =8 mm).



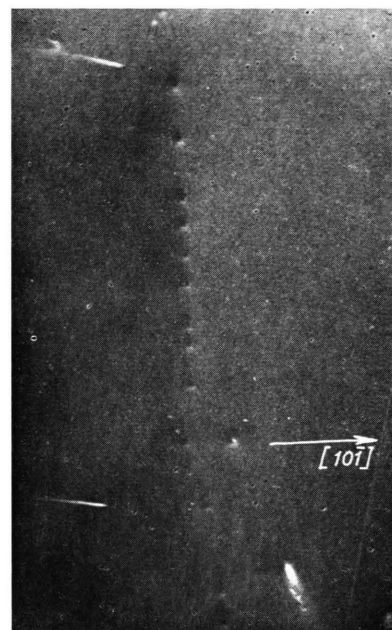
a)



b)



c)



d)

Abb. 1. Doppelkristallaufnahmen von Versetzungen in Ge-Einkristallen; (111)-Oberfläche und (444)-Reflex bei $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung; die Striche gehören zu Linien parallel zu Oberfläche. In a) und c) sind abgelenkte Linien zu sehen, d) gibt eine Kleinwinkelkorngrenze wieder.

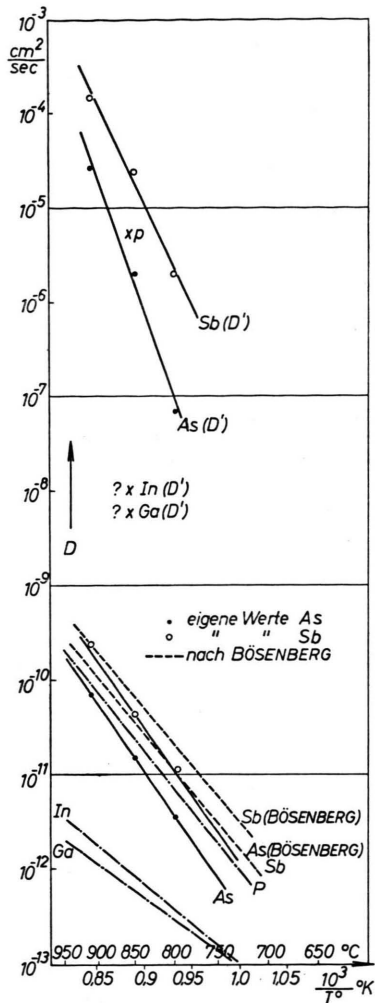


Abb. 11. Die Diffusionskonstanten D und D' als Funktion der Temperatur.

der Diffusionsfiguren beider p-n-Übergänge in jedem Kristall unwahrscheinlich (Abb. 10).

Eine Abhängigkeit von der Zeit wäre möglich: wenn sich die Korngrenze vom Gleichgewichtszustand abweichend aufbaute und beim Tempern die Gleichgewichtskonfiguration annähme; wenn die von der Temperatur abhängige und D' wesentlich bestimmende Gleichgewichtskonzentration der Gitterleerstellen nahe den Dislokationsröhren erst nach einiger Zeit erreicht und D' so vergrößert würde; oder wenn der wachsende Kupfergehalt einen Einfluß auf D' hätte.

Das zeitabhängige D' mit einem Sättigungswert erklärt die Abrundung der Spitze am einfachsten. Die Spitze muß mit wachsendem D' steiler werden. Hat D' einen konstanten Wert erreicht, muß die Spitze, im weiteren Verlauf, qualitativ der Lösung mit $D' = \text{const}$ entsprechend, allmählich stumpfer werden. Da sich dies zuerst nahe der Korngrenze auswirkt, resultiert eine Abrundung der Spitze.

D' könnte auch von der Konzentration des diffundierenden Stoffes abhängig sein, die bei uns 10^{17} cm^{-3} betrug. Allerdings könnte $C' = KC$ sein (vgl. Abschnitt 3, Annahme 5) mit $K \gg 1$.

Die Untersuchungen wurden in den Philips Research Laboratories in Eindhoven begonnen und im Philips-Zentrallaboratorium, Hamburg, abgeschlossen.

Für die Anregung dieser Arbeit bin ich Herrn Ir. F. H. STIELTJES und Herrn Dr. H. J. VINK zu großem Dank verpflichtet. Ihnen und meinen Kollegen danke ich für wegweisende Diskussionen, Herrn Professor LOCHTE-HOLTGREVEN für das freundliche Interesse an dieser Arbeit. Herrn Professor BORGNIS danke ich für die Möglichkeit, die Untersuchungen an dieser Stelle zu veröffentlichen.