

Angleichung der Funktion (1) an die Meßwerte (Kreise) gelingt mit einem Wert $L=0,15$ mm (ausgezogene Kurve) für die Diffusionslänge der Defektelektronen. Die Diffusionslänge für Elektronen (Spitze posi-

tiv gepolt) lag unter unserer Meßgenauigkeit von ca. 0,03 mm. Der Photostrom war hier so gering, daß nur bei direkter Belichtung der Wolfram-Spitze ein meßbares Signal aus dem Rauschen herauszufiltern war.

Kapazitätsanomalie bei Galliumarsenid-Tunnelnioden

VON G. WINSTEL, H. TROPPEL UND K. COLANI

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium
der Siemens & Halske AG, München

(Z. Naturforschg. 17 a, 700—702 [1962]; eingegangen am 28. Juni 1962)

Eine bei Galliumarsenid-Tunnelnioden häufig beobachtete Kapazitätsanomalie wird in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern untersucht. Der Anstieg dieser Exzeßkapazität bis zu sehr tiefen Frequenzen läßt auf Umladungen tiefer Haftstellen schließen, die mit dem bekannten Band-Term-Exzeßstrom zusammenhängen.

In vorangegangenen Mitteilungen¹ haben wir über Untersuchungen der Gleichstrom-Kennlinie von Tunnelnioden berichtet, wobei es ein wesentliches Ziel war, den im Bereich des Stromminimums beobachteten Exzeßstrom zu deuten. Dabei zeigte es sich, daß für alle untersuchten Diodentypen (Ge-, Si- und GaAs-Tunnelnioden) dieser Strom auf den Einfluß von Termen im Bereich des verbotenen Bandes der verwendeten hochdotierten Halbleiter zurückgeführt werden kann, wie dies auch in einer neuen Arbeit von HENKEL² am Beispiel des absichtlichen Kupfereinbaus in Galliumarsenid-Tunnelnioden bestätigt wird.

Da neben der Gleichstrom-Kennlinie die Hochfrequenzeigenschaften der Tunnelnioden sehr wichtig sind, wurden von uns auch Messungen der Kapazität dieser Dioden in Abhängigkeit von Arbeitspunkt und Frequenz durchgeführt. Hierzu wurde eine Meßbrücke entwickelt, deren Schaltung und schematischer Aufbau in Abb. 1 wiedergegeben sind. Sie wurde so ausgelegt, daß bei genügend induktivitätsarmen Dioden auch im Kennlinienbereich des negativen Widerstandes bis zu etwa 1Ω herunter und im Frequenzbereich von 100 Hz bis 100 MHz gemessen werden kann.

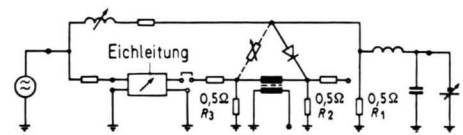
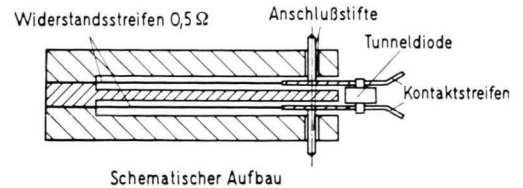
Dementsprechend darf der Betrag des Innenwiderstandes der Brücke von den Anschlußklemmen des Meßobjektes aus maximal 1Ω betragen und das bis zu einer Grenzfrequenz von etwa 4 GHz, wie sie für gekapselte Dioden erzielbar ist. Diese Bedingung wurde folgendermaßen erfüllt:

Die beiden konstanten Brückenarme R_1 und R_2 wurden als „Breitbandwiderstände“ mit niedrigem Wellenwiderstand von je $0,5 \Omega$ und bis zu mindestens 4 GHz konstanter Impedanz ausgebildet, deren schichtartige Ausbildung aus dem gezeigten schematischen Aufbau dieser Brückenarme zusammen mit dem Meßobjekt hervorgeht.

¹ G. WINSTEL, Z. Naturforschg. 16 a, 438 [1961].

² H. J. HENKEL, SSW/FL Erlangen, Vortrag bei der Halbleiter-Tagung in Saarbrücken 1962.

Der Abgleich für den Realteil des Probenwiderstandes erfolgte durch eine veränderliche Eichleitung, die den als Vierpolschaltung ausgebildeten variablen Brückenarm (im Bild gestrichelt eingezeichnet) bildet.



Schaltbild

Abb. 1. Meßbrücke.

Die in Abb. 1 gezeigte Schaltung ist dabei zunächst für die Messung im Bereich positiver differentieller Widerstände geeignet. Im Bereich negativen Widerstandes hingegen wird der Brückenarm, der durch die Eichleitung gebildet wird, der Tunnelnioden direkt parallel geschaltet. Die entsprechend dem in Abb. 2 angegebenen Ersatzschaltbild ausgewerteten Meßergebnisse sind als Funktion der Vorspannung für eine Meßfrequenz von 1 MHz ebenfalls in Abb. 2 sowohl für eine Germanium- als auch für eine Galliumarsenid-Tunnelnioden aufgetragen.

Während bei Germanium-Tunnelnioden die Kapazität stets die erwartete monotone Zunahme mit der Vorspannung zeigt, weist sie bei Galliumarsenidproben häufig einen Verlauf auf, der direkt dem ebenfalls in Abb. 2 eingetragenen Stromverlauf entspricht. Genauer: Es wird im Bereich des Tunnelstrommaximums eine Überhöhung der Kapazität beobachtet, die direkt mit diesem Strom gekoppelt zu sein scheint. Das heißt, neben dem Exzeßstrom kann bei Galliumarsenid-Tunnelnioden auch eine Exzeß-Kapazität auftreten.

Für eine Deutung dieses Verhaltens haben wir diese Kapazität im Zusammenhang mit verschiedenen Parametern untersucht.

Zunächst liegt es nahe, den Frequenzgang zu messen. Typische Ergebnisse zeigt Abb. 3. Überraschend ist das außerordentlich unterschiedliche Verhalten verschiedener Proben. Probe I entsprechend Kurve I zeigt praktisch einen Anstieg der Exzeß-Kapazität $\sim 1/\omega$, der bis zu sehr niedrigen Frequenzen (≈ 100 Hz) an-



hält. Bei Probe II und III dagegen läuft die Kapazität über einen Maximalwert und geht bei niedrigen Frequenzen in ein zunehmend induktives Verhalten über.

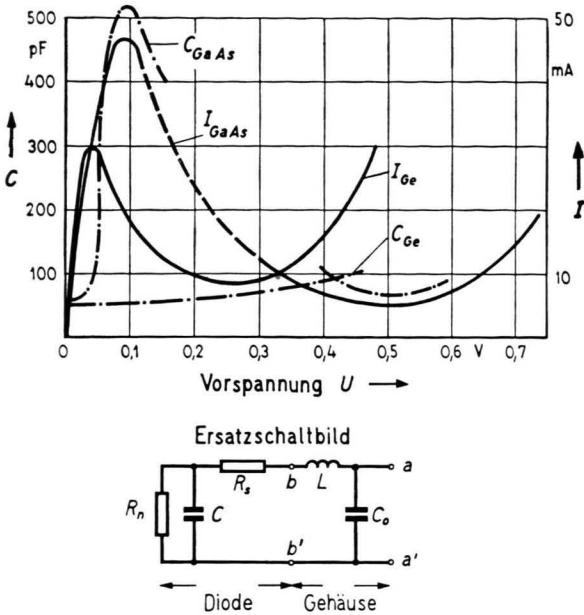


Abb. 2. Kapazität bei Tunnelnioden ($f=1$ MHz).

Ähnlich verhält sich auch die Kapazität im Stromminimum, wie es die gestrichelt eingetragene Kurve darstellt. Für genügend hohe Frequenzen (größer etwa 100 MHz) strebt die Kapazität im gesamten Kennlinienbereich ungefähr gegen die Werte der normalen Sperrschichtkapazität.

Um sicher zu gehen, daß kein Meßfehler durch die Brückenordnung diese Ergebnisse vortäuscht, wurden nicht nur sich normal verhaltende Proben aus Ge und GaAs untersucht, sondern zusätzlich das Verhalten des Tunnelstroms bei impulsmäßiger Veränderung der

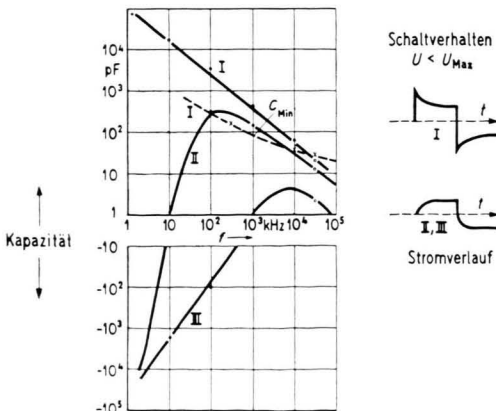


Abb. 3. Kapazitätsanomalie bei GaAs-Tunnelnioden.

Gleicharbeitsspannung. Dieses Verhalten ist für eine rein „kapazitive“ und eine „induktive“ Probe ebenfalls in Abb. 3 rechts eingetragen und entspricht dem erwarteten Stromverhalten:

Für die kapazitive Probe findet man zunächst eine starke Stromspitze mit anschließendem Abfall auf den stationären Wert und bei der induktiven Probe eine asymptotische Annäherung an den Endwert.

Dieses Verhalten der Proben kann nicht durch das einfache Ersatzschaltbild der Tunnelnioden mit Serienwiderstand und -induktivität erklärt werden, wie es in Abb. 2 gezeigt war.

Die zum Teil sehr großen Relaxationszeiten legen zwei Effekte zur Erklärung dieses Verhaltens nahe, die jedoch sofort ausgeschlossen werden können: Oberflächeneffekt und thermische Trägheit.

Zur Prüfung des Einflusses von Oberflächeneffekten wurden die Proben verschiedenen Ätzprozessen unterworfen, die jedoch die beobachtete Kapazitätsanomalie nicht beeinflussen. Es wurde lediglich eine Abnahme der Kapazität im gesamten Kennlinienbereich gefunden, die der Flächenverkleinerung der Dioden beim Ätzen entspricht.

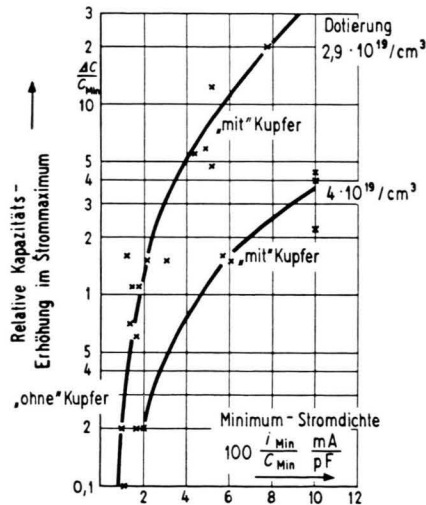


Abb. 4. Exzeß-Kapazität bei GaAs-Tunnelnioden ($f=1$ MHz) in Abhängigkeit von der Kristalldotierung.

Da unsere Galliumarsenid-Tunnelnioden ein Maximum im Temperaturgang des Strommaximums aufweisen, das nahe bei Zimmertemperatur liegt, sollte oberhalb Zimmertemperatur (bei Erwärmung der Probe durch einen Stromimpuls) wegen des mit der Temperatur abnehmenden Stromes die scheinbare Kapazität zunehmen. Es wurde jedoch in jedem Falle eine mehr oder weniger starke Abnahme beobachtet, so daß ein thermischer Effekt für das Zustandekommen der Exzeßkapazität nicht in Betracht kommt.

Der im Regelfall auftretende Verlauf entsprechend Kurve I zeigt, daß sehr träge Relaxationsprozesse am Zustandekommen des kapazitiven Verhaltens beteiligt sind, was auf Umladungsprozesse von tiefen Haftstel-

len hinweist, so daß eher Zusammenhänge mit dem Gleichstromverhalten zu erwarten sind.

Trägt man dementsprechend die relative Kapazitäts-erhöhung im Strommaximum über der Exzeßstrom-dichte oder einer proportionalen Größe auf, so findet man in Abhängigkeit von der Dotierung der Kristalle das in Abb. 4 aufgezeigte Verhalten, wonach die Exzeßkapazität um so größer ist, je höher der Exzeßstrom ansteigt. Die Exzeßkapazität scheint demnach durch die gleichen Zusatzterme hervorgerufen zu werden, die den Exzeßstrom verursachen. Dies zeigte auch der Einbau von Kupfer, der eine besonders große Exzeßkapazität hervorrufen kann.

Bei den Proben entsprechend der oberen Kurve mit niedrigerer Dotierung, die besonders sorgfältig unter möglichst konstanten Bedingungen hergestellt sind, wurden die Untersuchungen auf das Alterungsverhalten ausgedehnt. Die Proben zeigen bei starker Strombelastung nur die bereits bekannte Abnahme des Strommaximums und damit parallel eine proportionale Abnahme der Exzeßkapazität.

Hieraus folgt jedoch nicht, daß die Exzeßkapazität allgemein durch die Größe des Tunnelstroms im Maxi-

mum bestimmt ist, da es Proben mit gleichen Maximumströmen gibt, die jedoch keine meßbaren Exzeßkapazitäten aufweisen. Ältert man solche GaAs-Proben, dann findet man keine Änderung der Kapazität oder höchstens eine gleichmäßige Abnahme im gesamten Flußstrombereich.

Das beobachtete kapazitive Verhalten kann man – wie bereits angedeutet – vielleicht durch Terme im verbotenen Band erklären, die bei Veränderung des Potentialunterschiedes zwischen p- und n-Bereich (durch eine äußere angelegte Spannung) umgeladen werden müssen.

Nimmt man diese im Bereich der Bandaufbäumung des p-n-Übergangs an, so führt ihre Umladung bei geringer Spannung in Flußrichtung zu einer Exzeßkapazität oder Induktivität, je nachdem, ob nach Umladung der Tunnelstrom kleiner oder größer als vorher ist. Erhöht man hingegen die Flußspannung weiter, so können wegen der absinkenden Breite der Raumladungszone die Elektronen in diesen Termen mit Löchern im Valenzband rekombinieren, wodurch aus der Exzeßkapazität der bekannte Exzeßstrom im Bereich des Stromminimums resultiert.

Thermodynamic Properties of some Boron Trihalides - Part II

By G. NAGARAJAN

Department of Physics, Annamalai University,
Annamalainagar, South India

(Z. Naturforschg. 17 a, 702–703 [1962]; eingeg. am 10. November 1961)

The molecules of the planar XY_3 type whose normal vibrations have been carried out by several investigators possess the D_{3h} symmetry and on the application of relevant selection rules¹ give rise to one nondegenerate A_1' type vibration which is active in RAMAN but inactive in the infrared, one nondegenerate A_2'' type vibration which is active in the infrared but inactive in RAMAN effect and two doubly degenerate E' type vibrations which are active both in RAMAN as well as infrared absorption spectra.

In the present investigation the observed fundamental frequencies in cm^{-1} for both isotopic species of boron trifluoride and boron trichloride from the recent vibrational studies have been taken for the calculation of molar thermodynamic properties such as heat content, free energy, entropy and heat capacity for the temperature range from 100 °K to 1600 °K. A rigid rotator, harmonic oscillator model was assumed and the values were calculated for the ideal gaseous state

at one atmospheric pressure. The nuclear spins and isotopic mixing were neglected. Using the molecular parameters given by WENTINK and TIENSUU² the moments of inertia have been calculated and they are given below:

For $B^{10}F_3$ and $B^{11}F_3$:

$$I_{xx} = I_{yy} = 55.062 \text{ AWU } \text{Å}^2 \quad (91.465 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2)$$

and

$$I_{zz} = 110.124 \text{ AWU } \text{Å}^2 \quad (182.93 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2);$$

for $B^{10}Cl_3$ and $B^{11}Cl_3$:

$$I_{xx} = I_{yy} = 159.166 \text{ AWU } \text{Å}^2 \quad (264.395 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2)$$

and

$$I_{zz} = 318.333 \text{ AWU } \text{Å}^2 \quad (528.792 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2).$$

The fundamental frequencies in cm^{-1} for these four molecules are given in Table 1. The symmetry number used for this calculation is 6. The obtained values for the thermodynamic properties are given in the Tables 2 and 3 respectively.

Molecule	$\nu_1(A_1')$	$\nu_2(A_2'')$	$\nu_3(E')$	$\nu_4(E')$	Reference
$B^{10}F_3$	888	718.23	1504.7	482	3, 4, 5
$B^{11}F_3$	888	691.45	1453.5	480.4	3, 4, 5
$B^{10}Cl_3$	471	480	995	244	2
$B^{11}Cl_3$	471	460	956	243	2

Table 1. Fundamental frequencies of Boron trihalides in cm^{-1} .

¹ G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Co., New York 1945.

² T. WENTINK and V. TIENSUU, J. Chem. Phys. 28, 826 [1958].

³ J. VANDERBYN, J. Chem. Phys. 30, 331 [1959].

⁴ A. H. NIELSEN, J. Chem. Phys. 22, 659 [1954].

⁵ L. P. LINDEMAN and M. K. WILSON, J. Chem. Phys. 24, 242 [1956].