

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 34 (1961)

Heft: VI-VII

Artikel: Untersuchungen über die Selbstdiffusion von Germanium

Autor: Widmer, H. / Gunther-Mohr, G.R.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113190>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 19.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Untersuchungen über die Selbstdiffusion von Germanium

von **H. Widmer** und **G. R. Gunther-Mohr**

IBM Watson Research Laboratory at Columbia University,
612 West 115th Street, New York 25, New York, USA

(23. III. 1961)

Zusammenfassung. Die Geschwindigkeit der Diffusion von radioaktivem Ge^{71} in Germaniumeinkristallen wurde nach den Absorptionsverfahren von STEIGMAN und GRUZIN gemessen. Beide Verfahren ergeben übereinstimmende Resultate. Für den Temperaturbereich von 731°C bis 916°C lässt sich der Diffusionskoeffizient in der Form

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{R T}\right)$$

darstellen. Für das Steigmansche Verfahren ist

$$D_0 = 44 \pm 41 \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ und} \\ \Delta H_D = 72,5 \pm 2,9 \text{ kcal/Mol.}$$

Für das Gruzinsche Verfahren ist

$$D_0 = 10,8 \pm 2,4 \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ und} \\ \Delta H_D = 69,4 \pm 0,4 \text{ kcal/Mol.}$$

In einer Messung an polykristallinen Proben bei 764°C wurde kein Beitrag der Korngrenzendiffusion gefunden.

Summary. The rate of diffusion of radioactive Ge^{71} in germanium single crystals has been measured. Two absorption techniques, that of Steigman and that of Gruzin were used. The results obtained by both techniques are in good agreement. In the temperature range of 731°C to 916°C the diffusion coefficient is represented by

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{R T}\right).$$

By means of the Steigman technique the values

$$D_0 = 44 \pm 41 \text{ cm}^2/\text{sec} \\ \Delta H_D = 72.5 \pm 2.9 \text{ kcal/mole}$$

were found. The corresponding values obtained by the Gruzin technique are

$$D_0 = 10.8 \pm 2.4 \text{ cm}^2/\text{sec} \\ \Delta H_D = 69.4 \pm 0.4 \text{ kcal/mole.}$$

In a separate measurement on polycrystalline specimens at 764°C no contribution of grain boundary diffusion has been found.

A. EINLEITUNG

1. Allgemeine Betrachtungen

In den letzten Jahren haben die systematischen Untersuchungen über Diffusion, das heisst die Atomwanderung, in Festkörpern ständig an Zahl und an Bedeutung zugenommen¹⁾. Dieses erhöhte Interesse hat zwei Gründe: Erstens werden in der Technik viele Verfahren verwendet, denen Diffusionsvorgänge zugrunde liegen. Eine genaue Kenntnis dieser Vorgänge ermöglicht es, diese industriellen Prozesse in der gewünschten Richtung zu steuern. Zweitens ist das Studium der Atomwanderung eine der direktesten Methoden in der Festkörperphysik zur Erforschung der Realstruktur von Kristallen, insbesondere «nulldimensionaler» Gitterfehler.

Es gibt zahlreiche experimentelle Methoden zur Erforschung von Diffusionsvorgängen. Eine besondere Stellung nehmen diejenigen ein, bei denen radioaktive Isotope (Radioindikatoren) verwendet werden. Es ist damit möglich, die Atomwanderung in Systemen mit völlig homogener chemischer Konzentration zu verfolgen. Diese sogenannten Selbstdiffusionsmessungen sind von fundamentaler Bedeutung, da sie theoretisch einfacher zu erfassen sind als Diffusionsvorgänge in chemisch inhomogenen Systemen.

Wir interessieren uns hier für die Diffusionsvorgänge im halbleitenden Element Germanium. Im besonderen wird die Selbstdiffusion mit Hilfe von Radioindikatoren untersucht.

Germanium wurde aus zwei Gründen gewählt:

1. Für die Herstellung von halbleitenden Schaltelementen werden oft Diffusionsvorgänge verwendet; ihr Verständnis ist deshalb von grosser industrieller Bedeutung.
2. Germanium ist heute in Form ausserordentlich reiner und fast fehlerfreier Einkristalle erhältlich. Es eignet sich daher vorzüglich für das Studium der Atomwanderung: Störende Einwirkungen chemischer und struktureller Fehlordnung (Versetzungen und Korngrenzen) lassen sich vermeiden.

2. Der gegenwärtige Stand der Diffusionsuntersuchungen an Germanium

a) Die Diffusion gitterfremder Einlagerungen

Eine grosse Anzahl von Diffusionsmessungen gitterfremder Einlagerungen sind in Germanium ausgeführt worden. Es bestehen gute kritische

¹⁾ Ein erschöpfendes Literaturverzeichnis wurde kürzlich von JAUMOT (J 58) veröffentlicht.

Besprechungen dieser Experimente wie z. B. diejenigen von HOBSTETTER (H58) und LING YUN WEI (L58). Wir beschränken uns hier auf einige Bemerkungen allgemeiner Natur:

Die Diffusionskoeffizienten verschiedener Fremdatome in Germanium fallen je nach ihrer Grösse in zwei ausgeprägte Klassen:

In die erste Klasse gehören u. a. Gold, Zink und die Elemente der III. und V. Gruppe des periodischen Systems. Sie diffundieren langsam mit einer Wanderungsenthalpie von etwa 55–70 kcal/Mol. Von den meisten dieser Fremdatome kann ferner gezeigt werden, dass sie auf regulären Gitterplätzen sitzen.

Die zweite Klasse besteht aus schnell diffundierenden Elementen wie Kupfer, Nickel, Lithium, Kobalt und Eisen. Bei etwa 800°C sind ihre Diffusionskoeffizienten vier bis acht Zehnerpotenzen grösser als diejenigen der ersten Klasse. Ihre Wanderungsenthalpie beträgt ca. 10 kcal/Mol. Oft hängt die Diffusion stark von ein- und zweidimensionalen Strukturfehlern ab, und der Diffusionsverlauf kann nicht durch die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (1)$$

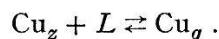
beschrieben werden.

Diese Erscheinungen lassen sich mit der Annahme mehrerer Diffusionsströme erklären, zwischen denen ein Teilchenaustausch besteht («multi-stream diffusion») (L 58).

Die weiten Atomabstände im Germaniumgitter sowie die grosse Zahl von Zwischengitterplätzen legt die Annahme nahe, dass für die Wanderung von Zwischengitteratomen eine kleinere Enthalpie benötigt wird als für reguläre Gitteratome (wo Valenz-Bindungen gebrochen werden müssen). Man glaubt daher, dass Elemente der ersten Klasse als Gitter- und diejenigen der zweiten als Zwischengitteratome wandern.

Die Diffusion von Kupfer in Germanium ist wohl das am eingehendsten untersuchte Beispiel eines solchen komplizierten, strukturempfindlichen Diffusionsvorganges. Unsere Besprechung folgt den Ideen von FRANK und TURNBULL (F 56):

Kupferatome können im Germaniumgitter in zwei Modifikationen vorkommen: Als Zwischengitteratome Cu_z oder als Gitteratome Cu_g (V 55). Zwischen den beiden besteht die Reaktion:



L bezeichnet eine Leerstelle oder Gitterlücke. Die Löslichkeit von Cu_g ist viel grösser als diejenige von Cu_z und L . Andererseits wandert Cu_z viel schneller als Cu_g und L (um mehrere Grössenordnungen). Unter diesen Bedingungen erreicht die Konzentration von Cu_z in Diffusionsproben gebräuchlicher Dimensionen rasch den Sättigungswert, wogegen für die Umwandlung in das löslichere Cu_g die vorhandenen Leerstellen bald aufgebraucht sind. Neue Leerstellen müssen von äusseren und inneren Quellen (Gitterversetzungen) geliefert werden. Die Atomwanderung von Kupfer hängt somit von der Ergiebigkeit und der Verteilung der Quellen und von der Diffusionsgeschwindigkeit der Leerstellen ab.

b) *Die Selbstdiffusion*

Die Selbstdiffusionskonstante in Germanium haben LETAW *et al.* (L 54, L 56) bei Temperaturen zwischen 766°C und 928°C nach dem Schnittverfahren (siehe S. 641) gemessen. Sie fanden, dass diese Diffusionskonstante (DK) etwa zwei Grössenordnungen kleiner ist als diejenige für Verunreinigungen der ersten Klasse und dass die Wanderungsenthalpie etwa die gleiche ist (ca. 70 kcal/Mol).

c) *Der Mechanismus der Selbstdiffusion und die thermische Fehlordnung in Germanium*

LETAW *et al.* (L 56) haben für die Selbstdiffusion in Germanium einen *Leerstellenmechanismus* postuliert. Sie stützten diese Annahme auf die Resultate von Abschreckexperimenten verschiedener Autoren, insbesondere auf diejenigen von LOGAN (L₁ 56) und MAYBURG (M 54). In diesen Experimenten wurde die *Existenz* einer messbaren thermischen Fehlordnung nachgewiesen. Unsicher blieb jedoch die Natur der Fehlordnung, nämlich ob es sich bei den Fehlstellen um Schottkysche oder Frenkelsche Gitterfehler oder um Zwischengitteratome handelt.

Die Hypothese eines Gitterlückenmechanismus haben kürzlich weitere Autoren, insbesondere TWEET (T 58) (T 59) und PENNING (P 58) (P 59) erhärtet:

TWEET (T 58) verwendete für seine Untersuchungen Germanium-einkristalle, die schnell gezüchtet und gekühlt wurden und keine oder nur sehr wenige Gitterversetzungen enthielten. Querschnitte solcher Kristalle weisen im Innern ein beschleunigtes Ätzen auf mit Ausnahme der Umgebung vereinzelter Gitterversetzungen. TWEET hat dieses Verhalten dem Vorhandensein von Fehlstellen zugeschrieben, welche bei schnellem Wachstum und bei Abwesenheit innerer Senken (Versetzungen) einfrieren und Aggregate bilden. Einkristalle, die für mehrere Stunden bei 800°C geglüht oder die langsamer gezüchtet werden, weisen normales Ätzverhalten auf. Da Frenkelsche Fehlstellen für ihr Ausheilen keine Senken brauchen, ist damit eine Frenkelsche Fehlordnung für Germanium sehr unwahrscheinlich. Dagegen hat TWEET (T 59) die Entscheidung zwischen einer Schottkyschen Fehlordnung oder Zwischengitterfehlstellen erst kürzlich getroffen: Er zeigte, dass die Diffusion von Kupfer in Kristallen mit eingefrorenen Fehlstellen bedeutend schneller ist als in Proben mit ausgeheilten Fehlstellen. Das stimmt mit dem von FRANK und TURNBULL (F 56) postulierten Diffusionsmechanismus für Kupfer überein: Das Kupfer wandert mit grosser Geschwindigkeit über Zwischengitterstellen und springt in die eingefrorenen Leerstellen ein.

Falls wir annehmen, dass die Selbstdiffusion in Germanium tatsächlich über Leerstellen erfolgt, so sollten sowohl die Wanderung von Kupfer als auch die Selbstdiffusion mit der Diffusion von Gitterlücken zusammenhängen.

PENNING (P 58) (P 59) hat diese Beziehungen numerisch formuliert. Er analysierte Tweets Resultate (T 57) über die Ausscheidungskinetik von Kupfer in Germanium und zeigte, dass die Selbstdiffusionskonstante daraus abgeleitet werden kann und mit den Resultaten von LETAW *et al.* (L 56) übereinstimmt.

Diese erfolgreiche Synthese von Resultaten verschiedener Experimente ist eine weitere sehr wertvolle Bestätigung der Schottkyschen Fehlordnung in Germanium und der Ansicht, dass die Selbstdiffusion über Leerstellen vor sich geht.

3. Ziel der vorliegenden Arbeit

Viele veröffentlichte Diffusionsuntersuchungen weisen bedenkliche Messfehler auf. Streuungen einzelner Messungen überschreiten oft 50%, und es scheint, dass die experimentellen Methoden und Apparaturen oft von ungenügender Messgenauigkeit sind²⁾.

Noch überraschender ist die Tatsache, dass Messungen verschiedener Autoren, mit je kleinen statistischen Fehlern, durchaus nicht übereinstimmen³⁾. Diese Schwierigkeiten sind offensichtlich auf unberücksichtigte systematische Fehler zurückzuführen.

Die Ziele der gegenwärtigen Arbeit sind:

Die Entwicklung von experimentellen Methoden und Apparaturen, welche die Messung von Diffusionskonstanten mit grösserer Genauigkeit erlauben. Systematischen Fehlern soll besondere Beachtung geschenkt werden.

Die Messung der Selbstdiffusionskonstanten in Germanium als Funktion der Temperatur nach zwei verschiedenen Verfahren.

Unsere Messmethoden können später für das Studium von Vorgängen wie zum Beispiel der Diffusion längs Gitterversetzungen, Diffusion unter nicht stationären Bedingungen usw. verwendet werden. Zahlreiche Effekte dieser Art sind so klein, dass zu ihrem Nachweis Methoden höchster Präzision erforderlich sind.

²⁾ Siehe zum Beispiel die von HOBSTETTER (H 58) zusammengestellten Resultate von Diffusionsmessungen gitterfremder Atome in Germanium.

³⁾ Vergleiche zum Beispiel die Resultate von Selbstdiffusionsmessungen in Silber von dreizehn verschiedenen Autoren (zusammengestellt von TOMIZUKA (T 56)) oder in Chrom von PAXTON und GONDOLF (P₁ 59).

B. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Messmethoden

a) Die Diffusionsgleichung und das Quellenintegral (J 57)

Die Selbstdiffusion in einem homogenen, kubischen Kristallgitter wird durch die Ficksche Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (1)$$

beschrieben. Dabei bedeuten:

c = Konzentration der gelösten Radioindikatoren gleicher chemischer Beschaffenheit wie die Versuchsprobe (gr/cm^3 oder Atome/cm^3).

t = Glühdauer (sec).

D = Diffusionskonstante (cm^2/sec).

Das einfachste Verfahren zur Messung von D besteht in der Ermittlung des Konzentrationsausgleiches von Radioindikatoren, die vor dem Diffusionsglühen in Form einer dünnen Schicht der Dicke d auf eine ebene Oberfläche der Versuchsprobe aufgetragen werden. Sofern die linearen Abmessungen der Probe gross sind im Vergleich zu der Diffusionstiefe (siehe unten), darf sie als unendlicher Halbraum betrachtet werden. Das Problem ist damit eindimensional. Es sei x der Abstand von der Oberfläche dieses Halbraumes. Dann ist

$$c_e = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-d}^{+d} \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}\right] d\xi \quad (2)$$

die exakte Lösung der Differentialgleichung (1). Die Anfangsbedingungen sind:

$$t = 0: c_e(x, t) = c_0 \quad \text{für} \quad 0 \leq x \leq d$$

$$c_e(x, t) = 0 \quad \text{für} \quad x > d,$$

und die Randbedingung lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad \text{für} \quad x = 0.$$

Falls $d \ll 2\sqrt{Dt}$ ⁴⁾, das heisst falls die radioaktive Schicht als «dünn» betrachtet werden darf, vereinfacht sich (2) zum bekannten Quellenintegral:

$$c(x, t) = \frac{c_0 d}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]. \quad (3)$$

⁴⁾ $2\sqrt{Dt}$ ist eine charakteristische Länge der Diffusion. Sie wird im folgenden oft als «Diffusions-» oder «Eindringtiefe» bezeichnet.

Dieses Quellenintegral liegt allen drei anschliessend erörterten Auswerteverfahren zur Bestimmung der DK zugrunde. Die Gültigkeit dieser Näherung wird später im Abschnitt über systematische Fehler untersucht.

b) *Schnittverfahren* (S 53)

In dieser Methode wird die Diffusionsprobe in einzelne, dünne, zur Oberfläche parallele Schichten zerlegt und deren Gehalt an Radioindikatoren gemessen. Die Logarithmen dieser Konzentration nehmen linear mit x^2 ab. Die DK wird aus der Neigung der Geraden

$$\log c = \log \frac{c_0 d}{\sqrt{\pi Dt}} - x^2 \frac{1}{4 Dt} \log e$$

bei bekannter Glühdauer t bestimmt.

Dieses Verfahren eignet sich gut für die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit radioaktiver Isotope mit kontinuierlichen oder komplexen Energiespektren. Andererseits hat es die folgenden Nachteile:

1. Das Einsammeln der abgetragenen Schichten:

Das Zerlegen der Diffusionsproben geschieht meistens nach einer der folgenden Methoden: Abdrehen auf einer Uhrmacherdrehbank (siehe z. B. M 57), elektrolytisches Ätzen (N 54), Schleifen auf Schmirgelpapier (L₁ 54) oder auf einer Schleifscheibe. Unglücklicherweise sind die Verfahren, welche die genauesten Schnitte erlauben, gerade diejenigen, bei denen das Einsammeln des abgetragenen Materials die grössten Schwierigkeiten bereitet. Dies erschwert genaue Konzentrationsmessungen.

2. Die Strahlungsabsorption in abgetragenen Schichten:

Diese Absorptionsverluste erschweren bei Verwendung von Radioindikatoren mit Strahlung kurzer Reichweite das Einhalten einer genau reproduzierbaren Zählgeometrie.

3. Endliche Schichtdicken:

Falls die Dicken der abgetragenen Schichten von gleicher Grössenordnung wie die Diffusionstiefe sind, darf die Verteilung innerhalb einer gegebenen Schicht nicht als gleichmässig angesehen werden; das heisst, die Lagen der abgetragenen Schichten sind nicht genau bestimmt. Die nötigen Korrekturen sind langwierig und setzen eine Kenntnis der Form des Konzentrationsverlaufes voraus (siehe zum Beispiel M 58).

Die Schnittmethode lässt sich mit guter Präzision nur für Diffusionstiefen verwenden, die grösser als ca. 10^{-3} cm sind.

c) *Zwei Absorptionsverfahren*

Unsere Messungen wurden nach zwei Absorptionsverfahren durchgeführt. Bei beiden misst man die aus der Probe austretende Strahlungsintensität und schliesst daraus auf die stattgefundenen Atomwanderung. Eine genaue Kenntnis des Absorptionsgesetzes der Strahlung der Radioindikatoren im Lösungsmittel ist notwendig und muss in einer gesonderten Messung bestimmt werden.

Es sei $I(a, t)$ die Strahlung, welche die Ebene $x = a$ senkrecht durchdringt. Falls ein exponentielles Absorptionsgesetz mit der Absorptionskonstanten μ angenommen werden darf, findet man:

$$I(a, t) = k c_0 d \exp [\mu a + \mu^2 Dt] \left[1 - \Phi \left(\frac{a}{2\sqrt{Dt}} + \mu\sqrt{Dt} \right) \right]. \quad (4)$$

$\Phi(y)$ ist das Gaußsche Fehlerintegral

$$\Phi(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp [-\eta^2] d\eta$$

und k eine Konstante welche die Zählgeometrie und andere konstante Parameter berücksichtigt.

Von dieser Gleichung ausgehend kann die Diffusionskonstante nach zwei Methoden bestimmt werden:

1. *Das Steigmansche Verfahren* (S 39)

Bei diesem Verfahren bleibt die Probe unzerstört erhalten. Die Glühung wird mehrere Male unterbrochen, und die Abnahme der Oberflächenaktivität infolge der Einwanderung der radioaktiven Isotope wird in Abhängigkeit der Glühzeit t gemessen. Die relative Abnahme $I(0, t)/I(0, 0)$ ist gegeben durch

$$R_s \equiv \frac{I(0, t)}{I(0, 0)} = \exp [\mu^2 Dt] [1 - \Phi(\mu\sqrt{Dt})]. \quad (5)$$

2. *Das Gruzinsche Verfahren* (G 52)

In diesem Verfahren werden, wie in der Schnittmethode, planparallele Schichten von der Diffusionsprobe abgehoben, aber nach jedem Schnitt wird nicht deren Konzentration, sondern es werden $I(a, \tau)$ und a gemessen. Es ist:

$$R_r(a, \tau) \equiv \frac{I(a, \tau)}{I(0, \tau)} = \exp [\mu a] \frac{1 - \Phi \left(\frac{a}{2\sqrt{D\tau}} + \mu\sqrt{D\tau} \right)}{1 - \Phi(\mu\sqrt{D\tau})}, \quad (6)$$

wobei τ die totale Glühzeit bedeutet.

Die DK ermittelt sich aus Messungen von R_s, μ, t , bzw. R_r, μ, τ und a nach den Beziehungen (5) bzw. (6).

d) Diskussion der beiden Absorptionsmethoden

1. Vergleich mit dem Schnittverfahren

Die beiden Absorptionsmethoden haben, verglichen mit dem Schnittverfahren, folgende Nachteile:

1. Ihre Anwendbarkeit hängt von der genauen Kenntnis des Absorptionsverlaufes der radioaktiven Strahlung im Grundmaterial ab.
2. Für die Steigmansche Methode muss die Kenntnis der Form von $c(x, t)$ vorausgesetzt werden. In den vorliegenden Messungen wird für $c(x, t)$ eine Gaußsche Verteilung (3) angenommen.

Die Gruzinsche Methode erlaubt nur auf indirektem Wege die Bestimmung der Konzentration nach der Beziehung:

$$\mu R_r(a, \tau) - \frac{\partial R_r(a, \tau)}{\partial a} = \frac{k}{I(0, \tau)} c(a, \tau),$$

wobei k die gleiche Konstante wie in (4) bedeutet.

Diesen Nachteilen stehen die folgenden Vorteile gegenüber:

1. Messungen nach dem Steigmanschen Verfahren sind einfach und nehmen wenig Zeit in Anspruch. Die Diffusionsprobe wird im Verlaufe der Messungen nicht zerstört und kann für weitere Messungen bei anderen Temperaturen verwendet werden.
2. Für keine der beiden Methoden ist ein Einsammeln abgetragenen Materials notwendig, und die damit verbundenen Schwierigkeiten treten nicht auf.
3. In der Gruzinschen Methode ist die Länge a ein wohldefinierter Parameter (vgl. 3., S. 641).
4. Die Zählgeometrie ist genau reproduzierbar.
5. Beide Methoden, zusammen verwendet, erlauben die Kontrolle wichtiger, oft in Diffusionsmessungen auftretender, systematischer Fehler.

2. Die Messgenauigkeit bei den beiden Absorptionsmethoden

Um die günstigsten Versuchsanordnungen für die Messung der gesuchten DK zu treffen, müssen wir uns Rechenschaft ablegen über den Einfluss, welche die Messfehler der einzelnen Größen auf das zusammengesetzte Resultat haben. Damit werden spezifische Anforderungen an die Versuchsanordnung gestellt.

Eine solche Betrachtung zeigt: Das Steigmansche Verfahren wird vorteilhaft für Diffusionssysteme mit grossem μ und grosser Diffusionstiefe

$2\sqrt{Dt}$ verwendet. Die Genauigkeit, mit der nach diesem Verfahren die DK bestimmt werden kann, hängt vor allem vom Fehler ab, mit dem die Messung von R_s behaftet ist. Im Vergleich dazu haben die Messfehler von μ und t wenig Einfluss.

Dagegen ist die Messgenauigkeit beim Gruzinschen Verfahren durch die Präzision in a beschränkt. Um die DK bei den hier vorliegenden Verhältnissen ($2\sqrt{Dt} \approx 10^{-4}$ cm, $\mu = 240$ cm $^{-1}$) auf etwa 5% genau bestimmen zu können, soll der absolute Fehler in a nicht grösser als etwa 10^{-5} cm sein.

Um den Einfluss von Temperaturschwankungen während des Glühens festzustellen, muss die DK in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sein. Falls wir annehmen, dass $D = D(T)$ die Form $D = D_0 \exp(-\Delta H_D/RT)$ habe, zeigt sich, dass selbst Temperaturschwankungen von wenigen Zehnteln Grad die gemessene DK um einige Prozente verfälschen können.

e) Systematische Fehler⁵⁾

1. Vergleich der exakten Lösung (2) mit Näherungslösung (3)

Beiden Ausdrücken für R_s (5) und R_r (6) liegt die Näherungslösung (3) und nicht die exakte Lösung (2) der Differentialgleichung (1) zugrunde. Die Beziehung zwischen diesen beiden Lösungen wurde von JOHNSON (J 42) mit

$$c_e = c \left[1 - \frac{d^2}{12Dt} + \frac{d^2 x^2}{24D^2 t^2} \right]$$

angegeben. Es ergibt sich, dass der Fehler weniger als 3% ist, sofern die Diffusionstiefe mindestens zehnmal grösser ist als die Dicke der aufgetragenen radioaktiven Schicht. Für $2\sqrt{Dt} \leq d$ kann dieser Fehler jedoch 50% und mehr erreichen⁶⁾.

2. Verlust von Radioindikatoren von den Proben durch Verdampfen und Oberflächendiffusion

Die Steigmansche Methode ist sehr empfindlich in bezug auf diese Verluste. Sie täuschen besonders zu Beginn der Wärmebehandlung eine viel zu grosse Diffusionskonstante vor. Der Verlust von nur einem Prozent

⁵⁾ Siehe auch (M 59).

⁶⁾ Die folgende Feststellung ist von Interesse (J 42): Die graphische Darstellung von $\log c_e$ für $d \approx 2\sqrt{Dt}$, aufgetragen als Funktion von x^2 , ergibt in sehr guter Näherung ebenfalls eine Gerade. Ihre Neigung ist jedoch bis zu 40% von $-1/4Dt$ verschieden. Es darf also eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der gemessenen Konzentration und dem Quadrat des Abstandes keineswegs als Beweis für die innere Konsistenz der Messungen angesehen werden (vgl. (J 57), S. 102).

von Radioindikatoren kann die gemessene DK um einen Faktor zwei verfälschen.

Die Gruzinsche Methode ist viel weniger empfindlich gegen solche Verluste. Ferner wird das Messresultat in der entgegengesetzten Richtung beeinflusst: Wegen der Verluste radioaktiven Materials resultiert eine kleinere Konzentration innerhalb des Lösungsmittels.

3. Der Einfluss einer sperrenden Schicht und von chemischen Reaktionen auf der Oberfläche der Proben

Das Auftreten einer sperrenden Schicht und von chemischen Reaktionen zwischen den aufgetragenen Radioindikatoren und der Grundsubstanz kann unter Umständen Diffusionsmessungen beträchtlich stören (S 56) (M 59). Insbesondere gelten die Lösungen (2) und (3) nicht mehr. Für Selbstdiffusionsmessungen sind solche Einflüsse nicht zu erwarten, insbesondere wenn die radioaktive Schicht unter gut gewählten Bedingungen aufgetragen ist.

4. Der Effekt ein- und zweidimensionaler Strukturfehler

Es ist bekannt (L 53), dass die Atomwanderung längs der Korngrenzen wesentlich schneller sein kann als im Innern von Einkristallen. Das gleiche gilt nach HART (H 57) für Gitterversetzungen. In Germanium können diese ein- und zweidimensionalen Strukturfehler durch Ätzen nachgewiesen und deren störende Einflüsse verhütet werden.

5. Radioaktive Verunreinigungen

Oft werden die Radioindikatoren durch Bestrahlung natürlicher Elemente hergestellt. Neben den erwünschten bilden sich dabei auch unerwünschte radioaktive Isotope. Diese können zu erheblichen Verfälschungen der Resultate führen (L 56).

f) Resultierende Anforderungen an die Versuchsanordnung

Wir erwarten, dass die gemessene Diffusionskonstante Werte zwischen 10^{-15} und 10^{-12} cm²/sec annehmen wird (L 54, L 56). Die Glühdauer ist wegen der Halbwertszeit der verwendeten radioaktiven Isotope auf 5×10^6 sec (ca. 8 Wochen) beschränkt. Die Absorptionskonstante wird etwa den Wert 250 cm⁻¹ haben⁷⁾. Auf Grund dieser Daten und der vorangehenden Diskussion werden an die Versuchsanordnung folgende Anforderungen gestellt:

⁷⁾ Ermittelt durch Extrapolation bekannter Daten (P 55).

1. Die Glühtemperatur soll auf $\pm 0,5^\circ \text{K}$ konstant gehalten werden.
2. Die senkrecht aus den Diffusionsproben austretende Strahlungsintensität ist mit einer Genauigkeit von mindestens 1% zu messen.
3. Eine Überprüfung des Absorptionsgesetzes und genaue (1%) Bestimmung der Absorptionskonstanten sind unerlässlich.
4. Für die Gruzinsche Methode müssen plan-parallele Schichten mit grösster Genauigkeit abgetrennt werden. Der absolute Fehler in a soll $0,2 \mu$ nicht überschreiten.
5. Die im vorigen Abschnitt e) aufgezählten systematischen Fehler müssen eliminiert oder in der Auswertung der Messergebnisse berücksichtigt werden.

2. Ausführung der Messungen

a) Die Versuchsproben

Die Diffusionsmessungen wurden (mit einer Ausnahme, siehe unten) an Germanium-Einkristallen ausgeführt. Dieselben wurden für uns im «IBM Research Center Poughkeepsie» nach dem Czochralski-Verfahren im Vakuum gezüchtet. Sie enthielten weniger als $10^{-7}\%$ elektrisch nachweisbare gitterfremde Einlagerungen. Die Anzahl durch Ätzen nachweisbarer Gitterversetzungen betrug weniger als 10^3 cm^{-2} , und darauf zurückzuführende systematische Fehler sind ausgeschlossen.

Die Diffusionsproben wurden auf einer Diamantfräsmaschine auf die Dimensionen $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0,3 \text{ cm}$ zugeschnitten und die beiden quadratischen Flächen planparallel zueinander geschliffen. Die deformierten Randschichten (siehe zum Beispiel (B 57)) wurden durch abwechslungsweises Polieren und Ätzen in Superoxol⁸⁾ und Waschen in deionisiertem Wasser entfernt. Die verwendete Schleif- und Messapparatur ist unten beschrieben. Hier sei nur festgestellt, dass die quadratischen Flächen der fertigen Proben auf wenige hundertstel μ genau planparallel sind.

b) Das radioaktive Germanium und seine Aufdampfung

Das radioaktive Germanium wurde für uns im «Brookhaven National Laboratory», L. I., New York, durch Bestrahlung natürlichen Germaniums höchster Reinheit mit thermischen Neutronen hergestellt. Nach der Bestrahlung liegen radioaktives Ge^{71} , Ge^{75} , Ge^{77} und As^{77} vor (S 59).

⁸⁾ Es wurden für diese Arbeit folgende Ätzlösungen gebraucht: Superoxol: 1 Vol.-Teil HF (48%), 1 Vol.-Teil H_2O_2 (30%) und 4 Vol.-Teile H_2O . CP_4 : 5 Vol.-Teile HNO_3 (70%), 3 Vol.-Teile HF (48%), 3 Vol.-Teile Essigsäure (konz.) und 10 Tropfen Brom/50 cm^3 Lösung.

Ge⁷¹ zerfällt durch *K*-Einfang (S 53) unter Abgabe eines Röntgen-Quants von 9,23 KeV Energie⁹⁾. Dieses Isotop eignet sich sehr gut für Diffusionsmessungen nach den Absorptionsverfahren, da, wie wir später bestätigen werden, ein exponentielles Absorptionsgesetz gilt.

Ausser Ge⁷¹ werden weitere radioaktive Isotope, nämlich Ge⁷⁵, Ge⁷⁷ und As⁷⁷ gebildet. Die ersten beiden haben kurze Halbwertszeiten. Sie sind wenige Stunden nach der Bestrahlung kaum mehr nachweisbar.

Das radioaktive Germanium wurde im Hochvakuum auf die fertig geschliffenen sauberen Diffusionsproben aufgedampft. Um Oberflächendiffusion zu vermeiden, bedeckten wir jede Probe so vollständig wie möglich (99%) mit einer gleichmässigen Schicht. Die Dicke der Schicht wurde unter 1/10 der Diffusionstiefe gehalten (Gültigkeit der Näherungslösung (3)).

Das Aufdampfen hat gegenüber elektrolytischen Methoden wichtige Vorteile:

Erstens können unerwünschte Verunreinigungen wie As, Ga, Se und vor allem das radioaktive As⁷⁷ im voraus verdampft werden (radioaktive Verunreinigungen!).

Zweitens lässt sich die Struktur der angelagerten radioaktiven Schicht durch Heizen der Diffusionsproben während des Aufdampfens beeinflussen. Bei unserer experimentellen Anordnung wird wahrscheinlich epitaxiales Wachstum erreicht (W 59) (Sperrschicht!).

Die Aufdampfapparatur ist anderswo beschrieben worden (W 59).

c) Die Wärmebehandlung der Proben

Für jede Diffusionsglühung haben wir zwei Proben paarweise in einer gut schliessenden Quarzdose (zur Verminderung von Verdampfungsverlusten von Radioindikatoren) im Vakuum geglüht. Die Glühtemperatur lässt sich durch selbsttätige Regler innerhalb $\pm 0,3^\circ\text{K}$ konstant halten. Die Wärmebehandlung erstreckt sich über etwa vierzehn bis siebenzig Tage. Die benützten Glühöfen und Regler sind von GUNTHER-MOHR und TRIEBWASSER (G 57) beschrieben worden. Die Temperatur wurde mit geeichten Thermoelementen auf $\pm 0,5^\circ\text{K}$ genau bestimmt. Korrekturen für Aufheiz- und Kühlzeiten sind nicht nötig, da sie gegenüber den langen Glühdauern vernachlässigt werden dürfen.

d) Das Messen der radioaktiven Strahlungsintensität

Die Radioaktivität der Proben haben wir mit Tracerlab TGC 12 Proportionalzählrohren und einer Nuclear Chicago (Modell 172) Zähl Elektronik gemessen. Die Totzeit des gesamten Systems ist weniger als $2 \mu\text{sec}$

⁹⁾ Nur etwa $5 \times 10^{-2}\%$ der Zerfälle sind von einer γ -Emission begleitet (S₁ 53).

und brauchte für die hier verwendeten Strahlungsintensitäten nicht berücksichtigt zu werden. Die gegenseitige Lage von Zählrohr und Diffusionsprobe ist wohldefiniert und genau reproduzierbar. Die Versuchsproben wurden im Verhältnis zu einer identisch vorbereiteten, aber nicht geglühten Normalprobe gemessen. Damit sind die Halbwertszeit der Indikatoren und eventuelle Schwankungen in der Zählcharakteristik automatisch berücksichtigt. Die Strahlungsabnahmen R_s und R_r sind ca. 1% genau ermittelt.

e) *Das Schleifen der Proben und das Messen der Schichtdicken*

Das Schleifen und Ausmessen der Proben wurde mit den im folgenden beschriebenen Vorrichtungen ausgeführt:

Die Schleifapparatur ist eine vereinfachte Ausführung einer käuflich erhältlichen Maschine¹⁰⁾ (Fig. 1). Sie besteht aus einer flachen gusseisernen Schleifscheibe (1), die sich mit etwa 90 U/min dreht. Eine Mischung von Schleiföl und Schleifpulver¹¹⁾ wird tropfenweise auf die Scheibe gegeben und bedeckt sie mit einem dünnen Film. Drei um ihre Achsen frei drehbare Schleifringe (2) schleifen und überholen die Oberfläche der Scheibe kontinuierlich. Je nach den Achsenabständen der Schleifringe nimmt die Oberfläche eine konkav- oder konvexsphärische Form an. Bei günstiger Einstellung wird der Krümmungsradius sehr gross (über 1 km).

Die Haltevorrichtung zum Probeschleifen wurde aus einem Stück sorgfältig ausgewähltem und geglühtem Schmiedestahl hergestellt (Fig. 2). Sie passt mit etwa 0,1 mm Spiel in einen der Schleifringe. Die Messfläche (6) ist $\pm 0,05 \mu$ genau eben, mit Ausnahme des etwa 5 mm breiten Randes. Die Haltevorrichtung ist mit drei Stellschrauben (3) versehen. An ihren Spitzen sind abgerundete Diamanten eingelassen. Die Grobeinstellung dieser Stellschrauben geschieht durch Ein- oder Ausdrehen. Nach Grobeinstellung werden sie mit Hilfe der Schrauben (4) festgespannt. Durch Drehen der Schrauben (5) wird die Neigung der Stellschrauben (3) geändert und damit Feinajustierung erreicht. Alle diese Einstellungen werden auf dem unten beschriebenen Messgerät ausgeführt.

Die Proben werden auf der gleichen Vorrichtung geschliffen und gemessen und bleiben für die Dauer der ganzen Messung nach dem Gruzinschen Verfahren auf der Vorrichtung montiert.

Das Messgerät ist in Figur 3 gezeigt. Der elektronische Anteil besteht aus dem Messkopf (8) und einer Messbrücke (9)¹²⁾. Im Bereich höchster Empfindlichkeit (1×10^{-5} inch/Skalenteil = $0,25 \mu$ /Skalenteil) ist der

¹⁰⁾ «Lapmaster» Crane Packing Co., Chicago, Illinois.

¹¹⁾ Wir verwenden Lapmaster Nr. 1900 Schleifpulver und Lapmaster Nr. 3 Schleiföl.

¹²⁾ Brown and Sharpe of New York, Inc., Providence, R. I., USA. Messkopf: «Gauge head cartridge», Nr. 953 und Messbrücke, Nr. 950.

Messfehler weniger als 5% der Zeigerauslenkung bei einem Messbereich von 20 Skalenteilen. Die Ablesegenauigkeit ist etwa $\pm 0,025 \mu$. Wenn das Instrument jedoch als Komparator gebraucht wird, kann der Messfehler wesentlich reduziert werden.

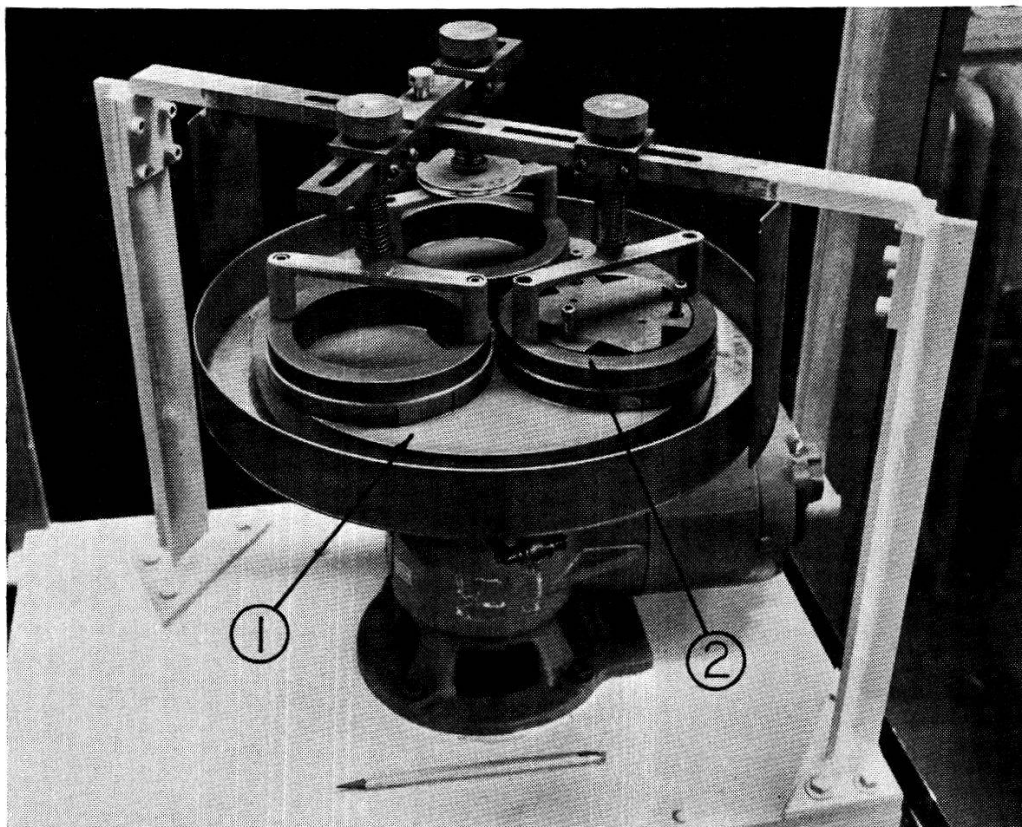


Fig. 1
Schleifmaschine

Der Messkopf ist in einer Präzisionsbohrung in die Messplatte (10) eingespannt. Er lässt sich in der Vertikalen durch Stellschrauben verschieben.

Die Messfläche (11) ist geschliffen und poliert. Sie ist mit Ausnahme eines etwa 2 cm breiten Randes auf $\pm 0,05 \mu$ genau eben. Drei Paare hochglanzpolierter, geeichter Parallelendmasse (12) (K 55) gleicher Dicke haften durch Anziehen¹³⁾ auf der Messfläche¹⁴⁾. Für alle Einstellungen und Messungen wird die Haltevorrichtung (Fig. 2) mit den Ecken (7) auf die Parallelendmasse (12) angeschoben. Damit liegt die Messfläche (6) genau parallel zur Messfläche (11).

¹³⁾ Anziehen: Zwei saubere, hochglanzpolierte, ebene Stahlflächen haften, wenn sie unter leichtem Druck gegeneinander verschoben werden.

¹⁴⁾ Unsere Parallelendmasse wurden von den Firmen The van Keuren Co., Watertown, Mass., USA («Mastergrade») und Webber Gauge Co., Cleveland, Ohio, USA («Laboratory Master Croblox») bezogen.

Für das Einstellen der Stellschrauben (3) der Haltevorrichtung wird diese mit der Messfläche nach unten auf die Endmasse (12) angeschoben. Der Messkopf (8) wird in der Vertikalen verschoben, bis er die Messfläche (6) berührt. Parallelendmasse geeigneter Dicke werden auf die Messfläche (11) unterhalb der Stellschrauben (3) angeschoben. Diese werden ajustiert, bis die Messbrücke Kontakt mit den darunterliegenden Endmassen anzeigt. Die Einstellung ist auf etwa $\pm 0,25 \mu$ genau.

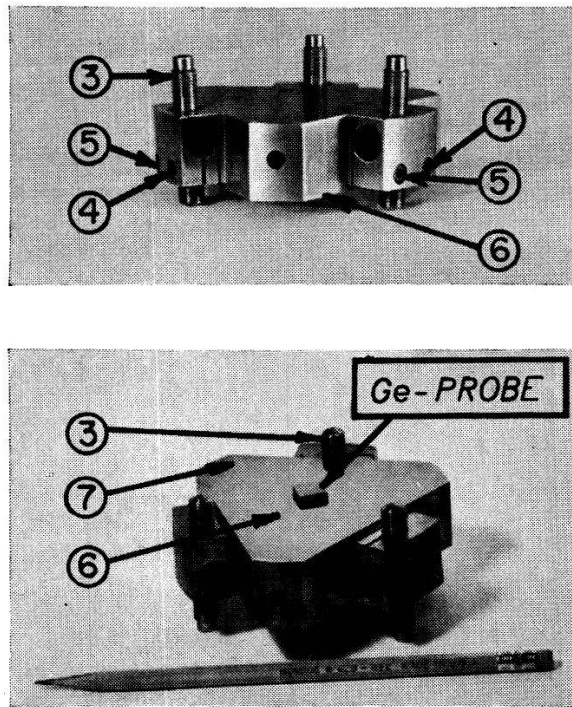


Fig. 2

Haltevorrichtung zum Probeschleifen

Die zu schleifende Probe wird im Zentrum der Messflächen (6) durch Anschieben und Kleben an den Rändern befestigt (siehe Fig. 2 unten). Dann wird die Haltevorrichtung in einen der Schleifringe (2) gelegt und die Probe geschliffen, bis die Stellschrauben (Diamanten) die Schleifscheibe berühren und weiteres Schleifen der Probe verunmöglicht ist. Nach dem Schleifen ist die Probe um etwa $12,5 \mu$ dünner als der Wert, auf den die Haltevorrichtung eingestellt wurde. Diese Abweichung wird durch den Ölfilm verursacht, der die Schleifscheibe bedeckt: Er wird von den Stellschrauben der Haltevorrichtung durchdrungen, nicht aber von der zu schleifenden Probe. Es zeigt sich ferner, dass diese Abweichung nur auf etwa $\pm 0,25 \mu$ genau reproduzierbar ist. Im allgemeinen lässt sich deshalb die Dicke, auf welche die Probe geschliffen werden soll, nur auf etwa $\pm 0,25 \mu$ voraussagen. Nach dem Schleifen wird sie auf etwa $\pm 0,15 \mu$ richtig bestimmt.

Das Ausmessen der Proben geschieht wiederum auf dem Messgerät. Zwei geeichte Parallelendmasse werden auf die Messfläche (6) der Haltevorrichtung angeschoben. Sie dienen als Vergleichsmasse. Durch Verschieben der Haltevorrichtung auf den Endmassen (12) der Messplatte können abwechslungsweise die geschliffene Probe und die Vergleichsmasse über den Messkopf gebracht werden. Die Messbrücke zeigt die Höhendifferenzen an. Die Verwendung zweier Vergleichsmasse verschiedener Dicke (das eine dicker und das andere dünner als die Probe) erlaubt gleichzeitiges Justieren des Messgerätes. Selbstverständlich müssen Temperaturschwankungen vermieden oder berücksichtigt werden. Für Diffusionsmessungen nach dem Gruzinschen Verfahren werden wenn möglich, die abgetragenen Schichten nach jedem Schleifen in bezug auf den gleichen Satz von zwei Endmassen bestimmt. Der Messfehler beträgt dann nur etwa $\pm 0,08 \mu$. Falls verschiedene Sätze verwendet werden müssen, vergrößert er sich auf etwa $\pm 0,15 \mu$.

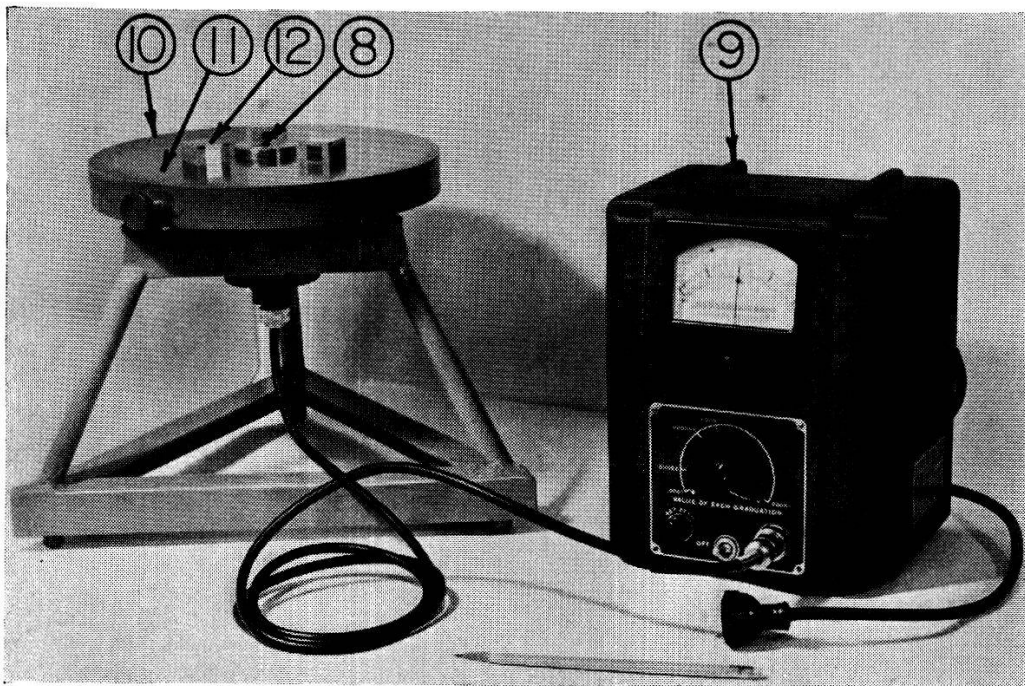


Fig. 3
Messgerät

Die Parallelität und Ebenheit der Proben werden durch Dickemessungen an verschiedenen Stellen geprüft. Die Ebenheit ist durch diejenige der Schleifscheibe begrenzt. Flächen von 1×1 cm können ohne grosse Schwierigkeiten auf $\pm 0,03 \mu$ eben geschliffen werden. Insbesondere werden die Kanten nicht abgerundet. Die Parallelität der abgetragenen Schichten ist begrenzt durch den Fehler in der Einstellung der Stellerschrauben (3). Obschon dieser etwa $\pm 0,25 \mu$ beträgt, wird er wegen der

grossen Abstände der Stellschrauben nur zu etwa einem Zehntel auf die geschliffene Fläche übertragen.

Die Beschaffenheit der geschliffenen Germaniumflächen hängt vor allem von den verwendeten Schleifmitteln ab. An unseren Kristallen wurden unter Verwendung der früher erwähnten Schleifmittel mattglänzende Oberflächen erhalten. Sie können durch sorgfältiges Polieren von Hand (Wildleder, Bienenwachs und Polierrot) auf Hochglanz geglättet werden, ohne die Ebenheit und die Parallelität zu beeinträchtigen.

3. Messergebnisse und ihre Auswertung

a) *Die Absorption der Ge^{71} -Strahlung in Germanium*

Für diese Messung wurden in unsere Zählordnung dünne einkristalline Germaniumschichten zwischen das Zählrohr und eine bedampfte Diffusionsprobe gelegt. Für die resultierende Schwächung der Strahlung ergibt sich ein exponentieller Absorptionsverlauf mit einem linearen Koeffizienten $\mu = 240 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Dieser weicht nur etwa 4% von dem früher erwähnten Wert ab.

b) *Die Selbstdiffusionskonstante in Germanium*

Es wurden zehn erfolgreiche Messungen der DK nach dem Gruzinschen und acht nach dem Steigmanschen Verfahren in Germanium-Einkristallen bei Temperaturen zwischen $731,2^\circ\text{C}$ und $915,6^\circ\text{C}$ ausgeführt. Ferner haben wir die DK in zwei polykristallinen Proben nach Gruzins bei 764°C ermittelt. Die Körner dieser Proben waren von der Grössenordnung von wenigen mm^3 .

Verschiedene Messungen oberhalb 920°C waren erfolglos. Die beiden Absorptionsmethoden ergaben sehr unterschiedliche und nicht reproduzierbare Resultate. Mikroskopische Untersuchungen der Proben zeigten, dass ihre Oberflächen durch Glühen in diesem Temperaturbereich merklich beschädigt werden. Wir haben diese Oberflächenschäden näher untersucht und berichteten darüber in einer andern Arbeit (W 60).

1. *Ergebnisse der Steigmanschen Methode*

In diesem Verfahren wurde R_s (5) als Funktion der Glühdauer für alle vier quadratischen Flächen der beiden zusammen geglühten Proben gemessen. Typische experimentelle Werte sind in Figur 4 graphisch dargestellt. Auf der Abszisse ist $\log \mu^2 t$ aufgetragen. Die Ordinate stellt eine Funktionsleiter der Funktion $\log R_s^{-1} Dt = \log R_s^{-1}$ dar, wobei R_s^{-1} die inverse Funktion von $R_s = R_s(\mu^2 Dt)$ bedeutet. Auf der linken Seite der

Ordinate sind die Werte R_s , auf der rechten die zugehörigen Werte $\mu^2 Dt$ angeschrieben. Die gemessenen Wertepaare $(R_s, \mu^2 t)$ werden mit ihren Fehlern in diese graphische Darstellung eingetragen. Sie müssen auf einer Geraden mit einem Neigungswinkel von 45° liegen. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate ergibt $\log D$ und damit die gesuchte DK. Da die Messfehler in R_s und $\mu^2 t$ bekannt sind, kann der Fehler in D auf die in Figur 4 angedeutete Weise abgeschätzt werden.

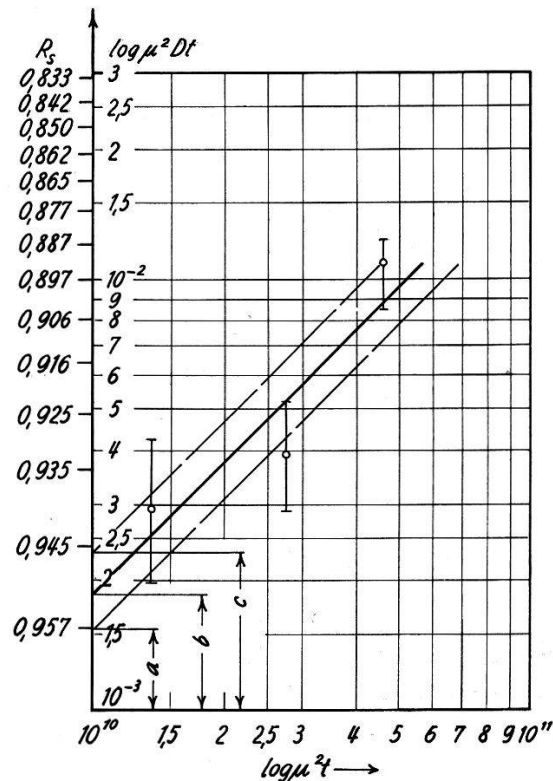


Fig. 4

Strahlungsabnahme R_s an der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Glühzeit t (Steigmansches Verfahren, Messung Nr. 2), Temperatur $829,5^\circ\text{C} = 1102,7^\circ\text{K}$

$$\begin{aligned} \mu &= \text{linearer Absorptionskoeffizient} \\ a &= \log (D - \Delta D) - 13 \\ b &= \log (D) - 13 \\ c &= \log (D + \Delta D) - 13 \end{aligned}$$

Die gemessenen Werte für D sind in Tabelle I und Figur 6 zusammengestellt.

2. Ergebnisse der Gruzinschen Methode

Hier wurde R_r (6) als Funktion von a, τ gemessen. Typische Resultate sind in Figur 5 aufgetragen. Diese Darstellung enthält eine Schar von Kurven für verschiedene Diffusionstiefen $2\sqrt{D \cdot \tau}$. Diejenige Kurve, die

am besten zu den experimentellen Punkten passt, ergibt $2\sqrt{D\cdot\tau}$ und daraus die DK.

Der Fehler in D kann aus dieser Darstellung leicht abgeschätzt werden.

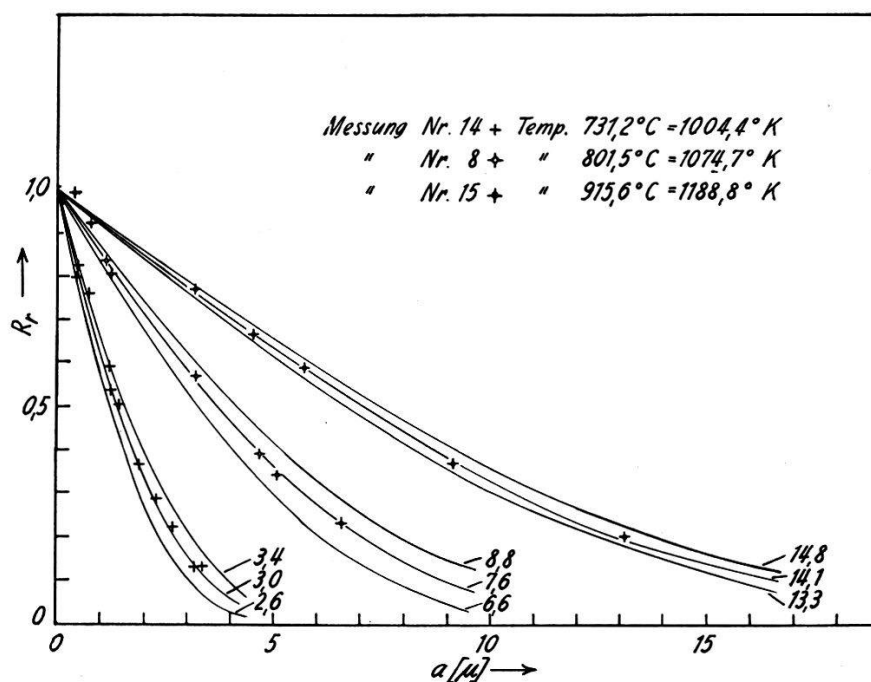


Fig. 5

Strahlungsabnahme R_r an der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Dicke a der abgehobenen Schicht (Gruzinsches Verfahren). Die an die Kurven angeschriebenen Parameter sind die Diffusionstiefen $2\sqrt{D\tau}$ in μ .

Tabelle I

Die Selbstdiffusionskonstante in Germanium (gemessen nach den Verfahren von STEIGMAN und GRUZIN)

Messung Nr.	Temp. (°C)	Temp. (°K)	$10^4/\text{Temp.}$ (°K ⁻¹)	DK nach STEIGMAN (cm ² /sec)	DK nach GRUZIN (cm ² /sec)	Probe
14	731,2	1004,4	9,956	$6,0 \cdot 10^{-15}$	$8,0 \cdot 10^{-15}$	Einkr.
17	747,4	1020,6	9,798	—	$1,4 \cdot 10^{-14}$	Einkr.
12	751,0	1024,2	9,764	$2,0 \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	Einkr.
8	801,5	1074,7	9,305	$6,8 \cdot 10^{-14}$	$8,0 \cdot 10^{-14}$	Einkr.
2	829,5	1102,7	9,069	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	Einkr.
3	843,2	1116,4	8,957	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$2,7 \cdot 10^{-13}$	Einkr.
16	843,2	1116,4	8,957	—	$2,7 \cdot 10^{-13}$	Einkr.
10	849,8	1123,0	8,905	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-13}$	Einkr.
9	878,3	1151,5	8,684	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$7,0 \cdot 10^{-13}$	Einkr.
15	915,6	1188,8	8,412	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	Einkr.
18	764,0	1037,2	9,641	—	$2,54 \cdot 10^{-14}$	Vielkr.

Das Diffusionsverhalten in den polykristallinen Proben unterschied sich in keiner Weise von demjenigen der Einkristalle. Es wurde kein Beitrag von Korngrenzendiffusion beobachtet. In Tabelle I sind alle gemessenen Werte für D zusammengestellt.

3. Aktivierungsenthalpie ΔH_D und die Konstante D_0

In Figur 6 ist der Logarithmus des Selbstdiffusionskoeffizienten in Funktion des Kehrwertes der absoluten Temperatur aufgetragen.

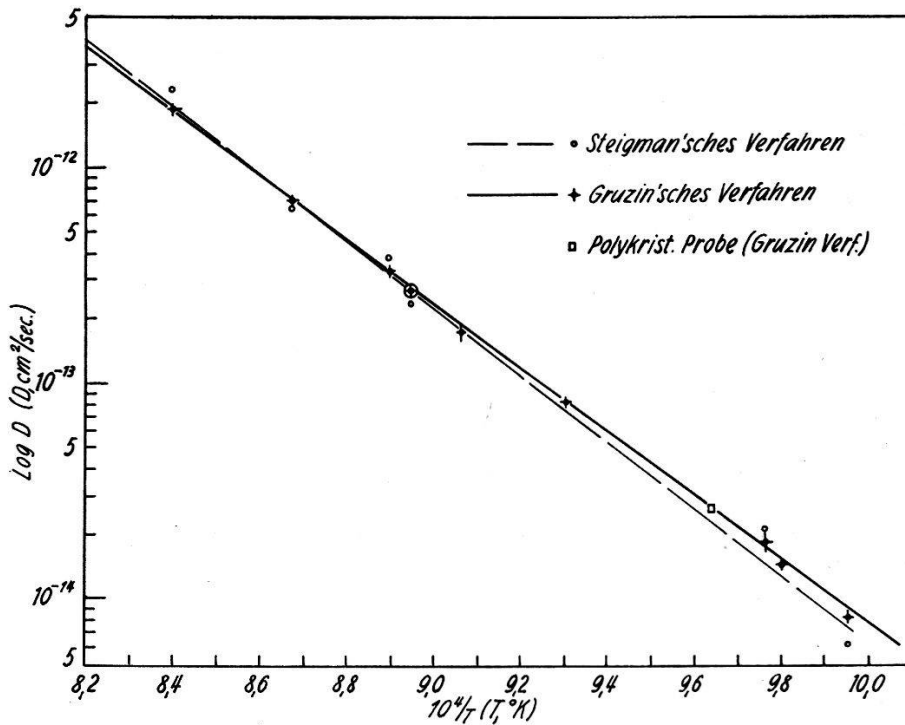


Fig. 6

Selbstdiffusionskonstante D
in Abhängigkeit des Kehrwertes der absoluten Temperatur T .

Tabelle II
Aktivierungsenthalpie ΔH_D und Konstante D_0

Methode	ΔH_D (cal/Mol)	D_0 (cm ² /sec)
nach STEIGMAN	72 500 ± 2900	44 ± 41
nach GRUZIN	69 400 ± 440	10,8 ± 2,4
Schnittmethode (LETAW <i>et al.</i> (L 56))	68 500 ± 960	7,8 ± 3,4
Schnittmethode (LETAW <i>et al.</i> (L 54))	73 500	87

Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden die der Gleichung $D = D_0 \exp(-\Delta H_D/RT)$ entsprechenden wahrscheinlichsten Werte für D_0 und ΔH_D gefunden. Sie sind in der Tabelle II zusammengestellt. Die wahrscheinlichen Fehler in D_0 und ΔH_D wurden nach der Methode von BIRGE (B 32) abgeschätzt. Sie sind ebenfalls in der Tabelle II aufgeführt.

C. DISKUSSION

Die vorliegende Arbeit hatte drei Ziele: Erstens wollten wir Methoden und Apparaturen entwickeln, die sehr genaue Diffusionsmessungen erlauben, zweitens sollten systematische Fehler untersucht und nach Möglichkeit verhütet werden, und drittens wollten wir die Selbstdiffusionskonstante in Germanium messen.

1. Präzision

Um die drei Verfahren, die Gruzinsche, die Steigmansche und die Schnittmethode, zu vergleichen, wurden für die vorliegenden Resultate sowie diejenigen von LETAW *et al.* (L 54, L 56) die mittleren Fehler der Einzelmessungen abgeschätzt. Sie betragen $\epsilon_G \approx 5\%$, $\epsilon_{St} \approx 13\%$, $\epsilon_{Sch} \approx 15\%$. Es ist offensichtlich, dass das Gruzinsche Verfahren, wo immer es angewendet werden kann, die höchste Präzision erlaubt.

2. Systematische Fehler

Unsere beiden Messmethoden werden von systematischen Fehlern in entgegengesetzter Richtung und in verschiedenem Masse beeinflusst. Die gute Übereinstimmung der Resultate aus beiden Methoden zeigt, dass diese Fehler weitgehend behoben sind.

Das Ausmass dieser systematischen Fehler erwies sich als sehr eindrucklich in einem unserer ersten Versuche. Wir führten diese Messung unter den folgenden Bedingungen aus: Die Radioindikatoren wurden nur auf je einer quadratischen Fläche zweier Versuchsproben aufgedampft. Die beiden Proben wurden (mit den beiden radioaktiven Flächen aneinandergelegt) geglüht und anschliessend ausgemessen. Die nach unseren zwei Verfahren ermittelten Diffusionskonstanten waren um zwei Zehnerpotenzen verschieden, obschon beide Messungen wesentlich kleinere statistische Fehler aufwiesen. Wir fanden, dass die Wanderung von Radioindikatoren längs der Oberflächen für diese Diskrepanz verantwortlich ist. Etwa 30% des radioaktiven Germaniums befand sich auf ursprünglich unbedampften Flächen! Der störende Einfluss dieser Oberflächenwanderung («edge effect») wird bei der Ausmessung der Proben

nach dem Schnittverfahren oft «eliminiert», indem die seitlichen Oberflächen der Proben abgetragen werden (L 59).

Es scheint, dass systematische Fehler die Messresultate der Schnittmethode zu grösseren Werten verschieben (L 54). LETAW *et al.* (L 54, L 56) überwinden diese Schwierigkeit, indem sie von mehreren Messungen bei einer gegebenen Temperatur nur die kleinsten Resultate berücksichtigen. Die gute Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit den unsrigen zeigt, dass diese Methode zur Ausschaltung systematischer Fehler wirksam, jedoch eher willkürlich ist.

3. Die Messresultate

Die in dieser Arbeit gefundenen Werte für die Selbstdiffusionskonstante in Germanium sind in Tabelle I und Figur 4 zusammengestellt. Sie können in der Form

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{RT}\right)$$

mit den in Tabelle II angegebenen Werten für D_0 und ΔH_D ausgedrückt werden. Diese Resultate stimmen gut mit denjenigen von LETAW *et al.* (L 56) überein, wie in Tabelle II gezeigt ist.

4. Theoretische Betrachtungen

Für den Leerstellenmechanismus im Kristallgitter kubischer Symmetrie lässt sich die Diffusionskonstante in der Form

$$D = g \cdot f \cdot c_L \cdot \Gamma \quad (7)$$

darstellen (S 55, C₁ 56).

Dabei sind:

g Ein von Kristallgitter abhängiger Faktor. Im vorliegenden Falle ist er $a^2/8$, wobei a die Gitterkonstante bedeutet.

f Der Korrelationsfaktor. Er berücksichtigt die Korrelation aufeinanderfolgender Sprünge eines Atoms. Er hängt vom Kristallgitter und dem Diffusionsmechanismus ab. Hier beträgt er 1/2 (nach COMPAN und HAVEN (C₁ 56)).

c_L Die relative Konzentration von Leerstellen.

Γ Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Leerstelle einen Sprung ausführt.

Nach den Theorien über thermische Fehlordnung im Kristallgitter ist

$$c_L(p, T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_F}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_F}{RT}\right). \quad (8)$$

ΔG_F , ΔS_F und ΔH_F sind die Änderungen der freien Enthalpie, der Entropie (ohne Mischentropie) und der Enthalpie, die mit der Bildung einer Leerstelle verbunden sind (grosse Verdünnung, das heisst Abwesenheit von Wechselwirkungen zwischen den Fehlstellen ist vorausgesetzt).

Die Sprungwahrscheinlichkeit Γ kann nach der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet werden. Eine klassische statistische Berechnung wurde von WERT (W 50) gegeben und kürzlich von VINEYARD (V 57) verfeinert. Beide Berechnungen geben für Γ den Ausdruck

$$\Gamma(p, T) = \tilde{\nu} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = \tilde{\nu} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right). \quad (9)$$

ΔG^* , ΔS^* und ΔH^* sind die Änderungen in der freien Enthalpie, der Entropie und der Enthalpie, wenn das in die Leerstelle einzuwandernde Atom adiabatisch in den Sattelpunkt zwischen seiner alten und neuen Lage gehoben wird. In der Wertschen Theorie ist $\tilde{\nu}$ die Frequenz, mit der das zu wandernde Atom in seiner Ausgangslage in Richtung der Leerstelle schwingt. Es ist:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad ^{15)}$$

k ist eine Federkonstante M ist die Masse des wandernden Atoms

Man nimmt allgemein an, dass diese Frequenz von der gleichen Grössenordnung wie die Debyesche Frequenz ist.

Setzen wir (8) und (9) in (7) ein, so erhalten wir für D den Ausdruck

$$D = \frac{1}{16} a^2 \tilde{\nu} \exp\left(\frac{\Delta S_F + \Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_F + \Delta H^*}{RT}\right),$$

$$\Delta S_F + \Delta S^* = \Delta S_D, \quad \Delta H_F + \Delta H^* = \Delta H_D.$$

Falls a , $\tilde{\nu}$ und $c_L(p, T)$ bekannt sind, können die Grössen ΔG^* , ΔS^* und ΔH^* bestimmt werden.

LETAW *et al.* (L 56) geben folgende Werte an (ohne Berücksichtigung der Sprungkorrelation):

$$\Delta S_F = 4 \text{ cal/Mol Grad}$$

$$\Delta H_F = 46\,300 \text{ cal/Mol}$$

$$\Delta S^* = 12 \text{ cal/Mol Grad}$$

$$\Delta H^* = 22\,200 \text{ cal/Mol}$$

¹⁵⁾ Da $\tilde{\nu}$ proportional zu $M^{-1/2}$ ist, erwartet man für die Diffusion einen Isotopeneffekt. Er wurde tatsächlich für Na^{22} und Na^{24} in NaCl beobachtet (C 56).

Für c_L verwendeten sie die Resultate von MAYBURG (M 53), und die Debye-Frequenz berechneten sie aus KEESOMS (K 53) Messungen der spezifischen Wärme.

Die entsprechenden Werte für unsere Messungen nach GRUZIN sind:

$$\Delta S_F = 4 \text{ cal/Mol Grad}$$

$$\Delta H_F = 46\,300 \text{ cal/Mol}$$

$$\Delta S^* = 14 \text{ cal/Mol Grad}$$

$$\Delta H^* = 23\,100 \text{ cal/Mol}$$

Allerdings scheinen uns die Werte dieser einzelnen Summanden von ΔS_D und ΔH_D von geringer Zuverlässigkeit, da c_L nicht mit gleicher Präzision bekannt ist wie die Diffusionskonstante.

Herrn Prof. Dr. G. BUSCH der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich danken wir herzlich für sein förderndes Interesse und seine wertvollen Anregungen.

Äusserst wertvoll waren viele interessante Diskussionen und Anregungen von Herrn Dr. D. M. J. COMPTON des I.B.M. Research Center, Poughkeepsie, N. Y. Wir sind ihm dafür sehr verbunden.

Literaturverzeichnis

- B 32 BIRGE, R. T., Phys. Rev. 40, 207 (1939).
 B 57 BAKER, D. und YEMM, H., Brit. J. Appl. Phys. 8, 302 (1957).
 C 56 CHEMLA, M., Ann. de Phys. Série 13, 1, 959 (1956).
 C₁ 56 COMPAAN and HAVEN, Y., Trans. Farad. Soc. 52, 786 (1956).
 F 56 FRANK, F. C. und TURNBULL, D., Phys. Rev. 104, 617 (1956).
 G 52 GRUZIN, P. L., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 86, 289 (1952).
 G 57 GUNTHER-MOHR, G. R. und TRIEBWASSER, S., I.B.M. J. Research Develop. 1, 84 (1957).
 H 57 HART, W., Bull. Am. Phys. Soc. Series II, 2, 145 (1957).
 H 58 HOBSTETTER, J. N., Progress in Metal Physics (Pergamon Press Ltd., London und New York 1958), Vol. 7, S. 1 ff.
 J 42 JOHNSON, W. A., Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. 147, 331 (1942).
 J 57 JOST, W., Diffusion (Verlag Steinhoff, Darmstadt 1957).
 J 58 JAUMOT, F. E., A Bibliography of Diffusion of Gases, Liquids and Solids in Solids, 1890–1955, U. S. Atomic Energy Commission TID-3071 (1958).
 K 53 KEESOM, P. H. und PEARLMAN, N., Phys. Rev. 91, 1347 (1953).
 K 55 KOHLRAUSCH, F., Praktische Physik (Verlag Teubner, Leipzig) 1, 36 (1955).
 L 53 LE CLAIRE, A. D., Progress in Metal Physics (Interscience Publishers Inc.) 4, 280 (1953).
 L 54 LETAW, H., SLIFKIN, L. und PORTNOY, W. M., Phys. Rev. 93, 892 (1954).
 L₁ 54 LETAW, H. *et al.*, Rev. Sci. Instr. 25, 864 (1954).

- L 56 LETAW, H., SLIFKIN, L. und PORTNOY, W. M., Phys. Rev. *102*, 636 (1956).
L₁ 56 LOGAN, R. A., Phys. Rev. *101*, 1455 (1956).
L 58 LING YUN WEI, A. F. O. S. R. TN-58-853 (1958).
M 53 MAYBURG, S., Phys. Rev. *91*, 1015 (1953).
M 54 MAYBURG, S., Phys. Rev. *95*, 38 (1954).
M 57 MAKIN, S. M. *et al.*, Proc. Phys. Soc. *70 B*, 545 (1957).
M 58 MACKLIET, C. A., Phys. Rev. *109*, 1964 (1958).
M 59 MALKOVICH, R. SH., Soviet Physics-Solid State *1*, 548 (1959).
N 54 NEIMAN, N. B. und CHINAER, A. I., Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. *96*, 315 (1954).
P 55 PEISER *et al.*, x-ray diffraction by polycrystalline Materials, The Institute of Physics, London (1955).
P 58 PENNING, P., Phys. Rev. *110*, 586 (1958).
P 59 PENNING, P., Philips Res. Rept. *14*, 301 (1959).
P₁ 59 PAXTON, W. und GONDOLF, E. G., Arch. Eisenhüttenwesen *30*, 55 (1959).
S 39 STEIGMAN, J. *et al.*, Phys. Rev. *56*, 13 (1939).
S 53 SHIRN, G. A. *et al.*, Acta Met. *1*, 513 (1953).
S₁ 53 SARAF, B. L., Phys. Rev. *91*, 1216 (1953).
S 55 SEEGER, A., Theorie der Gitterfehlstellen, Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Vol. VII/1, S. 383 (1955).
S 56 SMITS, F. M. und MILLER, R. C., Phys. Rev. *104*, 1243 (1956).
S 59 SCHWEINLER, H. C., J. Appl. Phys. *30*, 1125 (1959).
T 56 TOMIZUKA, C. T. und SONDER, E., Phys. Rev. *103*, 1182 (1956).
T 57 TWEET, A. G., Phys. Rev. *106*, 221 (1957).
T 58 TWEET, A. G., J. Appl. Phys. *29*, 1520 (1958).
T 59 TWEET, A. G., J. Appl. Phys. *30*, 2002 (1959).
V 55 VAN DER MAESEN, F. und BRENKMAN, J. A., J. Electrochem. Soc. *102*, 229 (1955).
V 57 VINEYARD, G. H., J. Phys. Chem. Solids *3*, 121 (1957).
W 50 WERT, C. A., Phys. Rev. *79*, 601 (1950).
W 59 WIDMER, H. und KIRSCH, J., Rev. Sci. Instr. *31*, 791 (1960).
W 60 WIDMER, H. and GUNTHER-MOHR, G. R., in Vorbereitung.