

Zur Prüfung des Leitungstypus von Halbleitern mit Hilfe von Messungen des Korrosionspotentials und über die Lokalelementbildung an p-n-Übergängen

Von H. GERISCHER

Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **19 a**, 553—556 [1964]; eingegangen am 18. Januar 1964)

Herrn Professor Dr. E. JUSTI zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wird aufgezeigt, wie man die unterschiedliche Einstellung des Korrosionspotentials an p- und n-Germanium oder -Silicium bei gleicher Auflösungsgeschwindigkeit zu einem einfachen Test für den Leitungscharakter ausnutzen kann. Auf diesem Unterschied beruht auch das Sichtbarwerden von p-n-Übergängen bei Ätzversuchen, wie an Hand eines Modells demonstriert wird.

In einer Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Germanium¹ hatte sich gezeigt, daß trotz gleicher Korrosionsgeschwindigkeit die Korrosionspotentiale von n-leitendem und p-leitendem Material sehr wesentlich verschieden sind. Nach dem Verlauf der anodischen Strom-Spannungs-Kurven von n- und p-Germanium^{2, 3}, wie sie in Abb. 1 in Erinnerung

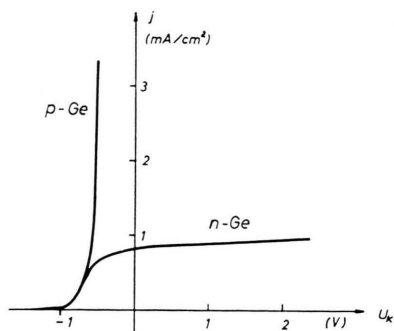


Abb. 1. Typische Stromdichte-Spannungskurven für p-leitendes und n-leitendes Germanium.

gebracht seien, wäre eher das Gegenteil zu erwarten. Gemäß der bei Korrosionsprozessen üblichen und vielfach bestätigten Annahme der unabhängigen Überlagerung des anodischen und kathodischen Teilprozesses⁴ sollte auf Grund dieser Strom-Spannungs-Kurven bei Korrosionsgeschwindigkeiten oberhalb der Äquivalent-Stromdichte, bei der die Strom-Spannungs-Kurven des p- und n-Ge auseinanderlaufen, das Korrosionspotential am n-Ge positiver sein.

Die Befunde zeigen jedoch das Gegenteil und schließen damit die Annahme einer solchen unabhängigen Überlagerung der Teilstrom-Spannungs-Kurven aus. Wie zuerst von BRATTAIN und GARRETT beobachtet worden ist², muß man im Fall eines Halbleiters bei der Ladungsübertragung an der Phasengrenze zwischen zwei verschiedenen Prozessen unterscheiden: einer Übertragung durch Leitungselektronen und einer Übertragung durch Defektelektronen. Mit anderen Worten bedeutet dies, daß Elektronen in einem solchen Prozeß an der Phasengrenze entweder im Leitungsband oder im Valenzband abgeführt bzw. aufgenommen werden können.

Man weiß nun, daß bei der Auflösung des Germaniums eine Mischung beider Möglichkeiten vorliegt, so daß man den anodischen Teilstrom j^+ aufteilen muß in:

$$j^+ = j_n^+ + j_p^+ \quad (1)$$

Dagegen verlaufen alle Reduktionsprozesse solcher Oxydationsmittel, die für den Angriff des Germaniums in Betracht kommen, praktisch ausschließlich über das Valenzband⁵. Eine entsprechende Aufteilung des kathodischen Teilstromes j^- , wie oben für den anodischen Teilstrom, ergibt daher:

$$j^- = j_p^-, \quad \text{da} \quad j_n^- = 0. \quad (2)$$

Da während der Korrosion aus Gründen der Elektroneutralität gelten muß:

$$j^+ = j^- = j_{\text{Korr}}, \quad (3)$$

¹ H. GERISCHER u. F. BECK, Z. phys. Chem., N.F. **23**, 113 [1960].

² W. H. BRATTAIN u. C. G. B. GARRETT, Bell System Techn. J. **34**, 129 [1955].

³ F. BECK u. H. GERISCHER, Z. Elektrochem. **63**, 500 [1959].

⁴ C. WAGNER u. W. TRAUD, Z. Elektrochem. **44**, 391 [1938].

⁵ F. BECK u. H. GERISCHER, Z. Elektrochem. **63**, 943 [1959]. — J. F. DEWALD, in „Semiconductors“, ACS-Monograph No. 140, edited by N. B. HANNEY, Reinhold Publ. Co., New York 1959, p. 727 ff.

ergibt sich als Bilanz des Korrosionsablaufs eine Paar-Erzeugung von Elektronen und Defektelektroden in Höhe von j_p^+ , also einem Bruchteil des Korrosions-Äquivalentstroms j_{Korr} . Dieser Bruchteil liegt in der Größenordnung von maximal 0,5.

Auf diese Paarerzeugung ist der Unterschied im Korrosionspotential zwischen n- und p-Germanium zurückzuführen¹. Da die Oberfläche unter den Bedingungen der anodischen Auflösung in jedem Fall p-leitend ist, besteht unter der Oberfläche einer n-leitenden Probe eine Inversionsschicht, also ein p-n-Übergang. Die Einstellung der Gleichgewichtsspannung in diesem p-n-Übergang wird durch die Paar-Erzeugung bei der Korrosion gestört. Wie bei Belichtung bricht diese Spannung teilweise zusammen. Beim p-leitenden Germanium, wo eine solche Inversionsschicht nicht auftritt, bleibt das elektronische Gleichgewicht dagegen vom Innern bis zur Oberfläche hin praktisch aufrechterhalten. In einer galvanischen Zelle zeigt deshalb bei gleicher Auflösungsgeschwindigkeit die korrodierende n-Germanium-Probe gegenüber der Bezugselektrode eine negativere Spannung als eine p-leitende Probe.

Prüfung des Leitungstypus

Man kann diesen Effekt in einfacher Weise dazu ausnutzen, um den Leitungscharakter von Halbleiterproben an eng lokalisierten Stellen ohne wesentlichen Materialverbrauch zu testen. Zu diesem Zweck haben wir einen dünnen Strahl mit verdünnter Korrosionslösung (0,03-m. NaOH + 0,002-m. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) mit gleichbleibender Geschwindigkeit aus konstanter Entfernung schräg auf die Oberfläche glatter Proben auftreffen lassen. Bei dieser Korrosionslösung wird die Korrosionsgeschwindigkeit durch die Zuführung des Oxydationsmittels zur Oberfläche bestimmt. Die eine Voraussetzung für einen Vergleich der Korrosionspotentiale: konstante Korrosionsgeschwindigkeit, ist damit erfüllt. Die Messung des Korrosionspotentials kann direkt durch den Flüssigkeitsstrahl hindurch erfolgen, indem man in den Vorratsbehälter für die Korrosionslösung eine Bezugselektrode einführt und die Spannung zwischen dieser und der Halbleiterprobe mit einem hochohmigen Röhrenvoltmeter mißt. Die enge Begrenzung des Strahles sichert zugleich die scharfe Lokalisierung der Messung, da

die Nachbarbezirke des Strahles, in der selbstverständlich weiterhin eine, wenn auch durch Verarmung des Oxydationsmittels verlangsamte, Auflösung stattfindet, elektrostatisch infolge des Widerstandes des dünnen Flüssigkeitsfilmes für die Potentialmessung abgeschirmt sind. Es ist deshalb auch zweckmäßig, für einen solchen Versuch verdünnte Elektrolytlösungen zu verwenden. Führt man verschieden dotierte Proben an diesem Strahl vorbei, so zeigt das Korrosionspotential eindeutig, ob die Probe p- oder n-leitend ist. Bei n-leitenden Proben, die sich nicht allzusehr in anderen Eigenschaften, welche die Lebensdauer beeinflussen, unterscheiden, kann man auch angenähert aus der Lage des Korrosionspotentials die Höhe der Dotierung entnehmen.

Besonders gut eignet sich eine solche Anordnung zum Auffinden eines p-n-Überganges. Schiebt man eine teils n-, teils p-leitende Probe langsam unter dem Strahl hindurch, so erfolgt an der Stelle des Übergangs ein sehr scharfer Sprung im Korrosionspotential. Ein Vorzug der Verfolgung des Korrosionspotentials in dieser Weise ist es, daß die Messung praktisch stromlos erfolgt. Die Güte des elektrischen Kontaktes mit der Halbleiterprobe spielt daher keine Rolle.

Dieses Verfahren läßt sich außer beim Germanium auch auf Silicium anwenden, wo ebenfalls ein entsprechender Unterschied im Korrosionspotential zwischen p- und n-leitendem Material beobachtet worden ist⁶, wie wir selbst auch bestätigen konnten. Allerdings muß man für Silicium Flußsäure als Elektrolyt verwenden, um zu verhindern, daß sich Deckschichten auf der Probe ausbilden und die Messungen dadurch schlecht reproduzierbar werden. Zugleich muß natürlich ein entsprechend beständiges Material für die Gefäße und die Kapillare verwendet werden.

Lokalelementbildung an p-n-Übergängen

Das Sichtbarmachen von p-n-Übergängen durch einen länger ablaufenden Korrosionsprozeß⁷ ist auf diese unterschiedliche Einstellung des Korrosionspotentials zwischen n- und p-leitenden Oberflächen zurückzuführen. Man kann dies sehr einfach durch ein Modell demonstrieren, bei dem man eine p- und eine n-leitende Probe in der gleichen Korro-

⁶ D. R. TURNER, J. Electrochem. Soc. **106**, 701 [1959].

⁷ Vgl. P. J. HOLMES (editor), in: The Electrochemistry of Semiconductors, Academic Press, London u. New York 1962, p. 368.

sionslösung dicht benachbart, aber ohne direkten elektrischen Kontakt nebeneinander in einer Ebene anordnet. Sobald man über zwei Zuleitungen zwischen diesen Proben einen elektrischen Kontakt herstellt, fließt durch diesen nunmehr geschlossenen Stromkreis ein erheblicher Strom vom p-leitenden zum n-leitenden Teil. Um diesen Strom erfolgt die Auflösung der n-leitenden Probe schneller als die der p-leitenden Probe, während der Äquivalentstrom für die Reduktion des Oxydationsmittels auf beiden Teilen konstant bleibt.

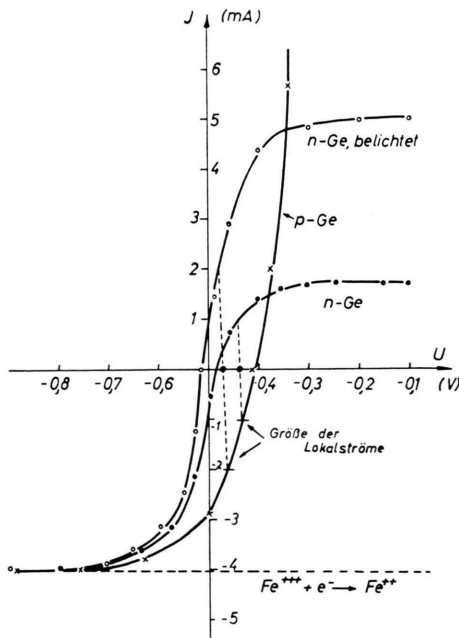


Abb. 2. Teil-Strom-Spannungs-Kurven an den beiden Teilen eines Lokalelementmodells, bestehend aus zwei gleichgroßen Flächen von p- und n-leitendem Material, welche innerhalb einer mechanisch bewegten Ätzlösung (0,1-n. NaOH + 0,03-n. $K_3 [Fe(CN)_6]$ in einer Ebene dicht nebeneinander angeordnet sind.

Mißt man an einem solchen Lokalelementmodell, mit gleich großen Oberflächen der beiden isolierten Teile in der Korrosionslösung, einzeln die Stromdichte-Spannungs-Kurven, so erhält man die in Abb. 2 wiedergegebenen Kurven. Diese Strom-Spannungs-Kurven geben die Differenz zwischen anodischem Auflösungsstrom des Germaniums und kathodischem Reduktionsstrom für das $[Fe(CN)_6]^{3-}$ als dem Oxydationsmittel an. Letzterer bleibt im gesamten Meßbereich konstant.

Die Schnittpunkte der Strom-Spannungs-Kurven mit der Abszisse zeigen, wo das Korrosionspotential

der isolierten Teile liegt. Bei Belichtung werden in der Strom-Spannungs-Kurve des n-Germaniums die anodischen Teilströme bei gleichem Potential erhöht. Dementsprechend verschiebt sich das Korrosionspotential in negativer Richtung. Bei p-Germanium hat Belichtung in diesem Bereich praktisch keinen Einfluß auf die Lage der Strom-Spannungs-Kurve.

Verbindet man nun die beiden nebeneinanderliegenden n- und p-Teile miteinander über ein Meßinstrument mit sehr kleinem Innenwiderstand, so kann man die Ausgleichsströme zwischen beiden Teilen direkt messen. Zugleich gleichen sich die Potentiale der beiden Proben gegenüber der Bezugsselektrode nahezu völlig aneinander an. Sie liegen nun zwischen den ursprünglich gemessenen Werten für den p- und den n-leitenden Teil.

Der gemessene Ausgleichsstrom betrug in unserem Modell 2 mA ohne Belichtung und 4 mA unter Belichtung. Das entspricht nahezu der Differenz der Strom-Spannungs-Kurven im isolierten Zustand bei dem nunmehr sich einstellenden mittleren Korrosionspotential, wie man in Abb. 2 erkennen kann. Diese gute Übereinstimmung ist darauf zurückzuführen, daß unter den Versuchsbedingungen der Übergangswiderstand an der Phasengrenze: $R_P = dU/dI$ groß war gegenüber den Ohmschen Widerständen R_{Ohm} des restlichen Stromkreises. Daher mußte sich das Potential vor der Oberfläche des Modells praktisch ausgleichen. Berücksichtigt man den mittleren Spannungsabfall zwischen beiden Modellhälften durch Konstruktion von Widerstandsgeraden mit der Neigung: $-dU/dI = R_{Ohm}$, wie das in Abb. 2 geschehen ist, so wird die Übereinstimmung zwischen der Aussage des Modells und erhaltenen Meßwerten vollständig.

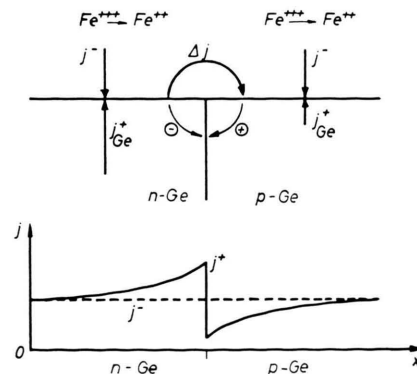


Abb. 3. Schematische Darstellung des örtlichen Verlaufs der Teilströme bei einem Lokalelement zwischen p- und n-leitendem Germanium.

Die Konsequenzen dieses Versuches für einen echten p-n-Übergang von der Gestalt des Modells sind in Abb. 3 aufgezeichnet. Die örtliche Differenzierung der anodischen Teilstromdichte in der Umgebung des p-n-Überganges klingt um so rascher ab, je geringer die Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Halbleiterteile ist. In jedem Fall erfährt die Abtragungsgeschwindigkeit am p-n-Übergang einen Sprung. Die Richtung des Ausgleichstroms am p-n-Übergang entspricht der Flußpolung, so daß dort keine Sperreffekte den Lokalstrom behindern können. Als Folge dieses Lokalstromes entsteht also am p-n-Übergang eine Furche neben einer kleinen Erhebung, was sich optisch in schräger Beleuchtung sehr leicht nachweisen läßt. Abb. 4 zeigt das Teilbild eines derart angeätzten p-n-Übergangs auf dem Querschnitt eines zylindrischen Germaniumstücks mit einem ringförmigen p-n-Übergang.

Alle Halbleiter, die sich anodisch unter teilweisem Verbrauch von Defektelektronen und teilweiser Abgabe von Leitungselektronen auflösen, müssen derartige Effekte beim Ätzen zeigen.

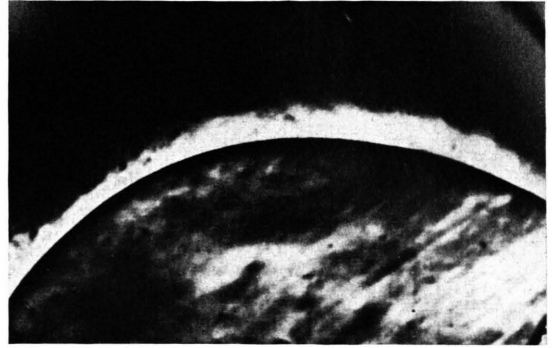


Abb. 4. Oberfläche eines zylindrischen Germaniumstückes mit kreisförmigem p-n-Übergang (außen p-, innen n-leitend) nach dem Ätzen. (Bei seitlich einfallendem Licht photographiert.)

Für die sehr selbständige Ausführung der Messungen möchte ich Frl. I. MATTES auch an dieser Stelle herzlich danken. Dem Bundeswirtschaftsministerium bin ich für die finanzielle Förderung dieser Untersuchung im Rahmen des Forschungsprogrammes Korrosion sehr zu Dank verpflichtet. Dem Philips-Zentrallaboratorium in Hamburg danke ich für die Bereitstellung des zylindrischen p-n-Übergangs.