

Aufdampfschichten aus halbleitenden III-V-Verbindungen

Von K. G. GÜNTHER

Aus dem Laboratorium ZW/LS der Siemens-Schuckertwerke AG., Nürnberg
(Z. Naturforschg. 13 a, 1081—1089 [1958]; eingegangen am 2. Oktober 1958)

Es wird über Versuche zum Aufdampfen dünner Schichten der III-V-Verbindungen InAs und InSb berichtet. Das hierzu benützte „3-Temperaturverfahren“ fordert im wesentlichen eine kritische Einstellung der beiden — zur getrennten Verdampfung der Einzelkomponenten vorgesehenen — Tiegeltemperaturen T_1 und T_2 sowie der Temperatur T_3 der Auffängerfläche. Dabei sind T_1 und T_2 so zu wählen, daß die leichtflüchtige Komponente in der Dampfphase im Überschuß vorliegt. Die geeignete Wahl der Trägertemperatur T_3 bewirkt, daß nur die Moleküle der gewünschten Verbindung zur Kondensation gelangen können, während überschüssige Teilchen der leichtflüchtigen Komponente in den Dampfraum remittiert werden.

Die Schichtdicken der mit diesem Verfahren aufgedampften Proben liegen zwischen 0,5 und 35 μ . Die Halbleitereigenschaften wurden insbesondere an n-leitenden InAs-Schichten untersucht und ergaben HALL-Beweglichkeiten bis 13 000 cm^3/Vsec . Die Messung der HALL-Konstanten R_H ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, läßt jedoch auf Werte von maximal 100 cm^3/Vsec schließen. Damit ergeben sich maximale HALL-Spannungen von mehreren Volt. Beide Größen R_H und μ_H zeigen einen gewissen Anstieg mit der Kristallitgröße der polykristallin vorliegenden Schichten. Die möglichen Gründe für diese Abhängigkeit sowie die noch bestehenden Abweichungen von den Eigenschaften des Massivmaterials werden diskutiert.

Mit den von WELKER¹ angegebenen Verbindungen von Elementen der III. und V. Gruppe des periodischen Systems ist eine neue Serie von halbleitenden Substanzen bekannt geworden, die sich zum Teil durch hohe Beweglichkeit der Ladungsträger und hohe HALL-Konstante in besonderem Maße auszeichnen. Diese Substanzen können daher in Form sog. HALL-Generatoren verwendet werden; das sind Baulemente, die zur Ausnutzung des HALL-Effektes auch bei höherer Belastung geeignet sind. Die genannten Eigenschaften gelten insbesondere von den Verbindungen Indiumarsenid und Indiumantimonid. Während n-leitendes InSb mit maximal 77 000 cm^2/Vsec die höchste der bekannten Elektronenbeweglichkeiten erreicht, zeichnet sich InAs durch besonders geringe Temperaturabhängigkeit der HALL-Konstanten aus und besitzt immerhin noch eine Elektronenbeweglichkeit bis zu 31 000 cm^2/Vsec .

Es besteht nun ein besonderes Interesse, diese Substanzen zur Verwendung als HALL-Generatoren in dünner Schicht zu erhalten. Hierdurch wird einerseits der Luftspalt des erforderlichen Magneten sowie der dazu notwendige Energieaufwand möglichst gering gehalten. Ähnliches gilt von Wirbelstrom-

verlusten, die beim Anlegen von Wechselfeldern störend wirken können. Schließlich erhöht sich mit abnehmender Schichtdicke der Innenwiderstand und die resultierende HALL-Spannung des Elementes.

Zur Herstellung dünner Schichten der verschiedensten Metalle hat sich das Verfahren der Vakuum-Aufdampfung sehr bewährt. Es liegt daher nahe, diese Methode auch zur Gewinnung dünnenschichtiger III-V-Verbindungen anzuwenden. Nun weisen jedoch die Dampfdrücke der einzelnen Komponenten In, Sb und As stark voneinander verschiedene Werte auf [Abweichungen von 3 bis 9 Zehnerpotenzen (!) bei den fraglichen Aufdampftemperaturen]. Man erhält beim Verdampfen der Verbindung in jedem Falle eine thermische Zersetzung mit fraktionierter Destillation der einzelnen Komponenten. Das Kondensat besteht daher lediglich aus der leichtflüchtigen Komponente oder — bei ausreichender Temperatur des Verdampfers — aus inhomogen übereinander liegenden Schichten der einzelnen Komponenten. Entsprechende Versuche sind bereits mit InSb unternommen worden²⁻⁷ und haben gezeigt, daß eine nachträgliche Überführung des Kondensates in die gewünschte Verbindung durch Tempern möglich ist,

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

² J. C. M. BRENTANO u. J. D. RICHARDS, Phys. Rev. 94, 1427 [1954].

³ S. A. SEMILETOV u. M. ROZSIVAL, Kristallografiya 2, 287 [1957].

⁴ J. LAUNAY, C. R. Acad. Sci., Paris 245, 1122 [1957].

⁵ L. REIMER, Z. Naturforschg. 13 a, 148 [1958].

⁶ G. A. KUROW u. S. G. PINSKER, Zur. Techn. Fiziki 27, 2181 [1957] und 28, 29 [1958].

⁷ C. PAPARODITIS, Congr. Intern. Phys. de l'Etat Solide.



wenn man etwa durch stufenweise Beschickung des Verdampfertiegels dafür sorgt, daß die übereinanderliegenden Schichten der Einzelkomponenten hinreichend dünn bleiben².

Es ist auch gelungen, die Temperbehandlung bereits während der Kondensation durch Erhitzen der Kondensationsfläche durchzuführen⁵. Wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit in der Verbindung bleibt jedoch auch hier das Verfahren auf Schichtdicken unterhalb von 1μ beschränkt. Bezuglich HALL-Konstante und HALL-Beweglichkeit werden Werte von maximal $80 \text{ cm}^3/\text{Asec}$ ⁷ bzw. $800 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ ⁵ für n-leitendes InSb und von $2 \text{ cm}^3/\text{Asec}$ bzw. $8 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ ⁶ für p-leitendes Material mitgeteilt. Dies entspricht etwa 1% der maximalen Beweglichkeit des Massivmaterials. Entsprechende Versuche mit InAs sind bisher noch nicht bekannt geworden. Wegen der wesentlich stärkeren Dampfdruckunterschiede der einzelnen Komponenten In und As im Vergleich zu InSb sind naturgemäß die Schwierigkeiten hierbei sehr viel größer. Gleichfalls ist eine nachträgliche, erfolgreiche Temperbehandlung gar nicht, oder nur unter großen Schwierigkeiten möglich. Der Grund liegt in der wesentlich höheren Schmelztemperatur des InAs (942°C gegen 535°C für InSb), in deren Nähe die Temperbehandlung zur Erzielung ausreichender Diffusionsgeschwindigkeiten erfolgen muß.

Wie bereits angekündigt⁸, sollen im folgenden Untersuchungen mitgeteilt werden, welche die Herstellung und Eigenschaften dünner InAs- und InSb-Schichten unter Verwendung eines speziell für solche und ähnliche Aufgaben entwickelten Aufdampfverfahrens betreffen. HÄNLEIN hat bereits am Beispiel des Glases über die Möglichkeiten der Mehrkomponentenbedampfung berichtet⁹. Durch getrennte Verdampfung der Ausgangskomponenten bei definierten Verdampfungsgeschwindigkeiten lassen sich hierbei homogene Mischschichten annähernd gewünschter Zusammensetzung niederschlagen. In gewissen Fällen ist es darüber hinaus möglich, mit einer speziellen Fortführung dieses Verfahrens (dem sog. 3-Temperatur-Verfahren) homogene Verbindungs schichten exakt stöchiometrischer Zusammensetzung zu gewinnen¹⁰. Dieser Fall liegt bei den III – V-Verbindungen InAs und InSb vor. Die durch Anwendung des genannten Verfahrens erhaltenen Ergebnisse sollen vornehmlich am Beispiel des InAs

ausgeführt werden, dessen Aufdampfung wegen der erwähnten Schwierigkeiten bisher noch nicht möglich gewesen ist.

1. Schichtherstellung

1.1 Aufdampfverfahren

Wie schon erwähnt, weisen die einzelnen Komponenten der durch Aufdampfung herzustellenden Verbindungen InAs und InSb stark voneinander verschiedene Dampfdrucke auf. Um dennoch bei der Kondensation die gewünschte Schicht mit streng stöchiometrischer Zusammensetzung zu erhalten, wird das unterschiedliche Kondensationsverhalten der einzelnen Komponenten ausgenutzt. Setzt man nämlich die Kondensationsfläche gleichzeitig den beiden Dampfströmen der einzelnen Komponenten aus, so kann man durch entsprechend hohe Auffängertemperatur dafür sorgen, daß eine Kondensation der leichtflüchtigen Komponente nur dann erfolgt, wenn sie mit der schwerflüchtigen Komponente die gewünschte Verbindung eingegangen ist. Bleibt hingegen diese Reaktion aus, so erfolgt eine Rückver dampfung des leichtflüchtigen Anteils in dem Dampfraum. Durch geeignete Erhitzung der beiden Verdampfertiegel kann außerdem ein Überschuß des Dampfanteiles der leichtflüchtigen Komponente gegenüber demjenigen der schwerflüchtigen in der Dampfphase erreicht werden. Eine Kondensation der schwerflüchtigen Komponente ohne Stoß und Reaktion mit der leichtflüchtigen Komponente wird damit extrem unwahrscheinlich. Zur Erzielung der gewünschten stöchiometrischen Verbindung sind also 3 kritische Temperaturen, nämlich diejenigen der beiden Verdampfertiegel und die Temperatur der Kondensationsfläche einzustellen (3-Temperaturverfahren). Wie an anderer Stelle näher ausgeführt¹⁰, läßt sich die Methode stets dann anwenden, wenn die Adsorptionsenergie des Moleküls der gewünschten Verbindung auf der Trägeroberfläche die entsprechende Energie mindestens einer, nämlich der leichtflüchtigen Komponente spürbar übersteigt. Dies ist im Falle der hier interessierenden Verbindungen InAs und InSb erfüllt.

Zur Erläuterung des Verfahrens sei der Aufdampfvorgang am Beispiel des InAs näher ausgeführt:

⁸ K. G. GÜNTHER, Naturwiss. **45**, 415 [1958].

⁹ W. HÄNLEIN, Povaux du IV^e Congr. International du Verre, Paris 1956, S. 419/23.

¹⁰ W. HÄNLEIN u. K. G. GÜNTHER, 1. Internat. Congr. f. Vakuumtechn., Namur, 10.–13. 6. 1958.

Die Temperatur T_1 des In-Tiegels wird so vorgegeben, daß ein beliebiger, für den Aufdampfprozeß günstiger In-Dampfdruck entsteht. Dann ist die Temperatur T_2 des As-Tiegels derart zu wählen, daß in der Dampfphase ein gewisser, das stöchiometrische Verhältnis übersteigender As-Überschuß vorliegt. An die Auffängertemperatur T_3 werden schließlich die folgenden Forderungen gestellt:

a) T_3 liegt niedriger als die dem vorgegebenen Indiumdampfdruck zugeordnete Gleichgewichtstemperatur [$T_3 < T^*(\text{In})$].

b) T_3 liegt niedriger als die dem zugeordneten Arsen-dampfdruck zugeordnete Gleichgewichtstemperatur, bezogen auf den Bodenkörper InAs [$T_3 < T^*(\text{InAs})$].

c) T_3 liegt höher als die dem vorgegebenen Arsen-dampfdruck zugeordnete Gleichgewichtstemperatur, bezogen auf den Bodenkörper As; [$T_3 > T^*(\text{As})$].

Eine Kondensation von reinem Arsendampf ist nicht möglich. Bedingung a) sorgt für die Kondensation von In-Dampf auf dem Auffänger. Auf Grund von Bedingung b) wird eine fortschreitende Dissoziation und Wiederverdampfung der auf dem Träger gebildeten InAs-Moleküle vermieden. Wegen Bedingung c) werden schließlich sämtliche überschüssigen As-Partikel in den Dampfraum remittiert, so daß auf dem Auffänger nur die stöchiometrische Verbindung InAs zurückbleibt.

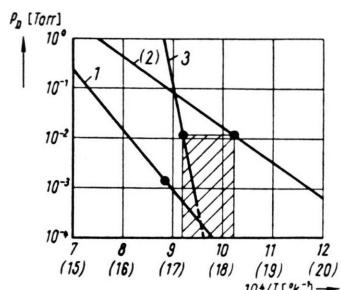


Abb. 1. Gleichgewichtsdrücke verschiedener Metalle. Kurve 1: Dampfdruck von In über In¹¹; Kurve 2: Dampfdruck von As über As¹² (bezogen auf die eingeklammerten Abszissenwerte); Kurve 3: Dampfdruck von As über InAs¹³.

Aus Abb. 1 geht beispielsweise hervor, daß sämtliche der drei Bedingungen erfüllt sind, wenn sich bei vorgegebenen Dampfdrucken $p_D(\text{As}) = 5 \cdot 10^{-1}$ Torr, $p_D(\text{In}) = 10^{-1}$ Torr die Auffängertemperatur T_3 in dem Intervall $350 \dots 860^\circ\text{C}$ bewegt (entsprechend $10^4/T = 16 \dots 8,8^\circ\text{K}^{-1}$).

Bei näherer Betrachtung stellt sich allerdings heraus, daß noch einige weitere Gesichtspunkte zu berücksichtigen sind: zunächst haben Untersuchungen der sog. Grenztemperatur T_g für fortschreitende Kondensation gezeigt, daß in den meisten Fällen für die Kondensation aus der Dampfphase eine beträchtliche Unterkühlung der Auffängerfläche notwendig ist. Schließlich ist auch im Bereich der fortschreitenden Kondensation nur mit der dauernden Bindung

eines gewissen Bruchteils der einfallenden Dampfteilchen zu rechnen. Beide Effekte verschieben das genannte Temperaturintervall für T_3 in Richtung kleinerer Werte. So findet man für die übliche Aufdampfgeschwindigkeit im Falle des InAs einen Bereich

$$T_3 = 200 \dots 700^\circ\text{C}$$

$$\text{und } T_3 = 400 \dots 530^\circ\text{C}$$

im Falle des InSb, in dem die Kondensation der gewünschten Verbindung möglich ist. Bei InSb ist die obere Grenze durch den Schmelzpunkt der gewünschten Verbindung vorgegeben. Mit zunehmender Kondensationstemperatur erhöht sich die Oberflächenbeweglichkeit der einfallenden Moleküle und damit gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit für die gewünschte Reaktion der beiden Partner. Außerdem wird dadurch ein spannungsfreies Kristallwachstum, d. h. die Ausbildung eines möglichst hohen Ordnungsgrades begünstigt. Es ist daher im allgemeinen vorteilhaft, im oberen Gebiet der genannten Temperaturbereiche zu arbeiten.

1.2 Versuchsanordnung

An eine Vorrichtung zur Durchführung des genannten Aufdampfverfahrens sind folgende Anforderungen zu stellen:

Die 2 Tiegel zur Aufnahme der beiden Ausgangskomponenten sind so anzurichten, daß der von ihnen emittierte Dampfstrom die Kondensationsfläche in etwa dem gleichen Winkelbereich trifft. Durch die Art der Heizvorrichtung ist außerdem dafür zu sorgen, daß die Einstellung der 3 kritischen Temperaturen mit der gewünschten Genauigkeit erfolgen kann, ohne daß durch Erhitzung benachbarter Apparateile die Emission störender Fremddämpfe verursacht wird. Zur Vermeidung von Störstellen muß natürlich auch der erzielbare Restgasdruck innerhalb des Vakuumbehälters so niedrig liegen, daß der Anteil der in die Schicht eingebauten Fremdgasmoleküle nicht mehr ins Gewicht fällt. Schließlich dürfen die innerhalb der Anlage, insbesondere an erhitzen Stellen befindlichen Werkstoffe, nicht zur Korrosion unter dem Einfluß der verdampfenden Komponenten neigen.

Um die genannten Anforderungen nach Möglichkeit zu erfüllen, wurde der für den Aufdampfvorgang vorgesehene Vakuumbehälter in Form eines zylindrischen Quarzkolbens ausgeführt, der mit 2 konzentrisch übereinanderliegenden angeschmolzenen Tiegeln zur Aufnahme der zu verdampfenden Substanzen ausgerüstet ist (Abb. 2).

¹¹ S. DUSMAN, Scientific Found of Vac. Technique, J. Wiley & Sons, New York 1949, S. 748.

¹² D. R. STULL, Ind. Eng. Chem. **39**, 540 [1947].

¹³ J. VAN DEN BOOMGARD u. K. SCHOL, Phil. Res. Rep. **12**, 127 [1957].

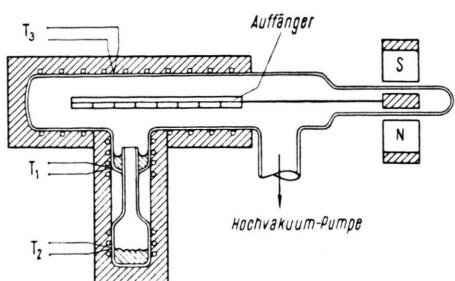


Abb. 2. Anordnung zum Aufdampfen dünner Schichten aus III-V-Verbindungen.

Die Trägerplättchen zur Aufnahme der Verbindungsschichten werden in einer Molybdänschablone gehalten und können über einen von außen magnetisch betätigten Schieber so bewegt werden, daß jedes einzelne der eingelegten Plättchen nacheinander der Bedämpfung ausgesetzt wird. Die Erhitzung von Tiegel und Kondensationsfläche erfolgt durch je eine beheizte Widerstandsspirale, die von außen über das Quarzrohr geschoben wird und mit einer Asbestwicklung isoliert werden kann. Damit sind die dem Vakuum und der erhöhten Temperatur ausgesetzten Werkstoffe auf Molybdän, Quarz und die für die Kondensation vorgesehenen Trägerplättchen beschränkt. Mit Hilfe einer Quecksilberdiffusionspumpe und 2 vorgesetzten, mit flüssiger Luft beschickten Kühlfallen kann der Restgasdruck während des Betriebes auf etwa $2 \dots 5 \cdot 10^{-6}$ Torr gehalten werden.

Als Trägersubstanzen wurden sowohl Quarzplättchen wie auch dünne Platten aus Sinterkorund (Al_2O_3) und ausgewähltem Hartglas verwendet, welches mit seinem thermischen Ausdehnungskoeffizienten demjenigen der aufzubringenden Verbindungsschichten angepaßt ist. Zur Aufdampfung dienten als Ausgangssubstanzen hochgereinigtes Indium (Amalgam-Elektrolyseverfahren) und entsprechend gereinigtes Antimon bzw. Arsen (Chlorierungsverfahren) *.

Bei Inbetriebnahme werden zunächst Quarzkolben und Trägerplättchen auf Temperaturen um 700°C erhitzt und im optimalen Vakuum entgast. Gleichfalls erfahren die mit den Ausgangssubstanzen beschickten Verdampfertiegel eine kurzzeitige Überhitzung zur Desorption der stets vorhandenen Oxydschichten. Erst dann werden die gewünschten Temperaturen von Träger und Tiegel eingestellt und mit Hilfe der eingebauten Thermoelemente laufend kontrolliert. Im allgemeinen wurde mit Einfallsdichten von $10^{16} - 10^{18}$ In-Teilchen je cm^2 und sec mit einem 2- bis 10-fachen Überschuß der leichtflüchtigen Komponente Sb bzw. As in der Dampfphase gearbeitet. Die Trägerplättchen wurden nacheinander mit gleichmäßiger Vorschubgeschwindigkeit durch die Bedämpfungszone bewegt und nach Abschluß des Prozesses im Hochvakuum auf Temperaturen unterhalb von 100°C abgekühlt.

* Für die Überlassung dieser Substanzen sei Herrn Dr. G. IWANTSCHOFF vielmals gedankt.

** Abb. 3 und 4 auf Tafel S. 1084 a.

2. Schichteigenschaften

2.1 Schichtstruktur

Wie sich durch RÖNTGEN-Aufnahmen nachweisen läßt, werden tatsächlich Schichten der gewünschten Verbindung InAs bzw. InSb erhalten, sofern sich die Kondensationstemperatur innerhalb der oben genannten Bereiche bewegt und durch geeignete Erhitzung der Verdampfertiegel für den geforderten Überschuß der leichtflüchtigen Komponente in der Dampfphase gesorgt wird (Abb. 3 **).

Ändert man innerhalb dieses Bereiches die Trägertemperatur von niedrigen in Richtung höherer Werte, so wächst in gleicher Weise auch die mittlere Kantenlänge der bei der Kondensation sich bildenden Kristallite. Während bei Auffangertemperaturen um 200°C diese Kantenlänge noch im submikroskopischen Bereich liegt, überschreiten die mittleren Kristallitabmessungen bei 400°C bereits die 1μ -Grenze und können lichtoptisch beobachtet werden. Dieses Anwachsen der Kristallitgröße ist eine Folge der mit steigender Auffangertemperatur erhöhten Oberflächenbeweglichkeit adsorbiertener Dampfmoleküle. In gleichem Sinn erhöht sich die Geschwindigkeit der Rückverdampfung, so daß die Bildung einer geringeren Zahl von Kondensationskeimen und damit ein Wachstum größerer Kristallite resultiert.

Im Gebiet um 600°C beobachtet man im Falle des InAs das Auftreten eines dichten Gewirres nadelförmiger Kristallite, deren Bildung offensichtlich auf gerichteteter Wachstumsgeschwindigkeit beruht (Dendritenwachstum). Bei weiterer Erhöhung der Kondensationstemperatur geht diese Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit wieder zurück und führt zu annähernd gleichmäßigen Kristalliten zunehmender Kantenlänge mit Werten von maximal $20 - 30 \mu$. Bei Trägertemperaturen von 750°C ist schließlich die obere Bereichsgrenze überschritten, so daß die Bildung einer stöchiometrischen Schicht nicht mehr möglich ist. Die auftretenden In-Ausscheidungen lassen sich bereits unter dem Mikroskop erkennen (s. Abb. 4).

Die Vernetzung der einzelnen Kristallite untereinander wird naturgemäß mit steigender Kantenlänge immer schlechter bzw. läßt sich nur bei entsprechend hoher Schichtdicke erreichen. Im allgemeinen liegt die minimale Schichtdicke für eine ausreichende Vernetzung im gleichen Gebiet, in dem sich die mittlere Kantenlänge der Kristallite bewegt. Da die Kondensationsgeschwindigkeit mit Ausnahme der Nadelform

kristalle nicht vorzugsweise 2-dimensional, sondern isotrop abläuft, ist ein anderer Zusammenhang auch nicht zu erwarten. Um daher auch relativ grobkristalline Schichten untersuchen zu können, wurden die Schichtdicken der aufgedampften Proben im gesamten Bereich zwischen etwa $0,5 \mu$ und 35μ variiert.

2.2 Halbleitereigenschaften

Die Eigenschaften der kondensierten Schichten wurden am eingehendsten an der Verbindung InAs untersucht, da hierüber noch keine weiteren Mitteilungen vorliegen. Die folgenden Betrachtungen sollen sich daher ausschließlich auf diese Verbindung beziehen. Für InSb wurden im allgemeinen ganz analoge Eigenschaften ermittelt.

Die Bestimmung von HALL-Beweglichkeit μ_H und HALL-Konstante R_H erfolgte durch Kompensationsmessung unter Benutzung der Beziehungen:

$$\mu_H = \frac{L}{bB} \frac{U_H}{U_S} \quad (1) \quad \text{und} \quad R_H = \frac{U_H \delta}{J_s B} \quad (2)$$

(mit U_H = HALL-Spannung; I_s bzw. U_S = Steuerstrom bzw. Steuerspannung; L , b , δ = Länge, Breite und Dicke der Aufdampfschicht; B = magnetische Induktion). Die Messungen wurden normalerweise in den Bereichen $B = 1 \dots 6 \text{ KG}$; $I_s = 1 \dots 100 \text{ mA}$ mit Abmessungen der Proben von L , $b = 1,8$ bzw. $0,6 \text{ cm}$ durchgeführt. Die Kontaktierung erfolgte über aufgedampfte Silberelektroden, die eine Abnahme der HALL-Spannung in der Probemitte vorsahen. Der Einfluß der Geometrie auf die Meßergebnisse läßt sich daher vernachlässigen.

Die Proben sind sämtlich n-leitend und liegen bei Zimmertemperatur – wie sich aus der Temperatur-

abhängigkeit der HALL-Konstante ergibt – im Störleitungsgebiet. Die Ausmessung der einzelnen Proben je einer, in einem Arbeitsgang bedampften Charge zeigt eine schrittweise Verbesserung der Halbleitereigenschaften in der Auseinanderfolge der einzelnen Bedampfungsvorgänge (s. Abb. 5).

Offensichtlich findet noch während der Bedampfung ein gewisser Reinigungseffekt von Anlage und Ausgangssubstanzen statt, auf Grund dessen die später beschickten Trägerplättchen günstigere Eigenschaften besitzen als die zu Beginn erhaltenen Proben. Bereits daraus läßt sich erkennen, daß eine gültige Beurteilung der so gewonnenen Aufdampfschichten nur durch Analyse einer ausreichenden Zahl von Proben möglich ist.

2.2.1 HALL-Beweglichkeit μ_H

Gemäß Gl. (1) kann μ_H durch Größen ausgedrückt werden, die einer zuverlässigen Messung leicht zugänglich sind. Voraussetzung ist hierbei, daß die Proben rein n-leitend vorliegen. Wegen des hohen Verhältnisses der HALL-Beweglichkeiten $\mu_n/\mu_p = 100$ fällt jedoch der Einfluß einer eventuell vorliegenden gemischten Leitung nicht ins Gewicht. Da die Art der Streuung nicht näher bekannt ist, wurde bei allen Auswertungen gemäß Gl. (1) auf die Einführung eines speziellen Streufaktors verzichtet.

Die so gemessenen Beweglichkeiten erweisen sich als stark abhängig von den konkreten Herstellungsbedingungen, insbesondere von der Temperatur T_3 der Kondensationsfläche. So bewegt sich z. B. für $T_3 < 500^\circ\text{C}$ μ_H unterhalb von etwa $4000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$. Demgegenüber wurden für Kondensationstemperaturen von $T_3 \approx 700^\circ\text{C}$ Beweglichkeiten von maximal $13\,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ gemessen. Sämtliche dieser T_3 -Werte bewegen sich selbstverständlich noch im oben genannten Temperaturbereich. Zunächst ergibt sich die Frage, auf welche Weise die Temperatur T_3 den beobachteten Einfluß auf die HALL-Beweglichkeit μ_H gewinnt. Darüber hinaus ist es von Interesse, welche Gründe die Abweichung der HALL-Beweglichkeit von dem für massives Material bekannten Wert bedingen. So liegt der Höchstwert für massives InAs (gemessen bei einer Störstellenkonzentration $n = 1,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) bei $\mu_H = 31\,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ ¹⁴.

Wie bereits oben näher ausgeführt, liegt die kondensierte Schicht mikrokristallin vor und erreicht

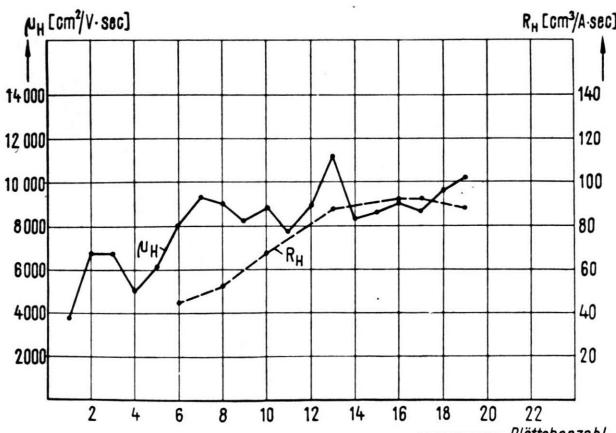


Abb. 5. Anstieg von HALL-Beweglichkeit und HALL-Konstante während des Aufdampfvorganges.

¹⁴ T. C. HARMAN, H. L. GOERING u. A. C. BEER, Phys. Rev. **104**, 1526 [1956].

erst für Temperaturen $T_3 > 500^\circ\text{C}$ Kristallitgrößen mit mehreren μ Kantenlänge. Die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger

$$A_e = - \frac{3}{4} \frac{\mu_n}{e} (2 \pi m_n k T)^{1/2} \quad (3)$$

besitzt aber bei rein thermischer Streuung für InAs einen Wert von etwa $0,4 \mu$. Es ist daher zu erwarten, daß eine Korngrenzenstreuung die freie Weglänge und damit die Beweglichkeit bereits spürbar beeinträchtigen kann, wenn die mittleren Abstände der Korngrenzen, d. h. die mittleren Kristallitabmessungen im Gebiet um 1μ liegen. Mit zunehmender Kon densationstemperatur, d. h. mit einem Anstieg der mittleren Kantenlänge (\bar{K}) sollte dieser Einfluß zurückgehen und die Beweglichkeit entsprechend ansteigen. Wie Abb. 6 erkennen läßt, ist diese Abhängigkeit tatsächlich vorhanden.

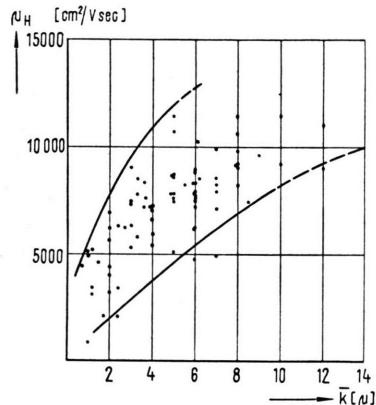


Abb. 6. HALL-Beweglichkeit als Funktion der Kristallitgröße.

Die starke Schwankung der Einzelmessungen ist nicht verwunderlich, da zunächst \bar{K} nur einen aus mikroskopischer Betrachtung hervorgegangenen Mittelwert darstellt, der je nach Probe nach beiden Seiten verschieden stark unter- bzw. überschritten wird. Außerdem ist ein starker Einfluß des Vernetzungsgrades der Einzelkristallite zu erwarten. Berühren sich etwa die Kristallite im ungünstigsten Falle nur an Spitzen oder Kanten, so werden hierdurch Engstellen des Strompfades verursacht. Diese Engstellen seien nach Art der Abb. 7 durch regelmäßige wiederholte Verkleinerungen der Schichtdicke idealisiert.

Verwendet man die in Abb. 7 benützten Bezeichnungen, so erhält man für die Widerstände der einzelnen Zonen (mit n = Anzahl der Tafeln je Zone,

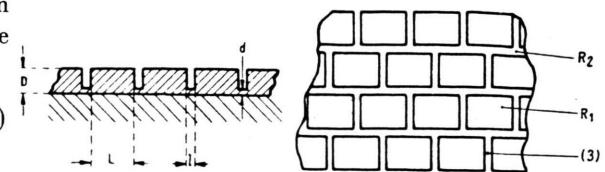


Abb. 7. Zum Einfluß des Vernetzungsgrades auf HALL-Beweglichkeit und HALL-Konstante.

ϱ = spez. Widerstand):

$$R_1 = \frac{n}{L} \varrho \left(\frac{L}{D} + \frac{l}{d} \right), \quad (4)$$

$$R_2 = \frac{n}{l} \frac{L+l}{d} \varrho. \quad (5)$$

Daraus folgt für den Widerstand R_{12} eines Zonenpaars

$$R_{12} = \frac{n}{Dd} \frac{Ld+lD}{L+l} \varrho, \quad (6)$$

sofern $l^2 \ll L^2$ gilt.

Werden die Unregelmäßigkeiten des Schichtaufbaues bei der Ausmessung nicht berücksichtigt, so muß man aus dem gesamten Schichtwiderstand $R = R_{12}/m$ (bei m parallel verlaufenden Zonen) auf einen scheinbaren spezifischen Widerstand $\bar{\varrho} > \varrho$ schließen:

$$\bar{\varrho} = \varrho \left[1 + \frac{l}{L} \left(\frac{D}{d} - 1 \right) \right] \text{ für } l \ll L. \quad (7)$$

Aus ähnlichen Überlegungen findet man für die scheinbare HALL-Konstante \bar{R}_H :

$$\bar{R}_H = R_H \left[1 + \frac{l}{L} \left(1 + \frac{d}{D} \right) \right] \text{ für } l^2 \ll L^2, \quad (8)$$

also einen Wert, der wegen $l \ll L$ praktisch nicht von der tatsächlichen Materialgröße R_H abweicht. Mit $\mu_H = \bar{R}_H / \varrho$ ergibt sich daher die Beziehung

$$\bar{\mu} = \mu \frac{1 + \frac{l}{L} \left(\frac{d}{D} + 1 \right)}{1 + \frac{l}{L} \left(\frac{D}{d} - 1 \right)}, \quad (9)$$

d. h. die scheinbare Beweglichkeit $\bar{\mu}$ kann wesentlich unter dem Wert μ liegen, der innerhalb der Einzelkristallite gilt, wenn nämlich ein spürbarer Einfluß der Engstellen vorliegt. Beispielsweise ergibt sich für ein Verhältnis der idealisierten Größen $D/d = 30$; $L/l = 10$ für die scheinbare Beweglichkeit $\bar{\mu} = 0,28 \mu$. Man kann also annehmen, daß die obere Grenze des aus Abb. 6 erkennbaren Streubereiches der optimalen Vernetzung der Einzelkristallite entspricht.

Die auch dann noch vorliegenden Engstellen können zum Teil den beobachteten Abfall der gemes-

senen HALL-Beweglichkeit gegenüber dem Wert des Massivmaterials bewirken. Es können jedoch auch innerhalb der Einzelkristallite zusätzliche Streuprozesse an Versetzungen erfolgen oder an ionisierten Störstellen, die zum Teil wiederum durch Versetzung induziert werden. Aus den weiter unten besprochenen Messungen der HALL-Konstanten entnimmt man Störstellenkonzentrationen innerhalb der Aufdampfschichten zwischen 10^{17} und 10^{18} cm^{-3} . Für einen Wert von $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ kann man aber nur noch eine HALL-Beweglichkeit von $\mu = 15\,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ erwarten (s. Abb. 8). Diesem Wert sind aber die gemessenen HALL-Beweglichkeiten mit maximal $13\,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ bereits sehr stark angenähert.

Versuche zur weiteren Erhöhung der HALL-Beweglichkeit durch Verbesserung des Vernetzungsgrades und Absenken der Störstellenkonzentration sind im Gange.

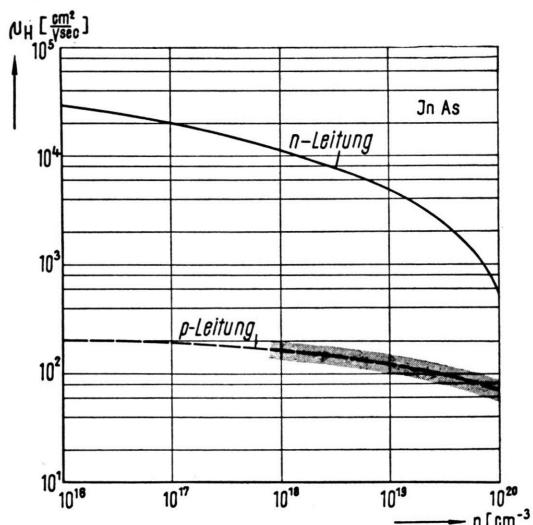


Abb. 8. Zusammenhang zwischen Störstellenkonzentration und HALL-Beweglichkeit nach SCHILLMANN¹⁵.

2.2.2 HALL-Konstante R_H und HALL-Spannung U_H

Zur Ermittlung der HALL-Konstanten R_H gemäß Gl. (2) wird außer dem leicht bestimmbar Größen U_H , I_S und B die Dicke der Aufdampfschichten benötigt. Diese Schichtdicken lassen sich jedoch wegen der in den meisten Fällen vorliegenden Oberflächenrauhigkeit mit keiner der bekannten optischen Präzisionsmethoden ausmessen. Es wurden daher zur Dickenmessung sowohl mechanische Abtastver-

¹⁵ E. SCHILLMANN, Z. Naturforschg. **11a**, 463 [1956].

* Die Durchführung dieser Messungen erfolgte dankenswerterweise durch Herrn Dr. W. FEIST, Nürnberg.

fahren * wie auch eine mikroskopische Beobachtung der Schichtkanten herangezogen. Im letzteren Falle ergibt sich die Schichtdicke aus der unterschiedlichen Scharfeinstellung bei Beobachtung der Schichtoberfläche bzw. des Trägerplättchens. Die mit diesem Verfahren verknüpfte Unsicherheit in der Dickenbestimmung liegt bei ca. $\pm 0,3 \mu$, sofern annähernd planparallele Schichten vorliegen. Hinzu kommt jedoch die durch die Rauhigkeit der Schichtoberfläche bedingte Unsicherheit. Bei grobkristallinen Schichten kann hier die Rauhtiefe die Größenordnung der Schichtdicke selbst erreichen. Es läßt sich daher nur eine mittlere Dicke angeben, ohne daß damit bekannt ist, ob dieser Wert tatsächlich die effektive, für den Stromtransport wirksame Schichtdicke bezeichnet.

Zur Prüfung dieser Frage wurden extrem dicke Aufdampfschichten unterschiedlicher Kristallitgröße sukzessive abgeätzt und nach jedem Ätzvorgang bezüglich HALL-Spannung U_H und Innenwiderstand R_i ausgemessen. Die in Abb. 9 wiedergegebenen Meßwerte zeigen, daß in der Tat erst unterhalb eines gewissen Bruchteils der nach der genannten Methode gemessenen Schichtdicke ein Anstieg der Größen U_H und R_i beginnt. Für die eine feinkristalline Probe liegt dieser Bruchteil bei 80%, für die andere besonders grobkristalline Schicht jedoch bei nur 60%.

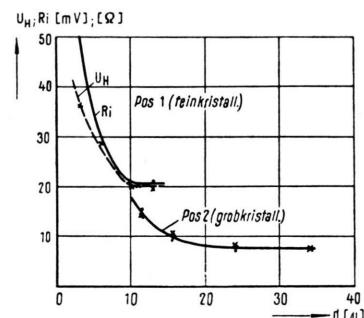


Abb. 9. Einfluß der „mittleren Schichtdicke“ auf HALL-Spannung und Innenwiderstand.

Auf Grund dieser methodisch bedingten Meßunsicherheit sind natürlich nur sehr vorsichtige Angaben über die HALL-Konstante R_H der aufgedampften Schichten möglich:

Der Streubereich für die ermittelten R_H -Werte liegt je nach Art des Aufdampfvorganges zwischen -10 und $-100 \text{ cm}^3/\text{Vsec}$. Dies bedeutet – sofern man reine Elektronenleitung annehmen kann – eine Störstellenkonzentration zwischen etwa $n = 10^{17}$ und 10^{18} cm^{-3} . Die in Abb. 10 eingetragenen, an einer

Vielzahl von Proben erhaltenen Meßwerte lassen bei aller Vorsicht doch den Schluß zu, daß mit einer grobkristallinen Schicht auch geringere Störstellenkonzentration bzw. höhere HALL-Konstante verbunden ist.

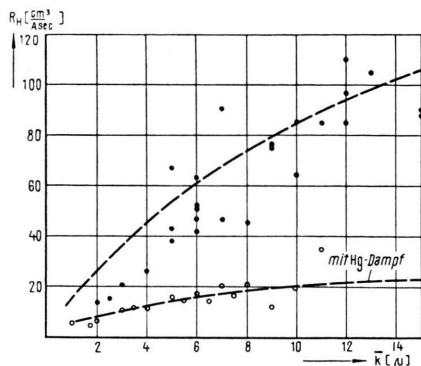


Abb. 10. Einfluß von Kristallstruktur und Fremddampf auf die HALL-Konstante R_H .

Die Unsicherheit der Meßwerte verbietet jedoch eine Entscheidung darüber, ob diese Abhängigkeit durch Streuprozesse an Korngrenzen oder durch Oberflächeneffekte bedingt ist. Man kann jedenfalls abschätzen, daß mit einem Ionisationsgrad von 10^{-3} bis 10^{-4} der Oberflächenmoleküle unter Berücksichtigung der durch die Rauhigkeit vergrößerten Oberfläche die beobachtete Abhängigkeit zwischen HALL-Konstante und Kristallitgröße erklärt werden kann.

Aus Abb. 10 läßt sich weiterhin entnehmen, daß die Anwesenheit geringer Spuren von Quecksilberdampf während des Aufdampfvorganges zu einer deutlichen Verschlechterung der HALL-Konstanten führt. Der kovalente Atomradius von Hg liegt nach PAULING¹⁶ bei 1,48 Å und demnach oberhalb der entsprechenden Werte 1,44 und 1,18 für In bzw. As. Offensichtlich ist – wie auch im Falle des Cd – dennoch ein Einbau in das Kristallgitter möglich, der wegen der zu erwartenden Substitution von In zur Bildung von Defektelektronen führen sollte. Die resultierende Absenkung der HALL-Konstanten R_H läßt dabei auf ziemlich hohe Hg-Konzentrationen (nahe der Nullstelle von R_H) schließen. Andernfalls müßte wegen teilweiser Störstellenkompenstation zunächst ein R_H -Anstieg zu verzeichnen sein.

Dieser letztgenannte Effekt wurde z. Tl. bei Anwesenheit von Zn-Dämpfen während des Aufdampf-

fens oder einer nachträglichen Temperbehandlung beobachtet. Es ergaben sich – allerdings mit beträchtlicher Absenkung der HALL-Beweglichkeit – R_H -Werte bis $250 \text{ cm}^3/\text{Asec}$. Vorwiegend wurde jedoch je nach Zn-Dampfdruck eine mehr oder weniger starke Erniedrigung der HALL-Konstanten beobachtet.

Zur Vermeidung der genannten Einflüsse wurde die Anwesenheit von Hg- und Zn-Dämpfen durch Wahl der Werkstoffe innerhalb der Anlage sowie durch geeignete Konstruktion der 2-fach verwendeten, tiefgekühlten Baffles unterdrückt. Untersuchungen über den Störeinfluß weiterer Dämpfe und Restgase auf HALL-Konstante und HALL-Beweglichkeit sind im Gange.

Eine weitere der über die HALL-Konstante möglichen Aussagen bezieht sich auf die Temperaturabhängigkeit von R_H . Im Bereich zwischen Raumtemperatur und etwa 100°C wurde ein Temperaturkoeffizient zwischen 0,6 und 0,7% je $^\circ\text{C}$ beobachtet*. Dieses Verhalten entspricht nahezu demjenigen des Massivmaterials, welches einen Temperaturkoeffizienten von 0,4 – 0,5% je $^\circ\text{C}$ besitzt.

Für die Praxis ist neben der HALL-Konstanten vor allem die maximale HALL-Spannung U_{Hmax} von Interesse, deren Messung nicht mit der Unsicherheit der Schichtdickenbestimmung behaftet ist. Aus der Beziehung

$$U_{\text{Hmax}} = BC \left(\frac{b}{L} \frac{\mu_H R_H}{\delta} \right)^{1/2} \quad (10)$$

ergibt sich nämlich durch einfache Umformung

$$U_{\text{Hmax}} = BC \frac{b}{L} (\mu_H \sqrt{R_i}) \quad (11)$$

Darin ist $C = (2F\alpha\Delta T_{\text{max}})^{1/2}$ mit der darin enthaltenen maximalen Übertemperatur ΔT_{max} der Probe ein Maß für die größtmögliche Verlustleistung und über die Probenfläche F und die Wärmeübergangszahl α von der Geometrie sowie dem Wärmekontakt der Probe mit der Umgebung abhängig. Der letzte Faktor $H_z = b/L \cdot (\mu \sqrt{R_i})$ in Gl. (11) ist ein Maß für

die Qualität der Aufdampfschicht und sei mit HALL-Zahl H_z bezeichnet. Es wurden z. B. mit den oben genannten Probenabmessungen L , $b = 1,8$; 0,6 cm unter Benützung von Glasträgerplättchen an Luft C -Werte zwischen 25 und $35 [\text{mW}]^{1/2}$ ermittelt, ohne

¹⁶ PAULING u. HUGGINS in J. D. Ans u. E. LAX, Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, Springer-Verlag, 1949, S. 187.

* Die Ausmessung der Temperaturabhängigkeit wurde freundlicherweise von den Herren Dr. F. KUHRT und Dr. H. PILLER durchgeführt.

daß durch die auftretende Übertemperatur ein spürbarer Abfall von R_H erfolgte. Mit den übrigen Schichteigenschaften ergibt sich eine maximale HALL-Zahl von $7,5 \cdot 10^{-3}$ [V/kG(mW) $^{1/2}$]. Daraus folgt, daß bei einer magnetischen Induktion von $B = 10$ kG im Leerlauf eine maximale HALL-Spannung bis 2,5 V möglich ist. Durch verbesserte Wärmeableitung kann dieser Betrag weiter erhöht werden.

Man erkennt also, daß unter Berücksichtigung der erzielbaren HALL-Beweglichkeit die erhaltenen Aufdampfschichten durchaus die für einen HALL-Generator notwendigen Eigenschaften besitzen.

2.2.3 Leitfähigkeit σ

Bezüglich der spezifischen Leitfähigkeit der Aufdampfschichten gilt dasselbe, was bereits oben für die HALL-Konstante R_H gesagt wurde. Es ist auch diese Größe mit der Unsicherheit der Schichtdicken-

messung behaftet. Aus der Beziehung $\sigma = \mu_H / R_H$ ergeben sich Werte zwischen

$$\sigma = 100 \dots 600 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

die im Mittel jedoch bei $200 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegen. Die Abhängigkeit dieser Größe von der Temperatur zeigt wiederum im Bereich zwischen Raumtemperatur und 100°C einen Temperaturkoeffizienten

$$\alpha = 8 \dots 9 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}.$$

Dieser Wert liegt geringfügig niedriger als derjenige des Massivmaterials.

Für die Möglichkeit zur Durchführung der Untersuchungen sowie für wertvolle Diskussionen sei Herrn Dir. Dr. A. SIEMENS und Herrn Dr. W. HÄNLEIN vielmals gedankt. Aufrichtiger Dank gebührt ferner Herrn H. FRELLER für die sorgfältige Ausführung zahlreicher Versuchsbedämpfungen.

Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der unelastischen Streuung auf den Kontrast leichtatomiger Substanzen im Elektronenmikroskop und über die Kontrastdicke*

Von WERNER LIPPERT

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M., Direktor: Prof. Dr. Dr. Dr. B. RAJEWSKY
(Z. Naturforschg. 13 a, 1089—1093 [1958]; eingegangen am 4. September 1958)

Zur Ergänzung einer früheren Arbeit¹ werden Messungen der elektronenmikroskopischen Durchlässigkeit an Kohlefolien mitgeteilt, bei denen zum Teil die unelastisch gestreuten Elektronen abgefiltert waren. Dadurch wurden genauere Bestimmungen der Kontrastdicke, sowie des Verhältnisses des unelastischen zum elastischen Streuquerschnitt möglich.

Kenntnisse über die in elektronenmikroskopischen Objekten unelastisch gestreuten Elektronen sind aus verschiedenen Gründen erwünscht. Einmal läßt sich der Flächenkontrast bei kleinen Objektivaperturen nur dann richtig deuten, wenn man auch die unelastische Streuung mitberücksichtigt, dann ist z. B. das Verhältnis des unelastischen zum elastischen Streuquerschnitt für den Vergleich mit theoretischen Ansätzen von Bedeutung, und schließlich ist es für die Abschätzung von chromatischen Fehlern von Interesse, die Zahl der unelastisch gestreuten Elektronen zu kennen (vgl. I).²

In einem ursprünglich ausreichend geschwindig-

keitshomogenen Elektronenstrahl ausreichend kleiner Apertur sind nach dem Durchgang durch ein elektronenmikroskopisches Objekt bekanntlich Elektronen vorhanden, die keine Streuung erlitten haben und solche, die nur elastisch, nur unelastisch und sowohl elastisch als auch unelastisch (*gemischt*) gestreut wurden. Relativ leicht lassen sich mit Hilfe eines geeigneten Filters die unelastisch oder gemischt gestreuten Elektronen kennzeichnen. Da Geschwindigkeitsverluste zwischen 0 und ungefähr 5 V bekanntlich sehr selten sind, braucht das Filter erst von etwa 3 V an wirksam zu sein. Aussagen über die nicht gestreuten und die rein elastisch gestreuten

* Herrn Prof. Dr. Dr. Dr. B. RAJEWSKY zum 65. Geburtstage am 19. 7. 1958 gewidmet.

¹ Diese Untersuchung ist die Fortsetzung einer früheren Ar-

beit², die im folgenden mit I zitiert wird. Auch bezüglich der Literaturzitate sei auf I verwiesen.

² W. LIPPERT, Z. Naturforschg. 13 a, 274 [1958].