

von Phosphor und Arsen an; jedoch sind die Messungen hinsichtlich einer quantitativen Angabe der Appearance-Potentiale nicht auswertbar. In der Literatur sind lediglich die Ionisierungsenergien der Atome verzeichnet. In Tab. 13 sind die hier gemessenen Werte von $IP(X_4)$ und $IP(X_2)$ und die Literaturwerte von $IP(X)$ ²⁸, $IP(N_2)$ ²⁹ und $IP(N)$ ²⁸ wiedergegeben. Die Stickstoffwerte wurden mit aufgeführt, da Stickstoff als erstes Element der V. Gruppe einen gewissen Vergleichsmaßstab gibt.

Der Tab. 13 ist zu entnehmen, daß die Werte von $IP(X_4)$ und $IP(X)$ sich nur wenig unterscheiden, während $IP(X_2)$ etwa 1 eV größer ist als $IP(X)$. Letzteres steht in Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten bei Stickstoff.

Herr Prof. Dr. H. NEUERT, Hamburg, gab mir Gelegenheit, die Ergebnisse dieser Arbeit mit ihm zu diskutieren, und ich möchte ihm auch an dieser Stelle für wertvolle Hinweise und für sein förderndes Interesse herzlich danken.

²⁸ G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure I*, van Nostrand, New York 1950.

²⁹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer-Verlag, Berlin 1950, 6. Aufl., I. Bd., 1. Teil, S. 211.

Eigenschaften aufgedampfter InSb- und InAs-Schichten

Von K. G. GÜNTHER und H. FRELLER

Aus dem Laboratorium ZW/LS der Siemens-Schuckertwerke AG., Nürnberg

(Z. Naturforsch. 16 a, 279–283 [1961]; eingegangen am 29. Dezember 1960)

In Ergänzung einer früheren Mitteilung wird über die Eigenschaften dünner InSb- und InAs-Schichten berichtet, die mit einer speziellen Aufdampfmethode, dem 3-Temperaturverfahren, hergestellt wurden. Die Schichten sind sämtlich n-leitend und besitzen HALL-Koeffizienten, die etwa dem massiven Material entsprechen. Die höchsten gemessenen Elektronenbeweglichkeiten liegen bei Raumtemperatur für InAs bei 13 000, für InSb bei 20 000 cm²/V sec. Während der Temperaturverlauf des HALL-Koeffizienten für beide Substanzen demjenigen des Massivmaterials entspricht, ergeben sich bei der Beweglichkeit Abweichungen. Die Beweglichkeit steigt für beide Substanzen mit zunehmender Kristallitgröße an. Daraus kann geschlossen werden, daß Streuprozesse an Korngrenzen in entscheidender Weise für die Begrenzung der Elektronenbeweglichkeit verantwortlich sind.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Versuche unternommen, dünne Halbleiterschichten durch Kondensation aus der Dampfphase zu gewinnen^{1–5}. Wendet man zu diesem Zweck das Verfahren der üblichen Vakuumbedampfung an, so ergeben sich bei der Herstellung mehrkomponentiger Schichten große Schwierigkeiten in der Einhaltung der Stöchiometrie. Dennoch sind viele Versuche erfolgreich verlaufen und haben zu Schichten der gewünschten Zusammensetzung geführt. Im allgemeinen liegen die Eigenschaften jedoch wesentlich ungünstiger als diejenigen des Massivmaterials^{6–8}.

In einer vorangegangenen Mitteilung⁹ wurde das sogenannte 3-Temperaturverfahren¹⁰ beschrieben,

welches im wesentlichen darauf beruht, daß beide Komponenten der aufzudampfenden Verbindung in getrennten Tiegeln verdampft werden. Hierbei sind die Verdampfertemperaturen so zu wählen, daß die leichtflüchtige Komponente einen Überschuß in der Dampfphase erhält. Die Kondensationstemperatur wird so gewählt, daß nur der Anteil der Substanzen zur Kondensation gelangt, der für die Verbindungsbildung notwendig ist. Der Überschuß wird in den Dampfraum remittiert. Mit diesem einfachen Verfahren gelingt es, eine Rückverdampfung der leichtflüchtigen Komponente aus der kondensierten Schicht zu verhindern. Das Verfahren wurde bereits am Beispiel des InAs erläutert; es konnte gezeigt werden,

¹ J. C. M. BRENTANO u. J. D. RICHARDS, *Phys. Rev.* **94**, 1427 [1954].

² C. PAPARODITIS, *C. R. Acad. Sci., Paris* **245**, 1526 [1957].

³ G. A. KUROY u. S. G. PINSKER, *Zur. Techn. Fiziki* **28**, 29, 2130 [1958].

⁴ M. V. KOT u. G. P. SOROKIN, *Zh. Techn. Fiz.* **28**, 1657 [1958].

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

⁶ J. LAUNAY u. A. COLOMBANI, *C. R. Acad. Sci., Paris* **245**, 1009 [1957].

⁷ S. A. SEMILETOV u. M. ROZSIVAL, *Kristallografija* **2**, 287 [1957].

⁸ J. D. KONOZENKO u. S. D. MIKHNOVSKY, *Ukr. Fiz. Zh.* **1**, 151 [1956].

⁹ K. G. GÜNTHER, *Z. Naturforsch.* **13 a**, 1081 [1958].

¹⁰ W. HÄNLEIN u. K. G. GÜNTHER, *Advance in Vacuum Science and Technology*, Vol. II, Pergamon Press, London 1960, S. 727–733.



daß sich mit Schichten dieser Zusammensetzung HALL-Koeffizienten von $100 \text{ cm}^3/\text{A sec}$ und Elektronenbeweglichkeiten erreichen lassen, die etwa 50% derjenigen des Massivmaterials betragen⁹.

Im folgenden soll über weitere Untersuchungen an Aufdampfschichten der genannten Art und vor allem an Schichten der Verbindung InSb berichtet werden, die gleichfalls nach dem 3-Temperaturverfahren hergestellt wurden.

1. Schichtstruktur

Die untersuchten InSb- und InAs-Schichten wurden im Vakuum bei Restgasdrucken von etwa 10^{-5} Torr mit Aufdampfgeschwindigkeiten von ca. 10^2 Å/sec hergestellt. Als Kondensationsflächen dienten Hartglasplättchen mit ausgesuchtem Ausdehnungskoeffizienten sowie Keramikträger, bestehend aus reinem Al_2O_3 . Für die Ausgangssubstanzen wurde hochgereinigtes¹¹ In und Sb bzw. As verwendet.

Die Schichten liegen sämtlich polykristallin vor. Die mittlere Kantenlänge der Kristallite läßt sich durch Wahl der Kondensationsbedingungen beeinflussen und kann — wie bereits am Beispiel des InAs ausführlich beschrieben — innerhalb des Bereiches $K \leq 50 \mu$ variiert werden. Die Oberflächenstruktur einer aufgedampften InSb-Schicht ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Aufnahme erfolgte bei etwa 1000-facher Vergrößerung mit dem Lichtmikroskop.

Die Schichtdicken der so hergestellten Niederschläge bewegen sich zwischen $0,5$ und 5μ . Diese Angaben sind mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da die Rauigkeit grobkristalliner Schichten nur die Bestimmung mittlerer Schichtdicken sinnvoll macht. Aus den gleichen Gründen lassen sich nicht die exakten optischen Metho-

den zur Dickenmessung anwenden. Es wurde vielmehr ein mechanisches Abtastverfahren, oder die jeweiligen Scharfeinstellungen eines Lichtmikroskopes an der Schichtkante wurden zur Bestimmung der mittleren Schichtdicke verwendet.

Zur Ausmessung der elektrischen Eigenschaften dienten aufgedampfte Silberkontakte an beiden Stirnseiten der Schichten wie auch in den mittleren Randzonen zur Ermittlung der HALL-Spannung.

2. Hall-Koeffizient R_H

Die Bestimmung des HALL-Koeffizienten R_H erfolgte gemäß der Beziehung

$$R_H = U_H \cdot d / I_s \cdot B \quad (1)$$

aus der gemessenen HALL-Spannung U_H bei Steuerströmen $I_s = 1 \dots 10 \text{ mA}$ und magnetischen Induktionen von etwa $B = 1 \text{ kG}$. Als Schichtdicke d wurde der bereits erwähnte Mittelwert eingesetzt.

Das negative Vorzeichen von R_H läßt erkennen, daß sämtliche Schichten n-leitend sind. Der Betrag von R_H bewegt sich für InAs-Schichten im Bereich

$$R_H(\text{InAs}) = 50 \dots 150 \text{ cm}^3/\text{A sec}$$

und für die InSb-Schichten im Bereich:

$$R_H(\text{InSb}) = 100 \dots 700 \text{ cm}^3/\text{A sec}.$$

Der Zusammenhang zwischen R_H und Temperatur T ist in Abb. 2 und 3 dargestellt.

Die Aufdampfschichten zeigen wie das Massivmaterial bei kleinen Temperaturen einen konstanten R_H -Wert, ein Zeichen für die völlige Ionisierung

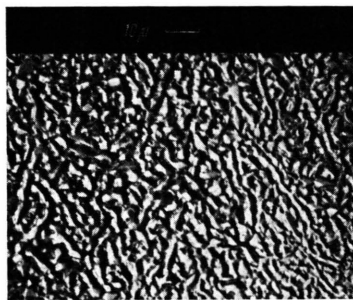


Abb. 1. Oberfläche einer InSb-Aufdampfschicht.

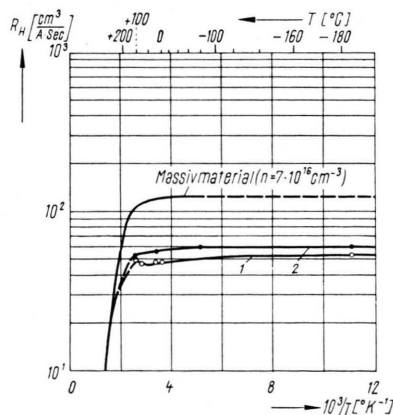


Abb. 2. HALL-Koeffizient R_H als Funktion der Temperatur für InAs-Aufdampfschichten.

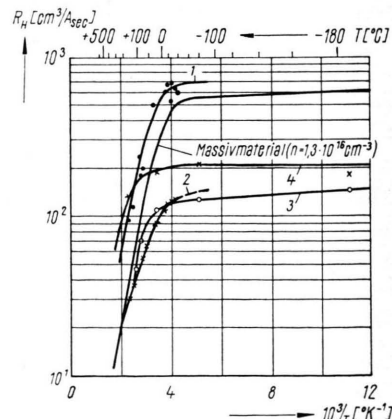


Abb. 3. HALL-Koeffizient R_H als Funktion der Temperatur für InSb-Aufdampfschichten.

¹¹ Zur Substanzreinigung diente das Amalgam-Elektrolyseverfahren bzw. Chlorierungsverfahren. Herrn G. STARK sei

an dieser Stelle vielmals für die Überlassung der Substanzen gedankt.

der Störstellen. Aus der Größe von R_H in diesem Temperaturbereich entnimmt man Störstellenkonzentrationen (bzw. Differenzen von Donator- und Akzeptorkonzentrationen), die sich gemäß

$$n = (n_d - n_a) = (e R_H)^{-1}$$

zu $n(\text{InAs}) = 0,4 \dots 1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

und $n(\text{InSb}) = 0,9 \dots 6,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

berechnen. Auf die Einführung eines speziellen Streufaktors wurde verzichtet, da der Streumechanismus innerhalb der dünnen Schichten unbekannt ist.

Im Gegensatz zu den hier mitgeteilten Ergebnissen zeigen sämtliche mit anderen Aufdampfverfahren hergestellten InSb-Schichten wesentlich kleinere und zum Teil auch positive HALL-Koeffizienten. Es wurde schon die Vermutung ausgesprochen¹², daß der Leitungscharakter durch Oberflächen-Akzeptorniveaus bestimmt werde, die insbesondere bei feinkristallinen Schichten zu einer p-Leitung führen. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen hingegen keinen Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und HALL-Konstante.

Wie bereits von KUROV und PINSKER³ vermutet, scheinen vielmehr die Störstellen entweder als Fremdatome aus der Gasphase eingebaut oder durch Überschußatome einer der beiden Komponenten gebildet zu werden. Die Fremdatome (z. B. S, Si) können hierbei entweder aus dem Verdampfer gleichzeitig mit den Grundkomponenten sublimieren oder der Restgasatmosphäre entstammen. Für ein leicht Hg-haltiges Restgas konnte dieser Effekt be-

reits in einer früheren Untersuchung nachgewiesen werden⁹.

Das 3-Temperaturverfahren erlaubt nun wegen des Überschusses der leichtflüchtigen Komponente in der Dampfphase hohe Auffängertemperaturen. Damit wird der Einbau leichtflüchtiger Restgasanteile erschwert und es wird trotzdem vermieden, daß die leichtflüchtige Komponente (Sb bzw. As) unterstöchiometrisch kondensiert oder gar aus der Schicht rückverdampft. (Gerade dieser Effekt kann bei üblichen Aufdampfverfahren für die häufig beobachtete p-Leitfähigkeit der Schichten maßgebend sein.) Die beobachteten hohen HALL-Koeffizienten dürften durch die fraktionierte Destillation und die reinigende Wirkung einer fraktionierten Kondensation zustande kommen. Inwieweit die relativ niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen durch Gegendotierung verursacht werden, geht aus den genannten Messungen allerdings noch nicht hervor.

3. Spezifische Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ der InAs-Schichten (Abb. 4) zeigt mit abnehmender Temperatur einen leichten Anstieg, vergleichbar dem Leitfähigkeitsverlauf von Massivmaterial üblicher Reinheit. Anders verhalten sich die InSb-Schichten (Abb. 5): Unterhalb des Gefrierpunktes sollte man bei Temperatursenkung den gleichen schwachen Leitfähigkeitsanstieg erwarten, wie ihn die InAs-Schichten sowie das massive InSb-Material üblicher Reinheit aufweisen. Demgegenüber entnimmt man aus

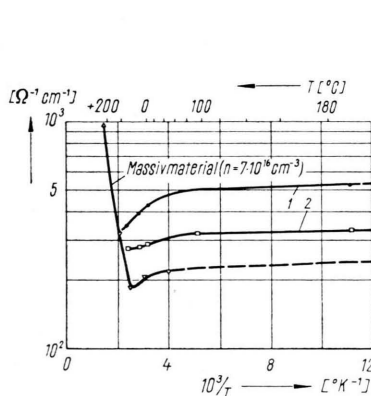


Abb. 4. Spezifische Leitfähigkeit σ als Funktion der Temperatur für InAs-Aufdampfschichten.

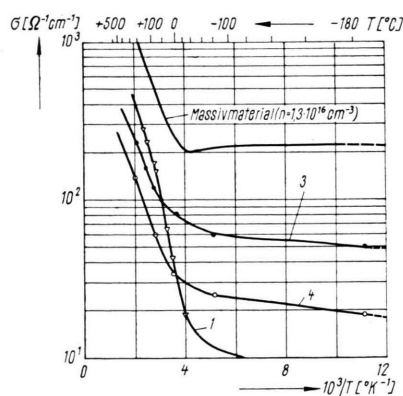


Abb. 5. Spezifische Leitfähigkeit σ als Funktion der Temperatur für InSb-Aufdampfschichten.

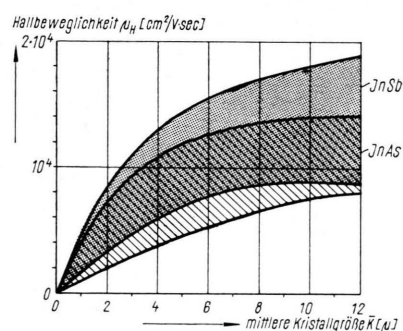


Abb. 6. Beweglichkeit μ als Funktion der Kristallitgröße K an aufgedampften InAs- und InSb-Schichten.

¹² W. A. PRESSNOW u. W. F. SYNOROW, Zh. Techn. Fiz. 27, 123 [1957].

Abb. 5 einen monotonen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit bis herab zur Temperatur der flüssigen Luft.

4. Beweglichkeit μ

Die Beweglichkeit μ wurde aus Gl. (2) bestimmt:

$$\mu = \frac{L}{b} \frac{U_H}{U_S} = R_H \cdot \sigma. \quad (2)$$

Die Versuchsplättchen hatten im allgemeinen die Fläche $L \times b = 8 \times 4 \text{ mm}^2$. U_S ist die Steuerspannung zwischen den beiden Kontakten für die Zufuhr des Steuerstromes I_S . Auf die Einführung eines speziellen Streufaktors wurde verzichtet. HALL-Beweglichkeit μ_H und Driftbeweglichkeit μ sind also formal identisch.

Auf Grund früherer Ergebnisse an InAs-Schichten ist zu vermuten, daß die Begrenzung der Beweglichkeit im wesentlichen durch Streuprozesse an den Korngrenzen, d. h. durch die mittlere Größe der Schichtkristallite gegeben ist. Entsprechende Messungen an InSb-Schichten wurden durchgeführt und sind zusammen mit den Ergebnissen an InAs-Schichten in Abb. 6 dargestellt.

Man erkennt, daß in der Tat für beide Substanzsubstanzen ein monotoner Zusammenhang zwischen maximal erreichbarer Beweglichkeit μ und mittlerer Kristallitgröße \bar{K} vorliegt. Die Größe des Streubereiches von μ kann nicht überraschen, da neben der Kristallitgröße der Grad der gegenseitigen Vernetzung innerhalb der Schicht die Beweglichkeit ganz entscheidend beeinflussen muß (Abb. 7).

Der unterschiedliche Anstieg der Maximalwerte von μ mit wachsendem \bar{K} bezüglich der beiden Sub-

stanzen InAs und InSb rührt daher, daß mit zunehmenden Kristallitgrößen der Einfluß der Gitterstreuung auf die Beweglichkeit an Bedeutung gewinnt. Dieser läßt für InSb bei Raumtemperatur etwa die doppelten Beweglichkeiten zu wie für InAs.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit μ von der absoluten Temperatur T ist für InAs-Schichten in Abb. 8 dargestellt. Erwartungsgemäß beobachtet man mit fallender Temperatur ein Ansteigen von μ . Bei der Temperatur der flüssigen Luft werden in der untersuchten Probe Werte von $10^4 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ erreicht.

Die Beweglichkeiten anderer Schichten, die bereits bei Raumtemperatur 12 bis $14 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ betragen, steigen entsprechend bis etwa $18\,000 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ pro V sec an. Der Beweglichkeitsanstieg ist erheblich schwächer als am Massivmaterial. Auch hierin macht sich wieder der Einfluß der Korngrenzenstreuung bemerkbar.

Anders verhalten sich die untersuchten InSb-Schichten. Während bei Raumtemperatur Beweglichkeiten bis zu $20\,000 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ erreicht wurden, ergibt sich bei ansteigender Temperatur ein Anstieg der Beweglichkeit mit einem Maximum bei etwa $100 \dots 150^\circ \text{C}$. Umgekehrt nimmt entgegen dem Verhalten am Massivmaterial üblicher Reinheit die Beweglichkeit von Raumtemperatur aus mit sinkender Temperatur ab (Abb. 9).

Ein ähnliches Verhalten zeigen massive InSb-Proben, die unter Druck plastisch deformiert worden sind. Bei unveränderter HALL-Konstante wird die Beweglichkeit erniedrigt, und zwar derart, daß in der Temperaturabhängigkeit $\mu(T)$ ein Maximum auftritt – allerdings auf Temperaturwerte von etwa -50°C verschoben – und für sinkende Temperatur ein gleichsinniger Abfall der μ -Werte erfolgt. DUGA, WILLARDSON und BEER¹³ deuten diese Beobachtungen dahin, daß unter dem Einfluß der Deformation gleiche Anzahlen von ionisierten Leerstellen und Zwischengitterbesetzungen induziert werden, die als zusätzliche Streuzentren wirksam sind. Wegen ihrer zahlenmäßigen Gleichheit ist ein Einfluß auf den HALL-Koeffizienten nicht zu beobachten.

Entsprechend diesen Vorstellungen kann man daran denken, daß auch die InSb-Aufdampfschichten unter starker Kompression stehen, hervorgerufen durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Trägerplättchen und Aufdampfschicht. Dieser Deu-

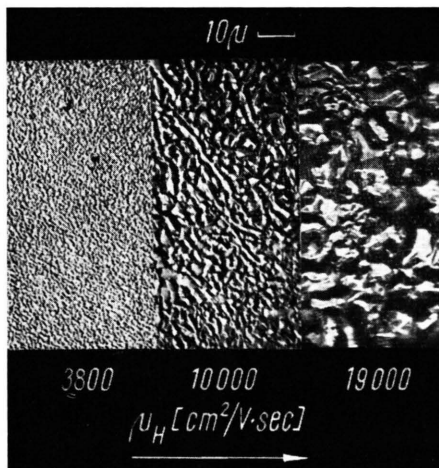


Abb. 7. Kristallitstruktur von aufgedampften InSb-Schichten verschiedener Beweglichkeit μ .

¹³ J. J. DUGA, R. K. WILLARDSON u. A. C. BEER, J. Appl. Phys. 30, 1798 [1959].

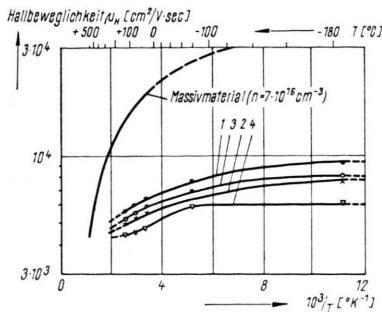


Abb. 8. Beweglichkeit μ als Funktion der Temperatur T für aufgedampfte InAs-Schichten.

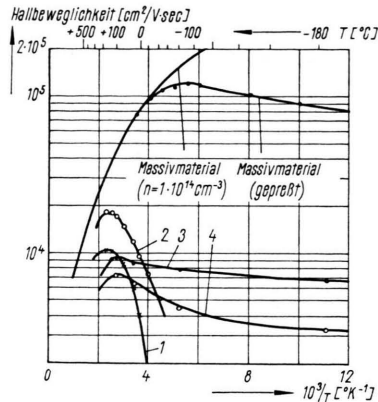


Abb. 9. Beweglichkeit μ als Funktion der Temperatur T für aufgedampfte InSb-Schichten.

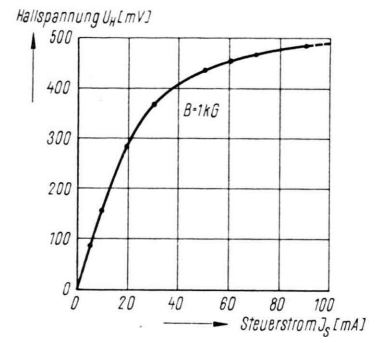


Abb. 10. $U_H = f(I_s)$ für aufgedampfte InSb-Schichten. K_s [24]

tung steht jedoch das andersartige Verhalten der in gleicher Art und Weise aufgedampften InAs-Schicht entgegen. Außerdem zeigte die Benutzung von Trägerplättchen mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten keinen grundsätzlichen Unterschied im Temperaturverhalten der Beweglichkeit μ . Es ist eher anzunehmen, daß innerhalb der InSb-Schichten von vornherein spürbare Konzentrationen einander sich kompensierender Störstellen, bzw. eine gemischte Leitfähigkeit vorhanden sind. Entsprechend dotierte Proben aus Massivmaterial verhalten sich ähnlich¹⁴.

Bei der Kondensation der InSb-Schichten können wegen des niedrigen Schmelzpunktes ($T_s \approx 530^\circ\text{C}$) nicht die bei InAs möglichen hohen Temperaturen T_k der Kondensationsflächen eingestellt werden. Man kann daher vermuten, daß damit auch die fraktionierte Kondensation weniger stark wirksam ist, der Einbau von Fremdatomen also erleichtert wird.

Damit ließe sich das gegenüber InAs-Schichten andersartige Verhalten der InSb-Schichten bezüglich der Leitfähigkeit und der (aus $R_H \cdot \sigma$ bestimmten) Beweglichkeit erklären.

Für die praktische Verwendung der Schichten besitzt der gemessene Verlauf $\mu(T)$ einige Vorteile: Da — beginnend bei Raumtemperatur — die Beweglichkeit mit zunehmender Temperatur steigt, nimmt mit zunehmender elektrischer Belastung der Schicht auch die elektrische Leitfähigkeit zu. Die Folge ist eine Kennlinie $U_H = f(I_s)$, wie sie in Abb. 10 dargestellt ist.

Die Temperaturzunahme und entsprechend die Abnahme des HALL-Koeffizienten sind bei steigen-

dem Steuerstrom wesentlich schwächer als bei dem Massivmaterial. Die Folge ist eine geringere Krümmung der Kennlinie und das Ausbleiben eines Maximums bei mittlerer Belastung.

Die Ergebnisse beweisen zunächst die Möglichkeit, mit Hilfe einer speziellen, leicht realisierbaren Aufdampfmethode — dem 3-Temperaturverfahren — stöchiometrische Halbleiterschichten der Verbindung InAs und InSb aus der Dampfphase niederzuschlagen. Sie zeigen fernerhin, daß die Schichten primär n-leitend anfallen und bezüglich HALL-Koeffizient und Beweglichkeit mit dem erschmolzenen Material vergleichbar sind. Wie bereits am Beispiel des InAs vermutet, so scheint auch in InSb-Schichten die Begrenzung der Beweglichkeit auf Werte $\mu(T = 25^\circ\text{C}) \approx 20\,000\text{ cm}^2/\text{V sec}$ in erster Linie durch Streuung an Korngrenzen hervorgerufen zu sein. Höhere Konzentrationen sich teilweise kompensierender Störstellen dürften erst in zweiter Linie wirksam sein. Auf Grund dieser Ergebnisse ist eine weitere Beweglichkeitssteigerung dann zu erwarten, wenn es gelingt, die mittleren Kristallitabmessungen bei gleichzeitig guter Vernetzung der Kristallite untereinander zu erhöhen. Der ideale Grenzfall ist hierbei die einkristalline Schicht. Fortschritte sind jedoch auch durch eine Textur der Schicht mit Vorzugsrichtung der Kristallite zu erwarten. Über derartige Versuche soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Für die Möglichkeit zur Durchführung der Untersuchungen sowie für wertvolle Diskussionen sei Herrn Dr. A. SIEMENS und Herrn Dr. W. HÄNLEIN herzlich gedankt. Gleichfalls sind wir für die Herstellung der Proben und für die Ausführung zahlreicher Messungen Fr. M. OBITZ und Herrn K. KILIAN zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

¹⁴ O. G. FOLBERTH, O. MADELUNG u. H. WEISS, Z. Naturforschg. **9a**, 954 [1954].