

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$C_p - C_v$	C_v	$\Theta(C_v)$
10	0,533	—	0,533	94
15	1,163	—	1,163	104
20	1,729	—	1,729	115
25	2,294	0,001	2,293	122
30	2,822	0,002	2,820	126
35	3,299	0,003	3,296	129
40	3,702	0,005	3,697	130
45	4,022	0,006	4,016	132
50	4,294	0,008	4,286	133
60	4,706	0,011	4,695	135
70	4,986	0,014	4,972	136
80	5,205	0,018	5,187	135
90	5,395	0,022	5,373	131
100	5,522	0,025	5,497	128
110	5,613	0,029	5,584	126
120	5,673	0,032	5,641	126
130	5,751	0,035	5,716	118
140	5,805	0,039	5,766	113
150	5,850	0,042	5,808	107
160	5,889	0,046	5,843	99
170	5,926	0,049	5,877	88
180	5,957	0,053	5,904	75
190	5,982	0,056	5,926	61
200	6,006	0,060	5,946	38
210	6,029	0,063	5,966	—
220	6,052	0,066	5,986	—
230	6,075	0,070	6,005	—
240	6,091	0,073	6,018	—
250	6,110	0,077	6,033	—
260	6,126	0,080	6,046	—
273,2	6,151	0,085	6,066	—

Table 2.

usual way⁹. In Fig. 2 the DEBYE Θ 's are plotted vs. T . The values of $\Theta=f(C_v)$, which we calculated at the solid and liquid hydrogen temperatures, are consistent with the data of RAMANATHAN et al.², who found that, when the absolute temperature increases from 2 to 4 °K, the characteristic temperature drops from 120 to

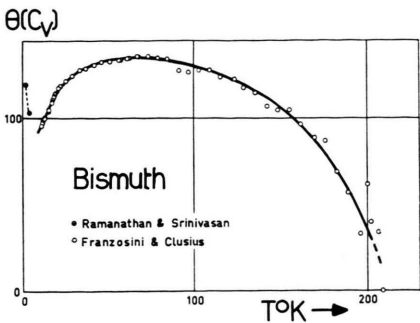


Fig. 2.

103,5° (see Fig. 2). KEESOM et al.³ have also shown a similar behaviour of the DEBYE Θ 's. Above 80 °K, the characteristic temperature $\Theta=f(C_v)$ decreases rather sharply, becoming zero at about 210 °K. This fact cannot be attributed to an electronic heat term, because it was proved (KEESOM, RAMANATHAN) that the coefficient γ of the electronic heat $C_e=\gamma\cdot T$ for bismuth is extremely small ($\gamma<0,2\cdot10^{-4}$ cal/deg²·g-atom). Therefore, the drop in the Θ values should rather be related to peculiarities of the lattice vibrations. P. FRANZOSINI is grateful to Dr. U. PIESBERGEN, Oberassistent at the Institute of Physical Chemistry, University of Zurich, for discussing the subject, after the death of Prof. Dr. K. CLUSIUS.

⁹ To calculate the differences (C_p-C_v) the following quantities (at 20 °C) were used: Density: 9,78143 g/cm³ — ROTH and SEIDLER, Z. anorg. Chem. **29**, 294 [1902]. — Compressibility: $2,200\cdot10^{-6}$ cm²/kg — extrapolated from the data by BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. **58**, 211 [1923]. — Thermal expansion coefficient: $3,728\cdot10^{-5}$ deg⁻¹ — mean value between the data by LUSSANA, Nuovo Cim. (5) **19**, 188 [1910], and by BRIDGMAN, Proc. Nat. Acad. Sci., Washington **10**, 413 [1924]. — Atomic weight: 209,0 g/g-atom. C_p : 6,19 cal/deg. g-atom — extrapolated from our data.

Der Einfluß einer Glühbehandlung auf das Leitfähigkeitsverhalten dünner ZnO-Schichten

Von H. PREIER

Elektrotechnisches Institut der Technischen Hochschule Wien (Z. Naturforschg. **19** a, 1431—1433 [1964]; eingeg. am 22. August 1964)

Für das Studium der Eigenschaften dotierter ZnO-Schichten ist die Kenntnis des Einflusses des adsorbierten Sauerstoffs und der verschiedenen Glühbehandlungen von entscheidender Bedeutung. Wir haben versucht, diese Einflüsse an dünnen ZnO-Schichten zu prüfen, die durch einen chemischen Transportprozeß in einer Wasserstoffatmosphäre auf Quarzplättchen niedergeschlagen wurden¹. Bei Konstanthalten der Aufdampfbedingungen konnten gut reproduzierbare Schichten mit einer mittleren Korngröße von 1 μ und einer Dicke von ~10 μ erhalten werden. Die Proben wurden nachträg-

lich in einer Sauerstoffatmosphäre 12 Stunden lang bei 500 °C geglüht. Die Dunkelleitfähigkeit der Probe wurde in einem Temperaturintervall von -140 °C bis 500 °C sowohl in Luft als auch in einem Vakuum von 10⁻⁴ Torr gemessen. Für die Untersuchungen des Glüheinflusses wurden je drei Proben bei den 4 Temperaturen: 500, 700, 900, 1100 °C vier Stunden in Luft geglüht.

I. Meßergebnisse

Beim erstmaligen Aufheizen zeigte sich ein ziemlich irreguläres Verhalten. Je nach der Länge der Lagerzeit bei Zimmertemperatur bildete sich ein mehr oder weniger starkes Maximum bei etwa 300 °C aus, das schon STÖCKMANN² beobachtet hatte. Um reversible Bedingungen zu erhalten, wurden alle Proben zunächst auf 500 °C erhitzt und bei dieser Temperatur etwa 1/2 Stunde

¹ M. SCHUKOVSKY, Universität Leningrad, private Mitteilung. ² F. STÖCKMANN, Z. Phys. **127**, 563 [1950].



gehalten, damit sich das Adsorptionsgleichgewicht je nach den Versuchsbedingungen in Luft oder im Vakuum einstellen konnte. Bei tiefen Temperaturen ist bekanntlich das Gleichgewicht eingefroren^{3,4}. Die nach dem Erhitzen gemessene Abkühlkurve stimmt im Bereich der Fehlergrenzen ($\sim 10\%$) mit der 2. Aufheizkurve überein.

In Abb. 1 sind die Mittelwerte der Abkühlungskurven für die vier verschiedenen Glühtemperaturen wiedergegeben. Die steilere Kurvenschar mit den niedrigeren Leitfähigkeitswerten entspricht den Messungen in der Luft. Der Einfluß der Glühbehandlung auf die Form der Leitfähigkeitskurven ist nur geringfügig. Bei den Messungen im Vakuum ist das Hochtemperaturverhalten deutlich vom Tieftemperaturverhalten zu unterscheiden. Der Glüheinfluß ist beträchtlich.

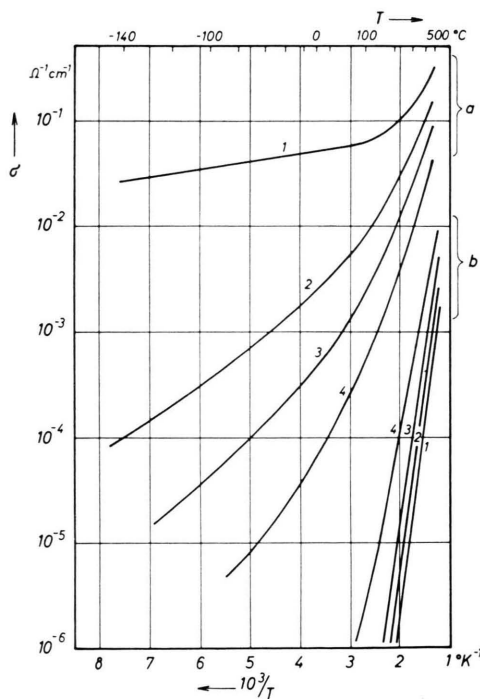


Abb. 1. σ - T -Verlauf von ZnO-Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen 4 Stunden in Luft gegläht worden sind. Die Kurvenschar (a), gemessen im Vakuum, ist der Kurvenschar (b), gemessen in Luft, gegenübergestellt. Glühtemperaturen: 500 °C (1), 700 °C (2), 900 °C (3), 1100 °C (4).

II. Deutung der Meßergebnisse

Zur Erklärung des beobachteten Kurvenverlaufs wurden folgende Annahmen gemacht:

- ³ D. J. BEVAN u. J. S. ANDERSON, Disc. Faraday Soc. **8**, 246 [1950].
- ⁴ R. MORRISON, Advances in Catalysis **7**, 259–300, Academic Press, New York 1955.
- ⁵ R. A. HUTSON, Phys. Rev. **108**, 222 [1957].

1. Die Temperaturabhängigkeit soll allein durch die Elektronen-Konzentration der freien Elektronen (n) bestimmt sein. Die Beweglichkeit μ_n wird gegenüber n nur als schwach temperaturabhängig angenommen. Sie wird konstant 100 cm²/Vsec gesetzt, das ist annähernd ein Wert, der bei Kristallen gefunden wurde (HUTSON⁵). Der Beitrag der Löcher spielt bei ZnO, einem reinen n-Leiter, keine Rolle.

2. Die Elektronenkonzentration soll durch das Vorhandensein von Donatoren (n_D), Zn auf Zwischengitterplätzen oder Sauerstofflücken, und durch die Elektronentraps des adsorbierten Sauerstoffs (n_t) bestimmt werden. Wegen der feinkörnigen Struktur der Schicht wird weiters angenommen, daß die Oberflächentraps in erster Näherung homogen in der ganzen Schicht verteilt sind.

3. Der Einfachheit halber wird angenommen, daß die Donatoren und die Traps nur einfach ionisiert werden können.

4. Nach dem Einstellen des Adsorptionsgleichgewichtes bei 500 °C soll die Menge des adsorbierten Sauerstoffs durch die Temperaturänderung beim Messen nicht beeinflußt werden.

5. Die Werte für die Aktivierungsenergien sind der Literatur entnommen. Die Angaben für die Donator-Aktivierungsenergien (E_D) schwanken in einem weiten Bereich. Es wurde der Wert ausgesucht, der am besten mit den Messungen übereinstimmt: $E_D = 0,02$ eV⁶ (S. 302). Bei MORRISON⁴ findet man einen Wert für die Ionisierungsenergie der Elektronen in den Sauerstofftraps: $E_t = 0,7$ eV. Die effektive Masse wurde von COLLINS⁷ übernommen, mit $m_e/m_0 \sim 0,07$.

Bei einer leichten Abänderung der Formeln bei SMITH⁸ (Seite 87, 88) ergibt sich mit der Annahme der Existenz von Donatoren und Traps für die Zahl der freien Elektronen im Leitungsband der Ausdruck: (siehe Anhang)

$$n = n_D \left(1 - \frac{1}{1 + 2 \exp\{-(E_D - E_F)/kT\}} \right) - \frac{n_t}{1 + \frac{1}{2} \exp\{-(E_t - E_F)/kT\}} \quad (1)$$

E_F bedeutet dabei den Abstand des FERMI-Niveaus vom unteren Rand des L-Bandes. Im nichtentarteten Fall ($n < N_c$), der hier immer angenommen wird, gilt:

$$n = N_c \exp\{-E_F/kT\}; \quad \exp\{E_F/kT\} = N_c/n. \quad (2)$$

Damit erhält man:

$$n = n_D \left(1 - \frac{1}{1 + (2 N_c/n) \exp\{-E_D/kT\}} \right) - \frac{n_t}{1 + (N_c/2n) \exp\{-E_t/kT\}} \quad (3)$$

Diese Gleichung dritten Grades in n wurde mit den angenommenen Werten für E_D , E_t und m_e/m_0 graphisch

⁶ Solid State Physics **8**, 191–323, Academic Press, London 1959.

⁷ R. J. COLLINS u. D. A. KLEINMANN, J. Phys. Chem. Solids **11**, 190 [1959].

⁸ R. A. SMITH, Semiconductors, Cambridge University Press, London 1961.

gelöst. Für die Konzentration des adsorbierten Sauerstoffs n_t wurde der Wert von $10^{18}/\text{cm}^3$ gesetzt, der bei einer Korngröße von $1\ \mu$ einer Oberflächenkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$ (MORRISON⁴) entspricht. Die Temperaturabhängigkeit der Elektronenkonzentration wurde für verschiedene Werte des Quotienten n_D/n_t berechnet und der entsprechende Verlauf der Leitfähigkeit in Abb. 2 aufgezeichnet. Der Kurvenverlauf ändert sich, wenn man von einem Parameterwert $n_D/n_t > 1$ zu einem solchen mit $n_D/n_t < 1$ übergeht. Im einen Fall

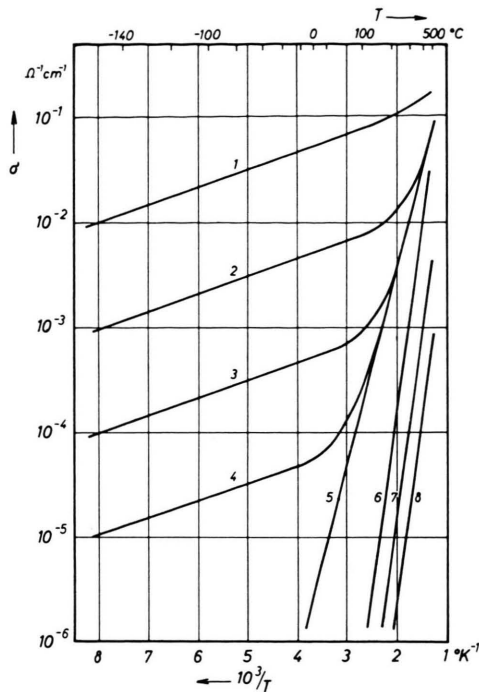


Abb. 2. Unter der Annahme homogen verteilter Traps wurden σ - T -Kurven für verschiedene Werte des Parameters n_D/n_t berechnet.

Kurve	1	2	3	4	5	6	7	8
n_D/n_t	1,01	1,001	1,0001	1,00001	1	0,99	0,9	0,5

Kontaktierung von GaAs-Planartransistoren

Von J. WÜSTENHAGEN

IBM-Laboratorien, Böblingen/Wttbg.

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1433—1434 [1964]; eingeg. am 2. Oktober 1964)

Nachdem es gelungen war, GaAs-Transistoren in Planarstruktur herzustellen¹, ergab sich die Aufgabe, diese Transistoren mit metallischen Kontakten zu versehen.

¹ P. GANSAUGE u. W. v. MÜNCH, Z. Naturforsch. **19 a**, 516 [1964].

wird der Kurvenverlauf hauptsächlich durch die Donatoren, im anderen durch die Traps bestimmt. Die Kurve mit $n_D = n_t$ zeigt ein Grenzverhalten.

Vergleicht man Abb. 1 und Abb. 2, so kann man eine qualitative Übereinstimmung feststellen. Bei den Messungen in Luft ist die Menge des adsorbierten Sauerstoffs hoch, sie entsprechen den berechneten Kurven mit $n_D/n_t < 1$. Eine kleine Änderung des Quotienten n_D/n_t durch den Glühprozeß wirkt sich nur gering aus.

Die Messungen im Vakuum kann man so deuten, daß hier der Quotient n_D/n_t nur wenig über dem Wert 1 liegt. In diesem Bereich bewirkt schon eine kleine Änderung von n_D/n_t eine ziemlich auffällige Veränderung des Leitfähigkeitsverlaufes. Der Einfluß des Glühprozesses kann somit durch eine Verkleinerung des Parameters n_D/n_t beschrieben werden.

Gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten herrscht beim Vergleich der Steigungen im Hochtemperaturbereich. Die Steigungen der Vakuum- und Luftmessungen verhalten sich wie 1 : 2, wie bei den berechneten Kurven.

Das Tieftemperaturverhalten und die relativ großen Leitfähigkeitsunterschiede bei 500 °C lassen sich aus diesem Modell nicht erklären. Teilweise wird die Ausbildung von Randschichten den quasihomogenen Charakter stören, was diese Abweichungen bewirken könnte. Auffallend ist die Umkehr der Reihenfolge der Kurven (Abb. 1) bei den Vakuummessungen im Vergleich zu den Messungen in Luft.

Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages der Plastic Coating Corp., Holyoke, Mass., und der Ludwig Boltzmann-Gesellschaft, Wien, durchgeführt. Herrn Prof. Dr. K. M. KOCH und Dr. H. HEINRICH habe ich für viele anregende Diskussionen zu danken.

Anhang: Die Konzentration der freien Elektronen im Leitungsband ist gegeben aus der Konzentration der ionisierten Donatoren (n_{D^+}) vermindert um die Zahl der Elektronen, die in Traps eingefangen sind (n_t^-):

$$n = n_{D^+} - n_t^-.$$

Nimmt man für die Elektronenbesetzung der Störstellen die Formel (47) aus SMITH⁸ (S. 88) und nimmt man weiters an, daß die Donatoren des Zinküberschusses der Bedingung (ii) und die Sauerstofftraps der Bedingung (i) von SMITH, S. 87, genügen, dann ergibt sich daraus unmittelbar unsere Formel (1).

Während sich Emitter- und Basiszone von Silicium-Planartransistoren gleichzeitig mit demselben Metall (etwa Aluminium) kontaktieren lassen, ist das jedoch im Falle des GaAs-Transistors nicht möglich. Es ist kein Metall bekannt, mit dem sowohl zu p- als auch zu n-leitendem GaAs gleichzeitig ein guter OHMScher Kontakt hergestellt werden könnte. Zur Kontaktierung von GaAs-Transistoren ist also die Aufgabe zu lösen, daß Emitter- und Basiszone in zwei unterschiedlichen Prozessen zu kontaktieren sind. Außer der Forderung, daß die Kontakte gute elektrische Eigenschaften haben sollen, sollten sie auch noch die folgenden Bedingungen erfüllen: