

daß man annehmen könnte, daß das untersuchte NH_4J irgend einmal mit Jod in Berührung gekommen ist. In Laborversuchen wurden daher kleinere Mengen von NH_4J Joddämpfen ausgesetzt und anschließend nach der Sandwich-Methode präpariert.

Es konnte jedoch elektronenmikroskopisch kein Trijodid nachgewiesen werden.

Für die Unterstützung der vorstehenden Untersuchungen danken wir den Wirtschaftsministerien des Bundes und Landes Baden-Württemberg sowie der Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik.

Der Einfluß der Struktur auf den Hall-Effekt von Wismut-Aufdampfschichten

WILHELM HERMANN und LUDWIG REIMER

Physikalisches Institut der Universität Münster i. W.

(Z. Naturforschg. 20 a, 1050—1058 [1965]; eingegangen am 20. Mai 1965)

Es wird gezeigt, daß der HALL-Effekt von Wismut-Aufdampfschichten in Größe und Vorzeichen von der Schichtstruktur abhängt. Die Epitaxie auf Glimmer- und KCl-Spaltflächen und die Ausbildung einer Textur in Schichten auf amorpher Unterlage werden mit Elektronen-Beugung und -Mikroskopie, bei dickeren Schichten auch mittels RÖNTGEN-Beugung, erfaßt. In (111)-orientierten Schichten auf Glimmer beträgt der HALL-Koeffizient zwischen 2000 bis 6000 Å Schichtdicke in guter Übereinstimmung mit Einkristalldaten $R_H = +0,08 \text{ cm}^3/\text{Coul}$, in (100)-orientierten Schichten auf KCl $-0,75 \text{ cm}^3/\text{Coul}$. In Schichten auf amorpher Unterlage (Glas, $R_H = +0,05 \text{ cm}^3/\text{Coul}$) wechselt der HALL-Koeffizient bei 7000 Å das Vorzeichen. Nach den Ergebnissen der RÖNTGEN-Beugung ist dies auf den Übergang von einer (111)- zu einer (11 $\bar{1}$)- und (110)-Textur mit wachsender Schichtdicke zurückzuführen. Schichten mit einer teilweise regellosen Kristallorientierung, die durch Kondensation auf Quarz (80 °K) erhalten wurden, zeigen einen für polykristallines Wismut zu erwartenden negativen HALL-Koeffizienten. Dieser eindeutige Zusammenhang zwischen Struktur und HALL-Effekt zeigt, daß es bei einer Diskussion des Einflusses von Weglängeneffekten, Verunreinigungen und Gasadsorption unerlässlich ist, die Struktur der Schichten zu ermitteln, wenn die Versuchsergebnisse nicht falsch interpretiert werden sollen.

Es liegen zahlreiche Untersuchungen des HALL-Effektes an Wismut-Aufdampfschichten vor¹⁻⁸, da Wismut eine Sonderstellung unter den Metallen einnimmt und eine technische Anwendung in Form von Magnetfeldsonden kleiner Abmessungen möglich ist⁵. Vergleicht man die an Aufdampfschichten gewonnenen Daten mit denen des kompakten Materials, so ergeben sich erhebliche Abweichungen. Die Ursachen für diese Anomalien sind in der geometrischen und elektrischen Struktur dünner Aufdampfschichten zu suchen. Hierunter sind folgende Beiträge zu verstehen:

a) Abweichungen von einer regellosen Verteilung der Kristallorientierungen durch Epitaxie und Textur,

- b) Kristallitgröße und Kristallbaufehler,
- c) Oberflächenrauigkeit,
- d) Fremdatome, die beim Aufdampfprozeß in die Schicht eingebaut werden,
- e) Begrenzung der mittleren freien Weglänge der Leitungs- und Defektelektronen durch die Schichtoberfläche und
- f) Einfluß der Oberflächenschichten (Gasadsorption und Oxydation) auf die Bandstruktur.

Bei einer realen Schicht wird also zunächst zu prüfen sein, wie groß der Anteil der Einzelbeiträge am Gesamteinfluß ist. Bisher sind die Ergebnisse in erster Linie unter Berücksichtigung der Beiträge d)^{6,7}, e)⁹ und f)⁸ diskutiert und gedeutet. Eine systematische Untersuchung des HALL-Effektes in

¹ W. F. LEVERTON u. A. J. DEKKER, Phys. Rev. **81**, 156 [1951].

² W. BUCKEL, Z. Phys. **154**, 474 [1959].

³ A. COLOMBANI u. P. HUET, Structure and Properties of Thin Films, John Wiley & Sons Inc., New York, London 1959, S. 253.

⁴ A. COLOMBANI u. P. HUET, C. R. Acad. Sci., Paris **254**, 1988 u. 2566 [1962].

⁵ D. D. ROSE, I. B. M. GPP Techn. Rep. TR 01.14.025.728, New York 1962.

⁶ J. SALARDENNE, J. Phys. Radium **24**, 703 [1963].

⁷ J. SALARDENNE, C. R. Acad. Sci., Paris **257**, 1058 [1963].

⁸ L. FRITSCHÉ u. H. SEUFERT, Z. Naturforschg. **18 a**, 1013 [1963].

⁹ J. LE BAS u. R. GUÉRINOT, C. R. Acad. Sci., Paris **254**, 878 [1962].



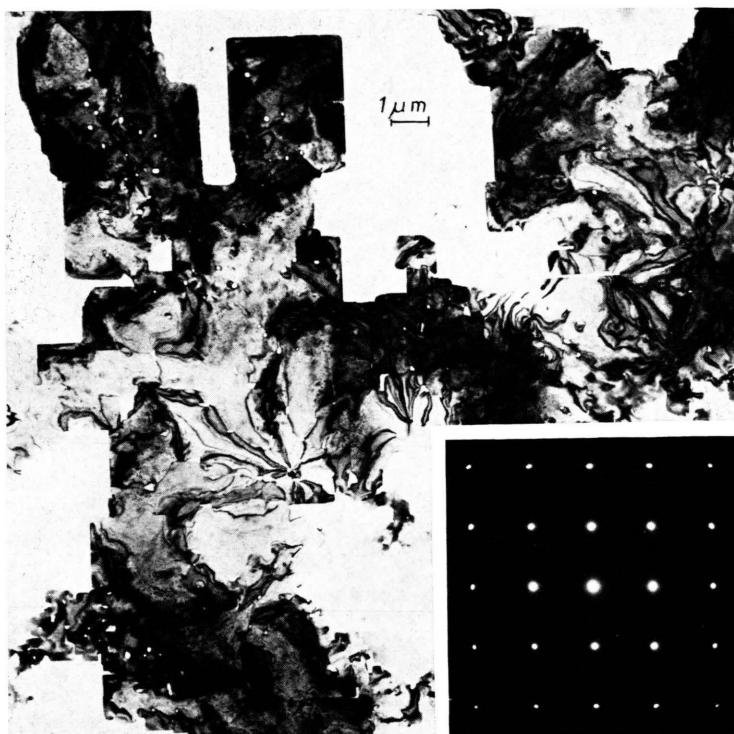


Abb. 1. KCl-Kristall.

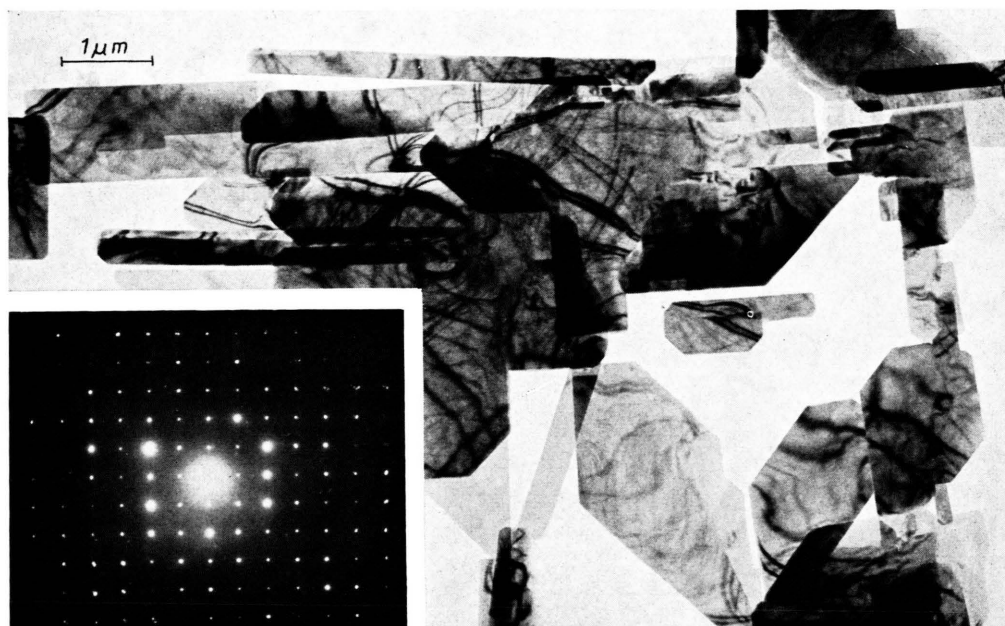


Abb. 2. $K_2Cr_2O_7$ -Kristalle.

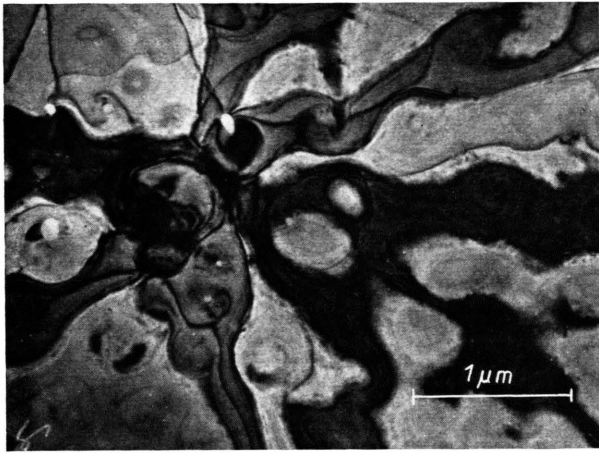


Abb. 3 a. CsJ-Kristall in 210-Lage.

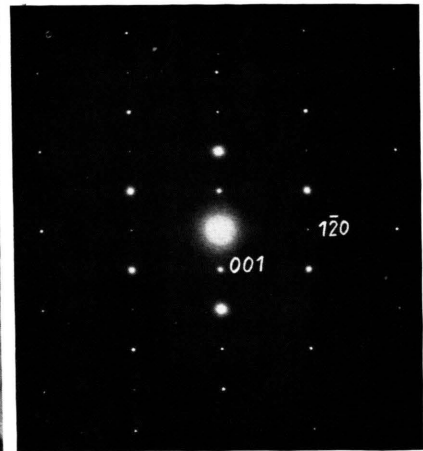


Abb. 3 b. Beugungsdiagramm zu Abb. 3 a.

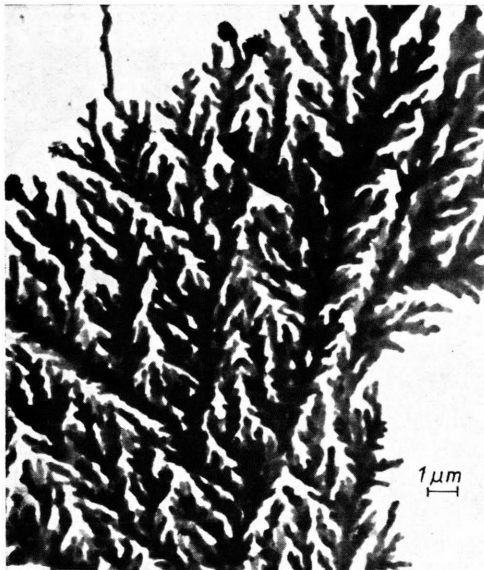


Abb. 4 a. NH_4Cl -Kristall, dendritisch.

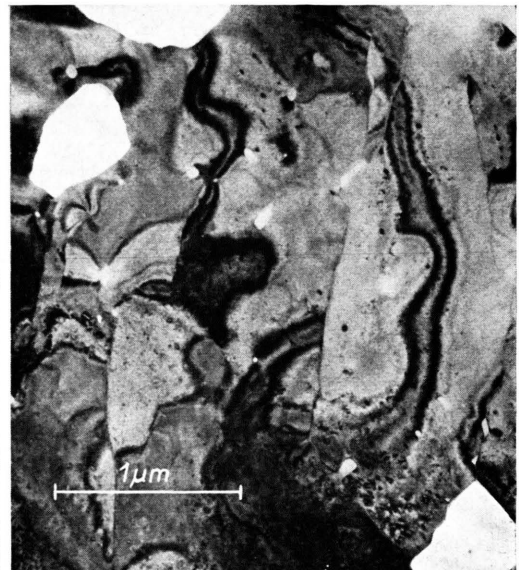


Abb. 4 b. NH_4Cl -Kristall, plättchenförmig.

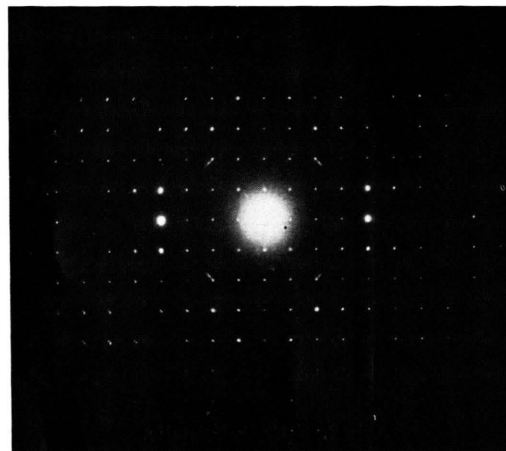


Abb. 5. Beugungsdiagramm von NH_4J_3 .

Abhängigkeit von der Schichtdicke bei gleichzeitiger Ermittlung der geometrischen Struktur, also den Beiträgen a) bis c), ist bisher unterblieben.

Bei Wismut sind Betrag und Vorzeichen des HALL-Koeffizienten R_H von der Orientierung der kristallographischen Achsen zur Strom- und Magnetfeldrichtung abhängig. Entsprechende Messungen an Einkristallen wurden z. B. von VERLEGER¹⁰, FOCKE und HILL¹¹, ABELES und MEIBOOM¹², OKADA¹³ sowie GITSU und IVANOV¹⁴ durchgeführt. Sie ergeben für den Fall, wo die trigonale Achse parallel zum Magnetfeld liegt, einen positiven Wert des HALL-Koeffizienten (maximal $+0,08 \text{ cm}^3/\text{Coul}$), wobei die Konvention benutzt wird, daß bei Elektronenleitung der Koeffizient negativ ist und bei Defektelektronenleitung positiv ist. Liegt dagegen die trigonale Achse senkrecht zum Magnetfeld, so erhält man einen negativen Koeffizienten, dessen Betrag von der Lage der Stromrichtung abhängt und Werte bis zu $-1,35 \text{ cm}^3/\text{Coul}$ annehmen kann¹². Für einige Zwischenlagen existieren Messungen an Einkristallen von GITSU und IVANOV¹⁴ oder man kann aus den Tensorgleichungen des HALL-Effektes^{13, 15-17} die Koeffizienten berechnen.

Es ist schon länger bekannt, daß Wismut-Aufdampfschichten auf amorpher Unterlage eine (111)-Fasertextur besitzen¹⁸⁻²⁴, d. h. die trigonale Achse steht senkrecht zur Schichtebene, was in einem Teil der bisherigen Arbeiten auch bei der Diskussion des HALL-Effektes berücksichtigt wurde (positiver HALL-Koeffizient)^{1, 8}. Bei genügend tiefen Unterlagentemperaturen ($< -70^\circ \text{C}$)²⁴ können nach Untersuchungen von BUCKEL² texturarme Schichten erhalten werden, deren Struktur dem polykristallinen Material nahekommt, und die negativen HALL-Effekt zeigen. Bei der Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit fanden COLOMBANI und HUET^{3, 4} sowie SALARDENNE^{6, 7} einen Vorzeichenwechsel des HALL-Effektes von positiven Werten bei dünnen Schichten zu negativen Werten bei Schichtdicken größer als

2000 bis 7000 Å. SALARDENNE diskutiert seine Ergebnisse mit Sauerstoffeinbau, während LE BAS und GUÉRINOT⁹ die Experimente von COLOMBANI durch Weglängeneffekte unter Annahme des Zweibändermodells deuten. In diesen Arbeiten wurde keine Untersuchung der Struktur durchgeführt. Nach reinen Strukturuntersuchungen von TURNBULL und WAREKOIS²⁴ und FUJIKI und SUGANUMA²³ können aber bei dicken Schichten andere Texturen auftreten, so daß wegen der Anisotropie des HALL-Effektes hierdurch ein Vorzeichenwechsel mit wachsender Schichtdicke hervorgerufen werden kann.

Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit die Struktur der Wismutschichten systematisch verändert. Dies geschah einmal durch Epitaxieversuche auf Spaltflächen von Glimmer, NaCl und KCl, um an einheitlich orientierten Schichten die Orientierungsabhängigkeit zu bestätigen. Ferner wurde bei amorpher Unterlage die Aufdampftemperatur und die Schichtdicke verändert und die Textur der Schichten quantitativ erfaßt.

Experimentelle Durchführung der Versuche

Wismut (99,99%) wurde aus Wolframschiffchen bei einem Vakuum von $2-5 \cdot 10^{-5}$ Torr verdampft. Der Abstand Dampfquelle – Unterlage betrug 15 cm, die Aufdampfgeschwindigkeit $50-500 \text{ Å/sec}$. Durch Schablonen wurde die erforderliche HALL-Geometrie auf den Unterlagen ($\sim 1 \text{ cm}^2$) ausgeblendet. Eine HALL-Elektrode wurde in üblicher Weise doppelt ausgebildet, um mit einem äußeren Potentiometer den Nullpunkt zu kompensieren. Die Kontaktbildung erfolgte mit Kupferdrähten, welche mit Leitsilber an den Schichtelektroden befestigt wurden.

Der HALL-Effekt wurde bei Zimmertemperatur an Luft gemessen, da auch die Strukturuntersuchungen nur außerhalb des Vakuums durchgeführt werden konnten. Der Einfluß einer Gasadsorption und Oxydation konnte nicht erfaßt werden. Nach FRITSCH und SEUFERT⁸, ORT²⁵ und BRAUER²⁶ sind die hierdurch verursachten Änderungen jedoch bedeutend geringer als der zu erwartende Einfluß der Schichtstruktur. Das Ziel

¹⁰ H. VERLEGER, Z. Phys. **76**, 760 [1932].

¹¹ A. B. FOCKE u. J. R. HILL, Phys. Rev. **50**, 179 [1936].

¹² B. ABELES u. S. MEIBOOM, Phys. Rev. **101**, 544 [1956].

¹³ T. OKADA, J. Phys. Soc. Japan **11**, 89 [1956]; **12**, 1327 [1957].

¹⁴ D. V. GITSU u. G. A. IVANOV, Soviet Phys.—Solid State **2**, 1323 [1961].

¹⁵ W. P. MASON, W. H. HEWITT u. R. F. WICK, J. Appl. Phys. **24**, 166 [1953].

¹⁶ T. OKADA, Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. B **1**, 157 [1955].

¹⁷ D. V. GITSU u. G. A. IVANOV, Soviet Phys.—Solid State **2**, 1330 [1961].

¹⁸ W. BÜSSEM, F. GROSS u. K. HERRMANN, Z. Phys. **64**, 537 [1930].

¹⁹ F. KIRCHNER, Z. Phys. **76**, 576 [1932].

²⁰ J. A. PRINS, Z. Krist. **86**, 301 [1933].

²¹ C. T. LANE, Phys. Rev. **48**, 193 [1935]; **51**, 863 [1937].

²² P. COUJEAUD, C. R. Acad. Sci., Paris **235**, 1213 [1952].

²³ Y. FUJIKI u. R. SUGANUMA, J. Phys. Soc. Japan **8**, 427 [1953].

²⁴ T. P. TURNBULL u. E. P. WAREKOIS, Metallurgy of Semiconductor Materials (ed. J. B. SCHROEDER), John Wiley & Sons Inc., New York, London 1961, S. 15, 61.

²⁵ W. ORT, Z. Phys. **163**, 230 [1961].

²⁶ K. H. BRAUER, Z. Elektrochem. **65**, 80 [1961].

unserer Arbeit lag im wesentlichen darin, den Einfluß der Orientierungsverteilung der Kristalle in der Schicht zu erfassen und zu zeigen, daß ohne eine eingehende Untersuchung der Schichtstruktur mit Elektronenmikroskopie sowie Elektronen- oder RÖNTGEN-Beugung keine Diskussion von Weglängeneffekten, Fremdstoffeinbau und Gasadsorption möglich ist.

Zur elektronenoptischen Untersuchung konnten von NaCl- und KCl-Unterlagen die Schichten direkt auf einer Wasseroberfläche abgeflottet werden. Auf Glas- und Glimmerunterlage wurden die Schichten mit einer eingetrockneten Polystyrolschicht (10-proz. Lösung in Chloroform) von der Unterlage abgehoben. Die Ablösung der Polystyrolschicht erfolgte durch mit Chloroform getränktes Filtrierpapier, nachdem kleinere Stücke der abgezogenen Schicht auf Objektträgernetze gelegt waren. Die röntgenographischen Untersuchungen und Oberflächenabdrücke erfolgten an unabgelösten Schichten. Zur Herstellung der Oberflächenabdrücke wurden die Schichten zunächst mit einer Platin-Kohle-Mischschicht²⁷ schräg beschattet und anschließend mit Kohle verstärkt. Die Ablösung erfolgte durch Auflösen der Wismutschicht in HCl.

Epitaxie und Hall-Effekt von Wismutschichten auf Glimmer, NaCl und KCl

Wismut kristallisiert rhomboedrisch mit

$$a = 6,540 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \alpha = 87^\circ 34'$$

und 8 Atomen in der Elementarzelle. Diese Gitterstruktur läßt sich als rhomboedrisch deformiertes kubisches Gitter mit geringen gegenseitigen Atomverschiebungen auffassen. Außer dieser großen Rhomboederzelle kann zur Aufstellung des Gitters eine hexagonale Zelle mit 6 Atomen verwendet werden ($a = 4,5367 \text{ \AA}$, $c = 11,8383 \text{ \AA}$). Der im folgenden benutzten Indizierung liegt die große Rhomboederzelle zugrunde. Der trigonalen Achse in der hexagonalen Aufstellung [00.1] entspricht in der benutzten Indizierung [111], der hexagonalen Basisebene die (111)-Ebene.

Bei der in dünnen Schichten auf amorpher Unterlage beobachteten (111)-Fasertextur liegen die Einzelkristallite bevorzugt mit der (111)-Ebene parallel zur Unterlage (trigonale Achse senkrecht zur Schichtebene) und sind gegeneinander statistisch um die trigonale Achse verdreht. Bei der Verwendung von Glimmerspaltflächen wirken die Tendenz, die trigonale Achse als Schichtnormale auszubilden und die hexagonale Gittermetrik günstig für das epitaktische Aufwachsen der Wismutkristallite.

Eine optimale Epitaxie mit punktförmigen Beugungsreflexen wurde bei einer Unterlagentemperatur um 70°C gefunden. Bei tieferen Unterlagentemperaturen zeigen die sichelförmig verbreiterten Beugungsreflexe in Abb. 1 a * an, daß einzelne Kristallite um kleine Winkel verschwenkt sind. In Abb. 2 a sind die dadurch entstehenden Kleinwinkelkorn Grenzen deutlich zu erkennen.

Aus den Einkristalldaten folgt für die so realisierte Orientierung ([111] parallel zum Magnetfeld) ein maximaler positiver HALL-Koeffizient ($R_H = +0,08 \text{ cm}^3/\text{Coul}$). Um einen maximalen negativen HALL-Koeffizient zu erhalten, wäre es erforderlich, daß [111] in Schichtebene liegt. Dies ist jedoch schwer durch eine geeignete Einkristallunterlage zu erreichen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, die (100)-Ebene des Wismuts parallel zur (100)-Spaltfläche von KCl oder NaCl aufwachsen zu lassen, wobei dann die trigonale Achse einen Winkel von 34° mit der Schichtebene bildet. Schon bei dieser Neigung der trigonalen Achse ist ein im Betrag 10-mal größerer negativer HALL-Koeffizient ($-0,79 \text{ cm}^3/\text{Coul}$) zu erwarten als in der bei Glimmer-Unterlage vorliegenden Orientierung.

Da die (100)-Ebene aus Rhomben mit $87^\circ 34'$ besteht, sind 2 Lagen des Wismutgitters auf der KCl-Unterlage gleichberechtigt, die durch Drehung um 90° auseinander hervorgehen (Abb. 3 a). Die Unterscheidung im Beugungsdiagramm ist möglich, da die (110)- und ($1\bar{1}0$)-Ebenen unterschiedliche Netzebenenabstände haben, was an der Aufspaltung der Reflexe in Abb. 1 b zu erkennen ist. Dies führt zu den in der Durchstrahlungsaufnahme (Abb. 2 b) zu beobachtenden Korngrenzen, welche die Schicht schräg durchsetzen. Außer der Drehung um 90° können die Kristalle um 180° verdreht sein. Diese Drehung führt zwar die Rhomboederfläche in sich selbst über und ist im Beugungsdiagramm nicht zu erkennen, aber die trigonale Achse hat dadurch 4 mögliche Lagen, die alle einen Winkel von 34° mit der Schichtebene bilden, bzw. 56° mit der zum Magnetfeld parallelen Schichtnormalen.

Die optimale Unterlagentemperatur bei dieser Art von Epitaxie betrug ebenfalls etwa 70°C . Analog liegen die Verhältnisse bei NaCl-Spaltflächen, wobei aber durch die größeren Gitterkonstantenunterschiede sehr häufig unkontrollierbar eine Orientierung mit der (111)-Ebene parallel zur (100)-Spalt-

²⁷ H. GADACZ u. L. REIMER, Naturwiss. 47, 104 [1960].

* Abb. 1, 2 und 4 auf Tafel S. 1054 a, b.

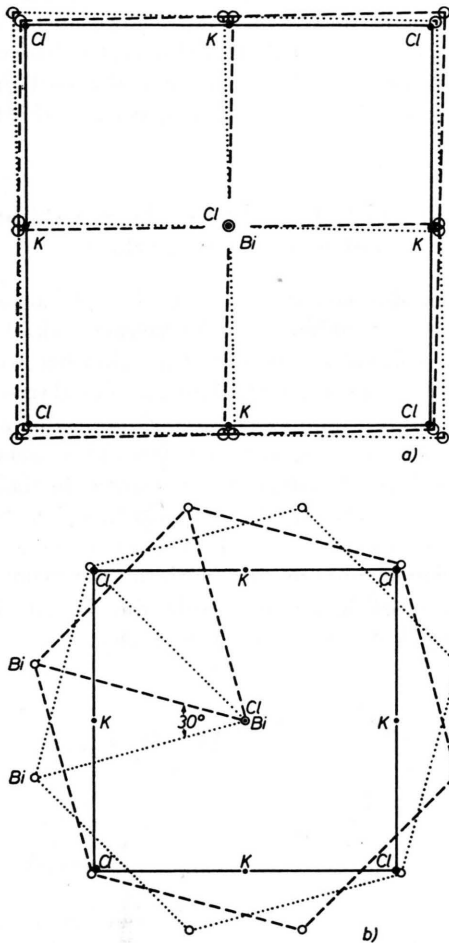


Abb. 3. Die auf KCl-Spaltflächen möglichen Orientierungen des Wismutgitters mit a) der (100)-Ebene und b) der (111)-Ebene parallel zur Unterlage.

fläche auftritt. Nach Abb. 3 b ist dieses in zwei um 30° gegeneinander verdrehten Lagen günstig. Diese Orientierung tritt auch bei KCl unterhalb Temperaturen von ca. 50°C und oberhalb ca. 80°C auf. In der Beugung (Abb. 1 c) äußert sich diese Art von Orientierung in einem 6-zähligen Diagramm im Gegensatz zu dem 3-zähligen Diagramm bei Glimmerunterlage (Abb. 1 a). Vereinzelt treten auch bei den (100)-orientierten Schichten Kristallite mit dieser (111)-Orientierung auf, die nach Untersuchungen mit einer heizbaren Objektpatrone im Elektronenmikroskop bei einer Temperatur von etwa 265°C anwachsen und die (100)-Orientierung völlig zerstören. Es ist anzunehmen, daß bei Unterlagentemperaturen größer als 100°C die Rekristallisation dieser (111)-Keime schon beim Schichtauf-

bau erfolgt, so daß eine höhere Unterlagentemperatur nicht zu einer Verbesserung der (100)-Orientierung führt.

Abb. 4 soll zeigen, daß auch Oberflächenabdrücke wertvolle Aufschlüsse über die Realstruktur der Schichten liefern können und die mit Beugung und Durchstrahlungsmikroskopie erhaltenen Ergebnisse bestätigen. Schichten auf Glas (20°C) in Abb. 4 c lassen im Oberflächenrelief die einzelnen Kristallite mit (111)-Textur erkennen. Vereinzelt ragen aus der Oberfläche Kristallite heraus, die nicht mit der (111)-Ebene parallel zur Unterlage liegen. Die Zahl dieser falsch orientierten Kristallite nimmt mit wachsender Schichtdicke zu, insbesondere oberhalb 3000 \AA , wo sich eine neue Textur (s. u.) ausbildet. Auf Glimmer (70°C) aufgedampfte Schichten erscheinen glatter (Abb. 4 a). Die erkennbaren Kanten der Einzelkristallite sind alle ausgerichtet. Auf KCl orientiert aufgewachsene Schichten (Abb. 4 b) zeigen ein parkettartiges Oberflächenrelief, welches bei dünnen Schichten unterhalb 600 \AA mit der Schichtdicke vergleichbar wird. Die Annahme einer glatten Schicht homogener Dicke ist jedenfalls für diese Schichten nicht erfüllt. (Vereinzelt erkennt man auf den Oberflächenabdrücken dieser Schichten auch die oben diskutierten (111)-Keime, deren dreieckförmige Kristallkanten deutlich in 2 um 30° verdrehten Orientierungen auftreten.) Derartige Oberflächenabdrücke dienen auch bei Schichten auf KCl, welche nicht mehr durchstrahlt werden konnten, als Kriterium, daß auch sie (100)-Orientierung zeigen.

Nach Abb. 5 a steigt in (111)-orientierten Schichten der HALL-Koeffizient von einem Wert $+0,08 \text{ cm}^3/\text{Coul}$ bei dicken Schichten ($6000 - 8000 \text{ \AA}$) zu dünneren Schichten hin leicht an und erreicht bei 600 \AA ein Maximum von $+0,15 \text{ cm}^3/\text{Coul}$. Bei den vorwiegend (100)-orientierten Schichten auf KCl (Abb. 5 b) beträgt der Extremwert des HALL-Koeffizienten $-0,75 \text{ cm}^3/\text{Coul}$. Die starke Streuung der Meßwerte in Richtung kleinerer Absolutwerte des HALL-Koeffizienten ist auf einen nicht zu vermeidenden Anteil an (111)-orientierten Kristallen zurückzuführen. Außerdem tragen bei den dünnen Schichten die Spaltstufen der KCl-Unterlage und die oben diskutierte Oberflächenrauigkeit (Abb. 4 b) zur Streuung der Meßwerte bei.

Bei den 3 Schichten mit positivem HALL-Koeffizienten zeigte die nachträgliche Untersuchung mit Elektronenbeugung das in Abb. 1 d dargestellte Dia-

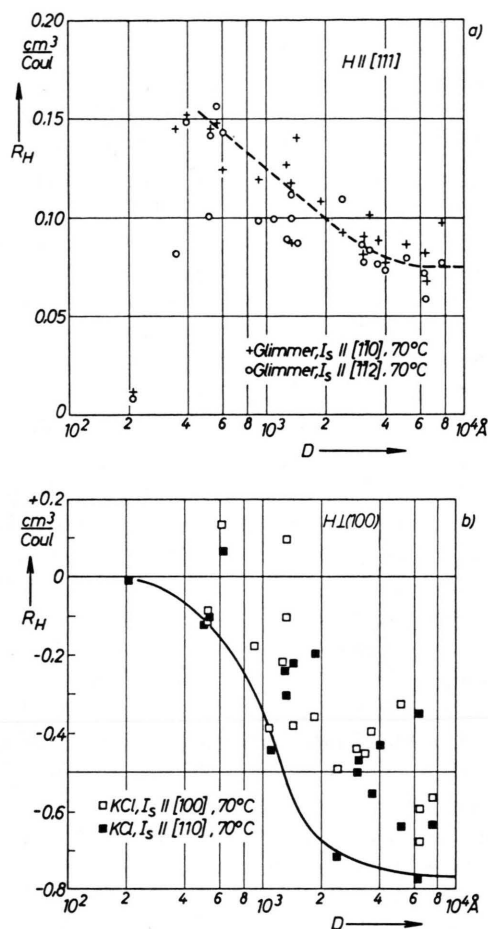


Abb. 5. Schichtdickenabhängigkeit des HALL-Koeffizienten R_H von epitaktischen Schichten auf a) Glimmer- und b) KCl-Spaltflächen.

gramm. In diesen Schichten überwiegt also ein Anteil, in dem die (111)-Ebenen parallel zur Unterlage liegen. Tempert man andererseits eine mit der (100)-Ebene auf KCl orientierte Schicht im Vakuum, so ergibt sich bei Überschreiten der Rekristallisationstemperatur (s. o) ein ähnliches Beugungsdiagramm. Zum Beispiel beträgt der HALL-Koeffizient bei einer 950 Å-Schicht auf KCl nach der Bedampfung $-0,28 \text{ cm}^3/\text{Coul}$, dagegen nach der Temperung $+0,06 \text{ cm}^3/\text{Coul}$.

Diese Untersuchungen an einkristallin orientierten Schichten zeigen bei dickeren Schichten befriedigende Übereinstimmung mit den an kompakten Einkristallen erhaltenen Daten sowohl im Vorzeichen als auch in der Größenordnung.

Durch Drehung der Bedampfungsschablone gegenüber der Unterlage konnte in den Epitaxieschich-

ten auf Glimmer und KCl auch die Richtung des Steuerstromes in den in Abb. 5 verzeichneten Richtungen variiert werden. Die auftretenden Streuungen der Meßwerte aus den oben angegebenen Gründen ließen jedoch keine systematischen Unterschiede erkennen.

Textur und Hall-Effekt von Wismutschichten auf amorpher Unterlage

Wegen des von SALARDENNE^{6,7} und COLOMBANI und HUET^{3,4} gefundenen Vorzeichenwechsels des HALL-Koeffizienten bei dickeren Schichten wurden unsere Messungen der Struktur und des HALL-Effektes bis zu Schichtdicken von mehreren μm ausgedehnt. Abb. 6 zeigt, daß bei den auf ungeheizter Glasunterlage aufgedampften Schichten ebenfalls ein Vorzeichenwechsel bei $0,7 \mu\text{m}$ auftritt. Da die Strukturuntersuchungen mit Elektronenbeugung und -mikroskopie nur bis zu Schichtdicken von etwa 1500 Å möglich waren, wurde die Textur dieser Schichten röntgenographisch vermessen.

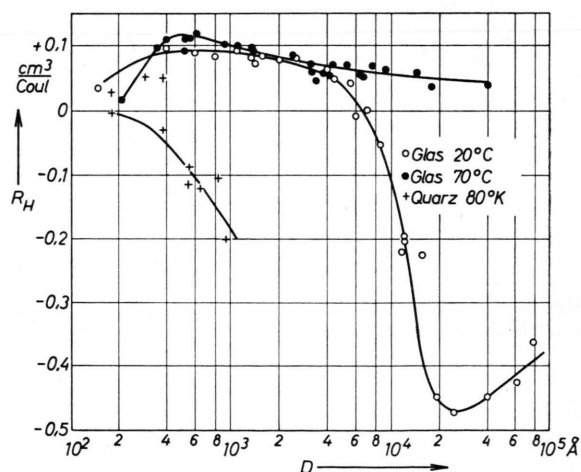


Abb. 6. Schichtdickenabhängigkeit des HALL-Koeffizienten R_H von Wismutschichten auf Glasunterlage (20°C und 70°C) und gekühlter Quarzunterlage (80°K).

In einem RÖNTGEN-Zählrohrgoniometer wurden die Schichten so angeordnet, daß nur die Netzebenen parallel zur Schichtebene in reflexionsfähige Stellung kamen, d. h. wenn die Schicht um den Winkel Θ gedreht wurde, schwenkte das Zählrohr um 2Θ . Zum Beispiel dominieren dann bei Vorliegen einer (111)-Textur der 111-Reflex mit seinen höheren Ordnungen. Trägt man wie in Abb. 7 a die Maximalintensität der Reflexe in Zählrohrimpulsen pro Minute auf, so erfolgt zunächst ein Anstieg der

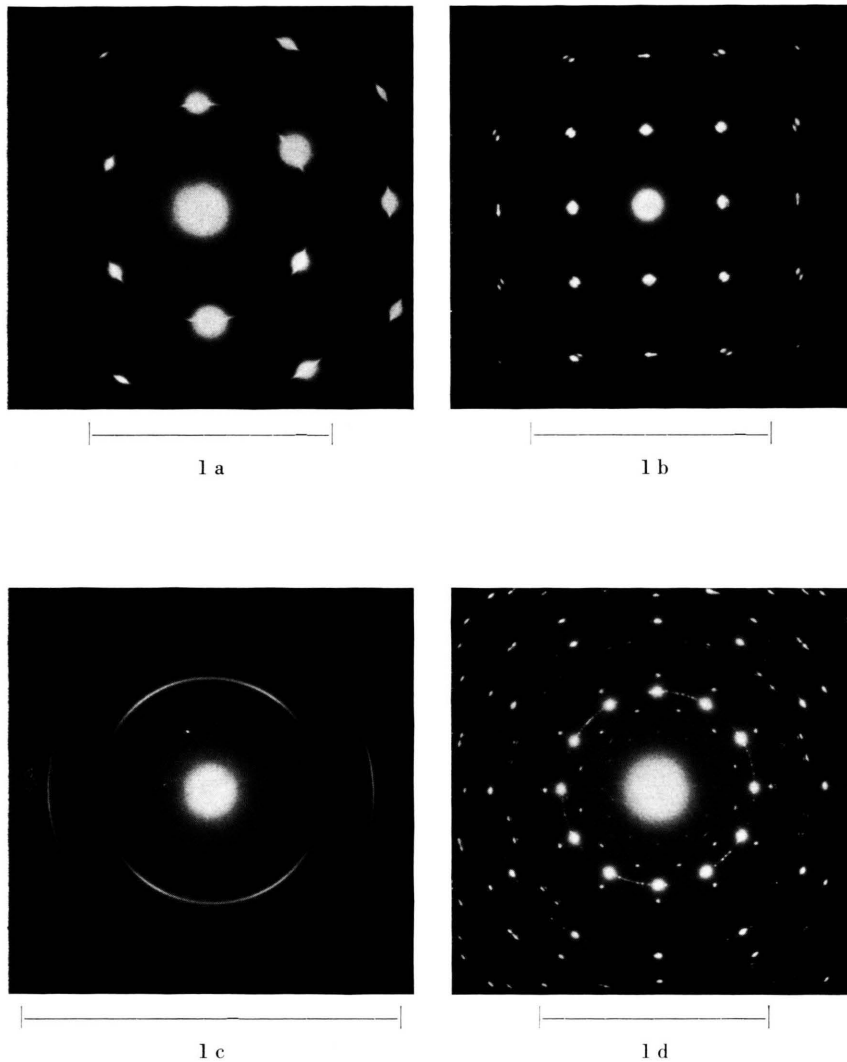
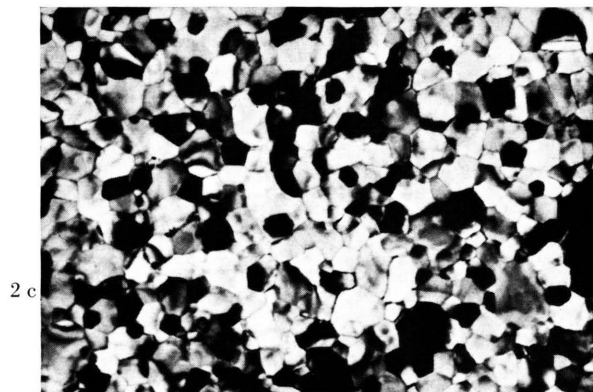
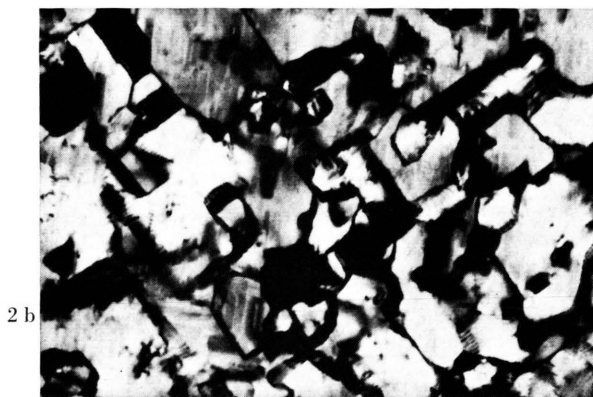
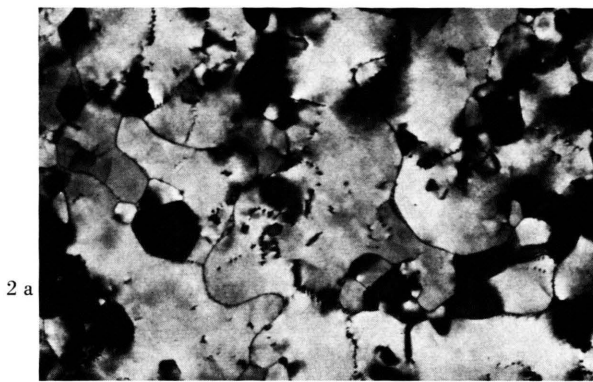
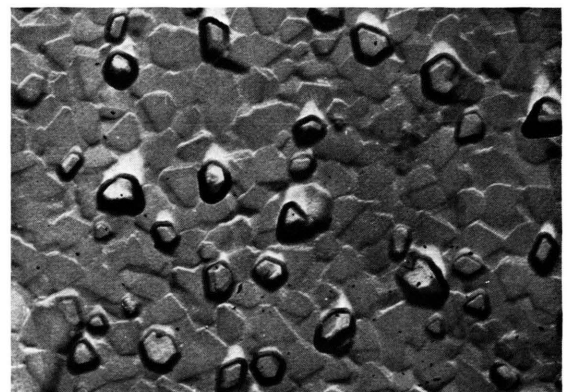
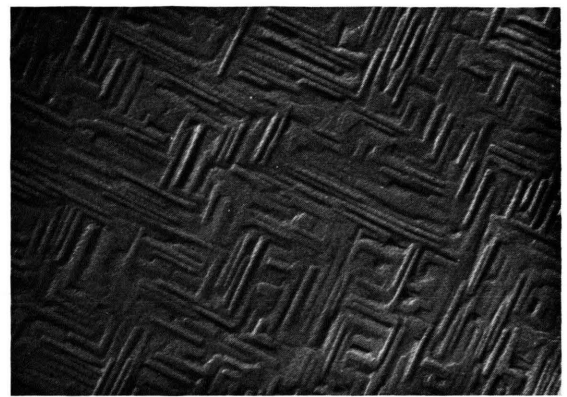
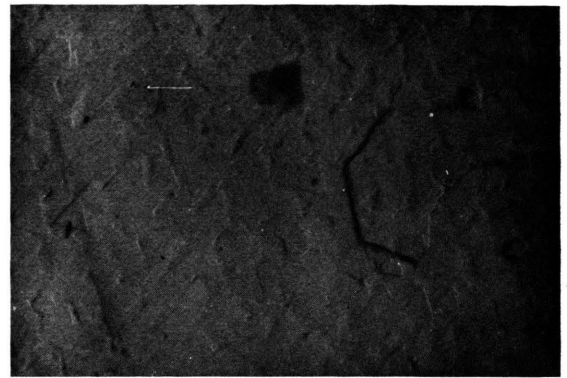


Abb. 1. Beugungsaufnahmen zur Epitaxie und Textur von Wismutschichten. a) (111)-orientierte Schicht auf Glimmer (46 °C), b) (100)-orientierte Schicht auf KCl (70 °C), c) Schicht mit (111)-Textur auf Glas (20 °C), Schicht unter 45° zum Elektronenstrahl geneigt, d) (111)-orientierte Schicht auf NaCl (45 °C) mit 2 möglichen Orientierungen nach Abb. 3 b. (Unter den Beugungsaufnahmen ist der Maßstab 1 \AA^{-1} nach einem Vorschlag von F. LENZ, Optik **18**, 115 [1961] eingetragen.)



1 μm |—————|

Abb. 2. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen von Wismutschichten auf a) Glimmer (46 °C), (111)-orientiert, b) KCl (70 °C), (100)-orientiert und c) Glas (70 °C) mit (111)-Textur.



1 μm |—————|

Abb. 4. Oberflächenabdrücke schrägbeschattet von Wismutschichten auf a) Glimmer (70 °C), b) KCl (70 °C) und c) Glas (20 °C).

Intensität des 111-Reflexes mit wachsender Schichtdicke. Dies bedeutet nicht, daß die Stärke der Textur zunächst ansteigt, sondern der Anstieg der Reflexintensität erfolgt im Einklang mit der kinematischen Theorie der RÖNTGEN-Beugung proportional zum Quadrat der Schichtdicke, was bei der doppelt-logarithmischen Darstellung in Abb. 7 a einer Steigung 2 entspricht. Oberhalb von 3000 \AA tritt eine neue Textur mit der (11 $\bar{1}$)-Ebene parallel zur Unterlage auf und ab $2 \mu\text{m}$ eine (110)-Textur. Der Abfall der Intensität des 111- und 11 $\bar{1}$ -Reflexes ist auf Absorption in den oberen Schichtlagen zurückzuführen.

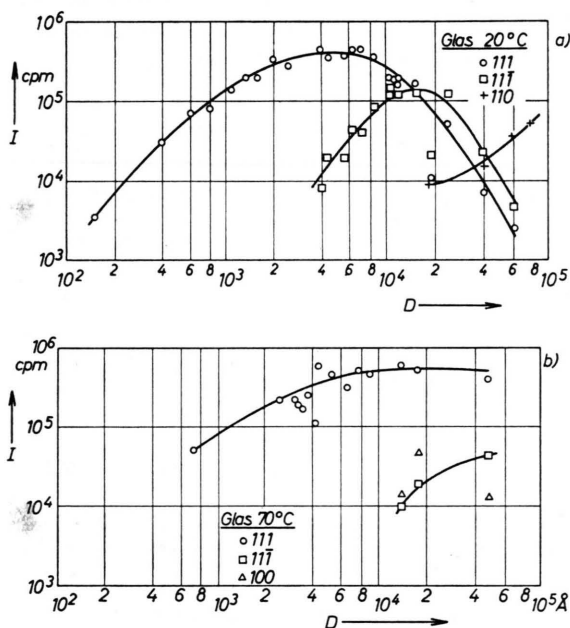


Abb. 7. Schichtdickenabhängigkeit der reflektierten Maximalintensität I der aufgeführten Reflexe bei Röntgen-Beugung mit $\text{CuK}\alpha$ für a) Wismutschichten auf ungeheizter Glasunterlage (20°C) und b) geheizter Unterlage (70°C).

An der (111)-Textur wurden auch noch Messungen mit einem RÖNTGEN-Texturgoniometer durchgeführt, um die Abweichungen der Parallelität der (111)-Ebenen der einzelnen Kristallite mit der Schichtebene zu erfassen. Es ergab sich eine Verschwenkung von nur $\pm 3 - 4^\circ$.

Bei der (11 $\bar{1}$)-Textur bildet die trigonale Achse mit der Schichtebene einen Winkel von $19,5^\circ$ und ca. 56° bei der (110)-Textur. Nach den Messungen von GITSU und IVANOV entsprechen diesen Orientierungen HALL-Koeffizienten der Größenordnung $-0,9$ bzw. $-0,3 \text{ cm}^3/\text{Coul}$. Mit diesen Resultaten

erklärt sich zwanglos der Vorzeichenwechsel des HALL-Koeffizienten bei $0,7 \mu\text{m}$ und der starke Abfall in dem Schichtdickenbereich, in dem die (11 $\bar{1}$)-Textur dominiert. Bevor jedoch der zugehörige Extremwert von $-0,9 \text{ cm}^3/\text{Coul}$ erreicht wird, tritt die (110)-Textur auf, wodurch der HALL-Koeffizient wieder dem Betrage nach erniedrigt wird. Durch die Überlagerung der verschieden orientierten Schichtlagen mit unterschiedlichem HALL-Koeffizienten ist eine quantitative Berechnung des resultierenden HALL-Effektes erschwert.

In Abb. 7 b sind die Messungen der Reflexintensitäten an Schichten auf geheizten Glasträgern (70°C) dargestellt. Die (111)-Textur erstreckt sich zu wesentlich größeren Schichtdicken. Erst oberhalb etwa $1 \mu\text{m}$ treten schwache 11 $\bar{1}$ - und 100-Reflexe auf. Der HALL-Koeffizient bleibt daher bei diesen Schichten positiv (Abb. 6) und zeigt oberhalb $1 \mu\text{m}$ nur einen schwachen Abfall infolge Störungen der (111)-Textur.

Um auch weitgehend regellos verteilte Kristallorientierungen in den Wismutschichten anzunähern, wurden Schichten auf mit flüssiger Luft gekühlten Quarzscheiben niedergeschlagen und nach der Erwärmung auf Zimmertemperatur untersucht. Die in Abb. 6 gezeigten Meßwerte zeigen negative HALL-Koeffizienten (der an polykristallinem Material mit regelloser Verteilung zu erwartende Wert beträgt $-0,7 \text{ cm}^3/\text{Coul}$). An 3 Schichten wurde jedoch ein positiver HALL-Effekt von der gleichen Größenordnung wie bei Glasunterlage (20°C) gefunden. Es lag die Vermutung nahe, daß diese Schichten bei der Erwärmung auf Zimmertemperatur rekristallisiert sind und eine ausgeprägte (111)-Textur zeigen. Dies konnte durch quantitative Texturmessungen an denselben Schichten mittels Elektronenbeugung nach einem von REIMER und FREKING²⁸ beschriebenen Verfahren bestätigt werden. Dazu wurde die Schichtnormale um 45° gegen den Elektronenstrahl geneigt. Um keine Rekristallisation durch den Elektronenbeschuß hervorzurufen, wurden die Texturen jedoch photographisch bei geringer Objektbelastung registriert (Abb. 1 c), und anschließend in radialer Richtung bei verschiedenen Azimuten in Abständen von 5° photometriert. In Abb. 8 ist die relative Erhebung des 2 $\bar{2}0$ -Ringes über den Streuuntergrund gegen das Azimut aufgetragen.

Die Schicht (1) auf Glas (20°C) zeigt unter den theoretisch bei einer (111)-Textur zu erwartenden

²⁸ L. REIMER u. K. FREKING, Z. Phys. **184**, 119 [1965].

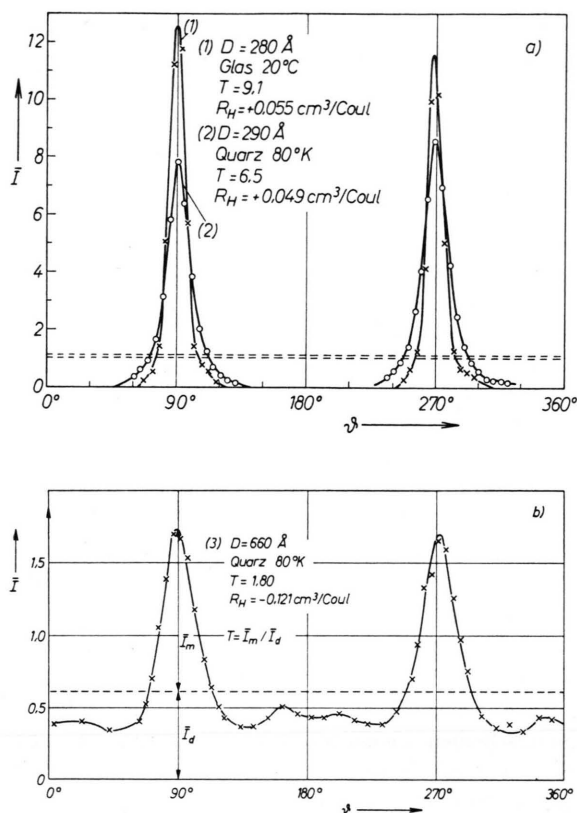


Abb. 8. Abhängigkeit der Intensität $I = (I_T - I_U) / I_U$ des $(2\bar{2}0)$ -Elektronenbeugungsreflexes vom Azimut in Beugungsaufnahmen mit um 45° gegenüber dem Elektronenstrahl geneigter Schicht bei einer Wismutschicht auf Glas (20°C) (1), einer rekristallisierten Schicht auf Quarz (80°K) mit positivem HALL-Koeffizienten R_H (2) und einer nicht rekristallisierten Schicht auf Quarz (3) mit negativem R_H .

Azimuten scharfe Intensitätsmaxima mit einer Halbwertsbreite von $\pm 6,7^\circ$. Bedenkt man, daß die Schicht nur um 45° gekippt wurde, die Verteilung der Orientierungen längs des Äquators der Orientierungskugel also auch unter 45° geschnitten wird, so muß man diesen Wert noch durch $1/2$ dividieren, um die Abweichungen der Parallelität der (111) -Ebenen von der Unterlage zu $\pm 4,7^\circ$ zu erhalten. Dieser Wert ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem obigen röntgenographisch ermittelten Wert ($\pm 3 - 4^\circ$). Kurve (2) zeigt eine der rekristallisierten Schichten auf Quarz (80°K), die im Gegensatz zu einer nicht rekristallisierten Schicht (Kurve 3) keinen Untergrund mehr zeigen, welcher auf einen regellos orientierten Anteil hindeutet. Definiert man wie in ²⁸ ein relatives Maß für die Textur als

$$T = \bar{I}_m / \bar{I}_d$$

(\bar{I}_m = Intensität der Beugungsreflexe über der planimetrisch ermittelten Intensität \bar{I}_d bei regelloser Verteilung, s. Abb. 8 b), so zeigt die in Abb. 9 dargestellte Schichtdickenabhängigkeit der Textur deutlich die geringere Texturausbildung bei den auf gekühlter Unterlage kondensierten Schichten. Andererseits liegt die Textur der zufällig rekristallisierten Schichten in der gleichen Größenordnung wie bei den Schichten auf Glas (20°C). Trotz der Streuung von T ist eine fallende Tendenz bei zunehmender Schichtdicke zu erkennen. Nach den oben diskutierten röntgenographischen Untersuchungen setzt oberhalb 3000 \AA auch schon die Ausbildung einer neuen Vorzugslage ein, die nur dadurch entstehen kann, daß die (111) -Ebenen einzelner Kristallite stärker gegenüber der Unterlage verdreht werden.

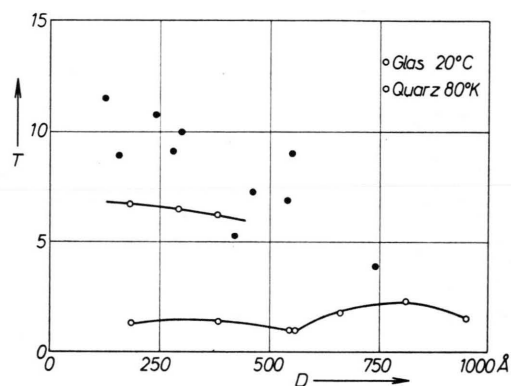


Abb. 9. Abhängigkeit der Stärke der Textur T von der Schichtdicke D bei Schichten auf Glas (20°C) (●) mit positivem HALL-Koeffizienten R_H und auf Quarz (80°K) (○) mit negativem R_H . Die oberen 3 Kreise sind Meßpunkte an rekristallisierten Schichten mit positivem R_H .

Diskussion

Im Schichtdickenbereich von $0,2$ bis $1,3 \mu\text{m}$ haben LEVERTON und DEKKER¹ an Wismutaufdampfschichten einen HALL-Koeffizienten von $+0,089 \text{ cm}^3/\text{Coul}$ gefunden. Bei der Deutung stützen sie sich auf das von LANE²¹ erhaltene Ergebnis, dem Vorliegen einer (111) -Textur, und kommen zu einer guten Übereinstimmung mit Einkristalldaten. Bemerkenswert ist jedoch, daß sie keine Vorzeichenumkehr bei einer bestimmten Schichtdicke beobachten. Offenbar waren die Aufdampfbedingungen so gestaltet, daß die (111) -Textur erhalten bleibt, wie es auch bei den eigenen Messungen an 70°C -Schichten beobachtet worden ist.

Die auf Bi_2O_3 aufgedampften Wismutschichten von COLOMBANI und HUET^{3,4} sind mit einer Deckschicht versehen worden, die ebenfalls aus Wismut-oxyd besteht, und zeigen zunächst einen negativen HALL-Koeffizienten ($-0,07 \text{ cm}^3/\text{Coul}$), der weitgehend feldunabhängig ist. Eine weitgehende Feldunabhängigkeit ist auch bei den eigenen Schichten bis 5 kOe gefunden worden, und die Abweichungen von der Feldproportionalität sind bei 10 kOe nicht größer als 10%. Da die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr gering war, gingen COLOMBANI und HUET dazu über, die Schichten bis über den Schmelzpunkt hinaus zu tempern. Hierbei verhindert die Einbettung in Bi_2O_3 ein Aufreißen der Schichten beim Überschreiten des Schmelzpunktes. Nach dieser Temperung ist die HALL-Koeffizient positiv, reproduzierbar und stark feldabhängig. Eine $1,37 \mu\text{m}$ dicke Schicht zeigte aber auch noch nach dem Aufschmelzen einen zwar kleineren, aber negativen HALL-Koeffizienten. Leider werden von COLOMBANI und HUET lediglich die experimentellen Ergebnisse dargestellt, während ein Deutungsversuch von LE BAS und GUÉRINOT⁹ durchgeführt wird. Sie gehen dabei von dem Zweibändermodell des kompakten, polykristallinen Wismuts aus und berechnen unter Berücksichtigung von Weglängeneffekten²⁹ den theoretischen Verlauf des HALL-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Dieser ist in Abb. 10 durch die gestrichelte Kurve dargestellt und liefert bei etwa 7000 Å einen Vorzeichenwechsel, was den Meßergebnissen entspricht, im übrigen aber nur eine grobe Übereinstimmung. Eine zumindest mögliche Deutung ist die, daß die zunächst auf Bi_2O_3 regellos orientierten Schichten nach dem Tempern nur bis zu einer gewissen Schichtdicke eine ausreichende (111)-Textur besitzen, welches nach den Ergebnissen der eigenen Messungen sich als hinreichende Voraussetzung für einen positiven HALL-Koeffizienten erwiesen hat. Die ausgezogenen Kurven stellen die eigenen Messungen dar und ein Vergleich mit den 20 °C- und 70 °C-Schichten auf Glasunterlage zeigt, daß der qualitative Verlauf der Kurve von COLOMBANI und HUET etwa dem der 20 °C-Glasschichten entspricht. Das ausgeprägte Maximum zeigt sich dagegen nur bei den 70 °C-Schichten auf Glas (Abb. 10) und Glimmer (Abb. 5 a).

Die punktierten Kurven stellen die Ergebnisse von SALARDENNE^{6,7} dar, der die Schichtdickenabhängigkeit des HALL-Koeffizienten mit dem Einbau von

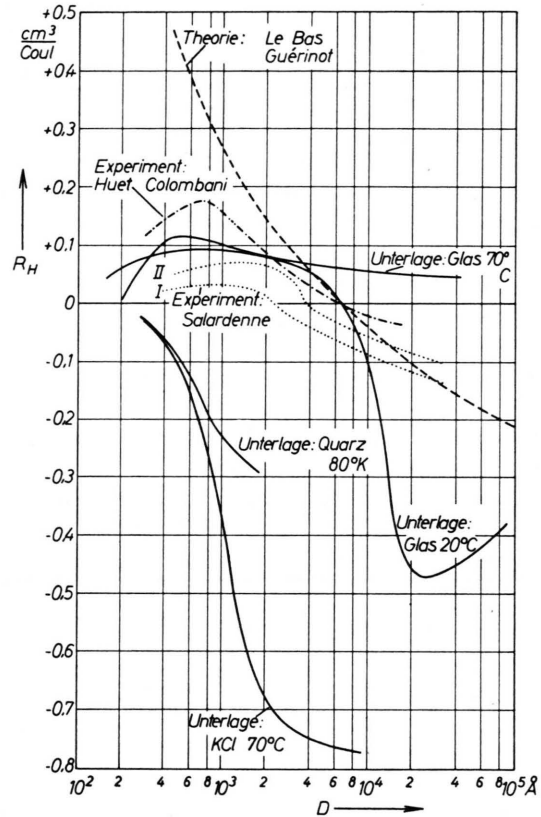


Abb. 10. Zusammenstellung der Meßergebnisse zur Schichtdickenabhängigkeit des HALL-Koeffizienten R_H nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit sowie HUET und COLOMBANI, SALARDENNE und einer Theorie von LE BAS und GUÉRINOT⁹.

Sauerstoff aus dem Restgas in die Schichten erklärt. Parameter bei den beiden Kurven ist der Abstand von Dampfquelle zur Unterlage; er beträgt 15 cm bei Kurve I und 30 cm bei Kurve II. Das Aufdampfvakuum wird für den dargestellten Fall mit $5 \cdot 10^{-6}$ Torr angegeben. Mit zunehmendem Druck wächst die Schichtdicke, bei der der Vorzeichenwechsel des HALL-Koeffizienten auftritt. Der Einbau von Sauerstoff erhöht die Konzentration der Defektelektronen, woraus das positive Vorzeichen des HALL-Koeffizienten resultiert. Bei Beginn des Aufdampfprozesses wird aus dem Restgas der Sauerstoff durch eine Art Getterung in die Schicht eingebaut. Bei einer gewissen Schichtdicke wird schließlich der Fall erreicht, wo sich kein Sauerstoff mehr im Restgas befindet und man einen negativen HALL-Koeffizienten erhält. Diese Deutung SALARDENNES wird noch von der von ihm gefundenen Tatsache unterstützt, daß eine Erhöhung des Aufdampfdruckes und eine Vergröße-

²⁹ E. H. SONDEIMER, Phil. Mag. 1, 1 [1952].

rung des Aufdampfabstandes den Vorzeichenwechsel zu größeren Schichtdicken verschiebt. Seine Ergebnisse lassen sich jedoch auch völlig zwanglos ganz analog wie die eigenen Messungen an 20 °C-Schichten deuten. Es soll hier keinesfalls bestritten werden, daß ein Einfluß des Restgases auf die elektrischen Eigenschaften besteht. Aber es dürfte sehr schwierig sein zu entscheiden, wie sich anteilmäßig der Einfluß des Restgases auf die schichtdickenabhängige Orientierungsverteilung der Kristalle in der Schicht (Textur) und die Bandstruktur verteilt.

FRITSCHKE und SEUFERT⁸ untersuchten den Einfluß von Gasadsorptionsschichten auf Wismutschichten, die sie bei 10^{-8} Torr auf Bi_2O_3 bei 20 °C Unterlagentemperatur hergestellt hatten. Sie stellen einen geringen Einfluß von Sauerstoff auf den HALL-Koeffizienten fest und betonen ausdrücklich die entscheidende Rolle, die die Struktur der Schichten bei der Beurteilung der elektrischen Eigenschaften spielt. Bei der Deutung ihrer Ergebnisse werden aber in dieser Hinsicht nur Annahmen gemacht, die nicht restlos gesichert erscheinen. So setzen sie z. B. das Auftreten einer (111)-Textur auf Bi_2O_3 voraus, die dann beim Tempern verlorengeht, und erklären so den dabei auftretenden Vorzeichenwechsel des HALL-Koeffizienten, der vor der Temperung positiv sein soll. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von COLOMBANI und HUET.

BUCKEL² stellte bei der Untersuchung von auf kalter Unterlage kondensierten Wismutschichten fest, daß der HALL-Koeffizient, gemessen bei Zimmertemperatur, bei Unterlagentemperaturen unter Zimmertemperatur negativ ist. Sein Betrag nimmt mit wachsender Kondensationstemperatur ab. Bei 290 °K wird sein Vorzeichen positiv, so daß die Übereinstimmung mit den eigenen Messungen vermuten läßt, daß auch bei seinen Schichten mit wachsender Unterlagentemperatur die (111)-Textur in ihrem Ausmaß zunimmt und schließlich zu einem positiven HALL-Koeffizienten führt. Zum Vergleich sind in Abb. 10 die Ergebnisse an den selbst untersuchten 80 °K-Quarz- und 70 °C-Glas-Schichten mit eingetragen.

Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen und ihre Ergebnisse, sowie die vergleichende Diskussion, lassen die Schlußfolgerung berechtigt erscheinen, daß bei der Deutung der Schichtdickenabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von Wismutaufdampfschichten die Struktur, insbesondere die Orientierungsverteilung der Einzelkristalle, eine entscheidende Rolle spielt, was in einem Teil der früheren Arbeiten nicht in genügendem Umfang berücksichtigt worden ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch eine Sachbeihilfe.