

Die geringe Temperaturabhängigkeit der Gittersuszeptibilität dürfte von einem paramagnetischen Beitrag der Valenzelektronen zum diamagnetischen Beitrag der inneren abgeschlossenen Schalen herühren (Abschnitt Vd). Die Löchersuszeptibilität ist temperaturunabhängig und folgt einer Konzentrationsabhängigkeit, wie sie für ein entartetes quasifreies Löchergas mit konstantem (konzentrationsunabhängigem) Massen- und g -Tensor zu erwarten ist. Die Absolutwerte der Löchersuszeptibilität bedeuten jedoch, daß die Komponenten des effektiven g -Tensors weit vom Wert zwei abweichen (Gl. (8) und (9): $g_{\perp} = 3,5 \pm 0,7$, $g_{\parallel} = 9,6 \pm 0,5$). Die Behandlung der Löcher als quasifrei ist dann

ungenau. Die energetische Lage, das magnetische Moment und die Besetzung mindestens der Terme H_4 und H_5 würden für eine theoretische Suszeptibilitätsbestimmung notwendig sein.

Herrn Professor Dr. J. JAUMANN danken wir für die Möglichkeit, die Untersuchungen an seinem Institut durchführen zu können. Weiterhin danken wir Herrn Dr. GROSSE für die Herstellung der Tellureinkristalle, Herrn Dipl.-Phys. DROPE und Herrn Dipl.-Phys. TROMNAU für die Hall-Effektmessungen und Herrn Feinmechanikermeister NIESSEN für den Bau der Apparatur und die Verflüssigung des benötigten Heliums. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Reihe zur Verfügung gestellter Geräte.

Über die Eigenschaften einer auf einem Siliciumkristall aufgetragenen epitaxialen Germaniumschicht

H. K. J. KANERVA, H. STUBB

Staatliche Technische Forschungsanstalt, Halbleiterlaboratorium

und T. STUBB

Technische Hochschule in Finnland, Laboratorium für Elektronenphysik

Herrn Professor Dr.-Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. 24 a, 1343—1346 [1969]; eingegangen am 6. Juni 1969)

Durch Reduktion von Germaniumtetrachlorid wurde Germanium auf die Oberfläche eines Si-Kristalls aufgebracht. Es wurden Oberflächenresistivität, Seebeck-Koeffizient und Hall-Konstante der epitaxialen Schichten bestimmt. Den erhaltenen Resultaten zufolge weist die Schicht dieselben Eigenschaften auf wie der Übergang einer durch Legieren hergestellten Ge/Si-Struktur.

Ein Halbleiter-Heteroübergang stellt, verglichen mit einer homogenen pn-Grenzfläche, einen Schritt auf ein generelleres Grenzflächenproblem zu dar. Wenn es sich dabei auch nur um einen relativ bescheidenen Schritt handelt, so ergeben sich in der Praxis daraus doch eine Vielzahl neuer Faktoren, deren Zusammenwirken zu untersuchen ist. Das Ge/Si-System bietet in dieser Hinsicht interessante Möglichkeiten, das Problem abzugrenzen. Bei beiden Stoffen handelt es sich, was die Kristallstruktur betrifft, um gleichartige Grundstoff-Halbleiter, über die bereits eine ungeheure Menge Literatur vorliegt. Diese Materialien verursachen in der Nachbarkomponente keine niedrigen Donor- oder Akzeptor-

Niveaus, so daß keine überzähligen, die Situation komplizierenden Dotierungseffekte auftreten. Andererseits weichen aber die Gitterkonstanten doch in einem Maße voneinander ab, daß sich der Einfluß der am Übergang auftretenden offenen Bindungen beobachten läßt. Wegen der stark voneinander abweichenden Schmelzpunkte der beiden Grundstoffe lassen sich Heteroübergänge auch durch Aufschmelzen von Germanium auf die Oberfläche des Si-Kristalls und Rekristallisation der Schmelze herstellen. Bei legierten Dioden läßt sich ein Mischkristallbereich nicht vermeiden; zum Glück verfügen wir aber heute bereits über gewisse Informationen über die Mischkristalle des Ge-Si-Systems.

Bei der Interpretation der an einer heterogenen Halbleiter-Grenzfläche vorgenommenen elektrischen Messungen bedient man sich oft auf abrupte Grenzfläche zugeschnittener Modelle. OLDHAM und

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. T. STUBB
Institut für Technologie der Technischen Hochschule in
Finnland, Albertsgatan 40—42, Helsingfors/Helsinki,
Finnland.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

MILNES¹ haben ein Modell beschrieben, bei dem wegen des Unterschieds der Gitterkonstanten auf der Grenzfläche eine negative Niveauladung entsteht, die in dem isotypischen nn-Übergang eine Doppelverarmungsschicht verursacht. Ist die Grenzflächenladung hoch genug, so stabilisiert sich das Fermi-Niveau auf einem bestimmten Niveau in der metallurgischen Grenzfläche, und die Komponente kann dann als zwei gegengeschaltete Metallhalbleiter-Dioden aufgefaßt werden. Mit Hilfe dieses Modells lassen sich auch die Stromspannungs- und kapazitiven Eigenschaften² sowie die photoelektrischen Eigenschaften³ gewisser legierter nGe/nSi-Dioden erklären. REENSTRA und THOMPSON⁴ haben sich eingehend mit der Untersuchung von Eigenschaften des legierten Bereiches befaßt. Durch Legieren von n-Germanium auf die Oberfläche eines n-Si-Kristalls wurde eine npn-Struktur erhalten. REENSTRA nimmt an, daß die Akzeptoren der p-Zwischenzone von den Dislokationen und den offenen Bindungen im legierten Bereich herrühren.

Die vorliegende Arbeit ist Bestandteil eines Untersuchungsprogramms, dem die Aufgabe zugrunde liegt, die Eigenschaften der offenen Bindungen zu erforschen und Möglichkeiten zu suchen, die erhaltenen Resultate auf ein Sperrschichtmodell, an dem die Leitfähigkeit bestimmter Stoffe demonstriert werden soll, zu übertragen. Durch Reduktion von Germaniumtetrachlorid in Wasserstoffgas wurde Germanium auf die Oberfläche eines Si-Kristalls aufgetragen. Voraussetzung für das Gelingen des Auftragens scheint zu sein, daß die Anfangstemperatur einen beachtlichen Betrag über dem Schmelzpunkt des Germaniums liegt^{5,6}. Als Resultat ergibt sich eine legierte Struktur, deren Profil im Detail von der Auftragungstemperatur und der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt. Durch Verwendung möglichst reinen Auftragsmaterials wurde versucht, die „eigenleitenden“ Eigenschaften der aufgewachsenen Schicht zur Geltung zu bringen.

Bei der Untersuchung der hergestellten Dioden beschränkte man sich auf die Bestimmung bestimm-

ter Eigenschaften der aufgetragenen Schicht: Schichtdicke, Oberflächenresistivität, Seebeck-Koeffizient und Hall-Konstante. Sämtliche Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Auftragen des Germaniums

Als Substrate wurden n-Si-Kristalle verwendet, die Resistivität betrug $10 \Omega\text{cm}$. Die in Richtung der (111)-Fläche gelegenen Schnittflächen wurden auf mechanischem und chemischem Wege poliert, und die Kristalle wurden vor dem Auftragen mit Fluorwasserstoff behandelt.

Als Auftragsvorrichtung fand eine herkömmliche, ursprünglich für epitaxiale Aufbringung von Silicium benutzte Apparatur Verwendung, deren Aufbau in Abb. 1 in schematischer Form dargestellt ist. Das vertikale Reaktorrohr besteht aus Quarz,

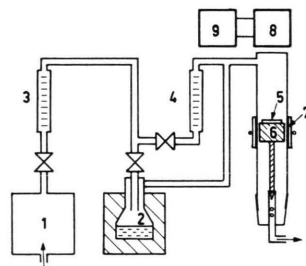


Abb. 1. Aufbau der Auftragsvorrichtung. 1) Palladiumsilberfilter, 2) Flasche mit Germaniumtetrachlorid (-30°C), 3) u. 4) Rotameter, 5) Si-Kristall, 6) Graphitständer, 7) Spule der Induktionsheizung, 8) optisches Pyrometer, 9) Schreibvorrichtung.

und der Graphitständer ist zwecks Verhinderung von Kontamination von einer Quarzhaube umgeben. Vor Beginn des eigentlichen Auftragsprozesses wurde der Si-Kristall 20–30 Minuten lang einer Temperatur von 1200°C ausgesetzt.

In Abb. 2 ist die Zeit-Temperaturkurve von vier verschiedenen Auftragsversuchen dargestellt. Desgleichen sind aus dieser Abbildung die Schichtstärken ersichtlich.

¹ W. G. OLDHAM u. A. G. MILNES, Solid-state Electron. **7**, 153 [1964].

² C. VAN OPDORP u. H. K. J. KANERVA, Solid-State Electron. **10**, 401 [1967].

³ C. VAN OPDORP u. J. VRAKKING, Solid-State Electron. **10**, 955 [1967].

⁴ A. L. REENSTRA u. H. W. THOMPSON Jr., An Investigation of the Interface States of the Germanium-Silicon Alloyed Heterojunction, United States Department of Commerce, Clearinghouse, AD 646445 [1966].

⁵ R. L. ANDERSON, et al., Heterojunction Devices, United States Department of Commerce, Clearinghouse, AD 635026 [1966].

⁶ T. KIMURA, M. NUNOSHITA u. J. YAMAGUCHI, Japan. J. Appl. Phys. **5**, 639 [1966].

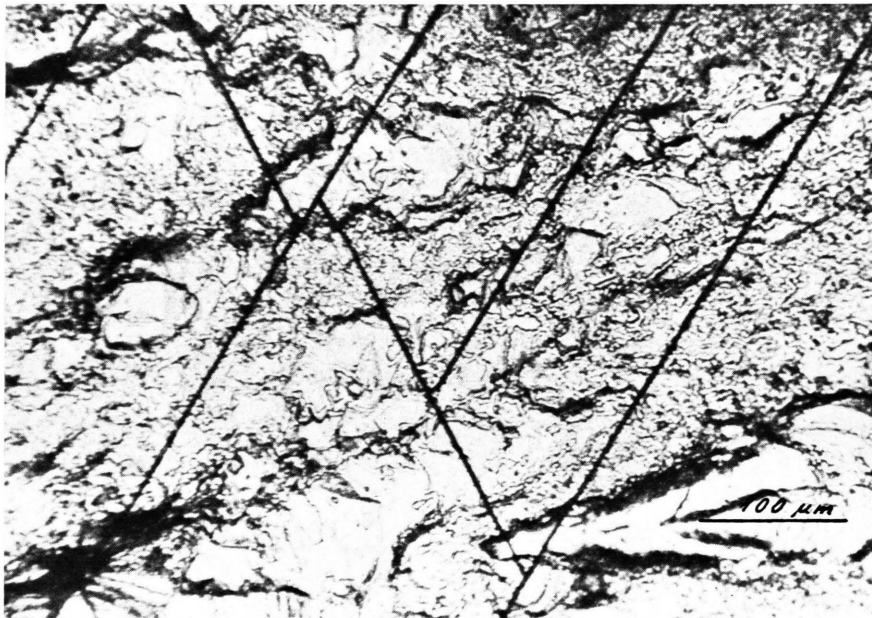


Abb. 3. Die Oberfläche der aufgetragenen Schicht Nr. 1 nach dem Ätzen.

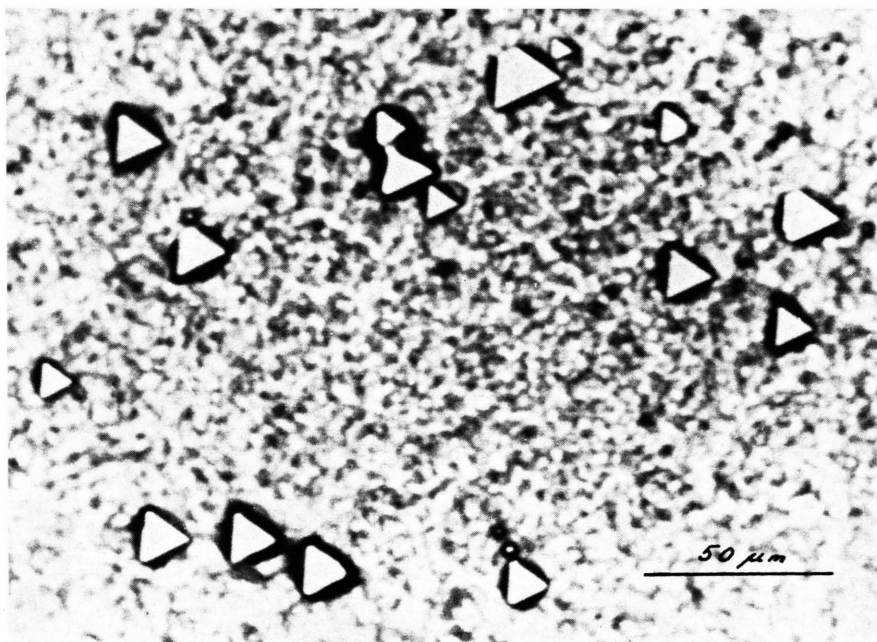


Abb. 4. Oberfläche der aufgetragenen Schicht Nr. 12 vor dem Ätzen.

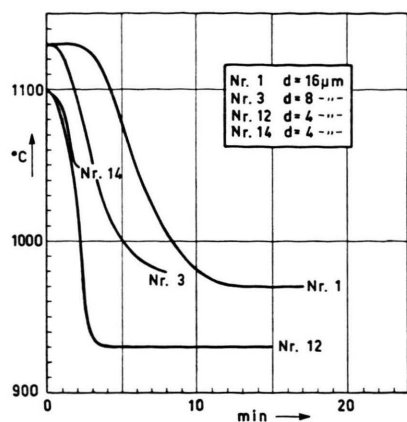


Abb. 2. Typische Zeit-Temperaturdiagramme, nach denen beim Auftragen gearbeitet wurde.

In den in Abb. 2 dargestellten Fällen wurde der Wasserstoffstrom zum Zeitpunkt $t = 0$ auf das GeCl_4 geleitet; die mit den Diagrammendpunkten zusammenfallenden Zeitpunkte begrenzen die eigentliche Auftragsdauer.

Abbildung 3* zeigt die aufgetragene Schicht Nr. 1 nach einer leichten Oberflächenätzung („dash“-Ätzung). Diese Oberflächenbeschaffenheit ist typisch für alle Schichten, bei denen die Temperatur während des Auftragens ständig oberhalb des Germanium-Schmelzpunktes lag. In der Abbildung sind auch einige Sprünge zu erkennen; diese traten am deutlichsten bei der stärksten Schicht hervor (Kristall Nr. 1).

Abbildung 4 zeigt die Oberfläche des Kristalls Nr. 12 vor dem Ätzen. Dieser Kristall befand sich während des Großteils der Auftragszeit in Temperaturbereichen unter dem Schmelzpunkt des Germaniums. Die Oberfläche ist bedeutend gleichmäßiger beschaffen als die Oberflächen der bei höheren Temperaturen aufgetragenen Schichten. Die auf dem Bild sichtbaren orientierten Dreiecke sind kleine Säulen von glatter oberer Begrenzungsfläche und 7–10 μm Höhe.

Die Monokristallstruktur der Schichten wurde mittels Röntgen-Diffraktion untersucht. Die erhaltenen Laue-Diagramme stützen die Annahme, daß die Schichten aus einem einzigen Kristall bestehen und entsprechend dem Si-Kristall orientiert sind.

* Abb. 3 und 4 auf Tafel S. 1344a.

⁷ F. M. SMITS, The Bell System Techn. J. **37**, 711 [1958].

⁸ L. J. VAN DER PAUW, Philips Res. Repts **13**, 1 [1958].

Elektrische Messungen

Es wurden Oberflächenresistivität, Hall-Spannung sowie thermoelektrische Spannung der aufgetragenen Schichten bei Zimmertemperatur bestimmt. Die Oberflächenresistivität wurde nach zwei verschiedenen Verfahren gemessen. Beim Arbeiten mit dem Vier-Proben-Gerät brauchten die Kristalle nicht extra kontaktiert zu werden. Ferner konnten die Schwankungen der Oberflächenresistivität sowohl als Funktion des Ortes als auch der Richtung untersucht werden. Wegen der endlichen Abmessungen der Kristalle wurde bei der Bestimmung der notwendigen Korrektorkoeffizienten auf fertige Tabellen⁷ zurückgegriffen. Das zweite Verfahren, das verwendet wurde, sowie auch die Hall-Messungen fußten auf der von PAUW⁸ beschriebenen Methode. Möglichst nahe der Randpartien der epitaxialen Schicht wurden vier Indium-Gallium-Tropfen aufgelegt, an welchen dann die Leiter befestigt wurden.

Die thermoelektrische Spannung wurde durch Messen der zwischen zwei Druckkontakten verschiedener Temperatur herrschenden Spannung sowie der Temperaturdifferenz bestimmt. Die Temperatur des heißen Kontaktes betrug 35–40°C, der übrige Teil des Kristalls wies Zimmertemperatur auf.

Die Meßergebnisse

Die Messungen der thermoelektrischen Spannung und der Hall-Spannung ergaben, daß es sich bei allen untersuchten Germaniumschichten um p-Leiter handelte. Da als Substrat ausschließlich Kristalle vom n-Typ verwendet worden waren, zeigte das an der Grenzfläche wirkende elektrische Feld das Bestreben, die epitaxiale Schicht vom Substrat zu isolieren.

Die folgende Tabelle enthält die Meßergebnisse dreier jeweils auf verschiedene Weise hergestellter Schichten.

Kristall Nr.	d μm	P_0 $\text{mV}/^\circ\text{K}$	p cm^{-3}	pd cm^{-2}
1	16	0.85	$6 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{12}$
3	8	0.77	$6 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{12}$
14	4	0.83	$5 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{12}$

d = Stärke der Epitaxialschicht, P_0 = Seebeck-Koeffizient, p = Lochdichte, pd = Lochdichte/Flächeneinheit.

Typisch für die Ergebnisse der Resistivitätsmessungen war eine breite Streuung. Dieser Umstand scheint verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in gewissen Fällen die Germaniumschicht sogar mit bloßem Auge erkennbare Risse aufwies. In den Fällen, in denen sich die Resistivität bestimmen ließ, ergaben sich für die Hall-Beweglichkeit Werte der Größenordnung $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Die gemessenen Lochdichten stellen jeweils eine Art Mittelwert dar. Die Messungen liefern an sich keine Informationen über die Verteilung auf der Strecke d . Setzt man auf Grund der Reenstraschen Ergebnisse voraus, daß die Löcher durch Okkupation überzähliger Energiezustände, hervorgerufen durch offene Bindungen und Dislokationen, entstehen, so ergibt sich daraus die Erwartung, daß zwischen Akzeptorendichte sowie Auftragungstemperatur und Abkühlungsgeschwindigkeit eine Beziehung besteht. In den Fällen 1, 3 und 14 lag die Temperatur während der gesamten Dauer des Auftragsprozesses oberhalb des Germanium-Schmelzpunktes, so daß angenommen werden kann, daß der legierte Bereich einen recht beträchtlichen Teil der Epitaxialschicht umfaßt.

Durch die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten sollte festgestellt werden, ob das Messen der thermoelektrischen Spannung allein ausreicht, die Lochdichte zu ermitteln. Unterstellt man, daß die von Dislokationen und offenen Bindungen verursachte Streuung zusammen mit der Gitterstreuung die dominierenden Mechanismen sind, so lassen sich die gemessenen Werte in den Grenzen der Meßfehler in das theoretische Modell einfügen. Für die Bestim-

mung der Lochdichte reicht die Meßgenauigkeit jedoch nicht aus.

Interessante Vergleichsmöglichkeiten ergeben sich, wenn aus den Meßergebnissen die Größe pd , d.h. also die Lochdichte/Flächeneinheit berechnet wird. Läßt man den Einfluß von Kristallfehlern und elastischen Spannungen sowie die Abhängigkeit der Okkupationswahrscheinlichkeit der durch offene Bindungen hervorgerufenen Akzeptoren von der Zustandsdichte einmal außer Betracht, so müßte die Größe pd für eine bestimmte Stoffkombination und Orientierung näherungsweise konstant sein. Die theoretische obere Grenze für die Flächendichte der offenen Bindungen einer in Richtung der (111)-Fläche liegenden Ge/Si-Grenzfläche liegt bei $5,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ⁹. REENSTRA⁴ ermittelte die Lochdichte/Flächeneinheit zu $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Unsere Messungen lieferten Ergebnisse zwischen $1 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, d.h. also Werte zwischen der theoretischen Höchstgrenze und den Reenstraschen Resultaten.

Wie sich zeigte, weisen die Epitaxialschichten ähnliche elektrische Eigenschaften wie die p-Zwischenzone legierter nGe/nSi-Strukturen auf. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die offene Bindungen enthaltende Transitschicht zu untersuchen, und zwar unmittelbar, ohne vorher Kontakte zu der zwischen zwei Stoffen liegenden dünnen Grenzflächen-Zone herstellen zu müssen.

Die Autoren möchten an dieser Stelle Herrn stud.ing. PENTTI NIEMELÄ für sein sorgfältiges und geduldiges Arbeiten beim Durchführen der Messungen danken.

⁹ D. B. HOLT, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1053 [1966].