

Über neue halbleitende Verbindungen II

Von H. WELKER

Aus dem Forschungs-Laboratorium der Siemens-Schuckertwerke, Erlangen

(Z. Naturforsch. 8a, 248–251 [1953]; eingegangen am 28. Februar 1953)

Die vorliegende Arbeit bringt Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen Proben der kristallinen Verbindungen InSb, GaSb und AlSb als Funktion der Temperatur. Es werden die Breiten der verbotenen Zonen ermittelt. Ferner werden Gleichrichterkennlinien von AlSb, GaSb, GaAs, InP und Transistorkennlinien von InP mitgeteilt.

In einer früheren Arbeit¹ wurde eingehend erörtert, inwieweit die Verbindungen $A^{III}B^V$, wobei A^{III} ein Element der dritten Hauptgruppe, B^V ein Element der fünften Hauptgruppe des Periodischen Systems ist, Halbleitercharakter besitzen. Insbesondere wurde in dieser Arbeit auch die Beziehung dieser neuen Halbleiter zu den halbleitenden Elementen der vierten Hauptgruppe des Periodischen Systems hergestellt.

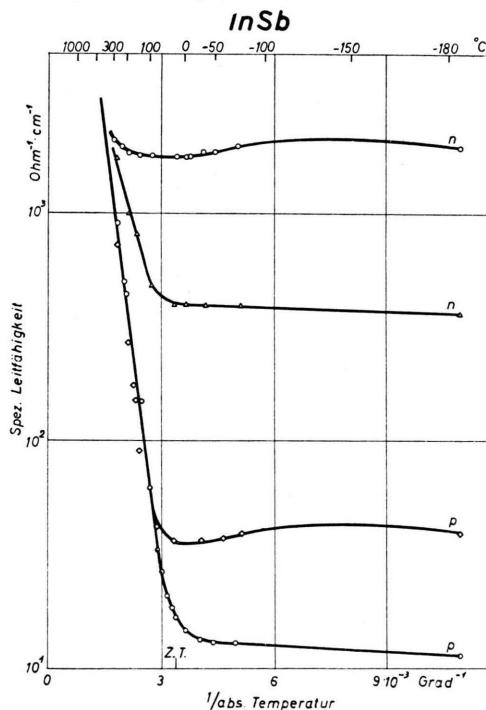


Abb. 1. Leitfähigkeitsmessungen als Funktion der Temperatur an n- und p-leitendem InSb.

Im folgenden seien zunächst weitere Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an Verbindungen $A^{III}B^V$ bei hohen und tiefen Temperaturen mitgeteilt.

¹ H. Welker, Z. Naturforsch. 7a, 744 [1952]; im folgenden mit ¹ zitiert.

teilt. Die Abb. 1–3 bringen solche Leitfähigkeitsmessungen an Präparaten der Verbindungen InSb, GaSb und AlSb. Als Abszisse ist hier der reziproke Wert der absoluten Temperatur und als Ordinate der Logarithmus der Leitfähigkeit aufgetragen. Man erkennt, daß alle Präparate einen im wesentlichen horizontalen Störleitungsast und einen nahezu parallel zur Ordinatenachse verlaufenden Eigenleitungsast besitzen. Letzterer ist, wie Abb. 1 zeigt,

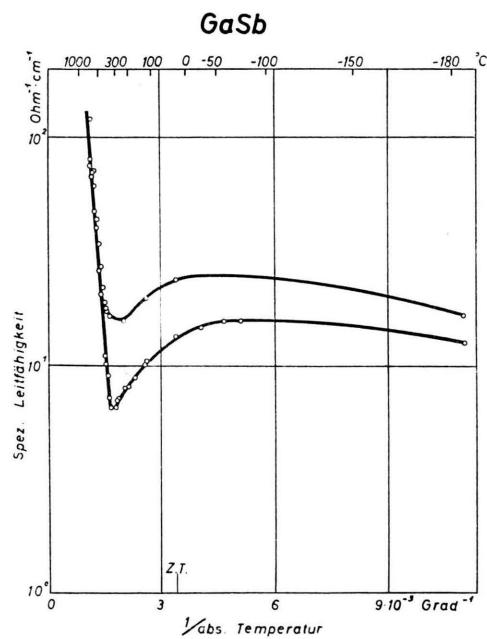


Abb. 2. Leitfähigkeitsmessungen als Funktion der Temperatur an p-leitendem GaSb.

bei einer bestimmten Verbindung unabhängig vom Wert der Störleitung, also auch davon, ob das betreffende Präparat elektronen- (n) oder löcherleitend (p) ist. Durch dieses Verhalten ist weiterhin experimentell erwiesen, daß es sich bei den oben genannten Verbindungen um Halbleiter handelt.



Aus dem Eigenleitungsast lässt sich die Breite der für Elektronen verbotenen Zone ΔE nach der für Eigenleitung gültigen Formel

$$\ln \sigma_i = \ln [2e(\mu_e + \mu_h)(2\pi \sqrt{m_e m_h kT/h^2})^{3/2}] - e\Delta E/2kT$$

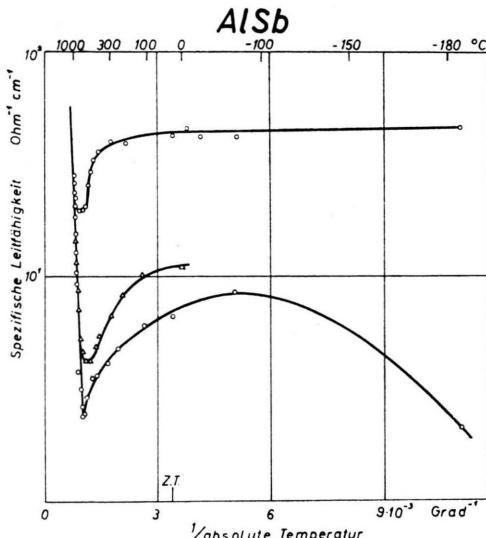


Abb. 3. Leitfähigkeitsmessungen als Funktion der Temperatur an p-leitendem AlSb.

halbleitenden Elementen Si und Ge wird dies deutlich an der Verbindung GaSb, welche bei einem Schmelzpunkt² von nur 702°C eine Breite der verbotenen Zone von 0,82 eV besitzt. Der Halbleitercharakter der Verbindungen $A^{III}B^V$ wird auch noch durch weitere Messungen des Gleichrichtereffektes

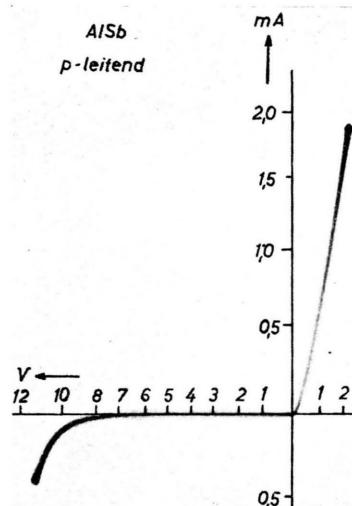


Abb. 4. Gleichrichterkennlinie eines p-leitenden AlSb-Kristalls mit Spitzkontakt.

aus der Neigung der Eigenleitungsgeraden bestimmen. Hierin bedeutet k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, h das Plancksche Wirkungsquantum, μ_e die Elektronenbeweglichkeit, μ_h die Löcherbeweglichkeit, m_e die scheinbare Elektronenmasse und m_h die scheinbare Löchermasse.

Eine Zusammenstellung der gefundenen Werte bringt die nachstehende Tab. 1, in welcher zum Vergleich auch die Werte für Si und Ge eingetragen sind:

Substanz	Si	Ge	InSb	GaSb	AlSb
Schmelzpunkt in °C	1420	958	523	702	1060
verb. Zone ΔE in eV	1,15	0,75	0,53	0,82	1,65

Tab. 1.

Es bestätigt sich dabei von neuem der in¹ aufgestellte Satz, wonach die Verbindungen $A^{III}B^V$ bei relativ niedrigem Schmelzpunkt eine große Breite der verbotenen Zone besitzen. Verglichen mit den

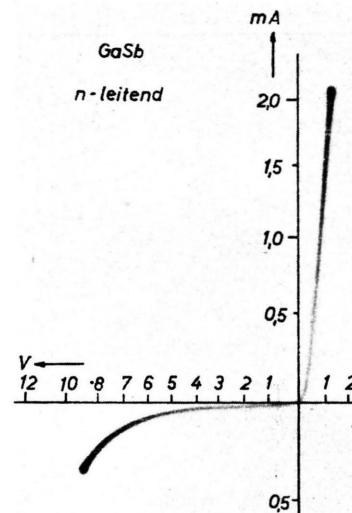


Abb. 5. Gleichrichterkennlinie eines n-leitenden GaSb-Kristalls mit Spitzkontakt.

bestätigt. Gleichrichterkurven von p- und n-leitendem AlSb wurden bereits in¹ angegeben. Abb. 4

² Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. W. Köster, Stuttgart.

bringt eine oszillographisch aufgenommene Gleichrichterkurve von p-leitendem AlSb, bei welcher die angelegte Wechselspannung als Abszisse und der durch den Gleichrichter fließende Strom als Ordinate aufgetragen ist. Eine schwache Gleichrichterwirkung konnte sowohl an p- als auch an n-leitenden InSb-Proben beobachtet werden. Bei GaSb konnten wir bereits einen sehr guten, auf n-Leitung zurückzuführenden Gleichrichtereffekt feststellen,

außerdem einen deutlichen Transistor-Effekt, der in Abb. 8 zur Darstellung gebracht ist. In Abb. 8 wird die Strom-Spannungs-Kennlinie des Kollektors oszillographisch mit einer Frequenz von 50 Hz geschrieben. Durch einen in der Nähe dieses Kollektors befindlichen Emitter, welcher mit einer Wechselspannung von 800 Hz gespeist wird, gelingt es, die Kollektor-Kennlinie in der Sperrichtung zu beeinflussen.

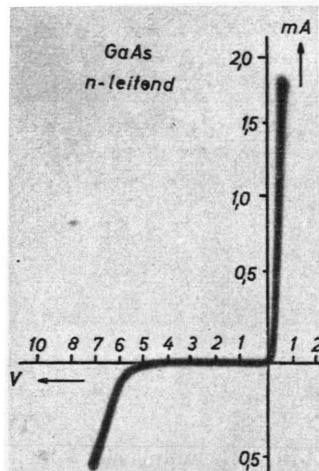


Abb. 6. Gleichrichterkennlinie eines n-leitenden GaAs-Kristalls mit Spitzenkontakt.

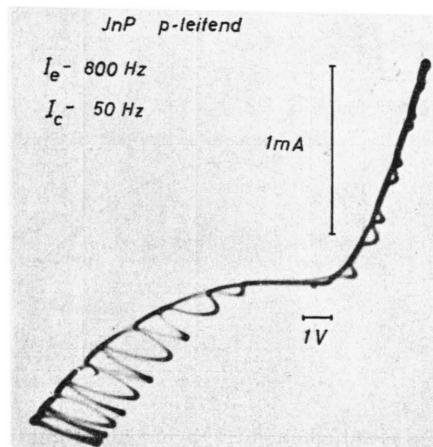


Abb. 8. Transistorkennlinien eines p-leitenden InP-Kristalls. Beeinflussung der Kollektor-Kennlinie durch einen mit einer Wechselspannung gespeisten Emitter.

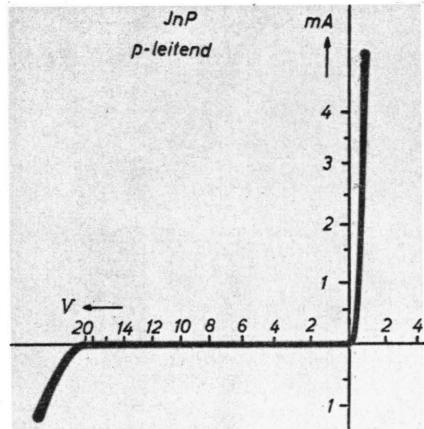


Abb. 7. Gleichrichterkennlinie eines p-leitenden InP-Kristalls mit Spitzenkontakt.

vgl. dazu die oszillographische Aufnahme in Abb. 5. Desgleichen konnte sowohl an GaAs (Abb. 6) als auch an InP (Abb. 7) ein sehr guter Gleichrichtereffekt beobachtet werden. Die Verbindung InP zeigt

Die Verbindungen InSb, GaSb und AlSb fallen unter den Sammelbegriff „Intermetallische Verbindungen“, weil sowohl In, Ga und Al einerseits, als auch Sb andererseits als Metalle anzusehen sind. Keineswegs sind jedoch alle intermetallischen Verbindungen Halbleiter. Im Gegenteil, die Mehrzahl aller intermetallischen Verbindungen besitzt Metallcharakter und nur ein geringer Teil hat Halbleitercharakter. Die Grenze zwischen den intermetallischen Verbindungen mit Metallcharakter und Halbleitercharakter dürfte identisch sein mit der sogenannten „Zintl-Grenze“³. In unserem speziellen Fall ist zu bemerken, daß in den Verbindungen InSb, GaSb und AlSb das Sb die Rolle eines Metalloids spielt. Dies wird besonders deutlich, wenn man daneben die Verbindungen InAs, GaAs und AlAs oder gar die Verbindungen InP, GaP und AlP betrachtet,

³ Vgl. dazu A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik, II. Bd., 2. Tl., S. 584, Tab. 43 (2. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1944).

welche sich von den ersteren Verbindungen prinzipiell nicht unterscheiden, und bei denen über den Metalloidcharakter der zweiten Komponenten kein Zweifel besteht.

Herrn Professor Trendelenburg danke ich für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit.

Meinen Mitarbeitern O. Madelung, H. Weiß und E. Weißhaar danke ich für maßgebliche Mitwirkung bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Über die Bildung von Hydrazin ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$) aus Ammoniak (NH_3) in der Glimmentladung

Von H. SCHÜLER und V. DEGENHART

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforsch. 8a, 251—255 [1953]; eingegangen am 14. Februar 1953)

Die Bildung von Hydrazin in einer Ammoniak-Glimmentladung wird quantitativ untersucht, die erhaltenen Werte werden mit entsprechenden Werten der Ozonisator-Entladung verglichen¹, da bisher beim Ozonisator die günstigsten Ausbeuten beobachtet wurden. Gegenüber einer optimalen Ausbeute von 3-4 g Hydrazin pro kWh beim Ozonisator ergeben sich in der Glimmentladung etwa 4mal höhere Werte, nämlich 13 g Hydrazin pro kWh. Außerdem erhöht sich das Verhältnis des gebildeten Hydrazins zu dem durchgestromten Ammoniak um den Faktor 4. Damit ist zunächst für den Fall des Hydrazins nachgewiesen, daß beim Vergleich mit verschiedenen elektrischen Entladungen die chemische Ausbeute in der Glimmentladung (vor allem in der positiven Säule) am günstigsten liegt.

Es wird gezeigt, daß bei der Bildung von Hydrazin in der Glimmentladung mindestens 5,8% der gesamten Entladungsenergie zur Synthese von Hydrazin aus Ammoniak aufgewandt werden.

Gelegentliche Beobachtungen über die Bildung von Hydrazin ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$) in elektrischen Entladungen von Ammoniak (NH_3) hatten Bredig, König und Wagner¹ vor etwa 25 Jahren veranlaßt zu untersuchen, was für Ausbeuten von Hydrazin in elektrischen Entladungen zu erreichen sind. In diesem Zusammenhang untersuchten sie Bogen- und Ozonisator-Entladungen und fanden, daß im Ozonisator (Siemens-Rohr) die Ausbeute an Hydrazin pro kWh größer war als im Gleichstrombogen, und zwar geben sie als maximale Ausbeute 3—4 g Hydrazin pro kWh an (siehe Werte in Tab. 4). Etwa 10 Jahre später untersuchten Briner und Hoefer² den hoch- und niederfrequenten Wechselstrombogen, fanden aber keine höheren Ausbeuten.

Die Verfasser³ haben nun beim Studium chemischer Reaktionen als Folge der Elektronenstoßanregung in der positiven Säule der Glimmentladung gelegentlich beobachtet, daß in der Ammoniakentladung die Ausbeute von Hydrazin pro kWh

höher liegt, als die höchste von König und Wagner angegebene⁴.

Um zu sehen, welche Dimensionen der Entladungsrohre am geeignetsten sind, wurden in Versuchen die Länge der Entladungsrohren zwischen 20 und 200 cm und der Durchmesser zwischen 1,5 cm und 5 cm variiert. Dabei stellte sich heraus,

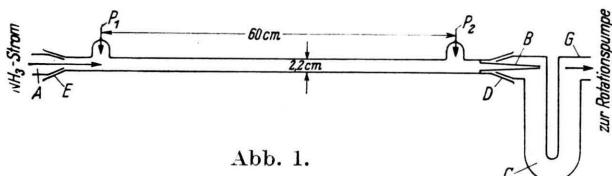


Abb. 1.

daß bei den untersuchten Dimensionen sich die Ausbeuten nicht wesentlich unterschieden. Aus Gründen, die weiter unten mitgeteilt sind, wurde eine Entladungsrohre gebaut mit einem Elektrodenabstand von 60 cm und einem Durchmesser von 2,2 cm. Abb. 1 zeigt die einfache Anordnung. Die

¹ G. Bredig, A. König u. O. H. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. A **139**, 211 [1928]; A. König u. O. H. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 213 [1929].

² E. Briner u. H. Hoefer, Helv. chim. Acta **25**, 96 [1942].

³ H. Schüler u. V. Degenhart, Z. Naturforschg. **7a**, 753 [1952].

⁴ A. König u. O. H. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 213 [1929].