

lichen Absatzes können aus den massenspektrometrischen Messungen keine Angaben gemacht werden, d. h. ob sie schon als konzentrierte Pb-Zn-Erzlagerstätten sich ausgebildet haben und demnach die heutigen Absatzstellen als durchgepaust im Sinne Schneiderhöfns anzusprechen sind, oder ob der Pb-Gehalt nur extensiv in einem Gestein verteilt war, ohne eine Erzlagerstätte im eigentlichen Sinne zu bilden.)

Demgegenüber ergibt sich für Wiesloch (Geiß⁶, $p=0$), daß die dortigen Spalten mit Pb-Erzen ausgefüllt sind, die sich vor etwa 40 Ma (höchstens 80 Ma) vom Magma abgetrennt haben. Für eine

größere Magmanähe dieser Erze gegenüber den Aachener Vorkommen spricht auch der unvergleichlich vielfältigere Mineralbestand dieser Lagerstätten, wie die neueren Untersuchungen von Ramdohr¹¹ gezeigt haben.

Die Proben Gondenau und Klappertshard (15, 16) scheinen einer Gruppe mit gemeinsamer Herkunft anzugehören, wie aus der Übereinstimmung der p -, μ - und κ -Werte zu entnehmen ist.

Eine ausführliche Diskussion der bisherigen Ergebnisse wird zusammenfassend an anderer Stelle demnächst gegeben werden.

¹¹ P. Ramdohr, Fortschr. Mineralogie **31**, 13 [1952].

Die elektrischen Eigenschaften von Indiumarsenid II

Von O. G. FOLBERTH, O. MADELUNG und H. WEISS

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. **9a**, 954—958 [1954]; eingegangen am 15. September 1954)

Es werden Messungen der spez. Leitfähigkeit und des Hall-Koeffizienten der halbleitenden Verbindung InAs mitgeteilt und diskutiert. Für die Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt der Temperatur ergibt sich der Wert $0,47 \pm 0,02$ eV. Ihre Temperaturabhängigkeit ist angenähert $-4,5 \cdot 10^{-4}$ eV/°K. Die Elektronenbeweglichkeit hat bei Zimmertemperatur einen Maximalwert von etwa 30 000 cm²/Vsec, die Löcherbeweglichkeit von etwa 200 cm²/Vsec.

Im Rahmen der Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften der halbleitenden Verbindungen vom Typus A^{III}B^V soll in der vorliegenden Arbeit über die elektrischen Eigenschaften der Verbindung InAs berichtet werden. Neben InSb und GaSb ist InAs unter den bisher untersuchten A^{III}B^V-Verbindungen die einzige mit einer Breite der verbotenen Zone kleiner als bei Ge. Über InSb und GaSb liegen bereits eingehende Untersuchungen vor^{1,2}. Die bisherigen Untersuchungen zeigten^{3,4,5}, daß InAs

¹ InSb: O. Madelung und H. Weiß, Z. Naturforsch. **9a**, 527 [1954].

² GaSb: H. N. Leifer u. W. C. Dunlap, Phys. Rev. **95**, 51 [1954].

³ O. G. Folberth, R. Grimm u. H. Weiß: Z. Naturforsch. **8a**, 826 [1953].

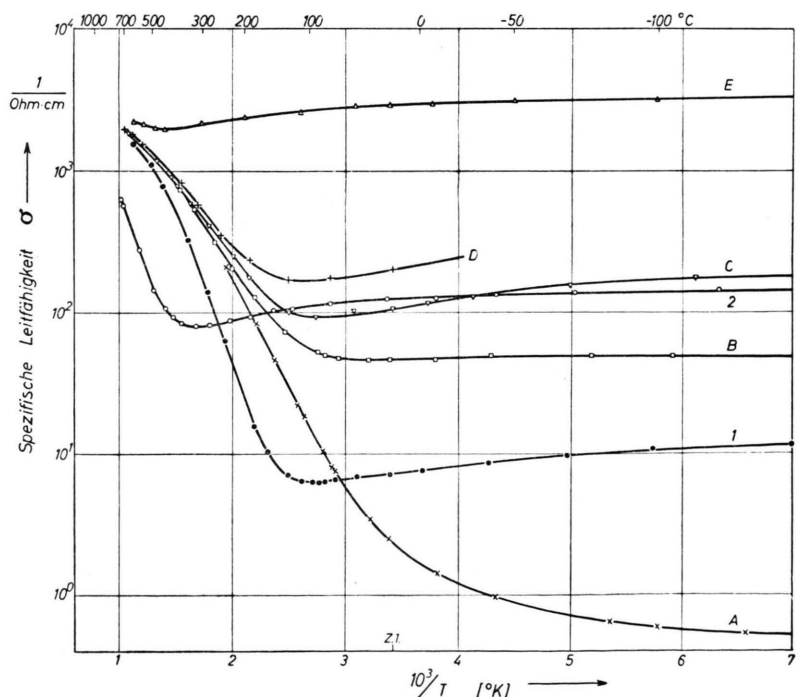


Abb. 1. Spez. Leitfähigkeit von sieben InAs-Proben in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.



hinsichtlich der Beweglichkeiten der Ladungsträger und der Breite der verbotenen Zone eine Mittelstellung zwischen InSb und GaSb einnimmt.

Herstellung der Präparate und Meßmethode

Die spez. Leitfähigkeit und der Hall-Effekt wurden an sieben InAs-Präparaten gemessen. Von diesen waren fünf n-leitende Proben (A–E) und zwei p-leitende Proben (1 und 2). Die Präparate wurden durch Zusammenschmelzen der chemisch gereinigten Elemente Indium und Arsen hergestellt. Die n-leitenden Proben B, C und D wurden durch Zonenschmelzen weiterbehandelt. Präparat E wurde aus C durch Dotieren mit Schwefel stärker n-leitend gemacht, während die Präparate A, 1 und 2 mit Zink gegendotiert wurden. Während A (kleinster Zinkzusatz) dabei noch n-leitend blieb, wurden die Präparate 1 und 2 p-leitend.

Zur Messung von Leitfähigkeit und Hall-Effekt wurden Stäbe von $5 \times 4 \text{ mm}^2$ Querschnitt und 35 mm Länge verwendet. Die Messungen erfolgten im Bereich von -183°C bis 700°C . Meßapparatur und Meßmethode sind die gleichen, wie sie bereits in früheren Arbeiten^{1,6} beschrieben wurden.

Meßergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Störstellenkonzentration (genauer die Differenz der Donatoren- und Akzeptorenkonzentration) ergibt sich aus dem Hall-Koeffizienten bei tiefen Temperaturen zu:

Präparat-Nr.	Störstellenkonzentration [cm^{-3}]
A	$n_d = 1,2 \cdot 10^{15}$
B	$n_d = 1,7 \cdot 10^{16}$
C	$n_d = 4 \cdot 10^{16}$
D	$n_d = 7 \cdot 10^{16}$
E	$n_d = 2 \cdot 10^{18}$
1	$n_a = 2 \cdot 10^{17}$
2	$n_a = 7 \cdot 10^{18}$

Abb. 1 und 2 lassen deutlich eine Ähnlichkeit der elektrischen Eigenschaften des InAs mit denen des InSb¹ erkennen. Das hohe Beweglichkeitsverhältnis, auf das schon früher³ hingewiesen wurde, zeigt sich in dem starken Überschneiden der Leitfähigkeitskurven der p-leitenden Proben und dem Fehlen einer deutlich ausgebildeten Eigenleitungsgeraden. Ferner verursacht es eine bei hohen Temperaturen einsetzende Entartung, die sich in einer Krümmung des Eigenleitungsastes der Leitfähigkeit bemerkbar macht. Dieser Effekt ist hier aller-

dings infolge der größeren Breite der verbotenen Zone nicht so ausgeprägt wie bei InSb.

Auswertung der Messungen

Die Auswertung der Messungen erfolgte nach den gleichen Methoden wie bei InSb¹. Es war dabei jedoch nicht notwendig, den Einfluß der Entartung explizit zu berücksichtigen.

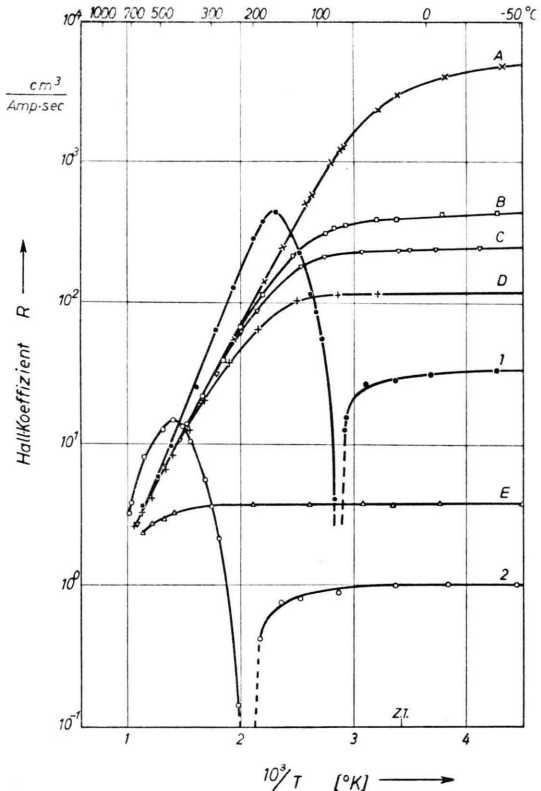


Abb. 2. Hall-Koeffizient bei 2000 Gauß für die gleichen Proben wie in Abb. 1 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.

a) Eigenleitungskonzentration n_i , Breite der verbotenen Zone ΔE und effektive Massen der Elektronen und Löcher

Wegen des großen Beweglichkeitsverhältnisses kann hier zur Bestimmung der Eigenleitungskonzentration die vereinfachte Formel¹:

$$n_i^2 = \frac{3\pi}{8eR} \left(\frac{3\pi}{8eR} + n_s \right) \quad (1)$$

⁴ F. Oswald u. R. Schade, Z. Naturforschg. **9a**, 611 [1954]. H. B. Briggs, R. F. Cummings, H. J. Hrostowski u. M. Tanenbaum, Bull. Amer. Phys. Soc. **28**, Nr. 6, A 9 [1953].

⁵ F. Gans, J. Langrenaudie u. P. Seguin, C.R. Acad. Sci., Paris **237**, 310 [1953]. R. M. Talley u. D. Enright, Bull. Amer. Phys. Soc. **29**, Nr. 3, T 9 [1954].

⁶ H. Weiß, Z. Naturforschg. **8a**, 463 [1953].

benutzt werden. Das Ergebnis zeigt Abb. 3. Hier wurden die experimentellen Werte des Hall-Koeffizienten der fünf reinsten Proben der Abb. 2 benutzt. Aufgetragen ist n_i^2/T^3 in logarithmischem Maßstab gegen $1/T$. Nach der Theorie müssen in dieser Darstellung (jedenfalls im nicht entarteten Teil) alle Meßpunkte auf einer Geraden liegen, deren Neigung die Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt der Temperatur gibt.

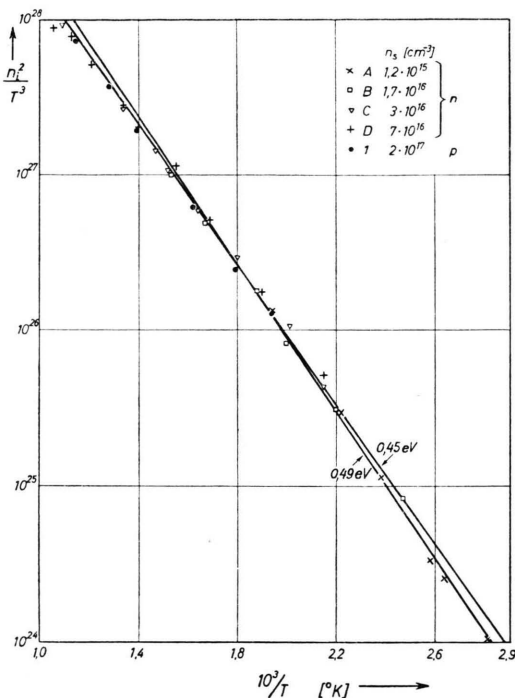


Abb. 3. n_i^2/T^3 in Abhängigkeit von $1/T$ für InAs.

Abb. 3 zeigt zunächst bei hohen Temperaturen eine deutliche Abweichung vom geradlinigen Verlauf, die der Entartung zuzuschreiben ist. Aus dem Verlauf bei tieferen Temperaturen läßt sich jedoch noch kein eindeutiger Wert für ΔE_0 angeben. Nimmt man die bei den kleinsten Temperaturen liegenden Meßpunkte als die zuverlässigsten an, so ergibt sich aus der in der Abbildung eingezeichneten Geraden für ΔE_0 der Wert 0,49 eV. Die Rechtfertigung der Annahme eines solchen Verlaufes der Eigenleitungskonzentration ist aber nicht ohne weiteres gegeben. Die Meßpunkte unterhalb

von 400°K gehören alle zu Präparat A. Dieses Präparat besitzt zwar die kleinste Leitfähigkeit und den größten Hall-Koeffizienten der untersuchten Proben. Es wurde jedoch durch Gegendotieren eines stärker n-leitenden Präparates (C) gewonnen. Sein Störstellengehalt ist also sehr groß und lediglich die Zahl der wirksamen Störstellen durch Kompensation stark herabgedrückt. Dabei sind jedoch Inhomogenitäten in der Störstellenverteilung kaum vermeidbar. Die Meßpunkte dieses Präparates sind also für die Auswertung nicht so zuverlässig wie die Meßpunkte der anderen Präparate. Läßt man aus diesen Gründen Präparat A außer acht, so läßt sich in Abb. 3 durch die restlichen Meßpunkte eine Gerade legen, deren Neigung ein ΔE_0 von 0,45 eV ergibt. Welcher dieser beiden Werte der zuverlässigste ist, läßt sich vorerst ohne genauere Messungen an reineren Präparaten und einer exakten Auswertung der Entartung nicht entscheiden. Wir wählen als wahrscheinlichsten Wert der Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt der Temperatur den Wert

$$\Delta E_0 = 0,47 \pm 0,02 \text{ eV.}$$

Optische Messungen von Oswald und Schade⁴ ergaben für den Zimmertemperaturwert von ΔE 0,33 eV. Nimmt man einen linearen Verlauf von ΔE mit der Temperatur an, so ergibt sich also für den Temperaturkoeffizienten α :

$$\alpha \approx -4,5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{K.}$$

Einen etwas anderen Wert erhält man, wenn man für $\Delta E_{300^\circ\text{K}}$ den von Briggs⁴ angegebenen Wert 0,35 eV annimmt. Genauerem Aufschluß darüber werden erst Messungen der Temperaturabhängigkeit der Absorptionskante ergeben⁷.

Aus den durch Abb. 3 gegebenen Werten für n_i läßt sich aus der Gleichung

$$\frac{n_i^2}{T^3} = 2,4 \cdot 10^{31} (m^*)^3 e^{-\Delta E/kT} \quad (2)$$

der Wert für das geometrische Mittel der effektiven Massen der Elektronen und Löcher $m^* = (m_n m_p / m^2)^{1/2}$ angeben.

In der nachfolgenden Tabelle sind diese Werte für Ge, GaSb, InAs und InSb angegeben:

⁷ Diese Methode ist allerdings nicht völlig exakt. Die optische Messung gibt ja die Energie des kleinsten erlaubten optischen Überganges, der nicht unbedingt

(z. B. infolge von Anisotropie) mit dem Abstand Valenzband-Leitungsband übereinzustimmen braucht.

	Ge ⁸	GaSb ⁹	InAs	InSb ¹⁰
m^*	0,42	0,19	0,10	0,083

Diese Werte sind natürlich nur rohe Abschätzungen, da die Gültigkeit der linearen Temperaturabhängigkeit und der genaue Wert der Absorptionskante bei Zimmertemperatur sehr empfindlich in Gl. (2) eingehen. Die Größenordnung von m^* und die Abnahme von m^* in der Reihenfolge Ge, GaSb, InAs, InSb stimmen mit theoretischen Überlegungen überein.

b) Beweglichkeiten

Wie in InSb läßt sich auch hier die Elektronenbeweglichkeit aus dem Produkt $0,85 \sigma R$ im Eigenleitungsbereich bestimmen, da sich infolge des großen Beweglichkeitsverhältnisses die Löcherbeweglichkeit dort nicht bemerkbar macht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 aufgetragen. Man erkennt,

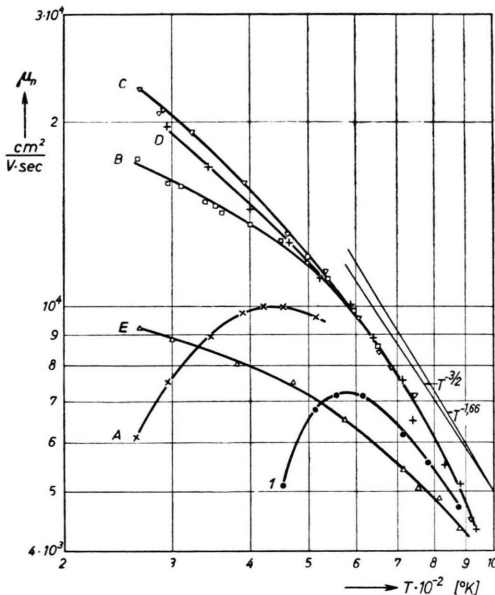


Abb. 4. Elektronenbeweglichkeit in InAs.

daß bei kleinen Temperaturen die Elektronenbeweglichkeit durch Streuung an den ionisierten Störstellen stark von Präparat zu Präparat schwankt. Nur die Präparate B, C und D besitzen

bei hohen Temperaturen eine gemeinsame Beweglichkeit, die als die lediglich durch thermische Streuung begrenzte Beweglichkeit zu deuten ist. Auffallend ist, daß Präparat A, das nach seiner Leitfähigkeit und seinem Hall-Koeffizienten scheinbar das reinste Präparat ist, eine sehr kleine Elektronenbeweglichkeit besitzt. Dies ist verursacht durch die große Zahl von sich einander kompensierenden Störstellen, die zwar keinen Einfluß auf die Elektronenkonzentration haben, wohl aber als Streuzentren dienen.

Im Bereich zwischen 600° und 800°K verläuft die (thermische) Beweglichkeit angenähert nach einem Potenzgesetz. Ob die Temperaturabhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit jedoch nach einem $T^{-3/2}$ -Gesetz wie bei Si¹¹ oder nach einem $T^{-1,66}$ -Gesetz wie bei Ge¹² und InSb¹ verläuft, kann noch nicht entschieden werden. Durch Extrapolation kann lediglich geschlossen werden, daß die höchste bei Zimmertemperatur erreichbare Elektronenbeweglichkeit den Wert $30000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ nicht wesentlich übersteigen wird. Oberhalb 800°K wird auch hier die Beweglichkeit durch die Entartung beeinflusst.

Im Gegensatz zu InSb läßt sich aus den hier gegebenen Messungen auch die Löcherbeweglichkeit qualitativ bestimmen. Erstens liegt das Gebiet kurz vor dem Vorzeichenwechsel des Hall-Koeffizienten p-leitender Proben bei höheren Temperaturen und erlaubt daher eine größere Meßgenauigkeit, zweitens ist die Löcherbeweglichkeit kleiner als bei InSb und die thermische Streuung setzt sich daher schon bei niedrigeren Temperaturen gegenüber der Störstellenstreuung durch.

Abb. 5 zeigt die Ergebnisse der Auswertung. Aufgetragen ist wieder das Produkt $0,85 \sigma R$, gewonnen aus den Meßpunkten der Präparate 1 und 2 kurz vor dem Vorzeichenwechsel deren Hall-Koeffizienten. Wenn dieser Methode auch nur ein qualitativer Charakter zukommt, so ist doch zu erkennen, daß die Ergebnisse mit einer Temperaturabhängigkeit der Löcherbeweglichkeit nach einem $T^{-2,3}$ -Gesetz (wie es bei Ge¹² und Si¹¹ gefunden wurde) konsistent sind. Wir beschränken uns auf die Aussage:

⁸ F. J. Morin u. J. P. Maita, Phys. Rev. **94**, 1525 [1954].

⁹ Eigene unveröffentlichte Messungen. Leifer und Dunlap² geben statt dessen den Wert 0,28. Der Unterschied gegenüber unserem Wert rührt daher, daß die genannten Autoren für den Zimmertemperaturwert

der Absorptionskante 0,71 eV, statt des von Oswald und Schade⁴ gegebenen Wertes 0,68 eV, benutzen.

¹⁰ M. Tanenbaum u. J. P. Maita, Phys. Rev. **91**, 1009 [1953].

¹¹ M. B. Prince, Phys. Rev. **93**, 1204 [1954].

¹² F. J. Morin, Phys. Rev. **93**, 62 [1954] u. a.

Löcherbeweglichkeit bei Zimmertemperatur kleiner $200 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$. Koeffizient des Potenzgesetzes der Temperaturabhängigkeit größer 2.

Die letztere Aussage stimmt auch mit den Ergebnissen an InSb überein.

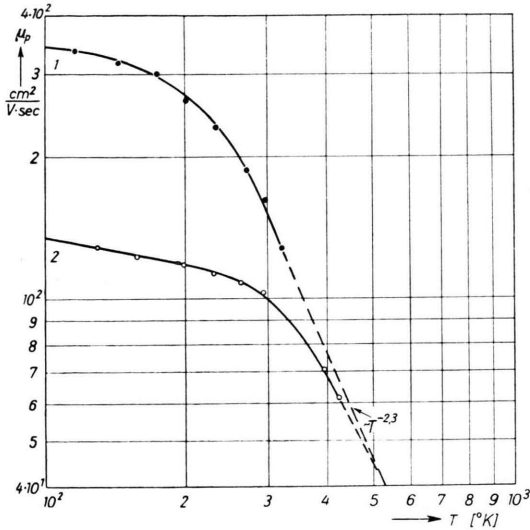


Abb. 5. Löcherbeweglichkeit in InAs.

Ein Vergleich der Abb. 4 und 5 zeigt, daß das Beweglichkeitsverhältnis bei Zimmertemperatur etwa den Maximalwert 150 erreichen kann. Es ist also noch größer als bei InSb. Dieses Ergebnis ließ sich bereits aus dem Verhalten des Hall-Koeffizienten schließen (Abb. 2). Aus der Theorie des Hall-Effektes folgt nämlich, daß bei p-leitenden Proben das Maximum des Hall-Koeffizienten den konstanten Wert bei tiefen Temperaturen um so mehr übersteigt, je größer das Beweglichkeitsverhältnis ist. Bei InSb (Abb. 2b in Anm. 1) ergibt sich als Quotient beider Werte etwa 10, bei InAs jedoch nach Abb. 2 angenähert 15.

Nimmt man an, daß die Beweglichkeit proportional $m^{-3/2}$ ist, so läßt sich aus dem Beweglich-

keitsverhältnis der Quotient aus der effektiven Elektronenmasse und der effektiven Löchermasse bilden und daraus zusammen mit dem durch m^* gegebenen Produkt der beiden Größen die beiden effektiven Massen einzeln ermitteln. Wir wollen diese Rechnung hier jedoch nicht durchführen, da nach unseren Ergebnissen das Beweglichkeitsverhältnis temperaturabhängig ist und durch die experimentell nachgewiesenen Abweichungen der Beweglichkeiten von dem $T^{-3/2}$ -Gesetz eine strenge Proportionalität $\mu \sim m^{-3/2}$ nicht gegeben erscheint.

Zusammenfassung

a) InAs ist eine halbleitende Verbindung vom Typus A^{III}B^V mit Eigenschaften, die zwischen denen des InSb einerseits und des GaSb andererseits liegen.

b) Für die Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt der Temperatur ergibt sich der Wert $0,47 \pm 0,02 \text{ eV}$ und für ihre Temperaturabhängigkeit angenähert $-4,5 \cdot 10^{-4} \text{ eV}/^\circ\text{K}$.

c) Die Elektronenbeweglichkeit bei Zimmertemperatur ist etwa $30000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$. Ihre Temperaturabhängigkeit ist nicht wesentlich von dem $T^{-3/2}$ -Gesetz verschieden.

d) Für die Löcherbeweglichkeit sind keine größeren Werte als $200 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ bei Zimmertemperatur zu erwarten. Der Exponent des für ihr Temperaturverhalten maßgebenden Potenzgesetzes ist größer als 2.

e) Das Beweglichkeitsverhältnis ist größer als bei InSb (bei $T = 300^\circ\text{K}$ etwa 150) und nimmt mit wachsender Temperatur zu.

f) Für das geometrische Mittel der scheinbaren Massen der Elektronen und Löcher ergibt sich der Wert $0,1 m$.

Herrn Prof. Dr. H. Welker danken wir für zahlreiche Diskussionen.