

Über die elektrischen Eigenschaften von Mischkristallen der Form $\text{In}(\text{As}_y\text{P}_{1-y})$

Von H. WEISS

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen
(Z. Naturforschg. **11 a**, 430–434 [1956]; eingegangen am 27. Dezember 1955)

Herrn Professor TREDELENBURG zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Mischkristallen der Form $\text{In}(\text{As}_y\text{P}_{1-y})$ nimmt nach elektrischen Messungen die Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt proportional zum Phosphorgehalt zu, während gleichzeitig Elektronen- und Löcherbeweglichkeit unter Wahrung eines großen Beweglichkeitsverhältnisses kleiner werden. Die Mischkristalle lassen sich wie die einzelnen Verbindungen zur p- und n-Leitung dotieren.

Verschiedene quasi-binäre Systeme zwischen einzelnen $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen wurden von SHIH und PERETTI¹, KÖSTER und THOMA², GORJUNOWA und FEODOROWA³ sowie von FOLBERTH⁴ untersucht. Die folgenden Ausführungen berichten über Messungen von spez. Leitfähigkeit und HALL-Effekt an den von FOLBERTH behandelten Mischkristallen der Zusammensetzung $\text{In}(\text{As}_y\text{P}_{1-y})$.

HALL-Effekt und spez. Leitfähigkeit wurden an polykristallinen Präparaten bei Temperaturen zwischen 20 und 500° C in einer schon früher beschriebenen Anlage gemessen⁵. Die Präparate hatten einen Querschnitt von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ und eine Länge von etwa 30 mm. Die HALL-Spannung wurde mit zwei Paaren von Sonden gemessen, die in einem Abstand von 10 mm die Probe berührten. Durch diese Anordnung konnte man auch bei höheren Temperaturen die Homogenität der untersuchten Stücke prüfen. Das OHMSche Gesetz fand sich bei allen Proben. Die Kristalle wurden nur soweit erwärmt, daß noch keine irreversiblen Änderungen auftraten. Die HALL-Spannung wurde jeweils bei 3000 und 6000 Gauß gemessen. Nicht-lineare Beziehungen zwischen HALL-Spannung und magnetischer Induktion wurden nur in der Umgebung des Nulldurchganges des HALL-Koeffizienten festgestellt.

In den Abb. 1 und 2 sind spez. Leitfähigkeit und HALL-Koeffizient von 2 n-leitenden Präparaten der Zusammensetzung $\text{In}(\text{As}_{0,85}\text{P}_{0,15})$ in Abhängigkeit von $1/T$ aufgetragen. Die entsprechenden Kurven für Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{In}(\text{As}_{0,8}\text{P}_{0,2})$ sind in den Abb. 3 und 4 zusammengestellt. Die Präparate C bis G sind n-leitend, 1 und 2 p-leitend. C und D wurden mit reinem As und reinem P hergestellt. Die Präparate E, F und G sind in stei-

gendem Maße schwefelhaltig. Die p-leitenden Proben entstanden aus Präparat D durch Dotieren mit Zink. Die Probe 1 wurde mit 10^{18} , Probe 2 mit $2 \cdot 10^{19}$ Zinkatomen/ cm^3 versehen. Aus den Abb. 3 und 4 kann man erkennen, daß auch bei $\text{In}(\text{As}_{0,8}\text{P}_{0,2})$ das Verhältnis von Elektronen- zu Löcherbeweglichkeit sehr groß ist: im Leitfähigkeitsdiagramm (Abb. 3) kreuzt die Kurve der p-leitenden Probe 2 die Kurven der n-leitenden Präparate C und D und biegt erst bei wesentlich höheren Temperaturen als C und D in die Eigenleitung ein. Die Neigung von Kurve 1 ist bei hohen Temperaturen größer als diejenige von C und D, gleiche Meßwerte liegen für 1 und 2 bei höheren Temperaturen als für C und D. Dieses Verhalten zeigen auch die p-leitenden Präparate von InSb und InAs, es deutet auf ein sehr großes Beweglichkeitsverhältnis hin. Außerdem liegt das Maximum des HALL-Koeffizienten vor dem Einbiegen in die Eigenleitung bei den p-leitenden Präparaten 1 und 2 (Abb. 4) sehr hoch über dem Störleistungsast. Ein Beweglichkeitsverhältnis b zwischen 60 und 100 läßt sich aus der Überhöhung nach folgender Gleichung ablesen:

$$R_{\text{max}}/R_{\text{st}} = (b-1)^2/4b.$$

R_{max} ist der größte Wert des HALL-Koeffizienten zwischen Nulldurchgang und Eigenleitung, R_{st} der Wert des HALL-Koeffizienten in der reinen Störleitung.

In den Abb. 5 und 6 sind spez. Leitfähigkeit und HALL-Koeffizient von 4 n- und einem p-leitenden

¹ L. SHIH u. E. A. PERETTI, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 608 [1953].

² W. KÖSTER u. B. THOMA, Z. Metallkde. **46**, 293 [1955].

³ N. A. GORJUNOWA u. N. N. FEODOROWA, Zh. Techn. Fiz. **25**, 1339 [1955].

⁴ O. G. FOLBERTH, Z. Naturforschg. **10 a**, 502 [1955].

⁵ O. MADELUNG u. H. WEISS, Z. Naturforschg. **10 a**, 527 [1954].



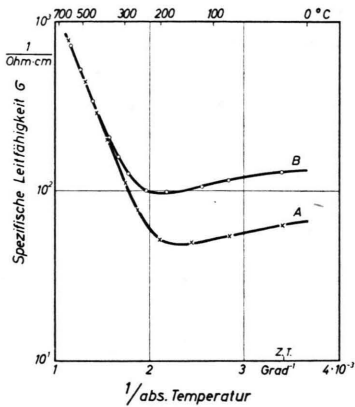


Abb. 1. Spez. Leitfähigkeit von 2 n-leitenden Präparaten $\text{In}(\text{As}_{0,85}\text{P}_{0,15})$ in Abhängigkeit von $1/T$.

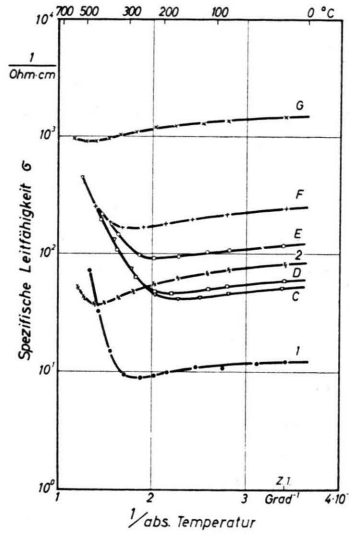


Abb. 3. Spez. Leitfähigkeit von 5 n-leitenden (C, D, E, F, G) und 2 p-leitenden (1, 2) Präparaten $\text{In}(\text{As}_{0,8}\text{P}_{0,2})$ in Abhängigkeit von $1/T$.

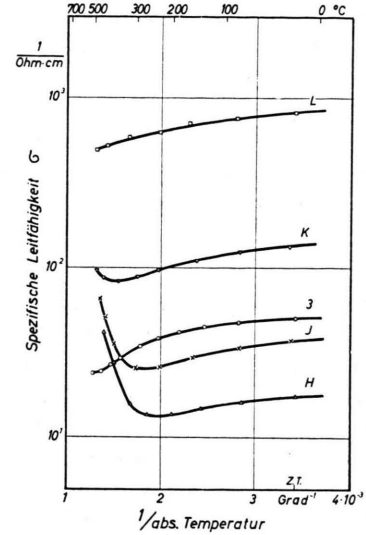


Abb. 5. Spez. Leitfähigkeit von 4 n-leitenden (H, J, K, L) und einem p-leitenden (3) Präparat $\text{In}(\text{As}_{0,6}\text{P}_{0,4})$ in Abhängigkeit von $1/T$.

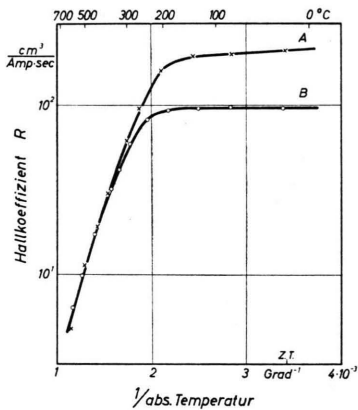


Abb. 2. HALL-Koeffizient von 2 n-leitenden Präparaten $\text{In}(\text{As}_{0,85}\text{P}_{0,15})$ in Abhängigkeit von $1/T$.

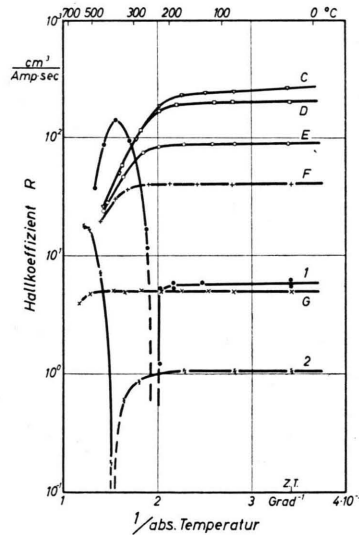


Abb. 4. HALL-Koeffizient von 5 n-leitenden (C, D, E, F, G) und 2 p-leitenden (1, 2) Präparaten $\text{In}(\text{As}_{0,8}\text{P}_{0,2})$ in Abhängigkeit von $1/T$.

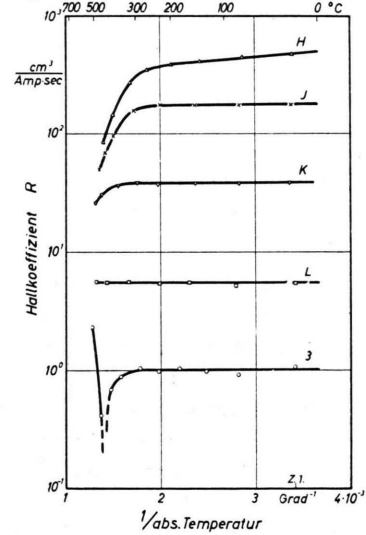


Abb. 6. HALL-Koeffizient von 4 n-leitenden (H, J, K, L) und einem p-leitenden (3) Präparat $\text{In}(\text{As}_{0,6}\text{P}_{0,4})$ in Abhängigkeit von $1/T$.

Präparat der Zusammensetzung $\text{In}(\text{As}_{0,6}\text{P}_{0,4})$ als Funktion von $1/T$ gezeichnet. Die beiden n-Proben H und J sind aus reinem Arsen und reinem Phosphor hergestellt, während K und L zunehmend mit Schwefel verunreinigt sind. Durch Dotieren der Probe J mit 10^{19} Zinkatomen/cm³ entstand das p-

leitende Präparat 3. Dessen Leitfähigkeitskurve kreuzt die Kurven der n-leitenden Proben H und J, die bereits in die Eigenleitung einbiegen. Da beim Erhitzen über 600°C ein Tempern der Probe 3 zu befürchten war, wurden die Messungen nicht bis zum Einbiegen in die Eigenleitung fortgesetzt. Aus

diesem Grunde ist auch die Überhöhung des HALL-Koeffizienten in Abb. 6 nur angedeutet. Über das Beweglichkeitsverhältnis läßt sich jedoch mit Sicherheit sagen, daß es, wie im vorigen Falle, sehr groß sein muß. Zu der gleichen Aussage gelangt man, wenn man das Beweglichkeitsverhältnis nach der Methode von LEIFER und DUNLAP⁶ abschätzt.

Vergleicht man die 3 Leitfähigkeitsdiagramme 1, 3 und 5 oder die Abb. 2, 4 und 6 jeweils miteinander, so ist deutlich zu erkennen, daß die Eigenleitung von Präparaten gleichen Störstellengehaltes bei um so höheren Temperaturen einsetzt, je höher der Phosphorgehalt ist. In gleichem Maße nimmt die Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und HALL-Koeffizienten in der Eigenleitung zu. Das deutet auf eine zunehmende Breite der verbotenen Zone mit wachsendem Gehalt an Phosphor hin. Zur genauen Auswertung verwendet man den Befund, daß in den 3 untersuchten Gruppen von Mischkristallen die Elektronen eine viel größere Beweglichkeit besitzen als die Löcher. Man kann daher die Eigenleitungskonzentration n_i aus dem HALL-Koeffizienten R von n-leitenden Präparaten bei hohen Temperaturen nach folgender Beziehung berechnen⁵:

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

n_s ist die Konzentration der von den Donatoren herrührenden Elektronen. Sie ist durch Messung des HALL-Koeffizienten bei tiefen Temperaturen bestimmbar.

In Abb. 7 sind die auf diese Weise errechneten Werte von n_i^2/T^3 in Abhängigkeit von $1/T$ für mehrere Präparate aufgetragen. Für Präparate mit 85% Arsen liegen sie auf einer Geraden, deren Neigung eine Breite der verbotenen Zone von 0,58 eV liefert, während sie für einen Arsen-Gehalt von 80% auf einer Geraden liegen, die 0,63 eV ergibt. Die Werte der beiden Präparate H und J liegen nicht auf einer gemeinsamen Geraden. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß ihr P-Gehalt um etwa 2% verschieden ist. In das Diagramm sind außerdem die beiden bekannten Kurven von InAs⁷ und InP⁸ eingetragen. In der zusammenfassenden Abb. 9 ist ΔE_0 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung y zu sehen. Die Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt hängt demnach linear vom Phosphorgehalt

ab. FOLBERTH, der in seiner Veröffentlichung⁴ in Abb. 1 die bei Zimmertemperatur gemessenen Werte für die ultrarote Absorptionskante angegeben hat, wies darauf hin⁹, daß dieser Befund auf ähnliche Bandstrukturen bei InAs und InP hindeutet im Gegensatz zu Si und Ge. Die Elementhalbleiter besitzen nämlich verschiedene Bandstrukturen, so daß keine einfache Beziehung zwischen Bandabstand und Zusammensetzung bei Si- und Ge-Mischkristallen besteht.

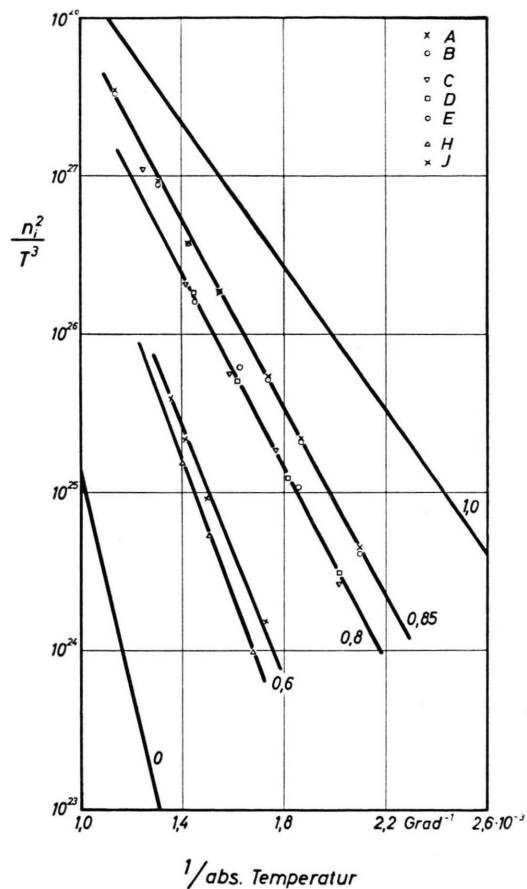


Abb. 7. n_i^2/T^3 in Abhängigkeit von $1/T$ für Mischkristalle aus $\text{In}(\text{As}_y\text{P}_{1-y})$. Als Parameter ist y bei den Kurven angegeben.

Ist ein Halbleiter nicht entartet und hängt die Breite der verbotenen Zone linear von der Temperatur nach der Beziehung $\Delta E = \Delta E_0 + \alpha T$ ab, so be-

⁶ H. N. LEIFER u. W. C. DUNLAP jr., Phys. Rev. **95**, 51 [1954].

⁷ O. G. FOLBERTH, O. MADELUNG u. H. WEISS, Z. Naturforsch. **9a**, 954 [1954].

⁸ O. G. FOLBERTH u. H. WEISS, Z. Naturforsch. **10a**, 615 [1955].

⁹ O. G. FOLBERTH, Phys. Verh. **6**, 55 [1955].

steht für die Eigenleitungskonzentration n_i folgende Temperaturabhängigkeit:

$$n_i^2 = 4 \left(\frac{2 \pi m_0 k T}{h^2} \right)^3 \left(\frac{m_n m_p}{m_0^2} \right)^{3/2} e^{-a/k} e^{-\Delta E_0/kT}.$$

Die Größen $\gamma = (m_n \cdot m_p / m_0^2)^{3/2} e^{-a/k}$ und ΔE_0 , die Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt, sind in Tab. 1 für die bisher untersuchten Mischkristalle aufgeführt. Aus den bekannten Werten von ΔE_0 und γ läßt sich die Eigenleitungskonzentration n_i bei Zimmertemperatur berechnen. Sie ist in der 4. Zeile der Tab. 1 angegeben.

gigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Elektronenbeweglichkeit μ_n wächst mit abnehmendem Schwefelgehalt von Präparat C bis G für $\text{In}(\text{As}_{0,8}\text{P}_{0,2})$ und von Präparat L bis H für $\text{In}(\text{As}_{0,6}\text{P}_{0,4})$, d. h. mit zunehmender Reinheit. Die bisher erreichten Höchstwerte bei etwa gleichem Störstellengehalt sind in Abb. 9 und Tab. 1, vorletzte Zeile, in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis angegeben. In Tab. 1 ist für $\text{In}(\text{As}_{0,4}\text{P}_{0,6})$ eine Elektronenbeweglichkeit von $4600 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ aufgeführt. Sie wurde an einer Probe mit einem HALL-Koeffizienten von

γ	0	0,4	0,6		0,8	0,85	1,0	
ΔE_0	1,34	—	0,83	0,8	0,63	0,58	0,45	eV
γ	3	—	0,46	0,41	0,31	0,24	0,14	
n_i 20°C	$1,2 \cdot 10^8$		$1,2 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{14}$	$1,25 \cdot 10^{15}$	cm^{-3}
μ_n 20°C	3400	4600	7000		11 100	11 200	23 000	cm^2/Vs
μ_p 20°C	50	—	40		60	—	240	cm^2/Vs

Tab. 1. $\text{In}(\text{As}_y \text{P}_{1-y})$.

Aus den Zahlen für γ in der 3. Zeile darf man wohl auch ohne genaue Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der verbotenen Zone auf ein Anwachsen der effektiven Massen der Elektronen und Löcher beim Übergang von InAs zu InP schließen. Diese Vermutung wird durch die Messung der HALL-Beweglichkeit $8 R \sigma / 3 \pi$ gestützt. In der Abb. 8 sind die HALL-Beweglichkeiten der Elektronen in den oben beschriebenen Mischkristallreihen in Abhän-

160 cm^3/Asec gemessen. Die Elektronenbeweglichkeit sinkt beim Übergang vom InAs zum InP.

Die Elektronenbeweglichkeiten bei den Mischkristallen besitzen eine Temperaturabhängigkeit, die der bei InAs gemessenen sehr ähnlich ist: Beim Erwärmen von Zimmertemperatur aufwärts nimmt die Beweglichkeit zuerst mit $1/T$ ab, um bei hohen Temperaturen stärker, etwa $\sim T^{-3/2}$ abzufallen.

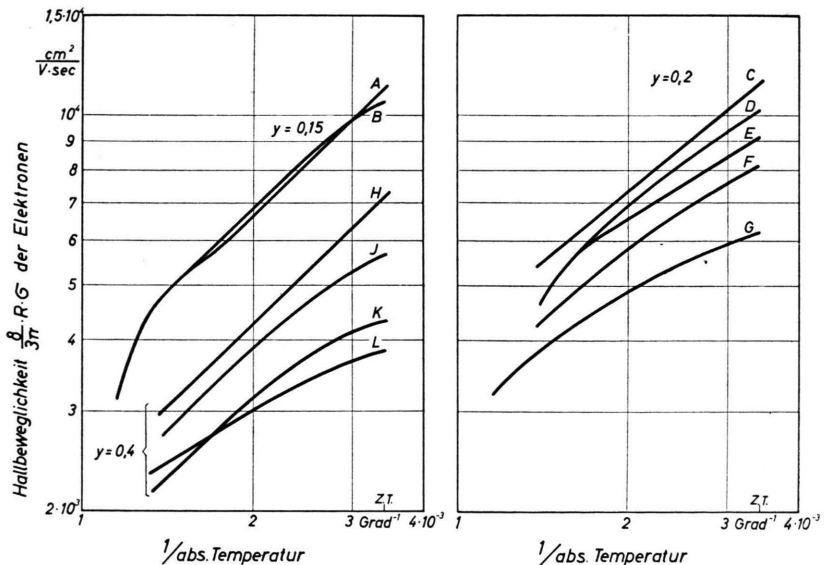


Abb. 8. HALL-Beweglichkeit der Elektronen $8 R \sigma / 3 \pi$ in Abhängigkeit von $1/T$ für verschiedene Mischkristalle aus $\text{In}(\text{As}_y \text{P}_{1-y})$. Phosphorgehalt von L nach H und von G nach C abnehmend.

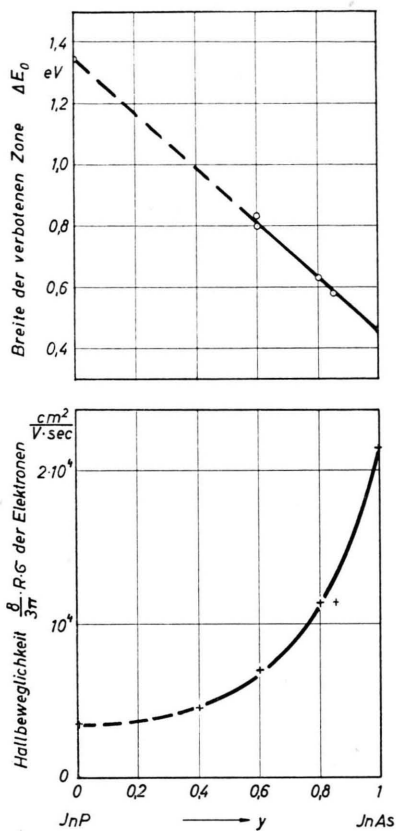


Abb. 9. Breite der verbotenen Zone ΔE_0 und Elektronenbeweglichkeit $\frac{8R\sigma}{3\pi}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung y bei Mischkristallen aus $\text{In}(\text{As}_y\text{P}_{1-y})$.

In Tab. 1 sind außer den Elektronenbeweglichkeiten μ_n die höchsten bei Zimmertemperatur gemessenen Löcherbeweglichkeiten μ_p angegeben (letzte Zeile). Es nimmt also auch μ_p beim Übergang von InAs zu InP unter Erhaltung eines großen Beweglichkeitsverhältnisses ab.

Über das Mischkristallsystem $\text{In}(\text{As}_y\text{P}_{1-y})$ kann man auf Grund der beschriebenen Meßergebnisse folgende Aussagen machen:

1. Zwischen der Zusammensetzung y und ΔE_0 , der Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt, besteht ein linearer Zusammenhang.
2. Das hohe Beweglichkeitsverhältnis bleibt beim Übergang von InAs zu InP erhalten.
3. Die Elektronenbeweglichkeit nimmt monoton von InAs zu InP ab.
4. Die Beweglichkeiten der Elektronen zeigen in InAs und in den Mischkristallen eine gleichartige Temperaturabhängigkeit.
5. Die Löcherbeweglichkeit nimmt vom InAs zu InP hin ab.
6. Die effektiven Massen nehmen monoton vom InAs zum InP hin zu.
7. Die obigen Aussagen lassen auf eine Erhaltung der Bandstruktur beim Übergang von InAs zu InP schließen.

Für die Überlassung der Präparate bin ich Herrn Dr. O. G. FOLBERTH zu großem Dank verpflichtet.

Röntgen-Photo-Effekt in p-n-Sperrschichten von GaAs*

Von H. PFISTER

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen
(Z. Naturforsch. 11 a, 434—439 [1956]; eingegangen am 30. Dezember 1955)

Herrn Professor TRENDLENBURG zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Charakteristik von p-n-Sperrschichten in GaAs wird bei Bestrahlung mit RÖNTGEN-Licht gemessen und die Abhängigkeit der Photo-EMK und des Kurzschlußstromes von der Bestrahlungsstärke und der Temperatur untersucht. Für die Photo-EMK ergibt sich, wie nach der Theorie zu erwarten ist, bei geringer Bestrahlung eine lineare, bei starker Bestrahlung eine logarithmische Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke; ferner nimmt die Photo-EMK linear mit der Temperatur ab. Der Kurzschlußstrom ist proportional zur Bestrahlungsstärke und temperaturunempfindlich. Infolgedessen eignet er sich zur Ermittlung der Dosisleistung von RÖNTGEN-Strahlen.

Durch Dotierung von Halbleiterkristallen mit Fremdatomen, die als Donatoren bzw. Akzeptoren wirken, entstehen überschuleitende (n-leitende) bzw. defektleitende (p-leitende) Kristalle. Liegt innerhalb eines Kristalls ein Übergang von dem einen

Leitungstyp zu dem anderen vor, so stellt sich, da im Gleichgewicht die FERMI-Niveaus im n-leitenden und p-leitenden Bereich dasselbe Potential besitzen

* Auszugsweise vorgetragen auf der Physikertagung Wiesbaden 1955.