

# Zum Tieftemperaturverhalten der magnetischen Widerstandsänderung von Silicium-Einkristallen

Von GÜNTER FINKE und GÜNTER LAUTZ

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig  
(Z. Naturforsch. 11 a, 1011—1015 [1956]; eingegangen am 10. Oktober 1956)

In vollständiger Analogie zu den Messungen von LAUTZ und RUPPEL an reinstem Germanium zeigt auch die magnetische Widerstandsänderung von hochreinen Si-Einkristallen im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffs mit abnehmender Temperatur eine unerwartet starke, nahezu exponentielle Zunahme. Eine genauere Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Meßwerte führt zu der Annahme, daß bei tiefen Temperaturen ebenso wie beim Germanium ein bisher noch nicht eindeutig geklärter Leitungsmechanismus auftritt. Im Zusammenhang mit anderen elektrischen Kenndaten werden Möglichkeiten der theoretischen Deutung der großen  $\Delta\varrho/\varrho_0$ -Werte diskutiert.

Vor einiger Zeit berichteten LAUTZ und RUPPEL<sup>1,2</sup> über Messungen der relativen magnetischen Widerstandsänderung  $\Delta\varrho/\varrho_0$  an sehr reinen Ge-Einkristallen bei Temperaturen bis zu 10°K und magnetischen Feldern bis zu 24 000 Gauß. Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen ist eine unerwartet starke Zunahme der  $\Delta\varrho/\varrho_0$ -Werte unterhalb 77°K zu tieferen Temperaturen hin. Der absolute Betrag der Meßwerte ist so groß, daß die Experimente mit Hilfe der bekannten Theorien von APPEL<sup>3</sup>, JOHNSON und WHITESELL<sup>4</sup> oder ABELES und MEIBOOM<sup>5</sup>, HERRING und VOGT<sup>6</sup> nicht gedeutet werden können<sup>1,2</sup>. In der Zwischenzeit sind von SCHULTZ<sup>7</sup> umfangreiche Messungen der longitudinalen und transversalen Widerstandsänderung mit kristallographisch definierten Strom- und Magnetfeldrichtungen am Ge bei tiefen Temperaturen ausgeführt worden. Auch hier sind sehr große  $\Delta\varrho/\varrho_0$ -Werte erkennbar. Wesentlich für das Auftreten dieses Tieftemperatureffektes ist die hohe Reinheit der Proben. Es scheint erforderlich zu sein, daß die Wechselwirkung der Ladungsträger noch nicht ausschließlich mit den ionisierten Störatomen stattfindet. Stärker gedopte Proben, bei denen reine Störstellenstreuung vorliegt, zeigen nach HUNG und GLIESSMAN<sup>8</sup> bzw. FRITZSCHE und LARK-HOROVITZ<sup>9</sup> Störbandleitung und damit ursächlich

verknüpft kleine magnetische Widerstandsänderungen.

Durch die nachfolgend beschriebenen Versuche an sehr reinen Si-Einkristallen wird gezeigt, daß die Tieftemperaturzunahme der  $\Delta\varrho/\varrho_0$ -Werte auch beim Si auftritt und somit nicht allein eine spezifische Eigenschaft der Ge-Kristalle ist. Diese Experimente geben zu der Vermutung Anlaß, daß auch bei anderen Halbleitern wesentlich höhere Widerstandsänderungen erzielbar sein sollten, als nach der Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigender Reinheit und abnehmender Temperatur zu erwarten ist.

Als Ausgangssubstanz diente uns ein p-Si-Einkristall mit einem spezifischen Zimmertemperaturwiderstand von 90 Ohm · cm und einer mittleren Lebensdauer von 0,3 msec für die Minderheitsladungsträger\*. Die untersuchten Probestäbchen von 3 × 3 × 20 mm<sup>3</sup> wurden aus einem größeren Kristallstück in verschiedener kristallographischer Orientierung herausgeschnitten. Die Kontaktierung für die elektrischen Messungen erfolgte nach TANENBAUM, VALDES, BUEHLER und HANNAY<sup>10</sup> durch definiertes Einlegieren von Al. Zu diesem Zweck wurden feine Al-Drähte von 0,3 mm Durchmesser bei 600° C im Hochvakuum oder in einer Heliumatmosphäre an den Kristall gedrückt. Dabei bildete sich an den

<sup>1</sup> G. LAUTZ u. W. RUPPEL, Z. Naturforsch. **10 a**, 521 [1955].

<sup>2</sup> W. RUPPEL, Dissertation Braunschweig 1955.

<sup>3</sup> J. APPEL, Z. Naturforsch. **9 a**, 167 [1955].

<sup>4</sup> V. A. JOHNSON u. W. S. WHITESELL, Phys. Rev. **89**, 941 [1953].

<sup>5</sup> B. ABELES u. S. MEIBOOM, Phys. Rev. **95**, 31 [1954].

<sup>6</sup> C. HERRING u. E. VOGT, Phys. Rev. **101**, 944 [1956].

<sup>7</sup> H. SCHULTZ, Vortrag auf dem Internationalen Kolloquium über Halbleiter und Phosphore, Garmisch-Partenkirchen 1956.

<sup>8</sup> C. S. HUNG u. J. R. GLIESSMAN, Phys. Rev. **96**, 1226 [1954].

<sup>9</sup> H. FRITZSCHE u. K. LARK-HOROVITZ, Physica **20**, 834 [1954].

\* Für die freundliche Überlassung dieses Kristalles sind wir Herrn Dr. V. H. FRAENCKEL, General Electric, Schenectady (USA), zu großem Dank verpflichtet.

<sup>10</sup> M. TANENBAUM, L. B. VALDES, E. BUEHLER u. N. B. HANNAY, J. Appl. Phys. **26**, 686 [1955].



Kontaktstellen ein Al-Si-Eutektikum (Schmelzpunkt  $577^{\circ}\text{C}$ ) aus, dessen Grenzflächen zum Si hin stets sperrsichtfrei bleiben. Diese Al-Kontakte konnten mit Hilfe von Ultraschall mit Kupferverbindungen verlötet werden.

Zur Erzeugung der tiefen Temperaturen diente ein Metallthermostat, der besonders im Hinblick auf die Konstanz von Zwischentemperaturen innerhalb  $20^{\circ}\text{K}$  und  $100^{\circ}\text{K}$  durchkonstruiert war. Prinzipiell wurde der Aufbau des von RUPPEL<sup>2</sup> benutzten Kryostaten beibehalten, doch standen die Proben im Innenteil des Gefäßes im thermischen Kontakt mit einer Heizwicklung und einem äußeren Wasserstoffbad. Durch geeignete Regulierung der Heizleistung konnten Fixtemperaturen auf  $\pm 0,1^{\circ}$  eingestellt werden. Zur Temperaturbestimmung war die Probe von einem geeichten Bleithermometer umgeben.

Um das allgemeine elektrische Verhalten der vorliegenden Si-Kristalle beurteilen zu können, wurden

die elektrische Leitfähigkeit und der HALL-Effekt bis zu Temperaturen von  $20^{\circ}\text{K}$  gemessen und die HALL-Beweglichkeit aus diesen Werten errechnet. Während bei höheren Temperaturen die elektrischen Widerstände mit einem DIESSELHORST-Kompensator bestimmt werden konnten, mußten bei tiefen Temperaturen wegen des großen Widerstandsanstieges (bis über  $1000\text{ M}\Omega$ ) elektrostatische Meßgeräte benutzt werden. Mit Hilfe von zwei gleichen WULFF-schen Einfadenelektrometern erfolgte die Leitwertmessung durch Vergleich der Spannungsabfälle an der Probe und an einem zuvor geeichten Höchstohmwidderstand. Abb. 1 zeigt die Leitfähigkeits-Temperatur-Kurve, die bis zu  $20^{\circ}\text{K}$  herunter nur eine einzige Störstellenaktivierungsenergie von  $0,045\text{ eV}$  erkennen läßt. Dieser Wert steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Messungen von MORIN und MAITA<sup>11</sup> an mit B gedopten Si-Kristallen. In der Abb. 2 ist die HALL-Konstante als Funktion der

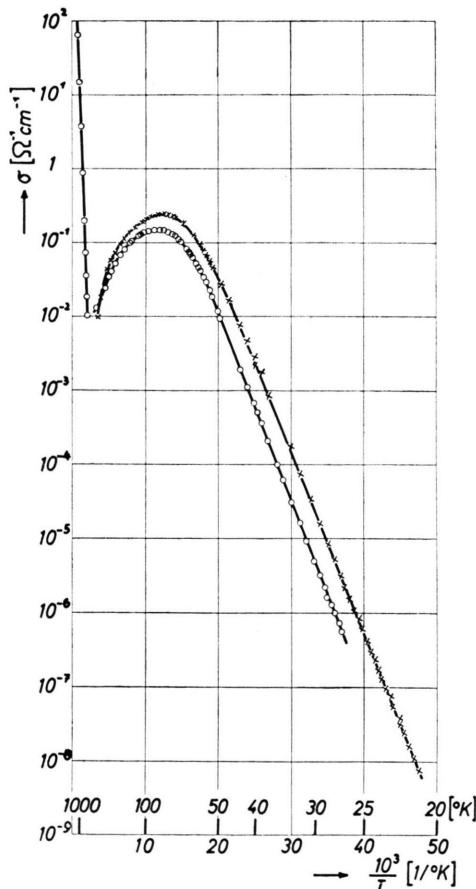


Abb. 1. Leitfähigkeits-Temperatur-Abhängigkeit von p-Si-Einkristallen zwischen  $20^{\circ}\text{K}$  und  $1250^{\circ}\text{K}$ . ○ Si 1: Stabachse  $\perp$  (111); × Si 2: Stabachse  $\parallel$  (111).

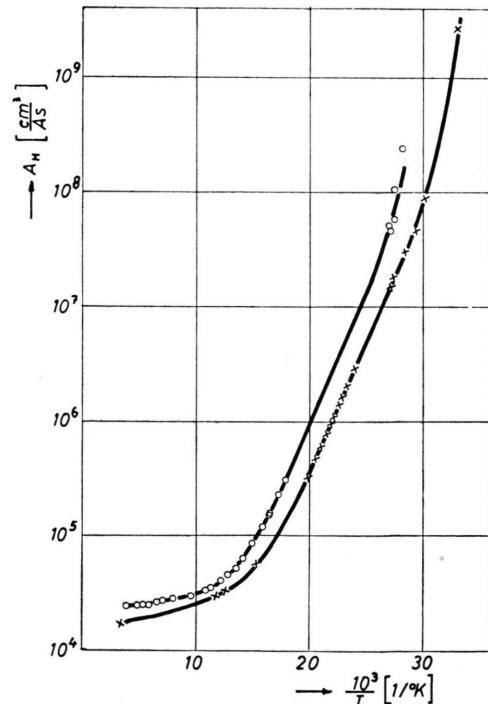


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der HALL-Konstanten von p-Si zwischen  $30^{\circ}\text{K}$  und Zimmertemperatur. ○ Si 1, × Si 2.

reziproken Temperatur logarithmisch dargestellt. Die in der Abb. 3 aufgetragene HALL-Beweglichkeit ( $A_H \sigma$ ) zeigt, daß in den beiden Proben bis  $50^{\circ}\text{K}$  die Defektelektronen noch vorwiegend an den ther-

<sup>11</sup> F. J. MORIN u. J. P. MAITA, Phys. Rev. **96**, 28 [1954].

mischen Gitterschwingungen gestreut werden und die Störstellenstreuung sich erst bei noch tieferen Temperaturen durchsetzt. Die maximalen Beweglichkeiten erreichen mit  $12\ 000\ \text{cm}^2/\text{Vs}$  zwar einen für p-Si relativ hohen Betrag, doch liegen sie um mehr als eine Zehnerpotenz unter den Werten, die an reinen Ge-Proben bis zu  $10^\circ\text{K}$  von LAUTZ und RUPPEL<sup>1,2</sup> beobachtet worden sind.

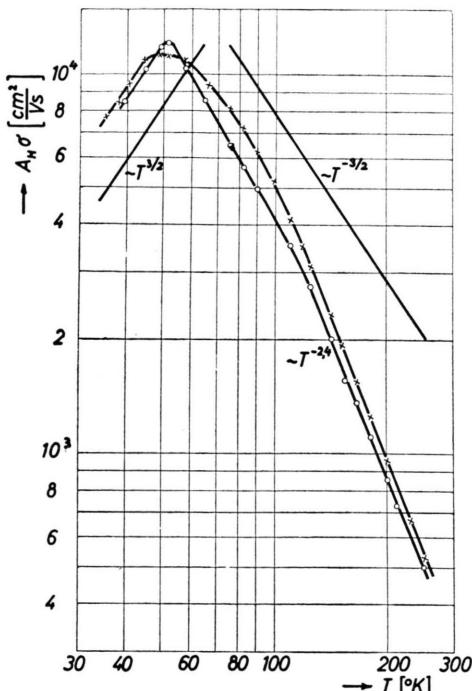


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der HALL-Beweglichkeit der Defektelektronen in p-Si zwischen  $30^\circ\text{K}$  und  $250^\circ\text{K}$ .  
 ○ Si 1, × Si 2.

Die Auswertung der Beweglichkeitskurven im Störstellenstreuungsgebiet nach der von BROOKS und HERRING<sup>12</sup> verbesserten CONWELL-WEISSKOPF-Formel und die Ermittlung der Defektelektronendichte im Bereich der vollständigen Störstellenionisation ergeben für den Kristall Si 2 eine Akzeptorkonzentration von  $5,2 \cdot 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$  und eine Donatorkonzentration von  $2,0 \cdot 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$ . Da z. B. bei  $34^\circ\text{K}$  nach den HALL-Effektmessungen nur noch  $1,3 \cdot 10^{11}\ \text{cm}^{-3}$  freie Ladungsträger vorhanden sind, enthält der Kristall bei dieser Temperatur bereits  $1,2 \cdot 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$  neutrale Akzeptoren. Dabei ist für die scheinbare Masse der Mittelwert von  $0,39\ m_0$  benutzt worden<sup>13</sup>.

<sup>12</sup> Diskutiert in E. M. CONWELL u. P. P. DEBYE, Phys. Rev. **93**, 693 [1954].

<sup>13</sup> R. N. DEXTER u. B. LAX, Phys. Rev. **96**, 223 [1954].

Diese Vereinfachung ist für die Abschätzung der Probenreinheit sicherlich zulässig und findet zudem in der guten Übereinstimmung der Beweglichkeitskurven für zwei verschiedene Kristallorientierungen eine gewisse Rechtfertigung.

In Abb. 4 ist die Feldstärkeabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung für verschiedene konstant gehaltene Temperaturen aufgetragen. Bei

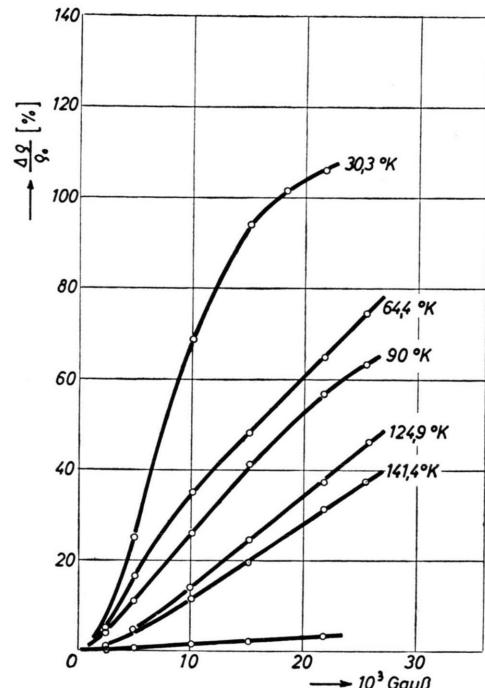


Abb. 4. Magnetische Widerstandsänderung von p-Si 1 bei tiefen Temperaturen in Abhängigkeit vom magnetischen Querfeld.

$30,3^\circ\text{K}$  ist eine Sättigungstendenz bemerkbar, im Bereich höherer Temperaturen besteht im wesentlichen eine lineare Abhängigkeit der  $\Delta\varrho/\varrho_0$ -Werte von der transversalen Magnetfeldstärke  $H$ . Abb. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Widerstandsänderung für zwei verschiedene Feldstärken. Wie bei den früheren Messungen am Ge ist erkenntlich, daß man die Kurven als eine Überlagerung eines „normalen“ Effektes und eines typischen Tieftemperatureffektes auffassen kann. Dabei soll unter der „normalen“ magnetischen Widerstandsänderung derjenige Anteil verstanden werden, der mit Hilfe einer der bekannten Theorien<sup>3-7</sup> zu erfassen ist. Der für diesen Anteil erwartete Abfall der  $\Delta\varrho/\varrho_0$ -Werte zu tiefen Temperaturen hin wird durch den Tieftemperatureffekt überkompensiert. Die Zunahme der

Widerstandsänderung unterhalb  $33^\circ\text{K}$  ist so groß, daß das Verhältnis  $\varrho_H/\varrho_0$  durch die exp-Funktion  $A \exp(B/T)$  approximiert werden kann. So zeigt die Abb. 6 die experimentell ermittelten Werte im Tief-temperaturgebiet für Si 2 und für zwei n-Ge-Kristalle 5 n und 13 n, von denen die Werte für 5 n der Arbeit von LAUTZ und RUPPEL<sup>1</sup> entnommen sind.

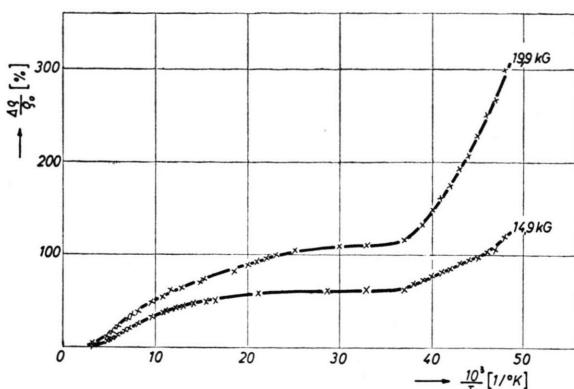


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung von p-Si 2 zwischen  $20^\circ\text{K}$  und Zimmertemperatur.

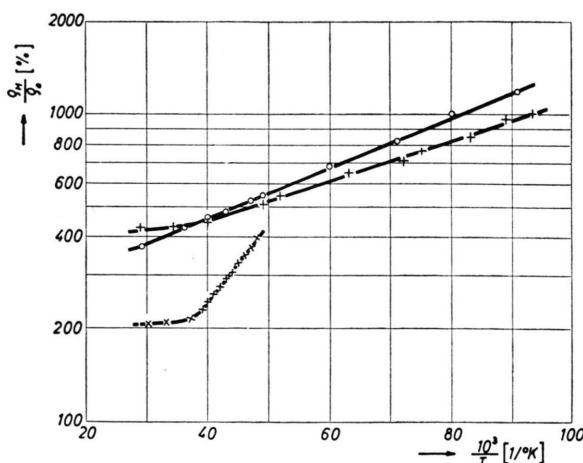


Abb. 6. Logarithmische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung von Si- und Ge-Einkristallen zwischen  $10^\circ\text{K}$  und  $50^\circ\text{K}$ .

$\times$  p-Si 2 ( $\varrho_{293} = 90 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ),  $\circ$  n-Ge 5 ( $\varrho_{293} = 25 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ),  $+$  n-Ge 13 ( $\varrho_{293} = 30 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ). Magn. Feldstärken: 20 000 Gauß für p-Si 2, 21 000 Gauß für n-Ge 5, 21 900 Gauß für n-Ge 13.

Wir müssen aber einschränkend bemerken, daß an anderen, allerdings weniger reinen Ge-Proben die Messungen nicht unbedingt quantitativ mit einer

exponentiellen Abhängigkeit von  $1/T$  übereinstimmen. Inwieweit hierbei Unterschiede des Reinheitsgrades und z. B. auch Abweichungen der kristallographischen Orientierung einen Einfluß ausüben, kann erst aus weiteren Messungen erschlossen werden.

Die theoretische Deutung der vorliegenden Ergebnisse ist zur Zeit quantitativ noch nicht möglich. Die experimentell gefundene Abhängigkeit der  $\varrho_H/\varrho_0$ -Werte von der reziproken Temperatur legt den Schluß nahe, daß die Ladungsträgerkonzentration durch eine Änderung der Energiebandstruktur im Magnetfeld vermindert wird. Derartige Effekte sind bezüglich des Bandabstandes in jüngster Zeit optisch nachgewiesen worden. So finden BURSTEIN, PICUS, GEBBIE und BLATT<sup>14</sup> eine in starken Feldern zu  $H$  proportionale Verschiebung der ultraroten Absorptionskante von InSb. Es ist denkbar, daß diese Änderung der Lage der Bandkanten auch die Störstellenaktivierungsenergie modifiziert. Dabei muß dieser magnetooptische Effekt zwangsläufig aber auch eine entsprechende Feldstärkenabhängigkeit der HALL-Konstanten bedingen. Bei den beschriebenen Untersuchungen ist ein solcher Effekt weder beim Si noch beim Ge in der erforderlichen Größenordnung beobachtet worden. Außerdem liegt die Steigung der  $\ln(\varrho_H/\varrho_0) - 1/T$ -Geraden der Abb. 6 um etwa eine Größenordnung über den für Si bzw. Ge zu erwartenden Werten. Damit ist diese Erklärung der Widerstandsänderung nicht haltbar. Vielmehr müssen wir nach einem Leitungsmechanismus suchen, bei dem die Ladungsträgerkonzentration wenigstens in erster Näherung durch ein magnetisches Feld nicht geändert wird.

Von LAUTZ und RUPPEL<sup>1</sup> wurde in der Arbeit über Ge-Kristalle die Quantisierung der Elektronenbahnen im Magnetfeld zur Deutung der großen  $\Delta\varrho/\varrho_0$ -Werte zur Diskussion gestellt. Nach einer genaueren Rechnung von APPEL<sup>15</sup> scheint zumindest eine quantitative Interpretation unserer Experimente damit nicht möglich zu sein. Allerdings gelten die APPEL'schen Betrachtungen nur für die longitudinale Orientierung von Strom und Magnetfeld. Eine Theorie des Transversaleffektes scheitert bisher an den unüberwindlichen mathematischen Schwierigkeiten.

Bei diesem Sachverhalt bleibt zunächst nur der Ausweg, die Beobachtungen mit den Streuprozessen

<sup>14</sup> E. BURSTEIN, G. S. PICUS, H. A. GEBBIE u. F. BLATT, Phys. Rev. **103**, 826 [1956].

<sup>15</sup> J. APPEL, Vortrag auf dem Internationalen Kolloquium über Halbleiter und Phosphore, Garmisch-Partenkirchen 1956.

der Ladungsträger zu koppeln<sup>7</sup>. Dann sollten sich aber die Einzelproben entsprechend ihrer Gesamtstörstellenkonzentration noch hinsichtlich des Tieftemperatureffektes der magnetischen Widerstandsänderung quantitativ unterscheiden. Dieser Zusammenhang kann z. B. beim Ge nicht eindeutig aufgefunden werden<sup>2, 16</sup>.

<sup>16</sup> Unveröffentlichte Messungen von G. FINKE.

Abschließend danken wir Herrn Prof. Dr. E. JUSTI für die Möglichkeit zur experimentellen Durchführung dieser Arbeit in seinem Institut für technische Physik. Den Herren Dr. W. RUPPEL (RCA) und Dr. J. APPEL (Osram) sind wir für zahlreiche anregende Diskussionen sehr dankbar. Die Deutsche Forschungsgesellschaft hat die Versuche durch Leihgaben und Sachbeihilfen im Rahmen ihres Schwerpunktprogrammes „Festkörperphysik“ in großzügiger Weise unterstützt, wofür wir an dieser Stelle verbindlichst danken möchten.

## Zum Halbleiterverhalten von Galliumtellurid ( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ )

Von GÜNTER HARBEKE und GÜNTER LAUTZ

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig  
(Z. Naturforsch. 11 a, 1015—1017 [1956]; eingegangen am 4. Oktober 1956)

Aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Ultrarotabsorption ergibt sich eindeutig, daß die binäre Verbindung  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  Halbleitereigenschaften hat. Die Aktivierungsenergie der Eigenleitung beträgt nach den elektrischen Untersuchungen 1,55 eV, während die optischen Durchlässigkeitsmessungen nur auf einen Wert von 1,22 eV schließen lassen. Die Meßresultate werden im Zusammenhang mit der Gitterstruktur des  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  diskutiert.

Innerhalb einer größeren Versuchsreihe über den Leitungscharakter der Metalltelluride wurden auch die elektrischen und optischen Eigenschaften des  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  ermittelt. In ihrer Kristallstruktur lässt diese Substanz eine enge Verwandtschaft zum  $\text{In}_2\text{Te}_3$  erkennen. Nach HAHN und KLINGLER<sup>1</sup> bilden die Ga- und Te-Atome ein Zinkblendegitter, bei dem ein Drittel aller Ga-Plätze unbesetzt bleibt. Die Lücken verteilen sich statistisch auf den gesamten Kristall. Die Gitterkonstante beträgt 5,87 Å. Während aber z. B. bei den Telluriden der einwertigen Metalle Cu, Ag und Au in einzelnen Phasen die leichte Verschiebbarkeit der Kationen und die hohe Zahl der Gitterlücken eine quasimetallische Elektronenleitung bedingen, ist nach den Messungen von APPEL<sup>2</sup> und LAUTZ<sup>3</sup> am  $\text{In}_2\text{Te}_3$  für dreiwertige Metalltelluride trotz der Lückenbildung eine Bindungsverfestigung und damit ein Halbleiterverhalten zu erwarten. Diese qualitative Vermutung wird durch die nachfolgend beschriebenen Versuche über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und die Ermittlung der ultraroten Absorptionskante quantitativ bestätigt.

Die untersuchten Proben wurden durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen in hochevakuierten, abgeschmolzenen Quarzrohren hergestellt und nach dem Schmelzvorgang 3 Stunden

bei 600° C getempert. Als Ausgangssubstanzen dienten spektralreines Gallium und spektralreines Tellur von Johnson, Matthey & Co. Nur die Probe 1 wurde aus Materialien von technischer Reinheit hergestellt. Um die Bildung möglichst großer einkristalliner Bereiche zu begünstigen, wurde die Probe 5 aus der Schmelzzone des Ofens mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min durch ein Temperaturgefälle von etwa 200°/cm in einen kühlwasserdurchflossenen hohlzylindrischen Ofeneinsatz abgesenkt. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte dann in bekannter Weise mit einem DIESSELHORST-Kompensator durch Vergleich der Spannungsabfälle an der Probe und an einem Normalwiderstand.

Abb. 1 zeigt die Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven von 4 Proben. Gemeinsam ist allen Kurven der exponentielle Verlauf, der das  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  als Halbleiter ausweist. Die Auswertung ergibt für die Aktivierungsenergie  $\Delta E = 1,2$  eV, 1,52 eV, 1,56 eV bzw. 1,58 eV für die Proben 1, 2, 4 bzw. 5. Die Abweichung der Probe 1 von dem Mittelwert 1,55 eV der übrigen Proben dürfte auf den Einfluß von Verunreinigungen in den Ausgangssubstanzen zurückzuführen sein. So könnte man z. B. auch die Krümmung der Kurve bei hohen Temperaturen durch Entartungserscheinungen infolge hoher Elektronenkonzentrationen oder durch zusätzliche Streuprozesse

<sup>1</sup> H. HAHN u. W. KLINGLER, Z. anorg. allg. Chem. 259, 135 [1949].

<sup>2</sup> J. APPEL, Z. Naturforsch. 9 a, 265 [1954].

<sup>3</sup> J. APPEL u. G. LAUTZ, Physica 20, 1110 [1954].