

der Ladungsträger zu koppeln⁷. Dann sollten sich aber die Einzelproben entsprechend ihrer Gesamtstörstellenkonzentration noch hinsichtlich des Temperatureffektes der magnetischen Widerstandsänderung quantitativ unterscheiden. Dieser Zusammenhang kann z. B. beim Ge nicht eindeutig aufgefunden werden^{2, 16}.

¹⁶ 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 Forschungsgemeinschaft 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 (Ga_2Te_3)

Von GÜNTER HARBEKE und GÜNTER LAUTZ

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig
(Z. Naturforschg. 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 Ga_2Te_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 Ga_2Te_3 diskutiert.

Innerhalb einer größeren Versuchsreihe über den Leitungscharakter der Metalltelluride wurden auch die elektrischen und optischen Eigenschaften des Ga_2Te_3 ermittelt. In ihrer Kristallstruktur läßt diese Substanz eine enge Verwandtschaft zum In_2Te_3 erkennen. Nach HAHN und KLINGLER¹ 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 APPEL² und LAUTZ³ am In_2Te_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 hoch-evakuierten, 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 DIESELHORST-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 Ga_2Te_3 als Halbleiter ausweist. Die Auswertung ergibt für die Aktivierungsenergie $\Delta E = 1,2 \text{ eV}$, $1,52 \text{ eV}$, $1,56 \text{ eV}$ bzw. $1,58 \text{ eV}$ 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

¹ H. HAHN u. W. KLINGLER, Z. anorg. allg. Chem. **259**, 135 [1949].

² J. APPEL, Z. Naturforschg. **9 a**, 265 [1954].

³ J. APPEL u. G. LAUTZ, Physica **20**, 1110 [1954].



als Folge dieser Verunreinigungen deuten. Mit Ausnahme der Probe 1 liegen die Leitfähigkeitskurven in ihrem exponentiellen Teil so dicht beieinander, daß man den geradlinigen Anstieg im $\log \sigma - 1/T$ -Diagramm als Aktivierungsenergie der Eigenleitung interpretieren möchte. Individuelle Eigenheiten der

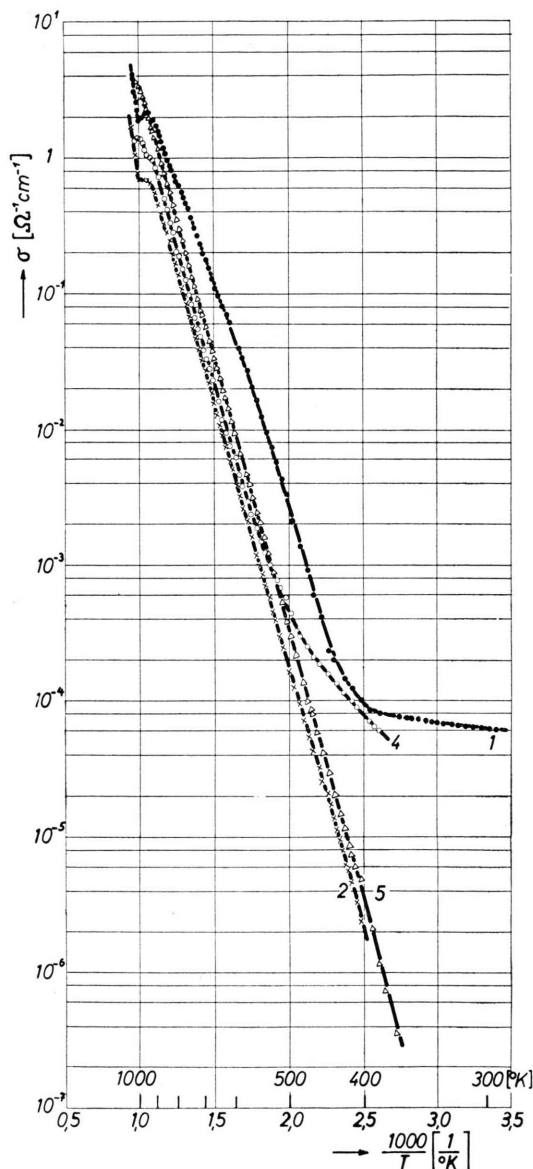


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Ga_2Te_3 zwischen 20°C und 790°C .

⁴ J. APPEL, Dissertation Braunschweig 1955.

⁵ H. MIYASAWA u. S. SUGAIKE, J. Phys. Soc. Japan **9**, 648 [1954].

⁶ H. WELKER, Ergebn. exakt. Naturw. **29**, 275 [1956].

Einzelproben machen sich erst bei tieferen Temperaturen bemerkbar.

Oberhalb 670°C zeigen die Eigenleitungsgeraden 1, 2 und 4 eine Anomalie. Nach einem verschieden stark ausgeprägten Leitfähigkeitsabfall steigt σ zu höheren Temperaturen hin sehr viel stärker an, als der Eigenleitungsaktivierung entspricht. Dieser Effekt kann als eine Phasenumwandlung in das Wurtzitgitter gedeutet werden. Eine ähnliche Erscheinung ist schon von APPEL und LAUTZ³ am In_2Te_3 und vor allem auch am CdTe beobachtet worden. Sie wird von APPEL⁴ im Anschluß an Messungen von MIYASAWA und SUGAIKE⁵ als eine derartige Phasenumwandlung diskutiert. Zudem ist von vielen Chalkogeniden bekannt, daß sie in beiden Strukturen auftreten, wobei immer die Hochtemperaturmodifikation das dann energetisch günstigere Wurtzitgitter hat. So ist z. B. auch an dem zum Ga_2Te_3 isomorphen Ga_2S_3 diese Umwandlung bei 550° bis 600°C röntgenographisch gefunden worden. Gleichzeitig zeigt sich bei dieser Substanz eine starke Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Kristallitgröße¹. Dieser Zusammenhang könnte eine Erklärung dafür geben, daß HAHN und KLINGLER die Umwandlung am Ga_2Te_3 nicht nachgewiesen haben und daß der Übergang bei der Probe 5 nicht auftritt. Gerade bei dieser Probe sind nach der Art der Herstellung besonders große einkristalline Bereiche vorhanden.

Die magnetische Widerstandsänderung des Ga_2Te_3 ist im gesamten Temperaturbereich kleiner als 10^{-4} . Dieses Ergebnis ist schon von WELKER⁶ vermutet worden, der den statistisch verteilten Leerstellen in den A_2B_3 -Verbindungen einen anderen Ladungszustand zuschreibt als den besetzten Plätzen und daraus eine starke Streuung der Elektronen und extrem kleine Elektronenbeweglichkeiten folgert. Aus HALL-Effektmessungen im Eigenleitungsgebiet ergibt sich ferner, daß die Beweglichkeiten der Elektronen und Defektelektronen annähernd gleich sein müssen.

Die Versuchsanordnung zur Messung der optischen Durchlässigkeit bestand aus einem LEISS-Doppelmonochromator mit Steinsalzprismen, einem NERNST-Brenner als Strahlungsquelle und einem GOLAY-Detektor als Strahlungsempfänger, dessen Ausgangsspannung hinreichend verstärkt werden konnte. Die Meßproben wurden nach den beschriebenen Methoden hergestellt, teilweise auch aus den gleichen Schmelzkörpern herausgeschnitten wie die

Proben für die elektrischen Messungen und mit Hilfe eigens dazu angefertigter Lehren nacheinander auf Dicken von 2 mm, 1 mm, 0,5 mm und 0,3 mm sorgfältig planparallel geschliffen und poliert. Bei jeder Dicke wurde aus den Strahlungsintensitäten mit bzw. ohne Probe im Strahlengang die Durchlässigkeit $D = i_d/i_0$ bestimmt. Die Absorptionskonstante K war dann aus dem quantitativen Zusammenhang mit der Durchlässigkeit D , der Kristalldicke d und dem Reflexionsvermögen R berechenbar⁷.

In Abb. 2 ist der Verlauf von K als Funktion der Wellenlänge im Spektralbereich von $3\ \mu$ bis zur langwelligen Grenze der Durchlässigkeit aufgetragen. Die Anwendung der Theorie der indirekten

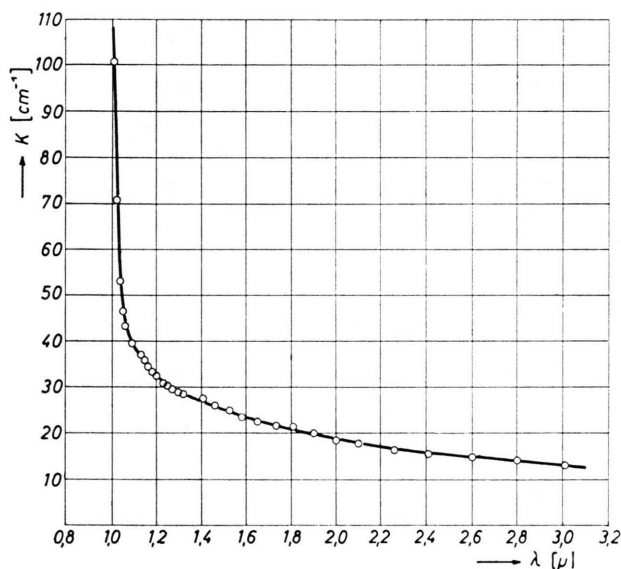


Abb. 2. Wellenlängenabhängigkeit der Absorptionskonstanten von Ga_2Te_3 .

Übergänge von MACFARLANE und ROBERTS⁸ auf die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse erlaubt noch keine Deutung der Experimente im Hinblick auf die Bandstruktur. Aus diesem Grunde können noch keine Aussagen über die Art des Überganges zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband bei optischer Anregung gemacht werden. Zur Bestimmung der Breite der verbotenen Zone ist daher eine nicht willkürfreie Annahme zusätzlich erforderlich. Wählt man zur ΔE -Berechnung diejenige Stelle im Absorptionsspektrum aus, bei der nach Abzug der Zusatz-

absorption K_0 im langwelligen Teil $K - K_0 = 100\ \text{cm}^{-1}$ ist, ergibt sich $\Delta E = 1,22\ \text{eV}$. Wie aus der Abb. 2 klar ersichtlich ist, wird man auch dann keinen wesentlich anderen Wert erhalten, wenn die Festsetzung des Bandabstandes bei $K - K_0 = 20\ \text{cm}^{-1}$ erfolgen würde.

Im Verlauf unserer Untersuchungen erhielten wir von einer Arbeit von GORYONOVA, GRIGOREVA, KONOVALENKO und RYVKIN⁹ über Photoleitungsmessungen am Ga_2Te_3 Kenntnis. Die Autoren ermitteln für das Ga_2Te_3 einen Bandabstand von 1,08 bis 1,11 eV. Doch ist zu beachten, daß sie das ΔE an der Abszisse in der Photoleitungscharakteristik bestimmen, bei der die Empfindlichkeit auf ein Zehntel des Maximalwertes abgesunken ist. Bei einer Auswertung der Photoleitungskurven nach der gebräuchlichen Methode von Moss¹⁰, bei der das ΔE dem halben Maximalwert zugeordnet wird, erhält man aus der russischen Arbeit $\Delta E = 1,20\ \text{eV}$, $1,23\ \text{eV}$, $1,26\ \text{eV}$, im Mittel $1,23\ \text{eV}$, in ausgezeichnetener Übereinstimmung mit dem Ergebnis unserer optischen Messungen.

Offen bleibt dagegen zur Zeit noch, ob die Ursache für den Unterschied zwischen den Ergebnissen der elektrischen Messungen, die ΔE bei $0^\circ\ \text{K}$ liefern, und den optischen Messungen, die ΔE bei der Meßtemperatur liefern, allein in der Temperaturabhängigkeit des Bandabstandes zu suchen ist. Diese im allgemeinen übliche Deutung bedarf im vorliegenden Fall des Ga_2Te_3 eines experimentellen Nachweises, da die Diskrepanz zwischen den optischen und elektrischen Aktivierungsenergien sehr hoch ausfällt und somit eine extreme Temperaturabhängigkeit bedingen müßte. Allerdings würde die große Zahl der statistisch verteilten Gitterlücken und die damit erzeugte Unordnung sehr hohe Werte verstehen lassen. Zur Klärung dieser Frage sollen zunächst optische Absorptionsmessungen bei höheren und tieferen Temperaturen ausgeführt werden, wobei zur genauen Bestimmung des Frequenzganges der Absorption die Reflexions- und Streuverluste mitzumessen sind.

Für die Möglichkeit der experimentellen Durchführung dieser Untersuchungen danken wir Herrn Prof. Dr. E. JUSTI. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Gewährung von Sachbeihilfen im Rahmen des Schwerpunktprogramms und für ein Stipendium an den einen von uns (G. H.) zu größtem Dank verpflichtet.

⁷ Z. B. F. OSWALD u. R. SCHADE, Z. Naturforschg. **9a**, 611 [1954].

⁸ G. G. MACFARLANE u. V. ROBERTS, Phys. Rev. **97**, 1714 [1955].

⁹ N. A. GORYONOVA, V. S. GRIGOREVA, B. M. KONOVALENKO u. S. M. RYVKIN, Zh. Techn. Fiz. **25**, 1675 [1955].

¹⁰ T. S. MOSS, Photoconductivity in the Elements, Butterworth Sci. Publ., London 1952.