

Herstellung und einige Eigenschaften von Indiumsulfid-Einkristallen

Von G. SYRBE* und CH. KLEINT

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig
(Z. Naturforsch. 14 a, 754 [1959]; eingegangen am 29. Juni 1959)

Durch Umsublimation von Indiumsulfid bei Temperaturen von 1000 bis 1050 °C wurden In_2S_3 -Einkristalle hergestellt. Die Substanz befand sich in einem Schiffchen in der heißen Zone eines Pyrolanrohres, das von Schwefelwasserstoff oder Argon durchströmt wurde.

Die nadelförmigen, meist regelmäßig ausgebildeten Kristalle wachsen einzeln oder in Büscheln. Die Länge beträgt mehrere Millimeter. Der Querschnitt hat die Form eines Parallelogramms, dessen Abmessungen zwi-

schen 5 und 30 μ liegen. Die Kristalle sind durchsichtig und dunkelrot gefärbt.

Die Kontaktierung erfolgte durch Aufschmelzen von Indiumstreifen. Die so präparierten Kristalle ergeben im allgemeinen eine Ohmsche Strom-Spannungs-Charakteristik über mehrere Zehnerpotenzen hinweg. Die Leitfähigkeit ist recht groß und liegt bei Zimmertemperatur meist zwischen 1 und 100 $(\Omega \text{ cm})^{-1}$. Bei vielen Kristallen ist eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch Licht-einstrahlung bemerkbar, jedoch in wesentlich schwächerem Maße als beispielsweise bei CdS.

Über weiterführende Messungen wird der eine von uns (K.) später berichten.

* Jetzt: Physikalisch-Technisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Zur Bestimmung von Dotierungsgradienten aus Photo-EMK und Photoleitfähigkeit in Halbleitern

Von M. ZERBST und G. WINSTEL

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG
(Z. Naturforsch. 14 a, 754—755 [1959]; eingegangen am 17. Juli 1959)

Mit den üblichen Methoden der Leitfähigkeitsmessung (Potentialmessung, Vierspitzenmethode¹, Hochfrequenzmessung²) lassen sich Dotierungsunterschiede in einem Halbleiter nur über größere Probenabschnitte in einfacher Weise messen. Hierbei wird die örtlich variierende Trägerdichte ermittelt, die sich entsprechend dem Verlauf der Dotierung einstellt. Der Gradient der Trägerdichte bestimmt bei dieser Gleichgewichtseinstellung die durch Diffusion der Ladungsträger ausgebildeten örtlichen elektrischen Felder. Diese inneren Felder und damit die Dichtegradienten können nicht direkt gemessen werden. Erzeugt man aber durch eine Belichtung zusätzliche Elektron-Loch-Paare³, so werden sie im inneren Feld auseinandergetrieben und bewirken eine dem Feld proportionale Potentialänderung, die als Photo-EMK gemessen werden kann.

Ein Maß für den Gradienten der Trägerdichte ist daher die entstandene Photo-EMK U_{12} ; diese hängt allerdings bei einem p-Typ-Halbleiter⁴ noch von der Trägerdichte p_0 und der zusätzlich erzeugten Ladungsträgerdichte Δp ab:

$$U_{12} = - \frac{kT}{e} (b+1) \int_{x_1}^{x_2} \frac{\Delta p}{p_0^2} \text{grad } p_0 \, dx; \quad (1)$$

(k Boltzmann-Konstante; e Elementarladung; b Verhältnis der Beweglichkeiten von Überschuß- und Defektelek-

tronen; T absolute Temperatur; x_1, x_2 Grenzen des belichteten Bereiches).

Da insbesondere Δp nicht bekannt ist, kann aus der Photo-EMK allein der Dichtegradient nicht ermittelt werden.

Eine Belichtung führt jedoch außerdem zu einer Photoleitfähigkeit, die in gleicher Weise von p_0 und Δp abhängt. Und zwar ergibt sich für die Widerstandsänderung ΔR einer Probe mit einem Widerstand R

$$\Delta R = - \frac{b+1}{q e \mu_p} \int_{x_1}^{x_2} \frac{\Delta p}{p_0^2} \, dx \quad (2)$$

(q Querschnitt der Halbleiterprobe; μ_p Beweglichkeit der Defektelektronen).

Für den integralen Mittelwert des Dichtegradienten

$$\overline{\text{grad } p_0} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\Delta p}{p_0^2} \text{grad } p_0 \, dx \bigg/ \int_{x_1}^{x_2} \frac{\Delta p}{p_0^2} \, dx \quad (3)$$

erhält man nach Elimination von p_0 und Δp mittels Gl. (1) und (2) die Beziehung

$$\overline{\text{grad } p_0} = \frac{1}{e D_p} \frac{U_{12}}{q \Delta R} \quad (4)$$

($D_p = \frac{kT}{e} \mu_p$ Diffusionskonstante der Defektelektronen), in der neben bekannten physikalischen Größen nur noch Meßwerte vorkommen. Durch geeignete Wahl der Breite des Belichtungsbereiches $x_1 \dots x_2$ läßt sich nun stets erreichen, daß in ausreichender Näherung gilt

$$\overline{\text{grad } p_0} = \text{grad } p_0. \quad (5)$$

Die zur Bestimmung des Dotierungsgradienten nach Gl. (4) benötigten Meßwerte U_{12} und ΔR können z. B.

¹ A. L. MacDONALD, J. SOLED u. C. A. STEARUS, Rev. Sci. Instrum. 24, 884 [1953].

² W. KELLER, Z. angew. Phys., z. Zt. im Druck.

³ Die erzeugte Zusatzdichte sei klein gegen die Majoritätsträgerdichte p_0 und konstant im belichteten Bereich.

⁴ Für einen n-Typ-Halbleiter gelten entsprechende Gleichungen.



mit der Drehspiegelmethode zur Lebensdauerermessung⁵ bestimmt werden. Die Methode ist im wesentlichen begrenzt durch die Empfindlichkeit der Photo-EMK-Messung, die bei der genannten oszillographischen Meßanordnung bei etwa 50 μV liegt. Die Photo-EMK selbst hängt neben dem Dotierungsgradienten von der relativen Zusatzdichte $\Delta p/p_0$ ab. Da $\Delta p < p_0$ gelten soll, ergibt sich mit $\Delta p/p_0 \approx 0,1$ und $x_2 - x_1 = 1 \text{ mm}$ für den kleinsten meßbaren Gradienten

$$\overline{\text{grad } p_0} = 10^{-2} \cdot \overline{p_0} \text{ cm}^{-1}. \quad (6)$$

In Tab. 1 sind die Resultate einer derartigen Messung denen einer Potentialmessung gegenübergestellt.

Die experimentellen Werte zeigen unter Berücksich-

⁵ W. HEYWANG u. M. ZERBST, Z. Naturforschg. 11 a, 256 [1956].

Hyperfeinstruktur gelöster Kupferionen bei paramagnetischer Resonanz

Von E. LUTZE und D. BÖSNECKER

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. 14 a, 755—758 [1959]; eingegangen am 9. Juli 1959)

Paramagnetische Resonanzabsorption tritt bei Übergängen zwischen den ZEEMAN-Niveaus eines paramagnetischen Ions, Atoms oder Moleküls auf. Jedes Energieniveau der Quantenzahl J spaltet im Magnetfeld H in $2J+1$ Terme mit der magnetischen Zusatzenergie $\Delta E = g \mu_B H M_J$ auf, wobei die magnetische Quantenzahl M_J von $+J$ bis $-J$ läuft (g LANDEscher Aufspaltungsfaktor, μ_B BOHRsches Magneton). Da bei den verwendeten Meßanordnungen nur Übergänge von M_J um ± 1 erlaubt sind, ergibt sich hieraus die Resonanzbedingung

$$h \nu = g \mu_B H. \quad (1)$$

Aus dem Verhältnis ν/H läßt sich sehr genau der g -Faktor bestimmen, dessen Wert Aufschluß über den Beitrag des Bahn- und des Eigendrehimpulses zum magnetischen Moment eines Ions gibt. Aus Breite, Form und Temperaturabhängigkeit dieser Parameter der Resonanzkurve lassen sich Aussagen über den Einfluß der verschiedenen Relaxationsmechanismen gewinnen.

In Kristallen bewirkt das elektrische Feld der Kristallbausteine am Ort des paramagnetischen Ions eine Verschiebung und eine weitere Aufspaltung der Energieteile. g -Wert und Kurvenparameter werden im allgemeinen richtungsabhängig, so daß man aus Untersuchung der Anisotropie des Spektrums die Symmetrie des Kristallfeldes bestimmen kann.

Weitere Auskünfte erhält man aus einer eventuell auftretenden Hyperfeinstruktur. Diese entsteht bei einer Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Kerns und dem Magnetfeld, das von den Bahn- und Spinmomenten der Elektronen herrührt. Diese Wechselwirkung bewirkt unter günstigen Bedingungen (z. B. hinreichend großer Entkopplung der einzelnen Spins

Stababschnitt x mm	Dotierung p_0 cm^{-3}	$\overline{\text{grad } p_0}$ cm^{-4}	
		Potentialmessung	Photoeffekt-methode
0—5	$4,6 \cdot 10^{12}$	$2,8 \cdot 10^{12}$	$2,4 \cdot 10^{12}$
5—10	$6 \cdot 10^{12}$	$2,4 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{12}$
10—15	$7 \cdot 10^{12}$	$1,8 \cdot 10^{12}$	$2,9 \cdot 10^{12}$
15—20	$7,8 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{12}$

Tab.1. Experimentelle Bestimmung des Dotierungsgradienten.

tigung der sehr hohen Dotierungsgradienten (und damit hoher Empfindlichkeit gegenüber der Bestimmung von x_1 und x_2) eine gute Übereinstimmung beider Methoden.

voneinander, d. h. großer Verdünnung) eine weitere Aufspaltung jedes Elektronenniveaus in $2I+1$ Komponenten (I Kernspin).

Die Methode der paramagnetischen Resonanzabsorption läßt sich auch an Ionen in Lösung durchführen. Die Untersuchung gelöster paramagnetischer Ionen bietet sogar gewisse Vorteile, wenn man Auskünfte vor allem über die chemische Bindung haben will. Befindet sich nämlich das paramagnetische Ion in einer flüssigen Lösung, so wird durch die rasche Bewegung der einzelnen Moleküle des Lösungsmittels über den anisotropen Beitrag, wie er in festen Kristallen vorliegt, gemittelt. WEISSMAN und BANFILL¹ konnten zeigen, daß der anisotrope Teil im Mittel keinen Beitrag zur Aufspaltung liefert, solange die Bewegungsenergie der Moleküle groß gegen die Hfs-Aufspaltung ist. Das ist bei flüssigen Lösungen praktisch immer der Fall. Daher kann man bei Untersuchungen in Lösungen ein Spektrum erwarten, das für die Deutung chemischer Bindungsfragen geeigneter ist, weil der Einfluß der Anisotropie der Kristallfelder wegfällt. Experimentell bietet die Untersuchung in Lösungen als weiteren Vorteil, daß man leicht in der Lage ist, die Spin-Spin-Wechselwirkung, die hauptsächlich vom mittleren Abstand der einzelnen Ionen abhängt, zu verändern. Dazu braucht nur die Konzentration der Lösung variiert zu werden, was bei Verwendung von Mischkristallen nicht so einfach und schnell geschehen kann. Als Nachteil besteht bis jetzt das Fehlen einer quantitativen Theorie über den Relaxationsmechanismus.

Der Nachweis der paramagnetischen Resonanz beruht praktisch immer auf der Absorption der Energie eines Strahlungsfeldes. Bei Magnetfeldern von einigen Tausend Gauß tritt die Resonanz auf Grund der Gl. (1) bei einigen 10^{10} Hz, d. h. im Mikrowellengebiet, auf. Man bringt daher die zu untersuchende Substanz in einen Hohlraumresonator, dessen Güteänderung beim Auftreten der Resonanz elektronisch nachgewiesen wird. Die hier verwendete Apparatur stellt die Weiterentwick-

¹ S. T. WEISSMAN u. P. BANFILL, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2534 [1953].