

## Experimenteller Nachweis des Halbleitercharakters der Verbindungen CdTe und $\text{In}_2\text{Te}_3$

Von J. Appel

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. 9a, 265—267 [1953]; eingeg. am 19. Febr. 1954)

Die elektrischen Eigenschaften von Verbindungen der Metalle mit den ersten drei Elementen der sechsten Gruppe des Periodischen Systemes, O, S und Se, sind in vielen Arbeiten Gegenstand eingehender experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen. Im Gegensatz dazu ist über das elektrische Verhalten von Verbindungen der Metalle mit dem vierten Element dieser Gruppe, Tellur, wenig bekannt<sup>1</sup>. Um Aufschluß über den Leitungsmechanismus zweier im Hinblick auf ihren Bindungscharakter verschiedener Metall-Telluride zu bekommen, haben wir zunächst die elektrischen Leitfähigkeiten von polykristallinen  $\text{In}_2\text{Te}_3$ - und CdTe-Proben von Zimmertemperatur bis zu 900° K ( $\text{In}_2\text{Te}_3$ ,  $t_f = 930^\circ\text{K}$ ) bzw. 1100° K (CdTe,  $t_f = 1300^\circ\text{K}$ ) gemessen. Beiden Verbindungen gemeinsam ist die Absättigung der äußeren Elektronenschalen der Verbindungspartner und damit die Existenz von aufgefüllten Brillouin-Zonen, die nach Justi und Lautz<sup>2</sup> auch bei intermetallischen Verbindungen wie CdSb einen ausgeprägten Halbleitercharakter zur Folge hat. Die Verbindungen unterscheiden sich durch die Bindungskräfte, die beim CdTe wie bei den III-IV-Verbindungen vorwiegend homöopolarer und beim  $\text{In}_2\text{Te}_3$  heteropolarer Natur sind.

### Herstellung und Kontaktierung der Proben

Die Herstellung der Proben erfolgte für die ersten, orientierenden Versuche der Einfachheit halber durch Zusammenschmelzen der stöchiometrischen Anteile im Kohletiegel unter einer Salzschnmelze. Der Reinheitsgrad der verwendeten Ausgangssubstanzen war in jedem Fall größer als 99,9%. Die so hergestellten Stäbchen von etwa 25 mm Länge und 5 mm Durchmesser hatten bei beiden Verbindungen einen spezifischen Widerstand von 5,5 bzw. 1,7  $\Omega\text{ cm}$  bei 300° K (s. Abb. 2 u. 3). Wesentlich größer (bis zu einigen  $10^6\ \Omega\text{ cm}$ ) war der entsprechende Wert bei Proben, die in einem geschlossenen Quarzrohr im Hochvakuum erschmolzen wurden. Im allgemeinen wurden die nach beiden Verfahren hergestellten grobkristallinen Proben etwa 3 Stdn. im Hochvakuum bei 500° K getempert. Vor der eigentlichen Temperatur-Leitfähigkeitsmessung erfolgte in jedem Fall eine Untersuchung auf Homogenität und ohmsches Verhalten der betreffenden Probe. Zu diesem Zweck wurde jede Probe auf ihrer gesamten Länge bei konstantem Strom mit zwei stählernen Potentialspitzen abgetastet, deren Abstand mittels eines Feintrieb-Manipulators auf 0,001 cm festgelegt werden konnte. Zur weiteren Untersuchung gelangten nur solche Proben, bei denen die Abweichungen vom

Mittelwert der Leitfähigkeit (genommen über die gesamte Probenlänge) weniger als 10% betragen.

Die Hauptschwierigkeit lag in der Kontaktierung der Proben für eine Strom-Spannungs-Messung in Abhängigkeit von  $T$ . Der Versuch, Federkontakte zu verwenden, mißlang im allgemeinen, weil bei hohen Temperaturen sogar Spezialfederstähle ihre elastischen Eigenschaften weitgehend verlieren, so daß ein guter Kontakt nicht gewährleistet ist. Eine befriedigende Lösung wurde durch die Verwendung von Invar (36% Ni, 64% Fe) erreicht. Der geringe thermische Ausdehnungskoeffizient des Invars einerseits und der bedeutend größere Ausdehnungskoeffizient der zur Halterung und Stromzuführung der Probe verwendeten Eisenstifte andererseits ermöglichen in der Regel auch bei hohen Temperaturen gute Kontakte. Die Potentialsonden bestanden aus zwei kleinen Hohlzylindern aus Kohle, die von zwei Invarstäbchen fest an die Probe gepreßt wurden. Wir benutzten reinste Kohle anstatt Metallsonden, um bei höheren Temperaturen die Diffusion von Fremdatomen in die Probe nach Möglichkeit zu vermeiden.

### Meßverfahren

Zur Messung ihres Widerstandes wurde die Probe in der skizzierten Halterung (Abb. 1) in ein Quarzrohr eingeführt, das entweder evakuiert oder mit Argon gefüllt werden konnte. Vier dünne Kupferdrähte, die durch verschiedene hochvakuumdichte Einführungen zu den Potentialsonden und den Stromelektroden führ-

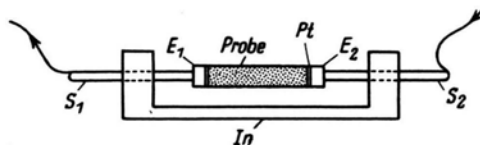


Abb. 1. Prinzipskizze. In = Invarbrücke,  $S_{1,2}$  = Eisenstifte, Pt = Platinblech, das zur besseren Kontaktierung auf die Eisenelektroden  $E_1$  und  $E_2$  gelegt ist.

ten, waren in 1 mm weite Quarzröhren gezogen und damit auch bei den höchsten Meßtemperaturen gut gegeneinander isoliert. Zur Temperaturmessung wurde ein  $H_1$ -Element verwendet, dessen einer Schenkel direkt die Probe berührte. Die Spannungen zwischen den Potentialsonden wurden bis zu etwa 600° K mit einem Wulfschen Einfeldenelektrometer quasistatisch und bei höheren Temperaturen mit einem Diebelhorst-Kompensator gemessen. Die Stromstärke im Meßkreis wurde durch Kompensation des Spannungsabfalles an einem Normalwiderstand bestimmt. Somit war im unteren Temperaturbereich die Genauigkeit des ermittelten Widerstandes durch die Genauigkeit der Spannungsmessung gegeben, die etwa 99% betrug. Im Mittel haben wir an einer Probe, stets unter Lichtabschluß, bei etwa 120 verschiedenen Temperaturen den Widerstand gemessen.

<sup>1</sup> E. H. Putley, Proc. Phys. Soc., Lond. 65B, 388, 993 [1952].

<sup>2</sup> E. Justi u. G. Lautz, Z. Naturforschg. 7a, 191 602 [1952].



Meßergebnisse

Die Leitfähigkeitstemperaturkurven von CdTe und In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sind in Abb. 2 und 3 dargestellt. Die große Anzahl der Meßpunkte und deren Meßgenauigkeit ermöglichen es im Einklang mit früheren Erfahrungen dieses Institutes<sup>3</sup> wiederum Feinheiten in den Temperatur-Leitfähigkeits-Kurven, insbesondere Knicke, deutlich zu erkennen. Bei beiden Verbindungen ist die Leitfähigkeit der nach dem einfachen Verfahren hergestellten Proben 1 erheblich größer als bei den im Hochvakuum erschmolzenen Stäbchen. Dieser Befund ist sicher auf Störstellenleitung infolge Verunreinigung der

angegeben. Danach kann man bei den In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Proben 2, 3 und 4 je zwei Aktivierungsenergien unterscheiden, die im Mittel 0,94 und 2,4 eV betragen. Ob es sich im letzten Fall um Eigenleitung handelt, können vielleicht Hall-Effekt-Messungen zeigen. Komplizierter liegen die entsprechenden Verhältnisse beim CdTe. Auch dort können bei den Proben 2, 3 und 4 wesentlich vier mittlere Aktivierungsenergien unterschieden werden, die

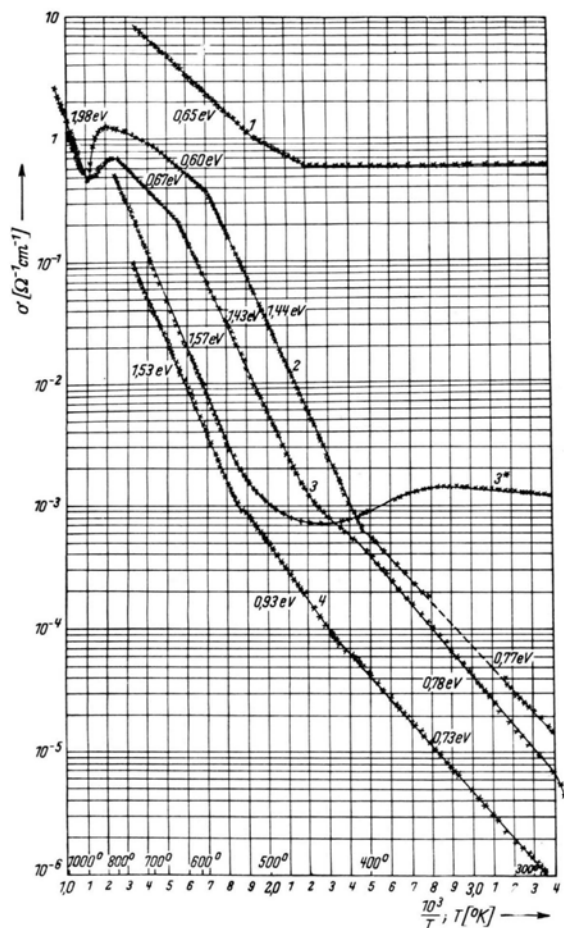


Abb. 2. Die Leitfähigkeit  $\sigma = f(T)$  von CdTe bei hohen Temperaturen.

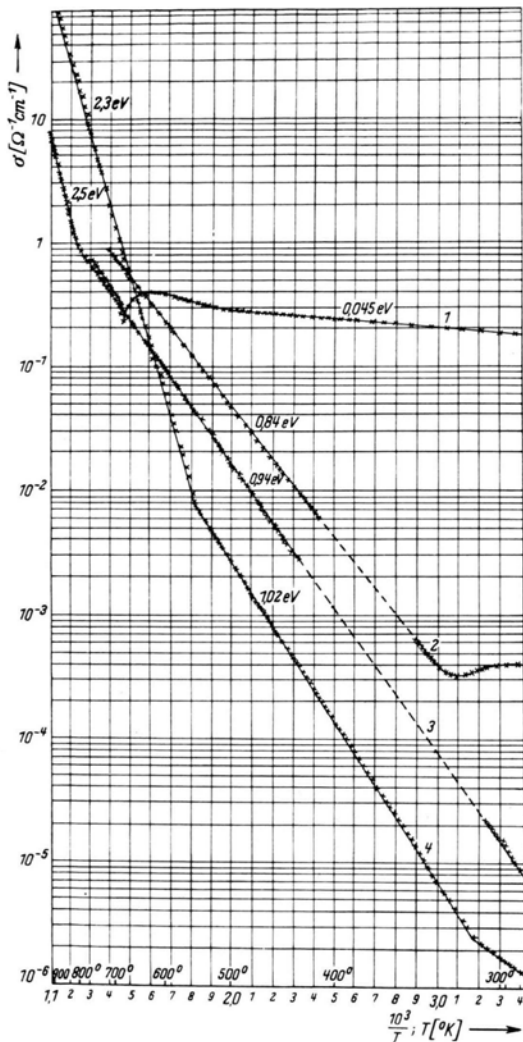


Abb. 3. Die Leitfähigkeit  $\sigma = f(T)$  von In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bei hohen Temperaturen.

Proben beim Herstellungsverfahren zurückzuführen. Die  $T$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit kann bei beiden Verbindungen im allgemeinen durch die bekannte Exponentialbeziehung  $\sigma = A \exp(-\Delta E/2kT)$  charakterisiert werden. Die entsprechenden  $\Delta E$ -Werte für die einzelnen Geradenabschnitte sind in den Abbildungen

mit steigender Temperatur etwa 0,76; 1,48; 0,67 und 1,98 eV betragen. Auffallend ist dabei, daß die kleinste Aktivierungsenergie  $\Delta E = 0,67$  eV erst bei höheren Temperaturen in Erscheinung tritt. Dieses Verhalten könnte man entweder im Sinne einer Phasenumwandlung deuten oder nach Böer<sup>4</sup> darauf zurückführen,

<sup>3</sup> E. Justi u. G. Lautz, Abh. Braunsch. Wiss. Gesell. 5, 36 [1953].

<sup>4</sup> K. W. Böer, Ann. Phys., Lpz. 10, 32 [1952].

daß die Konzentration der Störstellen (ob Eigen- oder Fremdstörstellen bleibt dabei offen) wesentlich größer ist als diejenige, die zur Aktivierungsenergie von etwa 1,48 eV gehört. Daß sich jedenfalls die Zusammensetzung der Probe 3 bei hohen Temperaturen geändert hat, zeigt die Meßreihe 3\* dieser selben Probe. Um Aufschluß über diese Fragen und weitere Eigenschaften dieser Halbleiter, wie  $T$ -Abhängigkeit der Beweglichkeit, zu bekommen, sollen zunächst weiter die Leitfähigkeit insbesondere bei tiefen Temperaturen und

dann die galvanomagnetischen Effekte untersucht werden.

Für die Anregung zu diesen Messungen, für die Möglichkeit ihrer Durchführung und wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. Justi und Herrn Dr. Lautz. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch die Bewilligung von Sachbeihilfen im Rahmen ihres Schwerpunktprogrammes Festkörper diese Experimente in dankenswerter Weise unterstützt.

### Ein Beitrag zur Frage der Natur des Felddurchschlages

Von K. W. Böer und U. Kümmel

II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Z. Naturforschg. 9a, 267—268 [1954]; eingeg. am 23. Febr. 1954)

In einer Reihe vorangegangener Arbeiten<sup>1</sup> konnte experimentell gezeigt werden, daß der Felddurchschlag in zwei Phasen geteilt werden kann, eine Anregungs- und eine Zerstörungsphase, wobei am untersuchten CdS eine Stabilisierung der Anregungsphase möglich ist. Die Anregungsphase wird danach durch die rein elektrische Anregung von Elektronen in das Leitungsband bestimmt, während sich die Zerstörungsphase im stabilisierten Falle beim Erreichen einer kritischen Leistung in Form von Verdampfung bzw. thermischer Zersetzung von Prüflingsteilen im eigentlichen Durchschlagskanal bemerkbar macht.

Die rein elektrische Anregung von Elektronen in das Leitungsband kann nach bisher vorliegenden theoretischen Vorstellungen u. a. durch Stoßionisation oder Feldemission funktionieren (vgl. Franz<sup>2</sup>). Wir wollen uns hier nicht näher mit dem Problem beschäftigen, welcher der Mechanismen der ausschlaggebende für den Felddurchschlag ist, sondern uns der Frage zuwenden, *woher* der Hauptteil der schließlich zum Durchschlag führenden Elektronen stammt.

Bislang wurde für den eigentlichen Felddurchschlag eine Anregung von Elektronen aus dem Valenzband verantwortlich gemacht. Damit ergab sich für theoretische Untersuchungen die Notwendigkeit, durch das Feld eine Anregungsenergie von der Größe der Breite der verbotenen Zone zu vermitteln. Andererseits wurde jedoch darauf hingewiesen<sup>3</sup>, daß es theoretisch ohne weiteres möglich ist, auch Elektronen aus Termen in der verbotenen Zone rein elektrisch anzuregen. Experimentelle Untersuchungen am CdS bestätigten diese Vermutung weitgehend<sup>1c,4</sup>.

Es mögen nun hier eine Reihe von Untersuchungen angegeben werden, die zeigen, daß es beim CdS nicht unwahrscheinlich ist, *alle* zum Felddurchschlag benötigten Leitungselektronen praktisch ausschließlich von Termen aus der verbotenen Zone zu erhalten.

<sup>1</sup> a) K. W. Böer, U. Kümmel u. R. Rompe, Z. phys. Chem. **200**, 180 [1952]; b) K. W. Böer, U. Kümmel u. R. Rompe, Arb. Tag. Festkörperphysik, Dresden (1952) 25; c) K. W. Böer u. U. Kümmel, Ann. Phys., Lpz. im Druck.

1. Stromspannungscharakteristiken unterscheiden sich wesentlich voneinander, je nachdem die Haftterme durch vorherige optische Anregung mit Elektronen gefüllt oder leer waren<sup>1c,4</sup>. Das angelegte Feld (in der Größenordnung der Durchbruchfeldstärke) hat dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit die Wirkung, *Elektronen aus den Hafttermen anzuregen* (Elektrisch angeregte Glow-Kurven; Abb. 1).

2. Das Anlegen eines hohen Feldes bewirkt, verglichen mit der thermischen Anregung bei niedriger Untersuchungstemperatur, eine um sehr viel Größenordnungen *schnellere Anregung* der entsprechenden Elektronen. Bereits wenige Sekunden nach Anlegen des Feldes unterscheiden sich die Stromspannungscharakteristiken von Kristallen mit leeren oder gefüllten Hafttermen praktisch bis zu jenem Feldstärkebereich nicht mehr voneinander, d. h. das angelegte Feld muß bis zu einem entsprechenden Energiebereich die elektrisch anregbaren gefüllten Haftterme *praktisch völlig entleert* haben.

3. Eine *Ladungsmengenbestimmung* der elektrisch angeregten Elektronen aus Hafttermen ergab für ver-

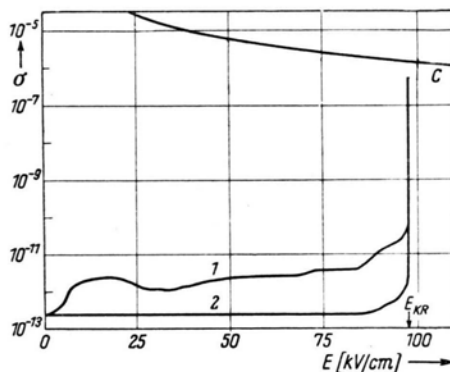


Abb. 1. Leitfähigkeit eines CdS-Kristalles  $\sigma$  (willkürliche Einheiten) als Funktion der sukzessiv erhöhten Feldstärke  $E$  (elektrisch angeregte Glow-Kurve); Zeit für die Feldstärkeerhöhung von 0 bis  $E_{KR}$ : 10 Min.  $T = -150^\circ \text{C}$ ; Kurve 1: 2 Min. nach Abschalten der optischen Anregung; Kurve 2: direkt ohne optische Anregung an Kurve 1 angeschlossen. C: kritische Leistung für den elektrischen Durchschlag.

<sup>2</sup> W. Franz, Erg. exakt. Naturw. **27**, 1 [1953].

<sup>3</sup> W. Franz, Ann. Phys., Lpz. **11**, 17 [1953].

<sup>4</sup> K. W. Böer u. U. Kümmel, Z. Naturforschg. **9a**, 177 [1954].

schiedene Kristalle Elektronenkonzentrationen zwischen  $10^{14}$  und  $10^{17}$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] (Flächenbestimmung aus elektrisch angeregten Glow-Kurven).

4. *Änderungen des Hafttermspektrums* z. B. durch Temperung im Vakuum oder in Fremdgasen resp. durch Röntgenbeschuß haben einen sehr beträchtlichen Einfluß auf die Stromspannungscharakteristiken. Eine Erhöhung der Termkonzentration bewirkt dabei

- eine Konzentrationserhöhung der elektrisch anregbaren Leitungselektronen aus Hafttermen (elektrisch angeregte Glow-Kurven),
- eine allgemeine Erhöhung der Leitfähigkeit und
- eine Herabsetzung der Durchschlagsfeldstärke auf bis zu 30% von  $(E_{KR})_{\text{max}}$ .

5. Die unter 4. angegebenen Änderungen sind nur abhängig von der Vorbehandlung, aber *unabhängig von der Dauer der angelegten Spannung*. Eine Verschiebung des angegebenen Befundes mit der Zeit kann reproduzierbar in beiden Richtungen bei Erhöhung oder Erniedrigung der Termkonzentration in der verbotenen Zone gemessen werden (Abb. 2).

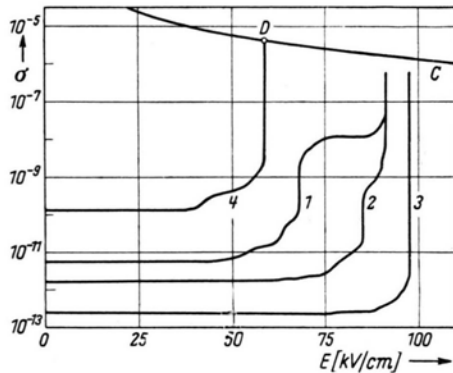


Abb. 2. Verschiebung von  $E_{KR}$  bei verschiedener Vorbehandlung des Kristalls. Die Kurven wurden ohne vorherige optische Anregung aufgenommen. Meßtemperatur  $-100^{\circ}\text{C}$ . Kurve 1: nach einstündiger Temperung des Kristalles im Vakuum bei  $+250^{\circ}\text{C}$  und schnellem Abkühlen ( $\frac{1}{2}$  Std.); Kurve 2: nach 3-stdg. Warten bei  $-100^{\circ}\text{C}$  im Anschluß an 1. Kurve 3: nach Einlaß von Sauerstoff bei Zimmertemperatur und entsprechendem Stehenlassen über Nacht. Kurve 4: nach 1-stdg. Temperung im Vakuum bei  $+300^{\circ}\text{C}$  und rascher Abkühlung ( $\frac{1}{2}$  Std.).

D: Durchschlagspunkt auf der Kurve C, der kritischen Leistung.

6. Die oben angegebenen Veränderungen der Termkonzentration in der verbotenen Zone ergaben *keine merkliche Änderung der Kristalldicke* sowie der optischen Absorption, insbesondere *keine Kantenverschiebung* der Grundgitterabsorption.

Eine Diskussion dieser experimentellen Ergebnisse führt auf folgende Punkte:

I. Es ist nach 5. sehr unwahrscheinlich, daß die Experimente durch Polarisierungseffekte wesentlich verfälscht wurden. Die Untersuchungstemperatur lag bei allen angegebenen Messungen unter  $-100^{\circ}\text{C}$ .

II. Zum Erreichen der den materialzerstörenden Durchschlag bestimmenden kritischen Leistung ist bei der Durchschlagsfeldstärke eine Stromdichte von maximal  $1$  [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ] bei den untersuchten CdS-Kristallblättchen ( $100 \mu$  Dicke) nötig. Daraus ergibt sich eine notwendige Konzentration der Leitungselektronen von  $10^{12}$  [ $\text{cm}^{-3}$ ].

III. Erhöht man die angelegte Feldstärke nur langsam genug, so erhält man allein aus den Hafttermen elektrisch anregbare Elektronen in einer Konzentration, die um 3 bis 5 Größenordnungen höher liegt, als sie zum Erreichen des Felddurchschlages notwendig wäre<sup>5</sup>.

Damit ergibt sich, daß es nicht unwahrscheinlich ist, einen Felddurchschlag in den beobachteten Fällen im CdS allein durch rein elektrische Anregung von Elektronen aus Termen in der verbotenen Zone zu erreichen.

Eine gefundene so beträchtliche Änderung der für den Felddurchschlag kritischen Feldstärke nach Temperung läßt sich demnach wie folgt erklären:

A) Die angegebenen Vorbehandlungen verändern räumlich etwa homogen die Termkonzentration in der verbotenen Zone. Bei einer Erhöhung der Konzentration der flachen mit Elektronen besetzten Terme wird eine Verschiebung der Durchschlagsfeldstärke in Richtung auf kleinere Werte eintreten.

B) Trotz einiger gegenteiliger experimenteller Hinweise<sup>6</sup> könnte auch in unserem Falle ein räumlich inhomogenes Problem vorliegen, in dem sowohl der Durchschlag, als auch die rein elektrische Anregung vornehmlich entlang von Kristallfehlern, Korngrenzen, inneren Oberflächen usw. auftreten (vgl. v. Hippel<sup>7</sup>). Dann würden zwangsläufig die angegebenen Vorbehandlungen (Temperung bzw. Röntgenbeschuß) eine Veränderung dieser mehr makroskopischen Kristallirregularitäten bewirken, wodurch sekundär eine Verschiebung der Durchschlagsfeldstärke auftreten würde.

In beiden Fällen bestimmt nicht das Grundgitter die aus Kristalldicke und angelegter Spannung angebbare Durchschlagsfeldstärke.

Der Deutungsversuch B) ist weniger wahrscheinlich als A), da, abgesehen von den angegebenen Lumineszenzuntersuchungen, ein Tempern für die Schaffung einer quasihomogenen Fehlordnung sorgt, makroskopische Kristallbaufehler jedoch ausheilt. Eine nach dem Tempern gefundene Abnahme der Durchschlagsfeldstärke spricht gegen B).

Weitere Untersuchungen – vor allem an anderen Materialien – müssen zeigen, ob der zumindest am CdS sehr wahrscheinliche Befund richtig und allgemein gültig ist, daß nämlich der Felddurchschlag im wesentlichen bereits durch Anregung von Elektronen aus Termen in der verbotenen Zone bewirkt wird.

Herrn Prof. Dr. R. Rompe sowie Herrn Dr. G. Höhler möchten wir für anregende Diskussionen herzlich danken.

<sup>5</sup> Bei sehr schneller Feldstärkeerhöhung schlägt ein Kristall mit gefüllten Hafttermen bei bedeutend geringeren Feldstärkewerten durch.

<sup>6</sup> In dem von uns untersuchten stabilisierten Falle (Verschaltung eines hohen Schutzwiderstandes) ist eine stark inhomogene elektrische Anregung weniger wahrscheinlich, wie aus Untersuchungen der elektrisch angeregten Lumineszenz geschlossen wurde<sup>1</sup>.

<sup>7</sup> A. v. Hippel, Erg. exakt. Naturw. **14**, 104 [1935].