Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 19 (1946)

Heft: VI-VII

Artikel: Über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit des Siliciumcarbids

Autor: Busch, G. / Labhart, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111712

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit des Siliciumcarbids

von **G. Busch** und **H. Labhart.**

(2. IX. 1946.)

Zusammenfassung. An einkristallinen Proben von SiC wird der HALLeffekt im Temperaturbereich von 100—1100° K gemessen. Zusammen mit Leitfähigkeitsmessungen von BUSCH an denselben SiC-Proben können die folgenden Schlüsse auf den Leitungsmechanismus des Siliciumcarbids gezogen werden:

1. Die grünen SiC-Kristalle sind Überschusshalbleiter, die schwarzen dagegen Defektleiter.
2. Zur Leitfähigkeit tragen die Elektronen von zwei verschiedenen Energieniveaux bei, über deren Lage und Natur Aussagen gemacht werden können.
3. Bei hohen Temperaturen ist das Elektronengas in Entartung begriffen. Es wird eine Erweiterung der WILSONschen Theorie der Halbleiter für den Fall beginnender Entartung gegeben, welche den Temperaturverlauf der Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen, insbesondere die Lage der Leitfähigkeitsmaxima erklärt.
4. Die Freiheitszahl der Elektronen des Leitungsbandes kann bestimmt und die Zahl der Störstellen der Kristalle abgeschätzt werden.
5. Die Relaxationszeit ergibt sich von der gleichen Grössenordnung wie bei Metallen.

I. Einleitung.

Die elektrische Leitfähigkeit des Siliciumcarbids (SiC) ist von SEEMANN[1]), SEARS und BECKER[2]), VOELKL[3]), GUILLERY[4]), KURTSCHATOW, KOSTINA und RUSINOW[5]), HENNINGER[6]) und in jüngster Zeit von BUSCH[7]) untersucht worden. Während die Resultate der älteren, an SiC-Pulvern nach verschiedenen Methoden durchgeführten Messungen stark streuen, geht aus den neueren Untersuchungen an zahlreichen einkristallinen Proben hervor, dass in bezug auf die Volumenleitfähigkeit des SiC das OHMsche Gesetz über einen Strombereich von mehreren Zehnerpotenzen ausnahmslos gültig ist. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leit-

[1]) SEEMANN, Phys. Zs. **30**, 194 (1929).
[2]) SEARS und BECKER, Phys. Rev. **40**, 1055 (1932).
[3]) VOELKL, Ann. d. Phys. **14**, 193 (1932).
[4]) GUILLERY, Ann. d. Phys. **14**, 216 (1932).
[5]) KURTSCHATOW, KOSTINA und RUSINOW, Phys. Zs. d. Sow.-Union **7**, 129 (1935).
[6]) HENNINGER, Ann. d. Phys. **28**, 245 (1937).
[7]) BUSCH, H. P. A. **19**, 167 (1946).

*

fähigkeit σ zeigt den für Halbleiter typischen Verlauf, d. h. sie ist im wesentlichen proportional $T^{-p} e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}}$. Dabei bedeuten T die absolute Temperatur, ε die scheinbare Aktivierungsenergie und k die BOLTZMANNkonstante.

Die von BUSCH erhaltenen experimentellen Kurven weisen aber folgende Eigentümlichkeiten auf:

1) Das gemäss dem Gesetz $\sigma \sim T^{-p} e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}}$ auftretende Maximum in der elektrischen Leitfähigkeit zeigt sich schon bei viel tieferen Temperaturen, als mit dem Wert $p = 3/4$, welcher aus der WILSONschen Theorie[1]) der Halbleiter folgt, zu erwarten wäre.

Bedeuten e die Elektronenladung, n die Elektronenmasse, τ die Relaxationszeit, F die Freiheitszahl und n die Zahl der Leitungselektronen, so stellt sich σ dar als

$$\sigma = \frac{e^2}{m} \tau F n .$$

Hieraus geht hervor, dass die erwähnte Diskrepanz bei hohen Temperaturen zwei Gründe haben kann: Erstens eine Unstimmigkeit der Theorie[2]) für den Temperaturgang der Relaxationszeit τ; zweitens eine Unstimmigkeit der theoretisch errechneten Temperaturabhängigkeit der Zahl der Elektronen im Leitungsband. In der vorliegenden Arbeit soll diese Frage beantwortet werden.

2) Die meisten σ-Kurven (besonders diejenigen der Kristalle des schwarzen SiC) zeigen bei Temperaturen von ca. 200° K einen deutlichen Knick in dem Sinne, dass bei tieferen Temperaturen eine kleinere scheinbare Aktivierungsenergie ε in die σ-Formel eingeht, als bei hohen. Infolge der grossen Verschiedenheit der ε-Werte vor und nach dem Knick muss angenommen werden, dass zwei Störstellenniveaux verschiedener Energie für diese Erscheinung verantwortlich sind. An Hand von Leitfähigkeitsmessungen allein können aber keine Schlüsse über die Natur und Zahl der Störatome gezogen werden. Insbesondere ist es nicht möglich, zu entscheiden, ob es sich um Elektronenspender-Niveaux oder um Elektronenempfänger-Niveaux handelt.

Um Näheres über den Leitungsmechanismus des SiC aussagen zu können, ist es nötig, noch weitere, mit der Leitfähigkeit zusammenhängende Erscheinungen zu untersuchen. Sowohl aus experimentellen, wie auch theoretischen Erwägungen ist die Unter-

---

[1]) WILSON, Proc. Roy. Soc. **133**, 458 (1931); **134**, 277 (1932); **136**, 487 (1932).

[2]) FRÖHLICH, Elektronentheorie der Metalle S. 238 (1936).

suchung des HALLeffektes besonders aufschlussreich. Die HALLkonstante R ist unabhängig von der Relaxationszeit τ und gestattet daher den Einfluss der Temperatur auf τ und die Zahl n der Leitungselektronen voneinander zu trennen. Andererseits gibt das Vorzeichen der HALLkonstanten Aufschluss darüber, ob die Elektronen eines nahezu leeren oder die Löcher eines nahezu vollbesetzten Energiebandes den Elektrizitätstransport bewirken.

Aus diesen Gründen wurde an den gleichen SiC-Proben, deren elektrische Leitfähigkeit gemessen worden war, der HALLeffekt im selben Temperaturintervall von 100^0—1100^0 K bestimmt.

Durch Kombination der R- und σ-Messungen lassen sich die oben aufgeworfenen Fragen weitgehend abklären.

II. Messung des Halleffektes.

1. Messmethoden.

Bei der Messung des HALLeffektes an Halbleitern muss vor allem auf die folgenden Schwierigkeiten geachtet werden:

1) Die Strombelastung der Kristalle mit relativ hohem Widerstand darf nicht zu gross gewählt werden, weil sich sonst infolge der JOULEschen Wärme die Temperatur des Kristalls merklich erhöht.

Die obere Grenze der zulässigen Stromdichte erweist sich bei Zimmertemperatur von der Grössenordnung einiger Zehntel Amp/cm². Damit werden die HALLspannungen bei $R \cdot \sigma = 10 \frac{\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}}{\text{Volt cm}^{-1}}$ und einem Querschnitt der Proben von ca. 1×1 mm² einige 10^{-5} Volt.

An Hand von Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Strombelastungen wird, wenn nötig, der maximal zulässige Strom bestimmt. Bei denjenigen Messpunkten, wo $R \cdot \sigma = 1$ ist, muss diese Grenze überschritten werden, da die HALLspannungen zu klein werden, um gemessen werden zu können. In diesen Fällen wird gleichzeitig mit der HALLkonstanten die Leitfähigkeit bestimmt. Durch Eingehen mit diesem Wert in die bei kleinen Strömen gemessene Leitfähigkeitskurve ergibt sich dann die effektive Temperatur.

2) Infolge der besonders bei tiefen Temperaturen sehr kleinen Leitfähigkeiten der Kristalle und der hohen Übergangswiderstände zwischen Sonde und Siliciumcarbid steigt der innere Widerstand des HALLkreises oft bis 10^9 Ohm und höher. Dadurch ist man gezwungen, von der bei den Metallen üblichen Kompensations-

methode abzugehen und diese sehr kleinen Potentialdifferenzen elektrometrisch zu messen. Da auch die empfindlichsten Quadrantelektrometer sich kaum bis zu der hier erforderlichen Empfindlichkeit von mindestens $5 \cdot 10^{-6}$ Volt justieren lassen, so wird ein unten beschriebener Elektrometerverstärker gebaut, der diese Empfindlichkeit zu erreichen gestattet.

3) Gleichzeitig mit dem HALLeffekt tritt immer der ETTINGSHAUSENeffekt, d. h. eine transversale Temperaturdifferenz des stromdurchflossenen Stäbchens im Magnetfeld auf. Diese Temperaturdifferenz wirkt in zwei Hinsichten störend: Erstens ist die HALLkonstante bei Halbleitern wesentlich verschieden, wenn die ETTINGSHAUSEN-Temperaturdifferenz auftritt (adiabatischer HALLeffekt), als bei isothermem Stäbchen (isothermer HALLeffekt). Die theoretischen Formeln für die HALLkonstante sind meistens für den isothermen Fall gültig. Wir müssen daher schon aus diesem Grund danach trachten, den ETTINGSHAUSENeffekt zu unterdrücken. Zweitens entstehen zwischen Kristall und Sonden bei Anwesenheit des ETTINGSHAUSENeffektes Thermospannungen, die bei der grossen Thermokraft der Halbleiter gegen Metalle die HALLspannung wesentlich fälschen können.

Um den transversalen Temperaturgradienten auszuschliessen, kann man auf zwei Arten vorgehen. Man kann den Kristall in einem Flüssigkeitsbad konstanter Temperatur genügend stark kühlen; es ist aber auch möglich, wie das von ZAHN[1]) und anderen zur Unterscheidung des isothermen und adiabatischen HALLeffektes getan wurde, die Messungen mit Wechselstrom durchzuführen. Während nach Untersuchungen von SMITH[2]) der HALLeffekt bis zur Frequenz von 10^5 Hertz trägheitsfrei ist, zeigt der ETTINGSHAUSENeffekt besonders bei breiten Platten eine Einstellzeit von mehreren Sekunden. Bei den von uns verwendeten SiC-Stäbchen lässt sie sich zu grössenordnungsmässig 0,1 sec abschätzen.

Weil bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen (über 450°K und unter 150°K) die Methode des Flüssigkeitsbades entweder unmöglich oder zum mindesten unpraktisch ist, so wird zum sicheren Ausschalten einer Störung durch ETTINGSHAUSENeffekt überall dort, wo es möglich ist, die Wechselstrommethode angewandt. Sie hat den Vorteil grosser Empfindlichkeit und Bequemlichkeit, da die sehr kleinen HALLwechselspannungen in fast beliebig vielen Stufen verstärkt werden können, dagegen auch den Nachteil, dass der Eingangswiderstand eines Wechselstromverstärkers

[1]) ZAHN, Ann. d. Phys. **47**, 279 (1915).
[2]) SMITH, Phys. Rev. **35**, 81 (1912).

infolge der unvermeidlichen Abschirmkapazitäten nicht beliebig hoch gemacht werden kann. Bei tiefen Temperaturen muss daher doch die Gleichstrommethode angewandt werden. Dabei erweist sich durch Vergleich mit den Wechselstrommessungen und durch Eintauchen des Kristalls in gekühltes Pentan, dass die allseitige Kühlung durch den Wasserstoffstrom des Gaskryostaten (Beschreibung siehe unter Apparaturen) genügt, die Störungen durch den Ettingshauseneffekt zu unterdrücken.

4) Die Elektrodenanordnung bei Halleffektmessungen ist gewöhnlich so, dass auf der einen Längsseite des Kristalls zwei Sonden S_1 und S_2 (siehe Fig. 1), auf der andern dazwischenliegend

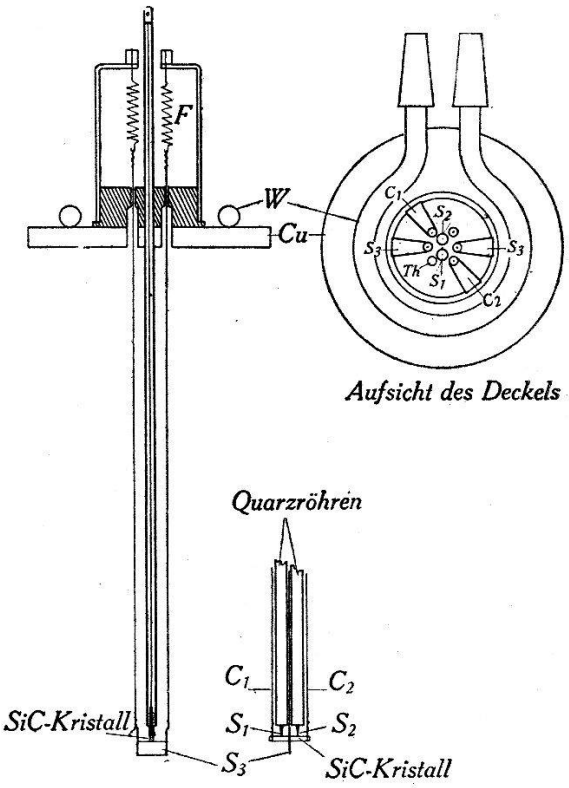


Fig. 1.

Kristallhalter und Sondenanordnung.

eine Hallsonde S_3 angebracht sind. Mit einem Potentiometer kann zwischen den beiden zuerst erwähnten Elektroden bei stromdurchflossenem Kristall und ausgeschaltetem Magnetfeld der Äquipotentialpunkt zur dritten Elektrode S_3 gesucht werden. Dadurch wird bewirkt, dass beim Einschalten des Magnetfeldes nur die Hallspannung zur Messung gelangt. Im vorliegenden Fall muss jedoch das Potentiometer einen Widerstand von ca. 10^9 Ohm haben, damit es bei grossen Sondenwiderständen die Abgleichung erlaubt. Bei den Wechselstrommessungen kann ein solches hoch-

ohmiges Potentiometer leicht durch zwei hintereinander geschaltete Drehkondensatoren realisiert werden. Für Gleichspannung gelang es nicht, ein genügend hochohmiges Potentiometer von den in diesem Fall notwendigen sehr guten Eigenschaften zu konstruieren. Man sieht sich daher genötigt, die dritte HALLelektrode möglichst genau gegenüber der einen der zwei andern anzusetzen, und den kleinen verbleibenden Spannungsabfall am stromdurchflossenen Kristall mit einer Hilfsspannung zu kompensieren.

II. Apparaturen.

1) Kristallhalterung. Bei der Konstruktion der Kristallhalterung muss darauf geachtet werden, dass die für die HALLeffektmessungen nötigen Elektroden bei hoher gegenseitiger Isolation möglichst raumsparend angebracht werden, damit der Abstand der Magnetpole klein und damit das Magnetfeld gross gehalten werden kann. Ferner können nur solche Materialien verwendet werden, die sich gleichermassen für hohe und für tiefe Temperaturen eignen.

Aus diesen Gesichtspunkten heraus ergibt sich die Anordnung von Fig. 1: Die Platinschneide S_3, welche an Platindrähten durch die Bronzefedern F nach oben gezogen wird, drückt den Kristall gegen die in die zwei Quarzröhrchen Q eingekitteten HALLelektroden S_1 und S_2. Während auf diese Weise die für die HALLspannungsmessung nötigen Elektroden zugleich als mechanische Halteelemente wirken, sind die Stromzuführungen C_1 und C_2 nur so leicht angefedert, dass der Kristall von ihnen nicht aus seiner Lage gebracht wird. Das Ganze wird von einer Kupferscheibe Cu getragen, welche die Befestigung am Ofen oder Gaskryostaten ermöglicht. Die Wasserleitung W hat bei Messung im Ofen den Zweck zu kühlen; bei Messungen unter 273°K wird dadurch die Reifbildung an den Isolationen verhindert.

Bei Th ist das Thermoelement zur Messung der Kristalltemperatur eingesteckt. Es besteht für Temperaturen über 300°K aus einem Pt-Pt/Rh-Paar, bei tiefen Temperaturen aus Kupfer und Konstantan.

2) Gaskryostat. Für die Messungen von Zimmertemperatur an abwärts wird ein Gyskryostat nach dem von BUSCH und GANZ[1]) beschriebenen Prinzip gebaut. Die hier getroffene Konstruktion, die aus Fig. 2 hervorgeht, gestattet jedoch die Untersuchungen zwischen den nahestehenden Polen eines Elektromagneten durch-

[1]) BUSCH und GANZ, H. P. A. **15**, 501 (1942).

zuführen. Da dabei Aussen- und Innenwand des Vakuummantelrohres *A* sehr verschiedene Temperaturen aufweisen, ist es nötig, ein Tombakstück in die äussere Wandung einzufügen. Dadurch wird vermieden, dass sich infolge der beim Abkühlen entstehenden Spannungen Risse im Glas bilden[1]).

3) Ofen. Ein die Heizwicklung tragendes Quarzrohr von 20 cm Länge und 1,5 cm innerem Durchmesser ist in einem Abstand von

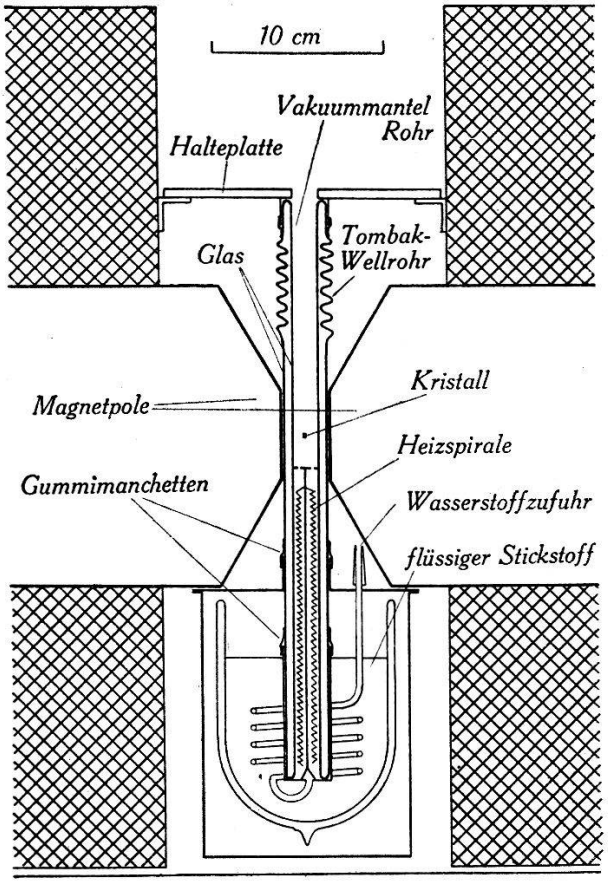


Fig. 2.
Gaskryostat.

2 mm von einem wassergekühlten Kupfermantel umgeben, der die Erwärmung der Magnetpole verhindert. Weil auf diese Weise die Wärmeisolation sehr schlecht ist, braucht man für eine Temperatur von 1100°K eine Heizleistung von ca. 800 Watt. Dafür hat der Ofen den Vorteil einer relativ kurzen Einstellzeit für das einer Stromstärke entsprechende Temperaturgleichgewicht. Als Schutzgas wird gereinigter Stickstoff verwendet.

---

[1]) Das Vakuummantelrohr wurde von der Hochfrequenz-Abteilung der *AG. Brown-Boveri*, Baden, hergestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

4) Elektrometerverstärker. Für die HALLeffektmessungen mit Gleichstrom wird mit einer Elektrometerröhre FP 54 eine Schaltung nach BARTH[1]) aufgebaut. Die Elektrometerröhre ist zum Schutz gegen Beeinflussung durch das Streufeld des Magneten mit einem 1,5 cm dicken Eisenpanzer abgeschirmt und ein Meter von den Polen entfernt aufgestellt. In dieser Anordnung verursacht das Einschalten des Magnetfeldes einen kaum messbaren Ausschlag des Anodenstrom-Galvanometers, der als kleine Korrektur bei den Messungen berücksichtigt wird.

Die Empfindlichkeit des Verstärkers beträgt bei einer Lichtzeigerlänge von ca. 6 Metern 2,5 mm für 10^{-5} Volt. Die Ablesegenauigkeit beträgt 0,5 mm. Eine Spannung von $2 \cdot 10^{-5}$ Volt kann demnach mit 10% Genauigkeit gemessen werden.

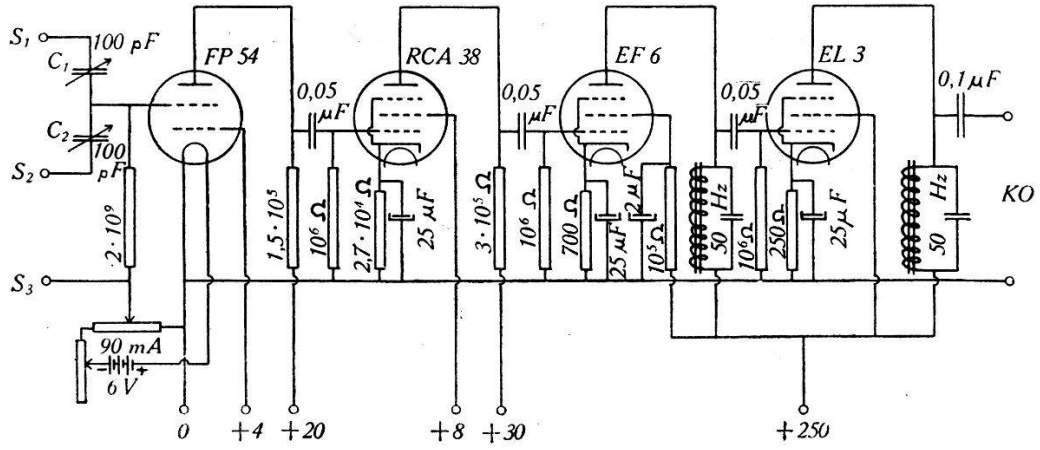


Fig. 3.
Wechselstromverstärker.

5) Wechselstromverstärker. Die HALLeffektmessungen mit Wechselstrom werden durchwegs mit 50 Hertz durchgeführt. Diese Frequenz erweist sich einerseits gerade als genügend gross, um die erwähnten ETTINGSHAUSEN-Störungen auszuschalten, andererseits darf sie zur Aufrechterhaltung einer hohen Eingangsimpedanz nicht wesentlich höher gewählt werden.

Bei der Kleinheit der auftretenden HALLspannungen muss das Rauschen des Verstärkers auf ein Mindestmass herabgesetzt werden. Das geschieht durch Abstimmen der zwei letzten Stufen auf die allein zu messende Frequenz von 50 Hertz. Das Frequenzband ist durch diese Massnahme auf ca. 10 Hertz eingeengt.

Aus diesen Anforderungen ergibt sich die in Fig. 3 dargestellte Schaltung. Als Eingangsröhre findet dieselbe Röhre FP 54 wie beim Gleichstromverstärker Verwendung, was das Einfügen des

[1]) BARTH, Zs. f. Phys. **87**, 399 (1934).

hohen Gitterableitwiderstandes von $2 \cdot 10^9$ Ohm und die Ankopplung durch die kleinen Kapazitäten von 100 pF ermöglicht.

Diese mit C_1 und C_2 bezeichneten Drehkondensatoren sind mechanisch so gekoppelt, dass beim Grösserwerden des einen der andere im selben Mass kleiner wird. Dadurch wirken sie als kapazitives Potentiometer hoher Impedanz zwischen den HALLsonden S_1 und S_2.

Die zweite Stufe dieses Verstärkers wird wie die erste von Batterien gespiesen. Sie arbeitet mit einer Röhre RCA 38, deren Anodenspannungsschwankungen auf das Gitter einer Pentode EF 6 gegeben werden. Diese Röhre sowie die Endröhre erhalten die Anodenspannung aus einem sehr sorgfältig geglätteten Netzanschlussgerät. Als Anodenwiderstände wirken die auf 50 Hertz abgestimmten LC-Glieder.

Die Ausgangswechselspannung wird von einem Kathodenstrahloszillographen nachgewiesen. Dieser erlaubt besser als ein gewöhnliches Voltmeter, die nicht ganz unterdrückbare Störspannung von der Messpannung zu trennen. Am Verstärkereingang wird die zu messende Spannung auf Null kompensiert. Der Verstärker wirkt somit als Nullinstrument.

Die kleinste noch nachweisbare Eingangsspannung beträgt ca. $5 \cdot 10^{-7}$ Volt. Eine HALLspannung von $5 \cdot 10^{-6}$ Volt kann somit mit einem mittleren Fehler von 10% gemessen werden.

6) Kristallstrom. Der für die Erzeugung des HALLeffektes notwendige Strom durch den Kristall wird im Falle der Gleichstrommessungen von einer 120 Volt-Akkumulatorenbatterie geliefert. Die Spannung ist so hoch gewählt, damit es möglich ist, durch Serieschaltung eines hohen Widerstandes Stromschwankungen, die durch Änderung der Übergangswiderstände zwischen Stromzuführung und Kristall entstehen könnten, zu unterdrücken.

Weil die Sonde S_3 geerdet ist, müssen die Batterien samt Vorschaltwiderstand und Ampèremeter hochisoliert gegen Erde aufgestellt werden, damit die HALLspannung aufrechterhalten bleibt. Die grössten Kristallströme betragen bei den schwarzen Kristallen 6 mA, bei den grünen Kristallen 2 mA.

Im Falle der Wechselstrommessungen dient ein hochisolierter, kapazitätsarmer, abgeschirmter Transformator als Stromquelle. Die Sekundärspannung wird mit Hilfe eines Potentiometers auf der Primärseite zwischen 100 und 200 Volt gehalten. Durch statische Messung des Spannungsabfalls an den bekannten Vorschaltwiderständen im Kristallkreis kann man den Kristallstrom ermit-

teln. Dieser hat die gleiche Grössenordnung wie bei den Gleichstrommessungen.

7) Elektromagnet. Zur Herstellung des Magnetfeldes dient ein grosser Elektromagnet (Gewicht ca. 1000 kg). Die kegelförmigen Polstücke sind auf einer Basis 54 mm abgeplattet und müssen zur Aufnahme von Ofen- oder Gaskryostat einen Abstand von 26 mm haben.

Auf diese Weise erreicht das Magnetfeld einen Sättigungswert von ca. 16000 Amp/cm. Bei den Messungen wird mit einem konstanten Magnetstrom von 27 Amp gearbeitet, welcher einem Magnetfeld von 12800 Amp/cm entspricht. Der bei so grossen Feldern infolge der Hysterese entstehende Fehler nach dem Umpolen sowie die Remanenz nach dem Abschalten des Magneten sind bei unserer Messgenauigkeit zu vernachlässigen.

Die Messung der Feldstärke geschieht mit Probespule und ballistischem Galvanometer für verschiedene Stromstärken. Nach dieser Eichung wird der Polabstand nicht mehr verändert.

III. Messergebnisse.

Mit der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Apparatur wird an 12 SiC-Kristallen, an denen Busch[1]) die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ bestimmte, die Hallkonstante R im selben Temperaturbereich gemessen. Die grössten auftretenden Hallspannungen erreichen $5 \cdot 10^{-4}$ Volt bei grünen, $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Volt bei schwarzen Kristallen. In Fig. 4 und Fig. 5 sind je drei typische R-Kurven für grüne bzw. schwarze Kristalle aufgetragen.

Die Kurven weisen die folgenden wichtigen Merkmale auf:

1) Alle grünen Kristalle zeigen eine Hallkonstante, deren Vorzeichen einer Elektronenüberschussleitung entspricht. Alle schwarzen Kristalle geben dagegen Halleffekt mit umgekehrtem Vorzeichen (Defektleitung).

2) Bei allen grünen Kristallen wächst die Hallkonstante im untersuchten Temperaturgebiet monoton mit wachsender reziproker Temperatur $1/T$.

3) Sämtliche schwarzen Kristalle zeigen in der Gegend von 200°K ein Maximum in der Hallkonstanten, welchem gegen grössere Werte von $1/T$ hin ein steiler Abfall folgt. Bei weiter fallender Temperatur wird die Hallkonstante bis zu den tiefsten mit flüssigem Stickstoff erreichbaren Temperaturen unmessbar klein.

---

[1]) Busch, loc. cit.

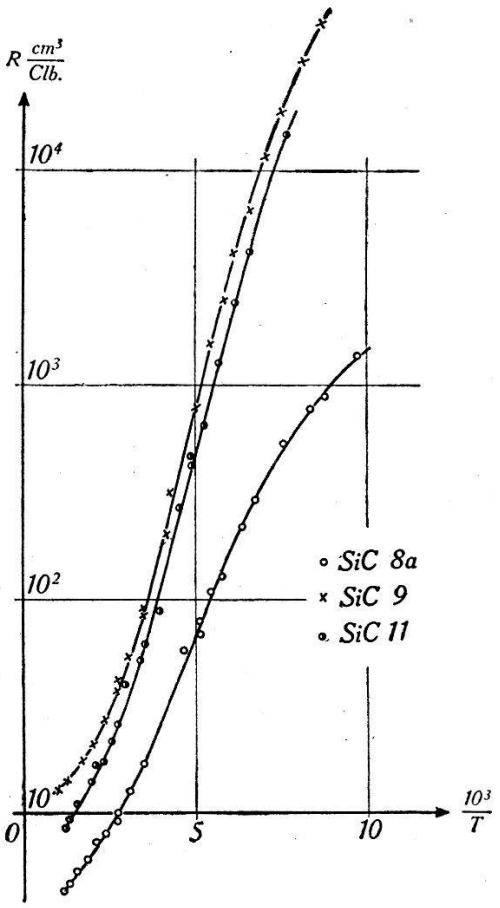


Fig. 4.
Temperaturabhängigkeit der HALLkonstanten des grünen Siliciumcarbids.

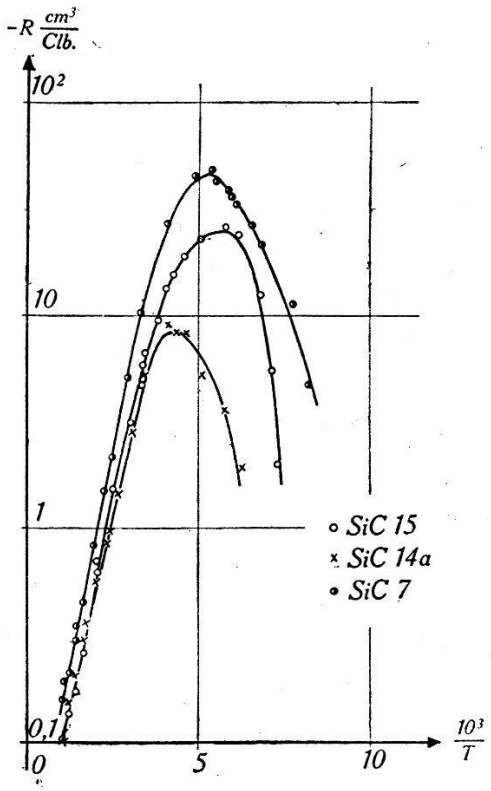


Fig. 5.
Temperaturabhängigkeit der HALLkonstanten des schwarzen Siliciumcarbids.

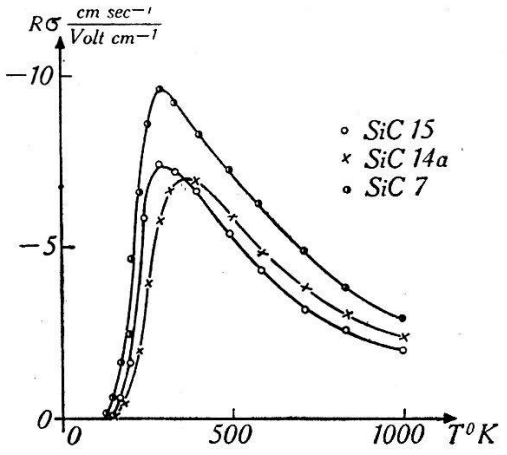


Fig. 6.
$R \cdot \sigma$ für grünes SiC.

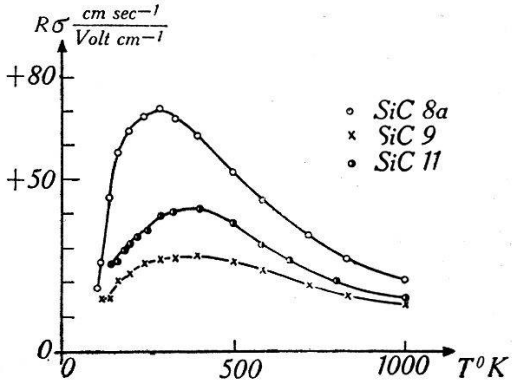


Fig. 7.
$R \cdot \sigma$ für schwarzes SiC.

Für die Diskussion der Messungen wird besonders die in den Fig. 6 und 7 gegebene Darstellung des Produktes aus R und σ in Funktion der Temperatur Bedeutung haben.

IV. Diskussion.

I. Verlauf der $R\sigma$-Kurven.

1) Der Abfall gegen hohe Temperaturen. Solange die Leitfähigkeit nur durch die Elektronen eines einzigen Energiebandes bewirkt wird, bedeutet das Produkt $R \cdot \sigma$ ihre Beweglichkeit v. Für v folgt aus der Elektronentheorie der Metalle

$$v = \frac{e}{m} \tau F. \tag{1}$$

Dabei bedeuten e und m Ladung und Ruhmasse des Elektrons. F ist die Freiheitszahl. Die Relaxationszeit τ ist demnach die einzige temperaturabhängige Grösse in v. $R\sigma$ liefert also in diesem Falle die gesuchte Temperaturabhängigkeit von τ. Bei Temperaturen über 400^0 ist die am Anfang dieses Abschnittes gestellte Bedingung hinreichend erfüllt. Die $R\sigma$-Kurven zeigen in diesem Bereich einen Abfall, der, wie es die Theorie verlangt, nicht wesentlich verschieden ist vom Verlauf der Funktion $T^{-3/2}$. Somit ist die Möglichkeit ausgeschlossen, dass die Maxima in den σ-Kurven infolge einer andern Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ nach tieferen Temperaturen verschoben sind. *Es kann demnach geschlossen werden, dass die Zahl n der Leitungselektronen einen von der Wilsonschen Theorie verschiedenen Temperaturgang aufweisen muss.*

2) Verlauf bei tiefen Temperaturen. Im Gegensatz zum Verhalten bei hohen Temperaturen wächst für $T < 400^0$K die Grösse $R\sigma$ mit steigender Temperatur. Diese Erscheinung soll im Folgenden untersucht werden.

Der Knick in den σ-Kurven macht es sehr wahrscheinlich, dass zwei Störstellenniveaux verschiedener Energie am Leitungsmechanismus beteiligt sind.

Auf Grund der $R\sigma$-Kurven können aber weitere Aussagen über die Art und gegenseitige Lage dieses Energieniveaus im Kristall gemacht werden.

Vorerst kann entschieden werden, welcher der beiden folgenden Fälle beim SiC vorliegt:

1. Es kommen nur in einem Band freie Elektronen bzw. Löcher vor, deren Zahl gleich der Summe der aus zwei verschiedenen Niveaux gespendeten Elektronen bzw. Löcher ist.

2. Der Elektrizitätstransport geschieht durch gleichzeitige Wanderung von freien Elektronen bzw. Löchern in zwei verschiedenen Energiebändern.

Da im ersten Fall alle Elektronen (Löcher) ungeachtet des Störstellenniveaus, aus dem sie stammen, gleiche Freiheitszahl und Relaxationszeit haben, muss ihre Beweglichkeit im ganzen Temperaturbereich, speziell also auch bei tiefen Temperaturen, proportional $T^{-3/2}$ sein. Die aus den Messungen erhaltenen $R\sigma$-Kurven zeigen aber, dass dieser Fall beim SiC sicher nicht realisiert ist. Wie unter Annahme der zweiten Möglichkeit der Verlauf der $R\sigma$-Kurven erklärt werden kann, zeigt das Folgende.

3) Formeln für den Fall zweier Leitungsniveaux. Aus der wellenmechanischen Elektronentheorie der Metalle[1]) folgt für die elektrische Leitfähigkeit σ im Fall zweier beteiligter Niveaux

$$\sigma = \frac{e^2}{m} (\tau_1 \, |F_1| \, n_1 + \tau_2 \, |F_2| \, n_2) = \sigma_1 + \sigma_2 \tag{2}$$

n_1 und n_2 bedeuten die Zahlen der in den beiden Leitungsbändern enthaltenen Elektronen bzw. Löcher. τ_1 und τ_2 sind die entsprechenden Relaxationszeiten, F_1 und F_2 die Freiheitszahlen. σ_1 und σ_2 bedeuten die Einzelbeiträge der beiden Leitungsbänder zu σ.

Mit denselben Bezeichnungen schreibt sich die HALLkonstante R in diesem Fall

$$R = \frac{3\pi}{8e} \frac{\pm \tau_1^2 F_1^2 n_1 \pm \tau_2^2 F_2^2 n_2}{(\tau_1 \, |F_1| \, n_1 + \tau_2 \, |F_2| \, n_2)^2} \tag{3}$$

und somit

$$R\sigma = \frac{3\pi e}{8m} \frac{\pm \tau_1^2 F_1^2 n_1 \pm \tau_2^2 F_2^2 n_2}{\tau_1 \, |F_1| \, n_1 + \tau_2 \, |F_2| \, n_2} . \tag{4}$$

Das positive Vorzeichen ist jeweils für positive, das negative für negative Freiheitszahl zu wählen.

Setzt man noch, wie experimentell bestätigt ist,

$$\tau_1 = \tau_{10} \, T^{-3/2}; \quad \tau_2 = \tau_{20} \, T^{-3/2} \tag{5}$$

wobei τ_{10} und τ_{20} konstant sind, so wird der Temperaturverlauf des Ausdruckes $R\sigma T^{3/2}$ nur noch von den Elektronenzahlen n_1 und n_2 abhängig, d. h.

$$R\sigma T^{3/2} = \frac{3\pi e}{8m} \frac{\pm \tau_{10}^2 F_1^2 n_1 \pm \tau_{20}^2 F_2^2 n_2}{\tau_{10} \, |F_1| \, n_1 + \tau_{20} \, |F_2| \, n_2} . \tag{6}$$

4) Berechnung von n_1 und n_2. Für die Berechnung der Elektronenzahlen n_1 und n_2 werde das in Fig. 9a dargestellte, möglichst allgemein gehaltene Niveauschema zugrunde gelegt.

---

[1]) Siehe z. B. FRÖHLICH, Elektronentheorie der Metalle S. 237 (1936).

Wenn man beachtet, dass die Gesamtheit der Elektronen durch ein und dieselbe FERMI-Verteilungsfunktion

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E-\zeta}{kT}}+1}$$

beschrieben wird, so kann man die Bilanzen für Löcher und Elektronen wie folgt schreiben:

$$\left.\begin{aligned} &2\int_{-\infty}^{E_1}(1-f(E))\,D(E)\,dE = \underset{\substack{\text{Zahl der Löcher}\\ \text{im vollen Band}}}{Z} + \underset{\substack{\text{Zahl der Elektronen}\\ \text{im Rezeptorenniveau}}}{n_A f(E_3)} \\ &2\int_{E_4}^{\infty} f(E)\,D(E)\,dE = \underset{\substack{\text{Zahl der Elektronen}\\ \text{im leeren Band}}}{Z} + \underset{\substack{\text{Zahl der Löcher}\\ \text{im Donatorenniveau}}}{n_D(1-f(E_2))} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

$D(E)$ bedeutet die Eigenwertdichte. Z ist die Zahl der Elektronen, die bei der betrachteten Temperatur aus dem höchsten vollbesetzten in das leere Band übergegangen sind. Das oberste und unterste Band im Schema der Fig. 9a haben im allgemeinen genügenden Abstand von der Grenzenergie ζ der FERMIverteilung, um mit einer MAXWELLschen Verteilungsfunktion behandelt werden zu können. Dagegen ist diese Vereinfachung nicht ohne weiteres für die Störniveaux zulässig, da sie der Grenzenergie unter Umständen sehr benachbart sein können. Setzt man nach FRÖHLICH für $D(E)$

$$D(E) = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2 F}\right)^{3/2}(E-E_{\text{Rand}})^{1/2} \quad (7a)$$

und eliminiert aus unsern Ausdrücken (7) Z, so folgt eine Bestimmungsgleichung für ζ von der Form:

$$\frac{n_A}{e^{\frac{E_2-\zeta}{kT}}+1} - \frac{n_D}{e^{\frac{E_2-\zeta}{kT}}+1} = \alpha_u e^{\frac{E_1-\zeta}{kT}} - \alpha_0 e^{\frac{\zeta-E_4}{kT}} \quad (8)$$

wo

$$\alpha_u = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2|F_u|}\right)^{3/2}; \quad \alpha_0 = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2 F_0}\right)^{3/2} \quad (9)$$

F_u und F_0 sind die Freiheitszahlen im unteren bzw. oberen Band.

Da die Lösung der Gleichung (8) auf eine Gleichung vierten Grades in $e^{\frac{\zeta}{kT}}$ führt, so ist es nicht möglich, die Lage und den Temperaturgang von ζ übersichtlich zu diskutieren.

Wir beschränken uns daher auf die Feststellung, dass es zum vornherein nicht selbstverständlich ist, dass im Falle mehrerer Niveaux die Elektronenzahlen n_1 und n_2 sich als einfache e-Funktionen darstellen lassen, wie das in der Theorie von WILSON für ein einziges Leitungsband möglich ist.

Ferner muss darauf hingewiesen werden, dass die aus dem Experiment bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergien ε_1 und ε_2 durchaus nicht in einem einfachen Zusammenhang mit der Energiedifferenz zweier Niveaux zu stehen brauchen.

5) Bestimmung von n_1 und n_2 aus σ. Infolge der Unmöglichkeit der geschlossenen Durchführung der Rechnung scheint es aussichtsreicher, die Ausdrücke für n_1 und n_2 direkt den σ-Kurven zu entnehmen.

Wir treffen dabei die Annahme, dass sich die Leitfähigkeit bei hinreichend tiefen Temperaturen ($T < 600^0$K) darstellen lasse in der Form:

$$\sigma = a_1 T^{-3/4} e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}} + a_2 T^{-3/4} e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}. \tag{10}$$

Die Faktoren $T^{-3/4}$ sind entsprechend der WILSONschen Theorie der Halbleiter eingeführt. Durch Auftragen von $\log \sigma T^{3/4}$ in Funktion von $1/T$ lassen sich sofort aus den Steilheiten der beiden Kurvenäste ε_1 und ε_2 bestimmen. Durch Extrapolation nach $1/T = 0$ erhält man a_1 und a_2. Unter Berücksichtigung von (5) sieht man durch Vergleich mit Formel (2) sofort, dass für n_1 und n_2 zu setzen ist:

$$n_1 = \frac{a_1 m}{e^2 \tau_{10} |F_1|} T^{3/4} e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}}; \qquad n_2 = \frac{a_2 m}{e^2 \tau_{20} |F_2|} T^{3/4} e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}. \tag{11}$$

6) Anpassung von $R\sigma T^{3/2}$ an die Messungen. Durch Einsetzen von (11) in (6) folgt

$$R\sigma T^{3/2} = \frac{a_1' e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}} + a_2' e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}}{a_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}} + a_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}} \tag{12}$$

wobei

$$a_1' = a_1 \frac{3\pi e}{8m} \tau_{10} F_1 \qquad a_2' = a_2 \frac{3\pi e}{8m} \tau_{20} F_2. \tag{13}$$

Die aus den Experimenten hergeleiteten $R\sigma T^{3/2}$-Kurven müssen sich demnach durch Ausdrücke von der Form (12) darstellen lassen.

Zur Anpassung an die Messungen, d. h. zur Bestimmung der Koeffizienten $a_1\, a_1'\; a_2\, a_2'$, zerlegen wir (12) wie folgt:

$$R\sigma T^{3/2} = \frac{\frac{a_1'}{a_1}}{1+\frac{a_2}{a_1}\, e^{\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{2kT}}} + \frac{\frac{a_2'}{a_2}}{1+\frac{a_1}{a_2}\, e^{-\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{2kT}}}. \tag{14}$$

Wählt man als unabhängige Variable $x = \frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{2\,kT}$ und führt die Funktionen

$$g_1(y) = \frac{1}{1+e^{y}} \qquad g_2(y) = \frac{1}{1+e^{-y}}$$

ein, so geht damit (14) über in

$$R\sigma T^{3/2} = \frac{a_1'}{a_1}\, g_1\left(x - \ln\frac{a_1}{a_2}\right) + \frac{a_2'}{a_2}\, g_2\left(x - \ln\frac{a_1}{a_2}\right). \tag{14a}$$

Die Analyse der $R\sigma T^{3/2}$-Kurven an Hand von Gleichung (14a) erfolgt in der folgenden Weise:

1. Auftragen von $\log \sigma T^{3/4}$ in Funktion von $1/T$ und Bestimmung von ε_1 und ε_2 zur Berechnung von x.
2. Auftragen von $\log R\sigma T^{3/2}$ in Funktion von x.
3. Auftragen von $\log g_1$ und $\log g_2$ in Funktion von y im selben Masstab auf Transparentpapiere.
4. Auflegen von g_1 auf $R\sigma T^{3/2}$, so dass sich die Kurven bei hohen Temperaturen möglichst gut decken.
5. Eine Abweichung der Messkurve von g_1 bei tiefen Temperaturen muss durch Addition oder Subtraktion von g_2 in passender Stellung dargestellt werden können.
6. Aus der endgültigen Stellung der Achsen $\log g_1 = 0$ und $\log g_2 = 0$ können $\frac{a_1'}{a_1}$ und $\frac{a_2'}{a_2}$ abgelesen werden. Die Stellung der g_1 und g_2 gemeinsamen Achse $y = 0$ liefert $\ln \frac{a_1}{a_2}$.

Die Fig. 8 zeigt je ein Beispiel für eine solche Anpassung bei einem grünen und einem schwarzen Kristall.

Bei allen untersuchten Kristallen findet man, dass innerhalb der Messfehler $R\sigma T^{3/2}$ durch den ersten Summanden von (14) allein dargestellt wird, d. h. dass $\frac{a_2'}{a_2}$ mindestens um einen Faktor 1000 kleiner als $\frac{a_1'}{a_1}$ sein muss.

Da aber $\frac{a_1'}{a_1} : \frac{a_2'}{a_2} = \frac{\tau_{10} F_1}{\tau_{20} F_2}$ ist, so bedeutet dies, dass die Freiheitszahl F_2 in dem bei tiefen Temperaturen wirksamen Niveau

um mindestens einen Faktor 1000 kleiner sein muss als in dem bei hohen Temperaturen massgebenden Leitungsband. Ein Grund, τ_{10} und τ_{20} grössenordnungsmässig verschieden anzunehmen, besteht dagegen nicht.

Zu dem durch diese Anpassung bestimmten Verhältnis a_1/a_2 ist zu bemerken, dass es sich durchwegs um einen Faktor 10—20 kleiner ergibt als der aus den $\sigma T^{3/4}$-Kurven bestimmte Wert. Dies kann teils von einer durch den Ansatz (10) nicht erfassten, relativ starken Temperaturabhängigkeit der Grenzenergie ζ herrühren, teils eine Folge der Anisotropie des HALLeffektes und der Leitfähigkeit in den hexagonalen Kristallen des SiC sein.

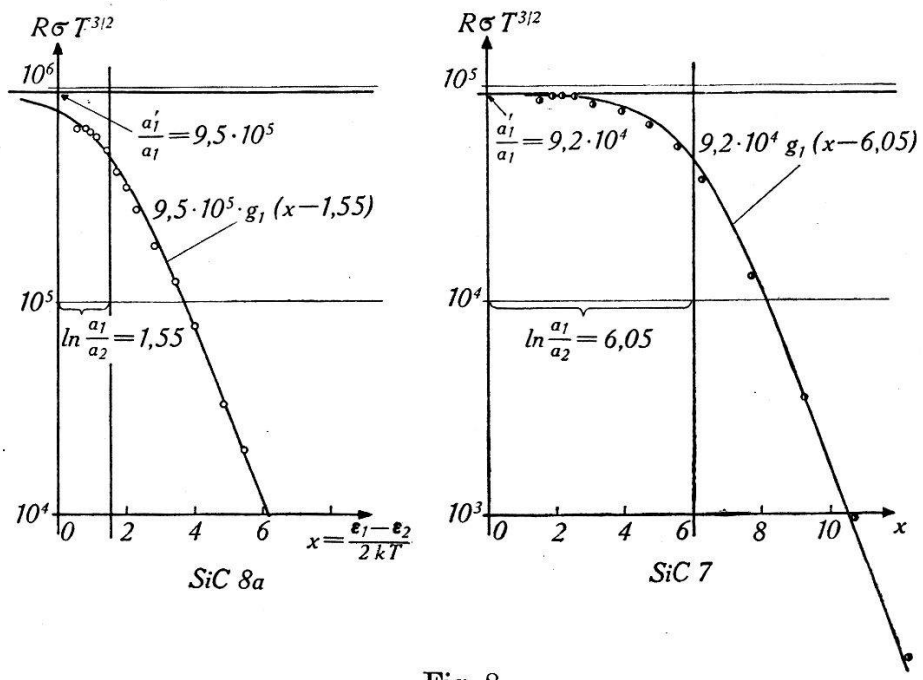
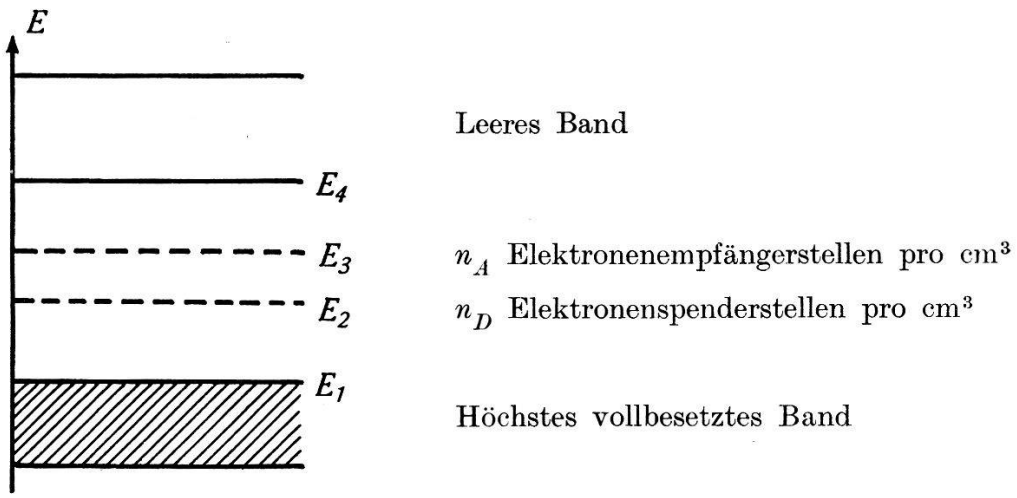


Fig. 8.

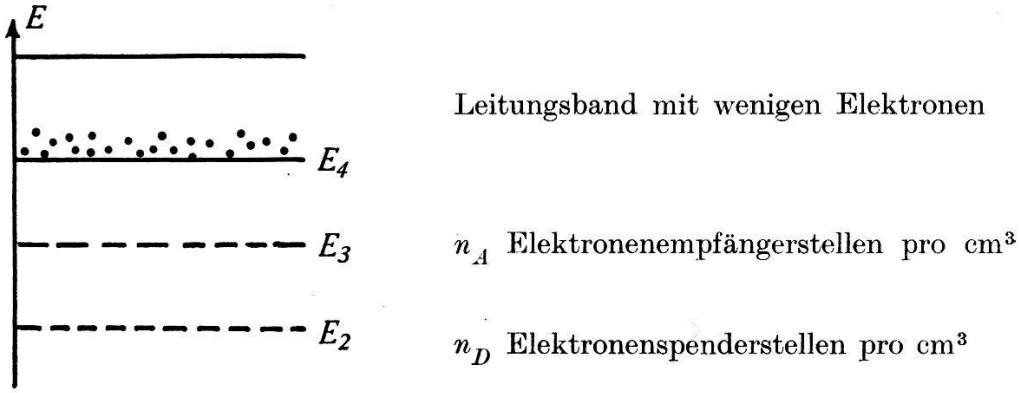
7) Modell. Es erhebt sich nun die Frage nach einem Modell im Sinne der WILSONschen Theorie, durch welches die gefundenen Verhältnisse erklärt werden können.

Infolge der grossen Verschiedenheit der Freiheitszahlen in den beiden Niveaux scheint es nicht möglich, dass der Fall gleichzeitiger Elektronenleitung in einem fast leeren Band und Löcherleitung in einem fast vollbesetzten Leitungsband vorliegt. Zwanglos ergeben sich aber die Verhältnisse aus einem Modell nach Fig. 9b für die grünen, nach Fig. 9c für die schwarzen Kristalle. Dabei wird je einem Störniveau Leitvermögen zugeschrieben. Die geforderte sehr kleine Freiheitszahl und die (wie später gezeigt wird) relativ grosse Zahl der Störstellen n_A bzw. n_D rechtfertigen diese Annahme durchaus.

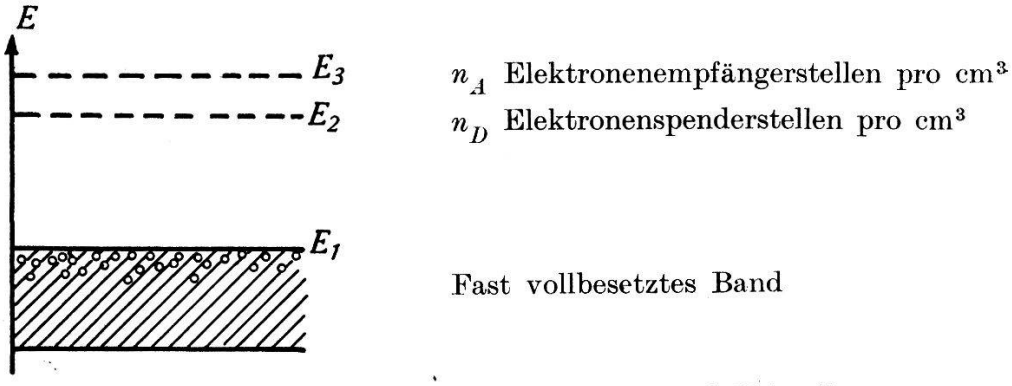
*



a) Allgemeines Niveauschema



b) Niveauschema für grüne SiC-Kristalle.



c) Niveauschema für schwarze SiC-Kristalle.

Fig. 9.

8) Näherungsweise Berechnung der Modelleigenschaften. Es soll nun gezeigt werden, dass ein Modell, wie es in Fig. 9b oder 9c angenommen ist, wirklich die experimentell gefundenen Eigenschaften erklären kann. Besonders soll gezeigt werden, dass sowohl im Leitungsband wie auch in den leitenden Störstellenniveaux die Zahl der Elektronen im wesentlichen durch Funktionen der Form $e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}}$ dargestellt werden kann.

Im Falle des grünen SiC besagt die Gleichung

$$(1 - f(E_2))\, n_D = f(E_3)\, n_A + 2\int_{E_4}^{\infty} f(E)\, D(E)\, dE\,, \tag{15}$$

dass die aus den n_D Spenderstellen emittierten Elektronen sich im Rezeptorenniveau und im Leitungsband wieder finden. Die Näherung der Rechnung besteht nun darin, an Stelle der strengen Fermiverteilung $f(E)$ eine Maxwellsche Verteilung in (15) einzusetzen. Die so erhaltene Gleichung ist algebraisch geschlossen lösbar und hat die Form

$$n_D\, e^{\frac{E_2-\zeta}{kT}} = n_A\, e^{-\frac{E_3-\zeta}{kT}} + \alpha_0\, e^{\frac{\zeta-E_4}{kT}} \tag{16}$$

Dabei ist α_0 aus (9) zu entnehmen. Bestimmt man aus (16) $e^{\frac{\zeta}{kT}}$ und geht damit in die beiden Summanden der rechten Seite ein, so erhält man für die Zahl n_1 der Elektronen im Leitungsband und für die Zahl n_2 der Elektronen im Störband

$$n_1 = \left(\frac{n_D\, \alpha_0\, e^{\frac{E_2-E_4}{kT}}}{1 + \frac{n_A}{\alpha_0}\, e^{\frac{E_4-E_3}{kT}}}\right)^{1/2}; \quad n_2 = \left(\frac{\frac{n_D}{\alpha_0}\, n_A^2\, e^{-\frac{2E_3-(E_2+E_4)}{kT}}}{1 + \frac{n_A}{\alpha_0}\, e^{\frac{E_4-E_3}{kT}}}\right)^{1/2}. \tag{17}$$

Die Zahl der Löcher im Störstellenband der Energie E_2, die auch Leitfähigkeit bewirken können, ist $n_3 = n_1 + n_2$. Für die Leitfähigkeit darf man jedoch $n_3 \approx n_2$ setzen, da die n_1 Leitungselektronen im Leitungsband mit grosser Freiheitszahl einen weit grösseren Beitrag liefern als die n_1-Löcher im Störstellenband mit kleiner Freiheitszahl. Wir finden somit im Grenzfall

$$1 \ll \frac{n_A}{\alpha_0}\, e^{\frac{E_4-E_3}{kT}}$$

$$n_1 = \left(\frac{n_D}{n_A}\right)^{1/2} \alpha_0\, e^{-\frac{2E_4-(E_2+E_3)}{2kT}}; \quad n_3 \approx n_2 = (n_D\, n_A)^{1/2}\, e^{-\frac{E_3-E_2}{2kT}} \tag{17a}$$

und im Grenzfall

$$1 \gg \frac{n_A}{\alpha_0} e^{\frac{E_4 - E_3}{kT}}$$

$$n_1 = (\alpha_0 n_D)^{1/2} e^{\frac{E_2 - E_4}{2kT}} \; ; \; n_3 \approx n_2 = \left(\frac{n_D}{\alpha_0}\right)^{1/2} n_A \, e^{\frac{-2E_2 + (E_2 + E_4)}{2kT}} . \qquad (17b)$$

Um zu entscheiden, welcher Fall bei SiC vorliegt, gehen wir mit den Ausdrücken (17a) bzw. (17b) in (6) ein und erhalten durch Vergleich mit (12) die Beziehung

$$\frac{n_A}{\alpha_0} = \frac{a_1'}{a_1} \cdot \frac{a_2}{a_2'} \cdot \frac{a_2}{a_1} . \qquad (18)$$

Durch Einsetzen der experimentell für $\frac{a_1'}{a_1}$, $\frac{a_2'}{a_2}$ und $\frac{a_2}{a_1}$ gefundenen Werte überzeugt man sich, dass für nicht zu hohe Temperaturen der Grenzfall (17a) vorliegt.

Damit ist gezeigt, dass n_1 und n_2 näherungsweise wie $e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}}$ bzw. mit $e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}$ von der Temperatur abhängen. Zugleich ist der Zusammenhang zwischen ε_1 und ε_2 und den Energiewerten des Niveauschemas hergestellt. Es ist

$$\varepsilon_1 = 2E_4 - (E_2 + E_3) ; \qquad \varepsilon_2 = E_3 - E_2 \qquad (19)$$

Für SiC 8a ist gemessen $\varepsilon_1 = 0{,}2$ eV, $\varepsilon_2 = 0{,}1$ eV. Setzt man $E_2 = 0$, so folgt für $E_3 = 0{,}2$ eV, für $E_4 = 0{,}3$ eV.

Für die schwarzen Kristalle (Schema Fig. 9c) ergibt die analoge Rechnung dieselben Ausdrücke. Man darf daher die obigen Resultate auch auf die schwarzen Kristalle übertragen.

So ergibt sich für SiC 7 mit $\varepsilon_1 = 0{,}31$ eV und $\varepsilon_2 = 0{,}054$ eV, wenn $E_1 = 0$ ist, $E_2 = 0{,}13$, $E_3 = 0{,}18$ eV.

Welchem der beiden Störniveaux Leitvermögen zugeschrieben werden muss, geht aus unseren Experimenten nicht hervor.

II. Erklärung der Maxima in den σ-Kurven.

Es wurde oben dargetan, dass die Verschiebung der Maxima in den σ-Kurven nach tieferen Temperaturen, als nach der Wilsontheorie der Halbleiter zu erwarten ist, ihren Grund darin hat, dass diese den Temperaturgang der Zahl n_1 der Leitungselektronen nicht in allen Fällen richtig wiedergibt.

In diesem Abschnitt soll der Gültigkeitsbereich der Wilsontheorie untersucht und erweitert werden.

1) Experimentell ermittelte Zahl der Leitungselektronen pro cm³. Bei hohen Temperaturen überwiegt der Einfluss des einen Leitungsbandes so stark, dass die Zahl der Leitungselektronen aus dem einfachen Ausdruck

$$R = \frac{3\pi}{8e} \cdot \frac{1}{n_1} \tag{20}$$

berechnet werden kann.

Wie aus Fig. 4 und Fig. 5 zu entnehmen ist, haben bei hohen Temperaturen die grünen Kristalle HALLkonstanten von ungefähr 10 cm³/Clb, die schwarzen Kristalle solche von 0,2 cm³/Clb. Mit Gleichung (20) ergibt sich daraus für die grünen Kristalle $n_1 \approx 10^{18}$ Elektronen/cm³, für die schwarzen Kristalle $n_1 \approx 4 \cdot 10^{19}$ Elektronen/cm³.

Diese Elektronenkonzentrationen sind schon so hoch, dass mit der Möglichkeit *beginnender Entartung* des Elektronengases gerechnet werden muss.

Entartung tritt dann ein, wenn die Elektronendichte von der Grössenordnung von

$$n_{\text{krit}} = \left(\frac{2\, m^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \qquad \text{wo} \quad m^* = \frac{m}{F}$$

wird. Bei Temperaturen von 1000°K und einer Freiheitszahl $F = 1$ ist $n_{\text{krit}} = 1{,}3 \cdot 10^{19}$ Elektronen/cm³, also gerade von der Grössenordnung der experimentell gefundenen Elektronendichten.

Bei der Berechnung von n_1 in der WILSONtheorie der Halbleiter wird die FERMIfunktion durch eine MAXWELLverteilung ersetzt. Das bedeutet aber Vernachlässigung jeder Entartungserscheinung. Es ist daher zu vermuten, dass die erwähnte Diskrepanz durch eine Berechnung von n_1 unter Berücksichtigung der beginnenden Entartung geklärt werden kann.

2) Berechnung von n_1 bei beginnender Entartung. Im Falle des grünen SiC müsste zur strengen Berechnung von n_1 die Gleichung (15) unter Verwendung der FERMIverteilungsfunktion für f nach ζ gelöst werden. Einsetzen von ζ im Integral $2\int_{E_4}^{\infty} f D\, dE$ ergäbe dann das gesuchte n_1.

Diese Rechnung ist aber nicht geschlossen durchführbar, da sie auch unter Verwendung einer im Folgenden abgeleiteten Näherung für das Integral der rechten Seite von (15) auf eine Gleichung dritten Grades in $e^{\frac{\zeta}{kT}}$ mit sehr unübersichtlichen Koeffizienten führt.

Um eine diskutierbare Lösung des Problems zu erhalten, werden die beiden Störstellenniveaux der Fig. 9b durch ein einziges Elektronenspenderniveau der Energie E_2' und der Störstellendichte n_D' ersetzt.

Dieser Ersatz ist dadurch gerechtfertigt, dass sich σ oberhalb des Knicks wirklich so verhält, wie wenn nur ein Störstellenniveau vorhanden wäre.

Im Fall 17b, der bei hohen Temperaturen bei einigen schwarzen Kristallen realisiert sein könnte, spielt n_A in der Formel für n_1 keine Rolle. Es ist in diesem Fall

$$E_2' = E_2 \qquad n_D' = n_D .$$

Im Fall 17a, der bei der Mehrzahl der Kristalle auch bei hohen Temperaturen vorliegt, ergibt sich durch Vergleich der nach Wilson aus unserem Ersatzmodell abgeleiteten Formel

$$n_1 = (\alpha_0 n_D')^{1/2} e^{-\frac{E_4 - E_2'}{2kT}}$$

mit dem dort erhaltenen

$$n_1 = \alpha_0 \left(\frac{n_D}{n_A}\right)^{1/2} e^{-\frac{2E_4 - (E_2 + E_3)}{2kT}}$$

dass gesetzt werden muss :

$$\begin{aligned} E_2' &= E_3 + E_2 - E_4 \\ n_D' &= \alpha_0 \frac{n_D}{n_A} . \end{aligned} \tag{20a}$$

Da der Berechnung dieser Ausdrücke Maxwellverteilung zugrunde liegt, sind sie nur als rohe Abschätzungen zu bewerten.

Die für das Ersatzmodell zu lösende Gleichung lautet

$$\left(1 - f(E_2')\right) n_D' = 2 \int_0^\infty f(E)\, D(E)\, dE . \tag{21}$$

Setzt man für f die Fermifunktion ein und verwendet für $D(E)$ den Ausdruck (7a), so geht (21) über in

$$\frac{n_D'}{e^{\frac{E_2' - \zeta}{kT}} + 1} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2 F_0}\right)^{3/2} \cdot \int_{E_4}^{\infty} \frac{(E - E_4)^{1/2}\, dE}{e^{\frac{E - \zeta}{kT}} + 1} . \tag{22}$$

Mit den Substitutionen

$$x = \frac{E - E_4}{kT} \qquad \mu = \frac{\zeta - E_4}{kT} \qquad \varepsilon_0 = \frac{E_4 - E_2'}{kT} = \frac{\varepsilon_1}{kT}$$

folgt hieraus

$$\frac{A^*}{e^{\varepsilon_0+\mu}+1} = \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^{x-\mu}+1} = f_{1/2}(\mu) \tag{23}$$

wo

$$A^* = \pi^2 n_D' \left(\frac{h^2}{2\,m^*\,kT}\right)^{3/2}.$$

Diese Gleichung ist identisch mit einem von SHIFRIN[1]) gegebenen Ausdruck. Um μ und damit auch ζ zu bestimmen, wurde von SHIFRIN eine graphische Methode angegeben. Diese hat den Vorteil, für jeden beliebigen Entartungsgrad gültig zu sein, gestattet jedoch keine übersichtliche Diskussion der vorliegenden Verhältnisse. SHIFRIN hat gezeigt, dass μ als Mass für die Entartung des Elektronengases betrachtet werden kann. Wenn $\mu \leqq -2$ ist, d. h. solange die Grenzenergie ζ um mehr als $2\,kT$ unter dem unteren Rand des Leitungsbandes liegt, darf das Elektronengas als nicht entartet betrachtet werden. Für $\mu \geqq +1$ dagegen, wo ζ mit einem Abstand $\leqq kT$ oberhalb des unteren Randes des Leitungsbandes liegt, darf schon mit völliger Entartung gerechnet werden.

Im Folgenden soll eine analytische Methode gegeben werden, durch welche die Gleichung (23) für alle Werte $\mu \leqq +1{,}5$ gelöst wird. Sie ermöglicht, das ganze Übergangsgebiet zwischen völlig unentartetem und völlig entartetem Zustand zu beherrschen und eine in diesem Gebiet gültige geschlossene Formel für σ aufzustellen.

α) Berechnung des Integrals $f_{1/2}(\mu)$.

Die Funktion $f_{1/2}(\mu)$ ist durch die folgende Integraldarstellung gegeben:

$$f_{1/2}(\mu) = \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^{x-\mu}+1}.$$

Durch Entwicklung des Integranden nach Potenzen von $e^{\mu-x}$ und gliedweise Integration erhält man die von SHIFRIN gegebene, für $\mu < 0$ gültige Reihenentwicklung

$$f_{1/2}(\mu) = \frac{\pi^{1/2}}{4} e^{\mu} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{e^{n\mu}}{(n+1)^{3/2}}. \tag{24}$$

Es ist möglich, aus dieser Reihe einen Ausdruck abzuleiten, der den in der Arbeit von SHIFRIN im Intervall $-6 \leqq \mu \leqq +6$ tabellierten Verlauf von $f_{1/2}(\mu)$ für alle $\mu \leqq +1{,}5$ sehr gut wiedergibt.

---

[1]) SHIFRIN, Journal of Physics of USSR, Vol. VIII, 242 (1944).

Wir setzen zu diesem Zweck

$$f_{1/2}(\mu) = \frac{\pi^{1/2}}{4} e^{\mu} \frac{1}{G(\eta)} \quad \text{mit} \quad \eta = e^{\mu}$$

$G(\eta)$ wird somit

$$G(\eta) = \frac{1}{\sum\limits_{0}^{\infty} (-1^{n}) \frac{\eta^{n}}{(n+1)^{3/2}}}.$$

Die TAYLORentwicklung in der Umgebung von $\eta = 0$ liefert hiefür

$$G(\eta) = 1 + 0{,}3535\,\eta - 0{,}06745\,\eta^{2} + \cdots.$$

Damit wird:

$$f^{\mathrm{I}}_{1/2}(\mu) = \frac{\pi^{1/2}}{4} \frac{e^{\mu}}{1 + 0{,}3535\,e^{\mu} - 0{,}06745\,e^{2\mu}}. \tag{25}$$

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, gibt $f^{\mathrm{I}}_{1/2}(\mu)$ schon bei $\mu = +1$ eine Abweichung von 20% vom richtigen Wert. Man kann aber die Näherung verbessern, indem man setzt

$$f^{\mathrm{II}}_{1/2}(\mu) = \frac{\pi^{1/2}}{4} \frac{e^{\mu}}{1 + b\,e^{\mu} + c\,e^{2\mu}}. \tag{25a}$$

Durch Anschluss an das exakte $f_{1/2}(\mu)$ in den Punkten $\mu = 0$ und $\mu = +1{,}5$ bestimmen sich $b = 0{,}369483$; $c = -0{,}027967$.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass das mit diesen Koeffizienten berechnete $f^{\mathrm{II}}_{1/2}(\mu)$ für $\mu \leqq +1{,}5$ mit einem Maximalfehler von 3,5% die exakte Funktion $f_{1/2}(\mu)$ wiedergibt.

Tabelle 1.

μ	$f_{1/2}(\mu)$[1]	$f^{\mathrm{I}}_{1/2}(\mu)$	$f^{\mathrm{II}}_{1/2}(\mu)$	$f^{\mathrm{III}}_{1/2}(\mu)$
−6	0,0011	0,0011	0,0011	
−3	0,0216	0,0217	0,0217	
−2,5	0,0352	0,0353	0,0353	
−2,0	0,0564	0,0573	0,0571	
−1,5	0,0917	0,0919	0,0914	
−1,0	0,1448	0,1454	0,1440	
−0,5	0,2245	0,2259	0,2214	
0	0,3303	0,3445	0,3303	∞
0,5	0,4955	0,5220	0,4769	0,699
1	0,6865	0,8235	0,6700	0,744
1,5	0,9484	1,6152	0,9484	0,948
2	1,2498		1,4861	1,233
2,5	1,5776			1,580
3	2,0125			1,970
6	5,1215			5,068

[1]) nach SHIFRIN.

In Tabelle 1 findet man für $\mu \geqq 0{,}5$ auch die aus der SOMMERFELDtheorie nach der Formel

$$f_{1/2}^{\mathrm{III}}(\mu) = \frac{\mu^{3/2}}{3}\left(1 + \frac{\pi^2}{8}\mu^{-2}\right)$$

berechneten Werte $f_{1/2}^{\mathrm{III}}(\mu)$ eingetragen. Man sieht, dass gerade dort, wo $f_{1/2}^{\mathrm{II}}(\mu)$ merkliche Fehler gibt, die Näherung durch $f_{1/2}^{\mathrm{III}}(\mu)$ gut wird. Anschaulich werden die Näherungsverhältnisse durch Fig. 10 wiedergegeben.

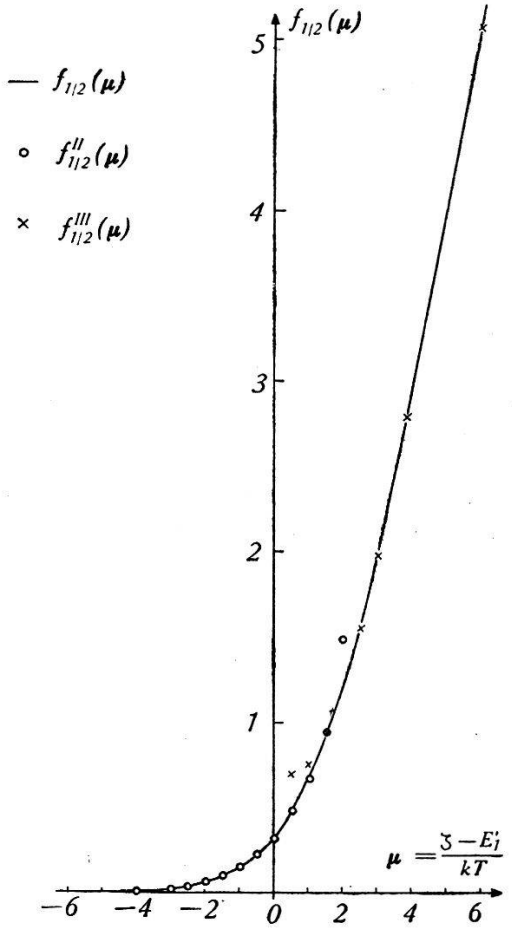


Fig. 10.

Die Funktion $f_{1\,2}(\mu)$.

β) Berechnung der Zahl n_1 der Leitungselektronen.

Wenn man mit dem Ausdruck (25a) für $f_{1/2}^{\mathrm{II}}(\mu)$ in Gleichung (23) eingeht, so erhält man mit den Abkürzungen

$$\beta = e^{\varepsilon_0} = e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}} \qquad B^* = \frac{1}{n_D'}\left(\frac{m^* kT}{2^{1/3}\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

die folgende Bestimmungsgleichung für e^{μ} und damit für die Grenzenergie ζ

$$\frac{1}{1+\beta e^{\mu}} = B^* \frac{e^{\mu}}{1+b e^{\mu}+c e^{2\mu}} .$$

Die Auflösung nach e^{μ} gibt

$$e^{\mu} = e^{\frac{\zeta - E_2'}{kT}} = \frac{(b-B^*) \pm [(B^*-b)^2+4(\beta B^*-c)]^{1/2}}{2(\beta B^*-c)} .$$

Durch Nullsetzen von b und c sieht man leicht, dass vor der Wurzel im Zähler nur das positive Zeichen einen physikalischen Sinn haben kann, da e^{μ} immer positives Vorzeichen erhalten muss.

Die Zahl n_1 der Leitungselektronen folgt jetzt durch Einsetzen dieses Ausdruckes in eine der beiden Seiten von Gleichung (22). Man berechnet

$$n_1 = n_D' \frac{2(\beta B^*-c)}{\beta(b+B^*)-2c+[(B^*-b)^2+4(\beta B^*-c)]^{1/2}} . \tag{26}$$

Separiert man Temperaturabhängigkeit und Störstellendichte aus B^* ab durch die Schreibweise

$$B^* = \frac{D^*}{n_D'} T^{3/2}$$

wo

$$D^* = \left(\frac{m^* k}{2^{1/3}\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{1}{F_0^{3/2}}\left(\frac{m k}{2^{1/3}\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{1}{F_0^{3/2}} \cdot 4{,}75 \cdot 10^{15} \text{ cgs}$$

so geht (26) über in

$$n_1 = \frac{2 n_D'(\beta D^* T^{3/2} - c n_D')}{\beta(b n_D' + D^* T^{3/2}) - 2 c n_D' + \beta[(D^* T^{3/2} - b n_D')^2 + 4 n_D'(\beta D^* T^{3/2} - c n_D')]^{1/2}} \tag{27}$$

Wenn die Berechnungen für den Fall der Fig. 9c durchgeführt werden, so bekommt man die genau gleiche Formel für n_1. Die abgeleiteten Ausdrücke gelten daher gleichermassen für grüne und schwarze Kristalle.

γ) Diskussion des Ausdruckes für n_1.

Gültigkeitsbereich der Wilsontheorie: Setzen wir

$$c n_D' < b n_D' \ll D^* T^{3/2} \tag{28}$$

so geht (27) über in

$$n_1 = \frac{2 n_D'}{1+\left(1+4\frac{n_D'\beta}{D^* T^{3/2}}\right)^{1/2}} . \tag{29}$$

Aus dieser Formel folgt sofort der WILSONsche Ausdruck

$$n_1 = \frac{\sqrt{n_D'}}{2} \left(\frac{2\, m^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/4} e^{-\frac{E_4 - E_2'}{2\, kT}}$$

wenn zugleich die Bedingung erfüllt ist

$$\beta \gg \frac{D^* T^{3/2}}{4\, n_D'} . \tag{30}$$

Die Freiheitszahl F werde als 1 angenommen. Dann bedeutet die Ungleichung (28) bei einer kleinsten Temperatur von 100°K

$$n_D' \ll \frac{D^*}{b} T^{3/2} = 1{,}3 \cdot 10^{19}\ \mathrm{cm}^{-3} .$$

Die Ungleichung (30) sagt aus, dass andererseits der Energieunterschied $E_4 - E_2'$ nicht zu klein werden darf. Bei einer Störstellenzahl von z. B. $n_D' = 10^{18}\ \mathrm{cm}^{-3}$ folgt für eine höchste Temperatur $T = 1000°\mathrm{K}$

$$\beta \gg 37{,}5, \text{ d. h. } E_4 - E_2' \text{ mindestens } 0{,}31\ \mathrm{eV} .$$

Wird β so klein und die Temperatur so hoch, dass gilt

$$\beta \ll \frac{D^* T^{3/2}}{4\, n_D'}$$

so folgt aus (29), dass die Zahl der Leitungselektronen gleich der Zahl der Störstellen ist.

Für die Berechnung von σ treffen wir die Voraussetzung, dass $b n_D' = q D^* T^{3/2}$, wo jedoch der Faktor q nach oben dadurch beschränkt sein soll, dass immer noch $c n_D' \ll \beta D^* T^{3/2}$ ist. Das bedeutet, dass das quadratische Glied im Nenner von $f_{3/2}^{\mathrm{II}}(\mu)$ vernachlässigt wird. Für q folgt somit

$$q \ll \frac{b}{c} \beta_{\min} .$$

Für SiC mit $E_4 - E_2' = 0{,}3$ eV bedeutet das für eine höchste Temperatur von 1000°K $q \ll 440$.

Die Formeln werden gültig bis zu einer Störstellendichte

$$n_D' \ll q_{\max} \cdot \frac{D^* T^{3/2}}{b} = 5{,}7 \cdot 10^{21}\ \mathrm{cm}^{-3}$$

also wohl bis zu den höchsten Werten von n_D', bei denen ein Kristallgitter noch bestehen kann.

In diesem Falle stellt sich n_1 dar als

$$n_1 = \frac{2\, n'_D\, D^* T^{3/2}}{b n'_D + D^* T^{3/2} + \left[(D^* T^{3/2} - b\, n'_D)^2 + 4\, n'_D D^* T^{3/2}\, e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}}\right]^{1/2}} \tag{31}$$

δ) Berechnung von σ_1.

Geht man mit (31) ein in den allgemeinen Ausdruck für σ_1

$$\varrho_1 = \frac{e^2}{m}\, n_1\, F_0\, \tau_1$$

und berücksichtigt $\tau_1 = \tau_{10}\, T^{-3/2}$, so erhält man

$$\boxed{\sigma_1 = \frac{2\, \frac{e^2}{m^*}\, \tau_{10}\, D^*\, n'_D}{(b\, n'_D + D^* T^{3/2}) + \left[(D^* T^{3/2} - b\, n'_D)^2 + 4\, n'_D\, D^* T^{3/2}\, e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}}\right]^{1/2}}} \tag{32}$$

Durch Nullsetzen der ersten Ableitung von (32) erhält man die Maximumsbedingung

$$e^{\frac{\varepsilon_1}{kT_0}} \left(\frac{\varepsilon_1}{kT_0} - \frac{3}{2}\right)^2 + \frac{3}{2}\, b \left(\frac{\varepsilon_1}{kT_0} - \frac{3}{2}\right) = \frac{3\, D^* T^{3/2}}{2\, n'_D}\, \frac{\varepsilon_1}{kT_0} \tag{33}$$

T_0 ist dabei die dem maximalen σ_1 entsprechende Temperatur. ε_1 kann wie schon gezeigt aus der Steilheit der Kurve $\log \sigma T^{3/4}$ in Funktion von $1/T$ entnommen werden, wobei natürlich darauf zu achten ist, dass man die Tangente dort an die Kurve legt, wo die Entartung noch keinen merklichen Einfluss hat.

Somit sind wir imstande, mit Hilfe von Gleichung (33) die Grösse

$$\frac{D^*}{n'_D} = s$$

und damit das Produkt

$$n'_D F_0^{3/2} = u_1$$

zu bestimmen. Andererseits folgt bei gemessener Hallkonstante R für eine Temperatur T_1 im Wilsongebiet

$$n_1 = \frac{3\pi}{8\, e} \cdot \frac{1}{R} = (\alpha_0 \cdot n'_D)^{1/2}\, e^{-\frac{\varepsilon_1}{2\, kT}}$$

woraus der Wert des Quotienten $\frac{n'_D}{F_0^{3/2}} = u_2$ berechnet werden kann.

Damit lässt sich die Freiheitszahl im Leitungsband bestimmen aus $F_1 = \left(\frac{u_1}{u_2}\right)^{1/3}$. n'_D geht aus $(u_1 u_2)^{1/2}$ hervor. Es gibt aber nur

im Falle (17b) die wirkliche Zahl der Spenderstellen an. Im Fall (17a) lässt sich damit das Verhältnis von Elektronenempfängern und Elektronenspendern nach Gl. (20a) roh abschätzen.

Die auf diese Weise bestimmten Freiheitszahlen im Leitungsband liegen sämtliche zwischen 0,06 und 0,3.

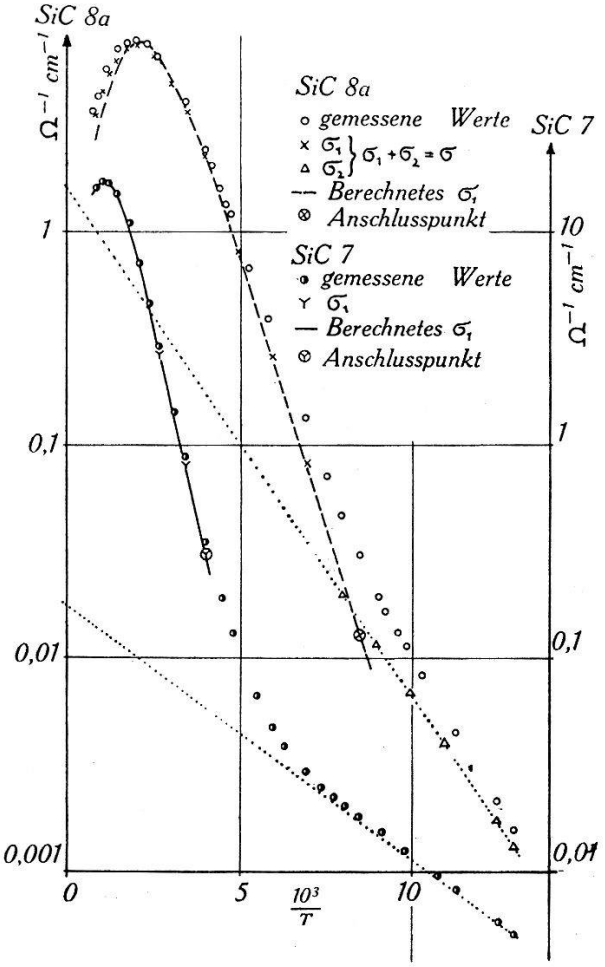


Fig. 11.

Die Störstellendichte n_D' wird von der Grössenordnung 10^{18} bis 10^{20} cm^{-3}.

Mit diesen Störstellendichten und Freiheitszahlen ist in dem in Frage stehenden Temperaturgebiet $b \cdot n_D' \ll D^* \cdot T^{3/2}$, so dass sich Formel (32) mit den Abkürzungen

$$Q^* = 2 \frac{e^2}{m^*} \tau_{10} n_D' \qquad s = \frac{D^*}{n_D'}$$

vereinfacht zu

$$\boxed{\sigma_1 = Q^* \frac{T^{-3/2}}{1 + \left[1 + \frac{4}{s} T^{-3/2} e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}}\right]^{1/2}}} \tag{34}$$

ε_1 ist aus der Kurve $\log \sigma, T^{3/4}$ in Funktion von $1/T$ zu bestimmen. s folgt aus Gleichung (33). Q^* ergibt sich durch Anschluss des Ausdrucks (34) an einen Punkt der aus den Messungen erhaltenen σ_1-Kurve. Dabei muss darauf geachtet werden, dass nur der Anteil σ_1 (siehe Gleichung (2)) durch die obige Theorie dargestellt wird. Man hat daher vor der Bestimmung von Q^* die gemessene σ-Kurve in ihre Komponenten σ_1 und σ_2 zu zerlegen.

Die gute Übereinstimmung zwischen der nach Gleichung (34) berechneten und der gemessenen σ_1-Kurve geht aus Fig. 11 für je einen grünen und einen schwarzen Kristall hervor. Der anomale Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit des Siliciumcarbids bei hohen Temperaturen ist somit auf die beginnende Entartung des Elektronengases infolge der hohen Störstellenkonzentrationen zurückzuführen.

ε) Abschätzung der Relaxationszeit.

Da jetzt n_D' und F bekannt sind, könnte aus dem Wert von Q^* die Relaxationszeit τ berechnet werden. Wir ziehen aber vor, dazu Gleichung (13) und den aus der Anpassung der $R\sigma$-Kurven bestimmten Wert a_1'/a_1 zu verwenden, weil dort n_D' nicht eingeht. Wir erhalten für Zimmertemperatur bei SiC Relaxationszeiten von der Grössenordnung 10^{-7} sec, wie sie auch bei Metallen vorkommen.

Zum Schlusse benützen wir gerne die Gelegenheit, Herrn Prof. Dr. P. Scherrer für das anregende Interesse, welches er den vorliegenden Untersuchungen entgegenbrachte, sowie für die Überlassung der experimentellen Hilfsmittel herzlichst zu danken.

Zürich, Physikalisches Institut der ETH.