

Die elektrische Leitfähigkeit des Siliziumkarbids

Autor(en): **Busch, G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **19 (1946)**

Heft III

PDF erstellt am: **26.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111702>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die elektrische Leitfähigkeit des Siliziumkarbids

von G. Busch.

(1. IV. 1946.)

Zusammenfassung. Die elektrische Leitfähigkeit wurde an 20 einkristallinen, aus grossen SiC-Kristallen geschliffenen, prismatischen Stäbchen mit Hilfe einer Sondenmethode gemessen. Zur Prüfung des Ohmschen Gesetzes diente eine empfindliche Nullmethode unter Verwendung eines Differentialgalvanometers. Für Stromdichten zwischen 10^{-5} und ca. 1 A cm^{-2} ergibt sich die exakte Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes. Volumengleichrichter-Effekte wurden nicht beobachtet.

Der Temperaturgang der Leitfähigkeit wurde zwischen 80 und 1400° K verfolgt. Zur Messung der Sondenspannung diente ein Röhrenvoltmeter in spezieller Anordnung. Die Leitfähigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit sind an ein und demselben Kristallstäbchen streng reproduzierbar, variieren jedoch bei verschiedenen Kristallen je nach der Färbung ausserordentlich stark. Bei Zimmertemperatur ergeben sich Leitfähigkeiten zwischen ca. $5 \cdot 10^{-13}$ bis $5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei hohen Temperaturen durchläuft die Leitfähigkeit σ ein Maximum, während bei hinreichend tiefen Temperaturen die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit durch ein Gesetz von der Form

$$\sigma(T) = A_1 \cdot e^{-\frac{\epsilon_1}{2kT}} + A_2 \cdot e^{-\frac{\epsilon_2}{2kT}}$$

wiedergegeben werden kann.

Zwischen der Mengenkonzstanten A und der Aktivierungs-Energie ϵ , die aus den Steilheiten der $\log \sigma$ in Funktion von $1/T$ darstellenden Kurven direkt gewonnen werden, besteht der Zusammenhang

$$\log A = \alpha + \beta \cdot \epsilon.$$

I. Übersicht der bisherigen Ergebnisse.

Die Versuche, die elektrische Leitfähigkeit des Siliziumkarbids zu messen, sind recht zahlreich. Ihre Ergebnisse sind aber so lückenhaft und oft widersprechend, dass der Anschein erweckt worden ist, die Leitfähigkeit des SiC werde rein zufällig und in unkontrollierbarer Weise von irgendwelchen Verunreinigungen der Substanz verursacht. Tatsächlich liegen beim SiC sehr verwickelte Verhältnisse vor, die heute noch recht wenig aufgeklärt sind.

Das beim technischen Herstellungsprozess entstehende SiC fällt teilweise in grossen, metallisch glänzenden Kristallen an, deren Färbung vom Blassgelb über Grün und Blau bis zum tiefen Schwarz variieren kann. Zweifellos werden die verschiedenen Farbtöne des im reinen, stöchiometrisch zusammengesetzten Zustand

farblosen SiC durch Unterschiede in der Art und der Konzentration von Gitterbaufehlern und Einschlüssen von Fremdatomen verursacht. Es ist daher zum vornherein zu erwarten, dass die elektrische Leitfähigkeit des SiC, welches zu den Halbleitern zu zählen ist, indirekt von der Farbe abhängen wird. Deutliche Anhaltspunkte dafür haben sich bereits in einer früheren Arbeit ergeben¹⁾.

Einige ältere Leitfähigkeitsmessungen wurden durch die Tatsache gefälscht, dass jeder SiC-Kristall sowie auch seine Bruchstücke, eine oberflächliche Fremdschicht von kleiner elektrischer Leitfähigkeit besitzt. Obwohl über die genaue Beschaffenheit dieser Schichten infolge ihrer geringen, 10^{-7} cm unterschreitenden Dicke, noch nichts bekannt ist, muss nach den Arbeiten von CLAUS²⁾, GERMER³⁾, FINCH und WILMAN⁴⁾, HEINE und SCHERRER⁵⁾, BRAUN und BUSCH⁶⁾ ihre Existenz als gesichert angesehen werden. Nun rufen Fremd- und Sperrschichten im Innern oder an der Oberfläche von Kristallen stets Abweichungen vom Ohmschen Gesetz, event. auch Gleichrichter-Effekte hervor. Es ist daher verständlich, dass von allen Autoren⁷⁾, welche bei ihren Messungen die Existenz der Fremdschichten übersahen, Ungültigkeit des Ohmschen Gesetzes, Oberflächen- und Volumengleichrichter-Effekte beobachtet wurden und dem SiC als charakteristische Eigenschaften zugeschrieben worden sind.

Um dem störenden Einfluss der Fremdschichten zu entgehen, sind bis jetzt drei verschiedene Wege beschritten worden.

Eine erste Methode, welche grundsätzlich richtige Werte der elektrischen Leitfähigkeit des SiC zu liefern imstande ist, wurde von KURTSCHATOW, KOSTINA und RUSINOW⁸⁾ angewandt. Sie besteht darin, dass in den Körnern von gepulvertem SiC durch ein hochfrequentes Magnetfeld Wirbelströme erzeugt werden. Aus der dabei hervorgerufenen Temperaturerhöhung kann bei bekannter spezifischer Wärme und bekannter Korngrösse auf die Leitfähigkeit der Substanz geschlossen werden. Die bei Zimmertemperatur ausgeführten Messungen führten zu einem Leitfähigkeitswert von ca. $1 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Das Verfahren hat allerdings den Nachteil,

¹⁾ A. BRAUN und G. BUSCH, H. P. A. **15**, 571 (1942).

²⁾ B. CLAUS, Ann. d. Phys. **14**, 644 (1932).

³⁾ L. H. GERMER, Phys. Rev. **49**, 163 (1936).

⁴⁾ G. J. FINCH und H. WILMAN, Trans. Faraday Soc. **33**, 337 (1937).

⁵⁾ H.-G. HEINE und P. SCHERRER, H. P. A. **13**, 489 (1940).

⁶⁾ A. BRAUN und G. BUSCH, loc. cit.

⁷⁾ H. OSTERBERG, Phys. Rev. **50**, 1187 (1936). — J. K. BOSE und S. R. KASTGIR, Z. f. Phys. **100**, 80 (1938).

⁸⁾ J. V. KURTSCHATOW, T. Z. KOSTINA und W. L. RUSINOW, Phys. Zs. Sov. Union **7**, 129 (1935).

dass für die Berechnung der Leitfähigkeit die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes a priori vorausgesetzt werden muss. In ähnlicher Weise, durch Messung der Dämpfungsverluste eines hochfrequenten Schwingungskreises, in dessen Kondensator verschiedene Halbleiter eingeführt wurden, versuchten VOELKL¹⁾ und GUILLERY²⁾ zum Ziele zu kommen. Während in der Mehrzahl der Fälle die in der angegebenen Weise erhaltenen Leitfähigkeiten mit Stromspannungsmessungen an polykristallinem Material übereinstimmen, ergeben sich u. a. beim SiC rund 100mal grössere, aber zweifellos richtigere Werte, als durch Messungen an Pulvern oder gepressten Pastillen.

Eine zweite Methode wurde von HENNINGER³⁾ angegeben, wobei Einkristalle von SiC zur Untersuchung gelangten. Es gelang HENNINGER durch Anwendung kurzzeitiger Hochspannungsschüsse die Übergangswiderstände zwischen SiC-Kristallen und den als Stromzuführungen dienenden metallischen Elektroden so herabzusetzen, dass weder eine Gleichrichtung noch eine Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit zu beobachten war. Trotzdem scheint uns dieses Verfahren bedenklich, denn die ermittelten Leitfähigkeiten von ca. $0,5 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, welche an gut durchsichtigen Kristallen von blassgrüner bis gelbgrüner Farbe bei Zimmertemperatur gefunden wurden, sind reichlich hoch. Besonders auffallend ist ausserdem der sehr kleine Temperaturkoeffizient von nur $-0,7\text{‰}$ pro Grad. Leider entzieht es sich unserer Kenntnis, wie weit bei diesen Versuchen darauf geachtet worden ist, dass beim Anlegen der hohen Spannungen nicht feine Durchschlagskanäle mit sehr hohen Leitfähigkeiten erzeugt worden sind. Jedenfalls stellte sich bei einer Wiederholung der HENNINGERSchen Versuche heraus, dass die an sich sehr harten SiC-Kristalle nach dem Durchgang der Stromschüsse leicht in mehrere Stücke zerbröckelten, welche untereinander grössenordnungsmässig verschiedene „Leitfähigkeiten“ zeigten.

Die zuverlässigste Methode, elektrische Leitfähigkeiten an Einkristallen zu ermitteln, besteht wohl darin, mittels *Sonden* die Spannung elektrometrisch zu messen, welche sich beim Durchfluss eines bekannten Stromes einstellt. Nach dieser Methode sind bereits von SEEMANN⁴⁾, sowie von SEARS und BECKER⁵⁾ Versuche unternommen worden. Sie erstreckten sich jedoch auf wenig umfang-

¹⁾ A. VÖLKL, Ann. d. Phys. **14**, 193 (1932).

²⁾ P. GUILLERY, Ann. d. Phys. **14**, 216 (1932).

³⁾ F. P. HENNINGER, Ann. d. Phys. **28**, 245 (1937).

⁴⁾ H. J. SEEMANN, Phys. Zs. **30**, 143 (1929).

⁵⁾ R. W. SEARS und J. A. BECKER, Phys. Rev. **40**, 1055 (1932).

reiches Material und enthalten keine Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Überdies besteht zwischen den beiden Arbeiten insofern ein Widerspruch, als SEEMANN eine Spannungsabhängigkeit findet, SEARS und BECKER dagegen nicht.

Zufolge der dargelegten Umstände schien es angebracht, die elektrische Leitfähigkeit an einer grösseren Zahl von SiC-Einkristallen auf ihre Spannungs- und Temperaturabhängigkeit zu prüfen, was zum Ergebnis der vorliegenden Arbeit führte.

II. Messmethode und Apparatur.

1. Untersuchungsmaterial und Versuchbedingungen.

Zur Untersuchung gelangten ausschliesslich genau prismatische Stäbchen von ca. 1 mm^2 Querschnitt und 8—12 mm Länge, welche aus grossen homogen gewachsenen SiC-Einkristallen herausgeschliffen wurden¹⁾. Die Längsachse der Stäbchen war parallel zu einer Kante der hauptsächlich ausgebildeten hexagonalen Basisfläche (0001), d. h. senkrecht zur kristallographischen c - und einer der a -Achsen orientiert.

An den Enden der Stäbchen wurden die Stromzuführungen angebracht, welche entweder aus mehrmals um das Stäbchen gewickeltem Platindraht oder einer nach einem einfachen Verfahren hergestellten Silberschicht bestanden. Besonders gute Kontakte mit niedrigen Übergangswiderständen lieferte die zweite Elektrodenart, welche in folgender Weise hergestellt wurde. Die mit Metall zu bedeckenden Stellen wurden mit einer wässrigen Lösung von Silberfluorid AgF bestrichen und dann vorsichtig erwärmt. AgF schmilzt bei 435°C und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter Abscheidung einer festhaftenden, massiven Silberschicht, welche nach dem Erkalten bequem weiterbearbeitet werden kann. Die mit Elektroden versehenen Stäbchen konnten an einem ca. 20 cm langen Halter aus Quarzröhrchen befestigt werden. Als Sonden dienten für die orientierenden Messungen bei Zimmertemperatur Stahl- bzw. Wolframspitzen; für die Versuche bei hohen Temperaturen wurden Schlingen aus $\frac{5}{100}$ mm dickem Platindraht um die Stäbchen gelegt, welche durch kleine Zugfedern stets straff gespannt waren. Der ganze Halter konnte

¹⁾ Als Ausgangsmaterial dienten ca. 200 kg kristalline SiC-Drusen, die uns von den Chemischen Fabriken und Elektrizitätswerken LONZA, Basel, bzw. den Gotthardwerken in Bodio in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurden. — Das Schleifen der Stäbchen besorgten die Diamant- und Hartmetall-Werke in Dulliken.

entweder in einen elektrischen Röhrenofen oder einen Gaskryostataten eingeführt werden, welcher ähnlich einem in einer früheren Arbeit¹⁾ beschriebenen Modell konstruiert war. Bei hohen Temperaturen wurde getrockneter, und von Sauerstoff befreiter Bombenstickstoff als Schutzgas verwendet; bei tiefen Temperaturen befand sich der Kristall in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Die Temperaturen wurden oberhalb Zimmertemperatur in üblicher Weise mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement, unterhalb Zimmertemperatur mit einem Kupfer-Konstantan-Element in Kompensationsschaltung gemessen. Das ganze Temperaturgebiet zwischen dem Siedepunkt des flüssigen Stickstoffs und 1200° C konnte kontinuierlich überstrichen werden. Alle Messungen wurden stets bei stationärer Temperatur und unter Lichtabschluss vorgenommen, um Fälschungen der Messresultate durch Temperaturfehler, bzw. zusätzliche lichtelektrische Leitung zu verhindern.

2. Messungen mit dem Röhrenvoltmeter.

Ist q der Querschnitt des Kristallstäbchens und a der Abstand der Sonden, so ergibt sich aus der das Stäbchen durchfliessenden Stromstärke I und der an den Sonden gemessenen Spannung V die Leitfähigkeit nach der einfachen Formel

$$\sigma = \frac{a}{q} \cdot \frac{I}{V}.$$

Selbstverständlich erhält man nur dann richtige Werte für σ , wenn die Leitfähigkeit im ganzen Kristallstäbchen homogen ist und die Spannung V praktisch stromlos gemessen wird. Auf die Erfüllung der zweiten Bedingung muss deshalb besonders geachtet werden, da die Übergangswiderstände zwischen den Sonden und dem Kristallstäbchen erstens spannungsabhängig sind und zweitens bei schwach leitenden Kristallen und bei tiefen Temperaturen praktisch unmessbar hoch werden. Die Übergangswiderstände konnten jedoch in den meisten Fällen durch ein einfaches Mittel so stark verringert werden, dass einwandfreie Messungen möglich waren. Zu diesem Zwecke wurde über die Sonden eine Kapazität von 1 μ F, die auf einige Hundert Volt Spannung geladen worden war, entladen. Wurden die Fremdschichten auf den Kristallen einmal auf diese Weise durchschlagen, so behielten die Übergangswiderstände ihre niedrigen Werte tagelang bei. Trotz dieser Massnahme blieb die ausserordentlich starke Zunahme der Sondenwiderstände

¹⁾ G. BUSCH und E. GANZ, H. P. A. 15, 501 (1942).

mit sinkender Temperatur bestehen, wodurch den Messungen in gewissen Fällen prinzipielle Grenzen gesetzt wurden. Die Forderung nach statischer Messung der Sondenspannung V blieb daher bestehen. Durch die Verwendung eines Röhrenvoltmeters, dessen Anordnung aus Fig. 1 ersichtlich ist, wurde ihr Rechnung getragen.

Das Röhrenvoltmeter RV enthält eine AEG-Elektrometer-Röhre $T 113$, welche mit freiem Gitter arbeitet. Die Heizspannung betrug 2 Volt und die Anodenspannung 8 Volt. Der Anodenstrom wurde kompensiert und die Stromänderungen mit einem Galvanometer von $5 \cdot 10^{-9}$ A/mm Empfindlichkeit nachgewiesen. Sämtliche Spannungen wurden Akkumulatoren entnommen, was völlig

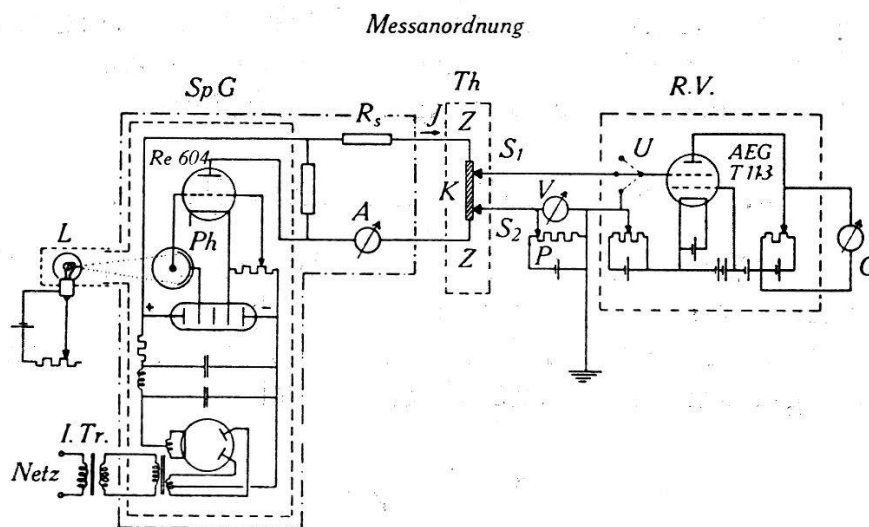


Fig. 1.

stabile Verhältnisse gewährleistet. Bei einer maximalen Spannungsempfindlichkeit von $4,5 \cdot 10^{-5}$ V/mm zeigte das Galvanometer nur einen ganz unerheblichen Gang. Das Röhrenvoltmeter arbeitete bei Sondenswiderständen bis zu 10^9 Ohm noch zuverlässig; bei höheren Widerständen machte sich der Gitterstrom der Röhre störend bemerkbar.

Die Sonde S_1 stand über den hochisolierten Umschalter U mit dem Gitter der Röhre in Verbindung. Die Sonde S_2 wurde über das Potentiometer P an die Kathode gelegt und geerdet. Mit Hilfe dieses Potentiometers konnte die an den Sonden auftretende Spannung V kompensiert und an einem Präzisionsvoltmeter mit mehreren Messbereichen direkt abgelesen werden. Das Röhrenvoltmeter arbeitete also als Nullinstrument.

Aus der Tatsache, dass die Sonde S_2 geerdet ist und die Übergangswiderstände zwischen den Sonden und dem Kristall K in unkontrollierbarer Weise variieren können, ergibt sich die strikte

Forderung, dass Nebenschlüsse jeder Art zwischen den Sonden S_1 und S_2 und den an den Enden des Kristallstäbchens liegenden Stromzuführungen Z streng vermieden werden. Das Spannungsgerät $Sp-G$, welches den durch das Stäbchen fließenden Strom I liefert, muss also gegen Erde hoch isoliert sein. Diese Bedingung sowie die zweite, dass der Strom bequem reguliert und gemessen werden kann, wurden in folgender Weise erfüllt.

Als Spannungsquelle wirkte ein stabilisiertes Gleichrichtergerät in üblicher Schaltung. Die Primärspannung wurde vom Lichtnetz über einen speziell konstruierten Isolier-Transformator $I-Tr$ zugeführt. Die Stärke des durch den Kristall fließenden Stromes I wurde mit Hilfe der Triode RE 604 eingestellt, in deren Gitterkreis die Photozelle Ph liegt. Durch die vom Spannungsgerät völlig abgetrennte 2-V-Glühlampe L , deren Helligkeit bequem reguliert werden konnte, wurde die Photozelle mehr oder weniger belichtet und dadurch der Strom I gesteuert. Das ganze Gerät befindet sich zusammen mit einem Mikro-, bzw. Milliampere-meter A in einem abgeschirmten Kasten, der durch Paraffinstützen gegen Erde isoliert ist.

Um die Zuverlässigkeit der Sondenmethode sowie der ganzen Messanordnung zu prüfen, wurden an einer Reihe von SiC-Stäbchen Leitfähigkeiten bei konstanter Temperatur, meist Zimmertemperatur oder 0°C , gemessen.

Zunächst wurde geprüft, ob die durch Messung und Rechnung gefundenen Leitfähigkeitswerte bei konstantem Sondenabstand und unveränderter Lage der Sonden von ihren Übergangswiderständen abhängen. Als Sonden kamen Stahl- bzw. Wolframspitzen zur Anwendung. Oberhalb 10^9 Ohm war eine Messung aus den oben erwähnten Gründen nicht durchführbar. Wurden jedoch die Übergangswiderstände durch immer stärkeres Durchschlagen der Fremdschichten reduziert, so ergibt sich das in Fig. 2 an einem Beispiel dargestellte Verhalten. Mit abnehmendem Sondenwiderstand zeigt sich demnach zunächst eine schwache Abnahme der Sondenspannung bei konstantem Strom, d. h. scheinbar eine Zunahme der Leitfähigkeit. Von 10^7 Ohm an abwärts ist jedoch der Einfluss vernachlässigbar klein.

3. Homogenität der Kristalle und innere Sperrschichten.

Neue Versuchsbedingungen wurden dadurch geschaffen, dass man die Sonden bei konstant gehaltenem Abstand in kleinen Schritten längs einer Prismenfläche des SiC-Stäbchens verschob, und in jeder neuen Lage nach Durchschlagen der Fremdschichten

die Leitfähigkeit bestimmte. Endlich wurden die Sonden in verschiedenen Abständen und Lagen auf allen vier Prismenflächen sowie gleichzeitig auf zwei verschiedenen Flächen aufgesetzt. In allen Fällen ergaben sich innerhalb etwa 5% reproduzierbare Leitfähigkeiten. Daraus folgt erstens, dass die Sondenmethode ohne weiteres zur Anwendung kommen kann, wenn keine höheren Genauigkeitsansprüche gestellt werden. Zweitens zeigt sich, dass die untersuchten Kristallstäbchen, mit Ausnahme von Fällen, wo schon von aussen Ungleichmässigkeiten in der Färbung sichtbar sind, praktisch als homogen betrachtet werden können.

Damit ist auch gleichzeitig die Frage beantwortet, ob im Innern der SiC-Kristalle Sperrschichten vorhanden sind, welche für den von anderen Autoren gelegentlich beobachteten Volumen-

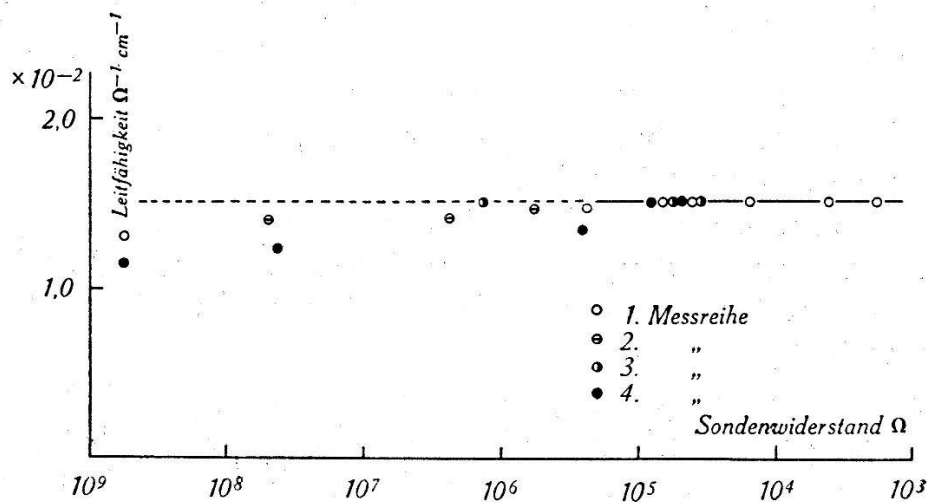


Fig. 2.

gleichrichter-Effekt verantwortlich gemacht werden könnten. Nach unseren vorläufigen Messungen existiert ein Volumengleichrichter-Effekt nicht; das Ohmsche Gesetz ist gültig, jedenfalls zunächst in einem kleinen Variationsbereich der Stromdichte. Damit sind auch innere Sperrschichten mit grösster Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen.

Eine weitere Beobachtung spricht gegen ihre Existenz. Die Resultate der HENNINGERSCHEN¹⁾ Versuche könnten allenfalls in der Weise gedeutet werden, dass beim Durchgang der starken Stromstösse die hypothetischen inneren Sperrschichten durchschlagen und dadurch die Leitfähigkeit der Kristalle erhöht worden ist. Dahinzielende eigene Versuche verliefen jedoch völlig negativ.

¹⁾ F. P. HENNINGER, loc. cit.

Verschiedenen Stäbchen wurden in der Längsrichtung so hohe Spannungsstösse durch Entladen einer Kapazität verabfolgt, bis an den unter Petrol gehaltenen Stäbchen Überschläge auftraten. Die Leitfähigkeit veränderte sich jedoch trotz dieser Behandlung in keiner Weise.

4. Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes.

Nachdem sich die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes mindestens innerhalb eines kleinen Stromdichtebereiches und mit einer Fehlerschranke von ca. 5% erwiesen hatte, war der Nachweis seiner Gültigkeit über einen grossen Strombereich und mit der grössten möglichen Genauigkeit sehr zu wünschen. Mit der

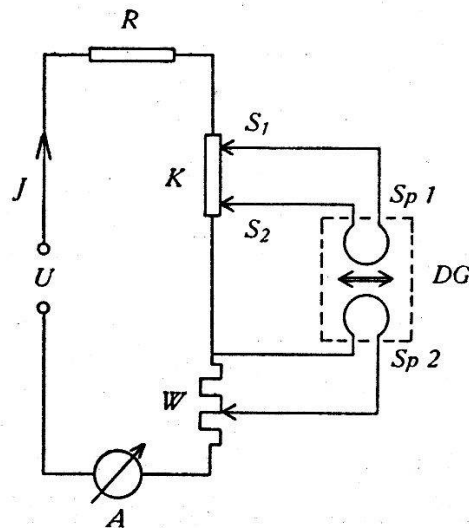


Fig. 3.

Schaltung zur Prüfung des Ohmschen Gesetzes.

in II. 2. beschriebenen Apparatur war dies aus verschiedenen Gründen nicht möglich, so dass eine andere Lösung gesucht werden musste, die sich durch die Anwendung eines Differentialgalvanometers ergab. Fig. 3 stellt das Prinzip der Schaltung dar.

Die veränderliche Spannungsquelle U lieferte den durch den Kristall fliessenden Strom I . Der Kristall war wiederum mit zwei Sonden S_1 und S_2 versehen, deren Übergangswiderstände auf ca. 100 Ohm reduziert werden konnten. Die Sondenspannung wirkte auf die Spule $Sp 1$ des Differentialgalvanometers von 7000 Ohm Widerstand. Am veränderlichen Widerstand W liess sich eine zum Strom I proportionale Spannung abgreifen, welche an die zweite Galvanometerspule $Sp 2$ gelegt wurde. Die Spulen $Sp 1$ und $Sp 2$ waren voneinander getrennt und hochisoliert und wurden so gepolt, dass sich ihre Wirkungen auf die Galvanometernadel bei geeigneter

Einstellung des Widerstandes W genau aufgehoben. Mit Hilfe dieser Nullmethode war der Nachweis des Ohmschen Gesetzes auch über einen grossen Strombereich sehr rasch erbracht. Das Ergebnis dieser Messungen ist an einem Beispiel in Fig. 4 dargestellt. Zum Vergleich sind in dieser Figur noch die scheinbaren Leitfähigkeitswerte eingetragen, welche sich durch Messung von Stromstärke und Spannung an den Stromzuführungen, d. h. unter dem Einfluss der Fremdschichten ergeben. Es zeigt sich, dass das Ohmsche Gesetz in einem 5 Zehnerpotenzen umfassenden Bereich der Stromdichte innerhalb der in der Figur angegebenen Fehlergrenzen *exakte* Gültigkeit besitzt. Ein Einfluss der *Stromrichtung* war nicht fest-

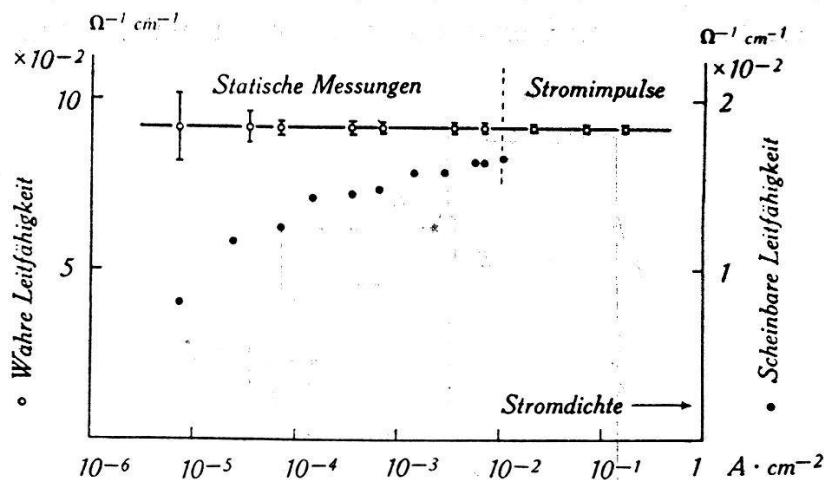


Fig. 4.

Gültigkeit der OHMSchen Gesetzes im SiC.

zustellen, d. h. SiC zeigt *keinen Volumengleichrichter-Effekt*. Dieses Ergebnis ist nicht nur an sich von Interesse und dürfte zur Klärung einer alten Streitfrage beitragen, sondern ist auch aus messtechnischen Gründen wichtig. Es ergibt sich offensichtlich so die Möglichkeit, die Leitfähigkeit eines SiC-Kristalls aus zwei beliebigen zusammengehörigen Strom- und Spannungswerten ohne weitere Einschränkungen zu berechnen, wovon bei den folgenden Messungen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit Gebrauch gemacht wird.

Bei extrem hohen Stromdichten, bzw. Feldstärken wird sich zwar voraussichtlich auch beim SiC eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit im Sinne des POOLESchen oder FRENKELschen Gesetzes¹⁾ bemerkbar machen, wie dies an anderen Halbleitern besonders von A. V. und A. F. JOFFÉ²⁾ nachgewiesen worden ist. Messungen dieser Art sind jedoch bisher am SiC noch nicht zur Durchführung gelangt.

¹⁾ J. FRENKEL, Phys. Rev. **54**, 647 (1938).

²⁾ A. V. und A. F. JOFFÉ, C. R. Moskau **16**, 77 (1937); J. exp. theor. Phys. **9**, 1451 (1939); J. Phys. USSR **2**, 283 (1940).

III. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.

1. Messergebnisse.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ des SiC ist an 20 einkristallinen Stäbchen in der unter II. 2. beschriebenen Weise untersucht worden. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der Daten des Untersuchungsmaterials. Alle untersuchten Kristalle waren völlig frei von makroskopisch sichtbaren Defekten, wie Lunker, Risse u. dgl.

Der Abstand der Sonden betrug je nach der Länge des Stäbchens 3—10 mm und liess sich mit Hilfe eines einfachen Komparators auf $\frac{1}{10}$ mm genau messen. Die Lage der Sonden blieb während der ganzen Messung bei tiefen und hohen Temperaturen unverändert.

Während sich die Messung der schwarzen Modifikation des SiC infolge ihrer grossen Leitfähigkeit bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs ohne Schwierigkeiten durchführen liess, mussten die Messungen an den schwächer leitenden gelben und grünen Kristallen bei weniger tiefen Temperaturen abgebrochen werden, da in diesen Fällen der Sondenwiderstand über 10^9 Ohm anstieg. Oberhalb Zimmertemperatur traten mit Ausnahme der Kristalle 10 und 18, die infolge ihrer hochisolierenden Fremdschichten erst von ca. 350, bzw. 250° C an gemessen werden konnten, zunächst keine Störungen auf. Zwischen 750 und 900° C dagegen trat ein merkwürdiger Effekt in Erscheinung, der mit einer Umwandlung oder Umlagerung der Fremdschichten an der Oberfläche der SiC-Kristalle im Zusammenhang stehen muss. In diesem Temperaturintervall schwankte der Sondenwiderstand und damit der Nullpunkt des Röhrenvoltmeters oft in solcher Weise, dass eine Messung nur mit Mühe, oft aber überhaupt nicht durchzuführen war. Alle Versuche, die Sondenwiderstände mit Hilfe von elektrischen Durchschlägen zu stabilisieren, blieben erfolglos. Dagegen zeigte sich unerwarteterweise, dass sich von 900° C an aufwärts wieder völlig stabile Verhältnisse einstellten, auch ohne dass die Sondenkontakte neu durchschlagen zu werden brauchten. Bei sinkender Temperatur trat der Effekt regelmässig wieder auf und verschwand unterhalb 750° C restlos.

Die Temperatur wurde in der Regel bis 1100° C getrieben, nachdem sich zeigte, dass die in einer Stickstoff-Atmosphäre gehaltenen SiC-Kristalle bis zu diesen Temperaturen keine irreversiblen Veränderungen erlitten und sich die Leitfähigkeiten bei steigender und sinkender Temperatur streng reproduzierten.

Tabelle 1.
Zusammenstellung der Versuchsergebnisse am SiC.

Krist. Nr.	Querschnitt mm ²	Länge mm	Farbe	$\sigma_{100}^{\circ C}$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	T_{max} °K	σ_{max} $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	ϵ_{cV}		$A_{\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}$		Bemerkungen
							ϵ_1	ϵ_2	A_1	A_2	
10	0,90	11,7	schwachgelb, getrübt gelblich blass gelb-grün blass-grün " " " " " " " " dunkelgrün " " " " schwarz, glänzend " " " " " " " " " " " "	$6 \cdot 10^{-13}$ *	>1300	—	1,57	261	0,19	Maximum nicht erreicht Maximum undeutlich	
18	0,51	9,2		$2 \cdot 10^{-7}$ *	>1300	—	0,909	38,9	0,18		
12b	1,48	9,8		$1 \cdot 10^{-3}$	1100	$2,6 \cdot 10^{-1}$	0,441	12,5	0,29		
6	1,42	18,6		$8 \cdot 10^{-2}$	625	$5,5 \cdot 10^{-1}$	0,304	65	0,22		
12a	2,91	9,5		$1 \cdot 10^{-1}$	—	—	0,215	6,3	0,4		
12aa	1,90	9,5		$1,3 \cdot 10^{-1}$	—	—	0,246	11,8	1,5		
9	1,04	12,3		$2,3 \cdot 10^{-1}$	620	1,34	0,285	85	0,3		
11	1,34	9,8		$5,5 \cdot 10^{-1}$	570	2,55	0,265	150	10		
5	2,24	17,5		$6,2 \cdot 10^{-1}$	565	2,38	0,263	190	0,6		
13aa	0,49	10,9		$8,5 \cdot 10^{-1}$	575	3,65	0,157	17	0,3		
8a	1,88	18,0		3,4	480	7,90	0,198	250	2,2		
7	2,25	13,7		schwarz, glänzend	$6,2 \cdot 10^{-1}$	1000	17,3	0,270	160		0,19
14b	2,73	6,5			$6,5 \cdot 10^{-1}$	1020	20,2	0,281	240		0,18
14a	1,44	11,3			$8,2 \cdot 10^{-1}$	1020	23,0	0,272	280		0,29
15	1,62	9,8			$8,2 \cdot 10^{-1}$	1000	22,1	0,282	350		0,22
16	2,13	9,7			1,03	970	19,7	0,248	180		0,22
17b	3,47	8,6	1,50		950	31,2	0,231	220	0,65		
17ba	1,49	9,5	1,50		950	31,2	0,231	220	0,65		
17a	2,18	8,6	1,80		950	34,4	0,226	210	0,95		

* extrapoliert

Ein Teil der Messresultate ist in den Fig. 5 und 6 dargestellt; auf die Wiedergabe sämtlicher Messreihen und Messpunkte wurde verzichtet um die Figuren nicht unübersichtlich zu gestalten. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Kurven für alle gelb-, bzw. grün-durchscheinenden Kristalle innerhalb des durch die Kurven 10 und 8a begrenzten weiten Bereiches liegen. Für die schwarze Modifikation sind nur vier Kurven eingetragen, da

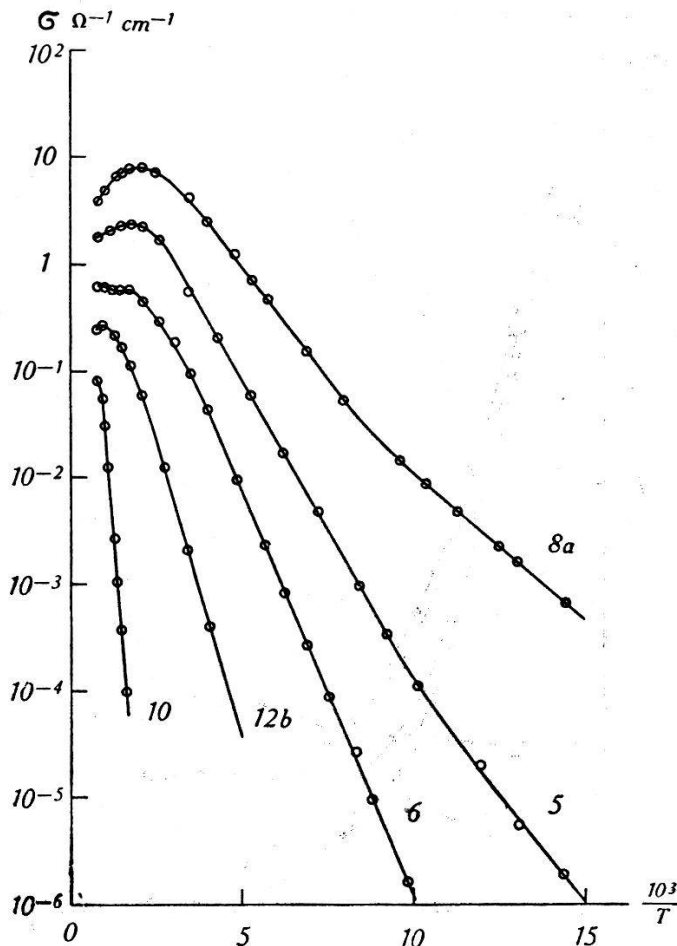


Fig. 5.

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des SiC.
(gelb-grüne Modifikation.)

die Kurven aller übrigen untersuchten schwarzen Kristalle in dieses durch 7 und 17a begrenzte, auffallend enge Gebiet zu liegen kommen. Es scheint, dass im Gegensatz zu der ausserordentlich grossen Variabilität der gelb-grünen Modifikation, die schwarze Modifikation des SiC eine mehr oder weniger definierte Substanz darstellt. Dieser Schluss gründet sich auf den Umstand, dass alle untersuchten Kristallstäbchen aus *verschiedenen* Einkristallen herausgearbeitet worden sind, welche ihrerseits wieder aus *verschiedenen*

Kristalldrüsen stammen. Die Vermutung liegt nahe, dass die schwarze Modifikation eine Art Sättigungszustand darstellt in dem Sinne, dass hier die Konzentration der Störstellen, wahrscheinlich überschüssiger C-Atome, einen Optimalwert erreicht, der mit der Stabilität des SiC-Gitters noch verträglich ist.

Wie aus Fig. 5 und 6 hervorgeht, liefert die graphische Darstellung von $\log \sigma$ als Funktion der reziproken Temperatur T eine

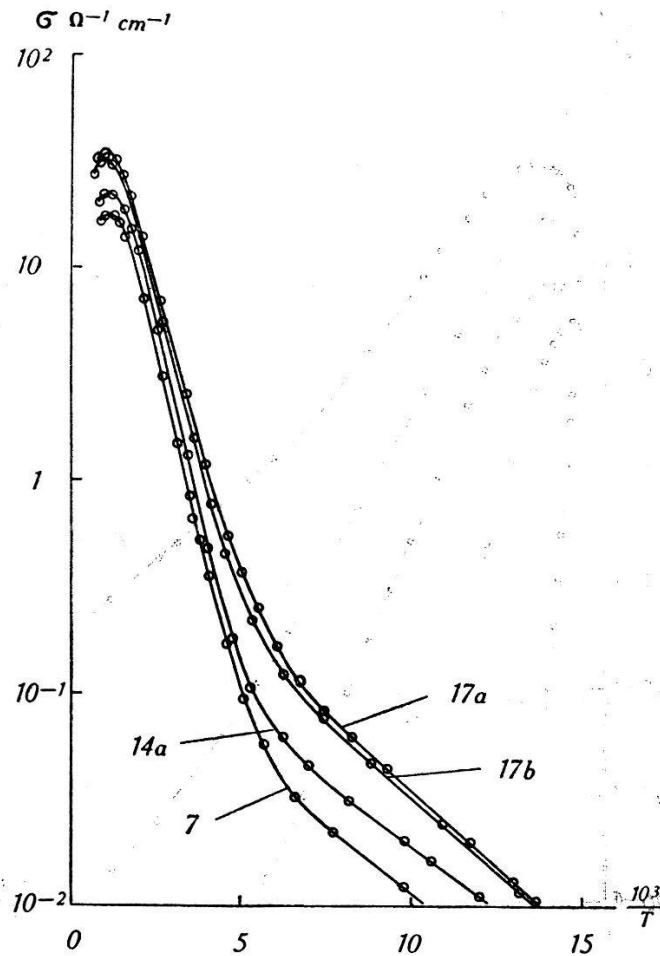


Fig. 6.

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des SiC.
(schwarze Modifikation.)

Schar von Kurven, welche zwei geradlinig verlaufende Stücke von mehr oder weniger stark verschiedenen Neigungen aufweisen. Vor allem aber fällt auf, dass praktisch alle Kurven bei sehr hohen Temperaturen ein *Maximum* durchlaufen. Während die schwarzen Kristalle den Höchstwert ihrer Leitfähigkeit zwischen 950 und 1020° K erreichen, liegt im Falle der gelb-grünen Modifikation das Maximum bei um so höheren Temperaturen, je steiler die Kurven verlaufen. So befindet sich z. B. für Kristall Nr. 10 die Maximum-

temperatur offenbar über 1400° K. d. h. ausserhalb des untersuchten Temperaturgebietes, während Kristall Nr. 8a schon bei 480° K die maximale Leitfähigkeit besitzt. Die theoretische Deutung dieser Maxima wird im nächsten Abschnitt erörtert.

Charakteristisch sind ferner die oben erwähnten, mehr oder weniger starken Knicke der Leitfähigkeitskurven, die vor allem an den schwarzen, und, obschon wenig ausgeprägt, auch an einigen grünen Kristallen beobachtet worden sind. (Kristalle Nr. 5, 8a, 9, 12a). Hierfür sind die folgenden Erklärungen möglich:

Erstens könnten die Kristallstäbchen inhomogen sein, in dem Sinne, dass Zonen mit verschiedenen Störstellenkonzentrationen und verschiedenen thermischen Aktivierungsenergien, aber an sich gleichem Leitungstypus (Elektronen- oder Löcherleitung) nebeneinander bestehen. Das Stäbchen 12a wies besonders auf diese Interpretation hin, denn es zeigte in der Durchsicht eine deutlich erkennbare Inhomogenität in Form einer dunkel gefärbten Schicht längs der Stäbchenachse. Diese Schicht wurde abgeschliffen und die Leitfähigkeitsmessung wiederholt. Tatsächlich zeigen die beiden Messkurven gegeneinander eine Abweichung, die aber in keinem Temperaturgebiet 15% überschreitet. Insbesondere bleibt der Knick in der Kurve erhalten, und das Verhältnis der Steilheiten der beiden Geradenstücke ergibt in beiden Fällen den Wert $1,8 \pm 0,05$. Es scheint daher wenig wahrscheinlich, dass die Ursache in zufälligen Inhomogenitäten zu suchen ist. Zweitens ist die Überlagerung von *Elektronen-* und *Löcherleitung* in Erwägung zu ziehen, was in Anbetracht der Stellung der Elemente C und Si im periodischen System sehr wohl möglich ist. Tatsächlich ist von HOCHBERG und SOMINSKI¹⁾ durch Messung der Thermospannungen von SiC gegen Metalle festgestellt worden, dass die *grüne* Modifikation *Elektronen-*, die schwarze dagegen *Löcherleitung* zeigt. Dieses Resultat wird durch vorläufige Messungen des Hall-Effektes von LABHART²⁾ nicht nur bestätigt, sondern dahingehend erweitert, dass in ein und demselben Kristall beide Leitungstypen gleichzeitig und in energetisch verschiedenen Leitungszonen bestehen können.

Bei hinreichend tiefen Temperaturen, d. h. genügend weit unterhalb des Maximums lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des SiC formal durch einen Ausdruck der Form

$$\sigma(T) = A_1 \cdot e^{-\frac{\epsilon_1}{2kT}} + A_2 \cdot e^{-\frac{\epsilon_2}{2kT}}$$

1) B. M. HOCHBERG und M. J. SOMINSKI, Phys. Zs. Sov. Union **13**, 198 (1938).

2) Eine ausführliche Arbeit erscheint demnächst in den H. P. A.

beschreiben, wie dies allgemein üblich ist. In Tabelle 1 sind die Konstanten ε_1 und ε_2 , bzw. A_1 und A_2 zusammengestellt, wie sie sich aus den Steilheiten, bzw. aus den Achsenabschnitten der σ -Kurven ergeben. Dabei ist berücksichtigt worden, dass sich die experimentellen Kurven aus zwei Exponentialfunktionen zusammensetzen, die durch eine vorgängige Analyse ermittelt worden sind.

Auch hier zeigt sich, dass die charakteristischen Grössen der gelb-grünen Modifikation innerhalb eines grossen Wertebereiches liegen, während die entsprechenden Grössen für die schwarze Modifikation verhältnismässig wenig streuen. Es gelten etwa folgende Grenzen.

SiC gelb-grün		SiC schwarz	
$6 \cdot 10^{-13} \leq \sigma_0 \leq$	$3,4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$0,62 \leq \sigma_0 \leq$	$1,80 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$0,157 \leq \varepsilon_1 \leq$	$1,57 \text{ eV}$	$0,226 \leq \varepsilon_1 \leq$	$0,288 \text{ eV}$
$0,057 \leq \varepsilon_2 \leq$	$0,191 \text{ eV}$	$0,038 \leq \varepsilon_2 \leq$	$0,052 \text{ eV}$
$6,3 \leq A_1 \leq$	$261 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$160 \leq A_1 \leq$	$350 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$0,3 \leq A_2 \leq$	$10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$0,18 \leq A_2 \leq$	$0,95 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Bemerkenswert ist ferner, dass zwischen der *Färbung* der Kristalle und ihrer Leitfähigkeit eine offensichtliche Korrelation besteht: Mit zunehmender Vertiefung des Farbtones des durchgelassenen Lichtes wächst die Leitfähigkeit. Die Kristalle der schwarzen Modifikation zeigen metallischen Glanz; in sehr dünner Schicht sind sie dunkelblau durchscheinend. Die Auffassung, dass SiC ein Störhalbleiter ist, wird durch diese Tatsache qualitativ gestützt.

2. Vergleich mit der Theorie.

Nach der Theorie von WILSON¹⁾ lässt sich die Leitfähigkeit eines *Überschuss-Halbleiters* in der Form

$$\sigma(T) = A(T) \cdot e^{-\frac{\Delta B}{2kT}} \quad (1)$$

mit der *Mengenkonstanten*

$$A(T) = e^2 \left(\frac{f_0}{2m} \right)^{1/4} \cdot \left(\frac{kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/4} \cdot \bar{\tau}_0 \cdot n_D^{1/2} \quad (2)$$

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

darstellen wobei die folgenden Bezeichnungen gelten:

ΔB Thermische Aktivierungsenergie

e, m Ladung und Ruhe-Masse des Elektrons

$f_0, \bar{\tau}_0$ Freiheitszahl und mittlere Relaxationszeit der Elektronen im Leitungsband

n_D Zahl der Elektronen-Spenderstellen (Donatoren) pro cm^3 .

Bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse hat man bisher in den meisten Fällen die schwache Temperaturabhängigkeit von $A(T)$ neben der Exponentialfunktion ausser acht gelassen, mit Ausnahme jener Arbeiten, in welchen aus Leitfähigkeits- und Hall-effekt-Messungen auf die Temperaturabhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit bzw. ihrer freien Weglänge geschlossen wird.

Theoretische Überlegungen von WILSON¹⁾ und BRONSTEIN²⁾ liefern für die Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeit in Halbleitern die Beziehung

$$\bar{\tau} \sim T^{-3/2} \quad (3)$$

und zwar für Temperaturen $T > 1^0 \text{ K}$, d. h. im ganzen Temperaturgebiet, welches praktisch untersucht wird. Unter Berücksichtigung von (3) hätte man daher für die Mengenkostante $A(T)$ eine Temperaturabhängigkeit in der Form

$$A(T) \sim T^{-3/4} \quad (4)$$

zu erwarten. Der Wert $3/4$ steht aber nun zunächst mit den Experimenten von ENGELHARD³⁾ nicht im Einklang, nach welchen bedeutend höhere Exponenten, nämlich ca. 1,5 notwendig wären.

Für einen reinen Überschuss- oder Mangelleiter lässt sich das Leitfähigkeitsgesetz versuchsweise in der allgemeinen Form

$$\sigma(T) = a \cdot T^{-n} \cdot e^{-\frac{\epsilon}{2kT}} \quad (5)$$

schreiben, wo in der Konstanten a sämtliche temperaturunabhängigen Grössen zusammengefasst sind. Die Grösse ΔB aus Gleichung (1) ist in (5) durch ϵ ersetzt worden, um anzudeuten, dass es sich dabei um eine *experimentell* ermittelte Grösse handelt, welche mit der theoretischen Aktivierungsenergie ΔB im allgemeinen nicht

¹⁾ A. H. WILSON, loc. cit.

²⁾ M. BRONSTEIN, Phys. Zs. Sov.-Union **2**, 28 (1932); **3**, 140 (1933).

³⁾ E. ENGELHARD, Ann. d. Phys. **17**, 501 (1933).

identisch ist und vom Modell abhängt, welches man der Auswertung der Messungen zugrunde legt.

Im Falle eines *gemischten* Leiters ist eine zweigliedrige Formel nötig in der Art

$$\sigma(T) = a_1 \cdot T^{-n} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}} + a_2 \cdot T^{-n} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}. \quad (6)$$

Es besteht nun die Möglichkeit, aus den experimentell ermittelten Leitfähigkeits-Temperaturkurven die unbekanntes Grössen a , n und ε , bzw. a_1 , a_2 , n , ε_1 und ε_2 aus 3 Kurvenpunkten, bzw. unter Zuhilfenahme graphischer Methoden, zu bestimmen. Diese Auswertung wurde auf Grund unserer Messungen am SiC durchgeführt. Aus den so gewonnenen Werten für ε lässt sich zur Probe der Exponent n aus der Bedingung für die Temperatur T_{\max} berechnen, bei welcher die Leitfähigkeit σ ihr Maximum durchläuft.

Aus (5) ergibt sich die Maximumsbedingung

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = 0 = n \cdot T_{\max} - \frac{\varepsilon}{2k};$$

d. h.

$$n = \frac{\varepsilon}{2kT_{\max}} \quad (7)$$

und aus (6) unter der praktisch meist erfüllten Voraussetzung, dass der zweite Term in (6) klein gegen den ersten ist:

$$n = \frac{\varepsilon_1}{2kT_{\max}} - \frac{a_2}{a_1} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2kT_{\max}} \cdot e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2kT_{\max}}}. \quad (8)$$

Es zeigt sich jedoch dass der zweite Term in (8) nur eine vernachlässigbare Korrektur darstellt, so dass n mit genügender Genauigkeit nach (7) berechnet werden kann, wobei $\varepsilon = \varepsilon_1$ die „Aktivierungsenergie“ bedeutet, welche dem steileren Teil der Leitfähigkeits-Temperaturkurven entspricht.

Für die gelb-grüne Modifikation ergibt sich für n ein Mittelwert von ca. 3, für die schwarze ca. 2,5, d. h. unsere Ergebnisse würden nach (2) eine Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit von der Form verlangen

$$\bar{\tau} \sim T^{-3,75} \quad \text{bzw.} \quad \bar{\tau} \sim T^{-3,25}.$$

Die hohen negativen Exponenten weichen nun aber ganz beträchtlich vom theoretischen Wert $3/2$ ab. Auch mit der Theorie von

MOTT und FRÖHLICH¹⁾ sind diese hohen Werte für n nicht verträglich. Diese Theorie besitzt für Ionenkristalle bei Temperaturen unterhalb der charakteristischen Temperatur Θ Gültigkeit und liefert im wesentlichen für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

$$\bar{\tau} \sim (e^{\Theta/T} - 1) \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{1/2}.$$

Obschon durch die Exponentialfunktion eine starke Temperaturabhängigkeit von σ erzeugt wird, kann insbesondere die Lage des Leitfähigkeitsmaximums nicht erklärt werden.

Es ist allerdings zum vornherein fraglich, ob eine *Theorie für Ionenkristalle* mit Ergebnissen verglichen werden kann, die am SiC gewonnen worden sind. Dem SiC wird ja allgemein *Valenzbindung* zugeschrieben, was andererseits zwar mit der starken Ultrarotabsorption nicht ohne weiteres im Einklang steht. Über die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit in Valenzkristallen ist leider theoretisch nichts bekannt; es kann lediglich vermutet werden, dass in diesem Falle Verhältnisse vorliegen, die sich dem metallischen Zustand nähern. Eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit ist dadurch aber nicht sofort verständlich.

Im Gegenteil haben Halleffekt-Messungen²⁾ an denselben SiC-Einkristallen, deren Leitfähigkeit in der vorliegenden Arbeit untersucht worden ist, gezeigt, dass kein Grund besteht, vom theoretischen $T^{-3/2}$ -Gesetz für die Relaxationszeit $\bar{\tau}$ abzugehen. Für den Verlauf der Leitfähigkeit des SiC bei hohen Temperaturen muss daher eine andere Erscheinung verantwortlich gemacht werden und zwar ist die Erklärung in einer beginnenden *Entartung* des Elektronengases zu suchen³⁾. In der Tat gibt die für den Fall der beginnenden Entartung erweiterte WILSONSche Theorie die Verhältnisse, insbesondere den Abfall der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur völlig richtig wieder. Genauer wird in einer später erscheinenden Arbeit behandelt werden.

3. Zusammenhang zwischen ε und A .

Durch Berechnung oder Extrapolation der in Fig. 5 und 6 dargestellten Kurven bis $1/T = 0$ ergeben sich die Mengenkennkonstanten A , bzw. A_1 und A_2 . Ihre Werte sind ebenfalls in Tabelle 1

¹⁾ H. FRÖHLICH und N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **171**, 496 (1939).

²⁾ G. BUSCH und H. LABHART, demnächst in den H. P. A.

³⁾ Diesen Hinweis verdanke ich Herrn LABHART.

zusammengestellt. Nun haben MEYER und NELDEL¹⁾ in einer sehr sorgfältigen experimentellen Arbeit nachgewiesen, dass für Halbleiter, deren Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur weniger als etwa $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ beträgt, ein bemerkenswerter Zusammenhang zwischen der Mengenkonzanten A und der experimentell bestimmten thermischen „Aktivierungsenergie“ ε_{exp} besteht nämlich:

$$\log A = \alpha + \beta \cdot \varepsilon_{\text{exp}}. \quad (9)$$

Nach MEYER und NELDEL besitzt die Beziehung (9) für TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 und event. auch für UO_2 strenge Gültigkeit. Die schwach temperaturabhängige Mengenkonzante A enthält nach (2) als wesentliche Variable, die für die Leitfähigkeit der Störhalb-

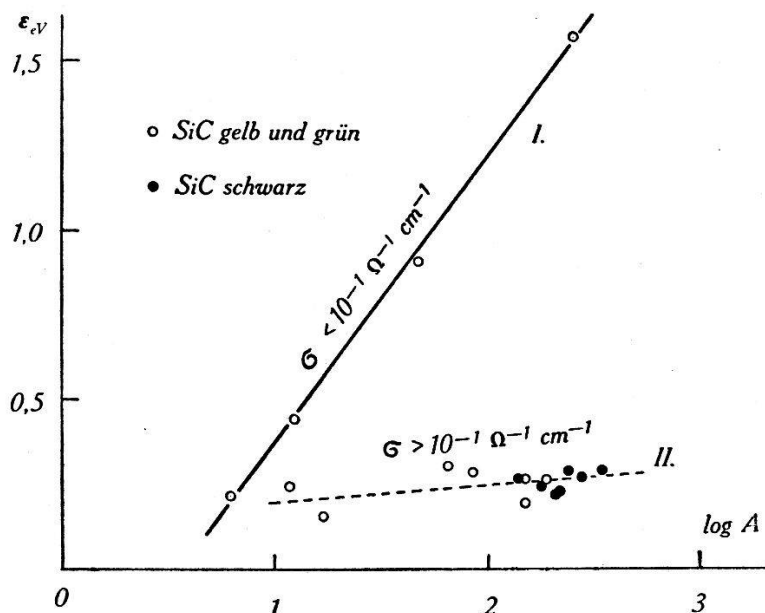


Fig. 7.

Zusammenhang zwischen den Mengenkonzanten A und der Aktivierungsenergie ε beim SiC.

leiter massgebend ist, die Konzentration n_D der Elektronenspenderstellen. Physikalisch muss demnach ein Zusammenhang zwischen der Konzentration der Störstellen und der thermischen Aktivierungsenergie vorhanden sein.

Entsprechend Formel (9) ist in Fig. 7 das Ergebnis unserer Messungen dargestellt. Tatsächlich ist auch für SiC-Kristalle, deren Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur kleiner als etwa $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ist, die Beziehung (9) erfüllt. Die entsprechenden Punkte fallen

¹⁾ W. MEYER und H. NELDEL, Zs. techn. Phys. **18**, 588 (1937).

sehr genau auf die Gerade *I* in Fig. 7 und gehören den vier SiC-Kristallen mit der geringsten beobachteten Leitfähigkeit an.

Alle andern Kristalle weisen eine beträchtlich höhere Leitfähigkeit auf. Die ihnen zugeordneten Punkte gruppieren sich in roher Näherung um eine viel flacher verlaufende Gerade *II*. Der Verlauf dieses Astes zeigt, dass ϵ nur sehr wenig oder überhaupt nicht von A abhängig ist. Ein völlig analoges Verhalten fanden auch MEYER und NELDEL für Halbleiter, deren Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur $10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ übersteigt.

Es scheint somit, dass dem durch Gleichung (9), bzw. Fig. 7 dargestellten Zusammenhang zwischen der thermischen Aktivierungsenergie ϵ_{exp} und der Mengenkonzentration A grundsätzliche Bedeutung für den Mechanismus der Stör-Halbleitung zukommt.

Eine theoretische Deutung dieser Tatsache steht zur Zeit noch aus, doch wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit¹⁾ eine Erklärung für die Beziehung (9) für den Fall kleiner Leitfähigkeiten auf Grund der Theorie der *Fehlordnung* in Kristallen gegeben. Die Gleichung (9) ergibt sich danach als exakt gültiges Gesetz.

Dass die thermische Aktivierungsenergie mit der Mengenkonzentration in irgendeiner Weise gekoppelt sein muss, ist schon längere Zeit bekannt und auch teilweise verständlich gemacht worden²⁾. Die Erklärung im Sinne einer zunehmenden Aufspaltung der diskreten Störniveaus in ein schmales Energieband bezieht sich auf die Tatsache, dass bei hinreichend hohen, bei Zimmertemperatur gemessenen Leitfähigkeiten ($\sigma_{18^\circ} > 10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) die Aktivierungsenergie mit *zunehmender* Störstellenkonzentration n_D , bzw. Mengenkonzentration A , *abnimmt*. Diese Verhältnisse liegen nach den Experimenten von MEYER und NELDEL bei TiO_2 , ZnO und Fe_2O_3 auch tatsächlich vor. Nach ihren Messungen ergeben sich in einem der Fig. 7 entsprechenden Diagramm sehr schwach *negativ* geneigte Geradenstücke. Die schwach positive Steigung des entsprechenden Astes *II* für SiC steht damit in Anbetracht der Unsicherheit der Extrapolationen der A -Konstanten nicht unbedingt in Widerspruch, zumal die Elektrizitätsleitung im SiC in ein und demselben Kristall zweifellos dadurch zustande kommt, dass sich Elektronen, bzw. Löcherleitung in energetisch verschiedenen Zonen überlagern.

Zum Schlusse benütze ich gerne die Gelegenheit, Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER für das Interesse, welches er dieser Arbeit ent-

¹⁾ G. BUSCH, demnächst in den H. P. A.

²⁾ Siehe z. B. MOTT-GURNEY, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford 1940.

gegenbrachte, wie auch für die Überlassung der notwendigen experimentellen Hilfsmittel herzlich zu danken. Sodann möchte ich den Chemischen Fabriken und Elektrizitätswerken LONZA, Basel, den GOTTHARDWERKEN in Bodio und speziell ihrem Betriebsleiter, Herrn Dr. K. BURGHERR für die Freundlichkeit danken, mit der mir kostenlos grosse Mengen von schönen Kristallen zur Verfügung gestellt wurden.

Zürich, Physikalisches Institut ETH.
