

**MASTER**

**Bepaling van de Hallbeweeglijkheid van electronen en gaten in eenkristallijn galliumsulfide**

Vermij, C.J.

*Award date:*  
1968

[Link to publication](#)

**Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

BEPALING VAN DE HALLBEWEEGLIJK-  
HEID VAN ELECTRONEN EN GATEN IN  
EENKRISTALLIJN GALLIUMSULFIDE.

C.J. Vermij.

Verslag van het afstudeerwerk verricht  
in de Sectie Vaste Stoffysica

onder leiding van:

Prof. dr. F. van der Maesen  
en Ir. A.E.M. Kipperman.

Eindhoven, september 1968.

## Samenvatting.

Het onderzoek omvat het bepalen van de Hallbeweeglijkheid van electronen en gaten in éénkristallijn Galliumsulfide door meting van het Hall-effect en de specifieke geleiding in de richting van de lagen.

Met de voor dit doel ontworpen meetopstelling kunnen kristallen met een weerstand van maximaal  $10^{13}$  Ohm worden onderzocht in een temperatuurgebied van 80 - 700 °K. De kristallen kunnen tijdens de metingen worden belicht.

Jodium getransporteerde Galliumsulfide kristallen vertonen een n-type Hall-effect en gesublimeerde kristallen vertonen een p-type Hall-effect onder belichting.

Bij voldoende hoge temperatuur voldoet de verstrooiing van de ladingsdragers aan het model van Fivaz en Mooser <sup>14)</sup> voor lagenstructuren. Bij deze temperaturen wordt de wisselwerking van de electronen en gaten met het rooster veroorzaakt door optische fononen met een energie van 0.05 eV. Voor de effectieve massa is gevonden dat  $m_{Le} > 1,5 m_0$  en dat  $m_{Lh} > 2 m_0$  \*).

Bij lagere temperaturen domineert de verstrooiing aan geladen onzuiverheden. Voor twee jodium getransporteerde kristallen is het aantal strooiende centra (onder belichting) berekend en bedraagt  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  respectievelijk  $10^{26} \text{ m}^{-3}$ .

Voor sommige kristallen treedt bij hoge temperaturen een irreversibele omslag van n- naar p-type op.

\*) de index L geldt voor de richting van de lagen.

## INHOUDSOPGAVE

1. Inleiding.	1
2. Theoretische beschouwingen.	2
2.1. Verstrooiing in lagenstructuren.	2
2.2. De invloed van de belichting op de beweeglijkheid.	4
3. De meetopstelling.	6
3.1. Eisen.	6
3.2. Meetprincipe.	6
3.3. Uitvoering a) de kristalhouder	7
b) de meetschakeling.	9
4. Kristal technologie.	11
4.1. Bereiding van éénkristallen.	11
4.2. Selectie van kristallen.	12
4.3. Contacten.	12
5. Metingen en meetresultaten.	14
5.1. Vierpuntsmethode van Van der Pauw.	14
5.2. Uitvoering.	14
5.3. Meetresultaten a) jodium getransporteerde kristallen	15
b) gesublimeerde kristallen.	16
6. Interpretatie van de meetresultaten.	22
6.1. Het tweedimensionale model van Fivaz en Mooser.	22
6.2. Berekening van het aantal strooiende centra.	24
6.3. Onnauwkeurigheden.	26
6.4. Invloed van bijkomende effecten a) Ettinghausen effect	27
b) Peltier effect.	28
7. Conclusies.	29
8. Literatuur.	30
9. Bijlage.	

## 1. Inleiding.

Galliumsulfide is een halfgeleider met grote bandafstand en een hexagonale lagenstructuur<sup>1)</sup>. Door Fischer<sup>2)</sup>, Kamimura<sup>3)</sup> en Bassani<sup>4)</sup> zijn bandenmodellen ontworpen die gebaseerd zijn op de quasi-tweedimensionale structuur van de stof.

Optische reflectie- en absorptiemetingen zijn o.a. door Brebner<sup>5)</sup> en Ismailow<sup>6)</sup> uitgevoerd.

Het onderzoek naar de (foto)elektrische eigenschappen van galliumsulfide is in de groep Vaste Stof Fysica reeds uitgevoerd door:

G.A. van der Leeden<sup>7)</sup> : stationaire fotogeleidingsmetingen en analyse van de resultaten met het model van Klasens-Duboc.

A.T. Vink<sup>8)</sup> : combinatie van stationaire- en niet stationaire fotogeleidingsmetingen ten einde informatie te verkrijgen over de relevante niveaus en hun eigenschappen.

T.B.A.K. Sliepenbeek<sup>9)</sup> : thermo-elektrische metingen in combinatie met geleidingsmetingen en berekening van de effectieve toestandsdichtheid in de banden.

R.M.A. Lieth<sup>10)</sup> : donkergeleidingsmetingen als functie van de temperatuur ten dienste van het defect-chemisch onderzoek.

In dit afstudeerwerk wordt door meting van het Hall-effect en de geleiding de beweeglijkheid van de ladingsdragers bepaald in het temperatuurgebied van 100 - 700 °K. De kristallen die voor de experimenten worden gebruikt zijn bereid door Lieth, Van der Heijden en Van Kessel, hoofdzakelijk volgens het jodiumtransport- en sublimatie proces<sup>11)</sup> en hebben de vorm van plaatjes met een dikte van 1 - 15  $\mu\text{m}$  en een oppervlakte van 5 - 40  $\text{mm}^2$ .

Door deze vorm van de kristallen wordt voor het bepalen van het Hall-effect en de specifieke geleiding de methode van Van der Pauw<sup>12)</sup> toegepast.

De experimenten worden uitgevoerd in een hoogohmige meetopstelling volgens het principe van dubbele compensatie<sup>13)</sup> waarin vibrating-reed electrometers als nuldetectoren worden gebruikt.

Door de hoge weerstand van de kristallen worden de metingen van het Hall-effect en de geleiding uitgevoerd onder instralen van (band-band) licht.

De resultaten van de experimenten worden getoetst aan het door Fivaz en Mooser<sup>14)</sup> ontwikkelde model voor de verstrooiing van ladingsdragers in lagenstructuren.

## 2. Theoretische beschouwingen.

### 2.1. Verstrooiing in lagenstructuren.

Voor lagenstructuren ontwikkelden Fivaz en Mooser<sup>14,15)</sup> een geleidings-theorie die gebaseerd is op de sterke covalente bindingen in de lagen en de zwakke Van der Waalsbindingen tussen de lagen.

Door de sterke anisotropie mogen de transportverschijnselen in de richting van de lagen quasi-tweedimensionaal worden ondersteld. Uit hun model berekenden zij de beweeglijkheid van de ladingsdragers tengevolge van de roosterverstrooiing aan acoustische-, optische- en polaire modes. Voor deze modes onderstellen zij een energie-onafhankelijke relaxatietijd  $\tau$ , zodat de Hallfactor  $r = 1$  en dus Hallbeweeglijkheid  $\mu_H$  gelijk is aan de driftbeweeglijkheid  $\mu$ .

Zoals uit de literatuur blijkt, is dit slechts voor weinig driedimensionale verstrooiingsprocessen geldig<sup>16)</sup>.

Voor de acoustische modes, waarbij alleen de trillingen in de richting van de lagen een bijdrage leveren, geldt:

$$\tau_{Lac} = \hbar^3 (2m_L)^{-1} N_L M_C S_L^2 E_L^{-2} k_0^{-1} T^{-1} \quad 2.1.1$$

waarin  $\tau$  de relaxatietijd,  $m_L$  de effectieve massa in de lagen,  $N_L$  het aantal éénheidscellen per oppervlakte eenheid,  $M_C$  de massa van de éénheidscel,  $S_L$  de geluidssnelheid in de lagen,  $E_L$  de deformatie potentiaal en  $k_0$  de constante van Boltzmann.

Voor de beweeglijkheid  $\mu = q \cdot \langle \tau \rangle \cdot m_L^{-1}$  volgt dan: 2.1.2

$$\mu_{Lac} = 2^{-1} q \cdot \hbar^4 m_L^{-2} N_L M_C S_L^2 E_L^{-2} k_0^{-1} T^{-1} \quad 2.1.3$$

waarin  $q$  de elementairlading.

De temperatuursafhankelijkheid van  $\mu_{ac}$  voor lagenstructuren wijkt af van die voor driedimensionale structuren, waarvoor

$$\mu_{ac} \sim T^{-3/2} \quad 17) \quad 2.1.4$$

Indien slechts de absorptie van fononen in rekening wordt gebracht dan geldt voor de verstrooiing aan de optische modes van de roostertrillingen dat:

$$\tau_{Lopt} = (4\pi \omega g^2)^{-1} \left\{ \exp(\theta/T) - 1 \right\} \quad 2.1.5$$

waarin  $\omega$  de frequentie van de relevante fononen,  $\theta$  de Debyetemperatuur ( $k_0 \theta = \hbar \omega$ ) en  $g^2$  een koppelingsparameter.

Voor de beweeglijkheid volgt dan:

$$\mu_{L \text{ opt}} = q \cdot (4\pi\omega g^2 m_L)^{-1} \left\{ \exp(\Theta/T) - 1 \right\} \quad 2.1.6$$

Indien ook de emissie van fononen in rekening wordt gebracht moet aan 2.1.6 een extra term  $\lambda(\Theta/T)$  worden toegevoegd. Deze term verandert echter slechts langzaam met de temperatuur tussen de waarden 0,7 en 1,0 en is dus niet relevant voor de optredende temperatuursafhankelijkheid van de beweeglijkheid.

Uitdrukking 2.1.6 geldt alleen voor de verstrooiing aan optische fononen als de koppeling tussen de ladingsdragers en het rooster zwak is. Hiertoe moet de koppelingsparameter  $g^2 \leq 0,5$ . Substitutie van deze voorwaarde in 2.1.6 levert:

$$\mu_{L \text{ opt.}} \geq 0,18 (m_0/m_L) \cdot (1/k_0\Theta) \left\{ \exp(\Theta/T) - 1 \right\} 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad 2.1.7$$

waarin  $m_0$  de rustmassa van het electron en  $k_0\Theta = \hbar\omega$  de fononenenergie in eV. Voldoet de beweeglijkheid tengevolge van de verstrooiing aan optische fononen niet aan de voorwaarde  $g^2 \leq 0,5$ , dan is er een sterke koppeling tussen de ladingsdragers en het rooster waardoor de beweeglijkheid sterk zal afnemen en een exponentieel verloop met de temperatuur zal krijgen.

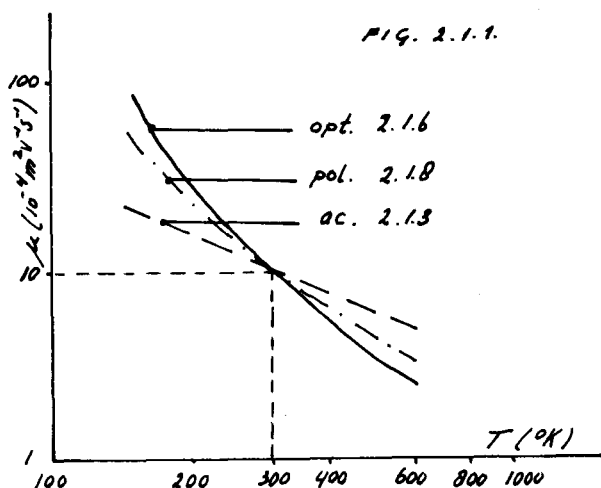
Bezitten de atomen van het rooster een effectieve lading (ionogene bindingen), dan kan ook de z.g. polaire verstrooiing optreden.

Hiervoor geldt:

$$\mu_{L \text{ pol.}} = q (m_L 2\pi\omega\gamma) \cdot \frac{\tau/\Theta}{1 + (1/2) \cdot (\tau/\Theta)^{1/2}} \left\{ \exp(\Theta/T) - 1 \right\} \quad 2.1.8$$

waarin  $\gamma$  de Fröhlichconstante:  $\gamma \sim (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$

$\epsilon_0$  en  $\epsilon_\infty$  zijn de diëlektrische constanten voor lage, respectievelijk hoge frequenties.



De resulterende beweeglijkheden voor verstrooiing aan respectievelijk acoustische-, optische- en polaire modes zijn grafisch weergegeven in fig. 2.1.1.

De beweeglijkheden zijn bij  $T = 300$  °K genormeerd op

$$\mu_L = 10 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Voor  $\Theta$  is  $600$  °K ondersteld.

De verhouding tussen de beweeglijkheid in de lagen en die er loodrecht op wordt gegeven door:

$$\mu_{\perp} / \mu_L = (m_L d_L^2 / \pi \hbar^2) \cdot (J_L^2 / k_0 T) \quad 2.1.9$$

waarin  $d_L$  de dikte van een laag is en  $J_L$  de overlapenergie over de Van der Waalsbinding voorstelt.

## 2.2. De invloed van de belichting op de beweeglijkheid<sup>18)</sup>.

In het algemeen wordt bij de analyse van de resultaten van het onderzoek aan foto-halfgeleiders onderstelt dat de beweeglijkheid niet van de lichtintensiteit afhangt. Zoals uit de experimenten blijkt is dit niet steeds gerechtvaardigd, maar moet in zekere belichtings intensiviteitsintervallen met lichtafhankelijke verstrooiing rekening worden gehouden. De oorzaak hiervan is dat bij dominerende verstrooiing aan onzuiverheden het aantal strooiende centra door belichting kan worden beïnvloed. Verwaarlozen we de invloed van de logaritme-termen in de Conwell-Weiskopf<sup>20)</sup> en Brooks-Herring<sup>21)</sup> benadering voor de verstrooiing aan geladen onzuiverheden dan is  $\mu_j \sim N_j^{-1}$  waarin  $N_j$  het aantal strooiende centra.

Onderstellen we dat de totale beweeglijkheid  $\mu$  opgevat mag worden als:

$$1/\mu = 1/\mu_0 + c \sum_j S_j \cdot N_j^{-1} \quad 2.2.1$$

waarin  $\mu_0$  de beweeglijkheid tengevolge van alle processen met uitzondering van de verstrooiing aan geladen onzuiverheden,  $c$  een evenredigheidsconstante,  $S_j$  de werkzame doorsnede van het centrum  $j$  en  $N_j^{-1}$  het aantal geïoniseerde centra  $N_j$ .

Voor een donor-niveau  $j$  dat in thermisch evenwicht met de geleidingsband is, geldt:

$$N_j^{-1} = N_j^+ = N_j \left\{ 1 + 2 \exp - (E_j - E_{fn}) / k_0 T \right\}^{-1} \quad 2.2.2$$

en voor een niveau  $j$  dat neutraal is als het electronenfermi-niveau er beneden ligt:

$$N_j^{-1} = n_j = N_j \left\{ 1 + \frac{1}{2} \exp (E_j - E_{fn}) / k_0 T \right\}^{-1} \quad 2.2.3$$

waarin  $E_j$  de niveaudiepte en  $E_{fn}$  het electronen fermi-niveau.



In figuur 2.2.1 is de resulterende beweeglijkheid  $\mu$  gegeven als functie van  $E_{fn}$ .

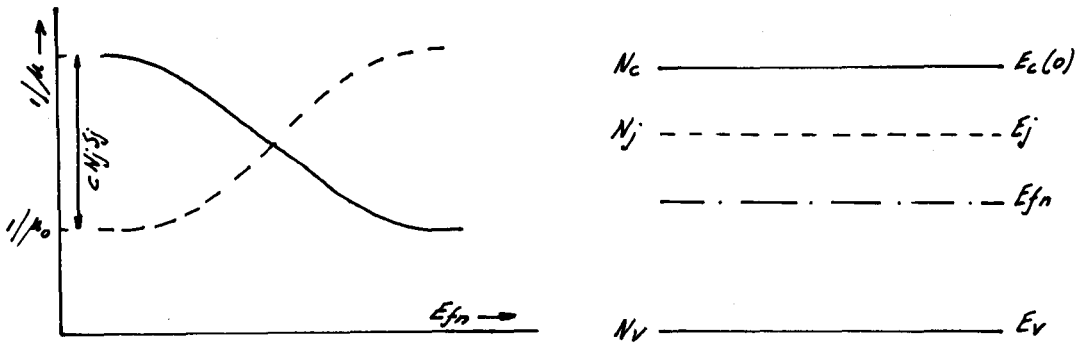


FIG. 2.2.1.

Voor niet-ontaarde halfgeleiders wordt  $E_{fn}$  gedefinieerd als:

$$E_{fn} = kT \log (n/N_c) \quad 2.2.4$$

Na omrekening met 2.2.4 kan de beweeglijkheid ook worden gegeven als functie van  $n$ . Kennen we ook nog het verband tussen de lichtintensiteit  $U$  en de concentratie  $n$ , dan kan de beweeglijkheid ook gegeven worden als functie van  $U$ .

Afhankelijk van het aantal, aard en ligging van de niveaus kan de beweeglijkheid op gecompliceerde wijze van de lichtintensiteit afhangen.

Vertoont de halfgeleider een gemengde geleiding, dan wordt de Hall-beweeglijkheid  $\mu_H$  gegeven door:

$$\mu_H = \left| \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{p\mu_p + n\mu_n} \right| \quad 2.2.5$$

waarin  $\mu_p$  en  $\mu_n$  de driftbeweeglijkheid van gaten respectievelijk electronen voorstelt. Is nu  $\mu_n \approx \mu_p$ , dan zal bij  $n \approx p$  de Hall-beweeglijkheid niet meer op eenvoudige wijze samenhangen met  $\mu_n$  of  $\mu_p$ . Bovendien kan door slechts geringe verandering van de lichtintensiteit het type veranderen.

Een voorbeeld hiervan zijn de experimenten van Eube, MacDonald en Blanc<sup>19)</sup> aan GaAs, waarbij zelfs meervoudige omslag optreedt.

Indien  $n$  en  $p$  niet op dezelfde wijze van de temperatuur afhangen, kan ook door temperatuursverandering, bij overigens constante belichting de geleiding van type veranderen.

### 3. De meetopstelling.

#### 3.1. Eisen.

- Met de opstelling moeten het Hall-effect en de specifieke geleiding van Galliumsulfide kristallen worden bepaald volgens de vierpuntsmethode van Van der Pauw.  
Bij deze methode moet de stroom door twee contacten en de spanning over de twee andere contacten worden gemeten en dienen verschillende contactcombinaties te kunnen worden gekozen.
- De isolatieweerstanden van het hoogohmige circuit moeten groter zijn dan  $5 \cdot 10^{14}$  Ohm bij kamertemperatuur en de parasitaire capaciteiten dienen klein te worden gehouden.
- De temperatuur van het te onderzoeken kristal moet continu kunnen worden ingesteld tussèn  $100^\circ\text{K}$  en  $700^\circ\text{K}$  en moet met een onnauwkeurigheid van  $\pm 2^\circ\text{K}$  kunnen worden gemeten.
- Tijdens de experimenten moet het kristal door een inerte atmosfeer kunnen worden omgeven.
- De belichting moet zodanig zijn dat golflengte en intensiteit kunnen worden gevarieerd.
- Het magnetveld moet omgepoold kunnen worden.

#### 3.2. Meetprincipe.

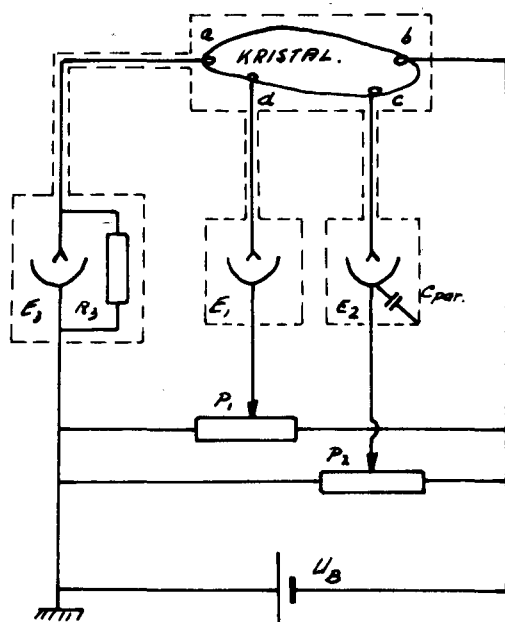


FIG. 3.2.1.

De meting van stromen en spanningen wordt volgens nevenstaand principe uitgevoerd.

De stroom door de contacten a en b wordt gemeten door de electrometer  $E_3$  met parallel geschakelde weerstand  $R_3$ . De potentialen van c en d worden gemeten door compensatie met behulp van de potentiometers  $p_1$  en  $p_2$ . De beide electrometers  $E_1$  en  $E_2$  dienen als nul-detectoren.

De reden waarom dubbele compensatie (figuur 3.2.1) in plaats van de meer gebruikelijke enkele compensatie (figuur 3.2.2.) wordt toegepast zijn de volgende:

- de parasitaire capaciteiten kunnen

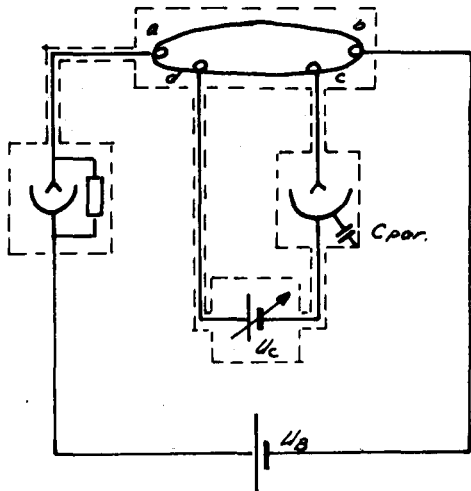


FIG. 3.2.2.

zich opladen via het laagohmig circuit dat door de potentiometer-schakelingen  $p_1$  en  $p_2$  wordt gevormd.

Bij de enkele compensatie zullen deze laadstromen door het kristal vloeien en de potentiaalverdeling beïnvloeden. Door de hoge weerstanden zijn de bijbehorende tijdconstanten zeer groot.

2) De compensatiespanningen kunnen laagohmig worden geïsoleerd. Bij de

enkele compensatie maken deze spanningen deel uit van het hoogohmig circuit en dienen daarom hoogohmig geïsoleerd te worden. Praktisch komen dan alleen batterijen in aanmerking.

3) Fluctuaties in de voedingsspanning en de compensatiespanningen zijn gecorreleerd en verstoren het evenwicht niet. Voor het meten van het Hall-effect worden spanningen  $U_{bc}$  en  $U_{dc}$  van tevoren gecompenseerd bij uitgeschakeld magneetveld. De Hall spanning zal zich bij ingeschakeld magneetveld over de beide electrometers  $E_1$  en  $E_2$  verdelen en wordt met behulp van een verschilversterker gesommeerd.

### 3.3. Uitvoering.

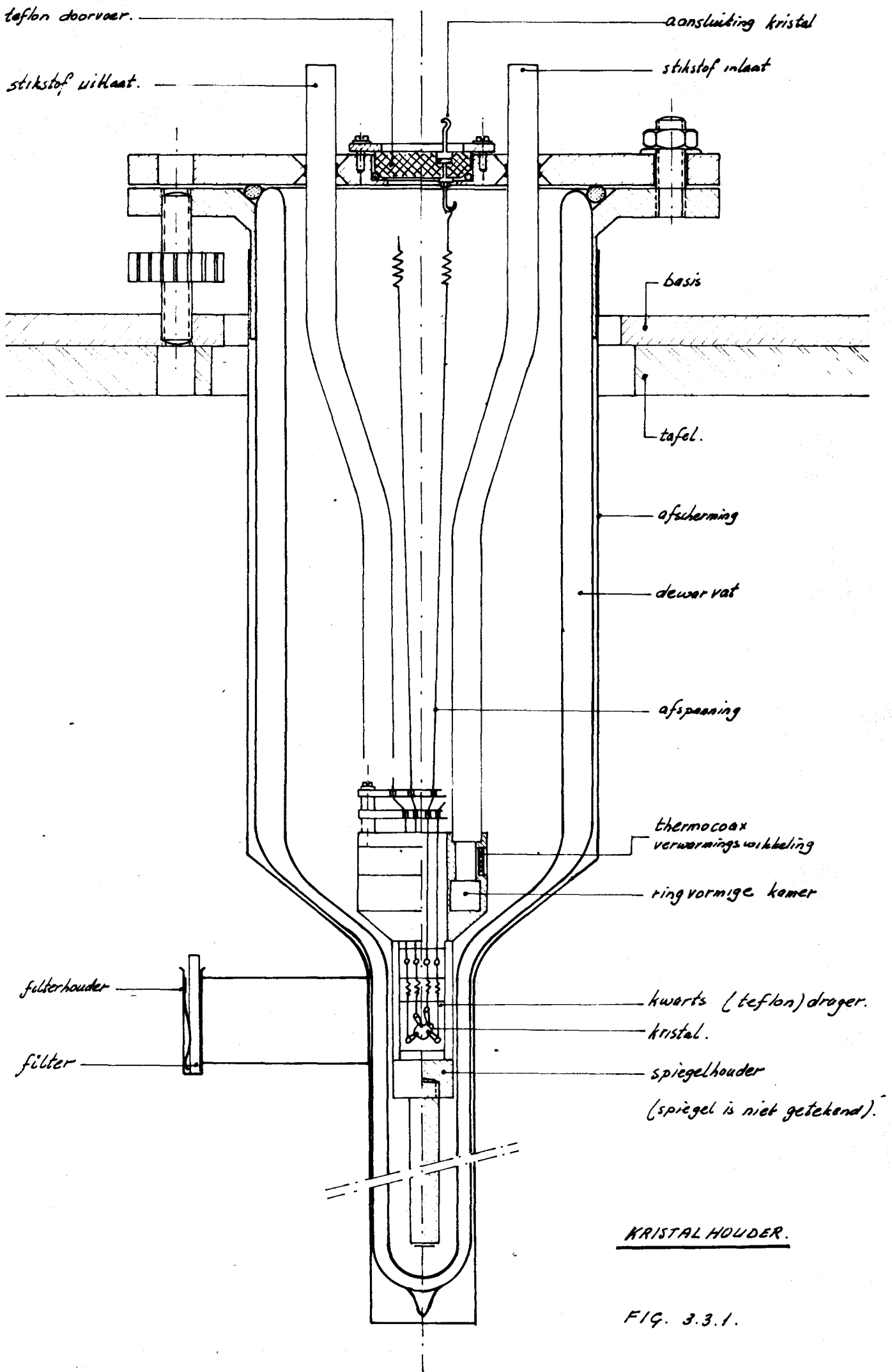
#### a) De kristalhouder.

De kristalhouder is uitgevoerd zoals in figuur 3.3.1. op schetsmatige wijze is weergegeven. Het kristal wordt in de houder gemonteerd op een kwarts- of teflondrager. Het elektrisch contact wordt verzorgd door verende drukcontacten en vrij afgespannen roestvrijstalen draden. De isolatie van deze draden wordt aan de kristalzijde gevormd door twee kwartsbruggen en aan de bovenzijde door een teflonprop in de flens van de houder.

Door deze constructie zijn de isolatieweerstanden groter dan  $5 \cdot 10^{14}$  Ohm met teflondrager en groter dan  $10^{14}$  Ohm met kwartsdrager. De parasitaire capaciteiten zijn kleiner dan 10 pF.

De verhitting van het kristal gebeurt elektrisch met een op het koperen huis aangebrachte thermocoax wikkeling. Het maximaal dissipeerbare vermogen bedraagt ca 100 W, hetgeen voldoende is om een temperatuur van 1000 °K te kunnen bereiken.

Afkoeling vindt plaats door sterk afgekoelde lucht via de roestvrij-



KRISTAL HOUDER.

FIG. 3.3.1.

stalen aan- en afvoerpijpjes door een ringvormige kamer in het koperen huis te laten stromen. Deze koude lucht wordt verkregen door verdamping van vloeibare lucht en wordt door een dubbelwandige glazen hevel naar de kristalhouder geleid.

Op deze wijze kunnen temperaturen tussen 120 °K en 300 °K worden ingesteld. Wordt het onderste deel van het dewar vat gevuld met vloeibare stikstof dan kan de temperatuur nog verder worden verlaagd tot 80 °K.

Door het aanleggen van een onderdruk in de houder is het temperatuur-gebied nog uit te breiden tot het triplepunt van stikstof.

Als temperatuur opnemer is in de drager een ijzer- constantaan thermokoppel gemonteerd dat via dunne aluminiumoxyde buisjes van het koperen huis is geïsoleerd.

Voor de belichting van het kristal is een gedeelte van de dewar niet verspiegeld. De lichtbundel wordt via een aluminium spiegel op het kristal gericht. De lichtintensiteit kan worden gemeten met een fotodiode die op de drager kan worden gemonteerd. Om bij lage temperaturen aanslag van het venster in het dewarvat te vermijden wordt de ruimte tussen filterhouder en venster gedroogd met  $P_2O_5$ . Om de houder zuurstof- en watervrij te houden wordt continu gespoeld met argon, die gedeoxydeerd is door twee kolommen actief koper (B.T.S. katalysatoren) en waaruit de waterdamp door adsorptie is verwijderd met behulp van een moleculaire zeef A5 (zie dia).

b) De meetschakeling (figuur 3.3.2).

Het kristal wordt via een hoogohmige vierpolige schakelaar, waarmee 6 contactcombinaties kunnen worden gekozen, met de electrometers verbonden.

De twee electrometers die als nuldetectoren zijn geschakeld zijn vibrating-reed instrumenten met een ingangsweerstand van  $10^{16}$  Ohm en een parallel capaciteit van 30 pF.

Als stroommeter ( $10^{-1}$  -  $10^{-14}$  A) is een elektronische electrometer gebruikt. Door de relatief kleine parallelweerstand (maximaal  $10^{11}$  Ohm) zal de lekstroom van deze electrometer geen invloed op de potentiaalverdeling hebben.

De beide geijkte potentiometers zijn uitgevoerd als Kelvin-Varley zwakker met stappenschakelaars en een tienslags variabele weerstand.

De spanningen over de electrometers  $E_1$  en  $E_2$  (zie 3.2.1) worden elektrisch gesommeerd door twee als verschilversterker geschakelde scheidingsversterkers.

De spanning over de uitgang van deze verschilversterker wordt geregistreerd op een recorder. Op deze wijze kunnen Hall spanningen van ca 1 mV nog worden gemeten.

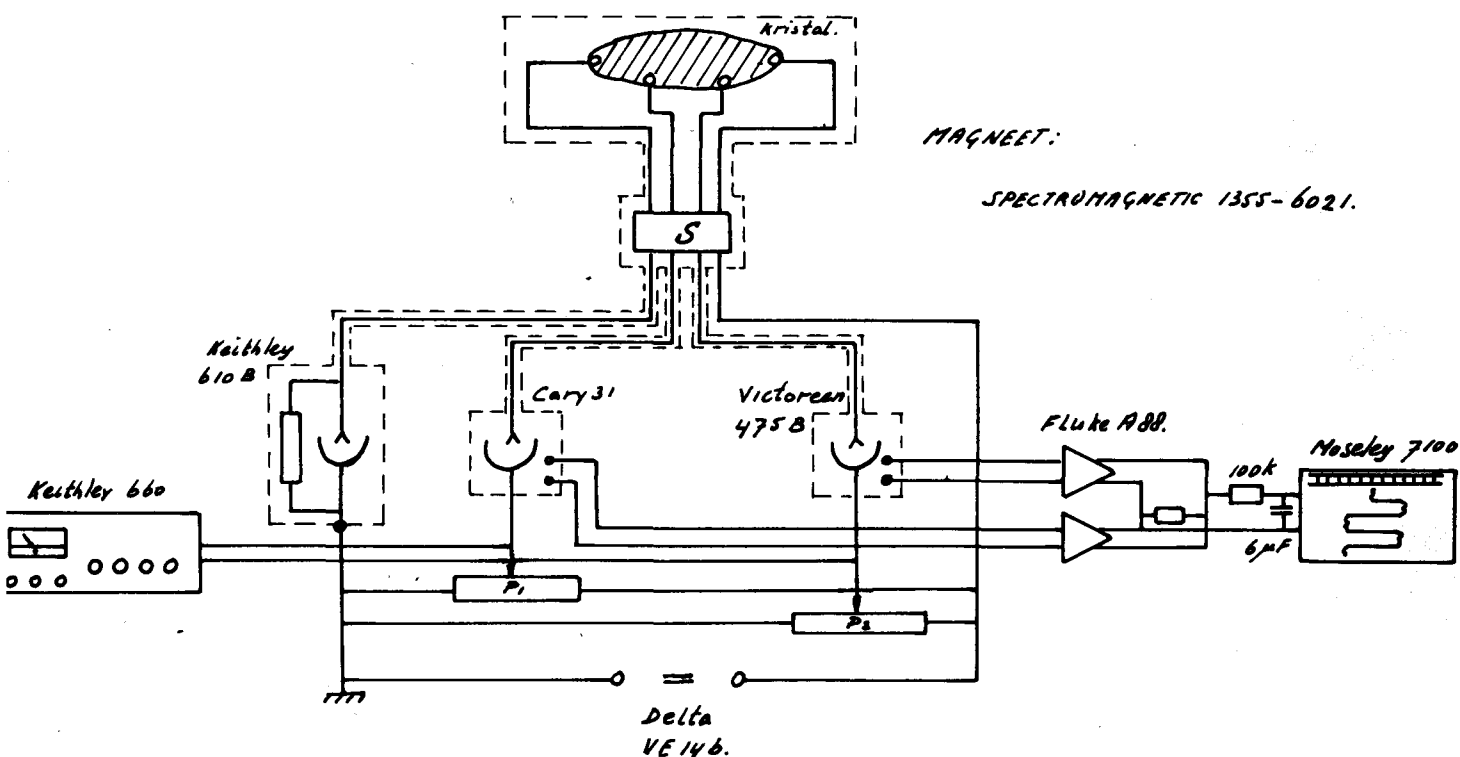


FIG. 3.3.2.

De temperatuur van het kristal wordt gemeten met een geijkt ijzer-constantaan thermokoppel waarvan de spanning wordt gemeten met een compensator.

De onnauwkeurigheid bedraagt ca 1 °C.

Voor de belichting van het kristal wordt een kwarts halogeenvlamp gebruikt waarvan het langgolvlige deel van het spectrum wordt onderdrukt met een infrarood filter (Schott en Gen KG 1) en een spectraal filter (Balzers DT-blauw). De intensiteit wordt verzwakt door absorptie grijsfilters (Schott en Gen). Het doorgelaten spectrum heeft een maximum bij  $0,47\mu\text{m}$  (2,6 eV) en een breedte van  $0,20\mu\text{m}$  (1% bij respectievelijk  $0,30$  en  $0,50\mu\text{m}$ ). De totale lichtintensiteit bedraagt maximaal  $50\text{ W/m}^2$ .

#### 4. Kristal technologie.

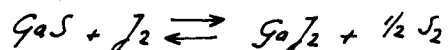
##### 4.1. De bereiding van éénkristallen<sup>11)</sup>.

In de groep Vaste Stof Fysica worden door Lieth, Van der Heijden en Van Kessel drie methoden toegepast voor de bereiding van galliumsulfide éénkristallen, t.w. de jodiumtransport-, de sublimatie- en de gradientstollingsmethode.

Als uitgangsmateriaal wordt steeds polykristallijn GaS gebruikt dat in zorgvuldig gereinigde kwartsampullen onder vacuum wordt verhit.

Bij het jodiumtransportproces worden enkele milligrammen jodium per kubieke centimeter buisvolume toegevoegd. De uiteinden van de horizontaal geplaatste buis worden op een temperatuur van respectievelijk 930 °C en 850 °C gebracht.

Door de reversibele chemische reactie:



en diffusie treedt er een netto transport van GaS op naar het "koude" uiteinde van de buis, waar het kristalliseert in de vorm van dunne plaatjes. Het jodium wordt waarschijnlijk in relatief grote hoeveelheid ingebouwd (jodium is spectrochemisch niet aantoonbaar, wel m.b.v. radioactief jodium of activeringsanalyse).

Bij het sublimatieproces worden de uiteinden van de kwartsbuis verhit tot respectievelijk 920 °C en 900 °C. Door diffusie treedt er een transport van gasvormig GaS op naar het "koude" uiteinde van de buis. De stof kristalliseert in de vorm van hexagonale staafjes en dunne plaatjes.

Bij het gradient-stollen wordt het uitgangsmateriaal in een aluminiumoxyde vaatje gedaan en geplaatst in de vertikaal opgestelde kwartsbuis. Het geheel wordt op een temperatuur gebracht die varieert van 970 °C aan de onderzijde tot 1000 °C aan de bovenzijde van de buis. Het geheel wordt nu met een snelheid van 1 °C per uur afgekoeld tot 900 °C. Aan de onderkant begint kiemvorming op te treden en de smelt zal naar boven toe uitkristalliseren. De verkregen ingot blijkt niet éénkristallijn, maar er zijn wel gebieden te onderscheiden die als zodanig kunnen worden gesepareerd.

Spectrochemische analyses hebben aangetoond dat de kristallen uit het jodiumtransport- en sublimatieproces voornamelijk de elementen Si, Fe, Al en Mg als verontreinigingen bevatten (zie tabel) met concentraties van ca  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Kristallen uit de smelt blijken sterker verontreinigd en bevatten naast de genoemde elementen ook nog Na, Cu, Pb en Sn.

element	Na	Si	Fe	Al	Cu	Pb	Sn	Mg
jodiumtransport	NA	$1 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{17}$	NA	NA	NA	$1 \cdot 10^{18}$
sublimatie	NA	$1 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{17}$	NA	NA	NA	$1 \cdot 10^{18}$
gradiënt-stollen	$1 \cdot 10^{20}$	$3 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{18}$

NA = niet aanwezig

concentraties in  $\text{cm}^{-3}$

#### 4.2. Selectie van kristallen.

Om de methode van Van der Pauw met enige nauwkeurigheid te kunnen toepassen moeten de kristallen een constante dikte hebben en moet hun oppervlakte groot zijn in verhouding tot de aangebrachte contacten.

Bij dunne kristallen van  $1 - 3 \mu\text{m}$  een jodium- of sublimatiebatch treden doorgaans diktevariaties op van 50 - 100%, kristallen van  $5 - 10 \mu\text{m}$  dikte vertonen kleinere dikteverschillen. Kristallen uit de smelt hebben een dikte die varieert van 0,1 tot 1 mm. Diktevariaties kunnen hier worden geëlimineerd door klieven van de kristallen. De aan te brengen contacten hebben om technologische redenen een minimale diameter van ca 0,4 mm. Om aanvaardbare onnauwkeurigheden te verkrijgen moet de gemiddelde diameter van het kristal groter zijn dan 3 à 4 mm.

Voor de homogeniteit wordt het kristal geselecteerd op zijn helderheid in doorzicht. De bepaling van de dikte-afmetingen van de kristallen gebeurt mechanisch met een Mikrokator SY 510-4 met geringe meetkracht<sup>22)</sup>. Lengte afmetingen worden bepaald met behulp van een microscoop met verplaatsbare objectplateau.

#### 4.3. Contacten.

Voor jodiumgetransporteerde kristallen wordt indium als contactmateriaal toegepast dat door opdampen op het kristal wordt gebracht. Na opdampen worden de contacten in vacuum gelegeerd op ca  $300^\circ\text{C}$  gedurende 30 minuten en daarna voorzien van een dun laagje goud om oxydatie tegen te gaan.



De spanningsval bedraagt ca 50% en de fluctuaties zijn kleiner dan 10 mV. De toepassing van gelegeerde **indiumbolletjes** (eventueel met 2% As) is door de geringe mechanische sterkte niet aan te bevelen. Galliumcontacten vertonen een geringe spanningsval over de contacten maar leveren vrij grote contactfluctuaties van 10 - 20 mV. Ze zijn daarom voor weerstandsmeting goed bruikbaar, voor Hall-metingen daarentegen niet.

Voor gesublimeerde kristallen worden goud en koper als contactmateriaal gebruikt. Het goud wordt door opdampen aangebracht en gelegeerd op 350 °C gedurende 20 minuten in vacuum. Na legeren wordt opnieuw een laagje goud opgedampt. De spanningsval over de contacten bedraagt ca 30% en de fluctuaties zijn kleiner dan 2 mV. Het koper wordt op dezelfde wijze aangebracht, maar levert slechtere contacten dan goud en is daarom slechts voor één kristal gebruikt.

Voor kristallen uit de smelt worden goud en een mengsel van indium en kwik toegepast. Het goud wordt op dezelfde wijze aangebracht als bij de gesublimeerde kristallen. De spanningsval over de contacten is echter groter.

Betere contacten verkrijgt men door een mengsel van indium en kwik in de vorm van kleine druppeltjes op het oppervlak aan te brengen en te legeren op 350 °C gedurende 20 minuten in een argon atmosfeer. Het kwik verdampt gedeeltelijk en er vormt zich een halfvast contact. De spanningsval bedraagt ca 30% en de fluctuaties zijn kleiner dan 5 mV.

Recente metingen van Van Leiden<sup>23)</sup> tonen aan dat de barrièrehogte van de jodiumgetransporteerde kristallen met indium 1,0 eV bedraagt.

## 5. Metingen en meetresultaten.

### 5.1. Vierpuntsmethode van Van der Pauw <sup>12)</sup>.

Voor willekeurig gevormde kristallen met uniforme dikte  $d$  geldt, bij gebruik van vier opeenvolgende randcontacten 1, 2, 3 en 4, dat de soortelijke weerstand :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{1432} + R_{2143}}{2} f\left(\frac{R_{1432}}{R_{2143}}\right) \quad 5.1.1.$$

De functie  $f$  is getabelleerd, zodat met 5.1.1.  $\rho$  is te berekenen bij bekende  $R_{1432}$ ,  $R_{2143}$  en  $d$ .

De Hallbeweeglijkheid  $\mu_H$  wordt gegeven door:

$$\mu_H = \frac{d}{B} \frac{\Delta R_{1324}}{\rho} = \frac{d}{B} \frac{U_{H24}}{I_{13}} \cdot \sigma \quad 5.1.2.$$

waarin  $U_{H24}$  de Hallspanning over de contacten 2 en 4 en  $B$  het magnetisch veld loodrecht op de lagen.

De Hallconstante  $R_H = -\frac{1}{nq}$  (n-type halfgeleider) kan worden berekend door combinatie van 5.1.1. en 5.1.2.

$$R_H = -\frac{d}{B} \frac{U_{H24}}{I_{13}} \quad 5.1.3.$$

Onderstellen we dat de Hallfactor  $r = 1$  voor de optredende verstrooiingsprocessen, dan kan het aantal ladingsdragers worden berekend volgens:

$$n = -\frac{2}{R_H \cdot d} = \frac{B}{q \cdot d} \frac{I_{13}}{U_{H24}} \quad 5.1.4.$$

Als controle op de homogeniteit van het kristal en de kwaliteit van de contacten kunnen de gemeten waarden getoetst worden aan de volgende relaties:

$$R_{4321} = R_{2143}, R_{1432} = R_{3214}, R_{1224} = R_{2413} \quad 5.1.5.$$

en  $R_{1243} + R_{2341} + R_{1324} = 0 \quad 5.1.6.$

### 5.2. Uitvoering.

De geometrie van de contacten wordt zodanig gekozen dat bij weerstandsmeting het spanningsverschil tussen de beide spanningscontacten relatief groot is. Door de onregelmatige vorm van de kristallen is het niet steeds mogelijk de contactfiguratie zo te kiezen dat de Van der Pauwse

weerstanden gelijk zijn. Bij de experimenten varieerde de verhouding van deze weerstanden tussen de waarden 1 en 3, zodat de geometriefunctie  $f$  ligt tussen 1,0 en 0,9.

Om de contacten te onderzoeken wordt van een voldoende aantal combinaties de I-V-karakteristiek opgenomen. Zijn één of meer contacten blokkerend, dan wordt het kristal van nieuwe contacten voorzien. Voor de beoordeling van de homogeniteit wordt onderzocht of voldaan is aan de relaties 5.1.5. en 5.1.6.

De volgorde van de experimenten is zodanig dat bij kamertemperatuur wordt begonnen met het meten van de twee weerstanden, die nodig zijn voor de berekening van  $\rho$ , en het meten van de Hallspanning die nodig is voor de berekening van  $R_H$  en  $n$  of  $p$ . Vervolgens wordt een lagere temperatuur ingesteld, door sterk afgekoelde lucht door de houder te laten stromen, en wordt de meetcyclus herhaald. Dit wordt voortgezet tot voldoende meetpunten zijn verkregen en de minimumtemperatuur is bereikt. Tijdens het verwarmen tot kamertemperatuur worden nog enkele controlemetingen gedaan.

Vervolgens wordt de houder verwarmd tot boven kamertemperatuur door een stroom door de thermocoaxwikkeling te sturen. Zijn voldoende meetpunten bij hogere temperatuur verkregen en is de maximumtemperatuur bereikt dan wordt de houder weer afgekoeld tot kamertemperatuur. Tijdens dit afkoelen worden enkele controlemetingen uitgevoerd.

Zowel tijdens afkoelen als tijdens opwarmen van het kristal wordt de ruimte rond het kristal gespoeld met argon.

Vooraf bij lage temperaturen blijkt belichting noodzakelijk door het exponentieel toenemen van de donkerweerstand met  $1/T$ .

Zijn alle elektrische metingen aan het kristal uitgevoerd dan wordt de dikte gemeten (achteraf omdat beschadiging kan optreden) en  $\rho$ ,  $R_H$  en  $n$  of  $p$  berekend met respectievelijk 5.1.1., 5.1.2. en 5.1.4.

### 5.3. Meetresultaten.

#### a) Jodium getransporteerde kristallen.

De resultaten van de metingen aan twee jodiumgetransporteerde kristallen zijn gegeven in de figuren 5.3.1., 5.3.2. en 5.3.3.

Ke 28/1 : jodium concentratie: 4 mg/ml. ("schoon")

J.9 /1 : jodium concentratie: 6 mg/ml. ("vuil").

Deze kristallen vertonen beide een n-type Hall effect, zowel onder belichting als in het donker. Thermokracht-metingen geven eveneens n-type geleiding aan.

Bij hogere temperatuur voldoet  $\mu_{HN}$  aan: (zie figuur 5.3.1.)

$$\mu_{HN} = 16 \left( T/300 \right)^{-2,4} 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad 5.3.1.$$

Bij lagere temperatuur treedt een afwijking op en gaat de verstrooiing aan onzuiverheden domineren.

Kristal J9/1 vertoont beneden ca. 170 °K een abnormaal gedrag.

In figuur 5.3.3. is de concentratie van de ladingsdragers gegeven als functie van de temperatuur ( $n = n \left( 1/T \right)$ ) met de lichtintensiteit als parameter. Voor beide kristallen is de activeringsenergie 0,35 eV. Het vlakke verloop van de concentratie bij lagere temperatuur wordt veroorzaakt door de foto-eigenschappen van de centra (foto-electronen, -gaten).

Voor kristal J9/1 is in figuur 5.3.2. de Hallbeweeglijkheid gegeven als functie van de lichtintensiteit bij een temperatuur van 210 °K.

#### b) Gesublimeerde kristallen.

Aan drie gesublimeerde kristallen zijn Hall-effect- en weerstandsmetingen uitgevoerd.

Twee kristallen uit batch EN 177 ("schoon") vertonen een p-type Hall-effect. Hun beweeglijkheid verschilt echter een factor 2.

Kristal HN 170/2 ("vuil") vertoont bij lage temperatuur een n-type Hall-effect, maar bij hogere temperatuur een p-type Hall-effect (niet reversibele omslag bij 400 °K).

Bij hogere temperatuur wordt de beweeglijkheid voor gesublimeerde kristallen gegeven door: (zie figuur 5.3.4.)

$$\mu_{HP} = 12 \left( T/300 \right)^{-2,4} 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad 5.3.2.$$

De gegeven uitdrukking geldt voor de hoogst gemeten waarden van  $\mu_H$

De concentratie van de ladingsdragers als functie van de temperatuur is weergegeven in figuur 5.3.5.

Voor de beide kristallen uit de batch HN 177 is de activeringsenergie 0,7 eV en voor kristal HN 170/2 bedraagt deze 0,4 eV.

In figuur 5.3.6. is voor kristal HN 170/2 de fotostroom  $i_f$  als functie van de lichtintensiteit U gegeven. Voor n-type geleiding treedt bij hogere lichtintensiteiten een helling 1,0 op en voor p-type geleiding een helling 0,7. De fotostroom is tweepunts gemeten.

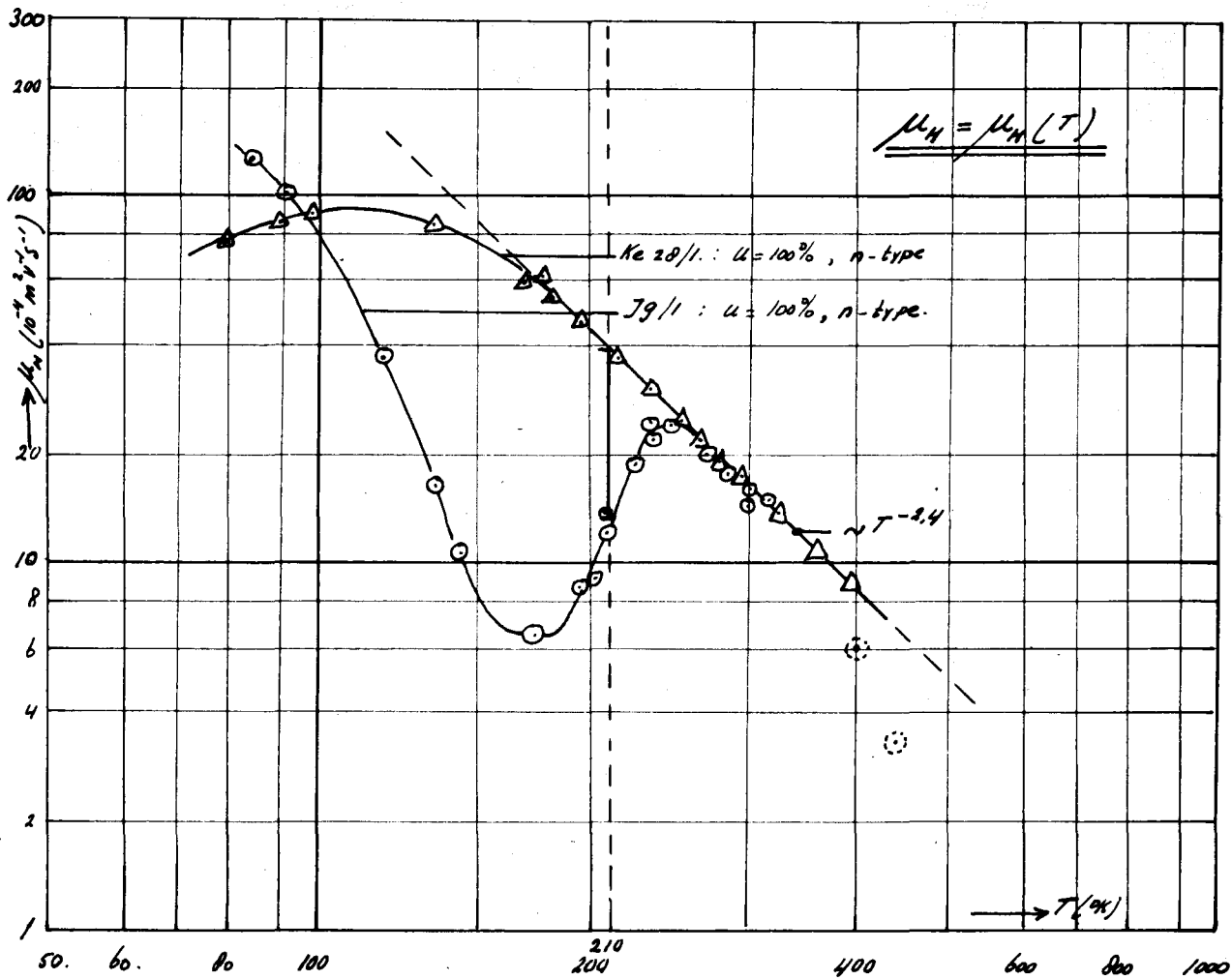


FIG. 5.3.1.

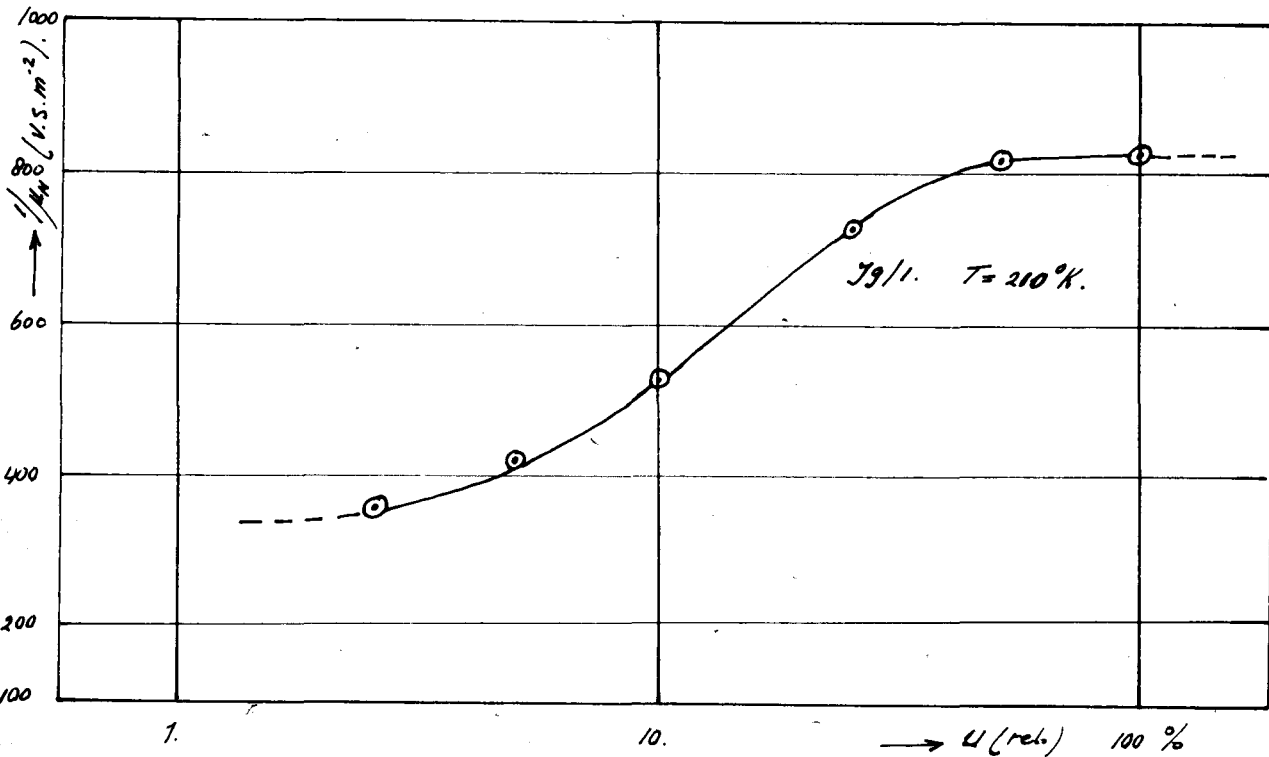


FIG. 5.3.2.

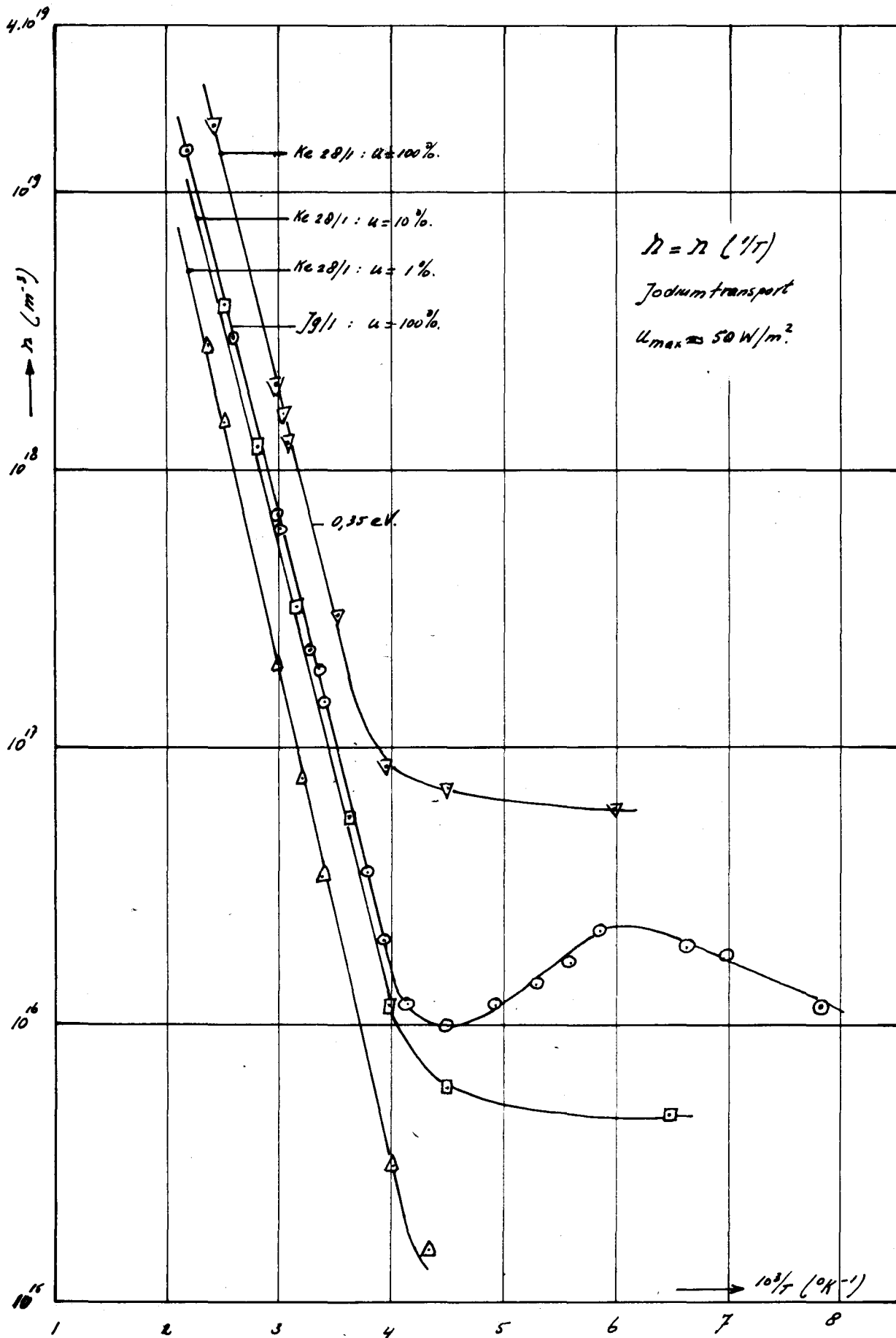


FIG. 5.3.3.

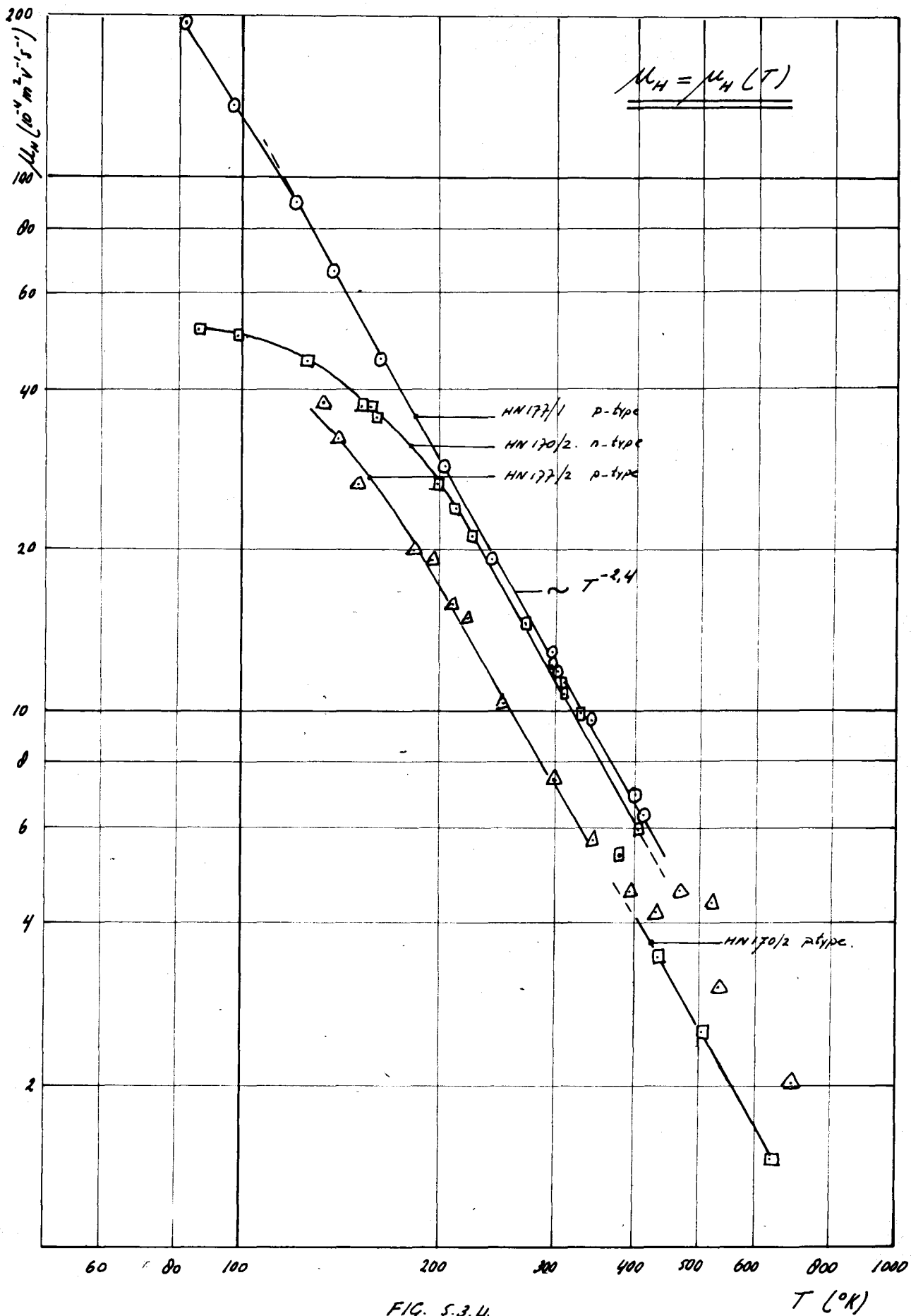
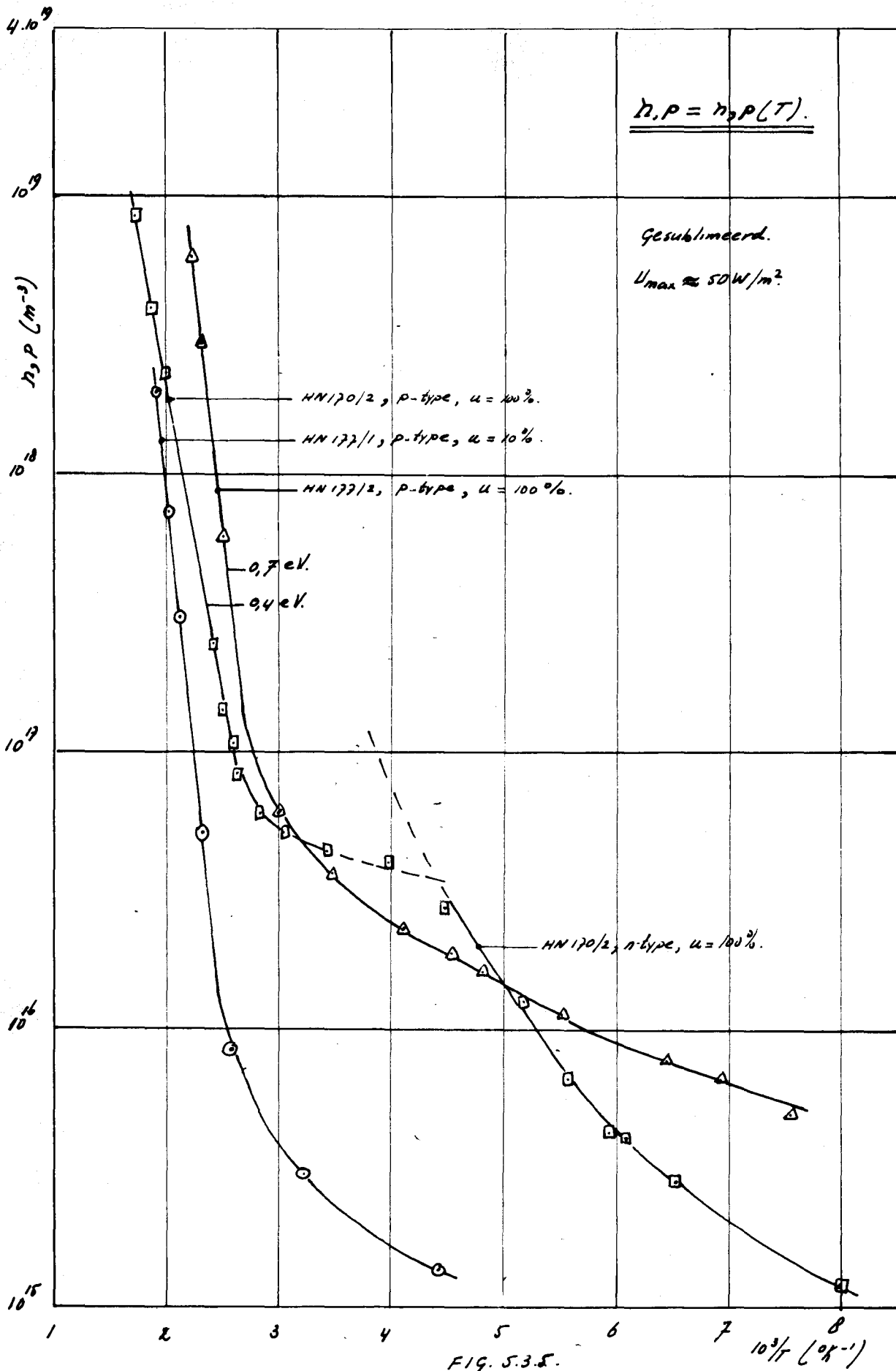


FIG. 5.3.4.





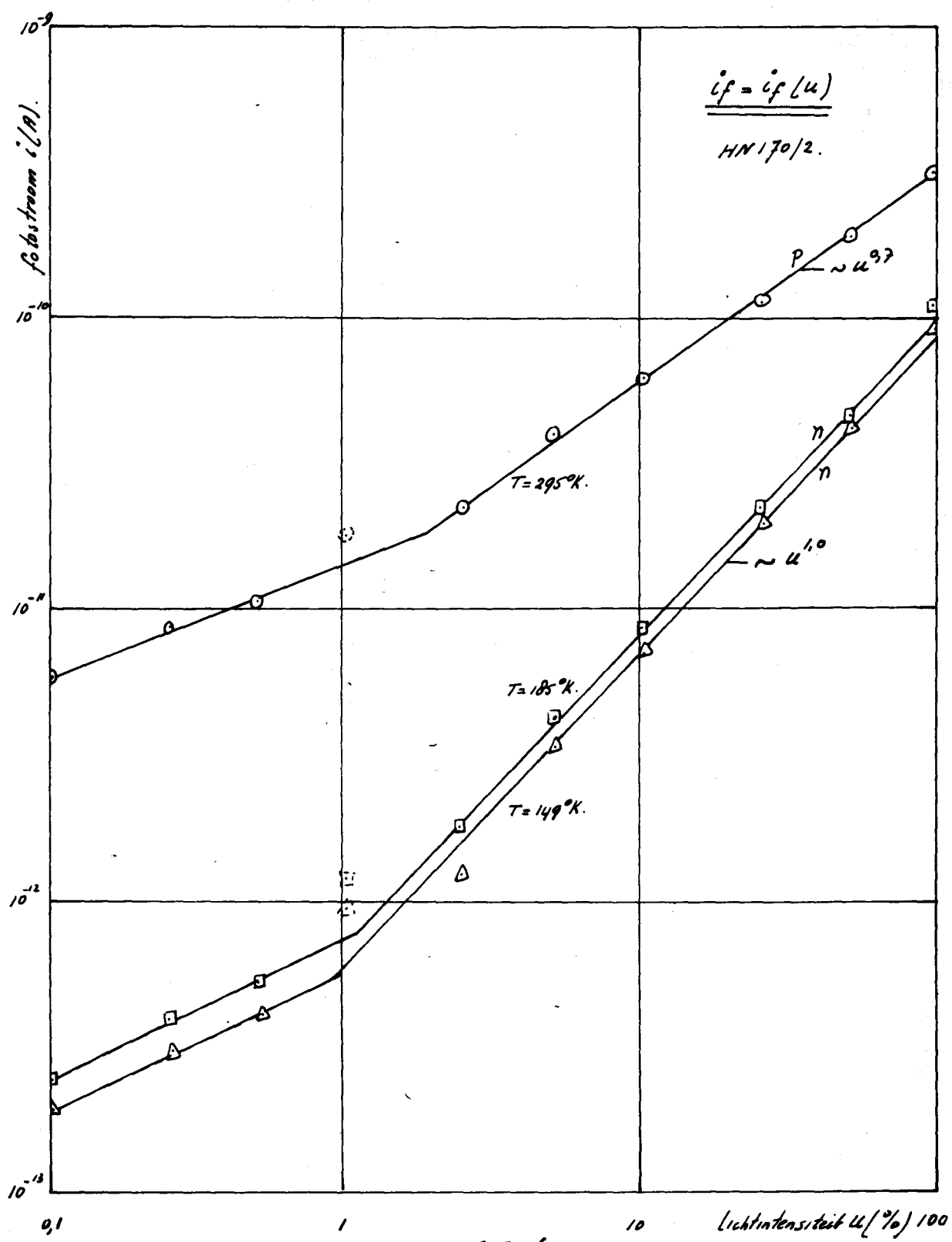


FIG. 5.3.6.

## 6. Interpretatie van de meetresultaten.

### 6.1. Het tweedimensionale model van Fivaz en Mooser.

In dit model zijn de relaxatietijden voor de roosterverstrooiing onafhankelijk van de energie van de ladingsdragers (zie 2.1.), zodat dan de uitdrukkingen voor de Hallbeweeglijkheid (5.3.1. en 5.3.2.) ook gelden voor de driftbeweeglijkheid

#### a. Jodium getransporteerde kristallen.

Deze kristallen vertonen in het temperatuurgebied van 80 - 500 °K een n-type Hall-effect, zowel in belichte als in onbelichte toestand. Voor voldoende hoge temperatuur wordt de Hallbeweeglijkheid gegeven door 5.3.1.

#### 1. Acoustische verstrooiing.

De temperatuursafhankelijkheid van dit type verstrooiing wordt gegeven door 2.1.3. Bij voldoende hoge temperaturen is de optredende temperatuursexponent echter -2,4, zodat acoustische verstrooiing hier niet dominerend is.

Bij lagere temperatuur wordt de beweeglijkheid niet meer gegeven door 5.3.1., maar treedt een positieve temperatuursafhankelijkheid op. Het optreden van verstrooiing aan geladen onzuiverheden is daar waarschijnlijker.

#### 2. Polaire verstrooiing.

De bindingen in het kristalrooster van GaS zijn voor een gedeelte van ionogene aard, waardoor polaire verstrooiing van de ladingsdragers zou kunnen optreden.

Vergelijking van de experimentele waarden van de beweeglijkheid met de theoretische waarden van het model voor polaire verstrooiing leidt tot een fononenergie  $\hbar\omega = 0,09$  eV. bij  $T = 300$  °K.

Vergelijken we deze fononenergie met de uit de literatuur bekende waarden van andere (soortgelijke) stoffen, dan blijkt dat dergelijke hoge fononenergieën slechts voorkomen bij materialen die zijn opgebouwd uit lichte elementen (b.v. NiO en ZnO).

Om deze reden zal de polaire verstrooiing in GaS geen belangrijke bijdrage leveren.

### 3. Verstrooiing aan optische fononen.

Voor de bepaling van de fononenergie en de pre-exponentiële factor van 2.1.6. gaan we uit van de standaardkromme

$$\mu_{L opt} = 10 \cdot 10^{-4} \left\{ \exp\left(\frac{500}{T}\right) - 1 \right\} m^2 v^{-1} s^{-1}$$

en laten deze door translatie zo goed mogelijk samenvallen met de experimentele kromme van de beweeglijkheid. Hieruit zijn dan de onbekenden te berekenen. (Deze methode van aanpassing is toegelicht in bijlage 1). Op deze wijze vinden we voor de fononenergie  $\hbar\omega = 0,05$  eV en voor de factor:

$$2 (4\pi\omega g^2 m_L)^{-1} = 3,0$$

Vergelijking van deze fononenergie met die van andere lagenstructuren zoals GaSe, MoS<sub>2</sub> en MoSe<sub>2</sub> leert dat  $\hbar\omega = 0,05$  eV voor GaSe zeer goed mogelijk is.

Infra-rood absorptie metingen (uitgevoerd aan zowel jodium getransporteerde als aan gesublimeerde kristallen met een HITACHI opstelling bij dr. Verbeek, groep Fysische Chemie, prof. Schuit) gaven een fundamentele absorptie piek bij 0,05 eV.

Voor optische verstrooiing moet 5.3.1. ook voldoen aan de voorwaarde 2.1.7. Substitutie van  $\mu_0 = 16 \cdot 10^{-4} m^2 v^{-1} s^{-1}$  in 2.1.7. levert voor de effectieve massa van de electronen in de richting van de lagen ( $m_{Le}$ ) de voorwaarde

$$m_{Le} > 1,5 m_0$$

Sliepenbeek <sup>9)</sup> vond bij confrontatie van zijn meetresultaten (effectieve toestandsdichtheid) met het Fivaz en Moser model dat  $m_{Le} > 3,6 m_0$ . Op grond van de berekende fononenergie en de goede overeenstemming ervan met verwante stoffen zoals GaSe en de infra-rood metingen kan worden gesteld dat de verstrooiing van de electronen bij hogere temperatuur wordt veroorzaakt door optische fononen.

#### b. Gesublimeerde kristallen.

Met uitzondering van EM 120/2 vertonen deze kristallen in het temperatuurgebied van 80 - 700 °K een n-type Hall-effect, zowel belicht als onbelicht.

De hoogst gemeten Hallbeweeglijkheid wordt gegeven door 5. . . en bedraagt

$$\mu_{HP} = 12 \left(\frac{T}{300}\right)^{-2,4} 10^{-4} m^2 v^{-1} s^{-1}$$

Volgens dezelfde redenering als in 5.3.1. en 5.3.2. komen voor

gesublimeerde kristallen de acoustische- en polaire verstrooiing niet in aanmerking.

Met 6.1.4. en 5.3.2. kan voor optische verstrooiing een fononenergie :  $\hbar\omega = 0,05$  eV worden berekend. Met 2.1.7. en 5.3.2. geldt voor de effectieve massa van de gaten in de richting van de lagen  $m_{Lh}$  :

$$m_{Lh} > 2 m_0$$

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat zowel voor jodium getransporteerde als voor gesublimeerde kristallen de verstrooiing van de ladingsdragers wordt veroorzaakt door optische fononen.

Door superpositie van driedimensionale acoustische en optische verstrooiing is de optredende beweeglijkheid ook te beschrijven, maar de grote anisotropie van de geleiding ( $\sigma_{11}/\sigma_{\perp} \approx 100^{24}$ ) en de berekende effectieve toestandsdichtheid<sup>9)</sup> maakt het driedimensionale model niet waarschijnlijk.

De bij  $T = 400$  °K optredende omslag voor kristal NN 170/2 is ook voor andere kristallen uit deze batch waargenomen<sup>8)</sup>, afhankelijk van de warmtebehandeling en legeerproces. Eenzelfde verschijnsel doet zich o.a. ook voor bij Snde<sup>25)</sup> en wordt daar veroorzaakt door diffusie van verontreinigingen.

## 6.2. Berekening van het aantal strooiende centra.

Voor beide kristalsoorten treden bij lagere temperaturen afwijkingen op van 5.3.1. respectievelijk 5.3.2. die worden veroorzaakt door de verstrooiing aan geladen onzuiverheden.

Onderstellen we dat voor deze verstrooiing de Conwell-Weisskopf<sup>20)</sup> benadering geldt, dan kan uit de grootte en de plaats van het maximum het aantal strooiende centra worden berekend. Bij verstrooiing aan uitsluitend optische fononen en onzuiverheden geldt:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_j} + \frac{1}{\mu_{opt}} \quad 6.2.1.$$

waarin  $\mu$  de resulterende beweeglijkheid, en:

$$\mu_{opt} = C_0 T^{-2,4} \quad 6.2.2.$$

$$\text{en} \quad \mu_j = C_j T^{1,5} \quad 6.2.3.$$

$$\text{In het maximum geldt:} \quad d\mu/dT = 0. \quad 6.2.4.$$

Combinatie van 6.2.1., 6.2.2., 6.2.3. en 6.2.4. (met de juiste waarden

voor  $C_0$  en  $C_J$ ) levert een uitdrukking op voor het aantal strooiende centra  $N_J$ . Toepassing op de beide genoemde kristallen levert voor Ke 28/1 een  $N_J = 10^{24} \text{ m}^{-3}$  en voor J9/1 een  $N_J = 10^{26} \text{ m}^{-3}$ .

Deze aantallen gelden slechts voor de belichte toestand ( $U = 50 \text{ W/m}^2$ ). De aantallen voor belichte en onbelichte toestand kunnen sterk verschillen.

Vergelijken we  $N_J = 10^{24} \text{ m}^{-3}$  van Ke 28/1 met de concentraties van verontreinigingen in tabel 4.1., dan zien we dat Si, Fe, Al en Mg in voldoende hoeveelheden aanwezig zijn om de berekende concentratie te vormen. Bovendien bevatten de jodium getransporteerde kristallen waarschijnlijk grote hoeveelheden jodium met een concentratie van ca  $10^{26} \text{ m}^{-3}$ . Voor kristal J9/1, waarvoor  $N_J = 10^{26} \text{ m}^{-3}$  komen alleen de elementen jodium en natrium (en eventueel silicium) als verstrooiingscentra in aanmerking.

(De batch J9 is bereid volgens de "oude" methode en bevat naast de in de tabel genoemde elementen ook nog natrium (en silicium) met een concentratie van ca  $10^{26} \text{ m}^{-3}$ ).

Een bevestiging van de verstrooiing aan geladen onzuiverheden levert ook de lichtintensiteitsafhankelijkheid van de beweeglijkheid, gemeten aan J9/1 bij een temperatuur van  $210^\circ \text{K}$  (zie figuur 5.3.3.).

Uit deze figuur zien we dat de beweeglijkheid toeneemt bij groter wordende lichtintensiteit, hetgeen wordt veroorzaakt door verandering van de bezetting van de strooiende centra. Zijn deze centra in thermisch evenwicht met één der banden, (b.v. als hoofdrecombinatie via een ander niveau plaatsvindt) dan wordt het aantal beschreven door 2.2.3.

Substitutie van het aantal strooiende centra  $N_J = 10^{26} \text{ m}^{-3}$  in 2.2.1. geeft een schatting van de verstrooiingsdoorsnede  $S_J$  van het centrum.

$$\Delta(1/\mu)_J = (m^*/e) \cdot V_{th} \cdot S_J \cdot N_J$$

Onderstellen we dat  $m^* = m_0$  en  $V_{th} = 10^5 \text{ m/s}$ , dan volgt dat

$$S_J = 10^{-19} \text{ m}^2.$$

Vergelijking met experimenten aan  $\text{CuS}$  en  $\text{GaAs}$ <sup>19)</sup> leert dat deze waarde goed mogelijk is.

In de beweeglijkheidskromme van J9/1 (figuur 5.3.1.) zijn drie gebieden te onderscheiden.

- a.  $T < 160^\circ \text{K}$  : het aantal strooiende centra neemt sterk toe met de temperatuur en veroorzaakt een negatieve temperatuursafhankelijkheid van de beweeglijkheid.

- b.  $160^{\circ}\text{K} < T < 220^{\circ}\text{K}$  : het aantal strooiende centra verandert slechts weinig met de temperatuur. De beweeglijkheid heeft een positieve temperatuursafhankelijkheid.
- c.  $T > 220^{\circ}\text{K}$  : de roosterverstrooiing domineert en wordt veroorzaakt door optische fononen.

### 6.3. Onnauwkeurigheden.

Door het gebruik van gelijkstroom voor de metingen zullen bij niet-isotherme condities de overgangen van ongelijke materialen van invloed zijn. Door relatief grote meetspanningen te kiezen is de onnauwkeurigheid ten gevolge hiervan bij weerstandsmeting te verwaarlozen. Bij het Hall-effect wordt de invloed van deze thermospanning geëlimineerd door ompolen van het magneetveld (zie voor Ettinghausen en Peltiereffect 6.4.).

Door vervuiling van de isolatiematerialen in de houder (stofdeeltjes, vocht) kan de verminderde isolatieweerstand in de orde komen van de kristalweerstand ( $10^{12}$  Ohm) en fouten introduceren.

In het onderstaande wordt een schatting gegeven van de onnauwkeurigheden die in de meting van de genoemde grootheden kunnen optreden.

1. De stroom door het kristal wordt gemeten met een electrometer waarvan de onnauwkeurigheid 1% bedraagt. Bij gemiddeld gebruik op de halve eindwaarde is de fout ca 2%.
2. De spanning over de spanningscontacten wordt gemeten door compensatie. De onnauwkeurigheid in elk der compensatiespanningen bedraagt 50 mV, zodat de fout in een verschilspanning van 10 V ca 1% bedraagt.
3. De Hallspanning wordt bepaald met een onnauwkeurigheid van ca 5%. Deze relatief geringe fout wordt bereikt door ijking van het gehele circuit (zie figuur 3.5.3.).
4. Het magneetveld wordt gemeten met een Siemens Gausmeter 2 234 waarvan de onnauwkeurigheid 2% bedraagt.
5. De kristaldikte wordt met een tolerantie van ca  $1\mu\text{m}$  bepaald. Vooral voor dunne kristallen is de relatieve fout erg groot. Een tweede foutenbron in de dikte vormt de profilerings, waardoor een gemiddelde dikte moet worden ingevoerd.

6. De temperatuurmeting heeft een onnauwkeurigheid van 1 à 2 °K, afhankelijk van het bereik.
7. De geometriefunctie  $f$  kan tot op 0, 1 worden bepaald uit de grafiek  $f = f(R_1/R_2)$ . Verbetering is mogelijk door tabellering.
8. De relatieve lichtintensiteit wordt ingesteld met absorptie grijsfilter waarvan de tolerantie ca 5% bedraagt.

Samenvattend kan worden gesteld dat de onnauwkeurigheid in het aantal ladingsdragers en de specifieke geleiding wordt bepaald door de diktemeting en de dikteprofilering. Bij een dikte van  $5\mu\text{m}$  kan de totale fout ca 25% bedragen.

De onnauwkeurigheid in de Hallbeweeglijkheid wordt bepaald door de dikteprofilering en door 1, 3, 4 en 7 en bedraagt ca 10%. Vooral bij kleine Hallspanningen zullen optredende spanningsfluctuaties nog een extra fout introduceren.

#### 6.4. Invloed van bijkomende effecten.

Bij het aanleggen van elektrische en magnetische velden zullen niet alleen de gewenste effecten optreden, maar zich ook neveneffecten voordoen die een storende invloed op de metingen kunnen hebben.

Vloeit er een elektrische stroom door het kristal, dan zal er aan de contactovergangen warmte worden ontwikkeld tengevolge van het Peltier-effect, waardoor er een temperatuursgradiënt over het kristal zal ontstaan.

Door het Seebeckeffect zal deze temperatuursgradiënt een extra spanning over de spanningscontacten veroorzaken.

Leggen we bovendien loodrecht op de stroomrichting nog een magnetisch veld aan, dan treedt niet alleen het Hall-effect op, maar ook het Ettinghausen effect.

Dit laatste effect veroorzaakt een temperatuursgradiënt in de richting van het Hallveld, waardoor tengevolge van het Seebeckeffect een extra spanning aan de Hallcontacten wordt geïntroduceerd.

De genoemde effecten zijn slechts te vermijden als onder zuiver isotherme condities wordt gemeten. In de gebruikte houder wordt niet aan deze conditie voldaan, zodat een schatting van genoemde effecten noodzakelijk is.

Ettinghausen effect.

De grootte van het Hallspanning  $U_H$  bedraagt  $U_H = R_H \vec{j} \times \vec{B}$  6.4.1.  
 waarin  $\vec{j}$  de stroomdichtheid.

Het Ettinghausen effect veroorzaakt een temperatuursgradiënt:

$$\text{grad } T = P \vec{j} \times \vec{B} \quad 6.4.2.$$

waarin  $P$  de Ettinghausen coëfficiënt is.

Door deze grad  $T$  ontstaat een thermospanning:  $U_E = \alpha \cdot P \vec{j} \times \vec{B}$ . 6.4.3.  
 waarin  $\alpha$  de Seebeckcoëfficiënt.

Voor  $\vec{j} \perp \vec{B}$  :  $U_E / U_H = \frac{\alpha \cdot P}{R_H}$  6.4.4.

Voor roosterverstrooiing geldt:  $P = -\frac{1}{2} \frac{k_0 T}{q} \frac{1}{K} \mu_H$  6.5.5.

en voor onzuiverheden verstrooiing:  $P = +\frac{1}{2} \frac{k_0 T}{q} \frac{1}{K} \mu_H$  6.5.6.

waarin  $K$  de warmtegeleidingscoëfficiënt 26).

Combinatie van 6.4.4., 6.5.5. en 6.5.6. levert:

$$\left| U_E / U_H \right| = \frac{\alpha k_0 T \mu_H}{2 q R_H K} \quad 6.4.7.$$

Voor GaS geldt:  $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ V } ^\circ\text{K}^{-1}$  27),  $\mu_H \leq 100 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
 $R_H \geq 1 \cdot \text{m}^3 \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $K \approx 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$  27)

Substitutie in 6.4.7. geeft:

$$\left| U_E / U_H \right| < 10^{-3} \quad 6.4.8.$$

Het Ettinghausen effect is dus voor het meten van het Halleffect te verwaarlozen.

Feltier effect.

De invloed van het Feltier effect in combinatie met Seebeckeffect op de specifieke geleiding  $\sigma$  wordt gegeven door:

$$\Delta\sigma / \sigma = - \frac{\alpha^2 n \cdot q \mu T}{K} \quad 6.4.9.$$

voor een n-type halfgeleider.

Substitueren we voor GaS de maximaal gemeten waarden van de betrokken grootheden:  $n = 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ,  $T = 500 \text{ } ^\circ\text{K}$ .  
 dan levert 6.4.9.:

$$\left| \Delta\sigma / \sigma \right| < 10^{-3} \quad 6.4.10.$$

De invloed van het Feltier effect op de specifieke geleiding is dus ook te verwaarlozen.



## 7. Conclusies.

De beweeglijkheid van de ladingsdragers in Galliumsulfide blijkt voor hogere temperaturen te voldoen aan het door Fivaz en Hooser ontwikkelde model voor de verstrooiing in lagenstructuren door transversaal gepolariseerde optische fononen. Uit deze theorie volgt een fononenergie  $\hbar\omega = 0,05$  eV.

Deze fononenergie is in overeenstemming met de resultaten van infra-rood absorptiemetingen.

Bij lagere temperaturen gaat de verstrooiing aan geladen onzuiverheden domineren. Om het gecompliceerde verloop van de beweeglijkheid met de temperatuur, zoals waargenomen bij het jodium getransporteerde kristal J9/1, te verklaren, is een onderzoek van de fotogeleiding nodig. Tevens is een uitbreiding van de Hall-effect metingen naar lagere temperaturen gewenst.

Voor het verkleinen van de onnauwkeurigheid van de meetresultaten moeten de diktevariatiën van de kristallen worden verminderd.

Vanwege de optredende (deels irreversibele) veranderingen van de kristallen bij hoge temperatuur is een uniforme kristalvoorbereiding noodzakelijk om de resultaten van de experimenten met elkaar in verband te kunnen brengen. (zoals Halleffect, (foto)geleiding en thermokracht).

Een andere mogelijkheid is het verrichten van de verschillende metingen in één opstelling.

8. Literatuur

1. BASINSKI Z.S., DOVE D.B., MOOSER E. : Relationship between structures and dislocations in GaS and GaSe. H.P. . 34, 373 (1961).
2. FISCHER G. : Speculation on the band structure of the layer compounds GaS and GaSe. H.P.A. 36, 317 (1963).
3. KAMIMURA H. and NAKAO K. : Bandstructure of semiconducting layer compounds. Proc. Int. Conf. Semiconductors Phys. Kyoto (1966).  
J. Phys. Soc. Japan 21, Supplement 27 (1966).
4. BASSANI F., GREENAWAY D.L., FISCHER G. : Investigation of the band structure of the layer compounds GaS and GaSe. Proc. 7. Int. Conf. Phys. Semiconductors (Paris 1964) 51.
5. BREBNER J.L., FISCHER G. : Optical properties of the layerstructure GaTe, GaSe and GaS. Proc. Int. Conf. Phys. Semiconductors (Exeter 1962) 760.
6. ISMAILOV F.J., GUSELNOVA E.S., AKHUNDOV G.A. : Optical absorption edge of GaS and GaSe Single Crystals. Sovj. Phys. Solid State 5, 2656 (1963).
7. LEEDEN G.A. VAN DER : Afstudeerverslag Sectie Vaste Stoffysica 1967.
8. VINK A.T. : Afstudeerverslag Sectie Vaste Stoffysica 1968.
9. SLIEPENBEEK T.B.A.M. : Afstudeerverslag Sectie Vaste Stoffysica 1968.
10. LIETH R.M.A. : (publicatie in voorbereiding).
11. LIETH R.M.A., HEIJDEN C.W.M. VAN DER, KESSEL J. VAN : (publicatie in voorbereiding).
12. PAUW L.J. VAN DER : A Method of measuring specific resistivity and Hall-effect of discs of arbitrary shape. Phil. Res. Repts. 13, 1 (1958).
13. FISCHER G, GREIG D, MOOSER E. : Apparatus for the measurement of galvanomagnetic effects in high resistance semiconductors. Rev. Sci. Instr. 32, 842 (1961).

14. FIVAZ R., MOOSER E. : Mobility of charge carriers in semiconducting layer structures. Phys. Rev. 163, 743 (1967).
15. FIVAZ R., MOOSER E. : Electron-phonon interaction in semiconducting layer structures. Phys. Rev. 136, A833 (1964).
16. BLATT F.J. : Theory of mobility of electrons in solids. Solid State Physics vol. 4, pp. 199.
17. BARDEEN J., SHOCKLEY W. : Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals. Phys. Rev. 104, 1281 (1956).
18. BUBE R.H., MACDONALD H.E. : Effect of photoexcitation on the mobility in photoconducting insulators. Phys. Rev. 121, 473 (1961).
19. BUBE R.H., MACDONALD H.E., BLANC : Photo- Hall effects in photoconductors. J. Phys. Chem. Solids 22, 173 (1961).
20. CONWELL E., WEISSKOPF V.F. : Theory of impurity scattering in semiconductors. Phys. Rev. 77, 388 (1950).
21. BROOKS H. : Electrical properties of germanium and silicon. Adv. in Electronics and Electron Phys. 7, 87 (1955).
22. VERMIJ. C.J. : Stageverslag Sectie Vaste Stoffysica 1967.
23. LEIDEN H.F. VAN : Afstudeerverslag Sectie Vaste Stoffysica (in voorbereiding).
24. PEIJNENBORGH A.J. : Stageverslag Sectie Vaste Stoffysica 1967.
25. ASANABE S. : Electrical properties of Stannous Selenide. Journ. Phys. Soc. Jap. 14, 281 (1959).
26. PUTLEY E.H. : The Hall-effect and related phenomena. (DF 6047) hoofdstuk 3.
27. GUSEINOV G.D. e.a. : On heat conductivity of A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup>-type semiconductors. Phys. Lett. 22, 562 (1966).

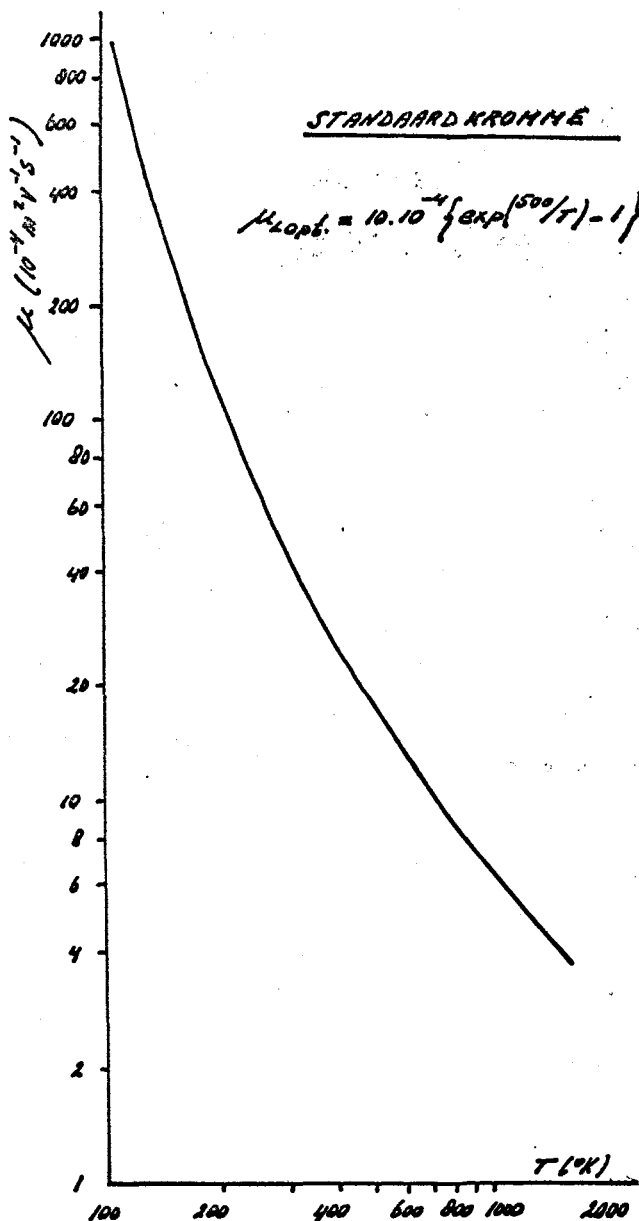


FIG. B.1.

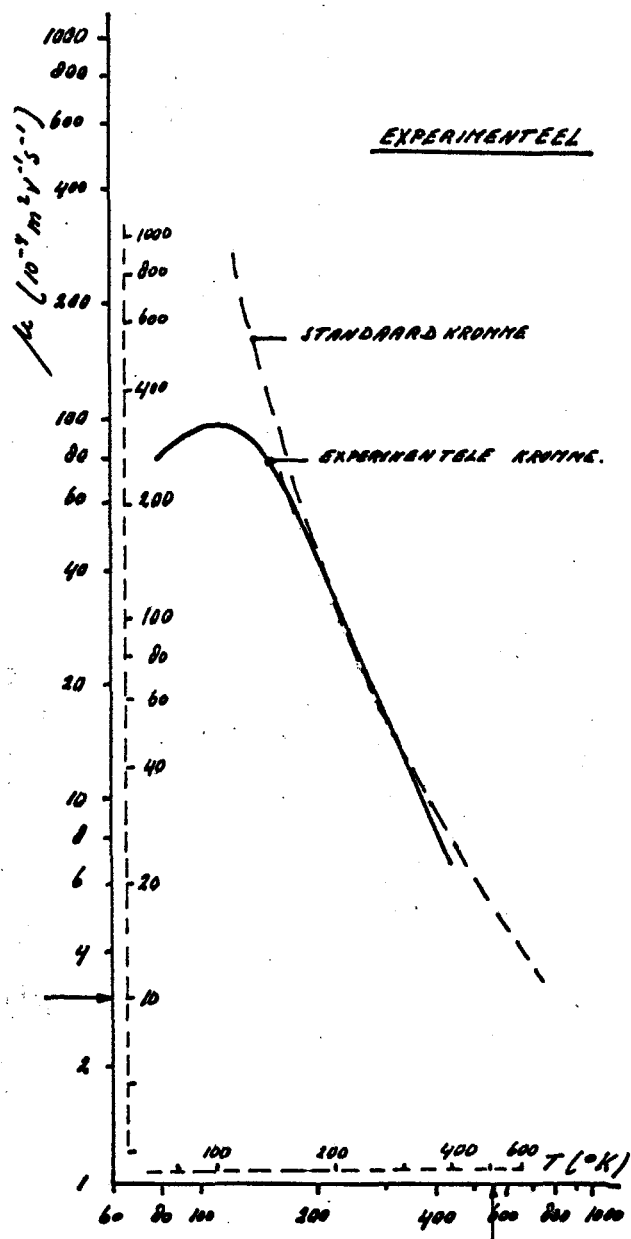


FIG. B.2.

Door de keuze van de logarithmische schaal langs beide assen volgt de verhouding van de pre-exponentiële factoren respectievelijk Debye-temperaturen van de experimentele- en standaardkromme uit de verschuiving van de assen.

Uit figuur B.2 volgt:

$$2 \cdot (4\pi\omega g^2 m_e)^{-1} = \frac{3,0}{10} \cdot 10 \cdot 10^{-4} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

en voor de fononenergie  $\hbar\omega$  in eV:  $\hbar\omega = \frac{\hbar_0 \theta}{2}$ .

$$\hbar\omega = \frac{1,38 \cdot 10^{-23}}{4,6 \cdot 10^{-19}} \cdot \frac{570}{500} \cdot 500 = 905 \text{ eV}$$

De fononenergie kan ook als volgt worden berekend:

het gemeten verloop van de beweeglijkheid  $\mu$  voldoet aan de uitdrukking:

$$\mu = \mu_0 \left( T/T_0 \right)^{-\beta} \quad \text{B.1.1.}$$

Dit is de ontwikkeling van 2.1.6. rond  $T = T_0$  met

$$\beta = \frac{(\hbar\omega/k_0T_0) \exp(\hbar\omega/k_0T_0)}{\exp(\hbar\omega/k_0T_0) - 1} \quad \text{B.1.2.}$$

en

$$\mu_0 = \mu_{L \text{ opt. }}(T_0) \quad \text{B.1.3.}$$

Substitutie van  $\beta = 2,4$  en  $T_0 = 300$  °K in B.1.2. geeft eveneens een fononenergie  $\hbar\omega = 0,05$  eV. en een factor  $g (4\pi\omega g^2 m_L)^{-1} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .