

MASTER

Het bepalen van de specifieke weerstand en Hallbeweeglijkheid van gallium-sulfide als functie van lichtintensiteit en golflengte

van der Leeden, G.A.

Award date:
1967

[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

Het bepalen van de specifieke weer-
stand en Hallbeweeglijkheid van Gallium-
Sulfide als functie van lichtintensi-
teit en golflengte.

door

G.A. van der Leeden.

Verslag van het afstudeerwerk van G.A. van der Leeden, ver-
richt in de Sectie Vaste Stoffysica,
onder leiding van:

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

Eindhoven, maart 1967.

Errata.

- blz. 9, formule 2.14 (2) : $p = h^- + h$ moet zijn $p = h^- + n$.
- blz. 10, formule 2.15 (3): $a^+ + p = h^- + h$ moet zijn $a^+ + p = h^- + n$.
- blz. 16, 5^e regel van onderen: V Delta gestabiliseerd etc.
moet zijn U Delta gestabiliseerd etc.
- blz. 18, 9^e regel van onderen : ongeveer 10^{14} moet zijn
ongeveer $10^{14} \Omega$.
- blz. 52, 8^e en 7^e regel van onderen: Als functie van de intensiteit
vertoonden zij een lineair gedrag. Regel weglaten.

INHOUD

	blz.
1. <u>Inleiding.</u>	1
2. <u>Theorie.</u>	
2.1. Theorie vierpuntsmeting.	3
2.2. Model fotogeleiding in GaS.	5
3. <u>Opstelling.</u>	
3.1. Optische opstelling.	12
3.2. Opstelling voor meting van de specifieke weerstand.	16
3.3. Opstelling voor meting van het Halleffect.	19
4. <u>Kristallen.</u>	
4.1. Structuur.	22
4.2. Het maken van eenkristallen.	23
4.3. Contacten.	23
5. <u>Metingen.</u>	
5.1. Uitvoering.	26
5.2. Verwerking der meetresultaten.	29
5.3. Onnauwkeurigheid der metingen.	31
5.4. Meetresultaten.	33
6. <u>Interpretatie meetresultaten en conclusie.</u>	
6.1. De golflengte-afhankelijkheid van het specifiek geleidingsvermogen.	49
6.2. Interpretatie van de gemeten nauwkeurigheden	49
6.3. De intensiteitsafhankelijkheid van het specifiek geleidingsvermogen.	50
6.4. Conclusie.	51
7. <u>Samenvatting.</u>	52
8. <u>Literatuur.</u>	53

1. INLEIDING.

Galliumsulfide is een halfgeleidende III-VI verbinding met een lagenstructuur (B 1). Het onderzoek aan GaS richtte zich tot nog toe voornamelijk op reflectie- en absorptiemetingen. Onderzoekingen van deze aard werden onder andere verricht door BREBNER en FISCHER (B 3), ISMAILOV et.al. (I 2), BREBNER (B 4), BREBNER en DEVERIN (B 5), AKHUNDOV et.al. (A 1) en GASANOVA et.al. (G 1). In vrijwel alle gevallen werd naast het GaS ook GaSe, dat een vrijwel gelijke structuur heeft, onderzocht. Hoewel van GaSe door een aantal onderzoekers, zoals MEKTIEV EN PARITSKII (M 2), BUBE en LIND (B 7), ISMAILOV et.al. (I 1) elektrische en magnetische eigenschappen werden onderzocht heeft een dergelijk onderzoek aan GaS nog vrijwel niet plaatsgevonden.

BUBE en LIND (B 7) voerden metingen van de fotostroom uit, terwijl FISCHER en BREBNER (F 4) enige metingen van de specifieke weerstand van GaS in het donker vermelden. Door ISMAILOV et.al. (I 2) wordt opgegeven dat de door hen onderzochte kristallen p-type zijn en een specifieke weerstand van $10^8 \Omega \text{ m}$ hebben. De wijze waarop dit werd bepaald wordt echter niet genoemd. De hoge weerstand van GaS is kennelijk een belemmering geweest om weerstandsmetingen aan GaS uit te voeren. FISCHER (F 5), BASSANI et.al. (B 2) en KAMIMURA (K 1) ontwierpen theoretische modellen voor de bandenstructuur. Zij maken allen gebruik van de tweedimensionale structuur (zowel voor GaS als voor GaSe) en ontlenen de energiewaarden aan reflectie en absorptiemetingen.

BASINSKI et.al. (B 1) tenslotte publiceerden nog een artikel over het verband tussen structuur en dislocaties in GaS en GaSe.

Eind 1964 werd in de groep Vaste Stoffysica begonnen met de fabricage van en het onderzoek aan GaS. LIETH, HEIJLIGERS en VAN DER HEIJDEN slaagden er in GaS éénkristallen te maken, zowel door middel van jodiumtransport als door sublimatie (H 1, H 2). Ook zijn inmiddels éénkristallen uit de smelt door hen gemaakt. Zij bepaalden voorts het fasediagram van GaS in de buurt van de molaire samenstelling 50% Ga - 50% S (L 1).

SLIEPENBEEK (S 1) verrichtte metingen van de thermokracht aan met de jodium-transportmethode vervaardigde kristallen en stelde daarbij vast

dat het door hem gebruikte GaS n-type was. Voor de beweeglijkheid der elektronen berekende hij een waarde van $10 \text{ à } 40 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vsec}$.

Het in dit verslag beschreven afstudeerwerk bestaat uit het bepalen van het geleidingsvermogen van GaS, en wel als functie van golflengte en intensiteit van het opvallend licht.

Om vast te kunnen stellen welk soort- en hoeveel ladingdragers aanwezig waren werd het onderzoek uitgebreid met metingen van het Hall-effect. Vanwege de hoge weerstand was het noodzakelijk een speciale meetbrug te bouwen. Alle metingen werden gedaan volgens de vierpuntsmethode van VAN DER PAUW (P 1) waardoor de invloed van contactweerstand werd geëlimineerd.

In hoofdstuk 2 wordt de theorie van de vierpuntsmetingen kort samengevat. Tevens wordt daar de door KLASSENS (K 2) aangegeven benaderingsmethode voor het analyseren van de intensiteitsafhankelijkheid van o.a. het aantal vrije ladingdragers behandeld, waarbij in het bijzonder wordt ingegaan op superliniariteit bij het geleidingsvermogen, een verschijnsel dat bij sommige kristallen is aangetroffen.

Hoofdstuk 3 omvat een uitgebreide beschrijving van de gebruikte meetopstelling en een discussie van de mogelijke verbeteringen ervan. Gegevens over de fabricage en de structuur van GaS zijn in hoofdstuk 4 opgenomen tezamen met een beschrijving van de wijze waarop de contacten op de kristallen werden aangebracht. De meetresultaten en de interpretatie ervan zijn respectievelijk in hoofdstuk 5 en 6 weergegeven. Een samenvatting en een literatuurlijst zijn aan het eind van dit verslag opgenomen.

2. THEORIE.

2.1. Theorie vierpuntsmeting.

VAN DER PAUW (P 1) heeft in 1958 een methode aangegeven om aan platte kristallen zonder gesloten gaten maar met een overigens willekeurige vorm de specifieke weerstand en het Halleffect te meten. Hiertoe dienen op de rand van het kristal een viertal puntcontacten te worden aangebracht (zie fig. 2.1).

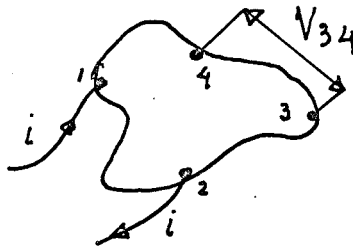


Fig. 2.1. Contact configuratie voor Van der Pauw methode.

Definieert men de "weerstand" $R_{12,34}$ als het quotiënt van het spanningsverschil tussen de contacten 3 en 4 bij een stroom i door de contacten 1 en 2, en die stroom i , dus

$$R_{12,34} = \frac{V_4 - V_3}{i} \quad 2.1.$$

dan kunnen in principe twaalf weerstanden aan een kristal worden aangegeven. Van deze twaalf zijn er slechts twee onafhankelijk van elkaar. Zes zijn gelijke paren doordat het "verschil" slechts berust op het omkeren van de stroomrichting.

Verder bewijst Van Der Pauw via een transformatie op het bovenste complexe halfvlak dat steeds geldt:

$$R_{12,34} = R_{34,12}$$

$$R_{23,41} = R_{41,23} \quad 2.2.$$

$$R_{24,13} = R_{13,24}$$

en

$$R_{12,34} + R_{24,31} + R_{14,23} = 0 \quad 2.3.$$

waardoor nog slechts twee onafhankelijke weerstanden overblijven.

Voor de specifieke weerstand geldt:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} \right) f \left(\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}} \right), \quad 2.4.$$

waarin f een functie is, die uitsluitend afhangt van

$$x = \frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}; \quad 2.5.$$

$f(x)$ wordt impliciet gegeven door

$$\frac{x-1}{x+1} = \frac{f(x)}{\ln 2} \cdot \operatorname{arccosh} \left[\frac{\exp \left(\frac{\ln 2}{f(x)} \right)}{2} \right] \quad 2.6.$$

Een reeksontwikkeling van $f(x)$ voor kleine x en een grafische weergave van $f(x)$ tot $x = 1000$ zijn in het artikel van Van der Pauw opgenomen. Tot slot wordt nog een formule gegeven voor de Hall-bewegelijkheid μ_H :

$$\mu_H = \frac{\sigma d}{B} \cdot \Delta R_{24,13} \quad 2.7.$$

In bovenstaande formules is d de dikte van het kristal, B de magnetische inductie ter plaatse van het kristal en $\sigma = \frac{1}{\rho}$ het specifiek geleidingsvermogen.

In feite berust deze methode op eliminatie van de vorm van het kristal door middel van de functie f , die slechts afhankelijk is van de geometrie van het kristal en de plaats der contacten. Hij hoort steeds constant te zijn en dus bijvoorbeeld onafhankelijk van de temperatuur, de (homogene) belichting, de stroomsterkte etc. Dit geeft een methode om de betrouwbaarheid van de metingen te verifiëren: zodra de verhouding x :

$$x = \frac{R_{12,34}}{R_{23,41}} \quad 2.8.$$

verandert, kan het kristal niet meer als homogeen worden beschouwd. (inhomogene belichting, ruimteladingseffecten, etc.).

Op grond van het voorgaande kan nog opgemerkt worden dat, mits x constant blijft de specifieke weerstand bepaald kan worden door het meten van slechts één weerstand. Immers voor ρ geldt:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} R_{12,34} \left[1 + \frac{1}{x} \right] f(x) \quad 2.9.$$

of

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} R_{23,41} \left[x + 1 \right] \cdot f(x). \quad 2.10.$$

Zelfs is het niet mogelijk om de specifieke weerstand te bepalen door het meten van de "Hallweerstand" $R_{24,13}$. Volgens 2.2, 2.3 en 2.5 geldt immers

$$R_{23,41} = \frac{R_{24,13}}{1-x} \quad 2.11$$

zodat

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} R_{24,13} \left[\frac{1+x}{1-x} \right] f(x) \quad 2.12$$

Uiteraard is het nodig om x te bepalen en te controleren of hij constant blijft. Worden beide weerstanden evenwel toch gemeten dan kan met behulp hiervan een schatting van de toevallige fout worden verkregen (hoofdstuk 5).

2.2. Model fotogeleiding in GaS.

Inleiding.

Om de intensiteitsafhankelijkheid van de fotogeleiding in halfgeleiders (isolatoren) te verklaren zijn door een aantal onderzoekers modellen ontworpen met een, twee en meer niveaus in de verboden zone. Dergelijke modellen zijn o.a. afkomstig van BUBE (B 6), CARDON en BUBE (C 1), DUSSEL en BUBE (D.2) DUBOC (D.1) en KLASSENS (K 2, K 3).

KLASENS (K 2) toont aan dat een model met één niveau aanleiding geeft tot 16 mogelijke manieren waarop fotogeleiding en luminescentie afhankelijk kunnen zijn van de intensiteit. Bij een model met twee niveaus is dit aantal 128. Al deze situaties heeft hij geanalyseerd. Hij merkt op dat het nauwelijks zinvol is om meer niveaus in te voeren, aangezien in het praktisch bereikbare intensiteitsgebied vrijwel zeker niet meer dan twee niveaus tegelijkertijd van invloed zullen zijn.

Het door BUBE (B 6) beschreven en geanalyseerde model is veel minder uitgewerkt en daardoor moeilijker te hanteren. De modellen van CARDON en BUBE (C 1) en DUSSEN en BUBE (D 2) zijn in sterke mate aangepast aan in CdS gevonden verschijnselen. Ze geven een verfijning, waarvan voor een eerste beschouwing kan worden afgezien.

In het navolgende zal de analyse van KLASSENS, die een voortzetting en uitbreiding is van een door DUBOC (D 1) ontworpen methode, gevolgd worden.

De beschrijving van deze Klasens-Duboc benadering voor het één- en twee-niveau-schema met de hieruit volgende verklaring voor het optreden van superliniariteit wordt in het eerste gedeelte van deze paragraaf gegeven. Onder superliniariteit verstaat men het verschijnsel dat een grootheid, bijvoorbeeld het aantal vrije elektronen n , met een macht groter dan één toeneemt bij groter wordende intensiteit. Het laatste gedeelte handelt over een mogelijke interpretatie van het bij enkele GaS kristallen gevonden verloop van het geleidingsvermogen met de lichtintensiteit U . Dit verloop bevat inderdaad een superliniair gedeelte.

Opgemerkt zij nog dat de wijze waarop het aantal vrije elektronen n met de intensiteit verandert alleen afhangt van het recombinatiemechanisme van de vrije ladingdragers.

In het weinig voorkomende geval dat alleen directe recombinatie optreedt zullen zowel n als p evenredig zijn met $U^{\frac{1}{2}}$.

De Klasens-Duboc benadering.

In figuur 2.2 is een bandenmodel met een niveau A in de verboden zone weergegeven.

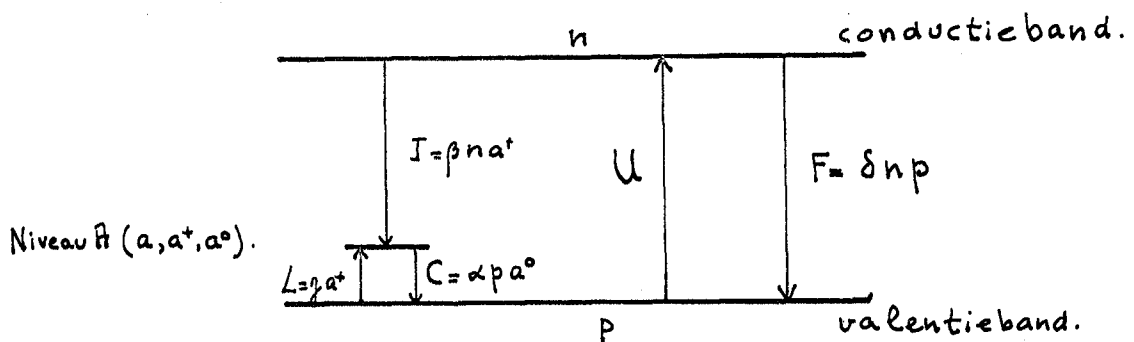


Fig. 2.2. Model met een trap of recombinatie centrum.

In dit schema is a = aantal niveaus A;
 a^0, a^+ = aantal onbezette, respectievelijk met
gaten bezette A-niveaus;
 n, p = aantal vrije elektronen, resp. vrije gaten
alles per volume eenheid. L, C, I en F geven de aantallen overgangen
per volume eenheid en per tijdseenheid tussen de verschillende
niveaus weer. U is het aantal excitaties per volume en per tijdseenheid.
 α, β, γ en δ zijn evenreidigheidsconstanten.

De volgende vier onafhankelijke vergelijkingen kunnen worden opgesteld:

$$a = a^0 + a^+ \quad (1)$$

$$n = a^+ + p \quad (2)$$

$$U = I + F \quad (3)$$

$$C = L + I \quad (4)$$

2.13

Het oplossen van n, p, a^+ en a^0 uit deze vergelijkingen is in principe
mogelijk maar geeft geen inzicht in de wijze waarop deze variabelen
afhangen van V bij veranderlijke grootte van de parameters $\alpha, \beta, \gamma, \delta$
en a.

Klasens voert nu de volgende vereenvoudiging in. In iedere mogelijke
toestand is steeds een der twee grootheden aan de rechterkant van de
vergelijkingen 2.13 kleiner dan de andere. Deze variabele wordt weg-
gelaten, het gevolg is dat er vier vereenvoudigde betrekkingen over-
blijven. De aldus ontstane toestand wordt weergegeven door een code-
nummer van vier cijfers 1 en/of 2. Het cijfer 1 geeft aan dat de tweede
term, en het cijfer 2 dat de eerste term in het rechterlid van boven-
staande vergelijkingen verwaarloosd wordt. Zo geeft het codenummer
1122 een toestand weer waarin de termen a^+, p, I en L in de verge-
lijkingen (1), (2), (3) en (4) van 2.13 worden verwaarloosd. Men be-
schouwt derhalve de approximaties: $a^0 \gg a^+, a^+ \gg p, I \gg F$ en $L \gg I$.
De vergelijkingen worden nu opgelost en geven de variabelen als een-
voudige machten van U. Bij groter of kleiner worden van U geldt de be-
nadering op een gegeven moment niet meer: twee rechtertermen in een
vergelijking worden dan van dezelfde grootte. We verwaarlozen verder
de andere term en veranderen het codenummer. Op dubbellogaritmische
schaal kan vervolgens het verloop van n, p, F etc. als functie van U
worden geschetst bij bekende parameters $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ en a.

Er zijn bij dit model vier zinnvolle beginsituaties (1111, 1211, 1121 en 1221) en twee mogelijke eindtoestanden (1222 en 2222) aan te geven. Met begin- en eindtoestand wordt bedoeld een situatie waarin bij kleiner, resp. groter wordende intensiteit het codenummer niet meer veranderen kan. De wijze waarop de overgangen tussen begin- en eindtoestand gerealiseerd kunnen worden, zijn weergegeven in figuur 2.3: deze figuur is aan KLASSENS' artikel (K 2) ontleend.

Eveneens aan dit artikel is figuur 2.4 ontleend. Hierin is duidelijk te zien hoe de verschillende grootheden in een bepaald geval van U afhangen. Tevens komt hierin een superliniaire verandering van F en P voor bij $\log U = 20$. De fundamentele recombinitie F krijgt in dit gebied de overhand boven de recombinitie over het A-niveau.

Opgemerkt dient nog te worden dat superliniaire veranderingen bij de meerderheidsladungdragers in een éénniveau model niet mogelijk zijn.

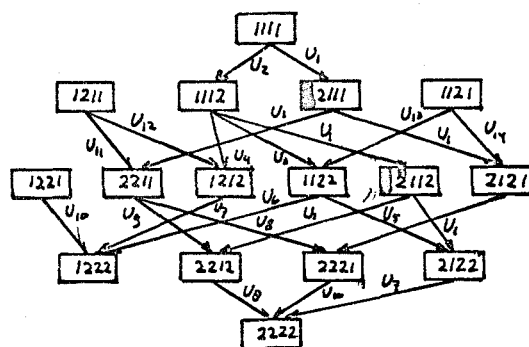
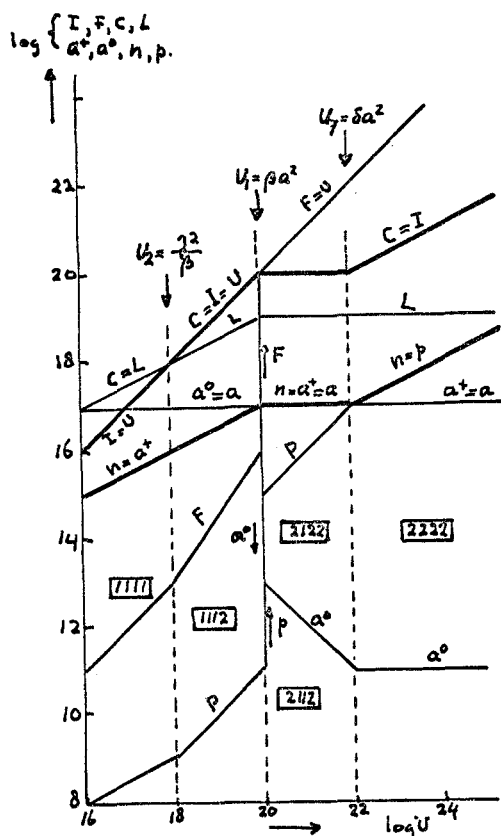


Fig. 2.3 Mogelijke overgangen in het één niveau model.
 superliniaire toestand;

Fig 2.4. Benaderings diagram voor een model met één niveau.
 $a = 10^{17}$, $\alpha = 10^{-8}$, $\beta = 10^{-14}$, $\gamma = 10^2$, $\delta = 10^{-12}$

Een éénniveau model met een niveau H vlak bij de lege band is volledigheidshalve in figuur 2.5 weergegeven.

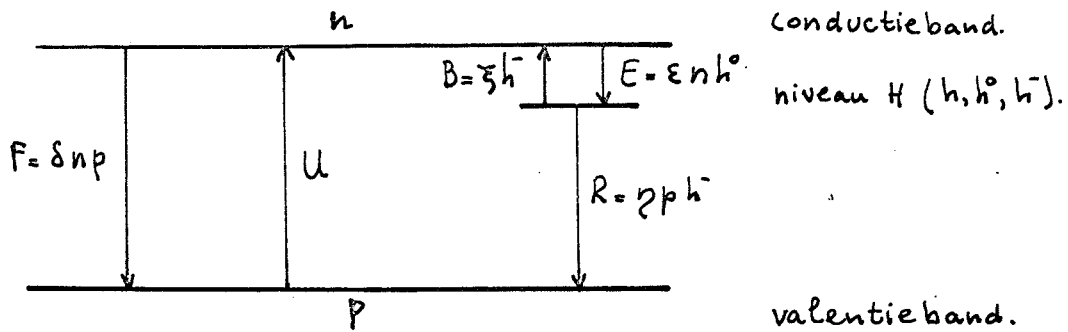


Fig. 2.5. Model met een trap- of recombinatie centrum.

In deze figuur is h : het aantal H-niveaus
 h^0, h^- : het aantal lege, resp. bezette H-niveaus
 alles per volume eenheid. B, E, R, F en U zijn weer aantallen over-
 gangen per volume- en per tijdseenheid; ξ, ϵ, η en δ zijn even-
 redigheidsconstanten.

De vergelijkingen voor dit model zijn

$$h = h^0 + h^- \quad (1)$$

$$p = h^- + kh \quad (2)$$

$$U = R + F \quad (3)$$

$$B = E + R \quad (4)$$

2.14

Een model met twee niveaus in de verboden zone is in figuur 2.6 weer-
 gegeven.

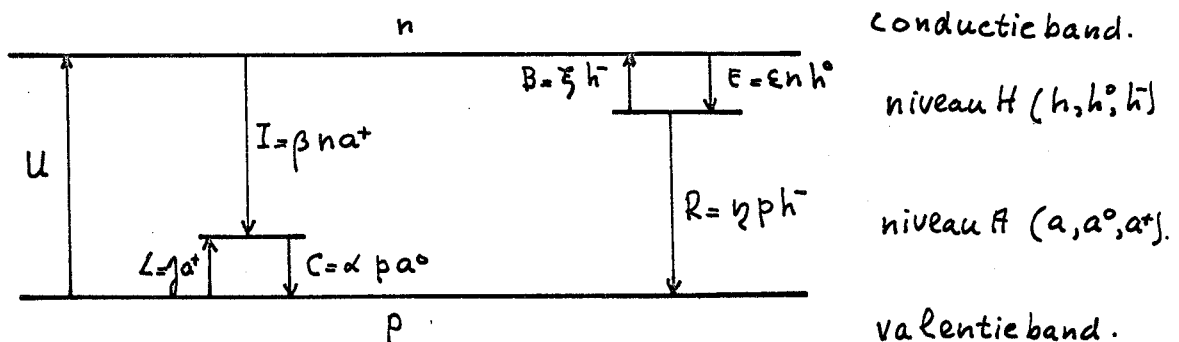


Fig. 2.6. Model met twee trap- of recombinatie centra.

Voor de betekenis van de letters zij verwezen naar de toelichting
 van fig. 2.2 en fig. 2.6.

De fundamentele recombinatie is in dit schema weggelaten. Bij hoge
 intensiteiten zal deze echter zeker van belang zijn. De hier door
 Klasens opgestelde zes vergelijkingen voor dit schema zijn:

$$\begin{aligned}
 a &= a^{\circ} + a^{+} & (1) \\
 h &= h^{\circ} + h^{-} & (2) \\
 a^{+} + p &= h^{-} + h & (3) \\
 U &= I + R & (4) \\
 C &= L + I & (5) \\
 E &= B + R & (6)
 \end{aligned}$$

2.15

Het codenummer dat een toestand weergeeft zal nu uit zes cijfers bestaan. Het derde cijfer geeft respectievelijk weer

$$(1) a^{+} = h^{-}, \quad (2) a^{+} = n, \quad (3) h^{-} = p, \quad (4) n = p.$$

Codenummer 111222 geeft dus de toestand weer met de vergelijkingen $a = a^{\circ}$, $h = h^{\circ}$, $a^{+} = h^{-}$, $U = R$, $C = I$ en $E = R$.

In totaal zijn er nu 128 mogelijke toestanden. In twee van deze toestanden zijn de elektronen de meerderheidsladingdragers en treedt er tevens een superliniaire verandering in het aantal elektronen op. De codenummers hiervoor zijn 121211 en 121212. Beide superliniaire veranderingen worden veroorzaakt door het vol raken van de H-niveaus. Behalve n verandert ook I superliniair. De volgende toestand hangt er dan ook van af of n gelijk wordt aan $h = h^{-}$ of dat $I = R$ gaat gelden. Dit laatste betekent dat de recombinatie over het A-niveau gaat lopen in plaats van over het H-niveau.

Gebruik makend van gegevens uit het artikel van Klasens zijn in de figuren 2.7 en 2.8 de overgangsmogelijkheden weergegeven om van een superliniaire toestand via een toestand waarbij n evenredig met U verandert te komen tot een situatie waarin n evenredig met $U^{\frac{1}{2}}$ verandert.

begintoestand : $n \propto U^{\frac{1}{2}}$
 n superliniair.

$n \propto U$

$n \propto U^{\frac{1}{2}}$

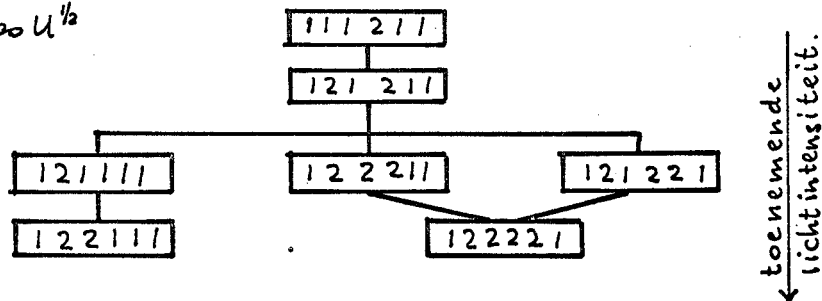


Fig. 2.7

begintoestand $n \propto U^{1/2}$

$n \propto U$

n superlineair.

$n \propto U$.

$n \propto U^{1/2}$.

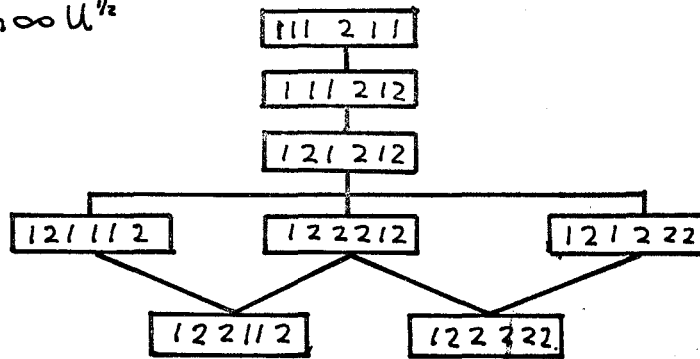


Fig. 2.8

In hoeverre een dezer overgangen van toepassing is op de gebruikte GaS kristallen zal bij de interpretatie uiteengezet worden.

Opm.: Het in fig. 2.4 weergegeven verloop van de verschillende groot-heden zal bij exact oplossen natuurlijk géén knikken vertonen.

Een afwijking van het op deze wijze berekende verloop kan ontstaan doordat:

1. de niveaus in werkelijkheid niet discreet zullen zijn, maar een zekere verdeling over de energie zullen vertonen (o.a. HOOGENSTRAATEN (H 3) heeft dit aangetoond);
2. de absorptie in het kristal maakt dat de excitatie afneemt met toenemende diepte in het kristal;
3. de dikte van het kristal niet overal gelijk is;
4. de kristallen niet helemaal homogeen zijn.

3. OPSTELLING.

3.1. Optische opstelling.

Om de intensiteit en de golflengte van het op het kristal vallende licht te kunnen variëren werd een optische opstelling gebouwd.

Aan de belichting worden de volgende eisen gesteld:

- a. de door de lichtbron afgegeven intensiteit moet constant zijn;
- b. de op het kristal komende intensiteit moet over een groot intensiteitsgebied gevarieerd kunnen worden;
- c. de golflengte van het licht moet gevarieerd kunnen worden van 350 tot 550 nm;
- d. straling buiten het onder c genoemde gebied moet tot een minimum worden beperkt;
- e. de intensiteit moet gemeten kunnen worden.

De gebruikte opstelling is in fig. 3.1. weergegeven.

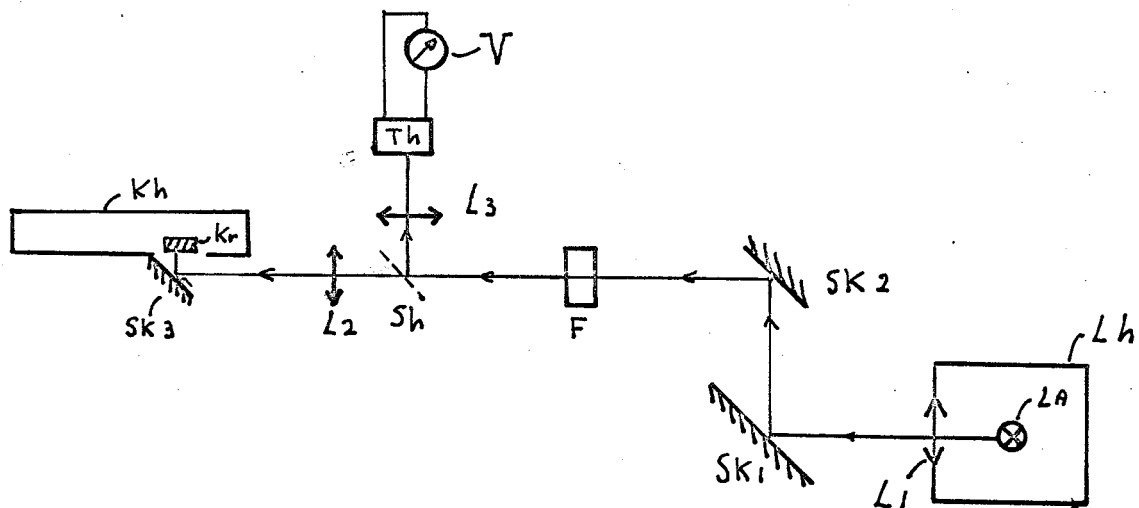


Fig. 3.1. Optische opstelling.

Hierin is:

- | | |
|---------------|--------------------------|
| La | kwartshalogeenlampje; |
| Lh | lamphuis; |
| Sk1, Sk2, Sk3 | koudlichtspiegels; |
| Sh | halfdoorlatende spiegel; |
| F | filterhouder; |
| L1 | condensorlens, glas; |
| L2, L3 | kwartslenzen; |
| Th | thermozuil; |

V microvoltmeter;
Kr kristal;
Kh kristalhouder.

Om storende nevenstraling te voorkomen werd de opstelling opgebouwd in een donkere kamer.

Eerst werd geprobeerd lamp en kristalhouder op een optische rail te zetten en de rest van de benodigde apparatuur er tussen in op te stellen. Hiervan werd afgezien omdat de (aluminium)rail te slap was en omdat bijvoorbeeld de lenzen niet goed genoeg gecentreerd konden worden. Een optisch rek bleek beter bruikbaar te zijn.

Om strooilicht te voorkomen werd de lamp in een lamphuis geplaatst. De eerste (condensor)lens werd in het lamphuis ingebouwd en wel zo dat de gloeidraad van de lamp in het brandpunt van de lens kon worden geplaatst. Lamp en lamphuis werden gekoeld door een tweetal ventilatoren.

Bij de eerste metingen werd als lichtbron een Xenon hoge druklamp gebruikt (Philips CSX 150 W). De hiermee verkregen intensiteit op het kristal was echter niet constant. Doordat de gasontlading zich over het elektrode-oppervlak verplaatste (soms eenmaal per minuut) verschoof ook de afbeelding van de gasontlading op het kristal hetgeen discontinuïteiten tot 10% in de intensiteit gaf. Verder vertoonde de gasontlading snelle fluctuaties (frequentie 1 tot 10 Hz), waardoor de intensiteit 2 à 3% van de maximale waarde afweek. Twee andere Xenonlampen vertoonden deze verschijnselen ook. Een suggestie van HÖLSCHER om de lamp een etmaal te laten branden gaf geen verbetering. Een Philips kwartshalogeen projectielampje (type 7158) bleek zowel een voldoende grote intensiteit als een bruikbare intensiteitsverdeling over de golflengten te hebben. Ten opzichte van conventionele projectielampjes heeft het verder het voordeel dat U.V. licht door het kwarts wordt doorgelaten.

De lamp werd gevoed met een gestabiliseerd gelijkspannings-voedingsapparaat (Philips, type 115172).

Om de intensiteit te kunnen variëren werd een set van twaalf Balzer-grijsfilters gebruikt. De transmissie van deze filters is op logaritmische schaal lineair. Het zijn reflectiefilters en de reflectie is niet onafhankelijk van de golflengte. Hierdoor was het noodzakelijk om de filters te ijken. Bij intensiteitvariaties werden de grijsfilters steeds gebruikt in combinatie met een blauwfilter, het Balzer

Filtraflex-K1 filter. Dit uit meerdere lagen bestaand interferentiefilter laat hoofdzakelijk licht met een golflengte tussen 350 en 475 nm. door (zie fig. 3.2), hetgeen globaal overeenkomt met bandlicht voor GaS.

Om de golflengte van het opvallend licht te variëren werden Balzer-B-20 metaalinterferentiefilters gebruikt. Een karakteristieke doorlaatkromme van een dergelijke filter bij loodrecht opvallend licht is in figuur 3.3 weergegeven.

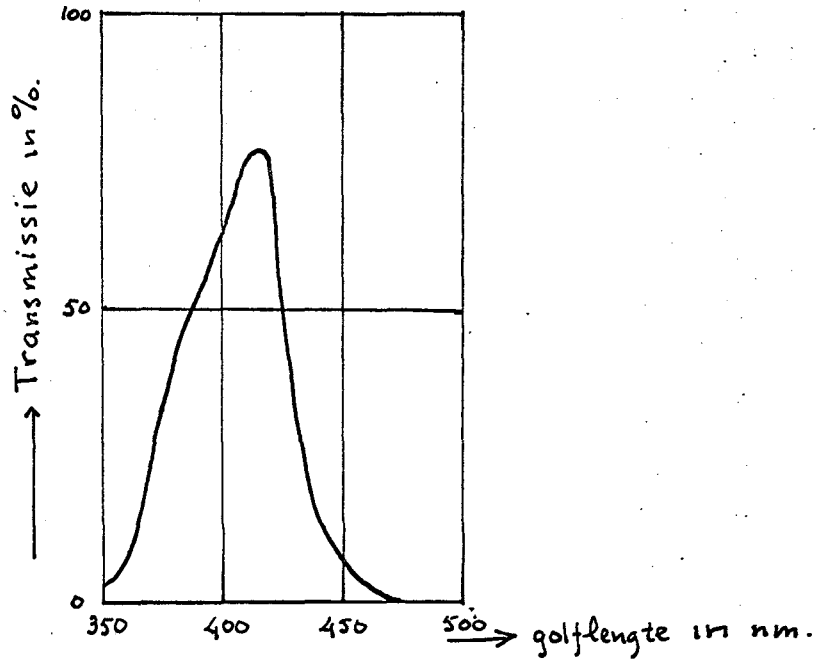


Fig. 3.2. Transmissie kromme Balzerfilter Filtraflex K1.

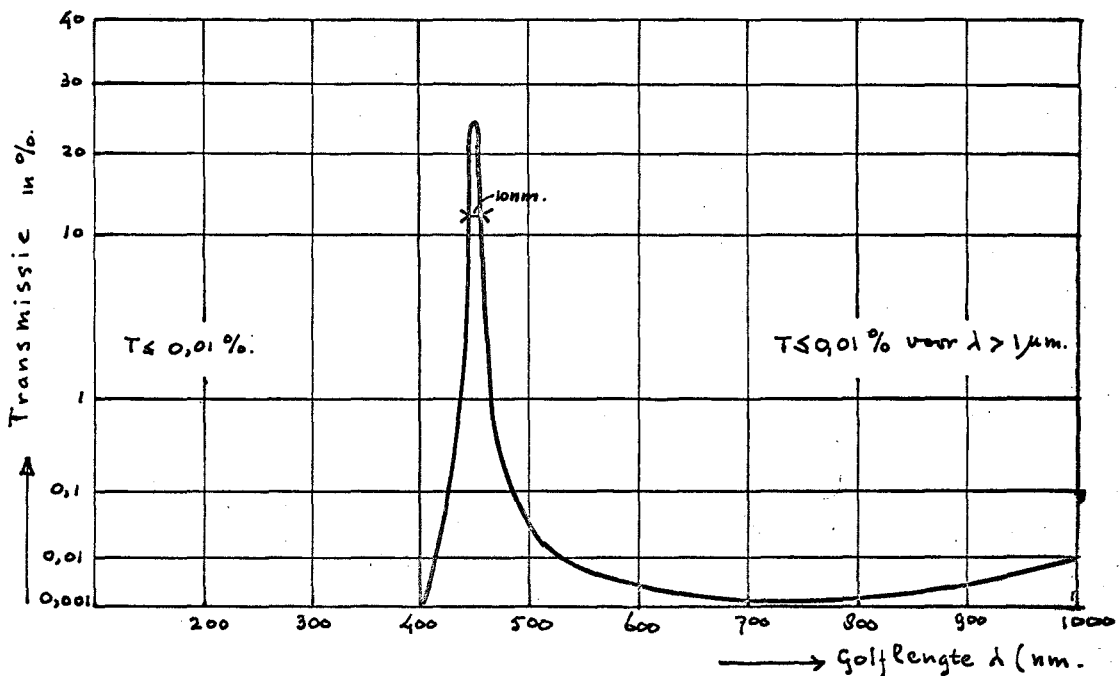


Fig. 3.3. Transmissie kromme B-20 filter.

Straling met een golflengte groter dan ongeveer 700 nm, werd met koudlichtspiegels (Balzer No. 93,0°) verwijderd uit het op het kristal vallend licht. Hierdoor ging echter ook het licht met een golflengte kleiner dan 380 nm. verloren.

Om de lichtintensiteit te kunnen meten werd een gedeelte van het licht door middel van een halfdoorlatende spiegel (Balzer TF-C-25) naar een thermozuil afgebogen. Een thermozuil werd gekozen voor de intensiteitsmeting omdat hiermee intensiteiten onafhankelijk van de golflengte rechtstreeks gemeten kunnen worden. De thermozuil was een Kipp CA-1 gecompenseerde thermozuil met een gevoeligheid van $5,3 \mu V$ bij 1 watt per vierkante meter opvallende intensiteit. De e.m.k. werd gemeten met een Keithley 150 AR microvoltmeter (klasse 3, meetbereiken van $1 \mu V$ tot 1 V). Bij de meetbereiken van $300 \mu V$ en lager ging de meter soms plotseling oscilleren. Dit lag vermoedelijk aan onvoldoende koeling van een in een onjuiste stand gemonteerde gelijkrichter. Afnemen van de dekplaat van het instrument hielp wel maar kon instabiliteit niet helemaal voorkomen.

Mogelijke verbeteringen van de optische opstelling.

Zoals uit de omschrijving al blijkt wordt niet voldaan aan de ge-eiste mogelijkheid tot golflengte-variatie: het UV gebied valt weg door het gebruik van glaslenzen, koudlichtspiegels etc.

De condensorlens kan door een kwartslens worden vervangen.

In plaats van de grijsfilters kunnen zowel kwartsgrijsfilters als UV doorlatende polarisatiefilters worden gebruikt. Een CaF_2 polarisator plus analysator zijn sinds kort beschikbaar. Uit metingen van BUBE (B 9) blijkt echter dat de polarisatierichting van het licht van invloed kan zijn op het geleidingsvermogen van GaS.

De spiegels SK1 en SK2 die geen UV licht reflecteren kunnen worden vervangen door absorptie filters. Een geschikt type is het KG1 filter van Schott.

De spiegel SK3 moet dan worden vervangen door een UV reflecterende spiegel.

De halfdoorlatende spiegel Sh kan bijvoorbeeld vervangen worden door een omklapbare spiegel, waardoor hij alleen als de intensiteit wordt gemeten in de lichtweg hoeft te worden gebracht. Een alternatief is uiteraard een kwartsspiegel.

De intensiteitsmeting met de thermozuil kan nog verbeterd worden door een gevoeliger voltmeter te gebruiken.

De variatie van de golflengte tenslotte kan beter tot stand worden gebracht met een monochromator. Zoals uit fig. 3.2 blijkt is het oplossend vermogen van een B-20 filter nogal klein.

Indien we het oplossend vermogen aangeven met de halfwaarde breedte dan is hij in het gunstigste geval toch nog steeds ongeveer 10 nm. Een Jarrell-Ash traliemonochromator is inmiddels beschikbaar.

3.2. Opstelling voor meting van de specifieke weerstand.

Met deze opstelling moeten weerstanden kunnen worden gemeten van $10^{12} \Omega$ en kleiner. Voor de wijze waarop de weerstand bepaald wordt zij verwezen naar par. 2.1.

De eisen die mede op grond hiervan aan een vierpuntsmeetopstelling gesteld moeten worden zijn de volgende:

- a. door iedere twee van de vier contactpunten op het kristal moet in beide richtingen een stroom kunnen worden gestuurd die gemeten moet kunnen worden;
- b. het spanningsverschil tussen beide andere contactpunten moet kunnen worden gemeten;
- c. de capaciteit tussen het kristal en de spanningsmeters moet in verband met RC-tijden zo klein mogelijk gehouden worden;
- d. de voedingsspanning moet stabiel en instelbaar zijn.

Een door FISCHER, GREIG en MOOSER (F 3) ontworpen schakeling werd als uitgangspunt gekozen. Door enige veranderingen in hun ontwerp aan te brengen was het echter mogelijk slechts één in plaats van drie spanningsbronnen te gebruiken.

De gebruikte schakeling is in fig. 3.4 weergegeven.

Hierin is:

E_1, E_2	Keithley 200 B elektrometer;
E_3	Keithley 610 B elektrometer;
V	Delta gestabiliseerd voedingsapparaat D050-0,5;
R_1, R_2	Potentiometerschakeling;
SK	Keuzeschakelaar, keramisch materiaal;
SO	Ompoolschakelaar;
DV	Keithley 662, guarded d.c. differential voltmeter.

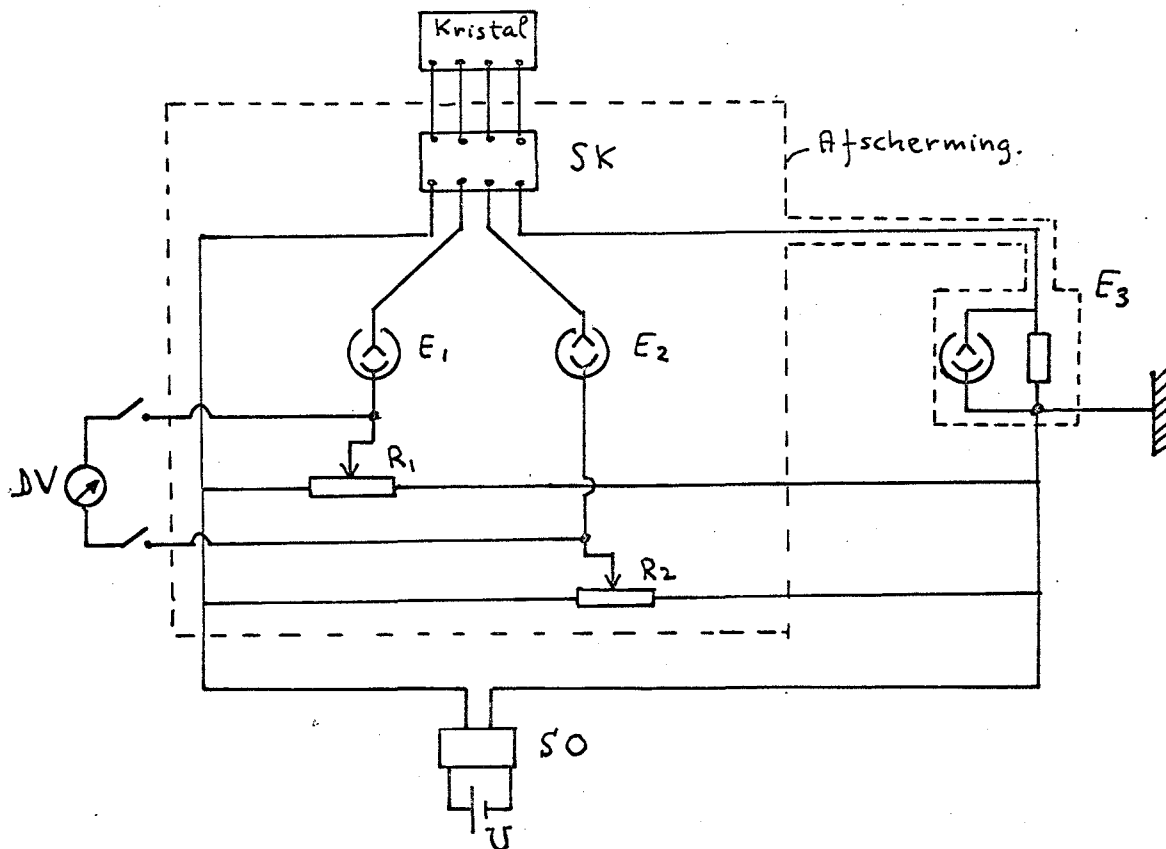


Fig. 3.4. Schakeling voor specifieke weerstandsmeting.

De schakelaar SK moest worden aangebracht om aan eis a te voldoen. Oriënterende metingen wezen uit dat een weerstand van tenminste $10^{14} \Omega$ tussen de contacten noodzakelijk moest worden geacht, een keramische schakelaar bleek hieraan te voldoen. Gebruikt werd een zes-standen schakelaar met vier moedercontacten.

Als stroommeter E_3 werd de Keithley 610 B elektrometer gebruikt. Hiermee kunnen stromen van 10^{-13} ampère en groter gemeten worden.

Opm.: Alle electrometers zijn in feite buisvoltmeters met een hoge ingangsimpedantie ($10^{14} \Omega$).

Zoals uit fig. 3.4 blijkt, werd de spanning over de niet stroomvoerende contacten eerst gecompenseerd met een potentiometerschakeling die aan een kant steeds geaard is. Dit had als voordeel dat beide als nul indicator gebruikte electrometers E_1 en E_2 via een lage weerstand aan aarde lagen. Strikt genomen was de afscherming dan ook niet nodig. Ze werd om later te omschrijven redenen toch gebruikt. De potentiometers konden niet rechtstreeks worden afgelezen om welke reden een aparte voltmeter (met zwevende ingang) voor het meten van de spanning werd gebruikt. Deze meter, de Keithley 662, is een combinatie van

een compensator met een als nulindicator gebruikte buisvoltmeter.

Om de RC tijden klein te houden kan slechts de capaciteit tussen kristal en elektrometers klein gemaakt worden. Een capaciteit van 8 pF is al aanwezig, dit is namelijk de ingangscapaciteit van de Keithley 200 B. Het gebruik van coaxiale kabel, die een capaciteit van 0,5 tot 1 pF per cm heeft moest dan ook zoveel mogelijk worden beperkt. Daarom werden de keuzeschakelaar SK en de elektrometers E_1 en E_2 samen ingebouwd in een messinghuis dat door middel van vier 10 cm lange coaxkabeltjes met de kristalhouder was verbonden. De rest van de bedrading kon dan binnen het messinghuis worden uitgevoerd met een kleine capaciteit t.o.v. de omgeving. Aan het gebruik van de coaxkabeltjes was met het oog op de flexibiliteit van de opstelling niet te ontkomen. De potentiometers R_1 en R_2 werden in hetzelfde huis ingebouwd, waardoor het geheel gemakkelijk kon worden bediend.

Als voedingsbron werd een gestabiliseerd voedingsapparaat gebruikt. De uitgangsspanning hiervan is binnen 5 mV constant. Dit blijkt in het bijzonder bij de meting van het Halleffect van belang te zijn. De spanning is instelbaar tussen 0 en 50 V.

Nadelen en mogelijke verbeteringen.

Als belangrijkste nadeel en beperkende factor moeten de lekstromen van de elektrometers worden genoemd. Zoals reeds opgemerkt is zijn de elektrometers in werkelijkheid buisvoltmeters en wel met roosterlekstromen van $5 \cdot 10^{-15}$ A bij de 200 B's en $2 \cdot 10^{-14}$ A bij de 610 B. Verder is de isolatieweerstand van de hele schakeling ongeveer 10^{14} hetgeen betekent dat een spanning van 40 volt een lekstroom van $4 \cdot 10^{-13}$ ampère geeft. De lekstroom door de isolatie zou kunnen worden verbeterd door het toepassen van beter isolatiemateriaal. Het gebruikte teflon is na bewerking vuil, terwijl de keramische schakelaar met een weerstand groter dan $10^{14} \Omega$ niet gebruikt kan worden voor het meten van extreem hoge weerstanden (tot $10^{15} \Omega$). De elektrometers zouden vervangen kunnen worden door vibrating reed elektrometers, die geen lekstroom en een ingangsweerstand van $10^{15} \Omega$ tot $10^{17} \Omega$ hebben.

De capaciteit tussen kristal en elektrometer kan nog verkleind worden door de kristalhouder aan de afschermkast van de elektrometer te bevestigen. Eerder werd echter reeds opgemerkt dat het geheel daardoor veel minder flexibel wordt. Het gebruik van andere kristalhouders, bijvoorbeeld voor temperatuurafhankelijke metingen, is dan vrijwel niet mogelijk.

Een direct uitvoerbare verbetering is het vervangen van de gebruikte potentiometerschakeling door een direct afleesbare schakeling.

De Keithley 662 hoeft dan slechts incidenteel ter controle te worden gebruikt, terwijl het meten op zich ook sneller kan gaan.

Een dergelijke schakeling is binnen de Sectie Vaste Stoffysica reeds gemaakt en blijkt te voldoen.

3.3. Opstelling voor meting van het Halleffect.

Doel van de Halleffectmetingen was na te gaan:

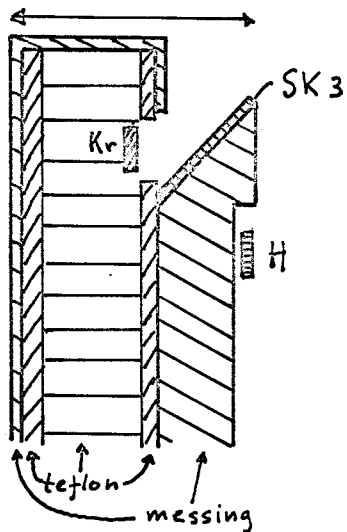
- wat voor soort halfgeleider GaS is, p- of n-type;
- in welke orde-grootte het aantal ladingdragers lag;
- of de beweeglijkheid in belangrijke mate intensiteitsafhankelijk is.

De aan dit gedeelte der opstelling te stellen eisen zijn in verband daarmee:

- a. de magneet moet een redelijk homogeen veld hebben, bijvoorbeeld 5 à 10% variatie over 3 à 4 cm;
- b. het kristal moet tijdens de meting kunnen worden belicht;
- c. de Hallspanning moet binnen 10 à 20% nauwkeurig kunnen worden gemeten.

Als magneet werd een (niet speciaal voor dit doel vervaardigde) C.T.D. magneet met ijzerkern gebruikt. Gevoed met een Delta D 035-10 gestabiliseerd voedingsapparaat kon bij een spleetbreedte van 25 mm, een veld van 0,5 tesla verkregen worden. De koeling geschiedde door een kleine ventilator die ook op het kristal gericht was.

Het kristal bevond zich in een kristalhouder die in figuur 3.5 schematisch is weergegeven. De contactdraden worden door het teflon naar buiten gevoerd (aan de opengelaten zijde).



Kr = kristal.
SK3 = koudlichtspiegel.
H = Hallplaatje (geïsoleerd van huis)
(Siemens EA 218)

Fig. 3.5. Houder voor meting van het Halleffect.

De Hallspanning bleek te klein te zijn om rechtstreeks via de compensatorschakeling te kunnen worden gemeten. Het uitgangssignaal van de elektrometers werd via een isolatieversterker op een recorder gezet. De aldus zichtbaar gemaakte Hallspanningen bleken vrijwel te verdinken in de ruis. Om deze ruis, die voor beide elektrometers bijna identiek was, te elimineren werd de in fig. 3.6 weergegeven schakeling gebruikt.

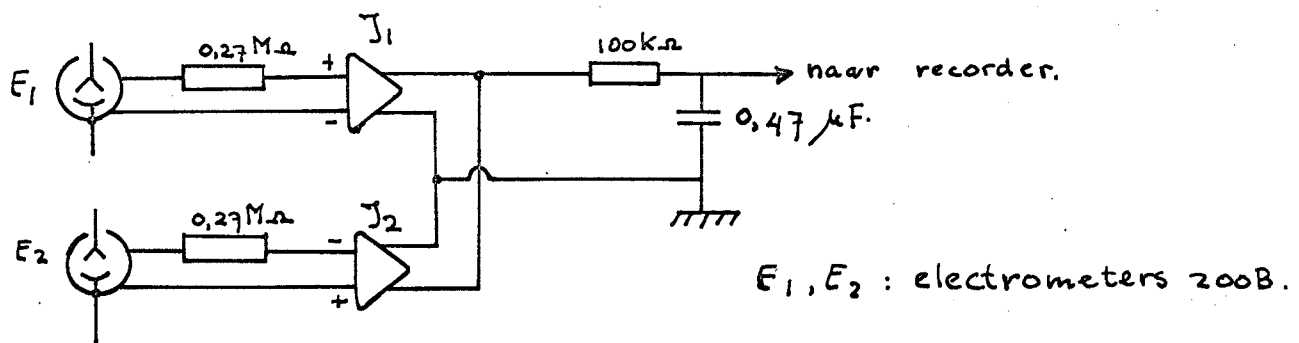


Fig. 3.6. Verschilversterker voor meting van het Halleffect.

Deze schakeling fungeert als een verschilversterker. De versterkers I_1 en I_2 waren Fluke A 88 isolatieversterkers, als recorder werd een Moseley 7100 B gebruikt. Ook het magnetveld werd hiermee ge-

registreerd.

Door het aftrekken van beide elektrometersignalen werd de ruis op zeer effectieve wijze onderdrukt, de Hallspanning kon met een relatieve nauwkeurigheid van ongeveer 10% worden gemeten.

Mogelijke verbeteringen.

Voor nauwkeuriger metingen zou het magneetveld moeten worden vergroot, bijvoorbeeld door het gebruik van een andere magneet. Aangezien de ruis vermoedelijk veroorzaakt wordt door stroomfluctuaties van de spanningsbron moet deze vervangen worden door een stroombron.

Tenslotte zou de dikte van de kristalhouder (nu 25mm) wat kleiner gemaakt kunnen worden.

Een grotere beperking in de dikte dan tot 5 à 8 mm is in verband met het spiegeltje (zie fig. 3.5) niet mogelijk.

Binnen het kader van het gestelde doel zijn geen van deze veranderingen direct noodzakelijk.

4. KRISTALLEN.

4.1. Structuur.

Galliumsulfide heeft een hexagonale lagenstructuur. Een laag bestaat uit 4 dichtgepakte gallium- en zwavellagen (S-Ga-Ga-S). Een galliumatoom wordt tetra-ëdrisch omringd door een gallium- en drie zwavelatomen (fig. 4.1).

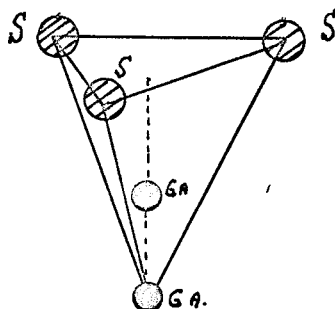


Fig. 4.1. Tetra-ëdrische omringing van gallium.

De afstanden tussen de verschillende opeenvolgende lagen zijn in fig. 4.2 weergegeven.

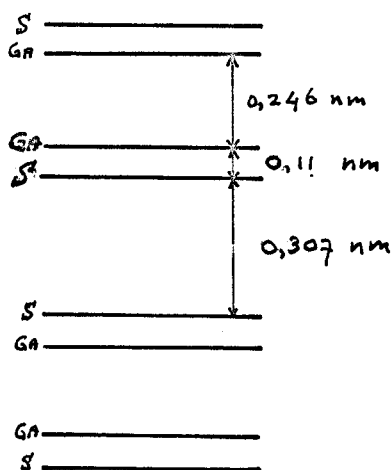


Fig. 4.2. Afstand tussen opeenvolgende lagen in GaS.

De elementaire translaties zijn $a = 0,358$ nm en $c = 1,55$ nm. De binding tussen twee lagen is vermoedelijk van het Van der Waals-type.

Voor een verdere omschrijving van de structuur van GaS zij verwezen naar BASINSKI, DOVE en MOOSER (B 1).

4.2. Het maken van éénkristallen.

De bij dit onderzoek gebruikte éénkristallen werden allen gemaakt door de chemische groep van de sectie Vaste Stoffysica. Voor een nauwkeurige beschrijving van de wijze waarop dit gebeurde wordt verwezen naar het stageverslag van HEIJLIGERS (H 2). De kristallen worden volgens de navolgende methoden gemaakt:

1. door middel van jodium-transport;
2. door sublimatie;
3. uit de smelt.

Het jodium-transport en de sublimatie vonden steeds plaats in een tweekameroven met temperaturen van 850 en 930°C. De hoeveelheid jodium per milliliter buisvolume werd gevarieerd van 0,5 tot ongeveer 11 mg.

Onderzocht werden de met jodium-transport en door sublimatie verkregen kristallen. De eersten kwamen alleen voor in plaatjes (c-as loodrecht op de plaatjes), terwijl bij sublimatie ook staafjes werden aangetroffen. De vlakke afmetingen van de plaatjes varieerden van 5 tot 10 mm.

Kleinere kristallen kwamen wel voor maar waren niet bruikbaar.

De dikte varieerde van 5 tot 10 micron voor de gesublimeerde kristallen en van 5 tot 30 micron voor de met jodium getransporteerde kristallen. De verhouding tussen de grootste en kleinste waarde van de gemeten dikte aan één kristal bedroeg ongeveer een factor twee. De "diameter" van de zeskantige staafjes was ongeveer 0,25 mm, de lengten varieerden van 5 tot 20 mm.

De kristallen uit de smelt, die in een later stadium werden gemaakt, waren weliswaar veel dikker dan de plaatjes, maar vertoonden met de microscoop bezien veel groeifouten.

4.3. Contacten.

Zoals vermeld moeten bij de gebruikte vierpuntmethode van VAN DER PAUW (P 1) een viertal puntcontacten op de rand van het kristal worden aangebracht. Hiervoor waren bij de aanvang van het hier beschreven werk binnen de sectie twee methoden in gebruik:

1. het legeren van indium bolletjes;
2. het opsmeren en eventueel legeren van een eutectisch mengsel van Ga-In.

Het legeren van In-bolletjes leverde moeilijkheden op doordat de bolletjes oxydeerden voordat ze in de oven kwamen. Slechts bij uitzondering bleef een bolletje vastzitten. Deze methode werd na enkele mislukkingen niet meer gebruikt; het onderzoek naar de juiste wijze van legeren wordt voortgezet.

Het opsmeren en legeren van Ga-In is eenvoudiger, hoewel het mengsel niet goed in het kristal legerde. Ga-In is bij kamertemperatuur vloeibaar (eutectische temperatuur 15°C) en het was dan ook eenvoudig de contactdraadjes aan de contacten te bevestigen: ze werden er gewoon ingelegd. Bij het meten aan de kristallen bleek echter dat de (vloeibare) contacten nogal wat ruis opleverden.

Min of meer bij toeval werd een keer gelegeerd met een In-Hg mengsel, na het legeren bleken de contacten vast te zijn geworden. Op grond van een inmiddels verschenen artikel van PREDEL en ROTHACKER (P 2) over het fasediagram van In-Hg kan worden gesteld dat bij het legeren bij 350 à 400°C het kwik uit het mengsel verdampt, waardoor bij kamertemperatuur vaste indium contacten overblijven. De functie van het kwik is dan slechts het tegengaan van de oxydatie van het indium en het vergemakkelijken van het aanbrengen.

De contactdraadjes werden met wat In-Hg bevestigd aan de contacten. Dit leverde echter weer moeilijkheden op, doordat de contacten oplossen in dit mengsel, terwijl de draadjes verschoven en zelfs loslieten.

Tenslotte werd geprobeerd de draadjes in het op het kristal gesmeerde In-Hg mengsel te leggen en daarna in de oven contact met draadje tegelijk vast te solderen. Dit lukte na enige malen proberen. Een bezwaar is echter nog steeds dat het legeren minstens twee of drie keer moet gebeuren voordat alle draadjes en contacten aan het kristal vastzitten.

Bij de staafjes werd dezelfde procedure gevolgd. De contacten werden hier uiteraard achter elkaar aangebracht. Om aan de staafjes ook het Halleffect te kunnen meten werden vijf draadjes aangebracht, waarvan twee tegenover elkaar.

Het In-Hg mengsel werd gemaakt door wat indium in kwik te doen. Indien te weinig indium werd gebruikt hechtte het vloeibare mengsel niet aan de platina contactdraadjes. Dit leverde het enige criterium op voor de hoeveelheid indium die in het kwik opgelost moest worden.

De legeertemperatuur ligt tussen 350 en 400°C. Dit temperatuurgebied ligt zowel boven het hoogste smeltpunt uit het In-Hg fasediagram als boven het kookpunt van kwik. Het legeren duurde ongeveer 15 à 30 minuten en vond plaats in een waterstof atmosfeer. Opgemerkt moet worden dat de contacten zelfs bij lange legeertijden (1,5 uur) niet door het dunne kristal heenkwamen. Ze zaten echter wel zo goed vast dat, als door onvoorzichtig oppakken de draad loskwam van het kristal, steeds bleek dat een gedeelte van het kristal aan de draad bleef zitten.

Uit de literatuur is nog een methode van MEHL et.al. (M 1) bekend. Zij brachten op GaS oleum contacten aan. Deze tasten echter het kristal aan en zijn blokkerend.

Terwille van de volledigheid zij nog vermeld dat in de sectie ook wel opgedampte goudcontacten worden gebruikt. Deze lossen echter zowel in In-Hg als in Ga-In op.

5. METINGEN.

5.1. Uitvoering.

Allereerst werd nagegaan of de weerstand van een kristal in het beschouwde gebied afhankelijk was van de grootte en richting van de stroom (zgn. Ohm's gedrag). Tevens werd gecontroleerd of het teken van de Hallspanning omkeerde bij ompolen van de stroom en van het magneetveld. Deze metingen werden uitgevoerd bij maximale lichtintensiteit volgens het volgende schema:

1. de voedingsspanning werd op + 40 volt ingesteld en in ieder van de zes mogelijke contactcombinaties werd de stroom door twee van de contacten en de spanning over de andere twee contacten gemeten;
2. dezelfde procedure als onder 1. werd gevolgd bij voedingsspanningen van + 20, - 20 en - 40 volt;
3. voor zover mogelijk was in verband met ruis, werd bij ieder van de vier waarden van de voedingsspanning de Hallspanning gemeten bij een inductie van + 0,5 tesla, en - 0,5 tesla en bij ompolen van het magneetveld van - 0,5 tesla naar + 0,5 tesla.

De onder 3. bedoelde meting werd uitgevoerd bij de twee Hallcontactcombinaties. Deze twee combinaties, die in fig. 5.1 door combinatie I en II zijn weergegeven, zullen in het vervolg de Hallstanden genoemd worden, de daarbij behorende weerstanden, de Hallweerstand.

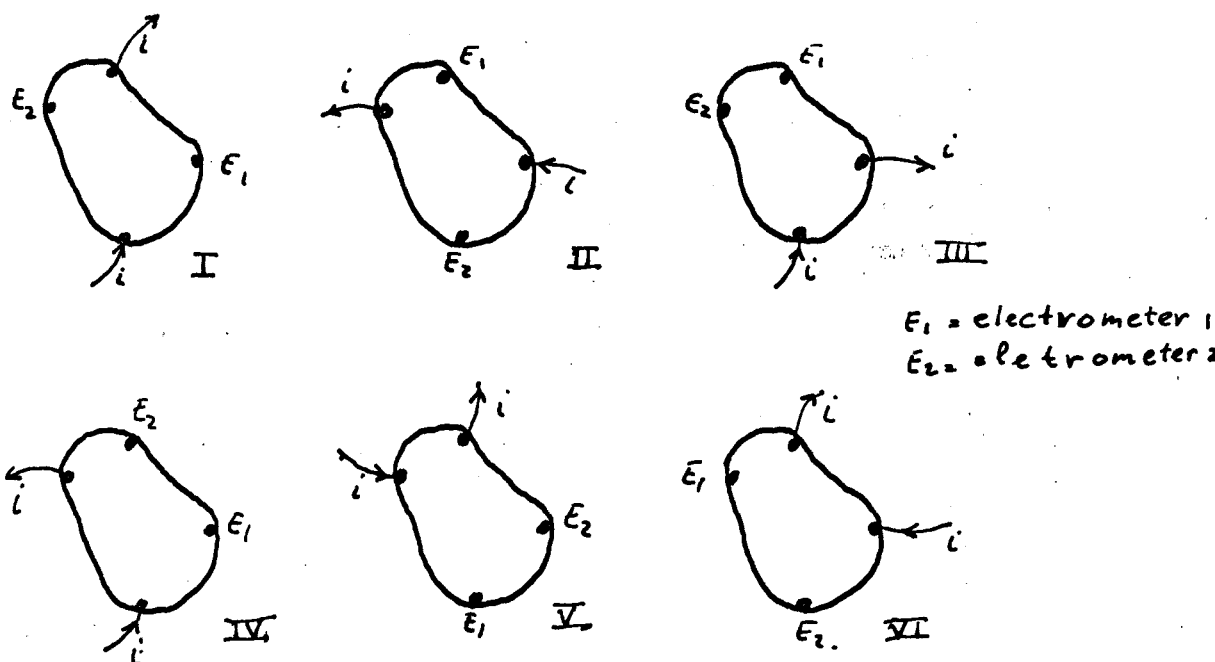


Fig. 5.1. Contactcombinaties bij de Van der Pauw methode.

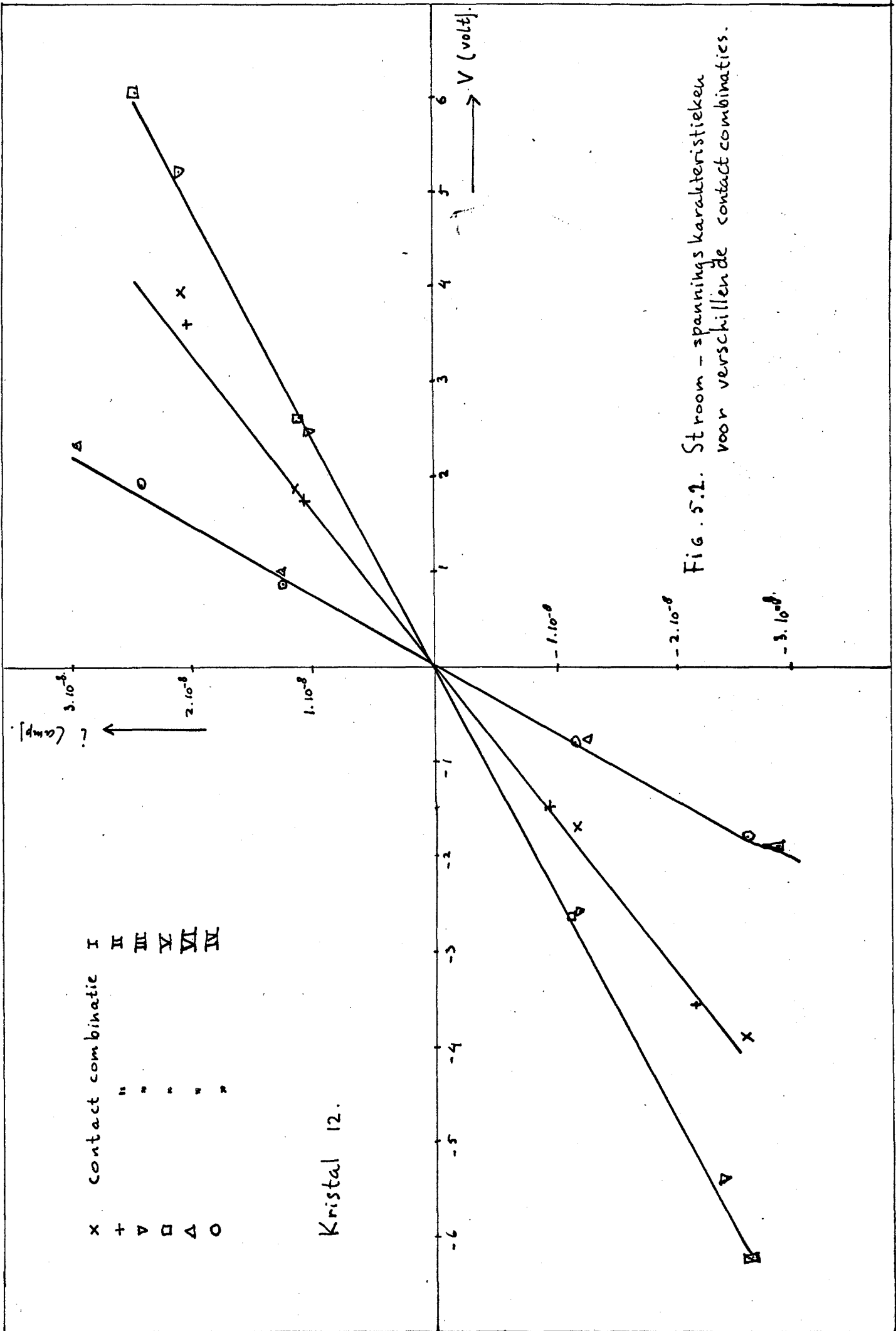


Fig. 5.2. Stroom - spannings karakteristieken voor verschillende contact combinaties.

Hoewel verwacht mocht worden dat de spanning in de Hallstanden het kleinst zou zijn bleek dit bij geen enkel kristal het geval te zijn. Dit kan echter verklaard worden uit de contactgeometrie. In fig. 5.2 is een karakteristieke meting van de spanningen en stromen bij de verschillende contactcombinaties weergegeven.

Omdat een zo groot mogelijke spanning gewenst is, is het niet zinvol om de kleinste van de weerstanden te meten. De meting van de daarbij behorende lage spanning wordt relatief sterk beïnvloed door contactpotentialen. De in formule 2.5 bedoelde verhouding x werd zo nauwkeurig mogelijk bepaald uit de meting bij maximale lichtintensiteit. Bij kleinere intensiteiten kan dan in principe worden volstaan met het meten van één weerstand. Een tweede weerstand, een Hallweerstand, werd echter eveneens bepaald om te kunnen controleren of het kristal homogeen bleef.

Alle verdere metingen vonden nu plaats bij een voedingsspanning van 40 volt.

Aanvankelijk werd de stroom eenmaal per decade van de lichtintensiteit gecommuteerd, waarbij dan tevens het Halleffect werd gemeten. Toen bleek dat noch de Hallbeweeglijkheid noch de specifieke weerstand afhankelijk was van de stroomrichting, werd van deze tijdrovende procedure afgestapt. Weerstand en Halleffect werden verder bij positieve stroomsterkten gemeten. Slechts eenmaal per kristal werd de stroom nog gecommuteerd.

Alleen de golflengteafhankelijkheid van de weerstand werd gemeten, daar uit oriënterende metingen bleek dat het Halleffect niet van de golflengte afhing.

Het magneetveld werd gemeten met een geijkt Hallplaatje dat op de kristalhouder was aangebracht. De van dit plaatje afkomstige Hallspanning werd op het tweede kanaal van de Moseley recorder gezet. Ter vereenvoudiging van de berekeningen werd de stroomsterkte door de magneetspoelen zo ingesteld dat de magnetische inductie ter plaatse van het kristal 0,5 tesla bedroeg. Overigens was dit op enige procenten na de maximaal bereikbare inductie.

De instelling van de stroommeter werd zo gekozen dat de spanningsval er over niet meer dan 0,5 volt bedroeg.

De als nulinstrument geschakelde elektrometers 200 B werden in het 0,8 volt meetbereik gebruikt, omdat het gezien de reproduceerbaarheid van de spanningen (ongeveer 0,05 tot 0,1 volt) niet zinvol was lagere meetbereiken te gebruiken. De van het meetbereik afhankende uitgangsimpedantie van de elektrometers maakte het eveneens noodzakelijk om één meetbereik te gebruiken voor het meten van het Halleffect, het 0,8 volt bereik werd daarop geijkt.

Voor het meten van de dikte der plaatvormige kristallen werd een Mikrokator gebruikt. De dikte kon hiermee tot op $0,2 \mu\text{m}$ bij het meetbereik van $14 \mu\text{m}$ en tot op $0,5 \mu\text{m}$ bij het meetbereik van $50 \mu\text{m}$ bepaald worden. Gezien de plaatselijke variatie in de dikte van het kristal is dit voldoende. De diameter en andere maten van de staafjes werden gemeten met een meetmicroscop.

De combinatie van grijsfilters en K_1 -breedbandfilter werd geijkt met behulp van de thermozuil, die voor dit doel werd opgesteld op de plaats van het kristal. De zo gemeten transmissie waarden bleken af te wijken van de voor 550 nm opgegeven transmissie. Vooral bij combinaties van grijsfilters was de afwijking groot: 30% was geen uitzondering.

De metingen aan de staafjes waren eenvoudiger. Tussen de middelste twee contacten werd de spanning gemeten terwijl de buitenste twee contacten waren aangesloten op de spanningsbron, die bij een aantal metingen werd omgepoold.

5.2. Verwerking der meetresultaten.

Voor de berekening van het specifiek geleidingsvermogen werd formule 2.9 dan wel 2.10 gebruikt, die geschreven werd als:

$$\sigma d = \frac{2 \ln 2}{\pi} \frac{1}{R_{12,34}} \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{x}\right) \cdot f(x)} \quad 5.1$$

Gezien de grote variatie in de plaatselijke dikte der kristallen werd niet σ maar σd bepaald.

x werd bepaald uit de metingen bij maximale intensiteit.

Bij iedere intensiteit werden twee weerstanden R_w en R_H berekend. R_H is een Hallweerstand zoals in paragraaf 5.1 is uiteengezet, R_w is de in formule 5.1 bedoelde $R_{12,34}$. De verhouding van R_w en R_H hoort constant te blijven maar verandert meestal bij lagere intensiteiten. Door de afwijking nu geheel aan R_w toe te schrijven kan een schatting worden gekregen van de uiterste waarden waartussen σ^d ligt, namelijk de waarde berekend met de gemeten weerstand R_w en de waarde berekend met de gemeten weerstand R_H , met gehulp van de bekende, juiste verhouding van deze twee weerstanden.

Dit wordt geïllustreerd door onderstaand getallenvoorbeeld. De juiste waarde van $R_w : R_H$ is hier $1,06 \pm 0,02$.

R_w in Ω	R_H in Ω	R_w/R_H	σ^d_{\min} in Ω^{-1}	σ^d_{\max} in Ω^{-1}
$1,17 \cdot 10^{11}$	$9,7 \cdot 10^{10}$	1,20	$7,7 \cdot 10^{-12}$	$6,8 \cdot 10^{-12}$

Tot deze correctie werd overgegaan indien de afwijking groter was dan 5%.

De specifieke weerstand van de staafjes werd berekend met de formule

$$\sigma = \frac{i}{V} \frac{4\ell}{\pi D^2} \quad 5.2$$

Hierin is:

- D : diameter staafje;
- l : afstand tussen middelste contacten;
- V : spanning tussen middelste contacten;
- i : stroomsterkte door kristal.

De Hallbeweeglijkheid van de ladingdragers in de plaatjes volgt uit formule 2.7 die gebruikt werd in de vorm

$$\mu_H = \frac{\sigma^d}{i} \frac{\Delta V}{B}$$

ΔV is hierin de Hallspanning. Zij werd gemeten in centimeters uitslag op de recorder en met behulp van een ijktabel omgerekend in volts.

Voor σd werd de bij de betreffende lichtintensiteit berekende waarde gebruikt. De grootte van de magnetische inductie bedroeg 0,5 of 1,0 tesla. Aangezien aan de relaties betreffende de onafhankelijkheid van μ_H van de inductie steeds binnen de meetnauwkeurigheid voldaan was, werd μ_H berekend uit de Hallspanning ΔV resulterend uit het ompolen van het veld. De stroomsterkte i werd rechtstreeks gemeten.

Tot slot nog een opmerking over de metingen van de golflengte-afhankelijkheid. De intensiteit van het op het kristal vallen licht werd zodanig ingesteld (met grijsfilters) dat het aantal lichtquanta constant bleef. De reflectie werd niet in rekening gebracht waarmee bij de interpretatie van de meetresultaten rekening dient te worden gehouden.

5.3. Onnauwkeurigheid van de meetresultaten.

De volgende grootheden werden gemeten:

1. de dikte d van de plaatjes;
2. de afmetingen D en l van de staafjes;
3. de lichtintensiteit I ;
4. de stroomsterkte i ;
5. de spanning V ;
6. de geometrische factor x van de plaatjes;
7. de magnetische inductie B ;
8. de Hallspanning ΔV ;
9. de temperatuur T ;
10. de golflengte λ van het opvallend licht.

Zoals eerder opgemerkt was de verhouding tussen de plaatsgemeten kleinste en grootste waarde van de dikte d ongeveer 1 : 2.

Aangezien deze afwijking slechts tot systematische onnauwkeurigheden aanleiding kan geven, werd besloten steeds σd te berekenen en de uiterste waarden van d op te geven.

De variatie in de diameter D over een staafje lag in dezelfde orde als de meetnauwkeurigheid ervan en bedroeg 0,01 mm ($\sim 4\%$). De onnauwkeurigheid in de lengte l , gemeten tussen de middens van de contacten, bedroeg ongeveer 0,02 mm ($< 1\%$). Een niet te berekenen onnauwkeurigheid wordt geïntroduceerd door het niet rond zijn van de staafjes : de doorsnede is een onregelmatige zeshoek.

De absolute waarde van de intensiteit kan op 3 tot 9% na bepaald worden. De onnauwkeurigheid wordt geïntroduceerd door de microvoltmeter (klasse 3).

Volgens de handleiding is de klasse van de stroommeter 4. Dit betekent dat de onnauwkeurigheid in i van 4% tot 12% kan oplopen. De lineariteit van de schaal was echter beter en ook tussen metingen van dezelfde stroomsterkte op verschillende schalen kon geen verschil worden ontdekt. De stroomsterkte introduceert dus een systematische onnauwkeurigheid. Bij de Hallmetingen zal dit niet van invloed zijn. Hier worden in feite twee stroomsterkten op elkaar gedeeld. Voor het bepalen van de absolute waarde van σ_d is de onnauwkeurigheid in i natuurlijk wel van belang.

De gecompenseerde spanning V tussen twee contactpunten kon zeer precies (tot op 0,00001 volt) gemeten worden. De reproduceerbaarheid van V was echter niet groter dan binnen 0,05 tot 0,1 volt. Nauwkeuriger dan op 0,05 volt meten werd dan ook niet gedaan. Dit kwam neer op relatieve onnauwkeurigheden van 0,5 tot 10%.

De geometrische factor x werd uit de nauwkeurigste metingen, namelijk bij grote lichtintensiteit bepaald. De waarde was binnen 2 à 3% reproduceerbaar.

De magnetische inductie B was niet exact te bepalen doordat het veld niet homogeen was (5% variatie over twee centimeter ter plaatse van het kristal); terwijl verder de ijking niet beter dan binnen 3% reproduceerbaar was. Beide punten introduceerden een systematische afwijking van maximaal 8%.

Tenslotte veranderde door opwarmen van de spoelen tijdens de meting de grootte van de magnetische inductie. Deze afwijking bedroeg echter hooguit 1 à 2% en kon strikt genomen ingecalculeerd worden. Hij valt echter weg tegen de relatieve onnauwkeurigheid in ΔV , de Hallspanning.

De meetnauwkeurigheid van de Hallspanning ΔV werd in sterke mate beïnvloed door ruis; aangezien de ruisamplitude per kristal anders is zal de hierdoor veroorzaakte onnauwkeurigheid vermeld worden bij de meetresultaten.

De omgevingstemperatuur T veranderde vooral als de donkere kamer net gesloten was: binnen een kwartie liep de temperatuur soms 4 tot 6°C op (tot 24°C). Met dit effect werd rekening gehouden. Ter plaatse van het kristal liep de temperatuur ook op doordat de magneet warm werd. Door de luchtstroom van een ventilator op de kristalhouder te richten kon dit opwarmen worden tegengegaan. Tenslotte werd het kristal verwarmd door het opvallend licht, waarvan de intensiteit maximaal 35 watt per m² bedroeg. Bij gedwongen convectie is de warmte-overdrachts-coëfficiënt 10 à 100 Wm⁻²C⁻¹, zodat dit ten hoogste een temperatuurverschil van 3,5°C veroorzaakt. Dit effect is verwaarloosd.

De golflengte λ is die golflengte waarbij maximale transmissie optreedt van de Balzer B-20 kleurfilters. De halfwaarde-breedte van de transmissiekrommen is echter zo groot (10 nm) dat de golflengte-afhankelijke metingen slechts een indicatie kunnen geven voor de bandafstand.

De contactafmetingen kunnen aanleiding geven tot systematische afwijkingen. Nu was de grootte-orde van de contactafmetingen 0,5 nm, dat wil zeggen minder dan 10% van de vlakke afmetingen van de plaatjes. VAN DER PAUW (P 1) berekende waarden van de afwijkingen door het niet puntvormig zijn der contacten. Op grond hiervan wordt aangenomen dat de hierdoor ontstane systematische onnauwkeurigheid niet meer bedraagt dan 1% voor σ d en 10% voor μ_H .

5.4. Meetresultaten.

In de figuren 5.3 tot en met 5.10 zijn de waarnemingen van het specifiek geleidingsvermogen σ als functie van de relatieve lichtintensiteit weergegeven. De maximale intensiteit komt ongeveer overeen met 35 watt per vierkante meter.

Voor de plaatjes in in verband met de dikte-variëatie σ d uitgezet in plaats van σ .

In onderstaande tabel 5.1 zijn de specifieke geleidingsvermogens van alle kristallen bij maximale opvallende intensiteit weergegeven, waarbij voor de plaatjes gerekend is met een dikte die midden tussen de opgegeven uiterste waarden van d in ligt. Tevens is de helling waarmee σ verandert in de buurt van de maximale intensiteit opgenomen. Tenslotte is om een indruk te geven van de nauwkeurigheid van de meting de orde-grootte van de spanning, gemeten tussen de niet stroomvoerende contacten van het desbetreffende kristal, vermeld. Deze spanning was binnen 0,05 tot 0,1 volt reproduceerbaar.

Kristal	$\sigma_{\max.} (\Omega^{-1} m^{-1})$	beginhelling	V(volt)	soort kristal	figuur
6	$7 \cdot 10^{-5}$	0,40	16	plaatje, J ₂ transp.*	5.3
8	$7 \cdot 10^{-5}$	0,46	8	" "	5.4
22	$6 \cdot 10^{-5}$	0,18	7	" "	5.5
24	$3 \cdot 10^{-6}$	0,85	15	plaatje, gesublim.	5.6
27	$3 \cdot 10^{-6}$	0,76	13	" "	5.7
18	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,57	19	staafje, gesublim.	5.8
19	$3 \cdot 10^{-5}$	0,53	12	" "	5.9
20	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,55	20	" "	5.10

Tabel 5.1

*) 6,5 mg jodium per ml buisvolume.

***) 5 mg jodium per ml buisvolume.

De aan de plaatjes gemeten Hallbeweeglijkheden zijn in tabel 5.2 weergegeven. Hierin is tevens aangeduid of het kristal p- of n-type was.

Kristal	μ_H in $10^{-4} m^2/vs$	type	soort kristal
6	24 ± 2	n	J ₂ -getransport.
8	23 ± 2	n	"
12	25 ± 3	n	"
22	27 ± 1	n	"
24	$4,3 \pm 0,4$	p	gesublimeerd
27	$7,4 \pm 0,9$	p	"

Tabel 5.2

De in tabel 5.2 aangegeven onnauwkeurigheid voor μ_H heeft alleen betrekking op de onnauwkeurigheid waarmee de Hallspanning wordt gemeten. Systematische onnauwkeurigheden zijn niet in rekening gebracht. Aan de staafjes kon geen Hallspanning gedetecteerd worden.

De metingen van het specifiek geleidingsvermogen als functie van de golflengte λ zijn in de figuren 5.10 t/m 5.14 weergegeven. De lichtintensiteit bij de verschillende golflengten werd zodanig aangepast dat bij iedere golflengte een gelijk aantal quanta op het kristal viel.

Dit aantal werd globaal berekend op $2,5 \cdot 10^{18}$ quanten per vierkante meter per seconde. Met de van de golflengte afhankende reflectie werd geen rekening gehouden. Voor de waarden van de reflectiecoëfficiënt zij verwezen naar bijvoorbeeld het artikel van AKHUNDOV et.al. (A 1).

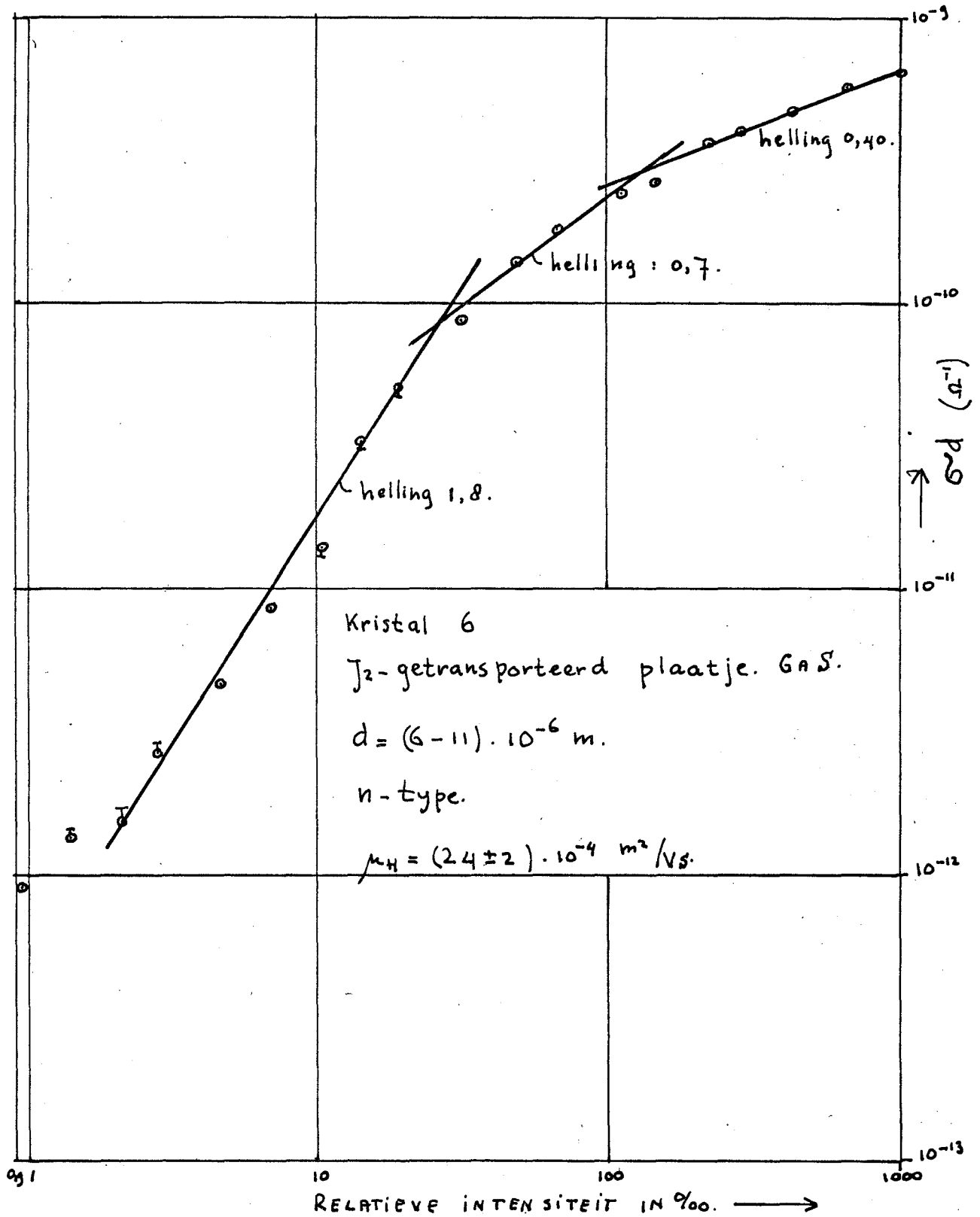


Fig. 5.3

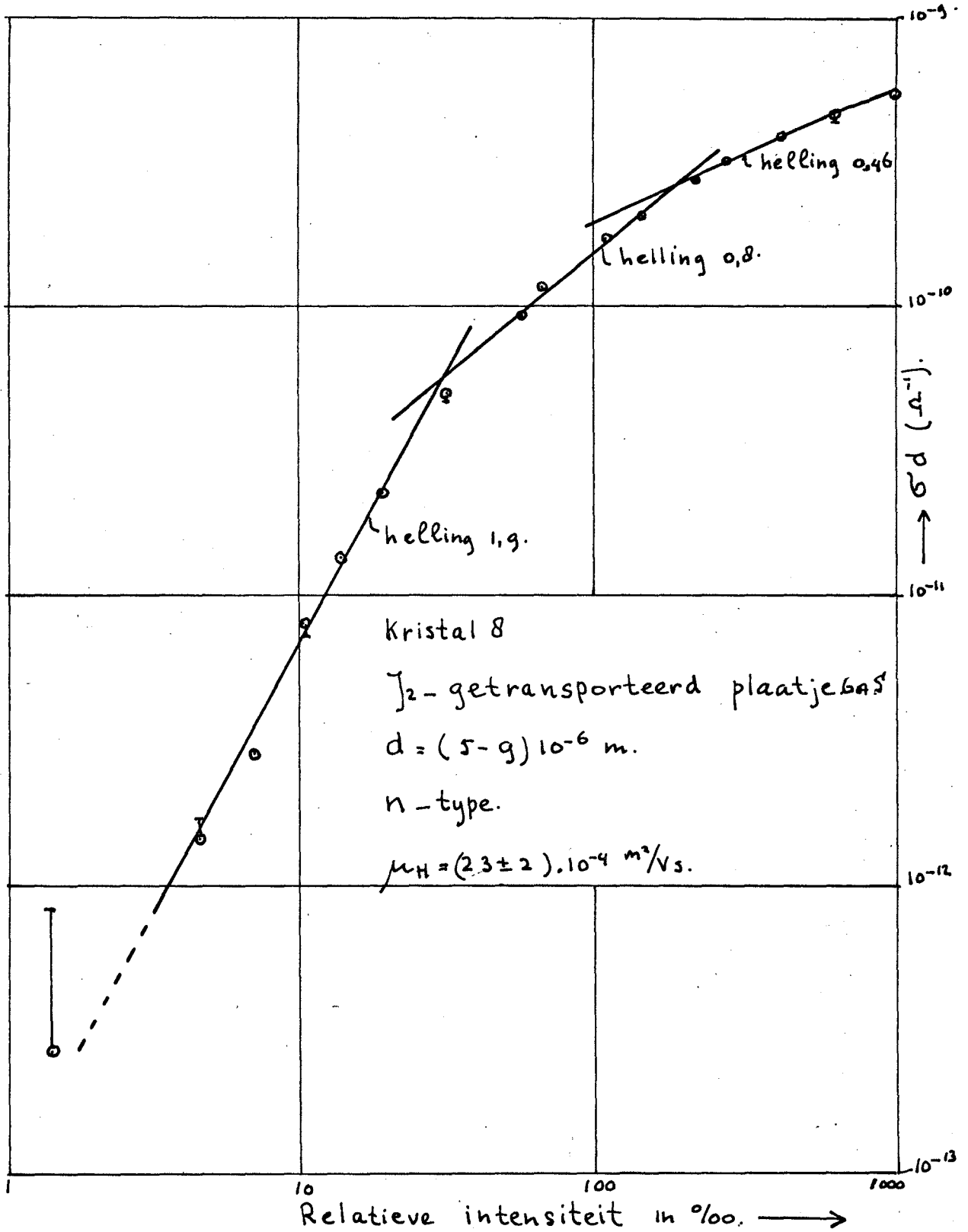


Fig. 5.4

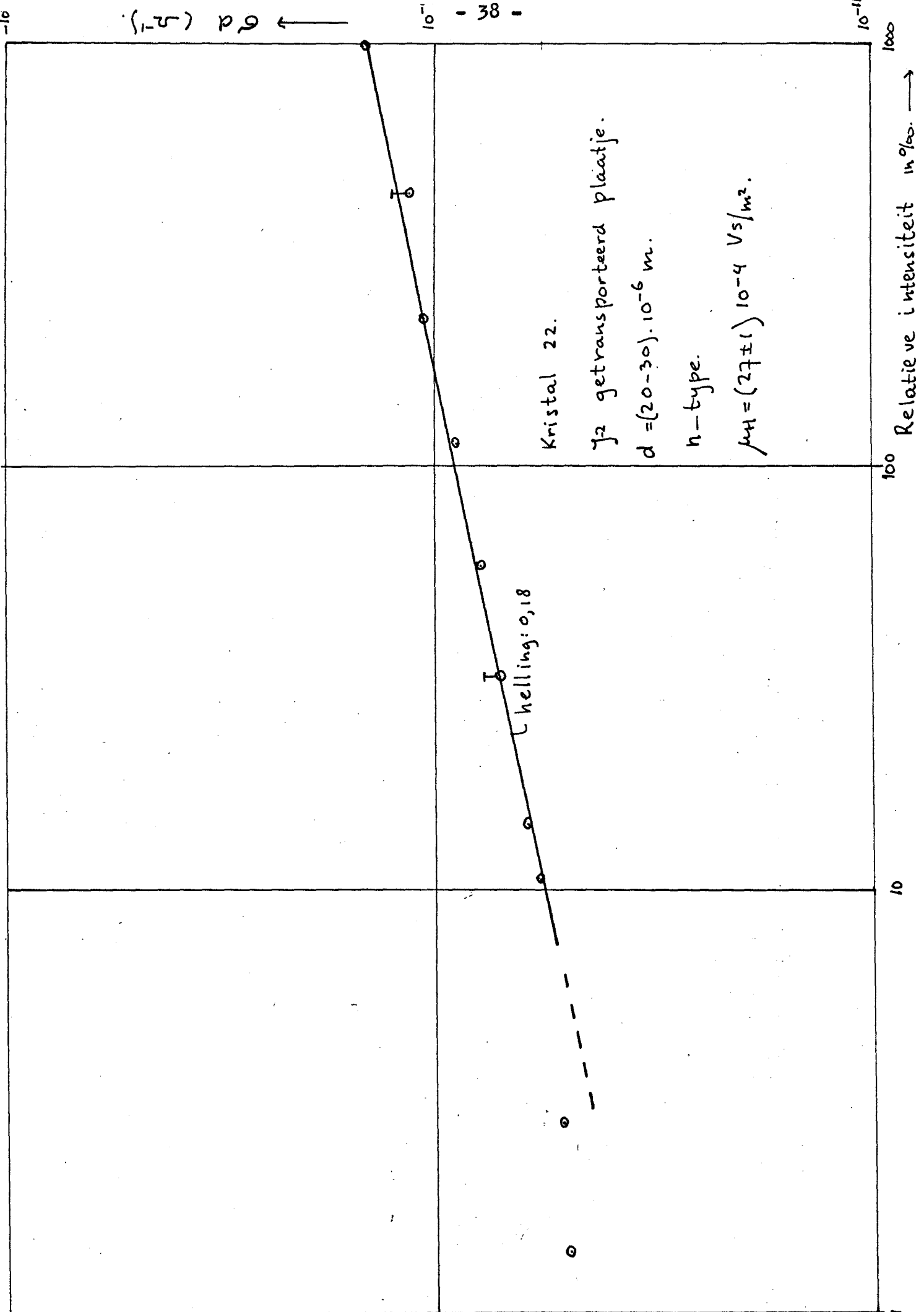


Fig. 5.5

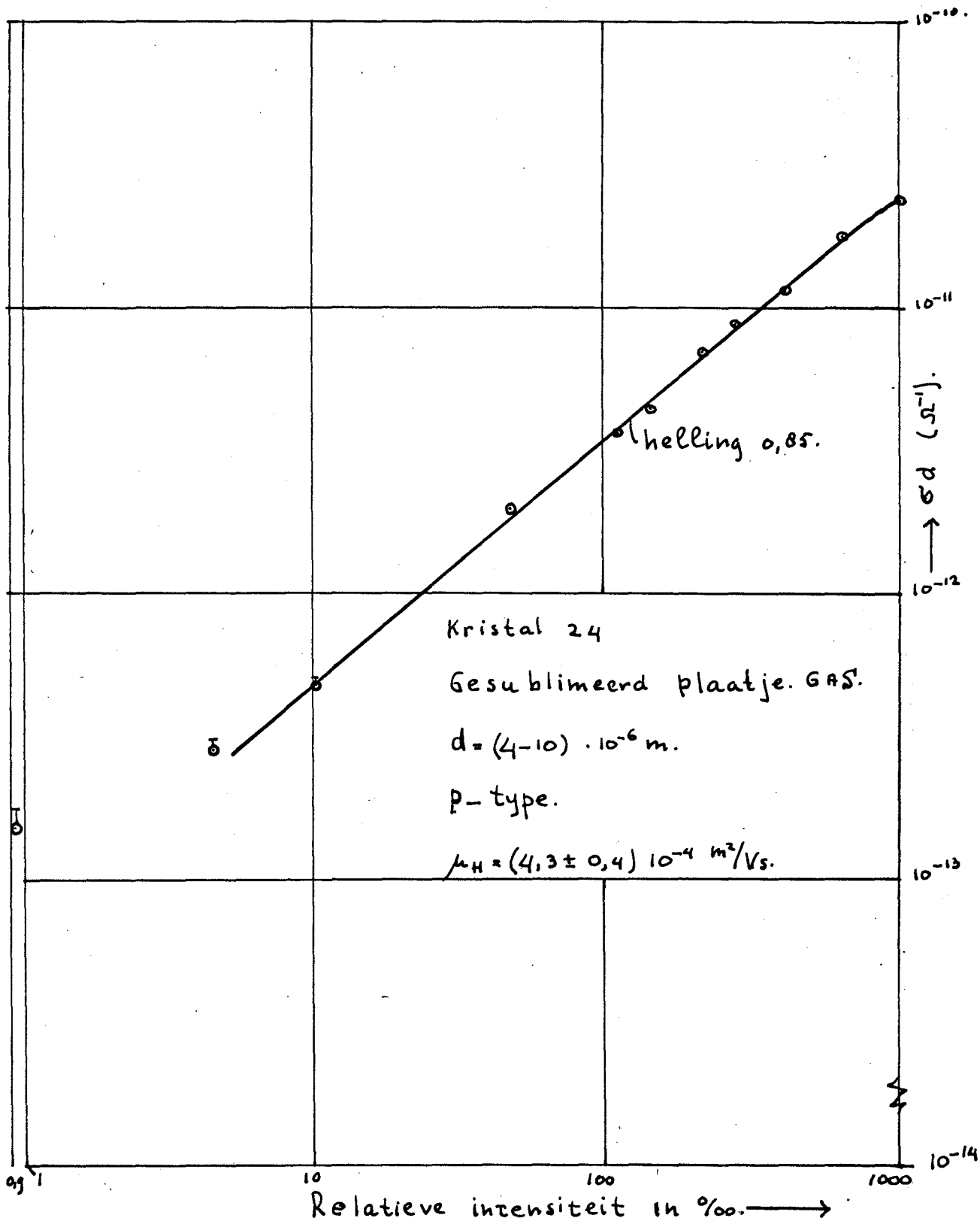


Fig. 5.6

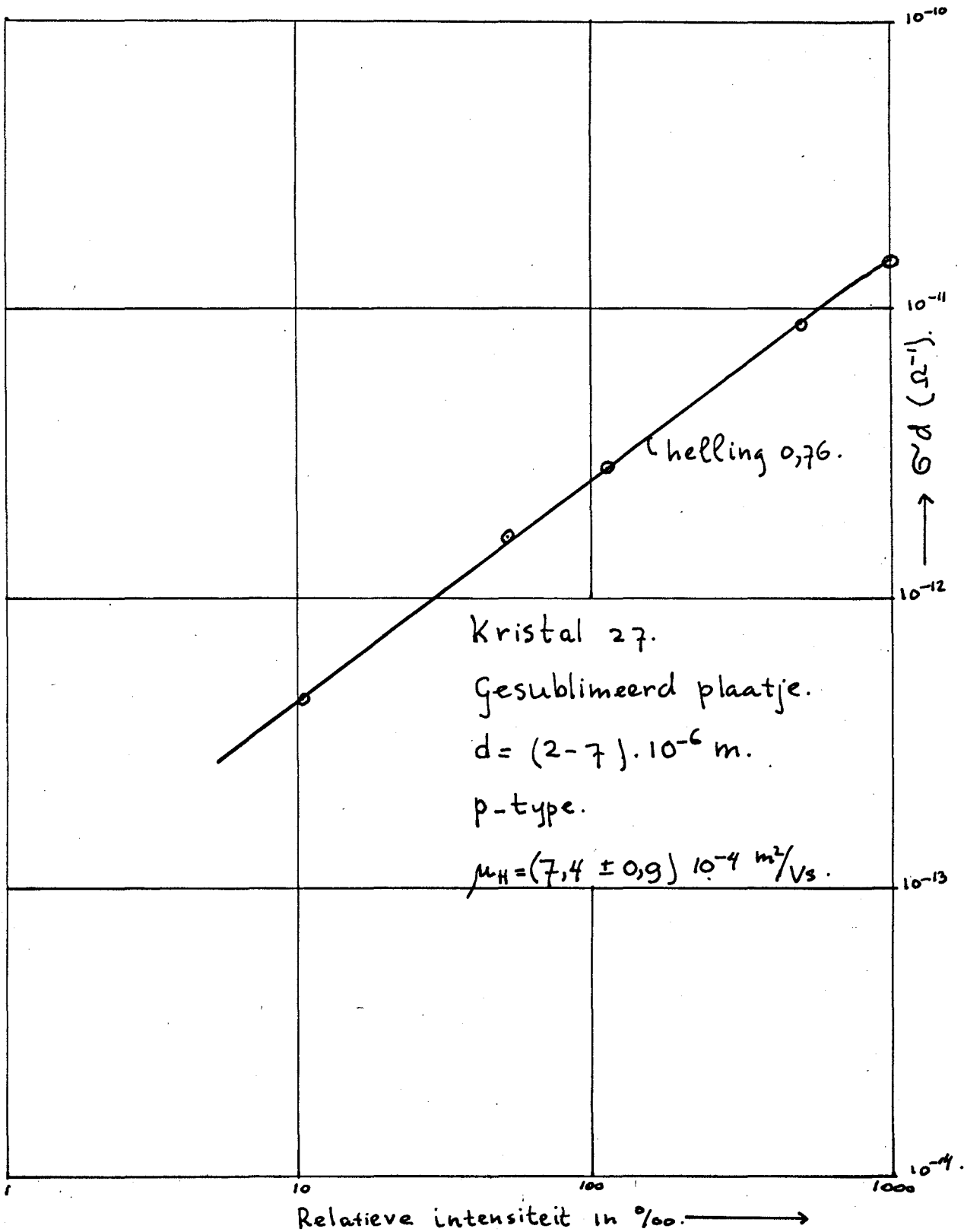


Fig. 5.7

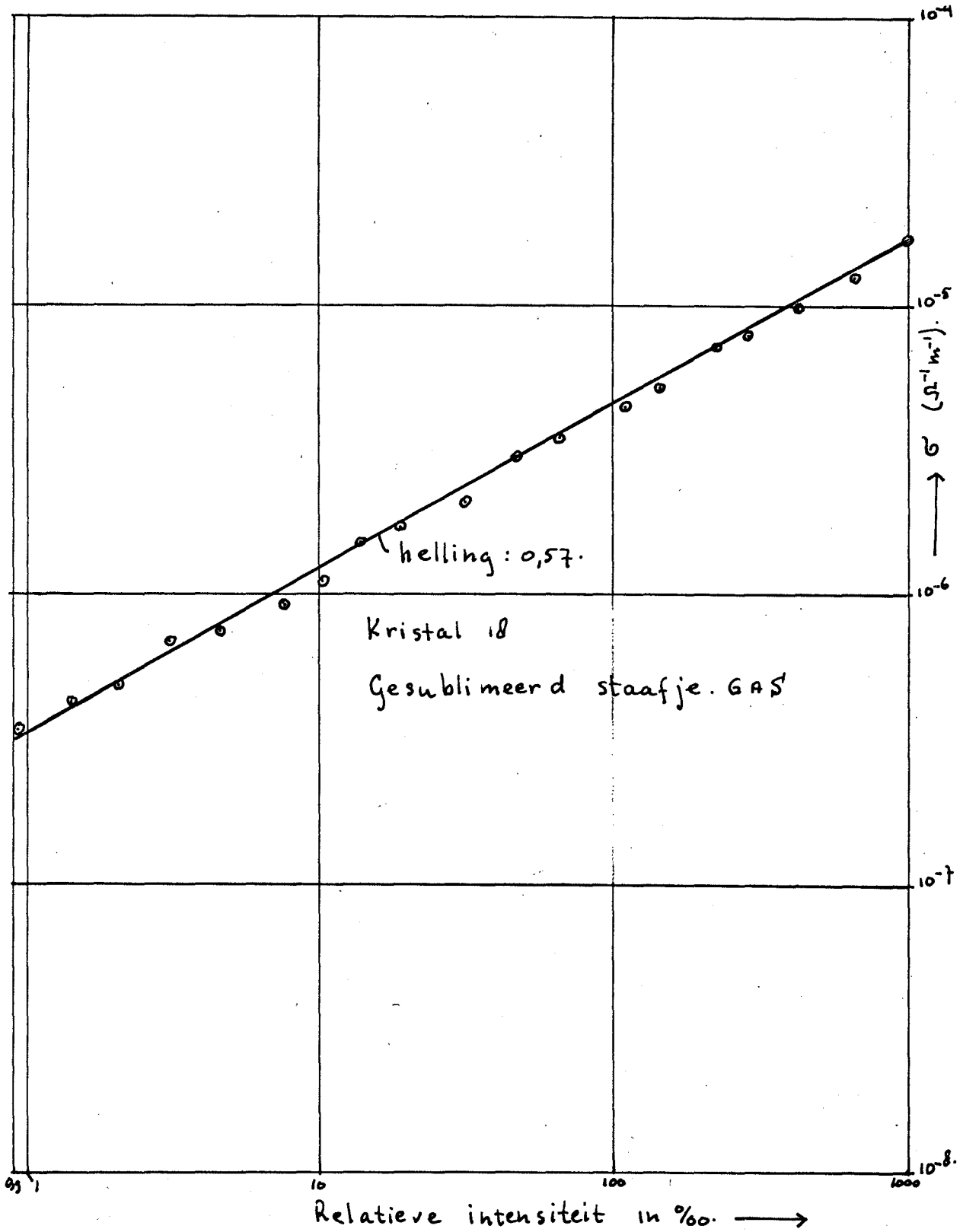


Fig. 5.8

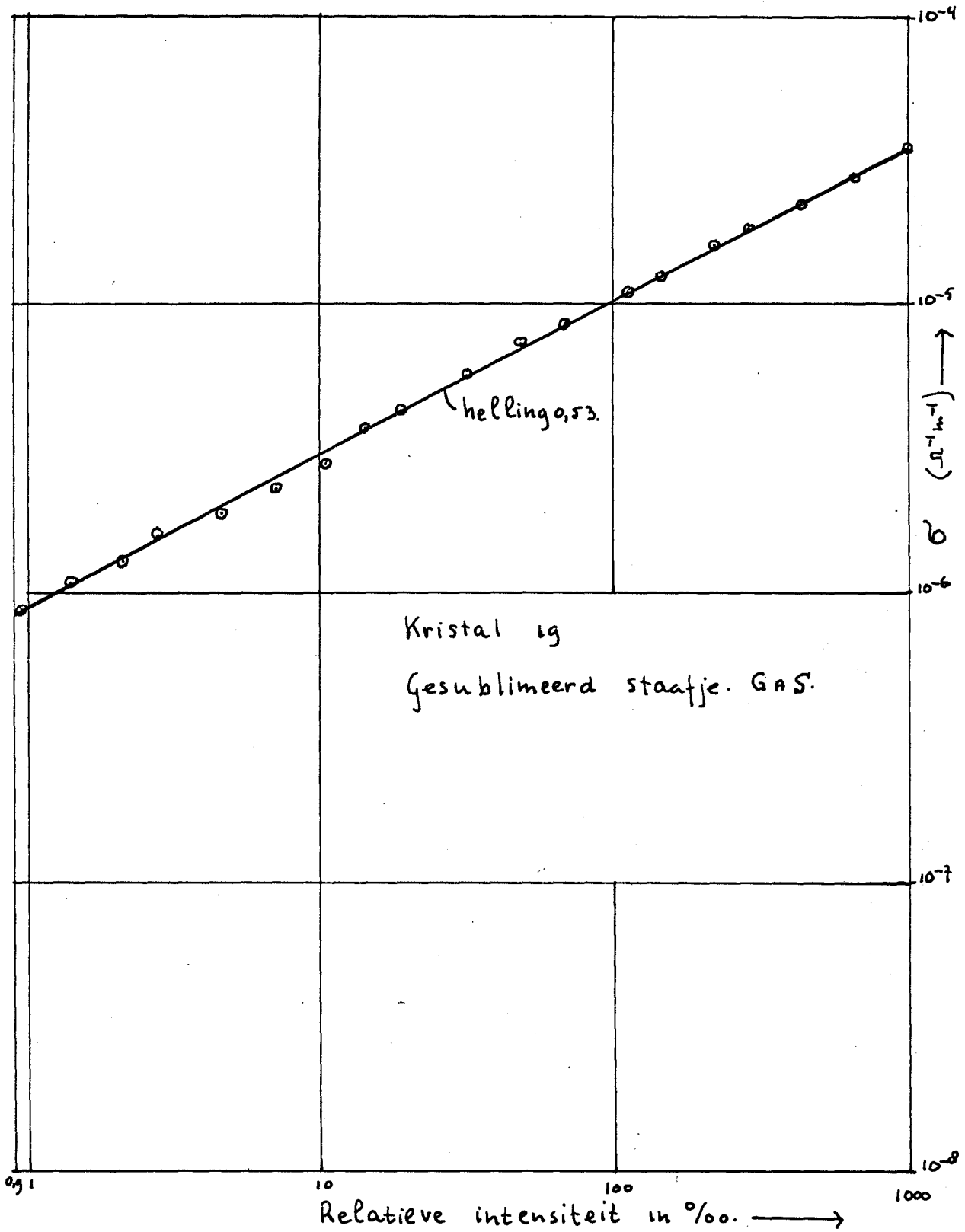


Fig. 5.9

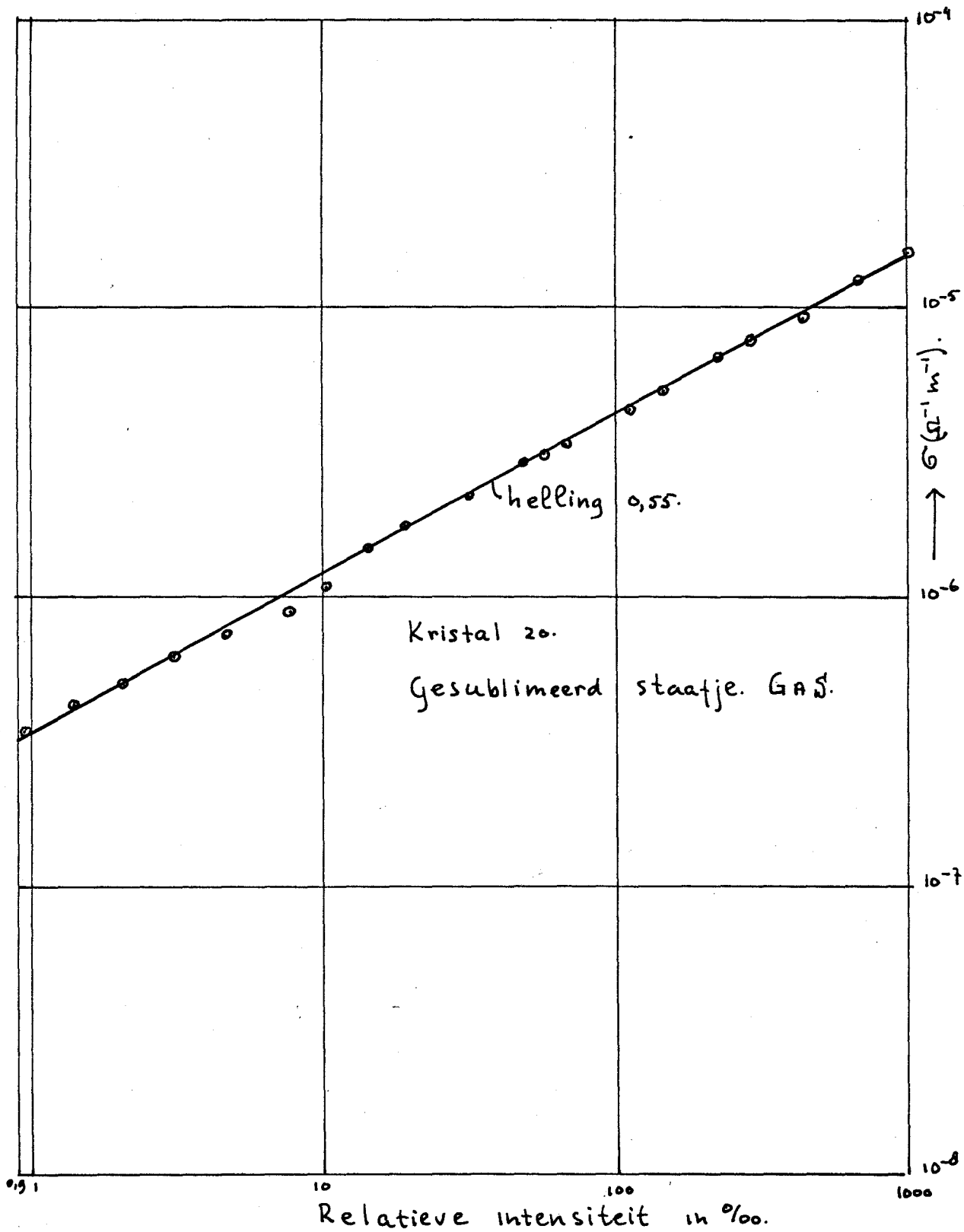


Fig. 5.10

← $h\nu$ (eV).

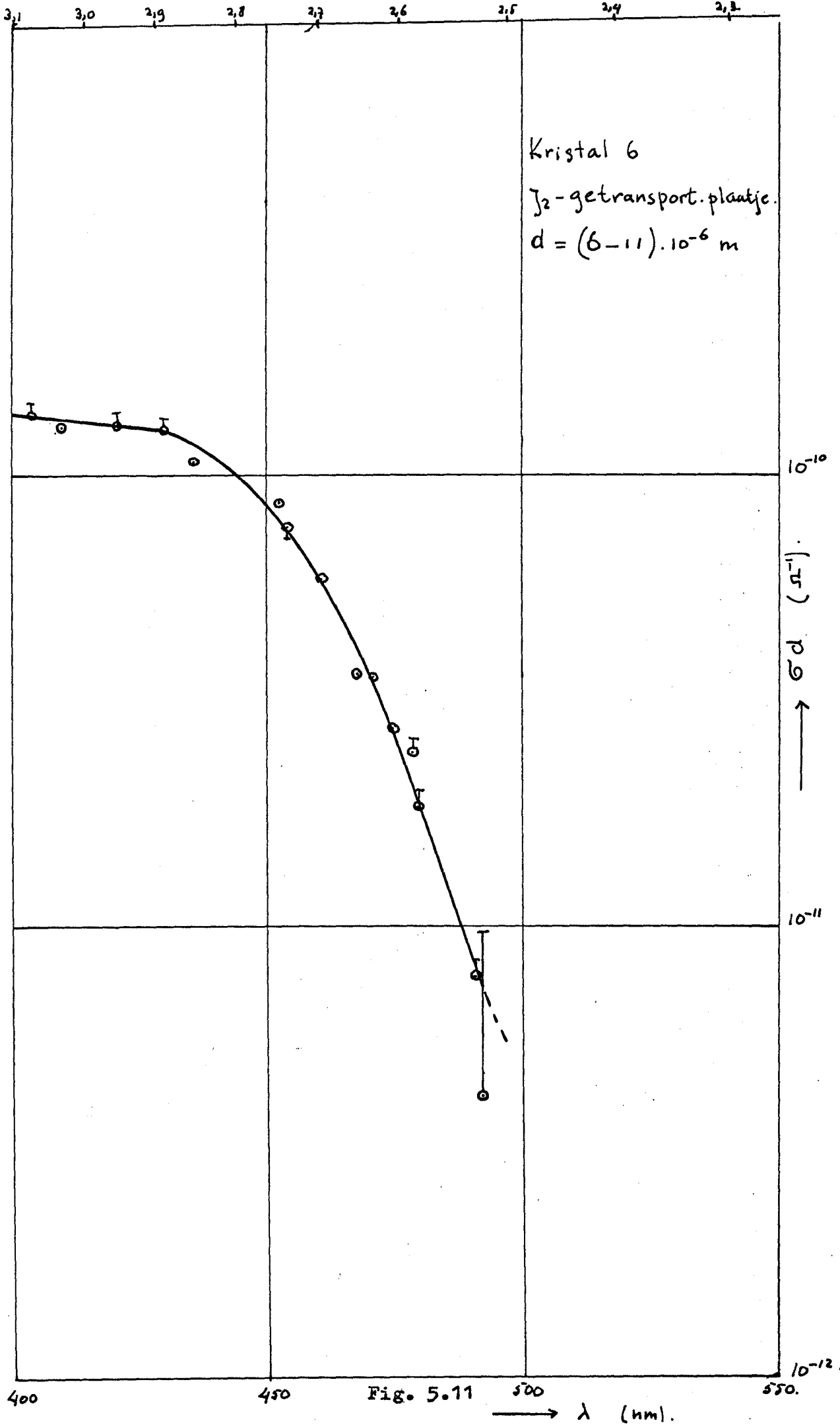


Fig. 5.11

→ λ (nm).

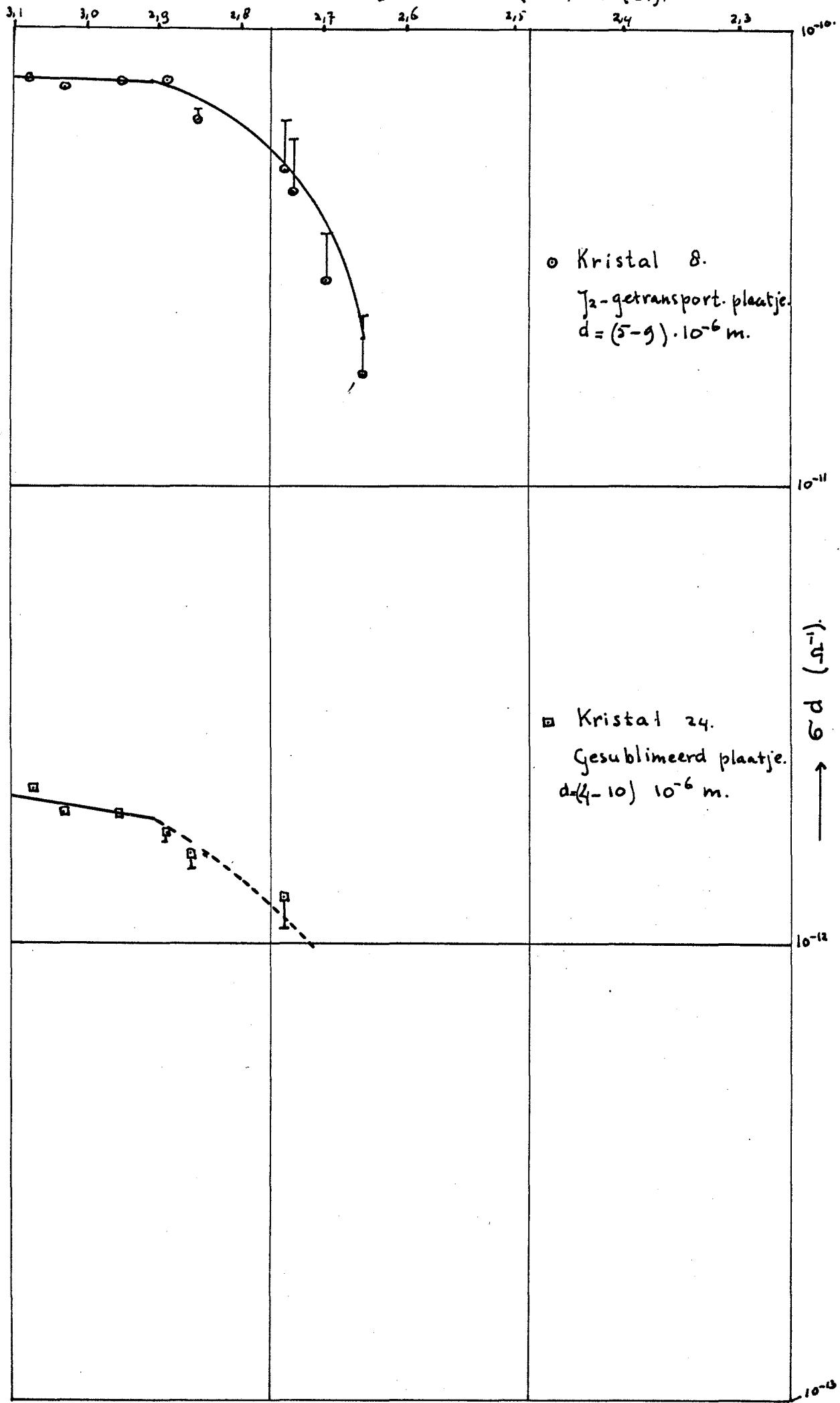


Fig. 5.12

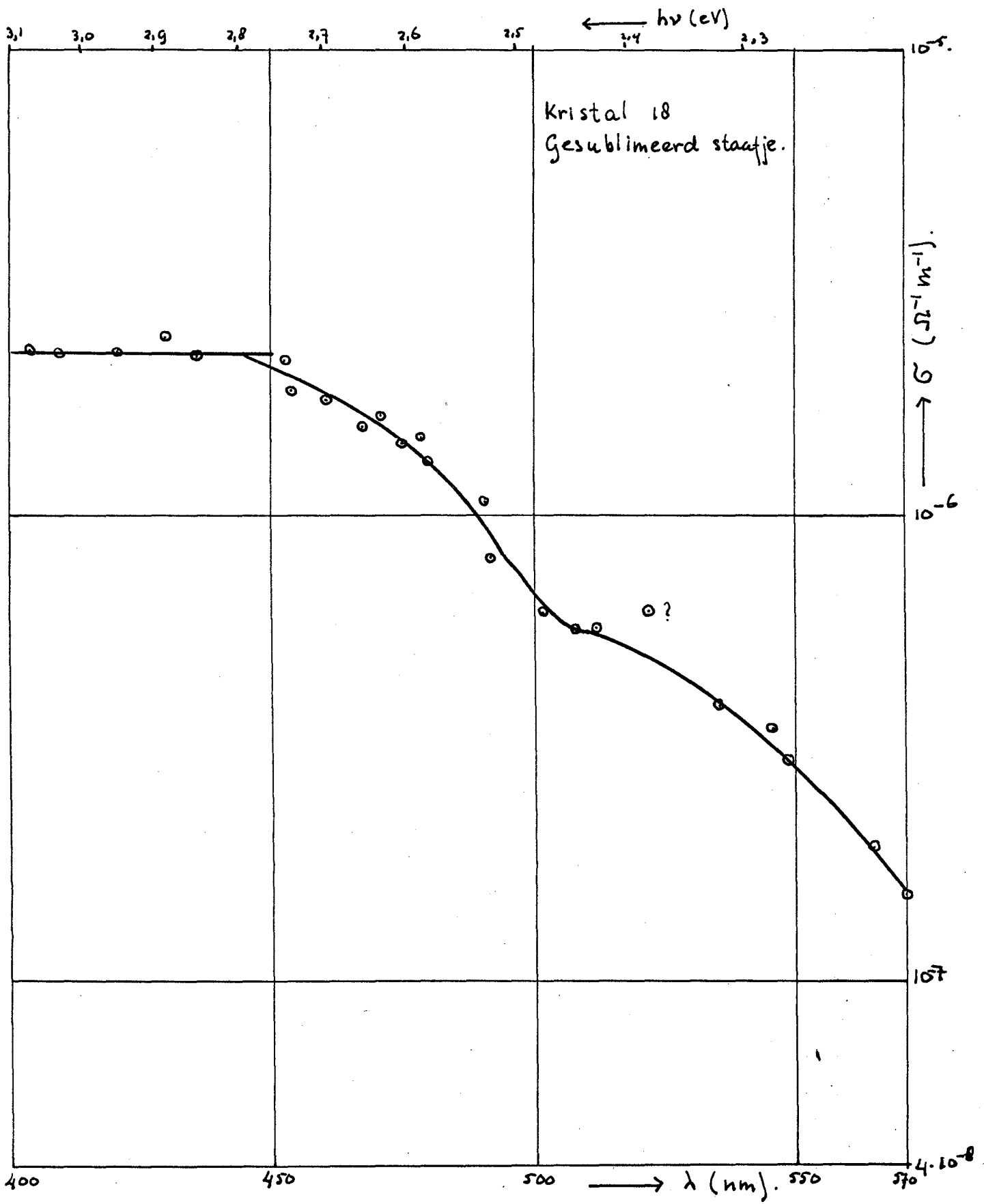


Fig. 5.13

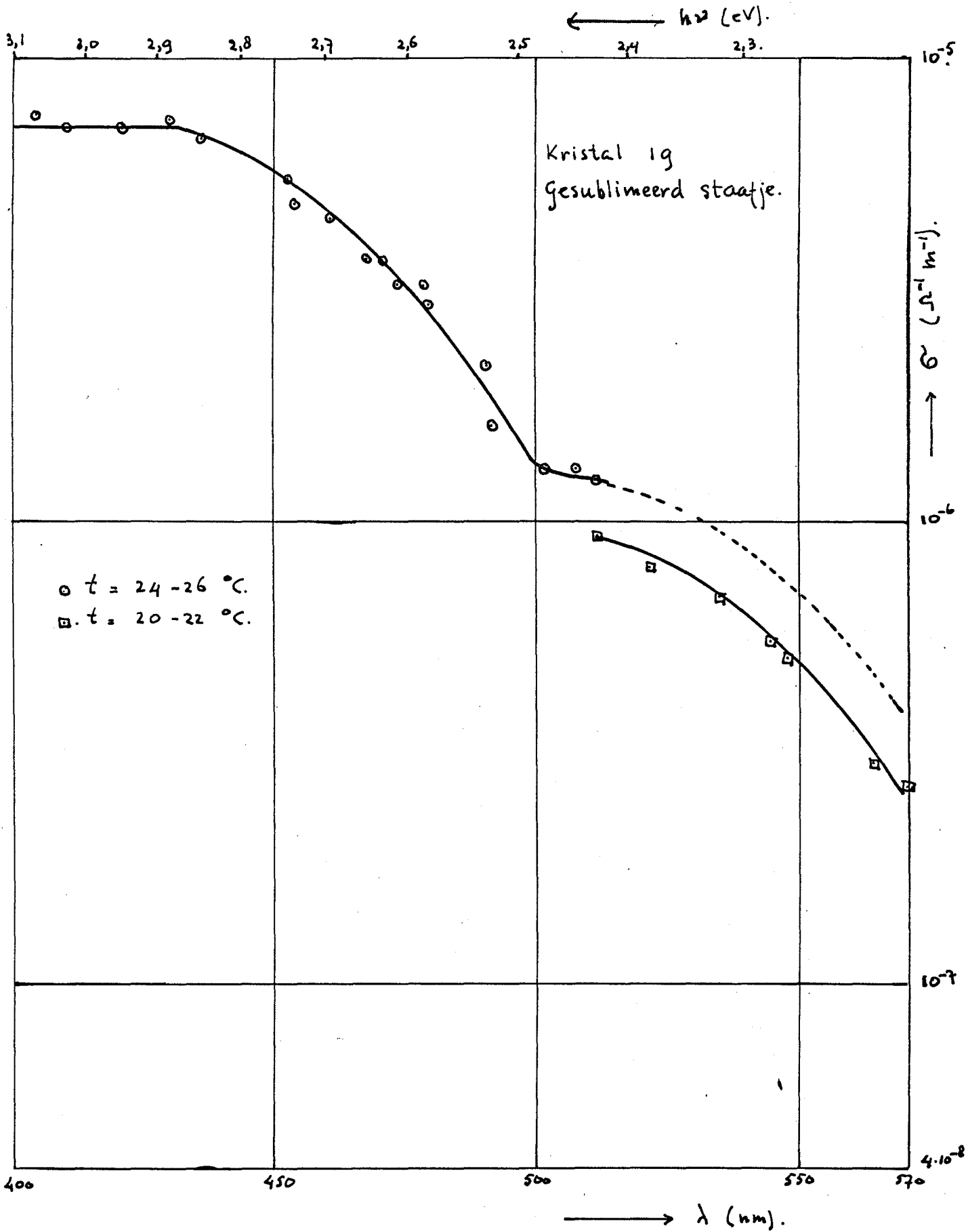


Fig. 5.14

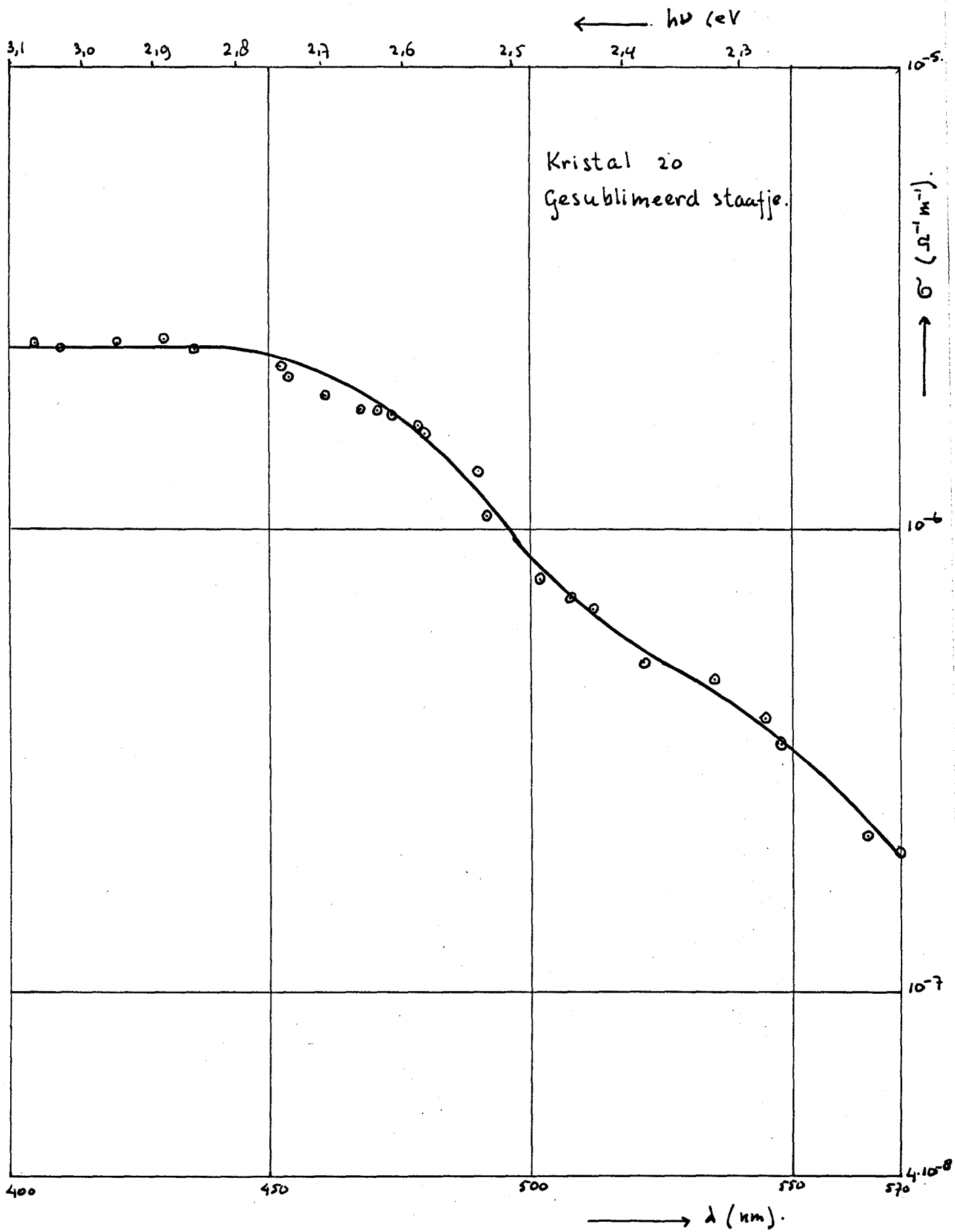


Fig. 5.15

6. INTERPRETATIE MEETRESULTATEN EN CONCLUSIE.

6.1. De golflengte afhankelijkheid van het specifiek geleidingsvermogen.

Het bij de metingen gevonden horizontale gedeelte in de $\sigma - \lambda$ karakteristieken kan worden verklaard indien in dit golflengtegebied de absorptie plaats vindt in een dunne laag aan de oppervlakte van het kristal.

Als α de absorptiecoëfficiënt is en d de dikte van het kristal dan moet gelden:

$$\frac{1}{\alpha} \ll d.$$

Op grond van door AKHUNDOV (A 1) en BASSANI (B 2) gegeven absorptiecoëfficiënten van galliumsulfide kan worden gesteld dat aan deze relatie is voldaan.

Het aangeven van de bandafstand op grond van de hier gevonden karakteristieken is niet direct mogelijk. Wel kan worden gesteld dat de bandafstand kleiner zal zijn dan 2,9 eV, d.w.z. kleiner dan die fotonenenergie, waarbij het geleidingsvermogen af begint te nemen. Dit is in overeenstemming met de bandafstanden die door BUBE et.al. (B 8), BREBNER (B 3) en ISMAILOV et.al. (I 2) uit absorptiemetingen werd bepaald. Zij vonden respectievelijk 2,58 eV (Bube), $2,52 \pm 0,05$ eV (Brebner) en 2,53 eV (Ismailov).

Het knikpunt in de $\sigma - \lambda$ karakteristiek van de gesublimeerde staafjes kan verklaard worden uit de anisotropie in het kristal waardoor in de C-richting een andere overgang mogelijk zou zijn.

6.2. Interpretatie van de gemeten beweeglijkheden.

Zoals eerder vermeld is, werd geen golflengte- en intensiteitsafhankelijkheid van de Hallbeweeglijkheid μ_h gevonden.

Het sublimatieproces geeft p-type GaS kristallen met een waarde van

$$\mu_{ph} = (6 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}.$$

bij kamertemperatuur.

Het toevoegen van jodium als transportgas levert n-type kristallen. Dit zou er op kunnen wijzen dat jodium een donorniveau introduceert bij inbouw in het kristal. Jodium dissociëert boven 600°C in sterke mate blijkens metingen van SCHAFFER et.al. (S 2). Er is dus voldoende

atomair jodium aanwezig om inbouw mogelijk te maken. Jodium, een element uit de zevende groep van het periodiek systeem zou dan een zwavelplaats in kunnen nemen, waarbij het een elektron overhoudt. (Zwavel staat in de zesde groep van het periodiek systeem). Het is echter niet uitgesloten dat een andere verontreiniging een donor-niveau veroorzaakt.

Voor de elektronenbeweeglijkheid μ_{nh} werd bij kamertemperatuur gemeten:

$$\mu_{nh} = (25 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}.$$

Dit is in overeenstemming met de metingen van SLIEPENBEEK (S 1) die een beweeglijkheid van de elektronen tussen 10 en $30 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$ berekent uit de thermokracht.

De opgegeven nauwkeurigheden zijn uitsluitend berekend uit de spreiding van de meetresultaten voor de Hallspanning.

Fouten in de andere, bij de berekening gebruikte grootheden zijn niet meegerekend. De onnauwkeurigheid in σ en i vallen vrijwel tegen elkaar weg doordat de stroomsterkten bij de contactcombinaties bijna gelijk waren; de onnauwkeurigheid in B beïnvloedt de waarde voor μ_{nh} nauwelijks. Slechts de onzekerheid in d kan het resultaat in belangrijke mate beïnvloeden.

De gevonden grootte-orde van de beweeglijkheden wijst erop dat de conductieband een "normaal" verloop heeft, hetgeen in tegenspraak is met het theoretische model van FISCHER (F 5). Deze komt op grond van theoretische beschouwingen tot de conclusie dat bij de conductieband $\xi = f(k)$ een vlak verloop moet hebben, hetgeen een grote effectieve elektronenmassa en derhalve een lage beweeglijkheid tot gevolg heeft. Het model van KAMIMURA et.al. (K 1) leidt niet tot deze tegenspraak en verdient op grond hiervan de voorkeur.

6.3. De intensiteitsafhankelijkheid van het specifiek geleidingsvermogen.

De afhankelijkheid van het geleidingsvermogen σ van de intensiteit I kan bij de gesublimeerde plaatjes en staafjes verklaard worden met één niveau in de verboden zone. Dit niveau zou zich dan moeten gedragen als een elektronentrap.

Het verschil tussen de helling in de σ -I ^{karacteristiek} bij de plaatjes en staafjes kan worden toegeschreven aan verschillende dichtheden van dit niveau bij plaatjes en staafjes. Het is echter de vraag of het niveau in beide gevallen op dezelfde diepte ligt. Uitsluitel hierover zou verkregen kunnen worden door bepaling van de temperatuurafhankelijkheid van het geleidingsvermogen.

Het superlineaire gedrag van de jodium-getransporteerde kristallen 6 en 8 (zie fig. 5.3 en 5.4) kan zoals uit Klasens' theorie volgt worden veroorzaakt door twee niveaus in de verboden zone. De gevonden toestandsverandering kan op grond van de meetresultaten niet eenduidig worden toegeschreven aan een van de zeven resterende mogelijkheden, zoals die in figuur 2.7 en 2.8. vermeld zijn. Een keuze kan pas gedaan worden nadat nagegaan is hoe het superlineaire gebied afhangt van de temperatuur. Daarnaast zouden fluorescentie-metingen als functie van de lichtintensiteit en de temperatuur moeten worden gedaan.

6.4. Conclusie.

Het in dit verslag beschreven werk is slechts een eerste stap geweest bij het onderzoek van de elektrische eigenschappen van galliumsulfide. Als concrete resultaten komen de gemeten Hallbeweeglijkheden naar voren. De andere metingen geven een richting aan waarin het onderzoek zich in de toekomst zal kunnen ontwikkelen.

7. SAMENVATTING.

In dit verslag wordt een opstelling voor het meten van het specifiek geleidingsvermogen en het Halleffect aan hoogohmige kristallen beschreven. De kristallen kunnen tijdens de meting worden belicht, waarbij golflengte en intensiteit kunnen worden gevarieerd.

Aan plaat- en staafvormige eenkristallen galliumsulfide, GaS, werd de golflengte en intensiteitsafhankelijkheid gemeten.

De met behulp van een sublimatieproces gemaakte plaatjes GaS vertoonden een p-type geleiding met een geleidingsvermogen van $3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ bij een lichtintensiteit van 35 W/m^2 .

Als functie van de intensiteit vertoonden zijn een lineair gedrag. De Hallbeweeglijkheid was $(6 \pm 2) 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

De eveneens met het sublimatieproces gemaakte staafjes vertoonden een geleidingsvermogen van $1,5 \text{ à } 3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ bij een lichtintensiteit van 35 W/m^2 . Als functie van de intensiteit vertoonden zij een sublineair gedrag. De Hallbeweeglijkheid kon hier niet aan worden gemeten.

De met behulp van het jodium-transportproces gemaakte plaatjes GaS vertoonden een n-type geleiding met een geleidingsvermogen van $3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ bij een lichtintensiteit van 35 W/m^2 . Als functie van de intensiteit vertoonden zij een lineair gedrag. De Hallbeweeglijkheid was $25 \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Als functie van de intensiteit vertoonden zij een superlineair gedrag.

Het intensiteitsafhankelijk gedrag kan, op grond van deze metingen niet eenduidig met de methode van KLASSENS worden verklaard.

Uit de golflengte-afhankelijkheid van het geleidingsvermogen volgt een bovengrens voor de bandafstand van GaS van 2,9 eV.

8. LITERATUUR.

- A 1 AKHUNDOV G.A., GASANOVA N.A., NIZAMETDINOVA M.A., Optical absorption, reflection, and dispersion of GaS and GaSe Layer Crystals. *Phys.Stat.Sol.* 15, K109 (1966).
- B 1 BASINSKI Z.S., DOVE D.B., MOOSER E., Relationship between Structures and Dislocations in GaS and GaSe. *H.P.A.* 34, 373 (1961)
- B 2 BASSANI F., GREENAWAY D.L., FISCHER G., Investigation of the band structure of the layer compounds GaS and GaSe. *Proc. 7 Intern. Conf. Phys. Semiconductors (Paris 1964)* 51.
- B 3 BREBNER J.L., FISCHER G., Optical properties of the layer structures GaTe, GaSe and GaS. *Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors (Exeter 1962)* 760.
- B 4 BREBNER J.L., Optical absorption in GaSe and GaS. *H.P.A.* 37, 589 (1964).
- B 5 BREBNER J.L., DEVERIN J.A., Les indices de réfraction dans le GaS et le GaSe. *H.P.A.* 38, 650 (1965).
- B 6 BUBE R.H., Analysis of photoconductivity applied to cadmium-sulfide-type photoconductors. *J. Phys. Chem. Solids* 1, 234 (1957).
- B 7 BUBE R.H., LIND E.L., Photoconductivity of Gallium Selenide Crystals. *Phys. Rev.* 115, 1159 (1959).
- B 8 BUBE R.H. and LIND E.L., Photoconductivity in Gallium Sulfo-Selenide Solid Solutions. *Phys. Rev.* 119, 1535 (1960).
- B 9 BUBE R.H., *Photoconductivity of Solids*. John Wiley & Sons, New York-London (1960).
- C 1 CARDON F., BUBE R.H., Theory of superlinear photoconductivity in CdS and related Materials. *J. Appl. Phys.* 35, 11 (1964).
- D 1 DUBOC C.A., Nonlinearity in photoconducting phosphors. *Brit. J. Appl. Phys. Suppl.* 4, S 107 (1955).
- D 2 DUSSEL G.A., BUBE R.H., Further considerations on a theory of superlinearity in CdS and related Materials. *J. Appl. Phys.* 37, 13 (1966).
- F 3 FISCHER G., GREIG D., MOOSER E., Apparatus for the measurement of galvanomagnetic effects in high resistance semiconductors. *Rev. Sci. Instr.* 32, 842 (1961).

- F 4 FISCHER G., BREBNER J.L., Electrical resistivity and Halleffect of single crystals of GaTe and GaSe. J. Phys. Chem. Solids 23, 1363 (1962).
- F 5 FISCHER G., Speculation on the Band Structure of the Layer Compounds GaS and GaSe. H.P.A. 36, 317 (1963).
- G 1 GASANOVA N.A., AKHUNDOV G.A., NIZAMETDINOVA R.A., Optical reflection and absorption of $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ single crystals. Phys. stat. sol. 17, K 131 (1966).
- H 1 HEIJLIGERS H.J.M., Stageverslag Sectie Vaste Stoffysica. Het maken van GaS éénkristallen met behulp van het chemisch transport proces.
- H 2 HEIJLIGERS H.J.M., Afstudeerverslag (nog niet verschenen).
- H 3 HOOGENSTRAATEN W. (thesis), Electron traps in Zinc-Sulphide Phosphors. Philips Res. Repts, 13, 515 (1958).
- I 1 ISMAILOV F.I., AKHUNDOV G.A., VERNICH O.R., Investigation of electrical conductivity and Halleffect in GaSe Single Crystals. Phys. Stat. Sol. 17, K237 (1966).
- I 2 ISMAILOV F.I., GUSEINOVA E.S., AKHUNDOV G.A., Optical absorption edge of GaS and GaSe single crystals. Sovj. Phys. Solid State 5, 2656 (1963).
- K 1 KAMIMURA H. and NAKAO K., Bandstructure of the semiconducting Layer compounds. Proc. Int. Conf. Semiconductor Phys. Kyoto (1966); J. Phys. Soc. Japan 21, Supplement, 27 (1966).
- K 2 KLASSENS H.A., The intensity dependence of photoconduction and luminescence of photoconductors in the stationary state. J. Phys. Chem. Solids 7, 175 (1958).
- K 3 KLASSENS H.A., The temperature dependence of the fluorescence of photoconductors. J. Phys. Chem. Solids 9, 185 (1959).
- L 1 LIETH R.M.A., HEIJLIGERS H.J.M., V.D. HEIJDEN C.W.M., The P-T-X Phase Diagram of the System Ga-S. J. Electrochem. Soc. 113, 798 (1966).
- M 1 MEHL W., LOHMANN F., BREBNER J.L., MOOSER E., Dark injection of holes into crystals of orthorhombic sulfur and of gallium sulfide. Phys. Letters 23, 34 (1966).
- M 2 MEKHTIEV R.F., PARITSKII L.G., Kinetics of photoconductivity in GaSe. Sovj. Phys. Solid State 4, 896 (1962).

- P 1 VAN DER PAUW L.J., A method of measuring specific resistivity and Halleffect of discs of arbitrary shape. Philips Res. Repts. 13, 1 (1958).
- P 2 PREDEL B., ROTHACKER D., Thermodynamische Untersuchungen an flüssigen und festen Quecksilber-Indium-Legierungen. Acta Met. 15, 135 (1967).
- S 1 SLIEPENBEEK T.B.A.M., Thermokrachtmetingen aan gallium-sulfide. Stageverslag sectie Vaste Stoffysica.
- S 2 SCHÄFER H., JACOB H., ETZEL K., Z. Anorg. Allg. Chemie 286, 42 (1956).