

Elektrische Leitfähigkeit und Halleffekt von Ge-Si-Legierungen

Autor(en): **Busch, G. / Vogt, O.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **33 (1960)**

Heft V

PDF erstellt am: **19.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113083>

Nutzungsbedingungen

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

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

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

Haftungsausschluss

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

Elektrische Leitfähigkeit und Halleffekt von Ge-Si-Legierungen

von G. Busch und O. Vogt

(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich)

Summary. The preparation of Ge-Si single-crystalline or coarsely polycrystalline alloys is extensively described. The composition of the samples is determined by measurements of densities and lattice constants. We have measured Hall-constants and electrical conductivities as functions of temperature between 20 and 900°C. Mobilities for electrons and holes and intrinsic carrier concentrations are calculated as functions of the alloy composition.

I. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften von Halbleitern entstand der Plan, an Ge-Si-Kristallen Messungen der magnetischen Suszeptibilität vorzunehmen. Um solche Messungen im Eigenleitungsgebiet auswerten zu können, ist die Kenntnis der Inversionsdichte n_i notwendig, wie dies BUSCH und MOOSER¹⁾ und BUSCH²⁾ gezeigt haben. Unsere Messungen dienen deshalb hauptsächlich dazu, die Inversionsdichte direkt zu bestimmen.

Das System Ge-Si ist schon recht vielseitig untersucht worden, insbesondere von STÖHR und KLEMM³⁾ das Zustandsdiagramm, von JOHNSON und CHRISTIAN⁴⁾ die Gitterkonstanten, von BRAUNSTEIN, MOORE und HERMAN⁵⁾ und JOHNSON und CHRISTIAN⁶⁾ die optische Absorption, von JOFFE⁷⁾ die Wärmeleitfähigkeit, von LEVITAS⁸⁾ und GLICKSMAN⁹⁾ die elektrische Leitfähigkeit und der Halleffekt, von DRESSELHAUS, KIP und KITTEL¹⁰⁾ die Zyklotronresonanz, von GLICKSMAN¹¹⁾ die magnetische Widerstandsänderung. Dazu existieren auch noch theoretische Arbeiten von HERMAN¹³⁾ und PARMENTER¹⁴⁾ über die Energiebänderstruktur.

Dennoch wäre es unzweckmässig, auf Grund dieser Daten die Inversionsdichte n_i aus der Formel

$$n_i = 2 \left(\frac{2 \pi k T}{\hbar^2} \right)^{3/2} (m_n \cdot m_p)^{3/4} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

zu bestimmen, da die Breite der verbotenen Zone als Funktion der Temperatur im Bereiche von 1000°K nicht exakt bekannt ist. Ebenso wenig kennen wir die effektiven Massen. Zudem ist die Formel nur für ein

Zweibandmodell gültig, gerade aber für Ge-Si-Mischkristalle müsste man eher mit einem Dreibandmodell rechnen.

Ein weiterer bedeutender Fehler würde auch davon herrühren, dass man die Zusammensetzung der Proben nicht beliebig genau bestimmen kann, die Breite der verbotenen Zone z. B. jedoch kritisch von ihr abhängt. Alle diese Schwierigkeiten haben wir umgangen, indem wir an jeder einzelnen Probe neben der Suszeptibilität auch Halleffekt und elektrische Leitfähigkeit gemessen und aus den zwei letzteren die Inversionsdichte direkt bestimmt haben.

II. Die Proben

a) Herstellung

1. *Ge, Si, Ausgangsmaterialien.* Die Rohmaterialien waren *n*-Typ Ge in Barren mit einem minimalen spezifischen Widerstand von $50 \Omega \text{ cm}$ und *p*-Typ Si in Brocken mit spezifischen Widerständen von $20\text{--}100 \Omega \text{ cm}$. Si- und Ge-Einkristalle wurden in einem Standardofen nach der Czochralski-Methode gezogen. Das Vakuum war besser als $5 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}$. Die becherförmigen Tiegel bestanden aus Quarz, eng umgeben von einem Graphitzylinder. Der Zylinder wurde durch eine Hochfrequenzspule geheizt. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Pyrometer, welches durch einen Lichtleiter aus Quarz mit dem Tiegelboden verbunden war.

2. *Proben von 0–50 At % Si.* Solche Proben wurden nach dem «zone levelling»-Verfahren (von PFANN¹⁵) ausführlich beschrieben) hergestellt. Geheizt wurde durch direkte Ankoppelung an eine Hochfrequenzspule (500 kHz), wobei die relativ niedrige Frequenz ein Vorwärmen der Probe mit Hilfe eines Graphitringes, welcher der Spule genähert wurde, notwendig machte. Die Schiffchen mit den Proben befanden sich in einem Quarzrohr von 25 mm Durchmesser, durch welches Schutzgas (gereinigtes Argon oder Wasserstoff) strömte. Die Schiffchen selbst bestanden aus relativ dickwandigem Quarzglas und waren auf der Innenseite mit Carborund Nr. 600 fein sandgestrahlt. Sie wurden in Flußsäure kurz gereinigt und dann über einer Kerze bekohlt (dieser weiche und lockere Niederschlag hat sich besser bewährt als eine pyrolytisch abgeschiedene Kohleschicht). Bekohlte Schiffchen sind brauchbar für Konzentrationen von 0–5 At % Si. Für höhere Si-Konzentrationen wurden die Schiffchen mit Siliziumcarbid, Zirkonoxyd oder Berylliumoxyd überzogen. Der SiC-Überzug entstand, indem man auf pyrolytisch bekohlte Schiffchen feinstes Si-Pulver aufspritzte und bei Weissglut zur Reaktion brachte. ZrO_2 und BeO wurden in der Kugelmühle zu feinem Pulver gemahlen, in Collodium suspendiert und direkt aufgespritzt. Das Collodium wurde nach-

her in einem Ofen bei 1000°C verbrannt. Schiffchen mit ZrO_2 resp. mit BeO -Belag werden zwar noch weniger benetzt als SiC -Schiffchen, aber leider waren die zur Verfügung stehenden Oxydpulver nicht rein genug, um Proben mit spezifischen Widerständen grösser als $1\ \Omega\ \text{cm}$ herzustellen. Wir haben deshalb hauptsächlich Schiffchen mit SiC -Belag verwendet. Um Einkristalle zu erhalten, wurde die Probe an einen Keim angeschmolzen, dessen Zusammensetzung nicht mehr als 1% von derjenigen der gewünschten Probe differiert. Praktisch heisst das, dass man, bei Ge beginnend, in 1%-Schritten zu Si-reicheren Proben überging.

Figur 1 stellt schematisch das zone-levelling-Verfahren dar, unter Benutzung des Zustandsdiagrammes des Systems Si-Ge, letzteres aus der Arbeit von STÖHR und KLEMM³⁾ entnommen.

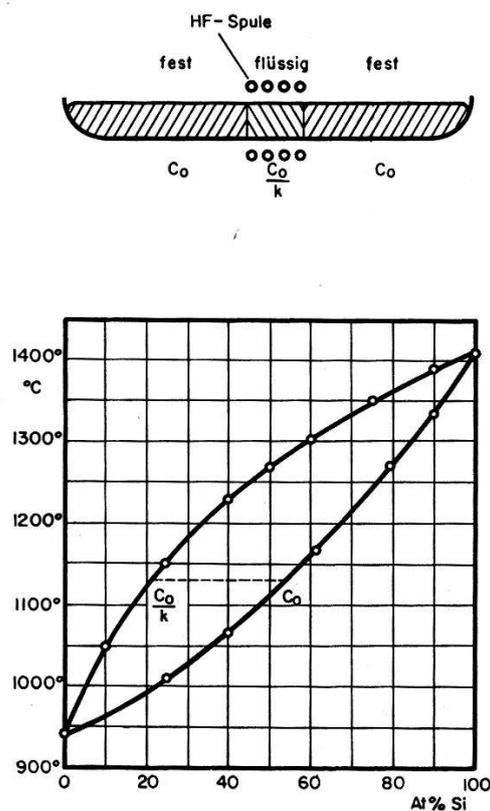


Fig. 1

Zustandsdiagramm und zone-levelling-Verfahren

Falls C_0 die gewünschte Konzentration ist, muss die flüssige Zone die Konzentration C_0/k ($k =$ Verteilungskoeffizient) aufweisen, was man schon bei der Einwage und Befrachtung des Schiffchens einigermassen zu erreichen sucht und was sich nach etwa 10 Zonendurchgängen automatisch einstellt. Die Zone darf nur langsam (2–3 mm pro Stunde) wandern, um eine genügende Durchmischung der Schmelze zu ermöglichen.

Bis zu Konzentrationen von ca. 10 At% Si entstanden Einkristalle oder wenigstens Zwillingskristalle. Die gesamte eingewogene Substanzmenge

verteilt sich im Schiffchen auf ca. 15 cm Länge. Aus ihr wurde im Mittelstück die Probe von 4 cm Länge herausgeschnitten.

3. *Proben von 50–100 At% Si.* Für Proben von mehr als 50 At% Si existieren keine befriedigenden Tiegelmaterialien mehr. Wir haben deshalb eine neue tiegelfreie Methode, das Anblasverfahren, entwickelt. Im Prinzip ist es eine Variation des Verneuil-Prozesses: Pulver, in der gewünschten Konzentration Ge-Si gemischt, wird in eine senkrecht hängende flüssige Kuppe des entstehenden Kristalles eingeblasen, dort aufgeschmolzen und kristallisiert, indem man den Kristall unter Drehung um die eigene Achse langsam aus der Heizzone herauszieht.

Um eine gute Homogenität der entstehenden Kristalle zu erreichen, bläst man, analog dem zone-levelling-Verfahren, in den Si-reichen Kristall zunächst reines Ge, denn die flüssige Zone muss ja immer etwa 3 mal mehr Ge enthalten als der erstarrende Kristall (Siehe Zustandsdiagramm Fig. 1).

Figur 2 zeigt halbschematisch unsere Apparatur. Das untere Ende des Keimes wird in einer Hochfrequenzspule flüssig gehalten. Das Pulver-

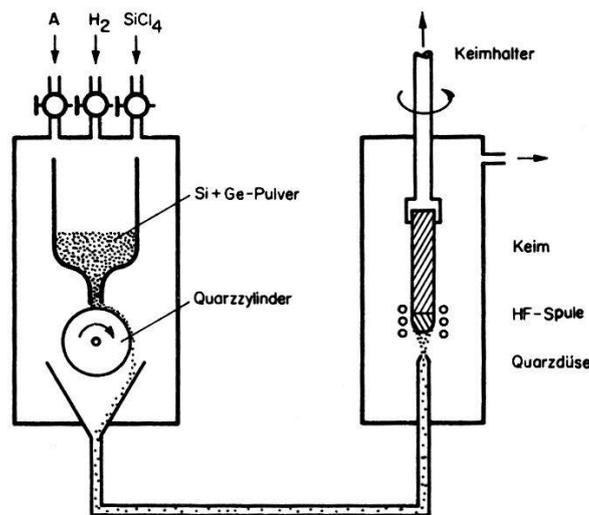


Fig. 2
Anblasapparatur

gemisch wird durch eine Quarzdüse von 1,5 mm Durchmesser gegen den flüssigen Tropfen geblasen. Wichtig ist dabei, das Zuführungsrohr lang (150 mm) zu gestalten, um einen laminaren Gasfluss zu erreichen. Spule und Keim sind in einem grossen Pyrexzylinder eingeschlossen. Alle Durchführungen bestehen aus Teflon. Der Keim ist am oberen Ende negativ konisch geschliffen. Der Konus sitzt in einem Gegenkonus aus Quarz. Dadurch ist der Keim isoliert eingespannt. Es ist wichtig, den Kristall isoliert zu halten, um Durchschläge von der Hochfrequenzspule gegen Erde zu verhindern. Als Trägergas wird ein Gemisch von Argon

und ca. 10% Wasserstoff verwendet bei einer Durchflussmenge von 1 l pro Minute. Wasserstoff wird beigemischt, um elektrische Durchschläge zu verhüten (quenching). Es ist nicht möglich, mit reinem Wasserstoff allein Kristalle nach diesem Verfahren herzustellen, da die Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffes zu gross ist. Beide Gase werden sorgfältig gereinigt. In einigen Fällen trat trotzdem, wahrscheinlich infolge Absorption von Sauerstoff und Wasser an der Pulveroberfläche, auf der flüssigen Kuppe eine schwimmende Oxydhaut auf, welche die Aufnahme weiteren Pulvers verhinderte. Wir haben diese Schwierigkeit umgangen, indem wir dem Gasstrom ganz wenig SiCl_4 -Dampf beimischten. Die entstehenden Chloride sind viel leichter flüchtig als die Oxyde. Auf diese Weise haben wir erreichen können, dass mehr als 95% des angeblasenen Pulvers auch tatsächlich eingeschmolzen wurden. Das Pulver selbst befindet sich in einem Quarzglaszylinder mit einem engen (ca. 3 mm) unten offenen Stutzen. Durch einen Vibrator am Zylinder wird der ständige Pulvernachschub gesichert. In einem Abstand von ca. $\frac{1}{2}$ mm vom Ausgang des Stutzens entfernt versperrt eine Walze aus Quarzglas dem Pulver den Weg. Dieses füllt zwar den Zwischenraum zwischen Stutzen und Quarzwalze, rutscht aber nicht hinaus. Erst eine langsame Drehbewegung der Walze schleppt in kontrollierbarer Weise Pulver mit, welches in einen Trichter fällt und dort vom Gasstrom mitgerissen wird. Alle Bestandteile der Apparatur, die mit dem Pulver in Berührung kommen, sind aus Quarzglas gearbeitet, um jegliche Verunreinigung, insbesondere mit Bor, zu verhindern.

Das Pulver selbst wird in einem oberflächen-gehärteten Stahlmörser (Härte 64) durch Zertrümmern der Ausgangssubstanzen hergestellt. Wir waren natürlich im Hinblick auf Verunreinigungen gegenüber dieser Methode zuerst sehr skeptisch eingestellt. Zur Kontrolle wurde ein 60Ω cm Si-Einkristall im Mörser zu Pulver verarbeitet, welches dann gegen einen Si-Keim angeblasen wurde. Durch einmaliges Durchschmelzen nach dem «floating-zone»-Verfahren wurde der entstandene Stab zu einem Einkristall gemacht. Sein mittlerer spezifischer Widerstand war 50Ω cm, also war überhaupt keine elektrisch wirksame Verunreinigung dazu gekommen. Magnetische Messungen am Pulver zeigten, dass auch keine Spuren einer ferromagnetischen Komponente vorhanden waren.

Wir haben versucht, Si-Pulver in einer Kugelmühle aus reinem Aluminiumoxyd nass oder trocken zu mahlen, doch entsteht dabei immer ein Abrieb von Aluminiumoxyd, der im Polarisationsmikroskop sofort sichtbar wird, da Aluminiumoxyd im Unterschied zu Si doppelbrechend ist. Durch Auszählen der Pulverkörner sieht man, dass das Endprodukt bis zu 0,1% Aluminiumoxyd enthält und damit unbrauchbar wird. Für den Anblasprozess sind nur Körner mit einem Durchmesser von 0,01–0,15 mm

zu gebrauchen, welche mit Stoffsieben ausgesiebt werden. Feinere Körner (Flugstaub) dringen nicht in die Schmelze ein, gröbere Körner werden nicht vollständig aufgeschmolzen. Nach dem Aussieben wird das Pulver während 3 Stunden bei 800°C ausgeheizt, um jegliche Wasserreste zu entfernen. In einem Quarzgefäß werden Ge- und Si-Pulver in der gewünschten Zusammensetzung während einer halben Stunde gründlich vermischt.

Von grösstem Interesse ist für uns die Homogenität der entstehenden Kristalle. Sie kann überprüft werden durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der elektrischen Leitfähigkeit. Wir haben Stäbe erhalten, deren spezifischer elektrischer Widerstand auf der ganzen Länge nur um 10% variierte. Eine dritte Möglichkeit der Homogenitätskontrolle ist die Bestimmung der Gitterkonstanten nach DEBYE-SCHERRER an verschiedenen Punkten des Stabes. Wir haben Abweichungen von höchstens $\frac{1}{2}$ At % Si vom Sollwert festgestellt. Um eine so weitgehende Homogenität zu erreichen, muss der entstehende Stab mit 30 Umdrehungen pro Minute rotieren, damit sicher Rotationssymmetrie eintritt. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle war in unserem Fall 2–3 cm pro Stunde. Damit die Stäbe auf der ganzen Länge gleich dick bleiben, muss darauf geachtet werden, dass die Tangente an den flüssigen Tropfen beim Übergang genau senkrecht ist. Nur wenn dies erreicht werden kann, stellen sich automatisch in der festen und flüssigen Zone analog dem «zonelevelling»-Verfahren die richtigen Konzentrationsverhältnisse ein. Man kann zeigen, dass dies bei gleichbleibendem Querschnitt exponentiell schnell geschieht, mit dem Exponenten M/kG , M = total angeblasene Pulvermenge, G = Gewicht des Tropfens, k = Verteilungskoeffizient. Das Problem, homogene Kristalle zu züchten, ist damit darauf zurückgeführt, Zuggeschwindigkeit, Pulvernachschub, Durchströmmenge der Gase und Generatorleistung so aufeinander abzustimmen, dass der Querschnitt des entstehenden Stabes möglichst immer gleich gross bleibt. Dies wird wesentlich durch die Tatsache erleichtert, dass die Parameter nicht unabhängig voneinander sind. Die Zuggeschwindigkeit kann nicht grösser gewählt werden als 3 cm pro h; das Pulver wird sonst nicht einwandfrei eingeschmolzen. Wir halten sie deshalb prinzipiell konstant. Dadurch ist unmittelbar auch der nötige Pulvernachschub bestimmt. Diese zwei Grössen sind leicht aufeinander abzustimmen, da sie in weiten Grenzen nicht von der Generatorleistung abhängen. Auch die Gasdurchflussmenge und die Zusammensetzung des Gases werden unter ständiger Kontrolle (Durchflussmeter) konstant gehalten. Somit bleibt nur noch übrig, die Generatorleistung (die dann allein die stabile Dicke des Stabes bestimmt) konstant zu halten. Da die Ankoppelung sehr schlecht ist, kann man in guter Näherung einfach den Blindstrom der Spule konstant halten. Wir

haben deshalb an die Hochfrequenzzuführung einen Hochfrequenztransformator gelegt, dessen Sekundärstrom in einem Thermokreuz Th 5 gleichgerichtet wird. Die entstehende Thermospannung wird mit Kompensator und Galvanometer gemessen. Der eigentliche Regler wird von diesem Galvanometer gesteuert. Abbildung 3 zeigt halbschematisch die Regelvorrichtung.

Die Lichtmarke des Galvanometers fällt gleichzeitig auf zwei differenziell geschaltete Fotozellen. Abweichungen vom Sollwert werden in einer

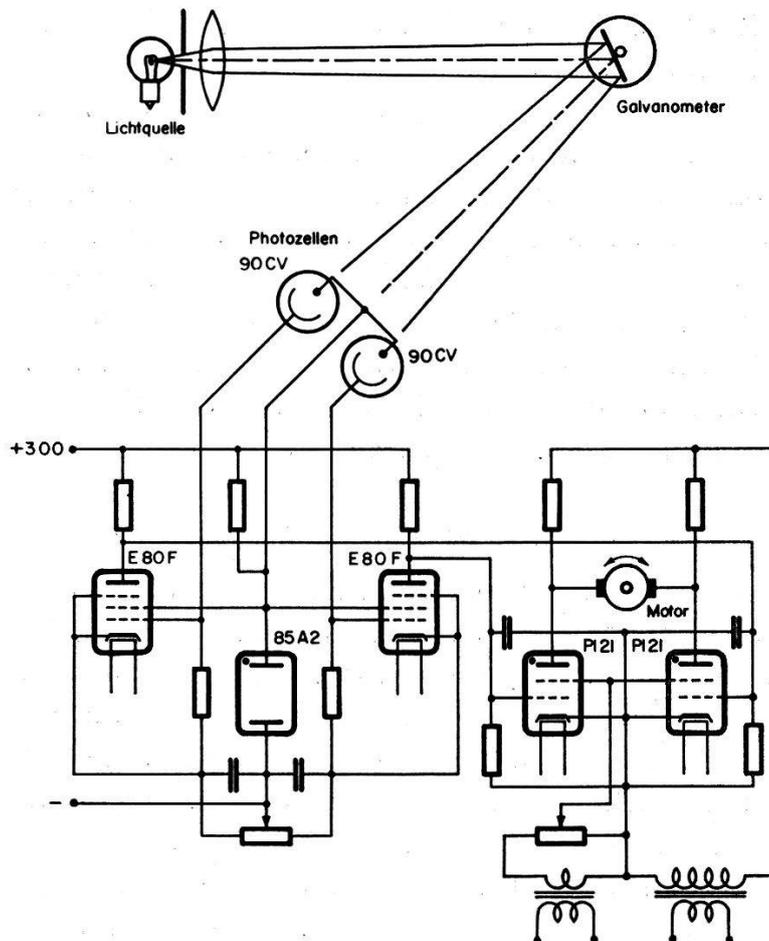


Fig 3
Regler

zweistufigen Brückenschaltung verstärkt und steuern einen Servomotor, der seinerseits die Ankoppelung des Generators durch Bewegen einer Tauchspule mechanisch nachregelt. Diese einfache Art der Regelung hat sehr zufriedenstellend funktioniert.

Wir haben Stäbe von ca. 15 cm Länge hergestellt und aus ihnen wiederum das Mittelstück von 4 cm Länge als Probe herausgeschnitten. Die Stäbe waren zwar nicht einkristallin, aber doch sehr grobkristallin (100 bis 500 Kristallite pro cm^3). Kristalle mit weniger als 50 At% Si liessen

sich mit unserer Apparatur nicht mehr herstellen, da der flüssige Tropfen zu reich war an schwerem Ge und deshalb abbriss.

4. *Proben von 80–100 At% Si.* Solche Proben wurden angeblasen wie soeben beschrieben, dann aber zusätzlich noch im Vakuum einem «float-ing-zone-levelling»-Prozess unterworfen. Unsere Appartur gleicht den üblichen Vorrichtungen, nur befindet sich unsere gekühlte Hochfrequenzspule ebenfalls im Hochvakuumsystem (Vakuum 10^{-5} mm Hg). Wir hoffen, dadurch Verunreinigungen der Probe, wie sie durch das sonst übliche heiße Quarzrohr zwischen Spule und Kristall entstehen könnten, zu vermeiden. Die Zone wandert mit einer Geschwindigkeit von 1 mm pro Minute auf- und abwärts. Sowohl der aufschmelzende als auch der erstarrende Teil des Stabes werden gegenläufig gedreht (30 Umdrehungen pro Minute). Da die Frequenz von 500 kHz relativ niedrig ist, stellt sich die Zone nicht von selbst stabil ein; vielmehr muss die Generatorleistung mit der oben beschriebenen Regeleinrichtung konstant gehalten werden. Wir erhielten auf diese Weise zwar viel gröber kristalline und sogar stückweise einkristalline Proben. Dies geht aber leider auf Kosten der Homogenität, welche nur noch auf $\pm 2\%$ erhalten blieb. Aus der flüssigen Zone, die, wie ein Blick auf das Zustandsdiagramm (Fig. 1) zeigt, stark überhitzt ist, verdampft in unkontrollierbarer Weise Ge.

b) *Bestimmung der Zusammensetzung*

1. *Dichtebestimmung.* Die Proben wurden auf folgende Masse zugeschliffen: Länge 38 mm, Querschnitt quadratisch, Seitenlänge 3,6 mm. Anschliessend wurden sie in CP_4 ¹⁶⁾ leicht geätzt, während mehreren Stunden in KCN-Lösung gelegt und in deionisiertem Wasser gewaschen. Tempern der Proben war nicht notwendig, da sie ja schon während der Herstellung keine brüsken zeitlichen Temperaturänderungen erfuhren. Wir haben denn auch bei keiner Messung thermische Hysterese beobachten können. Die Dichte wurde mittels eines Quarzpyknometers gemessen, welches genau auf die Probengrösse angefertigt wurde. Um relativ komplizierte Korrekturen (reduzierte Wägung, Dichte des Wassers) zu umgehen, wurden vor und nach jeder Meßserie Ge und Si ausgemessen und prozentuale Korrekturen ermittelt. Bei einer Temperatur von 19°C betrug die Korrektur z. B. 3,4‰. Damit wird die Genauigkeit der Dichtebestimmung $\pm 0,3\%$, was für unsere Zwecke vollauf genügt. Aus der Dichte werden nach JOHNSON und CHRISTIAN⁴⁾ die At% Si direkt abgelesen, was um so eher einwandfrei geschehen kann, als ja der Zusammenhang zwischen Dichte und At% Si nahezu linear ist. Die Gitterkonstanten wurden nach DEBYE-SCHERRER in einer 114-mm-Kamera bestimmt. Dabei wurde dem zu untersuchenden Pulver 20% reines Si- resp. reines Ge-Pulver zugemischt, und ausgewertet wurden für verschiedene Linien Cu K_α die

Differenzen zwischen unbekannter und Standardlinie. Dank dieses Verfahrens werden Fehler durch Verzerrung des Filmes weitgehend kompensiert. Die Linien einiger Kristalle zeigten eine ungewohnte Intensitätsverteilung. Eine Analyse ergibt aber, dass es sich um die Überlagerung zweier Gauss-Verteilungen handelt (die Reflexe von $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$).

Gauss-Kurven weisen darauf hin, dass die Kristalle nicht vollständig homogen sind. Aus der Gaussverteilung errechnet man, dass die maximale Schwankung $1/4$ At% beträgt. Aus der Gitterkonstante bestimmt sich wiederum nach JOHNSON und CHRISTIAN⁴⁾ die Si-Konzentration der Proben.

Die endgültige Zusammensetzung unserer Kristalle bestimmte sich als Mittel der beiden jeweils erhaltenen Werte (Dichte und Gitterkonstante). Fig. 4 zeigt den Zusammenhang zwischen Dichte und Gitterkonstante.

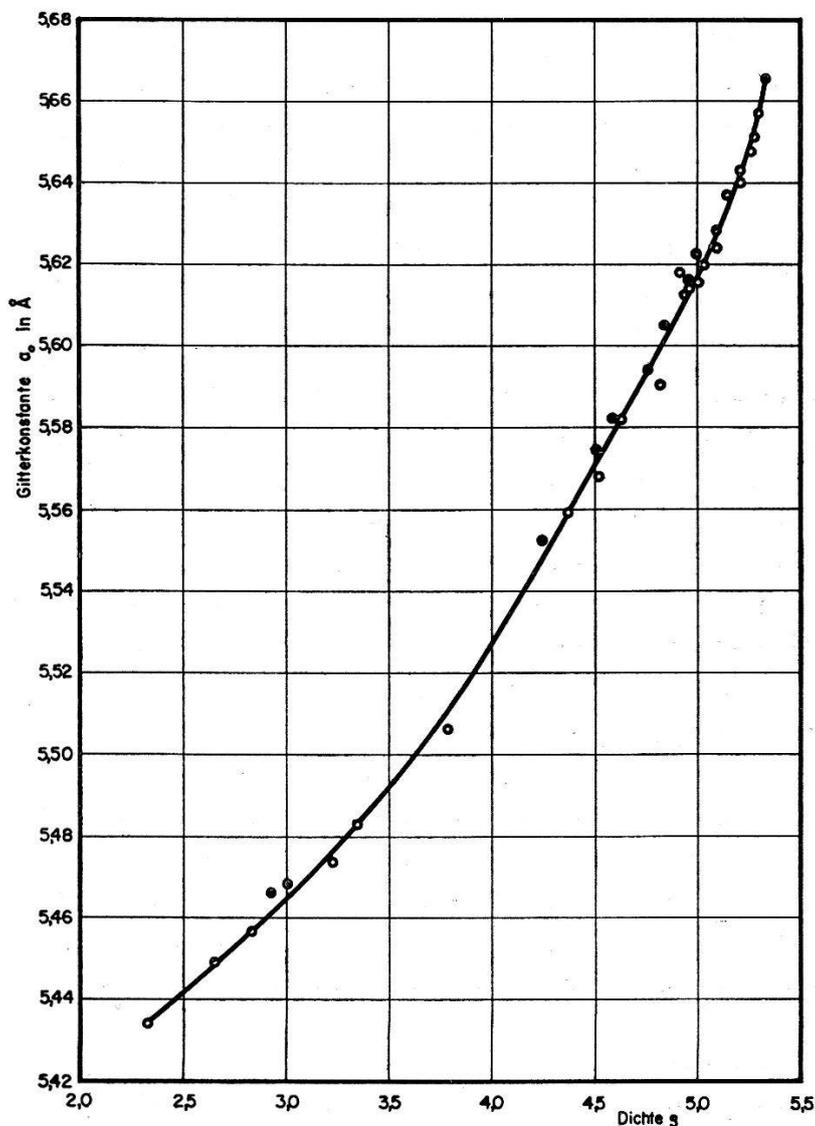


Fig. 4
Gitterkonstante a_0 als Funktion der Dichte

Abweichungen von der Sollkurve sind dabei als Inhomogenität der Probe und nicht als Messfehler zu interpretieren, denn unsere Messgenauigkeit ist besser als die Streuung der Punkte in Figur 4.

2. *Charakterisierung der Proben.* In der nachfolgenden Tabelle sind von den 34 Proben, die wir ausgemessen haben, die wichtigsten Daten zusam-

At % Si	Kristal- lite 0,1 cm ³	Typ	$N_A - N_D$ $\times 10^{15}/\text{cm}^3$	Gitter- konst. in Å	Dichte
0	1	<i>n</i>	0,8	5,6570	5,326
1,0	1	<i>p</i>	1,2	5,6568	5,296
2,0	2	<i>p</i>	0,25	5,6510	5,286
3,1	60	<i>p</i>	0,5	5,6475	5,258
5,1	1	<i>p</i>	1,3	5,6430	5,203
5,5	80	<i>p</i>	0,3	5,6400	5,212
7,5	1	<i>p</i>	0,4	5,6367	5,146
10,2	90	<i>p</i>	0,5	5,6283	5,094
10,5	1	<i>n</i>	7,5	5,6241	5,097
12,8	2	<i>p</i>	1,8	5,6229	5,065
13,4	1000	<i>p</i>	0,8	5,6155	5,009
13,5	7	<i>p</i>	0,3	5,6197	5,027
14,9	5	<i>p</i>	0,6	5,6153	4,956
15,2	800	<i>p</i>	1,0	5,6179	4,908
15,3	1	<i>p</i>	0,3	5,6147	4,959
16,1	60	<i>p</i>	0,8	5,6146	4,914
16,5	2	<i>p</i>	1,8	5,6125	4,932
19	2	<i>p</i>	1,2	5,6054	4,839
21,7	800	<i>p</i>	2,8	5,5941	4,763
22	60	<i>p</i>	1,3	5,5905	4,723
27,5	2	<i>p</i>	0,7	5,5821	4,629
28,5	4	<i>p</i>	0,2	5,5804	4,582
31	500	<i>p</i>	0,7	5,5749	4,503
32,5	80	<i>p</i>	1,1	5,5679	4,520
36	2000	<i>p</i>	0,5	5,5595	4,388
41	300	<i>p</i>	3,1	5,5527	4,247
57	120	<i>p</i>	1,6	5,5063	3,791
72	40	<i>p</i>	4,6	5,4829	3,348
75	300	<i>p</i>	7,3	5,4739	3,230
80	400	<i>p</i>	3,1	5,4683	3,020
82	250	<i>n</i>	3,0	5,4660	2,935
86,5	50	<i>n</i>	2,0	5,4567	2,832
91	20	<i>n</i>	2,1	5,4492	2,655
100	1	<i>p</i>	1,0	5,4340	2,329

mengestellt. Die dabei auftretende Zahl der ionisierten Störstellen $N_A - N_D$ wurde aus der Grösse des Halleffektes bei Zimmertemperatur errechnet. Sie ist, wenigstens was die Grössenordnung betrifft, ein gutes Mass für die Zahl der Fremdatome im Kristall. Die Zahl der Kristallite ist deshalb

pro $0,1 \text{ cm}^3$ angegeben, weil Halleffekt und Leitfähigkeit an einem Stück der Probe gemessen wurden, das ungefähr $0,1 \text{ cm}^3$ gross war. In den folgenden Kapiteln wird jede Probe mit der Angabe der At% Si bezeichnet.

III. Elektrische Messungen

Die Messungen elektrischer Leitfähigkeit und des Halleffektes dienen in erster Linie dazu, die Inversionsdichte n_i zu bestimmen. Nur so weit unumgänglich notwendig wird auf das komplexe Problem der Beweglichkeiten eingegangen.

a) Messmethoden

Die Proben wurden in einen Halter aus Quarzglas eingespannt, und Stromzuführungen und Sonden aus Wolfram dienten zur Leitfähigkeits- und, nach der Fünfpunkt-Methode, zur Halleffektmessung.

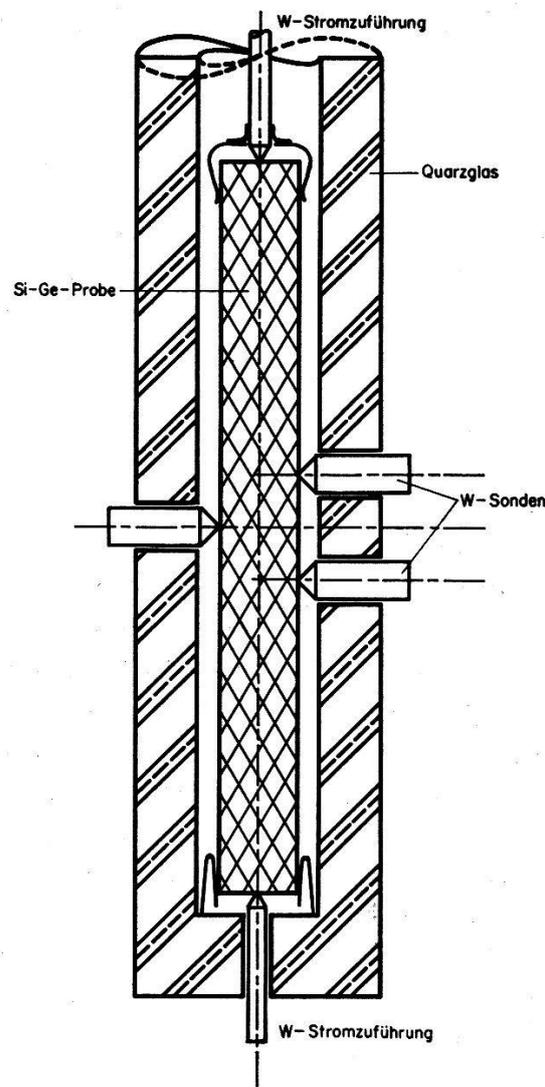


Fig. 5
Probenhalter

Figur 5 zeigt einen Schnitt durch den wichtigsten Teil des Probenhalters. Er ist umgeben von einem evakuierten (10^{-3} mm Hg) Quarz-zylinder, der seinerseits in einem speziellen Röhrenofen geheizt werden kann. Die Sonden wurden durch vorgespannte Wolframdrähte mit einer Kraft von 150 g gegen die Probe gedrückt. Temperaturen wurden mit einem Pt-10%-PtRh Thermoelement gemessen. Der Abstand zwischen den zwei Leitfähigkeitssonden beträgt 4,62 mm.

Die Leitfähigkeiten wurden mit der Wechselstromapparatur von MÜLLER und WIELAND¹⁷⁾ gemessen, der Halleffekt dagegen mit einem Gleichstromkompensator, weil hohe Übergangswiderstände die Wechselstrommessung verfälschten. Das Magnetfeld betrug 1000 Oersted.

b) Theoretische Grundlagen

Wir beschränken uns auf Formeln für Zweibandleitung und Nicht-entartung. Bei allen unseren Proben sind die Elektronenkonzentrationen klein genug, dass bei höheren Temperaturen keine Entartung einsetzt. Für die Eigenleitfähigkeit σ_i gilt

$$\sigma_i = en_i (b_n + b_p) \quad n_i = 2 \left(\frac{2 \pi k T}{h^2} \right)^{3/2} (m_n \cdot m_p)^{3/4} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

e	= Elektronenladung	b_n	= Elektronenbeweglichkeit
b_p	= Löcherbeweglichkeit	m_0	= Ruhemasse des Elektrons
k	= Boltzmannsche Konstante	h	= Planck'sches Wirkungsquantum
$m_{n,p}$	= effektive Massen	ΔE	= Breite der verbotenen Zone
n_i	= Inversionsdichte		

(Vgl. etwa BUSCH und WINKLER¹⁸⁾).

Aus σ_i kann bei Kenntnis der Beweglichkeiten sofort n_i bestimmt werden. Den Koeffizienten α der Formel $b_{n,p} = a_{th} T^{-\alpha}$ (a_{th} = Konstante der thermischen Streuung) nehmen wir für n und p Leiter an mit $\alpha = 3/2$ ($T^{-3/2}$ -Gesetz), (vgl. aber die Ergebnisse von LEVITAS⁸⁾). Unsere Annahme ist demzufolge nicht exakt richtig, doch wäre erstens die Bestimmung von α aus Leitfähigkeits- und Halleffektmessungen problematisch und zweitens deutet der doch recht lineare Verlauf der $\log \sigma_i$ -Kurven auf ein $T^{-3/2}$ -Gesetz hin. Recht komplizierte Formeln müssen wir für den Halleffekt verwenden, da, wie sich herausstellen wird, bei unseren Proben das Beweglichkeitsverhältnis b fast genau 1 wird. Allgemein gilt für den Halleffekt im Zweibandmodell

$$n = \text{Elektronenkonzentration} \quad R = \left(\frac{\overline{\tau^2}}{\overline{\tau}^2} \right) \frac{nb_n^2 - pb_p^2}{e(nb_n + pb_p)^2}$$

$$p = \text{Löcherkonzentration}$$

Der Faktor $\overline{\tau^2}/\overline{\tau}^2$ muss konsequenterweise mit $3\pi/8$ angenommen werden (thermische Streuung). Allerdings stimmt dies nur für kugelförmige

Energieflächen exakt. Für ellipsoidähnliche Energieflächen haben ABELES und MEIBOOM¹⁹⁾ den Streufaktor ausgerechnet. Die notwendige Modifikation ist nicht allzu bedeutend.

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich nach MADELUNG und WEISS²⁰⁾ eine komplizierte Formel für den Halleffekt im Mischleitungsgebiet. Aus ihr errechnet sich die Inversionsdichte zu

$$n_i^2 = \frac{3\pi}{8eR} \left[\frac{3\pi}{8eR} + (N_D - N_A) \right] \left[\frac{b_n - b_p}{b_n + b_p} \right]^2 \times \\ \left[\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{32 b_n b_p R (N_D - N_A) e}{3\pi (b_n - b_p)^2} - \frac{8 b_n b_p e R (N_D - N_A)}{3\pi (b_n - b_p)^2}} \right]$$

+ Vorzeichen für n -Typ, \pm Vorzeichen für p -Typ. Diese Formel geht etwas weiter als diejenige von MADELUNG und WEISS, denn mit dem negativen Zweig der Wurzel erfassen wir auch für Halbleiter vom p -Typ das Mischleitungsgebiet vor dem Erreichen des Maximums von $|R|$. Der positive Zweig der Wurzel beschreibt das Verhalten des Halbleiters bei noch höheren Temperaturen. Die Mehrzahl unserer Proben musste nach dieser Formel ausgewertet werden, denn die übliche Form

$$R = - \frac{3\pi}{8} \frac{1}{en_i} \frac{b-1}{b+1}$$

zeigt für $b \sim 1$ zu grosse Vernachlässigungen. Viel schwerwiegender ist aber, dass für $b \sim 1$ der Faktor entscheidend temperaturabhängig wird, sobald b_n und b_p nicht dem gleichen Temperaturgesetz gehorchen (was sicher der Fall ist). Ohne dessen genaue Kenntnis wird es unmöglich, Halleffektmessungen auszuwerten. Wir haben deshalb, ganz entgegen dem üblichen Vorgehen, n_i nicht aus Halleffektmessungen bestimmt. Lediglich die Zahl der ionisierten Störstellen bei Zimmertemperatur

$$n_s = N_D - N_A = - \frac{3\pi}{8} \frac{1}{e} \frac{1}{R_{\text{const}}}$$

(R_{const} = Wert des Halleffektes bei vollständig ionisierten Störstellen, $R_{\text{const}} \sim R$ bei Zimmertemperatur) und für p -Typ Proben das Beweglichkeitsverhältnis b nach der Formel $(b-1)^2/4b = R_{\text{max}}/R_{\text{const}}$ wurden aus Halleffektmessungen bestimmt (R_{max} = Maximalwert von $|R|$ im Mischleitungsgebiet). Diese Beziehung folgt sofort, wenn man beachtet, dass R_{max} natürlich der Verzweigungspunkt in der Formel für n_i^2 ist.

Die Beweglichkeiten b_n und b_p errechnen sich bei Kenntnis des Leitungstypes und des Beweglichkeitsverhältnisses aus dem Wert $R\sigma$ bei Zimmertemperatur (reine Störleitung). Damit ist es möglich, n_i aus Leitfähigkeitsmessungen zu berechnen, was für $b \sim 1$ viel genauer ist als Berechnungen auf Grund von Halleffektmessungen.

c) Ergebnisse

Leider ist es uns nicht möglich, alle gemessenen Kurven (Leitfähigkeit und Halleffekt) für jede einzelne Probe widerzugeben. Wir müssen uns deshalb auf die Reproduktion einiger typischer Beispiele beschränken. Dafür sind aber die aus ihnen berechneten Grössen (Beweglichkeiten, Breiten der verbotenen Zonen, usw.) für alle 34 Proben als Funktion der Konzentration aufgetragen. Ganz generell fällt bei allen diesen Kurven auf, dass nirgends ein eindeutiger Unterschied zwischen ein-kristallinen und polykristallinen Proben feststellbar ist. Dies ist die wesentliche Voraussetzung dafür, dass unsere Messungen überhaupt physikalisch sinnvoll sind.

Figur 6 zeigt für einige Proben die Abhängigkeit von $\log \sigma$ als Funktion von $1000/T$, wobei im wesentlichen nur das Eigenleitungsgebiet

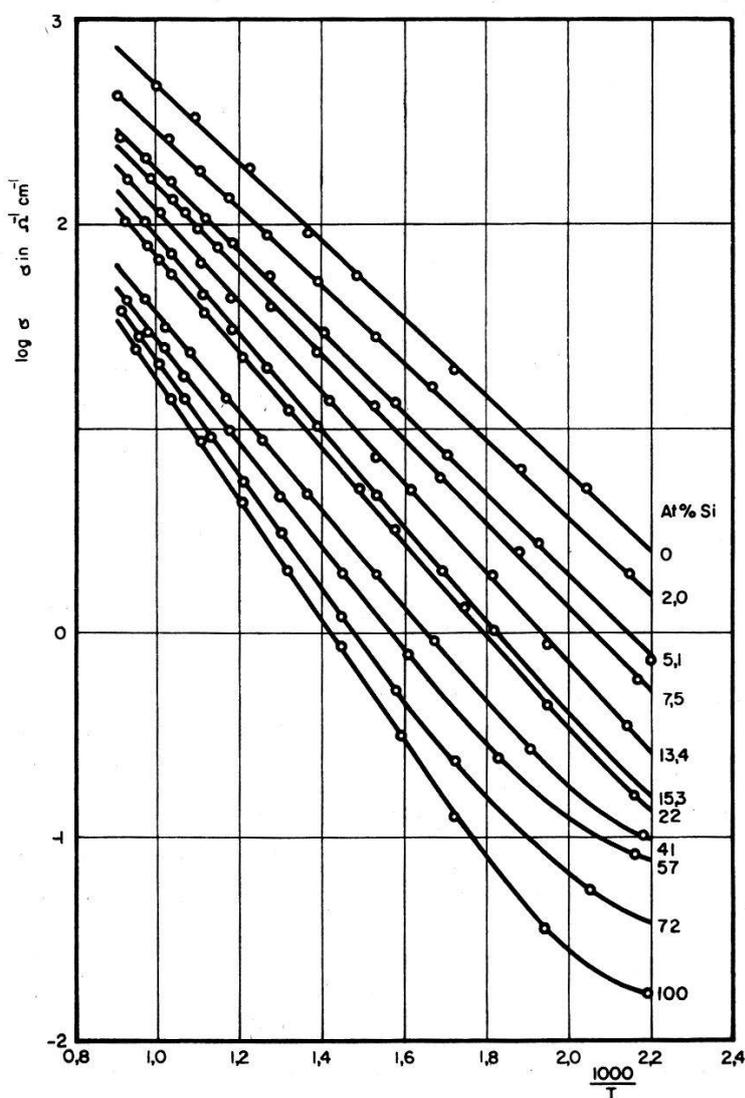


Fig. 6
 $\log \sigma$ als Funktion von $1000/T$

wiedergegeben ist. Auffallend ist der rasche Abfall des Absolutwertes mit zunehmender Si-Konzentration. Wir werden sehen, dass dieser ausschliesslich durch den Abfall der Beweglichkeiten zustande kommt.

Figur 7 zeigt für sämtliche Proben die aus den Steigungen der Leitfähigkeitskurven bestimmten Breiten der verbotenen Zone ΔE . Die Streu-

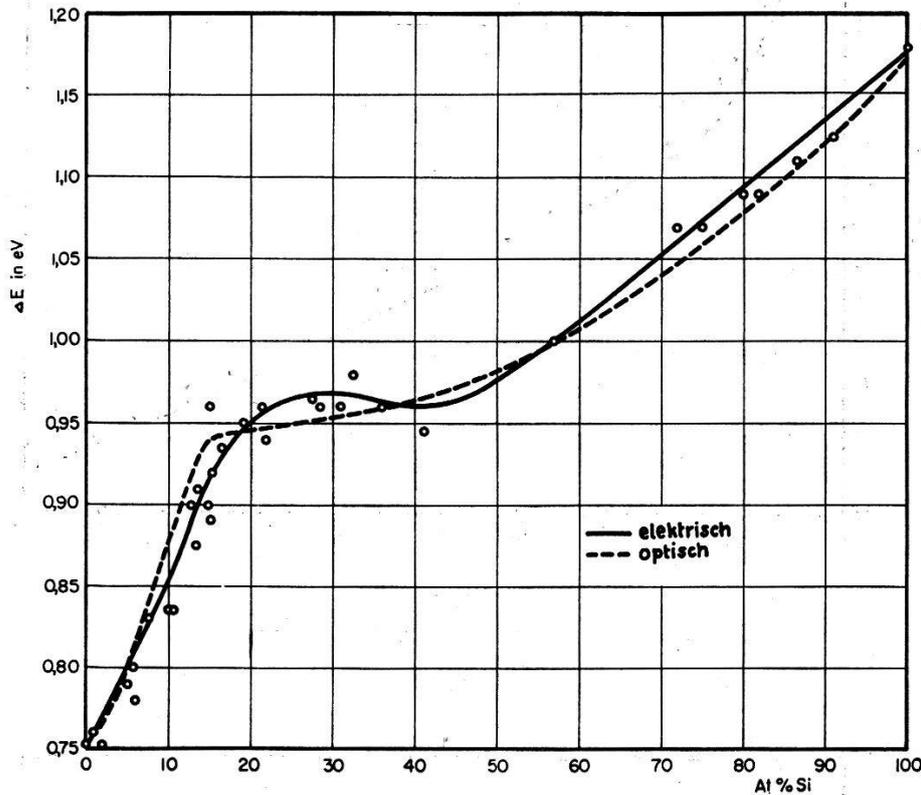


Fig. 7

Breite der verbotenen Zone als Funktion der Konzentration

ung der Werte ist relativ gross und deutlich aus der Kurve ersichtlich. Unsere Kurve unterscheidet sich deutlich von derjenigen nach BRAUNSTEIN, MOORE und HERMAN⁵⁾, welcher optische Absorptionsmessungen zugrunde liegen. Der Unterschied erklärt sich aus der Tatsache, dass zur Bestimmung der Breite ΔE_0 der verbotenen Zone aus Leitfähigkeitsmessungen eine lineare Temperaturabhängigkeit von ΔE vorausgesetzt werden muss. Man misst also ΔE bei Temperaturen von ca. 1000° K und extrapoliert linear bis zum absoluten Nullpunkt. Da die lineare Temperaturabhängigkeit von ΔE nur eine erste Näherung ist, wird eine Bestimmung von ΔE_0 aus Leitfähigkeitsmessungen immer weniger zuverlässig sein als die direkte optische Messung bei tiefen Temperaturen.

Figur 8 zeigt die auf Zimmertemperatur extrapolierten Eigenleitfähigkeiten unserer Proben. Der recht grosse Bereich der σ_i -Werte schrumpft sofort zusammen, wenn man die Leitfähigkeiten bei hohen Temperaturen z. B. 1000° K vergleicht.

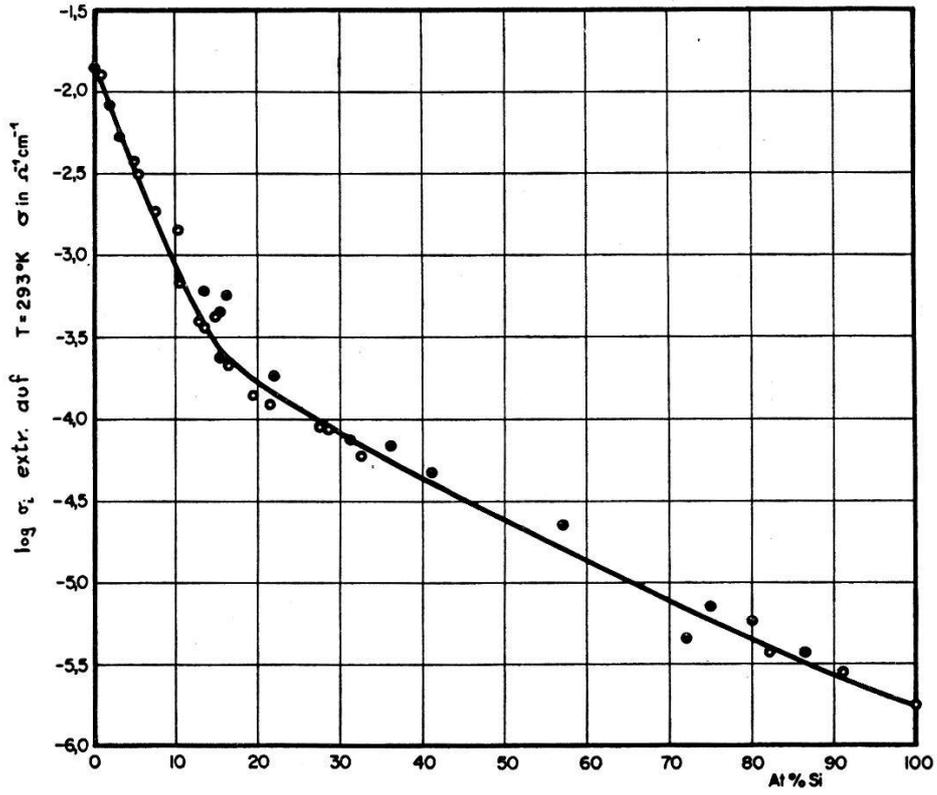


Fig. 8
 $\log \sigma_i$ extrapoliert auf Zimmertemperatur

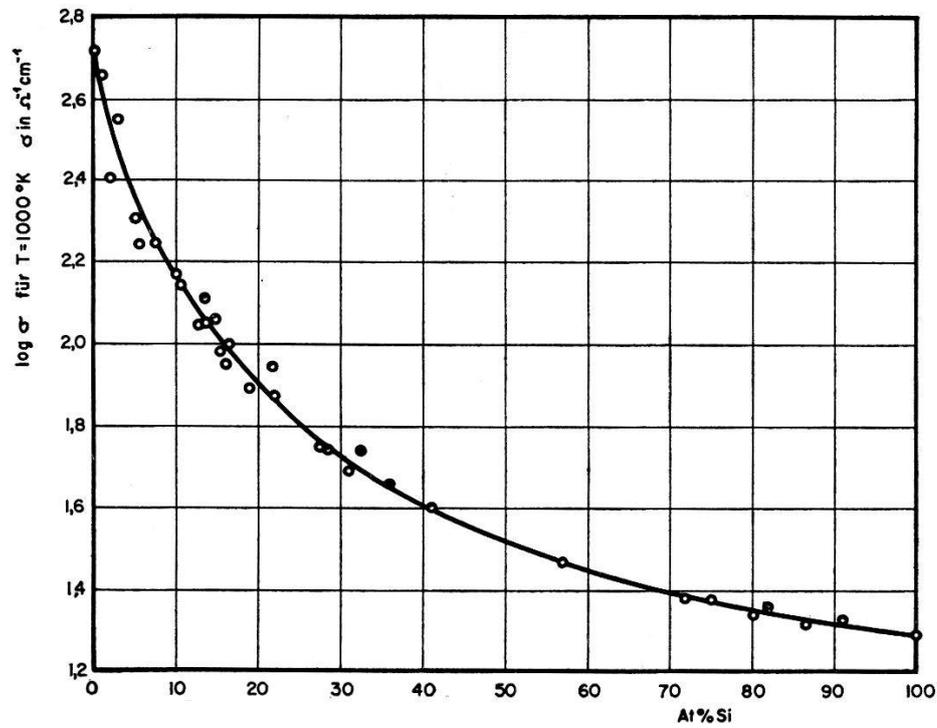


Fig. 9
 $\log \sigma_i$ bei 1000°K

Figur 9 beweist deutlich, dass die grosse Variation der Leitfähigkeitswerte in erster Linie durch die Breiten der verbotenen Zonen bedingt ist und dass bei höheren Temperaturen die Leitfähigkeiten aller Proben sich einander stark annähern. Wir werden die Werte von σ_i bei Zimmertemperatur brauchen zur Berechnung der Elektronenkonzentration n_i . Entsprechend dem relativ grossen Fehler bei der Messung von ΔE_0 ist auch hier die Streuung, wie aus der Kurve zu sehen ist, gross.

Figur 10 zeigt für eine typische Probe den Verlauf des Halleffektes. Überraschend ist die hohe Temperatur, bei welcher, trotz der geringen Zahl der Störstellen ($1,8 \times 10^{15}/\text{cm}^3$), der Halleffekt sein Vorzeichen wechselt. Aus dem Verhältnis $R_{\text{const}}/R_{\text{max}}$ errechnet man $b = 1,0662$ mit

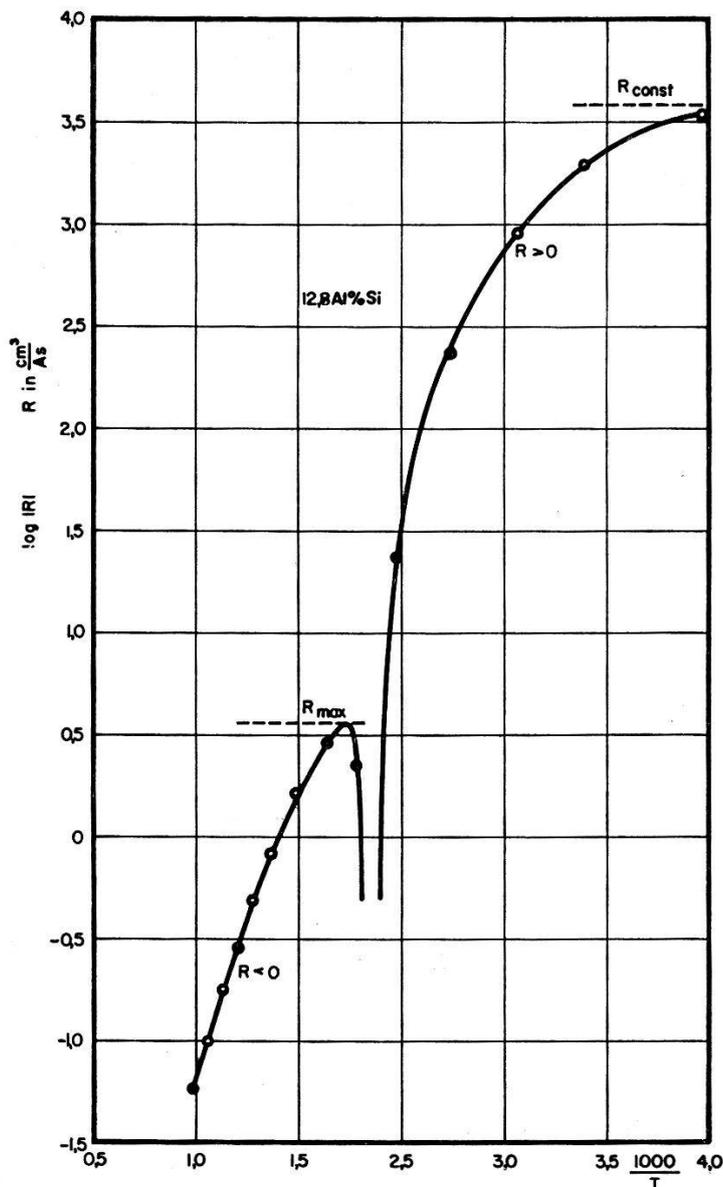


Fig. 10
Halleffekt der Probe 12,8 At % Si

grosser Genauigkeit. Dieser Wert von b ist richtig für jene Temperatur, bei welcher R_{\max} erreicht wird, also etwa 300°C .

Einige Halleffektskurven im Bereich von 30 At% Si zeigen überhaupt keinen Vorzeichenwechsel des positiven Hallkoeffizienten bis zu Temperaturen von 900°C . Dies heisst aber, dass b so nahe bei 1 liegt, dass, etwas vereinfacht gesprochen, der Eigenleitungshallkoeffizient $R_i = -3\pi/8 e \cdot 1/n_i \cdot (b - 1/b + 1)$ den Störleitungshallkoeffizienten $R_s = -3\pi/8 e \cdot 1/n_s$ nicht kompensieren kann. Dies lässt sich exakt zeigen mit Hilfe der schon erwähnten Formel von MADELUNG und WEISS²⁰⁾ für den Halleffekt im Mischleitungsgebiet. Aber auch aus solchen Kurven ist b ohne weiteres genau genug ablesbar, denn auf alle Fälle ist $1 < b < 1,001$, d. h. b_n wird praktisch gleich b_p .

Figur 11 zeigt, nach der exakten Formel für n_i berechnet, das Verhältnis $n_i/T^{3/2}$ logarithmisch gegen $1000/T$ aufgetragen.

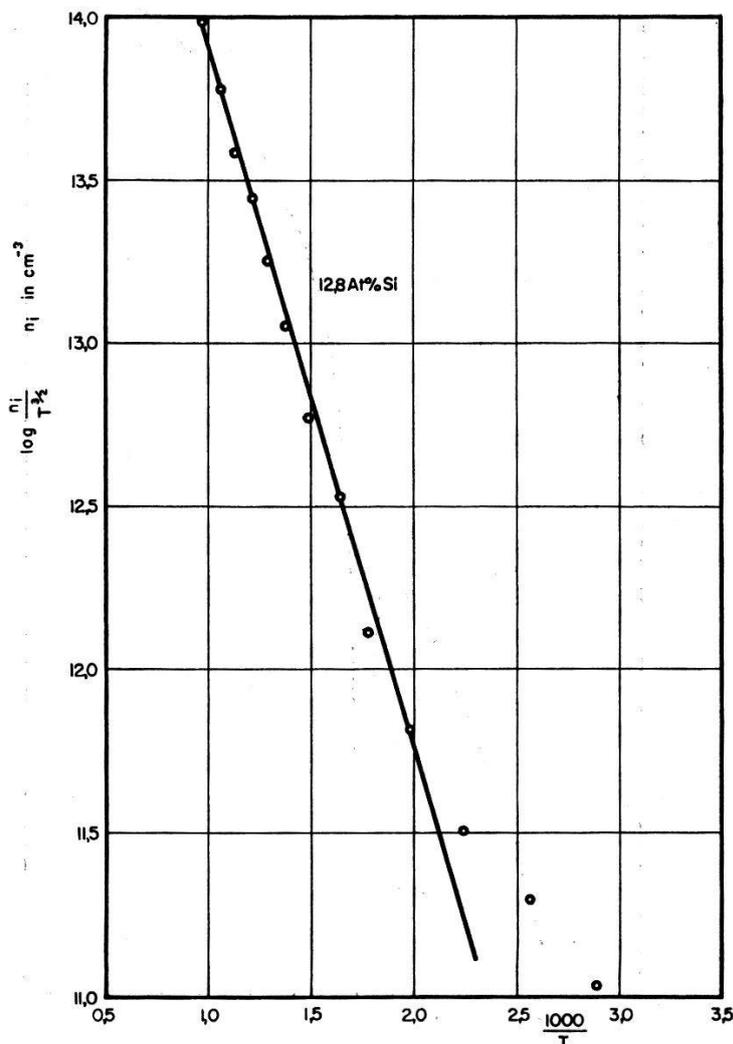


Fig. 11

$\log n_i/T^{3/2}$ als Funktion von $1000/T$ für die Probe 12,8 At% Si

Bei der numerischen Ausrechnung sieht man aber sofort, dass die Werte für den negativen Zweig der Wurzel so stark von den Werten b und n_s abhängen, dass die Fehler (besonders des Faktors $[3\pi/8 e R + n_s]$) zu gross werden, als dass man etwa die Breite der verbotenen Zone aus der Steigung der Geraden errechnen könnte. Der Absolutwert von n_i ist kritisch von $b - 1$ abhängig, eine Grösse, die, wie oben erwähnt, temperaturabhängig sein wird. Deshalb ist für jene p -Typ-Proben, deren Hallkoeffizient das Vorzeichen nicht wechselt, die Bestimmung von n_i auf Grund von Halleffektmessungen mit genügender Genauigkeit überhaupt nicht möglich.

Figur 12 zeigt die aus den Halleffektskurven bestimmten Beweglichkeitsverhältnisse b (für n -Typ-Proben wurde b , wenn auch ungenau, aus den Leitfähigkeitskurven nach HUNTER²¹) bestimmt).

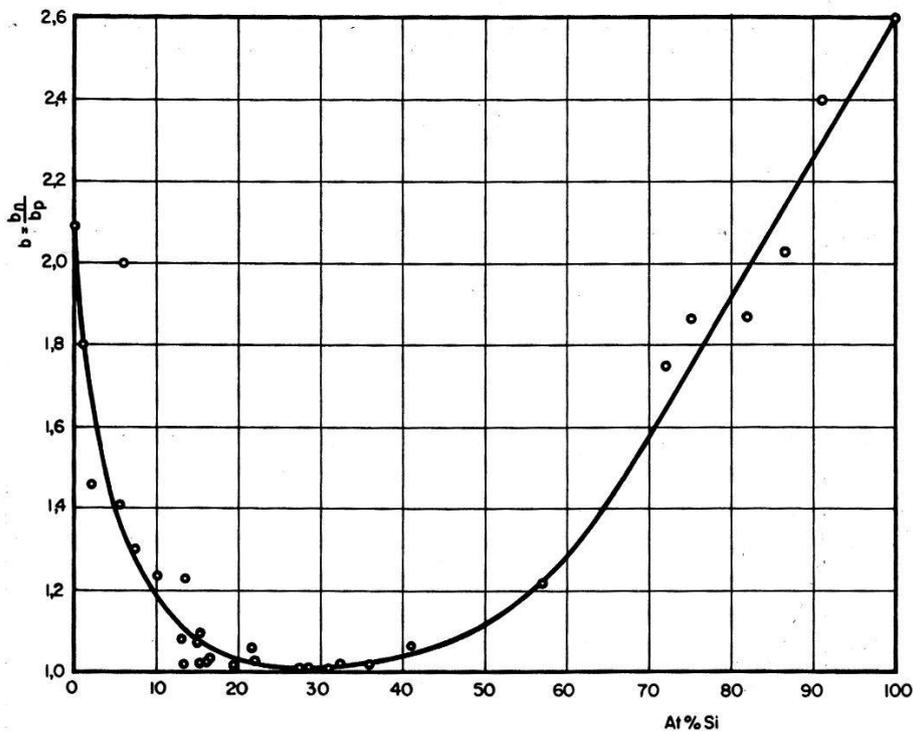


Fig. 12
Beweglichkeitsverhältnisse b für verschiedene Zusammensetzungen

Figuren 13 und 14 zeigen die aus dem Produkt $R\sigma$ bei Zimmertemperatur bestimmten Beweglichkeiten b_n und b_p . Es ist möglich, beide aus zwei Anteilen zusammenzusetzen, einem b_1 das, von Ge ausgehend, durch Zulegieren von wahllos angeordneten Si-Atomen infolge Störung des periodischen Potentials (alloy scattering) rasch abfällt und einem b_2 das, von Si ausgehend, ebenso durch Zulegieren von Ge abklingt. Über die genauen Kurvenformen lassen sich auf Grund unserer Messungen keine eindeutigen Angaben machen.

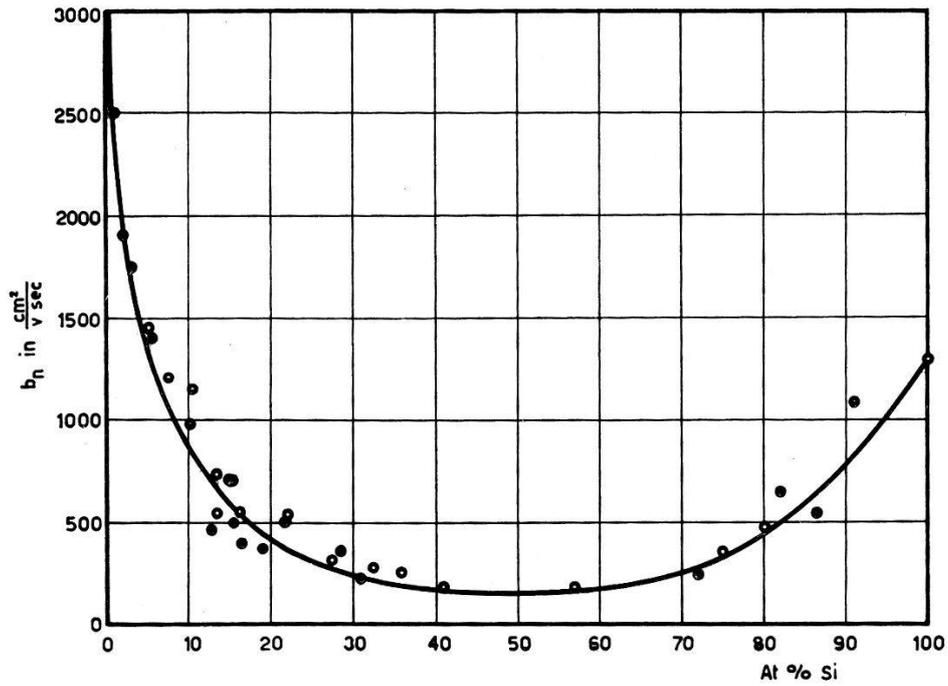


Fig. 13

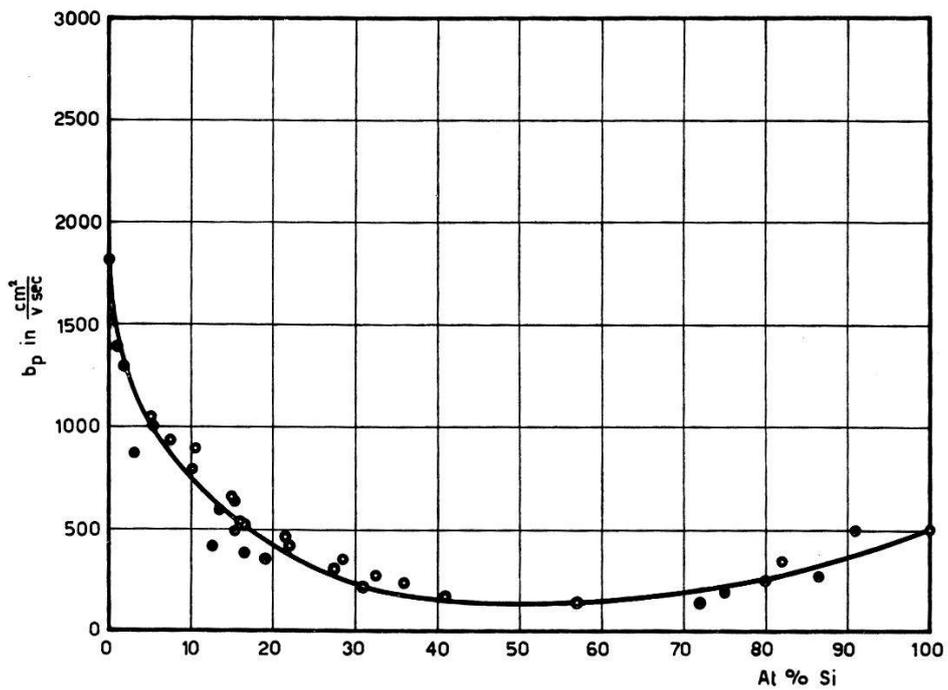
 b_n = Elektronenbeweglichkeit

Fig. 14

 b_p = Löcherbeweglichkeit

Die Beweglichkeiten sind sowohl für Löcher als auch für Elektronen bei ca. 50 At % Si minimal, wie man bei reinem «alloy scattering» auch erwartet. GLICKSMAN¹¹⁾ hat zudem an *n*-Typ-Proben zusätzlich noch Zwischenbandstreuung beobachtet (interband scattering). Unsere Mes-

sungen von b_n sind zu wenig genau, um diesen Effekt eindeutig festzustellen. Falls wir aber den Quotienten $b = b_n/b_p$ betrachten, so muss der Effekt deutlicher in Erscheinung treten. Wir dürfen nämlich annehmen, dass das reine «alloy scattering» für Löcher und Elektronen mit zunehmender Si-Konzentration ähnlich stark zunimmt. Der Quotient b ist deshalb empfindlicher als b_n allein vom «interband scattering» abhängig. In der Tat zeigt die Kurve der b -Werte bei ca. 15 At% Si (bei dieser Konzentration müssen wir nach GLICKSMAN maximales «interband scattering» erwarten) schon den minimalen Wert. Aus unseren Messungen ist also, wenn auch indirekt, ebenfalls ein Einfluss der Zwischenbandstreuung ersichtlich.

Figur 15 zeigt die Inversionsdichte n_i berechnet aus der Formel $n_i = \sigma_i/e (b_n + b_p)$ aufgetragen für $T = 1000^\circ\text{K}$. Überraschend ist, dass bis zu einem Gehalt von 50 At% Si die Inversionsdichte konstant zu bleiben scheint und erst dann monoton auf einen 10mal geringeren Wert abfällt.

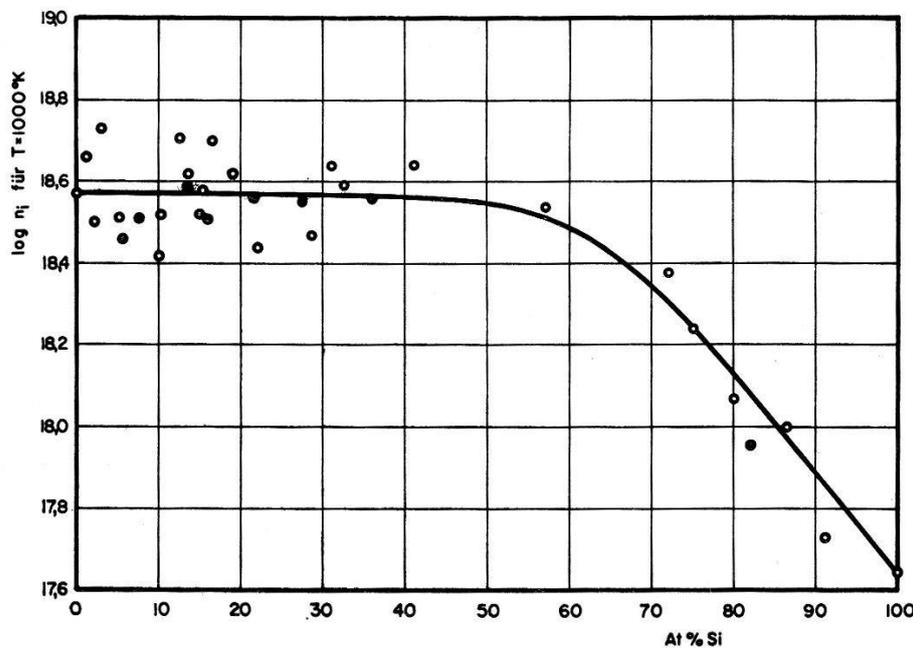


Fig. 15
Inversionsdichte n_i bei 1000°K

IV. Schluss

Mit Hilfe unserer Messungen ist es uns gelungen, Beweglichkeiten und Inversionsdichte als Funktion der Zusammensetzung für die ganze Mischkristallreihe Ge-Si zu bestimmen. Das elektrische Verhalten aller dieser Halbleiter lässt sich befriedigend mit dem Zweibandmodell beschreiben, nur bei Konzentrationen von ca. 15 At% Si muss zum Verständnis der Elektronenbeweglichkeit in einem Dreibandmodell auch Streuung zwischen den zwei Leitungsbändern berücksichtigt werden.

Dem Verein zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH danken wir sehr für die Bereitstellung der finanziellen Mittel, welche diese Arbeit ermöglichten.

Ferner danken wir Herrn ALEXANDER BECK für seine Mithilfe bei der Herstellung der Proben und bei den Messungen.

Literaturverzeichnis

- 1) G. BUSCH und E. MOOSER, *Helv. Phys. Acta* 26, 611 (1953).
- 2) G. BUSCH, *Halbleiter und Phosphore*, S. 158 (1958).
- 3) H. STÖHR und W. KLEMM, *Z. anorg. allg. Chem.* 241, 305 (1939).
- 4) E. R. JOHNSON und S. M. CHRISTIAN, *Phys. Rev.* 95, 560 (1954).
- 5) R. BRAUNSTEIN, A. R. MOORE und F. HERMAN, *Phys. Rev.* 109, 695 (1958).
- 6) E. R. JOHNSON und S. M. CHRISTIAN, *Phys. Rev.* 95, 560 (1954).
- 7) F. HERMAN, M. GLICKSMAN und R. H. PARMENTER, *Progr. Semicond.* 2, 1.
- 8) A. LEVITAS, *Phys. Rev.* 99, 1810 (1955).
- 9) M. GLICKSMAN, *Progr. Semicond.* 3, 1 (1958).
- 10) C. DRESSELHAUS, A. F. KIP und C. KITTEL, *Phys. Rev.* 100, 1218 (1955).
- 11) M. GLICKSMAN, *Phys. Rev.* 102, 1496 (1956) 104, 1278 (1956).
- 12) M. GLICKSMAN, *Phys. Rev.* 100, 1146 (1955).
- 13) F. HERMAN, *Phys. Rev.* 95, 847 (1954).
- 14) R. H. PARMENTER, *Phys. Rev.* 104, 22 (1956).
- 15) W. G. PFANN, *Zone Melting*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1958).
- 16) J. R. HAYNES und W. SHOCKLEY, *Phys. Rev.* 81, 835 (1951).
- 17) K. A. MÜLLER und J. WIELAND, *Helv. Phys. Acta* 27, 690 (1954).
- 18) G. BUSCH und U. WINKLER, *Ergenb. d. exakt. Naturwiss.* 29, 145–207 (1956).
- 19) B. ABELES und S. MEIBÖM, *Phys. Rev.* 95, 31 (1954).
- 20) O. MADELUNG und H. WEISS, *Z. Naturforsch.* 9a, 527 (1954).
- 21) L. P. HUNTER, *Phys. Rev.* 91, 579 (1953).