Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 41 (1968)

Heft: 6-7

Artikel: Die Beweglichkeit der Ladungsträger in halbleitenden Schichtstrukturen : GaTe und SnSe2

Autor: Brebner, J.L. / Mooser, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113917

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 01.08.2025

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

Acknowledgment

This work was in part supported financially by the Schweizerischer Nationalfonds. The visit of one of us (F. D. E.) to Zürich was made possible by a grant from the U.S. National Science Foundation.

References

[1] J. L. Olsen and H. Rohrer, Helv. phys. Acta *33*, 872 (1960).
[2] J. G. Collins, J. A. Cowan and G. K. White, Cryogenics *7*, 219 (1967).
[3] K. Andres, Phys. kondens. Mat. *2*, 294 (1964).
[4] M. Levy and J. L. Olsen, *Physics of High Pressures and the Condensed Phase*, ed. A. van Itterbeek (North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1965), p. 525.
[5] H. Rohrer and J. Müller, Helv. phys. Acta *31*, 289 (1958).
[6] E. Fawcett and G. K. White, private communication.
[7] B. B. Goodman, IBM Journal *6*, 63 (1962).
[8] L. P. Gorkov, Soviet Phys. JETP *10*, 998 (1960).
[9] E. A. Davies, Proc. Roy. Soc. *A 255*, 407 (1960).
[10] G. K. White, Cryogenics *1*, 151 (1961).
[11] G. Brändli and F. D. Enck, Phys. Lett. *26 A*, 360 (1968).

Die Beweglichkeit der Ladungsträger in halbleitenden Schichtstrukturen: GaTe und $SnSe_2$

von **J. L. Brebner** und **E. Mooser**
Cyanamid European Research Institute, Cologny, Genf

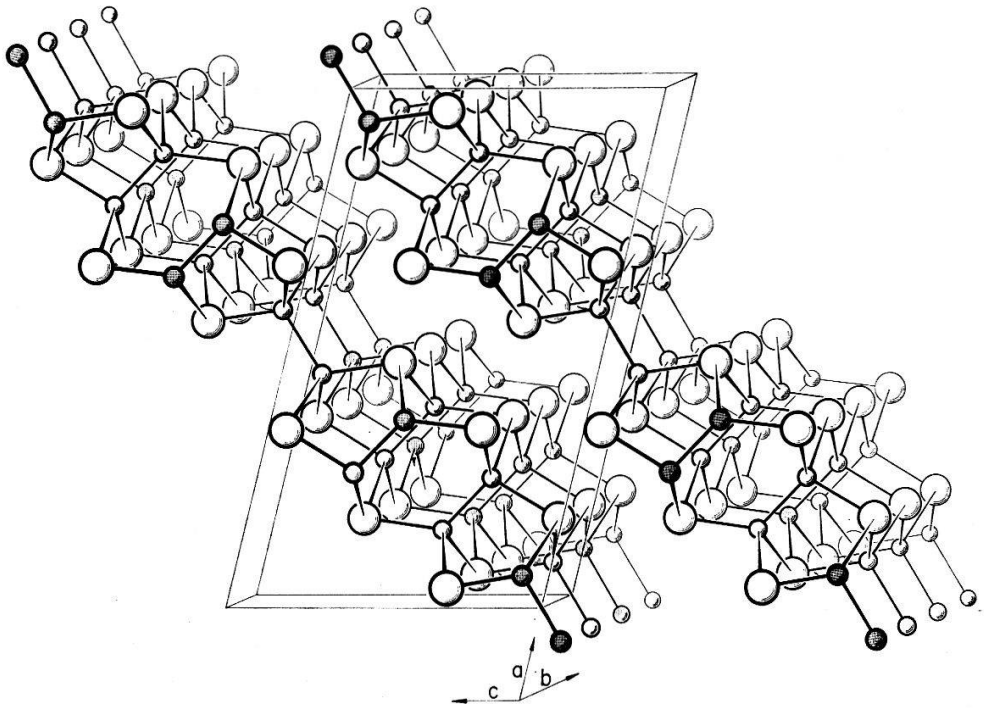
(26. IV. 68)

Zusammenfassung. In Schichtgittern besteht eine starke Wechselwirkung zwischen den freien Ladungsträgern und den normal zu den Schichten polarisierten, nicht polaren optischen Phononen. Der aus Widerstands- und Hall-Messungen bestimmte Temperaturverlauf der Ladungsträgerbeweglichkeiten in GaTe und in $SnSe_2$ wird aufgrund dieser Wechselwirkung interpretiert.

Wir nehmen gerne diese Gelegenheit wahr, Herrn Prof. Dr. G. Busch herzlich zu seinem 60. Geburtstag zu gratulieren, indem wir ihm, dem Lehrer so vieler Schweizer Festkörperphysiker, die Ergebnisse einer Arbeit zueignen, deren Ursprünge im Laboratorium an der Gloriastrasse liegen: die Halbleitereigenschaften von GaTe wurden von einem von uns während seiner Lehrjahre bei Prof. Busch entdeckt und diejenigen von $SnSe_2$ wurden 1961 erstmals von Busch et al. [1] beschrieben.

GaTe und $SnSe_2$ kristallisieren beide in Schichtgittern, die aus losen, nur durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehaltenen Stapeln von in sich kovalent gebundenen, ebenen Atomschichten bestehen. $SnSe_2$ ist isotyp zum hexagonalen CdI_2 [1] und GaTe hat eine komplizierte, monokline Struktur (siehe Figur 1), die auch in GeAs ange-

troffen wird [2] (Raumgruppe $C2/m$). FIVAZ und MOOSER [3, 4, 5] haben gezeigt, dass in Halbleitern mit so ausgesprochener Schichtstruktur eine starke Kopplung der freien Ladungsträger an die normal zu den Schichten polarisierten, nicht polaren optischen Phononen auftreten kann. Nachdem diese Kopplung in den Schichtgittern GaSe, MoS_2, $MoSe_2$ und WSe_2 tatsächlich nachgewiesen werden konnte [5], war es von Interesse festzustellen, ob sie auch in GaTe und $SnSe_2$ auftritt. Wir haben daher den elektrischen Widerstand ϱ und die Hall-Konstante R dieser beiden Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und daraus die Beweglichkeit $\mu = R/\varrho$ der Ladungsträger bestimmt.



Figur 1
Die Struktur des GaTe.

Die Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und optischen Phononen in Schichtgittern kommt dadurch zustande, dass sich die Ladungsträger zwar leicht innerhalb einer Schicht, aber nur schwer von Schicht zu Schicht bewegen können. Diese Tendenz zur Lokalisierung der Ladungsträger innerhalb einzelner Schichten lässt folgende Modellvorstellung zu. Jede Schicht kann in guter Nährung als unabhängiger Potentialtopf beschrieben werden. Die durch die Schichtdicke gegebene Breite des Potentialtopfs bestimmt die Lokalisierungsenergie der freien Ladungsträger in der Schicht, und Schwankungen der Schichtdicke stellen daher eine Störung dar, die eine Reibung der Ladungsträger im Gitter bedingt. In Gittern, deren Schichten aus mehreren Atomlagen bestehen, erzeugen die normal zur Schichtebene polarisierten, optischen Phononen Schichtdickenschwankungen. Bei genügend hoher Temperatur sind diese Phononen angeregt, und man darf dann erwarten, dass die Relaxation der Ladungsträgerverteilung in einem äusseren elektrischen Feld vorwiegend durch Streuung an ihnen zustande kommt.

Nach FIVAZ und MOOSER [5] ist die aufgrund dieser Modellvorstellung berechnete Ladungsträgerbeweglichkeit μ in der Schichtebene:

$$\mu = \frac{9}{g^2 \hbar \omega} \frac{m}{m^*} \left[\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k T}\right) - 1\right] \text{ cm}^2/\text{Vsec} . \tag{1}$$

Dabei stellt die Kopplungskonstante g^2 die Zahl der mit einem Ladungsträger gekoppelten virtuellen Phononen der Energie $\hbar \omega$ dar, während m^* die effektive Ladungsträgermasse in der Schichtebene bedeutet.

In der Nähe der Temperatur $T = T_0$ kann (1) als

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-n} \tag{2}$$

geschrieben werden. Einen Ausdruck der gleichen Form erhält man auch für die Temperaturabhängigkeit der durch Streuung an akustischen Phononen bedingten Beweglichkeit. Während sich aber aus (1) der Exponent in (2) zu

$$n_{\text{opt}} = \frac{\hbar \omega}{k T_0} \frac{\exp(\hbar \omega / k T_0)}{\exp(\hbar \omega / k T_0) - 1} \tag{3}$$

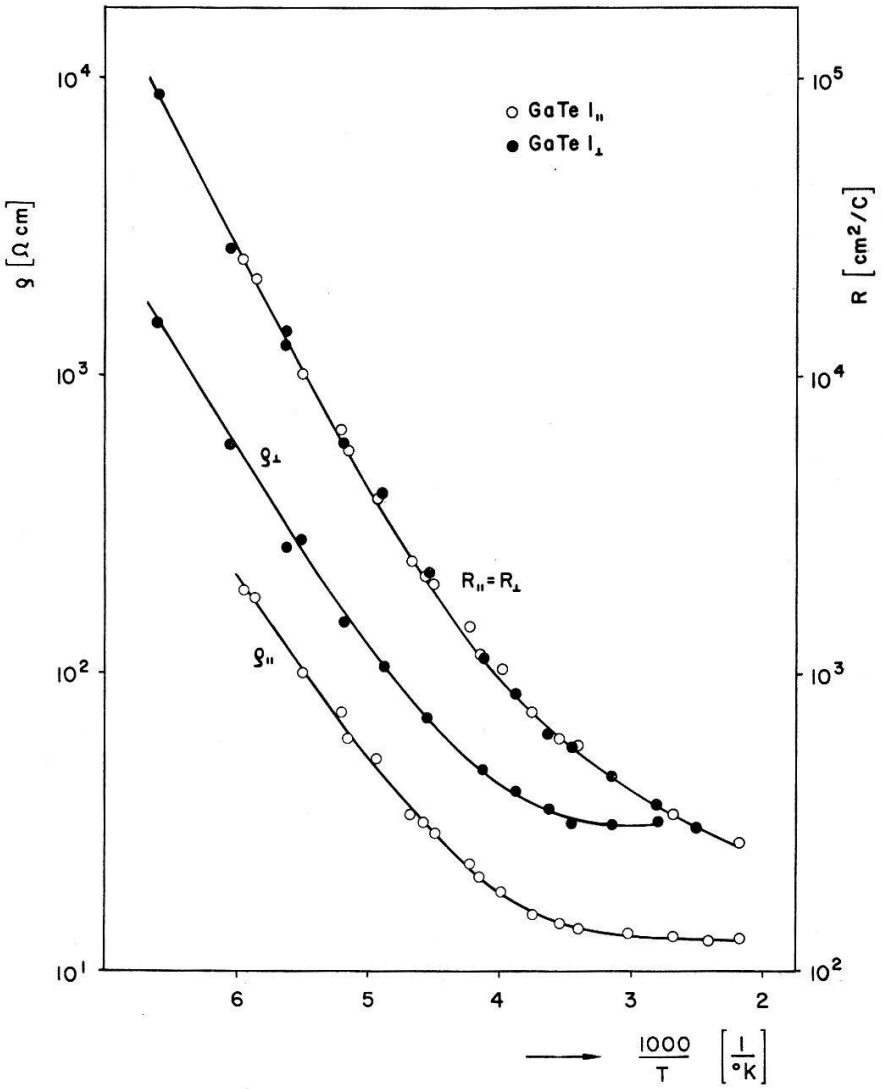
ergibt, findet man für Streuung an akustischen Phononen $n_{ak} = 1{,}5$ oder 1, je nachdem die Ladungsträger sich in einem dreidimensionalen oder, was für ausgesprochene Schichtstrukturen als durchaus möglich erscheint, in einem zweidimensionalen Band [6, 7] bewegen.

Sämtliche Messungen wurden an einkristallinen Proben ausgeführt. Die GaTe-Kristalle wurden in einer Apparatur ähnlich der von BECK und MOOSER [8] beschriebenen aus der Schmelze gezogen, wobei die Kristallkeime so orientiert waren, dass ihre b-Achse mit der Ziehrichtung zusammenfiel. Die so hergestellten Kristalle waren lanzettförmig, 8–10 cm lang und ca. 1,2 cm breit. Ihre Dicke senkrecht zur Schichtebene blieb während des Ziehens unverändert, d. h., sie war durch die Dicke der Keime (0,8–1,2 mm) vorgegeben. In der Folge erwiesen sich alle GaTe-Kristalle als p-leitend. Die $SnSe_2$-Kristalle wurden durch Transportreaktion mit Jod in abgeschmolzenen Pyrexampullen von 4 cm Durchmesser und 25 cm Länge hergestellt. Die zugesetzte Jodmenge entsprach ca. 3% des Chargengewichts. Der Transport verlief vom heissen (520 °C) zum kalten (450 °C) Ampullenende, in welchem sich nach 48 Stunden mehr oder weniger hexagonale Blättchen von ca. 1 cm Durchmesser und 0,1–0,3 mm Dicke ausbildeten, die alle n-leitend waren.

Aus den Einkristallen wurden nach der in Ref. [5] angegebenen Methode Proben hergestellt, deren Widerstand und Hall-Konstante in der von FIVAZ [9] beschriebenen Messbrücke bestimmt wurden. Dabei durchfloss der Strom die Proben in der Schichtebene, und zwar in GaTe entweder parallel zur b-Achse ($\varrho_{\parallel}$, $R_{\parallel}$, $\mu_{\parallel}$) oder senkrecht dazu ($\varrho_{\perp}$, $R_{\perp}$, $\mu_{\perp}$). (Die Festlegung der Stromrichtung innerhalb der Schichtebene erübrigt sich in dem in dieser Ebene isotropen $SnSe_2$.) Das Magnetfeld, das für alle Hall-Messungen 9 kGauss betrug, wurde senkrecht zur Schichtebene angelegt, und die Hall-Spannung wurde senkrecht zu Magnetfeld und Stromrichtung abgegriffen.

In Figur 2 sind die Temperaturabhängigkeiten von Widerstand und Hall-Konstante zweier GaTe-Proben wiedergegeben, die unmittelbar nebeneinander aus dem gleichen Kristall geschnitten wurden. Der Kurvenverlauf ist charakteristisch für

Probenpaare dieser Art: während nämlich der Widerstand $\varrho_{\parallel}$ in Richtung der b-Achse kleiner ist als derjenige $\varrho_{\perp}$ senkrecht dazu, sind die Hall-Konstanten $R_{\parallel}$ und $R_{\perp}$ innerhalb der Messgenauigkeit gleich. Bei der betrachteten Geometrie entspricht dieses Resultat den theoretischen Erwartungen [10, 11] für Kristalle der Symmetrie C_{2h}, falls nur der Streumechanismus richtungsunabhängig ist.

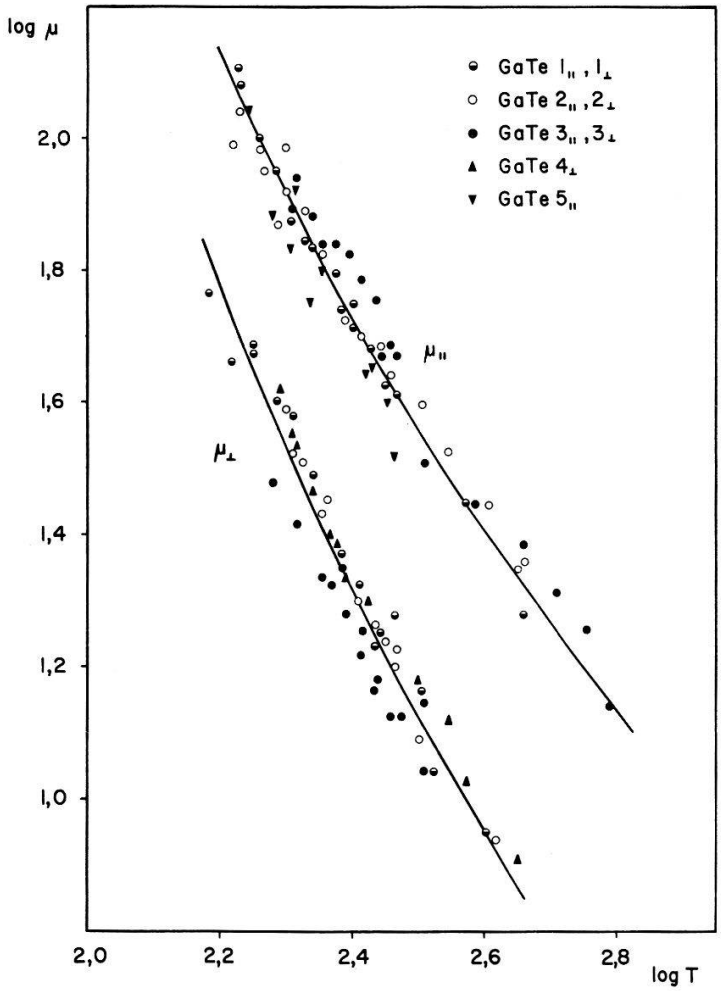


Figur 2

Elektrischer Widerstand ϱ und Hall-Konstante R in GaTe.
Stromfluss in der Schichtebene parallel ($\varrho_{\parallel}$, $R_{\parallel}$) und senkrecht ($\varrho_{\perp}$, $R_{\perp}$) zur b-Achse.

Die aus diesen Messungen bestimmten Löcherbeweglichkeiten $\mu_{\parallel}$ und $\mu_{\perp}$ sind in Figur 3, zusammen mit den aus entsprechenden Messungen an anderen GaTe-Proben gewonnenen Ergebnissen, in Abhängigkeit der Temperatur, doppelt-logarithmisch aufgetragen. Nach (2) lassen sich die Kurven $\log\mu = F(\log T)$ durch Geraden annähern, deren Steigungen n mit Hilfe linearer Regression bestimmt werden können. Aus der Mitteilung über alle Proben ergeben sich so die folgenden Werte:

$$n_{\parallel} = 1{,}8 \pm 0{,}15 \text{ und } n_{\perp} = 2{,}0 \pm 0{,}1\,. \tag{4}$$



Figur 3

Die Löcherbeweglichkeiten verschiedener GaTe-Proben in der Schichtebene parallel ($\mu_{\|}$) und senkrecht ($\mu_{\perp}$) zur b-Achse.

Mit der unter Berücksichtigung aller Messungen bestimmten mittleren Temperatur $T_0 = 260\,°\mathrm{K}$ findet man daraus nach (3) die Phononenenergien:

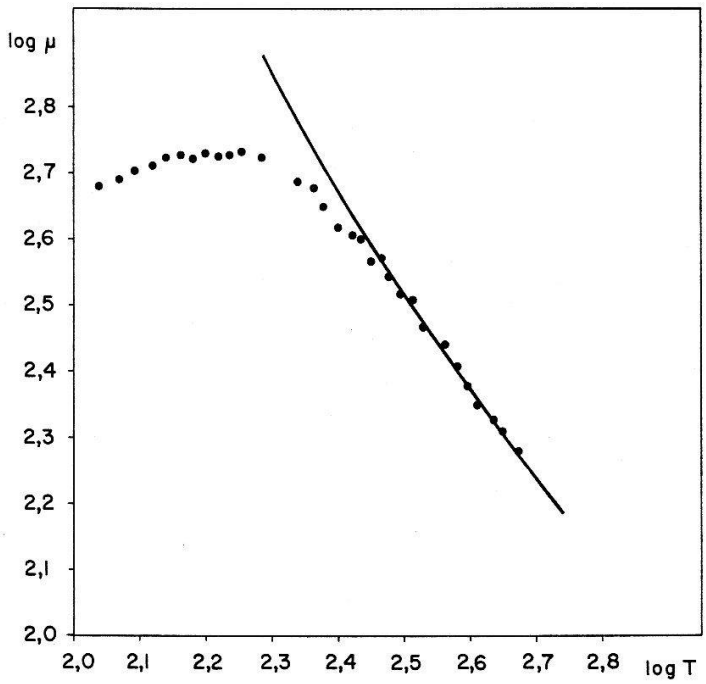
$$\hbar\,\omega_{\|} = 29{,}0 \pm 2{,}5\ \mathrm{meV} \quad \text{und} \quad \hbar\,\omega_{\perp} = 35{,}0 \pm 1{,}8\ \mathrm{meV}\,. \tag{5}$$

Die durch die Punkte $\mu\,(T_0) = 54\ \mathrm{cm^2/Vsec}$ und $\mu\,(T_0) = 20\ \mathrm{cm^2/Vsec}$ verlaufenden und diesen Phononenenergien entsprechenden theoretischen Kurven (1) sind in Figur 4 eingezeichnet. Die zugehörigen Werte von $g^2\,m^*/m$ sind:

$$g^2\,\frac{m^*_{\|}}{m} = 0{,}15 \quad \text{und} \quad g^2\,\frac{m^*_{\perp}}{m} = 0{,}5\,. \tag{6}$$

Bevor wir diese Ergebnisse diskutieren, sei bemerkt, dass die Fehler innerhalb der Messungen an einer Probe klein sind, dass aber die zu einer bestimmten Temperatur gehörigen Beweglichkeiten verschiedener Proben bis zu $\pm$ 20% von ihrem Mittelwert abweichen. Dies rührt daher, dass die Probengeometrie wegen der endlichen Dimensionen der Kontaktarme nur schlecht definiert ist, und damit der für die Beweglichkeit relevante geometrische Faktor mit einem Fehler von $\pm$ 20% behaftet ist (vgl. dazu die Diskussion in Ref. [5]). Dieser Fehler geht nicht ein in die Steigung

und in die Phononenenergie $\hbar\,\omega$, wohl aber in die Beweglichkeit selbst und in die Werte von $g^2\,m^*/m$. Die aus der Mittelung über alle Kurven gefundenen Werte (6) dürfen indessen als repräsentativ angesehen werden.



Figur 4

Die Elektronenbeweglichkeit in der Schichtebene einer $SnSe_2$-Probe.

Aus der starken Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit in GaTe und dem daraus resultierenden hohen n-Werten (4) ergibt sich sofort, dass weder akustische noch polare optische Phononen für die Relaxation der Löcher im GaTe verantwortlich gemacht werden können. Einerseits haben wir nämlich gesehen, dass für akustische Phononen $n \leqq 1{,}5$. Andererseits aber würden sich bei Streuung an polaren Gitterschwingungen so grosse Phononenenergien ergeben ($\hbar\,\omega \sim 65$ meV), wie sie nur in Oxiden und Sulfiden, nicht aber in Telluriden auftreten [5]. Die nach (3) berechneten $\hbar\,\omega$-Werte (5) dagegen schliessen sich gut dem in GaSe gefundenen Wert $\hbar\,\omega =$ 40 meV an. Dasselbe gilt für die Werte (6) von $g^2\,m^*/m$, denen der Wert $g^2\,m^*/m =$ 0,17 der Löcher in GaSe gegenübersteht.

Wenn man annimmt, dass die Kopplungskonstante g^2 nicht von der Richtung abhängt, ergibt sich aus (6) das Verhältnis der effektiven Massen zu $m_\parallel^*/m_\perp^* = 0{,}3$. Die Annahme einer richtungsunabhängigen Kopplungskonstanten kann indessen nicht ohne weiteres gerechtfertigt werden. In der Tat findet man aus den zu den zwei Stromrichtungen gehörenden Beweglichkeitskurven zwei verschiedene Phononenenergien $\hbar\,\omega$, und der Schluss liegt nahe, dass die sich entlang der b-Achse bewegenden Löcher mit anderen Phononen koppeln, als die senkrecht dazu verlaufenden. Bei dieser Deutung müsste man entgegen den Voraussetzungen, welche auf den Ausdruck (1) der Beweglichkeit führen, annehmen, dass das Gleichgewicht des Phononensystems in einer von der Stromrichtung abhängigen Weise durch den Löcherstrom gestört wird, dass also ein «Phonon drag» auftritt. Dies scheint um so plausibler zu

sein, als die Werte (6) von $g^2 m^*/m$ mit $m^* \sim m$ auf Kopplungskonstanten führen, deren Werte nahe dem kritischen Grenzwert $g^2 = {}^1/_2$ liegen, oberhalb dessen Selbsteinfang der Ladungsträger auftritt [3]. Vollständigkeitshalber sei erwähnt, dass bei Beibehaltung der Effektiven-Massen-Nährung im Falle nicht parabolischer Bänder das Verhältnis $m_{\parallel}^*/m_{\perp}^*$ temperaturabhängig wird, so dass die unterschiedlichen Steilheiten der Beweglichkeitskurven auch so gedeutet werden können.

In Figur 4 ist die aus Widerstands- und Hall-Messungen bestimmte Elektronenbeweglichkeit einer $SnSe_2$-Probe als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Kurve ist repräsentativ für alle untersuchten Proben. Aus der linearen Regression der Messwerte oberhalb 290 °K ergibt sich der Exponent in (2) zu $n = 1{,}36$. Dieser kleine Wert, der ausgezeichnet mit den von Busch et al. [1] an geschmolzenen Proben gefundenen Werten $1{,}3 < n < 1{,}5$ übereinstimmt, kann nur dann durch Streuung der Elektronen an akustischen Phononen gedeutet werden, wenn man annimmt, dass die Anisotropie der Struktur eine annähernd zweidimensionale Bänderstruktur bedingt ($n \to 1$). In diesem Fall würde man aber erwarten, dass die Wechselwirkung mit nicht polaren optischen Phononen, die auf die Beweglichkeit (1) führt, dominiert. Aus (3) ergibt sich mit $n = 1{,}36$ eine Phononenenergie $\hbar\omega = 20$ meV. Das hohe Atomgewicht und die, verglichen mit der Tetraederbindung im GaTe schwächere Oktaederbindung im $SnSe_2$, machen diesen kleinen $\hbar\omega$-Wert verständlich. Der nach (1) für $\hbar\omega = 20$ meV und $g^2 m^*/m = 0{,}015$ berechnete und im Punkt μ (365 °K) = 270 cm²/Vsec angepasste theoretische Temperaturverlauf der Beweglichkeit ist in Figur 4 eingezeichnet.

Wir haben gezeigt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeiten in GaTe und in $SnSe_2$ durch die für Schichtstrukturen charakteristische, starke Kopplung der Ladungsträger an die nicht polaren, optischen Phononen erklärt werden können. Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass diese Kopplung im GaTe einen noch bei Zimmertemperatur spürbaren «Phonon-drag» bewirkt.

Literaturverzeichnis

[1] G. Busch, C. Fröhlich, F. Hulliger und E. Steigmeier, Helv. phys. Acta *34*, 359 (1961).
[2] W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, Vol. 2 (Pergamon Press, 1967).
[3] R. Fivaz and E. Mooser, Phys. Rev. *136A*, 833 (1964).
[4] R. Fivaz, Helv. phys. Acta *39*, 247 (1966).
[5] R. Fivaz and E. Mooser, Phys. Rev. *163*, 743 (1967).
[6] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, Nuovo Cim. *B50*, 95 (1967).
[7] H. Kamimura and K. Nakao, Proc. Internat. Conference of the Physics of Semiconductors, J. Phys. Soc. Japan, Suppl. *21*, 27 (1966).
[8] A. Beck and E. Mooser, Helv. phys. Acta *34*, 370 (1961).
[9] R. Fivaz, Helv. phys. Acta *36*, 1052 (1963).
[10] L. P. Kao and E. Katz, J. Phys. Chem. Solids *6*, 223 (1958).
[11] A. C. Beer, *Galvanomagnetic Effects in Semiconductors*, Solid State Physics, Suppl. 4 (Academic Press, 1963).