

Magnetische Suszeptibilität von Ge-Si-Mischkristallen

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

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

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

Heft VIII

PDF erstellt am: **27.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113105>

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.

Magnetische Suszeptibilität von Ge-Si-Mischkristallen

von G. Busch und O. Vogt

(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich)

Summary. Magnetic susceptibilities as a function of temperature have been measured between 300 and 1200°K for a set of 34 Ge-Si mixed crystal samples. Assuming an ellipsoidal structure of the conduction band edge and two concentric spheres for the valence band edge it is possible to compare our results with measurements of cyclotron resonance and magnetoresistance. We are able to calculate effective masses for holes and electrons over the whole concentration range. Using the deformation potential formula it is furthermore possible to visualize the change of energy band edges as a function of composition.

1. Einleitung

Messungen der Suszeptibilität haben sich als sehr erfolgreich erwiesen zur Erforschung von Halbleitereigenschaften. Der grosse Vorteil der Suszeptibilitätsmessungen liegt darin begründet, dass die Suszeptibilität ein statisches Phänomen darstellt und demzufolge prinzipiell unabhängig von der Kenntnis der Beweglichkeiten eines Halbleiters ausgewertet werden kann.

Dabei wird angenommen, dass die Suszeptibilität eines idealen Eigenhalbleiters sich in zwei additive Teile zerlegen lässt:

$$\chi = \chi_G + \chi_L,$$

wobei χ_G den Anteil des Gitters darstellt und χ_L denjenigen der Leitungselektronen bzw. der Löcher. Für den χ_L -Anteil gaben BUSCH und MOOSER^{1) 2)} eine für nicht entartete Halbleiter gültige Formel an:

$$\chi_L = \frac{\mu^2}{3 \varrho k T} n_i \left(6 - \left(\frac{m}{m_n} \right)^2 - \left(\frac{m}{m_p} \right)^2 \right)$$

μ = Bohrsches Magneton

k = Boltzmannsche Konstante

ϱ = Dichte

T = absolute Temperatur

n_i = Inversionsdichte

$m_{n,p}$ = Effektive Massen der Elektronen bzw. Löcher

Der Faktor $(6 - (\overline{m/m_n})^2 - (\overline{m/m_p})^2)$, der nur für das Zweibändermodell eines Halbleiters richtig ist, wird Anlass zu eingehender Diskussion geben. Nach den Überlegungen von BUSCH und MOOSER^{1) 2)} sollte der Anteil χ_G bei höheren Temperaturen konstant bleiben. Auf Grund ihres

Modelles ist es den Autoren jedenfalls gelungen, die Suszeptibilitätsmessungen an grauem Zinn befriedigend zu erklären. Diese Theorie liess sich nicht ohne weiteres auf Messungen an Ge und Si übertragen, wie sie nebst anderen von BUSCH und HELFER³⁾ und STEVENS und CRAWFORD⁴⁾ publiziert worden sind.

Ganz offensichtlich nimmt bei Ge das diamagnetische χ_G linear mit der absoluten Temperatur ab und χ_L tritt erst bei Temperaturen über etwa 700° K merklich in Erscheinung. Bei Si ist ebenfalls χ_G linear von T abhängig und χ_L äussert sich überhaupt nie merklich. Während durch eine Arbeit von ENZ⁵⁾ eindeutig erwiesen wurde, dass bei Ge tatsächlich χ_L in Erscheinung tritt und sich aus den gemessenen χ_L in vernünftiger Weise Halbleiterparameter errechnen lassen, fehlt bis heute für den linearen Zusammenhang zwischen χ_G und T eine restlos befriedigende Theorie (vgl. etwa die Bemerkungen von KRUMHANSEL und BROOKS⁶⁾).

Es war deshalb naheliegend, zur weiteren Abklärung der Verhältnisse die Mischkristallreihe Ge-Si zu untersuchen, in der Hoffnung, über χ_G (Tiefemperaturast) und die eindeutige Bestimmung von χ_L (Hochtemperaturast) nähere Aufschlüsse zu erhalten. Zudem sind magnetische Untersuchungen bei dieser Mischkristallreihe auch deshalb besonders angebracht, weil die Beweglichkeiten infolge der auftretenden Zwischenband- und Unordnungsstreuung sehr schwer zu erfassen sind.

In einer früheren vorbereitenden Arbeit⁷⁾ ist die Herstellung der Proben eingehend beschrieben. Mit Hilfe elektrischer Messungen wurde die Inversionsdichte n_i bestimmt, deren Kenntnis die Auswertung magnetischer Daten wesentlich erleichtert. Zudem werden wir uns in der vorliegenden Arbeit auch auf die Messungen der Breiten der verbotenen Zonen und der Beweglichkeiten als Funktion der Si-Konzentration stützen müssen, wie sie ebenfalls in der oben erwähnten Arbeit angegeben sind.

2. Theoretische Grundlagen

a) Suszeptibilität im Eigenleitungsgebiet für das Zweibandmodell

Wir bezeichnen in den folgenden Ausführungen etwas unkorrekt die spezifische Suszeptibilität mit χ/g und die Volumensuszeptibilität mit χ/cm^3 . In cgs-Einheiten gilt dann, wenn wir Nichtentartung voraussetzen, für die spezifische Suszeptibilität im Eigenleitungsgebiet:

$$\chi_L = \frac{\mu^2}{3 g k T} n_i \left(6 - \overline{\left(\frac{m}{m_n} \right)^2} - \overline{\left(\frac{m}{m_p} \right)^2} \right).$$

Dabei ist $\overline{(m/m_{r,p})^2}$ folgendermassen definiert:

$$\overline{\left(\frac{m}{m_{n,p}} \right)^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m_{xx}} \cdot \frac{m}{m_{yy}} - \overline{\left(\frac{m}{m_{xy}} \right)^2} \right),$$

wobei

$$\frac{m}{m_{r,s}} = \frac{4 \pi^2 m}{h^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_r \partial k_s}$$

ist.

k = Wellenzahl. h = Plancksches Wirkungsquantum.

$E(k)$ = Energie der Elektronen im Kristallgitter.

Gemittelt wird über alle besetzten Energiezustände. Für uns wird es sich darum handeln, den Faktor $(6 - \overline{(m/m_n)^2} - \overline{(m/m_p)^2})$ auf Grund der Kenntnis der Inversionsdichte n_i zu berechnen.

b) Bandmodell für Ge und Si

Wir wählen wie ENZ⁵⁾ für Ge und Si folgendes Bandmodell: Das Leitungsband bestehe aus N entarteten Ellipsoiden auf den (111) bzw. (100) Achsen. Unsere Messungen der Inversionsdichte⁷⁾ ergeben, wenn man die effektiven Massen aus den Werten der Zyklotronresonanz berechnet, dass für Ge $N = 4$ und für Si $N = 6$ am wahrscheinlichsten ist. Die effektiven Massen sind anisotrop, doch zeigen Messungen der Zyklotronresonanz, dass gilt: $m_1 = m_2 = m_t$ (transversal) und $m_3 = m_l$ (longitudinal), m_1, m_2, m_3 sind dabei die effektiven Massen bezüglich der Tensorhauptsachen. Wir führen zusätzlich den Begriff der Elliptizität $\varepsilon = m_l/m_t$ ein. Das Valenzband wird beschrieben durch zwei konzentrische Kugeloberflächen verschiedener Krümmung, mit dem Zentrum im Punkte $k = 0$. Die effektiven Massen sind m_- und m_+ . Wir definieren das Krümmungsverhältnis $\gamma = m_-/m_+$. Nach ENZ⁵⁾ gilt

$$n = 2 N m_t m_l^{1/2} \left(\frac{2 \pi k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\xi - E_{on}}{k T}},$$

verglichen mit der üblichen Form

$$n = 2 \left(\frac{2 \pi m_n k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\xi - E_{on}}{k T}}.$$

Durch Vergleich entsprechender Größen erhalten wir mit der Definition $m_n = m'_n \cdot N^{2/3}$ (m'_n ist die gemittelte effektive Masse für ein einzelnes Ellipsoid)

$$m'_n = (m_t^2 \cdot m_l)^{1/3}.$$

Analog erhält man auch

$$m_p = (m_+^{3/2} + m_-^{3/2})^{2/3}.$$

Diese Werte setzen wir in die von ENZ gefundene Beziehung für die Suszeptibilität ein. Wir erhalten daraus sofort, wenn wir die Suszeptibilität in der Form

$$\chi_L = \frac{\mu^2}{3 q k T} n_i \left(6 - \overline{\left(\frac{m}{m_n} \right)^2} - \overline{\left(\frac{m}{m_p} \right)^2} \right)$$

schreiben, die Beziehungen

$$\left(\frac{m}{m_n}\right)^2 = \left(\frac{1}{m_t^2} + \frac{2}{m_t \cdot m_l}\right) \frac{m^2}{3}; \quad \left(\frac{m}{m_p}\right)^2 = \frac{m_+^{-1/2} + m_-^{-1/2}}{m_+^{3/2} + m_-^{3/2}} m^2.$$

Wir führen nun die Größen ε und γ ein und erhalten damit

$$\left(\frac{m}{m_n}\right)^2 = \left(\frac{m}{m'_n}\right)^2 \frac{1}{3} (\varepsilon^{2/3} + 2 \varepsilon^{-1/3}); \quad \left(\frac{m}{m_p}\right)^2 = \left(\frac{m}{m_p}\right)^2 (1 + \gamma^{-1/2}) (1 + \gamma^{3/2})^{1/3}.$$

c) Dreibandmodell für Ge-Si Mischkristalle

GLICKSMAN⁸⁾ hat gezeigt, dass im Konzentrationsbereich 10–25 At% Si offensichtlich zwei Leitungsbänder mit leicht verschiedener Aktivierungsenergie wirksam sind. Wir nehmen deshalb folgendes Bandmodell an:

Ein Leitungsband 1 habe seinen untern Rand bei der Energie E_1 . Die Breite der verbotenen Zone sei entsprechend ΔE_1 . Die Multiplizität sei N_1 und die, geometrisch gemittelte, effektive Masse m_1' . Genau gleich wird auch ein zweites Band angenommen mit entsprechenden Indices. Für die Elektronenkonzentrationen n_1 und n_2 gilt dann

$$n_1 = \text{const } N_1 m_1'^{3/2} e^{\frac{\zeta - E_1}{k T}}, \quad n_2 = \text{const } N_2 m_2'^{3/2} e^{\frac{\zeta - E_2}{k T}}$$

und für die Löcherkonzentration

$$p = \text{const } m_p^{3/2} e^{\frac{E_v - \zeta}{k T}}.$$

Die Neutralitätsbedingung lautet

$$n_1 + n_2 = p.$$

Wir bilden das Produkt

$$(n_1 + n_2) p = (\text{const})^2 m_p^{3/2} \left(N_1 m_1'^{3/2} e^{-\frac{\Delta E_1}{k T}} + N_2 m_2'^{3/2} e^{-\frac{\Delta E_2}{k T}} \right).$$

Unsere früheren elektrischen Messungen⁷⁾ haben gezeigt, dass sich Ge-Si Mischkristalle befriedigend auch mit dem Zweibandmodell beschreiben lassen. (Vgl. dazu eine entsprechende Bemerkung von MADELUNG⁹⁾.) Man beobachtet offensichtlich eine über beide Leitungsbänder gemittelte Inversionsdichte $\langle n_i \rangle$. (Mittelung über die beiden Leitungsbänder wird in diesem Abschnitt durch das Symbol $\langle \rangle$ bezeichnet.) Die wirksame Breite der verbotenen Zone liegt zwischen ΔE_1 und ΔE_2 und wir bezeichnen sie mit $\langle \Delta E \rangle$. Um Analogie mit dem Zweibandmodell herzustellen, müssen wir noch das Produkt $\langle m_n'^{3/2} \cdot N \rangle$ über beide Bänder mitteln. Für die Inversionsdichte gilt dann

$$\langle n_i^2 \rangle = (\text{const})^2 m_p^{3/2} \langle m_n'^{3/2} N \rangle e^{-\frac{\langle \Delta E \rangle}{k T}}.$$

Infolge der Beziehung $\langle n_i \rangle = n_1 + n_2$ erhalten wir

$$\langle m_n'^{3/2} N \rangle = \frac{N_1 m_1'^{3/2} e^{-\frac{\Delta E_1}{k T}} + N_2 m_2'^{3/2} e^{-\frac{\Delta E_2}{k T}}}{e^{-\frac{\langle \Delta E \rangle}{k T}}}.$$

Dieser Mittelwert ist temperaturabhängig. Nur wenn die Differenz $E_2 - E_1$ von der Grössenordnung $k T$ ist, sind beide Teilbänder wirksam. Wegen dieser Bedingung aber strebt der Mittelwert mit steigender Temperatur rasch einem Grenzwert zu. Aus diesem Grunde lassen sich bei Leitfähigkeits- und Halleffektmessungen im Eigenleitungsgebiet keine Hinweise auf die Wirksamkeit zweier Leitungsbänder finden. Dagegen hat GLICKSMAN⁸⁾, wie schon erwähnt, bei der magnetischen Widerstandsänderung deutliche Anomalien gefunden. Wir werden weiterhin sehen, dass für Ge-Si Mischkristalle im kritischen Gebiet m_1' ungefähr gleich gross ist wie m_2' .

Hingegen ist die Multiplizität der beiden Teilbänder eindeutig und wesentlich verschieden. Diese Tatsache rechtfertigt den Ansatz

$$\langle m_n'^{3/2} N \rangle = N_{eff} \cdot \langle m_n'^{3/2} \rangle.$$

Damit ist eine effektive Multiplizität N_{eff} definiert, die nicht mehr ganzzahlig zu sein braucht. Im Spezialfall $E_1 = E_2$ wird

$$N_{eff} = \frac{N_1 m_1'^{3/2} + N_2 m_2'^{3/2}}{\langle m_n'^{3/2} \rangle} \sim N_1 + N_2.$$

Um die Suszeptibilität zu berechnen, müssen wir die Anteile der Teilbänder mitteln und wir erhalten die Beziehung:

$$\left\langle \left(\frac{m}{m_n} \right)^2 \right\rangle = \frac{N_1 m_1'^{3/2} \left(\frac{m}{m_1} \right)^2 e^{-\frac{\Delta E_1}{k T}} + N_2 m_2'^{3/2} \left(\frac{m}{m_2} \right)^2 e^{-\frac{\Delta E_2}{k T}}}{N_1 m_1'^{3/2} e^{-\frac{\Delta E_1}{k T}} + N_2 m_2'^{3/2} e^{-\frac{\Delta E_2}{k T}}}.$$

Auch dieser Mittelwert ist temperaturabhängig, strebt aber, da wiederum gilt $E_1 \sim E_2$ und zudem $m_1' \sim m_2'$ ist, mit zunehmender Temperatur einem Grenzwert zu. Durch die oben definierten Mittelungen ist das Drei-bandmodell auf das Zweibandmodell zurückgeführt. Wir werden alle Auswertungen der Suszeptibilitätsmessungen nach dem Zweibandmodell durchführen, das heisst, wir gehen aus von der Beziehung

$$\chi_L = \frac{\mu^2}{3 \varrho k T} \langle n_i \rangle \left(6 - \left\langle \left(\frac{m}{m_n} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \left(\frac{m}{m_p} \right)^2 \right\rangle \right).$$

Zur Vereinfachung werden wir allerdings das Mittelungszeichen über die beiden Leitungsbänder weglassen. Alle angeführten Resultate sind aber immer als solche Mittelwerte zu betrachten.

3. Messungen

a) Messmethode

Unsere Proben waren prismatische Stäbchen von 38 mm Länge und einem quadratischen Querschnitt mit 3,6 mm Seitenlänge. Die Herstellung der Proben, die Bestimmung ihrer Zusammensetzung und die Charakterisierung sind in unserer früheren Arbeit beschrieben⁷⁾.

Wir haben die Suszeptibilitäten mit der Apparatur von BUSCH und MOOSER¹⁾ gemessen. Die relative Messgenauigkeit beträgt 0,2% und ist durch die Schwankungen des Nullpunktes der Waage begrenzt. Die Absolutgenauigkeit für beliebige Proben beträgt nur 4%, doch haben wir für die Mischkristallreihe Ge-Si eine Präzision von 1% erreichen können, indem wir die Messwerte der in einem offenen Quarzröhrchen aufgehängten Proben mit denjenigen einer geometrisch identischen Ge-Probe verglichen. Leider kann man nur bis zu Temperaturen von etwa 400°C in einem offenen Quarzröhrchen Suszeptibilitäten messen. Bei höheren Temperaturen verdampft die Probe. Sie muss deshalb in einem abgeschlossenen evakuierten Quarzröhrchen gemessen werden. Durch Vergleich mit der Messung im offenen Röhrchen lässt sich der Beitrag des Quarzes eliminieren.

Die Proben wurden bei steigender und fallender Temperatur gemessen, um Hystereseerscheinungen zu vermeiden. Zudem wurden die Proben auch nach einer Drehung um 180° erneut gemessen, dies, um ihre Homogenität zu überprüfen. Alle diese 4 Messungen ergaben identische Resultate.

b) Ergebnisse

Figur 1 und Figur 2 zeigen die Volumensuszeptibilität einiger Proben. Klar ersichtlich ist beim Tieftemperaturast der lineare Abfall des Diamagnetismus und für Ge-reiche Proben beim Hochtemperaturast wieder die Zunahme des diamagnetischen Anteils. Der Hochtemperaturast ist bestimmt durch die Suszeptibilität der Ladungsträger. Deutlich sieht man auch, wie für Proben mit mehr als 50 At% Si der Ladungsträgermagnetismus verschwindend klein wird. Die Volumensuszeptibilität ist beinahe linear mit der physikalisch noch sinnvolleren Suszeptibilität pro g-Atom verknüpft, denn die Dichte der Proben ist eine fast lineare Funktion ihrer Zusammensetzung.

Figur 3 zeigt die Messwerte bei Zimmertemperatur für alle Proben. Wenn man χ/g At statt χ/cm^3 auftragen würde, könnte der Zusammenhang zwischen Suszeptibilität und Si-Konzentration angenähert durch eine Gerade wiedergegeben werden. Die Tatsache, dass die Kurve nicht genau linear ist, überrascht nicht, denn auch makroskopische Größen wie

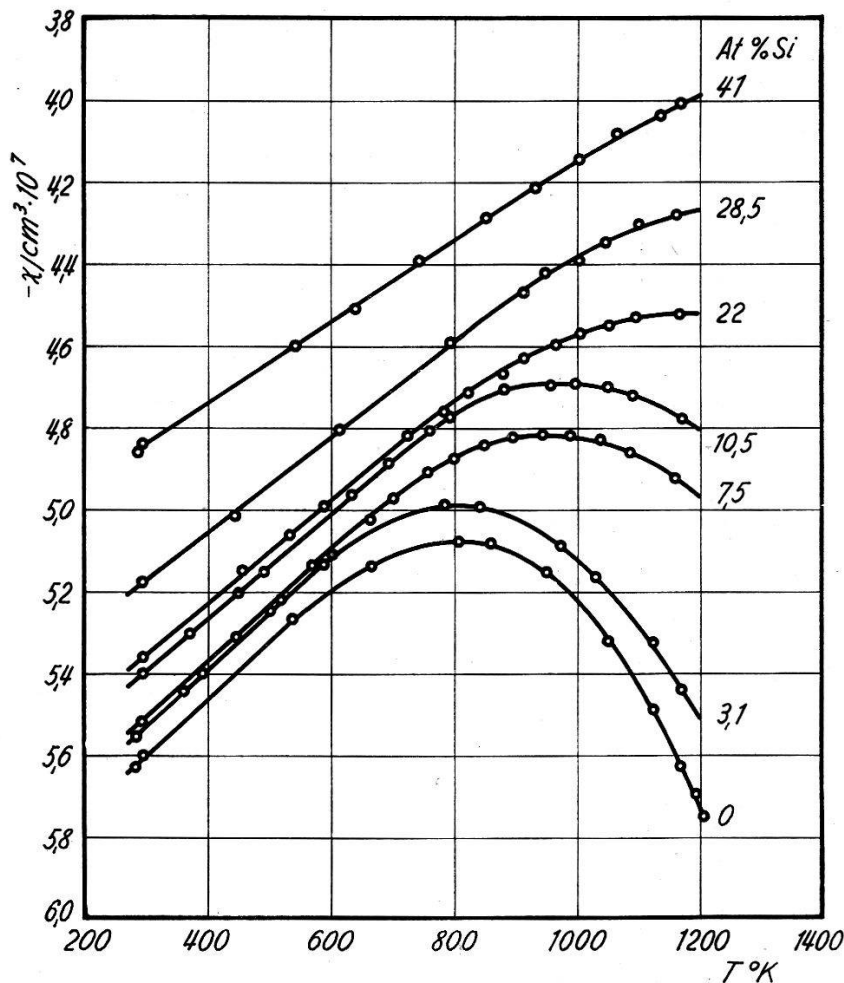


Fig. 1

Volumenssuszeptibilität Ge-reicher Proben

Dichte oder Gitterkonstante sind nur in gröberer Näherung linear von der Konzentration abhängig.

Figur 4 zeigt, dass auch die Steigung des Tieftemperaturastes $\partial\chi/\partial T$ sich monoton mit der Si-Konzentration ändert. Auch hier würde sich die Kurve noch mehr einer Geraden nähern, wenn wir statt der Volumenssuszeptibilität die Atomsuszeptibilität auftragen würden.

Figur 5 zeigt, wie die Suszeptibilität der Ladungsträger als Differenz der gemessenen Suszeptibilität und einem Gitteranteil χ_G erhalten wird. Der Gitteranteil χ_G variiert linear in T mit der gleichen Steigung wie der Tieftemperaturast, ist aber um eine Grösse δ gegenüber diesem verschoben. Die Grösse δ ist dabei aus der Forderung bestimmt, dass n_i die Form $n_i = T^{3/2} e^{-(T)/2kT} \cdot \text{const}$ haben muss. Falls T_c diejenige Temperatur ist, für welche die Suszeptibilitätskurve von der Geraden abzuweichen beginnt, so ist δ konstant für $T > T_c$ und sollte mit dem Exponentialfaktor $e^{-(T)/2kT}$ abklingen für $T < T_c$. Dabei ist vorausgesetzt, dass der

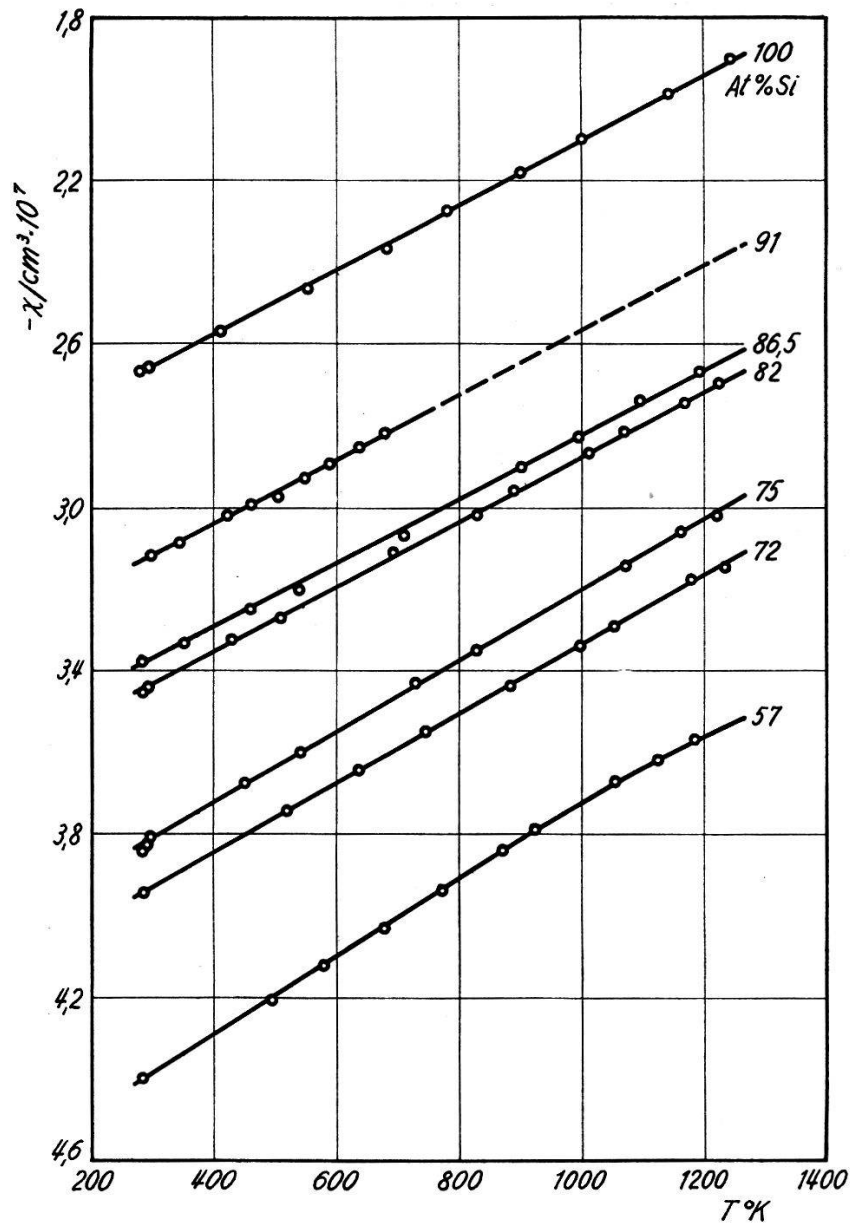


Fig. 2

Volumenssuszeptibilität Si-reicher Proben

Faktor $(6 - (\overline{m/m_n})^2 - (\overline{m/m_p})^2)$ temperaturunabhängig sei, eine Annahme, die, verglichen mit der Exponentialfunktion, sicher in guter Näherung erfüllt ist.

Für die Richtigkeit unserer Annahme spricht, dass die Grösse Γ innerhalb der Fehlergrenze mit der Breite der verbotenen Zone, wie sie etwa aus optischen oder elektrischen Messungen bestimmt worden ist (vgl. zum Beispiel die Resultate von BRAUNSTEIN, MOORE und HERMAN¹⁰), identisch ist. Unsere Messungen sind zu ungenau, um einen systematischen Zusammenhang zwischen δ und der Si-Konzentration festzustellen. Die δ -Werte sind gewöhnlich von der Grössenordnung 6×10^{-9} cgs.

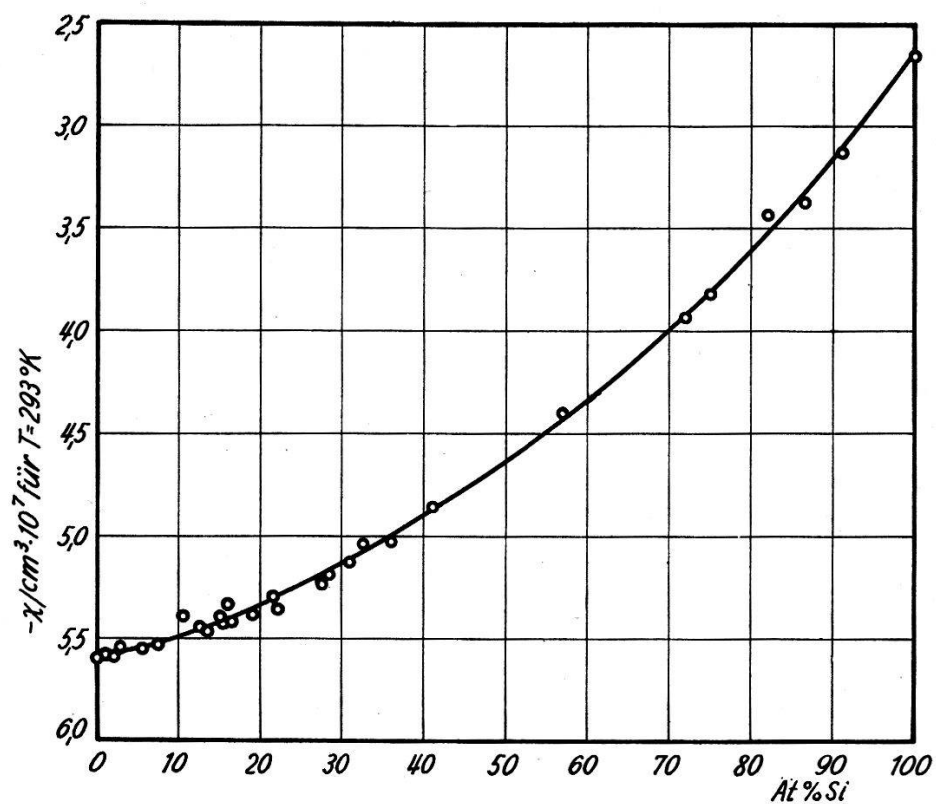


Fig. 3
 χ/cm^3 für $T = 293^\circ\text{K}$

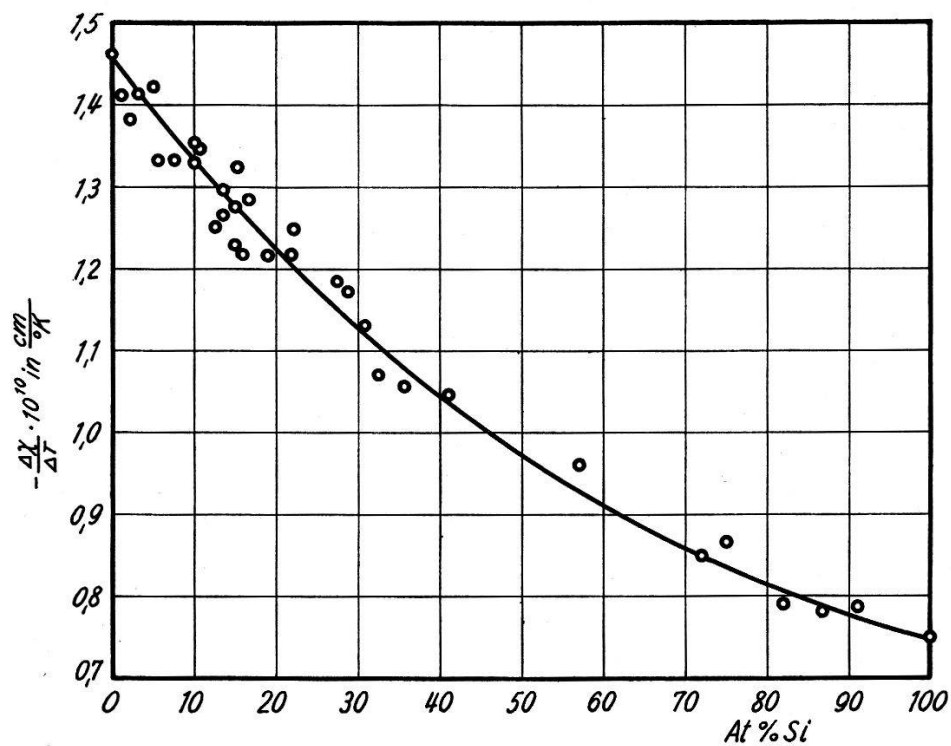


Fig. 4
 Steigung des Tieftemperaturastes

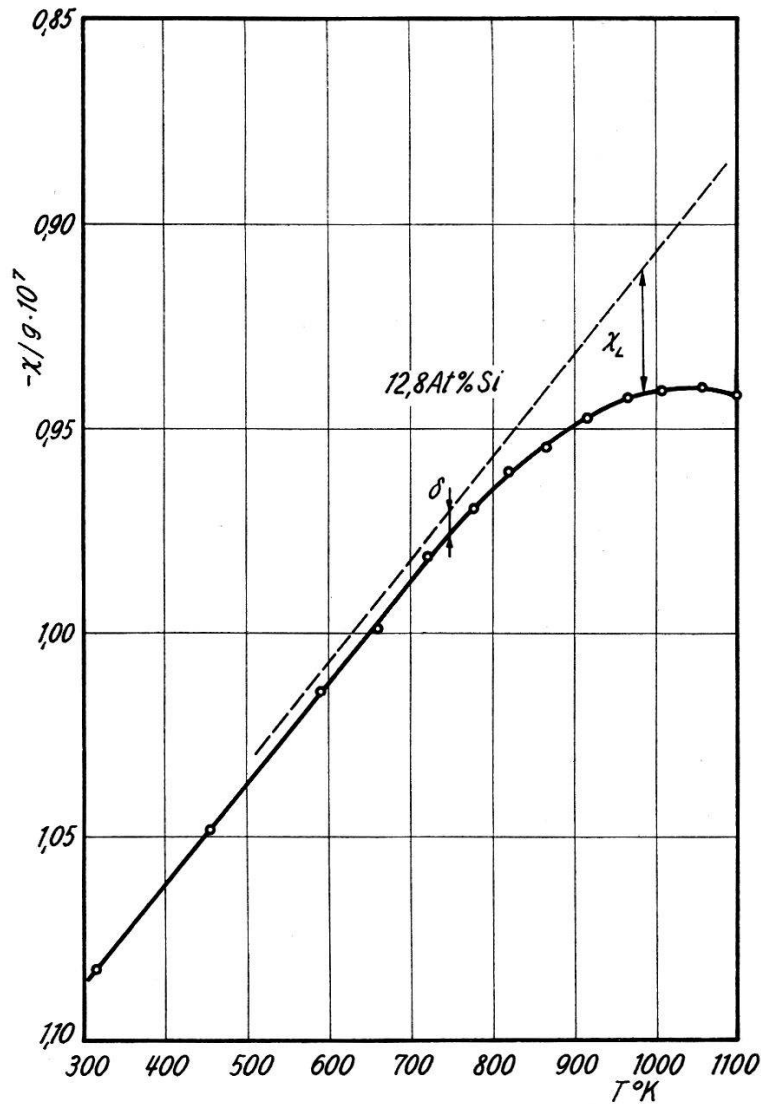


Fig. 5

Bestimmung der Ladungsträgersuszeptibilität

Figur 6 zeigt, dass die Ladungsträgersuszeptibilität, multipliziert mit $T^{-1/2}$, tatsächlich dem gleichen Temperaturgesetz gehorcht wie die elektrische Leitfähigkeit.

Die Breiten der verbotenen Zonen sind die gleichen wie die aus den Leitfähigkeiten gemessenen, nur sieht man schon aus der Lage der Messpunkte, dass sie bedeutend weniger genau definiert sind.

In unserer früheren Arbeit⁷⁾ haben wir gezeigt, dass für $T = 1000^\circ \text{K}$ die Inversionsdichte bis zu einem Gehalt von 50 At % Si fast konzentrationsunabhängig ist. Indem wir den aus elektrischen Messungen bestimmten Wert für n_i verwenden und aus der Figur 6 den Wert von χ_L für 1000°K ablesen, können wir den Faktor $(6 - (\overline{m}/\overline{m}_n)^2 - (\overline{m}/\overline{m}_p)^2)$ als Funktion der Si-Konzentration bestimmen.

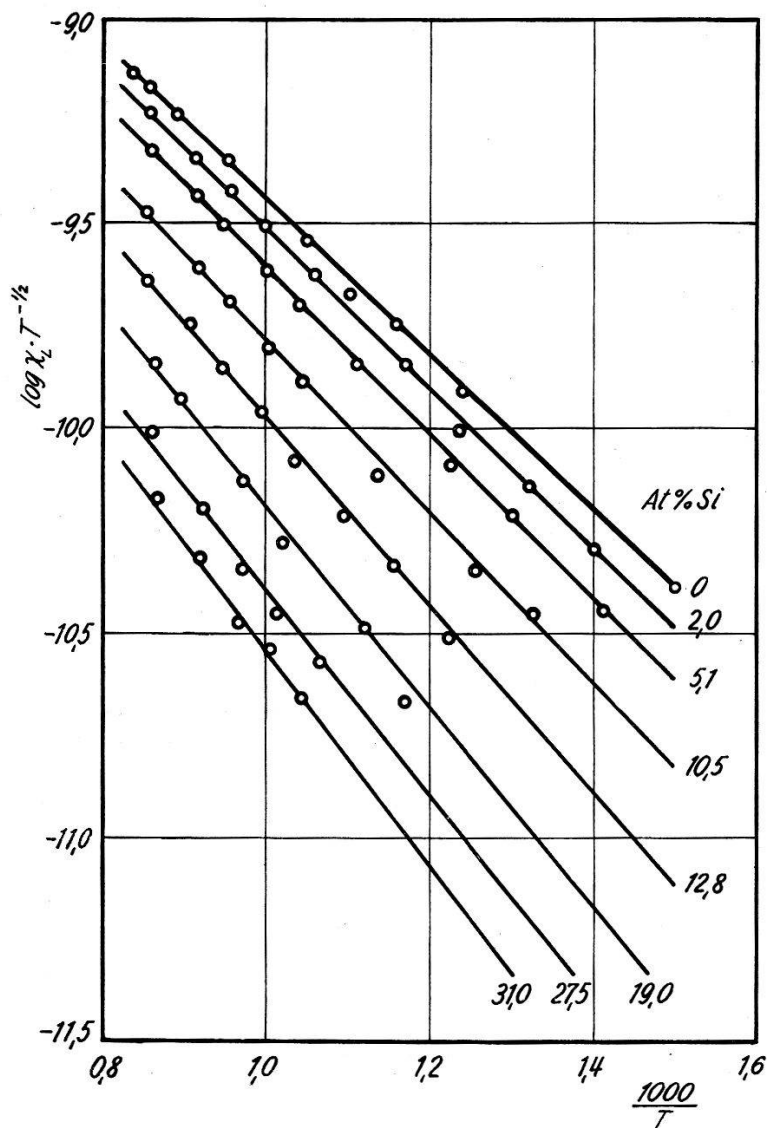


Fig. 6

$\log \chi_L \cdot T^{-1/2}$ als Funktion von $1000/T$

Figur 7 zeigt den Faktor $(6 - \overline{(m/m_n)^2} - \overline{(m/m_p)^2})$ im logarithmischen Maßstabe aufgetragen. Der Abfall mit zunehmender Si-Konzentration in der logarithmischen Darstellung ist innerhalb der Fehlergrenze linear.

Die Absolutwerte stimmen nicht genau mit denjenigen überein, die BUSCH, STOCKER und VOGT¹¹⁾ früher publiziert haben. Der Unterschied rührt davon her, dass sich die vorliegende Arbeit auf eine direkte Bestimmung der Inversionsdichte an der Probe selbst stützt, während wir vorher aus den Resultaten anderer Autoren die Inversionsdichte approximativ errechnen mussten. Unsere vorliegenden Resultate stimmen aber sehr schön überein mit Messungen der Zyklotronresonanz von DRESSELHAUS, KIP und KITTEL¹²⁾, denn, wie ENZ⁵⁾ gezeigt hat, kann man obenstehenden Faktor direkt aus den Zyklotronmassen berechnen.

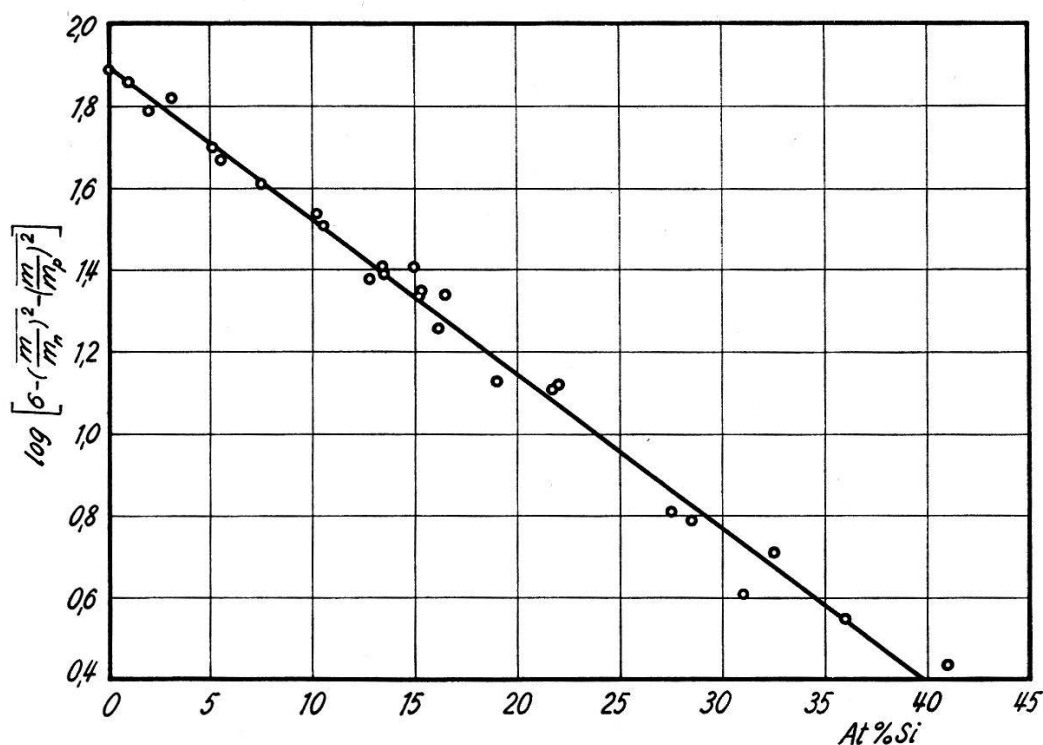


Fig. 7

$\log (6 - (\overline{m/m_n})^2 - (\overline{m/m_p})^2)$ als Funktion der Si-Konzentration

4. Diskussion

a) Resultate anderer Autoren

Um $(\overline{m/m_n})^2$ und $(\overline{m/m_p})^2$ einzeln bestimmen zu können, brauchen wir noch Messungen anderer Größen. Es ist unser Ziel, mit einem Minimum von solchen Resultaten auszukommen. Die zuerst erwähnten Zyklotronresonanzmessungen sind zur Auswertung von Suszeptibilitätsmessungen zwar nicht unbedingt notwendig, wir führen sie aber für Ge und Si an, weil sie die Präzision der Auswertung wesentlich erhöhen. In der folgenden Tabelle sind die Werte von DRESSELHAUS, KIP und KITTEL¹²⁾ aufgeführt.

	m_1	m_t	m_+	m_-
Ge	1,58	0,082	0,042	0,34
Si	0,97	0,19	0,16	0,52

Unbedingt notwendig ist hingegen die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Breite der verbotenen Zone. Wir schreiben sie in der Form $\Delta E = \Delta E_0 - \beta T$. Die β -Werte wurden von BRAUNSTEIN, MOORE und HERMAN¹⁰⁾ mit Hilfe der optischen Absorption gemessen. Ferner muss

die Elliptizität ε bekannt sein. Sie wurde von GLICKSMAN⁸⁾ aus der magnetischen Widerstandsänderung bestimmt. Es zeigt sich, dass ε zwischen 0 und 10% dem Wert von Ge entspricht, zwischen 25 und 100% demjenigen von Si und im Zwischengebiet, wo beide Bänder wirksam sind, Zwischenwerte annimmt. Für Ge und Si haben wir uns auf die Werte der Zyklotronresonanzmessungen gestützt.

Das Krümmungsverhältnis γ ist leider für die Mischkristallreihe Ge-Si nicht bekannt. WILLARDSON, HARMAN und BEER¹³⁾ haben zwar gezeigt, dass es aus elektrischen Messungen bestimmt werden könnte. Dazu sind aber unsere Messungen nicht umfassend und nicht präzise genug. Da sich die Werte für Ge und Si (aus der Zyklotronresonanz bestimmt) nicht in der Größenordnung unterscheiden, nehmen wir an, dass γ ähnlich wie ε von der Si-Konzentration abhängig sei. In der folgenden Tabelle sind die von uns angenommenen Rechengrößen zusammengestellt. Ganz besonders folgt daraus, dass unsere Annahme über γ die Resultate in keiner Weise wesentlich beeinflussen kann, da die Variation des Faktors $(1 + \gamma^{-1/2}) (1 + \gamma^{3/2})^{1/3}$ unbedeutend ist, verglichen mit der starken Konzentrationsabhängigkeit von χ_L .

At % Si	ε	γ	$\frac{1}{3} (\varepsilon^{2/3} + 2 \varepsilon^{-1/3})$	$(1 + \gamma^{-1/2}) (1 + \gamma^{2/3})^{1/3}$
0	19,3	8,1	2,65	3,90
10	14	6,6	1,95	3,64
20	7	5,2	1,57	3,39
30	4,6	3,7	1,33	3,06
40	4,7	3,25	1,35	2,94
50	4,8	3,25	1,35	2,94
60	4,9	3,25	1,35	2,94
70	5,0	3,25	1,37	2,94
80	5,0	3,25	1,37	2,94
90	5,0	3,25	1,37	2,94
100	5,1	3,25	1,37	2,94

b) Auswertung nach dem Zweibandmodell

Sobald wir die β -Werte kennen, erhalten wir aus der Formel

$$\frac{m^2}{m_n \cdot m_p} = \left[4,82 \cdot 10^{15} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-\frac{\Delta E_0 - \beta T}{2 k T}} \right]^{4/3}$$

sofort das Produkt der reziproken effektiven Massen, wie es in Figur 8 aufgetragen ist.

Wesentlicher als der Wert von m_n ist für uns der Wert m_n^l . Es gilt ja, nach unseren früheren Ausführungen, die Beziehung $m_n = m_n^l \cdot N_{eff}^{2/3}$.

Unsere elektrischen Messungen stehen mit der Annahme im Einklang, dass $N = 4$ ist für Ge und $N = 6$ für Si. In der Umgebung von 15 At % Si haben beide Teilbänder die gleiche Aktivierungsenergie. Da, wie sich später zeigen wird, die effektiven Massen beider Bänder nahezu gleich gross sind, addieren sich die Multiplizitäten und N wird gleich 10.

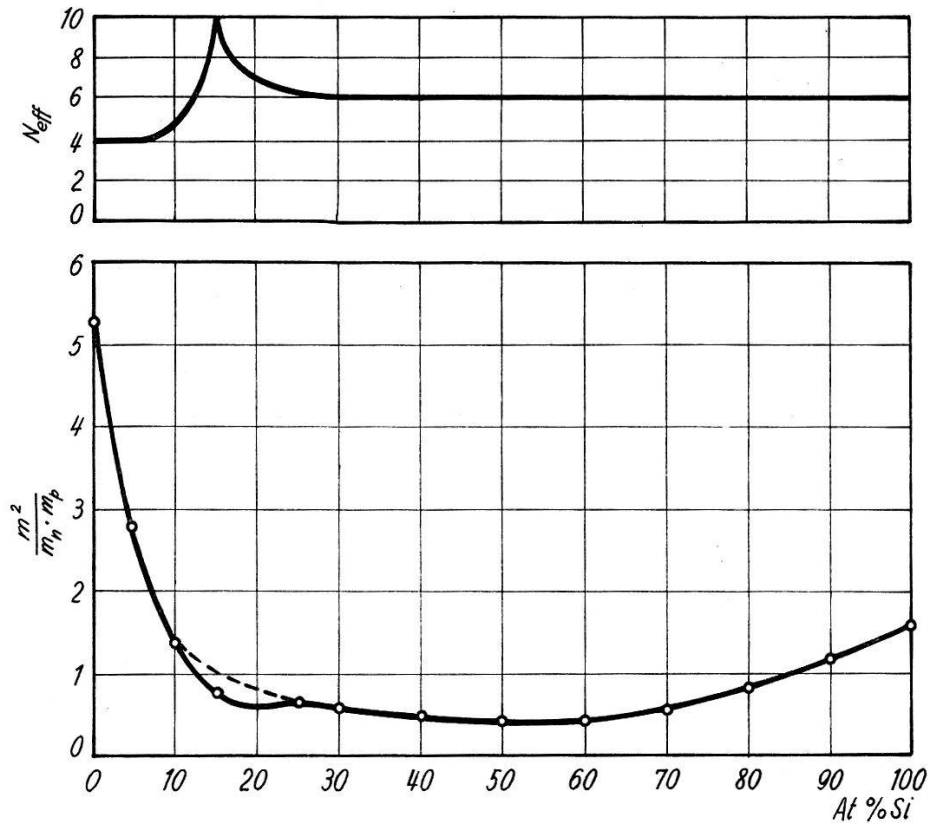


Fig. 8

Produkt der reziproken effektiven Massen

Im Zwischengebiet klingt N_{eff} exponentiell auf die Werte für Ge bzw. für Si ab, wobei der Abfall nach der Ge-Seite entsprechend der schneller variierenden Breite der verbotenen Zone steiler ist. Ausgehend von den Resultaten von GLICKSMAN⁸⁾ nehmen wir an, dass für 10 bzw. 25 At % Si N_{eff} die Werte von Ge bzw. Si erreicht hat. Die offensichtliche Abweichung vom glatten Verlauf bei 15 At % Si in der Kurve 8 rührt also vom sprunghaften Ansteigen der Multiplizität her. Ein ganz ähnliches Verhalten fand GLICKSMAN⁸⁾ bei Untersuchungen der Elektronenbeweglichkeit, indem dort das Auftreten zweier isoenergetischer Energiebänder Anlass zu zusätzlicher Streuung gab (interband scattering). Mit dem in Figur 8 angedeuteten Verlauf von N_{eff} können wir sofort das Produkt der reziproken effektiven Massen in einem einzigen Ellipsoid berechnen. Es ist aufgetragen in Figur 9. Der glatte Verlauf der Kurve in Figur 9 zeigt

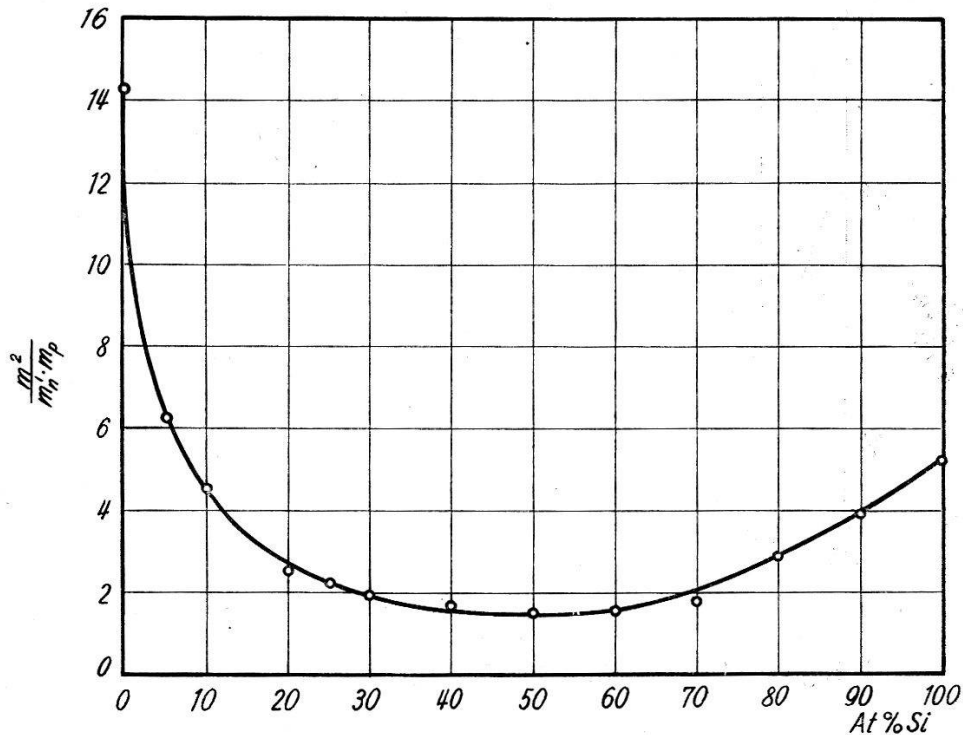


Fig. 9

Das Produkt $m^2/m'_n \cdot m_p$

deutlich, dass unsere, im übrigen nicht einschneidenden Annahmen über N_{eff} vernünftig waren.

Sobald wir $m'_n \cdot m_p$ als Funktion der Konzentration kennen, können wir auch $(m/m_n)^2 \cdot (m/m_p)^2$ berechnen durch Multiplikation mit $1/3 \varepsilon^{2/3} \times (1 + 2/\varepsilon^{1/3}) (1 + \gamma^{-1/2}) (1 + \gamma^{3/2})^{1/3}$. Da wir $(m/m_n)^2 + (m/m_p)^2$ bis zu einer Konzentration von 50% Si gemessen haben und der Wert sich aus den Grössen der effektiven Massen für Si berechnen lässt, lassen sich $(m/m_n)^2$ und $(m/m_p)^2$ in diesem Konzentrationsgebiet einzeln bestimmen, damit aber auch m'_n und m_p . Leider sind die Werte $(m/m_n)^2 + (m/m_p)^2$ für Konzentrationen über 50 At% Si aus Suszeptibilitätsmessungen nicht zu errechnen. Um interpolieren zu können, bilden wir auf rein heuristischer Grundlage das Verhältnis

$$\frac{m^{5/2}}{b_p \cdot m_p^{5/2}}$$

Die Kurve zeigt, dass in der logarithmischen Darstellung eine lineare Interpolation möglich und vernünftig ist. Damit kennen wir aber die Werte für m_p und können daraus m'_n und $(m/m_n)^2$ und $(m/m_p)^2$ einzeln für sämtliche Konzentrationen berechnen. Die Werte sind aufgetragen in den Figuren 11, 12 und 13.

Nun ist es uns auch möglich, χ_L bei beliebiger Temperatur für sämtliche Konzentrationen zu berechnen. Wir kennen nämlich die Inversionsdichte

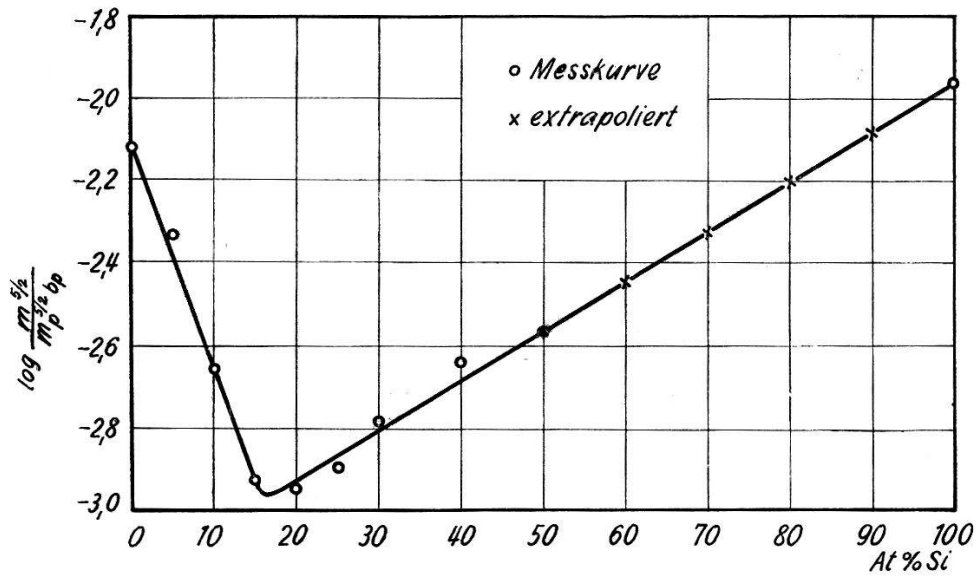


Fig. 10

$\log m^{5/2}/b_p \cdot m_b^{5/2}$ als Funktion der Si-Konzentration

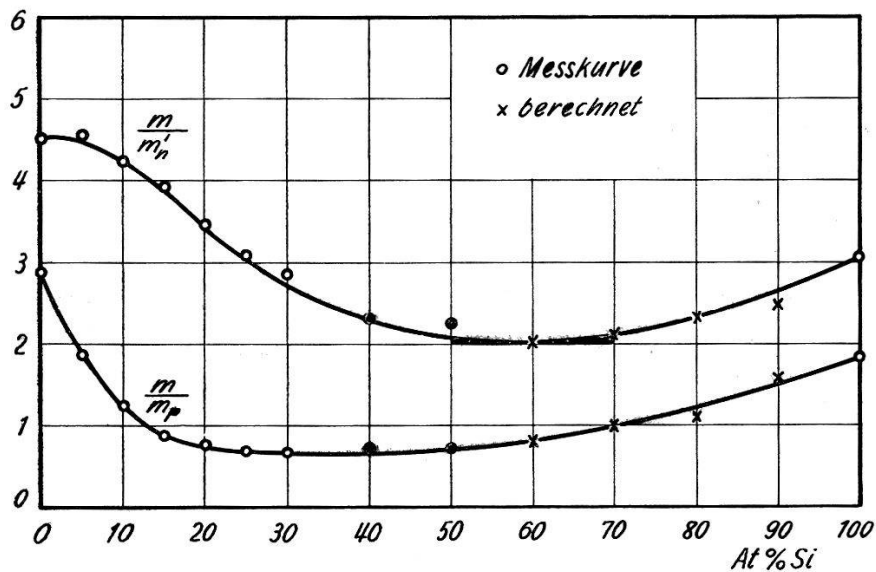


Fig. 11

Effektive Massen von Löchern und Elektronen

n_i aus elektrischen Messungen, und den Faktor $(6 - (\overline{m}/\overline{m}_n)^2 - (\overline{m}/\overline{m}_p)^2)$ haben wir für Ge-reiche Proben gemessen, für Si aus Zyklotronresonanzmessungen berechnet und im Zwischengebiet in der oben angegebenen Weise interpoliert.

Die Isothermen in Figur 14 lassen nicht ohne weiteres erkennen, weshalb man bei Si keine Ladungsträgersuszeptibilität beobachten kann. Die berechnete Ladungsträgersuszeptibilität ist nämlich bei 1200°K etwa

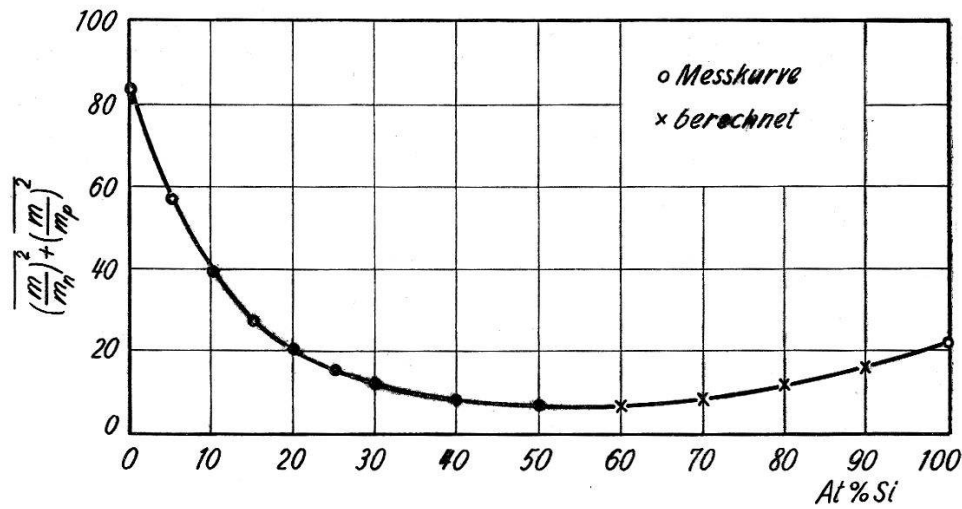


Fig. 12

Summe der effektiven Massen

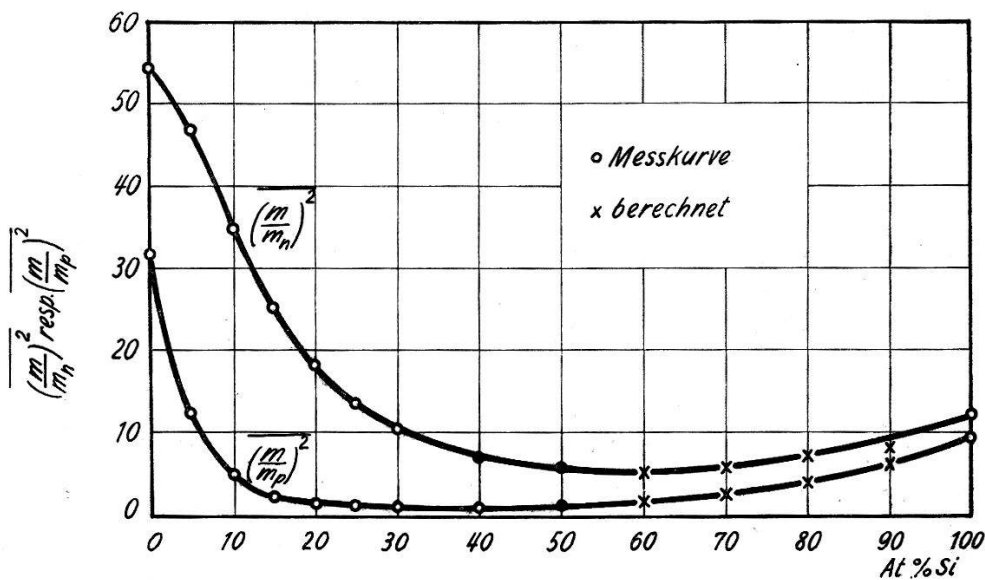


Fig. 13

 $\left(\frac{m}{m_n}\right)^2$, $\left(\frac{m}{m_p}\right)^2$ einzeln

dreimal grösser als die Messgenauigkeit. Wir können dieses Verhalten vorläufig nur dahin interpretieren, dass der oben definierte δ -Wert für Si-reiche Proben grösser wird als etwa für Ge.

c) Deformationspotential

Der Verlauf der Kurve von Figur 10 lässt uns vermuten, dass es sinnvoll ist, Deformationspotentiale zu betrachten. SHOCKLEY¹⁴⁾ hat folgende Beziehung für die Beweglichkeiten hergeleitet:

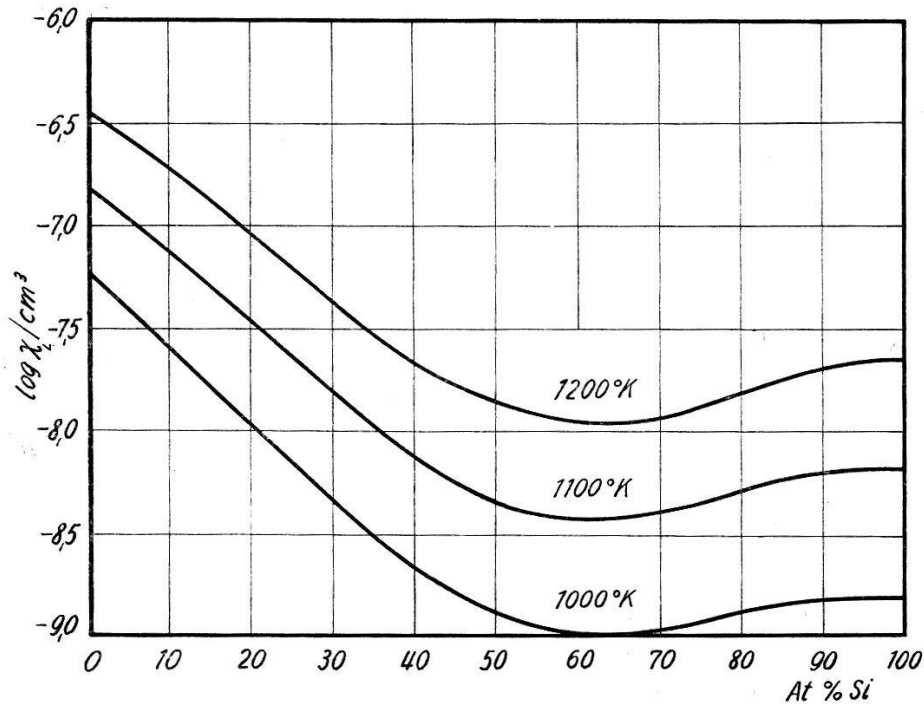


Fig. 14

Isothermen von $\log \chi_L/\text{cm}^3$

$$b_{n,p} = \frac{2\sqrt{2\pi}}{3} \cdot \frac{h^2 c_{ll} \cdot T^{-3/2}}{(2\pi)^4 E_{1n,p}^2 \cdot m_{n,p}^{5/2} \cdot h^{3/2}}.$$

 c_{ll} = Elastizitätskonstante für akustische Wellen $E_{1n,p}$ = Deformationspotentiale

Wir wollen für unsere Mischkristalle die Größen E_{1n} und E_{1p} berechnen. Dazu nehmen wir an, dass der Wert von c_{ll} linear vom Wert für Ge ($1,55 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$) zum Wert von Si ($2,0 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$) ansteigt. Diese Annahme ist wegen der geringen Variation der Schallgeschwindigkeit erlaubt. Schwieriger ist es, die genaue Bedeutung der auftretenden effektiven Massen anzugeben. Bei der Herleitung der Deformationspotentialformel treten effektive Massen auf in der Energie-Impulsbeziehung:

$$\delta E_{v,c} = p dp \frac{1}{m_{p,n}}.$$

In unserem Modell müssen wir die Energieänderung multipliziert mit der Zustandsdichte über die N Ellipsoide im Leitungsband bzw. über die zwei Kugelflächen im Valenzband mitteln. Diese Mittelung ist aber identisch mit derjenigen von ENZ⁵⁾, das heisst, wir können sofort angeben:

$$m_n = (m_i^2 \cdot m_l)^{1/3} \cdot N^{2/3} = m'_n \cdot N^{2/3} \quad m_p = (m_+^{3/2} + m_-^{3/2})^{2/3}.$$

Weil die Multiplizität N in die Formel von SHOCKLEY eingeht, beschreibt diese a priori auch die von GLICKSMAN 8) diskutierte Zwischenbandstreuung (interband scattering).

Wir benützen nun die Beweglichkeiten, wie wir sie in unserer früheren Arbeit 7) bestimmt haben, und können, da wir auch die mittleren effektiven Massen kennen, für alle Konzentrationen E_{1n} und E_{1p} berechnen. Die Werte sind aufgetragen in Figur 15. Der Vorzeichenwechsel von E_{1n} folgt dabei nicht direkt aus der Formel, sondern erst durch Vergleich mit dem Experiment. Jede andere der vier möglichen Arten, das Vorzeichen festzulegen, würde grössenordnungsmässig falsche Resultate für die Konzentrationsabhängigkeit der Breite der verbotenen Zone liefern.

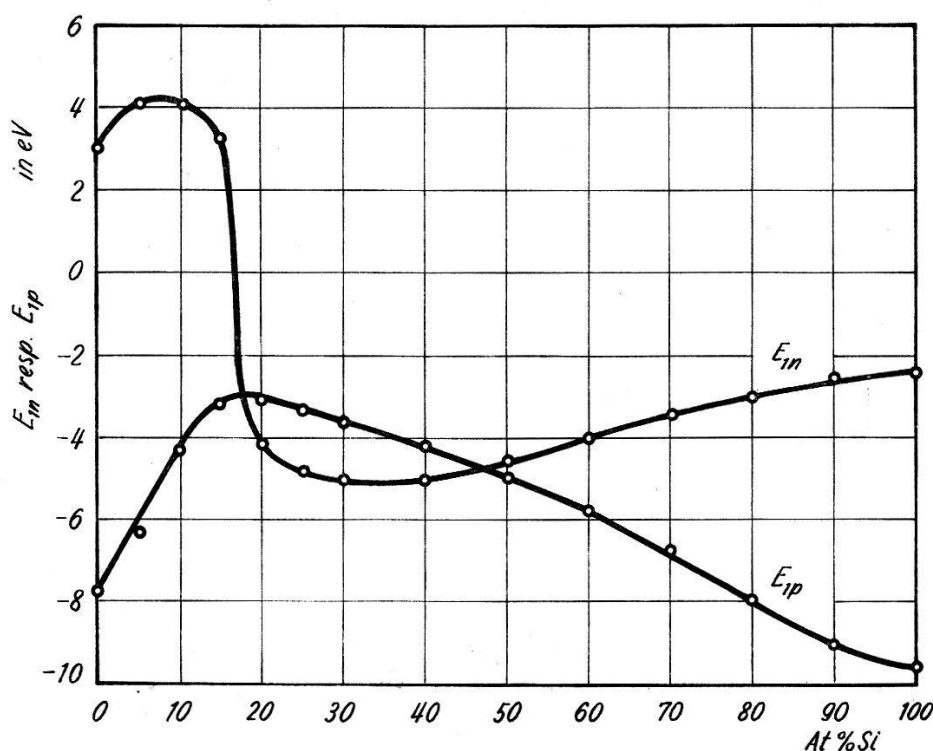


Fig. 15
Deformationspotentiale

Die Bandränder E_{0p} und E_{0n} verlagern sich gemäss der Beziehung

$$(\delta E_{0n,p})^2 = - (E_{1n,p})^2 \left(\frac{\delta V}{V_0} \right)^2$$

V_0 ist das Volumen des Grundgebietes. Wenn wir die Gitterkonstante a_0 einführen, gilt

$$\frac{\delta V}{V_0} = 3 \frac{\delta a_0}{a_0}.$$

Da a_0 für unsere Mischkristalle nahezu eine lineare Funktion der Si-Konzentration x ist, kann man

$$\frac{\delta a_0}{a_0} = \text{const } \delta x$$

schreiben, und wir erhalten somit

$$\delta E_{0n,p} = \pm E_{1n,p} \cdot K \cdot \delta x,$$

dabei ist

$$K = \frac{3}{a_0} \frac{da_0}{dx}.$$

Man erhält auf diese Weise $K = 1,22 \cdot 10^{-3}/\text{At \% Si}$. Durch graphische Integration von $E_{1n,p}$ über x ergibt sich der Verlauf der Bandränder als Funktion der Konzentration. Das so entstehende Bandschema ist in Figur 16 dargestellt.

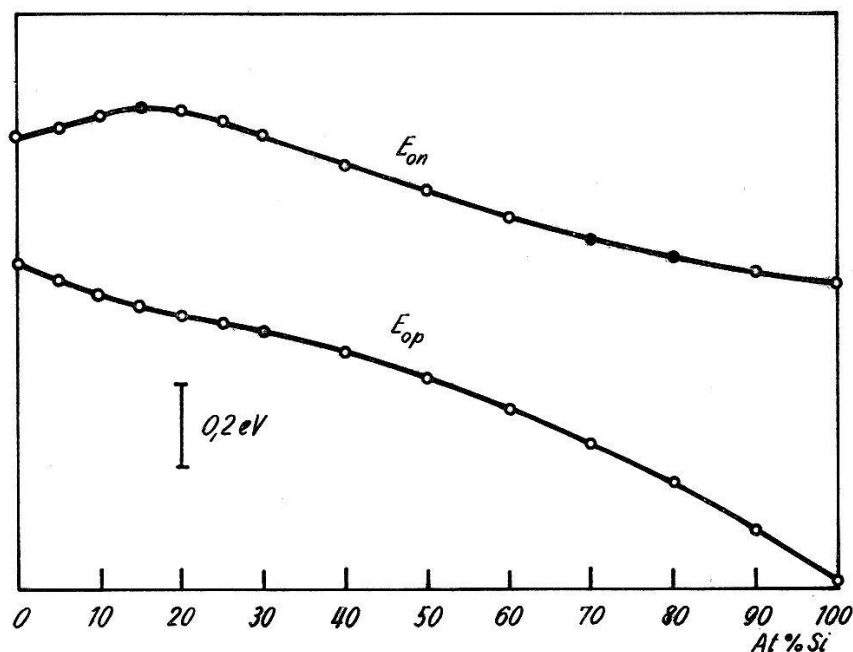


Fig. 16

Bandschema für Mischkristalle

Experimentell bestimmt sich K aus der Bedingung

$$\int_0^{100} K (E_{1n} - E_{1p}) dx = \Delta E_{Si} - \Delta E_{Ge} = 0,42 \text{ eV}.$$

Wir erhalten $K = 1,34 \cdot 10^{-3}/\text{At \% Si}$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert angesichts des recht einfachen Modelles, das der Deformationspotentialformel zu Grunde liegt.

Wir sehen auch, dass die Breite der verbotenen Zone die gleiche Konzentrationsabhängigkeit zeigt, wie sie etwa BRAUNSTEIN, MOORE und HERMAN¹⁰⁾ gemessen haben.

Die Vermutung von HERMAN¹⁵⁾, die besagt, dass das (111)-Band und das (100)-Band bei zunehmender Si-Konzentration mit verschiedener «Geschwindigkeit» sich vom Valenzband entfernen, muss präzisiert werden. Die Bänder nähern sich, vom energetischen Nullpunkt aus gesehen, dem Wert bei 15 At % Si mit fast gleicher «Absolutgeschwindigkeit» (die proportional dem Wert E_{1n} ist), aber die «Geschwindigkeiten» haben entgegengesetztes Vorzeichen, das heisst, das (111)-Band steigt und das (100)-Band fällt mit zunehmender Si-Konzentration. Über ein ziemlich grosses Konzentrationsgebiet haben wir die Beziehung $|E_{1p}| < |E_{1n}|$ gemessen, das heisst, die Breite der verbotenen Zone müsste mit zunehmender Si-Konzentration abnehmen. Ein solches Verhalten haben wir in unserer früheren Arbeit⁷⁾ bei der Bestimmung der Breite der verbotenen Zone aus Leitfähigkeitsmessung auch tatsächlich festgestellt. Wir haben dort auch ausgeführt, dass dieses Verhalten kaum der physikalischen Realität entspricht, sondern auf zu groben Voraussetzungen über die Temperaturabhängigkeit der verbotenen Zone beruht.

Falls man, wie dies GLICKSMAN⁸⁾ implizite getan hat, die Verlagerung des Leitungsbandes mit dem Verlauf der Breite der verbotenen Zone identifiziert, ist es schwierig zu verstehen, weshalb über einen Bereich von 15 At % Si beide Leitungsbander wirksam sein sollen. Unser Resultat zeigt jedoch, dass sich das Leitungsband nur ungefähr halb so stark wie die Breite der verbotenen Zone mit zunehmender Konzentration verschiebt. Entsprechend wird natürlich auch der energetische Abstand der zwei Leitungsbander weniger von der Konzentration abhängen. Dies erklärt dann sofort, weshalb GLICKSMAN schon bei Zimmertemperatur von 10 bis 25 At % Si die Wirksamkeit beider Bänder nachweisen konnte.

5. Schluss

Es ist uns gelungen, auf Grund unserer Messungen mit dem Modell von ENZ⁵⁾ die Suszeptibilität im Gebiet der Eigenleitung von Ge-Si-Mischkristallen zu verstehen und auszuwerten. Die Auswertung ist dabei überraschend erfolgreich, indem zum Beispiel auch Freiheitszahlen einzeln bestimmt werden können. Den Tieftemperaturast der Suszeptibilität können wir nach wie vor noch nicht befriedigend interpretieren. Dazu wird zuerst eine vollständige Theorie der Gittersuszeptibilität notwendig sein.

Dem Verein zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Herrn SI YUAN verdanken wir die Durchführung der magnetischen Messungen und viele wertvolle Anregungen beim Abfassen dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ G. BUSCH und E. MOOSER, *Helv. Phys. Acta* **26**, 611 (1953).
- ²⁾ G. BUSCH, *Halbleiter und Phosphore*, S. 158 (1958).
- ³⁾ G. BUSCH, N. HELFER, *Helv. Phys. Acta* **27**, 201 (1954).
- ⁴⁾ D. K. STEVENS, J. H. CRAWFORD, *Phys. Rev.* **92**, 1065 (1953); **94**, 1415 (1954).
- ⁵⁾ CH. ENZ, *Helv. Phys. Acta* **28**, 158 (1955).
- ⁶⁾ J. A. KRUMHANSEL und H. BROOKS, *Bull. Am. Phys. Soc.* **II** 1/3, F 5 (1956).
- ⁷⁾ G. BUSCH und O. VOGT, *Helv. Phys. Acta*, **33**, 437 (1960).
- ⁸⁾ M. GLICKSMAN, *Phys. Rev.* **102**, 1496 (1956), **104**, 1278 (1956).
- ⁹⁾ O. MADELUNG, *Handbuch der Physik* **20**, 234 (1957).
- ¹⁰⁾ R. BRAUNSTEIN, A. R. MOORE und F. HERMAN, *Phys. Rev.* **109**, 695 (1958).
- ¹¹⁾ G. BUSCH, H. J. STOCKER und O. VOGT, *Helv. Phys. Acta* **31**, 565 (1958).
- ¹²⁾ C. DRESSELHAUS, A. F. KIP und C. KITTEL, *Phys. Rev.* **100**, 1218 (1955).
- ¹³⁾ R. K. WILLARDSON, T. C. HARMAN und A. C. BEER, *Phys. Rev.* **96**, 1512 (1954).
- ¹⁴⁾ W. SHOCKLEY, *Electrons and Holes in Semiconductors* (D. Van Nostrand Company, New York, 1950).