Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 32 (1959)
Heft: I

Artikel: Die magnetischen Eigenschaften der A^(III)B^V-Verbindungen
Autor: Busch, G.A. / Kern, R.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112995

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: 16.07.2025

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

Die magnetischen Eigenschaften der $A^{III}B^{V}$-Verbindungen

von **G. A. Busch** und **R. Kern**
Laboratorium für Festkörperphysik, ETH., Zürich

(2. I. 59)

Zusammenfassung. Die magnetische Suszeptibilität von Si, GaP, GaAs, GaSb, InP, $InP_{0,2}As_{0,8}$, InAs und InSb wurde im Temperaturbereich von 60° K bis unter den jeweiligen Schmelzpunkt gemessen. Im Gebiet tiefer Temperaturen nimmt die diamagnetische Suszeptibilität in allen Fällen mit wachsender Temperatur ab. In einigen Fällen zeigt sich bei höheren Temperaturen ein Wiederanstieg, welcher dem Beitrag der Ladungsträger im Eigenleitungsgebiet zugeschrieben wird. Die aus der Ionensuszeptibilität und dem Beitrag der Valenzelektronen berechnete Gittersuszeptibilität weicht in einigen Fällen wesentlich vom experimentellen Wert ab. Diese Diskrepanz wird mit einem bei der Berechnung bisher vernachlässigten Term in Beziehung gebracht, auf den auch die Temperaturabhängigkeit des Gitteranteils zurückgeführt wird. Mit Ausnahme von InSb lassen sich die gemessenen Suszeptibilitätskurven quantitativ deuten, wenn angenommen wird, dass der Gitteranteil mit wachsender Temperatur linear abnimmt. Zur Approximation des anomalen Verlaufs des Leitungsbandes von InSb wird ein Modell mit zwei Teil-Leitungsbändern verschiedener effektiver Masse vorgeschlagen. Indessen gelingt es nicht, die neu auftretenden Parameter so zu bestimmen, dass quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht wird.

1. Einleitung

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von α-Sn[2]), Ge[3])[31])[33]) und Si[5])[34]) durch BUSCH, MOOSER und HELFER bzw. STEVENS, CRAWFORD u. a. liessen erkennen, dass der Temperaturverlauf der Suszeptibilität dieser Halbleiter gemeinsame Züge aufweist. Mit den III-V-Verbindungen[40]) stehen der Forschung eine Reihe von halbleitenden Substanzen mit der gleichen Struktur, aber verschiedenen elektronischen Eigenschaften zur Verfügung. Es schien deshalb wünschenswert, die Messungen an den elementaren Halbleitern durch solche an III-V-Verbindungen zu ergänzen mit dem Ziel, allgemeine Aussagen über die magnetischen Eigenschaften der im Diamant- oder Zinkblendegitter kristallisierenden Halbleiter zu machen.

Unter den III-V-Verbindungen nimmt InSb mit seiner extrem hohen Elektronenbeweglichkeit[22]) und der geringen effektiven Elektronenmasse[7]) eine Sonderstellung ein. Der niedrige Schmelzpunkt erlaubt die leichte Herstellung einkristalliner Proben von gewünschter Störstellenkonzentration. In Ergänzung der Suszeptibilitätsmessungen von STE-

VENS und CRAWFORD[32]) haben wir deshalb an einer Reihe von InSb-Präparaten mit verschiedenem Störstellengehalt Messungen sowohl der magnetischen wie auch der elektrischen Eigenschaften durchgeführt.

2. Experimenteller Teil

21. Herstellung von InSb-Einkristallen

Dem Zusammenschmelzen in stöchiometrischem Verhältnis zur Verbindung mit nachfolgendem Zonenschmelzen ging eine möglichst weitgehende Reinigung der Komponenten voraus. Diese erfolgte beim In durch Sperrelektrolyse[14]), d. h. durch elektrolytische Abscheidung an einer flüssigen Quecksilberelektrode und darauffolgende anodische Wiederauflösung*). Als Ausgangsmaterial diente In mit einer Reinheit von 99,9%. Die Reinigung des Sb (Bradley-Mining Co.) erfolgte durch Zonenschmelzen. Der niedrige Schmelzpunkt gestattete die Anwendung von Strahlungsheizung. Das zu reinigende Material befand sich in einem ca. 45 cm langen Graphitschiffchen, das seinerseits in einem Rohr aus Quarzglas von ca. 20 mm Aussendurchmesser lag. Als Schutzgas diente gereinigter Wasserstoff. Der Vorschub der Probe betrug ungefähr 2 mm/Min. Nach zwanzig bis dreissig Durchgängen war der Reinigungsprozess beendet. Der letzte Drittel des Stabes, der den grössten Teil der Verunreinigungen angereichert enthält[30]), wurde weggeschnitten.

Die vorgereinigten Komponenten wurden in stöchiometrischem Verhältnis in evakuierten Quarzglasampullen zur Verbindung zusammengeschmolzen. Ein Springen der Ampulle infolge der beim Erstarren eintretenden Volumendilatation konnte vermieden werden, sofern das Abkühlen bei horizontal liegender Ampulle erfolgte und die Schmelze weniger als den halben Querschnitt einnahm.

Hierauf wurde die Verbindung durch zwanzig- bis dreissigmaliges Zonenschmelzen gereinigt. Dem durch die erwähnte Volumendilatation bedingten Materialtransport wurde durch Schrägstellen der Probe entgegengewirkt. Zum Schluss wurde der Stab mit verdünntem Königswasser abgeätzt, hierauf mit konzentrierter Salzsäure und schliesslich mit deionisiertem Wasser gespült. Dieses Ätzen diente hauptsächlich zum Entfernen von Graphitstaub und erwies sich als unerlässlich, um beim nachfolgenden Ziehen von Einkristallen eine vollkommen blanke Oberfläche der Schmelze zu erhalten. Messungen des Halleffekts an so hergestellten Stäben ergaben meist Störstellenkonzentrationen von der

*) Später war es möglich, nach einem ähnlichen Verfahren hergestelltes In von der «Stiftung für seltene Metalle» (Institut für Technische Physik der ETH) und von der Brown-Boveri-AG, Baden, zu beziehen, denen wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Grössenordnung 10^{15}–10^{16} cm^{-3}, wobei der Anfang der Probe meist p-, das Ende meist n-leitend war.

Die Herstellung der Einkristalle erfolgte nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren durch Ziehen aus der Schmelze, wie sie auch von GREMMELMAIER und MADELUNG[11]) beschrieben worden ist. Der Aufbau der verwendeten Apparatur geht aus Fig. 1 hervor. Der Ziehmechanismus gestattet, Zug- und Rotationsgeschwindigkeit des Keimes unabhängig voneinander mit Hilfe zweier Gleichstrommotoren zu regulieren. Der Keim,

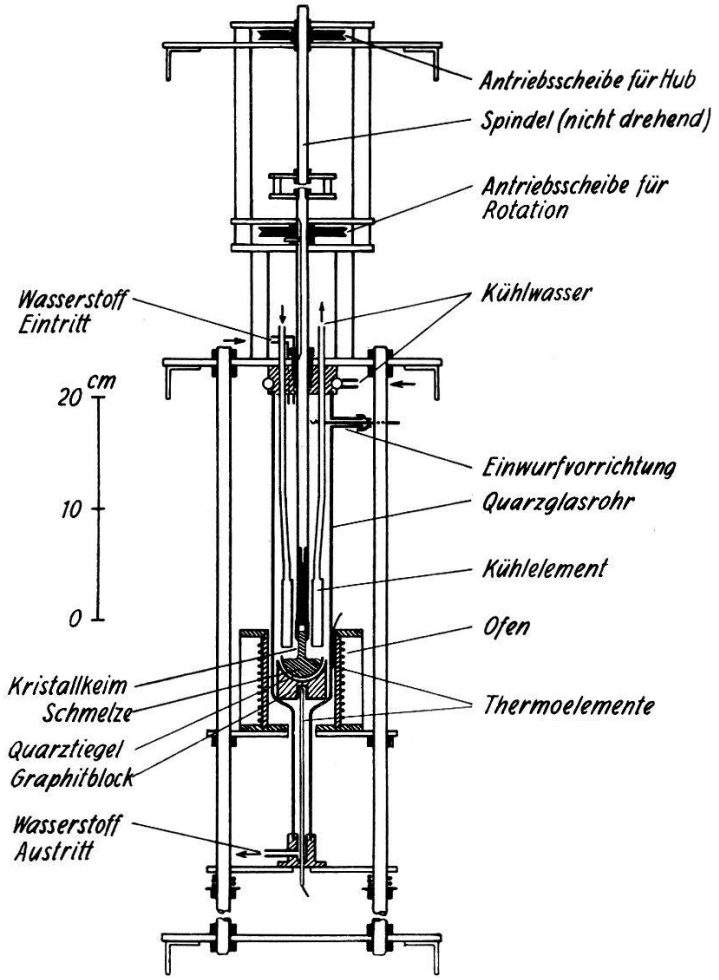

Fig. 1
Apparatur zum Ziehen von Einkristallen.

der vor dem Einsetzen mit Hilfe von Laue-Rückstrahlaufnahmen auf ca. 1 Grad genau orientiert wird, ist von einem in der Höhe verstellbaren, wasserdurchströmten Kühlelement umgeben. Der die Apparatur durchströmende Wasserstoff gestattet einen guten Wärmeaustausch. Gezogen wird in der [111]-Richtung. Die Temperatur wird mittels eines Reglers auf ca. 1° stabilisiert. In der Regel wurden Kristalle von ca. 7 mm Durchmesser und 10 cm Länge gezogen, wobei nur ungefähr die Hälfte des Materials herausgezogen wurde, um eine genügende Homogenität zu

gewährleisten. Kristalle mit höheren Akzeptor- bzw. Donator-Konzentrationen wurden durch Dotieren mit spektralreinem Cd bzw. Te von Johnson, Matthey Ltd., London, erhalten, die in abgewogenen Mengen mittels der gezeichneten Vorrichtung nach erfolgtem Aufschmelzen eingeworfen wurden. Die Störstellenkonzentration wurde durch Halleffektmessungen an Plättchen ermittelt, die von beiden Enden des Kristalls herausgeschnitten wurden, wobei in der Regel Unterschiede von der Grössenordnung 10% auftraten.

Die fertigen Kristalle wurden während zweier Tage bei 450° C getempert und hierauf durch Schleifen mit Carborundum in die endgültige Form gebracht. Zum Schluss wurden die Proben mit CP 4*) abgeätzt, womit eine glatte, spiegelnde Oberfläche erzielt wurde.

22. *Elektrische Messungen an InSb und ihre Auswertung*

Zur Untersuchung gelangten sieben Proben, an denen im Temperaturbereich von 80° K bis 700° K Halleffekt und Leitfähigkeit gemessen wurden. Ähnliche Messungen der elektrischen Eigenschaften von InSb sind bisher in grösserer Anzahl veröffentlicht worden[1)10)12)13)15)22)26)35)36)37)40)]. Ziel der vorliegenden Messungen war die Bestimmung der die einzelnen Proben kennzeichnenden Störstellenkonzentrationen und Ladungsträgerbeweglichkeiten sowie der Aktivierungsenergie und der effektiven Massen, mit denen die Suszeptibilitätsmessungen in Beziehung gebracht werden sollen. Der verwendete Wechselstrom-Kompensator mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} Volt ist von MÜLLER und WIELAND[23)] beschrieben worden. Die Messungen erfolgten an prismatischen Stäbchen mit den Abmessungen $4 \times 4 \times 40$ mm, die auch für die Suszeptibilitätsmessungen verwendet wurden. Bei den Messungen oberhalb Zimmertemperatur dienten Schleifen aus dünnem Molybdändraht als Kontakte, welche unter Federzug die Probe umspannten. Ein Vakuumofen geringer thermischer Trägheit ermöglichte die rasche Einstellung der gewünschten Temperatur. Bei den Tieftemperaturmessungen, für welche ein Gaskryostat verwendet wurde, bestanden Stromzuführungen und Potentialsonden aus dünnem Kupferdraht, der mit Indium stumpf auf die Probe gelötet wurde.

Die Messergebnisse sind in Fig. 2–4 dargestellt.

Zur Auswertung der Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen benützen wir die Beziehungen

$$R = -\frac{3\pi}{8e}\frac{n\mu_n^2\alpha_n - p\mu_p^2\alpha_p}{(n\mu_n + p\mu_p)^2} \tag{1}$$

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p), \tag{2}$$

*) Mischung von 15 cm³ Essigsäure, konz.; 25 cm³ Salpetersäure, konz.; 15 cm³ Flußsäure (48%); 0,3 cm³ Brom.

welche die der Messung zugänglichen Grössen R und σ mit der Konzentration n und p der Elektronen bzw. Löcher und deren Beweglichkeit μ_n bzw. μ_p verknüpfen, wobei wir thermische Streuung voraussetzen.

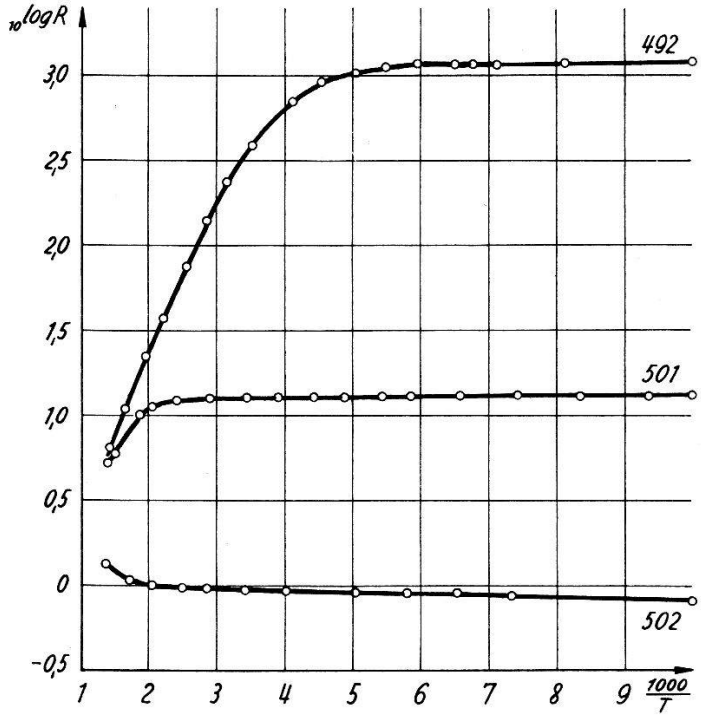

Fig. 2
Hallkoeffizient der n-leitenden InSb-Proben als Funktion der Temperatur. R[cm³ Coul⁻¹].

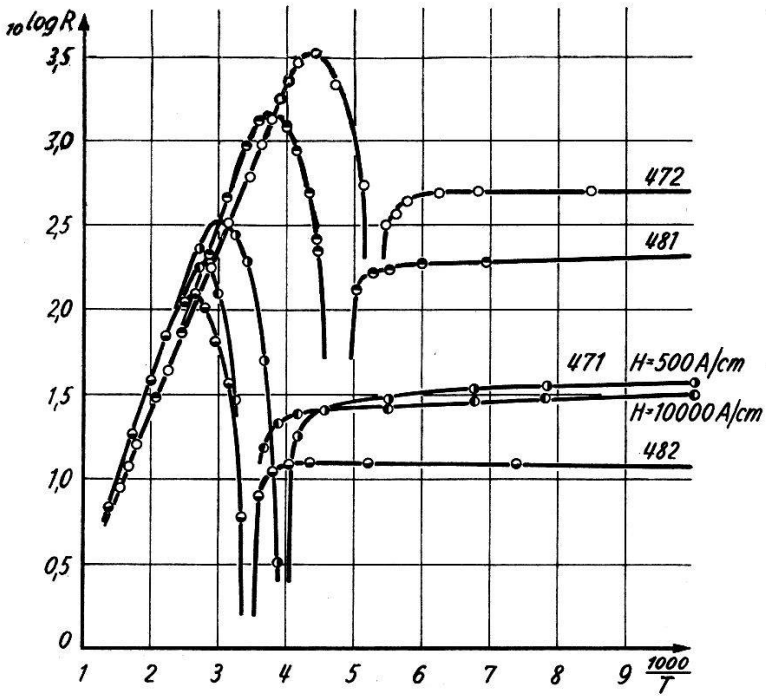

Fig. 3
Hallkoeffizient der p-leitenden InSb-Proben als Funktion der Temperatur. H = 3000 A/cm für die Proben 472, 481 und 482. R[cm³ Coul⁻¹].

Der Koeffizient $\alpha_{n,p}$ nimmt für den Fall des nichtentarteten Halbleiters, auf den wir uns vorerst beschränken, den Wert 1 an.

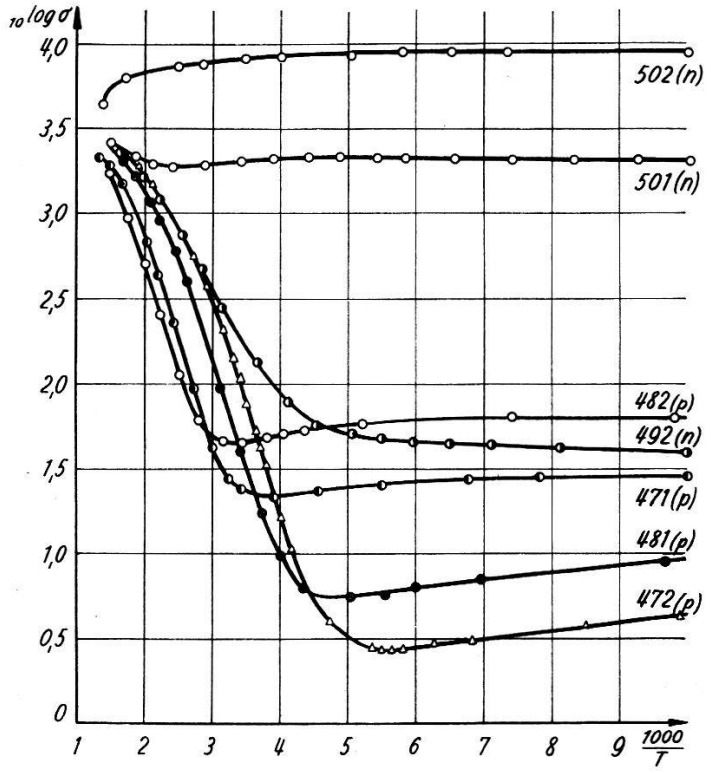

Fig. 4
Spezifische Leitfähigkeit von InSb als Funktion der Temperatur.
σ [$\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^{-1}}$].

Für das Gebiet der Störleitung, in welchem die Ladungsträger eines Vorzeichens vernachlässigt werden können, erhalten wir aus (1) z. B. für einen n-Leiter

$$R = -\frac{3\pi}{8e}\frac{1}{n}. \tag{3}$$

Damit ergeben sich für die Konzentrationen $N_D - N_A$ bzw. $N_A - N_D$ der elektrisch wirksamen Störstellen, die im Gebiet vollständiger Ionisierung mit der Ladungsträgerkonzentration identisch sind, die in Tab. 1 aufgeführten Werte.

Für die Proben 501 und 502 mit hohen Donatorenkonzentrationen gelten diese Werte nur näherungsweise, da sie infolge der kleinen effektiven Elektronenmasse schon bei niedrigen Temperaturen entartet sind. Doch ist der zu erwartende Fehler höchstens von der Grössenordnung 10%.

Für dasselbe Temperaturgebiet ergibt sich die Beweglichkeit der Ladungsträger zu

$$\mu_{n,p} = \frac{8}{3\pi}\,|\,R\,|\,\sigma. \tag{4}$$

Die daraus berechneten Werte für $T = 143°$ K, eine Temperatur, bei der sich sämtliche untersuchten Proben noch im Gebiet der Störleitung befinden, sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Probe	N_D–N_A [cm^{-3}]	N_A–N_D [cm^{-3}]	μ_n (143° K) [cm^2 Volt^{-1} sec^{-1}]	μ_p (143° K) [cm^2 Volt^{-1} sec^{-1}]	b'
n-Typ	492	$6{,}2 \cdot 10^{15}$		$4{,}4 \cdot 10^4$		
	501	$5{,}5 \cdot 10^{17}$		$2{,}3 \cdot 10^4$		
	502	$8{,}0 \cdot 10^{18}$		$0{,}68 \cdot 10^4$		
p-Typ	472		$1{,}4 \cdot 10^{16}$		$1{,}3 \cdot 10^3$	29
	481		$3{,}6 \cdot 10^{16}$		$1{,}2 \cdot 10^3$	33
	471		$2{,}2 \cdot 10^{17}$		$0{,}82 \cdot 10^3$	27
	482		$5{,}9 \cdot 10^{17}$		$0{,}66 \cdot 10^3$	38

Störstellenkonzentration, Ladungsträgerbeweglichkeit und Beweglichkeitsverhältnis der untersuchten InSb-Proben.

Zur Abschätzung des Beweglichkeitsverhältnisses $b = \mu_n/\mu_p$ benützen wir die von BRECKENRIDGE u. a.[1]) für p-Leiter im Übergangsgebiet aus (1) und (3) abgeleitete Beziehung

$$\frac{R_{\max}}{R_{\text{ex}}} = \frac{(b-1)^2}{4\,b}, \tag{5}$$

wobei $R_{\max}$ das Maximum des Hallkoeffizienten und R_{ex} den Hallkoeffizienten im Gebiet vollständiger Ionisierung bedeuten. Diese Methode liefert eine untere Grenze für b, denn wie MADELUNG[21]) theoretisch und WEISS[36]) und HARMAN u. a.[12]) experimentell gezeigt haben, ist gerade im Übergangsgebiet R stark feldabhängig, und zwar nimmt der Maximalwert des Hallkoeffizienten mit wachsender Feldstärke ab. Eine Nachprüfung dieser Feldabhängigkeit an der Probe 471 ergab, dass der Maximalwert von R im Feldstärkebereich von 500 bis 10000 A/cm um einen Faktor 2 abnimmt. Da (1) die Näherung für schwache Magnetfelder darstellt, bei den Messungen an den übrigen Proben aber Felder von der Grössenordnung 3000 A/cm Verwendung fanden, dürfte das wahre Beweglichkeitsverhältnis b ein Mehrfaches des nach (5) berechneten Wertes b' in Tab. 1 betragen. Die Annahme $b = 60$ scheint daher gerechtfertigt.

Zur Bestimmung der Eigenleitungs-Aktivierungsenergie ΔE_0 am absoluten Nullpunkt berechnen wir aus dem Hallkoeffizienten die Eigenleitungskonzentration n_i als Funktion der Temperatur. Für hinreichend grosses Beweglichkeitsverhältnis b gilt nach MADELUNG und WEISS[22])

$$n_i^2 = n\,p = \frac{3\,\pi}{8\,e\,R}\left(\frac{3\,\pi}{8\,e\,R} + n_s\right), \tag{6}$$

wobei $n_s = N_D - N_A$ die aus der Hallkonstanten bei tiefen Temperaturen ermittelte Konzentration der nicht kompensierten Störstellen bedeutet. Anderseits liefert die Theorie

$$n_i^2 = np = 4\left[\frac{2\pi m k}{h^2}\right]^3 \left[\frac{1}{f_n f_p}\right]^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\beta}{k}} T^3 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}}, \tag{7}$$

wenn eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Form $\Delta E = \Delta E_0 - \beta T$ angenommen wird. Dabei bedeutet m die Elektronenmasse, k die Boltzmannsche Konstante, h das Plancksche Wirkungsquantum und $f_{n,p} = m/m_{n,p}$ die Freiheitszahl der Elektronen bzw. Löcher. Trägt man $\log (n_i^2/T^3)$ als Funktion von $1/T$ auf, so ergibt sich demnach ΔE_0 aus der Steigung der betreffenden Geraden. Diese Auswertemethode, angewandt auf die Proben 472, 481 und 492 (Fig. 5), liefert für die Aktivierungsenergie den Wert $\Delta E_0 = 0{,}26$ eV in guter Übereinstimmung mit den Werten von HROSTOWSKI u. a.[15]) (0,26 eV) und MADELUNG und WEISS[22]) (0,27 eV).

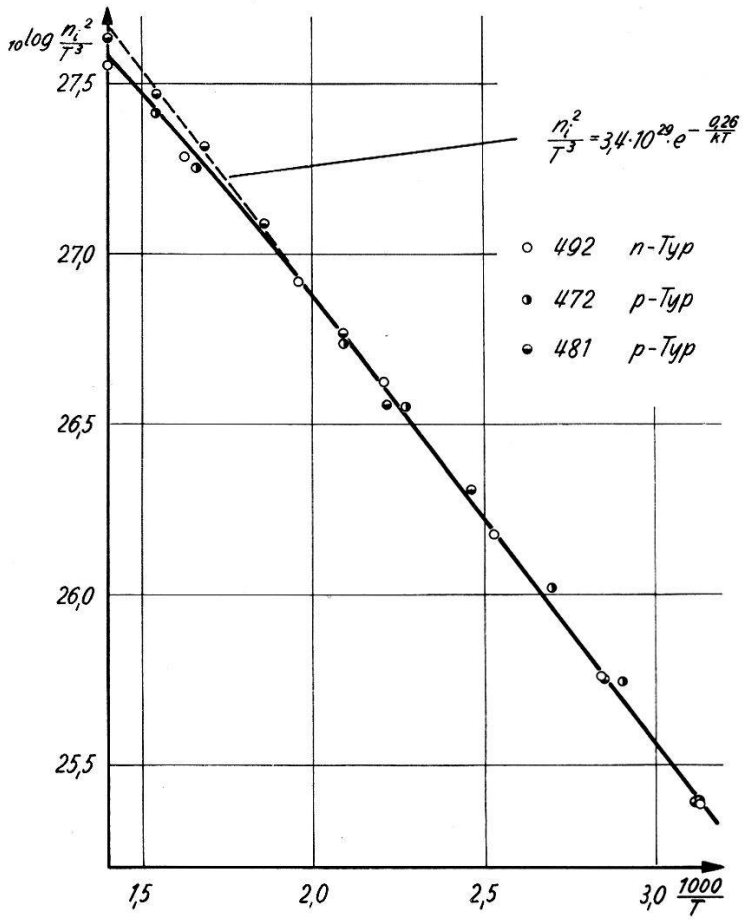

Fig. 5
Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.
n_i^2/T^3 [cm^{-6} $Grad^{-3}$] als Funktion von $1/T$.

Aus dem Ordinatenabschnitt der in Fig. 5 eingezeichneten Geraden lässt sich der temperaturunabhängige Faktor in (7) bestimmen, welcher ausser universellen Konstanten das Produkt $f_n f_p$ der Freiheitszahlen und den Temperaturkoeffizienten β der Aktivierungsenergie enthält. Durch Einsetzen des von ROBERTS und QUARRINGTON[28]) aus optischen Messungen bestimmten Wertes $\beta = 2{,}9 \cdot 10^{-4}$ eV Grad^{-1} erhält man für das Produkt der Freiheitszahlen den Wert $f_n f_p = 156$. Zur Abschätzung der Einzelwerte f_n und f_p verwenden wir probeweise die Beziehung $f_n/f_p = b^{2/5}$, welche unter der Voraussetzung gleicher Deformationspotentiale gilt. Mit einem Beweglichkeitsverhältnis $b = 60$ ergeben sich dann für die Freiheitszahlen die Werte

$$f_n = 28{,}4 \qquad f_p = 5{,}5$$

und für die effektiven Massen

$$m_n = 0{,}035 \text{ m} \qquad m_p = 0{,}18 \text{ m}.$$

Diese Werte stimmen gut mit den von WEISS[38]) aus der differentiellen Thermospannung für $T = 333°$ K ermittelten ($m_n = 0{,}037\ m$ und $m_p = 0{,}18\ m$) überein.

WEISS hat gezeigt, dass es sinnvoll ist, eine mit steigender Temperatur zunehmende effektive Elektronenmasse einzuführen. Bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie nach dem beschriebenen graphischen Verfahren erfordert dies eine Korrektur von ΔE_0 nach kleineren Werten. Berücksichtigt man anderseits die wegen der kleinen effektiven Elektronenmasse schon bei relativ niedrigen Temperaturen einsetzende Entartung des Elektronengases, so macht dies eine Korrektur im entgegengesetzten Sinne notwendig. Da die beiden Einflüsse sich grössenordnungsmässig kompensieren, scheint es gerechtfertigt, den Wert $\Delta E_0 = 0{,}26$ eV beizubehalten.

23. *Magnetische Suszeptibilität von InSb*

Die Suszeptibilitätsmessungen erfolgten mit der von BUSCH und MOOSER[2]) beschriebenen Apparatur mit $\pm$ 3% absoluter und $\pm$ 1‰ relativer Genauigkeit. Die prismatischen Proben mit den Abmessungen $4 \times 4 \times 40$ mm wurden in dünnwandigen, oben offenen Quarzglasröhrchen an einem Quarzfaden aufgehängt. Im Temperaturbereich von 80° K bis 700° K weisen die sechs untersuchten Proben den in Fig. 6 dargestellten Verlauf der Suszeptibilität*) auf[19]). Wie schon die Messungen von

*) $\varkappa$ bedeutet im folgenden eine Volumensuszeptibilität, während χ je nach der näheren Bezeichnung eine spezifische oder eine molare Suszeptibilität bedeutet.

STEVENS und CRAWFORD[32]) gezeigt haben, nimmt bei tiefen Temperaturen die diamagnetische Suszeptibilität mit wachsender Temperatur ab, steigt bei den reineren Proben nach Erreichen eines Minimums wieder an und durchläuft bei ca. 600° K ein Maximum. Die Messwerte in Fig. 6 sind so eingezeichnet, dass die Kurven im Gebiet des Maximums zusammenfallen. Da für diese Temperatur die Streuung der Absolutwerte innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm$ 3% liegt und sich die Proben schon weitgehend im Eigenleitungsgebiet befinden, ist diese Verschiebung wenigstens für die reineren Proben 492, 472, 481 und 471 gerechtfertigt.

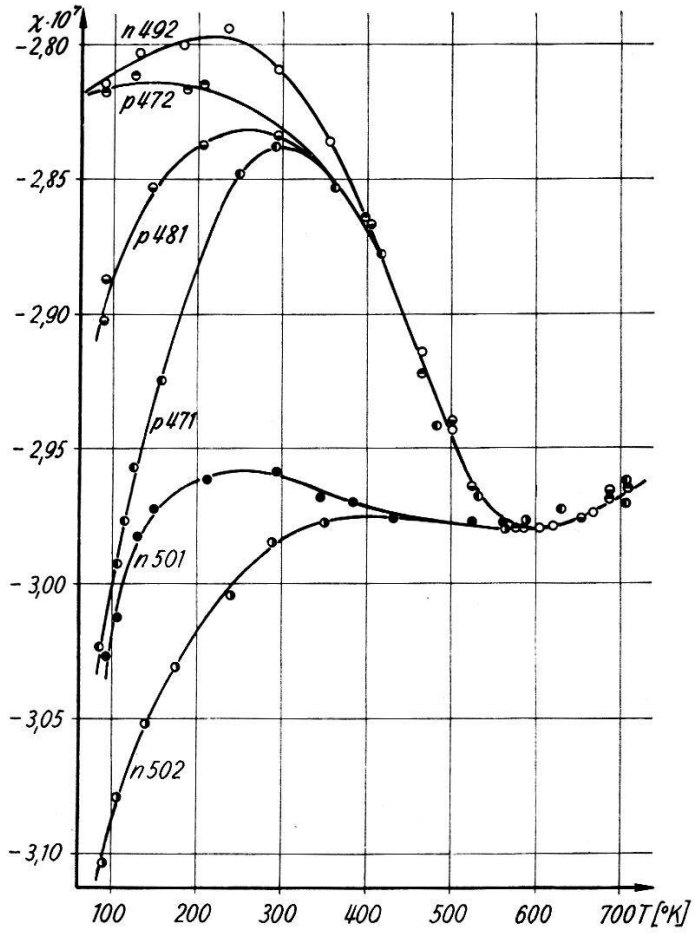

Fig. 6

Spezifische magnetische Suszeptibilität von InSb als Funktion der Temperatur.

24. *Magnetische Messungen an weiteren Halbleitern*

Um weiteren Aufschluss über das magnetische Verhalten der im Diamant- bzw. Zinkblendegitter kristallisierenden Halbleiter zu erhalten, wurde die magnetische Suszeptibilität von Si, GaP, GaAs, GaSb, InP, In $P_{0,2}As_{0,8}$ und InAs nach derselben Methode im Temperaturbereich von

60° K bis nahe an den jeweiligen Schmelzpunkt gemessen. Die verwendeten Präparate aus dem reinsten erhältlichen Material waren polykristallin, bestanden aber meist aus nur wenigen, relativ grossen Kristalliten. An einzelnen Proben wurden ausserdem Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Tabelle 2
Magnetische Suszeptibilität einiger Halbleiter

Substanz Probe-Nr.	Daten aus elektr. Messungen		$-\chi_{exp} \cdot 10^6$ pro g bei 20° C	$-\chi_{exp} \cdot 10^6$ pro Mol bei 20° C	$-\chi_{G\,exp} \cdot 10^6$ pro Mol bei 20° C
	Störstellenkonz. [cm^{-3}]	ΔE_0 [eV]			
Si E2, E3, E4	$p < 5 \cdot 10^{13}$	1,12	0,111	3,12	3,12
Ge 1S, T37, D22	$n < 5 \cdot 10^{14}$	0,75	0,105	7,63	7,57
α-Sn Ch 9	$n \cong 10^{17}$	0,08	0,310 (0° C)	36,8 (0° C)	(31,5)
GaP 1	—	2,4	0,274	27,6	27,6
GaAs 1	—	1,4	0,224	32,4	32,4
GaSb 1	$p = 6{,}4 \cdot 10^{16}$	0,77	0,201	38,4	38,4
InP 1	n-typ	1,34	0,313	45,6	45,6
$InP_{0,2}As_{0,8}$ 1	$n = 1{,}9 \cdot 10^{16}$	0,63	0,282	51,0	50,8
InAs 1	$n = 7{,}0 \cdot 10^{17}$	0,47	0,301	57,2	55,3
InSb 492	$n = 6{,}2 \cdot 10^{15}$	0,26	0,281	66,5	65,9

Die Resultate der Suszeptibilitätsmessungen sind in Fig. 7 wiedergegeben, in der ausserdem die Kurven für Ge und α-Sn eingetragen sind.

Eine gewisse Systematik ist augenscheinlich. Sämtliche Substanzen sind im gesamten Temperaturgebiet diamagnetisch, und ihre molare Suszeptibilität nimmt in der Reihe Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, $InP_{0,2}As_{0,8}$, InAs, α-Sn, InSb dem absoluten Betrage nach zu. In allen Fällen zeigt sich eine Abnahme der diamagnetischen Suszeptibilität mit steigender Temperatur im Gebiet der tiefen Temperaturen (Tieftemperaturast) und in einigen Fällen ein erneutes Anwachsen bei hohen Temperaturen (Hochtemperaturast). Die Reinheit der Proben, welche der Fig. 7 zu Grunde liegen, dürfte mit Ausnahme von $InP_{0,2}As_{0,8}$, InAs und InSb so hoch liegen, dass die wiedergegebenen Kurven als charakteristisch für die betreffende Substanz angesehen werden können.

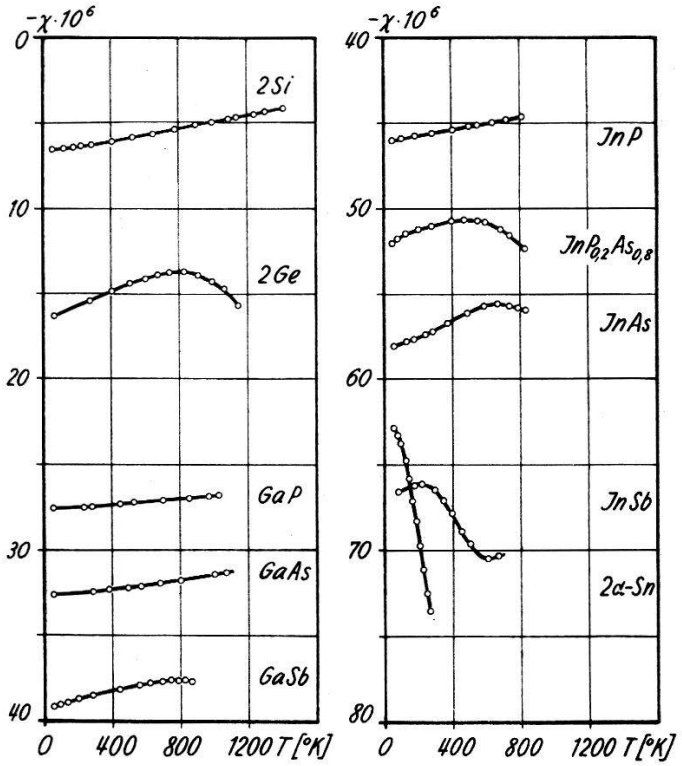

Fig. 7
Die molare magnetische Suszeptibilität einiger Halbleiter als Funktion der Temperatur.

3. Auswertung und Diskussion der magnetischen Messungen

31. Die magnetische Suszeptibilität reiner Halbleiter

Das Ziel unserer Untersuchungen wird darin bestehen, die beobachteten Absolutwerte und die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität elektronentheoretisch zu deuten. In Anlehnung an frühere Untersuchungen[2][8]) ist eine Aufspaltung der totalen Suszeptibilität in verschiedene Anteile angezeigt, die sich als Folge der bei der Berechnung vernachlässigten Wechselwirkung additiv verhalten mögen. Zur Berechnung der Suszeptibilität eines idealen Halbleiters (sämtliche äquivalente Gitterplätze und nur solche von Atomen gleicher Sorte besetzt) teilen wir sämtliche in ihm enthaltenen Elektronen entsprechend ihrer energetischen Lage in drei Gruppen ein, nämlich in

1. Rumpfelektronen, das heisst Elektronen auf innern Schalen,
2. Valenzelektronen,
3. freie Ladungsträger, das heisst Elektronen im Leitungs- und Löcher im Valenzband.

Dieser Einteilung entsprechen drei Arten der Näherung bei der Berechnung der zugehörigen Suszeptibilitätsbeiträge:

Für stark gebundene Elektronen berechnet sich der diamagnetische Beitrag abgeschlossener Schalen nach der Formel von LARMOR-LANGEVIN

$$\varkappa_A = -\frac{N e^2}{6\, m c^2} \sum_{k=1}^{i} \overline{r_k^2}, \tag{8}$$

wobei N die Anzahl der Atome pro cm³, r_k den Abstand des k-ten Elektrons vom Atommittelpunkt bedeutet und die Summation sich über alle i Elektronen des Atomrumpfes erstreckt. Dieser Beitrag entspricht dem Magnetismus freier Ionen.

Für den andern Extremfall, denjenigen quasifreier Elektronen bzw. Löcher, ergibt sich nach LANDAU-PEIERLS als Beitrag zur Suszeptibilität, abgesehen vom Spin-Paramagnetismus,

$$\varkappa_L = -\frac{\mu_B^2}{3} \frac{\partial n_0}{\partial \zeta} \overline{F^2}, \tag{9}$$

wobei $\overline{F^2}$ im wesentlichen die mittlere Krümmung der Energieflächen, n_0 die Elektronenkonzentration für verschwindendes Magnetfeld, ζ die Fermi-Grenzenergie und μ_B das Bohrsche Magneton bedeutet.

Den mittleren Fall, denjenigen fast gebundener Elektronen, hat PEIERLS[27]) behandelt. Er zeigt, dass ihr Beitrag zur Suszeptibilität sich im wesentlichen aus drei Anteilen $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ und $\varkappa_3$ zusammensetzt, wobei $\varkappa_1$ und $\varkappa_3$ formal $\varkappa_A$ bzw. $\varkappa_L$ entsprechen, während $\varkappa_2$ von der Form*)

$$\varkappa_2 = \frac{kT}{V} \int \varepsilon_1 g'(E(k))\, d\tau \tag{10}$$

$$g(E) = \ln\left(1 + e^{\frac{\zeta - E}{kT}}\right)$$

kein Analogon besitzt und sich anschaulich kaum deuten lässt. Es kann gezeigt werden, dass $\varkappa_2$ für sehr schmale Bänder (Rumpfelektronen) und für vollständig freie Elektronen verschwindet, ferner dass sein Vorzeichen positiv sein kann. Eine rohe Abschätzung des Absolutwertes zeigt, dass $\varkappa_2$ von derselben Grössenordnung wie $\varkappa_1$ sein kann.

Es liegt nahe, diesen Fall auf die Valenzelektronen in Halbleitern anzuwenden, wobei zum vornherein $\varkappa_3 = 0$ wird, da es sich um ein bei den betrachteten Temperaturen praktisch voll besetztes Band handelt.

Auf Grund dieser Einteilung der Elektronen eines idealen Halbleiters lässt sich dessen molare Suszeptibilität χ in erster Näherung in folgender Weise zusammensetzen:

$$\chi = \chi_{\text{ion}} + \chi_V + \chi_L, \tag{11}$$

*) F. SEITZ, The Modern Theory of Solids, New York 1940, S. 594.

wobei die verschiedenen Anteile die folgende Bedeutung haben:

χ_{ion} stellt den temperaturunabhängigen Beitrag der Rumpfelektronen dar, im Falle des Si also Elektronen der K- und L-Schale, und lässt sich für eine erste Abschätzung nach (8) berechnen. Anderseits findet man auf Grund magnetischer Messungen bestimmte Ionensuszeptibilitäten zum Beispiel in den Tabellen von KLEMM[18]).

Erheblich grössere Schwierigkeiten stellen sich der Berechnung des Anteils der Valenzelektronen entgegen, den wir in Anlehnung an PEIERLS schreiben

$$\chi_V = \chi_{V1} + \chi_{V2}. \tag{12}$$

Ohne Kenntnis der exakten Ladungsverteilung und damit des Charakters der chemischen Bindung ist eine Berechnung von χ_V grundsätzlich unmöglich. Es zeigt sich aber, dass es in zahlreichen Fällen zu brauchbaren Ergebnissen führt, wenn man χ_{V2} vernachlässigt und χ_{V1} mit Hilfe von (8) abschätzt, wobei für r_k die kovalenten Bindungsradien eingesetzt werden und die Summation sich über sämtliche Valenzelektronen erstreckt. Für den Suszeptibilitätsbeitrag der Valenzelektronen ist eine Abhängigkeit von der Temperatur zu erwarten, die einerseits mit der thermischen Ausdehnung des Kristallgitters gekoppelt ist, anderseits aber auch die Folge einer Änderung der chemischen Bindung mit der Temperatur sein kann.

Der Term χ_{V2} enthält unter anderen auch (siehe auch ENZ[9])) einen dem Van-Vleck-Paramagnetismus von Molekülen analogen Anteil, auf den KRUMHANSL und BROOKS[20]) hingewiesen haben. Die Änderung der Anregungsenergie für virtuelle Übergänge der Valenzelektronen ins Leitungsband, die mit der Variation der Breite der verbotenen Zone gekoppelt ist, wird von diesen Autoren für die Temperaturabhängigkeit der Gittersuszeptibilität verantwortlich gemacht.

Von grösstem Interesse im Falle eines Halbleiters ist der Beitrag χ_L der Ladungsträger. Dieser Anteil wächst mit steigender Temperatur entsprechend der Zunahme der Konzentration der Elektronen und Löcher und setzt sich aus einem para- und einem diamagnetischen Anteil zusammen. Das Vorzeichen von χ_L hängt wesentlich von den effektiven Massen der Ladungsträger ab. Für einen nicht entarteten Eigenhalbleiter ergibt sich für χ_L ein Ausdruck von der Form

$$\chi_L = a\,T^{\frac{1}{2}}\,e^{-\frac{b}{T}}, \tag{13}$$

wobei a und b Konstanten sind, die sich elektronentheoretisch berechnen lassen. Im Gegensatz zu den Metallen, bei denen der Beitrag χ_L wesentlich temperaturunabhängig ist, bietet sich daher bei den Halbleitern die

Möglichkeit, auf Grund des bei höheren Temperaturen beobachteten Ganges von χ den Beitrag der Ladungsträger von demjenigen des Gitters abzutrennen.

Die Abschätzung der Suszeptibilität eines Realkristalls wird gegenüber einem Idealkristall in mannigfacher Weise komplizierter. Der Einfluss eingebauter Fremdatome bzw. Gitterbaufehler kann im allgemeinen nicht mehr durch einen additiven Term dargestellt werden. Nur für sehr kleine Abweichungen vom Idealzustand, z. B. für sehr geringe Verunreinigungskonzentrationen, lässt sich die Suszeptibilität des Realkristalls durch Hinzufügen eines additiven Störtermes χ_S berechnen. Dabei ist jetzt χ_L über die Fermi-Grenzenergie eng mit χ_S verknüpft. Für reine Substanzen und nicht zu tiefe Temperaturen kann χ_S im allgemeinen gegenüber den andern Anteilen vernachlässigt werden, wovon wir im folgenden Gebrauch machen.

32. Absolutwert des Gitteranteils

Ein Vergleich der Absolutwerte der molaren Suszeptibilität ist nur dann sinnvoll, wenn die Unterschiede zwischen verschiedenen Substanzen wesentlich grösser sind als die Variation der Suszeptibilität einer bestimmten Substanz in einem nicht allzu umfangreichen Temperaturgebiet. In der Tat zeigt Fig. 7, dass dies bei den von uns untersuchten Substanzen mit Ausnahme von α-Sn und InSb weitgehend der Fall ist. Zwar lässt sich der an einigen Substanzen bei hohen Temperaturen in Erscheinung tretende Anteil χ_L der Ladungsträger relativ leicht abtrennen. Hingegen steht eine quantitative Erklärung der bei tiefen Temperaturen beobachteten Abnahme der diamagnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur (Tieftemperaturast) noch aus, so dass mit der Wahl einer endlichen Vergleichstemperatur eine gewisse Willkür verbunden ist. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf den nach der Abtrennung von χ_L verbleibenden Gitteranteil

$$\chi_G = \chi_{\text{ion}} + \chi_{V1} + \chi_{V2}\,, \tag{14}$$

den wir mit anderen atomaren Grössen der das Gitter aufbauenden Atome in Beziehung zu setzen versuchen.

Trägt man für eine Anzahl von Halbleitern die bei Zimmertemperatur gemessenen bzw. nach Abzug von χ_L ermittelten χ_G-Werte als Funktion der Gesamtelektronenzahl Z pro Formeleinheit auf, so erkennt man, dass für Verbindungen mit gemeinsamer A^{III}-Komponente die entsprechenden Punkte mit guter Näherung auf flach verlaufenden Geraden liegen (Fig. 8). Um sinnvolle Vergleiche mit den molaren Suszeptibilitäten binärer Verbindungen zu ermöglichen, hat man die Werte für die elementaren Halbleiter zu verdoppeln. Es zeigt sich nun eindeutig, dass die

Werte für C (Diamant), Si, Ge und α-Sn nicht in ein entsprechendes Schema eingeordnet werden können. Si und Ge besitzen eine auffallend kleine Gittersuszeptibilität.

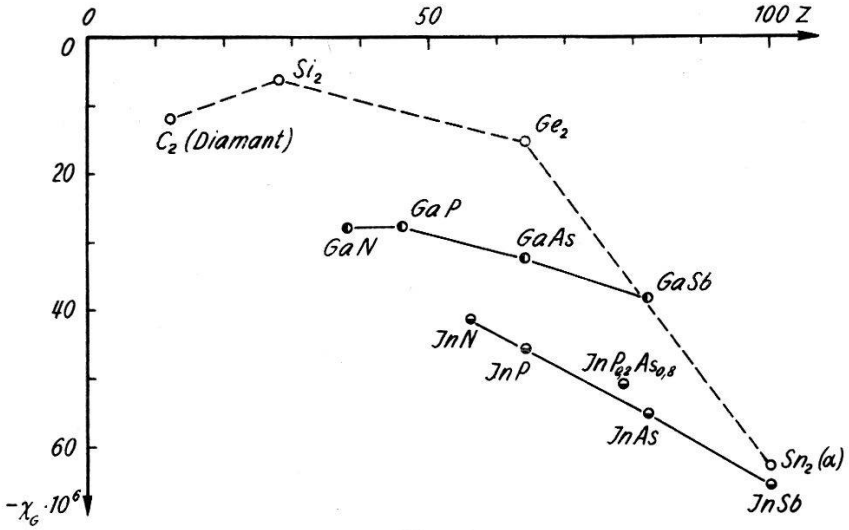

Fig. 8

Molare Gittersuszeptibilität χ_G in Abhängigkeit von der Gesamtelektronenzahl Z pro Formeleinheit.

Dieses Verhalten geht besonders deutlich aus Tabelle 3 hervor, welche eine Zusammenstellung von gemessenen und abgeschätzten Werten von χ_G enthält. Zur Ergänzung wurden darin auch die von andern Autoren bestimmten Werte für Diamant[24]), GaN[16]) und InN[16]) aufgeführt, wobei allerdings zu beachten ist, dass die beiden letztgenannten Wurtzitstruktur aufweisen. Bei der Abschätzung wurde wic folgt vorgegangen: χ_{ion} wurde einer Zusammenstellung von KLEMM[18]) entnommen. χ_{V1} wurde nach (8) berechnet, wobei für r_k die von PAULING und HUGGINS[25]) angegebenen kovalenten Radien eingesetzt wurden. Dabei wurden die Valenzelektronen zu je vier den das Gitter aufbauenden Atomen zugeordnet, so dass der ionogene Bindungsanteil nur durch die Verschiedenheit der r_k berücksichtigt wird. χ_{V2} wurde vernachlässigt. Der Unterschied der so berechneten gegenüber den gemessenen χ_G-Werten wurde unter Berücksichtigung des Vorzeichens als $\Delta\chi_G$ aufgeführt.

Es scheint naheliegend, $\Delta\chi_G$ mit dem bei der Berechnung vernachlässigten Anteil χ_{V2} in Beziehung zu setzen, abgesehen von zufälligen und systematischen Fehlern, wie Unsicherheit von χ_{ion} und χ_{V1} einerseits und Messfehlern, Schwierigkeiten bei der Abtrennung von χ_L anderseits. Danach würde es sich in sämtlichen hier untersuchten Fällen um einen paramagnetischen Beitrag handeln. Nun lässt sich einer Abschätzung durch PEIERLS entnehmen, dass χ_{V2} u. a. mit der Breite ΔE_V des Valenzbandes wächst. Anderseits nimmt der von KRUMHANSL und BROOKS vor-

Tabelle 3
Vergleich von experimentellen und abgeschätzten Werten der molaren Gittersuszeptibilität

Subst.	Elektronenzahl pro Formeleinheit	Gitterkonst. [Å]	$-\chi_{ion}\cdot 10^6$	$-\chi_{V1}\cdot 10^6$	$-\chi_G\cdot 10^6$ abgesch.	$-\chi_G\cdot 10^6$ exp. bei 20°C	$\Delta\chi_G\cdot 10^6$
C_2 (Diam.)	12	3,56	0,2	13,4	13,6	11,8	+ 1,8
Si_2	28	5,417	3,0	31,0	34,0	6,2	+27,8
Ge_2	64	5,647	14	33,8	47,8	15,2	+32,6
$Sn_2(\alpha)$	100	6,46	32	44,4	76,4	(63,0)	(+13,4)
GaN	38	$\begin{cases} a = 3{,}17 \\ c = 5{,}15 \end{cases}$	8	(23,4)	(31,4)	27,8	(+ 3,6)
GaP	46	5,436	9	31,6	40,6	27,6	+13,0
GaAs	64	5,635	14	33,6	47,6	32,4	+15,2
GaSb	82	6,118	22	38,7	60,7	38,4	+22,3
InN	56	$\begin{cases} a = 3{,}53 \\ c = 5{,}69 \end{cases}$	19	(28,9)	(47,9)	41,2	(+ 6,7)
InP	64	5,86	20	37,1	57,1	45,6	+11,5
$InP_{0,2}As_{0,8}$	78,4	6,00	24	38,7	62,7	50,8	+11,9
InAs	82	6,04	25	39,1	64,1	55,3	+ 8,8
InSb	100	6,475	33	44,2	77,2	65,9	+11,3

geschlagene Van-Vleck-Paramagnetismus mit zunehmender Breite ΔE der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband ab. Es wäre deshalb interessant, die $\Delta\chi_G$-, ΔE_V- und ΔE-Werte von Substanzen mit ähnlichem Bänderschema miteinander zu vergleichen. SERAPHIN[29]) hat theoretisch anhand eines eindimensionalen Modelles gezeigt, dass für isoelektronische Reihen beim Übergang vom elementaren Halbleiter zu Verbindungen mit wachsendem heteropolarem Bindungsanteil ein Anwachsen der Aktivierungsenergie und eine Abnahme der Breite des Valenzbandes zu erwarten ist. Die experimentell ermittelten ΔE-Werte bestätigen diese Voraussage, während Daten über die Breite des Valenzbandes, zum Beispiel aus spektroskopischen Messungen im Gebiet der weichen Röntgenstrahlen, für III-V-Verbindungen noch ausstehen. Legen wir das Seraphinsche Resultat zugrunde, so erwarten wir für χ_{V2} beim Übergang vom Element zur isoelektronischen III-V-Verbindung sowohl durch die Änderung von ΔE, wie auch von ΔE_V eine Abnahme. Die ermittelten $\Delta\chi_G$-Werte stehen mit dieser Voraussage in Einklang. Ein Vergleich der $\Delta\chi_G$-Werte von Verbindungen mit gemeinsamer A^{III}-Komponente kann unter Vorbehalten in ähnlichem Sinne gedeutet werden.

33. Die Temperaturabhängigkeit des Gitteranteils

Da bei der Reinheit der untersuchten Proben (mit Ausnahme von $InP_{0,2}As_{0,8}$, InAs und InSb) die im Gebiet tiefer Temperaturen noch vorhandenen Ladungsträger für einen merklichen Beitrag χ_L zur Gesamtsuszeptibilität nicht ausreichen, werden wir dazu geführt, den in diesem Temperaturgebiet beobachteten Gang von χ der Gittersuszeptibilität $\chi_G = \chi_{ion} + \chi_{V1} + \chi_{V2}$ zuzuschreiben. (STEVENS und CRAWFORD, KRUMHANSL und BROOKS.) Während χ_{ion} als Beitrag der inneren Elektronenschalen praktisch temperaturunabhängig sein wird, ist für χ_{V1} nur eine Variation nach Massgabe der thermischen Gitterausdehnung zu erwarten, welche zur Erklärung des gemessenen Effekts grössenordnungsmässig nicht ausreicht und zudem entgegengesetztes Vorzeichen aufweist. Hingegen ist über die Breite des Valenzbandes ΔE_V bzw. über die Aktivierungsenergie ΔE eine wesentliche Temperaturabhängigkeit des Anteils χ_{V2} zu erwarten. Es wäre deshalb interessant, die relative Änderung von $\Delta\chi_G$ mit der Temperatur mit derjenigen von ΔE_V und von ΔE für verschiedene Substanzen zu vergleichen. Nun stehen für ΔE und dessen Temperaturkoeffizienten aus elektrischen und optischen Messungen für die meisten der hier interessierenden Stoffe genügend experimentelle Daten zur Verfügung, während über ΔE_V und insbesondere dessen Temperaturkoeffizienten wenig ausgesagt werden kann. Es scheint aber plausibel, für die Breite des Valenzbandes eine lineare Zunahme mit der Temperatur anzunehmen. Dem Vorzeichen nach kann somit der beobachtete Temperaturgang von χ_G sowohl mit der Änderung von ΔE wie auch mit derjenigen von ΔE_V erklärt werden.

Tabelle 4

Vergleich der Temperaturabhängigkeit von Gittersuszeptibilität und Aktivierungsenergie

Subst.	$\frac{d\chi_G}{dT}\cdot 10^9$ pro Mol bei 20°C	$\Delta\chi_G\cdot 10^6$ pro Mol	$\frac{1}{\Delta\chi_G}\cdot\frac{d\chi_G}{dT}$ bei 20°C [10^{-2}%/Grad]	$\beta\cdot 10^4$ [eV/Grad]	ΔE bei 20°C [eV]	$\beta/\Delta E$ [10^{-2}%/Grad]
Si_2	1,5	27,8	0,5	4,0	1,0	4,0
Ge_2	3,5	32,6	1,1	4,4	0,62	7,1
GaP	(0,9)	13,0	(0,7)	5,4	2,2	2,5
GaAs	(1,0)	15,2	(0,7)	5,0	1,3	3,8
GaSb	2,8	22,3	1,3	3,5	0,67	5,2
InP	1,8	11,5	1,5	4,6	1,2	3,8
$InP_{0,2}As_{0,8}$	1,8	11,9	1,5			
InAs	3,4	8,8	3,8	3,5	0,37	9,5
InSb	(0,4)	11,3	(0,3)	2,9	0,18	16

Unter der Voraussetzung einer Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Form $\Delta E = \Delta E_0 - \beta T$ beträgt der relative Temperaturkoeffizient der Aktivierungsenergie $-\beta/\Delta E$. Dieser Wert ist zusammen mit $(1/\Delta\chi_G) \cdot (d\chi_G/dT)$ für die untersuchten Substanzen in Tabelle 4 aufgeführt. Es zeigt sich, dass die relative Änderung von $\Delta\chi_G$ mit der Temperatur durchwegs kleiner ist als diejenige von ΔE. Da aber ΔE eine untere Grenze darstellt für die Anregungsenergie der betreffenden virtuellen Übergänge, wird mit $\beta/\Delta E$ die zu erwartende Temperaturabhängigkeit von $\Delta\chi_G$ überschätzt.

34. Die Ladungsträgersuszeptibilität

In allgemeiner Form lautet der Ausdruck für die Suszeptibilität der quasifreien Elektronen

$$\varkappa_n = \mu_B^2 \frac{\partial n}{\partial \zeta}\left(1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3}\right), \tag{15}$$

wobei der positive Term den Spinparamagnetismus und der negative, bei Halbleitern meist überwiegende Term den Bahndiamagnetismus darstellt. Eine Berechnung von $\overline{F^2}$ ist nur auf Grund einer exakten Kenntnis der Energie-Impulsbeziehung $E(k_x, k_y, k_z)$ möglich. Für kubische Kristallsymmetrie, polykristallines Material und mit den Hauptachsen zusammenfallendes Koordinatensystem wird

$$\overline{F^2} = \overline{f_{xx} f_{yy} - f_{xy}^2} \tag{16}$$

mit

$$f_{r,s} = \frac{4\pi^2 m}{h^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_r \partial k_s} \qquad r, s = x, y, z, \tag{17}$$

wobei die Mittelwertbildung in (16) über die besetzten Zustände erfolgt. Praktisch wird es sich meist darum handeln, $\overline{F^2}$ aus Suszeptibilitätsmessungen zu bestimmen und durch Vergleich mit dem aus elektrischen Messungen (differentielle Thermospannung, Kombination von Halleffekt- und optischen Messungen) ermittelten Wert von f, der für die Eigenwertdichte massgebend ist, oder mit dem aus der Cyclotronresonanz erhaltenen Wert Schlüsse auf die Struktur der Energieflächen zu ziehen*).

Für kugelförmige Energieflächen ist leicht einzusehen, dass

$$f^2 = \overline{F^2}. \tag{18}$$

Für die Elektronenkonzentration n gilt mit Einschluss des Falles der Entartung

$$n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2\pi m k T}{h^2 f_n}\right]^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha) \tag{19}$$

*) Über die Berechnung von $\overline{F^2}$ und von f aus den mit Hilfe der Cyclotronresonanz bestimmten effektiven Massen siehe z. B. Enz[8]).

mit

$$F_{\frac{1}{2}}(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{1+e^{x-\alpha}}\,dx, \qquad \alpha = \frac{\zeta - E_{on}}{kT},$$

E_{on} = unterer Rand des Leitungsbandes.

Daraus folgt

$$\frac{\partial n}{\partial \zeta} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{2\pi m k T}{h^2 f_n}\right]^{\frac{3}{2}} F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)\,\frac{1}{kT} = \frac{n}{kT}\,\frac{F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)}{F_{\frac{1}{2}}(\alpha)} \tag{20}$$

und für den Beitrag der Leitungselektronen zur Suszeptibilität

$$\varkappa_n = \frac{\mu_B^2 n}{kT}\left(1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3}\right)\frac{F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)}{F_{\frac{1}{2}}(\alpha)}\,. \tag{21}$$

Ein entsprechender Ausdruck gilt für die Löcher. Somit wird die spezifische Gesamt-Ladungsträgersuszeptibilität

$$\chi_L = \frac{\mu_B^2}{\varrho kT}\sum_i n_i\left(1 - \frac{\overline{F_i^2}}{3}\right)\frac{F'_{\frac{1}{2}}(\alpha_i)}{F_{\frac{1}{2}}(\alpha_i)} \qquad \varrho = \text{Dichte}, \tag{22}$$

wobei sich die Summation über alle Sorten von Ladungsträgern (Elektronen und Löcher verschiedener Masse) erstreckt. In diesen Ausdruck geht über n_i und $F'_{\frac{1}{2}}(\alpha_i)/F_{\frac{1}{2}}(\alpha_i)$ die Fermi-Grenzenergie ζ ein, die ihrerseits durch die Neutralitätsbedingung festgelegt wird.

Für einen nicht entarteten Eigenhalbleiter finden Busch und Mooser

$$\chi_L = \frac{2\mu_B^2}{\varrho}\left[\frac{2\pi m}{h^2}\right]^{\frac{3}{2}} \frac{\left(2 - \frac{\overline{F_n^2}}{3} - \frac{\overline{F_p^2}}{3}\right)}{(f_n f_p)^{\frac{3}{4}}}\,(kT)^{\frac{1}{2}}\,e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}, \tag{23}$$

womit die in (13) auftretenden Konstanten a und b erklärt sind. Ebenso lässt sich für einen nicht entarteten Störhalbleiter ein geschlossener Ausdruck angeben. Für Ladungsträger einer Sorte ergibt sich ein Verlauf der diamagnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur, wie er in Fig. 9 zusammen mit der Ladungsträgerkonzentration für einen sehr reinen und für einen mässig verunreinigten Halbleiter schematisch dargestellt ist.

Für eine Anzahl der untersuchten Substanzen lässt sich der experimentell ermittelte Temperaturverlauf der Suszeptibilität weitgehend als Überlagerung einer einzigen solchen Standard-Ladungsträgersuszeptibilitätskurve über den mit steigender Temperatur linear abnehmenden Gitteranteil interpretieren. Abweichungen von diesem einfachen Verlauf können bedingt sein durch

a) Entartung des Ladungsträgergases, besonders bei hohen und tiefen Temperaturen,

b) Abweichungen der Bandstruktur von der Standardform im Falle starker Entartung,

c) Nicht linearen Temperaturverlauf des Gitteranteils, insbesondere Flachwerden bei tiefen Temperaturen.

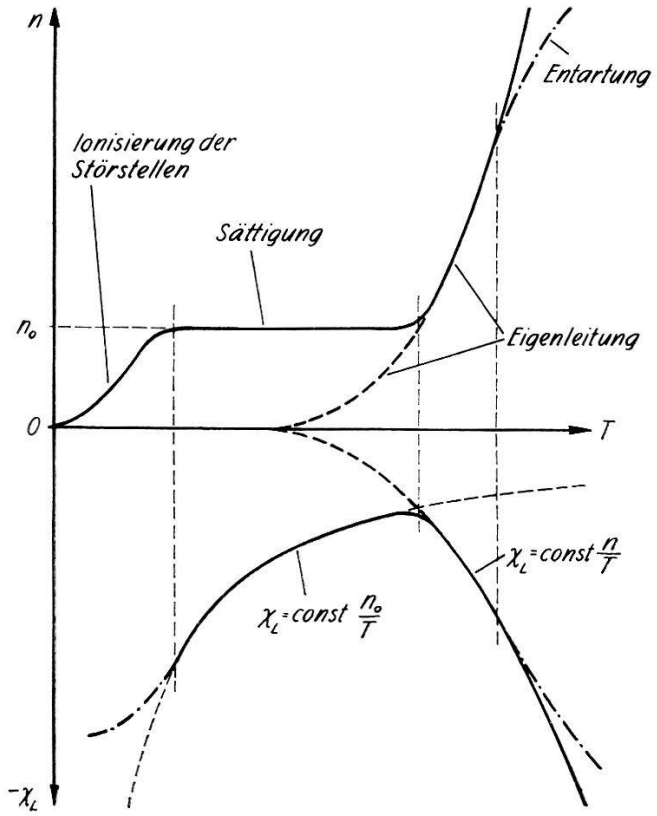

Fig. 9
Ladungsträgerkonzentration n und Ladungsträgersuszeptibilität χ_L als Funktion der Temperatur (schematisch).

Die Temperatur T_B, bei welcher die diamagnetische Suszeptibilität das Minimum durchläuft, ist in den meisten Fällen näherungsweise durch die empirische Beziehung $T_B[°K] \simeq 1000\, \Delta E_0[eV]$ gegeben. Eine strenge Begründung dieser Regel lässt sich nicht geben. Für Eigenhalbleiter mit gleichen Temperaturkoeffizienten des Gitteranteils und gleichen $\overline{F^2}$-Werten der Ladungsträger lässt sich zwar zeigen, dass T_B mit der Aktivierungsenergie ΔE_0 wächst. Doch ist im konkreten Falle keine dieser Voraussetzungen erfüllt.

Wie aus Fig. 7 hervorgeht, weisen alle Substanzen, bei denen im untersuchten Temperaturintervall die Ladungsträgersuszeptibilität in Erscheinung tritt, Aktivierungsenergien auf, die unter 1 eV liegen. Für GaSb ($\Delta E_0 = 0{,}77$ eV) ist der Ladungsträgeranteil bei der höchsten Messtemperatur noch so gering, dass wir auf eine Auswertung verzichten. Es bleiben ausser α-Sn, wofür wir auf die Arbeit von Busch und Mooser verweisen, die Substanzen Ge, $InP_{0,2}As_{0,8}$, InAs und InSb, deren Suszeptibilitätsverlauf im folgenden gedeutet werden soll.

35. Germanium

ENZ[8]) hat den Hochtemperaturast der von BUSCH und HELFER[3]) gemessenen Kurven unter der Voraussetzung gedeutet, dass der Gitteranteil der Suszeptibilität temperaturunabhängig sei. Der Verlauf der Kurven unterhalb 800° K und die seither an andern Substanzen gewonnenen Ergebnisse rechtfertigen es jedoch, diese Annahme zugunsten der eines mit wachsender Temperatur linear abnehmenden Gitteranteils fallen zu lassen. In Ergänzung der Arbeit von STEVENS u. a.[33]), die sich auf den Verlauf der Suszeptibilität im Gebiet der Störleitung beschränkt, versuchen wir deshalb, die gemessene Kurve auch im Gebiet der Eigenleitung unter den neuen Voraussetzungen zu deuten.

Wir gehen von Messungen an Ge mit Störstellenkonzentrationen von weniger als $5 \cdot 10^{14}\,\mathrm{cm}^{-3}$ aus, dessen Suszeptibilität im Temperaturbereich von 200–500° K annähernd linear verläuft (Fig. 10). Für die niedrige Ladungsträgerkonzentration in diesem Temperaturgebiet erwarten wir nur einen geringen Beitrag zur Suszeptibilität. Die beobachtete Suszeptibilität fassen wir deshalb bis auf eine kleine Korrektur als Gittersuszeptibilität auf.

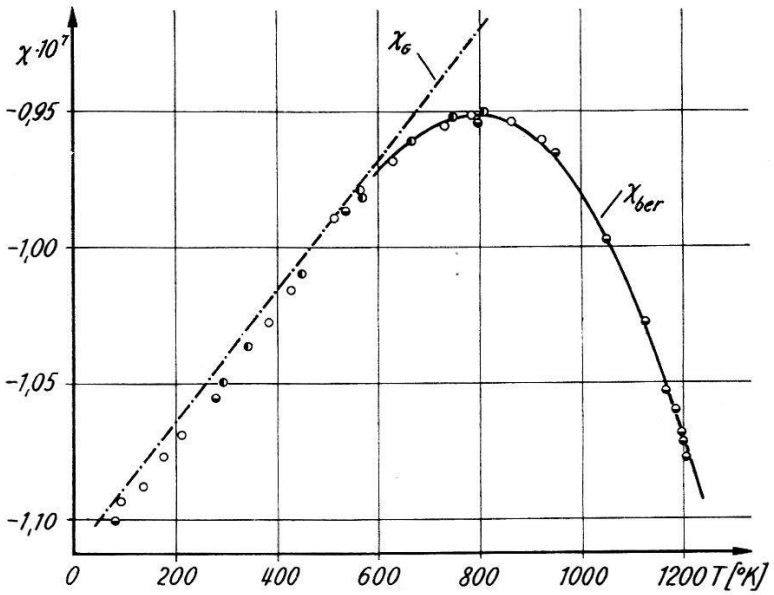

Fig. 10

Spezifische magnetische Suszeptibilität von Ge als Funktion der Temperatur.

Für die totale Suszeptibilität im Eigenleitungsgebiet machen wir gemäss den neuen Voraussetzungen den Ansatz

$$\chi = \chi_0 + BT - A\sqrt{T}\, e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}. \tag{24}$$

ΔE_0 ist mit hinreichender Genauigkeit aus elektrischen Messungen bekannt. Die Bestimmung der drei unbekannten Parameter χ_0, B und A

erfolgt graphisch, wobei χ_0 und B näherungsweise durch den Verlauf des Tieftemperaturastes gegeben sind. Durch Anpassung an die Messwerte erhält man mit $\Delta E_0 = 0{,}75$ eV

$$\chi_0 = -1{,}11 \cdot 10^{-7},\ B = 2{,}4 \cdot 10^{-11},\ A = 2{,}7 \cdot 10^{-8}.$$

Dem linear extrapolierten Wert χ_0 kommt keine reale physikalische Bedeutung zu, da für sehr tiefe Temperaturen ein Umbiegen gegen die Horizontale zu erwarten ist. Die in Fig. 10 eingezeichnete Kurve stellt den nach (24) mit diesen Konstanten berechneten Verlauf dar, während die strichpunktiert eingezeichnete Gerade den durch die beiden ersten Terme bestimmten Gitteranteil χ_G wiedergibt.

Auf Grund der damaligen Kenntnisse über die Struktur der Energiebänder von Ge hat Enz mit Hilfe der aus Cyclotronresonanzmessungen bestimmten effektiven Massen den Wert der Konstanten A berechnet. Für die Eigensuszeptibilität erhält er im Falle der Nichtentartung

$$\chi_L = \frac{2\mu_B^2}{\varrho}\left[\frac{2\pi m}{h^2}\right]^{\frac{3}{2}} M (kT)^{\frac{1}{2}}\, e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} \tag{25}$$

mit

$$M = \left[z\,\frac{m_\perp m_\parallel^{\frac{1}{2}}\left(m_+^{\frac{3}{2}} + m_-^{\frac{3}{2}}\right)}{m^3}\right]^{\frac{1}{2}}\left[2 - \frac{m^2}{9\,m_\perp}\left(\frac{1}{m_\perp} + \frac{2}{m_\parallel}\right) - \frac{m^2}{3}\,\frac{m_+^{-\frac{1}{2}} + m_-^{-\frac{1}{2}}}{m_+^{\frac{3}{2}} + m_-^{\frac{3}{2}}}\right].$$

Dieser Berechnung liegen die folgenden wesentlichen Voraussetzungen zugrunde:

a) Die Energieflächen im Leitungsband lassen sich durch $z = 4$ bzw. 8 Scharen von Rotationsellipsoiden, charakterisiert durch die effektiven Massen $m_1 = m_2 = m_\perp$, $m_3 = m_\parallel$ mit den Hauptachsen in den [111]-Richtungen darstellen.

b) Die Energieflächen des Valenzbandes werden durch zwei Scharen konzentrischer Kugeln approximiert, denen die beiden effektiven Massen m_+ und m_- entsprechen.

Mit den Werten $m_\perp = 0{,}08\,m$, $m_\parallel = 1{,}3\,m$, $m_+ = 0{,}04\,m$, $m_- = 0{,}3\,m$ und einer temperaturabhängigen Aktivierungsenergie $\Delta E = 0{,}75$ eV $- 3{,}5\,k\,T$ erhält man

$$A = \begin{cases} 2{,}44 \cdot 10^{-8} \text{ für } z = 4 \\ 3{,}45 \cdot 10^{-8} \text{ für } z = 8\,. \end{cases}$$

Unter der Voraussetzung $\chi_G = \text{const.}$ spricht ein Vergleich mit dem experimentell ermittelten Wert $A = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$ zugunsten des Modells mit vier Ellipsoiden. Für die eher zutreffende Annahme einer linear von der Temperatur abhängigen Gittersuszeptibilität, welche auf den Wert $A = 2{,}7 \cdot 10^{-8}$ führt, bleibt dieser Schluss immer noch gültig, sofern man berücksichtigt, dass der von Enz bei der Berechnung von A verwendete Wert $\beta = 3{,}5\,k$ und damit auch A selbst nach neueren Messungen eher zu niedrig ist.

36. $InP_{0,2}As_{0,8}$

Die aus Halleffektmessungen bestimmte Donatorenkonzentration von $1{,}9 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} zusammen mit der aus der hohen Beweglichkeit[39]) zu vermutenden geringen effektiven Masse lässt auch im Störleitungsgebiet einen merklichen Beitrag der Elektronen zur Suszeptibilität erwarten. Da keine reineren Proben zur Verfügung stehen, kommt eine Auswertung wie im Falle des Ge nicht in Frage. Unter der Voraussetzung, dass auch im Eigenleitungsgebiet der Beitrag der Löcher zur Suszeptibilität gegenüber demjenigen der Elektronen vernachlässigt werden kann, wie dies durch das hohe Beweglichkeitsverhältnis nahegelegt wird, führt das folgende Verfahren zum Ziel, welches zusätzlich von Halleffektmessungen Gebrauch macht. Gemäss (21) beträgt die Elektronensuszeptibilität im Falle der Nichtentartung

$$\chi_n = C \frac{n}{T} \quad \text{mit} \quad C = \frac{\mu_B^2}{\varrho k} \left(1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3}\right) \tag{26}$$

Nun lässt sich für einen n-Leiter mit grossem Beweglichkeitsverhältnis die Elektronenkonzentration n sowohl im Stör-, wie auch im Eigenleitungsgebiet mit guter Näherung mit Hilfe des einfachen Ausdruckes $n = -3\pi/8eR$ berechnen, wobei R die Hallkonstante bedeutet. Damit ist die Elektronensuszeptibilität bis auf einen konstanten Faktor C, der als einzige Unbekannte $\overline{F_n^2}$ enthält, durch den Quotienten $n/T = -3\pi/8eRT$ gegeben. Für die gemessene Suszeptibilität machen wir deshalb den Ansatz

$$\chi = \chi_0 + BT + C \frac{n}{T}, \tag{27}$$

wobei die beiden ersten Terme den linearen Gitteranteil darstellen. Die drei unbekannten Parameter χ_0, B und C bestimmen wir graphisch, wie es in Fig. 11 angedeutet ist: Über der gemessenen Suszeptibilitätskurve wird zunächst in willkürlichem Maßstab der aus dem Hallkoeffizienten berechnete Wert n/T als Funktion der Temperatur aufgetragen. Falls χ sich durch den Ansatz (27) darstellen lässt, wird die n/T-Kurve durch eine Drehung der T-Achse, eine Streckung und eine Translation in Richtung der χ-Achse in die χ-Kurve übergeführt. Bei dieser Transformation liegen entsprechende Punkte auf Parallelen zur χ-Achse. Geraden bleiben erhalten. Unter Ausnützung dieser Eigenschaften lässt sich mit Hilfe der beiden Kurven die der Geraden $n/T = 0$ entsprechende konstruieren, die, wie man leicht einsieht, den Gitteranteil χ_G der Suszeptibilität darstellt. Für die drei gesuchten Parameter ergeben sich die Werte

$$\chi_0 = -2{,}84 \cdot 10^{-7}, \quad B = 1{,}00 \cdot 10^{-11}, \quad C = -1{,}40 \cdot 10^{-23}.$$

Die eingezeichnete Kurve wurde aus (27) unter Zugrundelegung dieser Werte berechnet.

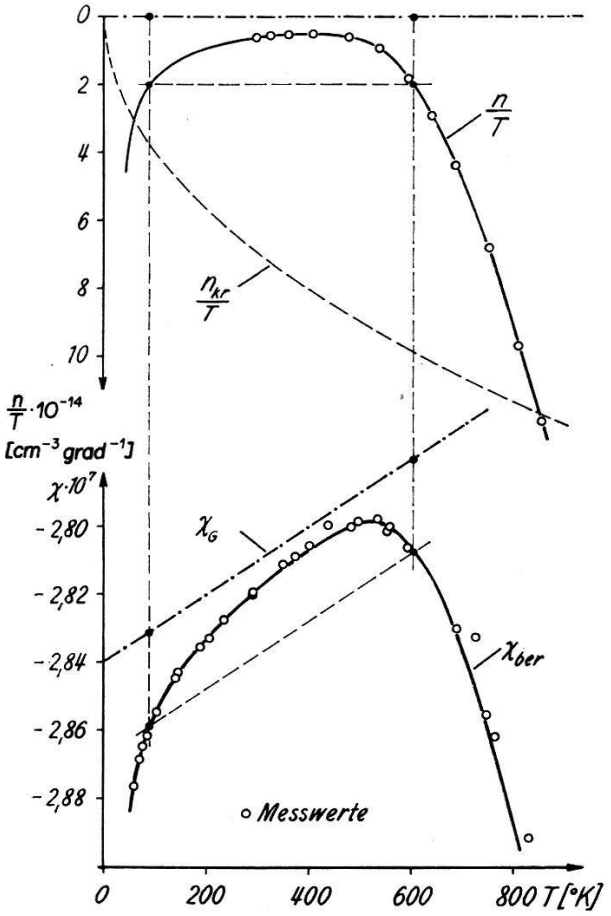

Fig. 11

Zur Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen an $InP_{0,2}\,As_{0,8}$. Erklärung im Text.

Mit $\varrho = 5{,}56$ g cm^{-3} (Röntgendichte) erhält man aus C

$$\overline{F_n^2} = 378$$

und daraus unter der Voraussetzung kugelförmiger Energieflächen

$$m_n = 0{,}051 \text{ m}.$$

Verglichen mit der effektiven Elektronenmasse von InAs (siehe folgendes Kapitel) ist dieser Wert überraschend niedrig.

Um den Einfluss einer eventuellen Entartung des Elektronengases abzuschätzen, tragen wir in Fig. 11 den mit Hilfe des Entartungskriteriums

$$n_{kr} = \frac{8\pi}{3}\left[\frac{2\,m_n kT}{h^2}\right]^{\frac{3}{2}} \tag{28}$$

– unter probeweiser Benützung der oben berechneten effektiven Masse – berechneten Quotienten n_{kr}/T als Funktion der Temperatur im gleichen

Maßstab wie n/T auf. Es zeigt sich, dass im ganzen untersuchten Temperaturintervall durchwegs $n < n_{kr}$, womit die Anwendung von (26) nachträglich gerechtfertigt ist. Für $T < 50°$ K und $T > 850°$ K wäre jedoch bei dieser Probe mit Entartung zu rechnen.

37. *InAs*

Die Auswertung erfolgt grundsätzlich gleich, wie bei $InP_{0,2}As_{0,8}$, wobei wieder vorausgesetzt wird, dass der Beitrag der Löcher zur Suszeptibilität gegenüber demjenigen der Elektronen vernachlässigt werden kann. Die hohe Donatorenkonzentration von $7{,}0 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} bedingt aber, dass das Elektronengas praktisch im ganzen untersuchten Temperaturintervall entartet ist, wie man aus dem Verlauf von n_{kr}/T und n/T in Fig. 12 erkennt. Zur Berechnung von n_{kr} wurde dabei die von WEISS[38]) aus Thermospannungsmessungen bestimmte effektive Elektronenmasse $m_n = 0{,}064\, m$ benützt. Die Berechnung von n aus der Hallkonstanten erfolgte unter Vernachlässigung der Entartung. Angesichts des durch die Annahme thermischer Streuung mindestens im Gebiet der tieferen Temperaturen begangenen Fehlers ist diese Vereinfachung zulässig, da der dadurch bedingte Fehler kleiner als 10% ist. Die Elektronensuszeptibilität ist im Falle der Entartung durch

$$\chi_n = C \frac{n}{T} \frac{F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)}{F_{\frac{1}{2}}(\alpha)} \tag{29}$$

mit

$$C = \frac{\mu_B^2}{\varrho k} \left(1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3}\right)$$

gegeben. Den Wert der Funktion $F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)/F_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ bestimmen wir wie folgt: Bei bekannter Elektronenkonzentration und effektiver Elektronenmasse lässt sich $F_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ mit Hilfe der Beziehung (19) für jede Temperatur berechnen. Den zugehörigen Wert von $F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ entnehmen wir den Tabellen von McDOUGALL-STONER[6]). Damit ist die Elektronensuszeptibilität wiederum bis auf einen konstanten Faktor bestimmt ($nF'_{\frac{1}{2}}(\alpha)/TF_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ in Fig. 12) und die weitere Auswertung erfolgt wie bei $InP_{0,2}As_{0,8}$. Für die totale spezifische Suszeptibilität erhalten wir

$$\chi = -\,2{,}97 \cdot 10^{-7} + 1{,}8 \cdot 10^{-11}\, T - 6{,}6 \cdot 10^{-24} \frac{n}{T} \frac{F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)}{F_{\frac{1}{2}}(\alpha)},$$

dargestellt durch die ausgezogene Kurve in Fig. 12. Die bei Temperaturen unterhalb 300° K auftretende Abweichung der Messwerte von dieser Kurve könnte mit einem Flacherwerden der Gittersuszeptibilität bei tiefen Temperaturen erklärt werden, wie dies auch bei Si, Ge, GaP und

GaAs beobachtet wird. Aus dem Wert der Konstanten C ergibt sich mit $\varrho = 5{,}72$ g cm^{-3}

$$\overline{F_n^2} = 186$$

und daraus unter der Voraussetzung kugelförmiger Energieflächen

$$m_n = 0{,}073\, m.$$

Die Übereinstimmung mit dem bei der Berechnung von $F_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ benützten und für die Eigenwertdichte massgebenden Wert von WEISS ($m_n = 0{,}064\, m$) ist im Hinblick auf die gemachten Vernachlässigungen befriedigend und kann als Hinweis auf kugelförmige Energieflächen betrachtet werden.

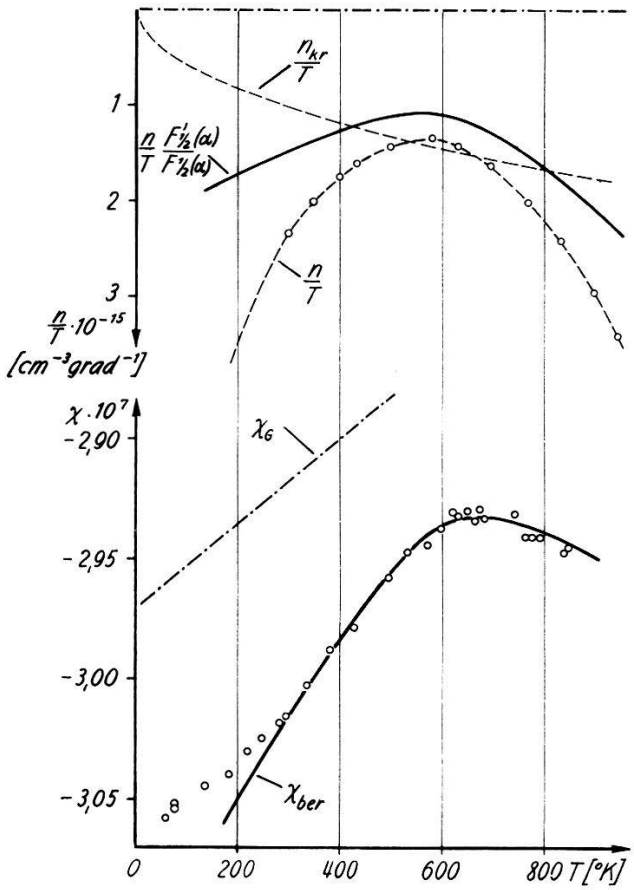

Fig. 12
Zur Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen an InAs.

38. *InSb*

Während sich bei den bisher besprochenen Substanzen die gemessenen Suszeptibilitätskurven unter der Annahme eines mit wachsender Temperatur linear abnehmenden Gitteranteils weitgehend interpretieren lassen, ist dies bei InSb nicht mehr möglich. Das bei 600° K beobachtete Maximum der diamagnetischen Suszeptibilität entzieht sich einer Deutung, sofern nicht neue, schwer überprüfbare und durch keinerlei Be-

obachtungen an anderen Substanzen gestützte Annahmen über den Verlauf der Gittersuszeptibilität zugelassen werden. Die Auswertung der Kurven wird dadurch erschwert, dass die Eigenleitung infolge der niedrigen Aktivierungsenergie auch bei den reinsten Proben schon beträchtlich unterhalb 300° K einsetzt. Die graphische Auswertung wie in den bisherigen Fällen ist infolge des kurzen Tieftemperaturastes mit grösseren Fehlern behaftet. Aus dem Suszeptibilitätsverlauf der reinsten n-leitenden Probe, Nr. 492, unterhalb 500° K ergibt sich unter Berücksichtigung der Entartung eine nur schwach temperaturabhängige Gittersuszeptibilität (Fig. 13), wenn wiederum angenommen wird, dass der Beitrag der Löcher auch im Eigenleitungsgebiet vernachlässigt werden kann. Mit $\varrho = 5{,}82$ g cm^{-3} erhält man

$$\overline{F_n^2} = 960$$

und unter der Voraussetzung kugelförmiger Energieflächen

$$m_n = 0{,}032\, m$$

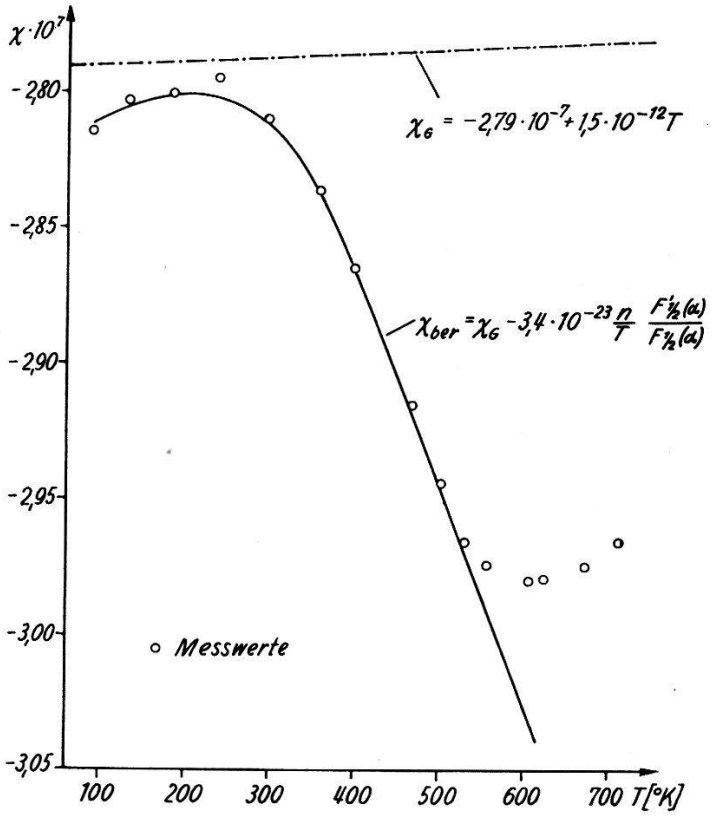

Fig. 13

Spezifische Suszeptibilität χ von n-leitendem InSb als Funktion der Temperatur (Probe 492, $N_D - N_A = 6{,}2 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}).
χ_G = Gittersuszeptibilität, durch Anpassung ermittelt.

in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus elektrischen und optischen Messungen ermittelten Wert von $m_n = 0{,}035\ m$, der zur Bestimmung der Funktion $F'_{\frac{1}{2}}(\alpha)/F_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ aus der Elektronenkonzentration verwendet wurde. Durch Vergleich der Suszeptibilitätskurven von p- mit n-leitenden Proben im Störleitungsgebiet errechnen STEVENS und CRAWFORD[32]) unter den Voraussetzungen vernachlässigbarer Löchersuszeptibilität und kugelförmiger Energieflächen eine effektive Elektronenmasse von $m_n = 0{,}028$ bzw. $0{,}032\ m$. Unser Ergebnis, das vor allem die Verhältnisse im Eigenleitungsgebiet berücksichtigt, steht damit in Einklang. Die gleichen Autoren haben gezeigt, dass unter der Annahme einer temperaturunabhängigen Gittersuszeptibilität eine Eigenleitungs-Aktivierungsenergie erhalten wird, die mit der aus elektrischen Messungen gewonnenen gut übereinstimmt. Daraus darf geschlossen werden, dass die gemachten Voraussetzungen den tatsächlichen Verhältnissen nahekommen.

Widersprüche ergeben sich, sobald man den Suszeptibilitätsverlauf der p-leitenden Proben im Gebiet tiefer Temperaturen berücksichtigt. Die nach Abzug des an Probe 492 ermittelten Gitteranteils verbleibende Löchersuszeptibilität, welche annähernd wie $1/T$ verläuft, führt auf $\overline{F_p^2}$-Werte von 500 für Probe 472 (N_A–$N_D = 1{,}4 \cdot 10^{16}\ \mathrm{cm}^{-3}$), 740 für Probe 481 ($N_A$–$N_D = 3{,}6 \cdot 10^{16}\ \mathrm{cm}^{-3}$) und 270 für Probe 471 (N_A–$N_D = 2{,}2 \cdot 10^{17}\ \mathrm{cm}^{-3}$). Danach wäre der Beitrag der Löcher vergleichbar mit demjenigen der Elektronen. Allerdings variiert der so bestimmte $\overline{F_p^2}$-Wert von Probe zu Probe beträchtlich. Ein so unerwartet hoher $\overline{F_p^2}$-Wert wäre mit dem gemessenen Kurvenverlauf im Eigenleitungsgebiet nur verträglich, sofern ein wesentlich kleinerer Wert für $\overline{F_n^2}$ als der vorher unter einfacheren Voraussetzungen berechnete angenommen würde. Weitere Messungen an verschieden dotierten n- und p-leitenden Proben sind wohl erforderlich, um diese Frage abzuklären.

Für die Deutung des Verlaufs von χ oberhalb 500° K ergeben sich zwei Möglichkeiten: Will man das übliche Modell mit je einem Valenz- und Leitungsband von Standardstruktur beibehalten, so muss die bei 600° K beobachtete Krümmung der χ-Kurve einer entsprechenden Krümmung der χ_G-Kurve zugeschrieben werden, denn die Entartung des Elektronengases bedingt nur ein Flachwerden des Ladungsträgeranteils. Den Vorzug grösserer Wahrscheinlichkeit scheint uns die Deutung zu haben, dass das Maximum bei 600° K durch einen anomalen Verlauf der Ladungsträgersuszeptibilität bedingt ist. Formal wird ein mit wachsender Temperatur abnehmender Wert von $\overline{F_n^2}$ den Beobachtungen gerecht, doch wird damit physikalisch wenig ausgesagt. Es erhebt sich die Frage, ob durch geeignete Annahmen über die Struktur der Energiebänder der Verlauf von χ_L erklärt werden kann. Naheliegend ist der Versuch, für das Leitungs-

band eine Struktur anzunehmen, wie sie schematisch in Fig. 14 dargestellt ist (vgl. jedoch KANE[17])). Durch Überlagerung zweier Teilbänder von Standardstruktur mit verschiedenen effektiven Massen kann tatsächlich eine temperaturabhängige effektive Masse und damit ein temperaturabhängiger Wert von $\overline{F_n^2}$ vorgetäuscht werden. Mit demselben Modell liesse sich qualitativ auch die aus optischen Messungen gefolgerte anomale Zunahme der Eigenwertdichte mit zunehmender Auffüllung des

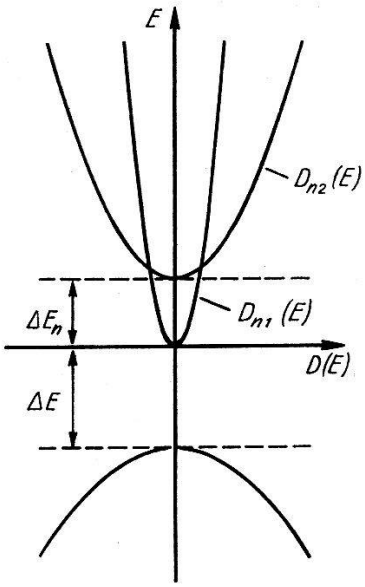

Fig. 14
Eigenwertdichte $D_{n1,2}$ als Funktion der Energie E für Halbleitermodell mit 2 Teil-Leitungsbändern mit den Freiheitszahlen f_{n1} und f_{n2} (schematisch). $f_{n1} > f_{n2}$.

Leitungsbandes deuten. Des weitern ergäbe sich eine zusätzliche Erklärungsmöglichkeit für Abweichungen vom $T^{-3/2}$-Gesetz in der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit, sofern den beiden Teilbändern verschiedene Beweglichkeiten zugeordnet werden. Hingegen reicht dieses einfache Modell nicht aus, die von WEISS[38]) in der Kurve der differentiellen Thermospannung gefundene Stufe, die einer ähnlichen Stufe der Fermi-Grenzenergie entspricht, zu erklären. Zusätzlich müsste noch eine ähnliche Doppelstruktur für das Valenzband angenommen werden.

Es scheint ausgeschlossen, die neu auftretenden Parameter f_{n1}, f_{n2} und ΔE_n (Fig. 14) so zu bestimmen, dass quantitative Übereinstimmung mit den Messungen erreicht wird. Wir beschränken uns darauf, für einen Satz plausibel angenommener Werte ($f_{n1} = 33$, $f_{n2} = 15$, $f_p = 5{,}5$, ΔE [eV] = $0{,}26$–$2{,}9 \cdot 10^{-4}\ T$ und $\Delta E_n = 0{,}07$ eV) die Fermi-Grenzenergie, die scheinbare effektive Masse der Elektronen und den scheinbaren Wert von $\overline{F_n^2}$ als Funktion der Temperatur zu berechnen und mit den experimentellen Werten zu vergleichen (Fig. 15). Die dabei benützten Formeln lauten:

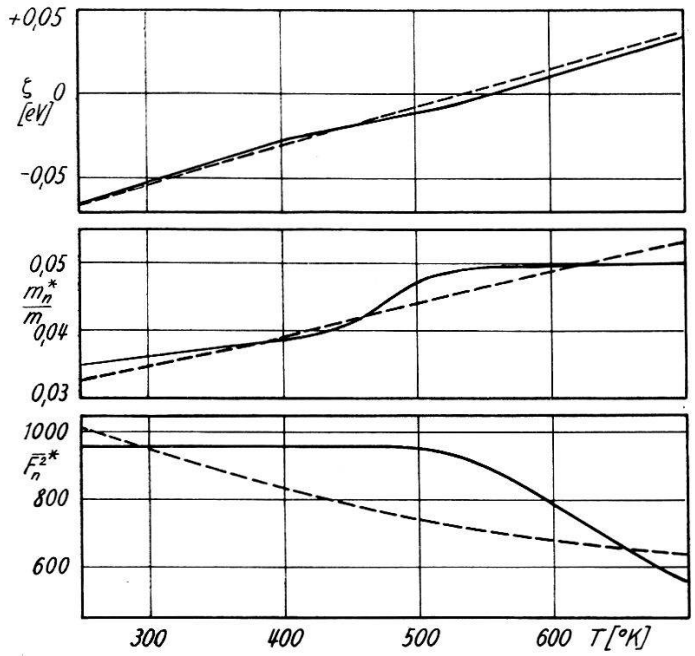

Fig. 15

Beobachteter (ausgezogene Kurve) und berechneter Verlauf (gestrichelte Kurve) von Fermigrenzenergie ζ, scheinbarer effektiver Elektronenmasse m_n^* und von $\overline{F_n^{2*}}$ mit der Temperatur. Experimentelle Kurven für ζ und m_n^* nach WEISS.

$$n_{1,2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2\pi m k T}{h^2 f_{n1,2}} \right]^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha_{1,2}) \tag{30}$$

$$p = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2\pi m k T}{h^2 f_p} \right]^{\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\beta) \tag{31}$$

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{\Delta E_n}{kT} \qquad \alpha_1 + \beta = -\frac{\Delta E}{kT}.$$

Fermi-Grenzenenergie ζ

Neutralitätsbedingung für Eigenleiter

$$n_1 + n_2 = p \tag{32}$$

Scheinbare effektive Elektronenmasse m_n^*

Definition

$$f_n^{*-\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha_1) = f_{n1}^{-\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha_1) + f_{n2}^{-\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha_2) \qquad \frac{m}{m_n^*} = f_n^* \tag{33}$$

Scheinbarer Wert von $\overline{F_n^2}$ $(= \overline{F_n^2}^*)$

Definition

$$\overline{F_n^2}^* \frac{F'_{\frac{1}{2}}(\alpha_1)}{F_{\frac{1}{2}}(\alpha_1)} = \frac{f_{n1}^{\frac{1}{2}} F'_{\frac{1}{2}}(\alpha_1) + f_{n2}^{\frac{1}{2}} F'_{\frac{1}{2}}(\alpha_2)}{f_{n1}^{-\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha_1) + f_{n2}^{-\frac{3}{2}} F_{\frac{1}{2}}(\alpha_2)} \tag{34}$$

Voraussetzungen

$$\overline{F^2_{n_{1,2}}} = f^2_{n_{1,2}} \quad \text{und} \quad \overline{F^2_{n_{1,2}}} \gg 1 .$$

Es bleibt noch der Suszeptibilitätsverlauf der beiden hochdotierten n-leitenden Proben 501 und 502 zu besprechen, die im ganzen untersuchten Temperaturintervall stark entartet sind. Aus dem Hallkoeffizienten ergibt sich für Temperaturen unterhalb 500° K eine weitgehend temperaturunabhängige Elektronenkonzentration. Auf Grund des besprochenen Modells liesse sich zwar die beobachtete relativ geringe magnetische Wirksamkeit dieser hohen Ladungsträgerkonzentrationen verstehen. Doch gelingt es nicht, den beobachteten Gang der Ladungsträgersuszeptibilität, insbesondere die starke Zunahme mit abnehmender Temperatur, zu erklären. Infolge der starken Entartung müsste ein flacherer Verlauf erwartet werden. Ob die Erklärung für das anomale magnetische Verhalten des InSb in der angedeuteten Richtung zu suchen ist, kann wohl erst auf Grund weiterer sorgfältiger Messungen entschieden werden.

4. Schluss

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Suszeptibilitätsverlauf der untersuchten III–V-Verbindungen und von Si und Ge auf Grund der Elektronentheorie und des Bändermodells weitgehend interpretiert werden kann. Die vorliegenden Messungen zeigen, dass die Annahme einer mit wachsender Temperatur linear abnehmenden Gittersuszeptibilität eine brauchbare Näherung darstellt. Absolutwert und Temperaturkoeffizient des Gitteranteils entziehen sich jedoch einer exakten Berechnung, da sie in komplizierter Weise von der nur teilweise bekannten Struktur der Energiebänder und deren Änderung mit der Temperatur abhängen. Hingegen lässt sich die Ladungsträgersuszeptibilität in den meisten untersuchten Fällen mit der von Busch und Mooser entwickelten Theorie quantitativ erfassen. Für den von der Norm abweichenden Suszeptibilitätsverlauf von InSb fehlt jedoch vorderhand eine quantitative Erklärung.

Im Gegensatz zu elektrischen Messungen sind Suszeptibilitätsmessungen zur Erfassung kleiner Ladungsträgerkonzentrationen wenig geeignet, da in solchen Fällen die Gittersuszeptibilität überwiegt. Ebenfalls wenig zuverlässig ist die Bestimmung der Aktivierungsenergie aus Suszeptibilitätsmessungen allein, da in die Messung immer auch die zunächst unbekannte Temperaturabhängigkeit des Gitteranteils eingeht.

Suszeptibilitätsmessungen an Halbleitern, kombiniert mit Halleffektmessungen, scheinen geeignet, in zweierlei Hinsicht Aufschluss über die Struktur der Energiebänder zu geben: Aus der Ladungsträgersuszeptibilität können Schlüsse auf die effektiven Massen in der Nähe der Band-

ränder gezogen werden. Der Verlauf der Gittersuszeptibilität aber vermittelt Anhaltspunkte über die Änderung der energetischen Lage der Bandränder mit der Temperatur.

Infolge unvorhergesehener Umstände wurde die definitive Abfassung der vorliegenden Arbeit erheblich verzögert. Teilresultate daraus sind deshalb schon etwas früher in einer zusammenfassenden Arbeit von BUSCH[4]) veröffentlicht worden.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Gewährung finanzieller Mittel, welche die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten. Dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke AG danken wir für die Überlassung einer Reihe von III–V-Verbindungen sowie von Si-Einkristallen. Unser besonderer Dank gilt Herrn SI YUAN sowie den Herren Dr. W. BALTENSPERGER und Dr. CH. ENZ für wertvolle Diskussionen und Hinweise.

Literaturverzeichnis

1) R. G. BRECKENRIDGE, R. F. BLUNT, W. R. HOSLER, H.P.R. FREDERIKSE, J.H. BECKER und W. OSHINSKY, Phys. Rev. *96*, 571 (1954).
2) G. BUSCH und E. MOOSER, Helv. Phys. Acta *26*, 611 (1953).
3) G. BUSCH und N. HELFER, Helv. Phys. Acta *27*, 201 (1954).
4) G. BUSCH, in Halbleiter und Phosphore, herausgegeben von M. SCHÖN und H. WELKER, Verlag Vieweg & Sohn, S. 158 (1958).
5) G. BUSCH und R. KERN, Helv. Phys. Acta *29*, 189 (1956).
6) J. MCDOUGALL und E. C. STONER, Phil. Trans. Roy. Soc. *A 237*, 67 (1939).
7) G. DRESSELHAUS, A. F. KIP, C. KITTEL und G. WAGONER, Phys. Rev. *98*, 556 (1955).
8) C. P. ENZ, Helv. Phys. Acta *28*, 158 (1955).
9) C. P. ENZ, Nuovo Cimento N. 3 Suppl. Vol. *6*, Serie X, 1224 (1957).
10) O. G. FOLBERTH und O. MADELUNG, Z. Naturforschg. *8a*, 673 (1953).
11) R. GREMMELMAIER und O. MADELUNG, Z. Naturforschg. *8a*, 333 (1953).
12) T. C. HARMAN, R. K. WILLARDSON und A. C. BEER, Phys. Rev. *95*, 699 (1954).
13) T. C. HARMAN, R. K. WILLARDSON und A. C. BEER, Bull. Am. Phys. Soc. 30/2 (1955).
14) H. HOHN, Österreich. Chemikerzeitung *49*, 1, 60, 102 (1948).
15) H. J. HROSTOWSKI, F. J. MORIN, T. H. GEBALLE und G. H. WHEATLEY, Phys. Rev. *100*, 1672 (1955).
16) R. JUZA und H. HAHN, Z. anorg. allg. Chem. *241*, 172 (1939).
17) E. O. KANE, J. Phys. Chem. Solids *1*, 249 (1957).
18) W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. *250*, 223 (1942).
19) F. KNEUBÜHL, Diplomarbeit ETH., 1955 (unveröffentlicht).
20) J. A. KRUMHANSL und H. BROOKS, Bull. Am. Phys. Soc. II 1/3 F5 (1956).
21) O. MADELUNG, Z. Naturforschg. *8a*, 791 (1953).
22) O. MADELUNG und H. WEISS, Z. Naturforschg. *9a*, 527 (1954).
23) K. A. MÜLLER und J. WIELAND, Helv. Phys. Acta *27*, 690 (1954).
24) M. OWEN, Ann. Phys. (4) *37*, 657 (1912).

[25]) L. PAULING und M. L. HUGGINS, Z. Krist. *87*, 205 (1934).
[26]) G. L. PEARSON und M. TANENBAUM, Phys. Rev. *90*, 153 (1953).
[27]) R. PEIERLS, Z. Phys. *80*, 763 (1933).
[28]) V. ROBERTS und J. E. QUARRINGTON, J. Electronics *1*, 152 (1955).
[29]) B. SERAPHIN, Z. Naturforschg. *9a*, 450 (1954).
[30]) H. A. SCHELL, Z. Metallkunde *46*, 58 (1955).
[31]) D. K. STEVENS und J. H. CRAWFORD, Phys. Rev. *92*, 1065 (1953).
[32]) D. K. STEVENS und J. H. CRAWFORD, Phys. Rev. *99*, 487 (1955).
[33]) D. K. STEVENS, J. W. CLELAND, J. H. CRAWFORD und H. C. SCHWEINLER, Phys. Rev. *100*, 1084 (1955).
[34]) D. K. STEVENS und J. H. CRAWFORD, Bull. Am. Phys. Soc. II 1/3 F6 (1956).
[35]) M. TANENBAUM und J. P. MAITA, Phys. Rev. *91*, 1009 (1953).
[36]) H. WEISS, Z. Naturforschg. *8a*, 463 (1953).
[37]) H. WEISS und H. WELKER, Z. Phys. *138*, 322 (1954).
[38]) H. WEISS, Z. Naturforschg. *11a*, 131 (1956).
[39]) H. WEISS, Z. Naturforschg. *11a*, 430 (1956).
[40]) H. WELKER, Z. Naturforschg. *7a*, 744 (1952), *8a*, 248 (1953).