

Optische Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Bandabstandes von Halbleitern des Typus A^{III}B^V

Von F. OSWALD

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke, Erlangen
(Z. Naturforschg. 10 a, 927—930 [1955] ; eingegangen am 26. September 1955)

Durch Messungen der Lage der Absorptionskante von Halbleitern bei verschiedenen Temperaturen läßt sich die Temperaturfunktion des Bandabstandes ΔE bestimmen. Vorliegende Untersuchungen an einigen Halbleitern des Typus A^{III}B^V ergaben im Temperaturbereich 100° K < T < 500° K für ΔE (in eV) folgende Werte:

InAs	InP	GaAs	GaP	InSb
0,43–3,5 · 10 ⁻⁴ T	1,41–4,6 · 10 ⁻⁴ T	1,53–5,0 · 10 ⁻⁴ T	2,4–5,4 · 10 ⁻⁴ T	0,24–2,6 · 10 ⁻⁴ T

Die Dichte der Ladungsträger im nichtentarteten Halbleiter läßt sich darstellen durch¹

$$n p = A T^3 m^{*3} \exp (- \Delta E / k T) . \tag{1}$$

n, p = Dichte der Ladungsträger (Elektronen bzw. Löcher) ;
A = 4 (2 π m k / h²)³ ;
m* = (m_n m_p / m²)^{1/2} = geometr. Mittel der effektiven Massen m_n und m_p der Elektronen und Löcher (m = Elektro-
nenmasse).

Der Bandabstand ΔE ist eine Funktion der Temperatur T. Unter der Annahme eines linearen Verlaufes

$$\Delta E = \Delta E_0 + \beta T , \tag{2}$$

läßt sich ΔE_0 , der Bandabstand am absoluten Nullpunkt, auch ohne Kenntnis des Wertes von β aus Gl. (1) unter Verwendung der Ergebnisse der Messungen von Leitfähigkeit und Hall-Effekt ermitteln². Soll die Gleichung jedoch noch zur Bestimmung der mittleren effektiven Masse m* der Ladungsträger herangezogen werden, dann muß die Temperaturabhängigkeit des Bandabstandes explizit bekannt

sein. Hierzu bieten optische Messungen im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich den einfachsten Weg.

Die Verschiebung der für Halbleiter charakteristischen Absorptionskante mit der Temperatur ergibt direkt den Verlauf der gesuchten Funktion im Bereich der zugänglichen Temperaturen und läßt den Wert ΔE_0 durch Extrapolation auf T = 0° K ermitteln.

Die bisher bekannt gewordenen Messungen bestätigen den angenommenen linearen Verlauf und geben für eine Reihe halbleitender Substanzen den Temperaturkoeffizienten β . Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf Halbleiter des von Welker³ angegebenen Typus A^{III}B^V.

Hiervon wurde am eingehendsten Indiumantimonid untersucht⁴. Weitere Arbeiten befassen sich mit Galliumantimonid⁵ und Aluminiumantimonid⁶. Außerdem liegt noch der β -Wert von Galliumarsenid⁷ und Galliumphosphid⁸ vor.

¹ H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Springer, Berlin 1936.
² z. B. O. Madelung u. H. Weiss, Z. Naturforschg. 9a, 527 [1954].
³ H. Welker, Z. Naturforschg. 7a, 744 [1952].
⁴ InSb: M. Tanenbaum u. J. P. Maita, Phys. Rev. 91, 1009 [1953].
M. Tanenbaum u. H. B. Briggs, Phys. Rev. 91, 1561 [1953].
D. G. Avery, D. W. Goodwin, W. D. Lawson u. T. S. Moss, Proc. Phys. Soc., Lond. B 67, 761 [1954].
R. G. Breckenridge, R. F. Blunt, W. R. Hosler, H. P. R. Frederikse, J. H. Becker u. W. Oshinsky, Phys. Rev. 96, 571 [1954].
I. G. Austin u. D. R. McClymont, Physica 20, 1077 [1954].
W. Kaiser u. H. Y. Fan, Phys. Rev. 98, 966 [1955].

V. Roberts u. J. E. Quarrington, J. Electronics, Lond. 1, 152 [1955].
⁵ GaSb: a) H. N. Leifer u. W. C. Dunlap, Phys. Rev. 95, 51 [1954].
b) R. F. Blunt, W. R. Hosler u. H. P. R. Frederikse, Phys. Rev. 96, 576 [1954].
c) V. Roberts u. J. E. Quarrington, J. Electronics, Lond. 1, 152 [1955].
⁶ AlSb: R. F. Blunt, H. P. R. Frederikse, J. H. Becker u. W. R. Hosler, Phys. Rev. 96, 578 [1954].
⁷ GaAs: R. Barrie, F. A. Cunnell, J. T. Edmond u. I. M. Moss, Physica 20, 1087 [1954].
F. A. Cunnell, J. T. Edmond u. J. L. Richards, Proc. Phys. Soc., Lond. B 67, 848 [1954].
⁸ GaP: O. G. Folberth u. F. Oswald, Z. Naturforschg. 9a, 1050 [1954].



Im folgenden wird über Messungen an Indiumantimonid, Galliumarsenid und -phosphid sowie Indiumarsenid und -phosphid berichtet.

Durchführung und Auswertung der Messungen

Für die Absorptionsmessungen fanden etwa 20×7 mm² große, beidseitig polierte Halbleiterplättchen von etwa 0,5 mm Dicke Verwendung. Die Proben waren teilweise einkristallin (InAs), teilweise polykristallin, wobei jedoch nur wenige Kristallite in den Strahlengang zu liegen kamen, so daß die Korngrenzen die Messungen nicht merklich beeinflussen.

Die Durchlässigkeit der Proben wurde mit einem Infrarot-Spektrometer (Mod. 112 der Perkin-Elmer-Corporation) gemessen. Das Gerät hat auf Grund des angewandten „double-pass“-Prinzips einen zu vernachlässigenden Streulichtanteil. Für die spektrale Zerlegung wurde im Bereich unter 2μ Wellenlänge ein Glasprisma, darüber ein Steinsalzprisma benutzt.

Zur Temperierung befanden sich die Proben in einer zerlegbaren, evakuierbaren Zelle aus Stahlrohr, deren Aufbau in Abb. 1 schematisch wiedergegeben ist. Die Probe wird mit einer Kupferplatte an einen plangeschliffenen Kupferklotz gedrückt, der mit dem Temperaturbadbehälter aus dünnwandigem Neusilberrohr verlötet ist. Die Kupferstücke sind zum

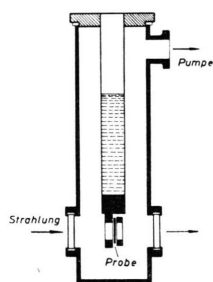


Abb. 1. Heiz- und Kühlzelle für die Durchstrahlung von Festkörperproben.

Durchtritt der Strahlung als Blenden mit einer Öffnung von 15×5 mm² ausgebildet, die von der Probe freitragend überdeckt wird. Als Kühlmittel wurden flüssiger Stickstoff, festes Kohlendioxyd sowie Mischungen mit Äthanol benutzt; als Wärmebad diente Paraffinöl, das durch eine Heizspirale bis auf etwa 230°C erhitzt wurde. Auf diese Weise ließ sich der Temperaturbereich von etwa 80 bis 500°K überstreichen.

Zur Temperaturmessung ist ein Manganin-Konstantan-Thermoelement am Kupferklotz angebracht. Es ist nicht möglich, bei den Durchlässigkeitsmessungen die Probe selbst mit

einem Temperaturfühler zu versehen, da hierdurch eine Abschattung des Strahlenganges eintreten würde. Die Anzeige des Thermoelementes am Kupferklotz wird aber von der wahren Temperatur der Probe abweichen. In besonderen Messungen wurden deshalb diese Abweichungen unter Zuhilfenahme eines weiteren, an der Probe befestigten Thermoelements in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Mit diesen Werten konnte dann die Anzeige des Thermoelementes am Kupferklotz korrigiert werden.

Zum Strahldurchtritt sind in die Zellenwandung zwei Steinsalzfenster eingesetzt. Durch Aufrechterhalten eines Druckes von etwa 10^{-5} Torr in der Zelle kann das Beschlagen der Fenster sicher vermieden werden.

Die Durchlässigkeit der Proben wurde bei sechs verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Wellenlänge registriert. Diese Werte dienen zur Berechnung der Absorptionskonstanten K , nach dem in einer früheren Untersuchung über die Bestimmung der optischen Konstanten⁹ angegebenen Verfahren. Die dazu notwendigen Werte des Reflexionsvermögens der Proben wurden derselben Arbeit entnommen. Mit der absoluten Temperatur als Parameter ist der Verlauf der Absorptionskonstanten für Indiumarsenid in Abb. 2 aufgezeichnet.

Es besteht noch keine einheitliche Auffassung über die Bestimmung des Wertes, der die Lage der Absorp-

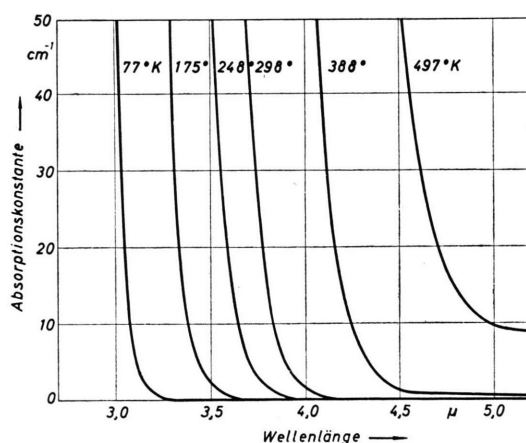


Abb. 2. Verlauf der Absorptionskonstanten von Indiumarsenid bei verschiedenen Temperaturen.

tionskante kennzeichnet. Während einige Autoren^{5b,10} willkürliche K -Werte (z. B. $K = 100 \text{ cm}^{-1}$) zur Festlegung der Kante annehmen, schlägt Smith¹¹ vor, den Verlauf der Absorptionskante durch eine kubische Parabel zu approximieren. Als Lage der Kante gilt der graphisch extrapolierte Wert für $K = 0$, in dem die Parabel in den langwelligen

⁹ F. Oswald u. R. Schade, Z. Naturforsch. **9a**, 611 [1954].

¹⁰ A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc., Lond. B **65**, 378 [1952].

¹¹ R. A. Smith, Physica **20**, 910 [1954].

Ast einmündet, der durch die Absorption der freien Ladungsträger hervorgerufen wird. Auf vorliegende Messungen angewandt gelang es jedoch nicht, die Absorptionskurve sowohl in ihrem unteren, stark gekrümmten Teil, als auch im oberen, steilen Teil durch eine Parabel 3. Grades darzustellen.

Es wurde deshalb weiterhin das in der genannten Arbeit⁹ über die Bestimmung der optischen Konstanten angegebene Verfahren benützt, den steilen Anstieg der Absorptionskurve auf den langwelligen Teil zu extrapolieren. Auf ähnliche Weise sind die von Breckenridge und Mitarbb. (l. c.⁴) angegebenen Werte gewonnen. Während die Bestimmung der absoluten Lage der Absorptionskante hierdurch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, läßt sich deren Verschiebung mit der Temperatur sehr genau ermitteln.

Als Funktion der absoluten Temperatur aufgetragen zeigen die Lagen der Absorptionskanten den am Beispiel des Indiumarsenids in Abb. 3 dargestellten Verlauf. Für die Lage der Kante ist die Energie des entsprechenden Lichtquanten in Elektronenvolt angegeben. Im Temperaturbereich von etwa 150° K bis 500° K sind bei keiner der untersuchten Substanzen Abweichungen von der Linearität feststellbar. Zu tieferen Temperaturen macht sich (am stärksten bei Indiumphosphid) eine Krümmung in dem Sinne bemerkbar, daß die Steigung zum absoluten Nullpunkt hin abnimmt. Da die Abweichungen von der Linearität den Bereich der Meßgenauigkeit noch nicht überschreiten, können erst weitere Messungen bei tieferen Temperaturen Aufschluß über den Kurvenverlauf im Temperaturbereich unter 100° K geben.

Die Genauigkeit vorliegender Messungen kann bei der Temperaturbestimmung auf etwa $\pm 3^\circ$ bei der gegenseitigen Lage der Kante auf etwa 0,005 eV veranschlagt werden. Dadurch ist im linearen Bereich die Steigung auf etwa $\pm 0,2 \cdot 10^{-4}$ eV/° K bestimmt. Sie gibt den gesuchten Temperaturkoeffizienten der Bandkante. Durch Extrapolation auf $T = 0^\circ$ K läßt sich der Darstellung die Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt entnehmen. Die beschriebene Art der Ermittlung der Bandbreite läßt hierfür jedoch nur eine Genauigkeit von etwa $\pm 5\%$ zu.

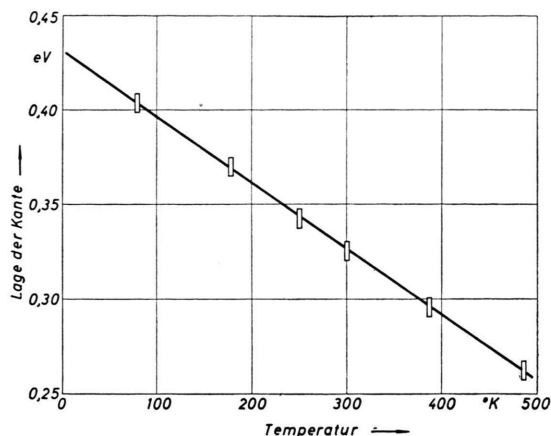


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Lage der Absorptionskante von Indiumarsenid.

Ergebnisse

Die für die Messung benützten Proben hatten folgende Daten:

	InAs	InP	GaAs	GaP	InSb
ρ in Ω cm	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,23	0,3	10	$7 \cdot 10^{-3}$
μ_n in $\text{cm}^2/\text{Volt sec}$	20 000	290	2000	—	36 000

Die an diesen Proben ermittelten Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt, in welche außerdem die eingangs^{4, 5b, 6, 7} erwähnten optischen Werte, sowie einige aus elektrischen Messungen^{12–15} gewonnene Werte der Bandbreite aufgenommen wurden.

Substanz	Temperaturkoeffizient des Bandabstandes		Bandabstand ΔE_0 für $T = 0^\circ$ K				
			s. Anm.	optisch bestimmt eV	s. Anm.	elektrisch bestimmt eV	s. Anm.
InAs	$-3,5 \cdot 10^{-4}$			0,43		0,47	12
InP	$-4,6 \cdot 10^{-4}$			1,41		1,34	13
GaAs	$-5,0 \cdot 10^{-4}$	$-5 \cdot 10^{-4}$	7	1,53		$\approx 1,4$	13
GaP	$-5,4 \cdot 10^{-4}$			2,4		—	
InSb	$-2,6 \cdot 10^{-4}$	$-2,5 \cdot 10^{-4}$	4*	0,24 0,23	4*	0,27	14
GaSb	$-3,5 \cdot 10^{-4}$		5b	0,77	5b	0,82	15
AlSb	$-3,5 \cdot 10^{-4}$		6	1,6	6	1,65	15

* R. G. Breckenridge et al., l. c.⁴.

Tab. 1. Bandabstand und Temperaturkoeffizient von Halbleitern des Typus A^{III}B^V.

¹² O. G. Folberth, O. Madelung u. H. Weiß, Z. Naturforschg. **9a**, 954 [1954].

¹³ O. G. Folberth u. H. Weiß, Z. Naturforschg. **10a**, 615 [1955].

¹⁴ O. Madelung u. H. Weiß, Z. Naturforschg. **9a**, 527 [1954].

¹⁵ H. Welker, Z. Naturforschg. **8a**, 248 [1953].

Die Unterschiede der aus optischen und elektrischen Messungen erhaltenen Werte des Bandabstandes ΔE_0 liegen noch innerhalb der derzeitigen Grenzen der Genauigkeit ihrer Bestimmung; vor allem sind keine einseitigen Abweichungen der optischen von den elektrischen Werten zu erkennen, die auf einen systematischen Fehler bei der Bestimmung der Bandkante hinweisen könnten. Andererseits sind aber die Unterschiede so groß, daß die gelegentlich

angewandte Bestimmung des Temperaturkoeffizienten aus der elektrisch gemessenen Bandbreite bei 0°K und der optisch ermittelten Lage der Absorptionskante bei Raumtemperatur zu weniger genauen Werten führt.

Für die Überlassung der Proben bin ich den Herren Dr. O. G. Folberth und Dr. R. Gremmelmaier, für die Mitteilung der elektrischen Daten der untersuchten Proben Herrn Dr. H. Weiß zu Dank verpflichtet.

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XV. Zum Nachweis der Elektronenwärme in Metallen

Von KLAUS CLUSIUS und HANS HEINRICH BÜHLER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforsch. **10 a**, 930—938 [1955]; eingegangen am 2. September 1955)

Bisher wurde die Elektronenwärme C_e der Metalle, die nach Sommerfeld eine lineare Funktion der Temperatur ist, meist unterhalb von 20°K im T^3 -Gebiet bestimmt. Dabei soll sich die Atomwärme konstanten Volumens C_v aus der Gitterwärme C_g und dem Elektronenanteil C_e additiv zusammensetzen. Als Parameter treten die Debyesche charakteristische Temperatur Θ_g^* für das Gitter und der Koeffizient γ für die Elektronenwärme auf:

$$C_v = C_g + C_e = 464,5 (T/\Theta_g^*)^3 + \gamma T.$$

Es wird nun gezeigt, daß die γ -Werte auch bei „mittleren“ Temperaturen zu fassen sind. Dieser Bereich, bei dem sich die Gitterwärme von unten her dem Äquipartitionswert von $3 R \text{ cal/}^\circ\text{g-Atom}$ nähert, wird im folgenden kurz Äquipartitionsgebiet genannt. Wir kommen zu folgenden Feststellungen:

1. Man findet im Äquipartitionsgebiet bei *allen* Metallen für die beobachteten C_v -Werte einen mehr oder weniger ausgeprägten Abfall der Debyeschen Θ -Werte mit steigender Temperatur. Dieser Abfall verrät das Auftreten einer zusätzlichen Wärmekapazität, die nach Größe und Temperaturabhängigkeit die Eigenschaften der Elektronenwärme C_e hat.

2. Korrigiert man die beobachteten C_v -Werte für diese Elektronenwärme und sucht man für die reine Gitterwärme ($C_v - C_e$) die Θ_g -Werte auf, so konvergieren letztere mit steigender Temperatur nach einem konstanten Wert hin. Dies ist verständlich, da bei nahezu voller Anregung der Schwingungsenergie die exakte Form des gittertheoretischen Spektrums nicht sehr ins Gewicht fällt. Man kann dann ein Debyesches „Ersatzspektrum“ an Stelle des wahren Spektrums des Gitters zur Beschreibung von C_g benutzen. Der im Äquipartitionsgebiet gefundene Θ_g -Wert ist von dem für tiefe Temperaturen geltenden Θ_g^* -Wert im allgemeinen verschieden.

3. Die Debye-Funktion ist nicht nur im T^3 -Gebiet, sondern auch im Äquipartitionsgebiet sehr empfindlich gegen die an sich geringfügige additive Elektronenwärme. Die quantitativen Zusammenhänge werden zweckmäßig durch die Größe $-(\partial \ln \Theta / \partial C_v) T$ angegeben, die sich berechnen läßt.

4. Gelegentlich schneidet die Kurve der unkorrigierten Θ -Werte die Temperaturachse. Geschieht dies bei der Temperatur T_0 , so läßt sich γ nach der Beziehung

$$\gamma = \frac{3 R \Theta_g^2}{20 T_0^3} \left(1 - \frac{1}{28} \left(\frac{\Theta_g}{T_0} \right)^2 \right)$$

berechnen. Diese Formel wird an einigen Metallen geprüft und weitgehend bestätigt.

5. Am Beispiel der metallischen Elemente Ag, Cu, Al, Mg, Tl, Zr, V, U wird der Nachweis für die Elektronenwärme im Äquipartitionsgebiet erbracht, nachdem sie früher schon bei In, Rh, Ir, Fe, Co und Ni aufgezeigt wurde. Bei den Halbleitern Ge, Si und grauem Sn, die freie Elektronen nur in sehr kleiner Konzentration enthalten, findet ein Abfall der Θ -Werte in Übereinstimmung mit der hier vertretenen Auffassung nicht statt.

Die Elektronenwärme bei hohen und sehr tiefen Temperaturen

Sommerfeld hat in einer berühmten Abhandlung gezeigt, daß die Elektronenwärme C_e eines Metalls eine lineare Funktion der Temperatur ist¹:

$$C_e = \gamma T. \quad \gamma: [\text{cal/g Atom Grad}^2] \quad (1)$$

Der Koeffizient γ hat die Größe von $2 \cdot 10^{-4}$ bei typischen Metallen wie Silber, Kupfer u. ä. und

¹ A. Sommerfeld, Z. Phys. **47**, 1 [1928]; s. a. Ann. Phys., Lpz. **28**, 1 [1937].