

Bestimmung der effektiven Massen in InSb und InAs aus Messungen der differentiellen Thermospannung

Von H. WEISS

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen
(Z. Naturforschg. **11 a**, 131—138 [1956]; eingegangen am 27. Dezember 1955)

Es wurde die differentielle Thermospannung an 3 p- und 5 n-leitenden Präparaten aus InAs und an 2 p-Proben aus InSb bis 800° K gemessen. Daraus ergeben sich für die effektiven Massen in InAs zwischen 500 und 800° K folgende Werte:

$$m_n = 0,064 m_0; \quad m_p = 0,33 m_0.$$

In InSb erhält man bei 333° K

$$m_n = 0,037 m_0; \quad m_p = 0,18 m_0.$$

Die effektive Elektronenmasse in InSb wächst mit zunehmender Temperatur und erreicht schließlich 0,05 m_0 kurz unterhalb des Schmelzpunktes.

Die einen Halbleiter charakterisierenden Größen sind die Breite der verbotenen Zone ΔE mit ihrer Temperaturabhängigkeit, die Elektronen- μ_n und die Löcherbeweglichkeit μ_p sowie das Beweglichkeitsverhältnis b , die effektiven Massen der Elektronen m_n und der Löcher m_p und die Lebensdauer eines Elektronen-Lochpaares τ . Während die Breite der verbotenen Zone und die Beweglichkeiten der Ladungsträger bei vielen Halbleitern mit einiger Genauigkeit bekannt sind, die Lebensdauer bei den meisten unmeßbar klein ist, liegen Angaben über die effektiven Massen kaum vor. Dies liegt daran, daß es bis zur Entwicklung der Technik der Zyklotronresonanz keine Methode zur unmittelbaren Bestimmung der effektiven Massen gab und die Deutung mittelbarer Methoden, wie magnetische Widerstandsänderung und differentielle Thermospannung, theoretisch noch nicht so weit entwickelt war, um zuverlässige Schlüsse aus den Messungen ziehen zu können. Erst in den beiden letzten Jahren erschienen Arbeiten¹, die genaue Formeln für den elektronischen Anteil der Thermospannung bei Halbleitern aufstellen. Sie ermöglichen es, durch Verbindung von Angaben des HALL-Effektes und der Thermospannung auf die effektiven Massen zu schließen.

Die absolute differentielle Thermospannung φ ist im Störleitungsgebiet durch folgende Gleichungen gegeben:

bei Elektronenleitung

$$\varphi_n = -\frac{k}{e}(A - \eta_n), \quad \eta_n = \frac{\zeta - E_L}{kT}; \quad (1)$$

bei Löcherleitung

$$\varphi_p = \frac{k}{e}(A - \eta_p), \quad \eta_p = \frac{E_V - \zeta}{kT}, \quad (2)$$

wo ζ FERMISCHE Grenzeenergie,

E_L Energie am unteren Rand des Leitungsbandes,

E_V Energie am oberen Rand des Valenzbandes.

Die Größe A beträgt 2 für rein thermische Streuung, dagegen 4, wenn die Ladungsträger nur an Ionen gestreut werden. Die FERMISCHE Grenzeenergie ζ hängt von der Zahl der Ladungsträger und deren effektiven Massen ab. Will man umgekehrt die effektiven Massen aus Messungen der Thermospannung im Störleitungsgebiet bestimmen, so ist die Kenntnis des Streumechanismus sowie der Zahl der Ladungsträger erforderlich. Letztere ergibt sich aus dem HALL-Effekt wiederum nur, wenn man die Art der Streuung kennt. Mehrere Autoren ermittelten die Art der Streuung aus dem Verhältnis von der gemessenen Beweglichkeit zu der Beweglichkeit, die man beim störstellenfreien Kristall bei rein thermischer Streuung erhält. Diese Methode ist bei InAs nicht anwendbar, da die genauen Beweglichkeitsverhältnisse zu wenig bekannt sind. Außerdem weiß man aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit, daß sie sich sehr oft, vor allem bei unreinen Präparaten, nicht einfach durch Überlagerung der beiden Streumechanismen erklären läßt. Es ist demnach schwierig, genaue Angaben über die effektiven Massen aus der differentiellen Thermo-

¹ G. LAUTZ, Z. Naturforschg. **8 a**, 361 [1953]. — V. A. JOHNSON u. K. LARK-HOROVITZ, Phys. Rev. **29**, 226 [1953]. —

J. TAUC, Czechosl. J. Phys. **3**, 282 [1953]. — J. TAUC, Phys. Rev. **95**, 1394 [1954].



spannung im Störleitungsgebiet zu erhalten. Man kann sich die Aufgabe dadurch erleichtern, daß man die Thermospannung in der Eigenleitung zur Bestimmung verwendet. Hier liegt rein thermische Streuung vor und es gilt im Falle der Nichtentartung folgende Gleichung:

$$\varphi = -\frac{k}{e} \left[\left(\frac{b-1}{b+1} \right) \left(\frac{\Delta E}{2kT} + 2 \right) + \frac{3}{4} \ln \frac{m_n}{m_p} \right]. \quad (3)$$

Daneben hat man die Beziehung (4) für die Eigenleitungskonzentration n_i , in der das Produkt der effektiven Massen auftritt:

$$n_i^2/T^3 = B^3 (m_n m_p / m_0^2)^{3/2} e^{-\Delta E/kT}, \quad (4)$$

$$B = 2,86 \cdot 10^{10} [T^{-1} \text{ cm}^{-2}].$$

Hat man nicht kugelförmige Energieflächen und nicht nur einen energetisch tiefsten Punkt im Leitungsband, sondern mehrere — ihre Zahl sei N — gleichgeartete Energieminima mit jeweils drei verschiedenen effektiven Massen m_{n1} , m_{n2} und m_{n3} , so ist die effektive Elektronenmasse m_n in den Gln. (3) und (4) Mittelwert nach der Beziehung

$$m_n = N^{2/3} (m_{n1} m_{n2} m_{n3})^{1/3}.$$

Eine entsprechende Beziehung gilt für die effektive Löchermasse m_p .

Aus den Gln. (3) und (4) erhält man die einzelnen effektiven Massen m_n und m_p :

$$m_p = m_0 \frac{n_i^{2/3}}{T B} \cdot \exp \left(-\frac{2}{3} \frac{e}{k} \varphi - \frac{4}{3} \frac{b-1}{b+1} + \frac{2}{3} \frac{\Delta E}{(b+1) k T} \right), \quad (5)$$

$$m_n = m_0 \frac{n_i^{2/3}}{T B} \cdot \exp \left(+\frac{2}{3} \frac{e}{k} \varphi + \frac{4}{3} \frac{b-1}{b+1} + \frac{2}{3} \frac{b \Delta E}{(b+1) k T} \right). \quad (6)$$

Kennt man die Eigenleitungskonzentration n_i (gewonnen aus Messungen des HALL-Effektes in der Eigenleitung) und die differentielle Thermospannung φ , so kann man die einzelnen effektiven Massen bestimmen, wenn das Beweglichkeitsverhältnis b und die Breite der verbotenen Zone in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sind. b und ΔE muß man sehr genau kennen, da die effektiven Massen nach den Gln. (5) und (6) exponentiell von diesen beiden Größen abhängen. Ist das Beweglichkeitsverhältnis sehr groß, so lassen sich die beiden Gleichungen vereinfachen:

$$m_n = m_0 \frac{n_i^{2/3}}{T} \cdot \frac{e^{-4/3}}{B} \cdot \exp \left(-\frac{2}{3} \frac{e}{k} \varphi + \frac{8}{3b} + \frac{2}{3} \frac{\Delta E}{(b+1) k T} \right), \quad (5a)$$

$$m_p = m_0 \frac{n_i^{2/3}}{T} \cdot \frac{e^{+4/3}}{B} \cdot \exp \left(+\frac{2}{3} \frac{e}{k} \varphi - \frac{8}{3b} + \frac{2}{3} \frac{b \Delta E}{(b+1) k T} \right). \quad (6a)$$

Die beiden letzten Glieder im Exponenten in Gl. (5a) stellen nur eine Korrektur von etwa 10% dar, wenn b sehr groß und ΔE höchstens eine Größenordnung größer als kT ist. Sind diese beiden Bedingungen erfüllt, so kann man einen ziemlich genauen Wert für die mittlere effektive Elektronenmasse allein aus der Messung von differentieller Thermospannung und HALL-Effekt in der Eigenleitung bei nur genäherter Kenntnis von b und ΔE erhalten. Eine Ungenauigkeit von $5 \mu\text{V}$ in der Messung der differentiellen Thermospannung gibt dabei einen Fehler von 4% bei der Bestimmung der effektiven Massen.

Meßmethode

Die differentielle Thermospannung wurde an polykristallinen Stücken von etwa 30 mm Länge und $5 \times 5 \text{ mm}^2$ gemessen. Die Präparate wurden in der üblichen Weise²

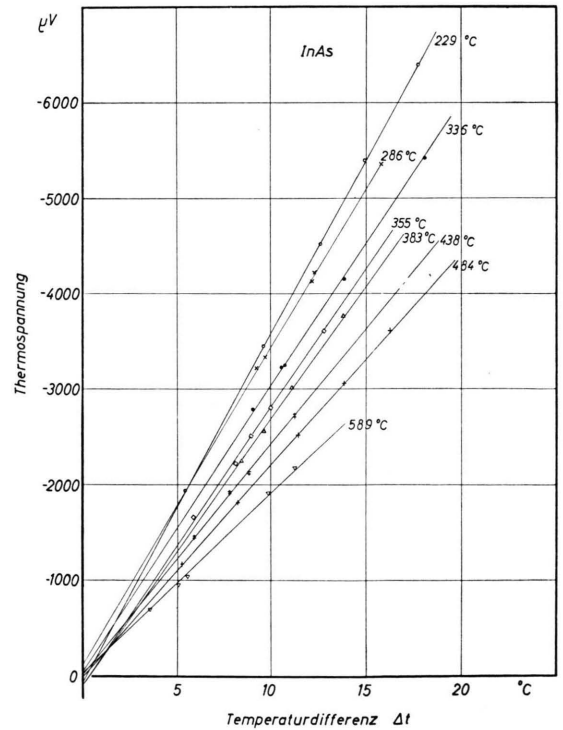


Abb. 1. Thermospannung in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz bei verschiedenen mittleren Temperaturen der p-leitenden Probe 1 aus InAs.

² A. E. MIDDLETON u. W. W. SCANLON, Phys. Rev. **92**, 219 [1953].

zwischen 2 Graphitklötze geklemmt, von denen der eine im Innern eine Heizwicklung zur Herstellung einer Temperaturdifferenz zwischen den Klötzen trug. An den Enden der Probe waren Bohrungen von 0,3 mm Durchmesser angebracht, in die Thermoelemente von Nickel-Chromnickel aus Drähten von 0,1 mm Dicke gesteckt wurden. Die Thermospannung des Halbleiters wurde gegen Chromnickel gemessen. Probe und Graphitklotz befanden sich innerhalb eines Quarzrohres, das mit Schutzgas gefüllt war. Die gesamte Anordnung konnte in einem elektrischen Ofen bis 1000°C erwärmt werden.

Die Temperaturdifferenz wurde auf $0,1^{\circ}$ genau bestimmt. Um Störspannungen zu beseitigen, wurden bei einer gegebenen Temperatur mehrere Temperaturdifferenzen eingestellt und dazu die Thermospannung gemessen. In Abb. 1 sind die so erhaltenen Spannungen für verschiedene Werte von ΔT mit der mittleren Temperatur als Parameter dargestellt. Es handelt sich um Präparat 1 aus InAs. Die absolute differentielle Thermospannung ergibt sich aus den Neigungen der Kurven unter Berücksichtigung der absoluten Thermospannung von Chromnickel. Die erhaltenen Werte haben eine Genauigkeit von $\pm 5 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$.

Meßergebnisse

In Abb. 2 sind die nach obiger Methode gefundenen Werte für die absolute differentielle Thermospannung in Abhängigkeit von $1/T$ für InAs dargestellt. Es handelt sich dabei um 5 n-leitende sowie um 3 p-leitende Proben, von denen 1 und 3 mit den Präparaten 1 und 2 einer früheren Veröffentlichung „Über die elektrischen Eigenschaften von InAs“³ identisch sind. Auf Grund dieser Meßergebnisse muß man auf eine Eigenleitungskurve schließen, wie sie durch die gestrichelte Linie dargestellt ist. Das Bild

hat Ähnlichkeit mit einem Diagramm des HALL-Koeffizienten derselben Präparate: Die p-leitenden Proben zeigen bei tiefen Temperaturen eine positive Thermospannung, einen Nulldurchgang beim Erwärmen, ein Kreuzen der Eigenleitungskurve bei hohen Temperaturen mit einem anschließenden asymptotischen Anschmiegen an die Eigenleitung. Die n-leitenden Proben nähern sich langsam von unten der Eigenleitung.

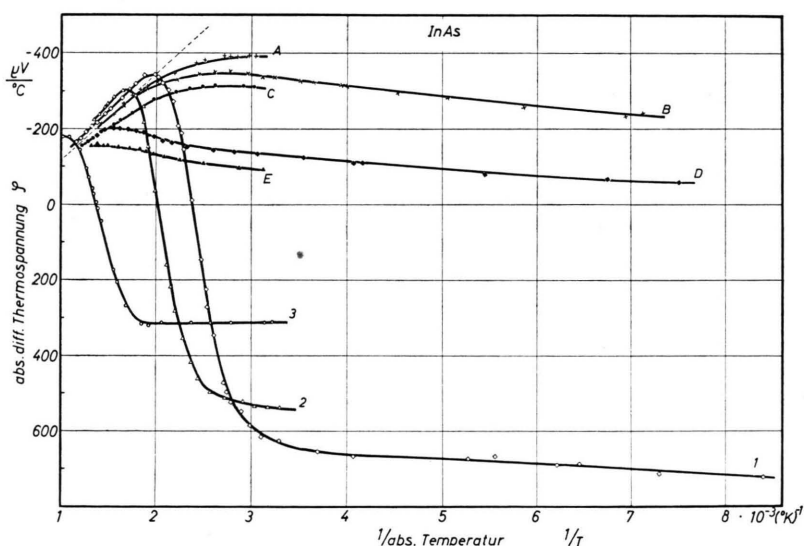
Während der HALL-Koeffizient der p-leitenden Proben bei einem Beweglichkeitsverhältnis $b > 3,7$ stets die Eigenleitung kreuzt, spielt beim Überschneiden der Thermospannungskurve auch die Breite der verbotenen Zone eine Rolle. Dies zeigt sich bei den Messungen an 2 p-leitenden Proben aus InSb, dargestellt in Abb. 3, bei denen es in Übereinstimmung mit der Rechnung praktisch zu keiner Überschneidung kommt. Bemerkenswert ist der Knick der Eigenleitungskurve bei $1/T = 2 \cdot 10^{-3}$. Er wurde auch bei anderen Proben gefunden und ist zu ausgeprägt, um nur als Meßfehler gedeutet werden zu können.

Auswertung für InAs

Bei InAs macht sich bis 800°K praktisch noch keine Entartung in der Eigenleitung bemerkbar, wie aus Messungen des HALL-Effektes hervorgeht³. Beweglichkeitsmessungen³ deuten auf eine vorwiegend thermische Streuung in diesem Temperaturbereich hin. Man kann daher im Gebiet zwischen 500 und 800°K die Gln. (5 a) und (6 a) zur Ermittlung der effektiven Massen verwenden. Der Kurvenver-

Abb. 2. Absolute differentielle Thermospannung von 3 p- und 5 n-leitenden Proben aus InAs in Abhängigkeit von $1/T$. Die HALL-Koeffizienten bei Zimmertemperatur haben folgende Werte:

| Nr. | 1 | 2 | 3 | A | B | C | D | E |
|--------------------------------------|----|----|-----|------|------|------|----|------|
| R | 43 | 13 | 1,1 | -185 | -140 | -140 | -9 | -3,9 |
| $\frac{A_{\text{sec}}}{\text{cm}^3}$ | | | | | | | | |



³ O. G. FOLBERTH, O. MADELUNG U. H. WEISS, Z. Naturforsch. **9a**, 954 [1954].

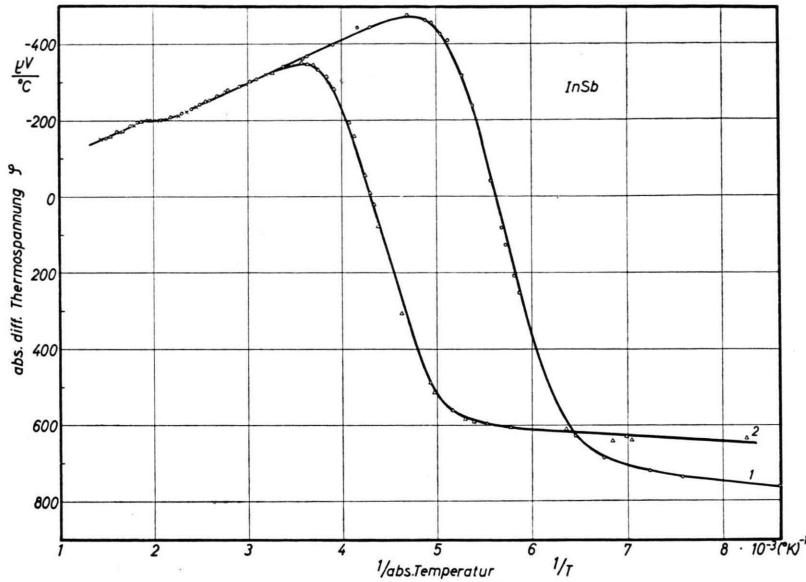


Abb. 3. Absolute differentielle Thermospannung von 2 p-leitenden Präparaten aus InSb in Abhängigkeit von $1/T$. Die HALL-Koeffizienten bei 90°K haben folgende Werte:

Nr. 1: $-6000 \text{ cm}^3/\text{Asec}$;

Nr. 2: $-560 \text{ cm}^3/\text{Asec}$.

lauf in Abb. 2 steht am besten mit einem Beweglichkeitsverhältnis von 70 und einer Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt von $0,45 \text{ eV}$ in Einklang. In der Eigenleitung verwenden wir zur Berechnung der effektiven Masse bei 666°K folgende Werte:

$$n_i^2/T^3 = 1,25 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-6} T^{-3},$$

$$\Delta E = 0,23 \text{ eV}, B = 70, \varphi = 230 \mu\text{V}/^\circ \text{C}.$$

Man erhält damit:

$$m_n/m_0 = 0,064 \pm 0,003, m_p/m_0 = 0,33 \pm 0,3,$$

$$\sqrt{m_n m_p}/m_0 = 0,14.$$

Nach der Bestimmung der effektiven Massen zwischen 500 und 800°K können wir fragen, ob die in diesem Temperaturintervall gefundenen Werte mit den Meßergebnissen im Störleitungsgebiet bei Zimmertemperatur verträglich sind. Als Meßwerte stehen uns die differentielle Thermospannung φ und der HALL-Koeffizient R zur Verfügung. Wir werden jetzt mit den oben gefundenen Werten der effektiven Massen die Thermospannung in Abhängigkeit vom HALL-Koeffizienten für die beiden Grenzfälle: thermische Streuung und Streuung an Ionen bestimmen. Wir können den HALL-Koeffizienten R im Störleitungsgebiet der Ladungsträger nach den Gln. (7 a) und (8 a) für Elektronen und nach den Gln. (7 b) und (8 b) für Löcher in Abhängigkeit von η und damit von der FERMISCHEN Grenzeenergie ζ berechnen.

$$R = -r(\eta_n)/en, \quad (7a) \quad R = r(\eta_p)/ep; \quad (7b)$$

$$n = B^{3/2} (m_n/m_0)^{3/2} F_{1/2}(\eta_n), \quad (8a)$$

$$p = B^{3/2} (m_p/m_0)^{3/2} F_{1/2}(\eta_p). \quad (8b)$$

| $\eta = \frac{\zeta - E_L}{kT}$ | $r(\eta)$ therm. | $r(\eta)$ ion. | $A(\eta)$ therm. | $A(\eta)$ ion. |
|---------------------------------|------------------|----------------|------------------|----------------|
| $-\infty$ | 1,1781 | 1,93 | 2,000 | 4,000 |
| -4 | 1,1766 | 1,925 | 2,008 | 4,003 |
| -3 | 1,1752 | 1,920 | 2,024 | 4,012 |
| -2 | 1,1692 | 1,897 | 2,064 | 4,033 |
| -1 | 1,1570 | 1,846 | 2,160 | 4,084 |
| 0 | 1,1349 | 1,749 | 2,374 | 4,202 |
| $+1$ | 1,1047 | 1,623 | 2,750 | 4,449 |
| $+2$ | 1,0767 | 1,488 | 3,304 | 4,842 |
| $+3$ | 1,0543 | 1,362 | 4,000 | 5,351 |
| $+4$ | 1,0385 | 1,261 | 4,792 | 5,965 |
| $+5$ | 1,0279 | 1,196 | 5,648 | 6,676 |
| $+6$ | 1,0210 | 1,151 | 6,546 | 7,456 |
| $+7$ | 1,0158 | 1,119 | 7,469 | 8,284 |
| $+8$ | 1,0123 | 1,096 | 8,411 | 9,144 |
| $+9$ | 1,0098 | 1,078 | 9,365 | 10,03 |
| $+10$ | 1,0081 | 1,065 | 10,329 | 10,94 |
| $+11$ | 1,0067 | 1,055 | 11,300 | 11,86 |
| $+12$ | 1,0056 | 1,047 | 12,274 | 12,80 |
| $+13$ | 1,0048 | 1,041 | 13,253 | 13,74 |
| $+14$ | 1,0042 | 1,035 | 14,235 | 14,69 |
| $+15$ | 1,0036 | 1,031 | 15,219 | 15,64 |
| $+16$ | 1,0032 | 1,027 | 16,206 | 16,60 |
| $+17$ | 1,0028 | 1,024 | 17,194 | 17,57 |
| $+18$ | 1,0025 | 1,022 | 18,183 | 18,54 |
| $+19$ | 1,0023 | 1,020 | 19,173 | 19,51 |
| $+20$ | 1,0021 | 1,018 | 20,165 | 20,49 |

Tab. 1.

Benützte Tabellen: V. A. JOHNSON u. F. M. SHIPLEY, Phys. Rev. **90**, 523 [1953]; J. McDUGALL u. E. C. STONER, Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A **237**, 67 [1938]; O. MADELUNG, Z. Naturforsch. **9a**, 668 [1954].

$r(\eta)$ nimmt bei gleichem η verschiedene Werte je nach der Art der Streuung an. Solange noch keine Entartung vorliegt, beträgt r für rein thermische Streuung 1,17, für Streuung an Ionen 1,93⁴. Mit zunehmender Entartung nehmen jedoch beide Werte ab und nähern sich asymptotisch 1. Zur Berechnung von r benötigt man die FERMISCHEN Integrale

$$F_r(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^r}{e^{x-\eta} + 1} dx. \quad (9)$$

$$r(\eta) = \frac{3}{4} F_{-1/2}(\eta) \cdot F_{1/2}(\eta) / F_0^2$$

für thermische Streuung,

$$r(\eta) = \frac{3}{4} F_{7/2}(\eta) \cdot F_{1/2}(\eta) / F_2^2$$

für Ionenstreuung.

Die Werte von r sind in Tab. 1 für $-4 < \eta < 20$

für die beiden Streuarten angegeben. Damit kann man den HALL-Koeffizienten R in Abhängigkeit von η berechnen. In Abb. 4 ist diese Beziehung für die beiden Streuarten mit $m_n = m_0$ in einem Diagramm dargestellt. Umgekehrt kann man aus dieser Darstellung bei Kenntnis der effektiven Masse η als Funktion von R herauslesen. Man braucht dann nur noch A als Funktion von η zu kennen, um nach den Gln. (1) und (2) die differentielle Thermospannung in Abhängigkeit von HALL-Koeffizienten angeben zu können. Es bestehen dazu die Beziehungen (10).

⁴ K. LARK-HOROVITZ, Phys. Rev. **82**, 977 [1951].

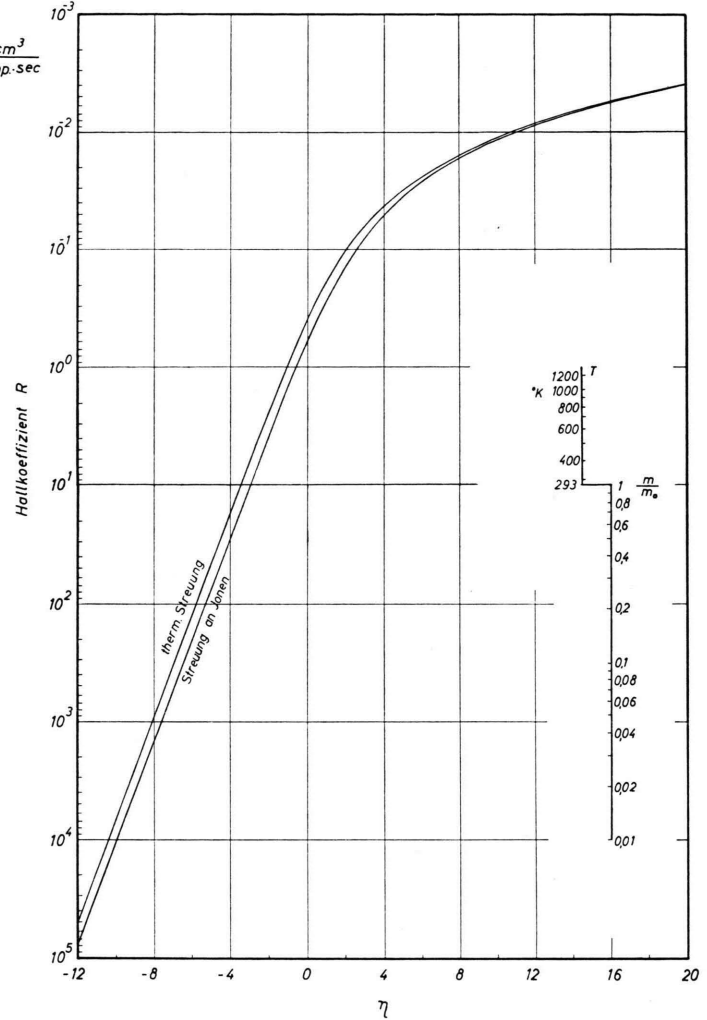


Abb. 4. HALL-Koeffizient R in Abhängigkeit von η für thermische Streuung und Streuung an Ionen. Die Werte sind für $T=293^\circ\text{K}$ mit der effektiven Masse gleich der Ruhemasse des Elektrons berechnet. Erfolgt die Auswertung bei anderen Temperaturen und kleineren effektiven Massen, so sind die beiden Kurven parallel um eine Strecke zu verschieben, die für die jeweiligen Temperaturen und effektiven Massen an der Skala rechts unten im Diagramm angegeben ist.

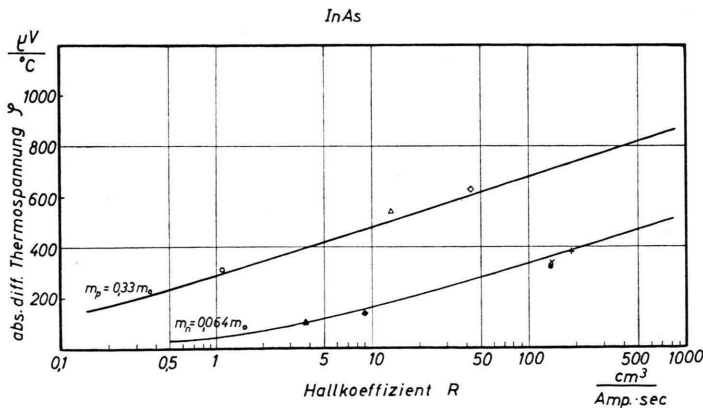


Abb. 5. Absolute differentielle Thermospannung in Abhängigkeit vom HALL-Koeffizienten R . Die untere Kurve wurde für $m_n=0,064 m_0$ mit thermischer Streuung gerechnet, die obere für $m_p=0,33 m_0$ mit Streuung an Ionen. Die eingetragenen Punkte wurden an Proben aus InAs gemessen.

$$A = 2 F_1(\eta) / F_0(\eta) \quad \text{für thermische Streuung,} \quad (10)$$

$$A = \frac{4}{3} F_3(\eta) / F_2(\eta) \quad \text{für Streuung an Ionen.}$$

In Tab. 1 ist $A(\eta)$ für $-4 < \eta < +20$ angegeben. In Abb. 5 sind zwei nach den Gln. (1), (2), (7) bis (10) berechnete Kurven für die differentielle Thermospannung als Funktion des HALL-Koeffizienten R bei 333°K angegeben. Die obere Kurve wurde mit $m_p/m_0 = 0,33$ für Streuung an Ionen, die untere mit $m_n/m_0 = 0,064$ für thermische Streuung berechnet.

Für die p-leitenden Proben wurde Streuung an Ionen angenommen, weil sie aus n-leitenden Proben durch Dotieren mit Zn entstanden sind und daher die Konzentration der Ionen wesentlich größer als diejenige der Löcher ist. Trotzdem liegen die gemessenen Werte ein wenig höher als die Kurve, die mit $m_p/m_0 = 0,33$ für Streuung an Ionen berechnet wurde. Bei höheren Temperaturen darf jedoch für die p-leitenden Präparate thermische Streuung angenommen werden. Für gemischte Leitung gilt allgemein:

$$\varphi = \frac{-b n}{b n + p} (A(\eta_n) - \eta_n) + \frac{p}{b n + p} (A(\eta_p) - \eta_p). \quad (11)$$

Liegt keine Entartung vor, so kann man (11) explizit als Funktion der Elektron- n und Löcherkonzentration p schreiben:

$$\varphi = -\frac{k}{e} \frac{b n}{b n + p} \left(2 + \ln \frac{4,82 \cdot 10^{15} T^{3/2}}{n} + \frac{3}{2} \ln \frac{m_n}{m_0} \right),$$

$$+ \frac{k}{e} \frac{p}{b n + p} \left(2 + \ln \frac{4,82 \cdot 10^{15} T^{3/2}}{p} + \frac{3}{2} \ln \frac{m_p}{m_0} \right). \quad (12)$$

Danach wurden die Kurven 1, 2 und 3 in Abb. 6 berechnet. Die Meßpunkte liegen in recht guter Übereinstimmung bei den Kurven. n und p wurden dabei aus den Beziehungen

$$(n + N_A) \cdot n = n_i^2; \quad p = n + N_A \quad \text{gewonnen.}$$

Die Akzeptorenkonzentration N_A ist gleich der Löcherkonzentration bei tiefen Temperaturen und durch den HALL-Koeffizienten im Störleitungsbereich bekannt. n_i ist durch den HALL-Koeffizienten in der Eigenleitung gegeben³.

Die Meßpunkte der n-leitenden Präparate in Abb. 5 liegen bei einer Kurve, deren Berechnung $m_n/m_0 = 0,064$ und thermische Streuung zugrunde gelegt wurde. Die Thermospannungen von Präpara-

ten mit hohem HALL-Koeffizienten liegen – bis auf das Präparat A mit $R = -185 \text{ cm}^3/\text{Asec}$, das stark kompensiert ist –, unterhalb der Kurve, während der Meßpunkt für $R = -4 \text{ cm}^3/\text{Asec}$, d. h. einer Probe, bei der sicher Streuung an Ionen vorherrscht, auf der Kurve liegt. Man kann daraus schließen, daß die effektive Elektronenmasse bei Zimmertemperatur kleiner als $0,064 m_0$ ist, etwa $0,05 m_0$. Im Übergangsgebiet zwischen Zimmertemperatur und Eigenleitung stimmen die für die n-leitenden Proben nach Gl. (12) berechneten Kurven in Abb. 6 einigermaßen mit den Meßpunkten überein.

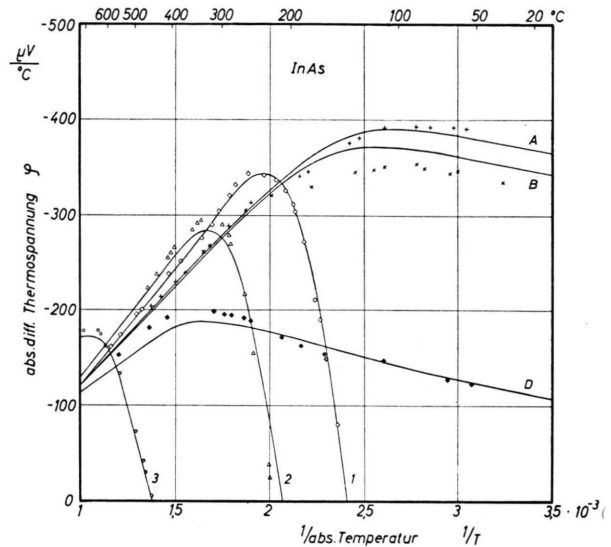


Abb. 6. Nach Gl. (12) berechnete differentielle Thermospannung für InAs zum Vergleich mit den Meßwerten.

Kennt man die effektiven Massen, so kann man η_n und η_p aus Abb. 4 als Funktion des HALL-Koeffizienten in der Eigenleitung und damit als Funktion der Temperatur bestimmen. Nun ist

$$\eta_n + \eta_p = \frac{-\Delta E}{k T}; \quad \frac{\eta_n - \eta_p}{2} = \frac{\zeta}{k T} - \frac{E_L + E_V}{2 k T}. \quad (13)$$

Man erhält damit die Breite der verbotenen Zone ΔE und die Lage der FERMISchen Grenzenergie ζ bezüglich der Bandmitte als Funktionen der Temperatur. In Abb. 7 sind die so erhaltenen Werte für ΔE und ζ als Funktion der Temperatur aufgetragen. ζ kreuzt bei 780°K den unteren Rand des Leitungsbandes. In Übereinstimmung mit optischen Messungen (l.c.¹⁰) ergibt sich für die Breite der verbotenen Zone

$$\Delta E = 0,45 - 3,5 \cdot 10^{-4} T \quad [\text{eV}].$$

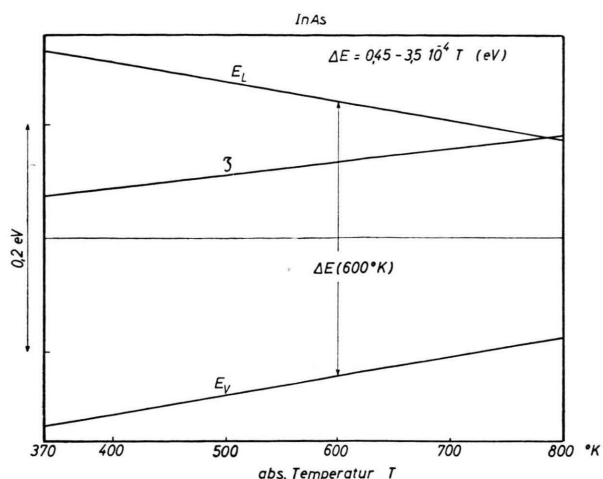


Abb. 7. ΔE und ζ in Abhängigkeit von der Temperatur für InAs zwischen 400 und 800° K. $m_n = 0,064 m_0$, $m_p = 0,33 m_0$.

Auswertung für InSb

Da InSb in der Eigenleitung bereits oberhalb Zimmertemperatur zu entarten beginnt, wurden die effektiven Massen bei 333° K nach den Gln. (5 a) und (5 b) berechnet. Es gelten folgende Werte:

$$n_i^2/T^3 = 5 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-6} T^{-3},$$

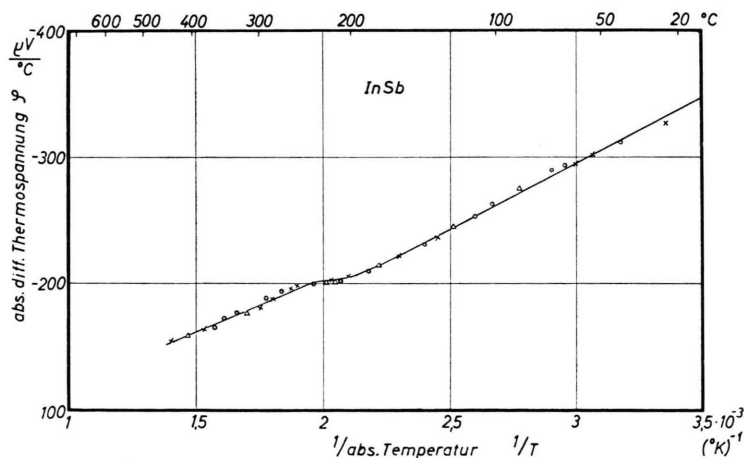
$$\Delta E = 0,16 \text{ eV}, \quad b = 50, \quad \varphi = 295 \mu\text{V}/^\circ\text{C}.$$

Daraus ergeben sich die effektiven Massen bei 333° K:

$$m_n/m_0 = 0,037 \pm 0,02, \quad m_p/m_0 = 0,18 \pm 0,02,$$

$$\sqrt{m_n m_p}/m_0 = 0,081.$$

Abb. 8. Differentielle Thermospannung von InSb in Abhängigkeit von $1/T$. Ausschnitt aus Abb. 3. Die Kurve wurde berechnet mit $m_p/m_0 = 0,18$ und m_n/m_0 , wie in Abb. 9 unten angegeben.



Diese Ergebnisse stimmen mit den Werten überein, die BURSTEIN sowie KAISER und FAN⁵ verwendeten, um die Verschiebung der Absorptionskante im Ultraroten mit zunehmendem Störstellengehalt zu erklären. TAUC⁶ fand 0,036 für m_n/m_0 aus Messungen der Thermospannung an n-leitenden Präparaten. DRESSELHAUS, KIP, KITTEL und WAGONER⁷ finden nach der Methode der Zyklotronresonanz den Wert 0,013. In Anbetracht der Tatsache, daß es sich hierbei um eine grundsätzlich andere Methode bei 2,2° K handelt, ist die Übereinstimmung befriedigend.

Man kennt nun den HALL-Koeffizienten von InSb in der Eigenleitung aus einer Arbeit von MADELUNG und WEISS sehr genau⁸. Aus Abb. 4 lassen sich dann η_n und η_p für jede Temperatur ablesen. Verwendet man dabei die oben gefundenen Werte für die effektiven Massen, nimmt man also an, daß diese nicht von der Temperatur abhängen, so kann man nach Gl. (11) mit $n=p$ auch für die Entartung bei hohen Temperaturen die differentielle Thermospannung berechnen.

Erwartungsgemäß weist die mit temperaturunabhängigen Massen berechnete Kurve keine Stufe auf, ihre Werte liegen lediglich höher als im Falle klassischer Statistik. Da nun der Beitrag der Löcher zur Thermospannung infolge des hohen Beweglichkeitsverhältnisses sehr gering ist, liegt es nahe, die experimentell gefundene Kurve in der Eigenleitung durch eine Zunahme der Elektronenmasse mit der Temperatur zu erklären. In Abb. 8,

⁵ E. BURSTEIN, Phys. Rev. **93**, 632 [1954]. — W. KAISER u. H. Y. FAN, Phys. Rev. **98**, 966 [1955].

⁶ J. TAUC u. M. MATYAS, Czechosl. J. Phys. **5**, 369 [1955].

⁷ G. DRESSELHAUS, A. F. KIP, C. KITTEL u. G. WAGONER, Phys. Rev. **98**, 556 [1955].

⁸ O. MADELUNG u. H. WEISS, Z. Naturforschg. **9a**, 527 [1954].

einem Ausschnitt aus Abb. 3, sind die Meßpunkte oberhalb Zimmertemperatur mit einer gerechneten Kurve für die differentielle Thermospannung in Abhängigkeit von $1/T$ aufgetragen. Die Übereinstimmung konnte nur dadurch erreicht werden, daß man annahm, daß die Elektronenmasse in einer Art von der Temperatur abhängt, wie es in Abb. 9 unten gezeichnet ist. m_n/m_0 beträgt bei Zimmertemperatur 0,036, steigt zunächst langsam mit der Temperatur, nimmt bei etwa 500°K stärker zu und nähert sich asymptotisch dem Wert 0,05. Die Löchermasse wurde temperaturunabhängig angenommen.

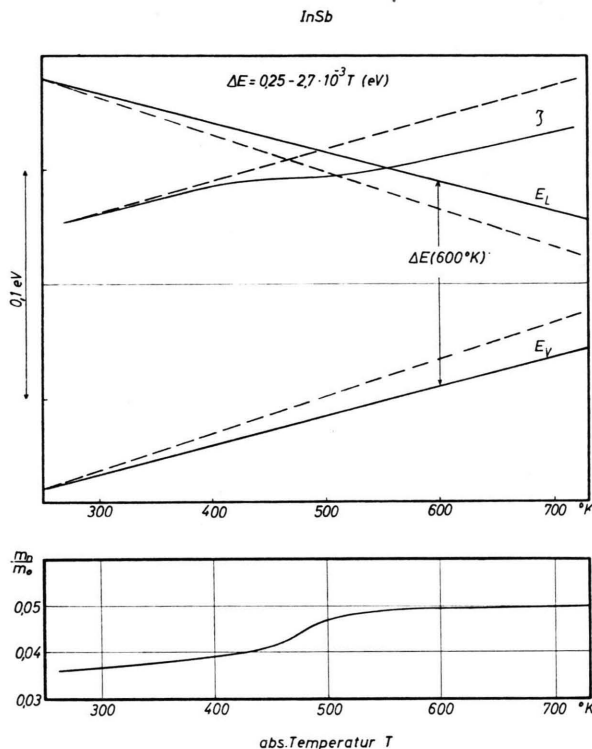


Abb.9. Oben: Bandbreite ΔE und FERMI-Grenze ζ für konstante effektive Massen (gestrichelte Kurven) und temperaturabhängige Elektronenmasse (ausgezogene Kurven) berechnet aus dem HALL-Koeffizienten.

Unten: die sich aus der differentiellen Thermospannung ergebende effektive Elektronenmasse in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Wendepunkt in der Kurve der differentiellen Thermospannung entspricht dem Wendepunkt in der Kurve der schon bekannten, in der Veröffentlichung von MADELUNG und WEISS⁸ mit großer Genauigkeit bestimmten Temperaturabhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit bei hohen Temperaturen. Da eine Zunahme der effektiven Masse mit einer Abnahme der Beweglichkeit verbunden ist, überrascht es nicht, daß die Kurve der Elektronenbeweglichkeit zwischen 500 und 600°K ebenfalls einen Wendepunkt nach kleineren Beweglichkeiten hin zeigt.

Eine weitere Bestätigung dafür, daß es sinnvoll ist, die effektive Elektronenmasse temperaturabhängig anzusetzen, liefert die Bestimmung von ΔE und ζ aus η_n und η_p nach Gl. (13). Führt man nämlich die Rechnung mit konstanten Massen durch, so erhält man in Abb. 9 oben die gestrichelten Linien für Bandbreite und FERMI-Grenze. Man erhält daraus:

$$\Delta E = 0,27 - 3,4 \cdot 10^{-3} T \quad [\text{eV}].$$

Verwendet man jedoch eine nach Abb. 9 unten mit der Temperatur zunehmende Elektronenmasse, so ergibt sich

$$\Delta E = 0,25 - 2,7 \cdot 10^{-3} T \quad [\text{eV}]$$

in guter Übereinstimmung mit optischen Messungen^{9,10}. Die Kurve für die FERMI-Grenze ζ besitzt einen Wendepunkt und kreuzt bei 550°K den unteren Rand des Leitungsbandes.

Bei allen Bestimmungen der Bandbreite, die von der Temperaturabhängigkeit der Eigenleitungskonzentration ausgehen: HALL-Koeffizient, Wärmeleitung, diamagnetische Suszeptibilität, ergibt sich: $\Delta E \geq 0,26 \text{ eV}$. Dabei nimmt man immer an, daß die effektiven Massen unabhängig von der Temperatur sind. Berücksichtigt man jedoch, daß die Elektronenmasse mit der Temperatur zunimmt, so erhält man Übereinstimmung mit den Ultrarotmessungen, nach denen ΔE_0 zwischen $0,24$ und $0,25 \text{ eV}$ liegt.

Herrn Dr. O. G. FOLBERTH danke ich für die Überlassung der Präparate.

⁹ V. ROBERTS u. J. E. QUARRINGTON, J. Electronics **1**, 152 [1955].

¹⁰ F. OSWALD, Z. Naturforschg. **10 a**, 927 [1955].