

bei. Aus den beiden Bedingungen, daß ε für ein bestimmtes bekanntes K im Minimum den Wert ε_0 annehmen soll, bestimmen wir nun die Konstanten C_1 und C_2 . Diese werden in den für kleine r entwickelten Ausdruck von S_{pot} eingesetzt, der aus Gl. (A 3) gewonnen ist

$$S_{\text{pot}} = \varrho_0^2 \pi \int_0^\infty \left[-\frac{3r^2}{a} + O(r^3) \right] \left[(C_1 + C_2) - C_2 \frac{K^2}{5} r^2 + O(r^4) \right] v(r) dr. \quad (\text{A } 5)$$

Daraus und mit S_{kin} nach Gl. (15) erhält man im Limes $\beta \rightarrow 0$ das in Gl. (25) angegebene Ergebnis.

Piezowiderstandseffekt in Galliumarsenid*

Von M. ZERBST

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München
(Z. Naturforschg. 17 a, 649–651 [1962]; eingegangen am 1. Juni 1962)

Die einzelnen Konstanten des Piezowiderstandseffektes in Galliumarsenid wurden aus Messungen des Widerstandes in Abhängigkeit von der mechanischen Belastung in verschiedenen Kristallrichtungen bestimmt. Die Ergebnisse werden mit den bekannten Werten von Germanium und Silicium im Hinblick auf die verschiedene Bandstruktur verglichen.

Unter mechanischer Spannung ändert sich bei Halbleitern ebenso wie bei Metallen der elektrische Widerstand; die Effekte sind jedoch wesentlich größer als bei Metallen und daher von besonderem technischen Interesse. Darüber hinaus bietet die Untersuchung des Piezoeffektes einen tieferen Einblick in den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit eines Halbleiters und bestätigte z. B. für Germanium und Silicium die Vorstellungen über deren Energiebandstruktur. Über entsprechende Untersuchungen an Galliumarsenid soll hier berichtet werden.

Die an Halbleiter-Einkristallen auftretenden Piezoeffekte sind anisotrop, d. h. abhängig von der Kristallrichtung, in der mechanische Spannung und elek-

trisches Feld wirken; somit darf auch der Widerstand nicht mehr als Skalar betrachtet werden, wie vorstehende Abb. 1 zeigt.

Bei konstanter Stromdichte J folgt aus der Änderung der Feldstärke $\delta \mathfrak{E}$ unter mechanischer Belastung eine Widerstandsänderung $\delta \varrho$. Dabei hat $\delta \varrho$ Tensorcharakter; üblicherweise betrachtet man jedoch den dimensionslosen Tensor der relativen Widerstandsänderung Δ . Dieser ist mit dem Tensor der mechanischen Spannung x durch einen Bitensor (oder Tensor 4. Ranges) verknüpft, der als π bezeichnet wird. Der Bitensor besitzt im allgemeinen Fall 36 Koeffizienten, deren Werte vom Koordinatensystem abhängig sind. Zweckmäßig bezieht man sie auf ein Koordinatensystem, das durch den Kristall bestimmt ist. Wählt man als Koordinaten bei einem kubischen Kristall wie Ge, Si oder GaAs die drei kristallographischen Hauptachsen $[100]$, $[010]$, $[001]$, so reduzieren sich die Koeffizienten wegen der kubischen Symmetrie auf die drei unabhängigen Koeffizienten π_{11} , π_{12} und π_{44} . Der Bitensor hat dann die in Abb. 1 gezeigte Form.

Zur vollständigen Beschreibung des Piezowiderstandseffektes eines kubischen Kristalls sind somit diese drei Koeffizienten zu bestimmen. Aus Messungen der Widerstandsänderung in verschiedenen Kristallrichtungen wurden diese Koeffizienten nach den von SMITH¹ angegebenen Meß- und Auswerteverfahren an n- und p-leitenden Galliumarsenid-Einkristallen ermittelt (vgl. Tab. 1), die freundlicherweise

Änderung der Feldstärke \mathfrak{E} bei konstanter Stromdichte J unter mechanischer Spannung		
$\delta \mathfrak{E} = \{\delta \varrho\} J$	$\frac{1}{\varrho} \delta \mathfrak{E} = \{\Delta_{ij}\} J$	$\Delta_{ij} = \left(\frac{\delta \varrho}{\varrho} \right)_{ij}$
Tensor der Widerstandsänderung Δ	Tensor der mechanischen Spannung x	
$\Delta = \pi x$		
Verknüpft durch Bitensor π (Tensor 4. Ranges) im kubischen Kristall 3 unabhängige Koeffizienten $\pi_{11} \pi_{12} \pi_{44}$	$\pi = \begin{pmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{11} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{12} & \pi_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} \end{pmatrix}$	

Abb. 1. Piezowiderstandseffekt an Kristallen.

* Vortrag zur Physikertagung in Wien 1961.

¹ C. S. SMITH, Phys. Rev. 94, 42 [1954].



vom Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert AG zur Verfügung gestellt wurden. Die Proben hatten einen spezifischen Widerstand von einigen $10^{-3} \Omega \text{ cm}$, der einer Dotierung in der Größenordnung von 10^{19} cm^{-3} Donatoren bzw. Akzeptoren entspricht.

	π_{11}	π_{12}	π_{44}
<i>n-leitend</i>			
Silicium	-60	+30	-6
Germanium	-1	-2	-70
Galliumarsenid	-3,2	-5,4	-2,5
<i>p-leitend</i>			
Silicium	+3	-2	-65
Germanium	-2	+2	+50
Galliumarsenid	-12	-0,6	+46

Tab. 1. Piezokoeffizienten von Germanium, Silicium und Galliumarsenid in $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ (Dotierung ca. 10^{19} Akzeptoren bzw. Donatoren).

Die Werte für Silicium und Germanium sind aus den Meßwerten von SMITH¹ sowie SANCHEZ und WRIGHT² näherungsweise für die vorgegebene Dotierung berechnet. Die Meßwerte für Galliumarsenid sind unsicher um $\pm 10\%$.

Wie die Tab. 1 zeigt, sind bei n-leitendem Galliumarsenid alle Koeffizienten klein und von gleicher Größenordnung; bei n-leitendem Germanium und Silicium ist hingegen mindestens ein Koeffizient wesentlich größer. Dies führt bei Germanium mit $\pi_{44} = -70 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ zu einem hohen Piezoeffekt in den [111]-Richtungen und bei Silicium mit $\pi_{11} = -60 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ zu großen Widerstandsänderungen in den [100]-Richtungen, während bei n-leitendem Galliumarsenid in allen Richtungen nur kleine Effekte auftreten.

Bei p-leitendem Galliumarsenid treten hingegen große anisotrope Piezowiderstandseffekte auf. Im Koeffizientenschema ergibt sich dementsprechend übereinstimmend mit Silicium und Germanium ein besonders großer Wert für π_{44} , d. h., daß bei allen drei Substanzen ein großer, nahezu gleicher Effekt in den [111]-Richtungen auftritt. Abweichend von Germanium und Silicium zeigt p-leitendes Galliumarsenid einen größeren Koeffizienten π_{11} , d. h. zudem eine größere Widerstandsänderung in den [100]-Richtungen.

Die Vergleiche von Galliumarsenid mit Germa-

nium und Silicium zeigen also eine starke Abweichung im Verhalten von n-leitendem, hingegen Übereinstimmung bei p-leitendem Material.

Das Ergebnis stimmt gut überein mit den aus theoretischen Überlegungen und Messungen anderer Halbleitereffekte gewonnenen Vorstellungen über die Struktur der Energiebänder dieser Halbleiter; denn die Bandstruktur ist maßgebend für die anormal hohen Piezowiderstandseffekte. Zum Verständnis dieser Zusammenhänge soll daher im folgenden die Energiebandstruktur von Germanium, Silicium und Galliumarsenid eingehender diskutiert werden.

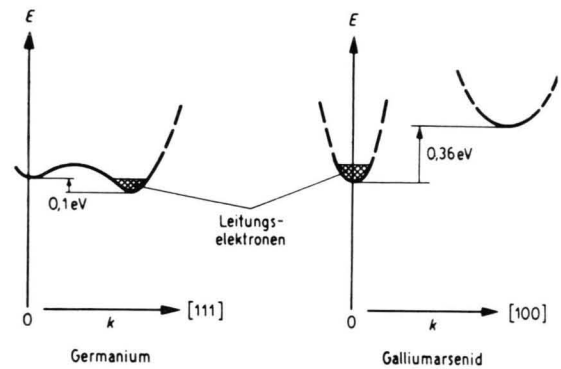


Abb. 2. Bandstruktur von Germanium und Galliumarsenid (schematisch).

Betrachten wir zunächst (vgl. Abb. 2) am Beispiel von Germanium den Verlauf des unteren Leitungsbandrandes in Abhängigkeit vom Impuls bzw. der Wellenzahl k der Elektronen, so zeigt sich die sogen. „many-valley“-Struktur, d. h. neben dem Energieminimum bei $k=0$ treten weitere Energieminima in den [111]-Richtungen bei diskreten k -Werten auf, die einander äquivalent sind, d. h. in Besetzungsdichte und energetischer Lage übereinstimmen. Sie liegen aber um $1/10 \text{ eV}$ tiefer als das Minimum bei $k=0$, so daß sich bei Raumtemperatur alle Leitungselektronen in diesen Nebenminima befinden. Wird nun n-leitendes Germanium z. B. in einer [111]-Richtung mechanisch verspannt, so wird die energetische Lage der Nebenminima und damit deren Besetzungsdichte stark unterschiedlich. Da die Elektronenbeweglichkeit in diesen Nebenminima außerordentlich anisotrop ist, resultiert hieraus eine große Widerstandsänderung in [111]-Richtung. Im Koeffizientenschema führt dies zu einem besonders großen Wert für π_{44} . n-leitendes Silicium zeigt ein analoges Verhalten, nur sind hier die [100]-Richtungen an Stelle der [111]-Richtungen ausgezeichnet. Dement-

² J. C. SANCHEZ u. W. W. WRIGHT, Conference Reprint 37-SL 61 der Instr. Soc. Amer. Winter-Conference St. Louis, Jan. 1961.

sprechend wird der Koeffizient π_{11} besonders groß¹.

Bei Galliumarsenid hingegen liegen die Nebenminima in den [100]-Richtungen um etwa 1/3 eV über dem Minimum bei $k=0$, und die Leitungselektronen befinden sich, im Gegensatz zu dem Verhalten bei Germanium und Silicium, nur in diesem Minimum³. Unter mechanischer Spannung kann daher keine Umbesetzung sondern nur eine schwache Deformation des isotropen Minimums bei $k=0$ auftreten, die nur eine geringe Widerstandsänderung bewirkt, wie es experimentell beobachtet wurde.

Beim Valenzband, das für die p-Leitung bestimmend ist, sind die Verhältnisse komplizierter. Es findet sich zwar bei allen drei betrachteten Halbleitern — wie aus den bisherigen Untersuchungen bekannt ist — nur ein Maximum des Valenzbandes bei $k=0$ ohne Nebenextrema. Dieses Maximum ist jedoch mehrfach entartet; denn es berühren sich hier zwei Bandsysteme mit unterschiedlichen effektiven

Massen und dementsprechend mit verschiedenen Beweglichkeiten⁴.

Eine mechanische Spannung bewirkt, daß diese Entartung in bestimmten Kristallrichtungen aufgehoben wird. Man gelangt so zu einem Schema von überlagerten anisotropen Bandsystemen bei $k=0$, für deren Leitfähigkeitsverhalten ähnliche Überlegungen wie für das Leitungsband gelten.

So tritt sowohl bei Germanium, Silicium und auch Galliumarsenid ein besonders großer Piezowiderstandseffekt in den [111]-Richtungen auf, mit entsprechend großen Werten für π_{44} . Die Valenzelektronen werden bei allen diesen Halbleitern am stärksten durch eine mechanische Spannung beeinflusst, die in [111]-Richtungen, d.h. den Richtungen der homöopolaren Valenzen wirkt. Daß bei p-leitendem Galliumarsenid zudem der Koeffizient π_{11} merklich größer als bei Germanium und Silicium ist, könnte auf den heteropolaren Bindungsanteil dieser $A^{III}B^V$ -Verbindung zurückzuführen sein.

³ H. EHRENREICH, J. appl. Phys. **32**, 2155 [1961].

⁴ F. HERMAN, Proc. Inst. Radio Engrs **43**, 1703 [1955].

Paramagnetische Resonanz von Mn^{++} -Ionen in synthetischen und natürlichen ZnO-Kristallen (II)

Analyse der verbotenen Übergänge $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1$

VON JÜRGEN SCHNEIDER und SUBHAS RANJAN SIRCAR

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br.
(Z. Naturforschg. **17 a**, 651—654 [1962]; eingegangen am 28. Mai 1962)

Forbidden hyperfine transitions $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1, \pm 2$ have been observed at X-band frequencies in the epr-spectra of Mn^{++} -ions in ZnO single crystals. From the unequal separation between the $M = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$, $\Delta m = \pm 1$ transitions in the spectrum, a quadrupole coupling constant of $P = 0,000016 \pm 0,000002 \text{ cm}^{-1}$ was obtained. Third order corrections to the hfs-energy had to be used in this analysis.

In einer vorangehenden Arbeit haben wir kürzlich die EPR-Spektren von Mn^{++} -Ionen in natürlichen und synthetischen ZnO-Kristallen analysiert¹. Lag die c -Achse des hexagonalen Kristalles parallel zum statischen Magnetfeld H , so waren fünf Sätze von je sechs EPR-Linien zu beobachten, welche den erlaubten Übergängen $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$ entsprachen. Wird jedoch der Kristall aus der bevorzugten Orientierung $H \parallel c$ herausgedreht, so erscheinen neue

EPR-Linien, welche verbotenen Feinstruktur-Übergängen $\Delta M = \pm 2$, $\Delta m = 0$ sowie verbotenen Hyperfeinstruktur-Übergängen $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1, \pm 2$ zuzuordnen sind.

Die Übergänge $\Delta m = \pm 1$ sind in Abb. 1 für den zentralen Feinstruktur-Übergang $M = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ deutlich zu erkennen. Die verbotenen Linien ordnen sich paarweise zwischen die erlaubten Übergänge $\Delta m = 0$ ein; man beobachtet insbesondere eine Abnahme der Aufspaltung der Dubletts bei höheren Magnetfeldstärken H , die z. Tl. von der Quadrupol-Wechselwirkung des Mn^{55} -Kernes mit der Axialkomponente des

¹ J. SCHNEIDER u. S. R. SIRCAR, Z. Naturforschg. **17 a**, 570 [1962]; auf diese Arbeit wird im folgenden unter (I) hingewiesen.