

Bei einer Vorbelegung von nur 0,23 O-Atomen pro Ge-Oberflächenatom erhält man ähnliche Widerstands-Zeitkurven wie in Abb. 8, jedoch überwiegt schon von der ersten Zugabe an die Widerstandszunahme (Abb. 9, $\Theta^* \approx 0,23$), entsprechend der größeren unbelegten Ge-Oberfläche.

In Abb. 9 ist die relative Widerstandsänderung mit Sauerstoff verschieden stark vorbelegter Filme dargestellt als Funktion der Zahl n adsorbierter CO-Moleküle. Bei schwacher Vorbelegung ($\Theta^* \approx 0,23$) erhält man wie am reinen Film einen Anstieg von R mit zunehmender CO-Besetzung, bei starker Vorbelegung ($\Theta^* \approx 0,47$) einen Abfall von R . Bei einer dazwischen liegenden Vorbelegung ($\Theta^* \approx 0,30$) konkurrieren Widerstandszunahme und -abnahme.

Besonders aufschlußreich ist ein Versuch mit einem Film von 975 Å Schichtdicke, der zunächst mit Sauerstoff bis $\Theta^* \approx 0,26$ vorbelegt wurde. Die anschließende CO-Adsorption führte bei geringen CO-Besetzungen zu einer schwachen Widerstands-

abnahme, die bei höheren CO-Besetzungen in eine Widerstandszunahme überging. Anschließend wurde das Kohlenmonoxyd abgepumpt und die Sauerstoff-Vorbelegung auf $\Theta^* \approx 0,51$ erhöht. Erneute CO-Zugaben führten jetzt nur zu irreversiblen Widerstandsabnahmen, entsprechend den nach der Sauerstoffvorbelegung $\Theta^* \approx 0,47$ in Abb. 9 erhaltenen.

Nach diesen Ergebnissen liegen bei 77 °K an mit Sauerstoff vorbelegten Ge-Oberflächen bei CO-Adsorption zwei konkurrierende Reaktionen vor: 1. die mit einer Widerstandszunahme verbundene Adsorption auf dem chemisorbierten Sauerstoff, 2. die mit einer Widerstandsabnahme verbundene Adsorption auf der noch freien Ge-Oberfläche. Die 1. Reaktion scheint gegenüber der 2. Reaktion begünstigt zu sein; doch überwiegt mengenmäßig bis zu einer O-Vorbelegung $\Theta^* \approx 0,25$ die zweite Reaktion.

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie.

Thermoelektrische Eigenschaften von eigenleitendem $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Von U. BIRKHOLZ¹ und G. HAACKE²

Aus dem AEG-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main
(Z. Naturforschg. **18 a**, 638–642 [1963]; eingegangen am 4. März 1963)

Im System $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ wurde im Bereich $0 \leq x \leq 1$ durch Kompensation Eigenleitung erzeugt. Diese Substanzen zeichnen sich durch Anomalien in der Temperaturabhängigkeit der Transportgrößen aus. Thermokraft und HALL-Effekt wechseln zweimal das Vorzeichen, die elektrische Leitfähigkeit zeigt im Gebiet der Störleitung ein Zwischenmaximum. Die Effekte sind für $x=0$ nur andeutungsweise vorhanden, während sie für $x=1$ stark ausgeprägt sind. Zur Deutung der Anomalien wird angenommen, daß die Bandstruktur der intermetallischen Verbindungen Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ähnliche Eigenschaften besitzt wie die Bandstruktur der Elemente Te und Se.

Stellt man die Verbindung Bi_2Te_3 durch gerichtetes Erstarren oder Zonenschmelzen aus der stöchiometrischen Schmelze her, so erhält man stets ein Material, das bei Zimmertemperatur etwa $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Defektelektronen enthält³. Diese hohe Trägerkonzentration ist auf einen Wismutüberschuß zurückzuführen, da im System Bi-Te das Maximum der Liquiduskurve bei 40,065 Atom-Proz. Wismut liegt⁴.

Bei der Bildung von Substitutionsmischkristallen $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ nimmt die Trägerkonzentration mit

steigendem x ab, wahrscheinlich wegen Abnahme des Bi-Überschusses. Etwa bei der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ liegt Eigenleitung vor. Für $x > 1$ erhält man n-leitendes Material, und zwar steigt die Elektronenkonzentration bis zum Maximalwert von $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei Bi_2Se_3 . Die n-Leitung des Bi_2Se_3 ist wahrscheinlich durch den Einbau von Bi auf Zwischengitterplätze bedingt. Im Bereich $0 \leq x \leq 1$ kann n-Leitung durch Dotierung mit Halogenen leicht erzeugt werden. Die thermoelektrischen Eigenschaften von stark n-leitendem Material haben wir

³ C. B. SATTERTHWAITE u. R. W. URE JR., Phys. Rev. **108**, 1164 [1957].

⁴ G. OFFERGELD u. J. VAN CAKENBERGHE, J. Phys. Chem. Solids **11**, 310 [1959].

¹ AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/Main, Goldsteinstr. 235.

² Jetzt: Cyanamid Research Laboratories, Stamford, Conn., USA.



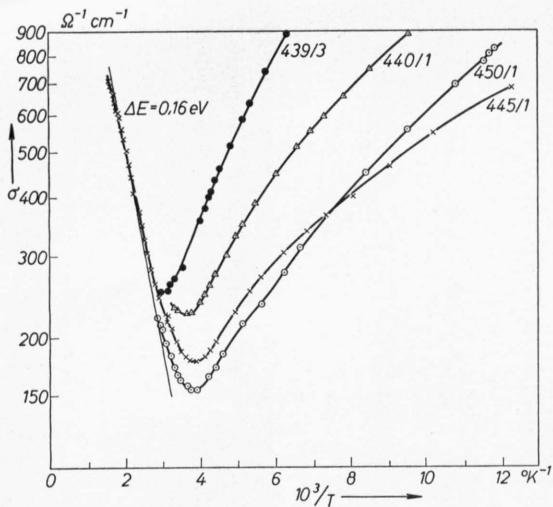


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Bi_2Te_3 mit niedriger Trägerkonzentration.

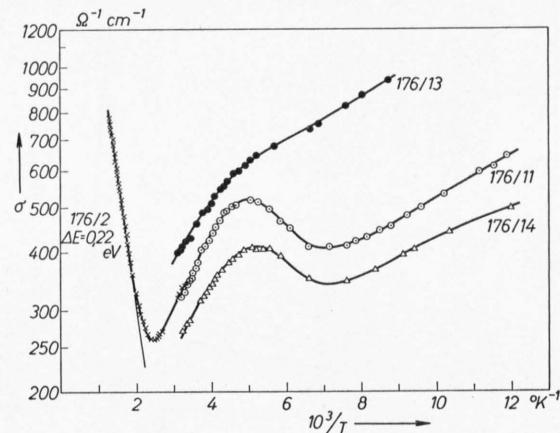


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von 90% Bi_2Te_3 /10% Bi_2Se_3 mit niedriger Trägerkonzentration.

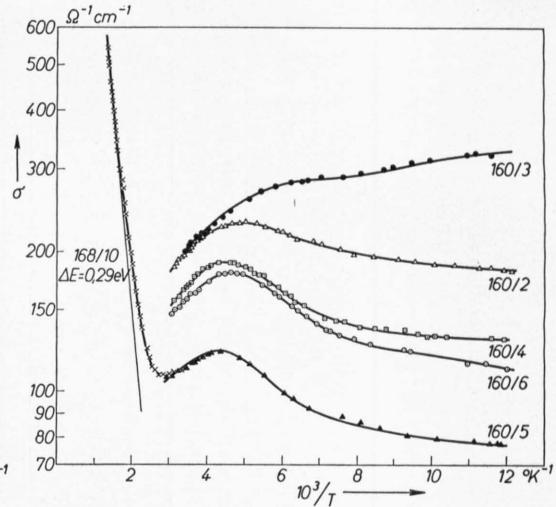


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ mit niedriger Trägerkonzentration.

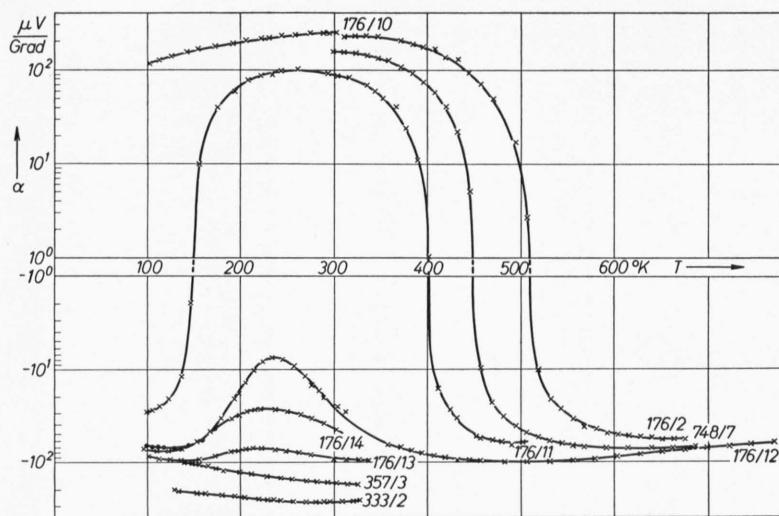


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft für 90% Bi_2Te_3 /10% Bi_2Se_3 mit niedriger Trägerkonzentration.

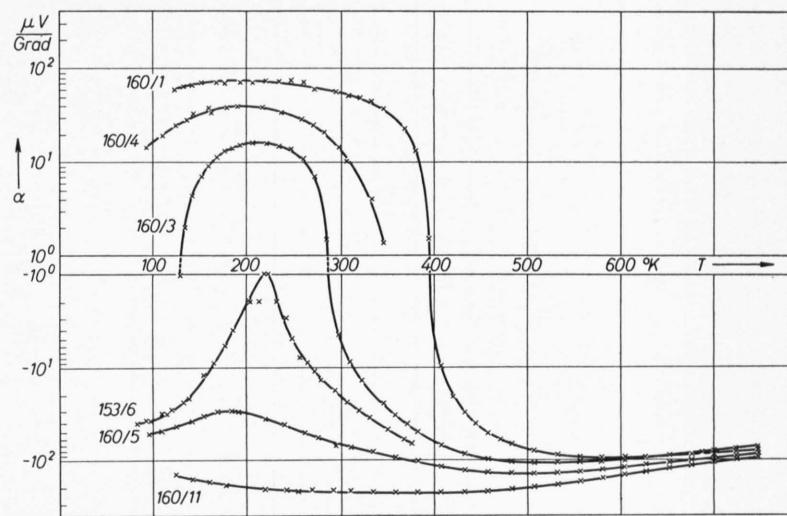


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ mit niedriger Trägerkonzentration.

bereits in einer früheren Arbeit besprochen⁵. Die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft und der elektrischen Leitfähigkeit der stark n-dotierten Proben entspricht im Temperaturbereich von 100 ° bis 400 °K weitgehend dem Verhalten eines idealen 2-Bänder-Halbleiters im Störleitungsgebiet.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden an un-dotierten oder kompensierten Proben im Bereich $0 \leq x \leq 1$ mit möglichst niedriger elektrischer Leitfähigkeit durchgeführt. Die Substanzen wurden durch gerichtetes Erstarren in evakuierten Quarzampullen hergestellt. Mehrere Proben wurden nach der Herstellung in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampulle 6 Tage lang bei einer Temperatur von 360 °C getempert. Der Einfluß dieser Wärmebehandlung auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Proben war sehr gering. Die elektrische Leitfähigkeit und die Thermokraft wurden zwischen 100 ° und 800 °K gemessen. Die Abb. 1, 2 und 3 zeigen die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ mit verschiedenen Trägerkonzentrationen.

Beim kompensierten Bi_2Te_3 (Abb. 1) wird zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit im Störleitungsbereich (Störstellenerschöpfung), dann der normale exponentielle Anstieg in der Eigenleitung beobachtet. Der thermische Bandabstand konnte zu $\Delta E = 0,16$ eV bestimmt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Substanz $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ (Abb. 2) zeigt bei etwa 200 °K eine Anomalie: Vor Beginn der Eigenleitung wird ein schmales Maximum der Leitfähigkeit beobachtet. Dieses Maximum tritt auch bei der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ auf (Abb. 3). Die beobachteten thermischen Bandabstände stimmen gut mit den Werten überein, die aus Absorptionsmessungen⁶ bestimmt wurden. In Tab. 1 sind die thermischen und optischen Werte zusammengestellt.

Zusammensetzung	$\Delta E_{\text{therm.}}$ eV	$\Delta E_{\text{opt.}}$ eV
Bi_2Te_3	0,16	0,15
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	0,22	0,20
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	0,29	0,30

Tab. 1. Bandabstand im System $\text{Bi}_2\text{Te}_3-x\text{Se}_x$.

Die Temperaturabhängigkeit der absoluten Thermokraft für $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ist in Abb. 4

und Abb. 5 in einem logarithmischen Maßstab dargestellt. Die Kurven beziehen sich auf Proben mit unterschiedlichem Kompensationsgrad.

Die Proben mit hohen Thermokräften zeigen den Verlauf, den man für einen 2-Bänder-Halbleiter erwartet, sofern die Elektronenbeweglichkeit größer als die Löcherbeweglichkeit ist. Bei n-leitenden Proben mit besonders kleiner Trägerkonzentration tritt jedoch ein Minimum des Betrages der Thermokraft auf, bei einzelnen Proben erfolgt sogar ein Übergang zu positiven Thermokräften, d. h. es wird ein zweifacher Vorzeichenwechsel beobachtet. Diese Anomalie tritt in dem gleichen Temperaturbereich auf, in dem das Zwischenmaximum der elektrischen Leitfähigkeit vorliegt. Orientierende Messungen ergaben, daß auch die HALL-Spannung in diesem Temperaturbereich zweimal das Vorzeichen wechselt. Es wurde zunächst versucht, die experimentellen Ergebnisse auf der Grundlage des 2-Bänder-Modells der Halbleitertheorie mit der Annahme von verschiedenen Störniveaus in der verbotenen Zone zu deuten.

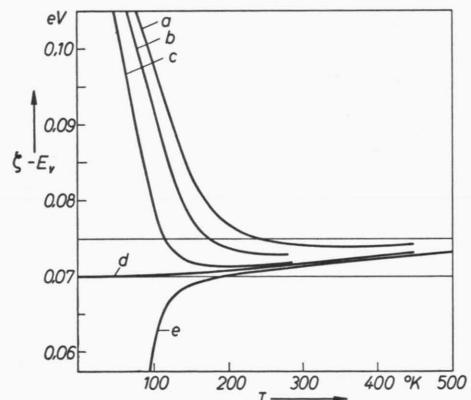


Abb. 6. Berechnete Temperaturabhängigkeit der FERMI-Energie für Halbleiter mit verschiedenem Kompensationsgrad.

Kurve	a	b	c	d	e	
n_D	2,10	2,05	2,01	2,00	2,00	$\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
n_A	2,00	2,00	2,00	2,00	2,01	$\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

Abb. 6 zeigt die berechnete Temperaturabhängigkeit der FERMI-Energie für einen Modellhalbleiter mit folgenden Daten:

$$E_c - E_v = 0,15 \text{ eV},$$

⁵ U. BIRKHOLZ u. G. HAACKE, Z. Naturforschg. 17 a, 161 [1962].

⁶ J. G. AUSTIN u. A. SHEARD, J. Electronics and Control III, 236 [1957].

Aktivierungsenergie der Donatoren:

$$E_c - E_D = 0,02 \text{ eV},$$

Aktivierungsenergie der Akzeptoren:

$$E_A - E_v = 0,01 \text{ eV}.$$

Es wurden parabolische Energiebänder angenommen und die effektive Masse gleich der Masse des freien Elektrons gesetzt. Die Kurven gelten für verschiedene Kompensationsgrad. Im Falle vollständiger Kompensation liegt die FERMI-Energie bei tiefer Temperatur um die Hälfte der Differenz der Aktivierungsenergien unter der Bandmitte und nähert sich ihr mit steigender Temperatur. Bei Akzeptorenüberschuss nähert sich die Fermi-Energie ausgehend vom Akzeptorenniveau ebenfalls monoton der Bandmitte. Besonders interessant ist der Fall des Donatorenüberschusses. Die FERMI-Energie liegt bei tiefer Temperatur im Donatorenniveau, sinkt dann bis unter die Bandmitte, durchläuft ein Minimum und nähert sich der Bandmitte wieder. Es erfolgt also bei Donatorenüberschuss grundsätzlich ein Übergang von der n-Leitung zur p-Leitung. Die Invertierung tritt bei um so tieferer Temperatur ein, je geringer der Donatorenüberschuss ist. Bei hoher Temperatur, wenn die FERMI-Energie sich der Bandmitte nähert, wird der relative Unterschied in der Löcher- und Elektronenkonzentration klein (Eigenleitung), für das Vorzeichen von Thermokraft und HALL-Spannung ist dann das Verhältnis der Beweglichkeiten entscheidend. Da für $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ die Elektronenbeweglichkeit stets größer als die Löcherbeweglichkeit ist, kann also mit dem beschriebenen Schema der zweifache Vorzeichenwechsel von Thermokraft und HALL-Spannung in der Reihenfolge n-p-n erklärt werden.

Die experimentell gefundenen Leitfähigkeitsanomalien lassen sich im Rahmen dieses Modells nicht verstehen. Seine Anwendbarkeit ist daher zweifelhaft. Man kann versuchen, die beobachteten Effekte auf die Bandstruktur zurückzuführen:

Hinsichtlich der Bindungsverhältnisse im Kristallgitter besteht eine Ähnlichkeit zwischen den Elementen Tellur und Selen und $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Die benachbarten Atomketten in den Tellur- und Selenkristallen werden durch VAN-DER-WAALS-Kräfte zusammengehalten. Im Bi_2Te_3 sind VAN-DER-WAALS-Kräfte zwis-

schen benachbarten Tellurschichten anzunehmen, die im $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ mit steigendem x wegen der Kontraktion des Kristallgitters zunehmen werden. Wie GASPAR⁷ gezeigt hat, führt die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung im Falle von Tellur zu einer Entartung des Valenz- und Leitungsbandes. Man hat daher für $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ebenfalls mit einer komplexen Bandstruktur zu rechnen. So wurde von MOOSER und PEARSON⁸ ein 3-Bändermodell für Bi_2Te_3 vorgeschlagen. In diesem Bänderschema überbrückt ein Leitfähigkeitsband mit niedriger Zustandsdichte die verbotene Zone, d. h. es ist metallische Leitfähigkeit anzunehmen. Auch dieses Modell liefert zwar einen zweifachen Vorzeichenwechsel von HALL-Spannung und Thermokraft, versagt aber hinsichtlich der Deutung der Leitfähigkeitsanomalien. Auch steht die Annahme metallischer Leitfähigkeit im Widerspruch zu den Arbeiten von SATTERTHWAITE und URE³ sowie OFFERGELD und CAKENBERGHE⁴.

Wir schlagen daher ein 3-Bändermodell vor, bei dem ein schmales leeres Leitfähigkeitsband in der verbotenen Zone liegt (Abb. 7). Die gleiche Annahme wurde auf Grund optischer Messungen von TAUSEND⁹ für das Bänderschema des Selens gemacht.

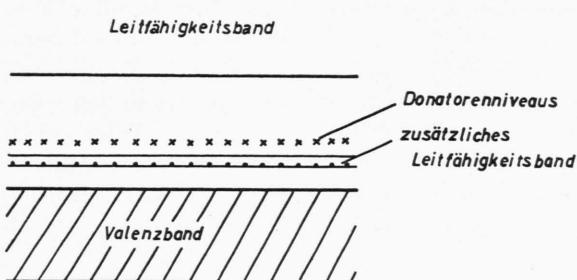


Abb. 7. Bänderschema für $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$.

Sind einige über dem schmalen Band liegende Donatoren vorhanden, so besteht bei tiefer Temperatur eine schwache n-Leitung. Bei Temperaturerhöhung erfolgen Übergänge aus dem Valenzband in das schmale Band, es entsteht Löcherleitung im Valenzband und im schmalen Band. Die Leitfähigkeit steigt bis das schmale Band gefüllt ist. Infolge der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit folgt eine Leitfähigkeitsabnahme bis zum Beginn der

⁷ R. GASPAR, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 7, 289 [1957].

⁸ E. MOOSER u. W. B. PEARSON, J. Phys. Chem. Solids 7, 65 [1958].

⁹ A. TAUSEND, Dissertation, Berlin 1961.

Eigenleitung, d. h. dem Übergang von Elektronen in das eigentliche Leitfähigkeitsband. Wegen der höheren Beweglichkeit in diesem Band findet schließlich der zweite Vorzeichenwechsel für HALL-Spannung und Thermokraft statt. Da beim Bi_2Te_3 die verbotene Zone schmäler ist als z. B. bei $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, liegt das schmale Band für Bi_2Te_3 möglicherweise näher am Leitfähigkeitsband, so daß der Sättigungseffekt in der elektrischen Leitfähigkeit durch die Eigen-

leitung überdeckt wird. Experimentell findet man beim Bi_2Te_3 einen zweifachen Vorzeichenwechsel nur bei sehr genauer Kompensation, die Leitfähigkeitsanomalie nur andeutungsweise.

Zur quantitativen Auswertung reichen die experimentellen Daten der Transporteigenschaften nicht aus; zu diesem Zweck müßten eingehende optische Untersuchungen im System $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ herangezogen werden.

Piezoelektrischer Effekt an Galliumarsenid

Von M. ZERBST und H. BOROFFKA

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München
(Z. Naturforsch. 18 a, 642–645 [1963]; eingegangen am 28. Februar 1963)

Der Zusammenhang zwischen piezoelektrischer Konstante und effektiver Ionenladung bei $\text{A}^{\text{III}}\text{BV}$ -Verbindungen wird angegeben und auf einfache Weise abgeleitet. Die Messung der piezoelektrischen Konstante von GaAs wird mitgeteilt. Daraus ergeben sich die Werte der effektiven Ionenladungen, die mit Ultramessungen verglichen werden. Das Ergebnis wird im Hinblick auf verschiedene Bindungsmodelle diskutiert.

Die intermetallischen halbleitenden Verbindungen vom $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Typ weisen einen ionogenen Bindungsanteil auf, der zu charakteristischen Abweichungen verschiedener Eigenschaften (z. B. Bandabstand, Trägerbeweglichkeit) gegenüber den isoelektronischen Halbleitern vom Diamant-Typ führt. Darüber hinaus können bei den intermetallischen Halbleitern mechanische Verspannungen des Kristallgitters – insbesondere in Valenzrichtung – durch Verschiebung von Ionenladungen zu einer Polarisation führen. Diese Substanzen zeigen somit einen piezoelektrischen Effekt; umgekehrt bewirkt daher eine äußere elektrische Spannung eine mechanische Verzerrung.

Dieser Effekt wurde von WASILIK und FLIPPEN¹ an Indiumantimonid qualitativ nachgewiesen. Die Untersuchungen mußten bei Temperaturen um 4 °K durchgeführt werden, da bei höheren Temperaturen die piezoelektrischen Ladungen zu rasch über den geringen Materialwiderstand ausgeglichen werden. Durch präparative Fortschritte bei der Herstellung intermetallischer Verbindungen ist es jetzt möglich, Galliumarsenid herzustellen, das auch bei Raumtemperatur nur eine geringe Leitfähigkeit aufweist, so daß der piezoelektrische Effekt an Galliumarsenid ohne eine komplizierende Tieftemperaturmeßtechnik quantitativ untersucht werden konnte.

I. Meßmethoden zur Bestimmung piezoelektrischer Größen

Als kennzeichnende Größe des piezoelektrischen Effektes kann die Konstante ermittelt werden, die den Zusammenhang zwischen der mechanischen Spannung und dem elektrischen Feld liefert. Das einfachste Verfahren hierfür wäre die Messung der bei zeitlich konstanter mechanischer Verspannung auftretenden äußeren elektrischen Spannung. Tatsächlich wurde auf diese Weise, wie weiter unten besprochen werden wird, das Vorzeichen der piezoelektrischen Polarisation bestimmt. Da aber selbst bei einem Halbleitermaterial relativ geringer Leitfähigkeit die dielektrische Relaxationszeit weit unter einer Sekunde liegt, sind derartige statische Meßverfahren für eine quantitative Untersuchung nicht geeignet. Es muß vielmehr ein dynamisches Verfahren wie das von WASILIK und FLIPPEN angewendet werden, bei dem die elektromechanischen Schwingungen in piezoelektrischem Material mit so hoher Frequenz untersucht werden können, daß die dielektrische Relaxation vernachlässigbar ist.

Die theoretischen Grundlagen für derartige Meßverfahren wurden bereits für die Untersuchung und Anwendung von piezoelektrischen Isolatoren wie z. B. Quarz erarbeitet².

¹ J. H. WASILIK u. R. B. FLIPPEN, Phys. Rev. Letters 1, 233 [1958].

² W. P. MASON, Piezoelectric Crystals, Van Nostrand, New York 1950.

Für unsere Untersuchungen lagen stabförmige Galliumarsenid-Einkristalle vor. Ein solcher zylindrischer Stab, an den über kontaktierte Endflächen eine elektrische Wechselspannung angelegt wird, wirkt als elektrischer Schwingkreis, so daß die elektromechanischen Eigenschaften des Halbleitermaterials einer rein elektrischen Messung entnommen werden können. Die mechanischen Größen, wie Masse und Elastizitätsmodul, können in einem elektrischen Ersatzschaltbild durch eine mechanische Induktivität L_m und eine mechanische Kapazität C_m symbolisiert werden. Diesem mechanischen Reihenschwingkreis ist die elektrische Kapazität C_e (zwischen beiden Endflächen) parallel geschaltet, wie es in Abb. 1 dargestellt ist.

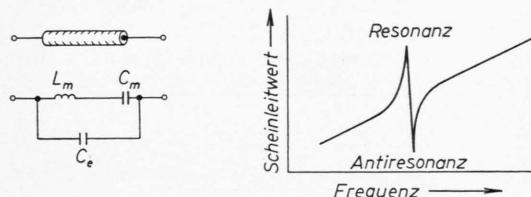


Abb. 1. Skizze eines piezoelektrischen Schwingers mit Ersatzschaltbild und Frequenzgang des Scheinleitwertes.

Der Frequenzgang des Scheinleitwertes dieses elektromechanischen Schwingers zeigt im allgemeinen (vgl. Abb. 1) eine Resonanz maximalen Scheinleitwertes, die durch den Serienkreis aus L_m und C_m bestimmt ist, sowie eine Resonanz minimalen Scheinleitwertes (Antiresonanz). Da die elektrische Kapazität im allgemeinen erheblich größer als die mechanische Kapazität ist, liegen beide Resonanzstellen nahe beieinander. Die Lösung der Wellengleichung für einen piezoelektrischen Kristall liefert eine Beziehung zwischen den elektrisch gemessenen Resonanzfrequenzen ν_s , ν_p und den Materialgrößen wie Elastizitätsmodul E , Dielektrizitätskonstante ϵ , Influenzkonstante ϵ_0 sowie der piezoelektrischen Konstante g (s. Anm. ³)

$$g^2 = \frac{\pi^2}{4} \frac{\nu_p - \nu_s}{\nu_p} \frac{1}{\epsilon \epsilon_0 E}. \quad (1)$$

Da Elastizitätsmodul sowie Dielektrizitätskonstante für das statische Verhalten bei Raumtemperatur bekannt sind und bei Galliumarsenid im dynamischen

³ Diese Beziehung gilt für $\nu_p - \nu_s \ll \nu_p$. Die uneingeschränkte Gleichung lautet

$$g^2 = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0 E} \frac{\pi}{2} \tan \frac{\pi}{2} \frac{\nu_p - \nu_s}{\nu_p}.$$

Fall nicht wesentlich davon abweichen, kann nach der angegebenen Beziehung die piezoelektrische Konstante bei Raumtemperatur ermittelt werden. Messungen bei tiefen Temperaturen hingegen lassen sich quantitativ kaum auswerten, da insbesondere der Wert des Elastizitätsmoduls hier nicht bekannt ist.

II. Meßergebnisse an Galliumarsenid

Die Untersuchungen wurden an Galliumarsenid-Einkristallstäben mit einem spezifischen Widerstand von $10^7 \Omega \text{cm}$ durchgeführt ⁴. Da die dielektrische Relaxationszeit bei einer Dielektrizitätskonstante von 12 etwa 10^{-4} sec beträgt, sollten die Meßfrequenzen über 10 kHz liegen. Die Lage der Resonanzfrequenzen ist außer durch Elastizitätsmodul E und Dichte ρ im wesentlichen durch die Stablänge l bestimmt; denn für die erste mechanische Resonanzschwingung eines dünnen Stabes gilt

$$\nu = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}}.$$

Für die Messungen wurden daher Einkristallstäbe von 1 bis 2 cm Länge präpariert, so daß die ersten Resonanzen zwischen 200 und 300 kHz lagen. Die Kontaktierung erfolgte über Bronzefederdraht mit möglichst geringer mechanischer Dämpfung. Die Orientierung des Einkristalles war so gewählt, daß die Stabachse mit der 111-Kristallrichtung, d. h. der Richtung größten piezoelektrischen Effektes zusammenfiel.

An einer als Beispiel herausgegriffenen Probe zeigt sich im Frequenzgang des Scheinleitwertes Resonanz und Antiresonanz bei 235 kHz, die Differenz beider Resonanzen betrug 287 Hz.

Die Auswertung der Ergebnisse an verschiedenen Galliumarsenid-Proben lieferte für die relative Frequenzdifferenz

$$(\nu_p - \nu_s)/\nu_p = 1,19 \cdot 10^{-3}.$$

Mit den Werten für die Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon \cdot \epsilon_0 = 1,02 \cdot 10^{-12} \text{ A sec/Vcm}$$

und den Elastizitätsmodul in 111-Richtung

$$E_{111} = 1,32 \cdot 10^6 \text{ kp/cm}^2$$

⁴ Für die Herstellung des einkristallinen hochohmigen Galliumarsenids danken wir der Firma Wacker-Chemie, Burghausen.

ergibt sich für die untersuchten Galliumarsenid-Einkristalle die piezoelektrische Konstante zu

$$g = 14,8 \text{ V cm}^{-1}/\text{kp cm}^{-2}.$$

Die Messung dieser Konstanten liefert, wie im folgenden Abschnitt dargelegt ist, eine wesentliche Aussage über die Bindungsverhältnisse in einer $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindung.

III. Ionogene Bindung und piezoelektrischer Effekt

Ein atomistisches Modell des Gitters der $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen läßt sich nach WELKER und FOLBERTH⁵ aufbauen, wenn angenommen wird, daß zunächst jeweils ein Valenzelektron eines B^{V} -Atoms an ein A^{III} -Atom abgegeben wird. Sowohl A- als auch B-Atome besitzen nun gleichmäßig je vier Valenzelektronen und können einen Kristall tetraedrischer Struktur wie die Elemente der IV. Gruppe des periodischen Systems bilden. In diesem Zinkblendegitter hat jeweils ein positiv geladenes B-Atom vier negativ geladene A-Atome als nächste Nachbarn – entsprechendes gilt für die A-Atome –, so daß die homöopolaren Bindungen von einem zusätzlichen COULOMBSchen Anteil überlagert sind.

Die Ionenladung beider Atomarten ist jedoch im Betrag geringer als eine Elementarladung – wie es dem einen ausgetauschten Elektron entspräche –, da sowohl die Valenzelektronen als auch die inneren Elektronenschalen in Richtung zum B^{V} -Atom polarisiert werden. Die somit verbleibende effektive Ionenladung stellt eine charakteristische, bei verschiedenen $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen unterschiedliche Größe dar und kann, da sie die physikalische Ursache des piezoelektrischen Effektes ist, aus der piezoelektrischen Konstanten ermittelt werden.

Der größte Effekt ist somit auch in Valenzrichtung, d. h. in der kristallographischen 111-Richtung zu erwarten. An einem Gittermodell läßt sich erkennen, daß auf einer 111-Fläche jeweils Atome einer Art und damit gleicher Ladung, auf benachbarten Flächen unterschiedliche Atome mit umgekehrten Ladungsvorzeichen angeordnet sind, wie es in Abb. 2 skizziert ist. Dabei treten auf Grund der tetraedrischen Struktur des Zinkblendegitters in 111-Rich-

tung abwechselnd große und kleine Abstände benachbarter 111-Flächen mit positiven und negativen Ionenladungen auf.



Abb. 2. Schnitt durch ein Zinkblendegitter senkrecht zu den 111-Flächen. Die Bildeckebene entspricht einer 110-Fläche.

Von diesem Modell ausgehend läßt sich, wie im Anhang im einzelnen dargestellt ist, mit den bekannten Werten des Elastizitätsmoduls in 111-Richtung E_{111} , der kubischen Kompressibilität α , der Dielektrizitätskonstanten ϵ , der Influenzkonstanten ϵ_0 und der Gitterkonstanten A sowie der aus unseren Messungen bestimmten piezoelektrischen Konstanten g , die effektive Ionenladung q_{eff} der Gitteratome ermitteln nach

$$q_{\text{eff}} = g \epsilon \epsilon_0 A^2 \sqrt{3} E_{111} / (3 - \alpha E_{111}).$$

Mit den der Literatur entnommenen Zahlenwerten der einzelnen Größen⁶ sowie unserem Meßwert der piezoelektrischen Konstanten ergibt sich die auf eine Elementarladung bezogene effektive Ionenladung zu

$$q_{\text{eff}}/e = 0,51,$$

die relativ gut mit dem von PICUS, BURSTEIN, HENVIS und HASS⁷ aus der Infrarotreflexion ermittelten Wert von 0,43 übereinstimmt. Obwohl letztere Methode eines der wenigen Experimente zur Bestimmung der effektiven Ionenladung ist, kann der Infrarot-Wert aus verschiedenen, von ROSE-INNES und HILSUM⁸ im einzelnen dargestellten Gründen nur bedingt als Absolutwert der Ladung interpretiert werden.

Das piezoelektrische Verfahren ist daher von besonderem Wert, da es eine zweite, unabhängige Methode darstellt, die auf rein elektrischen Messungen großer Genauigkeit beruht und zudem nach einfachen Modellvorstellungen ausgewertet werden kann. Darüber hinaus erlaubt eine statische piezoelektrische Messung, wie weiter oben bereits bemerkt wurde, auch das Vorzeichen der piezoelektrischen Polarisation zu ermitteln, so daß auch das

⁵ O. G. FOLBERTH u. H. WELKER, J. Phys. Chem. Solids **8**, 14 [1959].

⁶ Mit $A = 5,66 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$; $\alpha = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kp}$.

⁷ G. PICUS, E. BURSTEIN, B. W. HENVIS u. M. J. HASS, J. Phys. Chem. Solids **8**, 282 [1959].

⁸ C. HILSUM u. A. C. ROSE-INNES, Semiconducting III-V Compounds, Pergamon Press, Oxford 1961.

Vorzeichen der effektiven Ladung der Gallium- bzw. Arsenatome bestimmt werden kann. Versuche dieser Art ergaben, daß sich die mit Galliumatomen besetzte Probenoberfläche — durch Anätzen läßt sie sich leicht identifizieren — bei einer Dilatation der Probe negativ und umgekehrt bei einer Kompression positiv auflädt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die kleinen Netzebenenabstände a bei Anwendung einer mechanischen Spannung stärker ändern als die großen Netzebenenabstände b , läßt sich das Meßergebnis nur durch eine negative Ladung der Galliumatome und eine positive der Arsenatome deuten.

Dieses Resultat liefert eine gute Bestätigung des oben genannten Bindungsmodells.

Anhang

Liste der verwendeten Symbole:

a	kleiner (111)-Netzebenenabstand
b	großer (111)-Netzebenenabstand
l	Probenlänge
A	Gitterkonstante
n	Zahl der Netzebenenpaare der Probe in Längsrichtung
f	Probquerschnitt
P	Betrag des elektrischen Dipolmoments der Probe
Q	Gesamtladung einer (111)-Netzebene
Q'	Oberflächenladung der Probe
q_{eff}	effektive Ionenladung
F	Betrag der elektrischen Feldstärke
ε	Dielektrizitätskonstante
ε_0	Influenzkonstante
g	piezoelektrische Konstante
p	mechanische Spannung
\varkappa	kubische Kompressibilität
E_{111}	Elastizitätsmodul in [111]-Richtung.

Zur Ableitung des Zusammenhangs zwischen piezoelektrischer Konstante und effektiver Ionenladung geht man vom elektrischen Dipolmoment der Probe aus, das zwar im stationären Zustand durch Gegenladungen kompensiert und damit experimentell nicht feststellbar ist, dessen Änderung aber bei Kompression und Dilatation der Probe gemessen werden kann. Es beträgt (siehe auch Abb. 2) :

$$P = n Q a = Q' l = Q' n (a + b). \quad (\text{I})$$

Daraus ergibt sich die Oberflächenladung zu

$$Q' = Q a / (a + b) \quad (\text{II})$$

und der Betrag der elektrischen Feldstärke zu

$$F = \frac{Q'}{\varepsilon \varepsilon_0 f} = \frac{Q}{\varepsilon \varepsilon_0 f} \frac{a}{a+b}. \quad (\text{III})$$

Wird die Probe mechanischer Spannung ausgesetzt, so ändert sich das Verhältnis der Netzebenenabstände und damit auch die elektrische Feldstärke.

Die piezoelektrische Konstante ist nun gegeben durch:

$$g = \frac{dF}{dp} = \frac{\partial F}{\partial a} \frac{da}{dp} + \frac{\partial F}{\partial b} \frac{db}{dp}. \quad (\text{IV})$$

Hier lassen sich die Änderungen der Netzebenenabstände aus den elastischen Konstanten berechnen. Die Größe db/dp folgt aus der Überlegung, daß sich b genau auf die gleiche Weise ändert wie im Falle hydrostatischen Druckes, da auch hier keine Beanspruchung der Winkelsteife der Valenzen auftritt, d. h. die Valenzrichtung mit der Richtung der wirkenden Kraft übereinstimmt. Also:

$$\varkappa = \frac{1}{V} \frac{dV}{dp} = 3 \frac{1}{b} \frac{db}{dp}; \quad \frac{db}{dp} = \varkappa \frac{b}{3}. \quad (\text{V})$$

Außerdem gilt:

$$\frac{1}{E_{111}} = \frac{1}{l} \frac{dl}{dp} = \frac{1}{a+b} \left(\frac{da}{dp} + \frac{db}{dp} \right); \quad \frac{da}{dp} = \frac{a+b}{E_{111}} - \varkappa \frac{b}{3}. \quad (\text{VI})$$

Aus den Gln. (III), (IV), (V) und (VI) ergibt sich dann:

$$g = \frac{Q}{\varepsilon \varepsilon_0 f} \frac{b}{a+b} \left(\frac{1}{E_{111}} - \frac{\varkappa}{3} \right). \quad (\text{VII})$$

Für die Flächendichte der Ladung Q/f , dem Produkt aus effektiver Ionenladung und Flächendichte der Atome einer (111)-Netzebene, errechnet sich an Hand eines Gittermodells leicht

$$Q/f = q_{\text{eff}} \cdot 4/\sqrt{3} A^2 \quad (\text{VIII})$$

$$\text{und ebenso} \quad b/(a+b) = 3/4. \quad (\text{IX})$$

Damit wird aus Gl. (VII) :

$$q_{\text{eff}} = g \varepsilon \varepsilon_0 A^2 \cdot \sqrt{3} E_{111} / (3 - \varkappa E_{111}). \quad (\text{X})$$