

Transportkoeffizienten von p-GaSb oberhalb Zimmertemperatur

H. WAGINI

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1317—1322 [1965]; eingegangen am 14. Juli 1965)

An einer undotierten polykristallinen p-GaSb-Probe wurden oberhalb Zimmertemperatur die galvan- und thermomagnetischen Koeffizienten in schwachen Magnetfeldern gemessen. Unter der vereinfachenden Annahme, daß zwei sphärische, parabolische Valenzbänder existieren, deren obere Bandkanten energetisch zusammenfallen, und daß sich die Beweglichkeiten der beiden Löchersorten bei gleichem Streumechanismus wesentlich unterscheiden, folgt aus den Koeffizienten in der Störleitung: 1. Die Löcher werden vorwiegend an akustischen Phononen gestreut. 2. Die Masse der leichten Löcher ist $0,19 < m_{p2}/m_0 < 0,25$. 3. Die Beweglichkeit der schnellen Löcher liegt bis zu einem Faktor 2 über der HALL-Beweglichkeit. 4. Der Beitrag der leichten Löcher zur elektrischen Leitfähigkeit ist etwa ebenso groß wie derjenige der langsamen Löcher.

GaSb gehört zu den noch wenig erforschten III–V-Halbleitern. Undotiert fällt das Material p-leitend an. Der HALL-Koeffizient ist bei Zimmertemperatur kleiner als $100 \text{ cm}^3/(\text{As})^{-1}$.³ Über die Ursache dieses hohen Störstellengehaltes besteht noch Unklarheit; nach EFFER u. a.³ ist die starke p-Leitung weniger durch Verunreinigungen als durch Gitterdefekte bedingt.

Die Struktur des Leitungsbandes scheint weitgehend durch Experimente gesichert (vgl. ^{4–7}). Hiernach besteht das Leitungsband aus drei Sorten von Energieminima, die an verschiedenen Punkten im k -Raum liegen. Das tiefste Minimum befindet sich in der Mitte der BRILLOUIN-Zone mit einer effektiven Masse $m_{n1} \approx 0,047 m_0$. Darüber in einem Abstand von 0,075 eV folgen Minima auf den Raumdiagonalen mit $m_{n2} \approx 0,9 m_0$. Ein dritter Satz von Minima wird 0,4 eV oberhalb des tiefsten auf den Würfelkanten angenommen. Ungeklärt ist bisher noch die niedrige Elektronenbeweglichkeit von $\mu_n \approx 5000 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Über das Valenzband von GaSb sind die derzeitigen Kenntnisse hingegen sehr ungenau. Messungen der Widerstandsänderung und des HALL-Koeffizienten bei 77 °K an p-Material zeigten eine Abnahme von $\Delta\rho/(\rho_0 B^2)$ bzw. R mit dem Magnetfeld; dies wurde von BECKER u. a.⁶ als Hinweis auf zwei Löchersorten mit energetisch zusammenfallenden bzw.

eng benachbarten Maxima gedeutet. Weiterhin wurde die gefundene schwache Anisotropie der Widerstandsänderung den speziellen Lagen der Maxima des Bandes der schweren Löcher auf den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen zugeschrieben bzw. mit Ge-ähnlichen Valenzbändern erklärt. Aus Reflexionsmessungen im Infraroten erhielten RAMDAS u. a.⁸ eine effektive Löchermasse $m_p = 0,23 m_0$ (vgl. ⁶). LEIFER u. a.² berechneten aus galvanomagnetischen Daten mit einem einfachen Zweibandmodell für die gemischte Leitung die Löchermasse zu $m_p = 0,39 m_0$. Bisher ungeklärt ist der Streumechanismus der Ladungsträger.

In der vorliegenden Arbeit werden die galvan- und thermomagnetischen Eigenschaften einer undotierten GaSb-Probe in schwachen Magnetfeldern oberhalb Zimmertemperatur untersucht. Eine Analyse dieser Transportkoeffizienten erschließt neue Informationen über die Löcher in GaSb. Es werden auch Aussagen über den Streumechanismus der Löcher gewonnen.

Durchführung der Messungen

Die Transportkoeffizienten wurden in der früher⁹ beschriebenen Magnetfeldapparatur bei 18, 13, 7, 4, 2 und 0 kG gemessen. Die Auswertung erfolgte in der dort angegebenen Weise, und zwar wurden die Schwachfeld-Koeffizienten als Steigung der Tangen-

¹ H. WELKER, Physica **20**, 893 [1954].

² H. N. LEIFER u. W. C. DUNLAP, Phys. Rev. **95**, 51 [1954].

³ D. EFFER u. P. J. ETTER, J. Phys. Chem. Solids **25**, 451 [1964].

⁴ H. EHRENREICH, J. Appl. Phys. **32**, 2155 [1961].

⁵ A. SAGAR u. R. C. MILLER, J. Appl. Phys. **32**, 2073 [1961].

⁶ W. M. BECKER, A. K. RAMDAS u. H. Y. FAN, J. Appl. Phys. **32**, 2094 [1961].

⁷ O. MADELUNG, Physics of III-V-Compounds, J. Wiley & Sons, New York 1964.

⁸ A. K. RAMDAS u. H. Y. FAN, Bull. Amer. Phys. Soc. **3**, 121 [1958].

⁹ H. WAGINI, Z. Naturforschg. **19 a**, 1541 [1964].



ten im Nullpunkt bei entsprechender Auftragung ermittelt. Dabei waren die adiabatisch gemessenen thermomagnetischen Größen, soweit notwendig, auf isotherme Bedingungen umgerechnet. Die undotierte GaSb-Probe ($7 \times 7 \times 30 \text{ mm}^3$) war polykristallin. Der HALL-Koeffizient variierte bei 77°K auf den mittleren 10 mm nur um 1%.

Meßergebnisse

Abb. 1 zeigt den isothermen HALL-Koeffizienten bei 18 kG bzw. bei verschwindendem Magnetfeld als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.

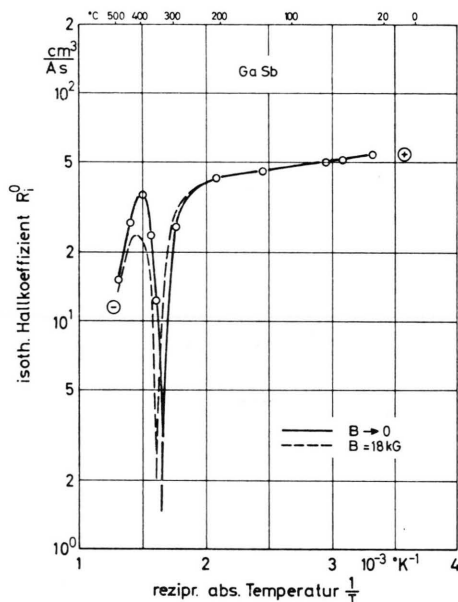


Abb. 1. Isothermer HALL-Koeffizient $|R_i^0|$ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur T^{-1} .

Bis ca. 500°K ist die Probe störlleitend. Der Nulldurchgang erfolgt oberhalb 600°K , wie es für reine Proben üblich ist (vgl. ^{1, 2}). In Abb. 2 ist die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von $1/T$ wiedergegeben.

Abb. 3 stellt die HALL-Beweglichkeit $R_i^0 \sigma_0$ als Funktion der absoluten Temperatur dar. Bei Zimmertemperatur erhält man einen Wert von $700 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Die Abnahme der HALL-Beweglichkeit mit der Temperatur gehorcht annähernd einem $T^{-1.5}$ -Gesetz.

In Abb. 4 ist die absolute differentielle Thermospannung φ_0 als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. In der Störlleitung hat φ_0

den fast konstanten Wert von $600 \mu\text{V}/^\circ \text{K}$. Der Nulldurchgang liegt bei ca. 700°K . Die Thermospannung wurde schon früher von KOPEC ¹⁰ an einer stärker p-leitenden Probe, von BLUM ¹¹ an 5 teilweise

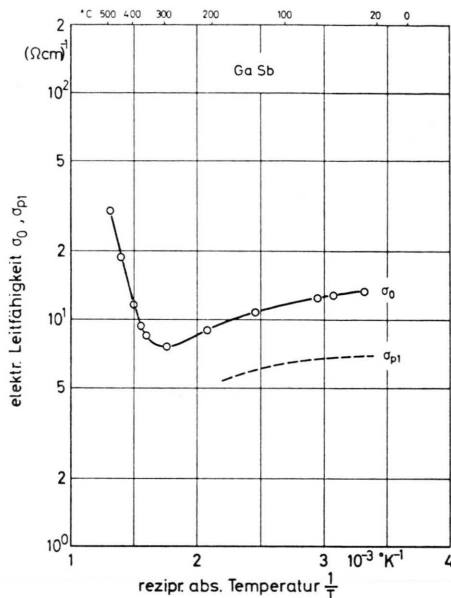


Abb. 2. Elektrische Leitfähigkeit σ_0 und berechnete Leitfähigkeit der langsamen Löcher σ_{p1} als Funktion der reziproken absoluten Temperatur T^{-1} .

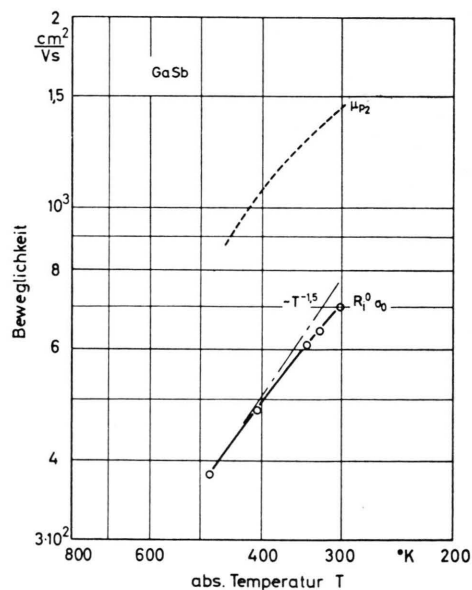


Abb. 3. HALL-Beweglichkeit $R_i^0 \sigma_0$ und berechnete Beweglichkeit der schnellen Löcher μ_{p2} als Funktion der absoluten Temperatur.

¹⁰ Z. KOPEC, Acta Phys. Polon. **17**, 265 [1958].

¹¹ A. I. BLUM, Soviet Phys.-Solid State **1**, 696 [1959].

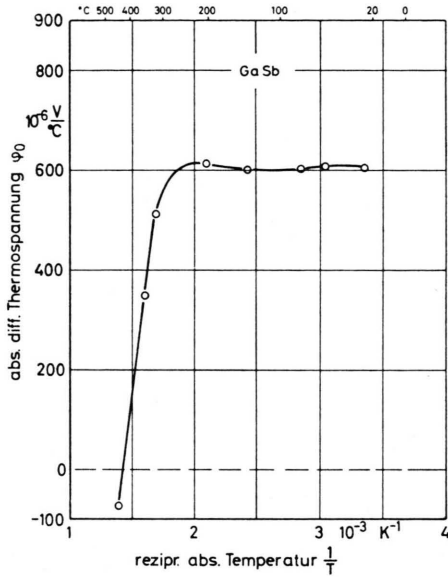


Abb. 4. Absolute differentielle Thermospannung φ_0 ohne Magnetfeld als Funktion der reziproken absoluten Temperatur T^{-1} .

nicht näher definierten Proben und von AMIRKHANOVA¹² ebenfalls an 5 Proben gemessen.

Abb. 5 zeigt die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der absoluten Temperatur. Zuverlässige Meßergeb-

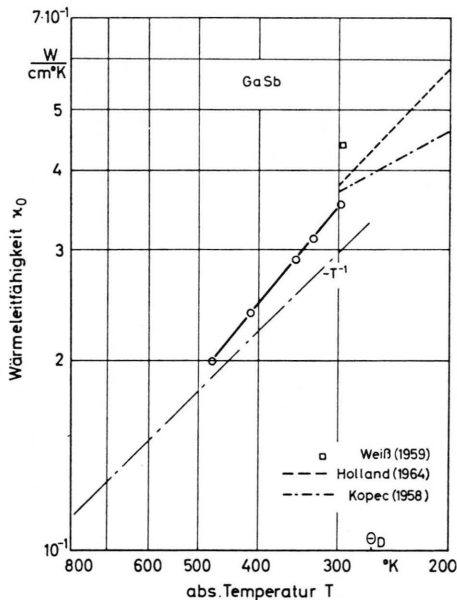


Abb. 5. Wärmeleitfähigkeit κ_0 ohne Magnetfeld als Funktion der absoluten Temperatur T .

¹² D. KH. AMIRKHANOVA, Soviet Phys.-Solid State **2**, 1019 [1960].

nisse waren mit der verwendeten Apparatur nur bis ca. 500 °K zu erhalten (vgl. ⁹). Bei der höchsten Temperatur betrug die Verlustkorrektur 20%. Die gemessene Wärmeleitfähigkeit ist wegen des vernachlässigbaren Beitrags der Ladungsträger und Photonen mit der Gitterwärmeleitfähigkeit identisch. Es wird eine Abnahme mit $T^{-1,25}$ gefunden, stärker als es im anschließenden Tieftemperaturgebiet von HOLLAND¹³ und KOPEC¹⁰ ermittelt wurde. Im Zimmertemperaturbereich stimmen die eigenen Werte mit denen obiger Autoren befriedigend überein. Lediglich der Meßwert von WEISS¹⁴ fällt heraus. Die DEBYE-Temperatur Θ_D liegt bei 265 °K, so daß man sich im Gebiet der Phonon-Phonon-Streuung befindet. Wahrscheinlich sind Mehrphonon-Prozesse für die Abweichung vom T^{-1} -Gesetz verantwortlich.

Der isotherme ETTINGSHAUSEN-NERNST-Koeffizient für $B \rightarrow 0$ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur ist in Abb. 6 dargestellt. Im Störlei-

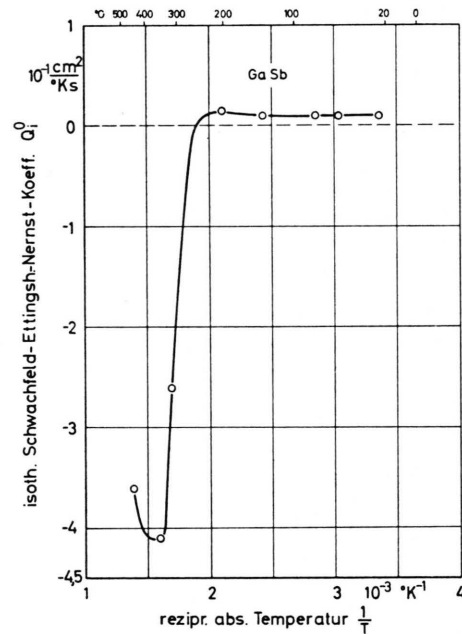


Abb. 6. Isothermer ETTINGSHAUSEN-NERNST-Koeffizient Q_1^0 für schwache Magnetfelder als Funktion der reziproken absoluten Temperatur T^{-1} .

tungsbereich bleibt er annähernd konstant auf $+10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{°Ks})$. Im Bereich der gemischten Leitung wird er stark negativ. Der Nulldurchgang liegt bei ca. 530 °K. Messungen von AMIRKHANOVA¹² an

¹³ M. G. HOLLAND, Phys. Rev. **134**, A 471 [1964].

¹⁴ H. WEISS, Ann. Phys., Lpz. **4**, 121 [1959].

fünf p-Proben zeigten hingegen im gesamten Temperaturbereich von 100–800 °K ein negatives Vorzeichen. Der RIGHI-LEDUC-Effekt bis 18 kG ist kleiner als die Meßgenauigkeit von

$$\frac{dT/dy}{dT/dx} \approx \pm 5 \cdot 10^{-3}.$$

Abb. 7 gibt die relative isotherme Schwachfeld-Widerstandsänderung $\Delta Q/B^2$ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur wieder. Im Gebiet der Störleitung fällt die Größe auf die Hälfte und steigt erst wieder in der gemischten Leitung.

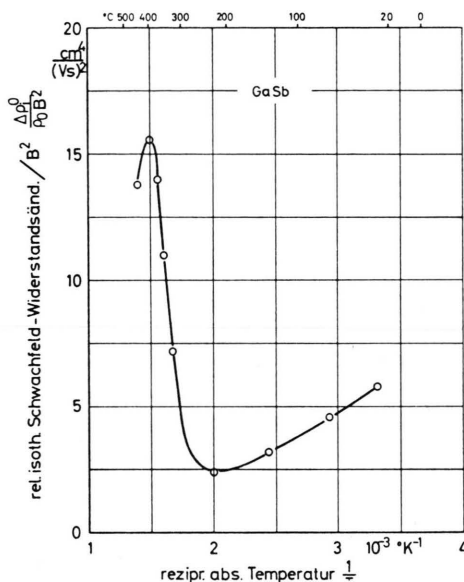


Abb. 7. Relative isotherme Widerstandsänderung $\Delta Q/B^2$ für kleine Magnetfelder als Funktion der reziproken absoluten Temperatur T^{-1} .

Die Thermospannungsänderung im Magnetfeld hat in der Störleitung bis 18 kG die Größenordnung μV ; wegen der hohen absoluten Werte von φ sind die Meßergebnisse sehr ungenau und hier nicht wiedergegeben. Die relative isotherme Wärmeleitfähigkeit liegt in der Störleitung bis 18 kG unterhalb 0,3%.

Aus Symmetriegründen sind in kubischen Kristallen die magnetfeldfreien Koeffizienten, elektrische Leitfähigkeit, absolute differentielle Thermospannung und Wärmeleitfähigkeit sowie die Transversaleffekte in schwachen Magnetfeldern, HALL-Koeffizient und ETTINGSHAUSEN-NERNST-Koeffizient isotrop¹⁵;

d. h. die hier für polykristallines Material wiedergegebenen Meßgrößen sind außer der nicht isotropen Widerstandsänderung auch für GaSb-Einkristalle gültig. Selbst die $\Delta Q/(Q_0 B^2)$ -Werte dürften bis auf ca. 10% für einkristallines Material zutreffen, da anzunehmen ist, daß die Anisotropie der Widerstandsänderung oberhalb Zimmertemperatur nicht größer ist als die von BECKER u. a.⁶ gefundenen 10% bei 77 °K.

Diskussion

Wie einleitend schon erwähnt wurde, ist die Bandstruktur von GaSb sehr komplex. Eine Analyse der Transportkoeffizienten in der gemischten Leitung mit den derzeitigen Kenntnissen ist wegen der vielen Unbekannten nicht möglich. Die Auswertung der Meßergebnisse wird daher auf den rein störlleitenden p-Bereich von Zimmertemperatur bis ca. 450 °K beschränkt.

Da man gerade über die Löcher am wenigsten weiß, muß bei der Analyse davon ausgegangen werden, daß quantitativ nichts vorausgesetzt werden kann. Wir müssen somit in einem plausiblen Modell die Transportkoeffizienten formulieren und die vorgegebenen Parameter zu berechnen versuchen; Vereinfachungen sind hierbei nicht zu umgehen.

Als Modell setzen wir zwei isotrope Valenzbänder an, deren obere Bandkanten energetisch zusammenfallen. Die gefundene schwache Anisotropie der Widerstandsänderung (vgl. ⁶) wird somit vernachlässigt; nachdem die Messungen an einer polykristallinen Probe durchgeführt wurden, ist dies auch gerechtfertigt. Der Ansatz mit zwei Löchersorten wird durch die Magnetfeldabhängigkeit von R und $\Delta Q/(Q_0 B^2)$ (vgl. ⁶) nahegelegt. Weiterhin nehmen wir an, daß die beiden Löchersorten dem gleichen Streumechanismus unterliegen. Unter diesen Voraussetzungen schreiben sich (vgl. ¹⁶) die elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma_0 = e(p_1 \mu_{p1} + p_2 \mu_{p2}), \quad (1)$$

die absolute differentielle Thermospannung:

$$\varphi_0 = (k_0/e) (A_{15} - \eta_p), \quad (2)$$

der isotherme Schwachfeld-HALL-Koeffizient:

$$R_1^0 = (e A_{22}/\sigma_0^2) (p_1 \mu_{p1}^2 + p_2 \mu_{p2}^2), \quad (3)$$

¹⁵ W. ZAWADZKI u. J. KOŁODZIEJCZAK, phys. stat. sol. **6**, 419 [1964].

¹⁶ H. WAGINI, Z. Naturforschg. **20 a**, 921 [1965].

der isotherme ETTINGSHAUSEN-NERNST-Koeffizient für $B \rightarrow 0$:

$$Q_1^0 = (k_0 (A_{15} A_{22} - A_{24}) / \sigma_0) (p_1 \mu_{p1}^2 + p_2 \mu_{p2}^2) \quad (4)$$

und die relative isotherme Widerstandsänderung $/B^2$ für $B \rightarrow 0$:

$$\frac{\Delta Q_1^0}{Q_0 B^2} = \frac{e A_{31}}{\sigma_0} (p_1 \mu_{p1}^3 + p_2 \mu_{p2}^3) - (R_1^0 \sigma_0)^2. \quad (5)$$

Hierbei ist $-e$ die Elektronenladung, k_0 die BOLTZMANN-Konstante, p_1 (p_2) die Konzentration der langsamen (schnellen) Löcher, μ_{p1} (μ_{p2}) die Beweglichkeiten der langsamen (schnellen) Löcher und A_{ik} die in ¹⁷ für verschiedene Streumechanismen numerisch gegebenen Streukoeffizienten der dort definierten M_{ik}^0 .

$$A_{ik} = M_{ik}^0 / [e n \mu^i (k_0 T/e)^{(i+k-4)/2}].$$

Aus (3) und (4) lassen sich die unbekannten Konzentrationen und Beweglichkeiten eliminieren und man findet:

$$Q_1^0 / (R_1^0 \sigma_0 k_0 / e) = A_{15} - A_{24} / A_{22}. \quad (6)$$

Durch diesen Ausdruck ist der Streumechanismus festgelegt. In unserem Fall geben wir parabolische Valenzbänder näherungsweise vor und erhalten mit der hier zutreffenden BOLTZMANN-Statistik (s. unten) den in Abb. 8 (oben) dargestellten Verlauf des Streuexponenten r (freie Weglänge $l \sim \epsilon^r$) als Funktion der reziproken absoluten Temperatur. Hiernach werden die Löcher vornehmlich an akustischen Phononen gestreut. Die Abweichung von $r=0$ ist wahrscheinlich durch den mit der Temperatur abnehmenden Anteil der Streuung an Ionen verursacht. Mit dem Streuexponenten r sind gleichzeitig alle A_{ik} bekannt. Somit ist durch (2) direkt das reduzierte FERMI-Niveau $[\eta_p = \zeta_p / (k_0 T)]$ gegeben. Das Ergebnis ist in Abb. 8 (unten) als Funktion der reziproken absoluten Temperatur wiedergegeben. Das reduzierte FERMI-Niveau bleibt fast konstant $-4,8$. Die oben verwendete BOLTZMANN-Statistik ist mit $\eta_p < -4$ voll gerechtfertigt.

Wir wenden uns nun der Bestimmung der Löcherkonzentrationen und Beweglichkeiten zu. Dazu definieren wir nach (1):

$$a \equiv \sigma_0 / e = p_1 \mu_{p1} + p_2 \mu_{p2}, \quad (7)$$

nach (3):

$$b \equiv R_1^0 \sigma_0^2 / (e A_{22}) = p_1 \mu_{p1}^2 + p_2 \mu_{p2}^2 \quad (8)$$

¹⁷ H. WAGINI, Z. Naturforsch. **19** a, 1527 [1964].

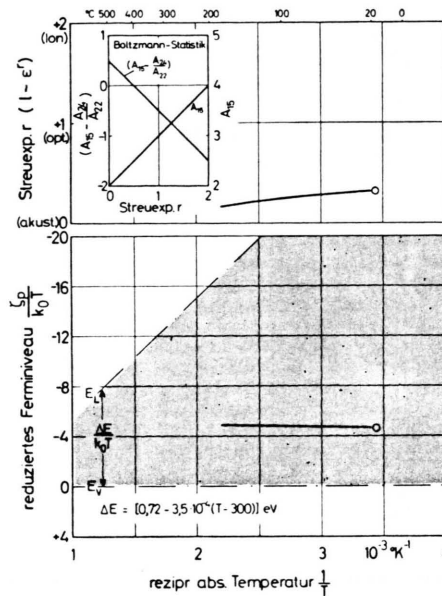


Abb. 8. Streuexponent r und reduziertes FERMI-Niveau $\zeta_p / (k_0 T)$ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur T^{-1} . Außerdem (links oben) Streukoeffizienten $(A_{15} - A_{24} / A_{22})$ und A_{15} als Funktion des Streuexponenten.

und nach (5):

$$c \equiv \left[\frac{\Delta Q_1^0}{\Delta Q B^2} + (R_1^0 \sigma_0)^2 \right] \frac{\sigma_0}{e A_{31}} = p_1 \mu_{p1}^3 + p_2 \mu_{p2}^3. \quad (9)$$

Mehr als diese drei linear unabhängigen Gleichungen stehen nicht zur Verfügung. Somit können aus diesem Gleichungssystem nur drei Unbekannte ermittelt werden. Setzt man näherungsweise voraus, daß $\mu_{p1} \ll \mu_{p2}$ und $p_1 \mu_{p1}^2 < p_2 \mu_{p2}^2$ ist, so fallen in (8) und (9) die ersten Terme auf der rechten Seite weg, da erst recht $p_1 \mu_{p1}^3 \ll p_2 \mu_{p2}^3$ ist. Durch einfache Umformung folgt dann:

$$p_2 = b^3 / c^2, \quad \mu_{p2} = c / b, \quad (10 a, b)$$

$$p_1 \mu_{p1} = a - b^2 / c. \quad (10 c)$$

Die Auftrennung des Produktes $p_1 \mu_{p1}$ in die beiden Faktoren ist erst möglich, wenn z. B. die effektive Masse der schweren Löcher bekannt ist.

Die nach Formel (10 a) berechnete Konzentration der schnellen Löcher ist in Abb. 9 als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Der temperaturunabhängige Wert von $2,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ beträgt ca. 25% von $1 / |e R_1^0|$. Berechnet man zusammen mit dem bekannten FERMI-Niveau (Abb. 8) die dazugehörige effektive Masse, so ergibt sich für die schnellen Löcher $m_{p2} \approx 0,25 m_0$ bei 300 °K und $m_{p2} \approx 0,19 m_0$ bei 450 °K. Diese Werte liegen

in der Gegend der $0,23 m_0$ von RAMDAS u. a.⁸. Der Abnahme von m_{p2} mit der Temperatur ist nicht unbedingt Bedeutung beizumessen, da Vereinfachungen gemacht wurden. Wichtig ist jedoch festzustellen, daß die effektive Masse der schweren Löcher demnach oberhalb $0,3 m_0$ zu suchen ist.

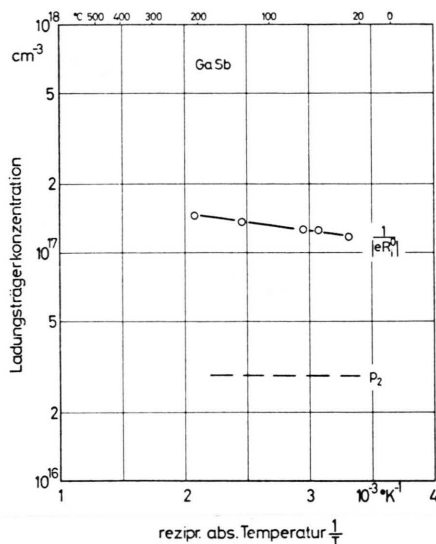


Abb. 9. Berechnete Konzentration der schnellen Löcher p_2 und $1/|e R_1^0|$ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur T^{-1} .

Dafür spricht auch die von LEIFER u. a.² ermittelte Zustandsdichtemasse $m_p = 0,39 m_0$. Eine Diskrepanz ergibt sich allerdings mit der von BRAUNSTEIN u. a.¹⁸ errechneten effektiven Masse der leichten Löcher $m_{p2} = 0,065 m_0$.

¹⁸ R. BRAUNSTEIN u. E. O. KANE, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1423 [1962].

Die Beweglichkeit der leichten Löcher liegt nach (10 b), wie Abb. 3 als Funktion der absoluten Temperatur zeigt, um den Faktor 2 über der HALL-Beweglichkeit $R_1^0 \sigma_0$. Da über die Beweglichkeit der langsamen Löcher in diesem Rahmen keine Aussage zu machen ist, kann die Richtigkeit der Voraussetzung $\mu_{p1} \ll \mu_{p2}$ nicht bestätigt werden. Spätere diesbezügliche Korrekturen sind denkbar.

In Abb. 2 ist die Leitfähigkeit der schweren Löcher nach (10 c) als Funktion der reziproken absoluten Temperatur mit eingezeichnet. Ihr Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit ist ebenso groß wie der der leichten Löcher. Die nichtverschwindende Leitfähigkeit der langsamen Löcher zeigt nachträglich, daß der Ansatz mit zwei Löchersorten notwendig ist, um die Gesamtheit der Meßgrößen zumindest im vereinfachten Bild isotroper parabolischer Bänder vollständig zu beschreiben; mit einem einzigen isotropen parabolischen Valenzband ist dies nicht möglich.

Aus den Transportkoeffizienten wurden unter vereinfachten Annahmen folgende hier zusammengefaßte Ergebnisse gewonnen:

1. Die Löcher werden vorwiegend an akustischen Phononen gestreut.
2. Die Masse der leichten Löcher ist $0,19 < m_{p2} / m_0 < 0,25$.
3. Die Beweglichkeit der schnellen (leichten) Löcher liegt bis zu einem Faktor 2 über der HALL-Beweglichkeit.
4. Der Beitrag der schnellen Löcher zur elektrischen Leitfähigkeit ist etwa ebenso groß wie derjenige der langsamen Löcher.

Herrn Dr. H. WEISS danke ich für wertvolle Diskussionen. Das Probenmaterial wurde freundlicherweise von Herrn Dr. M. WILHELM zur Verfügung gestellt.