

Die magnetische Suszeptibilität der Ladungsträger in Tellureinkristallen

W. SCHLALBITZ und D. GEIST*

II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln und Institut für Angewandte Physik
der Technischen Universität Clausthal

Herrn Professor Dr. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1335—1343 [1969]; eingegangen am 6. Juni 1969)

The anisotropic diamagnetic susceptibility of free holes in pure and antimony-doped tellurium single crystals has been determined in the temperature range from 5 to 300 °K. The susceptibility χ_L depends on the hole concentration p as $\chi_L \sim p^{1/3}$, for concentrations above 10^{17} cm^{-3} , according to the behaviour of a degenerate electron gas in a parabolic band.

The magnitude of the susceptibility is in principle determined by the band parameters connected with the relevant spin-split hole states. As an approximation, the Pauli-Landau-Peierls formula has been used with the values of the effective mass tensor as known from magneto-absorption, cyclotron resonance and Shubnikow-De Haas results ($m_{\perp} = 0,11 \text{ m}$, $m_{\parallel} = 0,26 \text{ m}$). Effective g -values $g_{\perp} = 3,5 \pm 0,7$ and $g_{\parallel} = 9,6 \pm 0,5$ were found. The large deviation from two indicates that the hole states are heavily influenced by spin-orbit interaction.

Die magnetische Suszeptibilität der elektronischen Halbleiter enthält einen Anteil der Defektelektronen (Löcher), der experimentell getrennt ermittelt werden kann, sowohl in Abhängigkeit von der Temperatur als auch der Löcherkonzentration; Streuprozesse sind praktisch bedeutungslos^{1—4}.

Die Konzentrationsabhängigkeit gibt Aufschluß darüber, ob die Bandparameter, speziell die Komponenten der effektiven Masse, konzentrationsunabhängig sind oder nicht^{5,6}. Der Absolutwert der Suszeptibilität schließlich hängt von dem Verlauf der Energiebänder im Magnetfeld ab. Bei quasifreien Löchern bestimmen die Komponenten der effektiven Masse zusammen mit dem g -Faktor $g = 2$ die Löchersuszeptibilität. Eine starke Spin-Bahn-Kopplung macht sich in abweichenden g -Werten bemerkbar und zeigt an, daß die Vorstellung quasifreier Löcher unzureichend ist.

Eine diesbezügliche Analyse an Tellur setzt vollständige Messungen der anisotropen magnetischen Suszeptibilität von reinen und über einen genügend großen Konzentrationsbereich dotierten Einkristallen voraus, wie sie in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt werden. Ältere Messungen betrafen entweder nur Polykristalle⁷ oder sehr wenig dotierte ($< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) Einkristalle^{8,9}.

* Sonderdruckanforderungen erbeten an das Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Leibnizstraße.

¹ G. BUSCH u. E. MOOSER, Helv. Phys. Acta **26**, 611 [1953].

² D. GEIST, Z. Phys. **157**, 335 [1959]; **157**, 490 [1960].

³ R. BOWERS, Phys. Rev. **108**, 683 [1957].

⁴ D. K. STEVENS u. J. H. CRAWFORD, Phys. Rev. **92**, 1065 [1953].

⁵ G. RÖMELT u. D. GEIST, Z. Angew. Phys. **17**, 438 [1964].

I. Meßmethode und Apparatur

Die tensorielle Suszeptibilität χ (Volumsuszeptibilität) verknüpft die magnetische Polarisierung M mit dem wirkenden Magnetfeld H gemäß

$$M_i = \chi_{ij} H_j; \quad i, j = x, y, z$$

(cgs-System; M in Gauß, H in Oersted). Die Suszeptibilität wurde mit einer magnetischen Waage nach der Faraday-Methode bestimmt. Dabei wird die Kraft gemessen, die auf eine kleine Probe ($4 \times 4 \times 8 \text{ mm}$) im inhomogenen Magnetfeld wirkt. Diesem Verfahren wurde im Vergleich zur Gouy-Methode der Vorzug gegeben, da man bei hochdotierten Halbleitern wegen der auftretenden Entmischung des Dotierelementes kaum homogene Kristalle in größeren Abmessungen herstellen kann. Die wirkende Kraft K beträgt im inhomogenen Magnetfeld

$$K = V((\chi H) \nabla) H$$

(V Volumen der Probe, ∇ Nabla-Operator). Beschränkt man sich auf eine zweidimensionale Anordnung, in der das Feld H am Probenort die Komponenten $(H_x, 0, 0)$ besitzt, dann tritt nur ein Feldgradient in y -Richtung auf und man erhält die Kraft

$$K_y = V \chi_x H_x \cdot dH_x/dy.$$

Gemessen wird also diejenige Komponente des χ -Tensors, die längs des äußeren Magnetfelds liegt. Abb. 1 gibt den prinzipiellen Aufbau der Waage wieder. Er lehnt sich an

⁶ G. RÖMELT, D. GEIST u. W. SCHLALBITZ, Z. Naturforsch. **14a**, 92 [1959].

⁷ G. FISCHER u. F. T. HEDGCOCK, J. Phys. Chem. Solids **17**, 246 [1961].

⁸ H. ULLRICH, Wiss. Z. Univ. Halle Math. Naturw. X/**5**, 881 [1961].

⁹ H. RADELT, Naturwiss. **50**, 14 [1963], (Messungen nur für die Orientierung $H \perp c$).



bekannte Modelle an^{5,10,11}. Das Waagesystem besteht aus einem senkrecht hängenden Quarzstab (2 mm Ø), der im oberen Drittel von einem waagerechten Spannband gehalten wird. Das untere Ende des Stabs läuft in einen dünnen Haken aus und ragt in das inhomogene Feld eines Elektromagneten. In den Haken werden die Proben eingehängt. Oben am Stab ist eine flache Spule angeklebt, die sich im Feld zweier kleiner U-förmiger Dauermagnete befindet. Fließt ein Strom durch diese Spule, so wird sie je nach Polarität in das Feld hineingezogen oder herausgestoßen. Auf diese Weise kann die auf die Probe wirkende Kraft \mathbf{K} kompensiert werden, wobei der Kompensationsstrom proportional der Kraft \mathbf{K} ist. Da eine Messung des für die χ -Bestimmung eigentlich nötigen Feldgradienten dH_x/dy zu ungenau wäre, wurde der „magnetische Auftrieb“ in Sauerstoffatmosphäre zu Hilfe genommen. Mit Hilfe des Lichtzeigers konnte sehr genau kontrolliert werden, daß sich die Probe bei beiden Messungen an demselben Ort im Feld befand. Ist die Kraft im Vakuum K_v und in reinem Sauerstoff K_s , so folgt

$$\chi = \chi_s \cdot K_v / (K_s - K_v).$$

Die Suszeptibilität von Sauerstoff χ_s ist mit hinreichender Genauigkeit ($\pm 0,3\%$) bekannt¹². Gleichung (1) gibt an, wie χ aus den Meßgrößen zu errechnen ist:

$$\chi = -1,652 \cdot 10^{-7} \left(\frac{273}{T} \right)^2 \frac{p}{760} \frac{i_s - i'_v}{(i_s - i_v) - (i'_s - i'_v)} \quad (1)$$

(i_s, i_v Kompensationsstrom für Kraftwirkung auf die Probe und den Quarzhaken bei Sauerstoff bzw. Vakuum; i'_s, i'_v Kompensationsstrom für Kraftwirkung auf den Quarzhaken; p Sauerstoffdruck in Torr; T Temperatur des Sauerstoffs in °K; $\chi_s = +1,652 \cdot 10^{-7}$ Volumsuszeptibilität von Sauerstoff bei Normalbedingungen).

In Gl. (1) ist die Temperaturabhängigkeit der Dichte von Sauerstoff und die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität nach dem Curieschen Gesetz berücksichtigt.

Da in Gl. (1) die Differenz $(i_s - i_v)$ eingeht, ist die Vergleichsmessung mit Sauerstoff nur für Proben mit einer

Suszeptibilität $|\chi| < 2 \cdot 10^{-6}$ cgs sinnvoll. Tellur erfüllt die Bedingung, siehe Tab. 1. Die Absolutgenauigkeit betrug $\pm 1,0\%$ und die Relativgenauigkeit bei der Bestimmung des Temperaturgangs $\pm 0,2\%$.

Abb. 1 zeigt in der unteren Hälfte den Magneten und den Kryostaten. Um die Proben auch bei eingekühltem

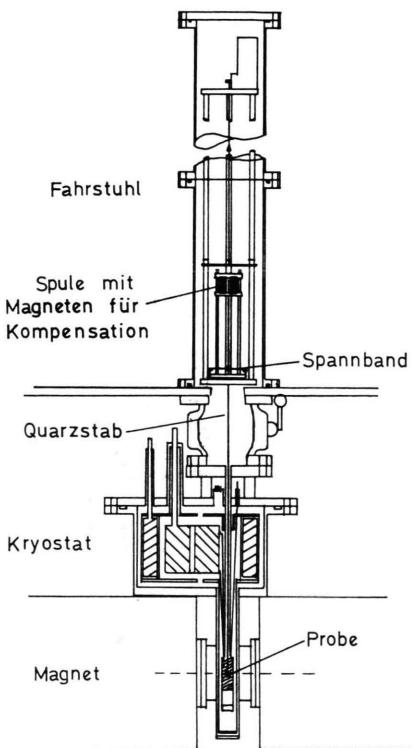


Abb. 1. Prinzipieller Aufbau der Faraday-Waage mit Kryostaten.

Kristall Nr.:	Dotie- rung	$T = 300^\circ\text{K}$			$T = 100^\circ\text{K}$			$T = 10^\circ\text{K}$		
		χ^\perp cgs	χ^\parallel cgs	p cm^{-3}	χ^\perp cgs	χ^\parallel cgs	p cm^{-3}	χ^\perp cgs	χ^\parallel cgs	p cm^{-3}
PTe 49 II	rein	$\cdot 10^{-6}$ - 1,809	$\cdot 10^{-6}$ -	*	$\cdot 10^{-6}$ - 1,861	$\cdot 10^{-6}$ -	*	$\cdot 10^{-6}$ - 1,842	$\cdot 10^{-6}$ -	*
PTe 38 I	rein	- 1,815	- 1,870	*	- 1,865	- 1,903	$3,5 \cdot 10^{14}$	- 1,838	- 1,857	*
PTe 39/2 I	rein	- 1,784	-	*	- 1,834	-	$4,0 \cdot 10^{14}$	- 1,798	-	*
PTe 39/2 III	rein	- 1,799	- 1,865	*	- 1,851	- 1,899	$6,1 \cdot 10^{14}$	- 1,829	- 1,864	$1,3 \cdot 10^{14}$
PTe 27 IV	rein	- 1,809	-	*	- 1,860	-	$1,5 \cdot 10^{16}$	- 1,839	-	*
PTe 45 II	Sb	- 1,823	- 1,846	*	- 1,870	- 1,873	$3,9 \cdot 10^{16}$	- 1,854	- 1,829	$2,8 \cdot 10^{16}$
PTe 26 I	Sb	- 1,830	- 1,850	*	- 1,874	- 1,883	$5,1 \cdot 10^{16}$	- 1,859	- 1,846	*
PTe 24 X	Sb	- 1,828	- 1,845	$5,7 \cdot 10^{17}$	- 1,895	- 1,888	$5,7 \cdot 10^{17}$	- 1,888	- 1,858	*
PTe 33 I	Sb	- 1,838	- 1,854	$4,0 \cdot 10^{18}$	- 1,920	- 1,902	$4,0 \cdot 10^{18}$	- 1,923	- 1,873	*
PTe 32 X	Sb	- 1,845	- 1,861	$6,7 \cdot 10^{18}$	- 1,934	- 1,907	$6,7 \cdot 10^{18}$	- 1,927	- 1,878	$5,3 \cdot 10^{18}$

* Diese Proben sind bei 300°K n -leitend.

Tab. 1. Magnetische Volumensuszeptibilitäten $\chi^\perp(\mathbf{H} \perp c)$ und $\chi^\parallel(\mathbf{H} \parallel c)$ und Löcherkonzentrationen p der Tellureinkristalle.

¹⁰ D. GEIST, Z. Phys. 158, 359 [1960].

¹¹ J. HEHNEN, Diplomarbeit, II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln [1957].

¹² P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publishers Inc., New York 1943, p. 29.

Kryostaten wechseln zu können, wurde das Waagesystem in einen Fahrstuhl eingebaut, der unter Vakuum betrieben werden konnte. Ein stromstabilisiert gespeister Elektromagnet mit 10 cm Polkerndurchmesser erzeugte das inhomogene Magnetfeld. Dessen Gradient war entsprechend der speziell gewählten Polschuhform so beschaffen, daß im Auslenkungsbereich des Quarzbalkens die zu

$$H_x \cdot dH_x/dy = 4 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2/\text{cm}$$

proportionale Kraft auf die Probe ortsunabhängig war und etwa ein dyn betrug. Damit ergab sich eine Empfindlichkeit der Waage von $0,9 \cdot 10^{-3}$ dyn pro 1 mm Lichtzeigerausschlag. Um den gesamten Temperaturbereich von 5 °K bis 300 °K erfassen zu können, wurde das Prinzip des Verdampfer-Kryostaten verwendet, der in dieser Form von HELLWEGE et al.¹³ angegeben wurde. Dabei hebt man flüssiges Helium in ein Vorratsgefäß (Volumen ca. 1 Ltr.) innerhalb des Kryostaten, von dem 2 Kühlschlängensysteme zum Probenort gehen und am Deckel des Kryostaten wieder hinausgeführt werden. Außen ist eine Vakuumpumpe, deren Saugleistung mit Nadelventilen und einem Beipäß reguliert werden kann, an den Kühlschlängen angeschlossen. Eine Kühlslange beginnt oben im Vorratsgefäß, und durch sie wird kaltes Heliumgas zum Probenort gesaugt. Die andere ist im Boden des Vorratsgefäßes eingelötet. Durch diese wird nach ausreichender Vorkühlung schließlich flüssiges Helium zum Probenort fließen. Eine Widerstandsheizung ermöglichte eine Temperaturregelung bei Temperaturen über 30 °K. Die Temperatur kann nicht direkt an der Probe gemessen werden, da sonst die Waage ihre Empfindlichkeit verlieren würde. Sie wird deshalb am Probenrohr in Höhe der Probe mit einem Gold- (+ 0,03 Atom-% Eisen)-Chromel Thermolement, mit einem Germanium-Widerstandsthermometer und einem Gasthermometer gemessen. Der Kryostat verbraucht bei 5 °K etwa 1 Ltr. flüssiges Helium pro Stunde. Zur Kälteübertragung auf die Probe werden für eine genau bemessene Zeit einige Torr Heliumgas in den Probenraum eingelassen.

II. Präparation

Die untersuchten Kristalle sind nach dem Czochralski-Verfahren¹⁴ in Richtung der *c*-Achse in Wasserstoffatmosphäre aus der Schmelze gezogen worden. Als Ausgangsmaterial diente hochreines Tellur, das nur noch etwa 10^{14} cm^{-3} Störstellen enthielt. Die Größe der Kristalle erlaubte, beide Proben für die Feldorientierung $H \perp c$ und $H \parallel c$ aus demselben Teil des Kristalls herauszuschneiden. Auf diese Weise war gewährleistet, daß sie dieselben elektrischen Eigenschaften besaßen. Von den bisher versuchten Dotierelementen eignete sich Antimon, das Telluratome im Gitter substituiert, am besten. Es wurde jeweils der Schmelze zugesetzt. Alle bisher untersuchten Dotierelemente, auch Antimon, erzeugen Löcher in Tellur.

¹³ K. H. HELLWEGE, U. JOHNSON u. B. SCHNEIDER, Z. Angew. Phys. **14**, 481 [1962].

¹⁴ D. GEIST u. P. GROSSE, Z. Angew. Phys. **14**, 105 [1962].

Bekanntlich hängen die elektrischen Eigenschaften von Tellur stark von der Vorgeschichte der Kristalle ab. Tellur ist sehr plastisch, und schon eine sehr geringe mechanische Beanspruchung im Kristall erzeugt Störungen, die wesentlich zu einer Verringerung der Beweglichkeit der Löcher beitragen. Diese Störungen heilen bei Zimmertemperatur nicht von selbst aus. Sie können aber durch Tempern bei ca. 350 °C über 100 Stunden in spektralreinem Argon größtenteils beseitigt werden. Störungen dieser Art werden ungewollt z.B. beim mechanischen Zersägen der Kristalle erzeugt. Daher müssen die Proben mit einer Säure „säge“ aus den Kristallen herausgeschnitten werden. Diese Methode ist verglichen mit einem mechanischen Sägen so schonend, daß vielfach ein weiteres Ausheilen durch Tempern nicht mehr festgestellt werden konnte. Messungen an stark mißhandelten Proben zeigten, daß auch die magnetische Suszeptibilität in paramagnetischer Richtung beeinflußt wird. Es ist zu vermuten, daß durch den äußeren Druck die spiralförmigen Ketten im Tellur aufbrechen, wobei die freien Bindungen an den Kettenenden einen paramagnetischen Beitrag liefern.

Die Proben hatten eine Größe von $4 \times 4 \times 8$ mm und damit ein Gewicht von etwa 800 mg (Dichte von Tellur $\rho = 6,235 \text{ g/cm}^3$). Sie wurden zuerst 4–5 Minuten in einer Säure folgender Zusammensetzung geätzt¹⁵: 50 g CrO₃ + 67 g konz. HCl + 133 g aqua dest. Anschließend wurden sie in konzentrierte Salzsäure getaucht, um eventuell vorhandene äußere ferromagnetische Verunreinigungen zu beseitigen, die eine Messung der Suszeptibilität extrem verfälschen würden. Verunreinigte Proben fallen durch eine (scheinbare) paramagnetische feldabhängige Suszeptibilität auf und können dann erneut gesäubert werden.

III. Tellur

a) Kristallstruktur

Abbildung 2 zeigt die Kristallstruktur von Tellur. Tellur besteht aus spiralförmigen trigonalen Ketten, die sich zu einem rhomboedrischen Kristall der Raumgruppe D₃⁴ (Rechtsspiralen) oder D₃⁶ (Links-spiralen) zusammensetzen. Die Gitterkonstanten

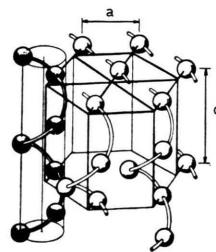


Abb. 2. Kristallstruktur von Tellur.

¹⁵ J. S. BLAKEMORE et al., Phys. Rev. **117**, 687 [1960] (Honeywell-Rezept).

¹⁶ M. STRAUMANIS, Z. Krist. A **102**, 432 [1940].

haben bei hexagonaler Indizierung die Werte¹⁶

$$a = 4,44659 \text{ \AA}, \quad c = 5,91475 \text{ \AA}.$$

Der Winkel α zwischen den Bindungen eines Atoms zu seinen beiden nächsten Nachbarn innerhalb der Kette beträgt

$$\alpha = 102,6^\circ.$$

b) Elektronische Bandstruktur

Die Brillouin-Zone ist eine sechseckige Säule, siehe Abb. 3. Die Symmetrieeigenschaften des Kristalls erlauben verschiedene Möglichkeiten, die Flächen konstanter Energie in der Brillouin-Zone

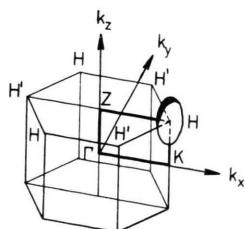


Abb. 3. Brillouin-Zone von Tellur.

anzuordnen. Bandstrukturberechnungen^{17,18} und deren Vergleich mit den Experimenten führen dazu, die Flächen konstanter Energie in erster Näherung mit Rotationsellipsoiden zu beschreiben, deren lange Achse parallel zur k_z -Richtung bzw. c -Achse liegt. Das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes liegen in den Punkten H und H' der Brillouin-Zone. Es ragt in jedem dieser Punkte 1/6 Ellipsoid in die 1. Zone, so daß man pro Brillouinzone 2 Ellipsoide zählen muß.

Die ersten Bandstrukturberechnungen für Tellur (und Selen) gingen davon aus, daß der ausschlaggebende Einfluß auf die Bänder von den Bindungen innerhalb der Ketten ausgeht¹⁹. Dieses Modell erwies sich aber als zu einfach. REITZ²⁰ hat daher die Kopplung zwischen den Ketten stärker berücksichtigt. HULIN²¹ wendete das LCAO-Verfahren an. TREUSCH, SANDROCK, THOMAS und KRAMER^{17,18} konnten nach der Korringa-Kohn-Rostoker-Methode zum ersten Mal den Bandverlauf auf dem geschlossenen Weg Γ -Z-H-K in der Brillouin-Zone angeben. In Abb. 4 sind die für uns interessanten Zweige eingetragen: H₁-Leitungsband und H₃ + H₂-

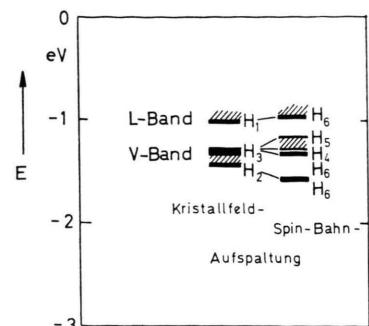


Abb. 4. Bandstruktur von Tellur im Punkt H der Brillouin-Zone.

Valenzband. Bei Berücksichtigung des Spins und der Spin-Bahn-Kopplung spalten diese Terme weiter auf:

$$\begin{aligned} H_1 &\rightarrow H_6, \\ H_3 &\rightarrow H_4 + H_5 + H_6, \\ H_2 &\rightarrow H_6. \end{aligned}$$

Die irreduziblen Darstellungen mit dem Index 1, 2, 4 und 5 sind eindimensional, die mit dem Index 3 und 6 zweidimensional. Der Abstand der Terme H₄ und H₅ wird als sogenannte p-Bande bei 11 μm im optischen Absorptionsspektrum gefunden. Die Terme H₄ und H₅ werden mit gemischten Eigenfunktionen dargestellt, in die verschiedene Spinanteile eingehen; sie sind auch ohne äußeres Magnetfeld nicht mehr spin-entartet. Es ist anzunehmen, daß dieses Verhalten die effektiven g -Werte stark beeinflußt.

c) Elektrische Eigenschaften

Es ist zu erwarten, daß die rhomboedrische Symmetrie von Tellur zu einem anisotropen Hall-Effekt und einer anisotropen Leitfähigkeit führt. Nimmt man eine von der Energie abhängige isotrope Stoßzeit $\tau(E)$ an, so erhält man bei der zugrunde gelegten Anordnung der Energieflächen in der Brillouin-Zone für die Komponenten des Leitfähigkeits-tensors bei nur einer Trägersorte

$$\sigma_{\perp} = e^2 \cdot p \langle \tau_p \rangle / m_{\perp}, \quad \sigma_{\parallel} = e^2 \cdot p \langle \tau_p \rangle / m_{\parallel}$$

(m_{\perp} , m_{\parallel} Komponenten des effektiven Massen-Tensors) und entsprechend für die Hall-Komponenten

$$R_{\perp} = R_{\parallel} = (1/e p) \cdot \langle \tau_p^2 \rangle / \langle \tau_p \rangle^2.$$

¹⁷ J. TREUSCH u. R. SANDROCK, Phys. Status Solidi **16**, 487 [1966].

¹⁸ B. KRAMER u. P. THOMAS, Phys. Status Solidi **26**, 151 [1968].

¹⁹ E. BEHRENS, Z. Phys. **163**, 140 [1961].

²⁰ J. R. REITZ, Phys. Rev. **105**, 1233 [1957].

²¹ M. HULIN, J. Phys. Chem. Solids **27**, 441 [1966].

Der Hall-Effekt ist also isotrop. Da aber die Messungen der Leitfähigkeit und davon unabhängige Bestimmungen der effektiven Massen zu einem anisotropen Stoßzeitverhältnis

$$\sigma_{\parallel} m_{\parallel} / \sigma_{\perp} m_{\perp} = \langle \tau_p \rangle_{\parallel} / \langle \tau_p \rangle_{\perp} \sim 3 \dots 4$$

führen, muß die Stoßzeit der Löcher in Tellur richtungsabhängig sein. ROTHKIRCH²² hat die Koeffizienten der Transportgrößen für eine anisotrope Stoßzeit $\tau(\mathbf{k})$ berechnet. Dadurch konnte er die anisotrope Leitfähigkeit richtig erklären und nachweisen, daß die Hall-Koeffizienten von der anisotropen Stoßzeit nur wenig beeinflußt werden. Die für die Auswertung der Ladungsträgersuszeptibilität benötigten Löcherkonzentrationen werden bei Entartung mit

$$p = 1/e R$$

berechnet (Tab. 1).

IV. Magnetische Suszeptibilität

a) Gesamtsuszeptibilität

Die gemessene Suszeptibilität χ setzt sich näherungsweise additiv aus drei Teilen zusammen:

$$\chi = \chi_G + \chi_S + \chi_L,$$

χ_G Gittersuszeptibilität,

χ_S Störstellensuszeptibilität,

χ_L Ladungsträgersuszeptibilität.

b) Gittersuszeptibilität

Reines Tellur, ohne Fremdstoffe und mit den wenigen hier vernachlässigbaren Eigenleitungsträgern, weist eine magnetische Suszeptibilität auf, die gänzlich als Gittersuszeptibilität anzusehen ist. Diese entstammt den magnetischen Momenten der Elektronen, die sich im Valenzband und in inneren Schalen befinden. Letztere sind voll gefüllt; sie haben also kein Spin-Moment ($S=0$), sondern nur einen temperaturunabhängigen Diamagnetismus. Der Beitrag der Valenzelektronen ist zwar klein, kann jedoch temperaturabhängig sein, siehe Abschnitt Vd.

c) Störstellensuszeptibilität

Das hier interessierende Störatom (Antimon) substituiert normale Gitteratome (Tellur). Für den magnetischen Effekt kommt es also wesentlich auf

die Differenz der Elektronenzustände beider Atomsorten an. Antimon wirkt als Akzeptor, nimmt also ein Elektron auf und besitzt dann insbesondere auch in der außenliegenden 5p-Schale dieselbe Konfiguration wie Tellur. Deshalb ist es berechtigt, hier einen Suszeptibilitätsbeitrag des Dotierelementes zu vernachlässigen.

d) Trägersuszeptibilität

Eine strenge Bestimmung der Trägersuszeptibilität setzt mindestens die Kenntnis der elektronischen Bandstruktur im Magnetfeld voraus. Für Tellur ist diese Voraussetzung bislang nicht erfüllt.

Für eine Abschätzung wurde die Pauli-Landau-Peierls-Formel^{23, 24} herangezogen, die durch eine isotrope effektive Masse¹ und einen isotropen effektiven g -Faktor²⁵ verallgemeinert ist, der die Spin-Bahn-Kopplung wenigstens qualitativ berücksichtigt. Für ein nicht entartetes Löchergas gilt

$$\chi_L = \frac{p}{T} \frac{\mu_B^2}{k} \left\{ \frac{g^{*2}}{g^2} - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right\}, \quad (2)$$

und für ein entartetes

$$\chi_L = p^{1/3} \frac{\mu_B^2 m^* \alpha^{2/3}}{\hbar^2} \left(\frac{3}{\pi^4} \right)^{1/3} \left\{ \frac{g^{*2}}{g^2} - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right\} \quad (3)$$

(m^* effektive Masse, g^* effektiver g -Faktor, p Anzahl der Ladungsträger pro cm^3 , α Anzahl der Energieflächen pro Brillouin-Zone, μ_B Bohrsches Magneton, k Boltzmann-Konstante, T Temperatur in $^\circ\text{K}$, $\hbar = 2\pi\hbar$ Plancksches Wirkungsquantum). Wegen der rhomboedrischen Symmetrie des Tellurs wird der symmetrische Tensor 2. Stufe, mit dem man die magnetische Suszeptibilität beschreiben muß, nur zwei verschiedene Komponenten haben: χ_{\perp} , wenn das äußere Feld senkrecht zur c -Achse anliegt, und χ_{\parallel} für $H \parallel c$. Da die Energieflächen Rotationsellipsoide sind (siehe Abb. 3), müssen die effektive Masse und der effektive g -Faktor auch durch symmetrische Tensoren 2. Stufe dargestellt werden, deren Hauptachsen im \mathbf{k} -Raum mit den Hauptachsenrichtungen des χ -Tensors übereinstimmen. Messungen mit den Feldorientierungen $\mathbf{H} \perp c$ und $\mathbf{H} \parallel c$ reichen aus, um beide Komponenten des χ -Tensors zu bestimmen. Für quasifreie Ladungsträger wird im Fall $\mathbf{H} \perp c$ der Spinparamagnetismus allein durch die Komponente g_{\perp} bestimmt und im Fall $\mathbf{H} \parallel c$ durch g_{\parallel} . Die Größe des

²² L. ROTHKIRCH, Phys. Status Solidi **26**, 709 [1968].

²³ W. PAULI, Z. Phys. **41**, 81 [1927].

²⁴ L. LANDAU, Z. Phys. **64**, 629 [1930].

²⁵ R. BOWERS u. Y. YAFET, Phys. Rev. **115**, 1165 [1959].

Bahndiamagnetismus hängt von den effektiven Massen ab, denn diese bestimmen die senkrecht zur Feldrichtung liegenden Kreisbahnen, auf denen die Ladungsträger im Magnetfeld umlaufen. Im Fall $\mathbf{H} \parallel c$ wird nur die Komponente m_{\perp} eingehen, aber

$$\begin{aligned} & \text{Nicht-Entartung} \\ \mathbf{H} \perp c: \chi_L^\perp &= \frac{p}{T} \frac{\mu_B^2}{k} \left\{ \frac{g_{\perp}^2}{g^2} - \frac{1}{3} \frac{m^2}{m_{\perp} m_{\parallel}} \right\}, \quad (4) \\ \mathbf{H} \parallel c: \chi_L^{\parallel} &= \frac{p}{T} \frac{\mu_B^2}{k} \left\{ \frac{g_{\parallel}^2}{g^2} - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m_{\perp}} \right)^2 \right\}; \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Entartung} \\ \mathbf{H} \perp c: \chi_L^\perp &= p^{1/3} \frac{\mu_B^2 (m_{\perp} m_{\parallel})^{1/3} \alpha^{2/3}}{\hbar^2} \left(\frac{3}{\pi^4} \right)^{1/3} \left\{ \frac{g_{\perp}^2}{g^2} - \frac{1}{3} \frac{m^2}{m_{\perp} m_{\parallel}} \right\}, \quad (6) \\ \mathbf{H} \parallel c: \chi_L^{\parallel} &= p^{1/3} \frac{\mu_B^2 (m_{\perp} m_{\parallel})^{1/3} \alpha^{2/3}}{\hbar^2} \left(\frac{3}{\pi^4} \right)^{1/3} \left\{ \frac{g_{\parallel}^2}{g^2} - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m_{\perp}} \right)^2 \right\}. \quad (7) \end{aligned}$$

V. Experimentelle Ergebnisse

a) Elektrische Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit von Tellur ist anisotrop ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 1,5$). Sie steigt bei den reinen Proben von der Eigenleitung ausgehend zu tieferen Temperaturen kräftig an, entsprechend einer mit $T^{-3/2}$ zurückgehenden Gitterstreuung. Bei etwa 50°K bildet sich ein Maximum aus. Der sich anschließende Abfall ist auf den stärker werdenden Anteil der Störstellenstreuung zurückzuführen. Die Höhe des Maximums hängt stark von der Vorgeschichte des Kristalls ab. Bei den stark dotierten Proben biegt die Kurve von der Eigenleitung in einen konstanten Verlauf ein. Wegen der starken Entartung liegt hier fast metallisches Verhalten von Tellur vor.

b) Hall-Effekt

Der Hall-Effekt ist innerhalb der Meßgenauigkeit isotrop, wie es theoretisch bei den angenommenen Stoßzeiten erwartet wird (siehe Abschnitt III.c). Er durchläuft bei reinem Tellur mit dem Einsetzen der Eigenleitung bei $T_u = 190^{\circ}\text{K}$ einen Vorzeichenwechsel von positiven zu negativen Werten. Unterhalb T_u liegt der Störleistungsbereich mit einer bis zu tiefen Temperaturen nahezu konstanten Löcherkonzentration. Eine Aktivierungsenergie der Löcher kann nicht nachgewiesen werden²⁶. Im Eigenleitungsbereich macht sich mit steigender Temperatur der Einfluß der Elektronen immer stärker bemerkbar, da diese etwa um das Verhältnis $\mu_n/\mu_p \approx 1,6$ beweglicher sind. Dieser Umkehrpunkt des Hall-Effektes verschiebt sich bei den dotierten Proben mit steigender Löcherkonzentration zu höheren Temperaturen, so daß die Proben mit mehr als 10^{17} Löchern pro cm^3 eine von 5°K bis Zimmertemperatur konstante Löcherleitfähigkeit zeigen. In Tab. 1 sind die Löcherkonzentrationen für 300°K, 100°K und 10°K angegeben.

im Fall $\mathbf{H} \perp c$ die gemischte Komponente $(m_{\perp} m_{\parallel})^{1/2}$. Die Gln. (4) und (5) geben die anisotrope Suszeptibilität für quasifreie Ladungsträger im Fall der Nichtentartung an und entsprechend die Gln. (6) und (7) im Fall Entartung.

c) Gesamtsuszeptibilität

Die Messungen der Suszeptibilität für die Feldorientierung $\mathbf{H} \perp c$ als Funktion der Temperatur zeigt Abb. 5. Alle untersuchten Tellurproben sind diamagnetisch. Die stark ausgezogene Kurve ist die Suszeptibilität der reinen Proben. Mit steigender Löcherkonzentration verschieben sich die Kurven in diamagnetischer Richtung. Die entsprechenden

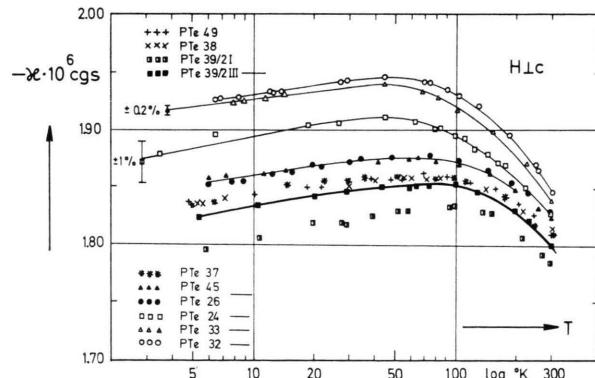


Abb. 5. Magnetische Suszeptibilität von reinen und dotierten Tellureinkristallen für $H \perp c$ (Meßwerte).
Abszisse: Ziffern Grad Kelvin, Teilung logarithmisch

Ergebnisse für die Orientierung $\mathbf{H} \parallel c$ zeigt Abb. 6. Die stark ausgezogene Kurve ist wieder die Suszeptibilität der reinen Proben. Hier gliedern sich die Kurven nicht so klar wie in Abb. 5. Zuerst verschieben sie sich mit steigender Löcherkonzentration in paramagnetischer Richtung und gehen später zu größeren diamagnetischen Werten. Die numerischen Suszeptibilitätswerte für die Temperaturen 300°K, 100°K und 10°K sind in Tab. 1 eingetragen.

²⁶ E. GERSTENHAUER, Diplomarbeit, Universität zu Köln [1964].

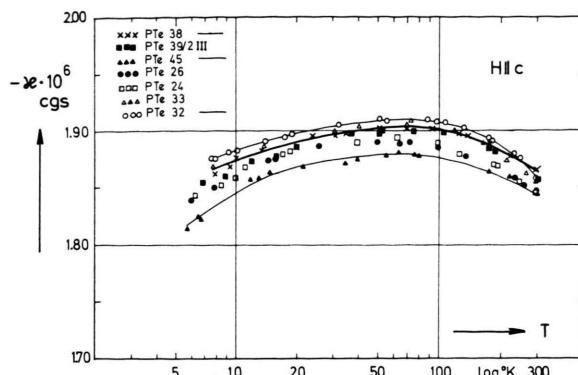


Abb. 6. Magnetische Suszeptibilität von reinen und dotierten Tellureinkristallen $H \parallel c$ (Meßwerte).
Abszisse: Ziffern Grad Kelvin, Teilung logarithmisch.

d) Gittersuszeptibilität

Die Suszeptibilität der reinen Proben, die wir als Gittersuszeptibilität betrachten, beträgt bei Zimmertemperatur

$$\begin{aligned}\chi_{\perp} &= -(1,80 \pm 0,02) \cdot 10^{-6} \text{ cgs}, \\ \chi_{\parallel} &= -(1,87 \pm 0,02) \cdot 10^{-6} \text{ cgs}.\end{aligned}$$

Sie nimmt mit sinkender Temperatur in diamagnetischer Richtung bis zu einem Maximum bei etwa 50°K zu und fällt dann zu tieferen Temperaturen wieder ab. RISI und YUAN²⁷ haben die Suszeptibilität von reinem polykristallinem Tellur im Bereich von 100°K bis über den Schmelzpunkt hinaus ($\approx 1300^{\circ}\text{K}$) bestimmt. Auch sie finden von 600°K bis 100°K eine Zunahme des Diagnagnetismus. Oberhalb 600°K in der Nähe des Schmelzpunktes wird Tellur paramagnetisch.

Für den Temperaturgang unterhalb 300°K wird man die Valenzelektronen verantwortlich machen, da sie allein auf die mit der Temperaturerniedrigung verbundenen Änderungen im Kristallgitter reagieren. Suszeptibilitätsberechnungen von PEIERLS²⁸ und KRUMHANSL und BROOKS²⁹ für fast gebundene Elektronen ergaben verschiedene Beiträge zur Gittersuszeptibilität: unter anderen einen paramagnetischen Anteil, der mit der Aufspaltung des Valenzbandes zunimmt, und einen weiteren Van-Vleck Beitrag, der mit zunehmender Breite der verbotenen Zone abnehmen soll. Die Messungen der p-Bande an Tellur ergaben, daß von 300°K ausgehend die Valenzbandaufspaltung mit fallender Temperatur fast linear zunimmt. Die Breite der

verbotenen Zone nimmt von 500°K bis zu einem Maximum bei 80°K zu und verringert sich wieder zu tiefen Temperaturen. Diese zuletzt genannte Abhängigkeit scheint wesentlich zu sein und spiegelt sich offenbar im Temperaturgang der Gittersuszeptibilität wider.

e) Löchersuszeptibilität

Abbildung 7 zeigt die abgetrennte Löchersuszeptibilität für beide Feldrichtungen als Funktion von $p^{1/3}$. Die stark ausgezogenen Kurven

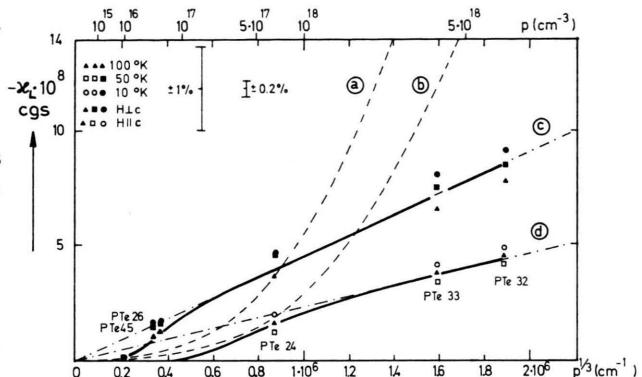


Abb. 7. Löchersuszeptibilität von Tellur. Messungen: Meßpunkte und dick durchgezogene Kurven. Theoretisch:
Kurve (a) $\chi_{\perp} \sim p/T$ mit $(m_{\perp} m_{\parallel})^{1/2} = 0,17 m_0$,
 $T = 100^{\circ}\text{K}$, $g_{\perp} = 3,5$;
Kurve (b) $\chi_{\perp} \sim p/T$ mit $m_{\perp} = 0,11 m_0$,
 $T = 100^{\circ}\text{K}$, $g_{\parallel} = 9,6$;
Gerade (c) $\chi_{\perp} \sim p^{1/3}$ mit $(m_{\perp} m_{\parallel})^{1/2} = 0,17 m_0$,
 $g_{\perp} = 3,5$;
Gerade (d) $\chi_{\perp} \sim p^{1/3}$ mit $m_{\perp} = 0,11 m_0$, $g_{\parallel} = 9,6$.

stellen die Meßwerte dar. Es sind für jede Probe die Suszeptibilitätswerte bei 100°K, 50°K und 10°K eingezeichnet. Zunächst wird der Versuch unternommen, eine Auswertung nach dem Modell der quasifreien Ladungsträger vorzunehmen. Dazu muß vorher die Entscheidung getroffen werden, ob ein entartetes oder nicht-entartetes Löchergas vorliegt. Die Formeln (4) und (5) geben für den Fall der Nicht-Entartung eine Proportionalität $\chi_L \sim p/T$. Bei der in Abb. 7 gewählten Auftragung würde das bei konstanter Temperatur eine kubische Parabel ergeben (Kurve a und b). Im Fall der Entartung ist $\chi_L \sim p^{1/3}$ und temperaturunabhängig. Dieser Zusammenhang ergibt in Abb. 7 eine Gerade (Gerade c und d gemäß den Gl. (6) und (7)). Ein Vergleich

²⁷ M. RISI u. S. YUAN: Helv. Phys. Acta **33**, 1002 [1960].

²⁸ R. PEIERLS, Z. Phys. **80**, 763 [1933].

²⁹ J. A. KRUMHANSL u. H. BROOKS, Bull. Am. Phys. Soc. (II) **1/3** F 5 [1956].

dieser theoretischen Kurven mit den experimentellen Ergebnissen führt zu der Aussage, daß bei stärkeren Dotierungen ($> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) alle Proben entartet sind.

Es bietet sich jetzt die Möglichkeit, entweder die g -Werte für freie Ladungsträger einzusetzen und die Komponenten des effektiven Massen-Tensors zu berechnen, oder bekannte Massenwerte dazu zu benutzen, die Komponenten des effektiven g -Tensors zu gewinnen. Da die effektiven Massen mit Hilfe der Zyklotron-Resonanz^{30,31}, der Magnetoabsorption^{32,33} und des Schubnikow-De Haas-Effektes³⁴ schon gemessen worden sind, werden mit Hilfe der dabei gewonnenen Werte

$$m_{\perp} = 0,11 m_0, \quad m_{\parallel} = 0,26 m_0$$

aus der gemessenen Löchersuszeptibilität die Komponenten des g -Tensors berechnet. Die Kurven (a) bis (d) sind die aus den Gln. (4) bis (7) errechneten Kurvenverläufe. Man erhält für die g -Werte:

$$g_{\perp} = 3,5 \pm 0,7, \quad g_{\parallel} = 9,6 \pm 0,5 \quad (8), (9)$$

Die Übereinstimmung der berechneten Kurve mit den Meßwerten ist bei den hochdotierten Proben besonders für die Werte bei 10°K bemerkenswert gut. Diese Proben sind bei den betrachteten Temperaturen sehr stark entartet. Zum Vergleich sind in Tab. 2 die Entartungskonzentrationen p_E der Löcher angegeben, die nach Gl. (10) mit den als bekannt angenommenen Massenwerten berechnet wurden.

$$p_E = \frac{2}{\hbar^3} (2\pi m^* k T)^{3/2}$$

$$\text{mit } m^* = (m_{\perp}^2 m_{\parallel})^{1/3}. \quad (10)$$

$T (\text{°K})$	300	100	50	10
$p_E (\text{cm}^{-3})$	$1,47 \cdot 10^{18}$	$2,82 \cdot 10^{17}$	$1,00 \cdot 10^{17}$	$8,91 \cdot 10^{15}$

Tab. 2. Entartungskonzentration der Löcher.

Die nur mäßige Übereinstimmung der berechneten Kurven unterhalb dieser Konzentrationen in Abb. 7 ist bei einer absoluten Genauigkeit der Messungen von $\pm 1,0\%$ nicht verwunderlich. Zum anderen ist das Löchergas im Rahmen der mathematischen Näherung noch nicht als völlig entartet zu be-

³⁰ I. H. MENDUM u. R. N. DEXTER, Bull. Am. Phys. Soc. **9**, 632 [1964].

³¹ J. C. PICARD u. D. CARTER, Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Kyoto 1966, 202.

³² C. RIGAUX u. G. DRILHON, Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Kyoto 1966, 193.

zeichnen. So schmiegen sich die Kurven erst mit steigender Konzentration an die Geraden im Entartungsbereich an.

f) Elektronensuszeptibilität

Die Suszeptibilität der *Elektronen* in Tellur im Eigenleitungsbereich ist im Rahmen dieser Betrachtungen zu vernachlässigen. Zwar sind die effektiven Massen der Elektronen³² wesentlich kleiner als die der Löcher ($m_{\perp} = 0,037$, $m_{\parallel} = 0,059$) und damit der Bahndiamagnetismus beträchtlich höher. Da aber im Eigenleitungsbereich die Löcher und Elektronen als Boltzmann-Gas zu betrachten sind, und da bei 300°K die Eigenleitungskonzentration bei etwa $2 \cdot 10^{16}$ pro cm^3 liegt, ist die Vernachlässigung wegen der Proportionalität $\chi_L \sim n/T$ gerechtfertigt.

VI. Diskussion

Die nach dem Modell quasifreier Löcher berechneten g -Werte weichen erheblich von dem Wert zwei ab. Damit ist der Anwendungsbereich der Pauli-Landau-Peierls-Formel überschritten; die Suszeptibilität muß dann aus den Zuständen H_4 und H_5 (Abb. 4) ermittelt werden. Obwohl die Zustände nicht mehr spinentartet sind, ergeben sie natürlich immer noch eine nicht verschwindende Suszeptibilität. Entsprechende Berechnungen liegen noch nicht vor.

Elektronenspinresonanz könnte über die wirk samen g -Werte Aufschluß geben. Bekanntgewordene Experimente³⁵ an Tellur mit etwa 10^{16} cm^{-3} Löchern bei 35 GHz und 1,5 bis 77°K ergaben zwar bei $1,22 T$ eine breite Resonanzlinie mit $g \approx 2$. Diese Linie dürfte jedoch nicht freien Löchern, sondern Störstellen zuzuschreiben sein.

VII. Zusammenfassung

Die magnetische Suszeptibilität undotierter und antimondotierter Tellureinkristalle ($2 \cdot 10^{14}$ bis $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Löcher) setzt sich im gemessenen Temperaturbereich (5°K bis 300°K) lediglich aus der Gittersuszeptibilität und der Löchersuszeptibilität additiv zusammen (Abschnitt IV a).

³³ K. WINZER u. P. GROSSE, Phys. Status Solidi **26**, 139 [1968].

³⁴ E. BRAUN u. G. LANDWEHR, Z. Naturforsch. **21a**, 495 [1966].

³⁵ W. R. DATARS, G. FISCHER u. P. C. EASTMAN, Canad. J. Phys. **41**, 178 [1963].

Die geringe Temperaturabhängigkeit der Gittersuszeptibilität dürfte von einem paramagnetischen Beitrag der Valenzelektronen zum diamagnetischen Beitrag der inneren abgeschlossenen Schalen herröhren (Abschnitt Vd). Die Löchersuszeptibilität ist temperaturunabhängig und folgt einer Konzentrationsabhängigkeit, wie sie für ein entartetes quasifreies Löchergas mit konstantem (konzentrationsunabhängigem) Massen- und g -Tensor zu erwarten ist. Die Absolutwerte der Löchersuszeptibilität bedeuten jedoch, daß die Komponenten des effektiven g -Tensors weit vom Wert zwei abweichen (Gl. (8) und (9); $g_{\perp} = 3,5 \pm 0,7$, $g_{\parallel} = 9,6 \pm 0,5$). Die Behandlung der Löcher als quasifrei ist dann

ungenau. Die energetische Lage, das magnetische Moment und die Besetzung mindestens der Terme H_4 und H_5 würden für eine theoretische Suszeptibilitätsbestimmung notwendig sein.

Herrn Professor Dr. J. JAUMANN danken wir für die Möglichkeit, die Untersuchungen an seinem Institut durchzuführen zu können. Weiterhin danken wir Herrn Dr. GROSSE für die Herstellung der Tellureinkristalle, Herrn Dipl.-Phys. DROPE und Herrn Dipl.-Phys. TROMNAU für die Hall-Effektmessungen und Herrn Feinmechanikermeister NIESSEN für den Bau der Apparatur und die Verflüssigung des benötigten Heliums. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Reihe zur Verfügung gestellter Geräte.

Über die Eigenschaften einer auf einem Siliciumkristall aufgebrachten epitaxialen Germaniumschicht

H. K. J. KANERVA, H. STUBB

Staatliche Technische Forschungsanstalt, Halbleiterlaboratorium

und T. STUBB

Technische Hochschule in Finnland, Laboratorium für Elektronenphysik

Herrn Professor Dr.-Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. 24 a, 1343—1346 [1969]; eingegangen am 6. Juni 1969)

Durch Reduktion von Germaniumtetrachlorid wurde Germanium auf die Oberfläche eines Si-Kristalls aufgebracht. Es wurden Oberflächenresistivität, Seebeck-Koeffizient und Hall-Konstante der epitaxialen Schichten bestimmt. Den erhaltenen Resultaten zufolge weist die Schicht dieselben Eigenschaften auf wie der Übergang einer durch Legieren hergestellten Ge/Si-Struktur.

Ein Halbleiter-Heteroübergang stellt, verglichen mit einer homogenen pn-Grenzfläche, einen Schritt auf ein generelleres Grenzflächenproblem dar. Wenn es sich dabei auch nur um einen relativ bescheidenen Schritt handelt, so ergeben sich in der Praxis daraus doch eine Vielzahl neuer Faktoren, deren Zusammenwirken zu untersuchen ist. Das Ge/Si-System bietet in dieser Hinsicht interessante Möglichkeiten, das Problem abzugrenzen. Bei beiden Stoffen handelt es sich, was die Kristallstruktur betrifft, um gleichartige Grundstoff-Halbleiter, über die bereits eine ungeheure Menge Literatur vorliegt. Diese Materialien verursachen in der Nachbar-komponente keine niedrigen Donor- oder Akzeptor-

Niveaus, so daß keine überzähligen, die Situation komplizierenden Dotierungseffekte auftreten. Andererseits weichen aber die Gitterkonstanten doch in einem Maße voneinander ab, daß sich der Einfluß der am Übergang auftretenden offenen Bindungen beobachten läßt. Wegen der stark voneinander abweichenden Schmelzpunkte der beiden Grundstoffe lassen sich Heteroübergänge auch durch Aufschmelzen von Germanium auf die Oberfläche des Si-Kristalls und Rekristallisation der Schmelze herstellen. Bei legierten Dioden läßt sich ein Mischkristallbereich nicht vermeiden; zum Glück verfügen wir aber heute bereits über gewisse Informationen über die Mischkristalle des Ge-Si-Systems.

Bei der Interpretation der an einer heterogenen Halbleiter-Grenzfläche vorgenommenen elektrischen Messungen bedient man sich oft auf abrupte Grenzfläche zugeschnittener Modelle. OLDHAM und

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. T. STUBB
Institut für Technologie der Technischen Hochschule in
Finnland, Albertsgatan 40—42, Helsingfors/Helsinki,
Finnland.