

**UNTERSUCHUNG DER DIFFERENTIELLEN THERMOSPANNUNG
VON GERMANIUM BEI TIEFEN TEMPERATUREN**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Universität Hannover

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte

Dissertation

von

Dipl. - Phys. Eckard Kaden

geboren am 19. 8. 1943 in Jüterbog

1979

Referent : Prof. Dr. M. Henzler

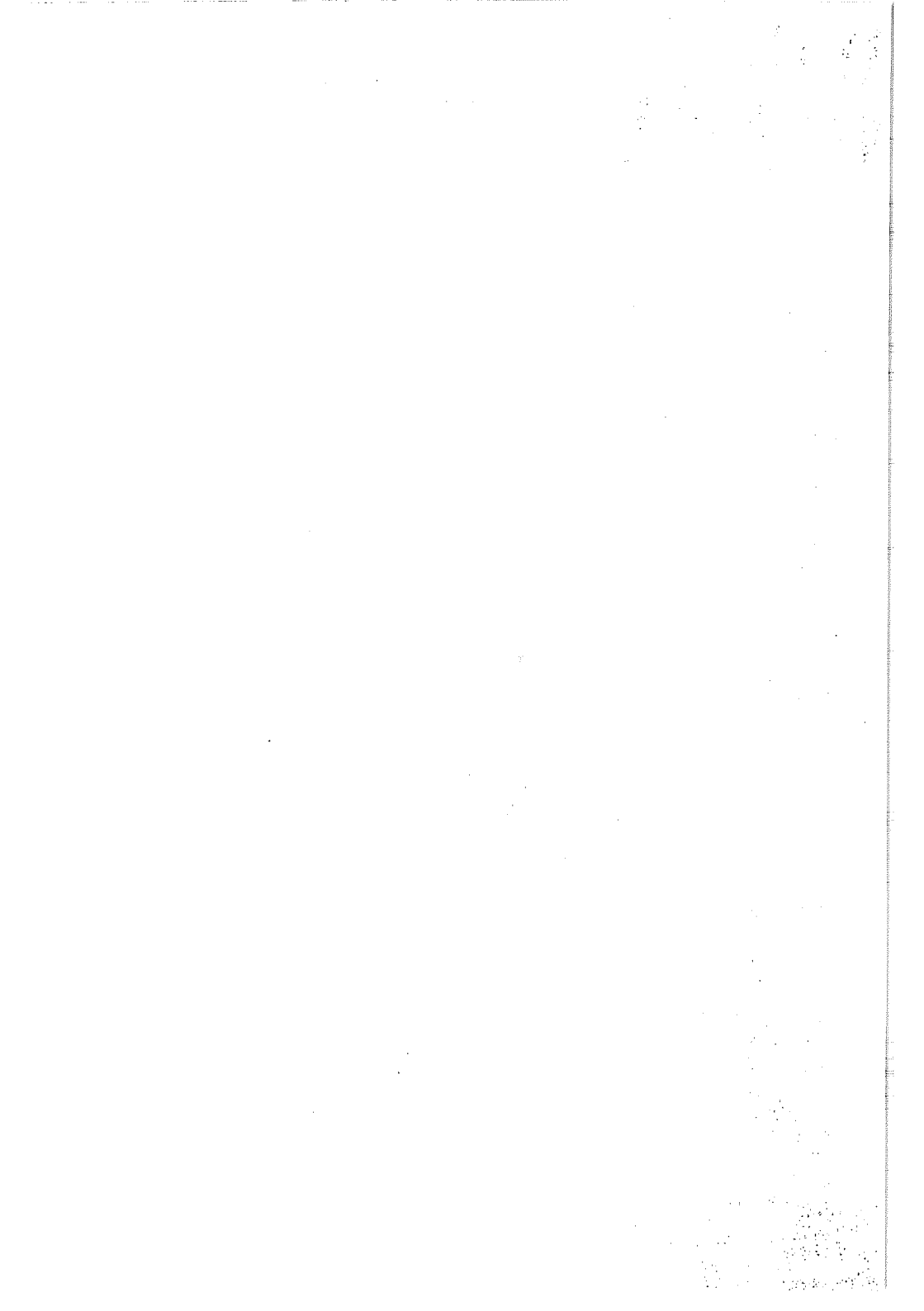
Korreferent: Prof. Dr. H.-U. Everts

Tag der mündlichen Prüfung: 5.2.1979

Datum der Veröffentlichung: 5.2.1979

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Differentielle Thermospannung	3
2.2 Ladungsträger-Streuprozesse	11
2.3 Phononen-Streuprozesse	13
3. Experimentelle Durchführung	19
3.1 Kryostat	19
3.2 Probenhalterung	24
3.3 Messung der differentiellen Thermospannung	26
3.4 Messung des spezifischen Widerstandes und der Hall-Konstanten	33
3.5 Fehlerabschätzung	36
4. Ergebnisse	41
5. Auswertung und Diskussion	45
5.1 Leitfähigkeit und Hall-Effekt	45
5.2 Differentielle Thermospannung	50
5.3 Abschätzung von Störeffekten	55
6. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren	60
7. Zusammenfassung	62
Verzeichnis der verwendeten Symbole	64
Literaturverzeichnis	66
Anhang	68
A 1 Mittelungen	68
A 2 Mittlere freie Phononenweglänge bei Grenzflächenstreuung	69
A 3 Relaxationszeit und mittlere Lebensdauer	67
A 4 Mittlere Phononenlebensdauer bei Streuung an Elektronen	74



1. Einleitung

Das Messen der differentiellen Thermospannung ist neben dem Messen der Wärmeleitfähigkeit eine der klassischen Methoden, Streuprozesse von Phononen zu beobachten. Wird durch einen Temperaturgradienten ein Phononenstrom erzeugt, so reißen die Phononen aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung Ladungsträger mit, wodurch ein starkes Ansteigen der differentiellen Thermospannung bei tiefen Temperaturen bewirkt wird. Dieser Phonondrag oder Phononenmitführung genannte Effekt wurde 1953 von Frederikse (Fr 53) sowie von Geballe und Hull (GH 54) erstmals an Germanium beobachtet und von Herring (He 54 b) berechnet, nachdem er bereits 1945 von Gurevich (Gu 45) vorhergesagt wurde. In der Folgezeit wurden zwar vielfältige Messungen an Germanium durchgeführt, doch blieben dabei mehrere Fragen offen. So wurde weder die Streuung der Phononen an Grenzflächen direkt beobachtet, die bei tiefen Temperaturen der dominierende Streuprozess sein sollte, noch wurde jemals der Versuch gemacht, das einfachste theoretische Modell konsequent auf Messungen anzuwenden. Von den Untersuchungen und Überlegungen der neueren Zeit seien hier erwähnt die Untersuchung der Phononen-Streuung an Versetzungen sowie des Einflusses des Phonondrag-Effekts auf den Transport von Ladungsträgern (PB 74, Ko 76). In diesen und anderen Fällen scheint es geboten, die oben erwähnten offen gebliebenen Fragen zu untersuchen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, solche experimentellen Daten über die differentielle Thermospannung zu gewinnen, daß eine Anwendung der einfachen Theorie zu quantitativen Aussagen über die grundlegenden Phononen-Streuprozesse bei tiefen Temperaturen führt. Das Interesse gilt dabei insbesondere der Grenzflächenstreuung.

Das einfache theoretische Modell wird in Kap. 2 vorgestellt, wobei einige Herleitungen, die sich in der Literatur nur in

unbefriedigender Weise finden, im Anhang unter A 2 bis A 4 behandelt werden. Beim Studium des Modells stellt sich heraus, daß eine genaue Kenntnis der Ladungsträger-Streuprozesse erforderlich ist für eine konsequente Anwendung der Theorie, weshalb in Kap. 3 neben der Messung der Thermospannung auch der Messung des spezifischen Widerstandes und der Hall-Konstanten Bedeutung beigemessen wird. In Kap. 5 werden zunächst die Messungen der elektrischen Eigenschaften ausgewertet, um Aufschlüsse über das Streuverhalten der Ladungsträger zu gewinnen. Diese Erkenntnisse werden dann dazu benutzt, quantitative Aussagen über die Phononen-Streuprozesse zu erhalten. Speziell für den Fall der Grenzflächenstreuung wird am Schluß ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment angestellt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Differentielle Thermospannung

Das Entstehen eines elektrischen Feldes als Folge eines Temperaturgradienten zählt zu den grundlegenden Transporterscheinungen in einem Festkörper. Einen Überblick über die thermoelektrischen Effekte bei Abwesenheit eines Magnetfeldes erhält man durch die folgenden Gleichungen (LL 67):

$$(1) \quad \vec{E} = \rho \vec{j} + \alpha \text{ grad } T$$

$$(2) \quad \vec{W} = \alpha T \vec{j} - \kappa \text{ grad } T$$

In dieser Reihenfolge beschreiben die vier Terme der beiden Gleichungen folgende Phänomene: Elektrischer Widerstand, Thermospannung (Seebeck-Effekt), Peltier-Effekt und Wärmeleitfähigkeit. Die Koeffizienten sind im allgemeinen Fall Tensoren, bei kubischer Symmetrie oder im isotropen Festkörper jedoch Skalare.

Wie man aus Gl. (1) sieht, muß zum Messen der Thermospannung die elektrische Stromdichte verschwinden. Mit $j = 0$ folgt dann:

$$(3) \quad \alpha = \frac{\vec{E}}{\text{grad } T} = - \frac{\text{grad } \phi}{\text{grad } T}$$

Bei einfachen geometrischen Verhältnissen (stabförmige Probe, Längsachse in x-Richtung) kann man die vektoriellen Ableitungen durch die einfachen Ableitungen ersetzen:

$$(4) \quad \alpha = - \frac{d\phi/dx}{dT/dx} = - \frac{dU/dx}{dT/dx}$$

α heißt differentielle Thermospannung oder Seebeck-Koeffizient.

Ursachen der Thermospannung

In einem Halbleiter gibt es im wesentlichen folgende Ursachen für das Auftreten einer Thermospannung (An 64):

(a) Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte

Am warmen Ende des Halbleiters entsteht eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration, aufgrund derer die Ladungsträger zur kalten Seite hin diffundieren. Dadurch ist die örtliche Ladungsneutralität im Halbleiter gestört und es bildet sich ein elektrisches Feld aus. Der daraus resultierende Feldstrom \vec{j}_F ist dem Diffusionsstrom \vec{j}_D entgegengerichtet und im stationären Zustand gilt:

$$(5) \quad \vec{j}_D = - \vec{j}_F \quad \text{bzw.} \quad \vec{j} = \vec{j}_D + \vec{j}_F = 0$$

Das beschriebene elektrische Feld erzeugt an den Enden des Halbleiters die Thermospannung.

(b) Temperaturabhängigkeit der mittleren Ladungsträgerenergie

Auch die erhöhte Energie der Ladungsträger auf der warmen Seite ruft einen Diffusionsstrom zur kälteren Seite hin hervor. Die Folgen sind die gleichen wie bei (a).

(c) Phonondrag-Effekt

Auf der warmen Seite des Halbleiters werden laufend Phononen erzeugt, die zum kalten Ende hin strömen und dort vernichtet werden (Wärmeleitung des Gitters). Aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung reißen die Phononen Ladungsträger mit. Dieser Phonondrag-Strom \vec{j}_ϕ addiert sich zu den unter (a) und (b) beschriebenen Diffusionsströmen.

Es ist zweckmäßig, zwischen dem rein elektronischen Anteil der differentiellen Thermospannung α_e mit (a) und (b) als Ursache und dem Phonondrag-Anteil α_ϕ zu unterscheiden (He 58):

$$(6) \quad \alpha = \alpha_e + \alpha_\phi$$

Aus dem bisher gesagten geht hervor, daß das Vorzeichen der Thermospannung von der Art der Ladungsträger abhängt. Elektronen erzeugen eine negative, Defektelektronen eine positive differentielle Thermospannung.

Wie im Folgenden noch genauer untersucht wird, ist die aus dem Phonondrag-Effekt resultierende differentielle Thermospannung α_ϕ stark temperaturabhängig. Bei tiefen Temperaturen ($T \ll \Theta$), wo auch die Wärmeleitfähigkeit des Gitters ihr Maximum hat, ist sie sehr groß, während sie bei höheren Temperaturen ($T \approx \Theta$) gegenüber α_e zu vernachlässigen ist.

Gleichungen für α

Die vollständige Herleitung einer Gleichung für α geht von der Boltzmannschen Transportgleichung aus. Unter den Voraussetzungen:

- (i) Die Störung des thermischen Gleichgewichts sei klein
- (ii) Der Halbleiter ist nicht entartet (Gültigkeit der Boltzmann-Statistik)
- (iii) Es liegt nur eine Sorte Ladungsträger vor
- (iv) Der Halbleiter habe eine einfache Bänderstruktur, d.h. die Ladungsträgerenergie sei gegeben durch

$$(7) \quad \epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

erhält man auf diesem Wege (An 64):

$$(8) \quad \vec{j}_D = \pm n \mu (a k_0 T - \zeta) \frac{\text{grad } T}{T}$$

zusammen mit

$$(9) \quad \vec{j}_F = e n \mu \vec{E}$$

und den Gleichungen (5) und (3) ergibt sich dann:

$$(10) \quad \alpha_e = \mp \frac{1}{eT} (a k_0 T - \zeta)$$

(ζ : Chem. Potential). In den Gl. (10) und (8) gilt das obere Vorzeichen für Elektronen, das untere für Defektelektronen. Der Wert der Größe a hängt vom Streumechanismus der Ladungsträger ab. Bei reiner Gitterstreuung ist $a = 2$, sonst je nach Streumechanismus etwas kleiner oder größer (He 54 b).

Berücksichtigt man bei der Herleitung aus der Boltzmann-Gleichung die Nichtgleichgewichtsverteilung der Phononen, so erhält man zusätzlich zu (8) noch den Phonondrag-Strom. Zu den Voraussetzungen (i) bis (iv) treten noch die Folgenden:

(v) Optische Phononen werden vernachlässigt

(vi) Transversale akustische Phononen werden vernachlässigt.

Da die Untersuchung des Phonondrag-Effekts nur bei tiefen Temperaturen interessant ist, wo die optischen Phononen nur schwach angeregt sind, ist ihre Vernachlässigung gerechtfertigt. Die transversalen akustischen Phononen spielen bei der Elektron-Phonon-Wechselwirkung nur eine untergeordnete Rolle. Im einfachsten Modell, dem isotropen Halbleiter, findet gar keine Wechselwirkung mit Elektronen statt (An 64), so daß ihr Einfluß bei einem realen Halbleiter nur die Bedeutung einer Korrektur hat (Hg 70).

Bei der Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung kann man sich daher auf longitudinale akustische Phononen beschränken. Da bei tiefen Temperaturen Phononen nur im linearen Bereich der Dispersionskurve (Abb. 1) angeregt sind, gilt für ihre Schallgeschwindigkeit (Gruppengeschwindigkeit):

$$(11) \quad s = \frac{d\omega}{dq} = \frac{v}{q}$$

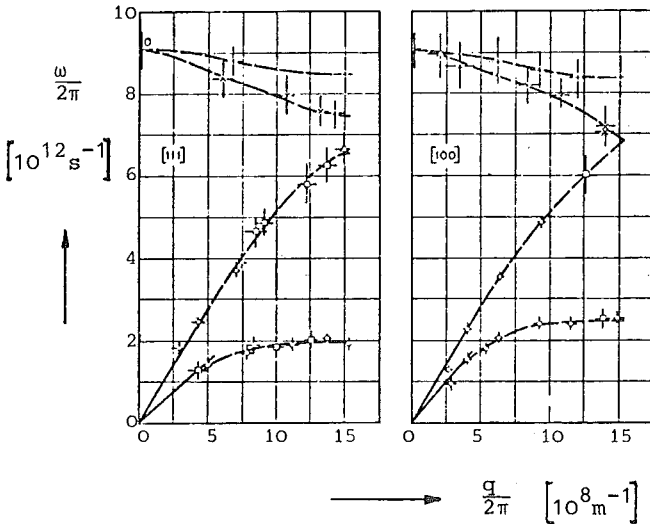


Abb.1 Dispersionskurven von Germanium (Ha 59)

Als Phonondrag-Stromdichte erhält man nun (An 64):

$$(12) \quad \vec{j}_\phi = \pm n e s^2 \langle \tilde{\tau}_\phi \tau_e / \tau_e^\phi \rangle \cdot \frac{\text{grad } T}{T}$$

Der obere Index kennzeichnet den Streuprozess. τ_e^ϕ wäre die (energieabhängige) Relaxationszeit der Elektronen bei ausschließlicher Gitterstreuung. Die spitze Klammer bedeutet

die Mittelung über die Elektronenenergie (s. Anhang A-1, auch bzgl. $\tilde{\tau}_\phi$). Mit der Beweglichkeit

$$(13) \quad \mu = \frac{e}{m^*} \langle \tau_e \rangle$$

und den Gl. (3), (5) und (9) ergibt sich:

$$(14) \quad \alpha_\phi = \mp \frac{m^* s^2}{eT} \cdot \frac{\langle \tilde{\tau}_\phi \tau_e / \tau_e^\phi \rangle}{\langle \tau_e \rangle}$$

Auch hier gilt wieder das obere Vorzeichen für Elektronen, das untere für Defektelektronen.

Definiert man

$$(15) \quad g = \frac{\langle \tilde{\tau}_\phi \tau_e / \tau_e^\phi \rangle}{\langle \tilde{\tau}_\phi \rangle \langle \tau_e \rangle / \langle \tau_e^\phi \rangle},$$

so erhält man

$$(16) \quad \alpha_\phi = \mp \frac{m^* s^2}{eT} g \cdot \frac{\langle \tilde{\tau}_\phi \rangle}{\langle \tau_e^\phi \rangle}$$

Benutzt man schließlich noch die mittlere freie Phononenweglänge an Stelle der Relaxationszeit:

$$(17) \quad l_\phi = s \langle \tilde{\tau}_\phi \rangle,$$

so ergibt sich schließlich:

$$(18) \quad \alpha_\phi = \mp \frac{s g l_\phi}{T \mu \phi}$$

Ist die Energieabhängigkeit der Lebensdauer bekannt, so läßt sich für einfache Fälle der Faktor g berechnen (Kap. 2.3).

Die für den Phonondrag-Effekt maßgebende freie Phononenweglänge l_ϕ ist eine andere als die, die man aus der Debye-

Formel für die Wärmeleitfähigkeit des Gitters erhält:

$$(19) \quad \kappa = \frac{1}{3} C \cdot s \cdot l_{\phi}' \quad (\text{He 54 a, 58})$$

(C: Spez. Wärme)

Wegen der Erhaltungssätze für Energie und Impuls können Ladungsträger nur mit Phononen der ungefähr gleichen Wellenlänge wechselwirken. Aus

$$\vec{k}' = \vec{k} \pm \vec{q} \quad (\text{Impulssatz})$$

$$\epsilon' = \epsilon \pm \omega \hbar \approx \epsilon \quad (\text{Energiesatz})$$

folgt mit Gl. (7) (An 64)

$$(20) \quad 0 \leq q \leq 2k$$

Hierbei werden nur Normal-Prozesse berücksichtigt, da in einem Halbleiter bei tiefen Temperaturen Umklapp-Prozesse keine Rolle spielen. Außerdem wird wegen der Kleinheit der Phononenenergie elastische Streuung angenommen.

Da die mittlere Wellenlänge der Ladungsträger bei gleicher Temperatur größer als die der Phononen ist, wird die Thermospannung überwiegend von langwelligen Phononen verursacht, während an der Wärmeleitung alle Phononen gleichermaßen beteiligt sind (He 58). Aus diesem Grund ist die durch die Thermospannung gemessene mittlere freie Weglänge größer als die über die Wärmeleitfähigkeit ermittelte, da die mittlere freie Weglänge i.A. mit der Wellenlänge anwächst (Ap 57).

Im Fall der Nichterfüllung von Voraussetzung (iii) (nur eine Sorte Ladungsträger), eine Situation, die z.B. bei Germanium bei Raumtemperatur eintreten kann, lassen sich die Gl. (10) und (18) leicht verallgemeinern. Bei Zweibandleitung gilt dann (GH 54, An 64):

$$(21) \quad \alpha = \frac{\alpha_n n_n \mu_n + \alpha_p n_p \mu_p}{n_n \mu_n + n_p \mu_p}$$

Die Größe der vom Phonondrag-Effekt herrührenden differentiellen Thermospannung und ihre Temperaturabhängigkeit wird von den Relaxationszeiten bestimmt. Eine Analyse von Gl. (14) setzt besonders die Kenntnis von der Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der Ladungsträgerenergie bzw. der Phononenwellenzahl bei den wichtigsten Streuprozessen voraus.

2.2 Ladungsträger-Streuprozesse

a) Streuung an Phononen:

Die Streuung der Elektronen an Gitterschwingungen ist überhaupt die Ursache des Phonondrag-Anteils der differentiellen Thermospannung. Eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung und damit eine kleine Relaxationszeit τ_e^ϕ bedeutet also eine große differentielle Thermospannung α_ϕ . Das kommt dadurch zum Ausdruck, daß τ_e^ϕ im Nenner von Gl. (16) steht. Im übrigen geht τ_e^ϕ natürlich in die Gesamtrelaxationszeit τ_e ein, was sich im Faktor g bemerkbar macht. Eine detaillierte Berechnung (An. 64) ergibt:

$$(22) \quad \tau_e^\phi(\epsilon) \sim T^{-1} \epsilon^{-1/2} .$$

Die Mittelung über die Elektronenenergie führt zu

$$(23) \quad \langle \tau_e^\phi \rangle \sim T^{-3/2} .$$

Auch hier gelten wieder die Voraussetzungen (i) bis (vi). Die Diskrepanz zwischen dieser Temperaturabhängigkeit und der gemessenen weist aber darauf hin, daß das einfache Halbleitermodell hier nicht ausreicht. Bei p-Germanium, wo die Bandentartung zur Existenz von leichten und schweren Löchern führt, ist diese Diskrepanz besonders groß. Hier beträgt die gemessene Temperaturabhängigkeit (Mo 53):

$$\langle \tau_e^\phi \rangle \sim T^{-2,33} .$$

Dieses Verhalten läßt sich aber auf den Einfluß der optischen Phononen unter Berücksichtigung der Bandstruktur zurückführen (EO 56). Die Berücksichtigung der Bandentartung allein ändert nichts am Temperaturverhalten von Gl. (23), das demnach bei tiefen Temperaturen zu erwarten ist, wo die optischen Phononen "eingefroren" sind.

b) Streuung an ionisierten Störstellen

Die Streuung eines Ladungsträgers an einer ionisierten Störstelle beruht auf der Coulomb-Wechselwirkung, wobei es gleichgültig ist, ob es sich um Anziehung oder Abstoßung handelt. Die Berechnung ergibt (An. 64):

$$(24) \quad \tau_e^i(\epsilon) \sim N_i^{-1} \epsilon^{3/2}$$

$$(25) \quad \langle \tau_e^i \rangle \sim N_i^{-1} T^{3/2} .$$

Hierbei ist noch der Fall eines reinen Störstellen-Halbleiters (nur Donatoren oder Akzeptoren) von dem eines teilkompensierten zu unterscheiden.

Im Fall des reinen p-Halbleiters z.B. gilt im Temperaturbereich der Reserve:

$$n_p = N_A^- = N_i \sim \exp\left(-\frac{\epsilon_A}{2 k_0 T}\right) .$$

Die Zahl der ionisierten Störstellen ist also stark temperaturabhängig und bestimmt den Temperaturverlauf in Gl. (25) völlig:

$$(26) \quad \langle \tau_e^i \rangle \sim T^{3/2} \exp \frac{\epsilon_A}{2 k_0 T} .$$

Meistens sind in einem Halbleiter aber sowohl Donatoren wie Akzeptoren vorhanden. Beim teilkompensierten p-Halbleiter z.B. ergibt sich folgende Situation: Die vorhandenen Donatoren und die gleiche Anzahl von Akzeptoren sind immer ionisiert und nur die im Überschuß vorhandenen Akzeptoren bestimmen die Zahl der Defektelektronen (RS 63):

$$N_D = N_D^+ ; N_A^- = N_D + n_p$$

$$N_i = N_D^+ + N_A^- = 2 N_D + n_p ;$$

Gilt im Temperaturbereich der Reserve $n_p \ll N_D$, so ergibt sich

$$(27) \quad \langle \tau_e^i \rangle \sim (2 N_D)^{-1} \cdot T^{3/2} .$$

Bei höheren Temperaturen (Bereich der Erschöpfung) ist N_i in beiden Fällen konstant und gleich N_A bzw. $N_A + N_D$.

Vergleicht man das Temperaturverhalten der Gln. (23) und (27), so sieht man, daß bei hohen Temperaturen die Gitterstreuung überwiegt, während bei tiefen Temperaturen die Streuung an ionisierten Störstellen maßgebend für die Gesamtrelaxationszeit ist.

c) Streuung an neutralen Störstellen

Die Wechselwirkung von Ladungsträgern mit neutralen Störstellen ist wesentlich schwächer als die mit ionisierten Störstellen (s. Kap. 5.1). Nur in einem reinen (oder sehr schwach kompensierten) Störstellen-Halbleiter, wo im Bereich der Reserve τ_e^i sehr groß wird, kann dieser Streuprozess wichtig werden. Dann ist (An. 64):

$$(28) \quad \tau_e^n(\varepsilon) = \langle \tau_e^n \rangle \sim N_n^{-1} .$$

Die Gesamtrelaxationszeit der Ladungsträger ergibt sich dann zu

$$(29) \quad \frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_\phi} + \frac{1}{\tau_e^i} + \frac{1}{\tau_e^n} .$$

2.3 Phononen-Streuprozesse

a) Phonon-Phonon-Streuung

Phononen können bei Streuprozessen nur entweder erzeugt oder vernichtet werden. Bei der Phonon-Phonon-Streuung han-

delt es sich ganz überwiegend um Prozesse, bei denen drei Phononen beteiligt sind. Und zwar wird entweder ein Phonon erzeugt (und zwei vernichtet) oder ein Phonon vernichtet (und zwei erzeugt):

$$\begin{aligned} q_1, q_2 &\rightarrow q_3 && \text{(Erzeugung)} \\ q_1 &\rightarrow q_2, q_3 && \text{(Vernichtung)}. \end{aligned}$$

In beiden Fällen gilt der Impulssatz:

$$(30) \quad \vec{q}_3 = \vec{q}_1 \pm \vec{q}_2 .$$

Es genügt hier, sich auf Normal-Prozesse zu beschränken. Umklapp-Prozesse, bei denen auf der rechten Seite von Gl. (30) noch ein Vektor des reziproken Gitters hinzukäme, spielen bei tiefen Temperaturen (und beim Phonondrag-Effekt) keine Rolle. Außer dem Impulssatz gilt natürlich auch der Energiesatz, und obendrein müssen alle drei beteiligten Phononen auf einem der akustischen Zweige der Dispersionskurve (Abb. 1) liegen. Diese Einschränkungen führen dazu, daß die langwelligen Phononen, die allein am Phonondrag-Effekt beteiligt sind, nur mit kurzwelligen Phononen wechselwirken können, was eine Verringerung des Phonondrag-Effektes zur Folge hat. Detaillierte Überlegungen (He 54b, He 58) führen zu folgender Relaxationszeit für langwellige Phononen:

$$(31) \quad \tau_{\phi}^{\phi}(q) \sim q^{-2} T^{-3+\gamma} .$$

Mittelung über die Phononenwellenzahl und die Elektronenenergie ergibt (Anhang A 1):

$$(32) \quad \langle \tilde{\tau}_{\phi}^{\phi} \rangle \sim T^{-4+\gamma} .$$

Die Größe γ variiert dabei zwischen den Werten $\gamma = 0$ für $T \ll \theta$ und $\gamma = 2$ für $T \approx \theta$.

(θ : Debye-Temperatur, ca. 360 K für Ge)

b) Grenzflächenstreuung:

Trifft ein Phonon auf die Oberfläche eines Kristalls, so wird es entweder absorbiert oder reflektiert. Voraussetzung für eine Reflexion ist allerdings, daß die Wellenlänge des Phonons groß gegen die Unebenheiten der Oberfläche ist (Zi 60). Bei einer rauhen Kristalloberfläche kann die Reflexion i.A. vernachlässigt werden (s. Kap. 5.3). Die Phononenemission der Oberfläche ist isotrop und liefert keinen Beitrag zu Transporteffekten. Die Phononenlebensdauer, die hier gleich der Relaxationszeit ist, kann leicht aus rein geometrischen Überlegungen gewonnen werden (s. Anhang A 2). Für eine stabförmige Probe mit quadratischem Querschnitt (Seitenlänge des Quadrats d) ergibt sich die mittlere freie Weglänge zu:

$$(33) \quad l_{\phi} \approx 1,1 \cdot d ,$$

bzw. mit Gl. (17):

$$(34) \quad \tau_{\phi}^G(q) = \langle \tau_{\phi}^G \rangle \approx 1,1 \cdot d \cdot s^{-1}$$

c) Streuung an Ladungsträgern:

Der Einfluß der Streuung von Phononen an Ladungsträgern auf die differentielle Thermospannung wurde bisher nur von Herring (He 58) in einer groben Abschätzung untersucht. Unter den Voraussetzungen (i) bis (vi) läßt sich die Relaxationszeit jedoch berechnen, wobei die gleiche Methode wie beim umgekehrten Streuprozess, der Streuung von Elektronen an Phononen, angewandt wird. Für langwellige Phononen erhält man dann (Anhang A 4):

$$(35) \quad \tau_{\phi}^e(q) = \langle \tau_{\phi}^e \rangle \sim n^{-1} T^{1/2} .$$

Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der Träger-

dichte, so sieht man, daß der Einfluß dieses Streuprozesses im Grenzbereich zwischen Reserve und Erschöpfung am größten ist, da die Relaxationszeit hier ein Minimum durchläuft. Die Auswertung des vollständigen Ergebnisses zeigt allerdings, daß dieser Streuprozess bei schwach dotiertem Halbleitermaterial zu vernachlässigen ist (s. Kap. 5.3).

d) Streuung an Punktdefekten, Isotopenstreuung

Für die Streuung von Phononen an punktförmigen Gitterfehlern gilt die Rayleigh-Formel (Kl. 55):

$$(36) \quad \tau_{\phi}^P(q) \sim q^{-4} .$$

Diese Formel gilt sowohl für die Streuung an Störstellen, wie auch für die Streuung an den verschiedenen Isotopen des natürlichen Isotopengemisches, wobei im Fall der Störstellenstreuung die Relaxationszeit noch von der Störstellendichte (also der Dotierung) abhängt. Eine Analyse der Formel (Kap. 5.3) zeigt allerdings, daß diese Streuprozesse hier vernachlässigt werden können.

e) Streuung an Versetzungslinien

Bei der Streuung von Phononen an Versetzungslinien unterscheidet man zwischen der Streuung am Kern der Versetzung

$$(37) \quad \tau_{\phi}^{VK}(q) \sim N_V^{-1} q^{-3}$$

(N_V : Dichte der Versetzungslinien)

und der Streuung am Spannungsfeld einer Versetzungslinie, die für langwellige Phononen dominierend ist (Kl. 55):

$$(38) \quad \tau_{\phi}^{VS}(q) \sim N_V^{-1} q^{-1} .$$

Messungen der Wärmeleitfähigkeit (Sw 73) zeigen allerdings, daß ein Einfluß auf den Phonondrag-Effekt nur bei hohen Versetzungsdichten ($N_V \geq 10^5 \text{ cm}^{-2}$) zu erwarten ist. Bei den üblichen Germanium-Einkristallen ($N_V \leq 10^3 \text{ cm}^{-2}$) kann dieser Streuprozess vernachlässigt werden.

Als entscheidende Streuprozesse haben sich also Phonon-Phonon-Streuung und Grenzflächenstreuung herausgestellt:

$$(39) \quad \frac{1}{\tau_\phi} = \frac{1}{\tau_\phi} + \frac{1}{\tau_G} .$$

Bei höheren Temperaturen ist die Phonon-Phonon-Streuung dominierend. Mit fallender Temperatur wird die Relaxationszeit (32) immer größer, bis sie schließlich an die obere Grenze (34) stößt. Bei tiefen Temperaturen ist dann die Grenzflächenstreuung der einzige wesentliche Streuprozess. Man kann das Temperaturverhalten von α_ϕ bei tiefen Temperaturen bestimmen, indem man die Relaxationszeiten (23) und (34) in Gl. (16) einsetzt:

$$\alpha_\phi \sim T^{1/2}$$

bei Grenzflächenstreuung.

Berechnung des Faktors g

Der Faktor g in Gl. (16) läßt sich jetzt für zwei Fälle berechnen. Bei höheren Temperaturen ist für die Ladungsträger die Gitterstreuung maßgebend. Mit $\tau_e = \tau_e^\phi$ folgt direkt aus der Definition (15): $g = 1$.

Bei tiefen Temperaturen werden die Ladungsträger in einem teilkompensierten Halbleiter vorwiegend an ionisierten Störstellen gestreut, während für Phononen die Grenzflächenstreuung überwiegt.

Mit

$$\tau_{\phi}^{\phi} = \text{const.} \quad \text{aus Gl. (34)}$$

$$\tau_{\phi}^{\phi} = A \cdot \epsilon^{-1/2} \quad \text{aus Gl. (22)}$$

$$\tau_e = B \cdot \epsilon^{3/2} \quad \text{aus Gl. (24)}$$

folgt mit Gl. (A 2) aus dem Anhang:

$$\langle \tau_e^{\phi} \rangle = \frac{4 A}{3\sqrt{\pi}} ; \quad \langle \tau_e \rangle = \frac{4 B}{3\sqrt{\pi}} 3! = \frac{8 B}{\sqrt{\pi}}$$

$$\langle \tau_e / \tau_e^{\phi} \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{B}{A} \cdot \frac{7}{2} ! = \frac{35}{4} \cdot \frac{B}{A} .$$

Eingesetzt in Gl. (15) ergibt sich:

$$g = \frac{35}{24} \approx 1,46 .$$

3. Experimentelle Durchführung

3.1 Kryostat

Zur Erzeugung tiefer Temperaturen wurde ein sog. offener Helium-Verdampferkryostat der Fa. Leybold verwendet. Im Gegensatz zu einem geschlossenen Verdampferkryostaten, bei dem die Probe über eine Kaltfläche gekühlt wird, handelt es sich hier um ein System, bei dem die Kühlung durch vorbeiströmendes Kaltgas (^4He) erfolgt.

Aufbau und Arbeitsweise:

In der Mitte des Kryostaten befindet sich ein senkrecht stehendes Rohr (32 mm \varnothing) dessen unteres Ende den Probenraum darstellt. Durch dieses Rohr wird die Probenhalterung von oben in den Probenraum eingeführt. Konzentrisch umgeben ist dieses Rohr von dem 3 l fassenden Vorratstank für flüssiges Helium. Dieser Helium-Tank wiederum ist konzentrisch umgeben von einem Vorratsbehälter für flüssigen Stickstoff, der als Strahlungsschirm wirkt.

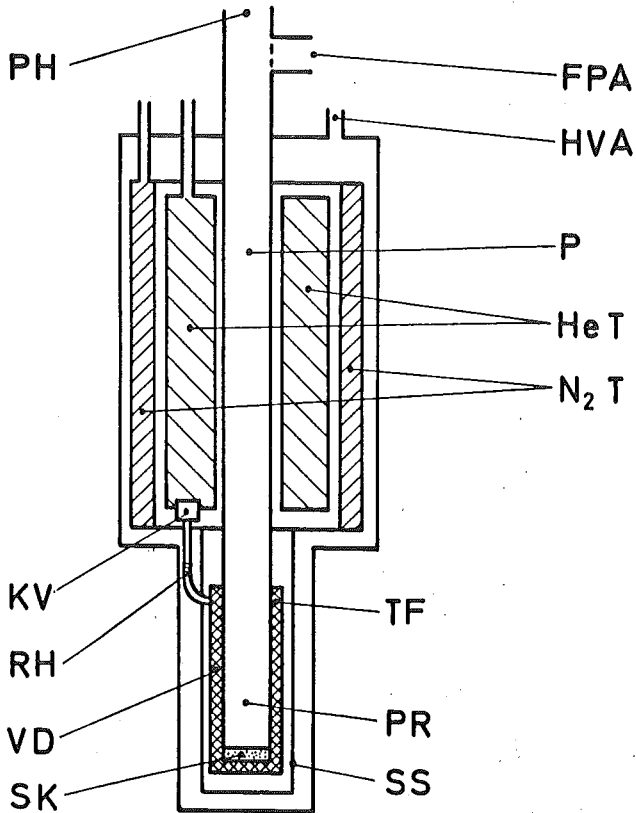
Der Zwischenraum zwischen Probenrohr, Helium-Tank, N_2 -Tank und Außenwand wird durch einen Öldiffusionspumpstand evakuiert. Der Druck beträgt vor Einfüllen der Flüssiggase etwa 10^{-5} mbar. Das flüssige Helium wird über einen U-förmigen, doppelrohrigen evakuierten Heber aus einer Vorratskanne durch leichten Überdruck in den Kryostat gefördert. Durch einen Füllstandsanzeiger kann der Flüssigkeitsvorrat im Helium-Tank fortwährend überwacht werden und bei Bedarf kann in jeder Betriebsphase des Kryostaten Helium nachgefüllt werden. Das Rohr mit dem Probenraum ist nach unten über den Bereich der Vorratskanne hinaus verlängert, um auch Messungen im Magnetfeld zu ermöglichen. Dabei befindet sich zwischen Probenraum und Außenwand noch ein als Strahlungsschirm wirkendes Rohr, das auf der Temperatur des N_2 -

Tanks gehalten wird. Mit Ausnahme einiger Cu-Bauteile, die der Wärmeleitung dienen, ist der gesamte Kryostat aus nicht-magnetischem Edelstahl gefertigt. Das flüssige Helium gelangt durch das sog. Kaltventil, ein von Hand zu bedienendes Nadelventil am Boden des Helium-Tanks, über ein enges Rohr zum Verdampfer, der aus einem System von Rohrwindungen um den Probenraum besteht. Durch den engen thermischen Kontakt zum Probenraum und die damit verbundene Wärmezuführung setzt hier die Verdampfung des Heliums ein, so daß die Verdampfungswärme dem Probenraum entzogen wird. Als Kaltgas schließlich strömt das Helium durch einen Sinterkörper am Boden des Probenraumes in diesen ein.

Es ist auch möglich, durch entsprechend hohen Helium-Durchsatz ein vollständiges Verdampfen zu verhindern, so daß flüssiges Helium in den Probenraum eintritt und die Probe sich im Helium-Bad befindet. Wegen der Anwendungsmöglichkeit sowohl als Verdampferkryostat wie auch als Badkryostat wird dieses System auch als Kombikryostat bezeichnet.

Bei Temperaturen unterhalb des λ -Punktes von ^4He läßt sich wegen der verschwindenden Viskosität und der hohen Wärmekapazität des superfluiden Heliums ein vollständiges Verdampfen nur schwer erreichen, so daß hier hauptsächlich nur der Badbetrieb möglich ist. Das Probenrohr ist am oberen Ende über ein elektrodynamisches Regelventil mit einer Förderpumpe verbunden (zweistufige Drehschieberpumpe, $35 \text{ m}^3/\text{h}$ Saugleistung). Zusammen mit Kaltventil und Regelventil bestimmt die Saugleistung der Förderpumpe den Helium-Durchsatz und damit die Kälteleistung des Kryostaten. Das abgepumpte Helium-Gas gelangt in ein Rückgewinnungssystem, von wo es schließlich einer Helium-Verflüssigungsanlage zugeführt wird.

Der Vorteil eines offenen Verdampferkryostaten liegt darin, daß das an der Probenhalterung vorbeigeströmte Kaltgas auch alle von oben kommenden Zuleitungen durch direktes Umströmen abkühlt, so daß das Helium-Gas am oberen Ende des Proben-



FPA	Anschluß für Förderpumpe	PR	Probenraum
HeT	Helium-Tank	RH	Rohrheizung
HVA	Hochvakuum-Anschluß	SK	Sinterkörper
KV	Kaltventil	SS	Strahlungsschirm
N ₂ T	Stickstoff-Tank	TF	Temperaturfühler
P	Probenrohr	VD	Verdampfer
PH	Öffnung für Probenhalterung		

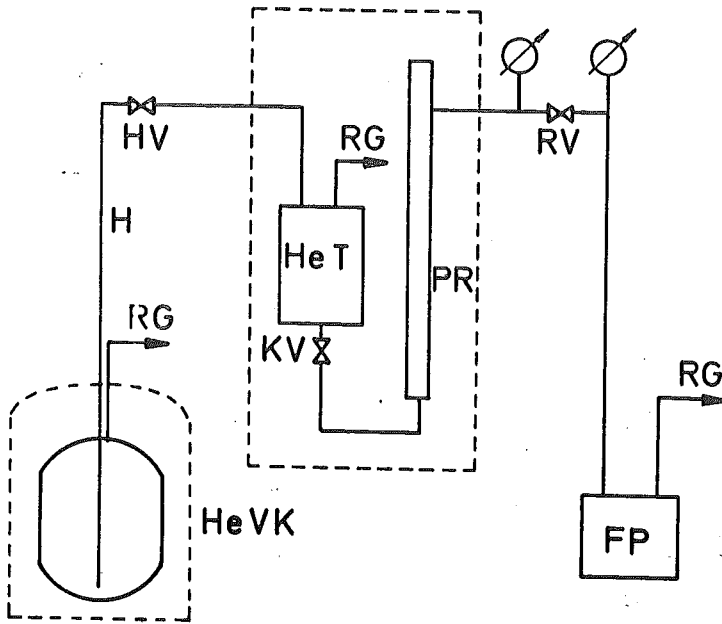
Abb.2 Helium-Kryostat (schematischer Längsschnitt)

rohres fast Raumtemperatur erreicht, während die Zuleitungen am unteren Ende fast Probenraumtemperatur haben. Diese Gegenstromkühlung mit direktem Kontakt zwischen Zuleitungen und Kaltgas macht das System unempfindlich gegen starke Wärmebelastung durch viele Meßleitungen zur Probe.

Temperaturregelung:

Zur Temperaturregelung dienen neben den genannten Ventilen noch eine Probenraumheizung, die aus einer Heizwicklung um den Probenraum im Verdampfer besteht, und einer Rohrheizung, die zwischen Kaltventil und Verdampfer um das Helium-Rohr gewickelt ist.

Regelventil und Probenraumheizung werden durch ein automatisches Regelgerät (ER 3, Fa. Leybold) gesteuert. Die Temperaturfühler des Regelgerätes sind in der Probenraumwandung im Verdampfer untergebracht. Für Temperaturen im Bereich $T \leq 70$ K ist dies ein Kohlewiderstand (Typ Allen Bradley, 110 Ω), für höhere Temperaturen ein Thermistor (Typ RL 10, 0,4 - 10 k Ω). Als Regelgröße wird der temperaturabhängige Widerstand der Temperaturfühler benutzt. Zusätzlich befindet sich dort eine Meßkammer für ein Dampfdruckthermometer, die über ein nach außen geführtes Kapillarrohr mit einem Feinmeßmanometer verbunden ist. Das Füllen mit verschiedenen Gasen mit bekannten Dampfdruckkurven ermöglicht das Eichen von Kohlewiderstand und Thermistor. Das Einstellen der Temperatur mit dem Regelgerät geschieht durch Vorwählen des Sollwertes des Widerstandes von Thermistor oder Kohlewiderstand. Durch Variieren der Heizleistung bei konstantem Durchsatz bzw. Verändern des Durchsatzes bei fest eingestellter Heizung wird die Temperatur automatisch aufgesucht und konstant gehalten. Es lassen sich so Proben Temperaturen zwischen 2 K und Zimmertemperatur einstellen.



- | | | | |
|------|---------------------|----|----------------------|
| FP | Förderpumpe | KV | Kaltventil |
| H | Helium-Heber | PR | Probenrohr |
| HV | Heber-Ventil | RG | Rückgewinnungssystem |
| HeT | Helium-Tank | RV | Regelventil |
| HeVK | Helium-Vorratskanne | | |

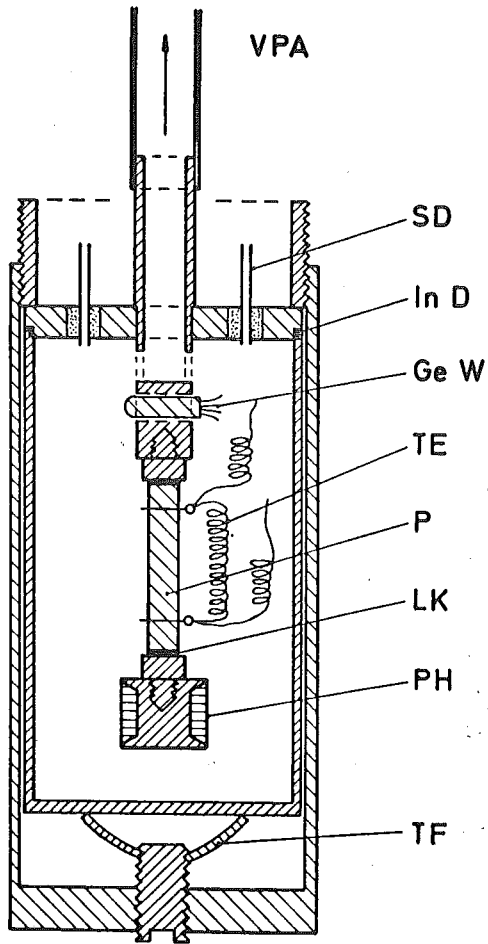
Abb.3 Helium-Kreislaufschemata

3.2 Probenhalterung

Die äußere Form der Probenhalterung ist durch den Innendurchmesser des Probenrohres (32 mm) des Kryostaten vorgegeben. Die Probenhalterung selbst besteht aus einer zylinderförmigen Kapsel, die am Ende eines dünnwandigen Edelstahlrohres (10 mm \varnothing) hängt. Durch das Rohr wird die Kapsel von einer Öldiffusionspumpe evakuiert. Die Verbindung zwischen Edelstahlrohr und Probenkapsel wird durch ein Kupferrohr hergestellt, das noch in die Kapsel hineinragt und dessen Ende die Kaltfläche darstellt, auf die die (stabförmige) Probe mit einer Stirnfläche aufgelötet wird. Außerdem ist das Kupferrohr im Inneren der Kapsel mit einer Querbohrung versehen, die den Temperaturfühler, einen Germanium-Widerstand, aufnimmt.

Die eigentliche Kapsel besteht aus einem einseitig abgeschlossenen Messingzylinder, der auf eine Platte mit acht glasisolierten Stromdurchführungen (Octal-Stecker) gepreßt wird. Die Vakuumdichtung übernimmt dabei ein Ring aus Indiumdraht, während ein zweiter (äußerer) Messingzylinder den Andruck besorgt.

Um im Inneren der Kapsel Wärmeleitung durch Konvektion zu verhindern, die die Messung der Temperaturdifferenz an der Probe verfälschen würde, wird die Kapsel evakuiert auf einen Druck von etwa 10^{-6} mbar (über der Diffusionspumpe gemessen). Außerdem wird dadurch ein Wärmeaustausch über die Seitenflächen der Probe unterbunden (die Wärmeabstrahlung kann vernachlässigt werden), was die Linearität des Temperaturgradienten im Inneren der Probe gewährleistet. Versuche mit einer offenen Probenhalterung, bei der die Probe nur von Wärmeisolationmaterial wie z.B. Schaumstoff umgeben ist, lieferten bei tiefen Temperaturen ($T < 50$ K) keine reproduzierbaren Meßwerte, da auf diese Weise die Konvektion von Helium in Probennähe offenbar nicht verhindert werden kann.



GeW	Germanium-Widerstand	SD	Stromdurchführungen
InD	Indium-Dichtung	TE	Thermoelement
LK	Lötkontakt	TF	Tellerfeder
P	Probe	VPA	Anschluß für Vakuumpumpe
PH	Probenheizung		

Abb.4 Probenhalterung

Um den Temperaturgradienten zu erzeugen, wird auf die zweite Stirnfläche der Probe die Probenheizung aufgelötet. Sie besteht aus einem Kupferkern mit einer bifilaren Wicklung aus glasseideisoliertem Chromeldraht (0,1 mm \varnothing). Bei einer Drahtlänge von 1 m beträgt der Widerstand der Heizwicklung ungefähr 100 Ω . An der Kaltfläche auf der einen, und der Heizung auf der anderen Seite der Probe sind auch die elektrischen Kontakte zum Messen der Thermospannung der Probe angebracht.

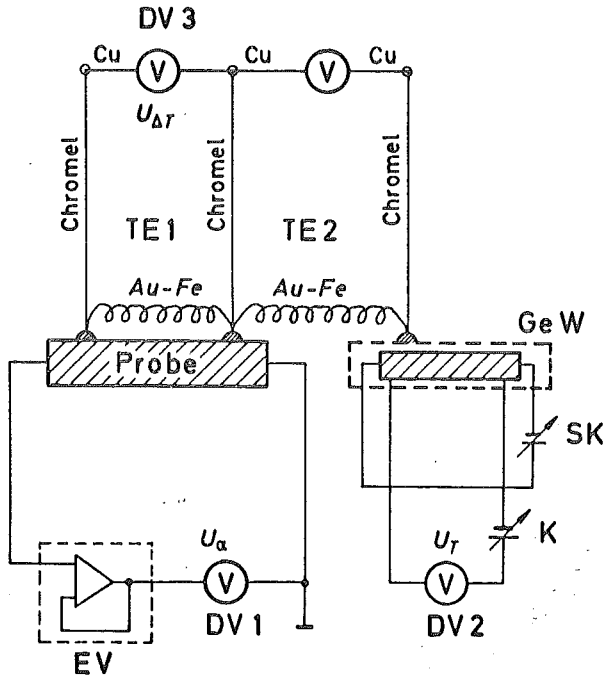
Das obere Ende des Edelstahlrohres sitzt in einem Kleinflansch-Kreuzstück, das das Probenrohr des Kryostaten nach oben abschließt. In dem Kreuzstück sind auch die (glasisolierten) Stromdurchführungen für die Meßleitungen zur Probenhalterung untergebracht. Diese führen in Windungen um das Edelstahlrohr nach unten, wo sie an die Stromdurchführungen der Probenkapsel angelötet sind. Das von unten nach oben strömende Kaltgas entzieht ihnen dabei die Wärme.

3.3 Messung der differentiellen Thermospannung

Um die Temperaturabhängigkeit der differentiellen Thermospannung zu erhalten, müssen die Thermospannung, die Temperaturdifferenz und die absolute Temperatur der Probe gemessen werden.

Messung der Thermospannung:

Das Problem beim Messen der Thermospannung liegt im Herstellen reproduzierbarer Metall-Halbleiter-Kontakte, die auch bei tiefen Temperaturen einen möglichst niedrigen Kontaktwiderstand besitzen. Der Quellwiderstand der Thermospannung, der sich aus den beiden Kontaktwiderständen und dem Probenwiderstand zusammensetzt, muß dabei klein gegen die Isolationswiderstände der Meßleitungen von Heizung,



- | | | | |
|-----|------------------------|----|----------------------|
| DV | Digitalvoltmeter | K | Spannungskompensator |
| EV | Elektrometerverstärker | SK | Stromkonstanter |
| GeW | Germanium-Widerstand | TE | Thermoelement |

Abb.5 Meßanordnung für differentielle Thermospannung

Thermoelement und Germanium-Widerstand sein. Um herauszufinden, welches die beste Kontaktierungsmethode ist, wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt. Dabei wurde zunächst die Oberflächenbeschaffenheit durch Aufrauen oder Ätzen und Säubern variiert und anschließend verschiedene Legierungsmethoden (Aufreiben von Gallium, Löten mit Indium, Zinn) ausprobiert. Die Qualität der Kontakte wurde durch Messen der Strom-Spannungs-Kennlinie bei verschiedenen Temperaturen zwischen 5 und 10 K überprüft, und zwar wurde sowohl auf einen niedrigen Kontaktwiderstand als auch auf eine ohmsche Kennlinie Wert gelegt. Bei den schließlich verwendeten Methoden gelang beides: Der Kontaktwiderstand war klein gegen den Probenwiderstand und die Kennlinie war in beiden Stromrichtungen gleich und im später benutzten Spannungsbereich ($U < 10$ mV) angenähert ohmsch. Als Ergebnis stellte sich heraus, daß die Behandlung der Kontaktfläche vor dem eigentlichen Kontaktieren der Prozeß ist, der über die Qualität des Kontaktes entscheidet. Als am günstigsten erwies sich ein Aufrauen der Kontaktfläche mit Schmirgelpapier (Körnung etwa 240). Von mehreren gleichwertigen Kontaktierungstechniken wurde dann das Löten mit reinem Zinn oder Indium ausgewählt. Dazu wird die (ungereinigte) Kontaktfläche zuerst mit einem industriellen Flußmittel (S 39) bestrichen und anschließend mit dem Lötkolben verzinnt.

Als Elektrometerverstärker für die Spannungsmessung wurde ein Digital-Elektrometer (Fa. Keithley, Typ 615) benutzt, das bei der Verstärkung 1:1 einen Eingangswiderstand von $10^{14} \Omega$ besitzt. An den Ausgang dieses Gerätes wurde ein gewöhnliches Digitalvoltmeter mit $1 \mu\text{V}$ Auflösung geschaltet. Die gemessene Spannung bewegte sich in der Größenordnung von einigen Millivolt.

Von Bedeutung für den größten zulässigen Quellwiderstand der Thermospannung ist noch der Eingangsruhestrom des Elektrometerverstärkers, der bei dem verwendeten Gerät zwischen 10^{-13} und 10^{-14} A lag. Dieser Strom ruft an der Probe einen Spannungsabfall hervor, der sich wegen der extremen Tempera-

turabhängigkeit des Quellwiderstandes bei tiefen Temperaturen nicht ohne weiteres kompensieren läßt. So kann z.B. bei einem Quellwiderstand von $10^8 \Omega$ bereits ein Spannungsabfall von 10^{-5} V über der Probe auftreten.

Messung der Temperaturdifferenz

Zunächst wurde die Temperaturdifferenz mit zwei an der Probe angelöteten geeichten Germanium-Widerständen gemessen, eine Methode, die sich jedoch als zu fehlerhaft erwies. Der Meßwert wurde durch die Wärmeleitung über die Strom- und Spannungskontakte verfälscht und außerdem mußte eine zu große Temperaturdifferenz eingestellt werden, da die Genauigkeit der Germanium-Widerstände (0,03 bis 0,1 K) sonst nicht ausgereicht hätte. Statt dessen wurde die Temperaturdifferenz mit einem Differenzthermoelement (TE 1 in Abb. 5) Chromel gegen Gold-Eisen (Au mit 0,03% Fe, Fa. Heraeus) gemessen, eine Kombination, die sich bei tiefen Temperaturen bewährt hat (Ro. 68). Die differentielle Thermospannung der Thermoelemente liegt zwischen 13 und 20 $\mu\text{V/K}$ im untersuchten Temperaturbereich.

Um störende Thermospannungen zwischen Proben- und Raumtemperatur zu vermeiden, sind die isolierten Chromel-drähte ohne Unterbrechung nach außen geführt, wo sie in einem mit Glycerin gefüllten Dewargefäß bei Raumtemperatur mit den Zuleitungen zum Meßgerät verlötet sind.

Ein Problem stellt die thermische Kontaktierung an der Probe dar. Der Wärmewiderstand zwischen Thermoelementkontakt und Probe soll möglichst gering sein, während gleichzeitig das Thermoelement von der Probe elektrisch isoliert sein muß. Ein Analogschaltbild, bei dem die Temperaturdifferenz durch eine elektrische Spannung und die Wärmewiderstände durch elektrische Widerstände dargestellt sind, verdeutlicht das Problem.

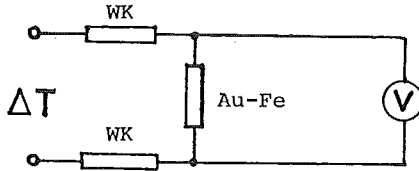
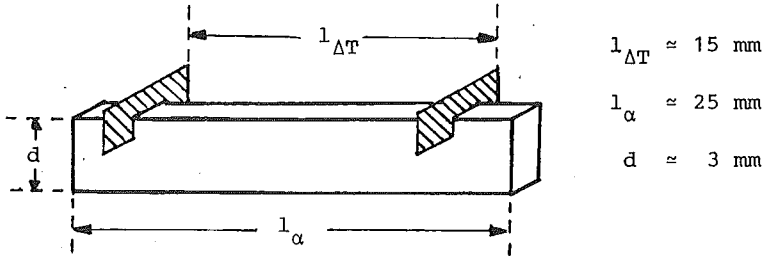


Abb. 6 Analogschaltbild für die Messung der Temperaturdifferenz (WK: Wärmekontakt)

Will man die Temperaturdifferenz messen, muß der Wärmewiderstand des Au-Fe-Drahtes groß gegen die Wärmewiderstände der Kontakte sein, wobei zu beachten ist, daß Gold ein sehr guter Wärmeleiter ist. Der Au-Fe-Draht sollte deshalb möglichst dünn und lang sein. Hier wurde ein mit Glasseide isolierter Au-Fe-Draht von 0,1 mm Durchmesser und etwa 1 m Länge verwendet. Um den Einfluß dieser Länge abzuschätzen, wurden mehrere Messungen der Temperaturdifferenz mit verschiedenen langen Au-Fe-Drähten ausgehend von 10 cm Länge vorgenommen, wobei von etwa 50 cm an keine Änderung mehr festzustellen war. Der Chromeldraht hatte im Innern der Probenhalterung eine Länge von etwa 15 cm (bei 0,1 mm \varnothing), um den Wärmefluß von außen zu den Kontaktstellen gering zu halten.

Der niedrige Wärmewiderstand der Kontaktierung wurde auf folgende Weise erreicht: An den Kontaktstellen wurde die Probe mit einer Drahtsäge (Diamantdraht, 0,3 mm \varnothing) etwa 1 mm tief eingesägt. In den so entstandenen Spalt wird ein 0,2 mm starkes Plättchen aus Feinsilber (Silber hat von allen Metallen die größte Wärmeleitfähigkeit) elektrisch isoliert eingeklebt (Abb. 7), an das dann das Thermoelement angelötet wird. Als Kleber wurde ein verhältnismäßig gut wärmeleitender Zweikomponentenkleber (Delta Bond 152, Fa. Neumüller) benutzt, der zum Aushärten auf eine Temperatur von 190° C gebracht wurde. Gelötet wurde der niedrigen Schmelztemperatur wegen (156° C) mit Indium, um ein Aufweichen des Klebers zu vermeiden. Nach einer groben Berechnung ist das Verhältnis der Wärmewiderstände der Kontakte zu dem des Au-Fe-Drahtes besser als 10^{-2} .



$$l_{\Delta T} \approx 15 \text{ mm}$$

$$l_{\alpha} \approx 25 \text{ mm}$$

$$d \approx 3 \text{ mm}$$

Bild 7 Thermokontakte an der Probe

Die Spannung des Thermoelements wird mit einem hochempfindlichen Digitalvoltmeter (Nanomater, Fa. Burster) mit Galvanometer-Vorverstärker gemessen. Die hier benutzte Auflösung beträgt 10 nV bei Spannungswerten zwischen 1 μ V bei tiefen und 20 μ V bei höheren Temperaturen, was Temperaturdifferenzen zwischen 0,1 K und 1 K entspricht. Vor jeder Messung wird bei Temperaturgleichgewicht ($\Delta T = 0$, erkennbar am Verschwinden der Thermospannung der Probe) das Meßgerät auf den Wert Null eingestellt.

Die differentielle Thermospannung der Probe ergibt sich nach Gl. (4) zu

$$(40) \quad \alpha = \frac{U_{\alpha}/l_{\alpha}}{\Delta T/l_{\Delta T}}$$

Die differentielle Thermospannung des Thermoelements

$$\beta = \frac{U_{\Delta T}}{\Delta T}$$

wurde mit einem geeichten Germanium-Widerstand gemessen, und zwar wurde die absolute Thermospannung gegen Raumtemperatur ermittelt und daraus die differentielle Thermospannung durch Bildung der Differenzen bestimmt. Schließlich erhält man:

$$(41) \quad \alpha = \frac{U_{\alpha}}{U_{\Delta T}} \cdot \beta \cdot \frac{1}{I_{\alpha}} \cdot \frac{\Delta T}{T}$$

Messung der Probestemperatur:

Die Probestemperatur wurde mit einem geeichten Germanium-Widerstand (Typ CR 2500 L, Fa. Cryo Resistor, bezog. durch Fa. Vivod/Physik-Technik) gemessen. Für Temperaturen unter 100 K stand eine genaue Eichentabelle zur Verfügung, für höhere Temperaturen wurde eine Eichung mit einem Platin-Widerstand (100 Ω) vorgenommen. Gemessen wurde der temperaturabhängige Widerstand über den Spannungsabfall, den ein bekannter Strom hervorruft. Als Konstantstromquelle stand ein Präzisions-Stromgeber (Typ J 41, Fa. Knick) zur Verfügung, evtl. auftretende Thermospannungen wurden kompensiert. Der Widerstand des Temperaturfühlers variiert zwischen 5 Ω und 30 k Ω in dem beobachteten Temperaturbereich, der konstante Strom wurde dementsprechend zwischen 1 mA und 10 μ A gewählt, so daß der gemessene Spannungsabfall zwischen 3 und 30 mV bei einer Ablesegenauigkeit von 1 μ V lag. Die dabei auftretende Wärmebelastung des Germanium-Widerstandes ist vernachlässigbar.

Um die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Germanium-Widerstand abzuschätzen, wurde ein zweites Differenz-Thermoelement (TE 2 in Abb. 5) benutzt. Es zeigte sich, daß diese Temperaturdifferenz in der gleichen Größenordnung lag wie die an der Probe gemessene ($\Delta T/T < 3\%$). Bei der eigentlichen Messung wurde sie dann abgeschätzt und die Probestemperatur entsprechend korrigiert.

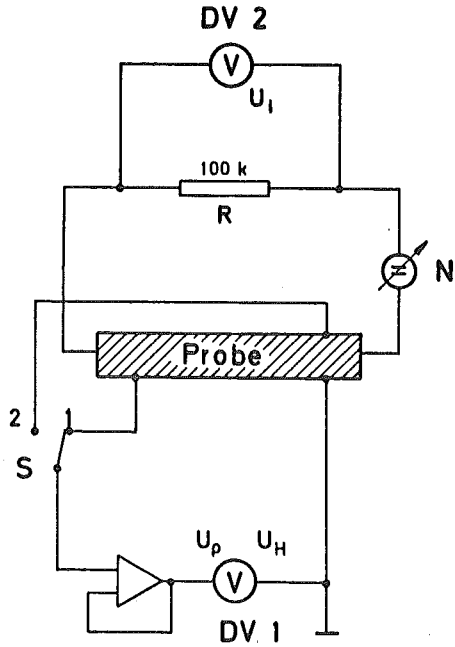
Da sich in manchen Temperaturbereichen ein stationärer Zustand nur unzulänglich verwirklichen ließ, was ein Driften der abzulesenden Spannungswerte zur Folge hatte, war es notwendig, die drei Meßwerte (Thermospannung von Probe und Thermoelement, Germanium-Widerstand) gleichzeitig ohne Ver-

zögerung aufzunehmen. Dazu waren die verwendeten Spannungsmeßgeräte (DV 1 bis 3 in Abb. 5) mit Digital-Ausgängen versehen. Auf Knopfdruck wurden die anstehenden Meßwerte gleichzeitig abgerufen, in einer selbst gebauten digitalen Speichereinheit zwischengespeichert und anschließend ausgedruckt.

3.4 Messung des spezifischen Widerstandes und der Hall-Konstanten

Es wurde die Abhängigkeit des spez. Widerstandes bzw. der Hall-Konstanten von der Temperatur untersucht, wobei die Proben temperatur auf die gleiche Weise wie bei der differentiellen Thermospannung gemessen wurde. Wie in Abb. 8 dargestellt, wurden drei elektrische Kontakte seitlich an der Probe angebracht. Zwei Kontakte liegen an einem Ende der Probe genau gegenüber zum Messen der Hall-Spannung, während der dritte Kontakt sich am anderen Ende der Probe befindet und den Gegenkontakt zum Messen des Probenwiderstandes darstellt. Die Lötkontakte an den Stirnflächen der Probe dienen als Stromkontakte.

Die seitlichen Kontakte sind ebenfalls gelötet und wurden auf folgende Weise hergestellt: Die Seitenfläche der Probe wurde etwa 5 mm vom Ende entfernt mit einem Diamantdraht leicht angeritzt, dann wurde mit einer Nadelspitze etwas Flußmittel (S 39) in die Ritze gebracht und anschließend das mit reinem Zinn verzinnte Ende eines dünnen Drahtes (0,1 mm \emptyset) hineingelegt. Durch Erhitzen mit einem Lötkolben wurde der Draht dann an das Germanium angelötet. Bei sorgfältiger Ausführung lassen sich so mechanisch stabile Kontakte mit kleinen Kontaktwiderständen herstellen. Da die an diesen Kontakten anliegende Spannung mit den gleichen Geräten wie die Thermospannung in Kap. 3.3 gemessen wurde,



DV Digitalvoltmeter

N Netzgerät

S Schalter

Abb.8 Meßanordnung für spezifischen Widerstand und Hall-Konstante

gelten die gleichen Überlegungen bzgl. der maximalen Größe des Quellwiderstandes.

Der Strom durch die Probe wurde mit einem geregelten Netzgerät (30 V, potentialfreie Ausgänge) eingestellt und durch den Spannungsabfall über einem Widerstand von $R = 100 \text{ k}\Omega$ gemessen. Bei tiefen Temperaturen, wenn der Probenwiderstand (einschließlich der Kontaktwiderstände) groß gegen den Meßwiderstand R ist, begrenzt der Eingangsruhestrom ($5 \cdot 10^{-11} \text{ A}$) des verwendeten Digitalvoltmeters (DV 2 in Abb. 8) die Meßgenauigkeit. Er erzeugt dann am Meßwiderstand R einen Spannungsabfall von $5 \text{ }\mu\text{V}$. Ein Vergrößern von R , das den bei tiefen Temperaturen sehr kleinen Meßwert vergrößern würde, schließt sich daher aus, da es den Spannungsabfall des Eingangsruhestromes ebenfalls vergrößern würde. Störend ist dabei nicht der Eingangsruhestrom selbst, sondern seine Schwankungen von etwa 20%. Immerhin läßt sich nach dieser Methode noch ein Strom von 1 nA auf 2% genau messen.

Das Magnetfeld wurde mit einem wassergekühlten Elektromagneten (Typ E10 D8, Fa. Bruker) mit stabilisiertem Versorgungsgerät erzeugt. Dabei befand sich die in Kap. 3.1 beschriebene rohrartige Verlängerung des Kryostaten, in der der Probenraum liegt, so zwischen den Polschuhen (Stirnfläche $40 \text{ mm } \emptyset$), daß die Probe sich im homogenen Feldbereich befand. Bei dem durch den Kryostat vorgegebenen Abstand der Polschuhe von 60 mm betrug die maximale magnetische Induktion $B = 0,6 \text{ T}$. Für diesen Abstand wurde eine Eichkurve $B = f(I)$ erstellt und die Abhängigkeit des Magnetfeldes vom Ort $B = f(x, y, z)$ ermittelt. Die Probe wurde so in die Halterung eingebaut, daß das elektrische Hall-Feld senkrecht auf dem Magnetfeld stand.

Der spezifische Widerstand wird nach der Formel

$$(42) \quad \rho = \frac{U_{\rho}}{I} \cdot \frac{F}{l_{\rho}} = \frac{U_{\rho} \cdot R}{U_I} \cdot \frac{F}{l_{\rho}}$$

berechnet, während sich der Betrag des Hall-Koeffizienten aus der folgenden Gleichung ergibt:

$$(43) \quad R_H = \frac{U_H \cdot d}{I \cdot B} = \frac{U_H \cdot R \cdot d}{U_I \cdot B} .$$

Bei der Messung wurde auf folgende Weise vorgegangen: Zunächst wurde durch Variation des Probenstromes der Gültigkeitsbereich des Ohm'schen Gesetzes festgestellt, wobei anzumerken ist, daß bei tiefen Temperaturen schon bei verhältnismäßig kleinen Feldstärken in der Probe ein reversibler Durchschlag (Stoßionisation) auftritt (La 60). Mit einem aus dem Ohm'schen Bereich ausgewählten Probenstrom I wurden dann nacheinander der Widerstand und die Hall-Spannung bei verschiedenen magnetischen Feldstärken zwischen 0,0275 T und 0,6 T gemessen.

3.5 Fehlerabschätzung

Bei einer Fehlerabschätzung ist es sinnvoll, zwischen statistischen Fehlern und systematischen Fehlern zu unterscheiden. Um die Abschätzung zu vereinfachen, wird die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Fehler vernachlässigt und statt dessen jeweils der maximale Fehler betrachtet. Außerdem bleiben alle Fehler unberücksichtigt, die kleiner als 1% sind.

Statistische Fehler

Unter statistischen Fehlern werden im Folgenden alle Fehler verstanden, die ein Streuen des Meßwertes verursachen. Hierunter fallen die Ungenauigkeit der Digitalvoltmeter (1%) und der Fehler der Längenmessung (1%). Beim Messen der Temperaturdifferenz mit dem Thermoelement treten mehrere

Fehlerquellen auf: Die Nullpunktsdrift des Voltmeters DV 3 aufgrund von Raumtemperaturschwankungen bzw. Kompensationsspannungsdrift in der Zeit zwischen Nullabgleich und Messung, sowie einbaubedingte Fehler wie Anliegen des Thermoelements an der Außenwand oder der Probe, was trotz der Isolation der Thermoelementdrähte eine Verfälschung der Temperaturdifferenz in die eine oder andere Richtung bewirken kann. Die dadurch verursachte Streuung der Temperaturdifferenz betrug etwa 10%. Der relative Fehler der differentiellen Thermospannung nach Gl. (40) ergibt sich als Summe der relativen Einzelfehler:

$$\frac{\delta\alpha}{\alpha} = \frac{\delta U}{U} + 2 \frac{\delta l}{l} + \frac{\delta \Delta T}{\Delta T} \approx 13\%$$

Interessiert man sich für die Streuung der Meßwerte um die graphisch gemittelte Meßkurve für den Fall, daß die Probe zwischen durch nicht neu eingebaut wird, so verringert sich dieser Fehler, da der Fehler der Längenmessung wegfällt und die Streuung der Temperaturdifferenz dann nur etwa 6% beträgt. In diesem Fall erhält man also einen Gesamtfehler von ungefähr 7%.

Schließlich muß noch der Fehler der Temperaturmessung berücksichtigt werden, der in der Größenordnung der Temperaturdifferenz liegt:

$$\frac{\delta T}{T} \approx 2\%$$

Systematische Fehler

Ein systematischer Fehler bekannter Größe ist der Fehler der differentiellen Thermospannung β des Thermoelements. Die Eichmessung wurde mit einer Genauigkeit von 4% vorgenommen:

$$\frac{\delta\beta}{\beta} = 4\%$$

Um weitere systematische Fehler zu finden bzw. auszuschalten, wurden verschiedene Kontrollmessungen durchgeführt. Für die Beurteilung der Signifikanz von Unterschieden galten die oben genannten Fehlergrenzen von 13% im Fall a) und b) bzw. 7% im Fall c).

a) Einfluß der Probengeometrie

In der Literatur werden teilweise sehr kompliziert geformte Proben untersucht, um einen Einfluß der verschiedenen Kontakte auf die Meßgrößen zu vermeiden (z.B. GH 54). Darauf wurde hier verzichtet, statt dessen wurde dieser Einfluß überprüft. Dazu wurde zuerst eine Probe ohne Thermokontakte durchgemessen, wobei bei verschiedenen Temperaturen bestimmte Heizströme eingestellt wurden. Dann wurde nach Anbringen der Thermokontakte und des Thermoelementes der Vorgang wiederholt, d.h. die gleichen Temperaturen und die entsprechenden Heizströme eingestellt. In den gemessenen Thermospannungen zeigten sich keine signifikanten Unterschiede. Schließlich wurden noch an einer Seitenfläche der Probe (zwischen den Thermokontakten) zwei elektrische Kontakte wie in Kap. 3.4 beschrieben angebracht und über diese ebenfalls die differentielle Thermospannung gemessen. Es ergaben sich die gleichen Meßwerte wie bei der Spannungsmessung über die Stirnflächen, weshalb die letztere Methode aus Gründen der Bequemlichkeit benutzt wurde.

b) Oberflächenbeschaffenheit

Auf die Reinhaltung und Beschaffenheit der Probenflächen wurde keine besondere Aufmerksamkeit verwandt (abgesehen von dem Abwaschen eventueller Flußmittelreste), nachdem sich herausstellte, daß weder ein Reinigen der Oberfläche im Ultraschallbad, noch das Ätzen mit CP 4-Lösung Auswirkungen auf das Meßergebnis hat. Die Seitenflächen der Proben wurden daher nach dem Sägen nicht weiter behandelt.

c) Einfluß der Temperaturdifferenz

Es wurden bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Temperaturdifferenzen an der Probe eingestellt, wobei $\Delta T/T$ zwischen 0,5 und etwa 5% variiert wurde. Die differentielle Thermospannung änderte sich dabei nicht signifikant.

d) Messung der Wärmeleitfähigkeit

Beim Messen der Temperaturdifferenz können mehrere Fehler auftreten, die hier nicht im einzelnen aufgezählt werden. Diese Fehler lassen sich dadurch kontrollieren, daß gleichzeitig mit der differentiellen Thermospannung die Wärmeleitfähigkeit überprüft wird, die aus anderen Untersuchungen bekannt ist (Sw 73, GS 63). Dabei geht man davon aus, daß die gesamte Heizenergie von der Probenheizung durch die Probe zur Kaltfläche fließt. Verluste durch Abstrahlung und Meßzuleitungen können vernachlässigt werden. Mit Gl. (2) läßt sich die Wärmeleitfähigkeit berechnen, sofern Heizstrom I , Heizwiderstand R und Probenquerschnittsfläche F bekannt sind. Die Wärmestromdichte ist dann:

$$w = \frac{I^2 R}{F} = \kappa \cdot \frac{\Delta T}{l \Delta T} ,$$

woraus für die Wärmeleitfähigkeit folgt:

$$(44) \quad \kappa = \frac{I^2 R}{\Delta T} \cdot \frac{l \Delta T}{F} .$$

Da der Widerstand der Heizung sich nur unwesentlich mit der Temperatur ändert, benötigt man als einzige zusätzliche Information bei jedem Meßpunkt die Größe des Heizstromes, um die Wärmeleitfähigkeit bestimmen und damit die Temperaturdifferenz überprüfen zu können. Unterhalb von 20 K lassen sich die Werte aus der Literatur allerdings nicht mehr verwenden, da sich hier bereits der Einfluß der Probengröße bemerkbar macht.

Die erlaubte Streuung der Meßwerte ergibt sich wieder als Summe der relativen Einzelfehler nach Gl. (43), wobei auch hier zwischen der Messung mit Probenwechsel und der Messung ohne Probenwechsel unterschieden werden muß. Mit einem Meßfehler von 1% für den Strom I bzw. 2% für den Widerstand R und einer Genauigkeit von 6% beim Bestimmen der Querschnittsfläche F sowie den oben genannten Fehlern für ΔT und l ergibt sich im ersten Fall (mit Probenwechsel) ein Gesamtfehler von 21%, während im zweiten Fall (ohne Probenwechsel) der Fehler 10% beträgt.

Fehler bei Leitfähigkeits- und Hall-Effekts-Messungen

Mit den oben genannten Einzelfehlern sowie dem Fehler beim Messen der Probendicke d (3%) und dem Fehler der magnetischen Induktion B, der sich aus der Genauigkeit der Eichkurve (2%) und der Variation von B über die Ausdehnung der Probe (7%) zusammensetzt, ergibt sich der Gesamtfehler des spezifischen Widerstandes nach Gl. (42) bzw. der Hall-Konstanten nach Gl. (43) zu

$$\frac{\delta \rho}{\rho} = 2 \frac{\delta U}{U} + \frac{\delta F}{F} + \frac{\delta l}{l} \approx 9\%$$

$$\frac{\delta R_H}{R_H} = 2 \frac{\delta U}{U} + \frac{\delta d}{d} + \frac{\delta B}{B} \approx 14\%$$

4. Ergebnisse

Es wurde der spezifische Widerstand, die Hall-Konstante und die differentielle Thermospannung von einkristallinem, p-dotiertem Germanium im Temperaturbereich von 5 bis 300 K gemessen. Das untersuchte Material hatte bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von $0,2 \Omega\text{m}$ bei einer Störstoffkonzentration von ungefähr 10^{20} m^{-3} . Die stabförmigen Proben waren alle aus dem gleichen Einkristall so herausgeschnitten, daß ihre Längsachse in (111)-Richtung wies. Wie eine Untersuchung mit Strukturbeize ergab, handelte es sich um praktisch versetzungsfreies Material, da die für Versetzungslinien typischen Ätzgrübchen nicht zu beobachten waren.

Die differentielle Thermospannung wurde an mehreren Proben verschiedener Querschnittsflächen gemessen, wobei sich herausstellte, daß bei tiefen Temperaturen nur zwischen den zwei Proben mit der größten bzw. kleinsten Querschnittsfläche signifikante Unterschiede zu beobachten waren, weshalb auch nur diese beiden Proben zur Auswertung herangezogen wurden. Die Proben wiesen einen rechteckigen Querschnitt auf und hatten die folgenden Abmessungen (F: Querschnittsfläche, L: Probenlänge, alle Maße in mm):

Probe 1: F = $3,8 \times 4,4$; L = 20,0

Probe 2: F = $1,6 \times 4,0$; L = 24,1

Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 11 aufgetragen. Zum Vergleich ist hier noch der nach Gl. (55) berechnete elektronische Anteil der differentiellen Thermospannung eingezeichnet. Die Messung des spezifischen Widerstandes (Abb. 9) und der Hall-Konstanten (Abb. 10) wurden mit Probe 1 vorgenommen.

Es wurden ebenfalls Messungen an undotiertem, bei Raumtemperatur eigenleitendem n-Germanium durchgeführt, das eine Störstoffkonzentration von etwa 10^{19} m^{-3} aufwies. Bei diesen

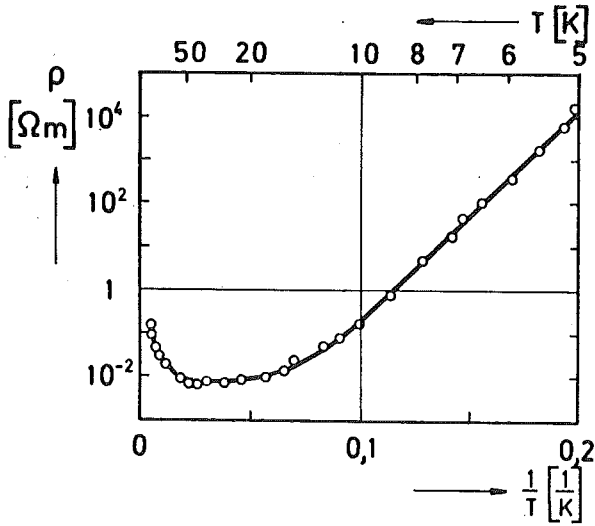


Abb.9 Spezifischer Widerstand

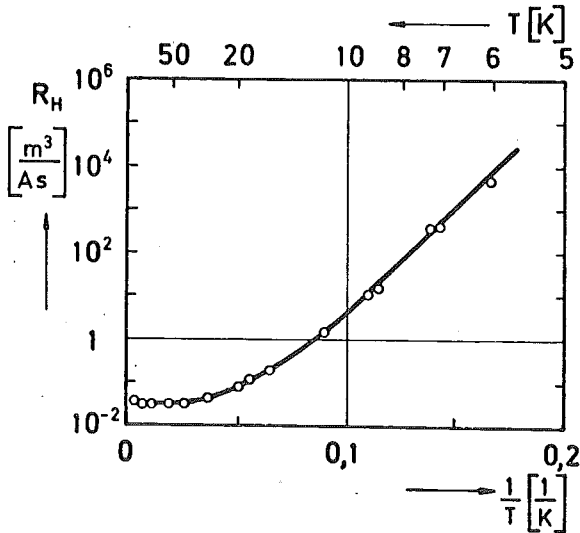


Abb.10 Hall-Konstante

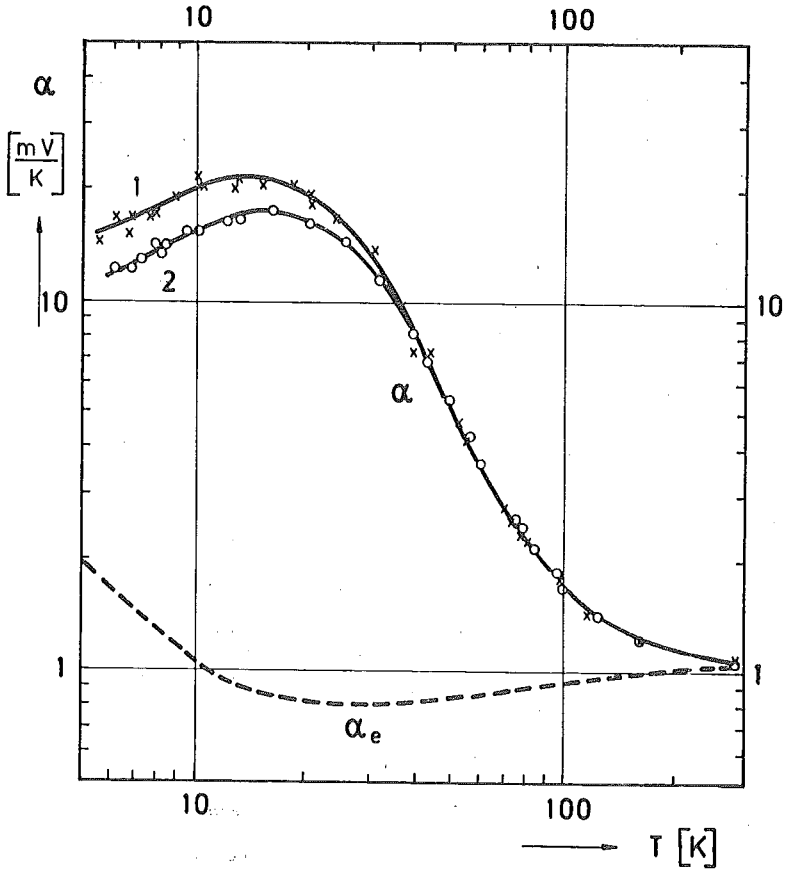


Abb.11 Differentielle Thermospannung und elektronischer Anteil (berechnet)

x Probe 1

o Probe 2

Proben erwiesen sich aber die Kontaktwiderstände bei tiefen Temperaturen als zu groß, um reproduzierbare Messungen zu ermöglichen. Es traten die in Kap. 3.3 beschriebenen Probleme des zu großen Quellwiderstandes auf. Auf eine Darstellung der Ergebnisse bei höheren Temperaturen wird hier verzichtet (s. Kap. 6).

5. Auswertung und Diskussion

5.1 Leitfähigkeit und Halleffekt

Um Aussagen über die Ladungsträger-Streuprozesse machen zu können, benötigt man genauere Angaben über die Störstoffkonzentrationen in dem untersuchten Material. Diese Information läßt sich der Kurve in Abb. 10 entnehmen. Im Temperaturbereich der Erschöpfung, der an der Bedingung $R_H = \text{const.}$ zu erkennen ist, gilt $n = N_A - N_D$. Mit

$$(45) \quad R_H = \frac{1}{en} \quad \text{ist}$$

$$N_A - N_D = \frac{1}{e R_H} = 2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}.$$

Im Temperaturbereich der Reserve sollten beide Kurven angenähert einen linearen Verlauf mit gleicher Steigung aufweisen. Was die Größe der Steigung betrifft, so muß zwischen dem Fall des reinen Störstellenhalbleiters und dem des teilkompensierten Halbleiters unterschieden werden. Und zwar gilt im Fall des reinen p-Halbleiters (Rs 63):

$$(46) \quad R_H = (N_V N_A)^{-1/2} \cdot \frac{2}{e} \exp \frac{\epsilon_A}{2 k_0 T},$$

während beim teilkompensierten Halbleiter die Steigung doppelt so groß ist (BB 62):

$$(47) \quad R_H = \frac{N_D}{N_A} \cdot \frac{4}{e N_V} \exp \frac{\epsilon_A}{k_0 T}.$$

Mit der effektiven Zustandsdichte des Valenzbandes (Se 64):

$$(48) \quad N_V = \frac{2}{h^3} (2\pi m_p^* k_0 T)^{3/2} \\ = 1,17 \cdot 10^{21} \cdot T^{3/2} \text{ m}^{-3}.$$

Der Entartungsfaktor in Gl. (46) und (47) ist gleich 4 gesetzt (BB 62, Kn 57). Mit der den Kurven entnommenen Steigung ergibt sich als Akzeptorenergie im ersten Fall etwa $\epsilon_A = 0,02$ eV und im zweiten Fall $\epsilon_A = 0,01$ eV. Da alle normalen Dotierungsmaterialien der 3. Gruppe des periodischen Systems Akzeptorniveaus bei $\epsilon_A \approx 0,01$ eV liefern, während keine Störstoffe mit $\epsilon_A \approx 0,02$ eV geläufig sind, kann es sich bei dem verwendeten Germanium nur um teilkompensiertes Material handeln, das mit einem der Elemente der 3. Gruppe dotiert ist. Dies zeigt sich auch, wenn man die entsprechenden Akzeptorenergien in die Gleichungen einsetzt. Während die Werte aus Gl. (46) weit von der gemessenen Kurve abweichen, läßt sich Gl. (47) durch Wahl von N_D an die gemessene Kurve anpassen. Die Rechnung (bei $T = 8$ K) ergibt:

$$\frac{N_A}{N_D} = 35$$

Im Rahmen der hier interessierenden Genauigkeit erhalten wir also:

$$N_A \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$$

$$N_D \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$$

Bis auf den Faktor $1/e$ stellt Abb. 10 auch die reziproke Trägerdichte dar. Es zeigt sich insbesondere, daß für $T < 8$ K die Bedingung $n_p \ll N_D$ und damit die Voraussetzung für Gl. (27) erfüllt ist.

Schließlich ergibt sich noch aus Abb. 9, daß bei Temperaturen oberhalb von 5 K der normale Leitungsmechanismus (Valenzband - Leitung) vorliegt. Im Fall der Störbandleitung, die bei noch tieferen Temperaturen zu erwarten ist, wäre $\rho(T) \approx \text{const.}$ Bei den oben genannten Fremdstoffkonzentrationen ist allerdings auch nicht mit Störbandleitung oberhalb von 5 K zu rechnen.

Weitere Informationen ergeben sich aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger. Diese läßt sich nach der Gleichung $\mu = R_H / \rho$ aus korrespondierenden Meßwerten berechnen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Gleichung nur für starke Magnetfelder richtig ist, für die $\mu \cdot B \gg 1$ ist. Bei schwächeren Magnetfeldern ist die nach dieser Gleichung berechnete Beweglichkeit (die sog. Hall-Beweglichkeit) mit einem Fehler behaftet, der außer von der magnetischen Feldstärke noch von der Art des überwiegenden Streuprozesses abhängt. Die komplizierte Bandstruktur von p-Germanium, wo mit zwei Arten von Defektelektronen auch zwei verschiedene Beweglichkeiten vorliegen, sei hier vernachlässigt. Die gemessene Beweglichkeit in Abb. 12 kann als "effektive Beweglichkeit" betrachtet werden.

Zusätzlich sind in diesem Diagramm noch die Streuasymptoten eingezeichnet. Für die Asymptote der Streuung an neutralen Störstellen gilt (An 64):

$$(49) \quad \mu^n = \frac{e^3 m^*}{20 K h^3 N_n}$$

Mit m^* aus Gl. (48), $K = 16 \cdot 8,8 \cdot 10^{-12}$ As/Vm und $N_n = 2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ergibt sich:

$$\mu^n = 2,3 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{Vs}$$

Ein Blick auf Abb. 12 zeigt, daß dieser Streuprozess vernachlässigt werden kann, so daß nur die Streuung an Gitterschwingungen und an ionisierten Störstellen berücksichtigt werden müssen. Zunächst sei die Beweglichkeit bei reiner Gitterstreuung betrachtet (gestrichelte Kurve), die nach Gl. (18) zur Auswertung der differentiellen Thermospannung benötigt wird. Aus Messungen ergibt sich für hohe Temperaturen (Rs 63):

$$(50) \quad \mu^\phi = 1,05 \cdot 10^5 \cdot T^{-2,33} \text{ m}^2/\text{Vs}$$

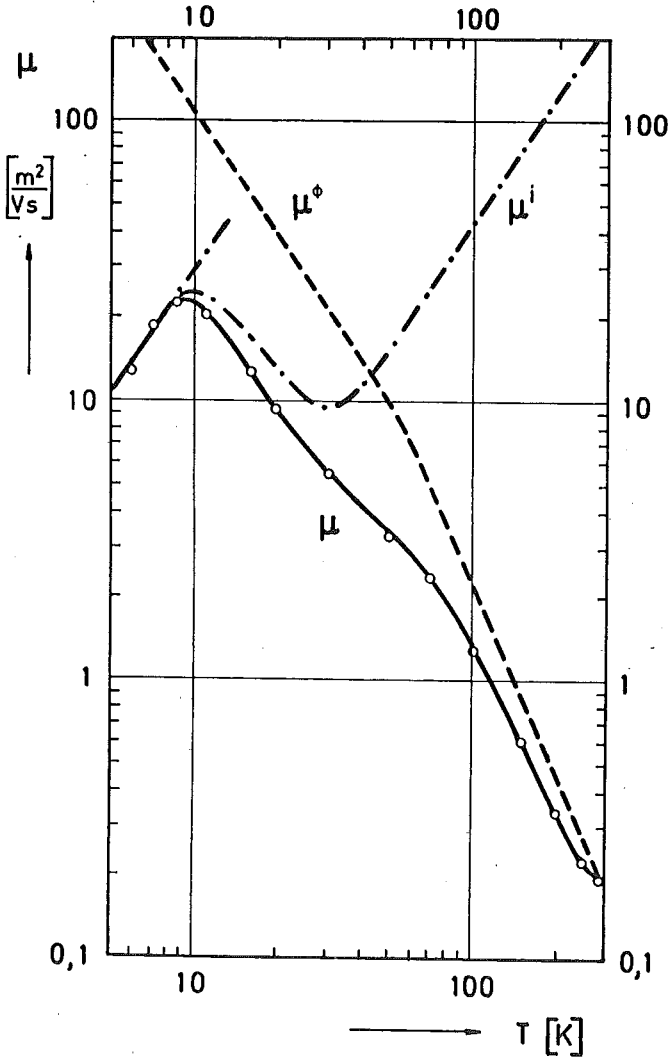


Abb.12 Ladungsträgerbeweglichkeit mit Streu- asymptoten

Für tiefe Temperaturen, wo die optischen Phononen "eingefroren" sind, erhält man (BB 62):

$$(51) \quad \mu^\phi = 3,4 \cdot 10^3 \cdot T^{-1,5} \text{ m}^2/\text{Vs}$$

Die Asymptote für die Streuung an ionisierten Störstellen (strichpunktierte Kurve) erhält man aus Gl. (25) und (13):

$$(52) \quad \mu^i \sim N_1^{-1} \cdot T^{1,5}$$

Für Temperaturen unter 8 K ist $N_i = 2 N_D = \text{const.}$, hier läßt sich die Asymptote als Gerade mit der Steigung 1,5 direkt an die gemessene Kurve anlegen. Zu höheren Temperaturen hin steigt die Dichte der ionisierten Störstellen stark an, bis sie im Bereich der Erschöpfung den konstanten Wert $N_i = N_A = 35 N_D$ erreicht. Von da an verläuft die Asymptote wieder als Gerade mit der Steigung 1,5. Sie ist gegenüber der Tieftemperatur-Geraden um den Faktor $N_A/2 N_D = 17,5$ verschoben. Durch Anwendung der Brooks-Herring-Formel, die in Gl. (52) eine schwach temperaturabhängige Proportionalitätskonstante liefert (Bl 57), erhöht sich der Faktor noch auf den Wert 20. Im Temperaturbereich dazwischen läßt sich μ^i aus der Beziehung

$$(53) \quad \frac{1}{\mu} \approx \frac{1}{\mu^i} + \frac{1}{\mu^\phi}$$

ermitteln. Der Vergleich der beiden Streuasymptoten ergibt für die Relaxationszeiten der Ladungsträger:

$$\tau_e \approx \tau_e^i \quad \text{für } T < 8 \text{ K}$$

$$\tau_e \approx \tau_e^\phi \quad \text{für } T > 100 \text{ K}$$

5.2 Differentielle Thermospannung

Um den Phonondrag-Anteil der differentiellen Thermospannung zu erhalten, muß von der gemessenen Kurve in Abb. 11 nach Gl. (6) der elektronische Anteil abgezogen werden. Mit Hilfe der Gleichung (Se 64)

$$(54) \quad n_p = N_V \exp \frac{\zeta}{k_O T}$$

und den Gln. (10) und (48) erhält man

$$\alpha_e = \frac{k_O}{e} \left(a + \ln \frac{N_V}{n_p} \right)$$

und mit Gl. (45):

$$(55) \quad \alpha_e = \frac{k_O}{e} \left(a + \ln N_V R_H e \right)$$

Die Größe a variiert zwischen 1,7 (für $T \geq 250$ K) und 2 (für $T \leq 100$ K), solange die Ladungsträger vorwiegend von Phononen gestreut werden (He 54b), während bei Streuung an ionisierten Störstellen $a = 4$ ist (An 64). Das Ergebnis dieser Rechnung stellt die gestrichelte Kurve in Abb. 11 dar.

Durch Bildung der Differenz zwischen den Kurven ergibt sich der Phonondrag-Anteil der differentiellen Thermospannung, der in Abb. 13 dargestellt ist (durchgezogene Kurven). Unterhalb von 10 K verlaufen beide Kurven proportional $T^{0,5}$, wie es bei Streuung der Phononen an Grenzflächen zu erwarten ist. Hier läßt sich die Streuasymptote

$$(56) \quad \alpha_\phi^G = \frac{s^2 q}{\mu \phi T} \langle \tilde{\tau}_\phi^G \rangle$$

für Grenzflächenstreuung direkt an die Kurven anlegen (strichpunktierte Kurven). Wie in Kap. 5.1 festgestellt,

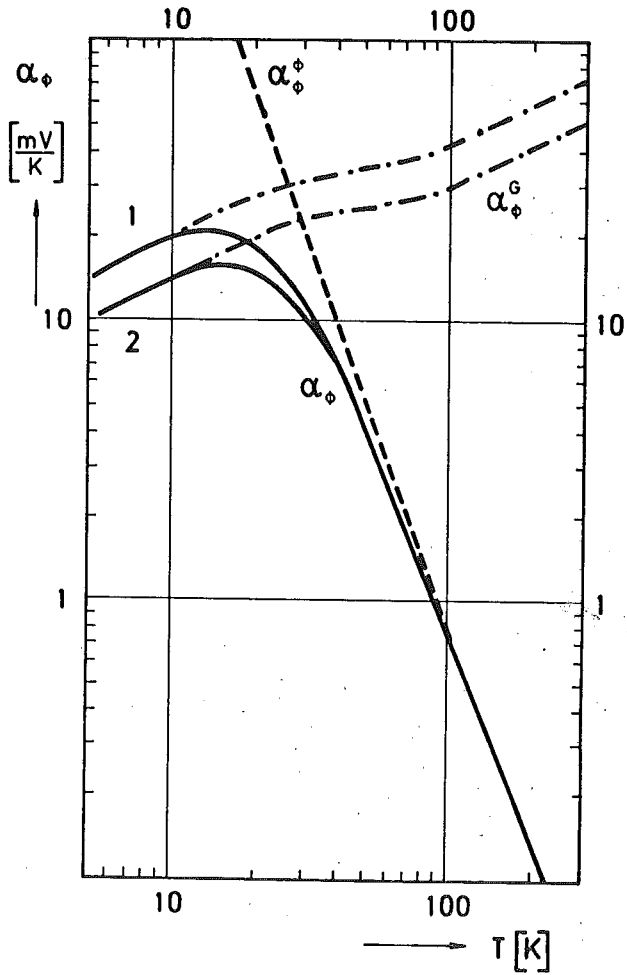


Abb.13 Phonondrag-Anteil der differentiellen Thermospannung mit Streuasymptoten

überwiegt für $T < 8$ K für die Ladungsträger die Streuung an ionisierten Störstellen, deren Dichte unterhalb von 8 K auch als konstant angesehen werden kann. Damit sind aber die Voraussetzungen erfüllt, unter denen der Faktor g in Gl. (16) bzw. (18) berechnet werden kann. Am Schluß von Kap. 2.3 wurde für diesen Fall der Wert $g = 1,46$ ermittelt. Oberhalb von 100 K werden die Ladungsträger praktisch nur noch an Phononen gestreut, hier ist $g = 1$ und die Grenzflächen-Streuasymptote verläuft wieder proportional $T^{0,5}$. In dem Bereich zwischen 10 und 100 K ist g temperaturabhängig und variiert vermutlich zwischen den Werten 1 und 1,46.

Bei höheren Temperaturen verläuft $\alpha_{\phi}(T)$ proportional $T^{-2,5}$. Die Streuasymptote

$$(57) \quad \alpha_{\phi}^{\phi} = \frac{s_{\phi}^2 g}{\mu_{\phi} T} \langle \tilde{\tau}_{\phi}^{\phi} \rangle$$

für die Phonon-Phonon-Streuung (gestrichelte Kurve) läßt sich hier ebenfalls durch direktes Anlegen gewinnen.

Bevor man aus der Streuasymptote die Phononen-Relaxationszeit entnehmen kann, muß man sich einige Gedanken über die Rolle der optischen Phononen machen. Nach dem in Kap. 2.2 bzw. 5.1 gesagten spielen sie für die Beweglichkeit der Defektelektronen eine entscheidende Rolle bei höheren Temperaturen. Das Argument, daß sie im Vergleich zu akustischen Phononen nur schwach angeregt sind - womit ja die Voraussetzung (v) begründet wurde - ist nicht stichhaltig, da dieser Tatbestand offensichtlich durch die stärkere Kopplung zwischen Defektelektronen und optischen Phononen wettgemacht wird (Hr 56). Es gibt aber noch ein weiteres Argument, sie bei der differentiellen Thermospannung zu vernachlässigen. Nach Gl. (12) ist der durch den Phonondrag-Effekt erzeugte elektrische Strom proportional dem Quadrat der Schallgeschwindigkeit, und wie man aus Abb. 1 erkennt, ist die Schallgeschwindigkeit langwelliger optischer Phononen vernachlässigbar klein gegenüber der akustischer Phono-

nen, so daß auch der Beitrag der optischen Phononen zum Phonondrag-Strom (12) zu vernachlässigen ist. Das heißt aber, daß die Relaxationszeit τ_e^ϕ in Gl. (12) sich nur auf akustische Phononen bezieht und die Beweglichkeit μ^ϕ in Gl. (18) auch bei höheren Temperaturen durch den Ausdruck (51) gegeben ist. Mit $s = 5,3 \cdot 10^3$ m/s und $g = 1$ ergibt sich damit für $T > 100$ K aus Gl. (57):

$$(58) \quad \langle \tilde{\tau}_\phi^\phi \rangle = 9,2 \cdot 10^{-3} \cdot T^{-3} \text{ s}$$

Ein Vergleich mit Gl. (32) zeigt, daß für $100 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ ungefähr $\gamma = 1$ gilt. Nach dem dort gesagten sollte γ zu tieferen Temperaturen hin kleiner werden. Dementsprechend ist α_ϕ^ϕ so gezeichnet, daß die Größe γ auf den Wert 0,5 bei 20 K abnimmt. Die Grenzflächen-Streuasymptote ist in diesem Bereich so gezeichnet, daß ungefähr

$$(59) \quad \frac{1}{\alpha_\phi^\phi} = \frac{1}{\alpha_\phi^\phi} + \frac{1}{\alpha_\phi^G}$$

gilt. Hierbei ist allerdings anzumerken, daß die reziproke Addition nur für die Relaxationszeiten eines einzelnen Phononenzustandes richtig ist. Für die Mittelwerte gilt dies nicht mehr, so daß eine Gleichung wie (59) nur mit angemessener Vorsicht zu verwenden ist. Entsprechendes gilt natürlich auch für die Beweglichkeiten in Gl. (53) (An 64). Mit diesen Einschränkungen erhält man im Temperaturbereich um 20 K:

$$(60) \quad \langle \tilde{\tau}_\phi^\phi \rangle = 4,3 \cdot 10^{-1} \cdot T^{-3,5} \text{ s}$$

Unterhalb von etwa 10 K haben die beiden Kurven $\alpha_\phi(T)$ folgenden Verlauf:

$$\alpha_{\phi,1} = 6,1 \cdot 10^{-3} \cdot T^{0,5} \text{ V/K (Probe 1)}$$

$$\alpha_{\phi,2} = 4,3 \cdot 10^{-3} \cdot T^{0,5} \text{ V/K (Probe 2)}$$

Mit dem Ausdruck (51) für μ^ϕ ergibt sich daraus die mittlere freie Weglänge nach Gl. (18):

$$l_{\phi,1} = 2,7 \text{ mm} ; \quad l_{\phi,2} = 1,9 \text{ mm}$$

Diese Werte lassen sich jetzt mit den mittleren freien Weglängen vergleichen, die sich aus den Abmessungen der Proben nach Anhang A 2 ergeben. Unter Berücksichtigung der endlichen Länge der Proben folgt aus (A 9) und (A 8):

$$\bar{l}_{\phi,1} = 3,9 \text{ mm} ; \quad \bar{l}_{\phi,2} = 2,6 \text{ mm}$$

Vernachlässigt man die endliche Probenlänge, so ergibt sich:

$$\bar{\bar{l}}_{\phi,1} = 4,5 \text{ mm} ; \quad \bar{\bar{l}}_{\phi,2} = 2,8 \text{ mm}$$

Diese letzten beiden Werte zeigen, daß die endliche Länge der Probe keineswegs vernachlässigt werden kann. Für die Diskrepanz zwischen den Werten l_ϕ und \bar{l}_ϕ sind mehrere Erklärungen möglich. So ist es denkbar, daß Unebenheiten der Oberfläche die mittlere freie Weglänge reduzieren. Die Richtigkeit des Modells der Grenzflächenstreuung scheint allerdings durch eine Messung der Wärmeleitfähigkeit von hochangereichertem ^{74}Ge durch Geballe und Hull (GH 58) bestätigt, die für $T < 5 \text{ K}$ eine mittlere freie Weglänge nach Gl. (19) von 1,8 mm fanden, während sich aus der Probengröße nach Gl. (A 8) der Wert 1,6 mm ergab. Eine wahrscheinlichere Erklärung liegt in der Unsicherheit der Gl. (51) für μ^ϕ begründet. Eine bei höheren Werten liegende Streuasymptote wäre durchaus möglich. Im vorliegenden Fall würde

$$\mu^\phi = 4,7 \cdot 10^3 \cdot T^{-1,5} \text{ m}^2/\text{Vs}$$

gut mit den Meßergebnissen übereinstimmen. Damit würden sich natürlich auch die angegebenen Relaxationszeiten der Phonon-Phonon-Streuung ändern. Es scheint zwar verfrüht,

aus den vorliegenden Meßergebnissen so weitreichende Schlußfolgerungen zu ziehen, grundsätzlich ergibt sich aber aus der Messung der differentiellen Thermospannung eine Möglichkeit, die Streuasymptote der Ladungsträgerbeweglichkeit zu bestimmen. Dieses Problem wird akut, wenn man Meßwerte von n- und p-Material vergleichen will. Sowohl die Grenzflächenstreuung als auch die Phonon-Phonon-Streuung sind dotierungsunabhängige Streuprozesse und sollten für n- und p-Germanium die gleichen Relaxationszeiten liefern. Ein direkter Vergleich setzt allerdings die Kenntnis der Streuasymptote der Beweglichkeit voraus. Da diese aber in gleicher Weise in $\langle \tilde{\tau}_{\phi}^G \rangle$ wie in $\langle \tilde{\tau}_{\phi}^{\phi} \rangle$ eingeht, könnte eine vergleichende Messung an geeignetem n-dotierten Germanium zur Klärung dieser Frage beitragen. Würde nämlich die aus der Grenzflächenstreuung entnommene Streuasymptote μ^{ϕ} bei der Phonon-Phonon-Streuung gleiche Relaxationszeiten für n- und p-Germanium liefern, so wäre dies ein Hinweis auf die Richtigkeit der so gewonnenen Streuasymptote.

5.3 Abschätzung von Störeffekten

Im Folgenden soll der Einfluß einiger bisher nicht diskutierter Störeffekte untersucht werden. Zunächst stellt sich die Frage, inwiefern ein p-n-Übergang an den Metall-Halbleiter-Kontakten Einfluß auf die Thermospannung der Probe hat. Aus den Gleichungen (8) bzw. (12) und (9) folgt, daß die elektrische Feldstärke unabhängig von der Trägerdichte ist und mit konstantem Temperaturgradienten ebenfalls im ganzen Kristall konstant ist. Eine an den Kontakten eventuell auftretende Sperrschicht hat jedoch keinen Einfluß auf den Temperaturgradienten, da dieser bei tiefen Temperaturen nur durch das Gitter bestimmt wird.

Weitere Störungen können durch die bisher vernachlässigten Phononen-Streuprozesse verursacht werden, die es daher im Einzelnen abzuschätzen gilt. Eine Erörterung der Streuung an Versetzungslinien erübrigt sich dabei, da das untersuchte Germanium versetzungsfrei war.

a) Streuung an Ladungsträgern

Um den Einfluß dieses Streuprozesses auf die differentielle Thermospannung abzuschätzen, wird für 30 K, wo die Streuasymptote α_{ϕ}^e ungefähr ihr Minimum hat, dieser Wert nach Gl. (A 20) ausgerechnet. Mit $C \approx 8 \cdot 10^{-19}$ J (An 64), $s = 5,3 \cdot 10^3$ m s⁻¹, $n = 2 \cdot 10^{20}$ m⁻³, $\gamma = 5,4 \cdot 10^3$ kg m⁻³ und m^* aus Gl. (48) ergibt sich:

$$\langle \tilde{\tau}_{\phi}^e \rangle = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

$$\alpha_{\phi}^e = \frac{s^2}{\mu_{\phi}} \frac{q}{T} \langle \tilde{\tau}_{\phi}^e \rangle = 120 \text{ mV/K}$$

Ein Blick auf Abb. (13) zeigt, daß dieser Streuprozeß noch vernachlässigt werden kann.

b) Streuung an Störstellen

Für die freie Weglänge eines Phonons bei Streuung an Störstellen (Gitterpunkte mit abweichender Masse) gilt (Rs 63):

$$(61) \quad l_{\phi}^s(\lambda) = \frac{4\pi \gamma^2}{N_S (\delta M)^2} \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^4$$

(N_S : Störstellendichte, M : Masse eines Gitteratoms)

Für eine Abschätzung genügt es, $N_S = N_A$ und $\delta M = M$ zu setzen. Als mittlere Phononenwellenlänge kann nach Gl. (20) die Wellenlänge eines Defektelektrons der Energie $\epsilon = k_{\text{O}} T$ genommen werden. Dann ist mit Gl. (7)

$$(62) \quad \lambda_{\alpha} = \frac{2\pi \hbar}{(2m^* k_{\text{O}} T)^{1/2}}$$

Für $T = 20 \text{ K}$ ergibt sich $\lambda_{\alpha} = 4,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}$.

Mit $N_{\text{G}} = 2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ und $M = 73 \cdot 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ist die mittlere freie Weglänge:

$$l_{\phi}^{\text{S}} \approx 3,7 \cdot 10^5 \text{ m}$$

Der Vergleich mit den Probenabmessungen zeigt die Unwirksamkeit dieses Streuprozesses.

c) Isotopenstreuung

Eine Formel für die Isotopenstreuung erhält man aus Gl.

(61), indem man $\gamma = 8M/a^3$ und $N_{\text{G}} = N = 8/a^3$ setzt (a : Gitterkonstante, N : Dichte der Gitteratome):

$$(63) \quad l_{\phi}^{\text{I}} = \frac{32\pi}{a^3} \left(\frac{M}{\delta M}\right)^2 \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^4$$

In dieser Gleichung ist M das mittlere Atomgewicht und δM die mittlere Abweichung davon:

$$M = \sum A_j M_j$$

$$\delta M = \left\{ \sum A_j (\delta M_j)^2 \right\}^{1/2} \quad \text{mit} \quad \sum A_j = 1$$

Der Index j kennzeichnet das Isotop. Für Germanium ergeben sich die Werte $M = 72,7$ und $\delta M = 1,76$.

Aus Gl. (63) bzw. (36) folgt für die Temperaturabhängigkeit der Streuasymptote:

$$\alpha_{\phi}^{\text{I}} \sim T^{-1,5}$$

Berücksichtigt man den gemessenen Temperaturverlauf α_{ϕ}^{I} , so

ist ein maximaler Einfluß der Isotopenstreuung bei etwa 20 K zu erwarten. Mit $a = 5,7 \cdot 10^{-10}$ m und der gleichen Phononenwellenlänge wie unter b) ergibt sich bei dieser Temperatur:

$$l_{\phi}^I \approx 3,0 \text{ m}$$

Auch hier zeigt ein Vergleich mit den Probenabmessungen, daß dieser Streuprozess vernachlässigt werden kann. Ein Vergleich mit der Wärmeleitfähigkeit des Gitters weist allerdings darauf hin, daß diese Argumentation der Überprüfung bedarf. Entsprechend der mittleren Phononenwellenlänge nach Gl. (62) muß für die Wärmeleitfähigkeit die Wellenlänge eines Phonons der Energie $k_0 T$ genommen werden:

$$(64) \quad \lambda_k = \frac{2\pi \hbar s}{k_0 T}$$

Die gleiche Wellenlänge, die sich aus Formel (62) für $T = 20$ K ergibt, erhält man nach dieser Gleichung für 5 K. Messungen der Wärmeleitfähigkeit an hochangereichertem Germanium (GH 58) zeigen jedoch, daß bei 5 K noch ein deutlicher Einfluß der Isotopenstreuung zu beobachten ist, was der oben durchgeführten Rechnung scheinbar widerspricht. Diese Unstimmigkeit beruht auf folgendem Sachverhalt: Tatsächlich liegt bei jeder Temperatur ein Gemisch von kurzwelligen und langwelligen Phononen vor, die unterschiedlichen Streuprozessen unterworfen sind. So gibt es auch bei 5 K kurzwellige Phononen, für die die Isotopenstreuung der überwiegende Streuprozess ist, weshalb die Wärmeleitfähigkeit auch noch bei 5 K durch diesen Streuprozess vermindert wird. Bei der differentiellen Thermospannung hingegen bilden die beobachteten Phononen eine wesentlich homogenere Gruppe. Da die für die Ladungsträger maßgebende Boltzmann-Statistik zu kleineren Wellenlängen hin wesentlich schneller abfällt als die Bose-Statistik der Phononen, finden die kurzwelligen Phononen praktisch keine Wechselwirkungspartner mehr unter den Ladungsträgern, so daß aus diesem

Grund die Isotopenstreuung bei der differentiellen Thermo-
spannung zu vernachlässigen ist.

Bei der Streuung an Ladungsträgern erübrigt sich diese Ar-
gumentation wegen der Unabhängigkeit der Relaxationszeit
von der Wellenlänge, während sie bei der Streuung an Stör-
stellen wegen der Größenordnung der freien Weglänge ent-
fällt.

d) Reflexion an Grenzflächen

In Kap. 2.3 wurde festgestellt, daß die Reflexion eines
Phonons an einer Grenzfläche (und damit eine Verlängerung
seiner freien Weglänge) nur stattfindet, wenn seine Wellen-
länge groß gegen die Unebenheit der Grenzfläche ist. Die
beim Sägen des Kristalls entstehenden Unebenheiten sind
üblicherweise in der Größenordnung von einigen 10^{-5} m, so
daß nur bei Wellenlängen größer als 10^{-3} m mit Reflexion
zu rechnen ist. Vergleicht man dies mit der nach Gl. (62)
berechneten Wellenlänge bei 20 K, so sieht man unmittelbar,
daß nur ein verschwindend kleiner Teil des Phononenspek-
trums die für eine Reflexion notwendige große Wellenlänge
hat, d.h. der durch die Vernachlässigung der Reflexion
entstehende Fehler ist unbedeutend.

6. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren

Die Ergebnisse anderer Autoren (GH 54, ES 57, HG 58) bei höheren Temperaturen ($T \approx 100$ K) sind in kritischer Weise von Mochan, Obratsov und Smirnova (MO 60) zusammengefaßt und mit eigenen Messungen verglichen worden. Sie finden sowohl für n- als auch für p-Germanium folgende Temperaturabhängigkeit der differentiellen Thermospannung:

$$\alpha_{\phi} \sim T^{-2,2}$$

Die eigenen Untersuchungen liefern hier den Temperatur-Exponenten $-2,5$, und zwar sowohl für p-Germanium (Abb. 13) als auch für n-Germanium (s. Kap. 4). Eine Überprüfung der Meßergebnisse in (HG 58) liefert den gleichen Exponenten bei 100 K im Widerspruch zu Mochan et al., die hier einen Wert zwischen $-2,0$ und $-2,2$ ablesen. Der Unterschied ist allerdings so gering, daß man noch von guter Übereinstimmung sprechen kann. Auch bei der absoluten Größe der differentiellen Thermospannung läßt sich volle Übereinstimmung feststellen, zumal zu beachten ist, daß sich der relative Meßfehler von α bei der Bildung von $\alpha_{\phi} = \alpha - \alpha_e$ bei 100 K ungefähr verdreifacht.

Aus der Tatsache, daß der Temperatur-Exponent für n- und p-Germanium gleich ist, schließen Mochan et al., daß die Gitterbeweglichkeit in Gl. (18) in beiden Fällen proportional $T^{-1,5}$ ist, was die entsprechenden Überlegungen in Kap. 5.2 bestätigt.

Vergleichbare Meßergebnisse bei tiefen Temperaturen im Bereich der Grenzflächenstreuung liegen nicht vor, da die Messungen der oben genannten Autoren nicht bis zum Temperaturbereich konstanter Phononen-Relaxationszeit vordringen. Das hat mehrere Gründe, die z.T. experimenteller Natur sind. Während Mochan et al. mit einer offenen Probenhalterung experimentierten, die nach eigenen Erfahrungen bei

tiefen Temperaturen keine brauchbaren Ergebnisse liefert (s. Kap. 3.2), lag in den anderen Fällen die Ursache vermutlich in dem zu großen Quellwiderstand der Thermospannung (s. Kap. 3.3). Einige von Herring (He 58) erwähnte Effekte aus unveröffentlichten Beobachtungen anderer Autoren bei tiefen Temperaturen wurden im Verlauf der Experimente zur vorliegenden Arbeit ebenfalls beobachtet, konnten aber im Zuge der sukzessiven Verbesserung der Meßanordnung abgestellt werden.

Eine konsequente Auswertung der Messungen findet sich nicht in der Literatur (außer bei Mochan et al. für hohe Temperaturen), da den oben genannten Autoren eine überschaubare Gleichung für α_{ϕ} noch nicht vorlag. Die exakte Herleitung, die zum Aufstellen von Gl. (16) notwendig ist, erschien erst 1964 in der Monographie von Anselm (An 64). Diese Tatsache ist wohl auch der Grund dafür, daß in den bisherigen Untersuchungen die Ladungsträger-Streuprozesse kaum Beachtung fanden.

7. Zusammenfassung

Es wurde die differentielle Thermospannung in schwach p-dotiertem Germanium im Temperaturbereich von 5 bis 300 K untersucht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt: Bei höheren Temperaturen zeigte sich im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren. Bei tiefen Temperaturen gelang es erstmals, den bei überwiegender Grenzflächenstreuung der Phononen zu erwartenden Temperaturverlauf zu beobachten, wobei dieser Streuprozess durch Verändern des Probenquerschnitts direkt nachgewiesen wurde.

Damit war die Voraussetzung geschaffen, die Anwendbarkeit des einfachen theoretischen Modells auf die Meßergebnisse zu überprüfen. Die zu diesem Zweck aufgestellte Gleichung für den Phonondrag-Term der differentiellen Thermospannung erlaubt den quantitativen Vergleich zwischen Theorie und Experiment, sofern das Streuverhalten der Ladungsträger bekannt ist. Diese Information ließ sich den parallel dazu durchgeführten Leitfähigkeits- und Halleffektsmessungen entnehmen.

Die Auswertung zeigt, daß der beobachtete Temperaturverlauf des Phonondrag-Terms der differentiellen Thermospannung sich auf den alleinigen Einfluß zweier grundlegender Phononen-Streuprozesse zurückführen läßt: Der Phonon-Phonon-Streuung und der Grenzflächenstreuung. Da bei höheren Temperaturen die Phonon-Phonon-Streuung allein den Temperaturverlauf bestimmt, während bei tiefen Temperaturen das gleiche für die Grenzflächenstreuung gilt, lassen sich die beiden Streuprozesse separieren und selbst im Überlagerungsbereich getrennt betrachten. Die in der graphischen Darstellung verwendete Methode der Streuasymptoten zeigt sich als bestens geeignet, diesen Sachverhalt darzustellen. Die Kenntnis der beiden Streuprozesse ist wichtige Voraussetzung für die Auswertung von Experimenten, bei denen andere Streumechanismen untersucht werden (Streuung an Ladungsträ-

gern, Versetzungen). Da sie dotierungsunabhängig sind, stellen sie sozusagen den bei allen Experimenten gleichen Hintergrund für die anderen Streuprozesse dar.

Eine gewisse Diskrepanz zeigt sich beim Vergleich zwischen Theorie und Experiment im Bereich der Grenzflächenstreuung. Hier stellt sich aber auch die Bedeutung der Ladungsträgerbeweglichkeit bei reiner Streuung an akustischen Phononen heraus, deren Kenntnis für die quantitative Auswertung unumgänglich ist. Werte aus der Literatur sind nicht unbedingt als gesichert zu betrachten, da auf experimentellem Wege grundsätzlich nur eine asymptotische Bestimmung möglich ist. In diesem Punkt könnten vergleichende Messungen an n-Germanium näheren Aufschluß bringen, nachdem hier gezeigt worden ist, daß bei geeigneter Auswahl des Materials die Grenzflächenstreuung gut zu beobachten ist.

Verzeichnis der verwendeten Symbole

B	magnetische Induktion
E	elektrische Feldstärke
e	Elementarladung
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	elektrische Stromstärke
j	" Stromdichte
K	Dielektrizitätskonstante
k	Wellenzahl der Ladungsträger
k_0	Boltzmann-Konstante
l	mittlere freie Weglänge
m^*	effektive Masse der Ladungsträger
N_A	Akzeptor-Dichte
N_D	Donator-Dichte
N_i	Dichte der ionisierten Störstellen
N_n	" neutralen "
N_V	effektive Zustandsdichte des Valenzbandes
N_q	Phononen-Besetzungszahl
n	Ladungsträgerdichte
q	Wellenzahl der Phononen
s	Schallgeschwindigkeit longit. akust. Phononen
R	elektrischer Widerstand
R_H	Hall-Konstante
T	absolute Temperatur
U	elektrische Spannung
W	Absorptions-, Übergangswahrscheinlichkeit
w	Wärmestromdichte

α	differentielle Thermospannung
γ	Massendichte
ϵ	Ladungsträgerenergie
ζ	chemisches Potential
Θ	Debye-Temperatur
κ	Wärmeleitfähigkeit
λ	Wellenlänge
μ	Beweglichkeit der Ladungsträger
ρ	spezifischer Widerstand
τ	Relaxationszeit
ϕ	elektrostatistisches Potential
ω	Kreisfrequenz

Folgende Indizes werden häufig benutzt :

e	Ladungsträger
n	Elektronen
p	Defektelektronen
ϕ	Phononen, Phonondrag-

Hochgestellte Indizes bedeuten Streuung an

G	Grenzflächen
i	ionisierten Störstellen
ϕ	Phononen

Literaturverzeichnis

- (An 64) A.I.Anselm, "Einführung in die Halbleitertheorie"
Akademie-Verlag, Berlin, 1964
- (Ap 57) J.Appel, Z. Naturf. 12a (1957) 410
- (BB 62) D.M.Brown, R.Bray, Phys. Rev. 127 (1962) 1593
- (Bl 57) F.J.Blatt, in Solid State Physics, Vol.4
ed. F.Seitz, D.Turnbull, Acad.Press Inc.,
N.Y., 1957
- (BF 55) R.Berman, E.L.Foster, J.M.Simon,
Proc. Roy. Soc. A 231 (1955) 130
- (BS 53) R.Berman, F.E.Simon, F.R.S. and J.M.Ziman,
Proc. Roy. Soc. A 220 (1953) 171
- (EO 56) H.Ehrenreich, A.W.Overhauser,
Phys. Rev. 104 (1956) 331, 649
- (ES 57) J.Erdmann, H.Schultz, J.Appel,
Z. Naturf. 12a (1957) 171
- (Fr 53) H.P.R.Frederikse, Phys. Rev. 92 (1953) 248
- (GH 54) T.H.Geballe, G.W.Hull,
Phys. Rev. 94 (1954) 1134
- (GH 58) T.H.Geballe, G.W.Hull,
Phys. Rev. 110 (1958) 773
- (GS 63) C.J.Glassbrenner, G.A.Slack,
Phys. Rev. 134 (1964) A1058
- (Gu 45) L.Gurevich, J. Phys. (U.S.S.R.) 9 (1945) 477
- (Ha 59) N.B.Hannay, "Semiconductors",
Reinhold Publ. Corp., N.Y., 1959
- (He 54a) C.Herring, Phys. Rev. 95 (1954) 954
- (He 54b) C.Herring, Phys. Rev. 96 (1954) 1163
- (He 58) C.Herring, in Halbleiter und Phosphore, 184
ed. Schön, Welker, Vieweg, Brschw., 1958

- (Hg 70) A.Haug, "Theoretische Festkörperphysik" II
Franz Deuticke, Wien, 1970
- (HG 58) C.Herring, T.H.Geballe, J.E.Kunzler,
Phys. Rev. 111 (1958) 36
- (Hr 56) W.A.Harrison, Phys. Rev. 104 (1956) 1281
- (Kl 55) P.G.Klemens, in Handbuch der Physik, XIV, 198
ed. S.Flügge, Springer, Bln., 1956
- (Kn 57) W.Kohn, in Solid State Physics, Vol.5
ed. F.Seitz, D.Turnbull, Acad. Press Inc.,
N.Y., 1957
- (Ko 76) P.Kocevar, in Phonon Scattering in Solids, 299
ed. L.J.Challis, V.W.Rampton, A.F.G.Wyatt,
Plenum Press, N.Y., 1976
- (La 60) G.Lautz, in Halbleiterprobleme VI, 21
ed. F.Sauter, Vieweg, Brschw., 1961
- (LL 67) L.D.Landau, E.M.Lifschitz,
Einführung in die Theoretische Physik VIII,
Akademie-Verlag, Bln., 1967
- (Mo 53) F.J.Morin, Phys. Rev. 93 (1954) 62
- (MO 60) I.V.Mochan, Y.N.Obraztsov, T.V.Smirnova,
Sov. Phys. Sol. State 1 (1960) 1239
- (PB 74) N.Perrin, H.Budd, Phys. Rev. B 9 (1974) 3454
- (Ro 68) R.L.Rosenbaum,
Rev. Scient. Instr. 39 (1968) 890
- (Rs 63) H.M.Rosenberg, "Low Temperature Solid State
Physics", Oxford U.P., London, 1963
- (Se 64) K.Seiler, "Physik und Technik der Halbleiter"
Wiss. Verlagsges., Stuttg., 1964
- (Sw 73) B.Schwierzi, Dissertation, Universität Hannover
1973
- (Zi 60) J.M.Ziman, "Electrons and Phonons",
Oxford U.P., London, 1960

Anhang

A 1 Mittelungen

Die spezielle Gestalt der Mittelwertbildungen der Relaxationszeiten ergibt sich aus der exakten Herleitung (An 64). Die Mittelung über die Ladungsträgerenergie geschieht dabei nach der folgenden Gleichung:

$$(A1) \quad \langle \tau \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \tau(x) x^{3/2} e^{-x} dx$$

$$\text{mit } x = \frac{\epsilon}{k_0 T}$$

Hat die Energieabhängigkeit die einfache Form:

$$\tau(x) = A \cdot x^z$$

so läßt sich das Integral berechnen:

$$(A2) \quad \langle A x^z \rangle = \frac{4 A}{3\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{3}{2} + z\right) !$$

Insbesondere ergibt sich für eine energieunabhängige Relaxationszeit ($z = 0$):

$$\langle A \rangle = A$$

Für die Relaxationszeit der Phononen muß die Mittelung in zwei Schritten vorgenommen werden. Da die Phononen nur über die Wechselwirkung mit Elektronen Bedeutung für den Phonon-drag-Effekt gewinnen, führt der erste Schritt, die Mittelung über die Phononenwellenzahl, zur Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Elektronenwellenzahl:

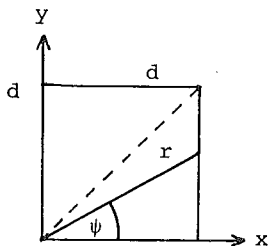
$$(A3) \quad \tilde{\tau}_{\phi}(k) = \frac{1}{4 k^4} \int_0^{2k} \tau_{\phi}(q) q^3 dq$$

Die Integrationsgrenzen ergeben sich aus der Bedingung in Gl. (20). Mit Gl. (7) erhält man die Abhängigkeit von der Ladungsträgerenergie und kann nun den zweiten Schritt nach Gl. (A1) vornehmen und erhält schließlich $\langle \tilde{\tau}_\phi \rangle$.

A 2 Mittlere freie Phononenweglänge b. Grenzflächenstreuung

Bei reiner Grenzflächenstreuung werden Phononen nur an der Oberfläche absorbiert und emittiert. Der Weg eines Phonons beginnt und endet also an der Probenwand. Die Berechnung der mittleren freien Weglänge in einer stabförmigen (unendlich langen) Probe mit quadratischem Querschnitt geschieht in zwei Schritten (Zi 60).

a) Ersetzen des quadratischen durch einen kreisförmigen Querschnitt



$$r = \frac{d}{\cos \psi}$$

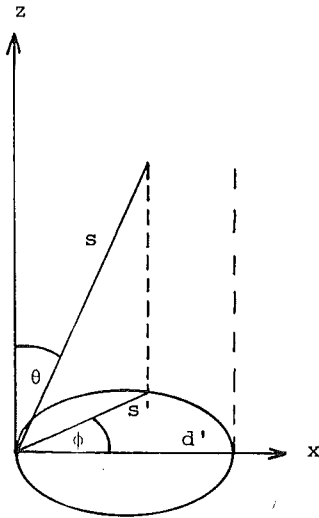
Um den Kreisdurchmesser zu erhalten, ist der mittlere Durchmesser d' des Quadrats bei gleich-wahrscheinlichem Winkel ψ zu bestimmen

$$d' = \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/4} r(\psi) d\psi = d \cdot \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/4} \frac{d}{\cos \psi} d\psi$$

$$(A4) \quad d' = d \cdot \frac{4}{\pi} \ln(\sqrt{2} + 1).$$

b) Mittelung über alle Raumrichtungen

Da die Emission der Oberfläche isotrop ist, muß über alle Raumrichtungen gemittelt werden. Dazu benutzt man die Polarkoordinaten-Winkel θ und ϕ .



$$s' = d' \cos \phi$$

$$s = \frac{s'}{\sin \theta}$$

$$= \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \cdot d'$$

$$(A5) \quad 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} s(\theta, \phi) \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

$$= d' \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \cos \phi \, d\theta \, d\phi = d'$$

Zusammen mit Gl. (A4) erhält man als mittlere freie Weglänge schließlich:

$$(A6) \quad l = d \cdot \frac{4}{\pi} \ln(\sqrt{2} + 1) \approx 1,1 \cdot d$$

Es lassen sich ebenfalls Formeln herleiten für den Fall, daß die Probe einen rechteckigen Querschnitt und eine endliche Länge L hat.

c) Rechteckiger Querschnitt

Man geht auf die gleiche Weise vor wie unter a) und erhält:

$$(A7) \quad d' = d \frac{2}{\pi} \left(\operatorname{arsh} u + u \operatorname{arsh} \frac{1}{u} \right)$$

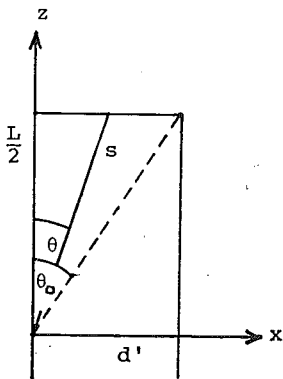
Hierbei ist d die eine Seitenlänge des Rechtecks und $d \cdot u$ die andere. Für $u = 1$ geht (A7) über in (A4). Die folgende in der Handhabung bequemere Formel liefert für $0,5 < u < 2$ etwa die gleichen Werte:

$$(A8) \quad d' = 1,1 \cdot \sqrt{F} \quad (F: \text{Querschnittsfläche})$$

Diese Formel hat dazu den Vorteil, daß sie auch auf andere Querschnittsformen anwendbar ist.

d) Endliche Probenlänge

Eine exakte Herleitung läßt sich auf einfache Weise nicht durchführen (BS 53, BF 55), daher wird der Versuch einer Abschätzung gemacht, der sich an die Herleitung unter b) anschließt. Die Integration über ϕ wird der Einfachheit halber weggelassen.



$$\tan \theta_0 = \frac{2d'}{L}$$

$$s = \frac{d'}{\sin \theta} \quad \text{für } \theta_0 < \theta < \frac{\pi}{2}$$

$$s = \frac{L}{2 \cos \theta} \quad \text{für } 0 < \theta < \theta_0$$

Mit Gl. (A5) ergibt sich jetzt:

$$1 = \frac{2}{\pi} \int_{\theta_0}^{\pi/2} d' d\theta + \frac{2}{\pi} \int_{\theta_0}^{\theta_0} \frac{L}{2} \tan\theta d\theta$$

$$(A9) \quad 1 = d' \frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \arctan \frac{2d'}{L} \right) - \frac{L}{2d'} \ln \cos \arctan \frac{2d'}{L}$$

A 3 Relaxationszeit und mittlere Lebensdauer:

In einem Phononensystem im thermischen Gleichgewicht sind die Besetzungszahlen der einzelnen Phononen-Zustände konstant, d.h. es werden in der Zeiteinheit gleich viele Phononen absorbiert wie emittiert. Bei einem beliebigen Streuprozeß gilt also für jeden Schwingungszustand (Index q):

$$\frac{\partial N_q^0}{\partial t} = \left(\frac{\partial N_q^0}{\partial t} \right)_{Em} + \left(\frac{\partial N_q^0}{\partial t} \right)_{Abs} = 0$$

Der obere Index 0 kennzeichnet das Gleichgewicht. Für die Absorptionswahrscheinlichkeit gilt:

$$(A10) \quad W_q = - \left(\frac{\partial N_q^0}{\partial t} \right)_{Abs} = \frac{N_q^0}{\bar{\tau}_q} = \left(\frac{\partial N_q^0}{\partial t} \right)_{Em}$$

$\bar{\tau}$ ist die mittlere Lebensdauer, sie ist eine für den betrachteten Streuprozeß charakteristische Konstante.

Bei einer kleinen Störung

$$(A11) \quad N_q = N_q^0 + N'_q$$

ist die Relaxationszeit τ_q durch die folgende Gleichung definiert, die das Verhalten nach Abschalten der Störung wiedergibt:

$$(A12) \quad - \frac{\partial N_q}{\partial t} = - \frac{\partial N'_q}{\partial t} = \frac{N'_q}{\tau_q}$$

Kann man bei dem betrachteten Streuprozeß isotrope Emission voraussetzen (wie z.B. bei der Streuung an Grenzflächen oder an Ladungsträgern), so ist die Emissionswahrscheinlichkeit die gleiche wie im thermischen Gleichgewicht. Die Änderung der Besetzungszahl läßt sich dann auch auf folgende Weise schreiben:

$$- \frac{\partial N_q}{\partial t} = - \left(\frac{\partial N_q}{\partial t} \right)_{\text{Abs}} - \left(\frac{\partial N_q}{\partial t} \right)_{\text{Em}}$$

Mit Gl. (A11) und (A10) erhält man:

$$- \frac{\partial N_q}{\partial t} = \frac{N_q}{\tau_q} - \frac{N_q^0}{\tau_q} = \frac{N'_q}{\tau_q}$$

Der Vergleich mit Gl. (A12) ergibt:

$$\bar{\tau}_q = \tau_q$$

Unter der gemachten Voraussetzung ist die Relaxationszeit einer kleinen Störung also gleich der mittleren Lebensdauer im thermischen Gleichgewicht.

A 4 Mittlere Phononenlebensdauer bei Streuung an Elektronen

Anstelle der gesuchten Relaxationszeit wird die nach Kap. A 3 gleich große mittlere Lebensdauer im thermischen Gleichgewicht bestimmt. Dies geschieht in starker Anlehnung an die Behandlung des umgekehrten Streuprozesses, der Streuung von Elektronen an Phononen, in (An 64). Alle hier verwendeten Formeln entstammen dieser Monographie.

Nach Gl. (A10) ist

$$(A13) \quad \tau(q) = \frac{N_0}{W_q}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Phonon durch Streuung eines Elektrons absorbiert wird, ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$(A14) \quad W_q = \sum_{\vec{k}} W(\vec{k}, \vec{k}') \cdot f(k) \cdot \{1 - f(k')\}$$

mit $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$ und entspr. Gl. (20)

$$k \geq 1/2 q$$

$f(k)$ ist die mittlere Elektronenbesetzungszahl, die sich aus der Boltzmann-Verteilung ergibt:

$$(A15) \quad f(k) = \frac{4\pi^3 \hbar^3 n}{(2\pi m^* k_0 T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2m^* k_0 T}\right) \\ = A_1 \exp(-B k^2)$$

Wegen $f(k) \ll 1$ gilt $1 - f(k) \approx 1$.

Für die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich nach Berechnung der Matrixelemente:

$$(A16) \quad W(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{4\pi C^2 q}{9 M \cdot s} \cdot N_q^0 \cdot \delta(\epsilon' - \epsilon)$$

(M: Masse des Kristalls, C: Konstante)

Mit ϵ aus Gl. (7) und $\epsilon' = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{q})^2}{2 m^*}$ ist

$$(A17) \quad \delta(\epsilon' - \epsilon) = \frac{m^*}{\hbar k q} \cdot \delta\left(\frac{q}{2k} + \cos\theta\right),$$

wobei θ der Winkel zwischen \vec{k} und \vec{q} ist. Daraus erhält man:

$$(A18) \quad W(k, k') = \frac{4\pi C^2 m^*}{9 M \hbar^2 s} \cdot \frac{N_q^0}{k} \delta\left(\frac{q}{2k} + \cos\theta\right)$$

$$= A_2 \cdot \frac{N_q^0}{k} \cdot \delta\left(\frac{q}{2k} + \cos\theta\right)$$

Mit Gl. (A13) folgt schließlich für die mittlere Lebensdauer

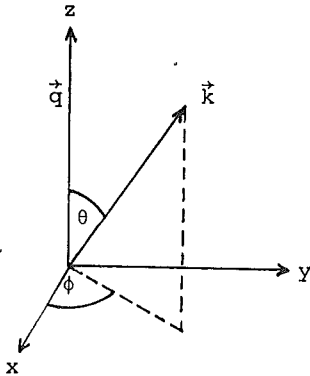
$$(A19) \quad \frac{1}{\tau(q)} = \sum_{\vec{k}} A_1 A_2 \cdot \frac{1}{k} \exp(-B k^2) \cdot \delta\left(\frac{q}{2k} + \cos\theta\right)$$

Zur Berechnung dieses Ausdrucks muß der Übergang zur Integration (Polarkoordinaten) durchgeführt werden:

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{q/2}^{\infty} k^2 dk \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

(V: Volumen des Kristalls)

Polarachse in Richtung des Vektors \vec{q} :



$$\vec{k} = (k, \theta, \phi)$$

Die mittlere Lebensdauer ist dann auf folgende Weise zu berechnen

$$\frac{1}{\tau(q)} = \frac{V A_1 A_2}{(2\pi)^3} \int_{q/2}^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} k \exp(-B k^2) \sin\theta \cdot \delta\left(\frac{q}{2k} + \cos\theta\right) d\phi \, d\theta \, dk$$

Mit der Substitution $t = \cos\theta$ ergibt sich aus der Definition der δ -Funktion:

$$\int_0^{\pi} \delta\left(\frac{q}{2k} + \cos\theta\right) \sin\theta \, d\theta = \int_{-1}^{+1} \delta\left(\frac{q}{2k} - t\right) dt = 1$$

Für die Lebensdauer erhält man schließlich:

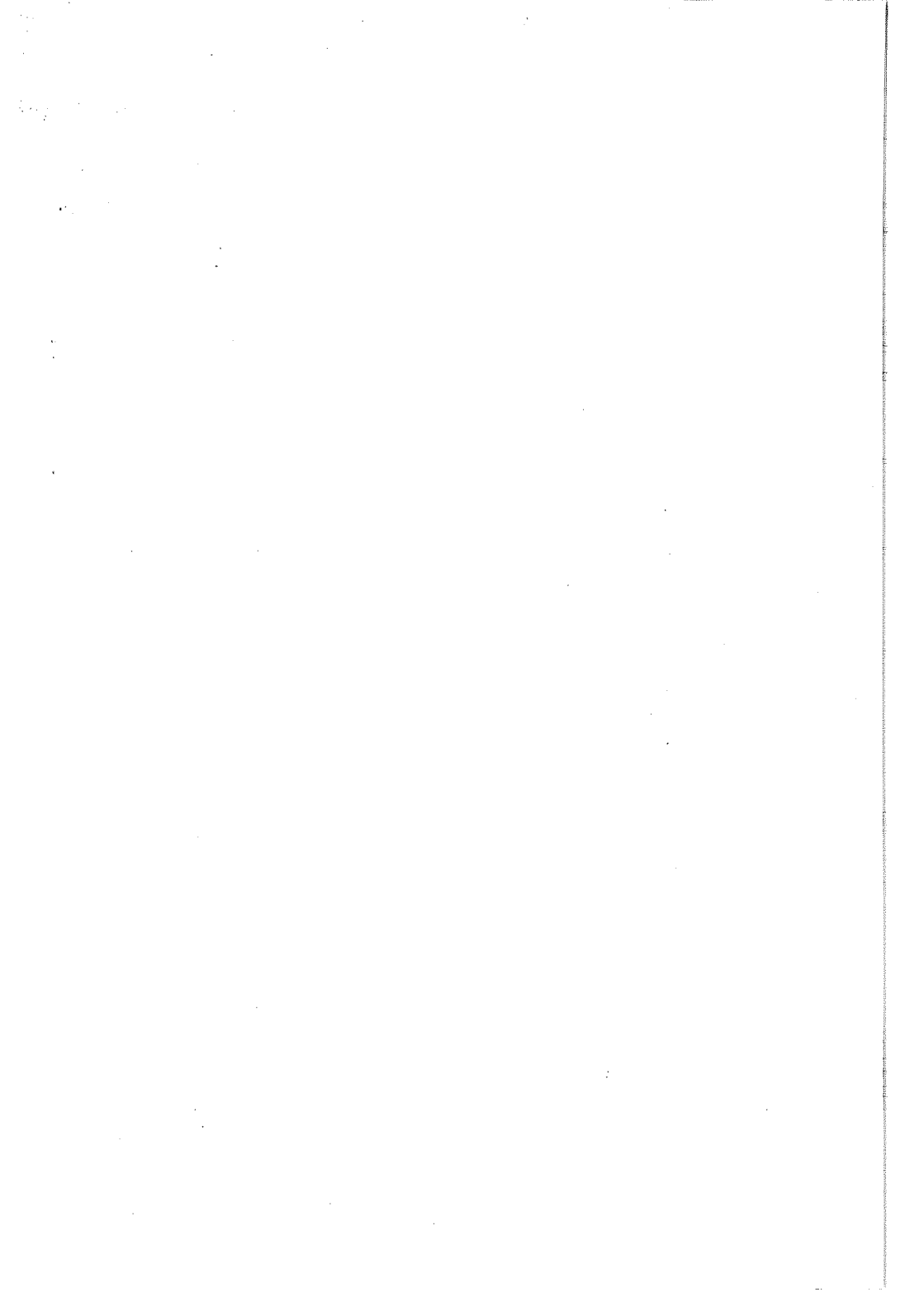
$$\frac{1}{\tau(q)} = \frac{V A_1 A_2}{(2\pi)^2} \int_{q/2}^{\infty} k \exp(-B k^2) dk$$

$$\frac{1}{\tau(q)} = \frac{V A_1 A_2}{(2\pi)^2} \cdot \frac{1}{2B} \exp\left(-\frac{1}{4} B q^2\right)$$
$$\approx \frac{V}{(2\pi)^2} \cdot \frac{A_1 A_2}{2B} \quad \text{für kleine } q$$

Die Abkürzungen aus den Gln. (A15) und (A18) werden eingesetzt

$$(A20) \quad \tau(q) = \langle \tilde{\tau}_\phi^e \rangle = \frac{9\hbar (2\pi m^* k_B T)^{1/2} \gamma \cdot s}{4\pi C^2 m^* \cdot n}$$

($\gamma = M/V$: Dichte des Kristalls).



Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut B für Experimentalphysik der Universität Hannover durchgeführt. Herrn Prof. Dr. M. Henzler danke ich für die Möglichkeit ihrer Fertigstellung sowie für viele hilfreiche Anregungen und Ratschläge.

Von den Mitgliedern des Instituts, die mir mit ihrer Hilfsbereitschaft zur Seite standen, möchte ich besonders Herrn Dipl.Phys. H.-L. Günter für seine Unterstützung und viele förderliche Diskussionen danken.

Daneben gilt mein Dank Herrn Schaper für die reibungslose Versorgung mit Kältemitteln und der feinmechanischen Werkstatt, insbesondere Herrn Zisenis, für die schnelle Lösung technischer Probleme.

Lebenslauf

- 1943 geboren in Jüterbog als Sohn des kaufm. Angest.
Hans Kaden und seiner Ehefrau Else Kaden,
geb. Ehmer
- 1950 Besuch der Grundschule in Kleinmachnow
- 1952 Besuch der Grundschule in Hannover
- 1954 Besuch der Bismarckschule (neuspr. mathem.-
naturwissensch. Gymnasium) in Hannover
- 1963 Abitur, danach als Zeitsoldat zur Bundeswehr
- 1965 Physikstudium an der Technischen Universität
Hannover
- 1971 Diplomhauptprüfung im Fach Physik, Diplomarbeit
am Institut B für Experimentalphysik.
Danach erst als Verwalter einer wissenschaftl.
Assistentenstelle, dann als wissenschaftlicher
Assistent am Institut beschäftigt.