

Über elektrische und optische Eigenschaften des Silbertellurids Ag_2Te

Von JOACHIM APPEL*

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig
(Z. Naturforschg. **10a**, 530—541 [1955]; eingegangen am 20. April 1955)

Das Silbertellurid Ag_2Te erfährt bei 150°C eine Phasenumwandlung, die mit einer starken Änderung der elektrischen Eigenschaften verknüpft ist. Ausgedehnte Untersuchungen über die T -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der galvanomagnetischen Effekte an stöchiometrischen n-leitenden Proben der Tieftemperatur- oder β -Phase lassen auf eine kovalent-metallische Bindung schließen. Fremdatome aus der 4. Spalte (Ge, Sn) und der 5. Spalte (Sb) des Periodischen Systems haben großen Einfluß auf die Ladungsträger-Konzentration und die Beweglichkeit μ (z.B. in $\text{Ag}_2\text{Te} + 1,87$ Gew.-% Ag_2Ge : $\mu = 6400 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, gegenüber $5000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ in reinem Ag_2Te bei 295°K).

Bei der Hochtemperatur- oder α -Phase folgt aus der Temperatur- und Stromdichte-Abhängigkeit der Hall-Spannung, daß sich außer Elektronen nach Maßgabe des Te-Überschusses auch Ag-Ionen am Leitungsmechanismus beteiligen. Die ausgeprägte Aktivierungsenergie von $0,98 \text{ eV}$ wird im Zusammenhang mit Temperversuchen an Ag_2Te in Te-Dampf bei hohen Temperaturen gedeutet. Die Meßergebnisse für die exponentielle T -Abhängigkeit der Beweglichkeit werden an Hand der neuen Theorie von Howarth und Sondheimer für polare Halbleiter diskutiert. Das führt auf die kleine scheinbare Masse $m^* = 0,4 m$.

Die Bestimmung des Bandabstandes bei der β -Phase ist wegen der bei 150°C einsetzenden Phasenumwandlung aus Leitfähigkeits-Temperaturkurven nicht möglich. Man ist daher auf optische Methoden angewiesen. So wird die Breite der verbotenen Zone aus der Absorptionskante des β - Ag_2Te an auf Quarz und Steinsalz aufgedampften dünnen Schichten ermittelt. Dabei werden Ergebnisse über Reflexions- und Transmissionsmessungen von 1 bis 13μ mitgeteilt. Die sorgfältige Überprüfung der Struktur, des Fehlordnungsgrades und der Stöchiometrie der dünnen Schichten durch röntgenographische, elektrische und optische Messungen sowie der Einfluß einer Wärmebehandlung auf die Absorptionskante werden im Zusammenhang mit den Meßkurven diskutiert. Die optischen Konstanten sind für die zehn besten der über fünfzig untersuchten Schichten aus den exakten transzendenten Gleichungen der Maxwellschen Theorie berechnet worden. Als Grenzwellenlänge der Absorption ergibt sich ein Wert von $1,85 \mu$ entsprechend $0,67 \text{ eV}$. Der Brechungsindex n_∞ beträgt 3,4.

Die dimorphe Verbindung Ag_2Te hat einen Phasenumwandlungspunkt bei $149,5^\circ\text{C}$. Ihre Bildungswärme beträgt etwa 2 kcal/Mol¹. Über die Mischkristallbildung der Verbindung mit den Komponenten ist nichts Genaues bekannt. Ob noch eine Te-reichere Verbindung existiert, etwa Ag_2Te_3 oder AgTe , konnte bis heute nicht entschieden werden. Unsere elektrischen Untersuchungen geben keinen Hinweis auf eine zweite Ag-Te-Verbindung. Die Struktur der Tieftemperatur- oder β -Phase ist nicht bekannt, die Hochtemperatur- oder α -Phase kristallisiert nach Mönch² in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter.

Das Ziel dieser Arbeit war zunächst die Bestimmung der charakteristischen Halbleiter-Parameter von β - und α -Phase aus elektrischen, optischen und strukturellen Untersuchungen. Es stellte

sich dabei heraus, daß die Phasenumwandlung mit einer wesentlichen Änderung der elektrischen Eigenschaften infolge der verschiedenen Bindungsarten in β - und α -Phase verknüpft ist. Während das α - Ag_2Te zu den sogenannten anormalen Silbersalzen gehört, die von Tubandt und Mitarbeitern mit Überführungsmessungen auf die Natur ihrer Ladungsträger, ob Ionen oder Elektronen, untersucht wurden, muß für das β - Ag_2Te zur Deutung unserer Ergebnisse im Einklang mit einer Vermutung von Hevesy³ kovalent-metallische Bindung angenommen werden.

I. Elektrische Eigenschaften von Ag_2Te

1. Experimentelles

Die zu untersuchenden Ag-Te-Legierungen haben wir aus spektroskopisch reinen Ausgangssubstanzen

* Z. Zt. Osram-Studiengesellschaft Augsburg, Obere Lechdammstr. 65.

¹ F. Waibke u. O. Kubaschewski, Thermochemie der Legierungen, Springer, Berlin 1952.

² G. C. Mönch, U. Zorll u. Th. Mohr, Ann. Phys., Lpz. (6) **14**, 363 [1954].

³ G. v. Hevesy, Z. Elektrochem. **71**, 689 [1931].



durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Anteile im Hochvakuum hergestellt. Anfangs ergaben sich bezüglich der Homogenität der Proben gewisse Schwierigkeiten infolge der Schwereseigerung beim Schmelz- und Abkühlungsprozeß. Durch dauerndes Drehen des Schmelzrohres während des etwa sechsstündigen Tempervorganges dicht unterhalb des Schmelzpunktes konnte, nach Meßergebnissen mittels eines Feintriebmanipulators zu urteilen, einwandfreie Homogenität der Proben erreicht werden. Die so hergestellten Ag_2Te -Stäbchen waren nicht so spröde, wie es im allgemeinen bei intermetallischen Verbindungen der Fall zu sein pflegt, und sogar etwas plastisch verformbar.

Die elektrische Leitfähigkeit haben wir bei tiefen Temperaturen von 170° bis 295°K mit einem Henningsschen Thermostaten, und von etwa 55°K bis 90°K mit einem Justischen Thermostaten⁴ gemessen. Zur Temperaturmessung diente im ersten Fall ein $1/10$ Grad-Thermometer, im zweiten Fall ein sorgfältig hergestelltes Bleiwiderstandsthermometer. Bei hohen Temperaturen wurde Invar oder im Magnetfeld Ergän zur Halterung für die platinierten Kontakte verwendet.

Die Hall-Konstante bei 77°K haben wir an Proben gemessen, die in flüssigen Stickstoff getaucht waren. Zur Messung der Hall-Spannung von Zimmertemperatur bis 500°C (und gleichzeitig der Leitfähigkeit) wurde die Erganhaltung in ein Hartglasrohr eingeführt, dieses evakuiert, mit Helium gefüllt und vertikal in einen bifilar gewickelten Ofen gestellt, dervon den Polschuhen unseres Boas-Magneten gehalten wurde. Zum Meßverfahren ist zu bemerken, daß wir bei spezifischen Leitfähigkeiten oberhalb $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ die Hall-Spannung zwischen gegenüberliegenden Kontakten gemessen haben, unterhalb $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ wurde nach der Methode des isoelektrischen Punktes die Hall-Spannung bestimmt. Der Meßstrom wurde bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes nur während des kurzzeitigen Kompensationsvorganges eingeschaltet, um das Entstehen von Diffusions-Potentialen infolge einer eventuellen Ionenleitung zu vermeiden. Für einen Elektronenleiter ist die Hall-Spannung linear mit der Stromdichte verknüpft. Abweichungen von dieser linearen Beziehung wären in unserem Fall auf Ionenleitung zurückzuführen. Die Reversibilität der Meßergebnisse bezüglich der Temperatur haben wir stets geprüft.

2. Die elektrischen Eigenschaften $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$

Da über die elektrischen Eigenschaften der Tieftemperatur-Phase von uns⁵ in Amsterdam berich-

tet worden ist, soll hier nur unter Berücksichtigung unserer später gewonnenen Ergebnisse eine kurze Zusammenfassung gebracht werden. Die elektrische Leitfähigkeit der stöchiometrischen Proben ist mit rund $1000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei Zimmertemperatur nach Abb. 1 auffallend groß. Die Ursache hierfür liegt zum Teil in der hohen Elektronen-Beweglichkeit von etwa $5000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ und zum Teil in der Größe der entsprechenden Ladungsträger-Konzentration von 1 bis $1,5 \cdot 10^{18}$ pro cm^3 . Der starke Leitfähigkeitsabfall der Proben 1 und 6 nach tiefen Temperaturen ist auf einen geringen Te-Überschuß ($< 0,05\%$) zurückzuführen. Die Hall-Beweglichkeit dieser Proben ist bei allen Temperaturen kleiner als die der Probe 5 (als Beispiel einer stöchio-

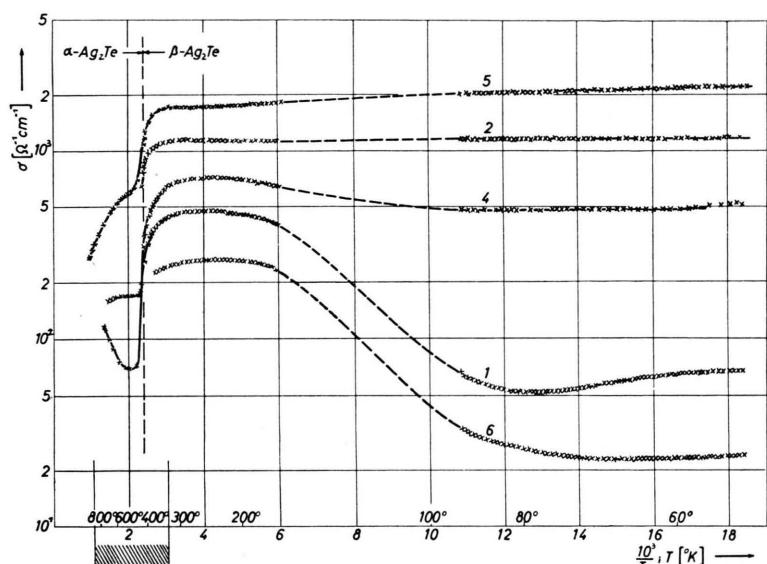


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$.

metrischen Probe), außerdem zeigen Hall-Effekt-Messungen der entsprechenden Proben bei hohen Temperaturen eine ausgeprägte Aktivierungsenergie, die mit Sicherheit durch den Einbau von Te-Atomen in das Ag_2Te -Gitter verursacht ist. Die überschüssigen Elektronen fangen bei tiefen Temperaturen Elektronen ein, so daß die Elektronenkonzentration n und demzufolge auch die Leitfähigkeit stark abnehmen. Bei Ag-Überschuß nimmt n proportional der Anzahl von eingebauten Ag-Atomen zu. Die Beweglichkeit nimmt in beiden Fällen ab. Bei Ag-Zusatz zunächst nur wenig, bei

⁴ E. Justi, Z. Naturforsch. **7a**, 692 [1952].

⁵ J. Appel u. G. Lautz, Physica **20**, 1110 [1954].

Te-Zusatz auf z.B. $3000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ bei nur 0,1% Te-Zusatz in Gew.-% (s. Abb. 10). Bei stöchiometrischen Proben ist die Beweglichkeit von Zimmertemperatur bis 55°K etwa konstant. Ein ähnliches Verhalten ist an den III-V-Verbindungen beobachtet worden⁶. Es hat wahrscheinlich seine Ursache in einem gewissen „Restwiderstand“, der durch geringe örtliche Abweichungen von der Stöchiometrie, vor allem Fehlbesetzungen, stets bei intermetallischen Verbindungen zu vermuten ist. Der verhältnismäßig hohe Betrag und der Verlauf der T -Abhängigkeit der Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen kann zusammen mit der entsprechend großen transversalen magnetischen Widerstandsänderung, die 40% bei Zimmertemperatur und 24 kG erreicht, wohl nur durch überwiegend kovalent-metallische Bindung im β -Ag₂Te verstanden werden. Auch die elektrischen Eigenschaften von Ge- und Sn-gedopten Proben bestätigen, wie wir später sehen, diese Annahme bezüglich des Bindungsmechanismus deutlich.

3. Elektrische Eigenschaften von α -Ag₂Te

a) Die elektrische Leitfähigkeit

Aus der Abb. 2 ersieht man, daß die Leitfähigkeit sich am Umwandlungspunkt um einen Faktor 2 bis 4 ändert. Mit zunehmendem Te-Überschuß nimmt auch in der α -Phase die Leitfähigkeit monoton ab. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist unter der Voraussetzung, daß α -Ag₂Te ein polarer Halbleiter ist, nach Gl. (4) im wesentlichen gegeben durch

$$\sigma \approx \exp [(\hbar v_0 - 1/2 \Delta E)/kT].$$

Danach ist bei den Proben 5 und 10

$$2 \hbar v_0 > \Delta E$$

und bei allen anderen

$$2 \hbar v_0 < \Delta E.$$

Die dem Ag₂Te eigene Phasenumwandlung haben wir bis zu Legierungen der Zusammensetzung Ag₂Te + 7,4 Gew.-% Te = Ag₃Te₃ beobachtet. Erst beim Ag₃Te₂ und beim AgTe wird die Phasenumwandlung am elektrischen Verhalten nicht mehr sichtbar, wie die Stetigkeit von Leitfähigkeit und Hall-Konstante R in Abb. 3 veranschaulicht. Zugleich ist die Hall-Konstante im ganzen T -Bereich positiv.

⁶ H. Weiss, Z. Naturforsch. 8a, 463 [1953].

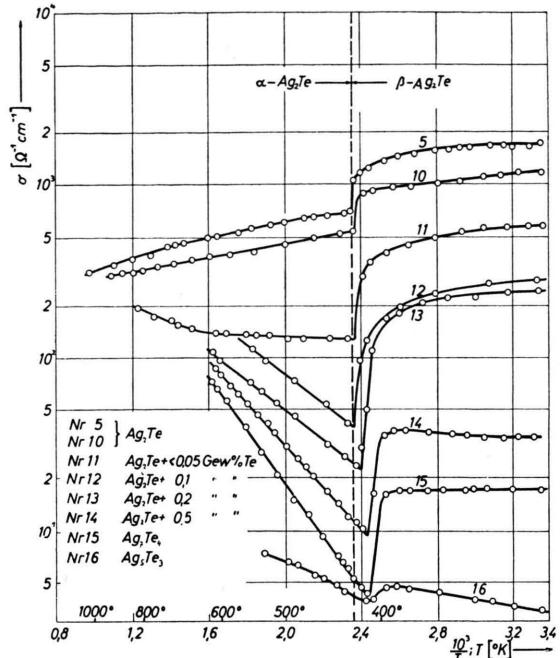


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von α -Ag₂Te.

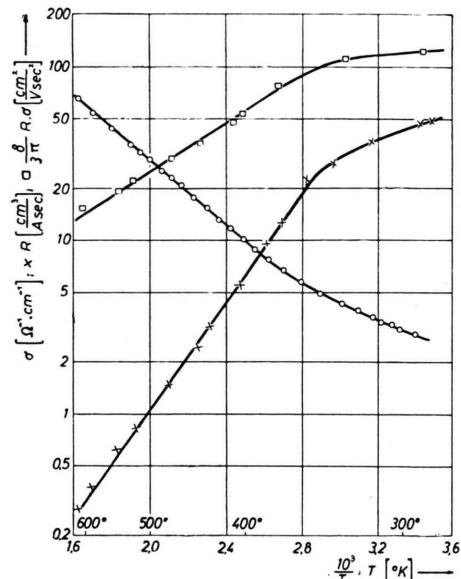


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, der Hall-Konstanten und der Beweglichkeit von der Legierung AgTe.

b) Temperatur- und Stromstärke-Abhängigkeit der Hall-Konstanten

Das α -Ag₂Te gehört zu den drei abnormalen Silbersalzen (Ag₂Se und Ag₂S), bei denen die Frage nach der Natur ihrer Ladungsträger jahrelang um-

stritten war. Aus seinen letzten Überführungsmessungen schloß Tubandt⁷ auf elektronische Leitung, sofern die Stromdichte kleiner als 30 mA/cm^2 ist. Unsere in Abb. 4, 5 und 6 dargestellten Ergebnisse lassen sich unter der bekannten Voraussetzung, daß die Ionenleitung keine Hall-Spannung verursacht, in folgender Weise deuten.

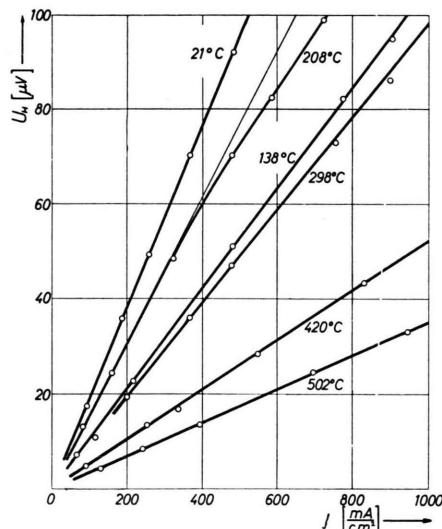


Abb. 4. Stromdichte-Abhängigkeit der Hall-Spannung mit T als Parameter für die Ag_2Te -Probe Nr. 11.

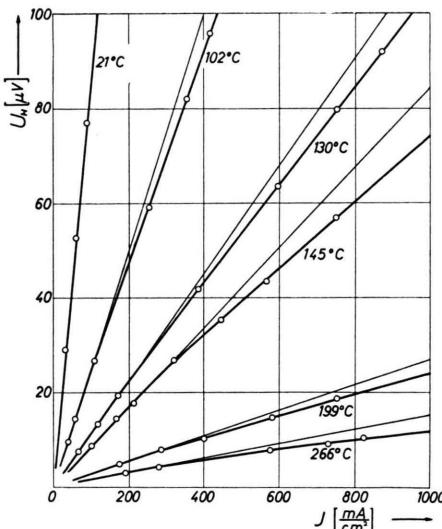


Abb. 5. Stromdichte-Abhängigkeit der Hall-Spannung mit T als Parameter für eine AgTe -Probe.

⁷ C. Tubandt, R. Reinhold u. A. Neumann, Z. Elektrochem. 39, 227 [1933].

In stöchiometrischem Ag_2Te tritt nach Abb. 4 bei 502°C und einer Stromdichte von 1 A/cm^2 keine merkliche Ionenleitung auf. Die Ursache der geringen Ionenleitung bei 208°C (Abweichung von der Geraden $U_h = \text{const} \cdot J$) bei hohen Stromdichten ist ungeklärt, vielleicht hängt sie mit der Phasenumwandlung zusammen.

Im Gegensatz zu diesem Befund bricht im $\text{Ag}_2\text{Te}_4 = \text{Ag}_2\text{Te} + 5,1 \text{ Gew.-\% Te}$ beim Übergang von der β - zur α -Phase und auch oberhalb des Umwandlungspunktes die Hall-Spannung spontan zusammen. Es liegt hier ein erheblicher Ionenanteil an der Gesamtleitung vor, wenn auch die exponentielle Zunahme der Leitfähigkeit oberhalb des Umwandlungspunktes sicher auf Elektronenleitung

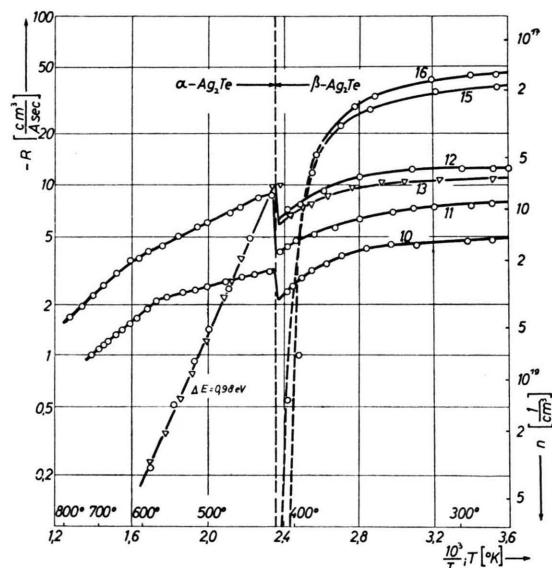


Abb. 6. Die Hall-Konstante von α - $\text{Ag}_2\text{Te} + x$ Gew.-% Te in Abhängigkeit von der Temperatur.

beruht (s. Abb. 2). Qualitativ dasselbe gilt für das $\text{Ag}_5\text{Te}_3 = \text{Ag}_2\text{Te} + 7,3 \text{ Gew.-\% Te}$. Bei noch größeren Te-Zusätzen nahm der Ionenanteil an der Gesamtleitung wieder ab. Beim AgTe liegt nach Abb. 5 bei kleinen Stromdichten Lochelektronenleitung vor, bei höheren Stromdichten überlagern sich Lochelektronen- und Ionenleitung.

Bei kleinen Te-Zusätzen ($< 1\%$) haben wir stets eine J -Abhängigkeit von U_h im α - Ag_2Te beobachtet, die qualitativ durch die Kurve mit $T = 208^\circ\text{C}$ in Abb. 4 veranschaulicht wird. Der Elektronenleitung überlagert sich eine gewisse Ionenleitung nach Maßgabe des Te-Zusatzes in Gew.-%. Z. B.

mußte bei den Proben 12 und 13 die Hall-Spannung bei Stromdichten von weniger als 100 mA/cm² gemessen werden, um im Bereich der linearen Verknüpfung von J und U_h zu bleiben. Bei einem Te-Überschuß von mehr als 2% beteiligen sich auch schon bei kleinen Stromdichten (< 10 mA) Ionen an der Leitung, so daß eine Berechnung von R durch Extrapolation auf $J \rightarrow 0$ nicht möglich ist. Da es bis jetzt keine geschlossene Theorie der galvanomagnetischen Effekte bei Überlagerung von Ionen- und Elektronenleitung gibt, können wir hier keine Aussagen machen. Zusammenfassend möchten wir unsere Ergebnisse so deuten, daß in reinem Ag₂Te außer im T -Bereich der Phasenumwandlung keine Ionenleitung auftritt. Wird ein auch nur geringer Te-Überschuß in das Gitter eingebaut, so nimmt erstens die elektronische Leitfähigkeit stark ab, weil Elektronen von den überschüssigen Te-Atomen eingefangen werden; zweitens existieren leere Silberplätze, diese ermöglichen den Silberionen Platzwechselvorgänge. Dadurch entsteht nach dem Anlegen eines elektrischen Feldes eine gewisse, der Anzahl der Leerstellen zunächst proportionale Ionenleitung. Wird mehr als etwa 5% Te eingebaut, so nimmt der Ionenleitungs-Anteil wieder ab, was auf die Bildung von Te-Umhüllungen zurückgeführt wird.

Ein zweites Ergebnis der Hall-Effekt-Messungen bei hohen Temperaturen ist der Nachweis von ausgeprägten Elektronen-Aktivierungsenergien. Gemäß

$$|R| = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{n \epsilon c} \approx \exp(+\Delta E/2 k T) \quad (1)$$

treten bei reinen Proben Aktivierungsenergien zwischen 0,15 und 0,2 eV auf. Bei Proben mit geringem Te-Überschuß existiert stets eine ausgeprägte Aktivierungsenergie von 0,98 eV, die später gedeutet wird.

c) Die Hall-Beweglichkeit

Bei der Betrachtung der Elektronenbeweglichkeit μ im α -Ag₂Te wollen wir uns auf die Diskussion der Meßergebnisse an den reinen Proben 10 und 11 in Abb. 7 sowie der mit 0,4 Gew.-% Ge gedopten Proben Nr. 25 in 13 beschränken. Diesen drei Proben ist der Exponent in der expo-

nentiellen Beziehung zwischen μ und T gemeinsam. Auffallend ist in Anbetracht dieser für einen polaren Halbleiter typischen Beziehung zwischen μ und T der hohe Betrag von μ mit z.B. 1600 und 1700 cm²/Vsec bei 150°C. Zur quantitativen Deutung dieses Befundes ziehen wir die neue Arbeit von Howarth und Sondheimer⁸ heran, in der die Leitfähigkeit von polaren Halbleitern bei nicht zu starker Wechselwirkung⁹ der Elektronen mit den optischen Gitterwellen des Kristalles berechnet wird. Danach ist es mit der Formulierung des speziellen Leitungsproblems durch ein Variationsprinzip (eine Methode die von Kohler¹⁰ in die Elektronentheorie eingeführt worden ist) möglich,

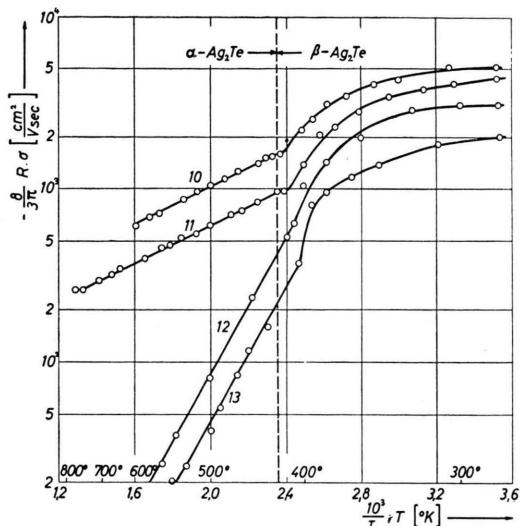


Abb. 7. Die Hall-Beweglichkeit von α -Ag₂Te.

die Leitfähigkeit mittels tabellierter Funktionen mit dem gewünschten Genauigkeitsgrad zu berechnen. Bei beliebigem Entartungsgrad ist allgemein die Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{16 a^3 M v_0 k^2 T^2}{3 \epsilon^2 h^2} (e^z - 1) e^{\xi} G(z). \quad (2)$$

Dabei ist: a der Abstand zweier benachbarter Ionen, $1/M$ die Summe der reziproken Ionenmassen, v_0 die Grenzfrequenz der optischen Gitterwellen, $z = h v_0 / k T$,

$$\xi = -\frac{\Delta E}{2 k T} - \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{4 (2 \pi m^* k T)^{3/2}}{n_0 h^3} \right\}$$

die Fermische Grenzenergie für einen nicht entarteten Störstellenhalbleiter.

⁸ D. J. Howarth u. E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. A **219**, 53 [1953].

⁹ R. L. Petritz u. W. W. Scanlon, Phys. Rev. **97**, 1620 [1955].

¹⁰ M. Kohler, Z. Phys. **124**, 772 [1948].

In 1. Näherung ist:

$$G(z) = G^{(1)}(z) = \frac{(4z^2 + 9)K_1\left(\frac{z}{2}\right) - 6zK_0\left(\frac{z}{2}\right)}{2(z^2 + 1)K_1^2\left(\frac{z}{2}\right) - zK_0\left(\frac{z}{2}\right)K_1\left(\frac{z}{2}\right) - 2z^2K_0^2\left(\frac{z}{2}\right)} \frac{9\pi}{32} \frac{e^{-z/2}}{z};$$

$K_\nu(z)$ = Bessel-Fkt. ν -ter Ordnung.

Zur Berechnung der obigen Beziehung wurde für die Elektronenkonzentration n der Ansatz gemacht:

$$n = \frac{4\pi(2m^*kT)^{3/2}}{\hbar^3} F_{1/2}(\xi). \quad (3)$$

Dabei ist für einen nicht entarteten Störstellenhalbleiter, d.h. mit $\xi \rightarrow \infty$:

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} F_{1/2}(\xi) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^\xi.$$

Damit ist die Elektronenbeweglichkeit:

$$\mu = \frac{8}{3\pi} \sigma \cdot (-R) = \frac{8}{6\pi\sqrt{2}\pi} \frac{a^3 M (kT)^{3/2}}{(m^*)^{3/2} \epsilon^3} z \cdot (e^z - 1) G^{(1)}(z). \quad (4)$$

Für die Konstanten in dieser Gl. setzen wir die folgenden Werte ein:

$$1/M = 1/M_{\text{Te}} + 1/M_{\text{Ag}}; M = 0,96 \cdot 10^{-22} \text{ g}.$$

a wird ungefähr gleich der Summe der Ionenradien von Ag^+ und Te^- sein. Danach ist $a = 3,2 \text{ \AA}$. Dem Tabellebuch von D'Ans und Lax entnehmen wir die Werte für ϵ (el. Elementarladung), k (Boltzmann-Konst.) und m (Elektr.-Masse).

So erhält man für die Beweglichkeit in cgs-Einheiten:

$$\mu = 0,27 \left(\frac{T}{m^*/m} \right)^{3/2} z G^{(1)}(z) (e^z - 1). \quad (4^*)$$

Aus der gemessenen T -Abhängigkeit der Beweglichkeit erhält man $\Theta = 1220^\circ\text{K}$. Dieser Wert ist ungewöhnlich groß, leider liegen bis jetzt keine Messungen (z.B. über die spez. Wärme oder die Ultrarot-Absorption) an $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ vor, aus denen Θ berechnet und mit unserem Wert verglichen werden könnten. Aus der obigen Gl. (4*) für μ kann die scheinbare Masse der Elektronen m^* berechnet werden. Man erhält mit $G^{(1)}(z=2,9) = 0,8$ sowie dem zugehörigen Wert für die Beweglichkeit $\mu(z=2,9) = 1600 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$:

$$m^*/m \approx 0,4.$$

Die zweite Näherung von $G(z):G^{(2)}(z)$ bringt im Vergleich zu der Genauigkeit unserer obigen Annahmen bezüglich M und a keine wesentliche Änderung mehr. Dieser kleine Wert für die scheinbare

Masse eines Elektrons in einem polaren Halbleiter gibt uns jedenfalls einen Hinweis auf die Ursache der hohen Beweglichkeit im $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$.

d) Änderung der elektrischen Eigenschaften von Ag_2Te durch Temperiern in Te-Dampf bei hohen Temperaturen

Bei Ag_2Te -Proben mit 0,05 bis 0,5 Gew.-% Te-Überschuß haben wir stets die Aktivierungsenergie von 0,98 eV beobachtet (Abb. 6). Um festzustellen, ob die Ursache hierfür in dem geringen Te-Überschuß liegt, haben wir die zweite Hälfte der sorgfältig auf Homogenität untersuchten Probe Nr. 10 dem folgenden Versuch unterzogen.

Die Teilprobe wurde in das eine, etwas Te in das andere Ende eines 28 cm langen Quarzrohres gelegt, dasselbe auf 10^{-6} Torr evakuiert und vom Pumpstutzen abgeschmolzen. Dann legten wir das Rohr in einen Platinband-Ofen und heizten denselben so, daß im stationären Zustand die Teilprobe eine Temperatur von etwa 650°C und das Te eine Temperatur von 290°C hatte. Gemäß der Gibbschen Regel stellt sich unter dem Te-Dampfdruck, der gleich dem Dampfdruck von Te bei 290°C ist, und der Temperatur dieses Te-Dampfes an der Probe ($= 650^\circ\text{C}$) eine ganz bestimmte Zusammensetzung der Probe mit einem geringen Te-Überschuß ein. Die Zeit, nach der der Gleichgewichtszustand erreicht ist, hängt von der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Te-Ionen im Ag_2Te bei 650°C ab. Wir haben etwa 60 h getemperiert.

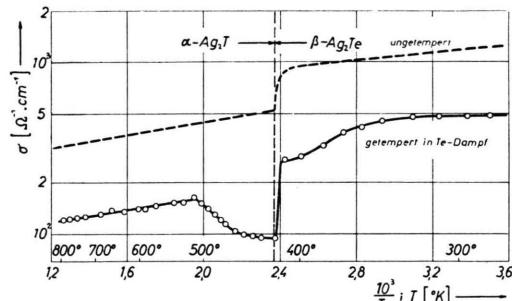


Abb. 8. Leitfähigkeit der Ag_2Te -Probe Nr. 10 vor und nach dem Temperiern in Te-Dampf.

Das Ergebnis zeigen die Abb. 8 und 9. In Abb. 8 sieht man, wie oberhalb des Umwandlungspunktes die Leitfähigkeit zunächst exponentiell ansteigt, wie es typisch für Proben mit geringem Te-Überschuß ist. Das entsprechende Verhalten zeigt die Hall-Konstante in Abb. 9. Bis zu etwa 530°K nimmt die Hall-Konstante R exponentiell mit 0,98 eV zu (Abb. 6), dann ist sie konstant, weil alle von den wenigen eingebauten Te-Atomen eingegangene

fangenen Elektronen wieder abdissoziiert sind. Die T -Abhängigkeit von σ wird jetzt durch die T -Abhängigkeit von μ bestimmt (Abb. 8).

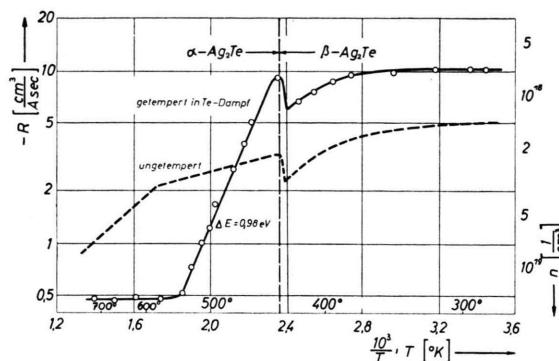


Abb. 9. Hall-Konstante der Ag_2Te -Probe Nr. 10 vor und nach dem Temperiern in Te-Dampf.

4. Elektrische Eigenschaften von Ag_2Te bei Zusatz von Antimon, Zinn und Germanium

a) Herstellung der gedopten Ag_2Te -Proben

Da durch Te-Zusatz zwar eine wesentliche Erhöhung aber kein Vorzeichenwechsel der Hall-Konstanten zum p-leitenden Ag_2Te möglich war, versuchten wir zunächst durch Zusatz eines Elementes der 5. Gruppe, Antimon, und später durch Zusatz von Elementen der 4. Gruppe, Germanium und Zinn, diesen Vorzeichenwechsel zu erhalten. Es wurden zunächst Vorlegierungen hergestellt, um die Homogenität der Endlegierungen zu ermöglichen. Entsprechend den chemischen Eigenschaften der Elemente war es zweckmäßig, Ag und Ge, Ag und Sn sowie Te und Sb zunächst zusammenzuschmelzen. Die Homogenität der Endlegierungen wurde durch Leitfähigkeits-Messungen mit dem Feintrieb-Manipulator genau geprüft.

b) Die Hall-Beweglichkeit bei Zimmertemperatur

Den drei verschiedenen, mit Sb, Sn und Ge gedopten Gruppen von Ag_2Te -Proben gemeinsam war im allgemeinen eine mehr oder minder starke Zunahme der Elektronenkonzentration gegenüber stöchiometrischem Ag_2Te . Eine kleinere Elektronendichte zeigten nur die mit weniger als 1% Ag_2Sb gedopten Proben, aber auch hier konnte ein Vorzeichenwechsel der Hall-Konstanten oberhalb Zimmertemperatur nicht beobachtet werden.

Wahrscheinlich ist die scheinbare Masse der Elektronen im Verhältnis zur scheinbaren Masse der Lochelektronen so klein, daß erst in reinstem, einkristallinem Material p-Leitung zu erwarten ist. Das Ziehen von Einkristallen ist nach unseren Erfahrungen wegen der Schwereseigerung der Ag-Atome und der Phasenumwandlung vielleicht nicht möglich.

Nach Abb. 10 zeigt die Beweglichkeit der Sb-gedopten Proben ein normales Verhalten. Je mehr Te-Atome des Gitters durch Sb-Atome ersetzt werden, um so kleiner wird μ . Ein nicht zu erwartendes Verhalten zeigen die Ge-gedopten Proben. Obwohl beim Ersatz von Te- durch Ge-Atome bis zur Löslichkeitsgrenze des Ag_2Ge in Ag_2Te (bei etwa 15% Ag_2Ge) die Elektronenkonzentration monoton zunimmt, steigt die Beweglichkeit zunächst erheblich an und erreicht etwa $6400 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ bei rund 2 Gew.-% Ag_2Te -Zusatz. Dieses Verhalten ist sicher auf eine Bindungsverfestigung (die gedopten Proben sind härter) durch die zur kovalenten Bindung neigenden Ge-Atome zurückzuführen.

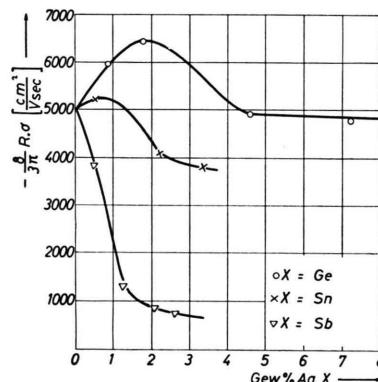
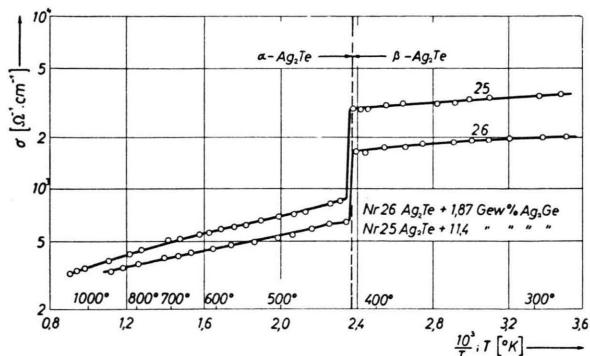
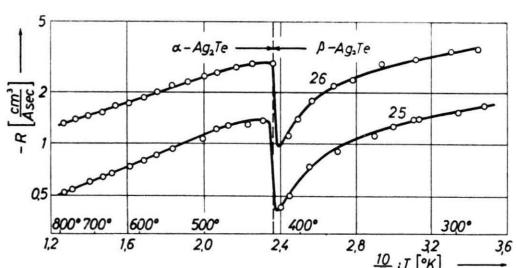
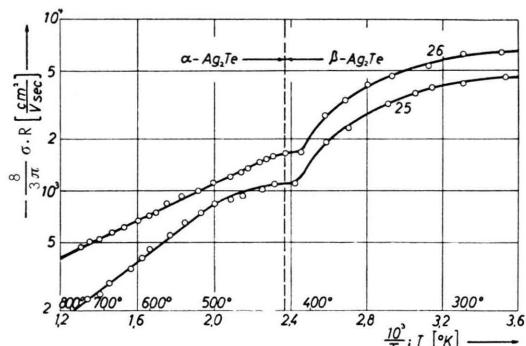


Abb. 10. Beweglichkeit von $\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_2\text{X}$ (in Gew.-%) bei Zimmertemperatur.

c) T -Abhängigkeit von σ , R und μ in Ge-gedopten Proben

Die Abb. 11, 12 und 13 geben die elektrischen Eigenschaften von Ge-gedopten Proben bei hohen Temperaturen an. Charakteristisch ist für diese die fast unstetige Änderung von σ und R am Umwandlungspunkt, die stärker ausgeprägt ist als beim reinen Ag_2Te . Also auch die elektrischen Eigenschaften am Umwandlungspunkt weisen auf Bindungsverfestigung durch die Ge-Atome hin. Die Beweglichkeit zeigt bei der Probe Nr. 26 dieselbe T -Abhängigkeit wie die stöchiometrischen Proben.

Abb. 11. T -Abhängigkeit von σ in Ge-gedoptem Ag_2Te .Abb. 12. T -Abhängigkeit von R in Ge-gedoptem Ag_2Te . Die Beschriftung der Abszisse muß wie bei Abb. 11 $10^3/T$; T [$^\circ\text{K}$] lauten.Abb. 13. T -Abhängigkeit von μ in Ge-gedoptem Ag_2Te .

Die Tatsache, daß auch oberhalb des Umwandlungspunktes die Beweglichkeit mit $1700 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ größer ist als die maximal gemessene Beweglichkeit in der stöchiometrischen α -Phase ($1600 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$), weist auch in der Hochtemperatur-Modifikation auf einen kovalenten Bindungsanteil hin.

II. Optische Eigenschaften von Ag_2Te

Die Untersuchung des Silbertellurids auf seine optischen Eigenschaften wie Transmission und Reflexion in Abhängigkeit von der Wellenlänge er-

scheint deswegen besonders angebracht, weil infolge der Phasenumwandlung bei $149,5^\circ\text{C}$ der Eigenleitungsbereich auch bei den reinsten Proben nicht mehr erreicht wird. Es ist daher naheliegend, den Energieband-Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband aus der Absorptionskante im nahen Ultrarot zu bestimmen. Außerdem würde die Verschiebung der Bandkante im Bereich der Phasenumwandlung interessieren. Ergebnisse hierüber können noch nicht mitgeteilt werden.

1. Experimentelles, Dicke und Struktur der Schichten

Die zu untersuchenden dünnen Schichten haben wir durch Verdampfen des kompakten Materials aus einer Wolframwendel im Hochvakuum von besser als $5 \cdot 10^{-7}$ Torr hergestellt. Als Aufdampfunterlage diente zunächst optischer Quarz und später Steinsalz. Vor dem eigentlichen Aufdampfprozeß haben wir die Wolframwendel bei etwa 1000°C einige sec ausgeglüht und die gesamte Hochvakuumzelle zwei Tage bei 450°C ausgeheizt, um die an den Glaswänden adsorbierten Gase zu desorbieren.

Die Dicke der auf Quarz gedampften Schichten ($30 \times 15 \text{ mm}$) haben wir durch Wägung unter Zugrundelegung der Dichte des kompakten Ag_2Te ($\rho = 8,3 \text{ g/cm}^3$) bestimmt. Dieses erschien gerechtfertigt, nachdem wir feststellten, daß Röntgenfeinstruktur-Aufnahmen an guten Schichten in bezug auf Stärke und Anordnung der Interferenzlinien konform waren dem Elektronen-Interferenzbild von Mönch und Mitarbeitern² und ferner dieselben Netzebenenabstände ergaben, die nach unseren Untersuchungen das kompakte Material aufwiesen. Damit ist sicher, daß die Mikrodichte dieser dünnen Schichten gleich ist der Dichte des kompakten Materials, sofern die Schichten nicht porös sind. Der Grad der Porosität wird in diesem Fall aus der Lichtdurchlässigkeit im Grundgitter-Absorptionsbereich grob abgeschätzt und kann außerdem durch elektrische Messungen in empfindlicher Weise kontrolliert werden. Die Stöchiometrie konnte ebenfalls geprüft werden, denn wir haben in § I gesehen, wie empfindlich die Leitfähigkeit auf einen geringen Te-Überschuß reagiert, und gerade ein solcher ist auf Grund der verschiedenen Dampfdruck-Eigenschaften von Silber und Tellur zu erwarten. Die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke über die gesamte Schichtlänge von 30 mm wurde durch Transmissionsmessungen an fünf Stellen der Schicht geprüft. Infolge dieser zahlreichen Kontrollmöglichkeiten konnten wir später die Güte unserer Schich-

ten hinreichend gut abschätzen. Dadurch war es möglich, von mehr als fünfzig aufgedampften Schichten nur die zehn besten bei der Auswertung der Meßergebnisse zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung ihrer optischen Eigenschaften wurden die bedampften Platten notwendig aus der Zelle herausgenommen und somit mit dem Luftsauerstoff in Berührung gebracht. Nach den Erfahrungen von Levinstein und Mitarbeiter¹¹ am PbTe hat die an der Schichtoberfläche adsorbierte Gashaut praktisch keinen Einfluß auf die Lage der Absorptionskante. Da das PbTe als Sauerstoffempfindlich gilt, trifft dies wahrscheinlich auch für das Ag₂Te zu. Ebenso werden sicher die Transmissionssmaxima, die zur Berechnung des Refraktionsindex n dienen, nicht wesentlich zur Seite verschoben. Dagegen wird wie im Falle des PbTe sicher die Transmission auch hier um einige Prozent zu klein gemessen.

Zur Messung von Transmission T und Reflexion R an auf Quarz gedampften Schichten benutzten wir einen handelsüblichen Leitz-Doppelmonochromator. Als Strahlungsquelle verwendeten wir eine Xenon-Höchstdruck-Lampe von Osram, als Strahlungsempfänger ein Vakuum-Thermoelement. Die Reflexion wurde unter senkrechter Inzidenz gemessen. Zur Messung von T an auf Steinsalz aufgedampften Schichten stand uns ein Ultrarot-Spektrograph der Firma Leitz zur Verfügung.

2. Meßergebnisse

a) Die gemessene Transmission und Reflexion

In Abb. 14, 15 und 16 sind die gemessene Transmission und die Reflexion für drei auf Quarz gedampfte Schichten verschiedener Dicke dargestellt. Bei der dünnen Schicht Nr. 18 fällt nur das T -Maximum 1. Ordnung in den Meßbereich. Bei der dickeren Schicht Nr. 29 fällt gerade die Absorptionskante in das Maximum 2. Ordnung. Bei der Schicht Nr. 42 ist auch das Maximum 3. Ordnung zu sehen. Die Abb. 17 und 18 veranschaulichen die Transmission von zwei auf NaCl gedampften Schichten. Die Schichtdicke konnte hier wegen der hygroskopischen Eigenschaft von NaCl nicht durch Wägung bestimmt werden. Aus den Extrema kann jedoch wie üblich die Dicke d er-

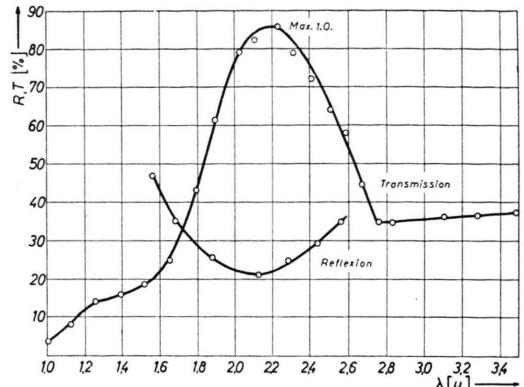


Abb. 14. Transmission und Reflexion an Schicht Nr. 18.
 $d = 3,0 \cdot 10^{-4}$ mm.

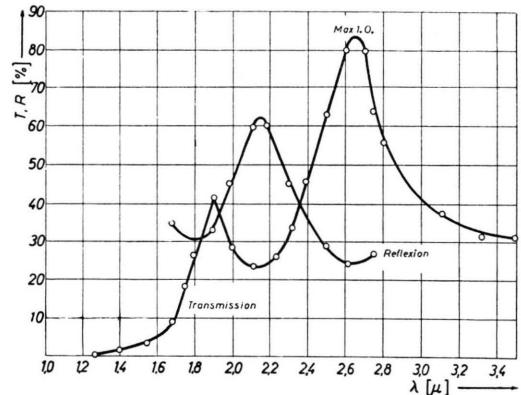


Abb. 15. Transmission und Reflexion an Schicht Nr. 29.
 $d = 3,8 \cdot 10^{-4}$ mm.

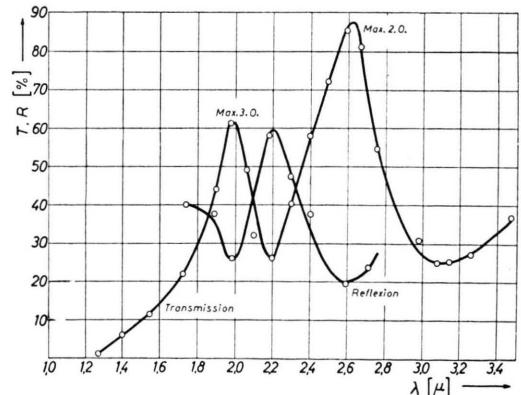


Abb. 16. Transmission und Reflexion an Schicht Nr. 42.
 $d = 7,1 \cdot 10^{-4}$ mm.

rechnet werden, sofern der Refraktionsindex $n(\lambda)$ aus den anderen Messungen interpoliert worden ist. In Abb. 18 ist deutlich die Absorptionskante unterhalb 2μ ($1\mu = 10^{-3}$ mm) zu erkennen.

¹¹ H. Levinstein u. M. E. Lasser, Phys. Rev. **96**, 47 [1954].

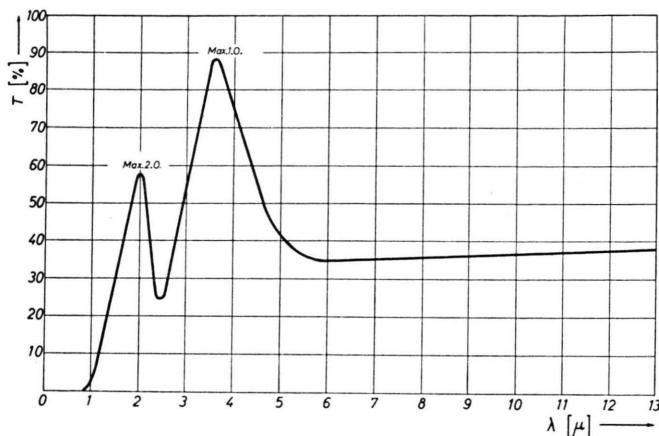


Abb. 17. Transmission an Schicht Nr. 49.
 $d = 5,2 \cdot 10^{-4}$ mm.

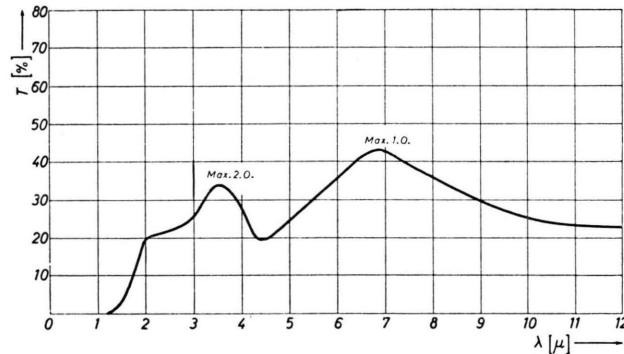


Abb. 18. Transmission an Schicht Nr. 45.
 $d = 10,2 \cdot 10^{-4}$ mm.

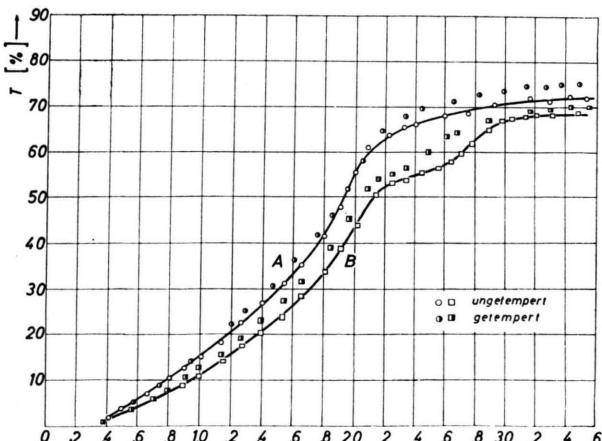


Abb. 19. Transmission an Schicht Nr. 14 vor und nach dem Tempern an den Stellen A und B. $d = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mm.

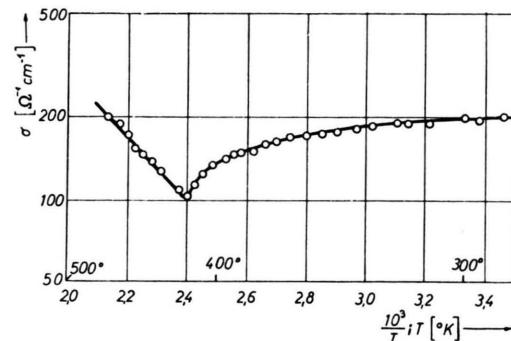


Abb. 20. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für Schicht Nr. 28.

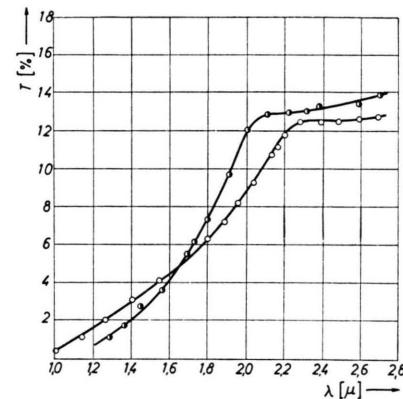


Abb. 21. Transmission der Schicht Nr. 28 vor und nach der Leitfähigkeitsmessung. $d = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mm.

b) Einfluß einer Wärmebehandlung auf T

Den Einfluß eines Temperprozesses von 6 h bei 100°C auf T zeigt die Abb. 19. A und B entsprechen zwei verschiedenen Stellen der Schicht Nr. 14, A lag direkt über der Aufdampfwendel, B seitlich verschoben am Rande der Schicht. Der geringe Abfall von T bei $\lambda = 3\mu$ an der Stelle B ist wahrscheinlich auf einen gewissen Te-Überschuß an dieser Stelle zurückzuführen. Erscheinungen dieser Art traten meistens bei Schichtdicken von weniger als $2 \cdot 10^{-4}$ mm auf. Es ist, wie immer, um so schwieriger, stöchiometrische Schichten zu erhalten, je kleiner d ist. Eine Gewichtsänderung der Schicht infolge der Wärmebehandlung konnte bei einem Schichtgewicht von $3,8 \cdot 10^{-4}$ g innerhalb der Meßgenauigkeit der Waage von $2 \cdot 10^{-5}$ g nicht festgestellt werden. Abb. 20 zeigt die Leitfähigkeit der Schicht Nr. 28 im Hochvakuum in Abhängigkeit von der Temperatur und Abb. 21 die an derselben Schicht vor und nach der Leitfähigkeitsmessung gemessene Transmission. Der Leitfähigkeits - Temperatur - Verlauf

entspricht dem an kompaktem Material gemessenen bei etwa 0,5% Te-Überschuß. Die Beweglichkeit der Elektronen in der n-leitenden Schicht betrug etwa $1200 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$. Sie beträgt also etwa ein Drittel der Beweglichkeit des kompakten Materials, das etwa dieselbe Elektronenkonzentration von $9 \cdot 10^{17}$ pro cm^3 hat. Daraus darf geschlossen werden, daß Mikroporosität und Fehlordnungsgrad, der letztere ist wohl die Hauptursache für die Differenz der Beweglichkeiten, verhältnismäßig klein sind. Die T -Kurve nach der Leitfähigkeitsmessung zeigt eine besser ausgeprägte Kante als vorher. Bemerkt sei noch, daß im allgemeinen dickere Schichten einen Temperprozeß nicht überstanden. Die starke Gitteraufweitung am Umwandlungspunkt verursachte in der Regel ein Aufblättern der Schicht beim Abkühlen.

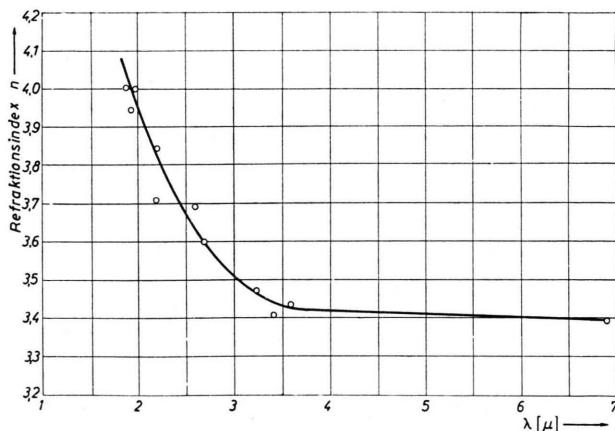


Abb. 22. Der Refraktionsindex n von $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$.

c) Absorptionskoeffizient, Refraktionsindex und Bandabstand

Zur Berechnung der optischen Konstanten, des Refraktionsindex n und des Absorptionskoeffizienten k , gehen wir von der exakten, für beliebige Werte von nd gültigen Gl. (5) für T aus:

$$T = \frac{16 n_1 n_2 (n^2 + k^2)}{r^2 \{(e^x - \varrho/r e^{-x})^2 + 4 \varrho/r \cdot [\sin^2(y + \frac{1}{2}(\varphi - \theta))] \}}, \quad (5)$$

dabei ist

$$r^2 = [(n_1 + n)^2 + k^2][(n_2 + n)^2 + k^2],$$

$$\varrho^2 = [(n_1 - n)^2 + k^2][(n_2 - n)^2 + k^2],$$

$$\operatorname{tg} \varphi = [-k(2n + n_1 + n_2)]/[(n_1 + n_2)(n_2 + n) - k^2],$$

$$\operatorname{tg} \vartheta = [-k(2n - n_1 - n_2)]/[(n_1 - n_2)(n_2 - n) - k^2];$$

$$x = 2\pi kd/\lambda; \quad y = 2\pi nd/\lambda.$$

n_1 ist der Brechungsindex von Luft, n_2 der von Quarz bzw. Steinsalz. Die obige Beziehung ist von Brattain und Briggs¹² aus den Grenzbedingungen für den elektrischen und den magnetischen Feldvektor für das System: Luft, Schicht, Aufdampfunterlage, Luft berechnet worden unter Vernachlässigung des letzten Überganges: Unterlage-Luft. Wenn k klein ist, so sind die Phasenwinkel φ , ϑ nahezu gleich 0, und T hat ein Maximum, wenn

$$2nd = m\lambda \quad (m = 1, 2, \dots)$$

und ein Minimum, wenn

$$2nd = \frac{1}{2}(2m+1)\lambda.$$

Die auf Grund der gemessenen Interferenzmaxima berechneten Werte für den jeweiligen der betreffenden Wellenlänge zugeordneten Wert von n ersieht man aus der untenstehenden Tabelle. Die

Schicht Nr.	$d \cdot 10^{-4} \text{ mm}$	$\lambda_{\max} \mu$	n
8	4,7	{ 3,25 1,86	3,45 4,0
18	3,0	2,22	3,7
29	3,8	2,96	3,6
30	7,5	{ 2,7 2,0	3,6 4,0
42	7,1	{ 2,63 1,96	3,7 4,1
35	4,8	{ 3,5 1,9	3,4 4,0
45	10,2	{ 3,5 6,8	3,4 3,35

Schichtdicke der auf NaCl gedampften Schichten haben wir z.B. im Fall von Nr. 45 (Abb. 18) aus dem Interferenzmaximum 2. Ordnung bei $\lambda = 3,5 \mu$ bestimmt über die Vorgabe des zu dieser Wellenlänge gehörigen n , das aus anderen Messungen ermittelt worden ist.

Die starke Zunahme von n nach kleinen Wellenlängen ist vielleicht so zu verstehen: im Bereich der Absorptionskante werden bei homöopolaren Halbleitern Elektronen aus den Elektronenpaarbindungen durch die Energie der Photonen abgelöst. Ein solcher Prozeß hat naturgemäß eine starke Störung des inneren elektrischen Feldes zur Folge. Dort, wo ein Elektron in einer Paarbindung fehlt, stehen die nächsten Nachbarn sicher dem Ionenzustand näher als vorher. Gemäß der Differenz zwischen atomarer und ionarer polarisierender Wirkung der Ag-Atome und atomarer und ionarer Polarisierbarkeit der Te-Atome liegt eine zusätzliche Polarisierbarkeit vor. Auch beim Te

¹² W. H. Brattain u. H. B. Briggs, Phys. Rev. **75**, 1705 [1949].

(Schichtengitter mit homöopolarer Bindung in den Schichten und überwiegend van der Waalsschen Bindungskräften zwischen den Schichten), das eine starke Polarisierbarkeit der Ionen aufweist, hat Moss¹³ eine erhebliche Zunahme von n im Bereich der Absorptionskante beobachtet.

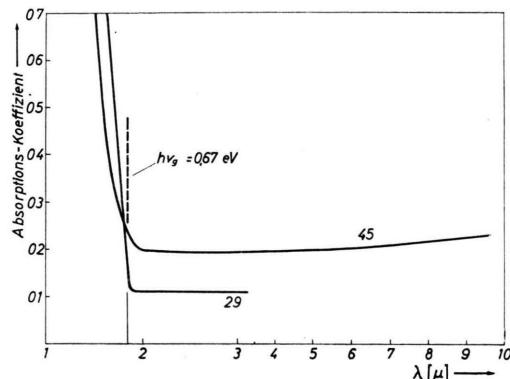


Abb. 23. Absorptionskoeffizient von $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$.

Den aus der transzendenten Gl. für T unter Zugrundelegung der interpolierten Werte für n berechneten Absorptionskoeffizienten zeigt die Abb. 23.

¹³ T. S. Moss, Photoconductivity, Butterworths Scientific Publications, London 1952.

Schicht Nr. 29 ist auf Quarz, Schicht Nr. 45 auf Steinsalz aufgedampft. Die für diese beiden Schichten berechneten Absorptionskoeffizienten zeigen eine deutliche Kante unterhalb 2μ . Da es keine Theorie der optischen Konstanten von Halbleitern gibt, nahmen wir die Kante dort an, wo die Transmission um etwa 25% (bezogen auf ihren Wert bei großen Wellenlängen) abgenommen hat. Danach beginnt die Grundgitterabsorption bei $1,85 \mu$, entsprechend einem $h\nu$ -Äquivalent von 0,67 eV. Dies ist der optisch gemessene Bandabstand von $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ bei Zimmertemperatur.

Für die Anregung zu diesen Untersuchungen, für die Möglichkeit ihrer Durchführung und für wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Professor Dr. Justi. Herrn Professor Dr. Kohler danke ich für einige grundlegende Diskussionen. Herr Professor Dr. Krautz hat aus seinen eigenen Erfahrungen an Metall-Telluriden wesentliche Hinweise zur Struktur der untersuchten Legierungen gegeben. Herr Professor Dr. Inhoffen hat in dankenswerter Weise seinen registrierenden Ultrarot-Spektrographen zur Verfügung gestellt. Herrn Dr. Lautz gilt mein besonderer Dank, da er durch sein Interesse und zahlreiche Diskussionen mich stets unterstützt hat.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch die Bewilligung von Sachbeihilfen im Rahmen ihres Schwerpunktprogrammes Festkörper diese Experimente in dankenswerter Weise gefördert.

Dipolmoment und Elektronenstruktur von angeregten Molekülen

Von ERNST LIPPERT

Aus dem Laboratorium für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. **10a**, 541—545 [1955]; eingegangen am 11. Mai 1955)

Es wird eine spektroskopische Methode angegeben, mit der das Dipolmoment des ersten angeregten Elektronenzustandes von fluoreszenzfähigen Molekülen in polaren Lösungsmitteln bestimmt werden kann. Einige Beispiele enthält Tab. 2. Der Anteil der polaren Resonanzstruktur am angeregten Zustand von 4-Dimethylamino-4'-Nitrostilben und 4'-Cyanostilben wird zu $\gtrsim 50\%$ abgeschätzt.

Die Bestimmung des Dipolmomentes von Molekülen ermöglicht Aussagen über die Elektronenstruktur des Grundzustandes¹. Von ähnlichem Interesse sind Dipolmoment-Messungen an angeregten Molekülen. Mit den herkömmlichen Methoden lassen sich solche Messungen jedoch nicht ausführen, weil es wegen der kurzen Lebens-

dauer des angeregten Zustandes nicht möglich ist, hinreichend große und bekannte Konzentrationen angeregter Moleküle herzustellen und aufrechtzuhalten. Immerhin wären Dipolmoment-Messungen mit dielektrischen Methoden an angeregten Molekülen insofern denkbar, als die Relaxationszeiten in Flüssigkeiten normalerweise wesentlich kleiner sind als die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes; die angeregten Moleküle können sich also in einem äußeren elektrischen Feld

¹ Vgl. z.B. F. Moll u. E. Lippert, Z. Elektrochem. **58**, 853 [1954]; dort weitere Zitate.