

von PLUMLEE¹⁶ auf Grund massenspektrographischer Untersuchungen an Oxydschichten und auf Grund thermochemischer Überlegungen entwickelten Vorstellung, daß mit solchen — auch für die Elektronenemission der Oxydkathode maßgeblichen — Donatoren in der Form $(\text{OH}^- \cdot \ominus)^{2-}$ zu rechnen ist. Unsere Beobachtungen bezüglich des H_2 -Einflusses auf die Elektronenemission wären mit dieser Vorstellung

PLUMLEES, die indessen noch einer endgültigen Bestätigung bedarf, im Einklang.

Herrn Prof. Dr. W. MEYER und Herrn Prof. Dr. E. KRAUTZ danke ich für die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit in der OSRAM-Studiengesellschaft sowie für anregende Diskussionen. Zu besonderem Dank fühle ich mich Herrn Prof. Dr. W. SCHOTTKY für reges Interesse und fördernde Ratschläge sowie Herrn Prof. Dr. A. SCHLEEDE für viele Diskussionen verpflichtet.

Ultrarotabsorption von n-leitendem Indiumarsenid*

VON FRANK MATOSI

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe, Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 13 a, 767—770 [1958]; eingegangen am 2. Juni 1958)

Die Absorption von n-leitendem InAs mit einem Netto-Donorgehalt von etwa 10^{16} per cm^3 wurde nahe der Absorptionskante bei Temperaturen zwischen 120°K und 475°K gemessen. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten kann durch zwei Exponentialfunktionen $\exp[h(\nu - \nu_0)/kT]$ beschrieben werden, wobei T eine Effektivtemperatur von etwa 75°K oder 1800°K bedeutet. Diese Beobachtung wird durch Erweiterung einer von DEXTER vorgeschlagenen Hypothese mittels des Verlaufs des Potentials im Grund- und angeregten Zustand als Funktion einer Konfigurationskoordinate gedeutet.

Die Ultrarotabsorption von InAs ist ebenso wie die anderer III—V-Verbindungen schon mehrmals untersucht worden¹. Die vorliegende Untersuchung an n-leitendem Material legt besonderen Wert auf den Verlauf des Absorptionskoeffizienten im Gebiet schwacher Absorption, d. h. im langwelligen Ausläufer der Kantenabsorption und auf einen Vergleich mit vorliegenden Theorien oder Deutungsversuchen².

Die Messungen wurden größtenteils mit einem Perkin-Elmer-Zweistrahl-Spektrograph Modell 21 mit NaCl-Prisma vorgenommen. Nur zur genaueren Untersuchung des Absorptionsverlaufs bei stärkerer Absorption wurden Messungen mit dem Einstrahl-Modell 12 mit LiF-Prisma herangezogen. Das Untersuchungsmaterial hatte nach Ausweis seiner elektrischen Eigenschaften (Dr. J. DIXON) eine Netto-Donorkonzentration von etwa 10^{16} cm^{-3} . Dies eliminierte weitgehend Störungen durch überlagerte Freie-Träger-Absorption. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 120°K

und 475°K in der gleichen Weise wie in einer Arbeit über p-InAs durchgeführt³.

Ergebnisse

Abb. 1 und 2 zeigen die Ergebnisse in halblogarithmischer Darstellung. Es standen Messungen an Proben verschiedener Dicke (zwischen 70 und 500μ) zur Verfügung, die allerdings wegen verschiedener Qualität der Politur etwas verschiedene Absolutwerte des Absorptionskoeffizienten α ergaben, während die Neigungen der Kurven unabhängig von der Dicke waren. Als zuverlässigste Messungen wurden die angesehen, die die niedrigsten α -Werte ergaben. Die Proben waren polykristallin, jedoch im allgemeinen mit nur wenigen Kristalliten im durchstrahlten Querschnitt. Als Reflexionsverlust wurde auf Grund eigener Messungen unabhängig von der Wellenlänge 50% angenommen. Auch hier ist natürlich der Absolutwert unsicher, und zwar um etwa 2% .

* Die Versuche zu dieser Arbeit wurden im U.S. Naval Ordnance Laboratory, Silver Spring, Maryland (Solid State Physics Division) durchgeführt. Ich danke der Leitung dieses Laboratoriums für die Erlaubnis, die Versuchsergebnisse nach meinem Weggang zu benutzen. Ebenso bin ich für wertvolle Hilfe bei der Präparation der InAs-Proben und für die Überlassung von Daten Herrn Dr. J. DIXON und Mrs. DOROTHY ENRIGHT dankbar.

¹ Vgl. z. B. den Bericht von H. WELKER und H. WEISS in „Advances in Solid State Physics“, hgg. von F. SEITZ und D. TURNBULL, 3, 1 [1956].

² D. L. DEXTER in „Photoconductivity Conference“, hgg. von R. G. BRECKENRIDGE u. a., John Wiley & Sons, New York 1956, p. 155.

³ F. MATOSI u. F. STERN, Phys. Rev. 111, Nr. 2 [1958].



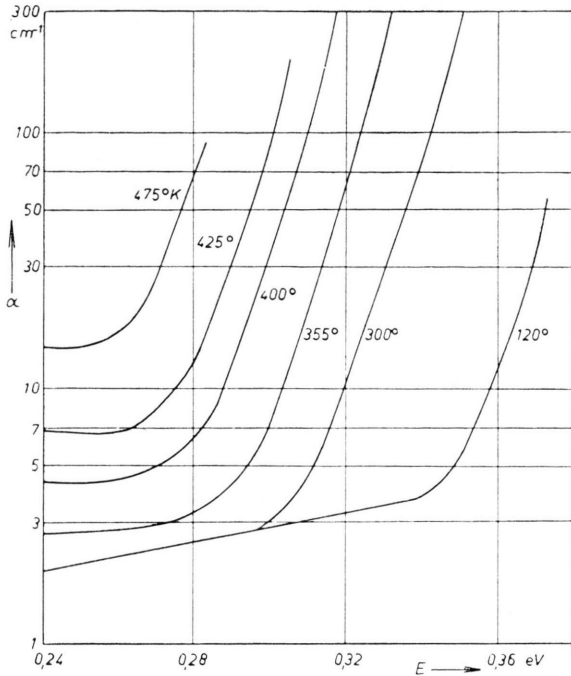


Abb. 1. Absorptionskoeffizient von n-InAs bei verschiedenen Temperaturen (NaCl-Dispersion).

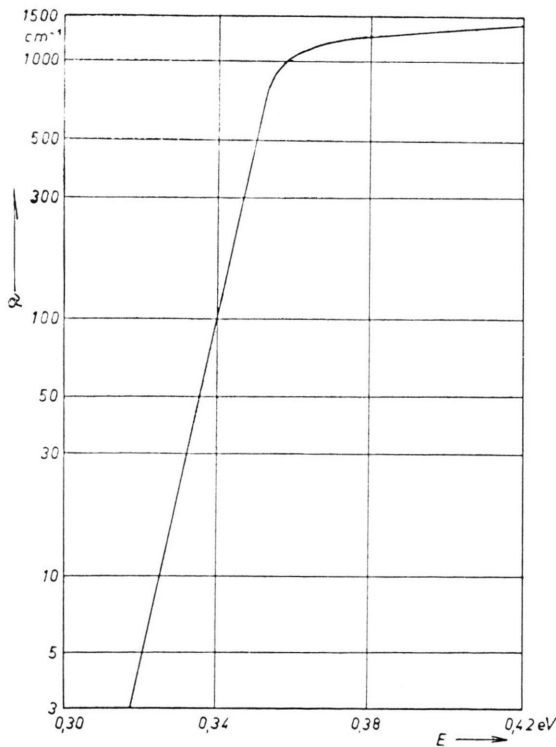


Abb. 2. Absorptionskoeffizient von n-InAs bei Zimmertemperatur (LiF-Dispersion).

Auf folgende Punkte soll besonders hingewiesen werden:

1. Verschiebung der Absorptionskante

Legt man die Absorptionskante durch die Energie fest, für die $\alpha = 30 \text{ cm}^{-1}$, so ergibt sich keine lineare Beziehung zur Temperatur. Nun bringt eine horizontale Verschiebung allein die verschiedenen Kurven nicht zur Deckung, sondern erst nach einer zusätzlichen vertikalen Verschiebung, wie es schon anderweitig⁴ für Ge beobachtet wurde. Wird dies berücksichtigt, so erhält man in der Tat (für $T \geq 300 \text{ }^\circ\text{K}$) eine lineare Beziehung, nämlich

$$E_g(\text{eV}) = 0,330 - 2,5 \cdot 10^{-4} (T - 300),$$

wobei der Temperaturkoeffizient wesentlich kleiner ist als der von OSWALD⁵ erhaltene ($3,5 \cdot 10^{-4}$). Dieser letztere Wert würde ungefähr dem entsprechen, den man ohne Vertikalverschiebung erhielte, wenn nur die Verschiebung von $300 \text{ }^\circ\text{K}$ zu den höchsten Temperaturen in Rechnung gesetzt würde.

2. Restabsorption

In der Gegend um $0,25 \text{ eV}$, d. h. im Gebiet größter Durchlässigkeit, verschwindet die Absorption nicht, sondern es bleibt eine Restabsorption übrig, die wenigstens bei relativ niedrigen Temperaturen ($T \leq 300 \text{ }^\circ\text{K}$) nicht einfach durch Überlagerung der Kantenabsorption mit etwaiger Freie-Träger-Absorption erklärt werden kann. Letztere war bei der $300 \text{ }^\circ\text{K}$ -Kurve erst unterhalb $0,20 \text{ eV}$ merkbar. Bei höheren Temperaturen nimmt zwar die Freie-Träger-Absorption zu, aber ihr Einfluß kann trotzdem nicht allein für die beobachtete Absorption bei $0,25 \text{ eV}$ verantwortlich gemacht werden. Bei den hohen Temperaturen stört natürlich der Einfluß der Kantenabsorption, so daß eine Entscheidung über eine echte Temperaturabhängigkeit der Restabsorption nicht eindeutig zu fällen ist. Ursprünglich wurde ein Zusammenhang mit Streuverlusten an Kristallbaufehlern vermutet. Dies scheint sich jedoch nicht zu bestätigen, obwohl andere Anzeichen für den Einfluß von Strukturfehlern vorliegen (s. nächsten Abschnitt). Weiter unten wird in anderem Zusammenhang eine andere Deutungsmöglichkeit besprochen.

⁴ H. Y. FAN, M. L. SHEPHERD u. W. SPITZER, Photoconductivity Conference, p. 184.

⁵ F. OSWALD, Z. Naturforschg. 10 a, 927 [1955].

3. Der Einfluß von Dislokationen

DEXTER² hat für den Einfluß von Dislokationen auf den Absorptionskoeffizienten infolge der Abhängigkeit der Kantenlänge von der örtlichen Dichte eine Formel der Art

$$\alpha \text{ prop. } 1/(E_g - h\nu)^2 \quad (1)$$

angegeben. In der Tat befolgen die vorliegenden Messungen zwischen etwa 0,33 und 0,35 eV eine Gleichung dieser Art (Abb. 3), wobei E_g zu 0,36 eV

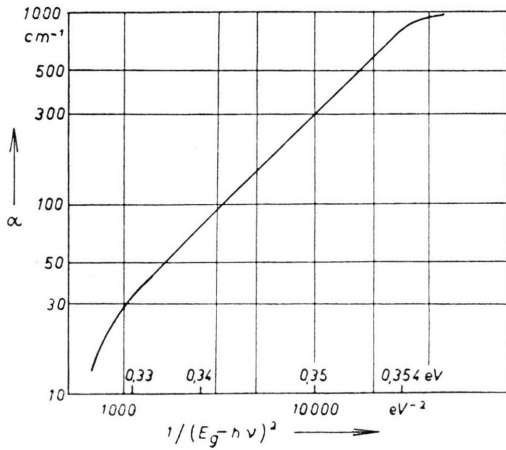


Abb. 3. Absorptionskoeffizient von n-InAs bei Zimmertemperatur, doppelt-logarithmisch.

angenommen wurde. Dieser Einzelbeobachtung dürfte aber Beweiskraft erst zukommen, wenn systematischere Beobachtungen über den Strukturfehler-Einfluß vorliegen.

4. Verlauf von α

Wie aus Abb. 1 und 2 ersichtlich ist, erhält man in halblogarithmischer Darstellung geradlinige Stücke der $\alpha(E)$ -Kurven, die sich über beträchtliche Intervalle erstrecken. Insbesondere zeigt dies Abb. 2, die bei höherer Auflösung erhalten wurde. Die Neigung der Kurven ist innerhalb der Fehlergrenze unabhängig von der Temperatur. Dies steht im Gegensatz zu Ergebnissen von Moss⁶ an InSb. Das langwellige Teilstück wurde nur bei den niedrigen Temperaturen ungestört beobachtet. Ob die Aufbiegung der Kurven im Bereich hoher α -Werte (Abb. 1) physikalische Bedeutung hat, kann im Hinblick auf Abb. 2 bezweifelt werden.

⁶ T. S. Moss, Photoconductivity Conference, p. 427.

Phänomenologisch befolgt α daher ein Gesetz der Form

$$\alpha = \text{const} \cdot \exp[h(\nu - \nu_0)/kT], \quad \nu_0 > \nu, \quad (2)$$

wobei T in verschiedenen Bereichen verschiedene Effektivwerte annimmt. Aus den beobachteten Neigungen im flachen (langwelligeren) und steilen (kurzwelligeren) Bereich – der Bereich oberhalb $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$ bleibe außer Betracht – folgt für die Effektivtemperaturen $T_I = 1800^\circ \text{K}$ im flachen Bereich, bzw. $T_{II} = 115^\circ \text{K}$ oder 75°K im steilen Bereich, je nachdem hierfür der Verlauf in Abb. 1 oder 2 zugrunde gelegt wird.

Außer diesem Exponentialgesetz ist keines der bisher zur Beschreibung des Absorptionsverlaufs in der Nähe der Absorptionskante vorgeschlagenen Gesetze² in der Lage, die Beobachtungen in dem hier betrachteten Frequenzbereich zu beschreiben. Im nächsten Abschnitt soll, eine Anregung von DEXTER ausbauend, eine Deutung dieses Verhaltens und insbesondere des Auftretens von zwei Effektivtemperaturen versucht werden.

Deutung des Absorptionsverlaufs

Zur Deutung des Exponentialverlaufs (2) hat DEXTER² eine Hypothese vorgeschlagen, die von den Konfigurationskoordinaten eines Zustands Gebrauch macht. Abb. 4 gibt schematisch die Energie eines Grundzustands und eines angeregten Zustands als Funktion der Ortskoordinate. Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge von den überlagerten Schwingungszuständen würde dann für eine Temperatur T gemäß $\exp(-W/kT)$ variieren, wobei W für den

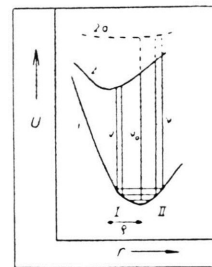


Abb. 4. Konfigurationskoordinaten-Diagramm, schematisch. Kurve 1: Grundzustand; Kurven 2, 2a: Zwei Möglichkeiten für angeregten Zustand.

Fall einer praktisch horizontal verlaufenden oberen Zustandskurve (gestrichelt in Abb. 4) durch $W = h(\nu - \nu_0)$ gegeben wäre. Diese Betrachtung ist nur gültig für relativ niedrige Absorption, da für

starke Absorption andere Absorptionsmechanismen in Frage kommen.

Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß die obere Zustandskurve einen durch die ausgezogene Kurve angedeuteten Verlauf hat. Das hat zur Folge, daß W nun gegeben ist durch $W = \beta h(\nu_0 - \nu)$, wo β ein Faktor ist, der für die Übergänge II größer als 1 ist, für die Übergänge I kleiner als 1. In Gl. (2) würde daher an Stelle von T die Effektivtemperatur $T_e = T/\beta$ auftreten, mit $T_{II} < T$, $T_I > T$. Die Übergänge II liegen bei höheren Frequenzen als die Übergänge I. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit den Beobachtungen, und auf diese Weise wäre die „Restabsorption“ und der steile Ast der Kantenabsorption einheitlich gedeutet. Die Bestimmung von β würde dann einen Anhaltspunkt für den relativen Verlauf der Kurven 1 und 2 ergeben. Da die Konstante in Gl. (2) und möglicherweise auch β von der Temperatur abhängen können, ist es nicht möglich, aus der Temperaturabhängigkeit von α bei konstanter Frequenz ohne weiteres eine weitere Prüfung der DEXTERSchen Hypothese herzu-leiten.

Über die wirkliche Form der Potentialkurven ist praktisch nichts bekannt. Daß aber Verhältnisse ähnlich denen in Abb. 4 möglich sind, d. h. im wesentlichen eine Verschiebung des Minimums, zeigen Ergebnisse einer Arbeit von WILLIAMS⁷ für den Potentialverlauf eines Tl-Ions in einem KCl-Gitter. Wenn man dieses Resultat als repräsentativ auch für den hier betrachteten Fall ansehen will, dann wird impliziert, daß es sich bei der hier behandelten Absorption um Anregung zu Zuständen innerhalb eines Atoms oder seiner nächsten Umgebung handelt und nicht um Übergänge ins Leitfähigkeitsband. Dies anzunehmen dürfte ohne Bedenken zulässig sein.

Nähert man die Potentialkurven durch Parabeln $(U_i - U_{i\min}) = a_i(r - r_{\min})^2$ an, so erhält man aus rein geometrischen Erwägungen für β den Ausdruck

$$\beta_{I, II} = \frac{a_1}{a_1 - a_2 \pm 2 a_2 \varrho \sqrt{a_1/\sqrt{W}}}, \quad (3)$$

wobei ϱ die Verschiebung der Minima in Abb. 4 darstellt. Einsetzen der aus $T_{I, II}$ folgenden Zahlenwerte zeigt, daß diese Näherung nicht ausreicht und daß mindestens der angeregte Zustand keiner Parabel folgt, sondern nach außen eine wesentlich flachere Potentialkurve haben müßte als nahe dem Minimum. Auch dies erscheint ohne weiteres annehmbar.

Die aus Gl. (3) folgende Energieabhängigkeit von β dürfte bei dem kleinen Energieintervall, innerhalb dessen Gl. (2) gültig ist, nicht ins Gewicht fallen. Andererseits folgt aus einem von der Temperatur unabhängigen β , daß die durch T_e gegebenen Neigungen der Absorptionskurven proportional $1/T$ sein sollten, was angenähert auf die von Moss⁶ gemessenen Kurven zutrifft, aber nicht für die hier vorliegenden. Setzt man für das untere Niveau von ν_0 jedoch nicht den tiefsten Term voraus, so erhält man an Stelle von (3) die Beziehung

$$\beta_{I, II} = \frac{a_1(W_0 + \Delta W)}{(a_1 - a_2) \Delta W \pm 2 a_1 a_2 \varrho (r - r_0)}. \quad (4)$$

Darin ist W_0 der ν_0 entsprechende Wert von W und $\Delta W = W - W_0$; $r - r_0$ ist die $\nu - \nu_0$ entsprechende Abszissendifferenz. Für $\Delta W \ll W_0$ und genügend große Temperatur (so daß W_0 prop. T) würde β proportional T folgen und damit, in Übereinstimmung mit der vorliegenden Beobachtung, temperatur-unabhängige Neigungen. Die letzte Voraussetzung ist für Gitterschwingungsniveaus schlecht erfüllt. Es könnte sich jedoch auch um Störstellen-Niveaus kleiner Energie im Energiebändermodell handeln. Doch ist es zweifelhaft, ob hierauf die hier diskutierte Betrachtungsweise anwendbar ist. Vermutungen über Einzelheiten wären bei der stark vereinfachten Darstellung der Energieverhältnisse ohne Nutzen.

⁷ F. E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **19**, 457 [1951].