

Über den Einfluß des Bandabstandes und der Bänderbesetzung auf die Dielektrizitätskonstante von Halbleitern

Von H. FINKENRATH

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. 19 a, 794—800 [1964]; eingegangen am 12. März 1964)

In einer früheren Arbeit wurden zur Deutung der optischen Eigenschaften von Cadmiumoxyd die durch direkte Band-Band-Übergänge bestimmten optischen Konstanten entarteter Halbleiter berechnet. Die Extrapolation der dort abgeleiteten Gleichung für den Realteil der komplexen Dielektrizitätskonstante auf kleine Frequenzen ergibt die quantitative Formulierung für den bekannten empirischen Zusammenhang zwischen statischer bzw. optischer (= langwelliger) Dielektrizitätskonstante ϵ und Bandabstand W_g zahlreicher Halbleiter: $\epsilon^2 W_g \approx \text{const}$. Die verschiedentlich festgestellten Abweichungen von dieser Regel sind darauf zurückzuführen, daß die Übergangsmöglichkeiten zwischen verschiedenen Bändern und die durch die effektiven Massen ausgedrückten Zustandsdichten nicht berücksichtigt wurden.

Für entartete Halbleiter ergibt die Rechnung — unabhängig von dem durch die DRUDESche Theorie beschriebenen Beitrag freier Ladungsträger — eine Abnahme der optischen Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Besetzung der Bänder. Diese Schlußfolgerung wird speziell bei InSb durch die Meßergebnisse anderer Autoren bestätigt.

Der Realteil der komplexen Dielektrizitätskonstante von Halbleitern ist im langwelligen Spektralbereich außerhalb der Eigenabsorption durch drei Anteile bestimmt: Den hier frequenzunabhängigen Beitrag der gebundenen Elektronen (die „optische“ Dielektrizitätskonstante), die Suszeptibilität der freien Ladungsträger und den Beitrag der Gitterschwingungsbanden. Im allgemeinen bereitet es keine Schwierigkeiten, aus dem experimentell bestimmten Verlauf der DK die einzelnen Anteile zu separieren¹; denn die Suszeptibilität der freien Ladungsträger läßt sich bei bekannter Trägerkonzentration, effektiver Masse und Stoßzeit in den meisten Fällen mit Hilfe der klassischen Dispersionstheorie berechnen. Auch der Beitrag der Gitterschwingungen läßt sich im allgemeinen durch die Eigenschaften des klassischen Oszillators beschreiben². Zudem ist er in Halbleitern mit homöopolarer Bindung relativ klein.

Der Einfluß der gebundenen Elektronen auf die optische Dielektrizitätskonstante, die bei Fehlen weiterer Polarisationsbeiträge mit der statischen DK übereinstimmt, wurde von PENN³ untersucht. Das von ihm zugrunde gelegte Modell nahezu freier Elektronen in einem Festkörper, das das Zustandekommen von Umklapp-Prozessen und die Ausbildung stehender Wellen am Rande der BRILLOUIN-Zone be-

rücksichtigt, ermöglicht die Berechnung der statischen DK als Funktion eines Energieparameters, der etwa dem mittleren Abstand der Valenz- und Leitungsbander entspricht. Speziell der Beitrag von Elektronenübergängen aus besetzten Bändern mit großem Energieabstand vom Leitungsband wurde durch PHILIPP und EHRENREICH⁴ untersucht.

Auf rein empirischem Wege wurden Zusammenhänge offenbar allgemeingültigen Charakters zwischen dem Brechungsindex im absorptionsfreien Spektralbereich — in einigen Fällen auch der statischen Dielektrizitätskonstante — und der Lage der Absorptionskante gefunden. In einer umfassenden Untersuchung der Photoleiter kam MOSS⁵ zu dem Ergebnis, daß für zahlreiche Substanzen zwischen der langwelligen Grenzfrequenz ω_u der lichtelektrischen Leitung und der Brechzahl n die Beziehung

$$n^4 \hbar \omega_u \approx \text{const} = 95 \text{ eV} \quad (1)$$

gültig ist. Die MOSSsche Deutung ging davon aus, daß ein Photo-Elektron unabhängig vom jeweiligen Bandabstand offenbar nur von Störstellentermen aus in das Leitungsband angeregt werden kann. Die Störstelle wird als isoliertes wasserstoffähnliches Atom betrachtet, das in das Grundmaterial der Dielektrizitätskonstante ϵ eingebettet ist. Hierdurch wird ihre Ionisierungsenergie und damit die kleinste Energie

¹ T. S. MOSS, S. D. SMITH u. T. D. H. HAWKINS, Proc. Phys. Soc., Lond. B **70**, 776 [1957].

² T. S. MOSS, Optical Properties of Semi-Conductors, Butterworths, London 1961, S. 15.

³ D. R. PENN, Phys. Rev. **128**, 2093 [1962].

⁴ H. R. PHILIPP u. H. EHRENREICH, Phys. Rev. **129**, 1550 [1963].

⁵ T. S. MOSS, Photoconductivity in the Elements, Butterworths, London 1952, S. 62 u. 244.



zur Anregung des Photo-Elektrons ($\approx \hbar \omega_0$) um den Faktor $\epsilon^2 = n^4$ herabgesetzt. Allerdings bleibt hier der hohe Zahlenwert von 95 eV schwer verständlich; denn zur Abtrennung eines Elektrons aus der BOHR-schen Grundbahn des H-Atoms sind nur 13,6 eV erforderlich.

Diese als „Moss-Relation“ bekannte Regel wurde auch bei der Untersuchung der Eigenabsorptionskante in vielen Fällen bestätigt, allerdings mit einem etwa doppelt so großen Zahlenwert^{5, 6}. Die Lage der Kante repräsentiert näherungsweise den Bandabstand W_g . Als Mittelwert für zahlreiche Substanzen ergab sich

$$n^4 W_g = \epsilon^2 W_g \approx 170 \text{ eV}. \quad (2)$$

Recht gut erfüllt wird Gl. (2) durch die meisten Halbleiter mit Diamant- und Zinkblendestruktur. Bei InAs, InSb und bei einigen Substanzen mit anderer Struktur sind die Abweichungen jedoch teilweise so groß, daß die Allgemeingültigkeit der Regel in Frage gestellt schien.

Die zur Erklärung von Gl. (2) gelegentlich geäußerte Vermutung, auch der Bandabstand sei ähnlich wie die Aktivierungsenergie von Störstellen durch die Dielektrizitätskonstante der Substanz bestimmt, dürfte allerdings kaum zutreffen. Vielmehr ist, wie die Überlegungen des folgenden Abschnitts zeigen, die umgekehrte Schlußfolgerung naheliegend, daß die Dielektrizitätskonstante — außer durch den bereits erwähnten Einfluß freier Ladungsträger und der Reststrahlbanden — durch die Termstruktur und damit durch den Bandabstand bestimmt ist.

1. Deutung der Mosschen Relation für Dunkelleiter

In einer früheren Arbeit⁷ wurde der durch direkte Band-Band-Übergänge bestimmte Realteil $n^2 - k^2$ der komplexen frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante $\epsilon' = (n - ik)^2$ berechnet. Ausgangspunkt der Rechnung war die klassische Theorie gedämpfter harmonischer Oszillatoren, deren Dichte durch die charakteristischen Größen des isotropen Halbleiter-Bändermodells — Bandabstand, Termdichteverteilung und Besetzungswahrscheinlichkeit — ausgedrückt wird. Hierbei wird die Energie-Wellenzahl-Abhängigkeit der Anregungszustände in den Leitungsbändern durch

$$W_e = a q^z \quad (3)$$

und der Grundzustände in den Valenzbändern durch

$$W_a = -W_g - b q^z \quad (4)$$

(W_g ist der Abstand der Bänder) angenähert. Die Übergangsmöglichkeiten zwischen je einem Valenz- und einem Leitungsband werden durch „Resonatorengruppen“ (gekennzeichnet durch den Index ν) beschrieben, deren Beiträge zu addieren sind. Die Besetzung der Bänder ist durch die FERMIsche Verteilungsfunktion $f(W, \zeta)$ (ζ ist die FERMI-Energie) bestimmt. Mit diesen Voraussetzungen und mit der Annahme, daß die Bänder unendlich ausgedehnt sind, ergab die Berechnung des Realteils der Dielektrizitätskonstante [Gl. (17) in der Arbeit⁷]:

$$n^2 - k^2 = 1 + \frac{(z-1) e^2}{\pi^2 \epsilon_0 (\hbar \omega)^{1-1/z}} \sum_{\nu} (a_{\nu} + b_{\nu})^{-1/z} \int_{x_{g\nu}}^{\infty} f(W_{a\nu}) [1 - f(W_{e\nu})] \frac{(x^2 - 1) (x - x_{g\nu})^{1/z}}{(\hbar x_{g\nu} / \tau_{\nu} W_{g\nu})^2 + (x^2 - 1)^2} dx \quad (5)$$

[$x = (W_e - W_a) / \hbar \omega$, ϵ_0 ist die Influenzkonstante, e die Elementarladung und τ eine die Dämpfung summarisch berücksichtigende Relaxationszeit].

Die Frequenzabhängigkeit von $n^2 - k^2$ wird hier außer durch $\hbar \omega$ durch die dimensionslosen Parameter $x_{g\nu} = W_{g\nu} / \hbar \omega$ beschrieben.

Der nach Gl. (5) für $\nu = 1$ berechnete Verlauf von $n^2 - k^2$ (Abb. 5 in⁷) zeigt, daß außerhalb der Eigenabsorption für $\hbar \omega \leq W_g/3$ der Realteil der DK fast frequenzunabhängig ist. Für diesen Bereich ist $x^2 \gg 1$. Da in allen praktisch vorkommenden Fällen die Unschärfe \hbar/τ des einzelnen Übergangs klein gegen die Bandabstände ist, kann dann im Nenner der Integranden von Gl. (5) auch der erste Summand vernachlässigt werden. Für $\hbar \omega \ll W_{g\nu}$ ist demnach

$$n^2 - k^2 = 1 + \frac{(z-1) e^2}{\pi^2 \epsilon_0 (\hbar \omega)^{1-1/z}} \sum_{\nu} (a_{\nu} + b_{\nu})^{-1/z} \int_{x_{g\nu}}^{\infty} f(W_{a\nu}) [1 - f(W_{e\nu})] \frac{(x - x_{g\nu})^{1/z}}{x^2} dx. \quad (6)$$

⁷ H. FINKENRATH, Z. Angew. Phys. **16**, 503 [1963/64].

⁶ T. S. Moss, siehe², S. 48.

Für genauere Betrachtungen bleibt zu berücksichtigen, daß die Energiebänder nur endlich ausgedehnt sind. Kennzeichnet man deshalb die Breite der Bänder mit ΔW , so ist die Integration nur bis zur oberen Grenze $x_{0v} = x_{gv} + \gamma_v \Delta W_v / \hbar \omega$ zu erstrecken. (Werden die Übergangsmöglichkeiten durch die Leitungsbänder begrenzt, ist $\gamma_v = 1 + b_v/a_v$, bei Begrenzung durch die Valenzbänder ist $\gamma_v = 1 + a_v/b_v$.) Man erhält dann für nichtentartete Halbleiter [$f(W_{av}) \approx 1$; $f(W_{ev}) \ll 1$] mit quadratischer Energie-Wellenzahl-Abhängigkeit ($z = 2$; $a = \hbar^2/2 m_n$; $b = \hbar^2/2 m_p$):

$$n^2 - k^2 = 1 + \frac{2^{1/2} e^2}{\pi^2 \hbar \varepsilon_0 (\hbar \omega)^{1/2}} \sum_v \left(\frac{m_{nv}}{1 + m_{nv}/m_{pv}} \right)^{1/2} \int_{x_{gv}}^{x_{0v}} \frac{(x - x_{gv})^{1/2}}{x^2} dx. \quad (7)$$

Mit
$$\int_{x_{gv}}^{x_{0v}} \frac{(x - x_{gv})^{1/2}}{x^2} dx = x_{gv}^{-1/2} \left[\arctg \left(\frac{x_{0v}}{x_{gv}} - 1 \right)^{1/2} - \frac{(x_{0v}/x_{gv} - 1)^{1/2}}{x_{0v}/x_{gv}} \right]$$

ist Gl. (7) frequenzunabhängig:

$$(n^2 - k^2)_{\text{langw.}} = \varepsilon_{\text{opt}} = 1 + \frac{2^{1/2} e^2}{\pi^2 \hbar \varepsilon_0} \sum_v \left(\frac{m_{nv}}{(1 + m_{nv}/m_{pv}) W_{gv}} \right)^{1/2} \Phi_v \quad (8)$$

mit
$$\Phi_v = \arctg \left(\frac{\gamma_v \Delta W_v}{W_{gv}} \right)^{1/2} - \frac{(\gamma_v \Delta W_v / W_{gv})^{1/2}}{1 + \gamma_v \Delta W_v / W_{gv}}.$$

Nach Einführung der Masse m_0 des freien Elektrons und nach Einsetzen der Zahlenwerte erhält man daraus:

$$\varepsilon_{\text{opt}} = 1 + 9,4 (\text{eV})^{1/2} \cdot \sum_v \left(\frac{m_{nv}/m_0}{(1 + m_{nv}/m_{pv}) W_{gv}} \right)^{1/2} \Phi_v. \quad (9)$$

Diese Gleichung gibt die quantitative Formulierung der durch Gl. (2) beschriebenen empirischen Beziehung. Für den Zusammenhang der DK mit dem kleinsten Bandabstand W_{g1} für direkte Übergänge liefert sie:

$$(\varepsilon_{\text{opt}} - 1)^2 W_{g1} = \left[\sum_v \left(\frac{m_{nv}/m_0}{(1 + m_{nv}/m_{pv})} \cdot \frac{W_{g1}}{W_{gv}} \right)^{1/2} \Phi_v \right]^2 \cdot 88 \text{ eV}. \quad (10)$$

Hier wird ersichtlich, daß nicht — wie die formale Ähnlichkeit mit der Gleichung für die Ionisierungsenergie der Störstellenelektronen zunächst erwarten läßt — die „Abtrennarbeit“ für die Valenzelektronen um den Faktor $1/\varepsilon^2$ herabgesetzt wird, sondern daß die DK als makroskopische Stoffkonstante durch die Bänderstruktur des Kristalls bestimmt ist.

Da das der Rechnung zugrunde gelegte Modell des klassischen harmonischen Oszillators keine Aussagen über die Oszillatorenstärken liefert, kann die Berechnung der optischen DK nach Gl. (8) nur Näherungswerte ergeben. Außerdem basiert Gl. (8) auf der Annahme, daß die quadratische Energie-Wellenzahl-Abhängigkeit für die gesamte Breite jedes Bandes gültig ist. Allerdings tragen die Übergänge höherer Energiedifferenz, bei denen sich die Abweichungen vom angenommenen $W(q)$ -Verlauf bemerkbar machen, nach Gl. (7) nur mit dem Gewicht $1/(W_e - W_a)^2$ zur DK bei.

An Hand von Gl. (10) läßt sich die Tatsache verstehen, daß unter den untersuchten Halbleitern auch bei vergleichbarer Kristall- und Bänderstruktur einige Substanzen der empirischen Beziehung (2) nicht folgen. Der Überprüfung der Moss-Reaktion wird näm-

lich durchweg der kleinste Bandabstand W_{g1} zugrunde gelegt, während die Übergangsmöglichkeiten mit den größeren Bandabständen W_{g2} , W_{g3} usw., die durch die effektiven Massen ausgedrückten Zustandsdichten und die Bandbreiten unberücksichtigt bleiben. Aus der Dispersionsbeziehung für die statische Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon_{\text{st}} = 1 + (2/\pi) \int_0^\infty (2 n k/\omega) d\omega$$

folgt jedoch ebenso wie aus Gl. (8), daß Übergangsmöglichkeiten zwischen Bändern größeren Abstandes einen mit wachsender Energiedifferenz zwar abnehmenden, jedoch nicht vernachlässigbaren Beitrag liefern.

Für eine vergleichende Betrachtung einiger A^{III}-B^V-Verbindungen sind die hier interessierenden Zah-

	GaAs	InP	GaSb	InAs	InSb
ε_{opt}	11,0	10,8	14,0	12,3	15,7
W_{g1} in eV	1,40	1,29	0,67	0,36	0,18
$\varepsilon_{\text{opt}}^2 \cdot W_{g1}$ in eV	170	151	131	55	45
W_{g2} in eV	1,75	2,4	?	0,8	1,1
W_{g1}/W_{g2}	0,8	0,54	?	0,45	0,164
W_{g3} in eV	2,9 u. 3,1	3,15 u. 3,3	2,08 u. 2,55	2,5 u. 2,8	1,8 u. 2,4
W_{g1}/W_{g3}	0,48 u. 0,45	0,41 u. 0,39	0,32 u. 0,26	0,144 u. 0,13	0,10 u. 0,075
W_{g4} in eV	4,5	?	3,74	5,2	3,4
W_{g1}/W_{g4}	0,31	?	0,18	0,069	0,053

lenwerte⁸⁻¹¹ in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Hierin ist W_{g1} der Abstand der entarteten Valenzbänder bei $\Gamma_{25'}$ von der Unterkante $\Gamma_{2'}$ des Leitungsbandes ($T \approx 300^\circ\text{K}$), W_{g2} der Abstand des abgespaltenen Valenzbandes, W_{g3} der Bandabstand für die Übergänge $L_{3'} \rightarrow L_1$ und W_{g4} der Bandabstand für die Übergänge $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$.

Die Kontrolle von Gl. (2) in der dritten Zeile dieser Übersicht zeigt, daß InAs und InSb dieser Beziehung nicht genügen. Nach Gl. (10) bestimmen jedoch neben den Bandbreiten die Energieverhältnisse W_{g1}/W_{gv} mit den zugehörigen Zustandsdichtenmassen* den Zahlenwert für das Produkt $(\varepsilon_{\text{opt}} - 1)^2 W_{g1}$. Hier fallen besonders die in vier $\langle 111 \rangle$ -Richtungen der BRILLOUIN-Zone existierenden Anregungsmöglichkeiten $L_{3'} \rightarrow L_1$ mit ihren hohen Zustandsdichten ins Gewicht. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß im wesentlichen die Änderung des Quotienten W_{g1}/W_{g3} für die Änderung des Zahlenwertes in Gl. (10) und damit für die begrenzte Gültigkeit von Gl. (2) verantwortlich ist.

Es ist naheliegend, den in Gl. (1) formulierten Zusammenhang zwischen lichtelektrischer Grenzenergie und Brechzahl der Photoleiter ebenfalls durch Gl. (10) quantitativ zu beschreiben. Damit erscheint es verständlich, daß die an Substanzen verschiedener Struktur gefundenen Werte um den Mittelwert von 95 eV merklich streuen, zumal in manchen Fällen die Zuordnung der nicht genau definierten langwelligen Grenze zum Bandabstand unsicher ist.

2. Einfluß der Bänderbesetzung auf die optische Dielektrizitätskonstante entarteter Halbleiter

Aus dem in Gl. (10) beschriebenen Zusammenhang zwischen Bandabstand und Dielektrizitäts-

konstante folgt, daß ε_{opt} mit zunehmender Breite der verbotenen Zone kleiner wird. Qualitativ im gleichen Sinn sollte die zunehmende Besetzung der Bänder durch freie Ladungsträger in entarteten Halbleitern wirken; denn bei n-Leitern fallen die durch Elektronen besetzten Leitungsbandterme als Endzustände, bei p-Leitern die durch Defektelektroden besetzten Valenzbandterme als Ausgangszustände für die Elektronenübergänge aus. Bereits aus der in ⁷ berechneten Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante geht hervor, daß der durch direkte Band-Band-Übergänge bestimmte Realteil der DK im langwelligen Bereich ($\hbar\omega \ll W_g$) mit zunehmender Besetzung des Leitungsbandes monoton abnimmt (Abb. 5 in ⁷). Eine Zunahme der Konzentration freier Ladungsträger hat demnach — unabhängig von dem durch die DRUDESche Theorie beschriebenen Beitrag der Leitungselektronen — eine Abnahme der optischen Dielektrizitätskonstante zur Folge.

Das folgt auch formal aus der o. a. Dispersionsbeziehung für die statische Dielektrizitätskonstante, wenn man berücksichtigt, daß mit zunehmender Trägerkonzentration die Absorptionskante zu höheren Frequenzen verschoben wird.

Dieser Einfluß läßt sich dann einfach berechnen, wenn man die FERMIsche Verteilungsfunktion durch eine Stufenfunktion mit

$$\begin{aligned} f(W) &= 1 & \text{für } W < \zeta, \\ f(W) &= 0 & \text{für } W > \zeta \end{aligned} \quad (11)$$

ersetzt.

Bei n-Leitern [$f(W_{av}) = 1$] mit einem bis zur FERMI-Grenze besetzten Leitungsband fallen dann sämtliche Beiträge zu den Integralen in Gl. (6) für $x < x_{zv} = (\zeta - W_{av})/\hbar\omega = x_{gv} + (1 + b_v/a) \cdot \zeta/\hbar\omega$ aus.

¹¹ M. CARDONA, J. Appl. Phys. **32**, 958 [1961].

* In dieser vergleichenden Betrachtung sei angenommen, daß Abweichungen von der quadratischen Energie-Wellenzahl-Abhängigkeit durch eine mittlere effektive Masse repräsentiert werden.

⁸ H. EHRENREICH, H. R. PHILIPP u. J. C. PHILLIPS, Phys. Rev., Letters **8**, 59 [1962].

⁹ C. HILSUM u. A. C. ROSE-INNES, Semiconducting III-V-Compounds, Pergamon Press, New York 1961.

¹⁰ D. L. GREENAWAY, Phys. Rev. Letters **9**, 97 [1962].

Für die Änderung $\Delta\epsilon_{\text{opt}}$ der optischen DK ergibt sich dann aus Gl. (6):

$$\Delta\epsilon_{\text{opt}} = - \frac{(z-1) e^2}{\pi^2 \epsilon_0 (\hbar \omega)^{1-1/z}} \sum_v (a+b_v)^{-1/z} \int_{x_{gv}}^{x_{zv}} \frac{(x-x_{gv})^{1/z}}{x^2} dx. \quad (12)$$

Bei quadratischer Energie-Wellenzahl-Abhängigkeit ($z=2$) erhält man nach Ausführung der Integration:

$$\Delta\epsilon_{\text{opt}} = - \frac{(2 m_0)^{1/2} e^2}{\pi^2 \hbar \epsilon_0} \sum_v \left(\frac{m_n/m_0}{(1+m_n/m_{pv}) W_{gv}} \right)^{1/2} \left\{ \arctg \left(\frac{(1+m_n/m_{pv}) \zeta}{W_{gv}} \right)^{1/2} - \frac{[(1+m_n/m_{pv}) \zeta/W_{gv}]^{1/2}}{1+(1+m_n/m_{pv}) \zeta/W_{gv}} \right\}. \quad (13)$$

Eine Überprüfung dieser Schlußfolgerungen an Hand eigener Ultrarot-Messungen an CdO¹² ($\epsilon_{\text{opt}} = 5,6$ für kleine Elektronenkonzentrationen) ließ die erwartete Abnahme nicht erkennen. Allerdings war bei der damals erzielten Elektronenentartung ($\zeta \leq 0,54$ eV) der bestimmende Parameter $(1+m_n/m_p) \zeta/W_g$ so klein, daß nach Gl. (13) (mit der Annahme $\nu=1$) nur eine Abnahme von ϵ_{opt} um 0,1 zu erwarten ist. Diese kleine Änderung liegt innerhalb der durch die Schichtdickenbestimmung begrenzten Auswertegenauigkeit. Auch die in ⁷ beschriebenen Messungen von $n^2 - k^2$ lassen mit $\zeta \leq 0,85$ eV nur eine Abnahme um weniger als 0,2 im langwelligen Bereich erwarten, sind also zur Überprüfung von Gl. (13) auch nicht geeignet. Über weitere Messungen soll demnächst berichtet werden.

Ein experimenteller Hinweis auf den Zusammenhang zwischen Entartungsgrad und Dielektrizitätskonstante findet sich bei MIŁOSŁAWSKI und RANYUK¹³ in einer Untersuchung der optischen Eigenschaften von CdO bei extrem hohen Elektronenkonzentrationen bis zu $1,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Danach nimmt ϵ_{opt} mit zunehmender Konzentration monoton auf etwa 4,8 ab. Auch hier ist ein quantitativer Vergleich vorerst nicht möglich, da die von den Autoren angegebene Änderung der effektiven Elektronenmasse starke Abweichungen vom parabolischen Bandverlauf in höheren Termen erwarten läßt.

Der Entartungseinfluß sollte sich nach Gl. (13) bei Halbleitern mit kleinen Bandabständen besonders stark bemerkbar machen. Führt man die Rechnung für InSb durch, so ist für eine genauere Abschätzung zu berücksichtigen, daß hier die Energie-Wellenzahl-Abhängigkeit des Leitungsbandes schon in unmittelbarer Nähe des Minimums merklich vom quadratischen Verlauf abweicht. Legt man die Untersuchungen von SPITZER und FAN¹⁴ zugrunde, so läßt sich

$W_c(q)$ bis etwa 0,3 eV oberhalb der Leitungsbandkante sehr gut durch

$$\left. \begin{aligned} W_c &= a q^{5/3} \\ \text{mit } a &= 2,28 \cdot 10^{-12} \text{ eV} \cdot \text{cm}^{5/3} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

annähern.

Die Brauchbarkeit dieser Näherung wird bestätigt durch die Berechnung der Eigenabsorption nach Gl. (18) in der Arbeit ⁷. Unter Berücksichtigung von Gl. (14) ergibt die Rechnung für eigenleitendes InSb (abweichend von der Frequenzabhängigkeit bei Halbleitern mit quadratischem Bandverlauf) $nK \sim (\hbar \omega - W_g)^{0,6}$. FAN und GOBEL¹⁵ fanden experimentell — allerdings für die Absorptionskonstante K allein — die gleiche Frequenzabhängigkeit.

Für die Lage der FERMI-Energie von entartetem n-InSb mit der Elektronenkonzentration N erhält man mit Gl. (14) $\zeta \sim N^{3/5}$ (normalerweise ist $\zeta \sim N^{1/2}$). Diese Folgerung entspricht der Feststellung von MOSS¹⁶, daß sich die Absorptionskante von InSb angenähert proportional zu $N^{1/2}$ verschiebt.

Gl. (12) ergibt mit $z=5/3$

$$\Delta\epsilon_{\text{opt}} = - \frac{2 e^2}{3 \pi^2 \epsilon_0 (\hbar \omega)^{2/5} a^{3/5}} \sum_v \left(1 + \frac{b_v}{a} \right)^{-3/5} \cdot \int_{x_{gv}}^{x_{zv}} \frac{(x-x_{gv})^{3/5}}{x^2} dx$$

und nach Ausführung der Integration:

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_{\text{opt}} &= - \frac{2 e^2}{5 \pi^2 \epsilon_0 a^{2/5}} \sum_v \frac{F_v}{(1+b_v/a)^{2/5} W_{gv}^{2/5}} \\ \text{mit } F_v &= \ln(1+z_v) + 0,309 \cdot \ln(1+z_v^2 - 1,618 z_v) \\ &\quad - 0,809 \cdot \ln(1+z_v^2 + 0,618 z_v) \\ &\quad + 1,902 [\arctg(1,703 z_v - 1,378) + 0,942] \\ &\quad - 1,176 [\arctg(1,052 z_v + 0,327) - 0,314] \\ &\quad - \frac{5 z_v^3}{3(1+z_v^5)} \end{aligned} \quad (15)$$

und $z_v = [(1+b_v/a) \zeta/W_{gv}]^{1/5}$.

¹² H. FINKENRATH, Z. Phys. **158**, 511 [1960].

¹³ V. K. MIŁOSŁAWSKI u. A. I. RANYUK, Optics and Spectr. **11**, 536 [1961].

¹⁴ W. G. SPITZER u. H. Y. FAN, Phys. Rev. **106**, 882 [1957].

¹⁵ H. Y. FAN, Rep. Progr. Phys. **19**, 107 [1956].

¹⁶ T. S. MOSS, siehe ², S. 232.

Die Besetzung des Leitungsbandes macht sich hier durch den Ausfall von Anregungsmöglichkeiten im wesentlichen aus dem schweren Löcherband ($\nu=1$; $\bar{W}_{g1}=0,175$ eV für 300 °K; $m_{p1}=0,25 m_0$ ¹⁷), aus dem leichten Löcherband ($\nu=2$; $\bar{W}_{g2}\approx\bar{W}_{g1}$; $m_{p2}=0,012 m_0$ ¹⁸) und aus dem um etwa 0,9 eV abgespaltenen Valenzband ($\nu=3$; $\bar{W}_{g3}\approx 1,08$ eV; $m_{p3}=0,19 m_0$ ¹⁹) bemerkbar. Diese Bänder sind durch eine angenähert quadratische Energie-Wellenzahl-Abhängigkeit gekennzeichnet, während der Rechnung entsprechend Gl. (4) ebenfalls der Exponent 5/3 zugrunde gelegt wurde. Eine grobe Anpassung an den tatsächlichen Verlauf der Valenzbänder wird durch die Forderung erreicht, daß sich angenommener und tatsächlicher Verlauf im mittleren Bereich \bar{q} der in Frage kommenden Wellenzahlen überdecken sollen: $b, \bar{q}^{5/3} \approx \hbar^2 \bar{q}^2 / 2 m_{pv}$. Daraus folgt, wenn man die mittlere Wellenzahl durch die mittlere Energie \bar{W}_e der besetzten Terme (ca. 0,15 eV für die hier zur Diskussion stehende Besetzung des Leitungsbandes) ausdrückt:

$$\frac{b_v}{a} \approx \frac{\hbar^2 \bar{W}_e^{1/3}}{2 a^{8/3} m_{pv}} \approx \frac{0,0244}{m_{pv}/m_0}.$$

Die numerische Auswertung von Gl. (15) mit den hier angegebenen Stoffparametern wird durch die ausgezogene Kurve in Abb. 1 wiedergegeben.

Ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen wurde in folgender Weise vorgenommen:

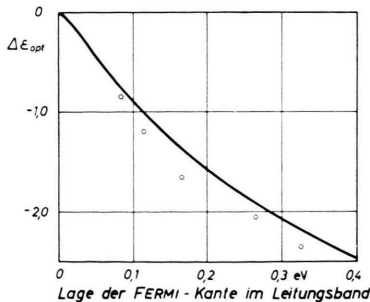


Abb. 1. Abnahme der optischen Dielektrizitätskonstante von InSb bei zunehmender Besetzung des Leitungsbandes. Ausgezogene Kurve: Nach Gl. (15) berechnet. $\circ \circ \circ \circ$: Aus Reflexionsmessungen von SPITZER und FAN¹⁴ berechnet.

Aus Reflexionsmessungen von SPITZER und FAN¹⁴ an n-leitenden InSb-Einkristallen verschiedener Elektronenkonzentration wurde der Brechungsindex n im absorptionsarmen Spektralbereich außerhalb der Absorptionskante ($k \ll n$) berechnet:

$$n = \frac{1+R^{1/2}}{1-R^{1/2}}$$

(R ist das gemessene Reflexionsvermögen).

Die Dielektrizitätskonstante in diesem Bereich setzt sich aus dem hier praktisch frequenzunabhängigen Beitrag ϵ_{opt} der Band-Band-Übergänge, der Suszeptibilität χ_f der Leitungselektronen und der Suszeptibilität χ_{RB} der Reststrahlbande bei 56,3 μm zusammen:

$$\left. \begin{aligned} n^2 - k^2 &= \epsilon_{opt} + \chi_f + \chi_{RB} \\ &\approx n^2, \text{ da } k \ll n. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Für die Suszeptibilität der freien Elektronen mit der Konzentration N , der effektiven Masse m_n und der Stoßzeit τ ergibt die klassische Theorie:

$$\chi_f = - \frac{e^2 N}{\epsilon_0 m_n} \cdot \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (17)$$

Zur Bestimmung von ϵ_{opt} wurde χ_{RB} nach Angaben von MOSS, SMITH und HAWKINS¹ durch Subtraktion von n^2 eliminiert. Abb. 2 zeigt den Verlauf von $n^2 - \chi_{RB}$ für die fünf untersuchten Proben in Abhängigkeit vom Quadrat der Wellenlänge. Die lineare

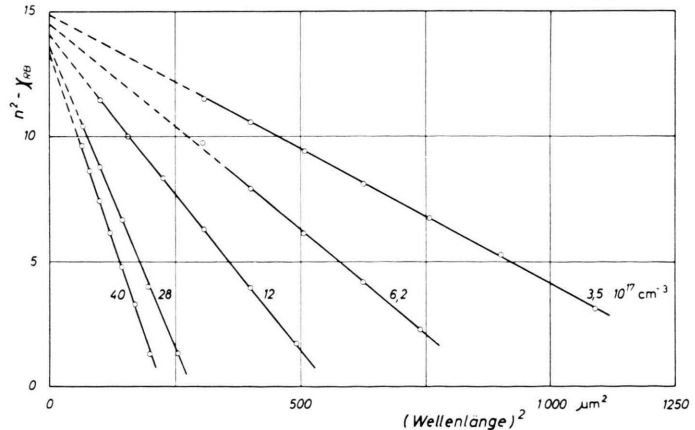


Abb. 2. Dielektrizitätskonstante von fünf InSb-Proben außerhalb der Eigenabsorption nach Reflexionsmessungen von SPITZER und FAN¹⁴. Der Beitrag χ_{RB} der Reststrahlbande ist hier nach Angaben von MOSS, SMITH und HAWKINS¹ eliminiert. Parameter: Elektronenkonzentration. Für eigenleitendes InSb ist $n^2 - \chi_{RB} = 15,7$.

¹⁷ H. EHRENREICH, J. Appl. Phys. **32**, 2155 [1961].

¹⁸ G. W. GOBELI u. H. Y. FAN, Phys. Rev. **119**, 613 [1960].

¹⁹ R. BRAUNSTEIN u. O. E. KANE, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1423 [1962].

Abhängigkeit entspricht der Zusammenfassung der Gln. (16) und (17) für $\omega \tau \gg 1$:

$$n^2 - \chi_{\text{RB}} = \epsilon_{\text{opt}} - \frac{e^2 N}{\epsilon_0 m_n \omega^2} = \epsilon_{\text{opt}} - C(N, m_n) \cdot \lambda^2.$$

Die hier interessierenden Werte für ϵ_{opt} entnimmt man dem Diagramm durch Extrapolation auf $\lambda^2 = 0$. Erwartungsgemäß nehmen sie von dem Wert 15,7 für eigenleitendes InSb¹ mit zunehmender Elektronenkonzentration monoton ab. Die Zuordnung zur theoretischen Kurve in Abb. 1 erhält man durch die Berechnung der FERMI-Energien aus den zugehörigen Konzentrationswerten. Ersetzt man auch hier für den Fall starker Entartung die FERMI-Funktion durch eine Stufenfunktion nach Gl. (11), so ist die Elektronenkonzentration unter Berücksichtigung der Energie-Wellenzahl-Abhängigkeit nach Gl. (14) bestimmt durch

$$N = \frac{q \zeta^3}{3 \pi^2} = \frac{\zeta^{1,8}}{3 \pi^2 a^{1,8}}.$$

Mit dem o. a. Zahlenwert für den Faktor a wurde ζ aus den Elektronenkonzentrationen der untersuchten Proben berechnet.

Die aus den Reflexionsmessungen ermittelte Abnahme $\Delta \epsilon_{\text{opt}} = \epsilon_{\text{opt}}(\zeta) - 15,7$ der optischen DK bei zunehmender Auffüllung des Leitungsbandes ist durch die Meßpunkte in Abb. 1 gekennzeichnet. Damit ist grundsätzlich die erwartete Änderung bestätigt. Die gute numerische Übereinstimmung von Rechnung und Experiment dürfte wohl zufällig sein; denn das der Rechnung zugrunde gelegte Modell des klassischen harmonischen Oszillators vermag im Gegensatz zur strengen quantenmechanischen Rechnung keine Aussagen über die optischen Konstanten bestimmenden Oszillatorenstärken zu liefern.

Herrn Prof. Dr. F. STÖCKMANN, Karlsruhe, bin ich für wertvolle Diskussionen und Hinweise zu großem Dank verpflichtet.

Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit von Bi₂Te₃*

Von GÜNTER BERGMANN **

AEG-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main

(Z. Naturforschg. **19 a**, 800—804 [1964]; eingegangen am 14. Februar 1964)

Bei Zimmertemperatur wurden die elektrische und die thermische Leitfähigkeit einer Reihe von Bi₂Te₃-Proben gemessen, die mit unterschiedlichen Ge-Konzentrationen dotiert worden waren.

Für 0,20 Atom-Proz. Ge-Zusatz und mehr ist das Verhältnis der thermischen zur elektrischen Leitfähigkeit größer als bei p-leitenden Proben, die mit Blei oder anderen Elementen dotiert sind.

Es wird versucht, dieses Ergebnis auf der Grundlage der bisher im Bi₂Te₃ beobachteten Wärmeleitungsmechanismen zu deuten. Eine qualitative Erklärung ist möglich mit Hilfe der Vorstellung, daß die Ge-Atome Te-Leerstellen auffüllen und hierdurch die Wärmeleitfähigkeit des Gitters erhöhen.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften des Bi₂Te₃ ist seine Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen Autoren gemessen worden¹⁻³. Hierbei wurde festgestellt, daß diese Substanz eine im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen besonders geringe Gitterwärmeleitfähigkeit besitzt und sich daher durch eine günstige thermoelektrische Effektivität auszeichnet.

Wie aus einer Reihe von Veröffentlichungen bekannt ist, weist Bi₂Te₃, das aus einer stöchiometrisch zusammengesetzten Schmelze kristallisiert ist, eine Akzeptorkonzentration von rund $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf, die man auf eine Fehlordnung im Aufbau des Kristallgitters zurückführt²⁻⁸. Speziell zeigten differentielle thermische Analysen von OFFERGELD und VAN CAKENBERGHE⁹, daß bei der Kristallisation ein Über-

* Vorgetragen auf der Physikertagung in Stuttgart 1962.

** Jetzt Philips Zentrallaboratorium GmbH Aachen, Weiss-hausstraße.

¹ H. J. GOLDSMID, Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 203 [1956]; Rep. Rugby Conf. Semicond. 127 [1957]; Proc. Phys. Soc., Lond. **72**, 17 [1958].

² C. B. SATTERTHWAITE u. R. W. URE, Phys. Rev. **108**, 1164 [1957].

³ U. BIRKHOLZ, Z. Naturforschg. **13 a**, 780 [1958].

⁴ L. AINSWORTH, Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 606 [1956].

⁵ J. BLACK, E. M. CONWELL, L. SEIGLE u. C. W. SPENCER, J. Phys. Chem. Solids **2**, 240 [1957].

⁶ T. C. HARMAN, B. PARIS, S. E. MILLER u. H. L. GOERING, J. Phys. Chem. Solids **2**, 181 [1957].

⁷ P. P. KONOROV, J. Techn. Phys., USSR **26**, 1400 [1956].

⁸ H. J. GOLDSMID, Proc. Phys. Soc., Lond. **71**, 633 [1958].

⁹ G. OFFERGELD u. J. VAN CAKENBERGHE, J. Phys. Chem. Solids **11**, 310 [1959].