

Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten dünner Cadmiumoxydschichten

Von H. FINKENRATH und H. KÖHLER

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule
Darmstadt

(Z. Naturforsch. 19 a, 1236—1237 [1964]; eingeg. am 12. August 1964)

1. Dispersion und Absorption durch freie Ladungsträger

Frühere Messungen von HALL-Spannung und elektrischer Leitfähigkeit an n-leitenden CdO-Schichten ergeben im Temperaturbereich 100 bis 300 °K bei temperaturunabhängiger Elektronenkonzentration N eine unerwartet geringe Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ ¹. Während sich die Elektronenbeweglichkeit in CdO-Sinterproben bei nicht zu tiefen Temperaturen näherungsweise mit $1/T$ ändert², beträgt die maximale Beweglichkeitszunahme in dünnen Schichten bei Abkühlung von 300 °K auf 100 °K nur 5 bis 10%. Zwar war es möglich, aus den $\mu(T)$ -Abhängigkeiten der verschiedenen Schichten einen gemeinsamen Gitteranteil (μ_g angenähert $\sim 1/T$) zu isolieren; optische und Thermospannungsmessungen legten jedoch die Annahme nahe, daß der temperaturunabhängige Widerstandsteil kein echter Streuanteil ist, sondern durch Schichtinhomogenitäten (lockeres Kristallgefüge, submikroskopische Risse) vorgetäuscht wird.

Die damals durchgeföhrten optischen Untersuchungen ließen erwarten, daß sich der Temperatureinfluß auf die Elektronenstreuung — gekennzeichnet durch die Temperaturabhängigkeit der mittleren Stoßzeit τ — auch im Verlauf der optischen Konstanten außerhalb der Eigenabsorption bemerkbar macht:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_{\text{opt}} - \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m_n} \cdot \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1 \text{ a})$$

$$n K = \frac{\omega}{c} 2 n k = \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 c m_n} \cdot \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1 \text{ b})$$

($n' = n - i k$ ist die komplexe Brechzahl, ε_0 die Influenzkonstante, c die Lichtgeschwindigkeit und m_n die effektive Elektronenmasse).

Als charakteristisches Ergebnis erneuter Reflexions- und Durchlässigkeitmessungen bei 293 °K und 113 °K zeigt Abb. 1 $n^2 - k^2$ und $n K$ über dem Quadrat der Wellenlänge $\lambda = 2 \pi c / \omega$ ($1,0 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 2,5 \mu\text{m}$). Erwartungsgemäß ist $n^2 - k^2$ in diesem Bereich ebenso wie N temperaturunabhängig, da unter der hier zutreffenden Voraussetzung¹ $\omega \tau \gg 1$ die Stoßprozesse auf die Dispersion keinen Einfluß haben. Überraschend ist jedoch die geringe Temperaturabhängigkeit der Absorption $n K$, die in allen untersuchten Fällen bei Abkühlung nicht proportional zu T , sondern mit $1/\mu$ abnahm. Da für $\omega \tau \gg 1$ $n K \sim 1/\tau$ ist, folgt daraus, daß sich τ in demselben geringen Maß wie μ ändert.

¹ H. FINKENRATH, Z. Phys. 158, 511 [1960].

² R. W. WRIGHT, Proc. Phys. Soc., Lond. A 64, 350 [1951] und Proc. Phys. Soc., Lond. B 66, 273 [1953].

³ H. FINKENRATH, Z. Naturforsch. 19 a, 794 [1964].

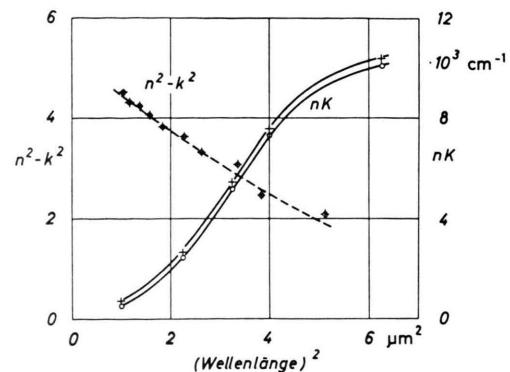


Abb. 1. Dispersion $n^2 - k^2$ (—) und Absorption $n K$ (—) einer CdO-Schicht ($N = 1,25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) außerhalb der Eigenabsorption. Meßtemperaturen: 293 °K (+) und 113 °K (o).

Entgegen der früheren Annahme sind also die elektrisch gemessenen Beweglichkeitswerte außer durch die Gitterstreuung im wesentlichen durch temperaturunabhängige Streuprozesse an atomaren Fehlstellen bestimmt.

Der Steigung der Dispersionskurve und ihrer Extrapolation auf $\lambda^2 = 0$ lassen sich noch folgende Informationen entnehmen: Bei der hier vorliegenden hohen Elektronenkonzentration $N = 1,25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ist der mit Gl. (1 a) berechnete Wert für m_n ($0,16 m_0$) etwas größer als der früher¹ bei kleineren Konzentrationen bestimmte Wert $0,14 m_0$. Die optische Dielektrizitätskonstante ε_{opt} nimmt hierbei von 5,6¹ auf 5,2 ab. Diese Änderung entspricht der in³ geäußerten Erwartung, daß ε_{opt} mit zunehmender Besetzung des Leitungsbandes kleiner werden sollte.

2. Verschiebung der Eigenabsorptionskante mit der Temperatur

Die Eigenabsorption des CdO wurde außer bei Raumtemperatur^{4—6} von STUKE⁴ auch bei tieferen Temperaturen untersucht. Allerdings kann man aus den STUKESchen Messungen nicht unmittelbar auf die Temperaturabhängigkeit des Bandabstandes W_g schließen, da dort keine Angaben über die Elektronenkonzentration, d. h. über die Besetzung des Leitungsbandes in den im allgemeinen entarteten Proben, vorliegen. Deshalb wurde die Temperaturabhängigkeit der Eigenabsorption im Wellenlängenbereich 0,35 bis $0,6 \mu\text{m}$ an Schichten bekannter, durch HALL-Spannungsmessungen bestimmter Elektronenkonzentration gemessen. Die Auswertung der Reflexions- und Durchlässigkeitstests nach dem in⁴ angegebenen Näherungsverfahren liefert allerdings nur Werte für die Absorptionskonstante K , nicht jedoch für die Brechzahl.

⁴ J. STUKE, Z. Phys. 137, 401 [1954].

⁵ H. FINKENRATH, Z. Phys. 159, 112 [1960].

⁶ H. FINKENRATH, Z. Angew. Phys. 16, 503 [1964].



In Abb. 2 ist für eine Probe mit $N = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ das Quadrat der Absorptionskonstante über der Photonenenergie $\hbar\omega$ aufgetragen, der Übersicht halber nur für die höchste und tiefste Meßtemperatur. Da hier die Besetzung des Leitungsbandes vernachlässigbar ist

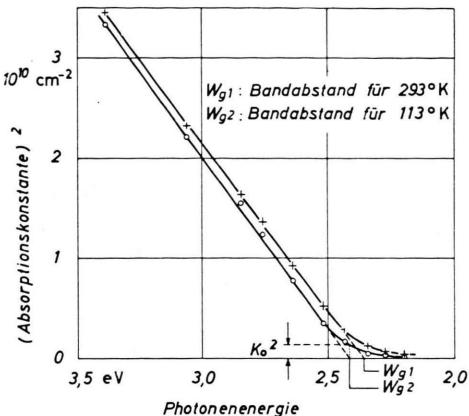


Abb. 2. Eigenabsorption einer CdO-Schicht mit vernachlässigbarer Besetzung des Leitungsbandes. Dargestellt ist das Quadrat der Absorptionskonstante über der Photonenenergie. Meßtemperaturen: 293 °K (+) und 113 °K (o). K_0 ist die Kantenabsorption für $\hbar\omega = W_g$.

(Besetzungswahrscheinlichkeit an der Bandkante ca. 6%), ergibt die Lage der Absorptionskante die Breite der verbotenen Zone. Nach⁷ ist für erlaubte direkte Übergänge in das unbesetzte Leitungsband

$$n K = A \cdot \sqrt{\hbar\omega - W_g}. \quad (2)$$

⁷ R. A. SMITH, Wave Mechanics of Crystalline Solids, Chapman & Hall, London 1961, p. 409.

⁸ H. Y. FAN, Phys. Rev. **82**, 900 [1951].

Gl. (2) gilt für den Bereich $\hbar\omega - W_g \gg \hbar/\tau$, während an der Absorptionskante $\hbar\omega = W_g$

$$n_0 K_0 = \frac{1}{2} A \sqrt{\hbar/\tau} \quad (3)$$

ist⁶. (In A sind alle frequenzunabhängigen Größen zusammengefaßt.) Bei Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit der Brechzahl erhält man demnach den Bandabstand aus der Darstellung $K^2 = f(\hbar\omega)$ durch Extrapolation des linearen Kurvenabschnitts auf $K^2 = 0$.

Die für fünf verschiedene Temperaturen innerhalb des Intervalls 113 bis 293 °K vorgenommene Auswertung ergibt eine lineare Zunahme des Bandabstandes mit abnehmender Temperatur: $dW_g/dT = -3,3 \cdot 10^{-4}$ eV/Grad. Diese Abhängigkeit gibt nur den reinen Dilationsanteil der Kantenverschiebung, bedingt durch die Änderung der Gitterkonstante mit der Temperatur, wieder. Der — bei reiner Gitterstreuung ebenfalls temperaturabhängige — Einfluß der Elektron-Gitter-Wechselwirkung auf die Kantenabsorption, der vielfach als zusätzlicher Beitrag zur Kantenverschiebung gedeutet wird⁸, sollte sich nach früheren Überlegungen⁶ nur in der Stärke der langwelligen Ausläufer bemerkbar machen. Diese Schlußfolgerung wird bestätigt durch die Berechnung der Stoßzeit, die die Kantenabsorption K_0 nach Gl. (3) bestimmt. Durch Elimination des Faktors A aus Gl. (2) und (3) läßt sich τ bei Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit von n aus den Abb. 2 entnommenen Werten für die Geradensteigung und für K_0 bestimmen:

$$K^2 = 4 K_0^2 (\tau/\hbar) (\hbar\omega - W_g).$$

Der sich hier ergebende Wert von $4,5 \cdot 10^{-15}$ sec zeigt brauchbare Übereinstimmung mit den früher aus Beweglichkeits- und Ultrarotmessungen berechneten Werten^{1, 9} von 1,5 bis $4 \cdot 10^{-15}$ sec.

⁹ H. FINKENRATH u. M. VOLKMANN, phys. stat. solidi **2**, 850 [1962].

Vergleichende Kristallstrukturuntersuchungen an Kalium- und Rubidium-hexahalogenotechnaten(IV) und -rhenaten(IV)

Von K. SCHWOCHAU

Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich*

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1237—1238 [1964]; eingegangen am 17. Juli 1964)

Das chemische Verhalten des Technetium¹ ist dem des homologen Elements Rhenium so weitgehend analog, daß unterschiedliche Eigenschaften der beiden Elemente und ihrer Verbindungen besonderes Interesse beanspruchen. Im Zusammenhang mit magnetochemi-

schen² und spektralphotometrischen³ Untersuchungen an Hexahalogenotechnaten(IV) und -rhenaten(IV) haben wir auch die Kristallstrukturen der Kalium- und Rubidium-Salze dieser Komplexe röntgenometrisch bestimmt und miteinander verglichen.

Die Halogeno-Komplexe des Technetium-99 wurden nach bekannten Verfahren^{1, 4} dargestellt, die Kaliumsalze und die schwerer löslichen Rubidiumsalze ausgefällt und durch Umkristallisieren gereinigt. Die Präparation der entsprechenden Rhenium-Komplexsalze ist in der einschlägigen Literatur mehrfach beschrieben.

Die pulverisierten Proben wurden in einer Zylinderkammer von 114,6 mm Durchmesser mit CuK_α -Strahlung belichtet und die Diagramme nach der asymmetri-

* Zur Zeit im Institut für Kernchemie der Universität Köln.

¹ K. SCHWOCHAU, Angew. Chem. **76**, 9 [1964].

² K. SCHWOCHAU, A. KNAPPWOST, E. BURKARD u. T. S. B. NARASA RAJU, Z. Naturforschg. **19 a**, 1128 [1964].

³ C. K. JØRGENSEN u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforschg., in Vorbereitung.

⁴ K. SCHWOCHAU u. W. HERR, Angew. Chem. **75**, 95 [1963].