

mit den Symmetrieeigenschaften
$$M_A \frac{T_1 T_1}{1 \quad 1} \frac{1}{r \quad r'} + M_A \frac{T_1 T_2}{1 \quad 1} \frac{1}{r \quad r'} = D(r + r') = M_A \frac{T_1 T_1}{1 \quad 1} \frac{1}{r \quad r'} + M_A \frac{T_1 T_2}{1 \quad 1} \frac{1}{r \quad r'} \quad (\text{A.12})$$

und
$$M_A \frac{T_2 T_2}{1 \quad 1} \frac{1}{r \quad r'} + M_A \frac{T_1 T_2}{1 \quad 1} \frac{1}{r \quad r'} = D(r + r') \left(\frac{B_2}{B_3} - 1 \right)^2 = M_A \frac{T_2 T_2}{1 \quad 1} \frac{1}{r \quad r'} + M_A \frac{T_1 T_2}{1 \quad 1} \frac{1}{r \quad r'}. \quad (\text{A.13})$$

Diese asymptotischen Ausdrücke wurden auch von BROSS¹¹ auf anderem Wege abgeleitet. Er kann mit Hilfe der Methode der stationären Phase außerdem noch die asymptotischen Werte der Matricelemente für Übergänge zwischen longitudinalen und transversalen Wellen angeben.

Herrn Professor Dr. A. SEEGER und Herrn Dozent Dr. H. BROSS danke ich für die interessante Aufgabenstellung, für viele eingehende Diskussionen und wertvolle Ratschläge.

Der Temperaturgang der optischen und elektrischen Eigenschaften von rhomboedrischem Bor

JOHANNES JAUMANN und JOACHIM SCHNELL

II. Physikalisches Institut der Universität Köln

(Z. Naturforschg. 20 a, 1639—1647 [1965]; eingegangen am 5. September 1964)

Ziel der Untersuchung war, eine Beziehung zwischen dem Absorptionsspektrum von rhomboedrischem grobkristallinen Bor und seinen elektrischen Eigenschaften im eigenleitenden Zustand zu suchen, wie sie vorher schon erfolgreich an Germanium¹ und Silicium² gefunden worden waren, weil dort freie Ladungsträger einen wesentlichen, mit der Wellenlänge stark wachsenden Anteil am Absorptionsspektrum haben. Bei Bor hat sich aber die Beteiligung freier Ladungsträger an der Absorption nicht überzeugend nachweisen lassen. Der langwellige Teil wird durch wenig temperaturabhängige, ziemlich scharfe Absorptionsbanden gebildet, die sicher einem Gitterschwingungsspektrum entstammen. An dem kurzwelligeren intensiven kontinuierlichen Untergrund, der mit der Temperatur stark wächst, sind sehr wahrscheinlich temperaturabhängige Kombinationsbanden der Gitterschwingungen und die Ausläufer der stark temperaturabhängigen Bandkante beteiligt, die auf eine mit wachsender Temperatur stark abnehmende Energielücke hinweist. Damit erklärt sich zwanglos die mit der Temperatur stark anwachsende und bei hohen Temperaturen, verglichen mit der Lage der Bandkante, viel zu hohe Aktivierungsenergie der Trägerzahl.

Das gesinterte, grobkristalline (Korngröße 1/2 bis 1 mm), porenfreie Bor der Firma Starck, Goslar, hatte folgende spektralanalytisch festgestellten Verunreinigungen in einer Konzentration von weniger als 10⁻³%: Si, Mn, Zn, Mg, Fe, Cu, Ca, Al, Bi. Die C-Konzentration war sicher nicht größer als 10⁻²%³. Das Aussehen der Borbrocken war dunkelgrau glänzend. Drehkristallaufnahmen (wegen der groben Kristallstruktur wurde die Probe auch in der Längsachse verschoben) sind mit den von HORN⁴ an rhomboedrischem Bor gemessenen Netzebenenabständen verträglich. Es handelt sich um das von SANDS und HOARD⁵ beschriebene „Rhombohedral Elemental Boron“ mit einer Einheitszelle von 108 Atomen, $a = 10,12 \text{ \AA}$, $\alpha = 65^\circ 28'$. Zum Dünnschlei-

fen (bis 29 μ mit $\pm 2 \mu$ Schwankung bei 5 mm ϕ) und Polieren der Proben diente Borcarbid.

Absorptions- und Reflexionsspektrum

Die Proben konnten, umgeben von einem Widerstandsöfen, im Hochvakuum bis 700 °C erwärmt werden. *Gleichzeitig* konnte die elektrische Leitfähigkeit mit angedrückten Strom- und Spannungselektroden, die zugleich als Thermoelemente dienten, bestimmt werden. Die Proben waren freitragend, die dünnsten auf einem Bor-Rahmen mit Wolframfedern befestigt. Die logarithmische Auftragung der Durchlässigkeit verschiedener Proben über ihrer Dicke (Abb. 1) liefert besonders bei hohen Temperatu-

¹ J. JAUMANN u. R. KESSLER, Z. Naturforschg. 11 a, 393 [1956].

² R. KESSLER u. J. SCHNELL, Z. Naturforschg. 13 a, 458 [1958].

³ Für die spektralanalytische Untersuchung danken wir Herrn Dr. K. H. SAUER, Max-Planck-Institut Düsseldorf.

⁴ F. H. HORN, J. Appl. Phys. 30, 1612 [1959].

⁵ D. E. SANDS u. J. L. HOARD, J. Amer. Chem. Soc. 79, (4), 5582 [1957].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Temperatur	°C	20	20	20	20	403	403
Wellenlänge	μ	3,1	5	7,7	8,81	3,1	5
Absorptionskoeffizient aus der Dickenabhängigkeit (Abb. 1)	cm^{-1}	29	71,3	189	360	272	256
Damit in Abb. 1 extrapolierter Oberflächenverlust	%	26 ± 3	22 ± 6	39 ± 8	$27,5 \pm 3$	29 ± 3	$24 \pm 1,5$
Gemessenes Reflexionsvermögen	%	29 ± 4	26 ± 4	22 ± 2	20 ± 1	24 ± 1	22 ± 2
Absorptionskoeffizient einzelner Proben aus Durchlässigkeit und Reflexion unter Rücksicht auf Vielfachreflexion	B 4	32	63	225	350	275	235
	B 5	26,5	64,5	190		252	230
	B 8	87	148	335	410	245	290

Tab. 1.

ren eindeutige Absorptionskoeffizienten. Der extrapolierte Oberflächenverlust stimmt mit den gemessenen Reflexionswerten im wesentlichen überein. Jedoch zeigt Tab. 1, daß besonders bei stark absorbierenden Proben (Spalte 3–6) noch ein zusätz-

Spalten der Tab. 1 scheinbar das umgekehrte Vorzeichen. Das liegt an der unvermeidlichen Vernachlässigung der Vielfachreflexionen bei dieser graphischen Extrapolation an den durchsichtigen Proben.

Für die Auswertung wurde jede Probe individuell behandelt und mit dem an ihr gemessenen Reflexionsvermögen unter Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen korrigiert. Gemessen wurden zunächst spektrale Gänge des Absorptionsvermögens bei festen Temperaturen. Wir zeigen das Ergebnis der dünnsten Probe B 8 (29μ) bei 20°C (Abb. 2) und bei höherer Temperatur bis 600°C (Abb. 3 a, b). Der aus dem Reflexionsvermögen errechnete Brechungsquotient an Probe B 8 (vgl. Abb. 4) zeigt Beziehungen zum Absorptionsspektrum. Das Maximum bei 4μ ist bei allen Proben – womöglich noch deutlicher – reproduziert worden; es stimmt genau mit einem tiefen Minimum des Absorptionskoeffizienten überein. Die Maxima von $9,5 \mu$ und $7,7 \mu$ liegen kurz vor Absorptionsspitzen auf deren Steilanstieg. Der starke Abfall vor der Absorptionskante (1μ) besteht bei allen Proben. Die Schwankungen des Reflexionsvermögens bei verschiedenen Proben betragen $\pm 0,05$ bei einer mittleren Höhe von $0,21$.

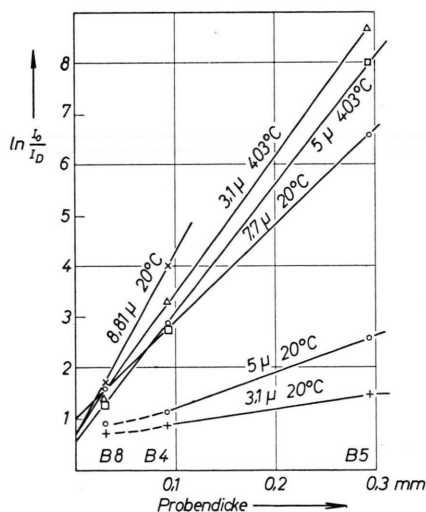
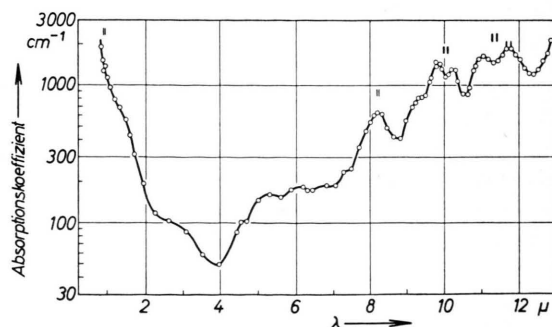


Abb. 1. Extrapolation des Oberflächenverlustes.

licher Oberflächenverlust von 2 bis ausnahmsweise 17% vorliegt. Es kann sich aber nicht um äußerlich nachweisbares Streulicht handeln. Beim Ablenden des ausleuchtenden Strahlenganges mit voller Öffnung des auffangenden ergab sich bei der Durchlässigkeit und im Reflexionsvermögen eine kleine Zunahme von 10% bis zu einem Ablenden auf halbe relative Öffnung. Weiteres Ablenden läßt den Betrag ungeändert. Die gemessenen Werte sind in diesem Zustand ermittelt. Eine ähnliche Information über das Streulicht ergab eine Dunkelfeldanordnung.

Die Abweichung zwischen gemessenem und extrapoliertem Oberflächenverlust hat in den zwei ersten

Abb. 2. Absorptionsspektrum von grobkristallinem rhomboedrischem Bor, Probe B 8, $d=0,029 \text{ mm}$, 20°C .

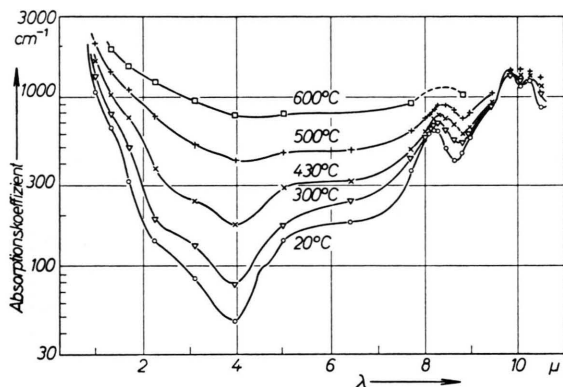


Abb. 3 a. Temperaturgang des Absorptionsspektrums von grobkristallinem rhomboedrischen Bor (Probe B 8). Die Bezeichnung der mittleren Kurve muß lauten: 403 °C (statt 430 °C).

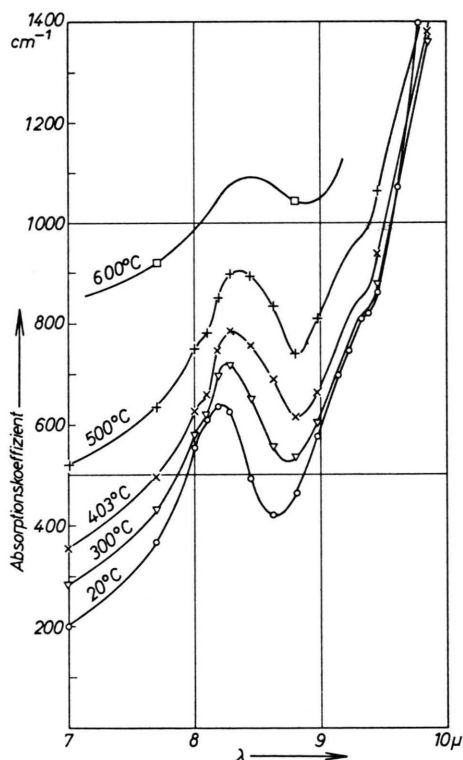


Abb. 3 b. Temperaturgang der Absorptionsbande bei 8,23 μ von Bor (Probe B 8).

Temperaturgänge der Absorption

Entsprechend der Zielsetzung der Arbeit wurden viele Temperaturgänge des Absorptionsvermögens bei festen Wellenlängen gemessen und logarithmisch über $1/T$ aufgetragen (Abb. 5). Während bei tiefen

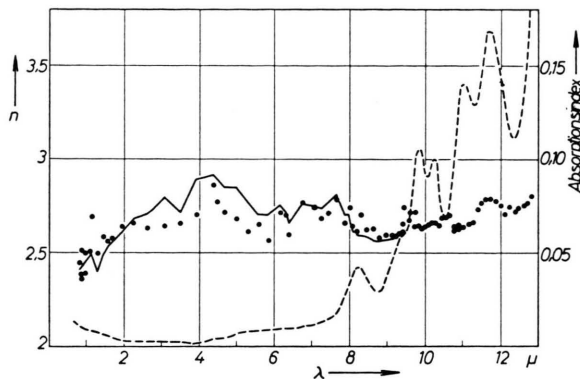


Abb. 4. Brechungsindex n aus dem Reflexionsvermögen im Vergleich zum Absorptionsindex von grobkristallinem rhomboedrischen Bor, Probe B 8. Die ausgezogene Linie ist der Mittelwert von den Proben B 1, B 4 und B 8.

Temperaturen die erwähnten individuellen Schwankungen der Proben vorliegen, streben die Werte bei höheren Temperaturen einer eindeutigen, ohne Zwang linearen Asymptote zu. Faßt man deren Neigung als Aktivierungsenergie der freien Ladungsträger der Eigenleitung auf, so ergibt sich

$$\Delta E = 0,655 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV},$$

die wesentlich kleiner als jene für die elektrische Leitfähigkeit ist. Bei langen Wellen (Abb. 6) ist ein temperaturunabhängiger Anteil so groß, daß die Asymptote bei 700 °C noch nicht erreicht wird. Bei kürzeren Wellen scheint aber ihre Neigung unabhängig von der Wellenlänge zu sein.

Leitfähigkeit, Hall-Effekt und Thermokraft

Um den Vergleich der optischen und elektrischen Messungen unabhängig von der Temperaturmessung zu machen, wurden auch HALL-Effekt und Thermokraft in einem anderen Vakuumthermostaten gleichzeitig mit der elektrischen Leitfähigkeit gemessen. Ihr Temperaturgang ist in Abb. 7 mitgeteilt und entspricht genau einer Eigenleitung mit einer Aktivierungsenergie von $\Delta E = 1,31 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ ⁶, die für drei Proben sehr gut reproduziert wurde. Unter 130 °C erniedrigte sich die Neigung anscheinend wieder auf eine konstante Aktivierungsenergie von $0,78 \text{ eV} \pm 0,08 \text{ eV}$. Es könnte sich hier um einen

⁶ H. J. GLÄSER, Diplomarbeit, Köln 1963. Zonengereinigtes hellgraues Bor (Lieferant: L. Light & Co. Ltd., Colnbrook Bucks, England) hat $\Delta E = 1,40 \text{ eV}$ nach Messungen im selben Institut. — Wir danken Herrn Prof. Dr. D. GEIST und Herrn H. J. GLÄSER für die Mitteilung.

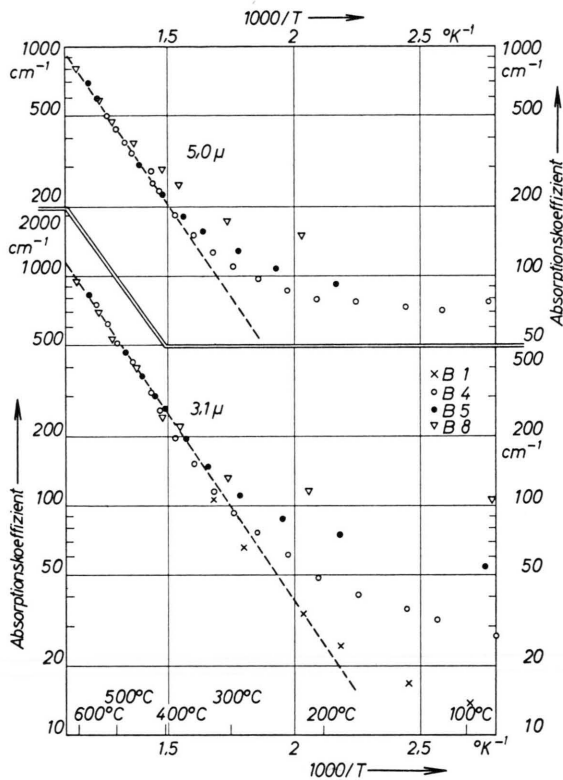


Abb. 5. Temperaturgang verschiedener grobkristalliner rhomboedrischer Borproben bei 3,1 und 5 μ . Die eingezeichnete Asymptote bei hohen Temperaturen ergibt formal eine Aktivierungsenergie von 0,655 eV.

Einfluß von nicht erschöpfter Fremdleitung handeln, der bei höheren Temperaturen von der Eigenleitung überholt wird. Wir neigen aber der Meinung zu, daß es sich um eine temperaturabhängige Bandlücke handelt.

Mit dem höchststromempfindlichen Galvanometer (3900 Ω) von Ruhstrat und photoelektrischer Ausschlagvergrößerung war es möglich, die sehr kleine HALL-Spannung beim Kommutieren des Magnetfeldes zu schätzen. Mit einer Wartezeit von vielen Stunden mußte eine ganz hohe Konstanz der Ofentemperatur und der meist größenordnungsmäßig höheren Thermokraft erreicht werden. Als HALL-Kontakte dienten in einem Fall Pt-PtRh-Elemente auf den geschliffenen Rändern der polierten rechteckigen Proben (B 5, B 7), Abb. 8 a. Großflächige Kontakte an den Armen eines kreuzförmig ausgeschnittenen geschliffenen Plättchens (Probe B 9) lieferten ungefähr übereinstimmende, sogar eher et-

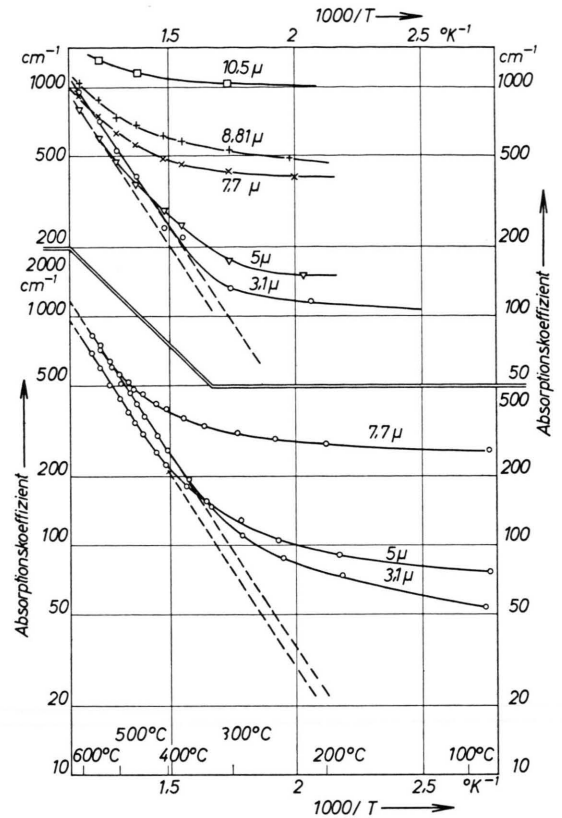


Abb. 6. Temperaturgang der Absorption bei verschiedenen Wellenlängen. Untere Kurven: Probe B 4, 0,092 mm. Obere Kurven: Probe B 8, 0,029 mm. Die eingezeichneten Asymptoten bei hohen Temperaturen entsprechen formal einer Aktivierungsenergie von 0,655 eV.

was kleinere HALL-Spannungen (Abb. 8 b). Das Vorzeichen der HALL-Spannung entspricht einer p-Leitung.

Das Minimum bei $400^\circ \pm 20^\circ \text{C}$ ist eindeutig; das Maximum bei 490°C weniger gut reproduzierbar. Der Verlauf nach tieferen Temperaturen ist durchaus verträglich mit der aus der Leitfähigkeit ermittelten Aktivierungsenergie. Zur Feststellung eines Temperaturgangs der Beweglichkeit reicht die Genauigkeit nicht aus. Jene liegt demnach formal berechnet für reine Löcherleitung bei Probe B 5, B 7 bzw. B 9 zwischen 0,36 und 36, im Mittel 3,1 bzw. zwischen 0,17 und 3,6, im Mittel $0,4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$. Über 200°C liegt sicher reine Eigenleitung vor. Mit dem aus der Thermokraft geschätzten Beweglichkeitsverhältnis wird die Löcherbeweglichkeit 1,5-mal größer als vorhin angegeben, für die Trägerdichte ergibt sich der Korrekturfaktor 0,49.

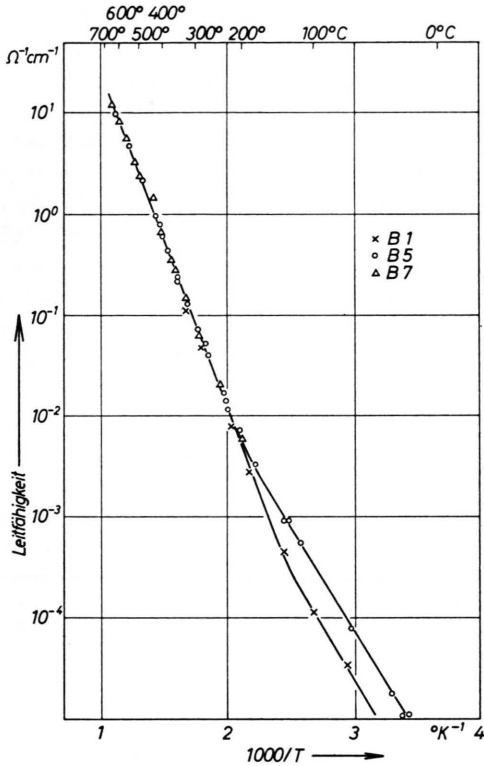


Abb. 7. Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit. Die lineare Asymptote bei hohen Temperaturen gibt eine Aktivierungsenergie von 1,31 eV.

Die differentielle Thermokraft wurde mit zwei Pt-PtRh-Elementen als Elektroden in einem durch Zusatzwicklungen hervorgerufenen Temperaturgefälle des Ofens gemessen (Abb. 9). Es wurden Temperaturdifferenzen von ca. 20° verwendet. Bis 400 °C bestehen individuelle Unterschiede der Proben, darüber münden sie in eine gemeinsame Gerade, welche die Ordinate ($1/T = 0$) bei $-0,65 \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ V/}^\circ\text{K}$ schneidet. Die Steigung der Geraden

$$\Delta E (b_p - b_n) / (b_p + b_n) = 0,64 \text{ eV}$$

liefert mit $\Delta E = 1,31 \text{ eV}$ ein Beweglichkeitsverhältnis $b_p/b_n = 2,9$. Aus dem Ordinatenabschnitt könnte man das Massenverhältnis abschätzen. Das Vorzeichen der differentiellen Thermokraft entspricht wiederum dem p-Typ.

Abb. 8. Temperaturgang des HALL-Effekts. a) Spitzenkontakte, Proben B 5 (0,295 mm) und B 7 (0,928 mm). b) Großflächige Kontakte an Kreuzarmen, Probe B 9 (0,126 mm). — Angabe der Trägerdichte für reine Löcherleitung. Die mit der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit (1,31 eV) ansteigenden Interpolationsgeraden würden eine Beweglichkeit von (a) 3,1 und (b) 0,4 cm^2/Vsec ergeben.

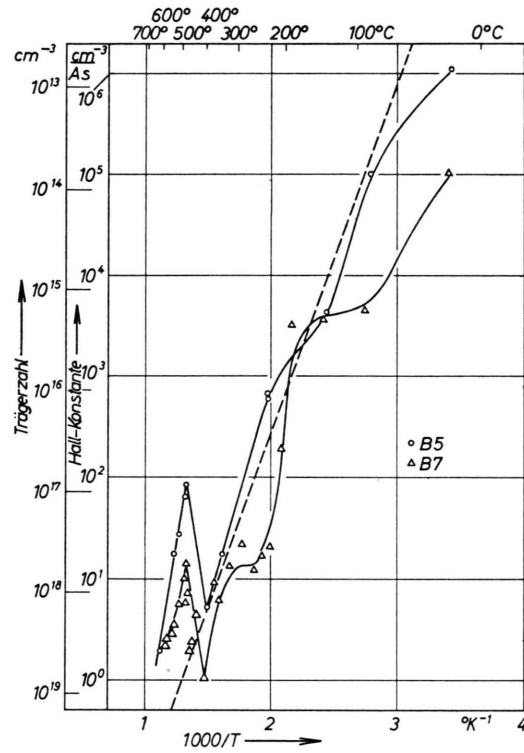


Abb. 8 a.

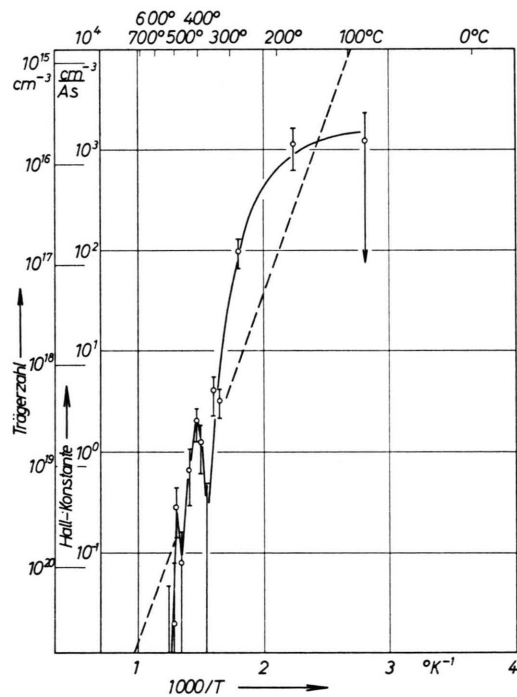


Abb. 8 b.

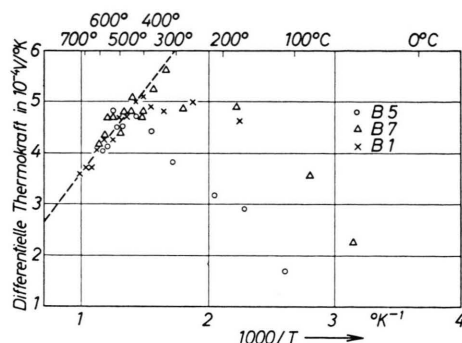


Abb. 9. Temperaturgang der differentiellen Thermokraft. Die eingezeichnete Gerade entspricht dem Produkt $\Delta E(b_p - b_n)/(b_p + b_n) = 0,64$ eV.

Photoeffekt

Den spektralen Gang des Photostromes bei 20 °C an der großflächig kontaktierten Probe B 9, bei allen Wellenlängen umgerechnet auf eine feste, in der Probe absorbierte Strahlungsleistung zeigt Abb. 10. Bei 2 μ setzen vermutlich die Übergänge über die

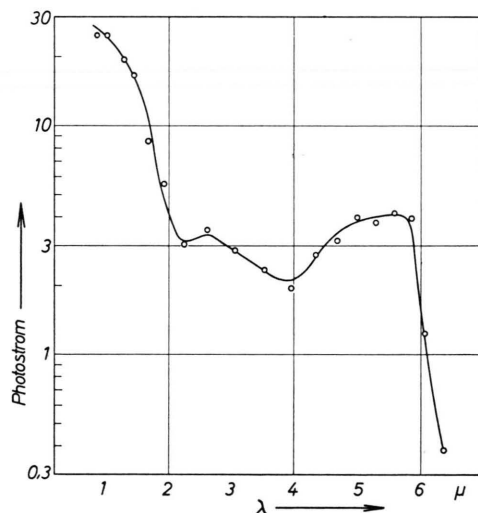


Abb. 10. Photostrom, gemessen in willkürlichen Einheiten, für konstante absorbierte spektrale Bestrahlungsichte, Probe B 9, 20 °C.

Bandlücke ein. Der steilste Anstieg liegt bei 1,8 μ , und dies entspricht recht genau dem Ort des steilsten Anstiegs des Absorptionskoeffizienten (Abb. 2). Der langwellige Verlauf des Photostromes entspricht

⁷ F. R. KESSLER, Z. Naturforsch. **13 a**, 295 [1958].
^{7a} Neuere Messungen an Reinstbor¹¹ zeigen im Bereich 1 bis 4 μ einen etwa 10-mal kleineren Absorptionskoeffizienten. Nunmehr ist es möglich, die Absorption der durch Photoeffekt mit intermittierendem Licht erzeugten Ladungsträger nachzuweisen. Der Schluß, daß ihre optische Wirksamkeit bei dem in der vorliegenden Arbeit be-

augenscheinlich der Ionisation einer Störstellenart bei 5,9 μ (0,21 eV).

Bei Beleuchtung mit intermittierendem Licht von 1,1, 2,2 und 10 Hz ergibt sich im ganzen Spektrum eine Anklingzeit von 3 sec, mit wachsender Beleuchtung etwas abnehmend. Bei der Intermittenzfrequenz des GOLAY-Detektors (10 Hz) ist also die Gesamtschwankung der Trägerdichte etwa 1/60 der Trägererhöhung mit Gleichlicht. Bei Beleuchtung der Probe mit dem Kraterbild einer Bogenlampe durch eine Quarzlinse wird der Photostrom 100-mal größer als der Dunkelstrom, dementsprechend auch die Trägerzahl. Bei intermittierender Beleuchtung mit 10 Hz sind die Dichteschwankungen immer noch 1,7-mal größer als die Trägerdichte im Dunkeln. Hat letztere auf die optische Absorption überhaupt einen Einfluß, so muß das intermittierende Absorptionsspektrum der Trägerpaare allein mit nicht intermittierendem Spektrallicht nachweisbar sein, wie es bei Silicium und Germanium⁷ gelungen ist. Trotz schwankender Trägerzahl zeigte der Absorptionskoeffizient im ganzen Spektrum keinerlei Intermittenz. Die Nachweisgrenze lag bei $\Delta k = 10^{-2}$ cm⁻¹. Wenn der Anstieg der Absorption mit der Temperatur (Abb. 5 und 6) auf den Trägern der Eigenleitung beruhen würde, müßte Δk wenigstens 10-mal größer, also weit über der Nachweisgrenze sein^{7a}.

Obwohl eine Differenzbildung unsicher ist, gewinnt man den Faktor 60, wenn man die Absorptionsspektren der dunklen und der mit Gleichlicht (Kraterbild) bestrahlten Probe mit intermittierendem Spektrallicht vergleicht. Leider ist in diesem Fall die unter obigen Voraussetzungen über Trägerabsorption zu erwartende Differenz von etwa 10% ebenso groß wie die durch die Erwärmung der Probe zu erwartende. Nach Anbringen dieser Korrektur ist also wiederum keine Absorption durch Photopaare nachweisbar.

Bandkante

Ältere Literaturangaben über deren Lage schwanken außerordentlich⁸. Die Reinheit der Probe hat einen deutlichen Einfluß⁹. Neuere Messungen an

handelten Bor zu gering ist, kann jetzt dahin verschärft werden, daß sie etwa 10-mal zu klein ist.

⁸ T. S. Moss, Optical Properties of Semiconductors, Butterworth, London 1961; Tab. 7.1, S. 102.

⁹ G. K. GAULÉ u. Mitarb., Optical and Electrical Properties of Boron and Potential Application, in: Boron Synthesis, Structure, and Properties, Plenum Press, Inc., New York 1960, S. 159 ff.

zonengereinigtem Material, das sicher reiner ist als das vorliegende, geben einen Steilanstieg der Absorption bei Energien bis zu etwa 1,55 eV⁹⁻¹¹. Unser kurzweiliger Steilanstieg entspricht wohl nicht dem Bandabstand des reinen Gitters, sondern vorgelagerten Störniveaus. Plastisch deformiertes Germanium zeigt eine Verschiebung des Absorptionsanstiegs um 0,2 eV nach längeren Wellen, und das Rekombinationsleuchten bei Trägerinjektion zeigt einen ebensoviel verschobenen langwelligen Trabanten^{12, 13}. DEXTER¹⁴ hat theoretisch die Lockerung der Auswahlregeln durch Gitterfehler behandelt. Sie liefert eine Parallelverschiebung der Kante nach langen Wellen und wegen des etwa exponentiellen Anstiegs des Absorptionskoeffizienten mit der Photonenenergie eine etwa der Störstellendichte proportionale Zunahme der Absorption nahezu im ganzen Spektrum. Diese Vorbilder legen nahe, den Steilanstieg der optischen Absorption wie eine Bandkante für indirekte Übergänge zu behandeln. Dieser Versuch ist MACFARLANE und ROBERTS¹⁵ in vielen Fällen mit den Extrapolationsformeln

$$\sqrt{k} \sim (h\nu - \Delta E) / \sqrt{h\nu} \quad (1) \quad \text{oder} \quad \sqrt{k} \sim h\nu - \Delta E \quad (2)$$

gelungen. Abb. 11 a zeigt die zweite Formel für zwei verschieden stark gestörte Proben B 4, B 8. Die Lage der extrapolierten Kante ist für beide gleich, aber

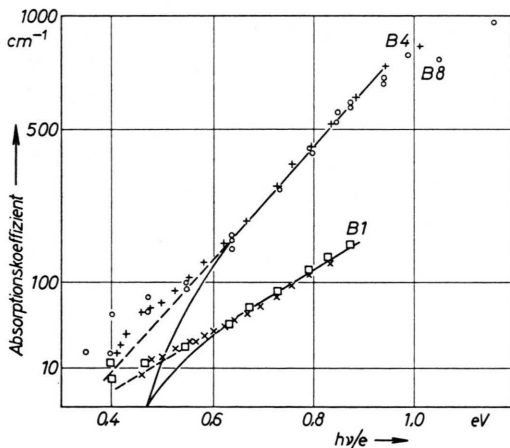


Abb. 11 a. Darstellung der Kante durch indirekte Übergänge nach MACFARLANE et al.¹⁵. $\sqrt{k} = \text{const} (h\nu - \Delta E) / \sqrt{h\nu}$.

¹⁰ W. BORCHERT, W. DIETZ u. H. HERRMANN, Physik. Verh. **4**, 116 [1964].

¹¹ J. JAUMANN u. H. WERHEIT, Messungen an β -rhomboidrischem polykristallinem Reinstbor der Fa. Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München (noch nicht veröffentlicht).

¹² R. NEWMANN, Phys. Rev. **105**, 1715 [1957].

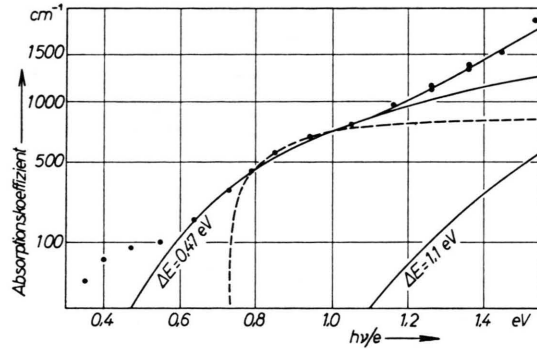


Abb. 11 b. Wie Abb. 11 a, Probe B 8.

der Anstieg unterscheidet sich wie erwartet um einen Proportionalitätsfaktor. Abb. 11 b zeigt die Kante von Probe B 8 nach Formel (1) zu viel höheren Frequenzen, wo eine Abweichung durch ein zusätzliches Absorptionsband mit der Kante 1,1 eV gedeutet werden kann. Die gestrichelte Kurve zeigt den unbefriedigenden Versuch der Anpassung an direkte Übergänge. Bei niedrigen Photonenenergien ist der Einfluß von Gitterschwingungen und vielleicht von freien Ladungsträgern zu sehen.

Abb. 12 zeigt den Temperaturgang der mit (1) extrapolierten Bandlücke. Wie bei Germanium¹ fällt er parabolisch mit der Temperatur, nur schneller. Man muß beachten, daß es sich um eine durch Störstellen modifizierte Bandkante handelt. Die wahre dürfte um etwa 1,1 eV - 0,47 eV = 0,63 eV verschoben sein.

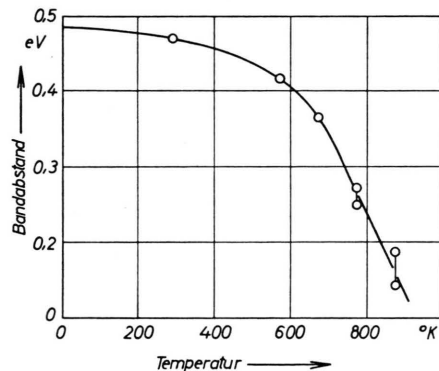


Abb. 12. Temperaturgang des aus der Kante ermittelten Bandabstandes.

¹³ A. A. GIPPIUS u. V. S. VAVILOV, Soviet Phys. — Solid State **4**, 1777 [1963].

¹⁴ D. L. DEXTER, Absorption Near the Edge in Insulators, in: Photoconductivity Conference, Atlantic City 1954, Wiley, New York 1954, S. 155 ff.

¹⁵ G. G. MACFARLANE u. V. ROBERTS, Phys. Rev. **97**, 1714 [1955]; **98**, 1865 [1955].

Mit dieser stark temperaturabhängigen Energielücke würde die Trägerdichte und genähert auch die Leitfähigkeit nach Abb. 13 verlaufen. Die Kurve wurde bei 500 °K mit der experimentellen zur Deckung gebracht. Bei Zimmertemperatur hat sie natür-

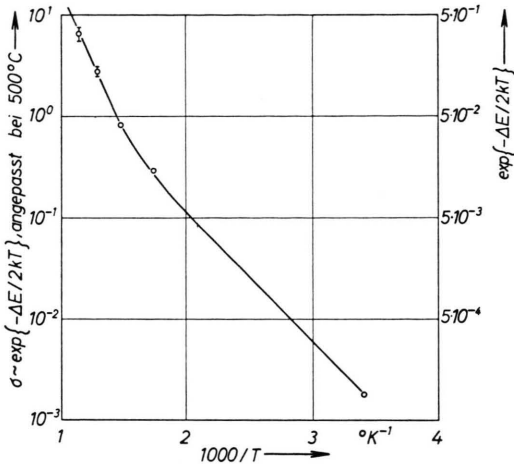


Abb. 13. Temperaturgang der Ladungsträgerdichte unter Z Grundelegung der Aktivierungsenergie nach Abb. 12.

lich den aus der Absorptionskante ermittelten Bandabstand von 0,47 eV, bei hohen Temperaturen täuscht aber die Tangente eine zu hohe Aktivierungsenergie von 1,2 eV vor. Berücksichtigt man noch die Verschiebung durch den Einfluß der Gitterstörungen auf die Kante, so liegen die zwei Aktivierungsenergien noch um 0,63 eV höher, also schon etwas über jenen, welche die experimentelle Leitfähigkeit Abb. 7 ergibt.

Gitterschwingungen

Der Temperaturgang einer Summationsbande ist nach LAX und BURSTEIN¹⁶

$$k = C \left(1 + \sum_i \frac{1}{\exp(h\nu_i/kT) - 1} \right),$$

$$T_i = h\nu_i/k$$

der sich im Bereich $T/T_i > 0,5$ gut linear darstellen läßt:

$$k = k(0) + C \sum_i (T/T_i - 0,38).$$

Die höchsten Versuchstemperaturen erfüllen die Voraussetzungen der Näherung. Die Endtangente der Absorption schneiden die Grundabsorption bei $T = 0$

bei $T = T_0$:

$$0,38/T_0 = (1/n) \sum_i \frac{1}{T_i};$$

n ist die Ordnung der Kombination. Im Scheitel der 8,5 μ -Bande ist $T_0 = 690$ °K. Die „mittlere Frequenz der Grundschrwingungen“ entspricht dann $T_0/0,38 = 1800$ °K. Sie liegt über der DEBYE-Temperatur (für Zimmertemperatur) von 1219 °K. Bei der Komplikation des Gitters kann aber eine Grundschrwingung leicht über der DEBYE-Temperatur liegen. Diese „mittlere“ Grundfrequenz variiert im kurzwelligen Teil des Spektrums nicht stark. Unter 1100 °K sinkt sie nirgends. Die langwelligen Banden bei 10 μ hängen aber viel schwächer von der Temperatur ab als es einer Grundschrwingung zukommt.

Diskussion

Ein Anteil der freien Ladungsträger der Eigenleitung an dem Absorptionsspektrum ist nach allem nicht nachweisbar. Er ist also sehr klein, gleichbedeutend mit ungewöhnlich großen effektiven Massen der Träger $m^*/m \gg 1$. Dies kann man auch so ausdrücken, daß die Träger an Atome gebunden sind und thermisch aktivierte „Sprünge“ zu Nachbaratomen im Feld ausführen. Unsere Gründe waren: 1. Das Absorptionsspektrum der photoelektrisch erzeugten Ladungsträger ist nicht nachweisbar. 2. Die Aktivierungsenergie der optischen Absorption 0,665 eV ist wesentlich kleiner als jene der Ladungsträger 1,31 eV. 3. Die Differenzspektren (Abb. 14) für verschiedene Temperaturen wachsen nicht nach langen Wellen $\sim \lambda^{1,5}$, sondern nehmen eher ab und zeigen tiefe Minima (8,1 und 9,5 μ). Wenn hier ein Trä-

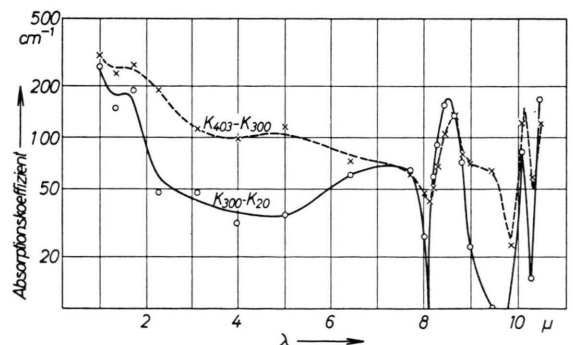


Abb. 14. Temperaturgang des Absorptionskoeffizienten, Probe B 8. Es sind die Differenzen für die Temperaturbereiche 403 bis 300 und 300 bis 20 °C aufgetragen.

¹⁶ M. LAX u. E. BURSTEIN, Phys. Rev. **97**, 39 [1955].

geranteil hinzugekommen sein soll, müßte die Absorption im Gitterspektrum mit wachsender Temperatur gefallen sein. Dies ist bei einer Verlagerung zwar an der Flanke der Bande möglich, aber wegen der gleichzeitigen Verbreiterung kaum je beobachtet worden.

Wir schließen, daß der Temperaturgang der optischen Absorption (Abb. 5 und 6) vom Ausläufer der indirekten Kante und dem Temperaturgang von Gitterschwingungskombinationen herrührt.

Nur im Bereich von $3 - 8 \mu$ fehlt eine direkte Diskussionsmöglichkeit. Wir haben, um alle Möglichkeiten zu erschöpfen, versucht, diesen Teil des Spektrums und die elektrischen Messungen formal durch ein Bändermodell darzustellen (Abb. 15), das mit

	1000 °K	670 °K
τ^-	$\approx 6,8 \cdot 10^{-16}$	$\approx 3,4 \cdot 10^{-15}$ sec
b_n	≈ 20	≈ 90 cm ² /Vsec
τ_1^+	$\approx 5,1 \cdot 10^{-16}$	$\approx 2,8 \cdot 10^{-16}$ sec
b_1^+	≈ 90	≈ 50 cm ² /Vsec
τ_2^+	$\approx 1,7 \cdot 10^{-13}$	$\approx 1,2 \cdot 10^{-12}$ sec
b_2^+	≈ 20	≈ 140 cm ² /Vsec

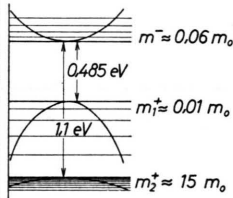


Abb. 15. Bändermodell zur Deutung der Absorption und der elektrischen Eigenschaften durch freie Ladungsträger.

temperaturunabhängigen Energielücken auskommt. Die geringe Zustandsdichte des oberen Valenzbandes soll das Auftreten schwerer Löcher aus dem unteren

ermöglichen. Diese Paare liefern die hohe Aktivierungsenergie von Leitfähigkeit und HALL-Effekt. Das obere Valenzband liefert bei mäßigen Temperaturen die beobachtete kleinere Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit. Es liefert mit seiner den Elektronen gegenüber kleinen Masse die optische Absorption. Die Bandlücke wurde mit der optischen Bandkante gleichgesetzt. Die Differenz der optischen Aktivierungsenergie ihr gegenüber läßt sich mit dem Temperaturgang der Beweglichkeiten auffangen. Die hohe Zustandsdichte ($m^*/m = 15$) des unteren Valenzbandes liefert trotz hochgelegener FERMI-Kante die erforderliche Ladungsträgerzahl, ohne einen optischen Beitrag zu liefern.

Natürlich läßt sich die nicht nachweisbare Trägerabsorption im langwelligen Spektralbereich mit einem Bändermodell nicht beschreiben. Wir neigen daher zu der Meinung, daß auch im Intervall von $3 - 8 \mu$ keine Absorption freier Ladungsträger vorliegt, deren effektive Massen also sehr groß sind. Damit ist auch die sehr geringe Beweglichkeit bei den elektrischen Vorgängen verträglich, welche anschaulich gesprochen einen thermisch aktivierten Platzwechsel darstellt. Der Widerspruch zwischen dieser Aktivierungsenergie (1,31 eV) und der Lage der optischen Bandkante (0,485...0,15 eV) wird durch den starken Temperaturgang der letzteren gelöst.