

Zur Bestimmung der effektiven Masse von Ladungsträgern in ZnS

J. SCHANDA, G. GERGELY und M. GÁL

Forschungsinstitut für Technische Physik der Ungar. Akademie der Wissenschaften, Budapest

Herrn Professor Dr.-Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1353—1356 [1969]; eingegangen am 7. Juli 1969)

The reduced effective mass m^* of the carriers in ZnS was determined by means of the Franz-Keldysh-effect. The field dependence of the band gap was calculated using the field dependence of transmission and the slope of the absorption curve. The values of m^* for field directions $F \parallel c$ and $F \perp c$ and for light polarised $E \parallel c$ and $E \perp c$ are in the order of $0.02 m_0$. This is unexpected because this value is one order of magnitude smaller than those of other II—VI compounds.

1. Einführung

Zur Bestimmung der effektiven Masse von Majoritätsladungsträgern sind unterschiedliche Methoden vorgeschlagen und angewendet worden. Eine der genauesten ist die Messung der Zyklotronresonanz¹. Der Wert der effektiven Masse ist für parabolische Bänder unabhängig von der Konzentration an freien Ladungsträgern. Um mit dieser Methode ein genügend großes Signal zu erhalten, muß sie jedoch sehr hoch sein.

Von den nicht elektrischen Meßmethoden liefern die Bestimmung der Plasma-Resonanzfrequenz und die mit der dritten Potenz der Wellenlänge wachsende Infrarot-Absorption den Wert $N/m^{*2,3}$. Die freie Ladungsträgerkonzentration N muß bei diesen Methoden durch eine unabhängige Messung, z.B. durch eine elektrische, bestimmt werden.

GOBRECHT und Mitarbeiter⁴ haben mit Hilfe der Faraday-Rotation die effektive Masse der freien Ladungsträger in Se mit großer Genauigkeit berechnet. Diese Methode wurde von BALKANSKI⁵ auch auf II—VI Verbindungen, z.B. CdSe, angewendet. Mit diesem Verfahren gewinnt man den Wert N^2/m^* und die freie Ladungsträgerkonzentration muß daher auch in diesem Falle mit einer unabhängigen Methode gemessen werden.

Bei ZnS ist die verbotene Zone relativ breit und auch durch Dotierung kann keine hohe Träger-

konzentration bewirkt werden. Das gilt auch für den Fall einer zusätzlichen Photoanregung. Daher ist die Anwendung der oben erwähnten Methoden experimentell sehr schwierig. Auch die bei ZnS Kristallen meist inhomogene Struktur erschwert derartige Messungen.

Der Zeeman-Effekt der Exzitonen-Absorption bietet eine weitere Möglichkeit, die effektive Masse zu bestimmen. WHEELER und MIKLOSZ⁶ haben mit Hilfe dieses Verfahrens für ZnS $m_n^*/m_0 = 0,28$ und $m_p^*/m_0 = 0,51$ berechnet.

In den letzten Jahren wurden mehrere Arbeiten über die Bestimmung der reduzierten effektiven Masse durch Messung des FRANZ-KELDYSCH-Effekts^{7–9} publiziert. Da ZnS wegen seines hohen Widerstandes für elektrische und magneto-elektrische Messungen ungeeignet ist, haben wir die letztgenannte Methode angewendet.

Bekanntlich gehört ZnS zu den Halbleitern mit direkten optischen Übergängen an der Absorptionskante und diese hat einen exponentiellen Verlauf. So kann die von FRANZ¹⁰ abgeleitete Formel

$$\Delta h\nu = \frac{e^2 \hbar^2 \beta^2}{24 m^*} F^2 \quad (1)$$

angewendet werden. Hierbei bedeuten $\Delta h\nu$ die Verschiebung der Absorptionskante, e die Elementarladung, \hbar das Plancksche Wirkungsquantum, β den logarithmischen Anstieg des Absorptions-

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. JANOS SCHANDA, Research Institute for Technical Phys. of the Hungarian Acad. of Sciences, Budapest, Ujpest 1, Pf. 76 Ungarn.

¹ B. LAX u. J. G. MAVROIDES, Solid State Phys., ed. Seitz-Turnbull, Academic Press Inc., New York 1960, p. 261.

² T. S. MOSS, Opt. Propr. of Semicond., Academic Press Inc., New York 1959.

³ R. GROTH et al., Phys. Stat. Sol. **1**, 650 [1961].

⁴ H. GOBRECHT et al., Z. Phys. **166**, 76 [1962].

⁵ M. BALKANSKI et al., J. Phys. Chem. Sol. **27**, 299 [1966].

⁶ R. WHEELER u. J. MIKLOSZ, Proc. of Int. Conf. on Semicond., Paris 1964, ed. Hulin, p. 873.

⁷ E. GUTSCHE u. H. LANGE, Ibid, p. 129.

⁸ H. P. RICCIUS u. R. TURNER, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 1623 [1967].

⁹ H. P. RICCIUS u. R. TURNER, J. Phys. Chem. Sol. **29**, 15 [1968].

¹⁰ W. FRANZ, Z. Naturforsch. **13 a**, 484 [1958].



koeffizienten α ($\alpha = \alpha_0 \exp[\beta(E - E_0)]$), E_0 ist der Bandabstand, $E = h\nu$ die Energie der eingestrahlteten Photonen, m^* die reduzierte effektive Masse ($1/m^* = 1/m_n + 1/m_p$) und F die Feldstärke im Kristall.

2. Experimentelles

Für die Untersuchungen wurden ca. 100 μm dicke geschliffene und polierte ZnS Kristallplatten verwendet, die eine überwiegend kubische Struktur aufwiesen. Sie waren wasserklar und nichtlumineszierend. Zum Anlegen des elektrischen Feldes wurden sie mit versetzten Kontakten versehen, so wie es in Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Die Entfernung der beiden getemperten In-Kontakte lag zwischen 0,4 und 0,5 mm. Die Messung wurde bei konstanter monochromatischer UV-Einstrahlung und mit einem elektrischen Wechselfeld durchgeführt. Durch Verwendung einer Wechselspannung von 500 Hz konnte die durch die Joulesche Erwärmung bedingte Kantenverschiebung eliminiert werden.

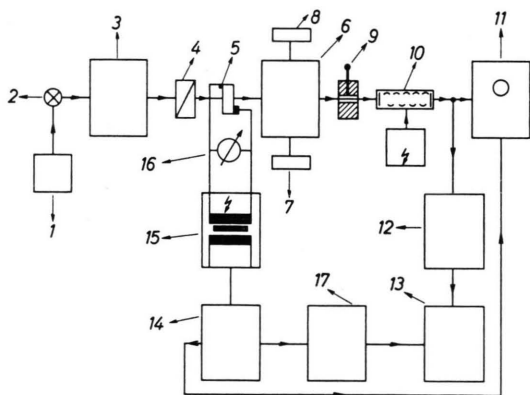


Abb. 1. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

Gemessen wurde die durch das elektrische Feld bewirkte Transmissionsänderung. Das Produkt aus dieser Größe und dem oben definierten Anstieg der Absorptionskurve β liefert die für die Auswertung benötigte Verschiebung der Bandkante durch das elektrische Feld $\Delta h\nu$. So konnte die Bestimmung der Verschiebung der Kante auf eine Messung der Absorptionsänderung zurückgeführt werden.

Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der Meßapparatur. Die Strahlung eines von einer Batterie (1) gespeisten Xe-Höchststrahlbrenners (Tungsram XHP 150) (2) wurde mit Hilfe des Gittermonochromators (3) eines UV-Mikroskops (MUF-6) monochromatisiert, durch ein GLAN-Luft-Prisma (Stegg und Reuter) (4) polarisiert und auf den Kristall (5), der sich auf dem Objektträger des UV-Mikroskops (MUF-6) (6) befand, abgebildet. Die die Probe durchdringende Strahlung wurde über ein UV-Objektiv der Messung zugeführt. Es bestand die Möglichkeit, den Kristall, während er mit UV-Licht durchstrahlt wurde, mit einem Bildwandler (7) zu betrachten oder zu fotografieren (8). Ferner konnte das vergrößerte Bild des Kristalls in die

Ebene einer Lochblende (9) projiziert werden. Hinter der Lochblende stand der SEV (10), dessen Ausgangssignal wahlweise auf einem Oszillographenschirm (11) beobachtet oder mit Hilfe eines selektiven Verstärkers (12) und eines phasenempfindlichen Gleichrichters (13) gemessen werden konnte. Der Wendepunkt der Transmissionskurve lag bei Zimmertemperatur bei 3,64 eV. Bei dieser Photonenenergie wurden die Messungen durchgeführt.

Die Wechselspannung wurde von einem Tronfrequenz-generator (14) und einem Hochspannungstransformator (15) geliefert und mit einem statischen Voltmeter (16) gemessen. Da das Elektroabsorptionssignal dem Quadrat der Feldstärke proportional ist, mußte das Referenzsignal des phasenempfindlichen Gleichrichters durch Frequenzverdopplung (17) gewonnen werden.

3. Meßergebnisse

Abb. 2 zeigt den Frequenzgang des Absorptionskoeffizienten für zwei Polarisationsrichtungen der Einstrahlung — parallel und senkrecht zur Pseudo-*c*-Achse — in der Nähe der verwendeten Photonenenergie.

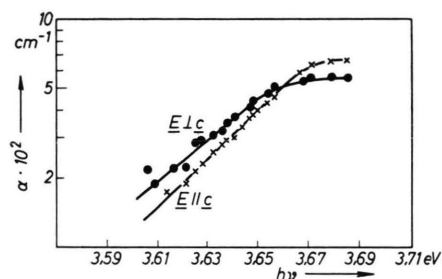


Abb. 2. Absorptionskurve von ZnS im Bereich der Bandkante.

In Abb. 3 ist die Feldstärkeabhängigkeit der Transmission für die zwei Polarisationsrichtungen dargestellt. Man erkennt, daß die F^2 -Abhängigkeit gut erfüllt ist.

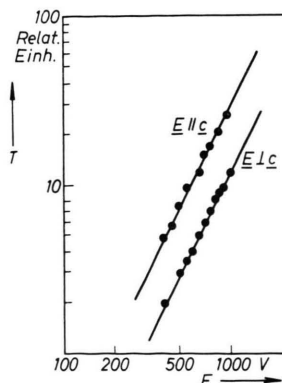


Abb. 3. Feldstärkeabhängigkeit der Transmission T für ZnS bei $h = 3,64$ eV.

Es muß erwähnt werden, daß dann, wenn das Feld in Richtung der c -Achse zeigte, eine grundharmonische Modulation auftrat — das Absorptionssignal ähnelte dann dem einer Einweggleichrichtung —, obwohl der Strom keine nennenswerte Asymmetrie aufwies. Unabhängig von der Orientierung des Kristalls zeigte die Elektroabsorption keine nennenswerte Ortsabhängigkeit, so daß angenommen werden darf, daß keine Hochfelddomänen^{11,12} vorhanden waren.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Richtung des elektrischen Feldes bezogen auf c -Achse	Polarisationsrichtung d. Lichtes bez. auf c -Achse	Meßfrequenz	$\Delta h \nu / F^2$ $10^{-12} \cdot \text{eV cm}^2 \text{V}^{-2}$
		f_0	$0,78 \pm 0,06$
	⊥	f_0	$0,58 \pm 0,04$
⊥		$2f_0$	$0,83 \pm 0,06$
⊥	⊥	$2f_0$	$0,76 \pm 0,06$

Tab. 1.

4. Diskussion

Die oben genannten Ergebnisse wurden zur Bestimmung der reduzierten effektiven Masse benutzt. In Gl. (1) ist noch der Wert β unbekannt. Er kann aus den in Abb. 2 dargestellten Kurven berechnet werden und man erhält

$$\beta_{||} = 24,3 \text{ eV}^{-1} \text{ und } \beta_{\perp} = 20,5 \text{ eV}^{-1}.$$

Diese Werte wurden an relativ dicken Einkristallen (0,1 mm) bestimmt. Deshalb war die Durch-

führung der Experimente nur bei kleinen Absorptionskoeffizienten möglich. Diese Werte stimmen jedoch mit den von PIPER¹³ gemessenen gut überein ($\beta = 16 \text{ eV}^{-1}$). GERGELY und Mitarbeiter¹⁴ haben aus der Messung der Anregungsspektren von ZnS:Ag etwas niedrigere Werte berechnet. NARITA und Mitarbeiter¹⁵ haben den Einfluß von Aktivatorn auf den Absorptionsverlauf untersucht und erhielten eine Wellenlängenabhängigkeit, welche von der einfachen Urbachschen Regel etwas abweicht. Die Steilheit der Absorptionskurven ist bei ihnen jedoch um einen Faktor von 2 bis 3 größer als sie in dieser Arbeit oder von PIPER gefunden wurde.

Der genaue Wert der logarithmischen Steigung der Absorptionskurve β für reines ZnS ohne Gitterstörungen ist zur Zeit unbekannt. Seine Bestimmung in Abhängigkeit von der Polytypie¹⁶⁻¹⁸ ist noch in Arbeit. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß sowohl die in dieser Arbeit berechneten Werte als auch der von PIPER mitgeteilte zu niedrig liegen, eventuell durch den Einfluß von Gitterstörungen oder Verunreinigungen. Als Vergleich sei der an CdS gemessene Wert von $\beta = 87 \cdot \text{eV}^{-1}$ angeführt¹⁹.

Mit Hilfe der in Tab. I zusammengestellten Meßergebnisse kann m^*/m_0 zu etwa 0,02 berechnet werden. Dieser Wert liegt beinahe um eine Größenordnung niedriger als auf Grund von Literaturangaben der effektiven Masse in II—VI Verbindungen zu erwarten wäre. Tab. 2 bringt eine Zusammenstellung der verschiedenen Ergebnisse.

Da etwaige — durch Inhomogenitäten oder Trägerinjektion bedingte — Fehler in der Berechnung der Feldstärke den Wert der reduzierten effektiven Masse nur verringern würden, kann die Ursache für

	E, c	$F \parallel c$	E, c	$F \perp c$	Bemerkungen	Literatur
CdS		$0,142 \pm 0,01$		$0,207 \pm 0,01$	Einkristall	7
	⊥	$0,184 \pm 0,01$	⊥	$0,140 \pm 0,01$	Einkristall	7
CdSe		$0,096 \pm 0,006$		$0,121 \pm 0,01$	Einkristall	7
	⊥	$0,123 \pm 0,01$	⊥	$0,0885 \pm 0,01$	Einkristall	7
ZnSe			$0,13 \pm 0,01$		Dünne Schicht	8
ZnTe			$0,11 \pm 0,01$		Dünne Schicht	9
ZnS		$0,025 \pm 0,003$		$0,023 \pm 0,003$	Einkristall	diese Arbeit
	⊥	$0,019 \pm 0,002$	⊥	$0,015 \pm 0,002$	Einkristall	diese Arbeit

Tab. 2. m^*/m_0 Werte von II-VI Verbindungen.

¹¹ K. W. BÖER et al., Z. Phys. **155**, 170 [1959].

¹² J. SCHANDA u. M. GAL, Phys. Stat. Sol. **32**, K3 [1969].

¹³ W. PIPER, Phys. Rev. **92**, 23 [1953].

¹⁴ G. GERGELY et al., J. Phys. Chem. Sol. **24**, 1681 [1963].

¹⁵ S. NARITA u. S. SUGIYAMA, J. Phys. Soc. Jap. **20**, 153 [1965].

¹⁶ H. GOBRECHT et al., Proc. Int. Conf. on Lum., Budapest, 1966, ed.: Szigeti, Akad. Kiad. **1968**, 1086.

¹⁷ M. FARKAS-JAHNKE et al., Ibid, p. 1093.

¹⁸ S. MARDIX et al., Acta Cryst. **22**, 808 [1967].

¹⁹ D. DUTTON, Phys. Rev. **112**, 785 [1958].

die Diskrepanz nur in einem Fehler bei der Bestimmung von β liegen. Einen den Erwartungen entsprechenden Wert für m^*/m_0 würde man erhalten, wenn β etwa die gleiche Größenordnung aufwiese wie beim CdS. Die Ergebnisse von NARITA kommen diesem β -Wert am nächsten.

5. Zusammenfassung

Zur Bestimmung der effektiven Masse von Ladungsträgern in hochohmigen Substanzen kommen

vier Methoden in Frage: Messung der Plasmaresonanzfrequenz, der Faraday-Rotation, des Exzitonen Zeeman-Effekts und des Franz-Keldysh-Effekts. Die mit Hilfe der letztgenannten Methode erzielten Werte für die reduzierte effektive Masse in ZnS scheinen zu niedrig zu sein. Es wäre zweckmäßig, andere Verfahren zur Kontrolle heranzuziehen. In dieser Hinsicht sollte die von GOBRECHT und Mitarbeitern an Se durchgeführte Messung der Faraday-Rotation erfolgversprechend sein.

Der aus dem Noetherschen Theorem folgende Energie-Impulstensor für das elektromagnetische Feld in Materie

U. E. SCHRÖDER*

Institut für Theoretische Physik der Universität Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1356—1361 [1969]; eingegangen am 24. März 1969)

The often discussed question concerning the energy-momentum tensor of the electromagnetic field in matter can be answered using NOETHER's theorem. The separation of the electromagnetic system from the mechanical system introduced here leads to the asymmetric expression for the energy momentum tensor. From covariance with respect to scale transformations one further concludes that the trace of the energy-momentum tensor vanishes.

1. Einleitung

Für den Energie-Impulstensor des elektromagnetischen Feldes in Materie sind in der älteren Literatur verschiedene Ansätze vorgeschlagen worden¹⁻⁴, deren Diskussion auch heute noch anhält^{5-21, 22}. Nachdem früher die Abrahamsche Auffassung vom symmetrischen Energie-Impulstensor bevorzugt

wurde, wandte sich in der jüngeren Vergangenheit das Interesse mehr dem von Minkowski eingeführten asymmetrischen Tensor zu^{7, 8}, während in neuerer Zeit die Abrahamsche Auffassung wieder diskutiert wird²³.

In den meisten neueren Beiträgen zu dieser strittigen Frage wird von einer bestimmten (anschaulichen) Situation der Wechselwirkung des

* Zur Zeit Institut für Theoret. Physik der Universität Karlsruhe, 75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12.

¹ H. MINKOWSKI, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., **53** [1908]; Math. Ann. **68**, 472 [1910].

² W. DÄLLENBACH, Ann. Phys. **58**, 523 [1919].

³ M. ABRAHAM, Rendiconti Palermo, **28**, [1909]; **30**, [1910]; Ann. Phys. **44**, 537 [1914].

⁴ W. PAULI, Encycl. d. Math. Wiss. **5**, 665 [1920]; The Theory of Relativity, Pergamon-Press: New York 1958.

⁵ J. E. TAMM, J. Phys. USSR **1**, 439 [1939].

⁶ K. F. NOWOBATZKI, Hung. Acta Phys. **1**, 25 [1949].

⁷ M. v. LAUE, Z. Phys. **128**, 387 [1950]; Die Relativitätstheorie, 6. Aufl., Bd. 1, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1955.

⁸ C. MÖLLER, The Theory of Relativity, Clarendon Press, Oxford 1952.

⁹ F. BECK, Z. Phys. **134**, 136 [1953].

¹⁰ G. MARX u. G. GYÖRGYI, Acta Phys. Hung. **3**, 213 [1954].

¹¹ G. GYÖRGYI, Acta Phys. Hung. **4**, 121 [1955].

¹² G. MARX u. K. NAGY, Acta Phys. Hung. **4**, 297 [1955].

¹³ G. A. KLUITENBERG u. S. R. DE GROOT, Physica **21**, 169 [1955].

¹⁴ E. SCHMUTZER, Ann. Phys. (6) **18**, 171 [1956].

¹⁵ G. GYÖRGYI, Am. J. Phys. **28**, 85 [1960].

¹⁶ C. L. TANG u. J. MEIXNER, Phys. Fluids **4**, 148 [1961].

¹⁷ J. MEIXNER, Relativistic Thermodynamics of Irreversible Processes in a One Component Fluid in the Presence of Electromagnetic Fields, 1961, Radiation Laboratory, Department of Electrical Engineering, University of Michigan, report RL-184, 1961.

¹⁸ P. PENFIELD u. H. A. HAUS, Electrodynamics of Moving Media, M.I.T. Press, Cambridge (Mass.) 1967.

¹⁹ S. R. DE GROOT u. L. G. SUTTORP, Phys. Lett. **25** A, 103 [1967]; Physica **37**, 284; 297 [1968], **39**, 84 [1968].

²⁰ W. SHOCKLEY, Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) **60**, 807 [1968].

²¹ C. V. HEER, J. A. LITTLE u. J. R. BUPP, Ann. Inst. Henri Poincaré **8** A, 311 [1968].

²² Ein Anspruch auf Vollständigkeit der Literaturangaben wird nicht erhoben.

²³ Die Argumente für und wider die verschiedenen Auffassungen sollen hier nicht wiederholt werden. Siehe dazu z. B. **7**, **8**, **10**, **18** und **20**.