

Ga_2Te_3 ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß die mechanische Verspannungsenergie eines eingelagerten Cu-Atoms sich auf 10^6 bis 10^7 Gitteratome verteilt und das Minimum der potentiellen Energie in den Ruhelagen der Gitterbausteine des Ga_2Te_3 nach wachsenden Abstandswerten zu außerordentlich flach verläuft. An welchen Stellen des Gitters das Cu eingelagert ist, kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Der große Effekt würde zunächst auf einen Einbau im Zwischengitterschließen lassen. Da der Ionenradius des Cu^+ aber um 50% größer ist als der des Ga^{+++} , ist eine starke Gitterdeformation auch beim Einbau auf Ga-Plätzen oder in den Lücken zu erwarten. Elektronisch betei-

ligt sich das Cu an der Ladungsträgerbilanz in der Weise, daß die abspaltbaren Elektronen einen Teil der p-Leitung kompensieren und so bei Cu-Zusätzen $\leq 8 \cdot 10^{-6}$ At.-% zu einer Verminderung der freien Defektelektronendichte Anlaß geben. Diese Vorstellung wird durch Thermokraftmessungen an den Proben GC 10 und GC 12 nahegelegt, wo mit steigendem Cu-Gehalt eine Erhöhung der positiven Thermokraft auftritt.

Für die Möglichkeit der experimentellen Durchführung dieser Untersuchungen danken wir Herrn Prof. Dr. E. JUSTI. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Gewährung von Sachbeihilfen und apparativen Hilfsmitteln zu größtem Dank verpflichtet.

Zur Ultrarotabsorption von Galliumtellurid (Ga_2Te_3) und Indiumtellurid (In_2Te_3)

Von GÜNTER HARBEKE und GÜNTER LAUTZ

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig
(Z. Naturforsch. 13 a, 775—779 [1958]; eingegangen am 12. Juni 1958)

Nachdem das elektrische Verhalten der dreiwertigen Telluride Ga_2Te_3 und In_2Te_3 gut bekannt ist, wird hier über die Ultrarotabsorption in der Nähe der Bandkanten dieser Substanzen im Temperaturbereich von 20°K bis 650°K berichtet. Die Versuchsergebnisse können im steilen Anstiegsbereich der Absorptionskonstanten durch indirekte Übergänge mit nichtverschwindendem f-Vektor gedeutet werden. Extrapoliert man die experimentell bestätigte lineare Temperaturabhängigkeit der mit dieser Auswertemethode ermittelten Aktivierungsenergien für den Grenzfall $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$, so ergeben sich beim $\text{Ga}_2\text{Te}_3 \Delta E_0 = 1,08 \text{ eV}$ und beim $\text{In}_2\text{Te}_3 \Delta E_0 = 0,88 \text{ eV}$. Diese Werte weichen erheblich von den elektrisch bestimmten Aktivierungsenergien von $1,55 \text{ eV}$ bzw. $1,02 \text{ eV}$ ab, stimmen aber mit den optischen und photoelektrischen Ergebnissen anderer Autoren gut überein. Möglichkeiten zur Deutung dieser Diskrepanz werden diskutiert.

Der elektrische Leitungsmechanismus in den dreiwertigen Metalltelluriden Ga_2Te_3 und In_2Te_3 ist wegen des kristallinen Aufbaus dieser Stoffe mit ihren hohen Gitterlückenkonzentrationen¹ von besonderem Interesse. Nach den Experimenten von HARBEKE und LAUTZ^{2, 3} bzw. APPEL und LAUTZ^{4, 5, 6} über die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes kann als gesichert gelten, daß beide Verbindungen Halbleitereigenschaften besitzen. Aus dem Auftreten einer Phasenumwandlung bei hohen Temperaturen und der ungewöhnlich großen Empfindlichkeit der kubischen Struktur gegen kleine Verunreinigungen^{3, 7} darf wohl auf eine verminderte Stabilität des Kristallgitters geschlossen werden, die wahrscheinlich mit

den mehr oder weniger statistisch verteilten Lücken im Kationenteilgitter in ursächlichem Zusammenhang steht. Um einen genaueren Aufschluß über die Termlage der strukturbedingten Störzentren und über die elektronische Bandstruktur zu erhalten, haben wir die Ultrarotdurchlässigkeit dünner Kristallplättchen der genannten Substanzen bei verschiedenen Fixtemperaturen zwischen 20°K und 650°K bestimmt^{3, 8} und die jeweiligen Absorptionskonstanten K aus der Dickenabhängigkeit berechnet.

Die Meßanordnung, die Herstellung und Vorbereitung der Proben, sowie die quantitative Ermittlung der K -Werte haben wir an anderer Stelle ausführlich beschrieben^{3, 8}. Die Abb. 1 und 2 zeigen

¹ H. HAHN u. W. KLINGLER, Z. anorg. allg. Chem. **259**, 135 [1949].

² G. HARBEKE u. G. LAUTZ, Z. Naturforsch. **11 a**, 1015 [1956].

³ G. HARBEKE, Dissertation, Braunschweig 1958.

⁴ J. APPEL u. G. LAUTZ, Physica **20**, 1110 [1954].

⁵ J. APPEL, Z. Naturforsch. **9 a**, 265 [1954].

⁶ J. APPEL, Dissertation, Braunschweig 1955.

⁷ G. HARBEKE u. G. LAUTZ, Z. Naturforsch. **13 a**, 771 [1958].

⁸ G. HARBEKE u. G. LAUTZ, Optik **14**, 547 [1957].



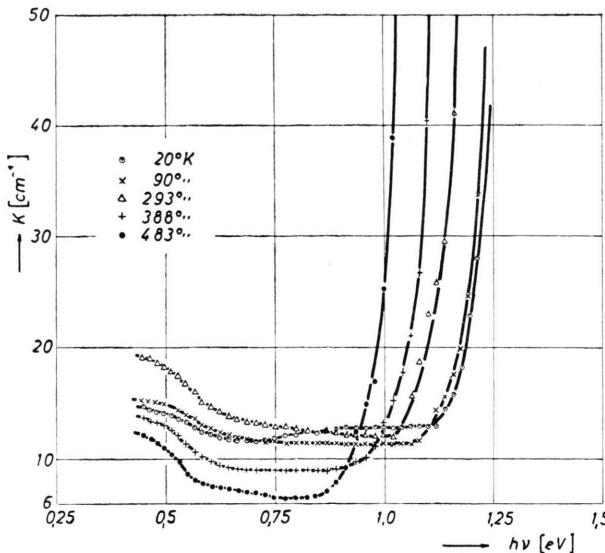


Abb. 1. Abhängigkeit der Absorptionskonstanten von der Photonenenergie für Ca_2Te_3 . Parameter: Temperatur.

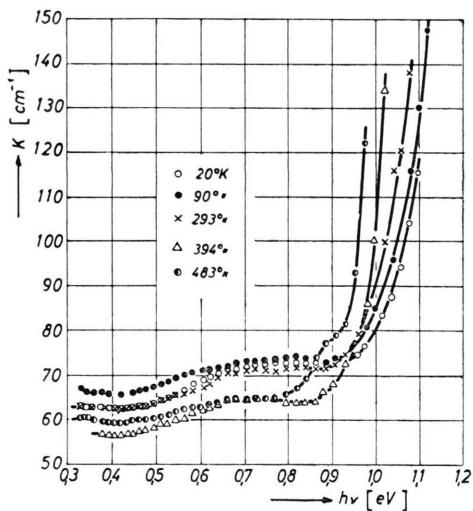


Abb. 2. Abhängigkeit der Absorptionskonstanten von der Photonenenergie für In_2Te_3 . Parameter: Temperatur.

die Wellenlängenabhängigkeit der Absorptionskonstanten beim Ga_2Te_3 und In_2Te_3 zwischen 0,8 und $3\text{ }\mu$ für fünf konstante Meßtemperaturen. Deutlich ist die Verschiebung des steilen Anstiegs der Absorption nach höheren Photonenenergien mit abnehmender Temperatur erkennbar. Die Deutung derartiger Absorptionsmessungen wird im langwelligen Ausläufer der Absorptionskante durch Wechselwirkungen zwischen den Photonen, Elektronen, Störstellen und Gitterschwingungen erschwert. Es war daher bis vor wenigen Jahren üblich, jene Abszissen-

werte als Aktivierungsenergien ΔE anzusehen, bei denen nach Abzug der nahezu konstanten langwelligen Zusatzausorption K_0 im Absorptionsspektrum $K' = K - K_0 = 20 \text{ cm}^{-1}$ oder 40 cm^{-1} oder auch 100 cm^{-1} wird. Die Unterschiede zwischen den ΔE -Werten bei verschiedenem K' waren bei Halbleitern wie Ge oder Si nicht sehr erheblich.

In einer früheren Arbeit haben auch wir diese Auswertemethode für Ga_2Te_3 und In_2Te_3 mit $K' = 40 \text{ cm}^{-1}$ benutzt⁸. Da nach dem Verlauf unserer Meßkurven der Anstieg der Absorption wesentlich geringer bleibt als etwa beim Ge, ist die Unsicherheit der ΔE -Bestimmung ungleich größer. Nachdem heute eine ausführliche Theorie von BARDEEN, HALL und BLATT^{9, 10} für die optische Absorption unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit den thermischen Gitterschwingungen vorliegt, ist eine willkürfreie Ermittlung der Aktivierungsenergie auch bei unseren Telluriden möglich. Je nach der Lage des Maximums im Valenzband bzw. des Minimums im Leitungsband müssen zwei Grenzfälle unterschieden werden:

Ist der optische Übergang bei $\mathbf{k} = 0$ erlaubt, so wird die Absorptionskonstante bei direkten Übergängen proportional zu $[h\nu - (E_f - E_v)]^{1/2}$, wenn E_v der Energiewert des Maximums im Valenzband und E_f der beim Übergang erreichte Energiezustand sind. Bei indirekten Übergängen, die unter Absorption oder Emission eines Gitterschwingungsquants stattfinden, sollte K proportional zu $[h\nu - (E_c - E_v)]^2$ sein, wobei E_c den minimalen Energiewert im Leitungsband charakterisiert.

Ist hingegen der optische Übergang bei $\mathbf{k} = 0$ nicht erlaubt, so sollte K für direkte Übergänge proportional zu $[h\nu - (E_f - E_v)]^{3/2}$ und bei indirekten Übergängen proportional $[h\nu - (E_c - E_v)]^3$ variieren.

Unter strenger Berücksichtigung der Verteilungsfunktion und der Energie der mitwirkenden Gitterquanten bei ihrer Absorption bzw. Emission erhält man für $K' = K - K_0$ (s. Anm.¹¹) eine Beziehung der Form

$$K' = \frac{\text{const}}{h\nu} \left\{ \frac{[h\nu - (E_c - E_v) - k\Theta]^n}{1 - \exp(-\Theta/T)} + \frac{[h\nu - (E_c - E_v) + k\Theta]^n}{\exp(\Theta/T) - 1} \right\}$$

⁸ L. H. HALL, J. BARDEEN u. F. J. BLATT, Phys. Rev. **95**, 559 [1954].

¹⁰ J. BARDEEN, F. J. BLATT u. L. H. HALL, Proc. Photoconduct. Conf., John Wiley, New York 1956, S. 146.

¹¹ G. G. MACFARLANE u. V. ROBERTS, Phys. Rev. **97**, 1714 [1955].

mit $n = 2$ für indirekte Übergänge bei $f = 0$ und $n = 3$ für indirekte Übergänge bei $f \neq 0$.

Θ sollte eine Größe vom ungefährigen Betrag der DEBYE-Temperatur sein, wenn vornehmlich akustische Quanten an der optischen Anregung mitwirken. Bei optischen Gitterschwingungsquanten kann der Wert größer ausfallen.

Beim Versuch, die vorliegenden Messungen am Ga_2Te_3 und In_2Te_3 mit dieser Formel zu deuten, ergab sich beim Ga_2Te_3 für alle Temperaturen und beim In_2Te_3 für $T \leq 293 \text{ }^\circ\text{K}$ eine gute Übereinstimmung mit $n = 3$ (Abb. 3 und 4). In unmittelbarer

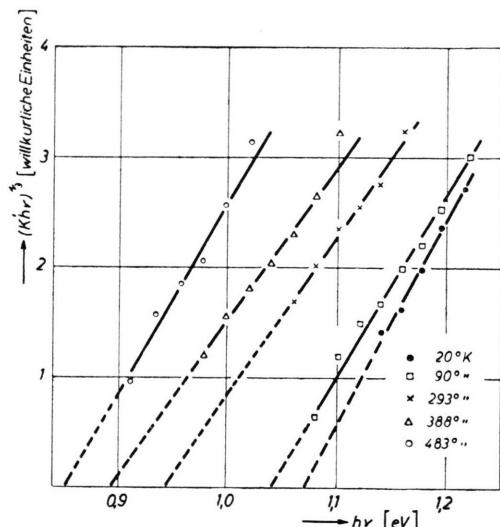


Abb. 3. Abhängigkeit der Größe $K' h \nu$ von der Photonenergie für Ga_2Te_3 . Parameter: Temperatur.

Umgebung des Anstiegs der Absorption liegen die $(K' h \nu)^{1/3}$ -Werte auf Geraden von etwa gleichem Anstieg. Daß die Meßpunkte hier nicht mit der beim Ge zu beobachtenden Präzision auf den Geraden liegen, ist durch die ungleich schlechtere kristallographische Beschaffenheit der Tellurid-Proben bedingt. Auch wird dadurch verständlich, daß keine Punkte für sehr kleine K' -Werte ermittelt werden konnten.

Ein Vergleich der Geradenneigungen mit den entsprechenden Kurven von MACFARLANE und ROBERTS¹¹ von Ge zeigt einen um den Faktor 35 geringeren Anstieg der Absorptionskonstanten relativ zum Ge. Die Oszillatorkräfte müssen also bei den vorliegenden Substanzen um den gleichen Faktor kleiner sein. Der annähernd gleiche Anstieg bei den Geraden der Abb. 3 bzw. 4 läßt vermuten, daß nur der erste mit einer Phononenemission verknüpfte Term der obigen

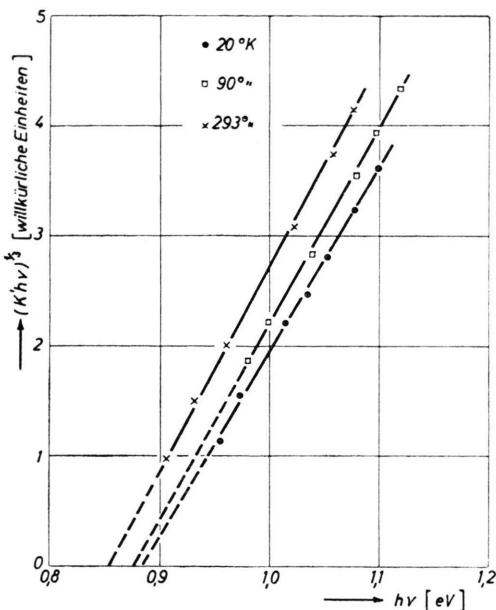


Abb. 4. Abhängigkeit der Größe $K' h \nu$ von der Photonenergie für In_2Te_3 . Parameter: Temperatur.

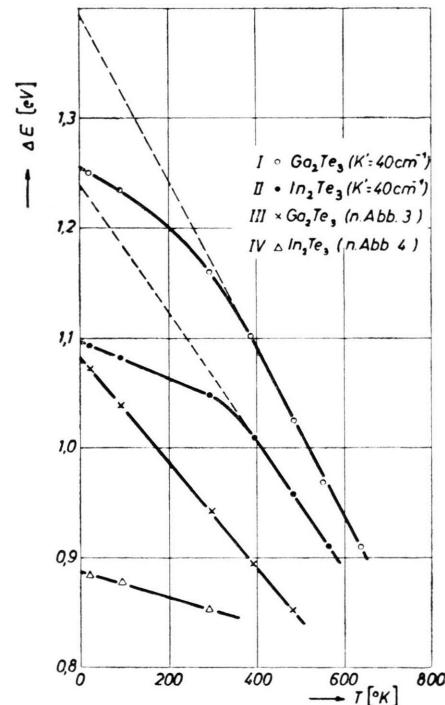


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der optisch bestimmten Elektronenaktivierungsenergie von Ga_2Te_3 und In_2Te_3 nach verschiedenen Auswertemethoden.

Beziehung ausschlaggebend ist. Der zweite Term würde sich erst bei kleineren K' -Werten auswirken können. Wegen des Temperaturfaktors im ersten Term kann die Geradenneigung aber nur für $T \ll \Theta$ konstant bleiben. Man muß daher im Rahmen der Meßunsicherheiten schließen, daß beim Ga_2Te_3 $\Theta > 600^\circ\text{K}$ und beim In_2Te_3 $\Theta > 300^\circ\text{K}$ werden. Da diese Werte über den DEBYE-Temperaturen der Substanzen liegen, sind an den indirekten optischen Übergängen wahrscheinlich optische Schwingungsquanten beteiligt.

Aus den Schnittpunkten der Geraden in den Abb. 3 und 4 mit den Abszissen erhält man die um $k\Theta$ vermehrte Aktivierungsenergie ΔE , die dem minimalen energetischen Abstand zwischen Valenzband und Leitungsband unabhängig vom \mathbf{k} -Vektor entspricht. Nimmt man die erwähnten minimalen Θ -Werte als gegeben an, so wären Korrekturen von 0,05 eV beim Ga_2Te_3 und 0,03 eV beim In_2Te_3 zur Festlegung der wirklichen ΔE -Werte anzufügen. Diese geringfügigen Berichtigungen sollen wegen der Unbestimmtheit der Θ hier unberücksichtigt bleiben. Abb. 5 zeigt die so bestimmte Temperaturabhängigkeit der optischen Aktivierungsenergien, wobei zum Vergleich noch die bei unseren Telluriden stark abweichenden Werte nach der älteren Auswertemethode ($K' = 40 \text{ cm}^{-1}$) eingetragen sind. Auffallend ist die strenge Linearität bei der mit Hilfe der indirekten

Übergänge ermittelten beiden unteren Kurven.

Während die für $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ extrapolierten optischen ΔE -Werte 1,08 eV für Ga_2Te_3 und 0,88 eV für In_2Te_3 ergeben, konnten wir früher aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit^{2,3} die Aktivierungsenergien zu $\Delta E_0 = 1,55 \text{ eV}$ bzw. 1,02 eV bestimmen. Es bleibt nun die Aufgabe, diese Diskrepanz zwischen den optischen und elektrischen Meßwerten zu deuten.

Dabei kann man zunächst daran denken, daß die optische Absorption durch die Mitwirkung von Excitonenzuständen bei den Elektronenübergängen beeinflußt wird. Unter diesen Bedingungen würde eine zusätzliche Absorption im langwelligen Ausläufer der Absorptionskante zu erwarten sein, ohne daß es gleichzeitig zu einer Erzeugung freier Ladungsträger kommt. Das eventuell auftretende Linienspektrum dieser Excitonen kann von unserer Meßapparatur nicht aufgelöst werden. Eine gewisse Entscheidung über die Existenz derartiger Zustände ist mit Hilfe von Photoleitungsmessungen erzielbar. Derartige Untersuchungen sind von GORYONOVA, GRIGOREVA, KONOVALENKO und RYVKIN¹² am Ga_2Te_3 und In_2Te_3 und von MIYASAWA und SUGAIKE¹³ am In_2Te_3 ausgeführt worden. Die Tab. 1 gibt eine quantitative Vergleichsmöglichkeit zwischen diesen photoelektrischen Versuchen und unseren eigenen Absorptionsmessungen bei Raumtemperatur:

Auswertemethode	Meßmethode	Ga_2Te_3	In_2Te_3
Maximale Quantenausbeute	Photoleitung ¹²	1,70	1,15–1,25
$\lambda_{1/2}$ -Methode von Moss ¹⁴	„	1,23–1,31	1,0–1,1
10 % der maximalen Quantenausbeute	„	1,10–1,13	0,96–1,04
1 % der maximalen Quantenausbeute	„	0,91	0,84
$K' = 100 \text{ cm}^{-1}$	Absorption	1,22	
$K' = 40 \text{ cm}^{-1}$	„	1,16	1,05
Indirekte Übergänge	„	0,94	0,85
Beginn des Anstiegs	Remission ^{15*}	1,0	1,0

Tab. 1. Optische Aktivierungsenergien von Ga_2Te_3 und In_2Te_3 bei verschiedenen Meß- und Auswertverfahren. Werte in eV.

¹² N. A. GORYONOVA, V. S. GRIGOREVA, B. M. KONOVALENKO u. S. M. RYVKIN, Zhur. tekhn. Fiz. **25**, 1675 [1955].

¹³ H. MIYASAWA u. S. SUGAIKE, J. Phys. Soc., Japan **9**, 648 [1954].

¹⁴ T. S. MOSS, Photoconductivity in the Elements, Butterworth's Sci. Publ., London 1952.

¹⁵ E. KAUER u. A. RABENAU, Z. Naturforsch. **13a**, 531 [1958].

* Wir möchten Herrn Dr. KAUER für die freundliche Überlassung des Manuskriptes vor der Veröffentlichung verbindlichst danken.

Offensichtlich stehen die optischen Untersuchungsreihen untereinander in Einklang. Aus dem Vergleich der photoelektrischen Ergebnisse mit unseren Werten folgt, daß die optische Absorption stets auch mit einer Vermehrung der freien Ladungsträger verknüpft ist. Über die Absolutwerte der Quantenausbeute sind der zitierten Arbeit von GORYONOVA und Mitarb.¹² keine eindeutigen Angaben zu entnehmen. Beim In_2Te_3 wird nach MIYASAWA und SUGAIKE¹³ bei 1,2 eV die Größenordnung 1 erreicht. Damit ist die Deutung der optischen Effekte durch Excitonen wenig wahrscheinlich, wenngleich noch eine überlagerte thermische Anregung auch zur Erzeugung freier Elektronen bzw. Defektelektronen führen könnte. Gegen die Mitwirkung von Excitonen spricht ferner, daß nach unseren bisherigen Kenntnissen noch nie indirekte Übergänge in diese Zustände beobachtet werden konnten¹⁶. Für die direkte Excitonenanregung wäre aber im Gegensatz zu den vorliegenden Experimenten eine andere Abhängigkeit der Absorptionskonstanten von $h\nu$ zu fordern.

Eine andere Deutungsmöglichkeit bietet sich in Analogie zu ähnlichen Beobachtungen am Ge an. Nach eingehenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen haben Gitterfehlstellen einen erheblichen Einfluß auf die Lage und die Steilheit der optischen Absorptionskante¹⁶. Ebenso wie beim Ge kann auch beim Ga_2Te_3 und beim In_2Te_3 ein derartiger Ausläufer der Interbandabsorption vorgelagert sein. Es ist naheliegend, hier einen Zusammenhang zwischen charakteristischen Störstellenkomplexen, die die vorgelagerte Absorption verursachen, und der schon durch die Grundstruktur des Gitters vorgegebenen hohen Konzentration an Kationenleerstellen zu suchen. Die gegenüber Ge geringere Oszillatorenstärke lässt vermuten, daß diese Störterme durch die in geringerer Konzentration auftretenden Lückenassoziate hervorgerufen werden. Leider war es bisher nicht möglich, diesen Sachverhalt quantitativ durch eigene Messungen bei großen K -Werten zu überprüfen, da die mechanische Beschaffenheit der Tellurid-Proben der erreichbaren Minimaldicke eine Grenze von etwa 0,3 mm setzte. Versuche mit dünnen Aufdampfschichten ergeben wegen der großen Strukturempfindlichkeit des Ga_2Te_3 (s. Anm. 3, 7) auch andere elektrische Kennwerte, so daß die optischen Beobachtungen nicht mit den vorliegenden Ergebnissen vergleichbar sind.

¹⁶ D. L. DEXTER, Proc. Photoconduct. Conf., John Wiley, New York 1956, S. 155.

Auf der anderen Seite ist eine Deutung der hohen elektrischen ΔE -Werte durch irreversible Abgabe eines Verbindungspartners bei hohen Temperaturen und eine damit verbundene Änderung der Leitungseigenschaften beim Ga_2Te_3 und In_2Te_3 im Gegensatz zu derartigen Beobachtungen an Bleichalkogeniden auszuschließen. Wie wir früher berichteten^{2, 3}, sind manche Ga_2Te_3 -Proben schon bei $360 - 400$ °K mit der Aktivierungsenergie von 1,55 eV eigenleitend. Bei 650 °K ist aber den optischen Messungen keine irreversible Änderung der Proben zu entnehmen; also bestehen elektrische und optische Untersuchungsergebnisse in einem Temperaturintervall von 300° nebeneinander, ohne daß Irreversibilitäten nachweisbar sind.

Eine Entscheidung darüber, welcher der angegebenen Mechanismen den wahren Sachverhalt trifft, kann erst nach weiteren umfangreichen Experimenten getroffen werden. Immerhin ist ersichtlich, daß z. B. beim In_2Te_3 deutlich eine vorgelagerte Absorptionsstufe existiert, die nicht mit Interbandübergängen in Zusammenhang steht. So lassen sich z. B. die Messungen bei 394 °K für kleine $K' h\nu$ -Werte noch als indirekte Übergänge deuten, während bei $(K' h\nu)^{1/2} > 10$ (willkürliche Einheiten, vgl. Abb. 4) eine erhebliche Zunahme von K' auftritt. Bei 483 °K läßt die Absorptionskurve deutlich die vorgelagerte Bande erkennen, die hier an Intensität gegenüber niedrigeren Meßtemperaturen abgenommen hat, weil mit steigendem T außer der thermischen Aktivierung auch eine Dissoziation der vermutlich beteiligten Störstellenkomplexe (Lückenassoziate) zu erwarten ist.

Zusammenfassend dürfen wir feststellen, daß beim Ga_2Te_3 und In_2Te_3 das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes nicht beim gleichen \mathbf{f} -Vektor liegen und die optischen Übergänge bei kleinen Absorptionen indirekt unter Emission eines Phonons erfolgen. Bei den so ermittelten Aktivierungsenergien ist ein Einfluß strukturbedingter Störstellen nicht ganz auszuschließen. Aus den Messungen kann die Temperaturabhängigkeit der ΔE -Werte zu $-4,8 \cdot 10^{-4}$ eV/Grad beim Ga_2Te_3 und $-1,0 \cdot 10^{-4}$ eV/Grad beim In_2Te_3 willkürlich ermittelt werden.

Herrn Prof. Dr. E. JUST danken wir für die Möglichkeit zur experimentellen Durchführung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Sachbeihilfen, Leihgaben und ein Stipendium an den einen (G. H.) von uns zu großem Dank verpflichtet.