

weglichkeit (Hall-Konstante mal Leitfähigkeit) gemessen.

Probe Nr.	Leitf.-typ	Spez. Widerstand [Ohmcm]	Hall-Beweglichkeit [cm²/Vsec]	Diffusionsbeweglichkeit nach Verfahren I		Lebensdauer [ $\mu$ sec]
				[cm²/Vsec]	[cm²/Vsec]	
1	n	16,3	3950	2250	2150	73
2	p	19,8	2320	3960	4000	97
3	n	40,6		3200	3290	169
4	n	49,4		2760	2760	63

Tab. 1. Meßergebnisse.

Aus den Beweglichkeitswerten der Proben 1 und 2 geht deutlich hervor, daß für die Beweglichkeit der injizierten Paare die Beweglichkeit der Minorität

maßgebend ist. Die Proben 3 und 4 sind nahezu eigenleitend. Hier ergeben sich, wie zu erwarten ist, für die Beweglichkeit (und für  $D$ ) mittlere Werte. Während das Puls-Trift-Verfahren<sup>6</sup> wegen des Verschwindens der dort zu messenden Triftbeweglichkeit<sup>7</sup> bei Eigenleitung versagt, gestattet das hier geschilderte Verfahren Beweglichkeitsmessungen gerade auch an eigenleitendem Material.

Herrn Prof. Dr. K. Seiler danke ich für Anregung und Diskussionen, der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg, für weitgehende Unterstützung bei der Durchführung der Messungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für mehrere Leihgaben zu danken.

<sup>6</sup> Siehe W. Shockley, G. L. Pearson u. J. R. Haynes, Bell. Syst. Techn. J. **28**, 344 [1949] und J. R. Haynes u. W. Shockley, Phys. Rev. **81**, 835 [1951].

<sup>7</sup> Siehe Fußnote 3 und M. B. Prince, Phys. Rev. **91**, 271 [1953].

## Über die Bestimmung der optischen Konstanten von Halbleitern des Typus A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> im Infraroten

Von F. OSWALD und R. SCHADE

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke Erlangen

(Z. Naturforschg. **9a**, 611—617 [1954]; eingegangen am 29. März 1954)

An einer Reihe von halbleitenden Verbindungen der Elemente der 3. und 5. Gruppe des periodischen Systems werden durch Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen im Infraroten ( $0,8$  bis  $15,2 \mu$ ) die Absorptionskonstante und der Brechungsindex, sowie die Breite der verbotenen Zone bestimmt.

Welker<sup>1</sup> hat gezeigt, daß stöchiometrische Verbindungen der Elemente der dritten und fünften Hauptgruppe des periodischen Systems Halbleitereigenschaften haben, ähnlich den Elementen der vierten Gruppe. Der experimentelle Nachweis wurde durch Messungen der Leitfähigkeit, des Hall-Effektes und der magnetischen Widerstandsänderung erbracht<sup>1,2</sup>.

Das Ziel vorliegender Arbeit war die Bestimmung der optischen Konstanten solcher Verbindungen (Brechungsindex und Absorptionskoeffizient) als Funktion der Wellenlänge und insbesondere die Ermittlung der Breite der verbotenen Zone durch Messung der Lage der Absorptionskanten.

### I. Methoden zur Bestimmung der optischen Konstanten

Zur Ermittlung des komplexen Brechungsindex

$$n = n - ik \quad (1)$$

( $n$  = reeller Brechungsindex,  $k$  = Absorptionskoeffizient) sind bei bekannter Schichtdicke für jede Wellenlänge grundsätzlich zwei optische Messungen erforderlich.

Hierzu sind viele Verfahren beschrieben worden, wobei sich die meisten mit dünnen Metallschichten befassen. Genannt seien die Arbeiten von Woltersdorff<sup>3</sup>, Wolter<sup>4</sup> und Hettner<sup>5</sup>, die auf Intensitätsmessungen des an der Metallschicht reflektier-

<sup>1</sup> H. Welker, Z. Naturforschg. **7a**, 744 [1952], **8a**, 248 [1953].

<sup>2</sup> H. Weiß, Z. Naturforschg. **8a**, 463 [1953]; O. G. Folberth, R. Grimm u. H. Weiß, ebd. **8a**, 826 [1953].

<sup>3</sup> W. Woltersdorff, Z. Phys. **91**, 230 [1934].

<sup>4</sup> H. Wolter, Z. Phys. **105**, 269 [1937].

<sup>5</sup> G. Hettner, Optik **1**, 2 [1946].



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 digitized 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.

ten und durch sie hindurchgehenden Lichtes beruhen. Die Drudeschen Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen führen zu zwei transzendenten Gleichungen, die in geschlossener Form nicht lösbar sind. Deshalb müssen Näherungen benutzt werden, die auf den betrachteten speziellen Fall dünner Schichten mit sehr hohem Brechungsindex zugeschnitten sind.

Durch Messungen der absoluten Phase des durchgehenden Lichtes und durch phasenunabhängigen Intensitätsausgleich konnten Fleischmann und Schopper<sup>6</sup> die Bestimmung der optischen Konstanten zu hoher Vollkommenheit entwickeln. Dabei werden allerdings große Anforderungen an die optische Qualität der Oberflächen der zu untersuchenden Substanzen gestellt. Dies und das Fehlen eines geeigneten, im weiteren Infraroten doppelt brechenden Materials verhindern jedoch die Anwendung dieser Methode im vorliegenden Fall.

Andere Autoren beschränken sich auf Messungen der Reflexion und benutzen zur Bestimmung der optischen Konstanten die Fresnelschen Formeln. Von Haß<sup>7</sup> werden bei konstant gehaltenem Einfallswinkel und Polarisationswinkel die relative Phasenverzögerung und das Amplitudenverhältnis der Hauptkomponenten ermittelt. Šimon<sup>8</sup> mißt die Intensität des reflektierten Strahls bei zwei Einfallswinkeln und benutzt zur graphischen Auswertung Kurvenscharen, die sowohl für natürliches als auch für polarisiertes Licht berechnet worden sind. In einer Arbeit von Avery<sup>9</sup> wird die reflektierte Intensität bei senkrecht aufeinander stehenden Polarisationsrichtungen bestimmt. Die beiden letztgenannten Methoden haben auch im infraroten Spektralbereich Anwendung gefunden. Neben der Schwierigkeit der Auswertung haftet ihnen eine gewisse Unsicherheit infolge zusätzlicher Polarisation des Lichtes im Prismenmonochromator an.

Die Rechenarbeit bei der Bestimmung der optischen Konstanten kann wesentlich vereinfacht werden, wenn es gelingt, explizit nach  $n$  und  $k$  auflösbare Gleichungssysteme aufzustellen, oder solche Systeme, bei denen im ersten Meßgang eine dieser gesuchten oder davon abgeleiteten Größen be-

stimmt wird, welche in die zweite Gleichung eingesetzt nun zusammen mit den Ergebnissen einer weiteren Messung die andere Größe zu ermitteln gestattet: Vier solche Verfahren sollen im folgenden betrachtet werden.

a) Bei der Durchstrahlung genügend dünner planparalleler Proben interferieren der direkt durchgehende und die im Innern der Probe mehrfach reflektierten Strahlen (Abb. 1). Bei kontinuierlich veränderter Wellenlänge ändert sich daher die Intensität des durchfallenden Strahls periodisch. Aus dem Wellenlängenabstand der Maxima läßt sich dann bei bekannter Dicke der Probe der Brechungsindex berechnen<sup>10</sup>.

b) Briggs<sup>11</sup> bestimmt den Brechungsindex  $n$  nach der klassischen Methode mit Hilfe kleiner aus den Proben hergestellter Prismen.

Beide Methoden stellen hohe Anforderungen an den Schliff der Oberflächen. Sie lassen sich nur in den Gebieten geringer Absorption anwenden und deshalb kann in diesen Fällen bei der Berechnung des Reflexionsvermögens [Gl. (9)] der Absorptionsanteil vernachlässigt werden. Die Absorptionskonstante wird anschließend aus Durchlässigkeitsmessungen unter Verwendung des aus dem Brechungsindex berechneten Reflexionsvermögens ermittelt.

Um auch Gebiete höherer Absorption erfassen zu können, wurden die beiden folgenden Methoden ausgearbeitet, die außerdem noch den Vorteil leichterer Bearbeitbarkeit der Proben haben.

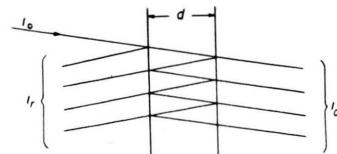


Abb. 1. Strahl-Durchgang und-Reflexion an einer planparallelen Platte der Dicke  $d$ . (In Wirklichkeit fällt der Strahl senkrecht ein; zur Verdeutlichung der Mehrfachreflexionen wurden die Strahlen schräg gezeichnet.)

c) Der auf eine planparallele, beidseitig frei in Luft stehende Probe der Dicke  $d$  senkrecht auffallende Strahl haben die Intensität  $i_0$ . Der reflektierte Anteil  $i_r$  und der hindurchgehende  $i_d$  ergeben

<sup>6</sup> R. Fleischmann u. H. Schopper, Z. Phys. **130**, 304 [1951]; H. Schopper, Z. Phys. **131**, 215 [1952], **135**, 516 [1953].

<sup>7</sup> G. Haß, Optik **1**, 8 [1946].

<sup>8</sup> I. Šimon, J. Opt. Soc. Amer. **41**, 336 [1951].

<sup>9</sup> D. G. Avery, Proc. Phys. Soc. Lond. B **65**, 425 [1952].

<sup>10</sup> D. C. Smith u. E. C. Miller, J. Opt. Soc. Amer. **34**, 130 [1944]; G. B. B. M. Sutherland u. H. A. Willis, Trans. Faraday Soc. **41**, 181 [1945]; J. H. u. H. Jaffe, J. Opt. Soc. Amer. **40**, 53 [1950].

<sup>11</sup> H. B. Briggs, Phys. Rev. **77**, 287 [1950].

sich dann unter Berücksichtigung mehrfacher innerer Reflexion aus folgender Überlegung:

Wie Abb. 1 erkennen läßt, hängt der zurückgeworfene Anteil nicht nur vom Reflexionsvermögen, sondern auch von der Absorptionskonstanten des Materials ab. Entsprechendes gilt von dem durchgelassenen Anteil.

Für den Einzelakt der Reflexion an einer Fläche des Reflexionsvermögens  $R$  gilt definitionsgemäß

$$i_{\text{reflektiert}} = i_{\text{auffallend}} \cdot R, \quad (2)$$

unabhängig davon, ob der Strahl im optisch dichten oder dünnen Medium verläuft.

Für die Absorption gilt das Lambertsche Gesetz

$$i_2 = i_1 \cdot e^{-Kd}, \quad (3)$$

wobei  $i_1$  die Intensität des Strahles am Anfang,  $i_2$  die am Ende der Strecke  $d$  im Material bedeutet,  $K$  die Absorptionskonstante.

Durch fortgesetzte Anwendungen der Gln. (2) und (3) lassen sich die Intensitäten der in Abb. 1 gezeichneten reflektierten und durchfallenden Anteile berechnen.

$$R = \frac{(i_d/i_0)^2 - (i_r/i_0)^2 + 2(i_r/i_0) + 1 - \sqrt{[(i_d/i_0)^2 - (i_r/i_0)^2 + 2(i_r/i_0) - 1]^2 + 4(i_d/i_0)^2}}{4 - 2(i_r/i_0)}, \quad (6)$$

$$K = \frac{1}{d} \ln \frac{5i_r/i_0 - 4(i_r/i_0)^2 + (i_r/i_0)^3 - 2 - [(i_r/i_0) - 2] \left\{ (i_d/i_0)^2 - \sqrt{[(i_d/i_0)^2 - (i_r/i_0)^2 + 2(i_r/i_0) - 1]^2 + 4(i_d/i_0)^2} \right\}}{2(i_d/i_0)[(i_r/i_0) - 2]}. \quad (7)$$

d) Die Rechnung vereinfacht sich wesentlich, wenn bei der Messung der zurückgeworfenen Strahlung die Reflexion an der Rückfläche der Probe unterdrückt werden kann, sei es durch große Schichtdicke ( $d \gg 1/K$ ) oder durch Aufrauen der Rückfläche. Es fallen dann alle Mehrfachreflexionen fort, und Gl. (6) vereinfacht sich zu

$$R = i_r/i_0 \text{ (keine Reflexion an der Rückseite).} \quad (6a)$$

Mit diesem Wert läßt sich dann zusammen mit den aus Durchlässigkeitsmessungen gewonnenen Werten aus der nach  $K$  aufgelösten Gl. (5) die Absorptionskonstante berechnen.

$$K = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{(1-R)^2}{2(i_d/i_0)} + \sqrt{\left( \frac{(1-R)^2}{2(i_d/i_0)} \right)^2 + R^2} \right). \quad (8)$$

<sup>12</sup> Für den durchgelassenen Anteil vgl: M. Becker u. H. Y. Fan, Phys. Rev. **76**, 1530 [1949].

Um die unter a) beschriebenen Interferenzen hier zu vermeiden, genügt es, die Proben nicht auf extreme Ebenheit zu schleifen, oder so große Schichtdicken (etwa 100 Wellenlängen im Medium) zu verwenden, daß selbst bei der geringen spektralen Breite des Strahlenbündels Interferenzen so hoher Ordnung nicht auftreten.

Es ergibt sich dann durch Aufsummieren der Intensitäten der reflektierten bzw. durchgelassenen Anteile<sup>12</sup>

$$i_r = i_0 \cdot R \left( 1 + \frac{(1-R)^2}{e^{2Kd} - R^2} \right), \quad (4)$$

$$i_d = i_0 \cdot \frac{(1-R)^2 e^{-Kd}}{1 - R^2 e^{-2Kd}}. \quad (5)$$

Die experimentell einfache, oft vorgeschlagene Messung der Durchlässigkeit in zwei verschiedenen Schichtdicken ergibt zwar zwei Bestimmungsgleichungen für  $K$  und  $R$ , die sich jedoch nicht explizit auflösen lassen, so daß man auf Näherungsverfahren angewiesen ist. Dagegen ist obiges Gleichungssystem (4), (5) bei Kombination einer Reflexions- mit einer Durchlässigkeitsmessung nach den gesuchten Größen auflösbar:

## II. Durchführung der Messungen

Zum Vergleich und zur Prüfung der angegebenen Methoden wurden zunächst Messungen nach a), c) und d) durchgeführt. Die Verfahren ergaben Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit und es wurde daraufhin die meßtechnisch einfachste Methode d) angewandt: Bestimmung der Durchlässigkeit der Probe und Messung der Reflexion nach Mattierung der Rückfläche mit Schmirgelpulver von 10 bis 20  $\mu$  Korngröße.

Von allen Substanzen wurden massive, meist einkristalline Proben untersucht; die Bestimmung der Dicke erfolgte anschließend mit einem Meßmikroskop.

Für die Intensitätsmessungen kam ein registrierendes Spektralphotometer Mod. 112 der Perkin-Elmer-Corporation zur Anwendung, das, mit einem Steinsalzprisma ausgerüstet, den Spektralbereich von 0,8 bis 15,2  $\mu$  überdeckt. Als „Double-Pass“-Gerät<sup>13</sup> hat es die Eigenschaften eines Doppelmonochromators und demgemäß einen sehr kleinen Streulichtanteil.

<sup>13</sup> A. Walsh, J. Opt. Soc. Amer. **42**, 94, 96 [1952]; N. S. Ham, A. Walsh, I. B. Willis, ebd. **42**, 496 [1952].

1. Für die *Reflexionsmessungen* wurde eine besondere Einrichtung vor dem Monochromatorspalt angebracht, die den Beleuchtungsstrahl Z-förmig abbiegt (Abb. 2).

Die Probe in der Größe von etwa  $7 \times 5 \text{ mm}^2$  wird auf einem mit berußtem Papier beklebten Justiertischchen befestigt (beidseitig polierte Proben zur Auswertung nach Methode c) hohl liegend, rückseitig mattierte nach Methode d) direkt aufliegend). Das Justiertischchen sitzt mit Spitzen in Pfannen des Halters und kann samt der Probe abgenommen und reproduzierbar wieder eingesetzt werden.

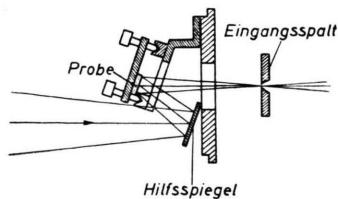


Abb. 2. Reflexionseinrichtung für Infrarotspektrometer.

Die Forderung der senkrechten Inzidenz läßt sich in der Praxis nicht verwirklichen. In vorliegendem Falle beträgt der Einfallswinkel im Mittel  $20^\circ$ . Diese Abweichung von der Normalen macht sich jedoch bei den untersuchten Substanzen, deren Brechungsindizes alle über 3 liegen, in der Intensität des reflektierten Strahles noch nicht bemerkbar. Nachprüfung mit der Fresnelschen Formel für natürliches Licht ergibt eine Abweichung von weniger als  $1\%$ .

Für eine Reflexionsmessung werden zwei Registrierkurven nacheinander auf einem Diagrammblatt aufgenommen:

a) Die  $i_r$ -Kurve des von der Probe reflektierten Lichtes.

b) Die  $i_0$ -Kurve durch Registrierung des Lichtanteils, welcher von der im Hochvakuum mit Aluminium bedampften Probe reflektiert wird. Diese Kurve entspricht der spektralen Energieverteilung der auf die Probe fallenden Strahlung. Die Verwendung der so bedampften Probe als Vergleichsnormal an Stelle eines besonderen Vergleichsspiegels hat den Vorteil, daß die wirksame Öffnung des Beleuchtungsstrahles, die meist durch die Abmessungen der Probe bestimmt wird, unverändert bleibt. Außerdem gehen dadurch Unvollkommenheiten der Probenoberfläche nicht in die Messung ein. Das Reflexionsvermögen der Aluminiumoberfläche beträgt in dem betrachteten Spektralbereich  $97\%$ <sup>14</sup>.

Den Kurven werden entsprechende  $i_r - i_0$ -Wertepaare entnommen und nach Gl. (7a) daraus die  $R$ -Werte berechnet. Wegen des über den ganzen Spektralbereich nahezu konstanten Reflexionsvermögens genügen zur Konstruktion der  $R$ -Kurve etwa 20 Wertepaare.

<sup>14</sup> Intern. Phys. Tables 5, 253 [1929]; W. Woltersdorff, Z. Phys. 91, 230 [1934]; K. B. Hunt, M. S. Thesis, Purdue, Lafayette (1945).

2. Für die *Durchlässigkeitsmessung* wird die Probe, auf einer Metallblende liegend, vor den Eingangsspalt gebracht. Die wirksame Öffnung des Beleuchtungsstrahles ist dann durch die Größe der Blendeneöffnung bestimmt, die so gewählt wird, daß die Probe sie vollständig überdeckt. Als  $i_d$ -Kurve wird die Intensität des durch die Probe tretenden Lichtes registriert und anschließend nach Entfernung der Probe die  $i_0$ -Kurve mit dem frei durch die Blende fallenden Strahl aufgenommen.

Bei den Durchlässigkeitsmessungen hat die Wahl der Probendicke großen Einfluß auf die Meßgenauigkeit: Bei zu großer Schichtdicke erhebt sich die Intensität der durchgelassenen Strahlung zu wenig über den allgemeinen Störpegel. Bei zu kleiner Schichtdicke beruht nahezu die ganze Schwächung des Strahles auf den Lichtverlusten durch Reflexion, so daß sich der Absorptionsanteil als Differenz großer Zahlen nur ungenau ermitteln läßt. Das Reflexionsvermögen der untersuchten Substanzen liegt bei etwa  $\frac{1}{3}$ . Infolge mehrfacher Reflexion beträgt dann der Reflexionsverlust einer Probe mit sehr kleiner Absorption etwa 50%. Abschätzungen ergeben, daß die Probendicke am günstigsten ist, wenn die Durchlässigkeit zwischen 5 und 30% liegt. Aus den Durchlässigkeitsmessungen wird dann in Verbindung mit den Werten der Reflexionsmessung nach Gl. (8) die Absorptionskonstante  $K$  berechnet.

Zur Bestimmung des Brechungsindex wird die Beersche Formel benutzt, welche sich aus der Fresnelschen Gleichung für senkrechten Einfall natürlichen Lichtes durch Einsetzen des komplexen Brechungsindex ableiten läßt<sup>15</sup>:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (9)$$

Zwischen dem Absorptionskoeffizienten  $k$ , der Wellenlänge  $\lambda$  in Luft und der Absorptionskonstanten  $K$  besteht die Beziehung

$$k = K\lambda/4\pi. \quad (10)$$

Nach  $n$  aufgelöst ergibt sich

$$n = \frac{1+R}{1-R} \pm \sqrt{\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - 1 - \frac{K\lambda}{4\pi}}. \quad (11)$$

Bei allen hier mitgeteilten Messungen konnte das Glied  $K\lambda/4\pi$  vernachlässigt werden, so daß sich Gl. (11) vereinfacht zu

$$n = (1 + \sqrt{R}) / (1 - \sqrt{R}). \quad (11a)$$

Die Abb. 3 bis 9 zeigen als Funktion der Wellenlänge den Verlauf der optischen Konstanten folgender A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindungen: Aluminiumantimonid, Galliumarsenid und -antimonid, Indiumphosphid,

<sup>15</sup> Die hier angewandte Bezeichnung der Größen entspricht der Benennung von R. W. Pohl, Einf. in die Optik, Springer 1948.

Abb. 3 bis 9: Die optischen Konstanten von Halbleitern im Infraroten.

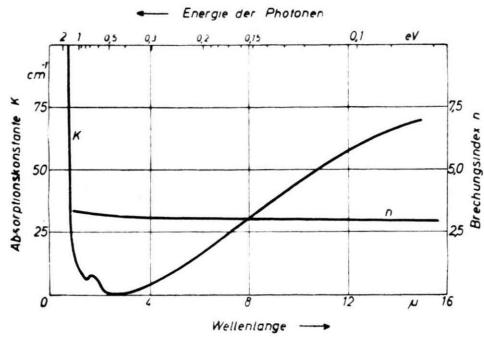
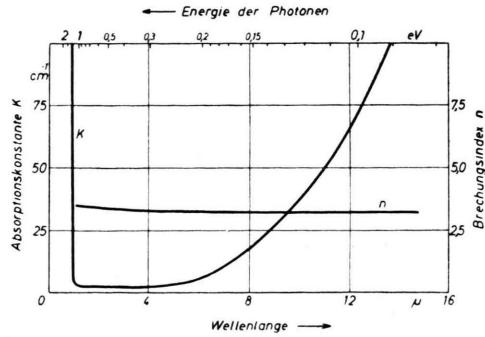
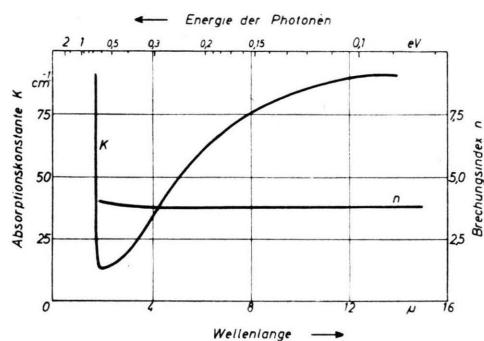
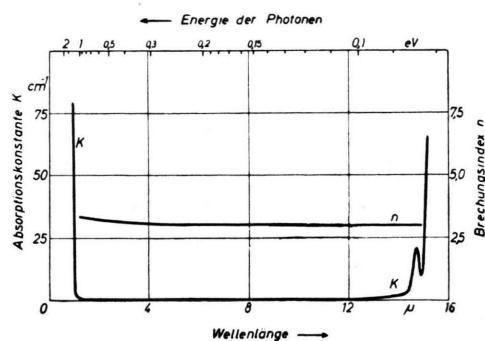
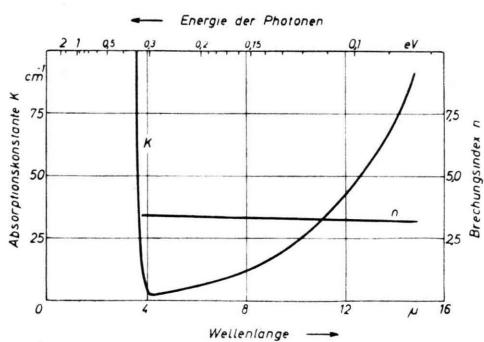
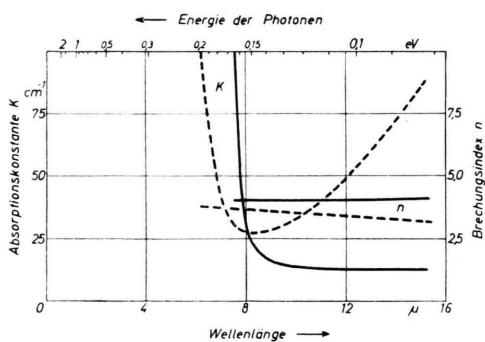
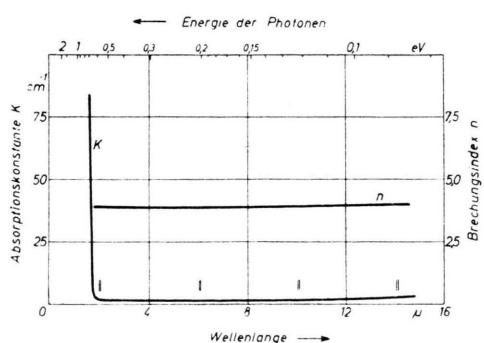
Abb. 3. Aluminumantimonid;  $\varrho \approx 1 \Omega\text{cm}$ , p-leitende Probe.

Abb. 4. Galliumarsenid.

Abb. 5. Galliumantimonid;  $\varrho = 0,08 \Omega\text{cm}$ ,  $\mu_p = 650 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ .Abb. 6. Indiumphosphid;  $\varrho = 0,1 \Omega\text{cm}$ , n-leitende Probe.Abb. 7. Indiumarsenid;  $\varrho = 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ,  $\mu_n = 14\,000 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ .Abb. 8. Indiumantimonid; — reines Ende des Stabes,  $\varrho = 2 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ , - - - unreines Ende des Stabes,  $\varrho = 10^{-3} \Omega\text{cm}$ .Abb. 9. Germanium;  $\varrho = 56 \Omega\text{cm}$ , eigenleitende Probe.

-arsenid und -antimonid, und zum Vergleich die entsprechenden Kurven von Germanium.

### III. Diskussion der Ergebnisse

Allen Verbindungen gemeinsam ist das relativ hohe Reflexionsvermögen um 0,3, welches einem Brechungsindex um 3,5 entspricht. Die Absorptionskonstante nimmt unterhalb einer für die betreffende Verbindung charakteristischen Wellenlänge sehr stark zu. Unterhalb dieser Grenzwellenlänge genügt die Energie der eingestrahlten Lichtquanten, Elektronen vom Valenz- in das Leitfähigkeitsband zu heben. Es läßt sich deshalb aus dieser Grenzwellenlänge der Energieabstand  $\Delta E$  der Bänder (Breite der verbotenen Zone) bei Meßtemperatur angeben. Der Übergang des nahezu horizontalen Zweiges der Kurve in den steilen Teil erstreckt sich jedoch über einen merklichen Wellenlängenbereich, der nur zu einem sehr kleinen Teil durch die in Abb. 9 eingezeichnete spektrale Breite des durchgestrahlten Lichtes, in der Hauptsache jedoch durch die Energieverteilung der Elektronen bedingt ist. Die Lage der Grenzwellenlänge wird deshalb durch Extrapolation der geradlinigen Kurvenäste gewonnen.

Bei längeren Wellen ist die Absorptionskonstante ein und derselben Verbindung noch sehr von deren Reinheit abhängig und zeigt sogar am Anfang und Ende eines aus der Schmelze gezogenen Stabes beträchtliche Unterschiede (InSb, Abb. 8).

Alle bisher durchgeführten optischen Messungen an Halbleitern ergaben eine Absorptionskonstante, die im Wellenlängengebiet oberhalb der Absorptionskante mindestens um den Faktor  $10^3$  größer ist, als nach der klassischen Drudeschen Theorie zu erwarten wäre<sup>16</sup>. Briggs und Fletcher sowie Newman<sup>17</sup> konnten in ihren Untersuchungen einen linearen Zusammenhang zwischen der Absorption und der Zahl der freien Ladungsträger feststellen, ohne jedoch eine einfache Erklärung für den hohen Betrag der Absorption geben zu können. Auch ein quantenmechanischer Ansatz von Wolfe<sup>18</sup> führt zu ähnlich niederen Absorptionswerten wie die klassische Theorie. Wolfe sieht die Ursache dieser Diskrepanz darin, daß seinen Berechnungen statt der

exakten Wellenfunktion für das Leitungselektron die für das freie Elektron zugrunde gelegt wurde.

Im folgenden seien besondere Eigenschaften der einzelnen Verbindungen beschrieben.

1. *Aluminiumantimonid*: Die Absorption bei  $1,65 \mu$  ist auf Verunreinigungen unbekannter Art zurückzuführen. Ihre Höhe hängt stark von der Art der untersuchten Probe ab.

2. *Galliumarsenid*: Die Absorptionskurve zeigt den für Halbleiter charakteristischen Verlauf; steilen Anstieg der Absorption nach kurzen Wellen, schwächeren, etwa mit  $\lambda^2$  verlaufenden nach langen Wellen.

3. *Galliumantimonid*: Durch den starken Anstieg der Absorption oberhalb der Kante hat dieses Material nur einen Durchlaßbereich von etwa 1,8 bis  $4 \mu$ , so daß es als Filter für diesen Bereich brauchbar ist.

4. *Indiumphosphid*<sup>19</sup>: Diese Verbindung hat von allen untersuchten die kleinste Absorptionskonstante und den kleinsten Brechungsindex. Diese Eigenschaften bewirken kleine Reflexionsverluste und höchste Durchlässigkeit des Materials. Diese erstreckt sich über den Wellenlängenbereich von 1 bis  $14 \mu$ . Von der nach längeren Wellen wieder einsetzenden Absorption konnte noch nicht festgestellt werden, ob sie durch ein Störstellenniveau mit  $\Delta E \approx 0,08$  eV oder durch Gitterschwingung bedingt ist.

5. *Indiumarsenid*: Der Anstieg der Absorption nach langen Wellen erfolgt, wie nach der Theorie zu erwarten, etwa mit  $\lambda^2$ , der Absolutwert ist jedoch um den Faktor  $2 \cdot 10^4$  zu hoch.

6. *Indiumantimonid*: Das Diagramm enthält die Absorptionskurven von zwei Proben, die von den Enden eines aus der Schmelze gezogenen Stabes stammen. Bei der vom hinteren Ende des Stabes geschnittenen Probe mit dem innerhalb des Stabes größten Fremdstoffgehalt ist die Absorptionskante nach kürzeren Wellen verschoben, wodurch der unerwartete Effekt auftritt, daß im Gebiet von 5 bis  $8 \mu$  die unreinere Probe eine größere Durchlässigkeit hat als die reinere. Auf ähnliche Erscheinungen stießen Tanenbaum und Briggs<sup>20</sup> bei ihren Messungen.

	Absorpt. Kante [ $\mu$ ]	$n$ an der Absorpt. Kante	$\Delta E$ [eV]	
			optisch	elektrisch
AlSb	0,78	3,4	1,6	1,65 <sup>21</sup>
GaAs	0,92	3,4	1,35	
GaSb	1,8	3,9	0,68	0,82 <sup>21</sup>
InP	1,0	3,3	1,25	
InAs	3,8	3,4	0,33	0,4 . . . 0,6 <sup>22</sup>
InSb	7,4	4,1	0,167	ca. 0,27 <sup>23</sup>
Ge	1,7	3,95	0,73	0,7 <sup>16</sup>

Tab. 1. Daten und Bandbreite der untersuchten Verbindungen.

<sup>16</sup> H. Y. Fan u. M. Becker, *Semiconducting Materials*, Butterworth, London 1951, p. 132.

<sup>17</sup> H. B. Briggs u. R. C. Fletcher, Phys. Rev. **87**, 1130 [1952]; R. Newman, Phys. Rev. **91**, 1311 [1953]; H. B. Briggs u. R. C. Fletcher, Phys. Rev. **91**, 1342 [1953].

<sup>18</sup> R. Wolfe, Proc. Phys. Soc. A **67**, 74 [1954].

<sup>19</sup> F. Oswald, Z. Naturforschg. **9a**, 181 [1954].

<sup>20</sup> M. Tanenbaum u. H. B. Briggs, Phys. Rev. **91**, 1561 [1953].

Bei allen anderen Verbindungen hat sich unterschiedlicher Fremdstoffgehalt nur in einer Veränderung der Absorptionskonstanten bemerkbar gemacht, die Lage der Absorptionskante jedoch nicht merklich beeinflußt.

Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Daten der untersuchten Verbindungen und die optisch ermittelte Breite der verbotenen Zone im Vergleich zu den durch elektrische Messungen gewonnenen Werten\*.

Die Breite der verbotenen Zone läßt sich auf etwa 5% genau bestimmen, während der Meßfehler des Reflexionsvermögens und damit des Brechungsindex etwa 3% ( $\pm 0,1$ ) beträgt. Die Werte für die Absorptionskonstante können noch nicht als stoffspezifisch angesehen werden, da sie wesentlich vom Fremdstoffgehalt der Proben abhängen, über den noch nichts Näheres ausgesagt werden kann. Die in dieser Tabelle angegebenen elektrisch

und optisch bestimmten Werte der Bandbreite sind nicht miteinander vergleichbar, da erstere unter Voraussetzung einer linearen Temperaturabhängigkeit die Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt angeben, die optischen Werte dagegen bei Zimmertemperatur gewonnen sind. Zum Zusammenschluß der Werte muß erst der Temperaturkoeffizient des Bandabstandes bestimmt werden, wozu Messungen bei tiefen Temperaturen in Vorbereitung sind. An Indiumantimonid wurden solche Messungen von Tanenbaum und Maita<sup>24</sup> durchgeführt und führten zu einer Übereinstimmung der Werte unter der Annahme einer effektiven Masse der Ladungsträger von 0,083 Elektronenmassen.

Den Herren O. G. Folberth, R. Grimm und H. J. Schell danken wir für die Überlassung der Proben.

\* Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Hrn. Hrostowski haben H. B. Briggs, C. F. Cummings, H. J. Hrostowski u. M. Tanenbaum in den Bell Tel. Laboratories die Brechungsindizes von AlSb, GaAs, GaSb, InAs und InSb nach der Methode von H. B. Briggs im Infraroten bestimmt, außerdem die Durchlässigkeit und die Breite der verbotenen Zonen. Es besteht im wesentlichen Übereinstimmung mit den in vorliegender Arbeit angegebenen Werten.

<sup>21</sup> H. Welker, Z. Naturforschg. **8a**, 248 [1953].

<sup>22</sup> O. G. Folberth, R. Grimm u. H. Weiß, Z. Naturforschg. **8a**, 826 [1953].

<sup>23</sup> O. Madelung u. H. Weiß, Z. Naturforschg. **9a**, 527 [1954].

<sup>24</sup> M. Tanenbaum u. J. P. Maita, Phys. Rev. **91**, 1009 [1953].

## Über die Lumineszenz in hochpolymeren Substanzen. I

Von H. HINRICHSEN

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. **9a**, 617—624 [1954]; eingegangen am 5. März 1954)

Es wurde bei der Einlagerung von Anthracen in Polystyrol festgestellt, daß die Lumineszenz des eingebetteten Fluoreszenzstoffes wesentlich davon abhängig ist, ob der Zusatz vor oder nach der Polymerisation erfolgte. Im ersten Fall ergibt sich bei dem größten Teil der eingelagerten Moleküle eine vom normalen Lösungszustand (letzterer Fall) abweichende stärkere Wechselwirkung zwischen dem Fluoreszenzstoff und dem Hochpolymer. Die Wellenzahl des Elektronenübergangs sinkt, während die Schwingungsterme des Grundzustandes unverändert bleiben. Die Erniedrigung der Wellenzahl wurde auch bei der Kathodenstrahlregulation beobachtet. Vermutlich tritt sowohl bei der Polymerisation wie auch bei der Kathodenstrahlregulation eine Verbindung von Anthracen mit Polystyrol-Radikalen ein, wobei die Anthracen-Ringstruktur erhalten bleibt.

Kunststoff-Folien mit Fluoreszenzstoff-Einlage rung sind für Szintillations- und Dosismeßzwecke von Interesse. Von besonderem Vorteil sind ihre leichte Handhabe und einfache Herstellung. Weiterhin kann man ihre Form dem jeweiligen Zweck bequem anpassen. Über die Wechselwirkung von energiereicher Strahlung mit fluoreszierenden Kunststoffen liegen wenig Beobachtungen vor. In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten der

Fluoreszenz einiger organischer Leuchtstoffe in Polystyrol untersucht.

Im folgenden ersten Teil werden die Veränderungen der Fluoreszenz von Anthracen bei der Einlagerung unter der Einwirkung von UV- und Kathodenstrahlregulation mitgeteilt. In dem nachfolgenden II. Teil sollen die Ergebnisse bei der Kathodenstrahlregulation von Polystyrolfolien mit anderen Leuchtstoffeinlagerungen besprochen werden.