

# Der Anteil der freien Ladungsträger an der Lichtabsorption in Germanium<sup>1</sup>

Von J. JAUMANN und R. KESSLER

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **11 a**, 387—395 [1956]; eingegangen am 3. März 1956)

In guten unpolaren Halbleitern erwartet man als hauptsächliche Ursache der Lichtabsorption im ultraroten Spektralbereich jenseits der Bandkante die freien Ladungsträger. Dieser Teil des Spektrums wird durch unerwartete Absorptionsbänder kompliziert, die dem Gitter bzw. den Defektelektroden zugeordnet werden. Der quantitative Vergleich zwischen Experiment und der quantenmechanisch korrigierten klassischen Theorie ergab auch in den hierdurch ungestörten Teilen des Spektrums Abweichungen um mehrere Größenordnungen, aber kein eindeutiges Ergebnis. Die folgende Untersuchung benutzt den Umstand, daß im *Eigenleitungsbereich* der Halbleiter mit wachsender Temperatur die Zahl der freien Ladungsträger exponentiell zunimmt. Sie kann damit in *demselben* Kristall bei gleichzeitiger Absorptionsmessung reversibel um Größenordnungen verändert werden; ihre Größe ist aus elektrischen Parallelmessungen der spezifischen Leitfähigkeit und des HALL-Koeffizienten bekannt. Es wird strenge Proportionalität zwischen theoretischer und experimenteller Absorption gefunden, jedoch ist letztere *einheitlich* für alle verschiedenen Proben im Eigenleitungsfall um den Faktor 2300 zu groß. Entsprechende Faktoren lassen sich an hochdotierten Proben auch für Elektronen (200) und Löcher (2000) mit geringerer Genauigkeit getrennt angeben.

Diese Proportionalität gilt jedoch erst, wenn eine völlig frequenzunabhängige Zusatzextinktion, die von Kristall zu Kristall stark variiert und deren Ursache ungeklärt ist, überholt ist, also nur bei hohen Ladungsträgerdichten, zufolge hoher Dotierung oder hoher Temperatur.

Die Absorptionskante zeigt außer der bekannten Parallelverschiebung mit abnehmender Temperatur eine starke Verkürzung des langwelligen Ausläufers.

## I. Einführung und Abriß der Problemstellung

Objekt der Untersuchung war: 1. der quantitative Vergleich der Absorption der freien Ladungsträger mit der Theorie im Bereich hoher Ladungsträgerdichten, insbesondere der Eigenleitung, und 2. die feinere Struktur der Absorptionskante und ein eventueller Einfluß der Störstellen auf sie.

Jenseits der Absorptionskante sind unpolare Halbleiter durchsichtig. Infolgedessen erkennt man hier noch weitaus schwächere Absorptionsvorgänge. So werden augenblicklich selektive Absorptionsbanden bei ca. 15 bis 30  $\mu$  Gitterschwingungen<sup>2,3</sup> und Absorptionsbanden in p-Germanium bei 3,4, 4,7 und 10  $\mu$  Übergängen im Valenzband zugeordnet<sup>4</sup>. Die daneben noch verbleibende Restabsorption führt man wie bei den Metallen auf freie Ladungsträger zurück. Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich auf diese Absorption in dem von Absorptions-

banden voraussichtlich ungestörten Spektralbereich von der Bandkante bis ca. 2,8  $\mu$ .

Die Wirkung der freien Ladungsträger auf den Absorptionskoeffizienten  $K$  ist nach der klassischen DRUDESCHEN Theorie der Ladungsträgerzahl, dem Quadrat der Wellenlänge und dem Kehrwert der Trägerbeweglichkeit proportional. Der quantenmechanische Korrekturfaktor nach FRÖHLICH<sup>5</sup> ist — im vorliegenden Fall — unbedeutend in der Größenordnung 1. Da die freien Ladungsträger auch für das elektrische Gleichstromverhalten verantwortlich sind, läßt sich umgekehrt ihre Zahl und ihre Beweglichkeit in bekannter Weise aus der Messung der spezifischen Leitfähigkeit und des HALL-Koeffizienten gewinnen.

Frühere Untersuchungen haben die Proportionalität von  $K$  mit der Trägerzahl an verschieden dotierten Proben<sup>5,6,7,8</sup> qualitativ wahrscheinlich gemacht. Die Ergebnisse sind nicht unbestritten ge-

<sup>1</sup> Erweiterte Teilveröffentlichung der Diss. von R. KESSLER, Köln 1954. — Vgl. J. JAUMANN u. R. KESSLER, Z. Naturforsch. **9 a**, 476 [1954]. — Vorgetragen auf der Physiker-tagung in Wiesbaden 1955.

<sup>2</sup> R. J. COLLINS u. H. Y. FAN, Phys. Rev. **93**, 674 [1954].

<sup>3</sup> J. M. MILLS u. B. CRAWFORD jr., J. Opt. Soc. Amer. **45**, 489 L [1955].

<sup>4</sup> A. H. KAHN, Phys. Rev. **97**, 1647 [1955].

<sup>5</sup> H. Y. FAN u. M. BECKER, Semiconducting Material, Butterworths Scientific Publications Ltd., London 1951.

<sup>6</sup> W. KAISER, R. J. COLLINS u. H. Y. FAN, Phys. Rev. **91**, 1380 [1953].

<sup>7</sup> W. KAISER, R. J. COLLINS u. H. Y. FAN, Naturwiss. **18**, 471 [1953].

<sup>8</sup> E. J. JOHNSON u. W. G. SPITZER, Phys. Rev. **94**, 1415 A [1954].



blieben, denn quantitativ ist die quantenmechanische Absorptionsformel völlig unzureichend, die Absorption ist  $10^2$ - bis  $10^5$ -mal größer als erwartet. Der Frequenzgang wurde ebenfalls erst im langwelligen Ultrarot bei Wellenlängen oberhalb von ca.  $8\mu$  bestätigt<sup>5, 6, 7</sup>, wenn man von den erwähnten Absorptionsbändern absieht. Die größenordnungsmäßig schwankenden Korrekturfaktoren legen nahe, daß neben den freien Ladungsträgern noch andere Ursachen an der Absorption beteiligt sind, die wiederum mit der Verunreinigung und der Struktur der verschiedenen untersuchten Kristallindividuen stark variieren. Die Prüfung der Proportionalität zwischen dem Absorptionskoeffizienten und der Zahl der freien Ladungsträger gelingt also nicht zwingend, wenn dazu verschieden stark dotierte Kristalle verwendet werden. Um den Anteil der Ladungsträger an der Absorption zu kennen, muß man vielmehr die Trägerzahl am *selben* Kristall um einige Größenordnungen verändern, ohne Zusammensetzung und Struktur zu beeinflussen. Dies kann durch Übergang in die Eigenleitung oder experimentell viel schwieriger durch Trägerinjektion<sup>9, 10, 11</sup> erreicht werden. Wir haben den ersten Weg gewählt.

Im *Eigenleitungsbereich* der Halbleiter nimmt die Zahl der freien Elektronen und Löcher mit wachsender Temperatur exponentiell zu, und zwar um mehrere Größenordnungen. Die Strukturempfindlichkeit des Germaniums zwingt dazu, die elektrischen Messungen, aus denen zum quantitativen Vergleich die Zahl der freien Ladungsträger und deren Beweglichkeit gewonnen wird, an den *gleichen* Proben unter gleichen Bedingungen, also bei gleicher Temperatur durchzuführen.

## II. Versuchsanordnung

Verwendet wurde ein LITROW-Spiegel-Spektrometer mit CORNU-Prisma (Öffnung 1:6,7) (Abb. 1), das sich, gasdicht abgeschlossen, in gereinigtem Stickstoff befand. Die Intensitätsmessung erfolgte nach der von LEHRER<sup>12</sup> in die Ultrarotspektroskopie eingeführten Methode der intermittierenden Strahlung und entsprechender selektiver Wechselspannungsverstärkung, welche das verwendete Frequenzband stark einengt und die Störanfälligkeit im selben Maß herabsetzt. Eigenstrahlungen von Probe, Spiegeln oder stationären Störstrahlern sind wirkungslos, wenn der Lichtmodulator

unmittelbar hinter der Lichtquelle steht. Die Modulation erfolgt mit einer Frequenz von 12 Hz durch eine selbsterregte Feder<sup>13</sup>. Die intermittierende Strahlung wird von einem trägheitsarmen Zapfenthermoelement empfangen. Der verstärkte Thermostrom wird durch einen gesteuerten Meßgleichrichter gleichgerichtet. Die Bandbreite ist durch den nachfolgenden Tiefpaß bis auf 0,05 Hz einschränkbar. Dann beträgt das thermische Rauschen 0,15% des verwendeten Vollausschlages. Die Konstanz der Anlage einschließlich der geregelten Lichtquelle ist besser als 0,3%/Stunde.

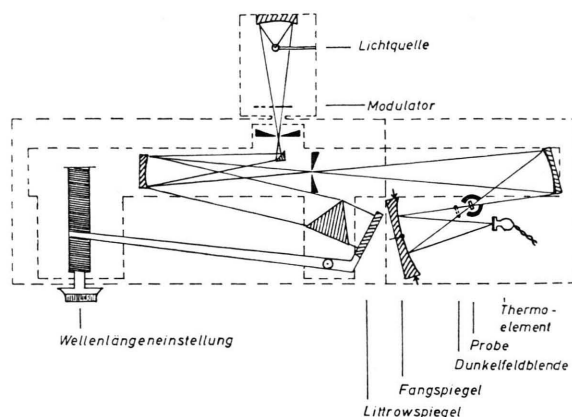


Abb. 1. „Strahlengang“.

Die Probe befindet sich hinter dem Austrittsspalt des Monochromators (Abb. 1). Damit wird sie vor jeder schädlichen Einstrahlung geschützt (Photoeffekt, Erwärmung). Der Austrittsspalt ist auf die Probe verkleinert abgebildet. Abgesehen davon, daß diese Anordnung erlaubt, mit den kleinsten Probenabmessungen auszukommen, wird so die Störung des Strahlengangs durch die Probe am kleinsten: Kleine Abweichungen von der Planparallelität ( $n = 4!$ ) und die – später erörterte – Möglichkeit der Lichtstreuung in der Probe oder Polierschicht. Da durch das Einbringen der Probe die optische Abbildung dejustiert wird, ist es zum Nachweis kleinster Absorptionen ( $K = 0,1 \text{ cm}^{-1}$  bei 1 mm Schichtdicke) trotzdem notwendig, die gesamte Energieverteilung im Spaltbild in der Ebene des Thermoelements vor und nach Einbringen der Probe auszumessen. Dies wird bei feststehendem Thermo-Element erreicht, indem durch Schwenken des Fangspiegels in seiner Kardanaufhängung das Spaltbild an dem Thermo-Element mit einem Meßmikrometer vorbeibewegt wird. Die so erhaltenen Energieverteilungen wurden integriert.

Es bleibt der Nachweis zu führen, daß keine Strahlung neben den Fangspiegel fällt und damit der Messung entgeht. Außer durch geometrisch-optische Fehler kann dies durch die Streuung der Probe geschehen.

<sup>9</sup> H. B. BRIGGS u. R. R. FLETCHER, Phys. Rev. **91**, 1342 [1953].

<sup>10</sup> R. NEWMAN, Phys. Rev. **91**, 1311 [1953].

<sup>11</sup> K. LEHOVEC, Proc. Instn Radio Engrs, Aust. **40**, 1407 [1952].

<sup>12</sup> E. LEHRER, Z. techn. Phys. **18**, 393 [1937].

<sup>13</sup> R. KESSLER, Ein neuer Lichtmodulator zum Betrieb von Ultrarot-Empfangsgeräten, Z. angew. Phys., im Druck.

Zur Verringerung dieser Fehlermöglichkeit ist die Öffnung des Fangspiegels linear 3-mal größer als das ungestörte Strahlenbündel. Die über dieses hinausgelangende Strahlung wurde mit einer Dunkelfeldanordnung gemessen. Das Wegblenden des Primärstrahls erlaubt die notwendige Steigerung der Empfindlichkeit. Stufenweises Vergrößern der Dunkelfeldblende ergibt den Streulichtanteil in den entsprechenden Kugelzonen und damit die Winkelverteilung. Wenn der Primärstrahl als ganzes eine kleine Knickung erfährt, werden die Dunkelfeldblenden senkrecht zum Strahlengang an einem Kreuzstich entsprechend nachgeführt. Das Ergebnis ist, daß der Primärstrahl beim Durchgang durch Germanium praktisch scharf erhalten bleibt. Ob die geringe Verbreiterung durch Streuung oder geringe Linsenwirkung der Probe hervorgerufen wurde, bleibt offen. Schon in einem Winkel von ca.  $2^\circ$  neben dem Primärstrahl fällt die Energie — integriert über die ganze Kugelzone — auf den  $10^4$ -ten Teil der Primärstrahlenergie ab. Abb. 2 gibt als Beispiel eine gemessene Streuenergieverteilung wieder. Wenn man eine Extrapolation dieses Diagramms vornimmt, hat die Streuung in den Raumwinkel  $4\pi$  keinen nachweisbaren Anteil an der gemessenen Extinktion der Strahlung, sie ist allein auf Absorption und Reflexion zurückzuführen.

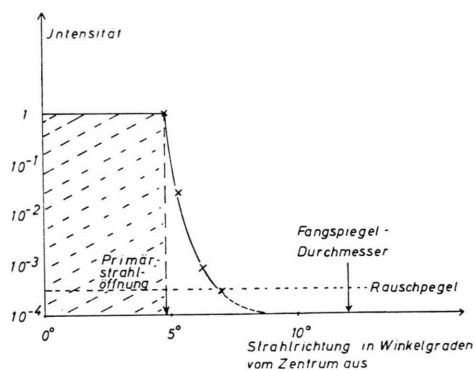


Abb. 2. Intensitätsverteilung im Strahlenbündel nach Durchtritt durch eine Germaniumprobe ( $E_3$ ,  $41,9 \Omega \cdot \text{cm}$ , n-Typ).

Bei einer Probenschichtdicke von 1 mm beträgt der kleinste nachweisbare Absorptionskoeffizient  $0,02 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$ . Die Probendicke ist ein Kompromiß, um bei hinreichender Auflösung Messungen im Bereich von  $K=0,02$  bis  $30,00 \text{ cm}^{-1}$  an einer Schichtdicke durchführen zu können.

Die Probe befindet sich eingekittet in einen Aluminium-Rahmen in einem massiven Kupferblock, der den Boden des Innenteils eines Metall-DEWAR-Gefäßes bildet. Die Probe befindet sich somit *stets* im Hochvakuum. Ein Vergleichsversuch mit einer Glasprobe zeigt, daß niemals Niederschläge auftreten.

Die Proben für die elektrischen Parallelmessungen wurden aus demselben Kristall in unmittelbarer Nähe der optischen Proben herausgeschnitten. Da der Quer-

schnitt einige  $\text{mm}^2$  beträgt, kann der Einfluß der geschmirligten Oberfläche nachweislich vernachlässigt werden. Spannungsabfall und HALL-Spannung wurden durch Kompensation an Potentialsonden gemessen. Die Probe befand sich in einem dem vorhergehenden ähnlichen Thermostaten im Hochvakuum.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen untersuchten Proben. In jedem Fall handelt es sich um einwandfreie Einkristalle.

Bezeichnung	Dotierung	$K (\text{cm}^{-1})$ bei $\lambda = 2,416 \mu$ und $20^\circ \text{C}$	spez. Widerst. bei $20^\circ \text{C}$ und Leitungstyp	Schicht- dicken in mm
$E_3$	—	0,22	41,9 -n-	1,00 1,96 3,95
L 217	1 Sb + 100 Sn	0,074	5,6 -n-	1,34 3,21
L 337	Sb	0,92	15,0 -n-	1,62 4,08
L 301	1 Ga + 100Sn	3,44	7,9 -p-	0,61 2,02
L 325	As	0,13	0,12 -n-	0,71 1,71
L 341	Ga	7,36	0,08 -p-	0,65 1,99 4,08
A 5/1	Sb	2,03	0,017-n-	1,50 2,35 4,98
$E_1$	Ga	0,9	1,0 -p-	0,97 1,78 2,54

Tab. 1. Probenverzeichnis.

Der Absorptionskoeffizient wurde aus der Durchlässigkeit von 2 oder 3 Proben im Dickenverhältnis 1:2:4 ermittelt. Da es auf Konstanz des Polierzustandes sehr ankommt, um Oberflächeneinflüsse durch Vergleich verschieden dicker Proben eliminieren zu können, wurde dieser lichtoptisch geprüft und das Polierverfahren in allen Fällen streng beibehalten.

Bei der spektralen Spaltbreite von mehr als  $65 \text{ \AA}$  und Probendicken von der Größenordnung von Millimetern entfallen Interferenzen<sup>14</sup>.

Der Absorptionskoeffizient bestimmt sich unter Berücksichtigung von Vielfachreflexion aus der Durchlässigkeit  $D$ :

$$D = A^2 (1 - R^2) e^{-Kd} (1 + R^2 e^{-2Kd} + \dots);$$

$R$  ist das Reflexionsvermögen, der Faktor  $A$  berücksichtigt mögliche Oberflächenverluste. In hinreichender Näherung werden Reflexions- und Oberflächenverluste eliminiert durch Quotientenbildung zweier Durchlässigkeiten:

$$K [\text{cm}^{-1}] = a^{-1} (d_2 - d_1)^{-1} \ln(D_1/D_2);$$

$d_2 > d_1$ , in cm gemessen. Der Wert  $a$  hängt nur wenig von  $Kd$  ab und liegt zwischen 1,18 und 1,00.

<sup>14</sup> Formel bei M. CZERNY, Z. Phys. **65**, 600 [1930].

Die Bedingung der Konstanz der Oberflächenverluste ist als erfüllt nachgewiesen, wenn die  $K$ -Werte aus der Kombination dreier Schichtdicken gleich sind. Abb. 3 zeigt als Beispiel den Logarithmus der Durchlässigkeit als Funktion der Schichtdicke mit der Wellenlänge als Parameter für die Probe  $E_3$ .

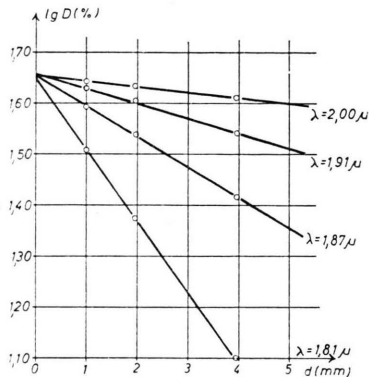


Abb. 3. Nachweis der Proportionalität vom Logarithmus der Durchlässigkeit und der Probendicke (Probe  $E_3$ ,  $41,9 \Omega \cdot \text{cm}$ , n-Typ).

Bei der Messung der Absorptionsspektren war der Abstand der Meßpunkte stets kleiner als die spektrale Spaltbreite, die bei Zimmertemperatur ca.  $65 \text{ \AA}$  betrug. Auf Grund des kontinuierlichen Meßverfahrens sind alle Zwischenwerte — auch bei der Temperaturvariation — subjektiv verfolgt worden.

### III. Meßergebnisse

FRÖHLICH gibt eine Verschärfung der quantenmechanischen Absorptionsformel an unter Heranziehung von Übergängen zweiter Art<sup>15</sup>. Der Anregungsprozeß des Elektrons findet danach in einem Zwei-Stufen-Prozeß statt, d. h. unter Berücksichtigung der Gitterwechselwirkung mittels des Austausches eines Phonons. Diese Korrektur ist anzubringen für Frequenzen  $\nu$ , für die gilt:  $h\nu \gg kT$ <sup>16</sup>, also im vorliegenden Fall. Es ergibt sich die korrigierte klassische Formel für den Absorptionskoeffizienten (die eckige Klammer umfaßt den Korrekturfaktor)<sup>4, 5</sup>:

$$K = \frac{4\pi}{nc} \left( \frac{Ne^2}{2\pi m^*} \right)^2 \frac{1}{\sigma} \frac{1}{\nu^2} \left[ 0,251 \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^{1/2} \right], \quad (1)$$

$n = 4,093$  für eine Wellenlänge von  $2,416 \mu$  (vgl. l. c.<sup>17</sup>),  $\sigma$  = Gleichstromleitfähigkeit,  $N$  = Zahl der freien Ladungsträger/cm<sup>3</sup>.

Für ein Trägergemisch gilt:

$$K = \frac{1}{\pi n} \frac{e^3 \lambda^2}{c^3} \left( \frac{N_E}{m_E^{*2} b_E} + \frac{N_L}{m_L^{*2} b_L} \right) \left[ 0,251 \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^{1/2} \right], \quad (2)$$

$b$  = Beweglichkeit für Elektronen (E) bzw. für Löcher (L).

Im *Fremdleitungsfall* und für die Wellenlänge  $\lambda = 2,416 \mu$  nimmt dies mit den bekannten Ausdrücken<sup>18</sup> für die Leitfähigkeit und den HALL-Koeffizienten  $R$  die Form an:

$$K = C \frac{1}{R^2 \sigma} \left[ 0,251 \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^{1/2} \right], \quad (3)$$

$C = 6,56 \cdot 10^{-5} (\text{cm}^2 \text{ sec g}^{-1})$ .

Für Zimmertemperatur ist in Abb. 4 die Absorption verschieden dotierter Kristalle — Widerstände von  $42$  bis  $0,01 \Omega \text{ cm}$  — verglichen mit den nach obiger Formel aus elektrischen Daten berechneten Werten. Im Falle der Übereinstimmung mit der DRUDESCHEN Formel müßten die Meßpunkte auf der  $45^\circ$ -Geraden liegen. Nimmt man den Korrekturfaktor nach FRÖHLICH hinzu, der in diesem Fall  $1,128$  ergibt, so erhält man die Nachbargerade. Zu den eigenen Proben wurden Literaturangaben<sup>5, 19</sup> hinzugenommen, bei denen die entsprechenden elektrischen Größen mitgeteilt waren. Die Proben sind mit den verschiedensten Elementen dotiert, in einigen Fällen auch mit elektrisch nicht dotierendem Zinn.

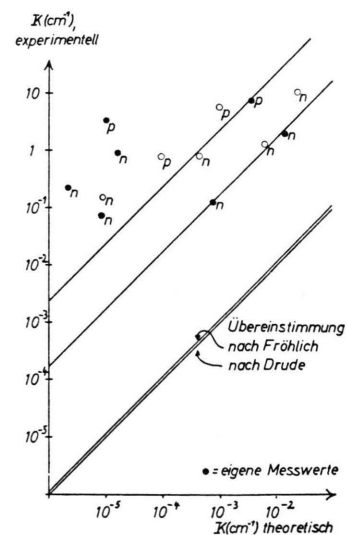


Abb. 4. Vergleich experimenteller und berechneter Werte für den Volumen-Absorptionskoeffizienten bei Zimmertemperatur ( $20^\circ \text{C}$ ) und  $\lambda = 2,4 \mu$ .

<sup>15</sup> J. BARDEEN, Phys. Rev. **79**, 216 [1950].

<sup>16</sup> H. SCHMIDT, Dissertation Köln 1954.

<sup>17</sup> D. H. RANK u. H. E. BENNET, J. Opt. Soc. Amer. **44**, 13 [1954].

<sup>18</sup> Z. B. G. BUSCH, Z. angew. Math. Phys. **1**, 3 [1950].

<sup>19</sup> W. KAISER u. H. Y. FAN, Phys. Rev. **93**, 977 [1954].



Die experimentelle Absorption ist bei allen Proben uneinheitlich um einen Faktor  $10^2$  bis  $10^5$  zu groß. Erst bei ganz hohen Dotierungen ergibt sich Proportionalität und auch dann nur genähert. Die Korrekturfaktoren sind dort für n-Proben etwa 200 und für p-Proben etwa 2000. Bei schwächer dotierten Proben ist der Einfluß der freien Ladungsträger offenbar völlig unter anderen Absorptionsursachen untergegangen, die — auch bei den reinsten Proben — einen Absorptionskoeffizienten von ca.  $K = 0,1$  bis  $1,0 \text{ cm}^{-1}$  bedingen.

Im *Eigenleitungsfall* ist  $N_E = N_L$ . Aus Gl. (2) erhält man wieder mit den bekannten Ausdrücken für die Leitfähigkeit und den HALL-Koeffizienten im Eigenleitungsbereich:

$$K = C \frac{1}{R^2 \sigma} (\gamma - 2 + 1/\gamma) \left[ 0,251 \left( \frac{h \nu}{k T} \right)^{1/2} \right], \quad (4)$$

$$\gamma = b_E/b_L.$$

Beim Übergang von der Fremd- in die Eigenleitung tritt also ein vom Beweglichkeitsverhältnis stark abhängiger Faktor hinzu. Als Mittelwert vieler Literaturangaben<sup>20–26</sup> haben wir  $\gamma = 1,5$  angenommen, also  $(\gamma - 2 + 1/\gamma) = 0,167$ .  $\gamma$  ist erfahrungsgemäß temperaturabhängig, nach MORIN<sup>27</sup> und PRINCE<sup>25</sup> ist  $\gamma \sim T^{0,7}$ , bei den hier vorliegenden Proben ergab sich  $\gamma \sim T^{0,65}$  bis  $\gamma \sim T^{0,35}$ . Innerhalb des verwendeten Temperaturbereiches kann mit genügender Näherung  $(\gamma - 2 + 1/\gamma) \sim T^{0,4}$  gesetzt werden. Bei reiner Gitterstreuung erhält man mit den Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Gleichstromleitfähigkeit und des HALL-Koeffizienten

$$K = C' \cdot T^{2,9} \cdot e^{-\Delta E/2 k T}. \quad (5)$$

Die Aktivierungsenergie für den Absorptionskoeffizienten und die Trägerzahl sind also identisch.

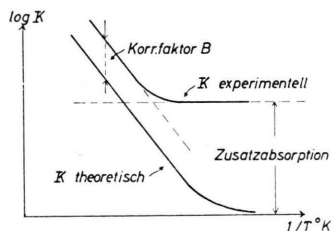


Abb. 5. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $K$ .

Abb. 5 zeigt in einer schematischen Darstellung den berechneten und den gemessenen Absorptionskoeffizienten. Bei einer schon um ein oder zwei Größenordnungen erhöhten Trägerzahl ist der optische Einfluß noch völlig unkenntlich, erst wenn der Trägeranteil die Zusatzabsorption übersteigt, besteht bald strenge Proportionalität. Und zwar münden alle Kurven für die verschiedensten Proben in die gleiche Asymptote ein (Abb. 6). Das Temperaturverhalten des Absorptionskoeffizienten läßt sich also wieder zwanglos so deuten, daß bei Zimmertemperatur (und darunter) eine Zusatzabsorption besteht, die additiv zur Absorption der freien Ladungsträger hinzutritt und diese zunächst an Größe erheblich übertrifft. Im Übergangsbereich kann man die Trägerabsorption durch Abzug der Zusatzabsorption weiter verfolgen. Sie liegt auf der erwarteten Exponentialfunktion. Man berechnet daraus die Energielücke  $\Delta E$  zu  $0,751 \text{ eV}$ , während die elektrischen Messungen an denselben Proben in der Eigenleitung  $0,752$  ergeben.

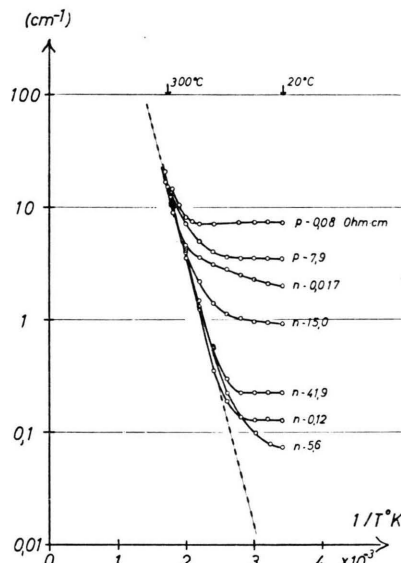


Abb. 6. Die experimentelle Temperaturabhängigkeit des Volumen-Absorptionskoeffizienten von Germanium für verschiedene Proben bei  $\lambda = 2,4 \mu$ .

Die Absorption bei Zimmertemperatur zeigt zunächst gar keine Zuordnung zur Leitfähigkeit, in der Eigenleitung liegt sie aber auf einer gemein-

<sup>20</sup> W. SHOCKLEY, *Electrons and Holes in Semiconductors*, D. van Nostrand Company, Inc., New York 1950.

<sup>21</sup> W. C. DUNLAP, *Phys. Rev.* **82**, 329 [1952].

<sup>22</sup> J. K. HAYNES u. W. SHOCKLEY, *Phys. Rev.* **81**, 835 [1951].

<sup>23</sup> W. DÜRR, Dissertation Stuttgart 1951.

<sup>24</sup> L. P. HUNTER, *Phys. Rev.* **91**, 579, 1315 [1953].

<sup>25</sup> M. B. PRINCE, *Phys. Rev.* **92**, 681 [1953].

<sup>26</sup> P. P. DEBEYE, *Phys. Rev.* **91**, 208 [1951].

<sup>27</sup> F. J. MORIN, *Phys. Rev.* **93**, 62 [1954].

samen Asymptote. Dieser asymptotische Wert ist jedoch um den Faktor 2300 höher als aus den elektrischen Daten berechnet. Dieser Faktor hängt von der Annahme bezüglich der Größe von  $\gamma$  leider stark ab.

Die Verschiebung der Absorptionskante zu längeren Wellen hin bei wachsender Temperatur ist auf diese Messungen ohne Einfluß gewesen, da die Wellenlänge mit  $\lambda = 2,416 \mu$  so gewählt war, daß bei  $300^\circ \text{C}$  noch keine wesentliche Absorption durch die Bandkante vorliegt. Das zeigen die Absorptionsspektren bei  $300^\circ \text{C}$  (Abb. 10 bis 13).

Vergleicht man noch einmal die Absorption fremdleitender Proben mit den eigenleitenden, so erkennt man, daß hochdotierte p-Proben etwa den gleichen Korrekturfaktor haben wie eigenleitende, hochdotierte n-Proben aber bei gleicher Trägerzahl, also gleicher Abszisse, 10-mal weniger absorbieren.

Wir betrachten nun das Verhalten der Absorption beim Übergang von der Fremd- in die Eigenleitung an drei Beispielen. Als Abszisse sei wieder der aus elektrischen Daten nach Gln. (3) und (4) abgeleitete Absorptionskoeffizient aufgetragen, hier also in seiner Umformung auf experimentelle Daten: HALL-Koeffizient, Leitfähigkeit und Temperatur. Diese bestimmen den DRUDE-FRÖHLICHschen Erwartungswert als Funktion der Temperatur eindeutig. Das Hinzutreten des Faktors  $(\gamma - 2 + 1/\gamma)$  bei Übergang

in die Eigenleitung bedingt – unter der Annahme eines temperaturkonstanten  $\gamma$  – eine Parallelverschiebung. Das Übergangsgebiet selbst wird durch diese Formeln nicht erfaßt. Die Begrenzung dieses Übergangsbereiches läßt sich aus den Kurven für die Leitfähigkeit bzw. den HALL-Koeffizienten leicht genau ermitteln.

Der Abstand der experimentellen Absorption von der berechneten Vergleichsgeraden ergibt den Korrekturfaktor, der bei hochdotierten p-Proben (Abb. 7) beim Übergang in die Eigenleitung keine Änderung erfährt, bei hochdotierten n-Proben (Abb. 8) aber 10-mal größer wird, bei schwach dotierten Proben (Abb. 9) wird der Übergang durch die Zusatzabsorption verdeckt. Ohne den hohen Korrekturfaktor wäre übrigens selbst in der Eigenleitung bei  $+300^\circ \text{C}$  der Anteil der freien Ladungsträger daneben bei *keiner* Probe in Erscheinung getreten.

#### IV. Das Absorptionsspektrum

Die Zusatzabsorption ist, wie das Absorptionsspektrum der n-Probe mit hohem spezifischem Widerstand (Abb. 10) zeigt, spektral ganz unselektiv. Die Zusatzabsorption verdeckt im Durchlässigkeitsbereich bei Zimmertemperatur und unverändert auch bei  $-183^\circ \text{C}$  den Anteil der freien Ladungsträger, der

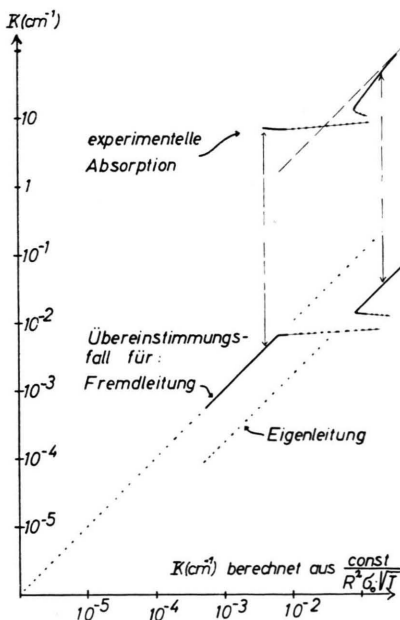


Abb. 7. p-Typ;  $0,08 \Omega \text{cm}$ ;  $\lambda = 2,4 \mu$ .

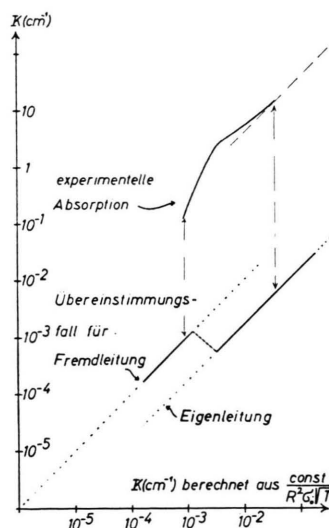


Abb. 8. n-Typ;  $0,12 \Omega \text{cm}$ ;  $\lambda = 2,4 \mu$ .

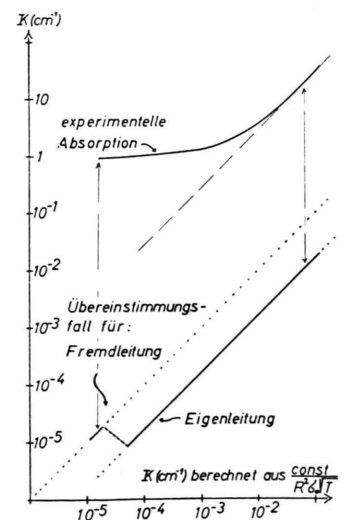


Abb. 9. n-Typ;  $15,0 \Omega \text{cm}$ ;  $\lambda = 2,4 \mu$ .

Abb. 7–9. Der Übergang von der Fremd- in die Eigenleitung bei Temperaturerhöhung für verschiedene Proben.

mit  $\lambda^2$  wachsen sollte. Erst wenn dieser den Wert  $K = 1 \text{ cm}^{-1}$  wesentlich übersteigt, kann er merklich werden. Sobald  $K$  etwa den Wert 10 überschritten hat, also bei starker Eigenleitung, wächst  $K$  tatsächlich proportional  $\lambda^2$ . Sonst ist dieses Verhalten nur bei sehr stark fremdleitenden Proben (Abb. 11) zu beobachten. Es tritt aber über  $8 \mu$  wegen des Anwachsens mit  $\lambda^2$  auch bei schwach dotierten Proben

Fall verschwindend klein. Dieses Verhalten steht nicht mehr im Einklang mit der DRUDE-FRÖHLICHschen Theorie, was vielleicht mit der Bandabsorption der Löcher in Beziehung steht (vgl. Abschnitt V).

Durch Subtraktion der Zusatzabsorption bzw. des  $\lambda^2$ -Frequenzganges läßt sich nun auch der langwellige Ausläufer der Absorptionskante gewinnen. Diese Extrapolation ist in die Spektren eingezeichnet.

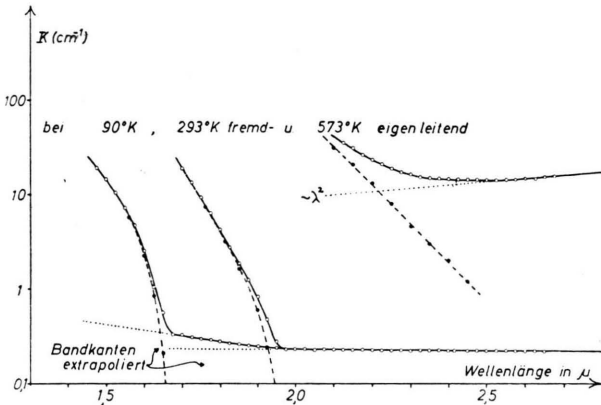
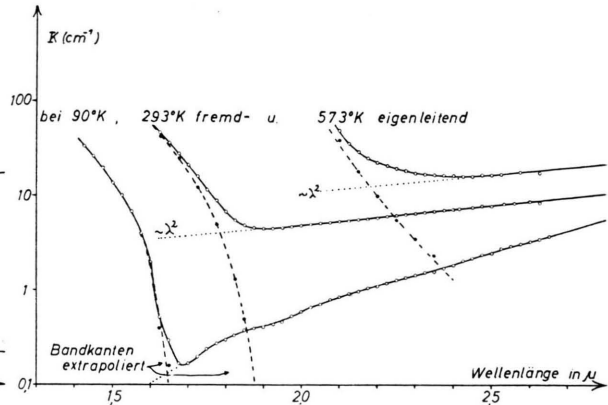
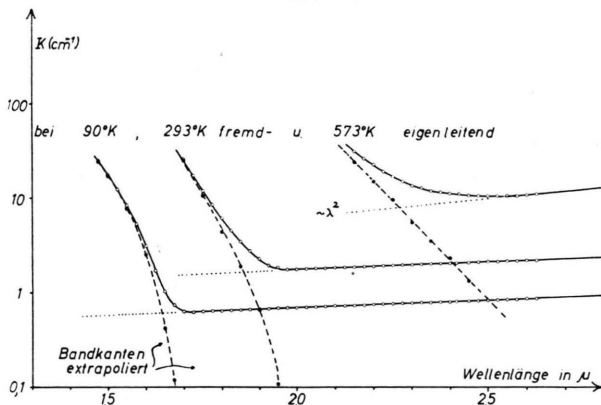
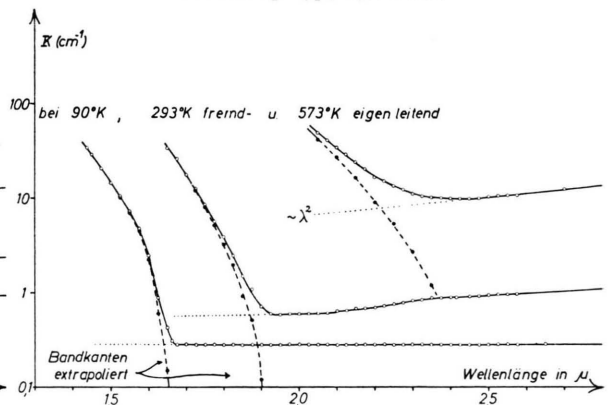

 Abb. 10. n-Typ; 41,9  $\Omega\text{cm}$ .

 Abb. 11. p-Typ; 0,08  $\Omega\text{cm}$ .

 Abb. 12. n-Typ; 0,017  $\Omega\text{cm}$ .

 Abb. 13. p-Typ; 1,0  $\Omega\text{cm}$ .

Abb. 10–13. Absorptionsspektren verschiedener Proben bei  $90^\circ$ ,  $293^\circ$  und  $573^\circ$  K. Gestrichelt eingezeichnet ist die extrapolierte Bandkante.

auf <sup>5, 6</sup>. Auch die Spektren Abb. 12 und 13 erlauben diese Deutung, wenn man eine frequenzunabhängige Zusatzabsorption von  $K = 1,2$ ,  $0,4$  bzw.  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  ad hoc vorher in Abzug bringt. Die ersten beiden Werte gehören zu derselben Probe bei verschiedener Temperatur. Damit war die Zusatzabsorption schwach temperaturabhängig.

Bei der stark dotierten p-Probe (Abb. 11) nimmt die Absorption bei tiefen Temperaturen schneller als mit  $\lambda^2$  zu, die Zusatzabsorption ist in diesem

Lage, Form und Temperaturgang der Kante ist völlig unabhängig von der Dotierung. Die Bandkanten der verschiedenen Proben decken sich – besonders bei höheren Absorptionskoeffizienten – mit einer Genauigkeit von ca.  $\pm 0,025 \mu$ .

Wenn man die Kante als indirekte Übergänge auffaßt<sup>28</sup>, kann man daraus die Energielücke berechnen. Abb. 14 zeigt das Ergebnis im Vergleich mit den Meßergebnissen nach MACFARLANE und ROBERTS<sup>29</sup>.

<sup>28</sup> L. H. HALL, J. BARDEEN u. F. J. BLATT, Phys. Rev. **95**, 559 [1954].

<sup>29</sup> G. G. MACFARLANE u. V. ROBERTS, Phys. Rev. **97**, 1714 [1955].

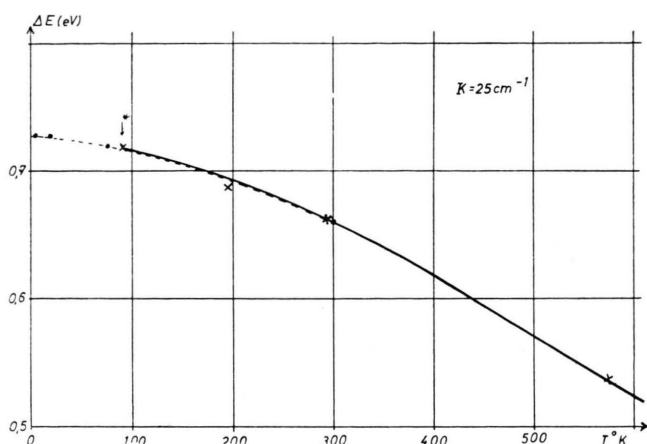


Abb. 14. Temperaturabhängigkeit der Energielücke  $\Delta E$  für Germanium, berechnet aus den Spektren bei  $K=25 \text{ cm}^{-1}$ .

Im Bereich geringerer Absorption nimmt die Steilheit mit wachsender Temperatur stark ab. Dies steht im Gegensatz zu den Ermittlungen von MACFARLANE und ROBERTS. In Abb. 15 ist  $\sqrt{K}$  gegen  $h\nu$  aufgetragen. Ob dabei der Anstieg auf zwei Geradenstücken nach der Deutung von MACFARLANE und ROBERTS erfolgt,

$$K = A \frac{1}{1 - e^{\Theta/T}} \left( \frac{h\nu - \Delta E - k\Theta}{h\nu} \right)^2 + A \frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \left( \frac{h\nu - \Delta E + k\Theta}{h\nu} \right)^2, \quad (6)$$

oder nach der Rechnung von HALL, BARDEEN und BLATT<sup>28</sup> in der Form

$$\sqrt{K} \sim (h\nu - \Delta E) \{ k_c^2 + \hbar^{-2} (m_c + m_v) (h\nu - \Delta E) \}^{1/2} \quad (7)$$

wiedergegeben werden kann, läßt sich nicht sicher entscheiden.

## V. Diskussion

Zusammenfassend kann man feststellen: Der Anteil der freien Ladungsträger an der Absorption in Germanium folgt in der Abhängigkeit von Trägerzahl und Temperatur der DRUDE-FRÖHLICHschen Theorie. Quantitativ ist aber bei Elektronen ein Korrekturfaktor ca. 200, bei Löchern ca. 2000 anzubringen. Bei einem neutralen Elektronen-Löcher-Gemisch in der Eigenleitung ist er sehr genau ange-

<sup>30</sup> G. DRESSELHAUS, A. F. KIP u. C. KITTEL, Phys. Rev. **98**, 368 [1955].

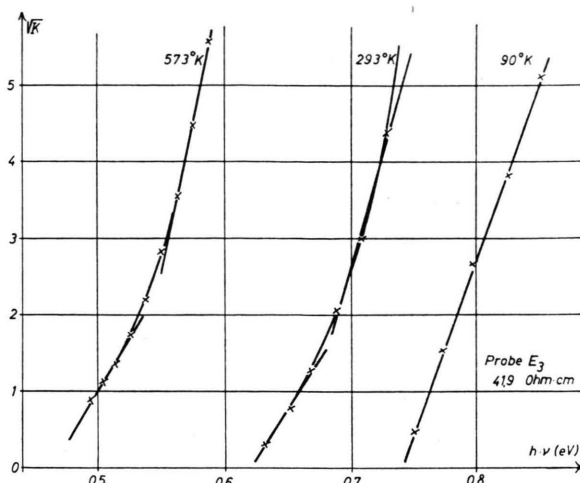


Abb. 15. Die Kante der Bandabsorption bei verschiedener Temperatur.

bar und völlig unabhängig von der Reinheit des Kristalls 2300.

Im kurzwelligen UR ist aber eine vermutlich stark von der Reinheit und Struktur abhängige Zusatzextinktion vorhanden, welche den Trägeranteil oft völlig überdeckt. Unsere Messungen im Dunkelfeld machen es unwahrscheinlich, daß ein nennenswerter Anteil daran auf Streuung zurückgeführt werden darf. Diese Zusatzextinktion stellt die Ursache dar für die sehr schwankenden Fehlerfaktoren von  $10^2$  bis  $10^5$ , die ohne ihren Abzug von früheren Autoren gewonnen wurden. Diese definierten Korrekturfaktoren stellen das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung dar.

Es ist versucht worden, den Korrekturfaktor 200 für Elektronen auf die sehr kleine effektive Masse der Elektronen zurückzuführen<sup>4</sup>. Aus Zyklotronresonanzen<sup>30</sup> bei  $4^\circ \text{K}$  ergibt sich als Mittelwert  $(m_0/m^*)^2 = 70$ , was in der Größenordnung mit unserem Wert 200 übereinstimmen würde. Es bestehen aber Anzeichen dafür, daß die effektive Masse bei wachsender Temperatur zunimmt<sup>31</sup>. Ferner müßte sich die kleine effektive Masse auch in ihrem Einfluß auf andere Bestimmungsgrößen bemerkbar machen. Aus Messungen der Beweglichkeiten – stets für Zimmertemperatur und darüber – mit Gleichstrom ermittelt sich die effektive Masse zu  $m^*/m_0 = 0,25$ <sup>23, 31, 32</sup>. Aus Messungen der DK mit Hochfrequenz<sup>33</sup> ergibt sich sogar  $m^*/m_0 = 0,6$ . Demgegenüber ergaben die Zyklotronresonanzmessungen bei  $4^\circ \text{K}$   $m^*/m_0 = 0,12$ .

<sup>31</sup> P. P. DEBEYE u. E. M. CONWELL, Phys. Rev. **93**, 693 [1954].

<sup>32</sup> V. OZAROW, Phys. Rev. **93**, 371 [1954].

<sup>33</sup> T. S. BENEDICT u. W. SHOCKLEY, Phys. Rev. **89**, 1152 [1953].



Im Valenzband sind die effektiven Massen für Löcher noch größer<sup>34</sup>,  $m^*/m_0 = 0,3$ , was mit dem gemessenen Wert nicht vereinbar ist.

Nach den neueren Erkenntnissen über die Struktur des Valenzbandes in Germanium tritt aber noch nach KAHN<sup>4</sup> eine selektive zusätzliche Absorption der Löcher ein durch Übergänge in dem dreifach überlappten Valenzband. Diese Absorption soll die der freien Ladungsträger übertreffen. Sie zeigt sich optisch in drei Absorptionsbanden. Diese Banden liegen bei 3,4, 4,7 und 10  $\mu$ <sup>6</sup>. Danach befindet man sich in dem Spektralbereich bis 2,8  $\mu$  auf der kurzwelligen Flanke des ersten Bandes. Nach KAHN ist diese Absorption ebenfalls proportional zur Zahl der Ladungsträger (d. h. Löcher im Valenzband), so daß sich von dieser Seite aus mit Hilfe der Trägervariation durch Dotierung keine Entscheidung zwischen dieser Auffassung und der DRUDEschen Theorie treffen läßt. Quantitative Angaben liegen für diesen Spektralbereich nicht vor.

Die Variation der Zahl der freien Ladungsträger mit der Temperatur im Eigenleitungsbereich macht einen Vergleich jedoch möglich. Die Aktivierungsenergie der Ladungsträger beträgt  $\frac{1}{2} \Delta E = 0,75/2$  eV. Im Fall der Bandabsorption nach der Auffassung von KAHN tritt jedoch multiplikativ eine zweite exponentielle Absorptionssteigerung hinzu infolge der Verbreiterung der Absorptionsbande:

$$K \sim N \cdot \exp[(E_0 m_3 - h \nu m_3)/kT(m_1^* - m_3^*)] \quad (8) \\ \sim \exp(-\Delta E/2kT) \cdot \exp[(h \nu - E_0)/2,0kT]$$

(Zahlenkoeffizienten nach KAHN hier angegeben für die feste Wellenlänge von 2,416  $\mu$ ).

Der Absorptionskoeffizient wächst danach mit der Aktivierungsenergie  $\frac{1}{2}(\Delta E + 0,23)$  eV, während unsere Messungen bei 2,416  $\mu$  streng nur  $\frac{1}{2} \Delta E$  ergaben. Der Unterschied liegt außerhalb der Fehlergrenze. Da außerdem der von der DRUDE-FRÖHLICHschen Theorie erwartete Frequenzgang mit  $\lambda^2$  — soweit er nicht durch die unselektive Zusatzabsorption verdeckt ist — bis 2,8  $\mu$  stets gut erfüllt war, sind wir zu der Annahme berechtigt, daß in diesem Bereich wieder die kontinuierliche Absorption der freien Löcher das Bandenspektrum derselben stark überwiegt. Danach würden die Übergänge im Valenzband keine ausreichende Deutung des hohen Korrekturfaktors 2300 erlauben.

Lediglich bei der starkdotierten p-Probe (Abb. 11) war bei tiefer Temperatur die  $\lambda^2$ -Abhängigkeit nicht gut erfüllt, es wäre nicht ausgeschlossen, daß hier der Ausläufer der Bande neben dem kontinuierlichen Spektrum sichtbar würde.

Die unselektive Zusatzabsorption darf nicht auf Streuung zurückgeführt werden. Vielleicht gibt der massenspektroskopisch und durch Bildung eines Kohlegerüstes beim Verbrennen im Chlorstrom nachgewiesene Kohlenstoffgehalt einen Anhaltspunkt.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Einzelteile zur Ultrarot-Apparatur, der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg, für die Überlassung eines Monochromators und Thermoelementes und besonders für die zahlreichen Germanium-Einkristallproben. Herrn Prof. Dr. SEILER danken wir für die weitgehende Unterstützung, insbesondere für die Herstellung spezieller Proben.

<sup>34</sup> J. M. GOLDEY u. S. C. BROWN, Phys. Rev. **98**, 1761 [1955].

## Zur Anregung von Leuchtstoffen durch aktive Gase

Von W. HANLE und H. NIERMANN

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen  
(Z. Naturforsch. **11a**, 395—397 [1956]; eingegangen am 8. März 1956)

Herrn Prof. P. PRINGSHEIM zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz von Leuchtstoffen wird bei Anregung durch aktiven Stickstoff, UV-Licht und Elektronen gemessen. Soweit die Leuchtstoffe überhaupt durch aktive Gase angeregt werden können, nimmt die Lumineszenzintensität mit der Temperatur bis zu einem Maximum zu. Dies wird auf die Entfernung einer Gasschicht von der Leuchtstoffoberfläche zurückgeführt. Das Ergebnis wird für die Deutung der Flammenanregung herangezogen.

Es ist bekannt, daß aktiver Wasserstoff und aktiver Stickstoff gewisse anorganische und organische Leuchtstoffe zur Lumineszenz anregen. Die Aus-

beute der so erregten Lumineszenz ist bei normaler Temperatur im allgemeinen recht gering. Wir haben jedoch festgestellt, daß sie bei Temperatur-