

Der hier gewonnene Standpunkt erlaubte es, auch Beziehungen zu den phänomenologischen Theorien aufzuzeigen, welche die Supraleitung u. a. als diamagnetischen Grenzfall (diamagnetisches Riesenmolekül) bzw. im Sinn eines Zwei-Flüssigkeitenmodells, eines Energielücken-Modells oder eines Kondensationsvorganges der Elektronen behandeln. Sie finden hiermit eine atomare (mikroskopische) Deutung und angenähert eine Begründung oder Festlegung ihrer Gültigkeitsgrenzen.

Man fragt sich, ob irgendeine direkte Bestätigung der Elektronenpaarvorstellung möglich sei. Dies dürfte z. B. bei Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen zu erwarten sein, wenn man ihren ver-

muteten (und strukturabhängigen!) Sprungpunkt unterschreitet und dadurch „Valenzströme“ infolge eines scheinbaren Umlaufs von Elektronenpaaren sowie entsprechende Ausrichtungseffekte hervorruft. Oberhalb der spezifischen Sprungpunkte treten statt der Elektronenpaare wieder Einzelelektronen auf. So zeigen im Bereich höherer Temperaturen, wie bekannt, die  $\pi$ -Elektronen des Benzols einen paarweise entgegengesetzten Umlaufsinn, wodurch z. B. das diamagnetische Verhalten des Benzolringes quantenmechanisch erklärt werden konnte<sup>1</sup>.

Herrn Professor M. KOHLER danke ich für kritische, fördernde Bemerkungen zur vorliegenden Arbeit, Herrn Professor U. DEHLINGER für briefliche Hinweise.

## Emission und Absorption langwelliger Ultrarotstrahlung von Germanium im photoleitenden Zustand\*

Von F. R. KESSLER

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Köln  
(Z. Naturforsch. 13 a, 295—302 [1958]; eingegangen am 17. Februar 1958)

Durch inneren Photoeffekt wurden in Germanium zwischen  $20^\circ$  und  $70^\circ\text{C}$  hohe Dichten von Elektron-Loch-Paaren erzeugt und deren Absorptionspektrum im Bereich von  $3-15\ \mu$  bestimmt. Es wird beherrscht durch innere Valenzbandübergänge der freien Löcher. Infolge des inversen Prozesses emittiert Germanium Ultrarotstrahlung mit einem Maximum bei  $10\ \mu$ . Die Emissionsintensität hängt etwa linear von der Gittertemperatur und für kleine Trägerdichten linear von der Zahl der Löcher ab. Die Deutung gelingt rein phänomenologisch und läßt zusammen mit der Absorption Schlüsse zu über das Gleichgewicht der beiden Löchersorten im Valenzband. Änderungen des Reflexionsvermögens über 0,1% wurden bei der lichtelektrischen Trägererzeugung nicht beobachtet — Die experimentellen Meßverfahren werden angegeben.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Absorption freier Ladungsträger in Germanium. Im vorliegenden Fall wurden die freien Elektronen und Löcher stets paarweise erzeugt durch den inneren lichtelektrischen Effekt, d. h. durch optische Anhebung eines Elektrons aus dem Valenz- in das Leitungsband. Dank der kurzen Relaxationszeit des inneren Photocoffektes — bedingt durch Rekombinationszentren beträgt sie bei Germanium gegenwärtig maximal etwa  $10^{-3}\text{ sec}$  — gelangt man zu dem methodischen Vorteil, mit der Modulation des erregenden Lichtes und damit der Dichte der freien Ladungsträger die durch sie verursachte Absorption modulieren und so unmittelbar messen zu können.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung, die den Spektralbereich zwischen 3 und  $15\ \mu$  umfaßt, lassen sich drei Fragenkomplexen zuordnen:

1. Die Absorption freier Ladungsträger: Neben der Bestimmung des Absorptionsquerschnittes freier Ladungsträger, deren Dichte dem thermischen Gleichgewicht entspricht, also an fremd- und eigenleitenden Proben, haben jedoch Messungen an Elektron-Loch-Paaren, die durch *elektrische Injektion* an Sperrschichten zusätzlich in den Kristall eingebracht wurden, nicht zu einem einheitlichen Resultat geführt. In zwei Fällen<sup>1, 2</sup> ergab sich das Bandenspektrum freier Löcher, in einem Fall<sup>3</sup> erhielt man einen mit

\* Vorgetragen auf der Physiker-Tagung 1957 in Heidelberg (Phys. Verh. 8, 195 [1957]).

<sup>1</sup> R. NEWMAN, Phys. Rev. 91, 1311 [1953] und Phys. Rev. 96, 1188 [1954].

<sup>2</sup> H. B. BRIGGS u. R. C. FLETCHER, Phys. Rev. 91, 1342 [1953].

<sup>3</sup> A. F. GIBSON, Proc. Phys. Soc., Lond. B 66, 588 [1953].



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.

$\lambda^2$  wachsenden und damit der DRUDE-ZENERSchen Theorie entsprechenden Absorptionsquerschnitt.

Die vorliegende neue Meßmethode hat mit diesen die Erzeugung und Modulation der Überschußträgerdichte gemeinsam, darüber hinaus jedoch den Vorteil, mit hochreinem, eigenleitendem und homogenem Germanium arbeiten zu können und frei zu sein von einer elektrischen Beeinflussung des Kristalls<sup>4</sup>.

2. Langwellige Ultrarot-Emission von Germanium: Die Rekombination der Elektronen und Löcher über Zwischenterme gab Veranlassung, nach einer langwirksigen Rekombinationsstrahlung zu suchen. Die von AGRAN<sup>5</sup> bei Trägerinjektion entdeckte langwellige Emissionsstrahlung wird von dem Autor jedoch neuerlich<sup>6</sup> der über das thermische Gleichgewicht erhöhten „Löchertemperatur“ zugeschrieben.

Bei der vorliegenden optischen Anregung wurde ebenfalls eine langwellige Ultrarotemission gefunden, deren Deutung rein phänomenologisch gelingt. Die Frage nach dem thermischen Gleichgewicht führt dabei zu Aussagen über das Besetzungsverhältnis der Valenzbänder und die Übergangsrate der Löcher zwischen ihnen.

3. Änderung des Reflexionsvermögens: Von FILINSKI<sup>7</sup> wurde die Änderung des Reflexionsvermögens bei Trägerinjektion berichtet, ferner von ISHIGURO und HAYASHI<sup>8</sup> die Änderung des Brechungsexponenten von aufgedampften Ge-Schichten bei starker Beleuchtung mit Licht. Im vorliegenden Fall wurde deshalb die Änderung des Reflexionsvermögens bei der optischen Trägererzeugung untersucht, um zu klären, ob neben den freien Trägern bzw. der starken Beleuchtung ein dritter Parameter für die Änderung des Reflexionsvermögens verantwortlich sein muß.

## I. Experimentelle Anordnungen

Es wurden Germanium-Einkristalle hoher Reinheit verwendet. Abb. 1 zeigt als Beispiel an der exponen-

tiellen Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, daß die Proben bereits bei Zimmertemperatur eigenleitend waren. Eingetragen sind ferner die Leitfähigkeiten bei Beleuchtung als Maß der erreichten Überschußträgerdichte. Zur Herabsetzung der Oberflächenrekombination waren die Proben solange geätzt<sup>9</sup>,

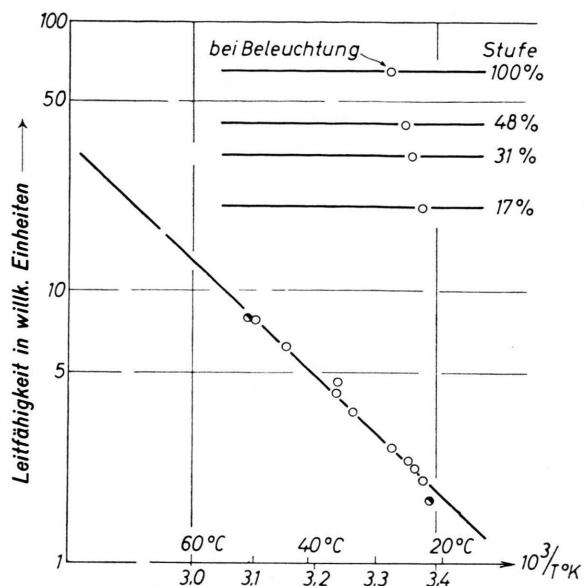


Abb. 1. Leitfähigkeit von Rein-Germanium bei Temperatur- und Beleuchtungsvariation.

dass die beim Schleifen angegriffene Kristallschicht von ca.  $100 \mu$  Dicke<sup>12</sup> abgetragen war.

### 1. Messung des Absorptionsquerschnittes

Zur Messung des Absorptionsquerschnittes der freien Elektronen und Löcher wurden bezüglich des Strahlenganges zwei verschiedene Anordnungen verwendet (Abb. 2 bzw. 3). Beiden gemeinsam ist das Prinzip der direkten Differenzmessung:

Das die Träger erzeugende Weißlicht<sup>13</sup> wurde mittels einer schwingenden Klappe mit 12 Hz moduliert.

<sup>4</sup> Über elektrisch gesteuerte „channels“ auf der Oberfläche kann es zu Änderungen des Reflexionsvermögens kommen, wodurch das Resultat der Absorptionsmessung gefälscht werden kann (vgl. dazu weiter unten).

<sup>5</sup> P. AGRAN, Physica **20**, 1010 [1954].

<sup>6</sup> P. AGRAN u. C. BENOIT à LA GUILLAUME, J. Phys. Radium **17**, 709 [1956].

<sup>7</sup> J. FILINSKI, Phys. Rev. **107**, 1193 [1957].

<sup>8</sup> K. ISHIGURO u. T. HAYASHI, J. Phys. Soc., Japan **9**, 387 [1954].

<sup>9</sup> Zusammensetzung der Ätzlösung: 45 Gew.-%  $\text{HNO}_3$  + 10 Gew.-% HF + 45 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  + 60 mg  $\text{AgNO}_3$  auf 100 cm<sup>3</sup> dieser Lösung, deren Typus die Oberflächenrekombination sehr weit herabsetzt<sup>10</sup>, und die zu relativ ebenen und glänzenden Oberflächen führt<sup>11</sup>.

<sup>10</sup> J. P. Mc KELVEY u. R. L. LONGINI, J. Appl. Phys. **25**, 634 [1954].

<sup>11</sup> D. GEIST u. E. PREUSS, Z. angew. Phys. **9**, 526 [1957].

<sup>12</sup> D. BAKER u. H. YEMM, Brit. J. Appl. Phys. **8**, 302 [1957]. T. M. BUCK u. F. S. Mc KIM, J. Electrochem. Soc. **103**, 593 [1957].

<sup>13</sup> Verwendet wurde eine 1 kW Projektionsglühlampe.

Durch Komplementärfilter wurde dieses erregende kurzwellige Licht vom Strahlungsempfänger ferngehalten. Die ultrarote Meßstrahlung bekannter Wellenlänge war unmoduliert. Durch die Absorption der periodisch erzeugten Photo-Elektron-Loch-Paare wird diese Meßstrahlung zu einem kleinen Teil ihrerseits moduliert. Der selektive Verstärker zeigt nur diesen Wechselspannungsanteil an.

Als Filter fanden eine Wasserschicht von 8 mm Dicke einerseits und ein *Kodak far infrared filter* mit einem Durchlaßbereich von 3 bis 15  $\mu$  anderseits Verwendung. Die große Intensität des Weißlichtes machte einen derartigen Kantenabstand der Filter von ca. 2  $\mu$  notwendig.

a) Die optische Anordnung A zeigt schematisch Abb. 2. Die Probe war ein dünnes Plättchen von 0,1 bis 0,3 mm Dicke und ca. 1  $\text{cm}^2$  Fläche. An zwei Kanten war die Probe mit sperrfreien Kontakten versehen zur Verfolgung der Leitfähigkeitsmodulation mit einem

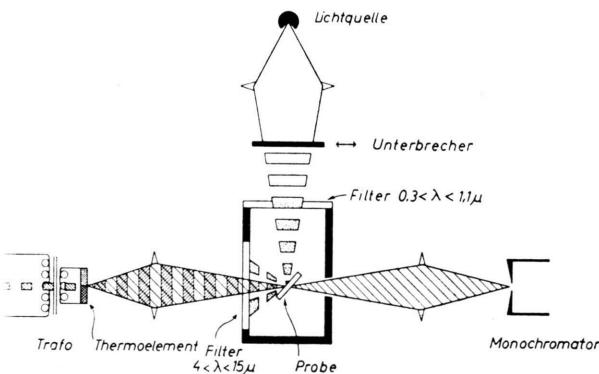


Abb. 2. Schematische Darstellung der Meßmethode: Ultrarotabsorption photoelektrisch erzeugter freier Ladungsträger.

Galvanometer von  $1/100 \text{ sec}$  Schwingungsdauer. Bei der Diffusionslänge der freien Träger von ca. 2 mm kann man eine homogene Dichte der Überschußträger annehmen. Zur Temperaturmessung war ein Thermoelement ebenfalls angelötet. Durch Anblasen der Probe mit Stickstoff von Zimmertemperatur konnte die Temperatur der Probe von ca. 100 auf 22 °C abgesenkt werden.

Die angezeigte, modulierte ultrarote Strahlungsintensität ist die Differenz der von der Probe im Dunkeln und bei Weißlichtbeleuchtung durchgelassenen Intensität:  $I = I_D - I_B$ .

Die geringe Welligkeit der geätzten Oberflächen, verbunden mit dem hohen Brechungsindex von Germanium, führt dazu, daß die in der Probe vielfach reflektierten Intensitätsanteile durch Totalreflexion praktisch ausscheiden. Man wird also nur mit dem ersten durchgehenden Strahl rechnen müssen und auch dabei durch einen Faktor einen Energieverlust berücksichtigen, der durch Zerstreuung auf diese Weise entsteht. Bleibt das Reflexionsvermögen bei

Beleuchtung ungeändert (siehe darüber weiter unten einige Ausführungen), so ergibt sich der Absorptionsquerschnitt  $q$  eines Elektron-Loch-Paares zu

$$q = (1/N) \ln \frac{I_D}{I_D - I}; \quad (1)$$

( $N$  = Zahl der Elektron-Loch-Paare pro  $\text{cm}^2$  durchstrahlter Fläche),

bzw. wenn  $I \ll I_D$ , d. h.  $qN \ll 1$ ,

$$q = \frac{1}{N} \frac{I}{I_D}. \quad (2)$$

$I_D$  wurde ebenfalls direkt gemessen, indem dazu in der unveränderten Justierung lediglich die ultrarote Meßstrahlung mit 12 Hz moduliert wurde. Auf diese Weise brauchen die normale Absorption der Probe im Dunkeln und auch die Streuverluste nicht bekannt zu sein.

b) Die Anordnung B (Abb. 3) stellt eine Variante dar mit dem Vorteil der doppelten optischen „Ausnutzung“ der freien Träger und der damit verbundenen höheren Meßgenauigkeit. Ferner wird die Messung des Reflexionsvermögens im gleichen Strahlengang möglich. Außerdem hat man die Möglichkeit, über einen großflächigen Wärmekontakt die Temperatur der Probe besser variieren bzw. konstant halten zu können.

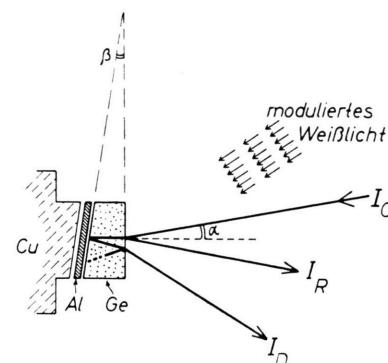


Abb. 3. Schematische Darstellung des Strahlenganges in der Keilprobe: Getrennte Messung ausschließlich der modulierten Absorption in  $I_D$  bzw. der modulierten Reflexion in  $I_R$ .

Die Probe ist jetzt von der Dicke der Diffusionslänge der freien Träger, also ca. 2 mm dick. Sie ist auf der einen, beleuchteten Seite, geätzt. Die Rückseite ist optisch poliert, eben und liegt auf einem Aluminium-Oberflächenspiegel auf, der sich seinerseits auf einem von Kühlmitteln durchflossenen Kupferblock befindet<sup>14</sup>. Das Ganze befindet sich im Hochvakuum.

<sup>14</sup> Über Messungen bei tiefen Temperaturen wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

Da die Eindringtiefe des erregenden Lichtes ( $\lambda < 1,1 \mu$ ) sehr klein ist, verhindert die Dicke der Probe einen Einfluß der Oberflächenrekombination der polierten Seite auf den stationären Wert der Überschußträgerdichte.

Bei der verwendeten relativ großen spektralen Spaltbreite kann die Rückseite der Probe, die auf dem Spiegel aufliegt, als 100% reflektierend aufgefaßt werden. Interferenzerscheinungen wurden nicht beobachtet. Reflektiert an dieser Ebene durchsetzt der Strahlengang die Überschußträger zweimal.

Durch geeignete Wahl des Einfallswinkels  $\alpha$  und des Keilwinkels  $\beta$  der Probe ist es möglich, sowohl die reflektierte Strahlungsintensität  $I_R$  als auch den nach *einmaligem* Durchgang durch die Probe austretenden Energieanteil getrennt messen zu können. Der Aufbau bleibt konstant, es genügt ein Drehen der Probe. Erleichtert wird die Messung durch die Konstanz des Brechungsexponenten der Probe im verwendeten Spektralbereich. Die Auswertung nach Gl. (1) bzw. (2) ist exakt richtig auch bei ideal ebener Oberfläche der Probe.

Grundsätzlich ist auch die Verwendung von planparallelen Proben möglich, die Auswertung jedoch nicht von dieser Einfachheit.

## 2. Messung der Ultrarot-Emission

Zur Messung der Emissionserscheinungen wurden die Proben in der Anordnung A verwendet. Die ultrarote Meßstrahlung war abgeschaltet. Zur Messung des

Spektrums der Emission konnte aus Empfindlichkeitsgründen nur eine grobe Zerlegung erfolgen: Der Probe wurde die Form eines Streifens von  $2 \times 10 \text{ mm}^2$  gegeben. Probe und Thermoelement bildeten dann selbst die „Spalte“ eines zweiten kurzbrennweiten Monochromators mit NaCl-Prisma. Die Geometrie war so, daß eine spektrale Spaltbreite von ca.  $3 \mu$  erreicht wurde. Als Hintergrund der Probe wurde ein geschwärzter, heizbarer Kupferblock angebracht, dessen Temperatur mittels Thermoelement gemessen wurde.

## 3. Messung des Reflexionsvermögens

Bei den Messungen bezüglich einer Änderung des Reflexionsvermögens bei Beleuchtung, auch im langwelligen Spektralbereich, wurde in der Anordnung B der Keilwinkel  $\beta$  so groß gewählt, daß eingetretene Strahlung in *jedem* Fall durch Totalreflexion an der Vorderseite am Wiederaustritt gehindert wurde. Außerdem wurde auf der Rückseite statt des Spiegels ein ultrarotundurchlässiger Kitt verwendet. Zur Messung wurde wieder lediglich die Weißlichtbeleuchtung moduliert, die Ultrarotstrahlung unmoduliert gelassen.

## II. Ergebnisse

### 1. Absorptionsquerschnitt

Abb. 4 zeigt den Absorptionsquerschnitt eines Elektron-Loch-Paares. Als Abszisse ist die Wellenlänge hoch 1,5 aufgetragen, weil man nach der DRUDE-FRÖHLICHSEN Theorie für freie Ladungsträger eine Proportionalität des Absorptionsquerschnittes zu  $\lambda^{1.5}$  erwartet<sup>15</sup>. In starker Abweichung

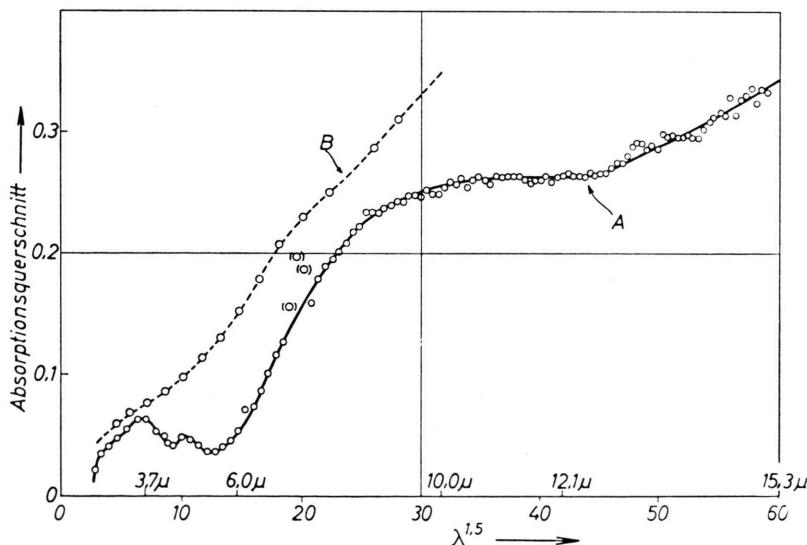


Abb. 4. Absorptionsquerschnitt eines Elektron-Loch-Paares (je in willkürlichen Einheiten): A) bei  $20^\circ\text{C}$ , photoelektrisch erzeugt, B) bei  $300^\circ\text{C}$ , thermisch erzeugt (Eigenleitung).

<sup>15</sup> H. Y. FAN u. M. BECKER, in „Semiconducting Materials“, Butterworth Sci. Publ., London 1951.

<sup>16</sup> H. B. BRIGGS u. R. C. FLETCHER, Phys. Rev. **87**, 1130 [1952].

hiervon zeigt das Spektrum vielmehr die bekannte Form, die p-dotierte Proben bei gleicher Temperatur zeigen<sup>16</sup>: Absorptionsmaxima bei 3,4; 4,7 und 10  $\mu$ .

Nach KAHN<sup>17</sup> setzt sich dieses Spektrum aus drei Absorptionsbanden zusammen, die bei direkten Übergängen der freien Löcher zwischen den drei Valenzbändern entstehen. Entsprechend der Besetzung ergibt der Übergang zwischen dem 1. und 2. Band das stärkste Absorptionsband bei 10  $\mu$ . Bei freien Löchern allein erwartet man nach KAHN erst oberhalb von 30  $\mu$  wieder das Überhandnehmen ihrer mit  $\lambda^{1.5}$  wachsenden „klassischen“ Absorption.

Bei Elektron-Loch-Paaren scheint der Wiederaufstieg vorverlagert, da zu der klassischen Absorption der Löcher die der Elektronen hinzukommt. Dadurch wird der langwellige Abfall der 10  $\mu$ -Bande überdeckt.

Das Vorherrschen der Bandenabsorption unterhalb von 14  $\mu$  stützt die Ergebnisse von NEWMAN<sup>1</sup> und BRIGGS<sup>2</sup> an injizierten Elektron-Loch-Paaren.

Aus der ungeänderten relativen Größe der Absorptionsbanden untereinander ergibt sich, daß auch bei der Elektronenanregung mit Lichtquantenergien, die wesentlich größer sind als der Bandabstand, das Besetzungsverhältnis der Valenzbänder dem thermischen Gleichgewicht entspricht, bzw. daß sich das thermische Gleichgewicht in einer Zeit, die klein ist gegen die Lebensdauer der Löcher, einstellt.

Bei einer Lebensdauer von  $10^{-3}$  sec und einer Stoßzeit mit dem Gitter von  $10^{-13}$  sec bei 300 °K stehen, wenn man 1% Abweichung vom thermischen Gleichgewicht zuläßt, etwa  $10^8$  Stöße zur Verfügung bzw. für die Gleichgewichtseinstellung eine Zeit von  $\tau_g = 10^{-5}$  sec.

Nach der Photonenabsorption hat das Elektron-Loch-Paar die kinetische Energie (zur Vereinfachung sei nur mit einer Löchersorte gerechnet):

$$h\nu - \Delta E = \frac{1}{2}(m_E^* v_E^2 + m_L^* v_L^2); \quad (3)$$

$\Delta E$  = Bandabstand.

Zur Berechnung der Stoßzahl  $N_{St}$ , innerhalb der diese Energie an das Gitter abgegeben wird, genügt es mit den zahlenmäßig überwiegenden Schallquanten der Grenzfrequenz  $v_0$  zu rechnen. Um im Mittel die Energie  $h\nu_0$  an das Gitter abzugeben, braucht das Elektron  $2kT/h\nu_0$  Stöße<sup>18</sup>. Auf Grund der Impulserhaltung

<sup>17</sup> A. H. KAHN, Phys. Rev. 97, 1647 [1955].

<sup>18</sup> H. FRÖHLICH, „Elektronentheorie der Metalle“, Springer-Verlag, Berlin 1936, Seite 251 ff.

$$h\nu_0/c_s = 2m^*v, \quad (4)$$

$c_s$  = Schallgeschwindigkeit,

ist aber die Stoßzahl für ein Elektron bzw. Loch

$$N_{St} = \frac{kT}{4m^*c_s^2} \quad (5)$$

und damit unabhängig von der anfänglichen kinetischen Energie. Rechnet man überschlagsmäßig mit der effektiven Masse  $m_E^* = m_L^* = 0,1 m_0$ , so ist  $N_{St}$  etwa  $10^4$  bei Zimmertemperatur.

Da diese Stoßzahl sehr viel kleiner ist als die experimentell als zur Verfügung stehend abgeschätzte, so erscheint das gefundene thermische Gleichgewicht verständlich. Man findet es übrigens in der folgenden Emissionserscheinung noch einmal bestätigt.

Abb. 4 zeigt ebenfalls den Absorptionsquerschnitt von Elektron-Loch-Paaren bei 300 °C – das ist bei einer eigenleitenden Probe, die Paare sind thermisch erzeugt –<sup>19</sup>. Man findet den p-Banden-Charakter nicht mehr so ausgeprägt. In der Linearisierung des Spektrums zeigt sich, daß bei hohen Temperaturen bevorzugt das Absorptionsminimum zwischen dem 1. und 3. Band ausgefüllt wird. Die Erklärung dürfte darin liegen, daß bei hohen Temperaturen die indirekten Übergänge vom Maximum des 3. Valenzbandes aus stärker in Erscheinung treten (Abb. 5), die eine Phononenabgabe an das Gitter erfordern. Die Energiedifferenzen liegen so, daß der Schwerpunkt dieser Absorption gerade zwischen dem 1. und 3. Absorptionsband der direkten Übergänge liegt.

Die Größe der Absorption, die z. B. das 2. Band der direkten Übergänge überragt, erklärt sich durch die für die indirekten Übergänge zur Verfügung stehende viel größere Löcherdichte im Maximum des Valenzbandes bei  $k=0$ . Für die direkten Übergänge war der Übergang von  $k=0$  aus durch Auswahlregel verboten. Möglicherweise bricht diese Auswahlregel bei hohen Temperaturen außerdem zusammen.

## 2. Emission langwelliger Ultrarotstrahlung

Die ultrarote Emissionsstrahlung erfolgt im Gleichakt mit der die Photopaare erzeugenden intermittierenden Beleuchtung. Mit Hilfe der phasenempfindlichen Gleichtrichtung läßt sie sich leicht von einer durch die periodische Absorption modulierten Strahlung unterscheiden, die – wie unter 1. – im Gegenakt zur Beleuchtung auftritt.

<sup>19</sup> Übernommen aus dem Vortrag des Verfassers auf dem Intern. Kolloquium über Halbleiter und Phosphore 1956 in Garmisch-Partenkirchen – z. Zt. im Druck.

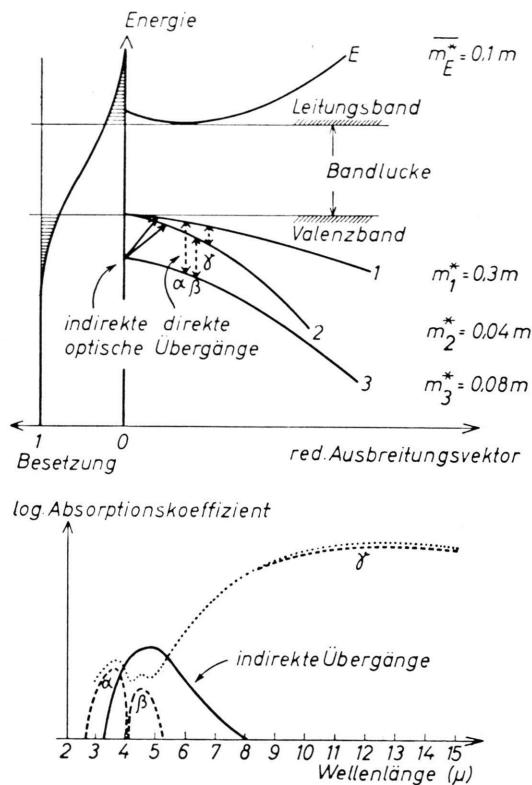


Abb. 5. Schematische Darstellung der direkten (gestrichelt) und der indirekten Übergänge zwischen den drei Valenzbändern und deren Absorptionsanteile im Spektrum.

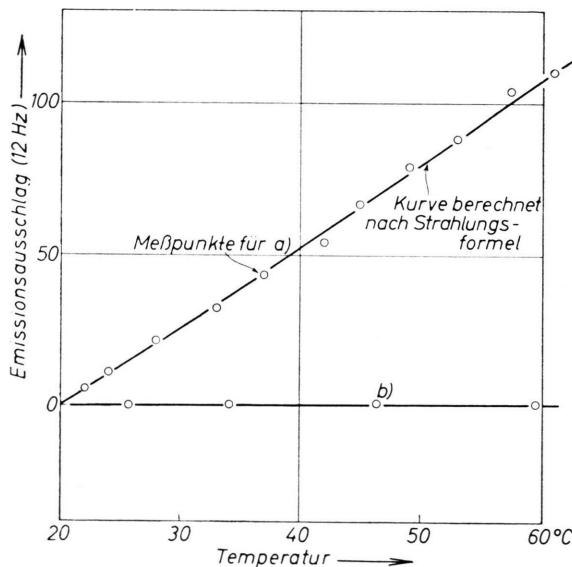


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Gesamtemissionsintensität (4–15  $\mu$ ); 12 Hz moduliert a) Rein-Germanium, b) p-Germanium ( $\rho_{20^\circ\text{C}} = 0.05 \text{ Ohm cm}$ ).

Die Gesamtemissionsintensität zwischen 4 und 15  $\mu$  ist für kleine Übertemperaturen nahezu linear abhängig von der Gittertemperatur (Abb. 6). Es handelt sich dabei nicht um eine Folge von Temperaturschwankungen, sei es auch nur in der Form einer oberflächlich eindringenden Wärmewelle. Eine p-Probe z. B., die so stark dotiert ist, daß bei Beleuchtung die Trägerzahl praktisch ungeändert bleibt, zeigt keine intermittierende Emission, selbst dann nicht, wenn sie dünner und damit thermisch weniger träge ist.

Abb. 7 zeigt das Emissionsspektrum bei verschiedenen Temperaturen. Eingezeichnet ist die berechnete Emissionsstrahlung eines schwarzen Körpers mit einer Temperatur von 70 °C unter gleichen Bedingungen.

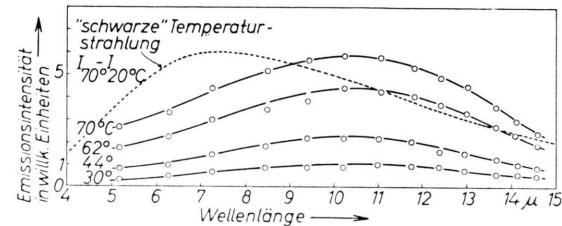


Abb. 7. Emissionsspektrum von photoleitendem Germanium (12 Hz moduliert) bei verschiedener Gittertemperatur (punktiert: Emission eines schwarzen Temperaturstrahlers).

Die Deutung der Emission gelingt rein „phänomenologisch“: Durch die Absorption der Photoelektronen und Löcher wird die Absorption einer hohochmigen Probe wesentlich erhöht. Nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz erhöht sich entsprechend das Emissionsvermögen. Bei konstanter Temperatur erzeugt damit das modulierte Emissionsvermögen eine intermittierende Temperaturstrahlung. Für das Gleichgewicht mit der Gittertemperatur spricht:

a) Die Temperaturabhängigkeit der Emission folgt der PLANCKSchen Strahlungsformel.

b) Es stimmt – im Vergleich mit dem Spektrum der schwarzen Temperaturstrahlung – die Verschiebung des Maximums zu längeren Wellen hin mit dem gemessenen Anstieg des Absorptionskoeffizienten überein.

c) Das KIRCHHOFFSche Gesetz bestätigend steigt das Emissionsvermögen linear mit dem Absorptionskoeffizienten, d. h. mit der Trägerzahl (Abb. 8).

Da das Absorptionsvermögen der Probe mit  $(1 - e^{-qN})$  wächst, erhält man, wenn wie im vorliegenden Fall das Produkt  $qN$  absolut gesehen sehr

klein ist, näherungsweise einen linearen Zusammenhang.

d) Auch quantitativ entspricht die Emission der Temperaturstrahlung, wie ein Umkehrversuch zeigt: Bringt man hinter die Probe einen schwarzen Temperaturstrahler, so ist bei einem bestimmten Temperaturverhältnis die aus dem Germanium austretende Gesamtstrahlung gerade unmoduliert. Die Emission und der um 180 Grad phasenverschobene modulierte Anteil der Hintergrundstrahlung kompensieren sich dann, wenn letztere um den Reflexionsverlust am Germanium energiereicher ist. Das konnte experimentell bestätigt werden.

über Rekombinationsterme innerhalb der Bandlücke, aus, denn da die Proben stets in der Eigenleitung waren, nimmt mit wachsender Gittertemperatur das Verhältnis der Überschußträgerdichte zur Gleichgewichtsträgerdichte exponentiell ab und damit nach der ROOSBROECK-SHOCKLEYSchen Theorie<sup>20</sup> auch die Rekombinationsstrahlung. Im vorliegenden Fall nimmt die Strahlung jedoch mit wachsender Temperatur zu.

Aus gleichem Grund scheiden zur Deutung Übergänge zwischen den Valenzbändern aus, die sich im Gefolge einer Rekombination ergeben würden, z. B. zur Wiederherstellung des Besetzungsverhältnisses.

Da jedoch die Strahlung mit den freien Trägern erscheint und einerseits nach Ausweis des Absorptionskoeffizienten bei Zwischenvalenzbandübergängen der Löcher erfolgt, andererseits nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz im thermischen Gleichgewicht mit der Gittertemperatur ist, bleibt die Deutung, daß es sich um *Umwandlungsübergänge* der Löcher handelt.

Die Löcher haben keine Individualität in den jeweiligen Bändern, sie wechseln vielmehr zwischen den Bändern hin und her. Dies stützt die Deutung von RITTNER<sup>21</sup> anläßlich von Driftbeweglichkeitsmessungen. Trotz der verschiedenen Beweglichkeit der beiden Löchersorten ist dort ihre Laufzeit gleich. Danach soll die Umwandlungszeit ca.  $10^{-9}$  sec sein. Da außerdem die Stoßzeiten mit dem Gitter bei den vorliegenden Temperaturen noch erheblich kürzer sind, ist es, wie schon ausgeführt, verständlich, daß sich innerhalb der Lebensdauer eines Loches die Besetzung der Bänder und die Umwandlungsrate im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter befindet.

Die von AGRAIN<sup>5</sup> bei Trägerinjektion beobachtete langwellige Ultrarotemission, deren Intensität bis zur Meßgrenze bei  $6 \mu$  monoton anstieg, wird neuerlich von dem Autor<sup>6</sup> inneren Valenzbandübergängen zugeschrieben als Folge der elektrischen Anregung der Löcher im starken Feld des injizierenden Kontaktes. Die weit über den thermischen Gleichgewichtswert erhöhte Geschwindigkeit der Löcher führt zu einer gegenüber dem Gitter erhöhten „Löchertemperatur“. Diese Emission beschränkt sich damit auf den geometrischen Bereich hoher Feldstärken einschließlich eines Abstandes davon, den die Löcher innerhalb der Zeit ihrer Gleichgewichtseinstellung,  $\tau_g$ , erreichen.

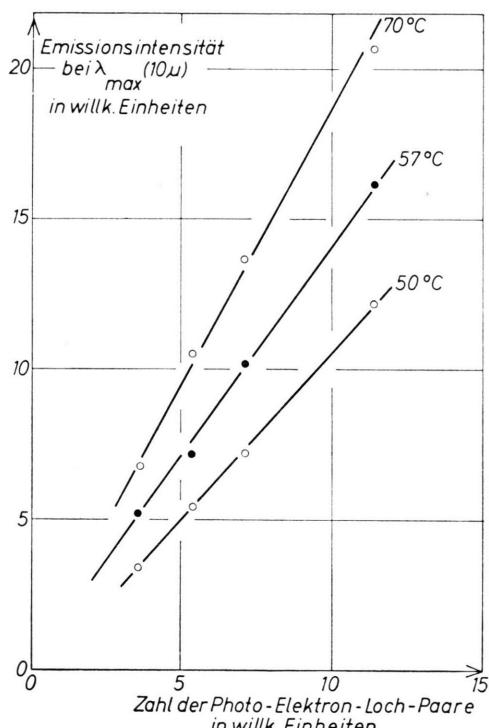


Abb. 8. Emissionsintensität von photoleitendem Germanium (12 Hz moduliert) bei  $10 \mu$  und verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zahl der Elektron-Loch-Paare.

e) Ist die Temperatur der Probe kleiner als die des thermischen Strahlungsempfängers, so erfolgt in der Periode erhöhten Absorptionsvermögens eine Abkühlung des Empfängers, der Ausschlag erfolgt gegenphasig.

Zur Erklärung des Strahlungsmechanismus scheidet die Deutung als Rekombinationsstrahlung, auch

<sup>20</sup> W. VAN ROOSBROECK u. W. SHOCKLEY, Phys. Rev. **94**, 1558 [1954].

<sup>21</sup> E. S. RITTNER, Phys. Rev. **101**, 1291 [1956].

Demgegenüber zeigen im vorliegenden Fall die Ergebnisse, daß man bei optischer Erzeugung der Elektronen und Löcher, sofern man den ganzen Diffusionsbereich umfaßt, ein Volumen vor sich hat, in dem der Anteil nicht-thermischer Überschußträger verschwindend ist. Im Fall der Injektion tritt ein solcher Bereich auf Grund der Drift der Minoritätsträger im elektrischen Feld erst in größerem Abstand von der Sperrsicht auf. Bei der Versuchsführung hat man auf die Verschiedenheit dieser Bereiche zu achten.

### 3. Änderung des Reflexionsvermögens

Eine Änderung des Reflexionsvermögens bei der optischen Änderung der Dichte der freien Ladungsträger von  $2,5 \cdot 10^{13}$  auf ca.  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  konnte nicht festgestellt werden, jedenfalls keine, die größer wäre als 0,1%. Eine Beeinflussung des Reflexionsvermögens über den Absorptionsindex in den FRESNELSchen Formeln ist bei diesen Trägerdichten auch nicht zu erwarten.

Wenn FILINSKY<sup>7</sup> bei der *Injektion* freier Träger eine Änderung des Reflexionsvermögens um 0,5% beobachtet hat, so dürfte durch das vorliegende Ergebnis die Deutung von SOSNOWSKI<sup>22</sup> gestützt werden, daß die Reflexionsänderung durch die gleichzeitige elektrische Steuerung von Oberflächen-Inversionsschichten bzw. inneren p-n-Schichten zustande kommt, wobei hinreichende Trägerdichteänderungen erzeugt werden können.

Die von ISHIGURO und HAYASHI<sup>8</sup> interferometrisch im sichtbaren Spektralbereich bestimmte Änderung des Brechungsindexes um +0,5 bei starker Weißlichtbeleuchtung würde eine Erhöhung des Reflexionsvermögens um ca. 10% bedeuten. Etwas derartiges konnte im ultravioletten Spektralbereich der vorliegenden Messungen nicht beobachtet werden, auch dann nicht, wenn wegen der von den Autoren mitgeteilten

großen Zeitkonstante das Weißlicht unmoduliert blieb. Wenn die Erklärung nicht in der Verschiedenheit des Spektralbereichs der Beobachtung liegt, wäre an die spezielle Struktur der aufgedampften Schicht und an den bei Phosphoren bekannten photodielektrischen Effekt zu denken.

## III. Zusammenfassung

1. Bei hohen Überschüddichten von durch Photoeffekt erzeugten freien Elektron-Loch-Paaren wird deren Absorptionsspektrum unterhalb von  $14 \mu$  beherrscht durch die direkten Zwischenvalenzbandübergänge der freien Löcher.

2. Bei höheren Temperaturen wird das Bandenspektrum eingeebnnet. Zur Erklärung können die bei höheren Temperaturen einsetzenden indirekten Übergänge zwischen den Valenzbändern herangezogen werden.

3. Infolge des inversen Prozesses zur Absorption emittiert Germanium langwellige Ultrarotstrahlung mit einem Maximum bei  $10 \mu$ . Die Strahlung erfolgt nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz.

4. Aus der relativen Größe der Absorptionsbanden und der Gültigkeit des KIRCHHOFFSchen Gesetzes für die Emission ist zu folgern, daß bei der vorliegenden optischen Anregung das Zahlenverhältnis und die strahlende Umwandlung der Löcher im thermischen Gleichgewicht mit der Gittertemperatur steht.

5. Eine Änderung des Reflexionsvermögens größer als 0,1% konnte bei den vorliegenden Dichteänderungen der freien Ladungsträger durch Photoeffekt nicht beobachtet werden.

Dem Institutedirektor Herrn Professor Dr. J. JAUMANN danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Untersuchung sowie für fördernde Diskussionen. Die Süddeutsche Apparate-Firma, Nürnberg, stellte dankenswerter Weise die Germanium-Einkristalle zur Verfügung. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Untersuchung durch die Bereitstellung von experimentellem Hilfsgerät.

<sup>22</sup> L. SOSNOWSKI, Phys. Rev. **107**, 1193 [1957].