

Über die Strukturempfindlichkeit von Galliumtellurid (Ga_2Te_3) gegen geringste Cu-Zusätze

Von GÜNTER HARBEKE und GÜNTER LAUTZ

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig
(Z. Naturforsch. **13 a**, 771—775 [1958]; eingegangen am 21. Mai 1958)

Die dreiwertigen Telluride der Elemente Indium und Gallium kristallisieren im Zinkblendegitter, wobei ein Drittel aller Plätze der Metallatome unbesetzt bleibt. Bei Versuchen, diese Lückenkonzentration im Ga_2Te_3 durch Zugabe kleinster Cu-Mengen von 10^{-6} bis 10^{-1} Atom-% (bezogen auf die Zahl der Ga-Atome) zu verändern, wird eine unerwartete Beeinflussung der kristallographischen und elektronischen Struktur dieses Stoffes gefunden. Cu-Konzentrationen unter $8 \cdot 10^{-6}$ Atom-% verursachen eine lineare Gitterdehnung $\leq 2,7\%$, die röntgenographisch nachweisbar ist und sekundär zu einer Verringerung der Eigenleitungsaktivierungsenergie bis zu 0,86 eV im Vergleich zu 1,55 eV im unverspannten Gitter führt. Bei Cu-Zusätzen $\geq 10^{-5}$ Atom-% kann aus elektrischen und röntgenographischen Untersuchungen neben einer weiteren Gitterdehnung auch das Auftreten einer neuen Kristallphase eindeutig ermittelt werden. Die experimentellen Ergebnisse dieser ungewöhnlichen strukturellen Veränderungen durch die Dotierung eines Halbleiters in dem angegebenen Fremdstoffkonzentrationsbereich werden im Zusammenhang mit den elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Verbindung diskutiert.

In einigen vorhergehenden Arbeiten wurde ausführlich über die kristallographischen, elektrischen und optischen Eigenschaften des Ga_2Te_3 berichtet¹⁻⁴. Nach HAHN und KLINGLER⁵ kristallisiert das Tellurid ähnlich wie z. B. auch In_2Te_3 in einem Zinkblendegitter mit statistisch verteilten Lücken im Teilgitter der Metallatome. Bei Temperaturen oberhalb 670 °C wird eine Phasenumwandlung in das dann energetisch günstigere Wurtzitgitter beobachtet. Die Übergangstemperatur scheint von der Keimbildung der neuen Phase und damit von der Kristallitgröße abhängig zu sein. Gegenüber den wesentlich stärker heteropolaren II – VI-Verbindungen ist die Stabilität der rein kubischen Zinkblendephase beim Ga_2Te_3 offensichtlich vermindert.

Eigene Messungen der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ergaben eine Aktivierungsenergie von $\Delta E_0 = 1,55$ eV, die der Breite der verbotenen Zone bei 0 °K entspricht. Für die Trägerbeweglichkeit im Störleitungsgebiet bei Raumtemperatur konnte aus HALL-Effektmessungen nur eine obere Grenze von $56 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ abgeschätzt werden. Der niedrige Wert wird mit der Störung des Kristallpotentials in der Umgebung der Lücken in engem Zusammenhang stehen. Hier sollte sich also die experimentelle Möglichkeit bieten, durch definierte Zusätze die Lückenkonzentration und damit Trägerdichte und -beweglichkeit zu beeinflussen.

Auch für die optischen Absorptionsmessungen waren die Experimente an dotiertem Ga_2Te_3 von Interesse, da nach den bisher vorliegenden Ergebnissen

an reinen Proben die Grundgitterabsorption abweichend von den elektrischen Messungen bei Raumtemperatur mit indirekten Übergängen bei einer Aktivierungsenergie von 0,94 eV verknüpft ist. Hier wird es durch unsere früheren Untersuchungen wahrscheinlich gemacht, daß Lückenassoziationen oder Excitonen Einfluß auf die optische Anregung haben und die geringen optischen ΔE -Werte durch Übergänge zwischen diesen Zwischentermen und den Leitungsbändern zu deuten sind^{3,4}. Eine sonst mögliche Erklärung mit einem ungewöhnlich großen Temperaturkoeffizienten des Bandabstandes wird durch unsere Versuche über die Temperaturabhängigkeit der optischen Absorption widerlegt. Setzt man nun diesen Kristallen geringe Cu-Mengen zu, so sollten auch die optischen Eigenschaften erhebliche Veränderungen erfahren.

Die vorstehend beschriebenen Erwartungen sind nach unseren Kenntnissen über die Halbleitung in polaren oder teilweise polaren Kristallen durchaus plausibel. Sie sind hier noch einmal erläutert worden, um den außergewöhnlichen – wahrscheinlich spezifischen – Einfluß des Cu in kleinsten Konzentrationen auf das Ga_2Te_3 besonders deutlich aus den nachfolgend geschilderten Experimenten hervortreten zu lassen.

¹ G. HARBEKE u. G. LAUTZ, Z. Naturforsch. **11 a**, 1015 [1956].

² G. HARBEKE u. G. LAUTZ, Optik **14**, 547 [1957].

³ G. HARBEKE u. G. LAUTZ, Z. Naturforsch. **13 a**, 775 [1958].

⁴ G. HARBEKE, Dissertation, Braunschweig 1958.

⁵ H. HAHN u. W. KLINGLER, Z. anorg. allg. Chem. **259**, 135 [1949].



1. Ergebnisse der elektrischen und optischen Messungen

Bezüglich der Probenherstellung und der Meßanordnung für die elektrischen und optischen Versuche sei auf unsere früheren Arbeiten^{1, 2, 4} verwiesen. Die Cu-Zusätze wurden über stufenweise im Verhältnis 1 : 10 verdünnte Ga – Cu-Vorlegierungen den stöchiometrischen Ga- und Te-Einwaagen beigegeben. Daß bei diesem wiederholten Schmelzprozeß trotz sauberster Bedingungen nicht doch schließlich eine kritische Anhäufung geringer Verunreinigungen eintrat, kann dadurch belegt werden, daß z. B. die Probe GC 7 aus der letzten Vorlegierung der Reihe von Ga – Cu-Legierungen hergestellt worden ist und nahezu die Eigenschaften des reinen Ga₂Te₃ besitzt. (Vgl. Tab. 1.) Die Cu-Konzentrationen wurden aus den Einwaagen berechnet. Sie können daher nur dann exakt richtig sein, wenn bei dem mehrfachen Legierungsprozeß stets eine völlige Homogenisierung der Schmelze eingetreten ist. Da dieser Zustand bei den hier interessierenden kleinen Cu-Konzentrationen nie ganz erreicht werden kann, wollen wir vorsichtig die Cu-Konzentration als nur der Größenordnung nach bestimmt ansehen. So müssen wir z. B. auch bei der Probe GC 12 nach ihren physikalischen Eigenschaften auf eine etwas abweichende Cu-Konzentration schließen, als dem Einwaageprozentsatz entspricht.

In den Abb. 1 a und 1 b sind die Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven von 9 Proben eingetragen, die sich nur durch ihren Cu-Gehalt unterscheiden. Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung der Einzelproben mit detaillierten Angaben über die Cu-Menge bez. auf die Zahl der Ga-Atome, die Leitfähigkeiten bei 500 °K und die bei 500 °K bzw. 700 °K aus dem Leitfähigkeits-Temperaturkoeffizienten in einem Temperaturintervall von 100° nach dem einfachen exp-Gesetz erschlossenen Aktivierungsenergien. Außerdem sind zum Vergleich die entsprechenden Daten von reinen Ga₂Te₃-Proben eingetragen worden¹. Deutlich sind bei diesen Untersuchungen zwei Substanzgruppen unterscheidbar.

Für Cu-Konzentrationen $\leq 8 \cdot 10^{-6}$ At.-% bleibt qualitativ der Halbleitercharakter des Galliumtellurids erhalten. Quantitativ ist eine erhebliche Abnahme der Aktivierungsenergie mit steigendem Cu-Gehalt erkennbar. Bei der Probe GC 12 müssen wir nach Ausweis ihrer elektrischen Kennwerte abweichend von dem berechneten einen tatsächlichen Cu-Gehalt von etwa $4 \cdot 10^{-6}$ At.-% annehmen. Die zweite Gruppe der dotierten Proben mit Cu-Zusätzen $\geq 10^{-5}$ At.-% zeichnet sich bei 500 °K durch wesentlich höhere Leitwerte und in der Umgebung von Zimmertemperatur auch durch einen metallischen Widerstands-Temperatur-Koeffizienten aus. Alle Proben dieser Gruppe zeigen zudem zwischen 448 °C und 459 °C Anomalien in der Temperaturabhängigkeit der elek-

Probe	Zusatz Atom-%	Vorlegierung Nr.	Cu-Gehalt Atom-%	Phasen- umwandl. °C	$\sigma_{500^\circ\text{K}}$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	ΔE_0 bei 500°K eV	ΔE_0 bei 700°K eV
GC 1	10 ⁻¹	1	10		$5,55 \cdot 10^{-1}$		
GC 2	10 ⁻²	2	10 ⁻¹	459	$4,51 \cdot 10^{-1}$		
GC 3	10 ⁻³	2	10 ⁻¹	448	$3,44 \cdot 10^{-1}$		
GC 4	10 ⁻⁴	2	10 ⁻¹	454	$2,48 \cdot 10^{-1}$		
GC 5	10 ⁻⁵	3	10 ⁻³	448	$2,22 \cdot 10^{-1}$		
GC 7	10 ⁻⁶	4	10 ⁻⁴		$1,23 \cdot 10^{-3}$	1,56	1,45
GC 9	$5 \cdot 10^{-6}$	4	10 ⁻⁴		$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,32	1,24
GC 10	$8 \cdot 10^{-6}$	4	10 ⁻⁴		$2,88 \cdot 10^{-2}$	0,86	0,86
GC 12	(10 ⁻⁵)	4	10 ⁻⁴		$5,55 \cdot 10^{-3}$	1,46	1,06
G 1*					$3,5 \cdot 10^{-3}$	1,2	1,1
G 2					$1,8 \cdot 10^{-4}$	1,52	1,52
G 4					$3,25 \cdot 10^{-4}$	1,56	1,56
G 5					$4,5 \cdot 10^{-4}$	1,58	1,58

* technisch reine Ausgangssubstanzen, vgl. Anm. 1.

Tab. 1.

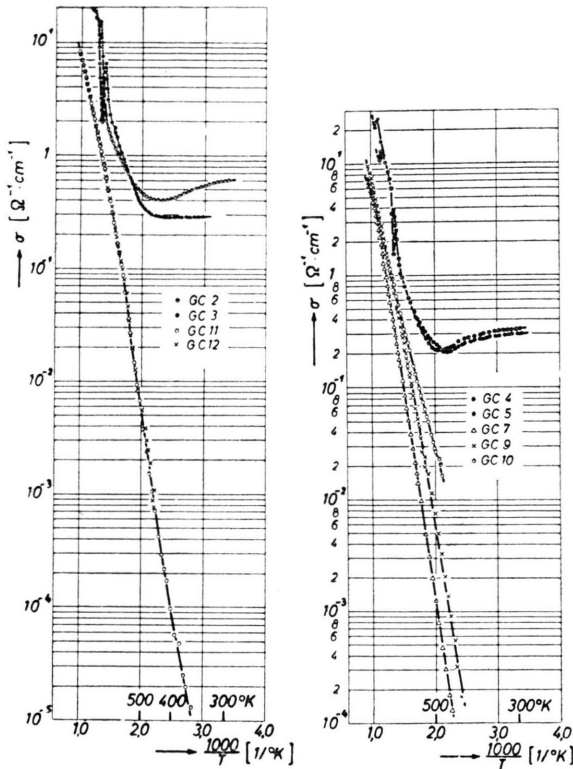


Abb. 1a und 1b. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Ga_2Te_3 -Proben mit geringen Cu-Zusätzen zwischen 400 °K und 1000 °K (vgl. auch Tab. 1).

trischen Leitfähigkeit, wie sie gewöhnlich bei einer Phasenumwandlung auftreten. Soweit die Messungen bis zu diesen Temperaturen ausgedehnt werden konnten, ist bei dieser zweiten Gruppe auch noch eine Anomalie bei etwa 550 °C erkennbar. In der Abb. 2 sind die Meßpunkte an Proben mit Cu-Gehalten $\geq 10^{-5}$ At.-% im ersten Umwandlungsintervall noch einmal vergrößert dargestellt worden. Das gleichartige Verhalten dieser Proben tritt klar hervor. Während des Versuchs wurde zudem in diesem Temperaturbereich eine starke Tendenz zum Übergang in die Gasphase beobachtet, was die Deutung der Meßkurven durch eine Phasenumwandlung stützt.

Optische Absorptionsmessungen stimmen mit dieser Gruppeneinteilung der Proben mit Cu-Gehalten $< 10^{-5}$ At.-% und $\geq 10^{-5}$ At.-% überein. Während bei dem geringfügig dotierten Ga_2Te_3 auch optisch die Halbleitereigenschaften noch auffindbar sind, bleiben die Kristalle mit Cu-Mengen über 10^{-5} At.-% im ganzen Spektralbereich von 0,5 bis 3 μ undurchlässig. Das optische Verhalten ähnelt dem der metallisch leitenden Verbindungen. Eine quantitative

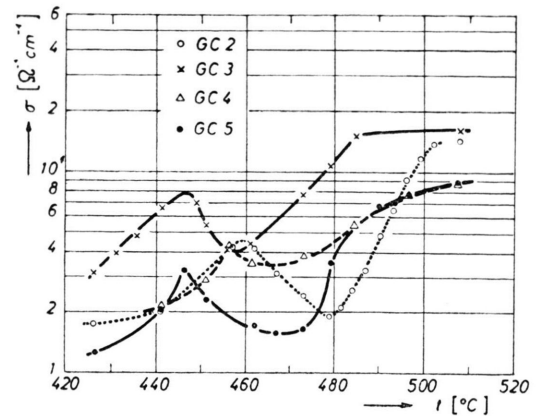


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Ga_2Te_3 mit Cu-Zusätzen $\geq 10^{-5}$ Atom-% im Umwandlungsgebiet um 450 °C (vgl. auch Tab. 1).

Auswertung der Absorptionskurven bei den halbleitenden Proben mit Hilfe indirekter Übergänge ergibt z. B. bei der Probe GC 12 bei Raumtemperatur nur den geringfügig verminderten Wert von 0,90 eV statt 0,94 eV bei reinem Ga_2Te_3 .

2. Einfluß der Zusätze auf die Gitterstruktur

Die Deutung der völlig unerwarteten und neuen Ergebnisse der elektrischen und optischen Messungen wird durch röntgenographische Strukturuntersuchungen sehr erleichtert. Die Abb. 3 enthält eine schematische Darstellung der Photometerkurven von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der Proben G 2, GC 10, GC 5, GC 1, die sich nur in ihrem Cu-Gehalt unterscheiden. Die Linien charakterisieren die Schwerpunktslagen der RÖNTGEN-Reflexe, ihre Länge ist ein Maß für die relative Intensität. Die unterste Reihe entspricht dem reinen Ga_2Te_3 ; die Reflexe können mit dem Strukturfaktor des kubisch flächenzentrierten Gitters identifiziert werden. Bei der Probe GC 10 sind ebenfalls nur die Reflexe des reinen Ga_2Te_3 deutlich erkennbar, doch ist die Lage der Linien nach kleineren Ablenkungswinkeln hin verschoben, die Linienbreite vergrößert. Die damit verknüpfte mittlere lineare Gitterdehnung kann bei dem Cu-Zusatz von $8 \cdot 10^{-6}$ At.-% zu 2,7% ermittelt werden. Die Aufnahme der Probe GC 5 zeigt eine noch weiter vergrößerte lineare Gitterdehnung (im Mittel 6,1% gegenüber dem unverspannten Gitter) und zudem augenfällig den mehrphasigen Charakter der Substanz. Bei der Probe GC 1 ist gegenüber GC 5 keine weitere Gitterdehnung erkennbar, doch treten die Linien der

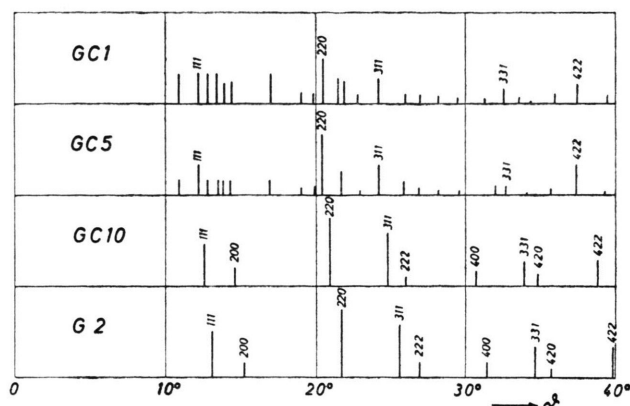


Abb. 3. Schematische Darstellung der Photometerkurven von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von Ga_2Te_3 -Proben mit unterschiedlichem Cu -Gehalt (vgl. auch Tab. 1).

neuen Phase ungleich stärker hervor. Die nichtinduzierten Reflexe sind weder als Cu - noch als Te -Linien deutbar, auch ist keine Korrelation mit den intensitätsreichsten Linien des Cu_2Te , des GaTe oder der Verbindung CuGaTe_2 (s. Anm.⁶) möglich. Dieser Befund erscheint angesichts der geringen Cu -Konzentrationen auch plausibel. Offensichtlich ist beim GC 5 die maximale Aufnahmefähigkeit des Gitters für Cu bereits erreicht, Cu -Einlagerungen $\geq 10^{-5}$ At.-% sind nur noch durch die Bildung einer anderen Phase möglich.

Während GC 10 noch zu der Halbleitergruppe des dotierten Ga_2Te_3 gehörte, hatten wir GC 5 wie auch GC 1 in die teilweise metallische Gruppe zu klassifizieren. Als wesentliches Ergebnis der Strukturuntersuchungen dürfen wir daher feststellen, daß die aus elektrischen und optischen Messungen erschlossene Gruppeneinteilung der dotierten Ga_2Te_3 -Proben mit kristallographischen Veränderungen verknüpft ist.

3. Diskussion

Aus diesem Grunde können wir nunmehr die elektrischen Messungen durch die strukturellen Änderungen in Abhängigkeit vom Cu -Gehalt deuten. Es ist verständlich, daß die Gitteraufweitung bei dem Einbau der Cu -Atome in das Ga_2Te_3 zu einer Abnahme des Bandabstandes Anlaß gibt. Dieser Effekt wäre etwa mit dem Dilatationsanteil der Temperaturabhängigkeit von ΔE vergleichbar, die bei den meisten Halbleitern in diesem Sinne gerichtet ist, was auch

nicht im Widerspruch zu unseren optischen Messungen am Ga_2Te_3 steht. Daß manche Kurven der halbleitenden Gruppe in den Abb. 1 (vgl. auch Tab. 1) bei höheren Temperaturen niedrigere ΔE_0 -Werte aufweisen, wird wahrscheinlich durch eine weitere räumliche Ausdehnung der Wirkungssphäre der Cu -Atome als mechanische Spannungszentren zu verstehen sein. Man würde dann bei höheren Temperaturen wieder schärfere RÖNTGEN-Linien zu erwarten haben. Berechnet man aus der relativen Volumendehnung durch Cu -Einbau bei der Probe GC 10 und aus der Änderung der Aktivierungsenergie die Variation des ΔE_0 für die relative Dehnung 1, so ergibt sich

$$\gamma = \frac{\delta(\Delta E_0)}{\delta(\Delta V/V)} = -\frac{1,55 - 0,86}{3 \cdot 0,027} = -8,5 \text{ eV.}$$

Vergleichsweise liegt der entsprechende Wert für Ge bei $-6,4 \text{ eV}$. Mit diesem γ würde man — lineare Zusammenhänge vorausgesetzt — für die Probe GC 5 einen Bandabstand von

$$1,55 - 8,5 \cdot 3 \cdot 0,061 = 0,00 \text{ eV}$$

berechnen. Qualitativ ist der Zusammenhang zwischen der maximalen Cu -Aufnahmefähigkeit des Gitters — die im übrigen etwas vom Herstellungsverfahren abhängen dürfte —, der entsprechenden Gitterdehnung und dem Auftreten des metallischen Temperatur-Koeffizienten bis zu 450°K verständlich; die quantitative Übereinstimmung ($\Delta E_0 = 0$) kann jedoch noch zufälliger Natur sein.

Die Beobachtungen an den gering dotierten Ga_2Te_3 -Proben ($\leq 8 \cdot 10^{-6}$ At.-% Cu) stehen auch in Einklang mit der Deutung der Störstellenart in reinem Ga_2Te_3 . So hatten wir bereits in der Einführung darauf hingewiesen, daß infolge von Lückenassoziationen im Ga_2Te_3 atomare Bereiche mit geringeren Elektronenablösearbeiten als z. B. in den einfachen Lücken vorhanden sind. In diesen Assoziaten besteht aber auf Grund der COULOMBSchen Abstoßungspotentiale der Te^{--} -Ionen eine gewisse örtliche Druckwirkung auf das Gitter, die mit der Gitterdehnung durch Cu -Einbau wenigstens ihrer Tendenz nach qualitativ vergleichbar ist und eine Verminderung der Aktivierungsenergie verstehen läßt^{3,4}.

Die bei Cu -Konzentrationen $\geq 10^{-5}$ At.-% zu beobachtenden elektrischen und optischen Effekte sind nach Aussage der DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen mit einer anderen Phase verknüpft und können daher zu den Ergebnissen an reinem Ga_2Te_3 in keinen quantitativen Zusammenhang gebracht werden.

Der große Einfluß des Cu auf die Struktur des

⁶ H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A. D. MEYER u. G. STÖRGER, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 153 [1953].

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

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

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

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

VON GÜNTER HARBEKE und GÜNTER LAUTZ

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

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

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

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

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

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

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

³ G. HARBEKE, Dissertation, Braunschweig 1958.

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

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

⁶ J. APPEL, Dissertation, Braunschweig 1955.

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

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