

beobachtet werden konnte. Die erste dieser Messungen und der kleinere der Werte bei 558 °C, wo die chemische Analyse unzuverlässig war, ist bei den Berechnungen ausgelassen worden.

Abb. 1 zeigt $\ln D^+$ als Funktion von T^{-1} . Trotz der oben erwähnten chemischen Störungen liegt eine lineare Abhängigkeit vor. Das Ergebnis, siehe Tab. 1, wurde in der Gleichung

$$D^+ = (0,079 \pm 0,017) \exp \frac{-16\,060 \pm 330}{RT}$$

mit den angegebenen wahrscheinlichen Fehlern¹¹ zusammengefaßt. Hier wird D^+ in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ und R in $\text{cal Mol}^{-1} \text{grad}^{-1}$ angegeben. Das Meßintervall, 402 bis 636 °C, entspricht fast dem ganzen Gebiet des flüssigen Zustandes (Schmelz- bzw. Siedepunkt des ZnBr_2 : 394 bzw. 656 °C).

Wie aus dem Verhalten der Leitfähigkeit¹² zu erwarten ist, ist der Selbstdiffusionskoeffizient von der Temperatur stark abhängig. Eine nähere Diskussion (vgl. Anm. ¹) lohnt sich erst, wenn die Leitfähigkeit auch für Temperaturen oberhalb 460 °C gemessen

Diese Untersuchung ist vom Atomkommittén finanziell unterstützt worden. A. B. Atomenergi hat kostenlos das radioaktive Zink zu unserer Verfügung gestellt. Wir danken Herrn Professor N. RYDE für sein freundliches Interesse und den Herren Tekn. Lic. E. BERNE und A. LODDING, M. A., für wertvolle Diskussionen. Der eine von uns (L.-E. WALLIN) dankt Tekniska Forskningsrådet für ein Stipendium.

¹¹ J. TOPPING, Errors of Observation and their Treatment, Institute of Physics, London 1955, S. 105.

¹² GMEILINS Handbuch der anorg. Chem. 8. Aufl. **32**, 182 [1924].

Über die Kantenemission und andere Emissionen des GaN

Von H. G. GRIMMEISS und H. KOELMANS

Aus den Philips-Forschungslaboratorien Aachen und Eindhoven
(Z. Naturforschg. **14 a**, 264—271 [1959]; eingegangen am 18. Dezember 1958)

Es werden die Fluoreszenzeigenschaften des reinen und des mit Lithium, Zink und Magnesium dotierten GaN bei Anregung mit UV-Licht und Kathodenstrahlen in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Mehrere Emissionsbanden wurden beobachtet, von denen die kurzwelligste Bande als Rekombinationsstrahlung freier Elektronen mit freien Löchern gedeutet wird.

Unsere Untersuchungen an GaN ergaben, daß diese Verbindung vom Typ $A^{III}B^V$ unter gewissen Bedingungen sowohl mit ultravioletttem Licht, als auch mit Kathodenstrahlen gute Lumineszenzeigenschaften aufweist. Insbesondere konnten in der Nähe der Absorptionskante mehrere Emissionsbanden nachgewiesen werden.

Solche kantennahen Emissionen sind seit längerer Zeit an ZnO ^{1, 2}, ZnS und CdS ³ beobachtet worden. Besonders an CdS sind in diesem Zusammenhang ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt worden. Während einige Autoren^{3, 4} der Ansicht waren, daß die Emission von Exzitonen verursacht würde, konnten andere zeigen, daß diese Lumineszenz durch Störterme hervorgerufen wird^{5–8}. Diese Beobachtung wurde von DIEMER⁹ bestätigt. Über die Art der Störterme besteht nach wie vor Unklarheit.

Seit kurzem hat man solche kantennahen Emissionen auch an Ge und Si¹⁰, SiC ¹¹, GaSb , GaAs und InP ¹², hervorgerufen durch Trägerinjektion, beobachtet und als direkte Rekombinationsstrahlung von freien Elektronen mit freien Löchern gedeutet.

Die kurzwelligste Emission des GaN zeigt ein anderes Verhalten als die entsprechende an CdS beobachtete Lumineszenz. Ihre Eigenschaften decken sich dagegen weitgehend mit den an Si und Ge beobachteten Emissionen.

Herstellung

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von GaN benutzten wir besonders gereinigtes Galliummetall*. Eine spektrochemische Analyse dieses Galliums zeigte folgende atomare Konzentrationen von Fremdelementen: $\text{Hg} = 10 \cdot 10^{-6}$ (bedingt durch die Reinigungsmethode),

¹ J. EWLES, Proc. Roy. Soc., Lond. A **167**, 34 [1938].

² J. T. RANDALL, Trans. Faraday Soc. **35**, 1 [1939].

³ F. A. KRÖGER, Physica **7**, 1 [1940].

⁴ F. A. KRÖGER u. H. J. G. MEYER, Physica **20**, 1149 [1954].

⁵ C. C. KLICK, Phys. Rev. **89**, 274 [1953].

⁶ L. R. FURLONG, Phys. Rev. **95**, 1086 [1954].

⁷ J. LAMBE, Phys. Rev. **98**, 985 [1955].

⁸ J. LAMBE u. C. C. KLICK, Phys. Rev. **103**, 1715 [1956].

⁹ G. DIEMER, Physica **23**, 987 [1957].

¹⁰ J. R. HAYNES u. H. B. BRIGGS, Phys. Rev. **86**, 647 [1952].

¹¹ K. LEHOVEC, C. A. ACCARDO u. E. JAMGOCHIAN, Phys. Rev. **83**, 603 [1951].

¹² R. BRAUNSTEIN, Phys. Rev. **99**, 1892 [1955].

* Wir danken Herrn Dr. J. J. ENGELSMANN für die Herstellung des reinen Galliums.



$\text{Ag} = 3 \cdot 10^{-6}$, $\text{Mn} = 2 \cdot 10^{-6}$, $\text{Al} = 3 \cdot 10^{-6}$ und $\text{Si} = 2 \cdot 10^{-6}$. Mg, Fe, Na und Li konnten nicht nachgewiesen werden. Gute Ergebnisse erhielten wir auch mit dem handelsüblichen reinen Galliummetall. Für unsere Experimente verwendeten wir hauptsächlich ein GaN, das aus Ga und NH_3 hergestellt wurde¹³⁻¹⁶. Das Gallium wurde im NH_3 -Strom (0,75 l/min) in einem Quarzrohr erhitzt. Ab etwa 1050 °C tritt eine heftige Reaktion ein, wobei in wenigen Sekunden das Gallium weitgehend zu GaN umgesetzt wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch eine Stunde im NH_3 -Strom auf 1080 °C erhitzt. Als Reaktionsgefäß wurden Korundschiffchen verwendet. Das NH_3 wurde zur Reinigung zuerst aus der Bombe in ein Glasgefäß destilliert und dann in das Reaktionsrohr verflüchtigt. Anfangs trockneten wir das flüssige NH_3 mit Li. Es stellte sich jedoch heraus, daß dann bei der Verdampfung des Ammoniaks Li mitgerissen wird, wodurch mit Li dotierte Präparate entstehen, die eine ziemlich starke gelbe Fluoreszenz zeigen. Deswegen wurde auf eine besondere Trocknung mit Lithium verzichtet. Die aus Gallium und NH_3 hergestellten GaN-Präparate waren immer hellgrau gefärbt. Es zeigte sich, daß die Reaktionstemperatur nicht viel höher als 1080 °C sein darf, weil das GaN sonst wieder allmählich in Ga und N_2 zerfällt.

Nebenbei versuchten wir noch andere Herstellungsmethoden von GaN. Nach HAHN und JUZA¹⁴ wurde $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ im NH_3 -Strom auf 900 °C erhitzt. Das in dieser Weise hergestellte GaN fluoreszierte nicht und war bei den obengenannten Autoren gelb gefärbt. Möglicherweise wird diese gelbe Farbe durch einen geringen Fluoreinbau verursacht.

Weiter wurde GaN nach JUZA und HUND¹⁷ durch Abbau von Li_3GaN_2 im NH_3 -Strom auf 600 °C hergestellt. Die in dieser Weise gemachten Präparate waren fast weiß, aber enthielten immer ein wenig Li.

Dotierung

Fügt man dem fertigen GaN eine Aktivatorlösung hinzu und erhitzt man nach Trocknung im NH_3 , dann stellt sich heraus, daß in dieser Weise — auch bei den höchsten Temperaturen, bei denen noch ohne Zersetzung des GaN gearbeitet werden konnte (ungefähr 1150 °C) — keine Aktivierung zu spüren war. Eine Aktivierung erreichten wir nur dann, wenn die Aktivatoren als Legierung mit dem Ga zusammen zur Reaktion gebracht wurden. Dieser Effekt könnte erklärt werden, wenn man annimmt, daß das Gitter des GaN unterhalb der Zersetzungstemperatur ganz starr ist, und daß daher bei gewöhnlichem N_2 -Druck die zum Einbau notwendigen Diffusionsgeschwindigkeiten nicht erreicht werden können.

Außer mit Li wurden auch mit Mg und Zn positive Resultate erzielt, die in den folgenden Abschnitten weiter

diskutiert werden. Wenn wir eine Ga-Zn-Legierung im NH_3 -Strom erhitzen, wurde beobachtet, daß das Zn als Zn_3N_2 aus der Legierung verdampfte, ehe das Gallium zu GaN reagiert hatte. Es wurde deshalb das Zn in ein besonderes Schiffchen außerhalb der Reaktionszone gestellt. In dieser Anordnung war das Gallium während der Reaktion mit einem Zn beladenen NH_3 -Strom in Berührung gekommen und das Zn wurde eingebaut.

Experimentelle Ergebnisse

Remissionsmessungen

Remissionsmessungen an mehreren — auch verschieden dotierten — GaN-Proben ergaben, daß der Temperaturverlauf der Absorptionskante zwischen der Temperatur flüssiger Luft und 373 °K nicht linear zu sein scheint. Bei diesen Untersuchungen wurde der Punkt, bei dem auf der langwelligen Seite der Remissionskurve der lineare Verlauf in einen nicht linearen übergeht, als Remissionskante definiert¹⁸, wobei wir es offenlassen, inwieweit dadurch die Breite der verbotenen Zone bestimmt ist. Diese wurde bei ca. 90 °K zu 3,34 eV, bei Zimmertemperatur zu 3,26 eV und bei 373 °K zu 3,22 eV ermittelt.

Alle, auch die dotierten Proben zeigten, abgesehen von einem mit zunehmender Temperatur abnehmen- den Pegel der Restabsorption keine weiteren Absorptionsmaxima, obwohl die Meßkurven zunächst mehrere Maxima aufweisen.

Diese Maxima kommen durch Überlagerung der Remission mit der gleichzeitig auftretenden Emission (Lumineszenz) des GaN zustande. Beide Anteile lassen sich dadurch trennen, daß man einmal die Probe mit dem gesamten interessierenden Spektralbereich der Lichtquelle bestrahlt und die Intensität der remittierten Strahlung als Funktion der Wellenlänge bestimmt und ein anderes Mal die Intensität der remittierten Strahlung der mit monochromatischem Licht bestrahlten Probe mißt. Als Vergleichssubstanz benützten wir MgO .

Lumineszenz bei Anregung mit Kathodenstrahlen

Regt man reines Galliumnitrid mit Kathodenstrahlen (6 kV) an (Abb. 1), dann kann man bei der Temperatur flüssiger Luft eine schmale Emissions-

¹⁴ H. HAHN u. R. JUZA, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 111, 133 [1940].

¹⁵ J. V. LIRMAN u. H. S. ZDANOV, Acta Phys. Chim. URSS **6**, 306 [1937].

¹³ R. JUZA u. H. HAHN, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 282 [1938].

¹⁶ E. KAUER u. A. RABENAU, Z. Naturforsch. **12a**, 942 [1957].

¹⁷ R. JUZA u. F. HUND, Z. anorg. allg. Chem. **257**, 13 [1948].

¹⁸ E. KAUER u. A. RABENAU, Z. Naturforsch. **13a**, 531 [1958].

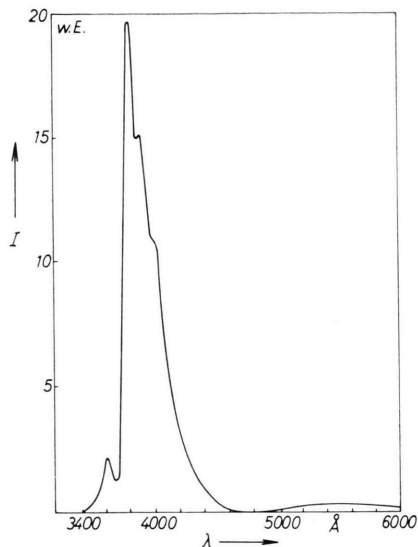


Abb. 1. Emission des reinen GaN bei ca. 90 °K mit Kathodenstrahlen.

bande im UV bei 3600 Å, drei etwas breitere Emissionsbanden – sogenannte Satelliten – bei 3785 Å, 3890 Å und ca. 4050 Å und eine sehr breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 5600 Å nachweisen. Während sich bei einer Erhöhung der Temperatur auf ca. 200 °K (Abb. 2) das Maximum der im UV liegenden Bande nach 3650 Å unter gleichzeitiger starker Intensitätsabnahme verschiebt, bleibt die Lage der Satelliten und die der gelben Emission praktisch unverändert. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 293 °K verlagert das Maximum der kurzwelligsten Emission nach 3710 Å, ändert jedoch nichts an der Lage der gelben Emission. Auch bei weiterer Temperaturerhöhung auf 373 °K und

473 °K läßt sich keine Verschiebung des Maximums der gelben Emission nachweisen, wohl aber verlagert sich die kurzwelligste Emission zu längeren Wellenlängen hin.

Eine Untersuchung der Intensitäten der einzelnen Emissionsbanden bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 3), die aus Gründen der Meßanordnung nur qualitativ durchgeführt wurde, ergab, daß die gelbe Emission mit abnehmender Temperatur zunächst zunimmt, bei ca. 200 °K ein Maximum hat und dann abnimmt. Die Intensität der kurzwelligsten Emission dagegen nimmt mit abnehmender Temperatur zunächst nur langsam zu, steigt dann aber bei ca. 200 °K sehr steil an. Dieser rasche Anstieg bei ca. 220 °K ist bei der 3785 Å-Bande noch ausgeprägter. Obwohl sie bei der Temperatur von flüssiger Luft ungefähr zwanzigmal so intensiv wie die gelbe Emission war, konnte sie bei Zimmertemperatur nicht mehr nachgewiesen werden. Ähnliche Verhältnisse gelten für die 3890 Å-Emission.

Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht

Die spektrale Energieverteilung unserer Proben zeigte bei Zimmertemperatur und tieferen Temperaturen bei Anregung mit UV-Licht gegenüber der Anregung mit Kathodenstrahlen keinen Unterschied. Alle weiteren Untersuchungen wurden deshalb mit UV-Licht durchgeführt. Den Exzitations-Spektren kann man entnehmen, daß sich die maximalen Anregungsenergien nur wenig vom Bandabstand unterscheiden. Um Emissionen nahe der Bandkante noch genau messen zu können, war es notwendig, eine Filterkombination mit möglichst steiler Absorptionskante im kurzwelligen Ausläufer der GaN-Kante zu

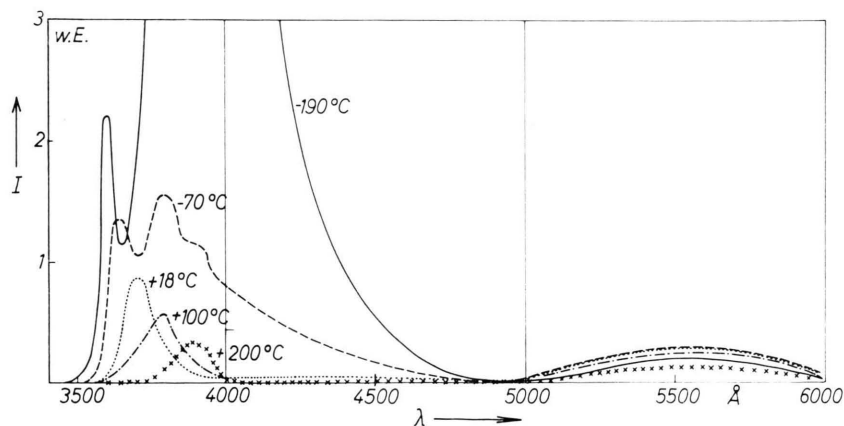


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit der Emissionen des reinen GaN.

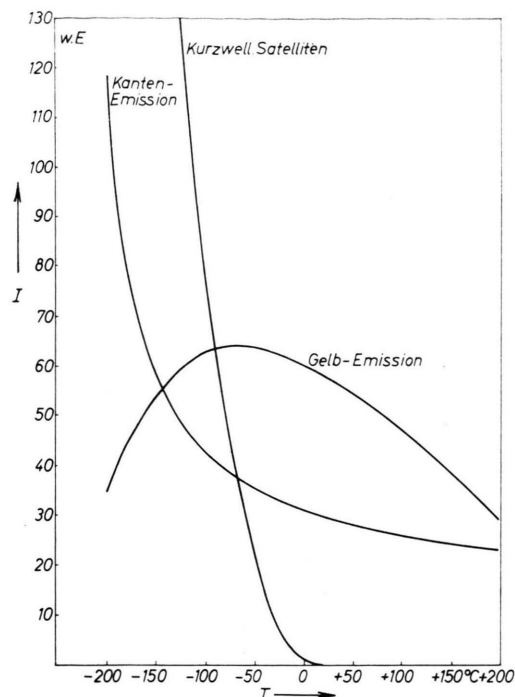


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten der am reinen GaN beobachteten Emissionen.

finden. Bei allen Untersuchungen von Emissionsspektren benutzten wir als Lichtquelle eine HP-Quecksilberlampe 90 W. Als Filter wurde ein 2 mm Schottfilter UG 11 in Verbindung mit einem Kalium-Chromat-Flüssigkeitsfilter (150 mg/l_{H₂O}, 10 mm-Küvette) verwendet. Diese Kombination gestattet es, zwischen 3500 Å und 6500 Å selbst unter extremen Bedingungen die Emissionen unserer Proben völlig frei von Strahlungsanteilen der erregenden Lichtquelle zu untersuchen – mit Ausnahme eines kleinen Peaks, hervorgerufen durch die 3650-Linie der Quecksilberlampe, den wir zur Eichung benützten.

Dotierte Proben

Dotiert man GaN mit Lithium (Abb. 4), dann tritt eine wesentliche Verstärkung der gelben Emission ein. – Im Gegensatz zum reinen GaN nimmt jedoch die Intensität dieser gelben Emission bei tieferen Temperaturen nicht ab, sondern je nach Probe bis um den Faktor 5 (bei ca. 90 °K) zu. Während die Lage der gelben Emission beim reinen GaN praktisch unabhängig von der Temperatur ist, verschiebt sich das Maximum beim GaN-Li mit abnehmender Temperatur zu längeren Wellenlängen hin. Diese

Verschiebung kann zwischen Zimmertemperatur und ca. 90 °K ungefähr 300 Å betragen.

Während man bei der Lithiumdotierung eine Verstärkung der gelben Emission erhält, tritt bei Magnesiumdotierung eine Verstärkung der Satelliten bei

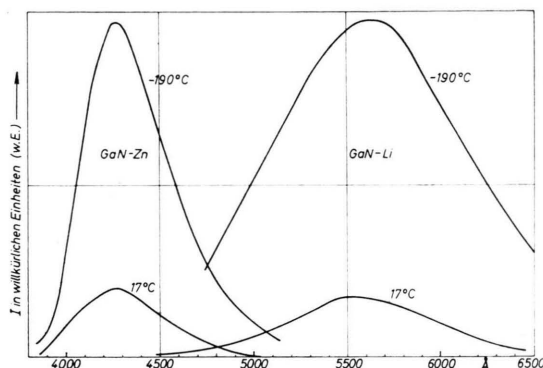


Abb. 4. Die spektrale Verteilung der von Zink und Lithium hervorgerufenen Emissionen bei ca. 90 °K und 300 °K.

sonst gleicher spektraler Energieverteilung ein. Die Intensitätszunahme kann das zehnfache der Intensität betragen, die man ohne Magnesiumdotierung erhält. Die Lage und Form der Satelliten wird durch die Dotierung nicht beeinflusst. Die gleichen Ergebnisse erhält man, wenn man an Stelle von Mg mit Indium dotiert.

Dotiert man GaN mit Zink, dann tritt eine neue, breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 4300 Å auf (Abb. 4). Die Lage des Maximums ist weitgehend temperaturunabhängig. Die Intensität nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Bemerkenswert ist noch, daß bei allen Zn-dotierten Präparaten keine Satellitenemissionen auftreten.

In Abb. 5 geben wir die Ergebnisse wieder, die man erhält, wenn die Intensität der anregenden Strahlung variiert wird. Untersucht wurde die kurzwelligste Emission bei der Temperatur flüssiger Luft und 373 °K, die Satellitenemission bei der Temperatur flüssiger Luft und die gelbe Li-Emission (5600 Å) bei 373 °K. Die gelbe Emission und die Kantenemission bei beiden Temperaturen zeigen innerhalb unseres Meßbereiches eine lineare Abhängigkeit in der log-log-Darstellung. Die Satellitenemission dagegen ist nur bei kleineren Anregungsdichten linear und geht bei starker Anregung in einen sublinearen Bereich über. Die maximale Anregungsdichte ist bei unserer Meßanordnung durch eine 90 W HP-Quecksilberlampe gegeben, die mit Hilfe eines Spiegels auf die Probe abgebildet wird.

Anregungsspektren

Die Energie lokalisierter Terme innerhalb der verbotenen Zone zwischen dem Valenz- und Leitfähigkeitsband und die des Bandabstandes lassen sich manchmal dadurch bestimmen, daß man die Intensität einer bestimmten Emissionsbande als Funktion

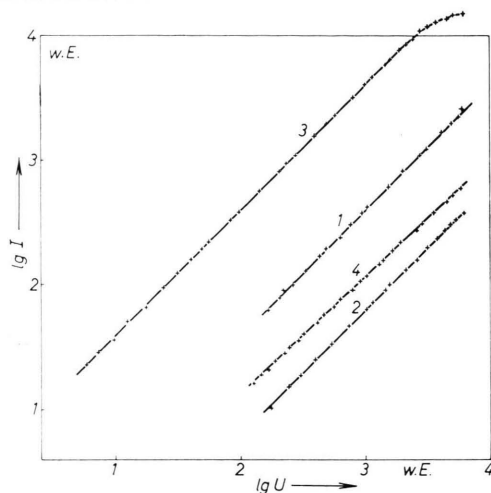


Abb. 5. Die Intensitätsabhängigkeit des GaN von der Anregungsdichte bei verschiedenen Temperaturen (1 Kantenemission bei ca. 90 °K, 2 Kantenemission bei 373 °K, 3 Satellitenemission bei ca. 90 °K, 4 gelbe Li-Emission bei 373 °K).

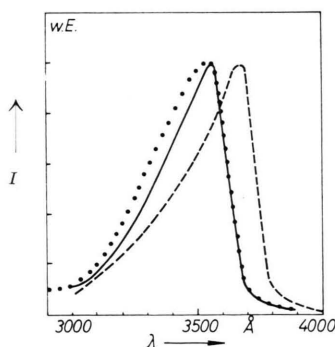


Abb. 6. Anregungsspektren (····· Satellitenemission (3900 Å) des GaN-Mg bei ca. 90 °K; — Blauemission (4300 Å) des GaN-Zn bei ca. 90 °K; --- Gelbemission (5600 Å) des GaN-Li bei Zimmertemperatur).

der Wellenlänge des die Probe anregenden Lichtes mißt. Wir haben die Messungen an Mg-, Zn- und Li-dotierten Proben bei ca. 90 °K und Zimmertemperatur mit einer Wasserstofflampe als Lichtquelle durchgeführt (Abb. 6). Sämtliche Emissionen setzen bei gleichen Temperaturen bei derselben Energie der erregenden Strahlung ein. Weitere Anregungsmaxima konnten nicht nachgewiesen werden.

Als Einsatzpunkt der Emissionen definierten wir

den Schnittpunkt der geradlinigen Verlängerung der langwelligen Anregungskante mit der Abszisse. Für die Satelliten-Emission von GaN-Mg und die blaue Emission (4300 Å) von GaN-Zn ergab sich bei der Temperatur flüssiger Luft jeweils ein Wert von 3,36 eV, während sich bei Zimmertemperatur für die gelbe Emission (5600 Å) von GaN-Li ein Wert von 3,26 eV ergab.

Abklingzeiten

Die Abklingzeiten von vier verschiedenen Emissionen wurden bei der Temperatur der flüssigen Luft bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tab. 1 wiedergegeben.

Probe	Emission Å	Abklingzeit μsec
GaN	3600	$\leq 0,5$
GaN-Li-F	3800	< 1
GaN-Zn	4300	4
GaN-Li	5600	10

Tab. 1.

Kantenemission

Bei allen untersuchten Proben fanden wir bei ca. 90 °K im UV sowohl bei Anregung mit Kathodenstrahlen als auch mit UV-Licht (meistens 3131 Å) eine schmale Emissionsbande, deren Intensität von Probe zu Probe sehr unterschiedlich war. Die größte Intensität bekamen wir jedoch an einer Probe, die die größte Reinheit hatte. Diese bei tiefen Temperaturen ziemlich schmale Bande verbreiterte sich mit steigender Temperatur und verlagerte sich gleichzeitig nach längeren Wellenlängen. In Abb. 7 geben wir die Lage dieser Emission bezüglich der Remissionskante bei verschiedenen Temperaturen wieder.

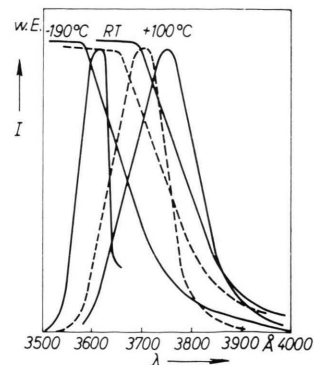


Abb. 7. Synoptische Darstellung der Remissionskante und Kantenemission bei verschiedenen Temperaturen.

Wie man sieht, liegt das Maximum der Emission jeweils am kurzwelligen Ende der Remissionskante. Dieses Maximum liefert wegen der Selbstabsorption über die wirkliche Lage des Emissionsmaximums keine Aussage. In den meisten Fällen, besonders an

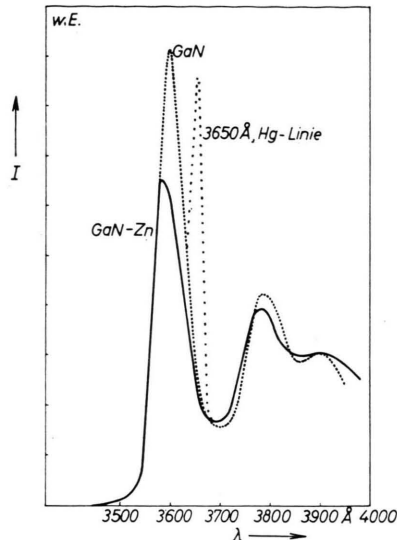


Abb. 8. Kantenemission des reinen GaN und des GaN-Zn bei ca. 90 °K.

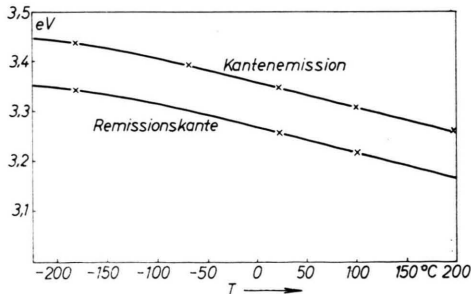


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Kantenemission und der Remissionskante.

sehr reinen Proben, liefern die Meßergebnisse eine symmetrische Bande. Bei Zn-dotierten Proben konnten wir jedoch eine ausgesprochene Unsymmetrie feststellen (Abb. 8).

In Abb. 9 haben wir die Lage dieses relativen Emissionsmaximums und die Lage der oben definierten Remissionskante als Funktion der Temperatur aufgetragen. Wie man theoretisch wegen der Abnahme der Störung der Bänder durch die Gitterschwingungen zu erwarten hat, ist der Verlauf beider Kurven bei tiefen Temperaturen nicht linear. Bemerkenswert ist, daß die Kurven parallel zueinander

liegen. Der Temperaturkoeffizient für beide Kurven ändert sich zwischen $2,6 \cdot 10^{-4}$ eV/Grad bei 90 °K und $5,0 \cdot 10^{-4}$ eV/Grad bei 473 °K.

Diskussion

Im folgenden versuchen wir, eine Erklärung für die einzelnen Emissionsbanden zu geben. Bis jetzt sind wir, wie wir bereits oben erwähnten, noch nicht in der Lage, über die Höhe der Dotierung und Verunreinigung quantitative Angaben zu machen.

Die Lage der kurzwelligsten Emission deutet offenbar darauf hin, daß es sich um eine direkte Rekombination freier Elektronen mit freien Löchern handeln kann, wie man sie auch durch Trägerinjektion¹⁰⁻¹² an anderen Stoffen gefunden zu haben glaubt. Bei einer solchen Kantenemission sollte man erwarten, daß — wenn man von zusätzlichen Phononen-Wechselwirkungen absieht, weil diese nur einige Hundertstel Elektronenvolt betragen können — sie niemals energetisch kleiner als der Bandabstand ist, d. h. sie sollte frühestens bei der Absorptionskante auftreten und sich von dort nach kürzeren Wellenlängen hin erstrecken. Mit zunehmender Energie der Strahlung vergrößert sich aber auch der Absorptionskoeffizient, der so groß werden kann, daß jede entstehende Strahlung wieder absorbiert wird. Eine Kantenemission sollte also an der Absorptionskante einsetzen, wobei ihre Intensität nach kürzeren Wellenlängen hin zunächst zu- und dann wieder abnimmt.

Abb. 7 zeigt, daß unsere kurzwelligste Emission diesen Erwartungen entspricht.

BRAUNSTEIN¹² hat an GaSb und GaAs durch Trägerinjektion ebenfalls eine Emission gefunden, die er als direkte Rekombination von Elektron – Loch-Paaren deutet. Diese Emissionen sind jedoch im Falle des GaSb um 0,05 eV und im Falle des GaAs um 0,25 eV gegenüber der Absorptionskante nach längeren Wellenlängen hin verschoben. Diese Diskrepanz kann von BRAUNSTEIN nicht erklärt werden. Wir glauben nicht, daß es sich in diesem Fall tatsächlich um eine Kantenemission handelt. Ähnliche Betrachtungen gelten für die an SiC gefundenen Emissionen.

HAYNES und WESTPHAL¹⁹ haben ähnliche Untersuchungen wie BRAUNSTEIN an Silicium durchgeführt. Sie finden ebenfalls in Kantennähe eine Emission, die aber im Gegensatz zum GaAs und GaSb um 0,02

¹⁹ J. R. HAYNES u. W. C. WESTPHAL, Phys. Rev. **101**, 1676 [1956].

(eV) gegenüber der Absorptionskante nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist, wie man es für eine Kantenemission erwarten sollte. Auch die anderen Eigenschaften dieser Emission decken sich mit unseren Beobachtungen an GaN.

Würde man annehmen, daß die kurzwelligste Emission des GaN eine Rekombinationsstrahlung über einen Störterm ist, dann müßte dieser Term wegen des kurzwelligen Charakters der Emission sehr nahe am Valenz- bzw. Leitfähigkeitsband liegen. Die KLASENS-SCHÖNSCHE Modellvorstellung^{20, 21} fordert in diesem Fall eine Temperaturlöschung (quenching) schon bei sehr tiefen Temperaturen. Wie man Abb. 3 entnehmen kann, findet jedoch eine solche Temperaturlöschung bis 473 °K nicht statt.

Weiterhin sollte eine Kantenemission bei Veränderung der Temperatur mit der Bandkante wandern. In Abb. 9 haben wir gezeigt, daß diese Forderung voll erfüllt wird. Die Lage der anderen Emissionen des GaN zeigt demgegenüber entweder keine Temperaturabhängigkeit oder eine solche mit umgekehrten Vorzeichen, wie z. B. GaN-Li.

Ein weiteres Argument für eine Kantenemission sehen wir in der linearen Abhängigkeit der Emission mit der Anregungsdichte (Abb. 5). DIEMER⁹ konnte im Falle des CdS zeigen, daß es sich bei der grünen Emission des CdS wegen der gefundenen Sublinearität nicht um eine Kantenemission handeln kann.

In diesem Sinne ist auch die Tatsache zu werten, daß die Kantenemission eine so kleine Abklingzeit hat, daß sie von uns nicht mehr bestimmt werden konnte und daß die Emission besonders stark ist, wenn das GaN sehr rein ist.

Eine weitere Stütze für unsere Vermutung sehen wir darin, daß die im reinen GaN symmetrische Bande der Kantenemission eine unsymmetrische Form bekommt, wenn die Probe mit Zink dotiert ist. Der Grund für dieses Verhalten ist unseres Erachtens darin zu sehen, daß die für die blaue Emission verantwortlichen Terme nur wenig über dem Valenzband liegen und demzufolge bevorzugt an der Auffüllung der Löcher im Valenzband beteiligt sind²¹. Bei intrinsischer Anregung entsteht dadurch im Valenzband eine Verarmung an Löchern. Das bedeutet aber für die Kantenemission eine Intensitätsabnahme, die sich wegen der Selbstabsorption jedoch nur in einer Unsymmetrie der Bande äußern kann.

Es wäre noch die Frage zu klären, ob es sich bei der Remissionskante tatsächlich um eine Band-Band-Anregung handelt. Darüber dürfte jedoch kein Zweifel bestehen, wenn man u. a. bedenkt, daß die verschiedenen Emissionen stets bei der gleichen Energie der erregenden Strahlung einsetzen (Abb. 6) und dieser Einsatzzpunkt nicht nur mit der Remissionskante zusammenfällt, sondern auch den gleichen Temperaturkoeffizienten aufweist wie diese.

Wir sind also der Ansicht, daß sich die kurzwelligste Emission des GaN nicht mit den kantennahen Emissionen des CdS, ZnS oder ZnO vergleichen läßt. Außer den bereits angeführten Argumenten wäre hierzu noch zu erwähnen, daß z. B. beim CdS die grüne Emission eine ausgesprochene Struktur zeigt, während wir eine solche niemals bei der Kantenemission des GaN feststellen konnten. Außerdem verschwinden die kantennahen Emissionen beim CdS mit steigender Temperatur sehr rasch, während beim GaN die Kantenemission noch bei 473 °K gut zu beobachten ist. Im Gegensatz zum CdS, wo die grüne Emission eine entgegengesetzte Verschiebung bei Änderung der Temperatur zeigt wie die Absorptionskante⁵, beobachten wir beim GaN eine Temperaturabhängigkeit der Kantenemission, die parallel mit der der Absorptionskante verläuft.

Eine Ähnlichkeit der grünen Emission beim CdS scheint nach unserer Auffassung dagegen mit den von uns beobachteten Satelliten zu bestehen. Trotz eingehender Versuche sind auch wir nicht in der Lage, eine Erklärung für die Satelliten zu geben, die zunächst so lange auf Schwierigkeiten stoßen wird, so lange es nicht möglich ist, die Höhe der Dotierungen anzugeben.

Die Satelliten traten besonders stark bei zementgrauen Pulvern auf, die ihrerseits wieder eine um so bessere elektrische Leitfähigkeit zeigten, je dunkler sie waren. Durch vergleichende Messungen an GaN Einkristallen glauben wir annehmen zu können, daß die dunkle Farbe durch einen Überschuß an eingebautem Gallium verursacht wird. Für diese Annahme würde sprechen, daß die Satellitenemissionen durch Magnesium begünstigt werden. Nicht einzusehen dagegen ist, warum bei zinkdotierten Proben die Satelliten nicht beobachtet wurden, während eine Lithium-Dotierung keinen Einfluß zu haben scheint. An der Klärung dieser Frage wird z. Zt. noch gearbeitet.

Als Ursache der blauen Emission mit einem Maximum bei 4300 Å ist eindeutig die Zinkdotierung an-

²⁰ H. A. KLASENS, *Nature*, Lond. **158**, 306 [1946].

²¹ M. SCHÖN, *Z. Phys.* **119**, 463 [1942]; *Ann. Phys.*, Lpz. (6) **3**, 333 [1948].

zusehen. Ohne bewußte Zinkdotierung haben wir bei keiner GaN-Probe eine Emission bei 4300 Å feststellen können.

Dasselbe gilt für die Lithiumdotierung, die sich gegenüber der gelben Emission des reinen GaN, über deren Ursache wir noch nichts sagen können, in völlig anderer Weise verhält. Da wir weder durch Anregungsspektren noch durch Remissionsmessungen die für die verschiedenen Emissionen verantwort-

lichen Terme bestimmen konnten, nehmen wir an, daß es sich jeweils nur um sehr geringe Dotierungen handelt.

Für wertvolle und anregende Diskussionen sind wir den Herren Dr. H. A. KLASSENS, Dr. G. DIEMER, Dr. W. HOOGENSTRAATEN, Dr. E. KAUER und Dr. A. RABENAU zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn Dr. A. BRIL danken wir vielmals für die Messung der Abklingzeiten.

Elektronenmikroskopische Untersuchung elektrolytisch erzeugter Siliciumoxydschichten

VON A. POLITYCKI UND E. FUCHS

Mitteilung aus dem Werkstoff-Hauptlaboratorium der Siemens & Halske AG

(Z. Naturforschg. **14 a**, 271—275 [1959]; eingegangen am 6. November 1958)

Durch anodische Oxydation auf Silicium erzeugte Deckschichten lassen sich im trockenen Chlorwasserstoffstrom bei höherer Temperatur von der Unterlage abtrennen und dadurch der elektronenmikroskopischen Untersuchung zugänglich machen. Die in Borsäure hergestellten Filme bestehen aus zwei Schichten, von denen eine stark porös ist. Sie sind den beim Aluminium bekannten Eloxalfilmen ähnlich. Der Porendurchmesser beträgt etwa 100—200 Å.

Im Parallelversuch gelang es, die nach dem chemischen Polieren des Halbleiters an der Luft entstehende Oxydbelegung zu isolieren. Sie ist mit Sicherheit dünner als 100 Å und weist keinerlei charakteristische Risse oder Poren auf.

1. Zur anodischen Oxydation von Silicium

Die anodische Oxydation des Siliciums wurde offenbar zum ersten Mal von GÜNTHERSCHULZE und BETZ¹ versucht. Die Autoren geben an, daß in Schwefelsäure nur eine unvollständige Formierung möglich war. Neuere Untersuchungen mit definiertem Silicium (einkristallines p-Silicium und n-Silicium von 2—5 Ω cm) haben SCHMIDT und MICHEL² beschrieben. In Salpetersäure und Phosphorsäure ließ sich der Halbleiter bei konstanter Stromdichte auf 80 bzw. 180 Volt formieren, während in einer Lösung von 0,4 g/l Kaliumnitrat in Methylacetamid sogar eine Spannung von 560 Volt erreicht wurde. Sie fanden, daß sich das oxydbedeckte Silicium ähnlich Aluminium oder Tantal wie ein elektrolytischer Gleichrichter verhält. Bei überschullegendem Material (n-Silicium) war der Sperreffekt größer als bei defektleitendem Material. Dieser Unterschied läßt sich dadurch erklären, daß die Elektronen beim Anlegen einer positiven Spannung an den Halbleiter abgesaugt werden. Für den Stromtransport kommen

in diesem Falle nur Defektelektronen in Betracht, die aber beim n-Silicium praktisch kaum vorhanden sind. Der Verarmungseffekt läßt sich wesentlich verringern, wenn man die Probe stark mit weißem Licht bestrahlt und dadurch ständig zusätzliche Elektronen-Lochpaare erzeugt. Dann kann der resultierende Stromfluß den Dunkelstrom um Größenordnungen überschreiten, so daß sich der elektrolytische Vorgang durch die Lichteinstrahlung steuern läßt. UHLIR³ hat gezeigt, wie man auf elektrolytischem Wege mit Hilfe eines Lichtstrahles tiefe Gruben in Silicium bohren kann.

Ganz ähnlich bildet sich auf n-Silicium bei Verwendung eines passenden Elektrolyten an belichteten Stellen bevorzugt Oxyd. Soll eine gleichmäßige Bedekung der Oberfläche erzielt werden, ist es daher wichtig, die Probe gut auszuleuchten. Man kann sie z. B. rotieren lassen.

Eine zweckmäßige Anordnung, wie sie bei den im folgenden beschriebenen Versuchen benutzt wurde, zeigt Abb. 1. Die elektrolytische Zelle besteht aus einem offe-

¹ A. GÜNTHERSCHULZE u. H. BETZ, Elektrolytkondensatoren, Techn. Verl. H. Cram, Berlin 1952.

² P. F. SCHMIDT u. W. MICHEL, J. Electrochem. Soc. **104**, 230 [1957].

³ J. UHLIR, Bell Syst. Techn. J. **35**, 333 [1956].