

zeigen Metallsysteme teilweise ein komplementäres Verhalten: Es können sehr große Rezipienten gebaut werden, die auch wesentlich höhere Ausheiztemperaturen vertragen. Metallwände zeigen keine Durchlässigkeit für Edelgase. Dagegen können Diffusionskoeffizienten für andere Gase besonders bei höheren Temperaturen in Metallen beträchtliche Werte annehmen.

Man kann nun annehmen, daß eine Rezipientenwand, die aus einer Kombination einer Glas- und einer Metallschicht besteht, besonders günstige Eigenschaften bezüglich der Gasdurchlässigkeit aufweist.

In diesem Sinne wurde in einigen Versuchen das Verhalten einer emaillierten Eisenmembran bezüglich ihrer Wasserstoffdurchlässigkeit geprüft. Dabei wurde zunächst der Diffusionskoeffizient von  $H_2$  in einer reinen Eisenmembran bei  $150^\circ C$  gemessen. Die Membran war zylindrisch und hatte eine Oberfläche von etwa  $125\text{ cm}^2$  und eine Dicke von 1 mm. Der erhaltene Diffusionskoeffizient stimmt mit den in der Literatur angegebenen Werten<sup>4</sup> gut überein. Anschließend wurde versucht, bei einer gleichen Membran, die aber auf der Begasungsseite mit einer ca. 0,3 mm dicken Emaille-schicht<sup>5</sup> überzogen war, unter denselben Versuchsbedin-

gungen den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff zu bestimmen. Mit der gewählten Anordnung war es nicht möglich, eine Durchlässigkeit festzustellen. Man kann aus den Versuchen abschätzen, daß der Diffusionskoeffizient von  $H_2$  bei  $150^\circ C$  in einer emaillierten Eisenmembran mindestens 2–3 Größenordnungen unter dem entsprechenden Wert in einer reinen Eisenmembran liegt. Ausheiztemperaturen von  $450^\circ C$  wurden von der Emaille gut vertragen; sie können wahrscheinlich noch erheblich höher gewählt werden.

In weiteren Versuchen sollen durch Steigerung der Nachweisempfindlichkeit genaue Diffusionskoeffizienten von  $H_2$  in emaillierten Eisenmembranen und ihre Temperaturabhängigkeit ermittelt werden. Weiterhin soll die Eignung verschiedener Emailen auch als Innenbelag in Ultrahochvakuum-Rezipienten untersucht werden. Darüber hinaus sollen ganz generell die Eigenschaften von Behälterwänden im UHV, die aus mehreren Schichten verschiedener Stoffe aufgebaut sind, untersucht werden.

<sup>4</sup> C. SMITHELLS u. C. E. RANSLEY, Proc. Roy. Soc., Lond A 150, 172 [1935].

<sup>5</sup> Hersteller: Maschinenfabrik Grevenbroich.

## Zur Temperaturabhängigkeit der Absorptionskante in CdS-Kristallen

VON HEINZ RADELT

II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin  
(Z. Naturforschg. 15 a, 269–270 [1960]; eingegangen am 15. Februar 1960)

Der Temperatur-Verschiebungskoeffizient der langwelligen Grenze der Grundgitterabsorption an CdS-Kristallen ist von SEIWER<sup>1</sup> und RADELT<sup>2</sup> im Temperaturbereich von 120 bis  $980^\circ K$  eingehend untersucht worden. Diese Messungen wurden nach tieferen Temperaturen bis  $21^\circ K$  mittels flüssigen Wasserstoffs fortgesetzt.

Linear polarisiertes Licht wurde senkrecht zur kristallographischen c-Achse in Richtung einer a-Achse eingestrahlt und das Transmissionsvermögen spektral photoelektrisch mit Doppelmonochromator (Auflösungsvermögen  $\lambda/\Delta\lambda \approx 2000$ ) und Multiplier (Typ: RCA 1 P 28) gemessen. Die Kristalle waren nach dem FRERICHs-Verfahren aus der Dampfphase gezüchtet worden und lagen in Schichtdicken zwischen  $d = 30$  bis  $250\ \mu$  vor. Die Messungen erfolgten im Hochvakuum ( $< 10^{-4}$  Torr). Besondere Vorkehrungen waren getroffen worden, um den Temperaturgradienten, der sich naturgemäß zwischen Probe und Temperiereinrichtung ausbildet, weitestgehend herabzusetzen und den verbliebenen Rest zu messen. Dazu war die Rezipientenwandung als verspiegelter DEWAR-Mantel ausgeführt, in den das Kühlmittel eingefüllt wurde. Der Kristall war allseitig in gekühltes Kupfer eingebettet und nur etwa 1/30 seiner Oberfläche für den optischen Strahlengang freigegeben. Durch Vorzerlegung des benutzten Glühlichtes wurden alle Wellenlängen oberhalb  $5500\ \text{\AA}$  von der Probe ferngehalten.

Die Messungen der spektralen Lage der Kante wurden an jedem Kristall außerdem noch in einem speziellen DEWAR-Gefäß wiederholt, wobei der Kristall in das Kühlmittel tief eintauchte und mit diesem während der Messung unmittelbar in Berührung blieb. Aus der Differenz beider Ergebnisse konnte der Temperaturgradient innerhalb des Rezipienten bestimmt werden. Die Kristalltemperatur wich bei dieser Konstruktion um weniger als  $3^\circ K$  von der Temperatur des Kühlmittels ab.

Gemessen wurde die spektrale Verteilung der Transmission im Bereich unterhalb  $5500\ \text{\AA}$  bis zur Kante in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 1). Durch Verwendung von Kristallen mit annähernd glatten, planparallelen Oberflächen wurden die schwer erfaßbaren Lichtstreuungen gering gehalten, so daß die Absorptionskonstante  $K$  nach Bestimmung des Reflexionsvermögens berechnet werden konnte. Mit dünnen Kristallblättchen ( $d \sim 30\ \mu$ ) waren Messungen bis  $K = 5300\text{ cm}^{-1}$  möglich, höhere  $K$ -Werte ließen sich bei Verringerung des spektralen Auflösungsvermögens erreichen. Da auch die Form der Kante temperaturabhängig ist – mit fallender Temperatur wächst ihre Steilheit –, wurde zur Bestimmung des Verschiebungskoeffizienten  $d\Delta E/dT$  als „Kante“ ( $\Delta E$ ) das Niveau  $K = 2000\text{ cm}^{-1}$  zugrunde gelegt. Die Ergebnisse aus Messungen mit linear polarisiertem Licht mit der Schwingungsebene des elektrischen Vektors parallel zur c-Achse des Kristalls zeigt Abb. 2. Von hohen Temperaturen bis auf etwa  $120^\circ K$  herunter ist die Temperaturabhängigkeit der Absorptionskante linear. Bei weiterer Abkühlung nimmt der Verschie-

<sup>1</sup> R. SEIWER, Ann. Phys., Lpz. (6) 6, 241 [1949].

<sup>2</sup> H. RADELT u. R. SEIWER, Arbeitstagung Festkörperphysik in Dresden 1954, Joh. Ambr. Barth-Verlag, Leipzig 1955, S. 23 ff.



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 digitalized 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.

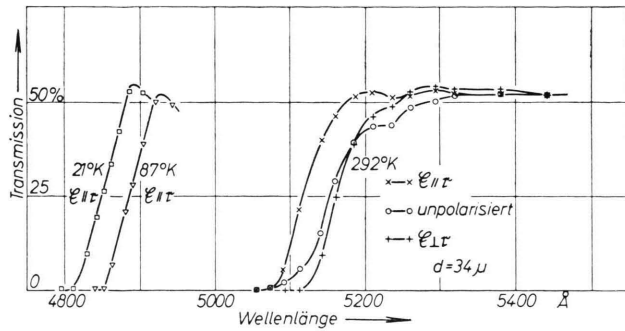
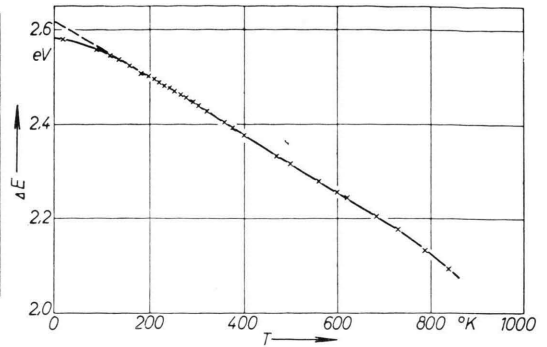


Abb. 1. Transmission eines „reinen“ CdS-Kristalls.

Abb. 2. Energetische Lage der optischen Kante in Abhängigkeit von der Temperatur (oberhalb 300 °K durch frühere Messungen ergänzt<sup>1)</sup>).

bungskoeffizient ab, die Gerade geht grob angenähert in eine schwach quadratische Parabel über.

Temperatur °K	Versch.-Koeff. $\frac{d\Delta E}{dT}$ eV/°K ( $E \parallel c$ )
850	$-7.7 \cdot 10^{-4}$
120–650	$-5.8 \cdot 10^{-4}$
87	$-3.7 \cdot 10^{-4}$
21	$-2.0 \cdot 10^{-4}$

Für den ordentlichen Strahl ( $E \perp c$ ) der doppeltbrechenden CdS-Kristalle wurde die Absorptionskante bei Zimmertemperatur 40 Å ( $\pm 3$  Å) langwelliger gefunden als für den außerordentlichen Strahl ( $E \parallel c$ ). Dieser Abstand verringerte sich auf 30 Å bei 87 °K und 27 Å bei 21 °K.

Neben „reinen“ CdS-Kristallen — d. h. aus spektralreinen Ausgangsmaterialien hergestellten — wurden auch mit je einem Schwermetall (Ag, Cu oder Fe) dotierte Kristalle untersucht. Die erreichten Einbaukonzentrationen von maximal  $2 \cdot 10^{-5}$  Gew.-% beeinflussten die Kante nicht meßbar, wohl aber die langwellig vorgelagerte Ausläuferabsorption und die gleichzeitig untersuchten Lumineszenzeigenschaften. Auch im Bereich des Ausläufers verhält sich der Kristall dichroitisch. Die Transmissionskurven lassen ferner den Vorzeichenwechsel der Doppelbrechung bei etwa 5250 Å erkennen, in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen des Brechungsindex durch CZYZAK u. Mitarb.<sup>3)</sup>

Die für Halbleiter charakteristische lineare Temperaturabhängigkeit des Bandabstandes erstreckt sich nach optischen Messungen bei CdS-Kristallen von etwa 120 °K bis 650 °K. In diesem Bereich läßt sich der Temperaturkoeffizient für CdS nach der theoretisch hergeleiteten Formel von RADKOWSKY und FAN<sup>4)</sup> beschreiben. Bei linearer Extrapolation bis zum absoluten Nullpunkt ergibt sich  $\Delta E_0 = 2,6_1$  eV. Eine auffallende Ähnlichkeit besteht zwischen CdS und der A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Ver-

bindung Galliumphosphid, sowohl in der Breite ihrer verbotenen Zonen als auch deren Temperaturkoeffizienten (GaP:  $\Delta E_0 = 2,4$  eV;  $d\Delta E/dT = 5,4 \cdot 10^{-4}$  eV/°K)<sup>5)</sup>.

Unterhalb von etwa 150 °K beginnt allgemein bei Halbleitern der Temperaturkoeffizient des Bandabstandes abzunehmen. Dabei lassen sich feinere Unterschiede beobachten. So liegt diese Temperatur z. B. bei Silicium deutlich höher als bei Germanium<sup>6)</sup>. Bei CdS liegt sie mit 120 °K verhältnismäßig tief. Darunter nimmt der Temperaturkoeffizient jedoch nicht in dem starken Maße ab, wie aus Untersuchungen von KLICK<sup>7)</sup> hervorgeht, nach denen sich die spektrale Lage der Kante bei 77 °K kaum von der bei 4 °K unterscheidet, jedoch die Kantenform eine deutliche Vergrößerung ihres Anstiegs erfährt. Die eigenen Untersuchungen lieferten dagegen eine deutliche Verschiebung der Kante um 40 Å von 87 °K nach 21 °K, jedoch keine meßbare Zunahme ihres Anstiegs. Der Übergang zwischen Kante und Ausläuferabsorption wurde mit abnehmender Temperatur bei der Mehrzahl der untersuchten Kristalle offenbar deutlicher. Die letzten Ergebnisse sprechen für die bereits bewährte theoretische Vorstellung, daß die thermische Verschiebung der Kante und die Temperaturabhängigkeit ihres Anstieges gemeinsame Ursachen haben können, die sich überwiegend durch die Termverbreiterung im Leitfähigkeitsband als Folge der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kristallgitter erklären lassen.

Im Temperaturbereich 90 bis 300 °K stimmen die Meßergebnisse mit denen von DUTTON<sup>8)</sup> überein. GROSS u. Mitarb.<sup>9)</sup> machten bei ihren Absorptionsmessungen keine Angaben über die Absorptionskonstante. Aus ihren spektrographischen Aufnahmen läßt sich der Beginn der starken Absorption bei 4 °K mit 4840 Å abschätzen. Dieser Wert fügt sich extrapolatorisch an die eigenen Ergebnisse.

Eine ausführliche Veröffentlichung wird vorbereitet.

<sup>3)</sup> S. J. CZYZAK, R. C. CRANE u. T. M. BIENIEWSKI, J. Opt. Soc. Amer. **49**, 485 [1959].

<sup>4)</sup> H. Y. FAN, Phys. Rev. **82**, 900 [1951].

<sup>5)</sup> F. OSWALD, Z. Naturforsch. **10a**, 927 [1955].

<sup>6)</sup> G. G. MACFARLANE u. V. ROBERTS, Phys. Rev. **97**, 1714; **98**, 1865 [1955].

<sup>7)</sup> C. C. KLICK, Phys. Rev. **89**, 274 [1953].

<sup>8)</sup> D. DUTTON, Phys. Rev. **112**, 785 [1958].

<sup>9)</sup> E. F. GROSS, B. S. RAZBIRIN u. M. A. JAKOBSON, Zhur. Tekh. Fiz. SSSR **27**, 1149 [1957].