

Abb. 11. Elektronenbeweglichkeit als Funktion des Magnetfeldes.

von $\tan \Theta = 4,2$ erreicht, bei InAs bei ca. 80 kG mit $\tan \Theta = 5,3$, während der Maximalwert von $\tan \Theta$ für In(As_{0,8}P_{0,2}) noch höher liegt, jedoch im untersuchten Feldbereich nicht erreicht wird.

2.4. Prüfung eines serienmäßigen Hall-Generators

Abschließend wurde ein serienmäßiger Siemens-HALL-Generator der Type FC 33 (Halbleitermaterial In(As_{0,8}P_{0,2}), Abmessungen des elektrischen Systems $8 \times 3,5 \times 0,08 \text{ mm}^3$) auf seine Verwendbarkeit zur Messung hoher Magnetfelder geprüft. Wie nach den eben beschriebenen Messungen zu erwarten

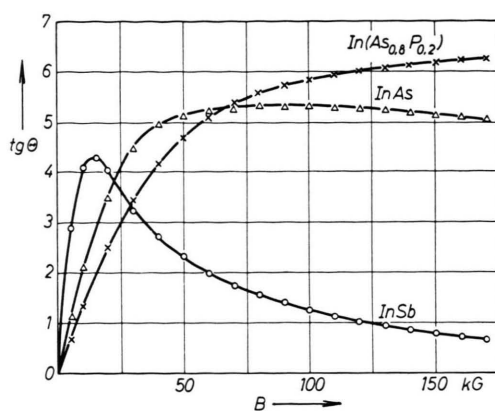


Abb. 12. $\tan \Theta$ als Funktion von der magnetischen Induktion.

ten war, waren Leerlauf-HALL-Spannung und magnetische Induktion bis zu der maximal erreichten Induktion von 179 kG im Rahmen der Meßgenauigkeit von $\pm 3\%$ einander proportional. Nach den vorliegenden Meßergebnissen an InAs darf erwartet werden, daß auch serienmäßige HALL-Generatoren aus diesem Halbleitermaterial zur Ausmessung höchster Magnetfelder geeignet sind. Bei der Messung hoher gepulster Magnetfelder mit HALL-Generatoren aus InAs oder InAsP ist jedoch darauf zu achten, daß vor allem die HALL-Spannungsabnahme induktionsfrei erfolgt.

Den Herren Dr. L. HOFFMANN und Dr. M. MORPURGO von der CERN Genf möchten wir für die Unterstützung bei der Durchführung unserer Untersuchungen danken.

Lumineszenz- und Photoleitungseigenschaften von dotiertem GaN

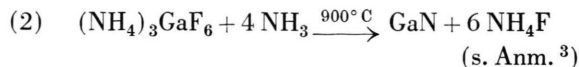
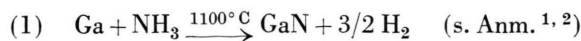
Von H. G. GRIMMEISS, R. GROTH und J. MAAK

Aus dem Zentrallaboratorium, Laboratorium Aachen, der Allgemeinen Deutschen Philips Industrie GmbH.

(Z. Naturforsch. 15 a, 799—806 [1960]; eingegangen am 18. Juli 1960)

Es wird eine Darstellungsmethode für GaN beschrieben, die den Vorteil niedriger Arbeitstemperatur hat und mannigfache Dotierungen ermöglicht. Die Lumineszenzeigenschaften solcher GaN-Präparate werden in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen untersucht und die durch Dotierung hervorgerufenen Emissionsbanden bestimmt. Löschung der Fluoreszenz durch Ultrarot ermöglicht bei Zn-, Cd- und Li-Dotierung zusammen mit den Emissionsbanden die Angabe eines Termschemas, Glow-Kurven eine Deutung der kurzwelligen Emissionen (sog. Satelliten) des nicht bewußt dotierten GaN als Trapemission. Ferner wird eine Darstellungsmethode für GaN-Einkristalle angegeben und deren Photoleitung untersucht.

Die Lumineszenzfähigkeit von Galliumnitrid wird u. a. wesentlich durch die Herstellung der Präparate bestimmt. Von den 4 bekannten Darstellungsmethoden



¹ W. C. JOHNSON, J. B. PARSONS u. M. CREW, J. Phys. Chem. **36**, 2651 [1932].

² R. JUZA u. H. HAHN, Z. anorg. Chem. **244**, 133 [1940].

³ H. HAHN u. R. JUZA, Z. anorg. Chem. **244**, 111 [1940].

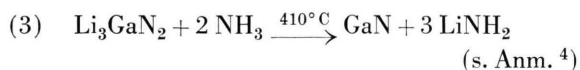


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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.

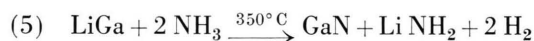
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



erhält man nach (1) Proben von weißlicher bis zementgrauer Farbe, die gut lumineszieren und 3 Emissionsbanden aufweisen, eine Kanten-, eine Satelliten- und eine Gelbemission. Darüber wurde bereits an anderer Stelle berichtet ⁶.

Die Darstellung nach (2) lieferte nur gelblich aussehende Präparate, die nicht lumineszenzfähig waren, und deren Remissionskanten zwischen 2,2 und 3,2 eV liegen und einen flachen Verlauf aufweisen. Nach Methode (3) konnten nur inhomogene, für Messungen ungeeignete Proben hergestellt werden. Einmal war die Umsetzung des Li_3Ga zum Ausgangsprodukt Li_3GaN_2 nicht vollständig, zum anderen wurde das Li_3GaN_2 auch nach 100 Stunden bei 700°C nicht völlig abgebaut. Bei höheren Temperaturen trat Zersetzung unter teilweiser Bildung von metallischem Gallium ein. Methode (4) zur Herstellung von GaN-Einkristallen wurde von uns nicht nachgearbeitet.

Mit der Reaktion:



wurde nun eine Darstellungsmethode gefunden, die rein weiße Proben liefert, den Vorteil niedriger Arbeitstemperatur hat und mannigfache Dotierungen ermöglicht. Über die Lumineszenzeigenschaften solcher Proben soll im folgenden berichtet werden. Weiterhin wird eine Methode zur Darstellung von Einkristallen beschrieben.

I. Herstellung der Proben

Zur Darstellung des Galliumnitrids nach (5) wurde die intermetallische Verbindung LiGa ⁷ mit Ammoniak umgesetzt. Das LiGa wurde aus den beiden Metallen in einem mit LiF ausgefüllten Porzellantiegel unter Argon in der Zusammensetzung $\text{Li}_{1,06}\text{Ga}$ * zusammengeschmolzen. Am zweckmäßigsten erwies sich mehrfaches, kurzzeitiges, induktives Heizen bis zum Schmelzen des Lithiums. Dadurch erreicht man eine Vereinigung der Komponenten, ohne daß die Legierung durch zu heftige Reaktion verspritzt. Pulveraufnahmen ergaben NaTl-Struktur (B 32) mit $a = 6,152 \text{ \AA}$.

Das LiGa reagiert bei Temperaturen ab 320°C mit Ammoniak zu Lithiumamid und Galliumnitrid. Präpa-

rate, die bei niedriger Reaktionstemperatur dargestellt worden sind, enthalten noch sehr viel Lithiumamid und sind daher an der Luft nicht beständig. Das Lithiumamid wurde durch Absublimieren im NH_3 -Strom bei ca. 400°C bis 500°C entfernt.

Alle nach (5) dargestellten Präparate sind, durch die Darstellungsmethode bedingt, Li-dotiert. Für anderweitige Dotierung wurden die entsprechenden Elemente bereits bei der Bildung des LiGa zugesetzt. Zusatzmetalle bis 1% können unmittelbar mit den beiden Metallen zusammengeschmolzen werden. Bei kleineren Konzentrationen empfiehlt es sich, zuerst eine Legierung $\text{LiGa}_{0,99}\text{Me}_{0,01}$ herzustellen und diese dem Li und Ga zuzusetzen. Sehr kleine Konzentrationen sind entsprechend in mehreren Stufen darzustellen.

Bei der Koaktivierung mit S wurde im Reaktionsgefäß unmittelbar vor dem LiGa ein Schiffchen mit Schwefel auf 100°C erhitzt und damit ein mit S-Dämpfen beladener NH_3 -Strom zur Reaktion gebracht. Die Präparate, an denen die Abhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften von der Tempertemperatur untersucht werden sollte, wurden bei niedriger Reaktionstemperatur (ca. 350°C) dargestellt und anschließend in Temperaturstufen von 50°C jeweils 24 h getempert. Vor jeder Temperaturerhöhung des Ofens wurde ein aliquoter Teil des Präparates zur Messung entnommen.

GaN-Kristalle in Form hexagonaler Nadeln von 1 bis 5 mm Länge und $10-30 \mu$ Dicke lassen sich durch Umsetzung von Ga-Metall mit NH_3 (nach Reaktion 1) darstellen, wenn dem Ga inerte Verdünnungsmittel zugesetzt werden. Als solche können gegen N_2 beständige Metalle, wie Cu oder Ag, Verwendung finden. Die besten Ergebnisse ergaben sich jedoch mit pulverförmigen Verdünnungsmitteln wie BN, AlN und GaN.

Erhitzt man einen Preßkörper aus 20 Gew.-% Ga und 80 Gew.-% GaN einige Stunden bei $1000^\circ\text{C}-1050^\circ\text{C}$ im NH_3 -Strom, so ist die Oberfläche dieses Preßlings teilweise mit glänzenden Einkristallnadeln bedeckt.

II. Experimentelle Ergebnisse

Die nach Methode (5) dargestellten GaN-Li-Proben weisen im allgemeinen (Anregung mit $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ einer Hg-Hochdrucklampe) 2 Emissionsbanden auf und zwar eine Satellitenemission, eine Grünemission mit einem Maximum bei 5200 \AA bzw. eine ocker-gelb-Emission bei 5800 \AA . Auftreten und Intensität dieser Emissionen sind von der Darstellungstemperatur abhängig. Eine Kantenemission, wie sie bei den nach (1) dargestellten Präparaten ⁶ gefunden wird, fehlt dagegen.

Die folgenden Ergebnisse beschränken sich auf die Proben, die bei niedriger Temperatur (ca.

⁴ R. JUZA u. F. HUND, Z. anorg. Chem. **257**, 13 [1948].

⁵ TH. RENNER, Z. anorg. Chem. **298**, 22 [1959].

⁶ H. G. GRIMMEISS u. H. KOELMANS, Z. Naturforschg. **14a**, 264 [1959].

⁷ E. ZINTL u. G. BRAUER, Z. phys. Chem. B **20**, 245 [1933].

* Bei einer Legierungsmenge von ca. 1–3 g mußte unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen ein Li-Abbrand von 6% (empirisch) berücksichtigt werden.

350 °C) dargestellt wurden. Untersuchungen in Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur wurden nicht durchgeführt, da bei höheren Temperaturen das LiGa sich bereits umsetzt, bevor der Ofen diese Temperatur erreicht. Variiert haben wir vielmehr die Temperatur, bei der die Proben anschließend getempert wurden. Dabei zeigte sich, daß Proben, die unterhalb 550 °C getempert wurden, (ziemlich stark) grün lumineszieren mit einem Maximum der Emission bei 5200 Å, während beim Tempern über 550 °C eine ocker-gelbe Lumineszenz (bei 5800 Å) auftritt. Dieser Vorgang ist irreversibel, so daß Assoziate als Rekombinationszentren ausgeschlossen werden können.

Die Intensität der Grün- und Gelbemission bei Raumtemperatur und ca. 90 °K sowie der Satellitenemission bei ca. 90 °K in Abhängigkeit von der Tempertemperatur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Mit steigender Temperatur nimmt die Grünemission ab, während die Satellitenemission ansteigt und bei etwa 700 °C ein Maximum erreicht. Der Abfall der Satellitenemission bei höheren Temperaturen ist dann mit der Verstärkung der Gelbemission verbunden.

Wie bereits erwähnt wurde, läßt sich nach Methode (5) dargestelltes GaN gut dotieren. Dabei wurden unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Eine relativ starke, für die jeweilige Dotierung spezifische Emission, ergab sich mit Zn, Cd, Hg, Cu, Au, Ag und Li, während mit Sr, Ba, Sn und Pb nur schwache Emissionen auftraten. Bei Dotierung mit Be, Mg, Ca, Al und In konnte keine spezifische Emission nachgewiesen werden, dagegen trat eine wesentliche Verstärkung der Satelliten auf.

Die Elemente aus den ersten 4 Gruppen des Periodischen Systems (Tab. 1), mit denen Dotierungen durchgeführt wurden, sind in Tab. 1 folgendermaßen gekennzeichnet: Das Auftreten einer spezifischen Emission wird durch die Wellenlänge angege-

ben, bei der das Maximum der Emission liegt, bei einer wesentlichen Verstärkung der Satelliten erfolgte eine Kennzeichnung mit „Sat“.

Da es sich bei den spezifischen Emissionen in allen Fällen um breite Banden handelt — einige Beispiele sind in Abb. 2 dargestellt —, können sie leicht durch die „Eigenemissionen“ des GaN-Li verdeckt werden. Deswegen wurde die spektrale Verteilung der Emissionen nur bei Proben untersucht, die über 550 °C getempert waren, und bei denen daher die grüne Eigenemission nicht auftritt (s. Abb. 1).

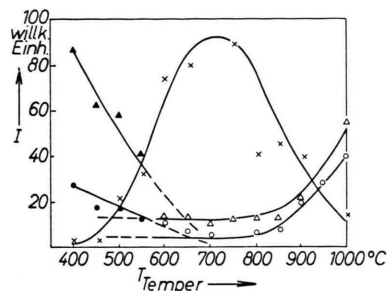


Abb. 1. Intensität der Grünemission ($\lambda_{\text{Max.}}=5200 \text{ Å}$) bei 293 °K (---) und ca. 90 °K (▲), der ocker-gelb-Emission ($\lambda_{\text{Max.}}=5820 \text{ Å}$) bei 293 °K (○) und ca. 90 °K (▲), sowie der Satellitenemission bei ca. 90 °K (x x) in Abhängigkeit von der Temperatur.

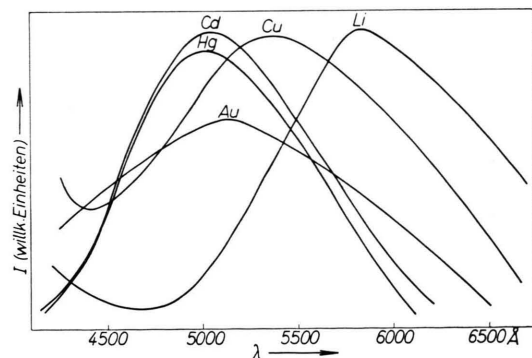


Abb. 2. Spektrale Verteilung der von Au, Cd, Cu, Hg und Li hervorgerufenen Emissionen bei ca. 90 °K.

Außerdem nehmen, wie im Falle der Zn-Dotierung gleich gezeigt wird, die Intensität der in Tab. 1 aufgeführten Emissionen mit der Tempertemperatur stark ab. Damit erweist sich für diese Untersuchungen ein schmales Temperaturgebiet über 550 °C als am günstigsten.

Die Abhängigkeit der Blauemission (4320 Å) von Zn-dotiertem GaN-Li von der Temperaturtemperatur ist in Abb. 3 wiedergegeben. Die bereits er-

Li	5820	Be	Sat.	B	C
Na	5600 ?	Mg	Sat.	Sat. Al	Si
K		Ca	Sat.	Sc	Ti
5400 Cu	4320 Zn		Sat. Ga		Ge
Rb		Sr	5100 Y		Zr
5200 Ag	5080 Cd		Sat. In		4250 Sn
Cs		Ba	5350 La		Hf
5150 Au	5000 Hg		5250 Tl		5330 Pb

Tab. 1.

wähnte Abnahme der Intensität mit höheren Temperaturungstemperaturen ist deutlich zu erkennen. Oberhalb von 950°C fällt die Intensität der Emission schnell ab und ist bei 1100°C nicht mehr nachweisbar. Dieser Vorgang ist ebenfalls irreversibel. Der Knick bei 600°C konnte mehrfach bestätigt werden.

Es wurde auch versucht, die Intensität der Blau-emission von bei 400°C getempertem Zn-dotiertem

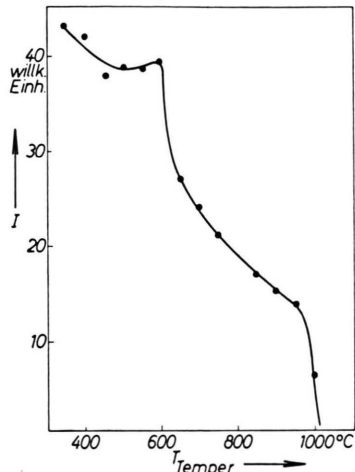


Abb. 3. Intensität der Blau-Emission ($\lambda_{\text{Max.}} = 4320 \text{ \AA}$) von GaN-Zn-Li bei ca. 90°K in Abhängigkeit von der Temperatur.

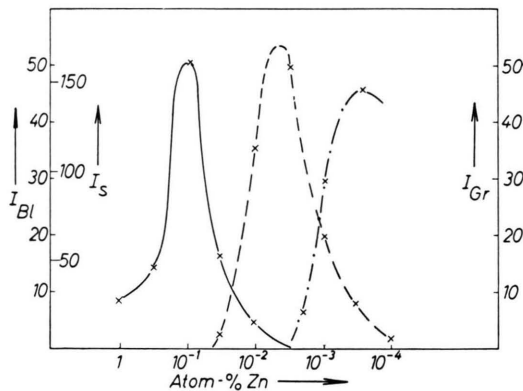


Abb. 4. Intensität der Blau-Emission (—), der Satelliten-Emission (---) und der Grün-Emission (·—) von GaN-Zn-Li (Temperatur 400°C) in Abhängigkeit von der zugefügten Zinkkonzentration bei ca. 90°K .

GaN-Li in Abhängigkeit von der Zn-Konzentration zu messen (Abb. 4). Die angegebenen Zn-Konzentrationen stellen dabei diejenige Zn-Menge dar, die der Verbindung LiGa zugeführt wurde, ohne eine quantitative Aussage über die tatsächlich in das Gitter eingebaute Menge zu machen. Dabei ergab sich, daß die bei hoher Konzentration schwache Blauemission

mit abnehmender Konzentration ansteigt, bei 10^{-1} At.-% ein Maximum durchläuft, dann wieder abfällt und bei einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-3}$ At.-% nicht mehr nachzuweisen ist. Mit dem Abfall der Blauemission verbunden ist ein steiler Anstieg der Satellitenemission, die bei $3 \cdot 10^{-3}$ At.-% ein Maxi-

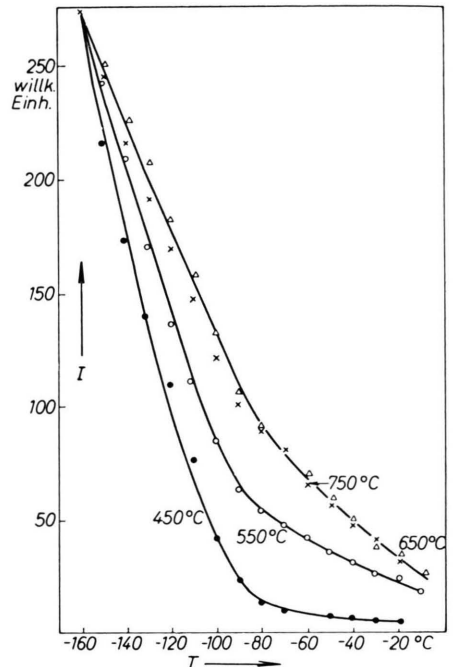


Abb. 5. Intensität der Blauemission von bei verschiedenen Temperaturen getempertem GaN-Zn-Li in Abhängigkeit von der Temperatur

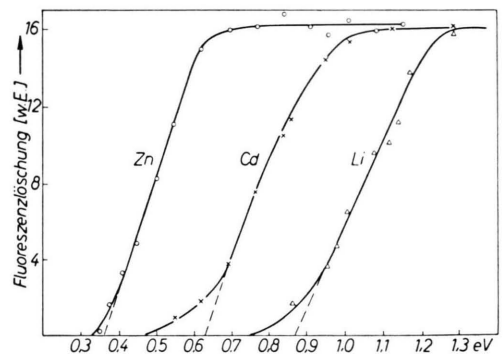


Abb. 6. Fluoreszenzlösung von GaN-Li, GaN-Cd-Li und GaN-Zn-Li in Abhängigkeit von der Energie des eingestrahlt Lichtes bei ca. 90°K .

um erreicht und ebenfalls rasch schwächer wird. Mit dem Abfall der Satellitenemission tritt dann die grüne Eigenemission des GaN-Li in Erscheinung.

Weiterhin wurde an Zn-dotierten Proben der Einfluß der Temperatur auf die Temperatur-

löschung der Zn-Emission untersucht. Die Ergebnisse (Abb. 5) zeigen, daß bis zu einer Tempertemperatur von 650°C die Temperaturlöschung der Emission um so später eintritt, je höher die Tempertemperatur war, während Tempertemperaturen über 650°C offensichtlich keinen Einfluß mehr haben.

Die Fluoreszenz der dotierten Proben läßt sich in einigen Fällen durch kurzwelliges Ultrarot löschen. Fluoreszenzlöschung wurde bei Zn-, Hg-, Cd- und Li-dotierten Präparaten gefunden. Sie ist in Abb. 6 für Zn, Cd und Li in Abhängigkeit von der Frequenz des eingestrahlten Ultrarots dargestellt. Die Messungen bei den einzelnen Wellenlängen wurden dabei jeweils mit den gleichen Strahlungsintensitäten

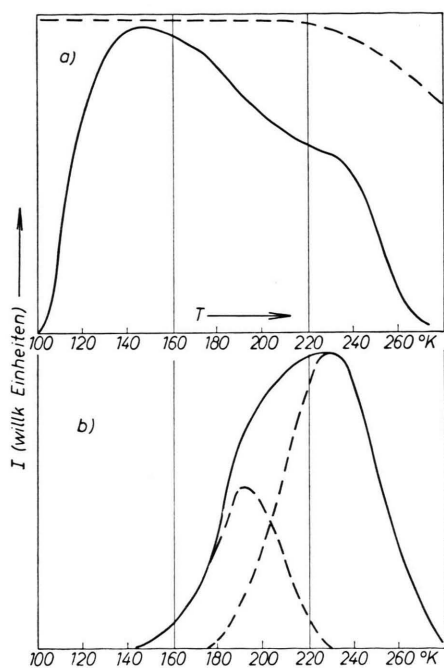


Abb. 7 a. — Glow-Kurve für GaN-Li (Aufheizgeschwindigkeit $1,5^{\circ}\text{C/sec}$); --- Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz (Schottfilter OG 5).

Abb. 7 b. Glow-Kurve für GaN-Li (Aufheizgeschwindigkeit $1,5^{\circ}\text{C/sec}$); nach vorübergehendem Aufheizen des Präparates auf 175°K .

durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß je nach Dotierung die Löschung bei verschiedenen Wellenlängen einsetzt und dann zu kleineren Wellenlängen ansteigt. Bei den Hg-dotierten Proben war der Effekt zu klein, um genauere Messungen mit spektral zerlegter Strahlung durchzuführen. Es lag jedoch annähernd das gleiche Verhalten wie bei GaN-Cd-Li vor.

GaN-Li-Proben zeigen nach Anregung mit 3650 \AA bei tiefen Temperaturen ein ocker-gelbes Nachleuchten. Glow-Kurven wurden nach Füllen der Traps bei ca. 80°K aufgenommen. Sie weisen (Abb. 7 a) ein deutliches Maximum bei 145°K auf und zeigen bei höheren Temperaturen einen Abfall, der auf weitere Maxima schließen läßt. Nach Abtrennung des Peaks bei 145°K durch Aufheizen bis etwa 175°K erhält man eine Kurve (Abb. 7 b), die wegen ihrer unsymmetrischen Form vermutlich aus 2 Maxima besteht, wie aus der vorgenommenen Zerlegung in zwei Banden ersichtlich ist. Aus dem langen Nachleuchten der Präparate bei 80°K muß ferner auf die Existenz weiterer flacher Traps geschlossen werden, die mit flüssigem Stickstoff noch nicht eingefroren werden können.

Proben, bei denen eine Dotierung mit niederwertigen Anionen (S, Te und Se) vorgenommen wurde, weisen ebenfalls ein ocker-gelbes Nachleuchten auf. Ihre Glow-Kurven — in Abb. 8 ist das Beispiel der S-Dotierung gezeichnet — weisen keine wesentlichen

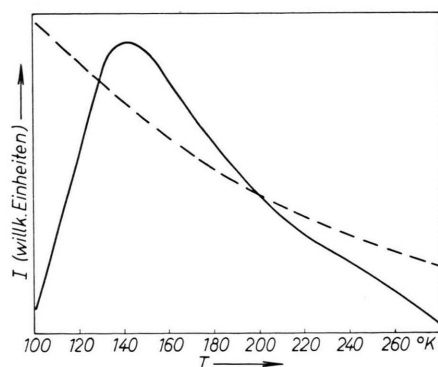


Abb. 8. — Glow-Kurve für GaN-S-Li (Aufheizgeschwindigkeit $1,5^{\circ}\text{C/sec}$); --- Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz (Schott-Filter OG 5).

Unterschiede auf. Es tritt wiederum das Maximum bei 145°K auf. Eine Zerlegung des weiteren Kurvenlaufs in Einzelbanden ist nicht mehr durchführbar. Dazu stört die Temperaturlöschung der zugehörigen Emission zu sehr, wie aus der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz (Abb. 8) hervorgeht.

Die nach der oben beschriebenen Methode hergestellten GaN-Einkristalle sind wegen Gallium-Überschuß dunkel gefärbt und gut elektrisch leitend. Thermokraftmessungen ergeben n-Leitung. Die Thermokraft selber beträgt ca. $200 \mu\text{V/Grad}$. Bei Aktivierung mit Hg werden die Kristalle hochhohmig und farblos. Das muß man erwarten, wenn man an-

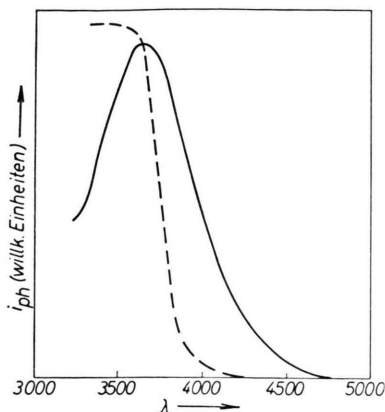


Abb. 9. Spektrale Photoempfindlichkeit (—) von GaN-Einkristallen (korrigiert für konstante Anregungsdichte) im Vergleich zur Remissionskante (---) bei 20 °C.

nimmt, daß niederwertigere Kationen als Akzeptoren wirken.

Diese Kristalle mit Widerständen $>10^{11} \Omega$ zeigen gute Photoleitung. In Abb. 9 ist die spektrale Photoempfindlichkeit eines solchen Kristalles, bezogen auf gleiche Anregungsdichte, und die Remissionskante wiedergegeben. Die maximale Photoempfindlichkeit liegt im langwelligen Ausläufer der Absorptionskante. Die bei der Umrechnung zugrunde gelegte Linearität zwischen Photostrom und Anregungsdichte wurde experimentell nachgeprüft. In Abb. 10 ist der Photostrom in Abhängigkeit von der Anregungsdichte aufgetragen. Bei der Bestimmung der spektralen Photoempfindlichkeit wurde im unteren linearen Bereich gemessen. Die beobachtete Superlinearität tritt erst bei höheren Anregungsdichten auf und geht dann vermutlich wieder in einen linearen Bereich über.

Diskussion

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß sich die III–V-Verbindung GaN wie ein Phosphor vom Typus ZnS verhält. Man kann GaN mit gleicher Vielfalt dotieren und koaktivieren, wie z. B. CdS oder ZnS. Es zeigt Lumineszenz, Phosphoreszenz, Kathodolumineszenz⁶, Elektrolumineszenz (sehr schwach) und Photoleitung. Wenn man bedenkt, daß man in GaN sowohl einwertige als auch zweiwertige Elemente als Aktivoren einbauen kann, ist es zunächst vielleicht etwas überraschend, daß die dadurch verursachten Emissionen in einem verhältnismäßig kleinen Energiebereich liegen. Offenbar ist die Wertigkeit der Elemente, wenn sie einmal in

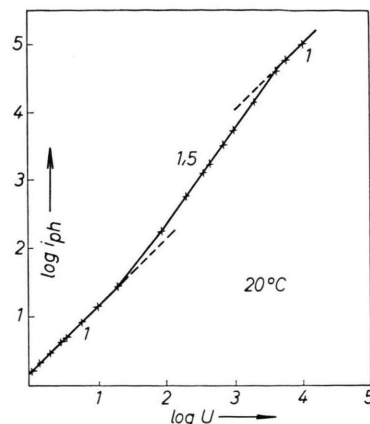


Abb. 10. Abhängigkeit des Photostroms in GaN-Einkristallen von der Anregungsdichte.

das Gitter eingebaut sind, für die Lage der Therme nicht mehr ausschlaggebend.

Das aus LiGa dargestellte GaN enthält, wenn es nicht nachbehandelt wird, eine beträchtliche Konzentration an Zentren, bei denen die Rekombination sehr schnell abläuft, wobei es zunächst offen bleiben soll, ob die Übergänge strahlend oder nicht strahlend erfolgen. HILL und KLASSENS⁸ haben gezeigt, daß die Temperaturlöschung einer Lumineszenz bei um so kleineren Temperaturen einsetzt, je größer die Konzentration an Löschzentren ist. Aus unseren Untersuchungen ergibt sich, daß die Temperaturlöschung von GaN-Zn-Li (Abb. 5) sich zu um so höheren Temperaturen verschiebt, je höher die Temperaturempfindlichkeit war. Offenbar findet durch Tempern bis 650 °C ein „Ausheilen“, d. h. eine Beseitigung dieser Zentren statt, während höhere Temperaturempfindlichkeiten keinen Einfluß mehr auf die Temperaturlöschung ausüben. Nimmt man an, daß über diese Zentren auch strahlende Übergänge erfolgen können, und diese insbesondere für die grüne Emission bei 5200 Å verantwortlich sind, dann ist es verständlich, daß die grüne Emission mit zunehmender Temperaturempfindlichkeit immer schwächer wird (Abb. 1) und bei 700 °C schließlich verschwindet.

Hierin ist auch der Grund zu suchen für die unregelmäßige Abnahme der blauen Zn-Emission beim Tempern. Aus bisher nicht geklärten Gründen nehmen alle durch Dotierung hervorgerufenen Emissionen mit Ausnahme von Li beim Tempern ab; aber die primär erfolgte Abnahme der Lumineszenz infolge Temperns wird bis ca. 600 °C mehr oder

⁸ C. G. A. HILL u. H. A. KLASSENS, J. Electrochem. Soc. **96**, 275 [1949].

weniger durch den Abbau der oben erwähnten Zentren kompensiert. Erst für Tempertemperaturen $> 600^\circ\text{C}$, bei denen diese Kompensation nicht mehr ausreicht, nimmt die Intensität stark ab.

Die Lage der Aktivatorniveaus im dotierten GaN läßt sich in den Fällen, in den die Löschung der Fluoreszenz (Zn, Cd, Li) durch Ultrarot in Abhängigkeit von der Wellenlänge untersucht wurde, bestimmen. Bei diesem Prozeß werden Elektronen optisch aus dem Valenzband in die leeren Akzeptor-terme angeregt und dadurch die Rekombination über

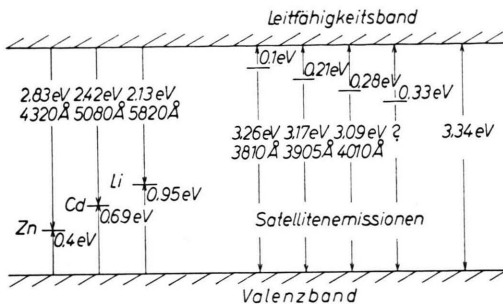


Abb. 11. Termschema für dotiertes GaN.

diese Terme geschwächt. Fluoreszenzlöschung setzt dabei dann ein, wenn die Energie der Ultrarotquanten gerade für einen Übergang vom oberen Rand des Valenzbandes in diese Terme ausreicht. Aus den Messungen (Abb. 5) ergibt sich, daß der Abstand der Terme in der Reihenfolge Zn, Cd, Li zunimmt, und zwar beträgt er für Zn 0,40 eV, für Cd 0,69 eV und für Li 0,95 eV. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Lage der Emissionen, deren Maxima sich mit der gleichen Reihenfolge zu größeren Wellenlängen verschieben.

In Abb. 11 sind in einem Termschema die aus der Fluoreszenzlöschung bestimmten Akzeptorniveaus und die zugehörigen Fluoreszenzübergänge (Maxima der Emissionsbanden) dargestellt. Bei der Bestimmung der Akzeptorniveaus aus den Kurven in Abb. 8 wurde dabei in Analogie zur Bestimmung der Bandkanten aus Remissionsmessungen die Stelle zugrunde gelegt, bei der der lineare Teil in den Kurvenausläufer übergeht. Die Addition der beiden optischen Übergänge ergibt für Zn = 3,23, Cd = 3,11, Li = 3,08 eV bei einem Bandabstand von 3,34 eV ($T = 90^\circ\text{K}$). Daß sich bei der Addition nicht genau der Bandabstand, sondern etwas unterschiedliche Werte ergeben, ist nicht überraschend. In der Definition der Bandkante, die bei GaN aus Remissions-

messungen erfolgte, liegt naturgemäß eine gewisse Willkür. Das gleiche gilt für die Bestimmung der Termabstände vom Valenzband aus der Fluoreszenzlöschung.

In den Glow-Kurven der GaN-Präparate (Abb. 7 a und 7 b) treten Temperaturmaxima bei 145°K , ca. 195°K und ca. 230°K auf. Ein weiteres Maximum liegt etwas unterhalb der Temperatur von flüssiger Luft. Durch Dotierung mit niederwertigen Anionen (S, Te, Se) konnte das Nachleuchten in den meisten Fällen verstärkt werden, jedoch traten keine neuen Maxima auf (Abb. 8). Dasselbe Verhalten zeigen auch die Glow-Kurven der mit ein- und zweiwertigen Elementen dotierten Präparate.

Emissions-Maxima (eV)	Temperatur-Maxima ($^\circ\text{K}$)	Traptiefe (eV)	$E_{\text{Emission}} + E_{\text{Trap}}$
3,26	ca. 70	0,1	3,36
3,17	145	0,21	3,38
3,09	ca. 195	0,28	3,37
	ca. 230	0,33	

Tab. 2.

Es liegt nahe, die den Glow-Kurven zugrunde liegenden Traps mit den Satelliten in Verbindung zu bringen, zumal die Satelliten ebenfalls in allen Präparaten auftreten. Zur Bestimmung der Traptiefe aus den Maxima der Glow-Kurven bedarf es eines Proportionalitätsfaktors, der von uns nicht bestimmt wurde. Benutzt man jedoch einen für ZnS üblichen Faktor von $1 \text{ eV}/700^\circ\text{K}$ (s. Anm. ⁹), dann erhält man für die Trap-Tiefe Werte, die zusammen mit den Emissionen Energien liefern, die nicht nur untereinander gut übereinstimmen, sondern auch bezüglich des Bandabstandes vernünftige Werte ergeben (Tab. 2). Die Maxima der Satellitenemissionen der von uns untersuchten Proben lagen bei 3810 Å , 3905 Å und 4010 Å , jedoch muß wegen des unsymmetrischen Abfalls der Emission zu größeren Wellenlängen hin angenommen werden, daß noch ein viertes Maximum existiert, das aber nicht mehr getrennt werden konnte.

Die Satellitenemission tritt besonders stark in unseren reinsten und aus den Elementen dargestellten Proben auf, deren Gesamtkonzentration an Verunreinigung $< 20 \text{ ppm}$ beträgt, während sie bei Dotierung mit z. B. Zink (Abb. 4) nicht mehr nachzuweisen sind. Ihre Intensität ist um so größer, je

⁹ W. HOOGENSTRAATEN, Thesis, Amsterdam 1958.

dunkler die an sich weißen Proben sind. Ähnlich wie bei GaN-Einkristallen ist der spezifische Widerstand der Präparate um so kleiner, je dunkler sie sind. Da Thermokraftmessungen an solchen dunklen Kristallen n-Leitung ergeben, darf angenommen wer-

den, daß es sich um einen Ga-Überschuß handelt, der offensichtlich für die Satellitenemission verantwortlich ist.

Den Herren Dr. G. DIEMER und Dr. H. KOELMANS danken wir für anregende Diskussionen.

Organische Flüssigkeits-Szintillatoren

Von MANFRED WILK

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt (Main)
(Z. Naturforsch. 15 a, 806–810 [1960]; eingegangen am 14. Juni 1960)

Die grundlegenden Untersuchungen von KALLMANN^{1, 2} führten in den letzten Jahren meist auf empirischem Wege zur Entdeckung zahlreicher organischer Flüssigkeits-Szintillatoren^{3–6}, die besonders in der Meßtechnik hochenergetischer Teilchen und solcher mit sehr geringer Strahlungsenergie^{7–9}, Eingang gefunden haben. Es soll in dieser Arbeit versucht werden, einen Zusammenhang zu geben zwischen der chemischen Konstitution und den Szintillator-Eigenschaften einiger organischer Verbindungen.

1. Verbindungen mit terphenyl-ähnlichen Strukturen

Es wurde eine Reihe aromatischer Substanzen auf ihre Szintillations-Eigenschaften in Toluol untersucht, deren Strukturen sich mehr oder weniger von dem gut brauchbaren *p*-Terphenyl ableiten. Tab. 1 zeigt die Abhängigkeit der Impulsausbeute von der Struktur unter sonst gleichen Bedingungen (gleiches Lösungsmittel Toluol, gleiche Konzentration 1 g/l und gleiche Anregung mit ⁹⁰Sr).

Beim Übergang von *p*-Terphenyl zum 1,4-Diphenyl-Naphthalin zeigt sich eine Verminderung der relativen Impulshöhe von 11%, die durch einen weiteren ankondensierten Ring beim 9,10-Diphenyl-anthracen zusätzlich um 15% abnimmt. Obwohl durch die Vergrößerung des Moleküls der Trefferbereich stark zunimmt, sinkt die Lichtausbeute ab. Offenbar ist die Energieausbeute dann am besten, wenn die freie Drehbarkeit zwischen den einzelnen Benzolringen nicht gestört ist. Im Beispiel G und H sind zwei bzw. drei Ringe des Terphenyl-Systems in eine Ebene gezwungen, was mit einer sehr starken Abnahme der Impulshöhe verbunden ist. Beim

Rubren liegt zwar auch keine Komplanarität vor, die vier Phenylreste sind jedoch sterisch sehr stark gehindert, so daß hier, selbst unter Berücksichtigung der ungünstigen Überschneidung von emittiertem Licht und Charakteristik der spektralen Empfind-

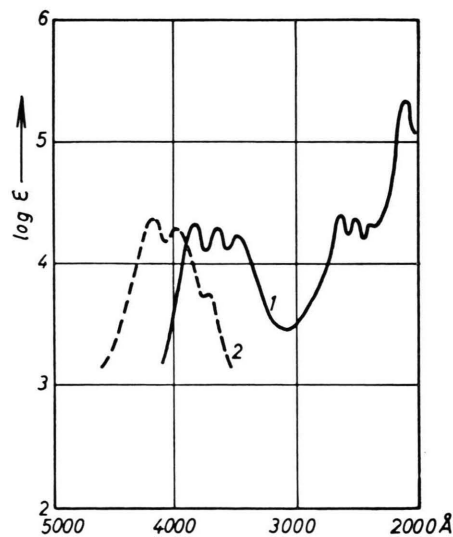


Abb. 1. Tetrabromrubren. 1) Absorption, 2) Emission.

¹ H. KALLMANN, Phys. Rev. **78**, 621 [1950].

² H. KALLMANN u. M. FURST, Phys. Rev. **79**, 857 [1950]; **81**, 853 [1951]; **85**, 861 [1952]; **95**, 503 [1954]; Nucl. **8**, Nr. 3, 33 [1951].

³ F. N. HAYES, Int. J. Appl. Radiation Isotopes **1**, 46 [1956].

⁴ I. R. ARNOLD, Science **122**, 1139 [1955].

⁵ M. AGENO, M. CHIOZZETO u. R. QUERZOLI, Phys. Rev. **79**, 720 [1950].

⁶ S. H. LIEBSOHN u. R. J. FARRAR, Phys. Rev. **79**, 733 [1950].

⁷ C. P. HAIGH, Nucl. Sci. Abstr. **12**, 422 [1958].

⁸ E. C. ANDERSON, R. L. SCHUCH, J. D. PERRINGS u. W. H. LAUGHAM, Nucl. **14**, Nr. 1, 26 [1956].

⁹ F. REINES u. C. L. COWAN, Nature, Lond. **178**, 446 [1956]; ferner Science **124**, 103 [1956], und Rev. Sci. Instrum. **25**, 1061 [1954].

¹⁰ E. FÜNFER u. H. NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, Verlag Braun, Karlsruhe 1959.