

Abb. 1. Spektrale Verteilung der blauen Lumineszenz des Kristalls Nr. 6 nach dem Beglimmen bei 80 °K für die zur c-Achse senkrechte Polarisationsrichtung (Intensitäten in relativen Einheiten).

nach der Beglimmung ersichtlich, und zwar in Abb. 1 jene senkrecht und in Abb. 2 jene parallel zur c-Achse. Die Emissionsmaxima liegen in einem Spektralbereich, in dem auch andere Autoren bei Temperaturen um 80 °K Emissionsbanden fanden<sup>3–6</sup>. EREMENTKO<sup>7</sup> fand im Heliumtemperaturbereich, daß sich die Intensitätsverhältnisse einzelner Linienserien der blauen Lumineszenz von Kristall zu Kristall ändern. Er kommt zu dem Er-

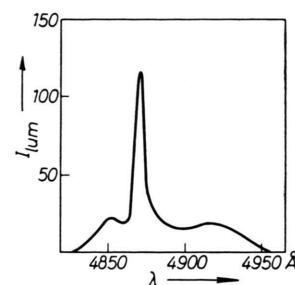


Abb. 2. Spektrale Verteilung der blauen Lumineszenz des Kristalls Nr. 6 nach dem Beglimmen bei 80 °K für die zur c-Achse parallele Polarisationsrichtung (Intensitäten in relativen Einheiten).

gebnis, daß die blaue Lumineszenz mit verschiedenen Lumineszenzzentren zusammenhängt, über deren Natur bislang nur wenig bekannt ist. Unsere bisherigen Untersuchungen lassen eine Änderung der Intensitätsverhältnisse im Bereich der blauen Lumineszenz bei der Beglimmung vermuten.

Herrn Dr. F. ECKART danke ich für seine Unterstützung, Herrn Dr. E. SCHNÜRER für zahlreiche Hinweise.

<sup>3</sup> L. R. FURLONG u. C. F. RAVILIOUS, Phys. Rev. **98**, 954 [1955].  
<sup>4</sup> D. G. THOMAS u. J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. **116**, 573 [1959].  
<sup>5</sup> D. C. REYNOLDS, Phys. Rev. **118**, 478 [1960].

<sup>6</sup> L. S. PEDROTTI u. D. C. REYNOLDS, Phys. Rev. **120**, 1664 [1960].

<sup>7</sup> W. W. EREMENTKO, Optika i. Spektr. **4**, 348 [1958].

## Dielektrische Relaxationserscheinungen an hochgereinigtem Selen

Von F. ECKART und W. LUDWIG

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
Physikalisch-Technisches Institut,  
Bereich Elektronische Halbleiter

(Z. Naturforschg. **16 a**, 1107–1108 [1961]; eingeg. am 13. Juli 1961)

In früheren Arbeiten<sup>1, 2</sup> ist über dielektrische Relaxationserscheinungen an verschieden mit Brom dotiertem, polykristallinem Selen berichtet worden. Es ergab sich ein für eine anomale Dispersion typisches Frequenzverhalten. Die nach Abzug der Leitfähigkeitsverluste erhaltenen Dispersionskurven lieferten Maxima in den dielektrischen Verlusten. Diese Maxima verschieben sich gemäß einem  $\exp(-E_0/kT)$ -Gesetz mit zunehmender Temperatur  $T$  nach höheren Frequenzen. Aus der Verschiebung dieser Dispersionsmaxima mit der Temperatur konnte eine mittlere Aktivierungsenergie  $E_0$  bestimmt werden. Diese Aktivierungsenergie kann man unter Annahme von Platzwechselvorgängen als mittlere Potentialschwelle zwischen zwei Gleichgewichtskonfigurationen deuten, zwischen denen relaxierende

Ladungsträgersprünge erfolgen können.  $E_0$  hängt u. a. von der Konzentration von Halogenbeimengungen in eindeutiger Weise ab. Mit abnehmender Halogen-Konzentration wird  $E_0$  größer, d. h. die Dispersionsmaxima verschieben sich bei einer bestimmten Temperaturänderung stärker. Außerdem verschieben sich mit abnehmendem Halogengehalt für eine gegebene Temperatur die Dispersionsmaxima nach kleineren Frequenzen. Die dielektrischen Verluste nehmen hierbei ab, und die Dispersionskurven werden breiter.

Diese Messungen wurden an Selen mit bewußter Br-Dotierung verschiedener Konzentration durchgeführt. Dabei konnte u. a. auch noch an Selen mit 0 Gew.-% Br eindeutig eine Frequenz-Dispersion gefunden und eine zugehörige mittlere Aktivierungsenergie bestimmt werden. Es wurde vermutet, daß diese eindeutig bei Temperaturen unterhalb 0 °C zwischen 1 kHz und 1000 kHz meßbaren Frequenzdispersionsmaxima der dielektrischen Verluste durch restliche Chlorbeimengungen im Selen bedingt sind. Eine Verfeinerung der Reinigungsmethode im Hinblick auf restliche Cl-Beimengungen ermöglichte es, derartige Messungen an Selen-Proben mit einem maximalen Cl-Gehalt von weniger als 0,5 g/t durchzuführen. Da etwaige Dispersionsmaxima erwartungsgemäß nur bei sehr niedrigen Frequenzen auf-

<sup>1</sup> W. LUDWIG, Z. Naturforschg. **15 a**, 285 [1960].

<sup>2</sup> W. LUDWIG u. F. ECKART, Z. Phys. **162**, 127 [1961].



treten konnten, ergab sich die Notwendigkeit, möglichst bei hohen Temperaturen zu messen. Aus diesem Grunde mußte die Selenprobe extrem lange (ca. 6 Wochen) getempert werden, um bei einer Meßtemperatur von ca. +190 °C während der Messung keine Strukturänderungen zu registrieren. Messungen der Frequenzdispersion des hinsichtlich Cl extrem reinen Selens bis zu 185 °C zeigten eindeutig noch kein Dispersionsmaximum in den dielektrischen Verlusten. Die dielektrischen Verluste nehmen von 1000 kHz bis zu 50 Hz monoton zu. Das

spricht offenkundig für das Vorhandensein eines sehr breiten Relaxationsspektrums.

Dieses Ergebnis bestätigt somit unsere an Selenproben mit eindeutig höheren Halogenbeimengungen gefundenen Aussagen, wonach mit abnehmender Halogen-Konzentration das Spektrum der Relaxationsprozesse immer breiter, das Maximum der dielektrischen Verluste bei der mittleren Dispersionsfrequenz immer kleiner und das Dispersionsgebiet nach kleineren Frequenzen verschoben wird.

### Die elektrischen Transportgrößen von ZnSb bei tiefen Temperaturen

Von O. V. EMELJANENKO, E. JUSTI und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule  
Braunschweig

(Z. Naturforschg. 16 a, 1108—1110 [1961]; eingeg. am 25. Juli 1961)

Es wird über Messungen der Thermokraft, der elektrischen Leitfähigkeit, des HALL-Effektes, des NERNST-ETTINGSHAUSEN-Effektes sowie der magnetischen Widerstandsänderung von ZnSb im Temperaturbereich zwischen 300 °K und 4,2 °K berichtet. Aus dem NERNST-ETTINGSHAUSEN-Effekt wird die durch die Weglängen-Energie-Beziehung  $l \sim \varepsilon^r$  definierte und den Streumechanismus bestimmte Größe  $r$  berechnet. Hieraus sowie aus den Werten für Thermokraft und Ladungsträgerkonzentration kann die effektive Masse bestimmt werden. Die magnetische Widerstandsänderung erweist sich bei tiefen Temperaturen als negativ.

Wir haben bereits mehrmals über unsere Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften von ZnSb berichtet<sup>1—3</sup>, zuletzt über die Thermokraft, die elektrische Leitfähigkeit und den HALL-Effekt bis hinab zu Heliumtemperaturen; in Abb. 1 fassen wir die Ergebnisse dieser Messungen an einer ZnSb-Probe zusammen. Im Anschluß hieran haben wir außerdem den NERNST-ETTINGSHAUSEN-Effekt und die magnetische Widerstandsänderung im gleichen Gebiet tiefer Temperaturen unter-

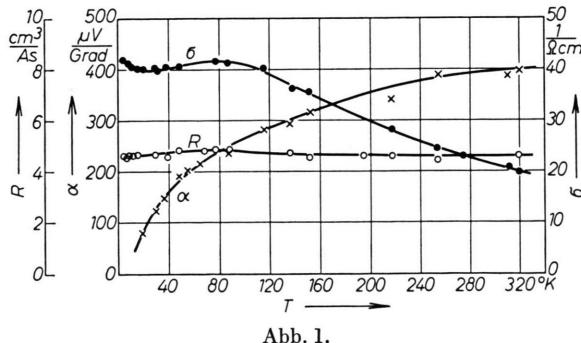


Abb. 1.

<sup>1</sup> E. JUSTI, G. NEUMANN u. G. SCHNEIDER, Z. Phys. 156, 217 [1959].

<sup>2</sup> E. JUSTI, Proc. Int. Conf. Semicond. Physics, Prag 1960, S. 1074.

sucht, worüber wir nachstehend einen ersten Bericht geben.

Der transversale und der longitudinale NERNST-ETTINGSHAUSEN-Koeffizient  $Q^\perp$  und  $Q^\parallel$  können nähere Auskunft über den Streumechanismus geben, insbesondere über den Exponenten  $r$  in der Gleichung für die Energieabhängigkeit der freien Weglänge  $l \sim \varepsilon^r$ . In diesem Fall gilt für Störstellenleitung bei Nichtentartung in schwachen Magnetfeldern<sup>4</sup>

$$Q^\perp = \frac{k}{e} \frac{1-2r}{2} a_r \mu, \quad (1)$$

$$Q^\parallel = \frac{k}{e} \frac{1-2r}{2} A_r a_r^2 \mu^2, \quad (2)$$

wobei  $\mu$  die Beweglichkeit und  $A_r$  und  $a_r$  positive Koeffizienten von der Größenordnung 1 sind. Das Vorzeichen von  $Q^\perp$  und  $Q^\parallel$  hängt also nicht vom Vorzeichen der Ladungsträger, sondern nur von der Art des Streumechanismus (gegeben durch  $r$ ) ab. Abb. 2 zeigt unsere Messungen von  $Q^\perp$  und  $Q^\parallel$  bei einer Magnetfeldstärke von 13,5 kGauß.

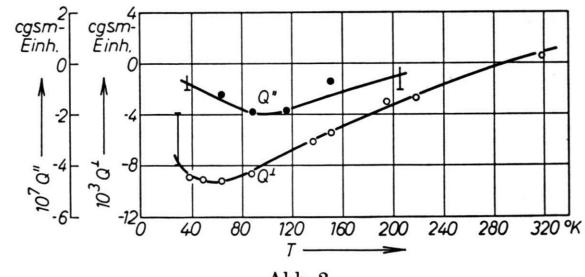


Abb. 2.

Da sich  $Q^\parallel$  als sehr klein erwies, haben wir unsere Rechnungen auf  $Q^\perp$  gestützt. Es ergibt sich für  $T = 320$  °K ein Wert von  $r = 0,45$ , Streuung an reinen thermischen Gitterschwingungen würde bekanntlich  $r = 0$  entsprechen. Dabei wächst  $r$  zu tiefen Temperaturen hin an, bei 200 °K haben wir  $r = 0,8$ , bei 60 °K wird  $r = 1$ . Bei tiefen Temperaturen wird es infolge der zu-

<sup>3</sup> E. JUSTI u. G. SCHNEIDER, Z. Naturforschg. 16 a, 628 [1961].

<sup>4</sup> K. B. TOLPYGO, Trudy Inst. Phys. AN, UkrSSR 3, 52 [1952]. F. G. BASS u. I. M. TSIDLIKOSKII, J. Techn. Phys. UdSSR 24, 1834 [1954].