

kräftigt die Vermutung, daß der vorzeitige Abfall der Emission durch den Übergang in den Triplettzustand hervorgerufen wird und nicht als eine Eigentümlichkeit der Laser-Emission anzusehen ist. Im Oszillogramm c) schließlich zeigt der untere Strahl die Laser-Emission, während der obere Strahl die seitlich diffus aus dem Küvettenumfang austretende spontane Emission zeigt. Diese wächst mit steigender Pumpleistung bis zum Laser-Einsatz an, um dann nach einem scharfen Knick in gleichbleibender Höhe entsprechend nahezu konstanter Besetzungszahldichte im oberen Laserniveau weiterzulaufen und erst nach Beendigung der Laser-Emission wieder abzufallen.

Durch Verkürzen der Lebensdauer der Triplettzustände, beispielsweise durch strahlungslose Ener-

gieübertragung dürfte sich das Zeitverhalten der Farbstofflaser im günstigen Sinne beeinflussen lassen. Andererseits könnte auch die Messung der Zeitdauer der Laser-Emission eines Farbstoffes bei genau definierten Anregungsbedingungen als Grundlage für ein präzises Meßverfahren seiner Fluoreszenzquantenausbeute dienen, wenn der Wert nahe bei eins liegt und deshalb mit den bisherigen Meßverfahren nur mit einer Genauigkeit von bestenfalls 5% bestimmt werden kann.

Wir danken dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. HANS KUHN, für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dr. DREXHAGE für Farbstoffproben. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Sachbeihilfen sehr zu Dank verpflichtet.

## Magneto-Photoleitung an Germanium

FRANZ RUDOLF KESSLER und HELMUT SCHMIDT

Institut B für Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. 22 a, 1566—1571 [1967]; eingegangen am 24. Juni 1967)

Magneto-photoconductivity measurements were made on intrinsic germanium at temperatures between 300 °K and 200 °K and magnetic fields up to 22.3 kG. If sufficiently thin samples are used, the interband magneto-photoconductivity spectrum of germanium shows oscillatory character. An analysis of energy field dependence and of the quantitative magneto-photoconductivity spectrum decides — also with respect to the well known magnetoabsorption spectrum — the question of whether it is a case of direct LANDAU transitions or whether exciton levels are involved, in favor of the former.

Das Absorptionsspektrum eines Halbleiters im Magnetfeld nimmt im Bereich der direkten Interband-Übergänge oszillatorischen Charakter an, da nach der LANDAUSCHEN Theorie Valenz- und Leitungsband in die diskreten LANDAU-Niveaus aufgespalten. Optische Übergänge zwischen den Niveaus sind dann nur mit den Auswahlregeln  $\Delta n = 0$  möglich. Berücksichtigt man außerdem noch die Spin-Aufspaltung dieser LANDAU-Niveaus, so gelten zusätzlich noch die Auswahlregeln bezüglich der Spin-Quantenzahl,  $\Delta m = 0, \pm 1$ , je nach Polarisationszustand des eingestrahlten Lichtes. Abb. 1 zeigt die entsprechende Termstruktur schematisch für einen

Halbleiter mit parabolischen, nicht-entarteten und isotropen Bändern.

In den Jahren 1957 – 1960 wurden Absorptionsmessungen an verschiedenen Halbleitern, insbesondere an Germanium, im wesentlichen von den beiden Arbeitsgruppen LAX, ROTH, ZWERDLING<sup>1–4</sup> und BURSTEIN, PICUS, WALLIS, BLATT<sup>5, 6</sup> durchgeführt. Dabei wurde der oszillatorische Charakter des Absorptionsspektrums im Bereich der direkten Kante der Fundamental-Absorption nachgewiesen und den Übergängen zwischen den LANDAU-Niveaus zugeordnet.

<sup>1</sup> S. ZWERDLING u. B. LAX, Phys. Rev. **106**, 51 [1957].

<sup>2</sup> S. ZWERDLING, B. LAX u. L. M. ROTH, Phys. Rev. **108**, 1402 [1957].

<sup>3</sup> S. ZWERDLING, L. M. ROTH u. B. LAX, Phys. Rev. **109**, 2207 [1958].

<sup>4</sup> L. M. ROTH, B. LAX u. S. ZWERDLING, Phys. Rev. **114**, 90 [1959].

<sup>5</sup> E. BURSTEIN, G. PICUS, R. F. WALLIS u. F. BLATT, Phys. Rev. **113**, 15 [1959].

<sup>6</sup> R. F. WALLIS u. H. J. BOWLDEN, Phys. Rev. **118**, 456 [1960].



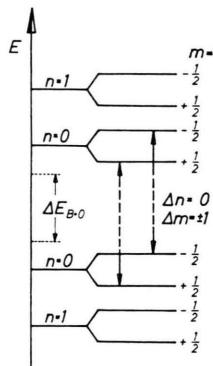


Abb. 1. Termschema eines Halbleiters mit parabolischen, isotropen und nicht-entarteten Bändern im Magnetfeld (Aufspaltung der Bänder in die LANDAU-Niveaus und deren Spinaufspaltung und Angabe der Auswahlregeln).

ELLIOT und LOUDON<sup>7</sup> dagegen haben die auftretenden Oszillationen als Übergänge in Exzitonen-Niveaus gedeutet, die jedem LANDAU-Niveau des Leitungsbandes um den Betrag der Ionisierungsenergie vorgelagert sind. Nach dieser Theorie werden die Messungen von EDWARDS und LAZZEREA<sup>8</sup> an Germanium bei 77 °K gedeutet.

### I. Photoleitung im Magnetfeld

Diese konträren Deutungen des bisherigen experimentellen Befundes der Magneto-Absorption sollten mit einem neuen Meßverfahren, nämlich der Magneto-Photoleitung, überprüft werden.

Derartige Messungen wurden an eigenleitendem Germanium im Bereich der direkten Bandkante bei Zimmertemperatur und bei 200 °K durchgeführt. Das maximale Magnetfeld betrug dabei 22,3 kG. Es wurde mit der Einstrahlungsorientierung  $\mathbf{S} \parallel \mathbf{B}$  ( $\mathbf{S}$  = POYNTING-Vektor,  $\mathbf{B}$  = magnetische Induktion) mit den beiden Möglichkeiten der Links- und Rechts-Zirkularpolarisation gearbeitet.

Im allgemeinen Fall der Magneto-Photoleitung bei Halbleitern ist zu beachten, daß bei Störstellen-

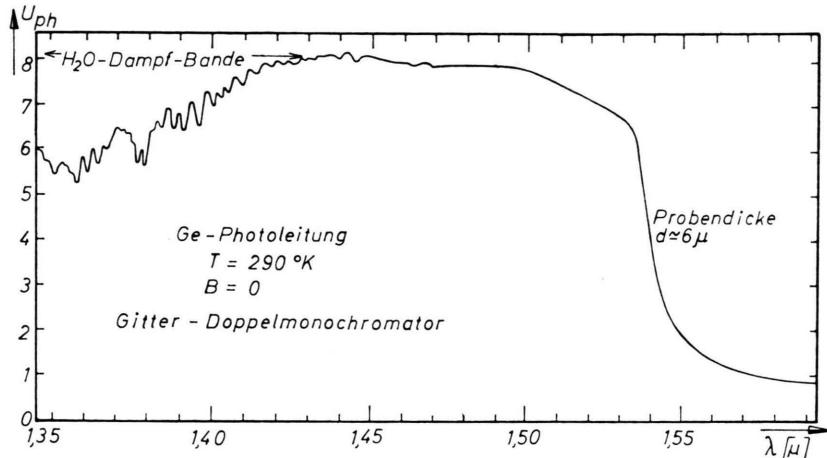


Abb. 2. Photoleitungsspektren von Ge bei  $B=0$  und einer Probendicke von ca.  $6 \mu$ .

Halbleitern negative Photoleitung, d. h. eine Vergrößerung des Probenwiderstandes bei Belichtung, auftreten kann<sup>9, 10</sup>. Bei den vorliegenden Messungen scheidet der Einfluß eines derartigen Effektes auf die Magneto-Photoleitungsspektren aus, da mit eigenleitendem Material gearbeitet wurde.

Über Exzitationen-Strukturen in der Photoleitung liegen eine Reihe von Arbeitern vor, u. a. von HOPFIELD<sup>11</sup> und von PARK und REYNOLDS<sup>12</sup> über Messungen an CdS und CdSe. Über das Exziton beim Germanium hingegen wurde in einer Arbeit von MOIZHEZ und RAVICH<sup>13</sup> nachgewiesen, daß es sich in der Photoleitung erst bei ca. 1,5 °K bemerkbar machen kann. Dieser Tatsache entsprechend sollten die vorliegenden Messungen die Frage entscheiden können, ob es sich nun im Germanium bei den oben zitierten höheren Temperaturen im Magnetfeld um Übergänge in Exzitonen- oder LANDAU-Niveaus handelt, denn Übergänge in Exzitonen-Niveaus sollten demnach *keine* Oszillationen im Magneto-Photoleitungsspektrum verursachen.

Abb. 2 zeigt das feldfreie (nicht auf die einfalende Intensität reduzierte) Ge-Photoleitungsspektrum bei Verwendung eines Gitter-Doppelmonochro-

<sup>7</sup> R. J. ELLIOT u. R. LOUDON, J. Phys. Chem. Solids **15**, 196 [1960].

<sup>8</sup> D. F. EDWARDS u. J. LAZZEREA, Phys. Rev. **120**, 420 [1960].

<sup>9</sup> A. A. GRINBERG, S. R. NOVIKOV u. S. M. SYVKIN, Soviet Phys. Doklady **6**, 49 [1961].

<sup>10</sup> E. A. ZAVADSKII, Y. T. KOVRIZHNYKH u. I. G. FAKIDOV, Soviet Phys.-Solid State **5**, 141 [1963].

<sup>11</sup> J. J. HOPFIELD, J. Phys. Chem. Solids **22**, 63 [1961].

<sup>12</sup> Y. S. PARK u. D. C. REYNOLDS, Phys. Rev. **132**, 2450 [1963].

<sup>13</sup> B. Y. MOIZHEZ u. Y. I. RAVICH, Fiz. Tverd. Tela **1**, 1243 [1959].

mators. Das durch zwei Echelette-Gitter erzielte Auflösungsvermögen wird durch die Feinstruktur der ebenfalls in Abb. 2 dargestellten Rotations-Schwingungs-Bande des Wasserdampfes bei  $1,375 \mu$  verdeutlicht. Trotz dieser guten Auflösung (spektrale Spaltbreite  $10^{-4}$  eV) zeigt das Photoleitungsspektrum der ca.  $6 \mu$  dicken Probe im Bereich der direkten Absorptionskante in Übereinstimmung mit den Überlegungen von MOIZHEZ und RAVICH<sup>13</sup> kein erkennbares Exzitonen-Niveau (Abb. 2). Das Exziton erscheint auch nicht bei dicken Proben in der Form einer selektiven Abnahme der Photoleitfähigkeit, wie es die reduzierte Quantenausbeute erwarten lassen könnte.

An dieser Stelle muß das Problem der Probendicke erwähnt werden. Der spektrale Verlauf der Absorption prägt sich nämlich selbst bei der Quantenausbeute 1 bezüglich der Erzeugung freier Ladungsträger nur dann im Spektrum der Photoleitung aus, wenn das Produkt aus Absorptionskoeffizient und Probendicke kleiner als etwa drei ist. Andernfalls werden die eindringenden Lichtquanten stets vollständig in der Probe absorbiert, unabhängig von der spezifischen Größe des Absorptionskoeffizienten. Bei Proben mit etwa  $100 \mu$  Dicke zeigt sich

demzufolge nicht einmal die Kante der direkten Absorption als deutlich ausgeprägte steile Flanke. Deshalb mußten die Messungen bei Probendicken von wenigen  $\mu$  durchgeführt werden.

Die Probenoberfläche wurde mittels CP4 geätzt. Die Lichteinstrahlung erfolgte parallel zur [111]-Richtung.

## II. Oszillatorische Magneto-Photoleitungsspektren von Ge

Abb. 3 zeigt nun bei einer ca.  $6 \mu$  dicken Probe bei  $281^\circ K$  die Magneto-Photoleitungsspektren bei verschiedenen Feldstärken. Es sind direkte Kopien von Schreiber-Kurven, aufgenommen mit unterdrücktem Nullpunkt. Die  $J_0$ -Intensität des Monochromators ist in diesem kleinen Spektralbereich vergleichsweise völlig konstant. Das eingestrahlte Licht ist bei den Spektren der Abb. 3 linear polarisiert.

Oszillationen treten demnach im Spektrum der Magneto-Photoleitung deutlich auf (bei der vorliegenden Probendicke sind drei Niveaus deutlich erkennbar). Es werden also bei den entsprechenden Lichtquanten-Energien freie Ladungsträger erzeugt. Es muß sich demnach um Übergänge in LANDAU-

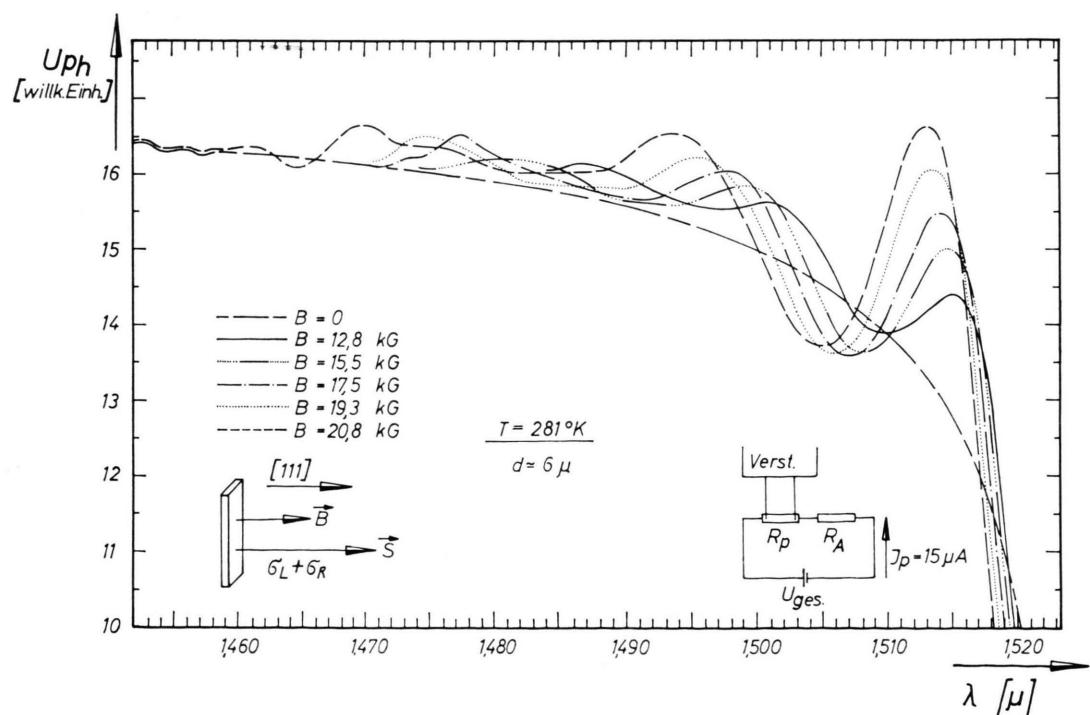


Abb. 3. Oszillatorisches Magneto-Photoleitungsspektrum von Ge bei  $6 \mu$  Probendicke;  $T = 281^\circ K$ .

Niveaus handeln. Die entscheidendere Antwort auf die Frage, ob diese Übergänge via Exzitonen-Niveau nach der Theorie von ELLIOT und LOUDON<sup>7</sup> mit anschließender thermischer Ionisation oder aber unmittelbar von den LANDAU-Niveaus des Valenzbandes in die LANDAU-Niveaus des Leitungsbandes erfolgen, liefert noch die Magnetfeld-Abhängigkeit der beobachteten Niveaus. Bei LANDAU-Übergängen müssen sich Geraden ergeben, deren Extrapolation für  $B$  gegen 0 sich in einem Punkt, nämlich der Energie der direkten Bandkante, schneiden. Im Falle von Exzitonen-Übergängen müssen es nach EDWARDS und LAZZERA<sup>8</sup> nichtlineare Kurven sein, die bei  $B = 0$  keinen gemeinsamen Schnittpunkt besitzen. Abb. 4 zeigt die Feldabhängigkeit der Photoleitungs-Oszillationen bei 281 °K und linear polarisiertem Licht. Es ergeben sich für alle beobachteten Niveaus mit sehr guter Genauigkeit Geraden, die die Absolutbestimmung der Energie-Lücke mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,0002$  eV ermöglichen.

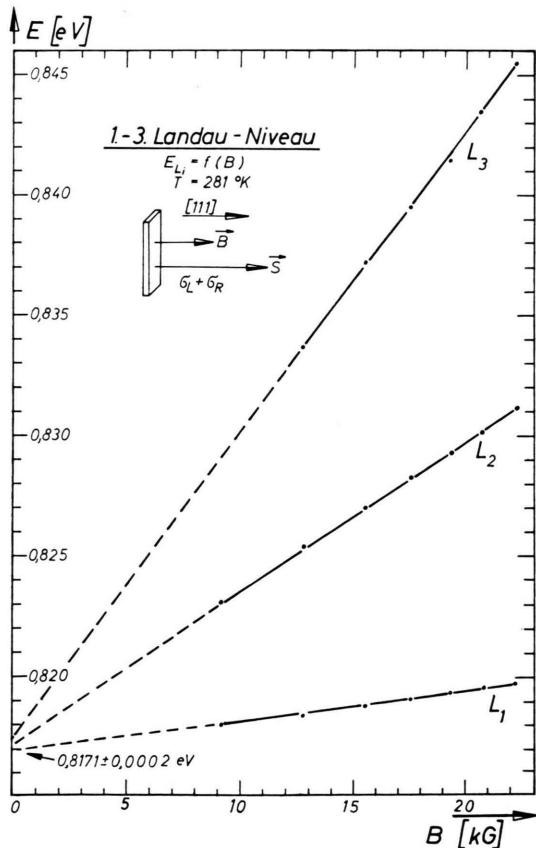


Abb. 4. Feldabhängigkeit der Oszillationsmaxima im Spektrum der Magneto-Photoleitung von Ge bei 281 °K.

Ferner ergibt die quantitative Auswertung der in Abb. 3 dargestellten Spektren, daß der Absorptionskoeffizient bei der jeweiligen Energie des ersten Oszillations-Maximums nach der direkten Bandkante linear mit dem Magnetfeld wächst. Nach ELLIOT und LOUDON<sup>7</sup> hingegen müßte im Falle von Exzitonen-Übergängen auch diese letztgenannte Feldabhängigkeit nicht-linear sein.

Eine wesentliche Verfeinerung des Photoleitungspektrums wird bei Verwendung von zirkular polarisiertem Licht erreicht. Abb. 5 zeigt die Spektren für links- ( $\sigma_L$ -) und rechts- ( $\sigma_R$ -) zirkulare Licht bei 281 °K. Es zeigt sich, daß bei linkszirkularem Licht der energetische Abstand zweier Niveaus wesentlich größer ist als bei rechtszirkularem. Ferner ergibt sich bei  $\sigma_L$  eine größere Modulation – in Übereinstimmung mit den für  $\sigma_L$  größeren theoretischen Intensitäten nach BURSTEIN und Mitarbeitern<sup>5</sup>. Dementsprechend wird als Resultierende bei linear polarisiertem Licht vorwiegend die Modulation der  $\sigma_L$ -Kurve gemessen.

Tieftemperatur-Messungen werden bei Germanium dadurch erschwert, daß sich dann die direkte Bandkante in das Gebiet der Rotations-Schwingungs-Bande der umgebenden Atmosphäre verschiebt. Immerhin konnte bei 200 °K bei den ersten beiden Niveaus die Feldabhängigkeit nicht nur bei linearer, sondern auch bei links- und rechtszirkularer Polarisation gemessen werden. Abb. 6 zeigt die Spektren bei  $B = 0$  und  $B = 22,3$  kG für die beiden Polarisationen  $\sigma_L$  und  $\sigma_R$ . Auch hier sind jeweils drei Niveaus deutlich erkennbar, das jeweils dritte Niveau liegt jedoch bereits zu weit in der H<sub>2</sub>O-Bande, als daß eine genaue Ermittlung seiner spektralen Lage möglich wäre.

Abb. 7 zeigt bei der Feldabhängigkeit der Niveaus bei 200 °K, daß sich auch hier Geraden ergeben und daß die Extrapolationen beider Polarisationsrichtungen in einem Punkt zusammenlaufen.

### III. Vergleich mit Magneto-Absorptionsspektren

Abb. 8 zeigt einen direkten Vergleich der Photoleitungsmeßungen mit Absorptionsspektren von BURSTEIN und Mitarbeitern<sup>5</sup>. Bei dieser Darstellungsweise wurde das Produkt  $K \cdot d$  aus den Photoleitungsmeßungen in willkürlichen Einheiten berechnet. Bild 8 a und 8 c zeigen die Absorptionsspektren der genannten Autoren für  $\sigma_R$  und  $\sigma_L$ , Bild 8 b und 8 d diejenigen aus den Photoleitungs-

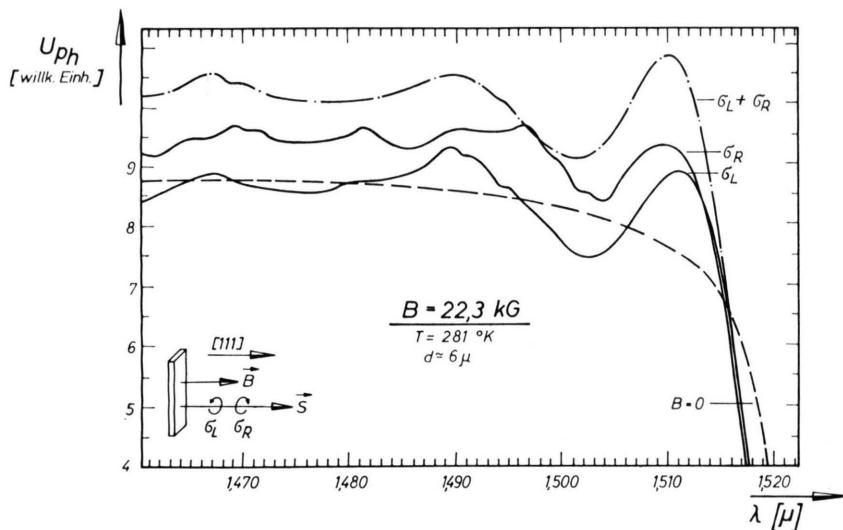


Abb. 5. Oszillotorisches Magneto-Photoleitungsspektrum der  $6\text{ }\mu$  dicken Ge-Probe bei links- und rechtszirkularem Licht;  $T=281\text{ }^{\circ}\text{K}$ . Zum Vergleich: Photoleitungsspektrum bei  $B=0$  und  $281\text{ }^{\circ}\text{K}$  (nicht auf einfallende Intensität  $J_0$  reduziert, da  $J_0$  im vorliegenden Wellenlängenbereich praktisch konstant ist).

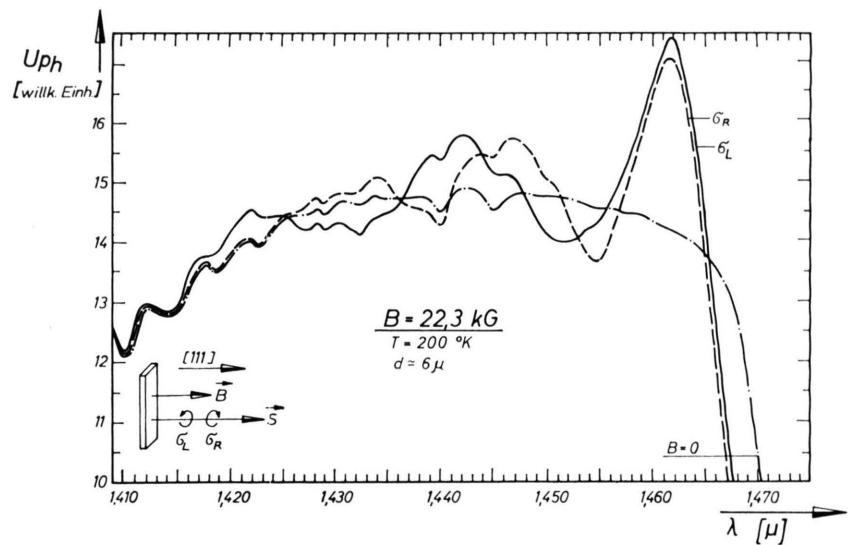


Abb. 6. Oszillotorisches Magneto-Photoleitungsspektrum der  $6\text{ }\mu$  dicken Ge-Probe für links- und rechtszirkulare Licht bei  $T=200\text{ }^{\circ}\text{K}$  (nicht auf einfallende Intensität  $J_0$  reduziert).

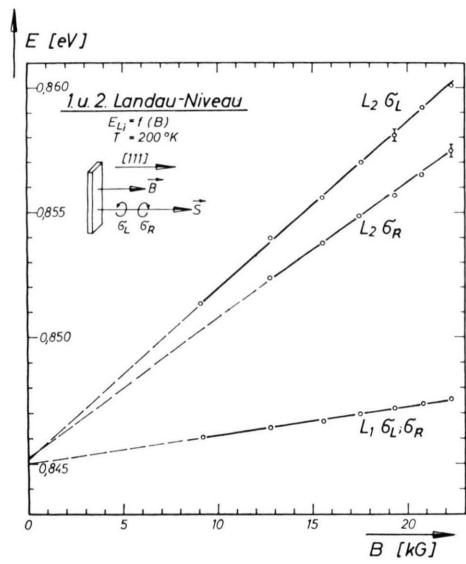


Abb. 7. Feldabhängigkeit der Oszillationsmaxima im Spektrum der Magneto-Photoleitung von Ge bei  $200\text{ }^{\circ}\text{K}$ .

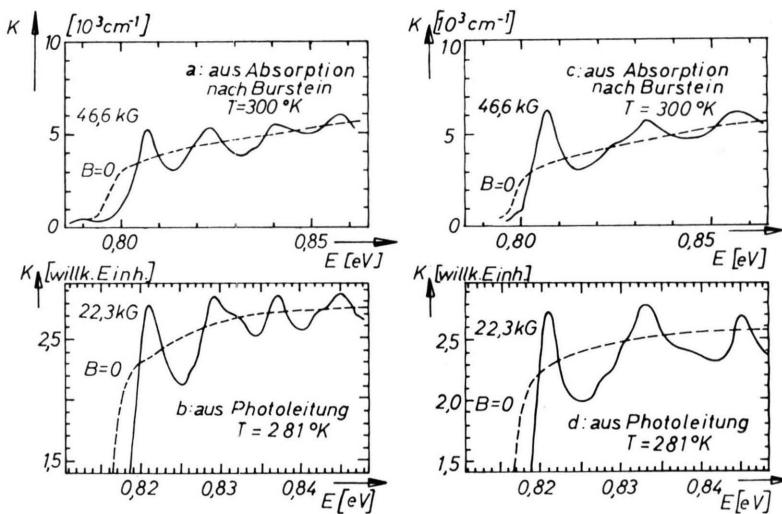


Abb. 8. Direkter Vergleich der vorliegenden oszillierenden Magneto-Photoleitungsspektren mit der von BURSTEIN und Mitarbeitern<sup>5</sup> vermessenen oszillierenden Magneto-Absorption. Bild a) und b) für rechtszirkulare, Bild c) und d) für linkszirkulare Licht. Abszissen von b) und d) um den Faktor  $f=46,6/22,3$  gestreckt.

messungen berechneten. Die unterschiedlichen Temperaturen wurden gemäß der bekannten Temperaturabhängigkeit der Lage der direkten Absorptionskante durch eine Verschiebung der Abszissen in 8 b und 8 d berücksichtigt. Ferner wurden die Photoleitungsmessungen durch Streckung der Abszissen um den Faktor  $f = \frac{46,6}{22,3}$  auf ebenfalls 46,6 kG extrapoliert. Für beide Polarisationszustände zeigt sich sehr gute Übereinstimmung in den energetischen Abständen bei den Absorptions- und Photoleitungsmessungen.

Die bei den Messungen von EDWARDS und LAZZERERA<sup>8</sup> auftretende Nichtlinearität in der Feldabhängigkeit im Unterschied zu den hier vorliegenden Ergebnissen könnte möglicherweise darin begründet sein, daß jene Messungen mit unpolarisiertem Licht durchgeführt wurden, und außerdem mit der Orientierung  $\mathbf{S} \perp \mathbf{B}$ . Somit stellen die Spektren die Summe dreier Komponenten dar, nämlich des  $\pi$ -Spektrums des linear polarisierten Lichtes mit

$\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$  sowie des  $\sigma_L$ - und des  $\sigma_R$ -Spektrums der Orientierung  $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$ . Diese drei Spektren weisen erhebliche Unterschiede in der spektralen Lage der Magneto-Niveaus auf. Die mit unpolarisiertem Licht gemessene Resultierende kann möglicherweise bei verschiedenen Magnetfeldstärken mit unterschiedlichem Gewicht durch die drei genannten Komponenten geprägt werden, so daß bei kleineren Feldstärken die Modulation einer anderen Komponente überwiegt als bei höheren Feldstärken.

### Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß die neuartigen Spektren der oszillierenden Magneto-Photoleitung von Germanium bei der herrschenden Unsicherheit über die Zuordnung der oszillierenden Magneto-Absorption zu Übergängen in Exzitonen-Niveaus oder in LANDAU-Niveaus zugunsten letzterer gedeutet werden müssen.

## Elektroden mit Isoporen für Brennstoffzellen

H. THIELE und A. WIECHEN \*

Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. 22 a, 1571—1574 [1967]; eingegangen am 27. April 1967)

An isoporous diffusion electrode with the characteristics of the well known cylindrical pore model is described. This ideal diffusion electrode is manufactured by metalizing highly crosslinked ionotropic alginate capillary membranes. Silver in dispersed form, reduced by formaldehyde, was found to be a suitable electrochemical catalyst for the oxygen cathode. Current-voltage curves show the performance of the electrodes. In 7 n. KOH at 50 °C at a potential of — 500 mV versus the reversible oxygen potential, current densities up to 150 mA/cm<sup>2</sup> have been obtained in continuous operation. During a run of about 5000 hours no decrease in performance was observed. The operation pressure of this diffusion electrode, about 50 Torr, is remarkably low.

Die Entwicklung von Diffusionselektroden für Brennstoffzellen mit Betriebstemperaturen bis etwa 80 °C ging in den letzten Jahrzehnten bezüglich des Elektrodenmaterials durchaus verschiedene Wege. JUSTI und Mitarbeiter<sup>1</sup> schufen unter Verwendung von RANEY-Nickel und RANEY-Silber ihre DSK-Elektroden. BACON<sup>2</sup> verwendete ein mit Lithium imprägniertes Nickel-Sintergerüst. KORDESCH<sup>3</sup> hingegen verbessert in Fortsetzung seiner früheren Arbei-

ten leistungsfähige Kohleelektroden. Diese Namen und Arbeiten stehen für viele andere. Im wesentlichen handelt es sich bei den späteren Untersuchungen und Entwicklungen meist um Verbesserungen der im Prinzip schon vorhandenen Gasdiffusions-elektroden. Alle bisher bekannten Elektroden sind Preß- und Sinterkörper, d. h. sie sind mehr oder weniger heteroporös. Die Kapillaren solcher Elektroden sind außerdem oft vielfach gewunden, so

\* Jetzt: Institut für Kernchemie der Universität Köln.

<sup>1</sup> E. W. JUSTI u. A. W. WINSEL, Kalte Verbrennung, Fuel Cells, Wiesbaden 1962. — H. M. DITTMANN, E. W. JUSTI u. A. W. WINSEL, in G. J. YOUNG, Fuel Cells, Vol. II, New York 1963.

<sup>2</sup> F. T. BACON, in G. J. YOUNG, Fuel Cells, Vol. I, New York 1960. — F. T. BACON, Ind. Eng. Chem. 4, 301 [1952].

<sup>3</sup> K. KORDESCH, Öster. Chemiker-Z. 52, 125 [1951]. — K. KORDESCH u. F. MARTINOLA, Monatsh. Chem. 84, 39 [1953]. — K. KORDESCH, in G. J. YOUNG, Fuel Cells, Vol. I, New York 1960. — K. KORDESCH, Ind. Eng. Chem. 52, 296 [1960].