

A , B und $g_4(n_0)$ bestimmen. Insbesondere $g_4(n_0)$ ermöglicht die Berechnung physikalisch interessierender Parameter.

In dem häufig diskutierten Differentialgleichungssystem der Reaktionskinetik (vgl. ^{1, 2, 3})

$$\begin{aligned} \dot{n} &= a + \alpha h - \beta n(H-h) - \gamma n(n+h), \\ \dot{h} &= \beta n(H-h) - \alpha h, \end{aligned} \quad (5)$$

das ein Spezialfall des Systems (2) ist, ergibt sich

$$g_4(n_0) = -(\alpha + \beta n_0). \quad (6)$$

Bei Variation des Anfangswertes der Leitungselektronenkonzentration n_0 lassen sich aus einer Schar von Anregungskurven $a(t)$ getrennt α und β bestimmen, die in diesem Modell die Anregungswahrscheinlichkeit und

² J. BROSER u. R. BROSER-WARMSKY, Ann. Phys., Lpz. **16**, 361 [1955].

³ E. J. ADIROWITSCH, Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin 1953.

Zum Einfluß der Kontakte auf die Photoleitung von rotem Quecksilberjodid

Von E. BATT und F. STÖCKMANN

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **13 a**, 352—354 [1958]; eingeg. am 13. März 1958)

Es wird zwar allgemein anerkannt, daß Photoströme in Halbleitern und „Isolatoren“ sehr von der Art der Kontakte abhängen können, trotzdem gibt es aber bis jetzt so gut wie gar keine systematischen Untersuchungen darüber. Darum möchten wir zu dieser Frage einige Beobachtungen an rotem Quecksilberjodid HgJ_2 mitteilen. Dessen Lichtempfindlichkeit ist schon seit langem bekannt¹ und erst neuerdings wieder in mehreren Arbeiten untersucht worden^{2, 3}. Jedoch sind die bisherigen Ergebnisse durchaus widerspruchsvoll, soweit sie die Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Photoströme betreffen. Das ist nach unseren Erfahrungen ein charakteristischer Einfluß verschiedener Kontakte.

Für die meisten Messungen haben wir in Methanol-lösungen gewachsene Einkristalle benutzt. Als Elektroden dienten entweder aufgedampfte Goldschichten oder mit schwachem Federdruck aufgesetzte Bogenlampenkohlen. Der Elektrodenabstand betrug in beiden Fällen einige Zehntel Millimeter. Unabhängig vom Elektrodenmaterial ergaben sich im wesentlichen die gleichen Abhängigkeiten der Photoströme von der Wellenlänge des erregenden Lichtes, von der Bestrahlungsstärke und der Temperatur wie in den zitierten Arbeiten. Außerdem haben wir jedoch einen eindeutigen Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Strom-Spannungs-Abhängigkeit gefunden, nämlich stets einen überproportionalen An-

den Rekombinationskoeffizienten von Elektronen aus bzw. mit Hafttermen bedeuten.

Da für die Anregungswahrscheinlichkeit

$$\alpha = \alpha^* \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (7)$$

gilt, läßt sich durch Variation der jeweils konstanten Versuchstemperatur auch der Frequenzfaktor α^* und der energetische Abstand ΔE der Hafttermgruppe vom Leitungsband getrennt bestimmen.

Die hier skizzierte Methode wurde auf Photoleitungsuntersuchungen sowie auf photochemische Reaktionen mit Erfolg angewandt.

Hierüber soll in zwei folgenden Arbeiten ausführlich berichtet werden^{4, 5}.

⁴ K. W. BÖER u. S. OBERLÄNDER, Ann. Phys., Lpz., in Vorbereitung.

⁵ K. W. BÖER u. S. OBERLÄNDER, Z. Phys. Chem., im Druck.

stieg der Photoströme mit der Spannung bei Kohle Elektroden und — allerdings schlechter reproduzierbar und in der Regel nur bei tiefen Temperaturen deutlich ausgeprägt — einen unterproportionalen Anstieg bei Gold-Elektroden (Abb. 1 und 2). Wenn man die Strom-Spannungs-Abhängigkeit durch Potenzgesetze $\Delta I \sim U^n$ annähert, ergeben sich für die Exponenten n die in Tab. 1 mit den Ergebnissen anderer Autoren zusammengestellten Werte. Die Einzelwerte für n streuen zwar manchmal beträchtlich um die angegebenen Mittelwerte,

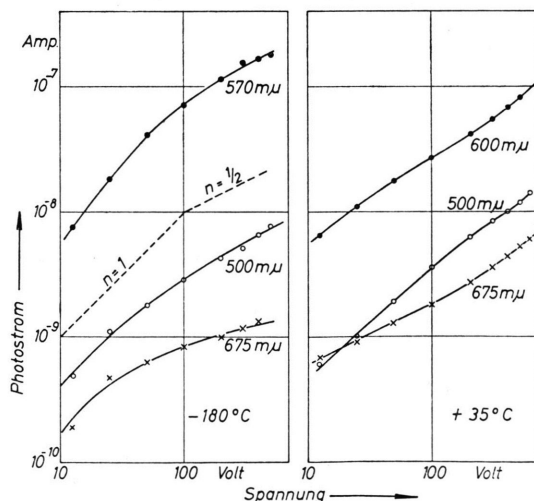


Abb. 1. Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Photoströme bei einem HgJ_2 -Kristall mit Goldelektroden. Elektrodenabstand = 0,3 mm; Bestrahlungsstärke entsprechend der Energieverteilung im Spektrum zwischen $3,9 \cdot 10^{-4}$ Watt/cm² bei 500 mμ und $31 \cdot 10^{-4}$ Watt/cm² bei 675 mμ.

¹ F. KÄMPF, Ann. Phys., Lpz. (4) **66**, 463 [1921]; Phys. Z. **23**, 420 [1922]; Z. Phys. **38**, 104 [1926].

² D. V. CHEPUR, Zhur. Tekh. Fiz. **25**, 2411 [1955]; **26**, 553 [1956].

³ R. H. BUBE, Phys. Rev. **106**, 703 [1957].



Autor	Elektroden	Spektralbereich des erregenden Lichts	n	
			$T = -183^\circ\text{C}$	$T = 20^\circ\text{C}$
KÄMPF ¹	Pt	Eigenabsorption langwelliger	< 1 > 1	< 1 < 1
CHEPUR ²	Aquadag	unzerlegtes Licht	> 1	> 1
BUBE ³	Graphit	unzerlegtes Licht	1	$1 \rightarrow 1/2^*$
vorliegende Arbeit	Au, (Pt)	Eigenabsorption Absorptionskante langwelliger	$\left. \begin{array}{l} 1 \rightarrow 1/2 \\ (3/2) \rightarrow 7/2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 3/4 \\ 1/2 \end{array} \right\} \rightarrow 3/2$
	Kohle	beliebig		$(3/2) \rightarrow 7/2$

* Das bedeutet: bei kleinen Feldstärken ist $n \approx 1$, bei großen Feldstärken $n \approx 1/2$.

Tab. 1. Mittelwerte des Exponenten n der Strom-Spannungs-Abhängigkeit $\Delta I \sim U^n$.

jedoch ist der allgemeine Typus der Abhängigkeiten befriedigend reproduzierbar und unabhängig von der Feldrichtung, wenn beide Elektroden aus dem gleichen Material bestehen.

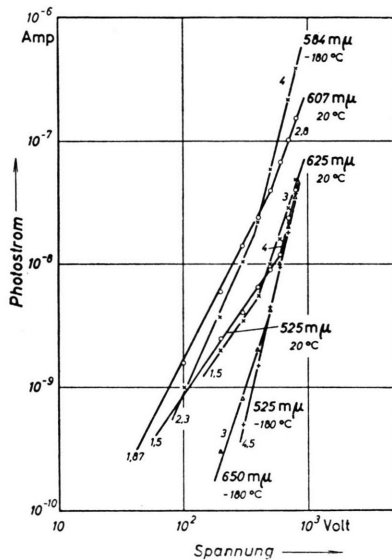


Abb. 2. Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Photoströme bei HgJ_2 -Kristallen mit Kohle-Elektroden. Elektrodenabstand $\approx 0,5$ mm, Bestrahlungsstärken wie in Abb. 3. Die Zahlen an den geraden Abschnitten bezeichnen die Steigungsmaße in dieser doppeltlogarithmischen Darstellung, also die Exponenten der $\Delta I(U)$ -Abhängigkeit.

Ähnliche Strom-Spannungs-Abhängigkeiten wie in Tab. 1 gelten für die Dunkelströme von Metall-Halbleiter-Kontakten. Bei sperrenden Kontakten vom SCHOTTKY-Typ⁴ wächst der Strom bei hinreichend großen Spannungen U proportional zu \sqrt{U} ; bei nachliefernden Kontakten⁵, durch die Majoritätsträger in den Halbleiter injiziert werden, wächst er dagegen im

einfachsten Fall proportional zu U^2 und bei Anwesenheit von Haftstellen mit einer höheren Potenz von U . Die Beobachtungen am HgJ_2 legen es nahe, diese Gesetzmäßigkeiten auch auf die Photoströme zu übertragen. Wenn man zunächst die Frage zurückstellt, ob und unter welchen Bedingungen das zulässig ist, gelangt man sofort zu der Schlußfolgerung, daß Kohle mit HgJ_2 nachliefernde Kontakte bildet, Gold dagegen bei tiefen Temperaturen sperrende. Allerdings scheinen Goldkontakte nicht besonders gut zu sperren, denn bereits bei Zimmertemperatur verhalten sie sich eher wie „neutrale“ ohmsche Kontakte und bei höheren Spannungen sogar wie nachliefernde. Darum ist es auch nicht sehr überraschend, daß Goldkontakte nur schlecht reproduzierbare Ergebnisse liefern und daß auch die Wellenlänge des erregenden Lichtes einen Einfluß auf die Strom-Spannungs-Kennlinie hat. Es scheint also noch von weiteren Parametern abzuhängen, zu welcher Art von Kontakten die Goldelektroden gehören.

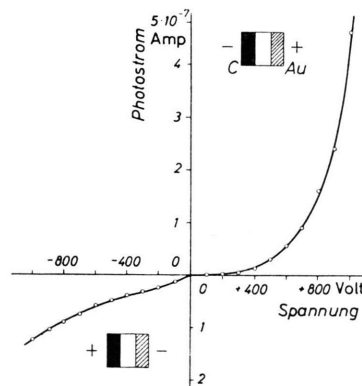


Abb. 3. Einfluß der Feldrichtung auf die Strom-Spannungs-Abhängigkeit des Photostroms bei einem HgJ_2 -Kristall mit einer Kohle- und einer Goldelektrode. $T = 20^\circ\text{C}$, Elektrodenabstand = $0,3$ mm, Wellenlänge = 600 mμ, Bestrahlungsstärke = $16 \cdot 10^{-4}$ Watt/cm².

⁴ W. SCHOTTKY, Z. Phys. **118**, 539 [1940], Gl. (13).

⁵ N. F. MOTT u. R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford Clarendon Press 1940, p. 172. Vgl. a.

A. ROSE u. R. W. SMITH, Phys. Rev. **97**, 1525, 1531, 1538 [1955].

Diese Auffassung wurde durch einen weiteren Versuch geprüft, bei dem ein Kristall mit zwei verschiedenen Elektroden benutzt wurde. Je nach der Richtung des elektrischen Feldes wurde dann entweder die für Kohle-Elektroden oder die für Gold-Elektroden charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen, und zwar ist jeweils die Kathode maßgebend (Abb. 3). Dieses Ergebnis entspricht anderen Beobachtungen von KÄMPF und BUBE, aus denen ebenfalls ein entscheidender Einfluß der Kathode auf die Photoströme in HgJ_2 folgte.

Alle älteren Literaturangaben können zwanglos in dieses Schema eingeordnet werden. Man hat nur anzunehmen, daß CHEPURS Kontakte in der Regel nachlieferten, KÄMPFS und BUBES dagegen sperrten, worauf

beide selbst hinweisen. Die verschiedene Temperaturabhängigkeit des Exponenten n bei BUBES Graphitkontakten und unseren Goldkontakten ist in diesem Zusammenhang bedeutungslos. Sie könnte durch eine verschiedene Lage der FERMI-Kante in Graphit und Gold leicht erklärt werden. Eher mag es überraschen, daß die chemisch sehr ähnlichen Elektroden Aquadag, Graphit und Bogenlampenkohle Kontakte mit ganz verschiedenen Eigenschaften bilden. Aber auch diese Tatsache ist verständlich, denn diese Elektroden sind Halbleiter. Infolge verschiedener Dotierung, über die in allen drei Fällen nichts bekannt ist, kann darum die Lage der FERMI-Kante sehr verschieden gewesen sein, diese aber ist für die Kontakteigenschaften maßgebend.

Ein Volumeneffekt beim Ätzen von Silicium-Einkristallen

VON HANSJOCHEN BENDA

Siemens-Schuckertwerke AG., Laboratorium Pretzfeld
(Z. Naturforsch. **13 a**, 354—355 [1958]; eingeg. am 13. März 1958)

Beim Ätzen von hochohmigen Einkristallen von flacher Form, sogenannten „Brettern“, aus p-Silicium fanden wir einen unerwarteten Rückgang der Trägerlebensdauer. Die Lebensdauer kann bekanntlich durch Volumen- wie durch Oberflächeneigenschaften beeinflusst werden. Der Ätzzvorgang sollte nach unserer bisherigen Vorstellung nur auf die Oberfläche wirken. Unsere Ergebnisse zwingen uns aber dazu, auch eine Volumenwirkung anzunehmen.

Bei einem homogenen Brett, dessen Dicke d klein ist gegen Länge und Breite, gilt für die gemessene Effektivlebensdauer τ_{eff} die Näherungsformel¹

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{d/2 s + d^2/\pi^2 D} \quad (1)$$

Hierbei bedeutet τ die Volumenlebensdauer, s die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und D die Diffusionskonstante der Minoritätsträger, hier der Elektronen.

Es gelang zunächst ohne Schwierigkeit, diesen Zusammenhang zu bestätigen, indem Bretter schrittweise von etwa 2 mm auf etwa 0,5 mm Dicke heruntergeläppt wurden. Dies lieferte eine Meßkurve $\tau_{\text{eff}}(d)$ (gestrichelte Kurve in Abb. 1); durch geeignete Analyse kann man τ , D und s aus ihr ermitteln. Wir fanden $D = 37 \pm 3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, was befriedigend mit Literaturangaben für hochohmiges p-Silicium übereinstimmt². Unsere τ -Werte wurden gestützt durch die gute Übereinstimmung mit den Messungen am stabförmigen Ausgangsmaterial (bei denen die Oberfläche geringeren Einfluß hat). So

blieb nur s als freier Parameter übrig. Wir erhielten $s > 10^4 \text{ cm sec}^{-1}$; dies bedeutet unter unseren Bedingungen praktisch $s = \infty$. Der hohe Wert dürfte die Folge einer beschädigten Oberflächenschicht (Dicke $\leq 10 \mu$) sein; ihre Existenz können wir in Gl. (1) vernachlässigen, weil unser Ätzeffekt viel gröbere Wirkungen bringt.

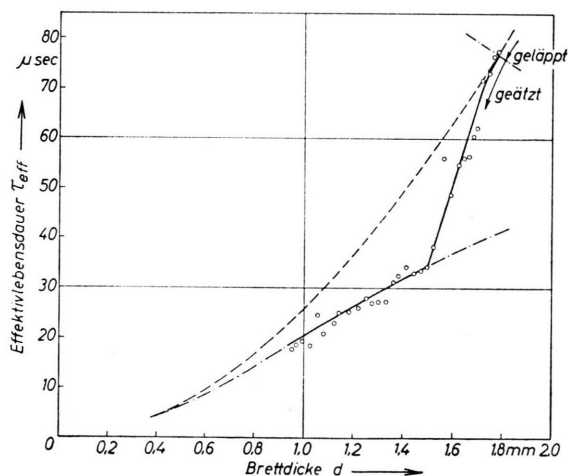


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Effektivlebensdauer von der Brettstärke. — — — gemessen beim Läppen, Läppkurve des Zwillingsbrettes ergibt $\tau = 1000 \mu\text{sec}$, $D = 38 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, $s = \infty$; — — — gem. beim Ätzen; ····· berechnet für verringerte Lebensdauer $\tau = 80 \mu\text{sec}$, $D = 38 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, $s = \infty$.

In den Anwendungen spielt die Forderung eine Rolle, durch Ätzen der Oberfläche den Betrag von s herabzusetzen. Unsere Bretteranalyse schien ein geeignetes Verfahren zu sein, um dies kontrollierbar durchzuführen. Diese Erwartung hat sich jedoch nicht erfüllt. Es konnte

¹ W. HEYWANG u. M. ZERBST, Nachrichtentechnische Fachberichte **5**, 28 [1956].

² M. B. PRINCE, Phys. Rev. **93**, 1205 [1954]; F. J. MORIN u. J. P. MAITA, Phys. Rev. **96**, 33, 34 [1954]; G. W. LUDWIG u. R. L. WATERS, Phys. Rev. **101**, 1699 [1956]; M. ZERBST u. W. HEYWANG, Z. Naturforsch. **11 a**, 609 [1956].