

# Versetzungen in CdS-Kristallen und ihre Bedeutung für die Photoleitfähigkeit

Von ERWIN VOTAVA

European Research Associates, Brüssel (Belgien)

(Z. Naturforsch. **13 a**, 542—544 [1958]; eingegangen am 16. April 1958)

Mit Hilfe eines speziellen Wachstumsprozesses gelingt es, CdS-Kristalle mit gut ausgebildeten Wachstumsspiralen zu züchten. Die Versetzungsanordnung eines speziellen Kristalles wird diskutiert. Es wird weiter gezeigt, daß die Versetzungsanordnung in einem CdS-Kristall durch einen Ätzprozeß sichtbar gemacht werden kann.

Der Einfluß der Versetzungen auf die Photoleitfähigkeit wird diskutiert, wobei sich zeigt, daß sie die mittlere Lebensdauer  $\tau$  der Elektronen herabsetzen können. Experimente mit einem CdS-Kristall mit Kleinwinkelkorngrenze, wobei der Kristall mit einer Lichtsonde senkrecht zur Korngrenze abgetastet wird, scheinen dies zu bestätigen.

SMEKAL<sup>1</sup> prägte 1933 den Begriff der *strukturempfindlichen* und *strukturunempfindlichen* Eigenschaften von Kristallen. Seither hat man gelernt, die Ursachen der strukturempfindlichen Eigenschaften, nämlich die Kristallbaufehler, qualitativ und quantitativ zu erfassen. Besonders bei den Versetzungen gelangte man im letzten Jahrzehnt zu einem eingehenden Verständnis ihrer Wirkung auf die Plastizität von Kristallen sowie das Kristallwachstum.

Darüber hinaus haben aber Versetzungen auch einen beträchtlichen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern, wie READ<sup>2</sup> für Germanium zeigen konnte. Sie wirken hier als „acceptor“-Zentren. Will man den Einfluß der Versetzungen auf die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern studieren, so muß man die Versetzungen sichtbar machen, und im Falle von Germanium eignet sich dafür sehr gut die von VOGEL, PFANN, COREY und THOMAS<sup>3</sup> entwickelte Ätzmethode.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Photoleitfähigkeit haben wir uns mit dem gleichen Problem beschäftigt, und im folgenden soll über Ergebnisse an CdS-Kristallen berichtet werden.

## I. Nachweis von Versetzungen in CdS-Kristallen

Erhitzt man Scheiben aus gepreßtem CdS-Pulver (2 mm dick, 2,5 cm Durchmesser, gepreßt bei 250 °C mit einem Druck von rund 300 kg/cm<sup>2</sup>) bei 900 °C mehrere Tage lang in einem schwachen Stickstoffstrom, so bilden sich auf der dem Stickstoffstrom abgewandten Seite der Scheibe sehr viele kleine CdS-Kristalle aus. Wie RÖNTGEN-Aufnahmen zeigen, handelt es sich hier

um die hexagonale Modifikation (B 4-Typ). Diese kleinen Kristalle zeigen an ihrer Oberfläche erstaunlich gut ausgebildete Wachstumsspiralen (Abb. 1 \* und 2). Für beide Aufnahmen steht die *c*-Achse senkrecht zur Bildebene. Infolge der Kleinheit der Kristalle war es nicht möglich, die Stufenhöhen zu bestimmen. Im Sinne von FRANK<sup>4</sup> stellen die Zentren dieser Spiralen die Austrittspunkte von Schraubenversetzungen dar.

Interessant ist die Aufnahme Abb. 2. Hier ist ein Teilstück einer Neigungskorngrenze (tilt-boundary) durch eine eingeschobene Drehkorngrenze (twist-boundary) um einen gewissen Abstand parallel verschoben. Abb. 2a zeigt schematisch die Verhältnisse. Die durch die Schraubenversetzungen erzeugte Stufe stellt die Wachstumsfront dar und entwickelt an der Oberfläche die bekannte FRANKSche Wachstumsspirale. Wie aus Abb. 2a weiter hervorgeht, werden die Stufenversetzungen durch die Richtungsänderung Schraubenversetzungen und erzeugen so mit den senkrecht zur Oberfläche stehenden Schraubenversetzungen eine Drehkorngrenze. Es ist interessant, festzustellen, daß eine derartige Versetzungskonfiguration stabil ist, da man annehmen sollte, daß die parallelen Stufenversetzungen die Tendenz zeigen, die Drehkorngrenze zu dehnen. Wahrscheinlich jedoch ist der Kristall durch das Zusammenwachsen von zwei Kristallen entstanden.

Die in Abb. 2a dargestellte Versetzungskonfiguration ist insofern als Vereinfachung zu betrachten, als hier eine reine Neigungskorngrenze gezeichnet wurde. Eine solche würde, wie aus Abb. 5 zu entnehmen ist, eine Spur mit [11.0]-Richtung auf einer (0001)-Ebene hinterlassen. In Wirklichkeit jedoch

<sup>1</sup> A. SMEKAL, Handbuch der Physik **24**, 2 [1933].

<sup>2</sup> W. T. READ JR., Phil. Mag. **45**, 775 [1954].

<sup>3</sup> F. L. VOGEL, W. G. PFANN, H. F. COREY u. E. E. THOMAS, Phys. Rev. **90**, 489 [1953].

<sup>4</sup> F. C. FRANK, Disc. Faraday Soc. **5**, 48 [1949].

\* Abb. 1, 2, 2a, 3 und 4 auf Tafel S. 540 b.



ist in Abb. 2 die Neigungskorngrenze um ca.  $11^\circ$  dazu geneigt. Die exakte Versetzungsanordnung wird daher aus zwei zueinander senkrecht stehenden Neigungskorngrenzen bestehen, wovon eine oder auch beide asymmetrisch angeordnet sind. Wir möchten auch noch auf die Möglichkeit hinweisen, daß an Stelle einer Neigungskorngrenze eine Zwillingskorngrenze vorliegt, und das Spiralzentrum der Durchstoßpunkt von Zwillingsversetzungen ist<sup>5</sup>. Wir fanden, daß die Neigungskorngrenze eine (415 l)-Ebene ist. Unseres Wissens nach ist das keine Zwillingssebene in CdS. Nach Jost<sup>6</sup> sind folgende Ebenen Zwillingssebenen: (1122), ( $\bar{1}$ 012), ( $\bar{1}$ 013).

Eine weitere Möglichkeit, Versetzungen in Kristallen sichtbar zu machen, besteht in einem geeigneten Ätzangriff. Wie verschiedene Autoren<sup>7,8</sup> zeigen konnten, bilden sich dadurch an den Durchstoßpunkten der Versetzungen Ätzgrübchen aus. Wir haben diese Methode auch an CdS-Kristallen angewandt. Als bestes Ätzmittel ergab sich konzentrierte Salzsäure. Die Kristalle wurden für einige Sekunden in die Säure getaucht, anschließend mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Abb. 3 zeigt die Oberfläche eines angeätzten CdS-Kristalles. Die hexagonalen Ätzgrübchen stellen die Durchstoßpunkte von Versetzungen dar. Deutlich ist die Aneinanderreihung von Ätzgrübchen entlang einer Kleinwinkelkorngrenze zu erkennen, die quer durch den Kristall verläuft. Im Sinne von READ und SHOCKLEY<sup>9</sup> ist eine solche Korngrenze im allgemeinen aus Stufen- und Schraubenversetzungen aufgebaut. Weiters erkennt man eine geradlinige Aneinanderreihung von Ätzgrübchen in drei Richtungen, die sich unter  $60^\circ$  schneiden. Es handelt sich hier wahrscheinlich um Versetzungen, die durch einen Gleitprozeß während der Abkühlung erzeugt wurden.

Folgende Beobachtung ist in diesem Zusammenhang noch erwähnenswert: Bei der Hitzebehandlung der CdS-Preßscheiben im Stickstoffstrom bilden sich meistens kleinere und größere Sprünge in den Scheiben. In diesen Sprüngen findet man eine große Menge von haarförmigen CdS-Kristallen, wie Abb. 4 zeigt. Es handelt sich hier offenbar um „whiskers“, die sich infolge obskurer Sublimationsverhältnisse gebildet haben. Wie in Abb. 4 auch deutlich zu sehen ist, sind diese „whiskers“ an der

Kontaktstelle mit dem Mutterkristall dicker als weiter oben, sind daher an der Spitze und nicht an der Basis gewachsen.

## II. Der Einfluß von Versetzungen auf die Photoleitfähigkeit

Der Elementarprozeß bei der Photoleitfähigkeit besteht darin, daß durch die Absorption eines Lichtquants in dem Kristall ein Elektron befreit wird. Dieses freie Elektron wird nach einer mittleren Lebensdauer  $\tau$  von Elektronenfängern (traps) wieder eingefangen. Als Elektronenfänger wirken dabei sowohl Stellen, von denen infolge Belichtung Elektronen abgespalten worden sind, als auch Störstellen im Gitter, wie z. B. chemische Verunreinigungen oder auch Versetzungen. Nach READ<sup>2</sup> wirken z. B. Stufenversetzungen in Germanium als „acceptor“-Zentren für Elektronen infolge von freien, ungepaarten Elektronen an der Versetzungslinie. Durch Auffüllen dieser „acceptor“-Zentren mit Elektronen wird die Versetzungslinie negativ aufgeladen und kann so den Leitungsfluß wesentlich stören.

Im Falle des hexagonalen CdS würde z. B. eine Stufenversetzung ebenfalls solche freie, ungepaarte Elektronen erzeugen, wie Abb. 5 zeigt. Es ist daher

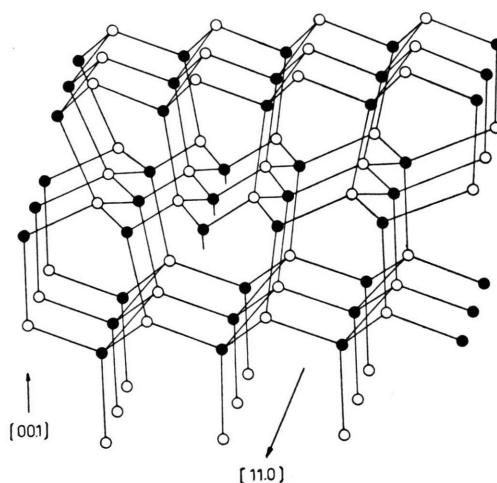


Abb. 5. Die Gitteranordnung einer Stufenversetzung in CdS. Man erkennt die freien, ungepaarten Elektronen an der Versetzungslinie.

<sup>5</sup> E. VOTAVA, A. BERGHEZAN u. R. H. GILLETTE, *Naturwiss.* **44**, 372 [1957].

<sup>6</sup> K. JOST, *Z. Naturforsch.* **9a**, 435 [1954].

<sup>7</sup> S. AMELINCKX, *Acta Met.* **2**, 348 [1954].

<sup>8</sup> J. J. GILMAN u. W. G. JOHNSTON, *J. Appl. Phys.* **27**, 1018 [1956].

<sup>9</sup> W. T. READ u. W. SHOCKLEY, *Phys. Rev.* **78**, 275 [1950].

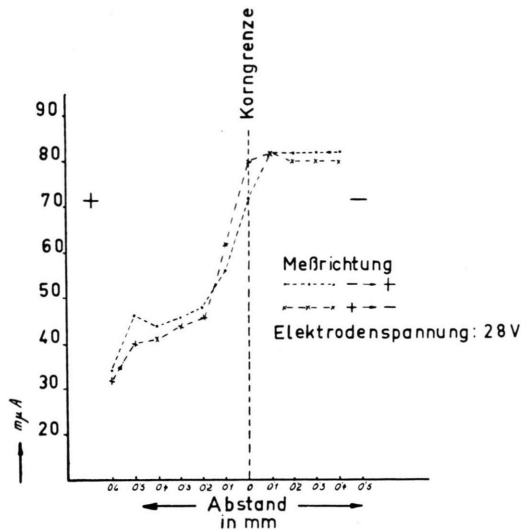


Abb. 6. Messung des Photostromes mit Hilfe einer Lichtsonde von 0,13 mm Breite über eine Kleinwinkelkorngrenze. Der Kristall ist derselbe wie in Abb. 3.

anzunehmen, daß solche Versetzungen die Photoleitfähigkeit in CdS beeinflussen. Darüber hinaus muß man aber noch in Betracht ziehen, daß Versetzungen bevorzugte Anziehungspunkte von Verunreinigungen sind und damit eine weitere Beeinflussung der

Photoleitfähigkeit gegeben ist. Im allgemeinen werden daher Versetzungen in CdS die mittlere Lebensdauer  $\tau$  der Elektronen herabsetzen.

Einige orientierende Versuche in dieser Richtung scheinen dies zu bestätigen. Der in Abb. 3 gezeigte CdS-Kristall wurde mit einer schmalen Lichtsonde von 0,13 mm Breite senkrecht über die durch Ätzgrübchen sichtbar gemachte Kleinwinkelkorngrenze abgetastet. Es wurde ungefiltertes Quecksilberlicht verwendet und der lichtelektrische Strom als Funktion der Sondenstellung gemessen. Wie Abb. 6 zeigt, erfolgt beim Passieren der Korngrenze eine Änderung des lichtelektrischen Stromes. Da man in einem angeschlossenen Galvanometer eine Ladung  $Q = ew/d$  mißt, wobei  $w$  der mittlere Schubweg und  $d$  die Dicke des Kristalles darstellt, so bedeutet ein Absinken des lichtelektrischen Stromes einen kleineren mittleren Schubweg. Dies ist aber gleichbedeutend mit einer kürzeren Lebensdauer  $\tau$  der Elektronen, da  $w = \tau \cdot u = \tau v \mathcal{E}$ , wobei  $u$  die Geschwindigkeit der Elektronen ist.

Diese Arbeit stellt einen Teil eines Forschungsprogrammes dar, welches durch Union Carbide Corporation, New York, unterstützt wird. Herrn Dr. GILLETTE danke ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit.

## Zur Theorie der Glow-Kurven

Von K. W. BÖER, S. OBERLÄNDER und J. VOIGT

II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin und  
Forschungsinstitut für Mathematik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin  
(Z. Naturforschg. 13 a, 544—547 [1958]; eingegangen am 2. April 1958)

Es wird der energetische Abstand einer Hafttermgruppe vom Leitungsband aus Glow-Kurvenuntersuchungen unter der Annahme eines intensiven Retrappings berechnet. Der erhaltene Ausdruck wird mit bekannten Beziehungen verglichen. Es zeigt sich, daß die Bestimmung des Frequenzfaktors für die thermische Anregung von Elektronen aus Haftstellen einen Hinweis für die Größe des Retrappings liefert.

Eine bekannte Methode zur Analyse des Hafttermpektrums in der verbotenen Zone von Luminophoren oder Photoleitern ist die Methode der Glow-Kurven. Hierbei wird nach Füllung dieses Termpektrums mit Elektronen durch eine vorangegangene optische Anregung die Temperatur des Prüflings zeitproportional erhöht. Die thermisch angeregten Elektronen geben zu einer Lumineszenz bzw.

Photoleitung Veranlassung, deren zeitliche Verläufe im allgemeinen ausgeprägte Maxima aufweisen.

RANDALL und WILKINS<sup>1</sup> haben versucht, aus der Lage der Maxima von Glow-Kurven der Lumineszenz Aussagen über das Hafttermpektrum herzuleiten. Diesen, wie auch allen folgenden Untersuchungen liegt für den Fall einer Hafttermgruppe einheitlicher energetischer Lage das in Abb. 1 angegebene Modell zugrunde. Die Glow-Kurve weist in diesem Falle ein Maximum auf. Das diesem Modell entsprechende Differentialgleichungssystem lautet

<sup>1</sup> R. RANDALL u. M. WILKINS, Proc. Roy. Soc., Lond. A 184, 366, 390 [1945].