

setzungsaufstauungen. Dabei liegt durchwegs Mehrfachleitung vor.

In Bereich 2 wird der Laufweg der Versetzungen kleiner als die Korndimensionen, es ergeben sich Versetzungsaufstauungen in zunehmendem Maße im Korninnern. Die starke latente Verfestigung von sekundären Gleitsystemen hat zur Folge, daß Gleitungen nur mehr bevorzugt auf einem Gleitsystem stattfinden. Die starken Spannungsfelder an den Korngrenzen, die eine höhere Verfestigung im Vergleich zum Bereich II des Einkristalls bewirken, werden allmählich abgebaut.

Mit dem Einsetzen der thermisch aktivierten Quer-

gleitung von Schraubenversetzungen beginnt Bereich 3. Die Versetzungen können aus ihren Gleitebenen herauswandern und sich auf dazu parallelen Ebenen ausbreiten, was eine weitere Abnahme des Verfestigungskoeffizienten zur Folge hat.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. ROLLWAGEN, bin ich außerordentlich dankbar, daß ich in seinem Institut die vorliegende Arbeit anfertigen durfte. — Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. habil. CHR. SCHWINK, der diese Arbeit anregte und mit stets förderndem Interesse betreute. Für finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung von Geräten danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften von Cadmiumselenid

Von U. DOLEGA *

Standard Elektrik Lorenz AG, Geschäftsbereich Bauelemente
(Z. Naturforsch. **18 a**, 809—818 [1963]; eingegangen am 29. April 1963)

Es wird über die Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften von CdSe berichtet, wobei besonders der Einfluß einer Thalliumdotierung im Vordergrund stand. Die durch gleichzeitiges Aufdampfen von Cd und Se hergestellten polykristallinen Schichten zeigen einen starken Cd-Überschuß. Eine Chlordotierung bis zu 150 g/t läßt keinen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften erkennen. Geringe Tl-Dotierungen erhöhen den spezifischen Widerstand von CdSe sehr stark, hohe Tl-Dotierungen setzen ihn wieder herab, wobei das CdSe ein n-Leiter bleibt. Für die effektive Zustandsdichte im Leitungsband wird $N_c = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und für die effektive Masse der Leitungselektronen $m_n^*/m = 0,13$ gefunden.

Es ist heute mit Sicherheit bekannt, daß sich bei der Herstellung von Selengleichrichtern zwischen dem Selen und der aufgespritzten Cd-haltigen Deckelektrode eine dünne Cadmiumselenid-Schicht bildet¹⁻³, und daß die Gleichrichtereigenschaften durch den pn-Kontakt zwischen dem p-leitenden Selen und dem n-leitenden Cadmiumselenid bestimmt werden⁴⁻⁷. Die Sperreigenschaften des Selengleichrichters werden durch Thallium-Zusätze z. B. zum Deckelektrodenmetall, die Durchlaßeigenschaften durch eine Halogen-Dotierung des Selen verbessert, und man muß annehmen, daß in die sich bildende CdSe-Schicht Thallium- und Halogen-Atome eingebaut werden. Für das Verständnis der Wirkungsweise eines Selengleichrichters ist es daher von In-

teresse, die elektrischen Eigenschaften des Cadmiumselenids mit Thallium- und Halogenzusätzen zu kennen.

Nach zahlreichen bisherigen Untersuchungen ist CdSe ein Überschuß-Halbleiter. Für den spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur werden Werte zwischen 10^{-2} und $10^{+8} \Omega \text{ cm}$ angegeben; er wird durch Temperung in Selendampf erhöht, durch Temperung in Cadmiumdampf erniedrigt⁸⁻¹¹. HEINZ und BANKS¹⁰ haben für einkristallines hexagonales Cadmiumselenid (mit Cd-Überschuß) aus HALL- und Leitfähigkeitsmessungen für die Elektronendichte $n = 10^{17} \dots 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und für die Beweglichkeit der Elektronen $b = 400 \dots 900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erhalten. HAUFFE und FLINT⁹ haben die Leitfähigkeit von

* Nürnberg.

¹ M. TOMURA, Bull. Chem. Soc., Japan **22**, 82 [1949].

² S. POGANSKI, Diss., Technische Universität, Berlin 1950.

³ J. YAMAGUCHI u. S. KATAYAMA, J. Phys. Soc., Japan **5**, 385 [1950].

⁴ S. POGANSKI, Z. Elektrochem. **56**, 193 [1952].

⁵ S. POGANSKI, Z. Phys. **134**, 469 [1953].

⁶ A. HOFFMANN u. F. ROSE, Z. Phys. **136**, 152 [1953].

⁷ J. YAMAGUCHI et al., J. Phys. Soc., Japan **10**, 233 [1955].

⁸ K. WEISS, Diplomarbeit, Darmstadt 1950.

⁹ K. HAUFFE u. H. G. FLINT, Ann. Phys., Lpz. **6. F.** **15**, 141 [1955].

¹⁰ D. M. HEINZ u. E. BANKS, J. Chem. Phys. **24**, 391 [1956].

¹¹ H. STROSCHKE, Z. Phys. **140**, 409 [1955]; **145**, 597 [1956].



CdSe mit Ti_2Se -Zusätzen bei 500°C untersucht und ein Minimum bei 0,1 Mol-Proz. Ti_2Se in Cd gefunden. Ob das n-leitende CdSe durch höhere Ti_2Se -Zusätze ($>0,1$ Mol-Proz.) p-leitend wird oder nicht, konnte nicht entschieden werden, da nur Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen zur Verfügung standen. Gerade diese Frage ist jedoch im Zusammenhang mit dem Selengleichrichter von Bedeutung und sollte durch eigene Untersuchungen geklärt werden.

Cadmiumselenid kristallisiert sowohl hexagonal (Wurtzit-Struktur) als auch kubisch (Zinkblende-Struktur). Die hexagonale Modifikation entsteht bei der Reaktion der Elemente in der Gasphase⁸, beim Zusammenschmelzen der Elemente^{8-10, 12} und bei gleichzeitigem Aufdampfen der Komponenten auf erwärmte Selen-schichten (135°C)¹¹. Kubisches CdSe bildet sich bei der Herstellung von Selengleichrichtern^{11, 13, 14}, beim Tempern nacheinander aufgedampfter dünner Cd- und Se-Schichten¹³, und bei gleichzeitigem Aufdampfen der Komponenten auf Selen-schichten (bei Raumtemperatur) und auf Glasplättchen¹¹.

Herstellung der Proben

Da die im Selengleichrichter entstehende Cadmium-selenid-Schicht kubische Kristallstruktur besitzt^{11, 13, 14}, sollten die Untersuchungen auch an kubischem CdSe durchgeführt werden. Es wurden deshalb Aufdampfschichten verwendet, die nach einem von STROSCHKE^{11, 15} angegebenen Verfahren hergestellt wurden. Dabei bildet sich nach STROSCHKE die kubische Modifikation des Cadmiumselenids. Als Träger dienten aufgerauhte Glasplättchen ($30\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 1\text{ mm}$), die mit Kontakten aus eingetragenen Platin versehen waren. Jeweils mehrere Glasplättchen wurden mit geeigneten Abdeckungen an dem Teller einer Vakuum-Aufdampfanlage befestigt, welcher während der Bedampfung mit 100 U/min rotierte. Einige Zentimeter unterhalb des Tellers befanden sich zwei getrennte Keramik-Verdampfer, die aus einer Dosiereinrichtung im Abstand von 60 Sekunden jeweils gleichzeitig mit Cd- bzw. Se-Portionen beschickt wurden. Die Temperaturen der Verdampfer waren durch Vorversuche so eingestellt, daß die Cd- und Se-Portionen in einer Minute vollständig verdampften. Bei jeder Aufdampfung wurde die Gesamtmenge in je 19 Cd- und Se-Portionen verdampft. Das Vakuum in der Anlage betrug etwa 10^{-4} Torr. Die durch Wägung bestimmte Gesamtdicke der Aufdampfschichten lag zwischen 1,3 und $1,9\text{ }\mu\text{m}$. Es kamen zwei geometrisch verschiedene Ausführungen der Proben zur An-

wendung, und zwar für eine erste Versuchsreihe wie in Abb. 1 a dargestellt, für eine zweite und dritte Versuchsreihe nach Abb. 1 b.

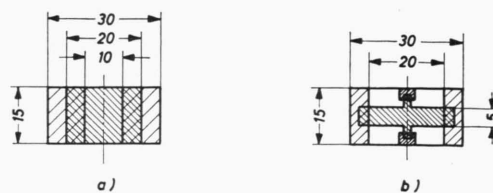


Abb. 1. Abmessungen der Proben (in mm):

eingetragene Platinkontakte, aufgedampfte CdSe-Schicht.

Es wurden Boliden-Reinstselen und Reinst-Cadmium (99,9%) verwendet. Die Spektralanalyse zeigte für das Selen geringe Spuren von Cu, Ca, Mg, Fe und Si, für das Cadmium geringe Spuren von Cu, Ca, Ni, Ag, Mg und C.

Im allgemeinen wurden den Verdampfern stöchiometrische Mengen der Komponenten zugeführt. Um den Einfluß einer Abweichung von der Stöchiometrie zu untersuchen, wurden aber auch Proben hergestellt, bei denen Cadmium- und Selenmengen in einem von 1 abweichenden Molverhältnis verdampft wurden. Da die Zusammensetzung der Schichten nicht bestimmt werden konnte, beziehen sich die unten gemachten Angaben stets auf das Molverhältnis der verdampften Mengen.

Proben mit Thallium- oder Chlor-Zusätzen wurden dadurch gewonnen, daß die Dotierungssubstanzen dem Selen oder dem Cadmium zugesetzt und mit diesem portionsweise verdampft wurden. Die im folgenden angegebenen Konzentrationswerte gelten, sofern nicht anders angegeben, stets für das in den Verdampfer eingebrachte Selen. Die Konzentrationen der Zusätze in den Aufdampfschichten konnten nicht bestimmt werden, da die zur Verfügung stehenden Substanzmengen zu gering waren.

Meßmethoden

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes ρ wurde der von einem durch die Probe fließenden Gleichstrom I zwischen zwei Sonden hervorgerufene Spannungsabfall U mit Hilfe einer Kompensationsmethode gemessen. Die Probe befand sich hierbei im Vakuum auf einer heizbaren Unterlage. Die Temperatur wurde mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement gemessen, welches von oben an das Glasplättchen angedrückt wurde. Der spezifische Widerstand wurde nach der Beziehung $\rho = U b d / I l$ berechnet, wobei l der Abstand zwischen den beiden Sonden, b die Breite und d die Dicke der Aufdampfschicht sind.

¹² H. J. DIRKSEN u. O. W. MEMELINK, Appl. Sci. Res. B 4, 205 [1954].

¹³ F. ECKART u. A. SCHMIDT, Z. Phys. 118, 199 [1941].

¹⁴ A. HOFFMANN u. F. ROSE, Z. Phys. 136, 152 [1953].

¹⁵ H. STROSCHKE, Z. angew. Phys. 11, 441 [1959].

Die Thermokraft-Messungen wurden in einer aus zwei Aluminiumblöcken bestehenden Vorrichtung ausgeführt (s. Abb. 2). Einer der beiden Blöcke wurde durch eine Heizwicklung so erwärmt, daß die Temperaturdifferenz zwischen den beiden CdSe/Pt-Kontakten etwa 20 °C betrug. Während des Abkühlens wurden die Thermokraft und die Temperaturen T_1 und T_2 (s. Abb. 2) nach einer Kompensationsmethode bestimmt.

Zur Messung des HALL-Effektes stand ein Elektromagnet mit einem Polschuhdurchmesser von 10 cm zur Verfügung. Die magnetische Induktion betrug bei einem Polschuhabstand von 1,1 cm bis zu 10^3 Gauss. Die an den seitlichen Kontakten der Probe (s. Abb. 1 b) auftretende HALL-Spannung wurde mit einem Mikrovolt-Ammeter, Modell 150 A der Fa. Keithley nach der Gleichstrommethode bestimmt, wobei jeweils für beide Richtungen des Magnetfeldes und des Stromes durch die Probe gemessen wurde. Aus der HALL-Konstante R_H wurde die Elektronendichte gemäß $n = -\frac{3}{8}\pi/e R_H$ berechnet.

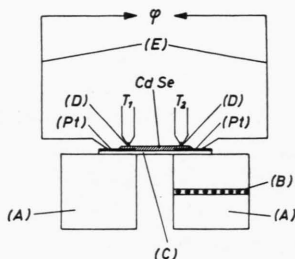


Abb. 2. Vorrichtung zur Messung der Thermokraft. (A) Aluminiumblöcke, (B) Heizwicklung, (C) Glasplättchen mit eingetragenen Platin-Kontakten, (Pt) und aufgedampfter CdSe-Schicht, (D) Eisen-Konstantan-Thermoelemente, (E) Platin-drähte zur Messung der Thermokraft.

Die Kristallstruktur der CdSe-Schichten wurde mit Hilfe von Pulveraufnahmen nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren untersucht. Hierzu wurde das Cadmiumselenid von den Glasplättchen an den von Pt-Kontakten freien Flächen abgekratzt. Für die Herstellung der Präparate erwies sich eine Beimischung von Korkmehl im Volumenverhältnis 5 : 1 als günstig.

Ergebnisse

Vorversuche

Erste Messungen der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes zeigten, daß in den frisch aufgedampften Schichten die Bildung von Cadmiumselenid aus den ineinander gedampften Komponenten noch nicht abgeschlossen ist. Den typischen Verlauf derartiger Messungen gibt Abb. 3 wieder. Hiernach erhöht sich der unmittelbar nach der Bedampfung der Glasplättchen an Luft gemessene spezifische Widerstand (a) durch eine Lagerung über mehrere Stunden bei Raumtemperatur an Luft geringfügig

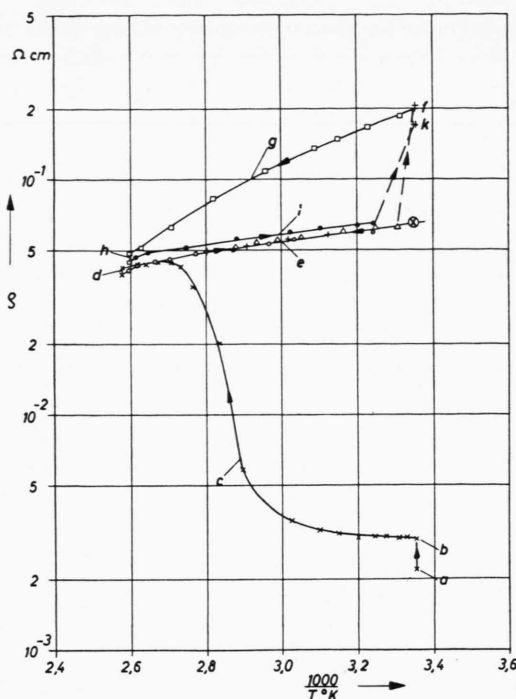


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes einer CdSe-Probe. a: Neuwert, b: nach 17 Stdn. Lagerung an Luft bei Raumtemperatur, c: 1. Erwärmung im Vakuum (10^{-5} Torr), d: 1 Std. bei 115 °C im Vakuum, e: ○ ○ 1. Abkühlung im Vakuum, ++ 2. Erwärmung im Vakuum, △ △ 2. Abkühlung im Vakuum, f: nach erneut 17 Stdn. Lagerung an Luft bei Raumtemperatur, g: □ □ 3. Erwärmung im Vakuum, h: ½ Std. bei 112 °C im Vakuum, i: ● ● 3. Abkühlung im Vakuum, k: nach weiteren 20 Stdn. Lagerung an Luft bei Raumtemperatur.

auf einen Wert (b). Eine erste Erwärmung in einem Vakuum von etwa 10^{-5} Torr führt bei Temperaturen zwischen 60 und 100 °C zu einer irreversiblen Änderung des Widerstandes (c). Ein längeres Tempern bei etwa 110 °C im Vakuum führt zu keinen weiteren Änderungen (d). Nach dieser Temperung ändert sich der spezifische Widerstand bei mehrfachem Abkühlen und Erwärmen im Vakuum reversibel (e). Bringt man die Probe nach einem letzten Abkühlen an Luft, so steigt der Widerstand an (f). Bei einer erneuten Erwärmung im Vakuum auf etwa 110 °C sinkt der Widerstand auf praktisch den alten Wert (h), und durchläuft beim Abkühlen die vorher bereits als reversibel gefundene Kurve (i). Eine anschließende Lagerung an Luft bei Raumtemperatur führt wieder zu einem Anstieg des spezifischen Widerstandes (k).

Diese Ergebnisse wurden folgendermaßen gedeutet: In den frisch aufgedampften Schichten existieren

noch Bereiche, in denen die Bildung von CdSe aus den Komponenten noch nicht abgeschlossen ist. Diese Bildung wird durch eine Erwärmung beschleunigt und ist nach längerem Tempern bei etwa 110 °C beendet.

Den Einfluß der Atmosphäre auf die Leitfähigkeit frisch hergestellter CdSe-Schichten, der bereits mehrfach in der Literatur beschrieben worden ist (s. Anm. ^{11, 12, 16}), zeigte besonders deutlich ein Versuch, bei dem die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für zwei Proben aus einer Bedampfung einmal im Vakuum und einmal an Luft bestimmt wurde. Abb. 4 gibt das Ergebnis wieder. Bei einer Erwärmung bis auf etwa 100 °C fällt der

reicht bereits nach einer Stunde einen konstanten Wert; an Luft ergibt sich jedoch eine starke Zunahme des Widerstandes, die auch nach 6 Stunden noch nicht zu einem Gleichgewichtswert führt. Nach dem Abkühlen unterscheiden sich die spezifischen Widerstände der an Luft bzw. im Vakuum getemperten Proben um 3 Zehnerpotenzen.

Versuchsreihe A

Zu einer ersten Versuchsreihe wurden Proben nach Abb. 1 a mit verschiedenen Zusätzen hergestellt. Es wurden der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur, die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes und die differentielle Thermokraft bestimmt.

Da nach den Ergebnissen der Vorversuche die Bildung von CdSe aus den ineinander gedampften Komponenten erst nach einer Temperung bei 110 °C abgeschlossen ist und sich die Leitfähigkeit der frisch hergestellten Proben unter dem Einfluß der Atmosphäre ändert, wurden die Messungen folgendermaßen durchgeführt. Die Proben wurden im Vakuum auf etwa 110 °C erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur Einstellung eines praktisch konstanten Wertes des spezifischen Widerstandes 1–6 Stunden getempert. Während der anschließenden Abkühlung im Vakuum wurde die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes aufgenommen (s. Abb. 3, Kurventeil (e)). Der sich nach der Abkühlung für Raumtemperatur ergebende Wert (s. Kurventeil (e) in Abb. 3) wird im folgenden als der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur angegeben.

Nach dieser Messung wurde die Thermokraft an Luft bestimmt. Durch den Einfluß der Atmosphäre erhöhte sich hierbei der spezifische Widerstand der Proben gegenüber dem vorher in Vakuum bestimmten Wert. Für Betrachtungen des Zusammenhanges zwischen der Thermokraft und dem spezifischen Widerstand wurde dieser deshalb unmittelbar anschließend an die Thermokraftmessung nochmals bestimmt. Jeder in den folgenden Abbildungen eingetragene Meßpunkt entspricht dem Meßergebnis an einer CdSe-Probe.

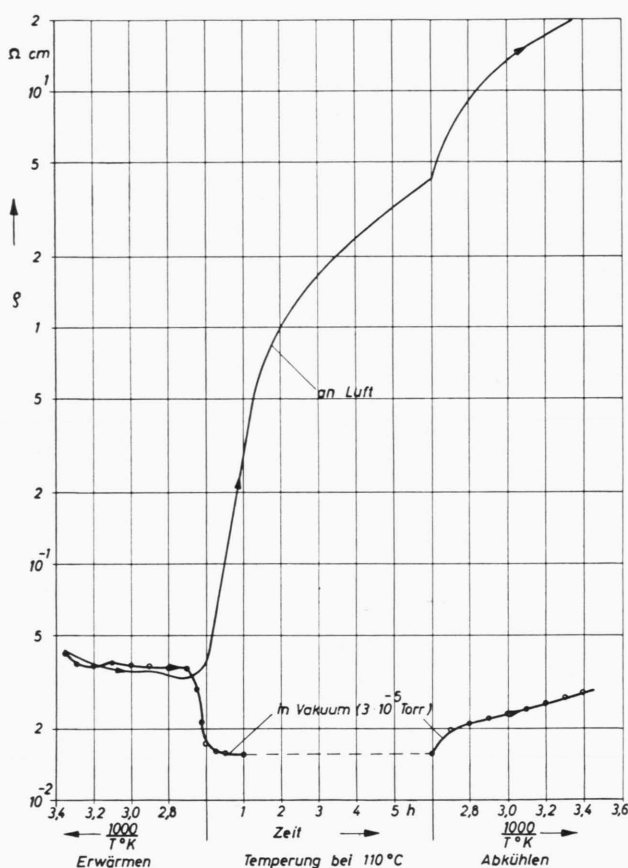


Abb. 4. Einfluß der Atmosphäre auf den spezifischen Widerstand ρ frisch hergestellter CdSe-Schichten.

Widerstand sowohl an Luft als auch im Vakuum schwach ab. Während einer Temperung bei 110 °C sinkt der Widerstand im Vakuum weiter ab und er-

Spezifischer Widerstand

Abb. 5 gibt die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes der CdSe-Proben vom Molverhältnis der verdampften Cd- und Se-Mengen wieder.

¹⁶ R. H. BUBE u. L. A. BARTON, J. Chem. Phys. **29**, 128 [1958].

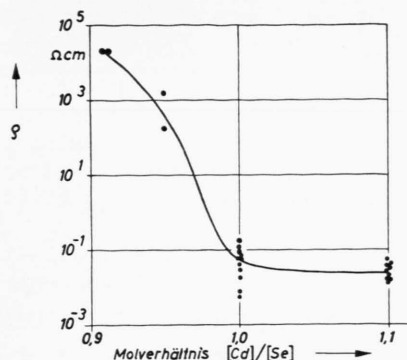


Abb. 5. Spezifischer Widerstand ρ von CdSe bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Molverhältnis der verdampften Cd- und Se-Mengen.

Ausgehend vom stöchiometrischen Verhältnis steigt er bei einem Selen-Überschuß um mehrere Zehnerpotenzen an, während er bei Cd-Überschuß nur unwesentlich abnimmt.

Eine Chlordotierung hat, wie Abb. 6 zeigt, in dem untersuchten Konzentrationsbereich praktisch keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit von CdSe.

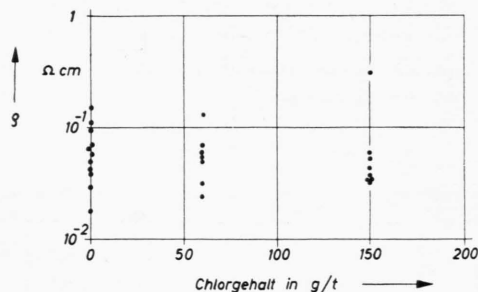


Abb. 6. Spezifischer Widerstand ρ von CdSe bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Chlorgehalt des verdampften Selen.

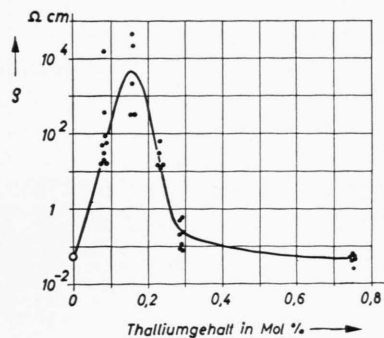


Abb. 7. Spezifischer Widerstand ρ von CdSe bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Thalliumgehalt des verdampften Selen.

Die Meßergebnisse für Proben mit Thallium-Dotierung zeigt Abb. 7. Ausgehend von thallium-freien Proben nimmt der spezifische Widerstand mit steigender Thalliumkonzentration um mehrere Zehnerpotenzen zu, erreicht zwischen 0,1 und 0,2 Mol-Proz. Thalliumgehalt ein Maximum und sinkt für weiter zunehmende Konzentration etwa auf den für thalliumfreie Proben gemessenen Mittelwert ab.

Thermokraft

Die Ergebnisse der Thermokraftmessungen geben die Abb. 8 bis 10 wieder. Das Vorzeichen der Thermokraft entsprach bei sämtlichen Messungen einer Überschußleitung. Bei Proben ohne Fremdzusätze hat nach Abb. 8 ein Cd-Überschuß der verdampften Substanzmengen keinen Einfluß auf die differentielle Thermokraft φ . An Proben mit Se-Überschuß konnten keine Messungen durchgeführt werden, da die Schichten zu hochohmig waren.

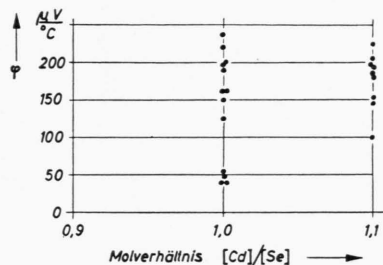


Abb. 8. Differentielle Thermokraft φ von CdSe in Abhängigkeit vom Molverhältnis der verdampften Cd- und Se-Mengen.

Eine Chlordotierung führt in dem untersuchten Konzentrationsbereich zu keinen Änderungen der Thermokraft (s. Abb. 9).

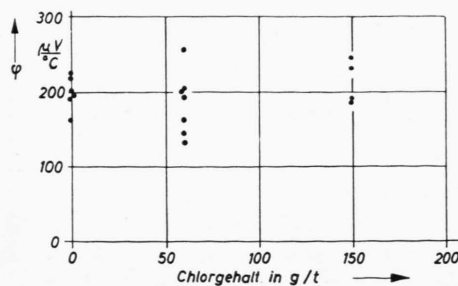


Abb. 9. Differentielle Thermokraft φ von CdSe in Abhängigkeit vom Chlorgehalt des verdampften Selen.

Bei Schichten mit steigender Thalliumdotierung (s. Abb. 10) nimmt die Thermokraft zunächst zu, erreicht zwischen 0,1 und 0,2 Mol-Proz. Thallium-

gehalt ein Maximum und sinkt — ohne das Vorzeichen zu wechseln — für Konzentrationen über 0,2 Mol-Proz. wieder ab.

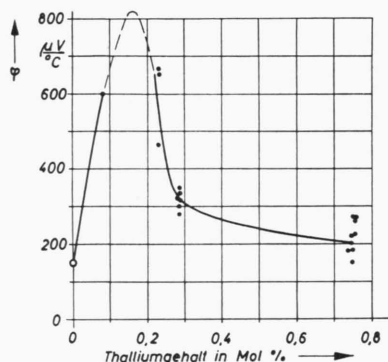


Abb. 10. Differentielle Thermokraft φ von CdSe in Abhängigkeit vom Thalliumgehalt des verdampften Selen.

Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes

Die Abb. 11 und 12 geben die Meßergebnisse für einige Proben wieder. Hiernach besteht zwischen

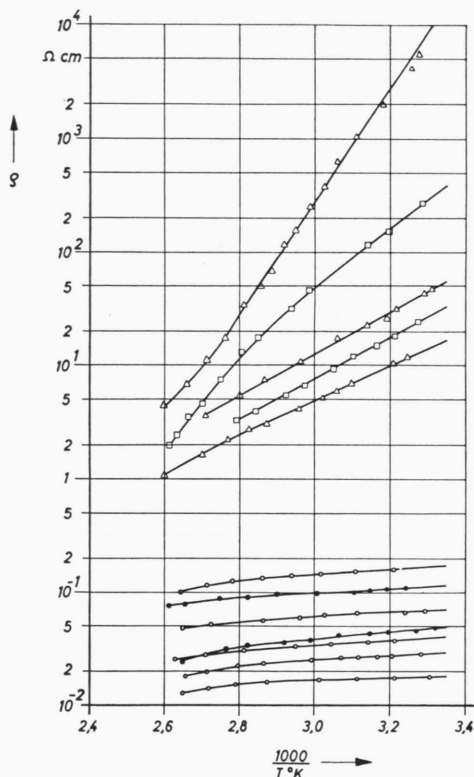


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ϱ für verschiedene CdSe-Proben. ●, ○: Proben ohne Zusätze; △, □: Proben mit 0,085 Mol-Proz. Thallium im verdampften Selen.

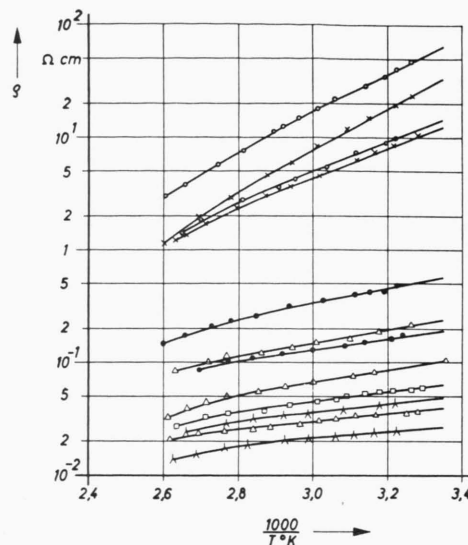


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ϱ für verschiedene CdSe-Proben. ○, x: Proben mit 0,235 Mol-Proz. Thallium im verdampften Selen, ●, △: Proben mit 0,29 Mol-Proz. Thallium im verdampften Selen, □, Y: Proben mit 0,75 Mol-Proz. Thallium im verdampften Selen.

dem Logarithmus des spezifischen Widerstandes und $1/T$ (T = absolute Temperatur) ein linearer Zusammenhang, so daß man für die Temperaturabhängigkeit von ϱ schreiben kann

$$\varrho(T) = A \exp\{\Delta E/kT\}. \quad (1)$$

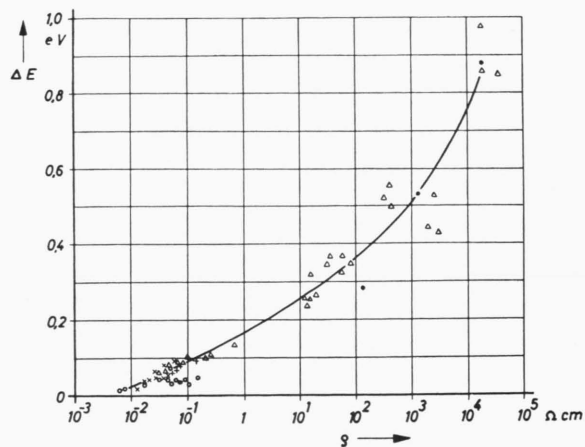


Abb. 13. Aktivierungsenergie ΔE von CdSe nach Gl. (1) in Abhängigkeit vom spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur. ○: Proben ohne Zusätze, ●: Proben mit Selen-Überschuß der verdampften Cd- und Se-Mengen, x: Proben mit Cadmium-Überschuß der verdampften Cd- und Se-Mengen, △: Proben mit Thallium-Zusätzen, +: Proben mit Chlor-Zusätzen.

Die hierdurch definierte Aktivierungsenergie ΔE wurde aus den Meßkurven bestimmt und ist in Abb. 13 über dem spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur aufgetragen. Man erkennt, daß (der MEYERSchen Regel entsprechend¹⁷) die Aktivierungsenergie ΔE um so größer ist, je hochohmiger das CdSe ist. Allerdings ist der Zusammenhang zwischen ΔE und $\log \rho$ nicht über den gesamten Bereich hin linear. Auffallend ist, daß für alle untersuchten Proben (mit Se- oder Cd-Überschuß, mit Thallium- oder Chlor-Zusätzen) dieser Zusammenhang durch eine Kurve beschrieben werden kann, und daß insbesondere Proben mit hohen Thallium-Zusätzen, für die ρ wie bei den Proben ohne Zusätze zwischen 10^{-2} und $10^{-1} \Omega\text{cm}$ liegt, die gleiche Aktivierungsenergie ΔE zeigen wie undotierte Proben.

Kristallstruktur

An mehreren Proben wurde die Kristallstruktur mit Hilfe von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen untersucht. Es ergab sich, daß die getemperten Schichten aus kubischem CdSe bestanden. In einigen Fällen wurde ein ganz geringer Anteil hexagonalen Cadmiumselenids festgestellt.

Versuchsreihe B

In einer zweiten Versuchsreihe sollte der Einfluß einer Temperung in Metaldämpfen auf die elektrischen Daten des Cadmiumselenids untersucht werden. Es wurden Proben nach Abb. 1 b hergestellt, wobei stets stöchiometrische Cd- und Se-Mengen ohne Zusätze verdampft wurden. Die jeweils 4 Proben einer Bedampfung wurden sodann entweder allein oder zusammen mit 0,5 g Cd bzw. Tl in ein Glasrohr gegeben. Dieses wurde evakuiert ($\sim 10^{-4}$ Torr), durch einen Hahn verschlossen und nacheinander je 2 Stunden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 500 °C, angefangen bei 100 °C, getempert. Nach jeder zweistündigen Temperung wurden die CdSe-Plättchen im Vakuum auf Zimmertemperatur abgekühlt, an Luft gebracht und der spezifische Widerstand, der HALL-Effekt und die Thermokraft gemessen. Aus dem spezifischen Widerstand und der Elektronendichte n wurde die Beweglichkeit b berechnet nach $b = 1/en\rho$. Die Ergebnisse zeigen die Abb. 14 und 15.

Hiernach wird der spezifische Widerstand durch Temperung in Cd-Dampf bis zu Temperaturen von

400 °C kaum verändert. Tl-Einwirkung erhöht zunächst den Widerstand um viele Zehnerpotenzen, führt bei Temperaturen über 400 °C jedoch wieder zu einer Widerstandsabnahme. Ähnliches gilt für die Temperung in Vakuum, jedoch ist hier der Widerstand im Maximum nicht so hoch.

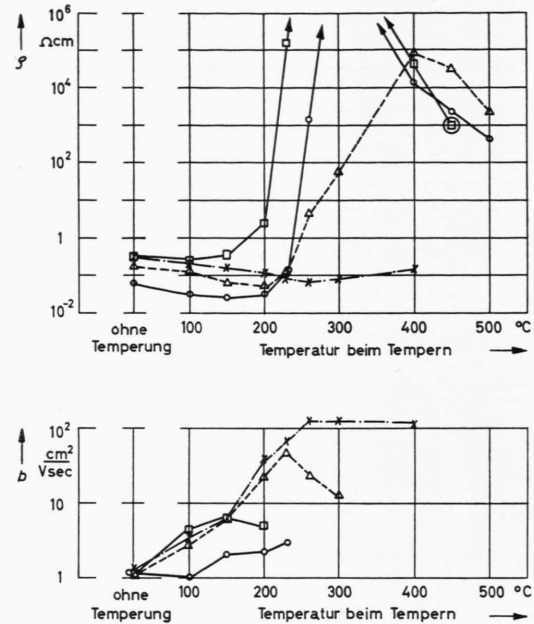


Abb. 14. Änderungen des spezifischen Widerstandes ρ und der Elektronenbeweglichkeit b durch Temperung. \triangle --- \triangle im Vakuum, \times --- \times in Cd-Dampf, \circ --- \circ , \square --- \square in Tl-Dampf.

Die Elektronenbeweglichkeit nimmt in allen Fällen durch eine Temperung zu. Die Elektronendichte verringert sich, und zwar bei Temperung in Cd-Dampf um 1 bis 2 Zehnerpotenzen, in den anderen Fällen wesentlich stärker. Für Proben mit $\rho > 10^2 \Omega\text{cm}$ waren aus apparativen Gründen jedoch keine HALL- und Thermokraftmessungen möglich, so daß entsprechende Daten, insbesondere für Proben, die in Tl-Dampf bei Temperaturen über 400 °C getempert waren, fehlen. Für 4 CdSe-Plättchen einer Bedampfung konnte allerdings nach der Temperung in Tl-Dampf bei 450 °C (s. Abb. 14, \odot) durch das Vorzeichen sowohl des HALL-Effektes als auch der Thermokraft eindeutig p-Leitung festgestellt werden.

Bei den Temperungen bei 450 und 500 °C war jedoch schon ein Abdampfen des Cadmiumselenids

¹⁷ W. MEYER, Z. Elektrochem. 50, 274 [1944].

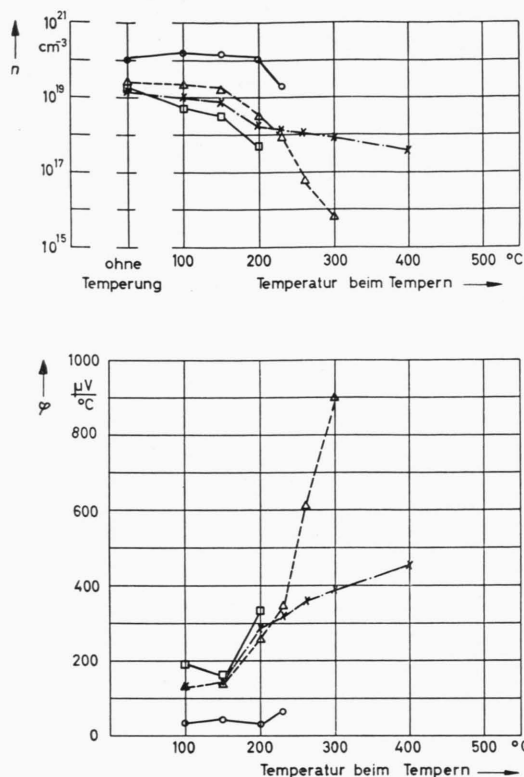


Abb. 15. Änderungen der Elektronendichte n und der differentiellen Thermokraft φ durch Temperatur. \triangle --- \triangle im Vakuum, \times --- \times in Cd-Dampf, \square --- \square in Tl-Dampf.

festzustellen, welche zu einem meßbaren Gewichtsverlust der Proben führte. Das Auftreten der p-Leitung kann daher durch irgendwelche Strukturände-

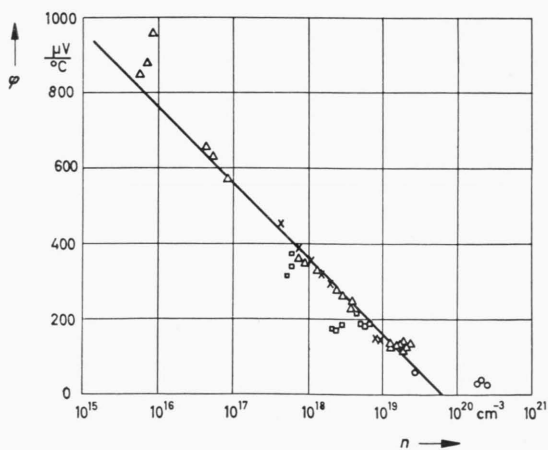


Abb. 16. Thermokraft φ in Abhängigkeit von der Elektronendichte n . \triangle Probe in Vakuum getempert, \times Probe in Cd-Dampf getempert, \square , \circ Probe in Tl-Dampf getempert.

runge hervorgerufen sein und nicht durch erhöhten Thalliumgehalt.

Abb. 16 zeigt schließlich den durch HALL- und Thermokraftmessungen gewonnenen Zusammenhang zwischen der Thermokraft und der Elektronendichte. Die Neigung der eingetragenen Geraden entspricht der Theorie [s. u. Gl. (5)].

Versuchsreihe C

Eine wesentliche Aufgabe der Untersuchungen war es, festzustellen, ob eine hohe Thalliumdotierung im CdSe zu p-Leitung führt. Nach den Ergebnissen der Versuchsreihe A muß diese Frage verneint werden. Das Auftreten der p-Leitung bei der Versuchsreihe B und die Tatsache, daß man bei der Versuchsreihe A den Thalliumgehalt der aufgedampften Schichten nicht bestimmen konnte, veranlaßten uns aber, diese Frage durch eine dritte Versuchsreihe nochmals zu prüfen.

Es wurden Proben der in Abb. 1b gezeigten Form hergestellt. Die Thalliumdotierung erfolgte im Gegensatz zur Versuchsreihe A aber dadurch, daß das Thallium zunächst dem später zu verdampfenden Cadmium zugesetzt wurde. Dies erfolgte durch Zusammenschmelzen von Cd und Tl in einem Porzellantiegel unter Paraffin. Um eine Reaktion des Luftsauerstoffes mit dem Tl weitestgehend zu vermeiden, wurden zunächst die abgewogenen Cd- und Tl-Mengen in den Tiegel gegeben und darüber flüssiges Paraffin gegossen. Erst dann wurde der Tiegel erhitzt.

Zur Bestimmung des Tl-Gehaltes der CdSe-Probe wurde folgender Weg eingeschlagen. Zunächst wurde der Thalliumgehalt der Probe, der nach der Einwage 2,006 Mol-Proz. betragen sollte, durch eine chemische Analyse bestimmt. Es ergaben sich 2,032 Mol-Proz. Dann wurde in der gleichen Aufdampfanlage und in der gleichen Weise wie bei der Herstellung der CdSe-Proben dieses Tl-haltige Cd auf eine größere Glasplatte gedampft. Der Niederschlag wurde wiederum chemisch analysiert, wobei sich ein Thalliumgehalt von 2,68 Mol-Proz. ergab. Damit war erwiesen, daß das Tl quantitativ mitverdampft wird und sogar eine höhere Aufdampftrate als das Cd hat. Man kann annehmen, daß sich diese Verhältnisse nicht grundsätzlich ändern, wenn gleichzeitig noch Selen aufgedampft wird. Hiernach ist der Tl-Gehalt der mit dieser Legierung hergestellten CdSe-Proben sicher nicht kleiner als 2 Mol-Proz.

Es wurden 2 Bedampfungen mit je 4 Proben

Probe	Temperung im Vakuum	ρ bei Zimmer- temp. im Vakuum $\Omega \text{ cm}$	Aktivierungs- energie ΔE nach Gl. (1) eV	ρ bei Zimmer- temp. an Luft $\Omega \text{ cm}$	R_H cm^3/As	n cm^{-3}	b cm^2/Vs	φ $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$
K 9	5 h bei 110°C	0,289	$9,40 \cdot 10^{-2}$	1,088	— 12,3	$6 \cdot 10^{17}$	9,6	360
K 10	5 h bei 110°C	0,327	$9,24 \cdot 10^{-2}$	1,06	— 13,1	$5,64 \cdot 10^{17}$	10,5	447
K 11	4 h bei 210°C	—	—	0,746	— 5,02	$1,47 \cdot 10^{18}$	5,71	390
	4 h bei 210°C + 2 h bei 110°C	0,256	$8,85 \cdot 10^{-2}$	0,965	— 10,71	$6,88 \cdot 10^{17}$	9,44	375
K 12	4 h bei 210°C	—	—	2,655	— 20,6	$3,59 \cdot 10^{17}$	6,59	430
K 13	5 h bei 110°C	0,146	$8,35 \cdot 10^{-2}$	0,597	— 5,59	$1,32 \cdot 10^{18}$	7,95	390
K 14	5 h bei 110°C	0,145	$6,86 \cdot 10^{-2}$	(Plättchen zerbrochen)				
K 15	4 h bei 210°C	—	—	0,287	— 1,167	$6,33 \cdot 10^{18}$	3,46	348
K 16	4 h bei 210°C	—	—	0,409	— 1,48	$4,99 \cdot 10^{18}$	3,08	235

Tab. 1. Meßergebnisse an CdSe-Proben mit 2 Mol-Proz. Thalliumgehalt.

(K 9 bis K 12 und K 13 bis K 16) hergestellt. An den Proben wurde der spezifische Widerstand, die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes, der HALL-Effekt und die Thermokraft nach verschiedenen Temperungen im Vakuum gemessen. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1. Das Vorzeichen des HALL-Effektes und der Thermokraft entsprach in allen Fällen einer n-Leitung.

Die Ergebnisse stimmen mit den in den Abb. 7, 13, 14 und 16 gezeigten gut überein.

Diskussion

Die Versuche zeigen, daß die durch gleichzeitiges Aufdampfen von Selen und Cd hergestellten CdSe-Schichten auch bei stöchiometrischen verdampften Mengen einen hohen Cd-Überschuß haben (s. Abb. 5). Der spezifische Widerstand solcher CdSe-Schichten beträgt bei Raumtemperatur 10^{-2} bis $10^{-1} \Omega \text{ cm}$. Man kann annehmen, daß dieser Wert auch für die sich im Selengleichrichter bildende CdSe-Schicht zutrifft, zumindest für die der Cd-haltigen Deckelektrode nahen Bereiche.

Eine Chlordotierung bis zu 150 g/t läßt keinen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften des CdSe erkennen (Abb. 6, 8 und 9).

Für den Einfluß einer Tl-Dotierung auf den spezifischen Widerstand von CdSe finden wir qualitativ die gleichen Ergebnisse wie HAUFFE und FLINT⁹ (Abb. 7). Darüber hinaus ergeben HALL- und Thermokraftmessungen, daß CdSe auch bei hohen Thalliumdotierungen (> 0,5 Mol-Proz.) ein n-Leiter ist. Man muß daher mit HAUFFE und FLINT⁹ annehmen, daß es bei hohen Thalliumdotierungen zum Einbau 3- und 2-wertiger Thallium-Ionen

kommt, während bei geringen Zusätzen 1-wertige Tl-Ionen eingebaut werden (Abb. 7, 10; Tab. 1).

Die HALL-Messungen ergeben, daß polykristallines CdSe mit Cd-Überschuß, welches bei 100 bis 200 °C getempert wurde, eine Elektronendichte von 10^{17} bis 10^{19} cm^{-3} hat (Abb. 15). Die Elektronenbeweglichkeit hängt von den Temperbedingen ab und liegt zwischen 1 und $10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Abb. 14). Dies wird auf Änderungen der Kristallitgröße zurückzuführen sein.

Aus dem experimentell gefundenen Zusammenhang zwischen der Thermokraft und der Elektronendichte, Abb. 16, läßt sich die effektive Masse m_n^* der Leitungselektronen im CdSe näherungsweise bestimmen. Für einen reinen Überschußleiter gilt die Beziehung (s. z. B. BUSCH¹⁸, S. 171)

$$|\varphi| = \frac{1}{eT} (E_c - E_F + \bar{\varepsilon}_n). \quad (2)$$

φ = differentielle Thermokraft,

e = elektrische Elementarladung,

T = absolute Temperatur,

E_c = Kristallenergie eines Elektrons am unteren Rande des Leitungsbandes,

E_F = FERMI-Energie,

ε_n = mittlere Transportenergie der Elektronen im Leitungsband.

Dabei ist

$\bar{\varepsilon}_n = 2 k T$ für rein thermische Streuung der Elektronen,

$\bar{\varepsilon}_n = 4 k T$ für Streuung an ionisierten Störstellen.

Für den Fall der Nichtentartung gilt weiter

$$E_c - E_F = -kT \ln(n/N_c) \quad (3)$$

¹⁸ G. BUSCH u. U. WINKLER, Erg. exakt. Naturw. **29**, 145 [1956].

[s. z. B. SPENKE¹⁹, Gl. (VIII 4.21)], wobei k die BOLTZMANN-Konstante, n die Elektronendichte und

$$N_c = 2(2\pi m_n^* kT/h^2)^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{19} (m_n^*/m)^{3/2} (T/300)^{3/2} \text{ cm}^{-3} \quad (4)$$

die effektive Zustandsdichte im Leitungsband sind (m = Ruhmasse des Elektrons).

Aus Gl. (2) und (3) folgt für den Zusammenhang zwischen Thermokraft und Elektronendichte

$$|\varphi| = 199 \left(\log \frac{N_c}{n} + \frac{\bar{\varepsilon}_n}{2,303 k T} \right) \frac{\mu V}{^\circ C} \quad (5)$$

Die in Abb. 16 eingezeichnete Gerade entspricht dieser theoretischen Beziehung.

Bezeichnet man den nach (5) der Thermokraft $\varphi = 0$ entsprechenden Wert der Elektronendichte mit n_0 , so erhält man zur Bestimmung der effektiven Zustandsdichte

$$N_c = n_0 \exp\{-\bar{\varepsilon}_n/kT\}, \quad (6)$$

und weiter aus (4) für die effektive Masse m_n^*

$$\frac{m_n^*}{m} = \left(\frac{N_c}{2,5 \cdot 10^{19}} \right)^{2/3} \cdot \frac{300^\circ K}{T} \quad (7)$$

¹⁹ E. SPENKE, Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

Aus Abb. 16 folgt nun für Zimmertemperatur $n_0 = 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Tab. 2 zeigt die hiermit nach (6) bzw. (7) berechneten Werte für N_c und m_n^* für die Fälle rein thermischer Streuung und Streuung an ionisierten Störstellen.

	thermische Streuung	Streuung an ionisierten Störstellen
$\bar{\varepsilon}_n/kT$	2	4
N_c	$8,1 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{18}$
m_n^*/m	0,47	0,13

Tab. 2. Effektive Zustandsdichte N_c und effektive Masse m_n^*/m der Leitungselektronen in CdSe.

WHEELER und DIMMOCK²⁰ geben $m_n^*/m = 0,13$ für CdSe an. Aus der Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert in Tab. 2 kann man schließen, daß die Streuung an ionisierten Störstellen vorherrschend ist und daß die effektive Zustandsdichte $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei Zimmertemperatur beträgt.

²⁰ R. G. WHEELER u. J. O. DIMMOCK, Bull. Amer. Phys. Soc. 6, 148 [1961].

Ionenumladungen in Zinksulfid und ihre analytische Auswertung durch Elektronenspinresonanz

Von F. MATOSSI, A. RÄUBER und F. W. KÜPPER

Professur für physikalische Chemie, Universität Freiburg,
und Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.
(Z. Naturforschg. 18 a, 818—822 [1963]; eingegangen am 17. Mai 1963)

Different kinds of doping in ZnS crystals lead to characteristic ion charge conversions of iron and chromium ions. This is shown by the esr of Fe^{3+} and Cr^+ ions and the behavior of the esr lines with respect to illumination with uv. Doping with CuS gives Fe^{3+} ions; ZnS doped with Zinc or halogen shows Cr^+ resonance after uv irradiation. The ion charge conversions are interpreted by changes in the FERMI level. Iron in ZnS crystals can be converted completely into Fe^{3+} through tempering for 24 hours at 800°C with CuS in evacuated quartz ampullae if the iron contents is not greater than about $10^{-3}\%$ by weight. Fe^{3+} can then be determined quantitatively with electron spin resonance for concentrations between 10^{-3} and about $10^{-6}\%$ by weight. Tempering in sulphur vapor at 1050°C produces from the originally cubic and submicroscopically twinned crystals such that are hexagonal in the extent of about 60%.

Es ist bekannt, daß sich mit Hilfe der Elektronenspinresonanz (ESR) sehr geringe Mengen paramagnetischer Ionen nachweisen lassen, da die heutigen ESR-Spektrometer eine untere Nachweisgrenze von 10^{11} bis 10^{13} Spins haben. Auch quantitative Bestimmungen sind prinzipiell möglich, da die Intensität der beobachteten ESR-Linien proportional

der Zahl der paramagnetischen Zentren ist. Liegen die Ionen in verschiedenen paramagnetischen Wertigkeitsstufen vor, so unterscheiden sich deren Resonanzspektren im allgemeinen sehr charakteristisch. Aus dem ESR-Spektrum erhält man also Aussagen über Ladungszustände der Ionen sowie über deren Mengenanteile. Wir möchten dies am Beispiel des