

## Zur Feldverstärkung der Kathodo-Lumineszenz an CdS-Einkristallen

Von G. O. MÜLLER und H. WEBER

Physikalisch-Technisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Bereich Elektronische Halbleiter (Z. Naturforschg. **18 a**, 1018–1019 [1963]; eingeg. am 2. August 1963)

Die verschiedenen Deutungen des Einflusses elektrischer Felder auf die Intensität der Photo- bzw. RÖNTGEN- oder Kathodo-Lumineszenz als feldbeeinflusste Photo-Lumineszenz<sup>1, 2</sup> oder anregungsgesteuerte Elektro-Lumineszenz<sup>3–5</sup> bzw. eine Überlagerung beider Mechanismen<sup>6</sup> oder aber als Rekombinations-Umverteilung<sup>7</sup> stehen bisher recht beziehungslos nebeneinander. Eine Entscheidung darüber, welcher Mechanismus für den Lumineszenz-Feldeffekt verantwortlich ist, dürfte nur durch gleichzeitige Untersuchung anderer Eigenschaften des Luminophors möglich sein. Die naheliegende Untersuchung z. B. der elektrischen Eigenschaften ist jedoch für die bisher am meisten bearbeiteten mikrokristallinen Substanzen schwierig. Eine weitere Schwierigkeit für die Deutung bieten starke und unübersichtliche Aktivierungen. Es erschien daher zweckmäßig, derartige Messungen an möglichst reinen Einkristallen durchzuführen.

Ziel dieser Arbeit war es, festzustellen, ob (a) nicht-bewußt-aktivierte CdS-Einkristalle, deren stärkste Verunreinigungen Ca, Mg und Si an der spektralanalytischen Nachweisgrenze liegen und die in einer roten und einer grünen Bande lumineszieren, eine Feldbeeinflussung der Kathodo-Lumineszenz zeigen und ob diese in ihrer Größe mit der an speziell zu diesem Zweck präparierten Leuchtstoffpulvern beobachteten vergleichbar ist; (b) bei einer Kontaktierung der CdS-Kristalle in Sandwich-Anordnung eine Abhängigkeit der auftretenden Feldeffekte vom Typ der durchstrahlten Elektrode vorhanden ist.

Die nichtdurchstrahlte Elektrode der CdS-Sandwich-Zelle war in allen Fällen ohmsch<sup>8</sup>, bestand aus einer im Vakuum auf den auf 300 °C erwärmten Kristall aufgedampften Indiumsicht, die min. 0,1 mm Abstand vom Rand des Kristalls hatte, und wird im folgenden als Bezugspunkt aller Spannungsangaben gewählt. Die mit Elektronen be- und durchstrahlte Elektrode bestand aus einer dünnen (max. 0,1  $\mu$ ) Schicht von Al bzw. Au, Ti, Cr, Te. Diese Elektroden bedeckten die (11 $\bar{2}$ 0)-Fläche und wurden entweder bei 300 °C oder bei Zimmertemperatur aufgedampft, in einigen Fällen nach schwacher Beglimmung der Kristalloberfläche in einer

Hochfrequenzladung (Restgasdruck  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  Torr).

Bei Anregung mit Elektronen mittlerer Energie (5 bis 25 keV) zeigten die „reinen“, nach obigen Angaben kontaktierten, ca. 25  $\mu$  dicken CdS-Einkristalle beim Anlegen von Gleichspannungen von max. 25 V Feldfaktoren (Feldfaktor  $g = \text{Lumineszenz-Intensität-mit-Feld/Lumineszenz-Intensität-ohne-Feld}$ ) zwischen 0,2 und 1,5.

In allen Fällen, in denen überhaupt ein Feldeffekt beobachtbar war, wurde bei vorgegebener Polung der angelegten Spannung ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dessen Vorzeichen [Vorzeichen von  $(g-1)$ ] und dem Vorzeichen des an dieser Zelle gemessenen photovoltaischen oder Kathodo-Kurzschlußstroms gefunden. Aus dem Vorzeichen des Kathodo- oder Photo-Kurzschlußstroms kann man auf die Richtung des inneren Randschichtfeldes unter der durchstrahlten Elektrode schließen; eine Feldverstärkung (Feldfaktor  $g > 1$ ) war genau dann zu beobachten, wenn das von außen angelegte Feld dem inneren Randschichtfeld entgegengerichtet war und eine Feldlöschung ( $g < 1$ ) genau dann, wenn das Randschichtfeld durch die äußere Spannung verstärkt wurde. Diese Zusammenhänge werden in Tab. 1 zusammengefaßt<sup>9</sup>. Die Abb. 1 und 2

Randschicht-typ	Polung der Kathodo-spannung *	Polung des äußeren Feldes *	Feldeffekt	Zelle (in der Arbeit erwähnte Beispiele)
Verarmungs-randschicht	positiv	positiv negativ	Verstärkung Löschung	W 25
Anreicherungs-randschicht	negativ	positiv negativ	Löschung Verstärkung	H 43

\* Betrachtet wird dabei die durchstrahlte Elektrode.

Tab. 1.

zeigen die experimentellen Ergebnisse an einer Zelle mit einer Verarmungs-randschicht unter der durchstrahlten Goldelektrode (Zelle W 25) bzw. an einer Zelle mit einer Anreicherungs-randschicht unter der durchstrahlten Aluminium-Elektrode (Zelle H 43).

Innerhalb der Zellengruppen gleichen Randschicht-typs scheint die Größe der Feldeffekte mit der Größe des stationären photo-voltaischen bzw. kathodo-voltaischen Effekts zu wachsen. Auf jeden Fall zeigen die Zellen, an denen kein Kathodo-Kurzschlußstrom gemessen werden konnte, keinen meßbaren Feldeinfluß auf die Kathodo-Lumineszenz.

Die aufgeführten experimentellen Ergebnisse legen eine Deutung des an diesen nicht bewußt aktivierten

messungen ähnlich dem von G. O. MÜLLER (J. Phys. Chem. Solids **23**, 1503 [1962]) angegebenen Verfahren.

<sup>9</sup> Aus der Polung des stationären photovoltaischen Effekts kann nur dann eindeutig auf den Randschichttyp geschlossen werden, wenn die durchstrahlte Elektrode negativ ist (Anreicherungs-randschicht)<sup>10</sup>; aus diesem Grunde wurden neben Messungen der Dunkelstromcharakteristiken Lichtimpulsmethoden verwendet, die es gestatten, den störenden Einfluß des Dember-Effekts auszuschalten.

<sup>10</sup> G. O. MÜLLER, phys. stat. solidi **3**, 523 [1963].

<sup>1</sup> G. WENDEL, Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin **3**, 266 [1961].

<sup>2</sup> F. A. KRÖGER, Erg. exakt. Naturwiss. **50**, 62 [1956].

<sup>3</sup> F. E. WILLIAMS, Phys. Rev. **98**, 547 [1955].

<sup>4</sup> D. A. CUSANO, Phys. Rev. **98**, 546 [1955].

<sup>5</sup> PH. M. JAFFE, J. Electrochem. Soc. **106**, 667 [1959].

<sup>6</sup> H. GUTJAHR u. F. MATOSI, Z. Phys. **162**, 105 [1961].

<sup>7</sup> H. GOBRECHT, H.-E. GÜMLICH, H. NELROWSKI u. D. LANGER, Z. Phys. **149**, 504 [1957].

<sup>8</sup> Die Prüfung erfolgte mit Hilfe von Majoritäts-Injektions-



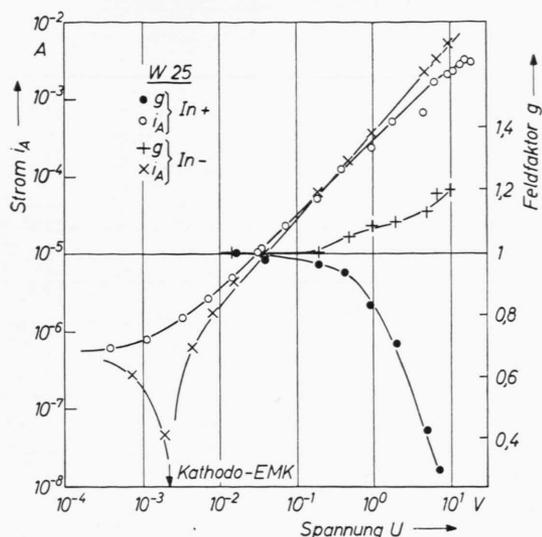


Abb. 1. Verlauf des Kathodo-Stroms  $i_A$  und des Feldfaktors in Abhängigkeit von der äußeren Spannung  $U$  für Zelle W 25 (Energie der einfallenden Elektronen 18,3 keV).

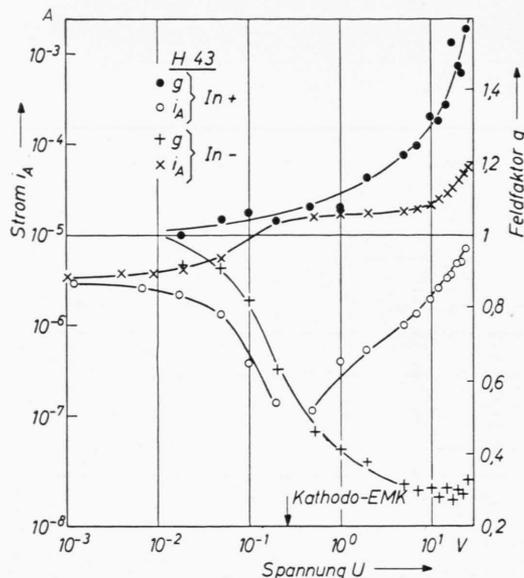


Abb. 2. Verlauf des Kathodo-Stroms  $i_A$  und des Feldfaktors in Abhängigkeit von der äußeren Spannung  $U$  für die Zelle H 43 (Energie der einfallenden Elektronen 18,6 keV).

CdS-Einkristallen gefundenen Feldeinflusses auf die Kathodo-Lumineszenz in folgender Form nahe: Im Randschichtfeld getrennte Elektron-Loch-Paare werden bei Schwächung des Randschichtfeldes durch die von außen angelegte Spannung zusammengeführt, dadurch wird die Lumineszenzausbeute erhöht. In umgekehrter Weise nimmt die Lumineszenzausbeute bei stärkerer lokaler Trennung der Paare angeregter Ladungsträger in einem durch äußere Spannung erhöhten Randschichtfeld ab.

In Abhängigkeit von der verwendeten Strahlspannung zeigten sich quantitative Änderungen der gemessenen Feldfaktoren; ein Maximum der bei fester äußerer Spannung gemessenen Feldbeeinflussung (sowohl für Löschung als auch für Verstärkung) trat zwischen 15 und 20 keV Elektronenenergie auf. Dieses Maxi-

mum könnte dadurch zustande kommen, daß bei dieser Energie die Eindringtiefe der Elektronen eine „effektive“ Randschichtdicke überschreitet. Es liegt nahe, die „dead-voltage“ der Kathodo-Lumineszenz — außer mit der Oberflächenrekombination, wie sie von GERGELY<sup>11</sup> zu deren Erklärung herangezogen wird, — mit diesen Effekten, insbesondere mit der Bandverbiegung an der freien Kristalloberfläche, in Zusammenhang zu bringen.

Herrn Dr. F. ECKART danken wir für sein förderndes Interesse und zahlreiche Diskussionen, an denen auch Herr Dr. E. SCHNÜRER teil hatte. Herrn Dr. L. HILDISCH danken wir für die Präparation der verwendeten Kristalle.

<sup>11</sup> GY. GERGELY, Tungstam, Technische Mitteilungen Nr. 4 (1961), siehe auch J. Phys. Chem. Solids 17, 112 [1960].

### Ein Zusammenhang zwischen der maximalen Löslichkeit und dem Verteilungskoeffizienten von Verunreinigungen in Indiumarsenid

Von E. SCHILLMANN

Schaltwerk der Siemens-Schuckertwerke AG., Berlin-Siemensstadt

(Z. Naturforschg. 18 a, 1019—1020 [1963]; eingeg. am 13. August 1963)

Nach FISCHLER<sup>1</sup> besteht in Germanium und Silicium ein empirischer Zusammenhang zwischen der maximalen Löslichkeit  $C_M$  und dem Verteilungskoeffizienten  $k_0$

von Verunreinigungen. Dieser Zusammenhang ist linear und hat die Form:

$$C_M = 4,4 \cdot 10^{21} k_0 \quad \text{für Germanium}$$

$$\text{und} \quad C_M = 5,2 \cdot 10^{21} k_0 \quad \text{für Silicium.}$$

Die von FISCHLER ausgesprochene Erwartung, daß auch bei anderen Wirtsgittern ein solcher Zusammenhang existiert, läßt sich für Indiumarsenid zumindest als Korrelation bestätigen. In Tab. 1 sind die bisher bekannt gewordenen Zahlenangaben zusammengestellt.

Da für die maximalen Löslichkeiten im Indiumarsenid außer für Magnesium bisher nur untere Grenzwerte vorliegen, ergibt sich hier nicht ein so eindeutiger Zusammenhang wie für Germanium und Silicium. Im-

<sup>1</sup> S. FISCHLER, J. Appl. Phys. 33, 1615 [1962].