

dürfte auch in Nb_3Sn der Zusammenhang zwischen der KNIGHT-shift und der Sprungtemperatur durch eine Abhängigkeit der d-Spin-Suszeptibilität von der Zusammensetzung hervorgerufen werden.

Für die freundliche Überlassung der Proben schulde ich den Herren Dr. BODE, Dr. MAIER und Dr. WILHELM großen Dank. Weiter danke ich Frl. DICK für wertvolle Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der Messungen.

Hall-Effekt und Photoleitung an Nickel-dotiertem Zinkoxyd

H. HEINRICH und H. PREIER

Elektrotechnisches Institut der Technischen Hochschule Wien

(Z. Naturforsch. 20 a, 249—252 [1965]; eingegangen am 14. November 1964)

An Ni-dotiertem ZnO wurden HALL-Effekt und Dunkelleitfähigkeit im Temperaturintervall von -190 bis 400°C an gesinterten Proben, sowie Photoleitfähigkeit an dünnen „aufgedampften“ Schichten gemessen. Durch Konstanthalten der Herstellungsbedingungen wurde gewährleistet, daß immer gleicher Zn-Überschuß vorhanden war; es wurde somit der Einfluß des Ni-Einbaues auf die in ZnO bestehende n-Leitung untersucht. Die HALL-Effektmessungen bestätigen das Ergebnis der Absorptionsuntersuchungen an Ni-dotiertem ZnO von PAPPALARDO et al., wonach bei hohen Konzentrationen der Großteil des Ni als Ni^{++} isoelektrisch auf Zn^{++} -Gitterplätzen eingebaut wird; sie zeigen aber darüber hinaus noch, daß ein geringer Teil (0,1 bis 1%) des eingebauten Ni als Akzeptor wirkt (Reduzierung der Elektronendichte um einen Faktor 10). Im Gegensatz zu undotierten Proben zeigt Ni-dotiertes ZnO im kurzweligen Bereich des sichtbaren Spektrums eine beträchtliche Photoleitung mit einem Maximum bei ca. $0,45\text{ }\mu$.

Es ist wahrscheinlich, daß die Photoleitung im sichtbaren Bereich durch Befreiung von Elektronen aus Ni^{++} -Zentren (Akzeptoren im besetzten Zustand) zustande kommt.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Einfluß von Nickel als Dotierungselement auf die Dunkel- und Photoleitfähigkeit von ZnO.

Der Einfluß von Nickel auf das Absorptionsspektrum von ZnO wurde von PAPPALARDO, WOOD und LINARES¹ eingehend untersucht. Die auftretenden Absorptionen im sichtbaren (Grünverfärbung des ZnO) und nahen infraroten Bereich konnten dabei als Kristallfeldspektrum des zweifach-positiven Ni-Ions in tetraedrischer Koordination erklärt werden. Demnach wird Ni bei den von PAPPALARDO et al.¹ untersuchten hohen Konzentrationen (ca. 10^{20} Atome pro cm^3) vorwiegend in Form von Ni^{++} isoelektrisch auf Zn^{++} -Plätzen eingebaut und dürfte somit nur geringen Einfluß auf die Halbleitereigenschaften ausüben (geringe zusätzliche Streuung an neutralen Störstellen).

Andererseits war es in den oben erwähnten Untersuchungen nicht möglich, eventuell vorhandene Ni-Zentren von anderem Ionisationsgrad (z. B. Ni^+ oder Ni^{+++}) und geringer Konzentration optisch nachzuweisen, da deren Absorptionslinien durch die starken Absorptionen der Ni^{++} -Zentren überdeckt würden. Infolge der unaufgefüllten 3d-Schale des Nickels

und der daraus resultierenden chemischen Mehrwertigkeit schien das Vorhandensein von Ni-Zentren verschiedenen Ionisationsgrades wahrscheinlich, und es war von Interesse, deren Einfluß auf den Leitungsmechanismus zu untersuchen.

I. Probenherstellung

Die Messungen wurden an zwei verschiedenen Probenformen ausgeführt: Untersuchungen des Dunkelleitfähigkeitsmechanismus und der Elektronenkonzentration in Abhängigkeit von der Nickeldotierung erfolgten an gesinterten Proben, während Photoleitfähigkeitsuntersuchungen an dünnen „aufgedampften“ Schichten durchgeführt wurden. In beiden Fällen erfolgte die Dotierung durch Diffusion bei höheren Temperaturen.

Um geeignete Diffusionsbedingungen ausfindig zu machen, wurden an ungepreßten pulverförmigen Proben Remissionsmessungen durchgeführt, mit deren Hilfe es möglich war, die in Lösung gegangene Nickel-Menge abzuschätzen.

In Abb. 1 sind die Remissionskurven und damit qualitativ die Absorption von ZnO, das mit 0,5 Mol-Proz. Ni versetzt und bei 900°C bzw. 1100°C getempert wurde, dargestellt. Daraus ist zu ersehen, daß bei dreistündiger Diffusion bei 900°C nur ein geringer Teil des zugesetzten Ni eindiffundiert, während die bei 1100°C gebrühten Proben wesentlich höhere Absorption und somit eine höhere Zahl von Ni^{++} -Zentren aufweisen. Eine Erhöhung der Diffusionsdauer und Tem-

¹ R. PAPPALARDO, D. L. WOOD u. R. C. LINARES, J. Chem. Phys. 35, 1460 [1961].



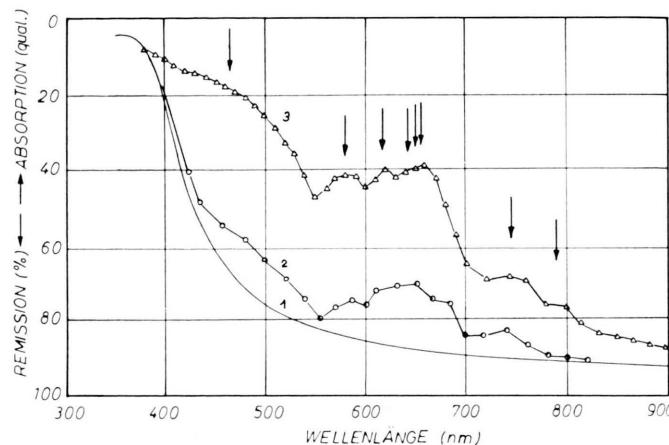


Abb. 1. Remission von Ni-dotiertem ZnO.
 Kurve 1: ZnO ohne Zusätze 3^h bei 900°C gebrüht
 Kurve 2: ZnO + $\frac{1}{2}$ Mol-% Ni 3^h bei 900°C gebrüht
 Kurve 3: ZnO + $\frac{1}{2}$ Mol-% Ni 3^h bei 1100°C gebrüht

Zum Vergleich wurden die Stellen im Spektrum bezeichnet, an denen PAPPALARDO et al. Absorption an Ni-dotierten Einkristallen erhielten.

peratur über 3 Stunden und 1100°C hinaus bringt keine wesentliche Verschiebung der Remissionskurven; man kann also annehmen, daß unter den oben angeführten Bedingungen der Großteil des zugesetzten Ni in Lösung gegangen ist.

In Abb. 1 wurden außerdem zum Vergleich die Stellen im Spektrum angedeutet, an denen PAPPALARDO et al.¹ Absorptionen an Einkristallen erhielten, die durch Einbau von Ni während des Kristallwachstums dotiert wurden. Aus der guten Übereinstimmung ist zu schließen, daß in beiden Fällen (Einbau während des Kristallwachstums und durch Diffusion) Ni in derselben Form in ZnO eingebaut wird.

Die Herstellung der Sinterproben und der Meßvorgang bei HALL-Effekt- und Leitfähigkeitsuntersuchungen entsprachen den an anderer Stelle (HEINRICH²) beschriebenen Untersuchungen an undotierten ZnO-Sinterproben.

Dünne ZnO-Schichten wurden mit Hilfe einer chemischen Transportreaktion auf Quarzplättchen niedergeschlagen³. Dabei wurde spektralreines ZnO-Pulver in einer Wasserstoffatmosphäre auf ungefähr 850°C erhitzt. Bei dieser Temperatur bildet sich eine nicht genau definierbare Dampfphase aus H_2O und Zn. Bei ca. 500°C ist die Reaktion rückläufig, und ZnO wird in dünnen Schichten niedergeschlagen. Die Proben hatten eine durchschnittliche Schichtdicke von $10\text{ }\mu$ und einen Korndurchmesser von ca. $1\text{ }\mu$.

Bei diesem Herstellungsverfahren ist eine Dotierung mit Wasserstoff kaum zu vermeiden. Um den Wasserstoff aus den Schichten zu entfernen, wurden die Schichten für 12 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre bei 500°C getempert (MOLLWO⁴).

² H. HEINRICH, Z. Naturforsch. **20a**, 99 [1965].

³ Verfahren nach einer privaten Mitteilung von M. SCHUKOWSKI, Universität Leningrad.

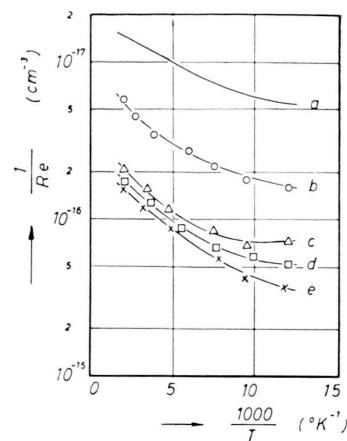


Abb. 2. Reziproke HALL-Konstante gesinterter ZnO-Proben in Abhängigkeit von $1/T$.
 a: Mittelwert der Messungen an mehreren undotierten Proben, b: ZnO + 10^{18} Atome Ni cm^{-3} , c: ZnO + $3 \cdot 10^{18}$ Atome Ni cm^{-3} , d: ZnO + 10^{19} Atome Ni cm^{-3} , e: ZnO + 10^{20} Atome Ni cm^{-3} .

Die Ni-Dotierung erfolgte durch Aufdampfen verschieden dicker Ni-Schichten auf die ZnO-Proben; nach dem Eindiffundieren bei 1100°C ergab sich eine grüne Verfärbung, die der Farbe der Ni-dotierten Sinterproben entsprach.

Als Kontaktmaterial wurden aufgedampfte Zn-Elektroden verwendet. Diese zeigten rein ohmisch Verhalten; es war daher zu erwarten, daß die Kontakteneinflüsse keine Rolle spielen werden und man es mit einem reinen sekundären Photoeffekt zu tun haben wird.

II. Meßergebnisse

a) Reziproke Hall-Konstante und Beweglichkeit

Durch Konstanthalten der Herstellungsbedingungen (Sintertemperatur und Sauerstoffdruck) wurde gewährleistet, daß bei allen Proben mit weitgehend konstantem Zn-Überschuß zu rechnen ist (aus Abb. 2: Donatorenkonzentration der Proben ohne Fremdzusatz ca. 2 bis $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Es wurde somit nur der Einfluß des Nickel-Einbaus auf die in ZnO vorhandene n-Leitung untersucht.

Abb. 2 zeigt die reziproke Hall-Konstante von Ni-dotierten Sinterproben in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich wurde der Mittelwert aus mehreren Messungen an Proben ohne Fremdzusatz ebenfalls eingezeichnet. Wie aus Abb. 2 zu

⁴ E. MOLLWO, Z. Phys. **138**, 478 [1954].

ersehen ist, bewirkt der Ni-Einbau eine Verringerung der Elektronenkonzentration etwa um einen Faktor 10; dabei ist der Umstand bemerkenswert, daß eine Erhöhung des Ni-Gehaltes über ca. $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ keine weitere Herabsetzung der Elektronenkonzentration bewirkt.

Der nichtlineare Verlauf der reziproken HALL-Konstante deutet auf das Einsetzen von Störbandleitung bei tiefen Temperaturen hin. Wie oben ausgeführt wurde, besteht immer eine konstante Donatorenkonzentration. Bei allen Proben ist somit mit einer annähernd gleichen Überlappung der Wellenfunktionen benachbarter Donatoren zu rechnen, als deren Folge bei allen Proben ein ähnlicher Kurvenverlauf auftritt.

Da die makroskopische Beweglichkeit an Sinterproben in erster Linie durch schlechteleitende Kontaktsschichten zwischen den einzelnen Körnern und durch schmale Kontaktbrücken (neck-effect, MORRISON⁵) bedingt wird, kann aus ihr nicht direkt auf die Volumseigenschaften geschlossen werden. Dieser Umstand kommt in dem Temperaturverhalten (flacher Kurvenverlauf) und dem Absolutwert der Beweglichkeit (ca. 1/10 der Werte an Einkristallen; BOGNER⁶) undotierter ZnO-Proben zum Ausdruck (Abb. 3).

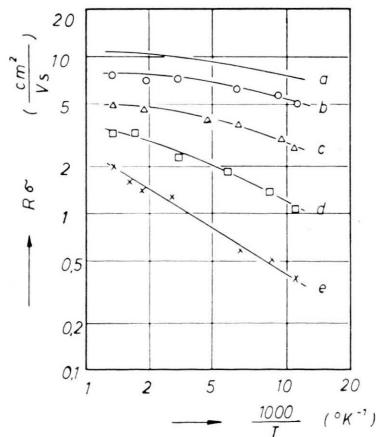


Abb. 3. HALL-Beweglichkeit von Ni-dotierten ZnO-Sinterproben in Abhängigkeit von $1/T$ (Bezeichnung wie in Abb. 2).

Aus Abb. 3 ist weiters zu ersehen, daß mit steigender Ni-Konzentration die Beweglichkeit abnimmt; aus den oben angeführten Gründen ist nicht klar zu entscheiden, ob es sich dabei um einen Volumen- oder Korngrenzeffekt handelt.

⁵ S. R. MORRISON, Advances in Catalysis VII, Academic Press, New York 1955.

⁶ G. BOGNER, J. Phys. Chem. Solids 19, 235 [1961].

b) Wellenlängenabhängigkeit des Photostroms

Belichtet wurde mit monochromatischem Licht (Halbwertsbreite ca. 120 Å), dessen Intensität am Ort der Probe $15 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ betrug.

Alle Schichten zeigten bei Belichtung einen „langsamem“ Photoeffekt (MOLLWO⁷). Der Sättigungswert wurde nach etwa 10 Minuten erreicht. Nach dem Abschalten der Belichtung stellte sich der Dunkelwert erst nach einigen Stunden wieder ein. Beim Wiederholen der Belichtung sind die Werte gut reproduzierbar, wenn man das Erreichen des Dunkelwertes abwartet. Wollte man die Sättigungsphotoleitfähigkeit als Maß für den Photoeffekt heranziehen, so müßte man beim Aufnehmen einer Meßreihe von Meßpunkt zu Meßpunkt immer einige Stunden warten, bis der Dunkelwert erreicht ist. Um diese langwierige Meßprozedur zu vermeiden, wurde jeweils nur 1 Sekunde belichtet und die Anfangssteigung des Photostroms als Maß für den Photoeffekt genommen (TISCHER⁸).

Die Absolutwerte der Photoleitfähigkeit schwanken von Probe zu Probe ziemlich stark, so daß zum besseren Vergleich verschieden dotierte Proben die Werte für $\lambda = 0,4 \mu$ willkürlich gleichgesetzt wurden. In Abb. 4 ist das Photoleitungsverhalten von 3 Proben verschiedener Ni-Konzentration dem von undotiertem ZnO mit gleicher Glühbehandlung gegenübergestellt. Mit steigender Ni-Konzentration war eine bedeutende Erhöhung des Photoeffekts im sichtbaren Bereich zu bemerken, die bei ca. $0,45 \mu$ ein Maximum aufwies. Im Wellenlängenbereich von 0,6 bis $0,8 \mu$ war im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mehr zwischen dotierten und undotierten Schichten

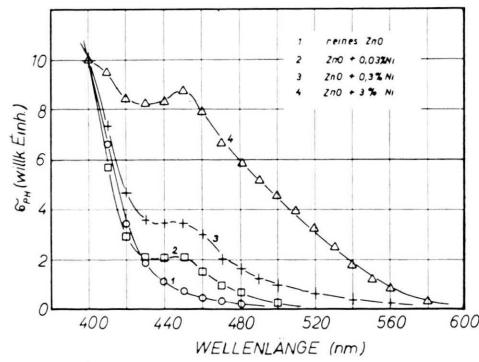


Abb. 4. Photoleitung von undotiertem und Ni-dotiertem ZnO. Die Werte der einzelnen Proben für $0,4 \mu$ wurden willkürlich gleichgesetzt, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen.

⁷ E. MOLLWO, Sol. State Phys. 8, 278 [1959].

⁸ G. TISCHER, Dissertation, Universität Erlangen 1954.

zu unterscheiden. Die Absolutwerte der Photoleitfähigkeit wurden durch den Glühprozeß stark beeinflußt. Die geglühten Proben zeigten gegenüber den nur bei 500 °C getemperten durchschnittlich eine um den Faktor 100 kleinere Photoleitfähigkeit.

III. Diskussion der Meßergebnisse

Aus Abb. 2 war zu ersehen, daß der Einbau von Nickel eine Reduzierung der Elektronendichte bewirkt. Führt man diese Tatsache auf das Auftreten von Akzeptoren zurück, so ergibt sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Donatoren und vollkompensierten Akzeptoren für die Elektronendichte im Leitfähigkeitsband:

$$n = \frac{N_D - N_A}{2 N_A} N_C \exp\{-E_D/kT\}. \quad (1)$$

Dabei bedeutet N_D : Donatorenendichte, N_A : Akzeptorenendichte, E_D : Aktivierungsenergie der Donatoren.

Wird die Elektronenkonzentration als Folge des Einbaues von Akzeptoren um einen Faktor 10 herabgesetzt, so ergibt sich aus (1) N_A zu ca. 0,85 N_D . Unter der Voraussetzung, daß bei allen Proben eine konstante Donatorenendichte von ca. $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ infolge des Zn-Überschusses vorhanden ist, ergibt sich bei den stärker dotierten Proben (Nr. 14 und 17 in Abb. 2) N_A zu $2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Diese Akzeptorenkonzentrationen liegen erheblich unter der Dichte der zugesetzten Ni-Atome von 10^{19} bzw. 10^{20} cm^{-3} . Der weitaus größte Teil des eindiffundierten Ni wird also neutral (bzw. isoelektrisch auf Zn^{++} -Plätzen, PAPPALARDO et al.¹) eingebaut und nur ein geringer Teil ist als Akzeptor (Ni^+ im besetzten Zustand) wirksam.

Ni-dotierte Proben zeigen im Sichtbaren eine Photoleitfähigkeit, die im Wellenlängenbereich von $0,45 \mu$ ein Maximum aufweist. Dem entspricht eine Photonenergie von 2,75 eV. Dieses Maximum ist in guter Übereinstimmung mit dem Absorptionsmaximum an der Absorptionskante (PAPPALARDO et

al.¹). Im übrigen sichtbaren Bereich tritt kein weiteres Maximum der Photoleitfähigkeit auf, im Gegensatz zum Absorptionsverhalten.

Aus der Kristallfeldtheorie, die die Absorption nur aus Elektronenübergängen innerhalb der 3d-Schale eines Ni^{++} -Ions erklärt, ist eine Photoleitfähigkeit im sichtbaren Bereich nicht zu verstehen. Andererseits ging aus den HALL-Effektuntersuchungen hervor, daß das eingegebene Ni auch in Form von einfach positiv geladenen Ni^+ -Ionen (Akzeptor im besetzten Zustand) vorliegt. Das Auftreten des Photoleitungsmaximums bei $0,45 \mu$ könnte man sich so erklären, daß die entsprechende Photonenergie gerade ausreicht, die eingefangenen Elektronen aus den Ni^+ -Akzeptoren zu befreien; daraus ergibt sich die in Abb. 5 eingezeichnete Lage der Ni-Akzeptoren im verbotenen Band.

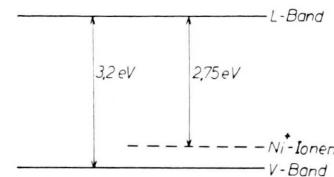


Abb. 5. Lage der Akzeptoren (Ni^+ im besetzten Zustand) in der verbotenen Zone.

Im blauen Spektralbereich müßte demnach die Absorption durch zwei verschiedene Mechanismen bedingt sein: sowohl durch die Ionisation der Ni^+ -Akzeptoren, als auch durch Elektronenübergänge innerhalb der 3d-Schale der Ni^{++} -Zentren. Die breite Form des Absorptions-“peak” in diesem Bereich (PAPPALARDO¹, Seite 1474) scheinen diese Vorstellung zu bestätigen.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch finanzielle Zuwendungen der Ludwig-Boltzmann-Gesellschaft, Wien, und der Sektion IV des Bundeskanzleramtes (Verstaatlichte Unternehmungen), ermöglicht. Für viele Anregungen haben wir Herrn Prof. Dr. K. M. Koch zu danken.