

# Der photokapazitive Effekt für verschiedene Orientierungen von ZnS-Kristallen mit Stapelfehlern

DIETER SIEBERT, HEINRICH TEITGE und FRANK MATOSSI

Professur für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 20 a, 1309—1312 [1965]; eingegangen am 10. Juli 1965)

With the aid of the photocapacitive effect anisotropy of the conductivity of ZnS crystals with stacking faults is observed.

Die mit bloßem Auge sichtbare Streifenstruktur in pseudohexagonalen ZnS-Einkristallen, die senkrecht zur ausgezeichneten Achse mit pseudohexagonaler Symmetrie (*c*-Achse) verläuft, bedingt eine Vielzahl von Erscheinungen der Anisotropie<sup>1-3</sup>.

Mißt man den Gleichstromwiderstand, wobei auf dem Kristall Kontakte angebracht sind, so stellt man i. allg. einen größeren Widerstand fest, wenn man das elektrische Feld in Richtung der *c*-Achse anlegt im Vergleich zur Messung mit dem Feld senkrecht zur *c*-Achse. Doch streuen die Meßwerte für ein und denselben Kristall stark und hängen von den jeweils benutzten Kontakten ab. Nur eine kontaktfreie Messung ermöglicht hier sichere Aussagen, die sich auf das zu untersuchende Material beziehen und nicht Eigenschaften der Kontakte wiedergeben.

— In der vorliegenden Arbeit wurde zu diesem Zweck der photokapazitive Effekt benutzt, der es gestattet, zwischen photodielektrischem Effekt und Photoleitungseffekt zu unterscheiden und im Falle des letzteren die Leitfähigkeit des untersuchten Materials zu berechnen<sup>4</sup>.

## Experimentelles

Die verwendeten ZnS-Kristalle wurden nach der Methode von NISHIMURA<sup>5</sup> durch Sublimation aus der Dampfphase in einer Atmosphäre von sauerstoff-freiem Stickstoff gezüchtet. Sie waren farblos durchsichtig und wurden nicht dotiert, d. h. sie enthielten nur die von der Herstellung her unvermeidlichen Verunreinigungen wie z. B. Chlor und Eisen. — Man erhält durch Sublimation pseudohexagonale Kristalle mit Stapelfehlern<sup>6</sup>. Die Achse mit pseudohexagonaler Symmetrie (*c*-Achse) verläuft in der Schnittgeraden von Spaltflächen, die sich unter 60° bzw. 120° schneiden. Senkrecht zur *c*-Achse erkennt man mit bloßem Auge die Streifenstruktur.

Nach diesen Anhaltspunkten wurden die Kristalle orientiert geschliffen, und zwar in Form von quadratischen Säulen. Dabei liegt das eine Paar der Seitenflächen parallel zu einer Spaltfläche, das andere Paar Seitenflächen senkrecht zur *c*-Achse und die quadratische Grund- und Deckfläche schließlich senkrecht zu der ausgewählten Spaltfläche. Der größte in dieser Weise geschliffene und polierte Kristall betrug  $2,6 \times 2,6 \times 8 \text{ mm}^3$ . Auf ihn beziehen sich die angegebenen Meßwerte.

Die kondensatorähnliche Anordnung zur Messung des photokapazitiven Effekts wurde in folgender Weise gewählt: Auf einer eben gefrästen Fläche eines Kupferblockes liegt eine Mylarfolie von 6  $\mu$  Dicke. Darauf wird eine Polystyrolplatte gelegt von etwa 1/10 mm geringerer Dicke als der Kristall. In der Mitte dieser Platte ist eine Aussparung eingesägt, in die der Kristall genau hineinpaßt und eingelegt wird. Darüber liegt wieder eine 6  $\mu$  starke Mylarfolie und eine Glasplatte mit durchsichtigem, leitfähigem Überzug, der der Mylarfolie zugewandt ist. Die Glasplatte wird durch kleine Metallfedern leicht an den Kupferblock angedrückt. Der Kupferblock einerseits und die leitfähige Glasplatte andererseits bilden die Elektroden des vorliegenden geschichteten Kondensators. Der Kristall ist durch die Mylarfolien von den Elektroden völlig isoliert. — Der Kupferblock sitzt am Ende eines Kühlfingers, der in einer Vakuumapparatur durch flüssigen Stickstoff gekühlt werden kann. Er ist von den geerdeten Metallteilen der Vakuumapparatur durch ein Stück Spezialglasrohr mit Vaconmetallansätzen elektrisch isoliert.

Zur anregenden Bestrahlung des Kristalls wurde eine Quecksilberdampf-Höchstdrucklampe HB0 100 verwendet. Durch eine Uviolglaslinse von 50 mm Durchmesser und 50 mm Brennweite ist die Strahlung so gebündelt, daß eine möglichst große Intensität auf den Kristall trifft, wobei dieser noch möglichst homogen ausgeleuchtet wird. Durch ein Interferenzfilter von 6 nm Halbwertsbreite wird die 365 nm-Linie zur Anregung durchgelassen; die Wärmestrahlung ist vorher durch ein 8 mm starkes KG 1-Filter absorbiert. Die Intensität dieser anregenden 365 nm-Strahlung beträgt 8,4 mW/cm<sup>2</sup> und wird im folgenden mit 100% bezeichnet. Schwächere

<sup>1</sup> J. SINGER, Phys. Chem. Solids **24**, 1645 [1963].

<sup>2</sup> D. SIEBERT u. H. TEITGE, Z. Naturforschg. **20 a**, 838 [1965].

<sup>3</sup> W. J. MERZ, Helv. Phys. Acta **31**, 625 [1958].

<sup>4</sup> D. SIEBERT, Dissertation, Freiburg i. Br. 1963.

<sup>5</sup> J. NISHIMURA, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A **12**, 384 [1960].

<sup>6</sup> A. RÄUBER, J. SCHNEIDER u. F. MATOSSI, Z. Naturforschg. **17 a**, 654 [1962].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Intensitäten konnten durch geeichte Neutralfilter erreicht werden.

Gemessen wurde Kapazität und Verlustfaktor des beschriebenen Schichtenkondensators in Abhängigkeit von der Meßfrequenz (Dispersionskurven) bei verschiedenen Bestrahlungsstärken, sowohl bei Zimmertemperatur (300 °K) als auch bei 80 °K, und zwar jeweils für zwei verschiedene Richtungen des Meßfeldes zur  $c$ -Achse an ein und demselben Kristall. Hierzu wurde eine SCHEURING-Meßbrücke verwendet, die zwischen den Widerstandszweigen geerdet war. Die absoluten Beträge des zu messenden kapazitätsähnlichen Widerstandes im einen Zweig und der Vergleichskapazität (Drehkondensator) im anderen Zweig waren immer groß gegen die OHMSchen Widerstände in den beiden restlichen Zweigen. Diese wurden für die verschiedenen Meßfrequenzen dekadisch variiert. Durch sorgfältige, kurze Leitungsführung im Aufbau der Brücke konnte ein Meßbereich von 300 Hz bis 10 MHz überstrichen werden.

### Meßergebnisse

Alle Messungen, über die hier berichtet wird, sind an ein und demselben Kristall gemacht. Abb. 1 zeigt den Verlustfaktor  $\text{tg } \delta$  und die Kapazitätsände-

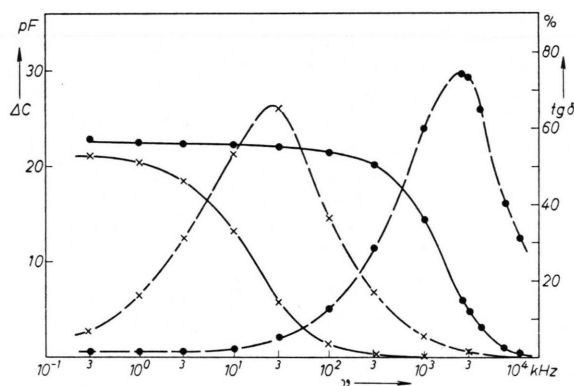


Abb. 1.  $T = 300$  °K, Feldrichtung  $\perp c$ .

rung  $C - C_D$  bei zwei verschiedenen Einstrahlungen für 300 °K. Dabei liegt die Richtung des elektrischen Meßfeldes senkrecht zur  $c$ -Achse, also parallel zur Streifenstruktur. Bei 300 °K ergab sich noch eine geringe Frequenzabhängigkeit der Dunkelkapazität, deshalb sind hier und im folgenden die  $C$ -Messungen auf den bei 80 °K frequenzunabhängigen Dunkelwert bezogen, der mit  $C_D$  bezeichnet ist.

Abb. 2 zeigt in gleicher Weise die Meßwerte bei 300 °K, wobei jetzt aber die Feldrichtung parallel zur  $c$ -Achse, d. h. senkrecht zur Streifenstruktur liegt.

Abb. 3 und 4 geben schließlich die Verhältnisse für 80 °K wieder.

### Theorie

Allgemein unterscheidet man zwischen einem photodielektrischen Effekt, der durch lokalisierte Elektronen hervorgerufen wird, und dem Photoleitungseffekt, den Leitungselektronen bewirken.

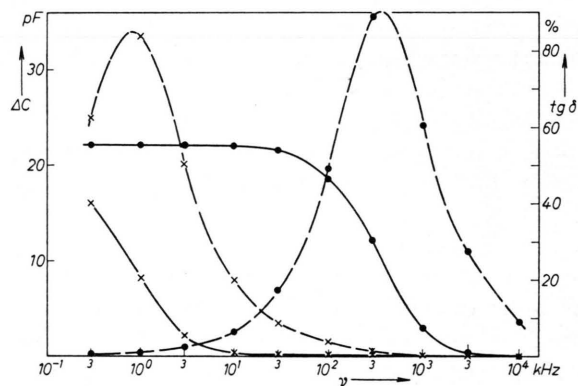


Abb. 2.  $T = 300$  °K, Feldrichtung  $\parallel c$ .

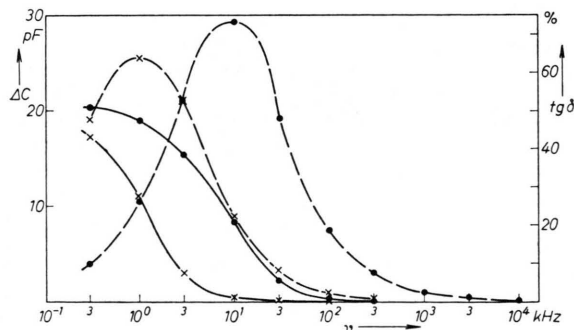


Abb. 3.  $T = 80$  °K, Feldrichtung  $\perp c$ .

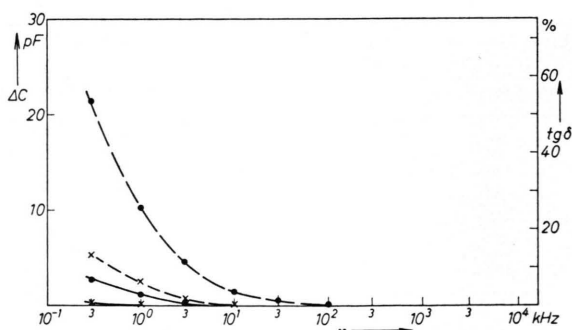


Abb. 4.  $T = 80$  °K, Feldrichtung  $\parallel c$ .

Abb. 1–4. Verlustfaktor  $\text{tg } \delta$  (gestrichelt) und Änderung der Kapazität (durchgezogen) aufgetragen für verschiedene Einstrahlungsintensitäten: 100% Einstrahlung ———, 1% Einstrahlung ×—×—×—.

Kriterien für den Photoleitungseffekt sind die folgenden:

- (1)  $\text{tg } \delta$  durchläuft mit wachsender Bestrahlungsintensität ein Maximum bei fester Meßfrequenz.
- (2)  $\text{tg } \delta$  durchläuft mit wachsender Meßfrequenz ein Maximum bei fester Bestrahlungsintensität.
- (3) Die Maxima der  $\text{tg } \delta$ -Kurven für zwei verschiedene Bestrahlungsintensitäten liegen auf der Frequenzskala deutlich getrennt voneinander, d. h. die Relaxationszeiten sind verschieden.

Man entnimmt den Abbildungen für beide Orientierungen, daß die Kriterien 2 und 3 erfüllt sind. Messungen von  $\text{tg } \delta$  in Abhängigkeit von der Bestrahlungsintensität (sogen. Lichtkurve) ergaben, daß auch das erste Kriterium erfüllt ist. Wir haben es also mit reinem Photoleitungseffekt zu tun.

In diesem Fall können wir aus der Lage der  $\text{tg } \delta$ -Maxima der Dispersionskurven die Leitfähigkeit  $\sigma$  des als homogen vorauszusetzenden Materials berechnen. Es ergibt sich nach den Gleichungen von KALLMANN und Mitarbeitern<sup>7</sup> für einen 2-Schichtenkondensator mit einer vollkommen isolierenden Schicht und einer Schicht der Leitfähigkeit  $\sigma$ :

$$\sigma = \nu_{\text{rel}} \cdot \varepsilon \cdot \frac{1}{2} \sqrt{1 + C_2/C_1}$$

$$\text{mit } C_1 = F \cdot \varepsilon / (4 \pi d), \quad C_2 = F \cdot \varepsilon_2 / (4 \pi d_2).$$

Dabei ist  $\nu_{\text{rel}}$  die Frequenz, für die  $\text{tg } \delta$  in Abhängigkeit von der Frequenz sein Maximum annimmt,  $\varepsilon$  und  $d$  die DK bzw. die Dicke des untersuchten Materials,  $\varepsilon_2$  und  $d_2$  die DK bzw. die Dicke der isolierenden Schicht und  $F$  die Fläche einer Schicht. — Berücksichtigt man, daß in unserem Fall dem 2-Schichtenkondensator noch ein verlustloser Kondensator  $C_3$  parallel liegt, der durch die Polystyrolmaske und die über den Kristall hinausreichende Glasplattenelektrode verursacht wird, so ergibt eine elementare, aber etwas langwierige Rechnung ganz analog wie die zur Herleitung der obigen Formel:

$$\sigma = \nu_{\text{rel}} \cdot \varepsilon \cdot \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{C_2}{C_1} + \frac{(C_1 + C_2) C_2 C_3}{(C_2 + C_3) C_1^2}}.$$

Es hat sich also nur der Wurfelfaktor geändert, der die Geometrie der Anordnung beschreibt und bei Verhältnissbildung von Leitfähigkeiten herausfällt.

### Diskussion

Die angegebenen Gleichungen zur Berechnung von  $\sigma$  setzen voraus, daß das untersuchte Material

elektrisch homogen ist. Es muß nun auf den Einfluß der Inhomogenität eingegangen werden, die durch die Streifenstruktur bedingt ist. Da der ZnS-Kristall trotz Stapelfehler röntgenographisch einheitlich kubisch ist, ist es sicher unwahrscheinlich, daß die Schichtung derart ist, daß vergleichsweise gleich starke Schichten mit stark verschiedenen Leitfähigkeiten abwechseln. Dies müßte auch bei der Messung des photokapazitiven Effekts zu zwei Relaxationsgebieten führen, entgegen den Beobachtungen. Dagegen ist der Fall zu diskutieren, daß dünne Trennschichten mit geringer Leitfähigkeit oder sogar isolierende Schichten Bereiche mit in sich vergleichsweise gleicher und höherer Leitfähigkeit trennen. Oder aber es läßt sich überhaupt keine Aufteilung in Bereiche mit verschiedener Leitfähigkeit rechtfertigen, d. h. das Material wäre bezüglich der Leitfähigkeit als homogen zu betrachten. — Um zu sehen, wie dünne Trennschichten sich bei den verschiedenen Orientierungen im photokapazitiven Effekt auswirken würden, sei Abb. 5 betrachtet.

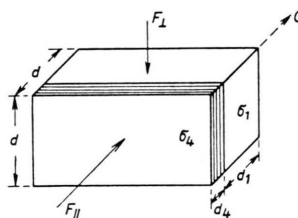


Abb. 5. Auswirkung der Schichten für verschiedene Feldrichtungen.

Die Schicht der Dicke  $d_4$  habe eine geringe Leitfähigkeit  $\sigma_4$ . Anschließend ist eine Schicht der Dicke  $d_1 \gg d_4$  mit  $\sigma_1 > \sigma_4$ .

Der photokapazitive Effekt wird nun einmal mit Feldrichtung parallel zur  $c$ -Achse ( $F_{\parallel}$ ) und zum anderen mit Feldrichtung senkrecht zur  $c$ -Achse ( $F_{\perp}$ ) gemessen. Bei der letztgenannten Meßart ist unmittelbar einzusehen, daß die dünne Schicht praktisch keinen Einfluß auf den Effekt hat. Nach der angegebenen Formel kann die Leitfähigkeit  $\sigma_1$  berechnet werden.

Liegt das Meßfeld dagegen parallel zur  $c$ -Achse, so zeigt Abb. 5, daß die Streifenstruktur evtl. bedeutungsvoll werden kann, indem die Schichten mit kleiner Leitfähigkeit ein Hindernis für die Elektronen bilden. Lassen wir die oben genannte frequenzunabhängige Parallelkapazität  $C_3$  der größeren Übersicht wegen weg, so werden wir zu dem 3-Schichten-

<sup>7</sup> H. KALLMANN, B. KRAMER u. A. PERLMUTTER, Phys. Rev. **89**, 700 [1953].

modell der Abb. 6 geführt. Die niederohmigen Bereiche der Leitfähigkeit  $\sigma_1$  seien dabei zu  $C_1$  zusammengefaßt, die hochohmigen ( $\sigma_4$ ) zu  $C_4 \cdot C_2$  kenn-

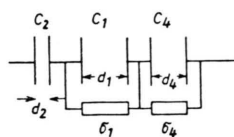


Abb. 6. Drei-Schichtenmodell.

zeichnet nach wie vor die verlustfrei isolierende Schicht der Dicke  $d_2$  (gleich der doppelten Dicke der verwendeten Mylarfolie). Wegen  $d_1 \gg d_4$  ist aber  $C_4 \gg C_1$ . Für die verwendeten Frequenzen in der Umgebung der beobachteten Relaxationsfrequenz stellt daher  $C_4$  praktisch keinen Widerstand dar, und das Frequenzverhalten wäre wieder durch  $C_1$ ,  $\sigma_1$  und  $C_2$  bestimmt. Es müßte sich also die gleiche Relaxationsfrequenz wie bei Feldrichtung  $\perp c$  ergeben entgegen den Meßergebnissen. Damit ist das 3-Schichtenmodell für unseren Fall zu verwerfen. Wir sehen keine Berechtigung, den Kristall elektrisch in verschiedene Schichten aufzuteilen. Damit kann auch im Fall der Feldrichtung  $\parallel c$  die angegebene Formel zur Berechnung der Leitfähigkeit verwendet werden, und zwar mit denselben Werten für  $C_1$  und  $C_2$  wie im Fall der Feldrichtung  $\perp c$  wegen

der besonders gewählten angegebenen Geometrie des Kristalls.

Damit ergibt sich aus den Abb. 1–4, daß die Leitfähigkeiten bei gleicher Bestrahlung im Fall des Feldes  $\parallel c$  je nach Temperatur und Bestrahlung etwa um eine bis zwei Größenordnungen kleiner sind als für die Feldrichtung  $\perp c$ . Setzt man die Leitfähigkeit an als

$$\sigma = n e \mu$$

( $n$  = Anzahl der Elektronen,  $e$  = Elementarladung,  $\mu$  = Beweglichkeit), so muß auf verschiedene Beweglichkeiten geschlossen werden, da  $n$  in den entsprechenden Fällen wegen gleicher Einstrahlung gleich ist. Verschiedene Beweglichkeit bedeutet, daß die Elektronen verschieden stark gestreut werden. Das kann so verstanden werden, daß die Streifenstruktur in unregelmäßiger Weise die Periodizität des Gitters in Richtung der  $c$ -Achse stört und damit für die beweglichen Elektronen zu weiteren Streuungen Anlaß gibt.

Herrn Dipl.-Chem. A. RÄUBER, Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg/Br., danken wir für die zur Verfügung gestellten Kristalle. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützungen.