

dem gilt

$$n_a \sim \exp(-x^2/L^2) \quad \text{und} \quad n_k \sim \exp[-(d-x)^2/L^2]. \quad (19)$$

Integration von (18) liefert mit (19) die Meßkurve $i_{ph}(x)$ bei gleichzeitigem Auftreten von anodischem und kathodischem Photoeffekt:

$$i_{ph}(x) \sim e \kappa_a \int_0^x \exp(-x^2/L^2) dx \\ + e \kappa_k \int_0^x \exp[-(d-x)^2/L^2] dx. \quad (20)$$

Für $L \leq d/2$ (d = Elektrodenabstand) und $\kappa_a \approx \kappa_k$ besitzt diese Kurve in der Nähe der Stelle $x = d/2$ einen Wendepunkt: Bei Beleuchtung im Bereich $0 \leq x \leq d/2$ kann nur die Anode von Excitonen erreicht werden. Wird die Blende weiter zur Kathode verschoben ($d/2 \leq x \leq d$), so können aus dem Be-

reich $d/2 \leq x \leq d$ zusätzlich Excitonen die Kathode erreichen und bewirken für $x < d/2$ ein erneutes Anwachsen von $i(x)$.

Die Frage, ob an der Kathode dasjenige Molekül zum Anion wird, das zuletzt Träger des Energiequants war, ist an Hand der bisherigen Messungen nicht zu entscheiden. Es kann auch aus der Erfüllung der Energiebilanz (17) nicht die Elektronenaffinität berechnet werden, da weder P_- noch die Austrittsarbeit Φ der Kathode hinreichend genau bekannt sind. Da die Kathodenoberfläche nicht speziell behandelt wurde, sind lokale Unterschiede von Φ möglich. Durch die Versuche wird jedoch eindeutig die Möglichkeit nachgewiesen, in organische Flüssigkeiten durch die Wirkung von Triplett-Excitonen ambipolar Ladungsträger zu injizieren.

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL danke ich für sein förderndes Interesse an der Arbeit.

Elektronenbeweglichkeit in Zinksulfid-Einkristallen

F. MATOSI, K. LEUTWEIN und G. SCHMID

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.;
Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 21 a, 461–464 [1966]; eingegangen am 29. Januar 1966)

The HALL mobility of photoelectrons in a cubic ZnS crystal grown by transport reaction with iodine (dark conductivity less than $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) is determined as $(110 \pm 10) \text{cm}^2/\text{Vs}$. The drift mobility of a ZnS:Al,Zn crystal (grown by sublimation technique, cubic but with stacking faults) could be computed from the time of the delay of electrophotoluminescence after application of the electric field. Its value in a direction parallel to the stacking fault planes is $(88 \pm 5) \text{cm}^2/\text{Vs}$.

Die Elektronenbeweglichkeit in Zinksulfid ist nur selten der Gegenstand von Messungen gewesen. Das liegt zu einem Teil an der Schwierigkeit der Messungen des HALL-Effekts bei geringer Leitfähigkeit, zu einem anderen Teil aber auch an der Schwierigkeit, Kristalle von ausreichender Größe und Güte zu erhalten.

Messungen des HALL-Effekts an synthetischem Zinksulfid liegen bisher von KRÖGER¹ sowie von AVEN und MEAD² vor. In beiden Arbeiten wurden für 300 °K HALL-Beweglichkeiten von etwa $120 \text{cm}^2/\text{Vs}$ erhalten. Während AVEN und MEAD gut leitende Kristalle benutzten (σ zwischen 0,1 und $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), standen uns für die HALL-Effekt-Messungen solche

sehr geringer Leitfähigkeit zur Verfügung, und zwar mit einwandfrei kubischer Struktur. Die geringe Leitfähigkeit nötigte allerdings dazu, den HALL-Effekt an Photoelektronen zu messen, wie es auch schon KRÖGER getan hatte. KRÖGER benutzte hexagonale Kristalle, über deren genauere kristallographischen Eigenschaften, wie Existenz und Orientierung von Stapelfehlern, nichts ausgesagt wurde.

Neben der HALL-Beweglichkeit μ_H interessiert die Driftbeweglichkeit $\mu = \sigma/(ne)$, die im allgemeinen, je nach dem zugrunde liegenden Streumechanismus, von μ_H verschieden ist. Zur direkten Messung der Driftbeweglichkeit bietet sich der GUDDEN-POHL-Effekt, die Elektrophotolumineszenz (EPL) an. Nach

¹ F. A. KRÖGER, Physica 22, 637 [1956].

² M. AVEN u. C. A. MEAD, Appl. Phys. Letters 7, 8 [1965].



früheren Untersuchungen³ entsteht die EPL an der Kristalloberfläche durch Rekombination von Elektronen, die durch ein elektrisches Feld zur Oberfläche gezogen werden, mit dort vorhandenen oder durch vorherige UV-Bestrahlung erzeugten leeren Aktivatorzentren. Die Zeit, die die Elektronen brauchen, um über den Kristall zu driften, verzögert den Eintritt der EPL gegenüber dem Einschalten des Driftfeldes $E = U_d/l$ (l = Elektrodenabstand, U_d = Driftspannung), und dadurch läßt sich die Driftbeweglichkeit direkt aus der Definitionsgleichung $\mu = v/E$ durch Messung der Driftzeit t_d bestimmen als

$$\mu = l^2 / (t_d U_d).$$

1. Hall-Effekt

Leitfähigkeit und HALL-Spannung sind nach dem üblichen Wechselstromverfahren gemessen worden, bei dem in einem magnetischen Gleichfeld ein Wechselstrom — hier von 11 Hz — durch den Kristall fließt. Die Restspannung, die auf Grund ungenügender Justierung der HALL-Elektroden auftritt, ist im wesentlichen nach der Methode von PELL und SPROULL⁴ kompensiert worden, die es erlaubt, die HALL-Spannung direkt abzulesen. Um dem Vorverstärker den erforderlichen Eingangs-Scheinwiderstand von etwa $10^9 \Omega$ zu geben, sind Elektrometerrohre in Kathodenfolgerschaltung bei mitgeführter Abschirmung verwendet worden. Mit derselben Apparatur ist die Leitfähigkeit nach der Vierpunktmethode gemessen worden⁵.

Die Proben, mit Abmessungen von etwa 4 mm \times 1 mm², sind durch Spalten, Schleifen und Polieren aus dem Rohmaterial hergestellt worden. Zufriedenstellende Kontakte haben sich durch Aufdampfen von hochreinem (6N) Aluminium im Vakuum bei 400 °C herstellen lassen. Anstatt des sonst üblichen In ist Al als Kontaktmetall benutzt worden, weil dessen höherer Schmelzpunkt die Kontaktierung der Proben durch „Thermokompression“ erlaubt.

Wenn die auf diese Weise hergestellten Kontakte sich auch als brauchbar erwiesen haben, so ist doch die Verteilung des Widerstands längs der Probe in-

homogen, wahrscheinlich bedingt durch Inhomogenität der Beleuchtung und noch nicht beherrschte Mängel der Kontakte. Ferner zeigte sich bei der Messung des HALL-Effektes, daß die Ausschläge bei entgegengesetzter Richtung des Magnetfelds nicht symmetrisch zur Anzeige ohne Feld liegen. Dies scheint nur erklärlich durch eine Störung der Kompensation infolge inhomogener Leitfähigkeitsänderung im Magnetfeld, da ein direkter Einfluß der Magnetfeldstreuung auf das Meßgerät nicht vorlag. Solche Erscheinungen sind auch an anderen schlecht leitenden Materialien beobachtet worden⁶.

Die Messungen sind an einkristallinem, rein kubischem ZnS vorgenommen worden, das nach NITSCHKE⁷ und SAMELSON⁸ durch Transportreaktion mit Jod gezüchtet worden ist. Demgemäß enthalten die Kristalle viel Jod, außerdem einen Zink-Überschuß sowie etwas Fe, das zu einer schwachen roten Photolumineszenz Anlaß gibt. Das Material zeigt eine ausgeprägte Photoleitung bei Bestrahlung mit 365 nm.

Die Dunkelleitfähigkeit ist geringer als $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; die Messungen haben also unter den Bedingungen der Photoleitung erfolgen müssen. Ein typischer Wert der erzielten Photoleitfähigkeit ist $4,5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Unter diesen Bedingungen ist für die HALL-Beweglichkeit der Elektronen in kubischem ZnS bei Raumtemperatur der Wert

$$\mu_H = (110 \pm 10) \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

gefunden worden. Messungen an natürlich vorkommendem ZnS, sogenannter Honigblende, haben

$$\mu_H = 160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

ergeben. Daß dieser Wert höher ist als der erstgenannte, dürfte durch den erheblichen Anteil von CdS in natürlicher Zinkblende verursacht sein. Hohe Werte von μ_H in Honigblende wurden auch von anderer Seite gefunden⁹.

Die relativ hohe Fehlergrenze ist zu einem Teil von der Instabilität der Bestrahlungsquelle verursacht, die die an sich große Empfindlichkeit der Apparatur nicht voll auszunutzen gestattete, so daß im allgemeinen HALL-Spannungen unterhalb etwa 1 mV nur schlecht gemessen werden konnten.

³ F. MATOSSÌ, H. GUTJAHR u. D. SIEBERT, Z. Naturforschg. **16 a**, 1391 [1961]. — H. GUTJAHR, Z. Phys. **168**, 199 [1962]. — G. SCHMID u. F. MATOSSÌ, Z. Naturforschg. **20 a**, 412 [1965].

⁴ E. M. PELL u. R. L. SPROULL, Rev. Sci. Instr. **23**, 548 [1952].

⁵ Weitere technische Einzelheiten sind in der Diplomarbeit von K. LEUTWEIN (Freiburg i. Br. 1965) enthalten.

⁶ G. DIEMER, Physica **26**, 889 [1960]. — J. DRESNER, J. Phys. Chem. Solids **25**, 505 [1964].

⁷ R. NITSCHKE, H. U. BÖLSTERLI u. M. LICHTENSTEIGER, J. Phys. Chem. Solids **21**, 199 [1961].

⁸ H. SAMELSON, J. Appl. Phys. **33**, 1779 [1962].

⁹ H. LENZ, Ann. Physik **77**, 449 [1925]. — J. EVANS, Phys. Rev. **57**, 47 [1940].

Es bleiben einige systematische Störungsquellen zu diskutieren:

Ein etwaiger photogalvanomagnetischer Effekt, der bei inhomogener Beleuchtung auftreten könnte, würde keinen Wechselstromanteil der benutzten Frequenz enthalten und kann daher die Messung nicht verfälschen.

Ferner wäre es möglich, daß die Beweglichkeit der Photoelektronen nicht übereinstimmt mit der von Elektronen im thermischen Gleichgewicht¹⁰. Die durch die Photoanregung freigemachten Löcher könnten die HALL-Konstante verringern. Jedoch sind freie Löcher in ZnS bisher nicht beobachtet worden; ihre Lebensdauer ist offenbar zu kurz. Sodann könnte durch die Anregung der Ladungszustand von Störstellen sich verändern und dadurch den Streumechanismus beeinflussen. Nach den Messungen von AVEN und MEAD² hat aber bei Raumtemperatur die Streuung an Störstellen keinen nennenswerten Einfluß auf die Beweglichkeit.

2. Verzögerung der Elektrophotolumineszenz

Ein ZnS:Al, Zn-Kristall mit isolierten Elektroden wird durch UV (365 nm) zur Lumineszenz angeregt. Gleichzeitig ist eine „Vorspannung“ U angelegt, die die freien Elektronen zur Anode zieht. An der Kathode wird eine positive Raumladung durch unbesetzte Aktivatorniveaus aufgebaut. Wird nach dem Abschalten des UV und nach einer Dunkelpause von etwa 3 s Dauer eine zur Vorspannung entgegengesetzte Driftspannung U_d angelegt, so fließen die Elektronen zu jener Elektrode zurück, die vorher Kathode war. Wie in der Einleitung erwähnt wurde, läßt sich dann μ aus der gemessenen Driftzeit t_d berechnen. Vorausgesetzt ist dabei, (1) daß mindestens ein Teil der negativen Raumladung aus freien Elektronen besteht, (2) daß die Rekombination mit der lokalisierten positiven Raumladung praktisch unverzögert einsetzt und (3) daß das Feld sich innerhalb der Driftzeit nicht merklich ändert. Die DEBYE-Länge für den angeregten Kristall liegt in der Größenordnung von 10^{-6} cm. Der Driftweg der Elektronen ist daher praktisch gleich dem Elektrodenabstand von 1 mm.

Wir benützten den gleichen Kristall (kubisch, jedoch pseudohexagonal durch Stapelfehler, aus Sublimation gezüchtet) wie früher (SCHMID-MATOSSI³).

Das Feld ist senkrecht zur pseudohexagonalen c -Achse angelegt. Der Kristall besitzt eine Leitfähigkeit senkrecht c von $3,3 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Sie wurde am selben Kristall nach Ersatz der isolierenden Elektroden durch In-Hg-Elektroden gemessen im OHM-schen Bereich der Kennlinie.

Abb. 1 zeigt schematisch die beobachtete Erscheinung. Der EPL-Blitz ist gegenüber dem Zeitpunkt des Einschaltens der Driftspannung verzögert. In Abb. 2 sind die gemessenen Driftzeiten für zwei verschiedene Vorspannungen gegen $1/U_d$ aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade wurde durch eine Ausgleichsrechnung ermittelt. Innerhalb der Meßgenauig-

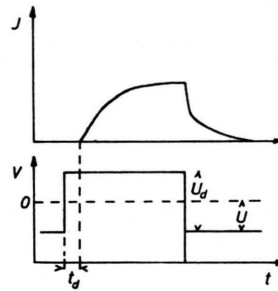


Abb. 1. EPL-Blitz, schematisch. I = EPL-Intensität (vgl. auch Abb. 3), U = Vorspannung, U_d = Driftspannung, t_d = Driftzeit.

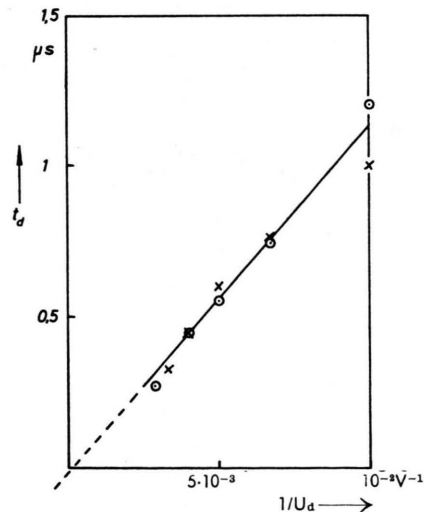


Abb. 2. Driftzeit als Funktion von $1/U_d$.
x: Vorspannung 100 V, o: Vorspannung 200 V.

keit von t_d ($\pm 0,06 \mu\text{s}$) geht sie durch den Ursprung des Koordinatensystems. Daraus folgt, daß die oben genannten Voraussetzungen (1) und (2) erfüllt sind. Erwartungsgemäß ist t_d unabhängig von

¹⁰ R. H. BUBE u. H. E. MACDONALD, Phys. Rev. **121**, 473 [1961].

der Vorspannung. Für die Beweglichkeit berechnen wir (für 300 °K)

$$\mu = (88 \pm 5) \text{ cm}^2/\text{Vs}.$$

Abb. 3 zeigt das Oszillogramm eines EPL-Blitzes. Da die Driftspannung nur für die Dauer von 16 μs angelegt war, hat der Blitz noch nicht seine Maximalintensität erreicht. Es ist nun bemerkenswert, daß die EPL-Intensität zuerst sehr rasch anwächst und dann in der Nähe des Maximums einen auf längere

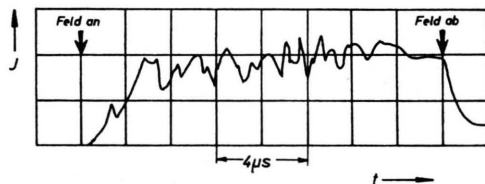


Abb. 3. EPL-Oszillogramm.

Zeit nahezu konstanten Wert erreicht. (Diese Form der Blitze war in der früheren Arbeit — SCHMID-MATOSI³ — aus apparativen Gründen nicht erkennbar.) Der steile Anstieg ist unseres Erachtens den zuerst ankommenden Elektronen zuzuschreiben, die noch ganz der Wirkung der vollen Driftspannung unterliegen, während sich die später folgenden in einem geringeren Feld bewegen, wodurch das Zentrum des driftenden Elektronenpakets weniger beschleunigt wird¹¹. Die dadurch hervorgerufene Verzerrung des Pakets führt zu einer entsprechenden

Verzerrung der Blitzform. Wir können daraus schließen, daß die oben gemachte dritte Voraussetzung jedenfalls für die zuerst ankommenden Elektronen erfüllt ist, die allein für die Beobachtung wesentlich sind.

Erforderlich für den Erfolg der Methode ist natürlich auch, daß die positive Ladung an der Rekombinationselektrode genügend groß und genügend lange existent ist. Dies wird einerseits durch entsprechend lang andauernde Anregung unter der Wirkung der Vorspannung gewährleistet, andererseits durch eine genügend kleine Dunkelpause.

Aus akusto-elektrischen Messungen wurde kürzlich für die Driftbeweglichkeit von hexagonalem ZnS senkrecht zur *c*-Achse ein Wert von 80 cm^2/Vs erhalten¹², was der Größenordnung nach mit dem unsrigen in Einklang ist.

Grundsätzlich könnte man aus dem Verhältnis von HALL- zu Driftbeweglichkeit auf das Verhältnis von Ionen- zu thermischer Streuung der Elektronen schließen. Die relativ hohe Fehlergrenze und auch die Benutzung zweier verschiedener Kristalle lassen zur Zeit jedoch keinen zuverlässigen Schluß zu. Immerhin sind unsere Ergebnisse verträglich mit der Annahme, daß vorwiegend thermische Streuung vorliegt.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. A. RÄUBER, Institut für Elektrowerkstoffe, für die Züchtung der Kristalle. Der Firma Intermetall, Freiburg, danken wir für die Hilfe bei der Kontaktierung durch Thermokompression.

¹¹ S. M. RYVKIN, Photoelectric Effects in Semiconductors, FIZMATGIZ, Leningrad 1963 (englische Übersetzung: Consultants Bureau, New York 1964).

¹² W. E. SPEAR u. P. G. LE COMBER, Phys. Rev. Letters **13**, 434 [1964].