

treffenden Oberfläche liegenden Kristallitbegrenzungen, der Winkel zwischen den Normalen dieser Oberflächenelemente also die gegenseitige Verkippung. Bei Kenntnis des für Elektronen durchstrahlbaren Bereichs kann daher aus dem Profil die in den Elektronenbeugungsexperimenten wirksame maximale Verwackelung berechnet werden.

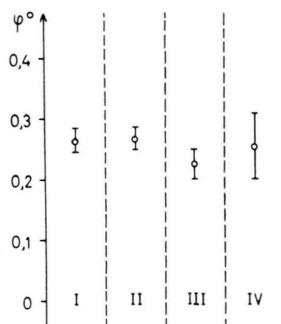


Abb. 4. Ermittlung der Fehlorientierung einer 850 \AA dicken, durch Kathodenzerstäubung aus einer massiven Siliciumein-kristallplatte hergestellten Schicht mit verschiedenen Meßme-thoden. I beschriebenes Meßverfahren, II Feinbereichsbeu-gung, III Winkelbreite der KIKUCHI-Linien, IV optische Zwei-strahlinterferenz.

In der Abb. 4 ist das Ergebnis des Vergleichs sämtlicher Meßverfahren graphisch dargestellt.

Der Wert der Kristallverkippung, der sich aus der Winkelbreite der KIKUCHI-Linien berechnen läßt, ist etwas kleiner als die Meßwerte, die sich bei Anwen-dung der übrigen Verfahren ergeben. Dieses Ergeb-nis ist zu erwarten, da die Begrenzung der verbrei-terten KIKUCHI-Linien unscharf ist, und der Beitrag der extrem verwölbten Stellen beim photographischen Kopierprozeß wegen des geringen Kontrastes nicht mehr wiedergegeben wird. Die Messung der Ver-breiterung der KIKUCHI-Linien führt daher zu einer systematischen Abweichung in Richtung kleinerer Werte. Die Übereinstimmung aller Meßwerte kann trotz dieser Abweichung als gut bezeichnet werden, wobei besonders bemerkenswert ist, daß auch das von den Elektronenbeugungsmethoden völlig unab-hängige optisch-interferometrische Verfahren den gleichen Wert liefert.

Herrn Prof. Dr. H. RAETHER danke ich herzlich für viele anregende Diskussionen, der Deutschen For-schungsgemeinschaft für die Unterstützung durch Über-lassung verschiedener Geräte.

Selbstaktivierte Lumineszenz, Photoleitung und Donatoren in ZnS-Einkristallen*

DIETER SIEBERT und HEINRICH TEITGE

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **22 a**, 904—908 [1967]; eingegangen am 2. März 1967)

Herrn Prof. Dr. FRANK MATOSSI zum 65. Geburtstag gewidmet

The temperature dependence of the photoconductivity and the luminescence of ZnS-single crys-tals containing A-centers were investigated. The results are discussed using the model first sug-gested by PRENER and WILLIAMS.

Unter den Störstellen des ZnS-Gitters, die im Zu-sammenhang mit der Lumineszenz untersucht wur-den, ist das sogen. SA-Zentrum dasjenige, dessen Struktur am genauesten und sichersten ermittelt wer-den konnte. PRENER und WILLIAMS¹ nahmen an, daß dieses Zentrum ein Assoziat einer Zinklücke mit einem Element der 3. oder 7. Gruppe auf Zink- bzw. Schwefelplatz sei. Sie machten dieses Zentrum für die selbstaktivierte, blaue Lumineszenz, sogen. SA-

Lumineszenz (Maximum bei $470 - 480 \text{ nm}$), verant-wortlich. Der leuchtende Übergang sollte danach von einem angeregten Zustand dieses Zentrums zum Grundzustand führen. — In nicht bestrahltem ZnS ist dieses Zentrum diamagnetisch. Durch UV-Bestrahlung wird es ionisiert und damit paramagnetisch. Im paramagnetischen Zustand ist es als sogen. A-Zen-trum durch EPR-Messungen gründlich untersucht worden²⁻⁵. Dabei konnte von SCHNEIDER und Mit-

¹ J. S. PRENER u. F. E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **25**, 361 [1956].

² A. RÄUBER, J. SCHNEIDER u. F. MATOSSI, Z. Naturforsch. **17 a**, 654 [1962].

³ B. DISCHLER, A. RÄUBER u. J. SCHNEIDER, Phys. Status Solidi **6**, 507 [1964].

⁴ J. SCHNEIDER, A. RÄUBER, B. DISCHLER, T. L. ESTLE u. W. C. HOLTON, J. Chem. Phys. **42**, 1839 [1965].

⁵ P. H. KASAI u. Y. OTOMO, Phys. Rev. Letters **7**, 17 [1961]; J. Chem. Phys. **37**, 1263 [1962].



arbeiten die von PRENER und WILLIAMS vorgeschlagene Struktur direkt nachgewiesen werden durch Messung der Hyperfeinstruktur, die durch die assoziierten Elemente der 3. bzw. 7. Gruppe hervorgerufen wird. – Der Zusammenhang mit der Lumineszenz wurde von RÄUBER⁶ und KODA und SHIONOYA⁷ untersucht. Durch Messungen der Polarisation der SA-Lumineszenz von ZnS : Cl-Kristallen konnten letztere zeigen, daß das Lumineszenzzentrum die gleiche Symmetrie wie das A-Zentrum hat. Es konnte als sehr wahrscheinlich herausgestellt werden, daß der leuchtende Übergang für die SA-Lumineszenz von einem angeregten Zustand des nicht ionisierten SA-Zentrums zum Grundzustand führt. Im Fall der Chlor-dotierten Kristalle wird dieser Übergang genauer angegeben als ein Übergang eines angeregten Elektrons vom Chlor-Ion zurück in die Schwefel-Bindungen. KODA und SHIONOYA vermuten ferner, daß das angeregte Niveau unmittelbar nach der Anregung etwas über dem Leitungsband liegt und erst nach erfolgter Gitterrelaxation unter das Leitungsband rückt, von wo aus der Lumineszenz-Übergang geschehen soll. Es besteht also für das angeregte Elektron eine Wahrscheinlichkeit, ins Leitungsband zu gelangen, sei es durch Autoionisation oder durch thermische Aktivierung. Im letzteren Fall würde das angeregte Zentrum als eine Art Donator wirken. – Umgekehrt wird ein Elektron vom Leitungsband primär in den angeregten Zustand des Zentrums eingefangen, bevor es strahlend rekombiniert. Damit ist ein enger Zusammenhang zwischen Photoleitung und Lumineszenz gegeben, der hier untersucht werden soll.

Meßmethode

Die Photoleitung wurde kontaktlos gemessen durch Registrieren einer Verlustfaktorkurve in Abhängigkeit der Frequenz der Meßspannung. Das Meßverfahren ist früher beschrieben worden⁸. Vermeidung von direkten Kontakten ist gerade beim ZnS besonders wichtig, da hier unübersichtliche Verhältnisse an den Kontaktflächen die Meßergebnisse völlig verfälschen können. Ferner ist es für die gleichzeitige Messung der Lumineszenz zusammen mit der Photoleitung vorteilhaft, Kristalle zu verwenden, deren Flächen nicht durch Kontaktmaterial verdeckt und damit auch verdreckt sind. – Die gemessenen Ver-

lustfaktorkurven zeigen ein Maximum bei einer Frequenz, die als ν_{rel} bezeichnet sei und die der Leitfähigkeit proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor ist durch geometrische Kapazitäten bestimmt. Da es sich im folgenden um Relativmessungen handelt, ist der Proportionalitätsfaktor weggelassen, und es wird ν_{rel} als Maß für die Leitfähigkeit in den Abbildungen aufgetragen.

Die Lumineszenz wurde mit einem Photovervielfachern (EMI 6094 A) gemessen. Ein vorgesetztes GG 14-Filter von 3 mm Stärke sollte die Intensität der störenden UV-Bestrahlung genügend stark abschwächen. Diese anregende Bestrahlung erfolgte durch eine Quecksilberhochstdrucklampe. Aus deren Spektrum wurde durch ein Interferenzfilter und ein Wärmeschutzfilter der Bereich um 365 nm zur Anregung verwendet. Die Intensität konnte durch Neutralfilter beliebig geschwächt werden.

Kristalle

Es wurden drei wesentlich verschiedene ZnS-Kristalle untersucht, die im folgenden mit I, II und III gekennzeichnet waren. I und II waren nach dem Transportverfahren gezüchtet, wobei Jod als Transportgas benutzt wurde. Kristall II enthielt außer Jod noch Chlor als Verunreinigung von der Ausgangsstoffsubstanz her. Chlor konnte als Verunreinigung für I ausgeschlossen werden, da die Ausgangsstoffsubstanz aus den hochreinen Elementen hergestellt worden war. – Kristall III war durch Sublimation aus der Gasphase erhalten und zeigte die bekannten Stapelfehler. Er enthielt wieder von der Ausgangsstoffsubstanz her Chlor.

Alle drei Kristalle zeigten die bekannte SA-Lumineszenz. Sie gehörten jeweils zu verschiedenen Kristallsorten, an denen durch EPR-Messungen das A-Zentrum registriert und untersucht worden war⁴. – Kristall III hatte zusätzlich noch eine schwächere, grüne Lumineszenzbande, die bei der integralen Lumineszenzmessung mitgemessen wurde, aber das Ergebnis nicht wesentlich verfälschte.

Meßergebnisse

Im Temperaturbereich von 80 °K bis 300 °K wurden an allen drei Kristallen sowohl die Leitfähigkeit als auch die Lumineszenz in Abhängigkeit

⁶ A. RÄUBER, Dissertation, Freiburg i. Br. 1965.

⁷ T. KODA u. S. SHIONOYA, Phys. Rev. **136**, A 541 [1964].

⁸ D. SIEBERT, H. TEITGE u. F. MATOSSI, Z. Naturforschg. **20a**, 1309 [1965].

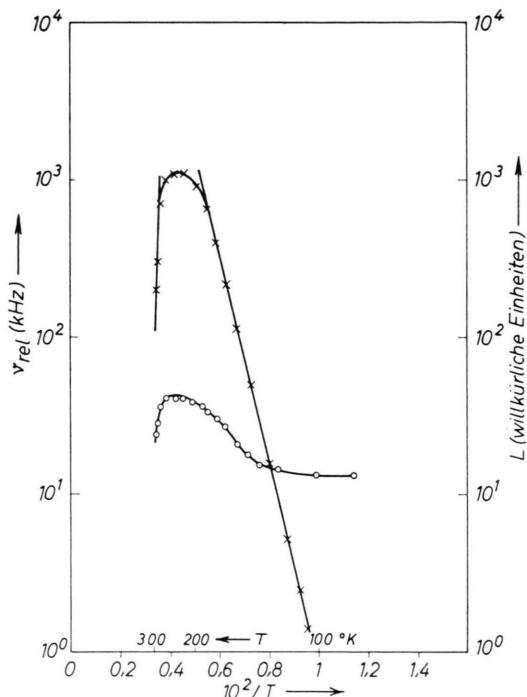


Abb. 1. Relaxationsfrequenz (xxx) und Lumineszenz (ooo) für den Kristall I; Einstrahlungsintensität 3%.

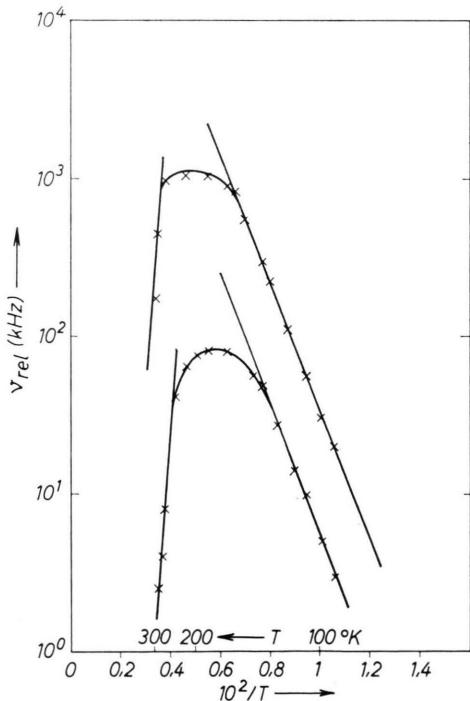


Abb. 2. Relaxationsfrequenzen für den Kristall II; obere Kurve 100%, untere Kurve 1% Einstrahlungsintensität.

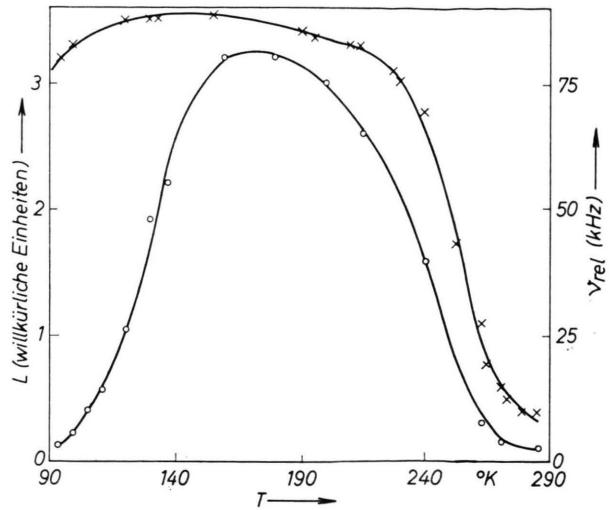


Abb. 3. Relaxationsfrequenz (ooo) und Lumineszenz (xxx) in linearem Maßstab für den Kristall II; Einstrahlungsintensität 1%.

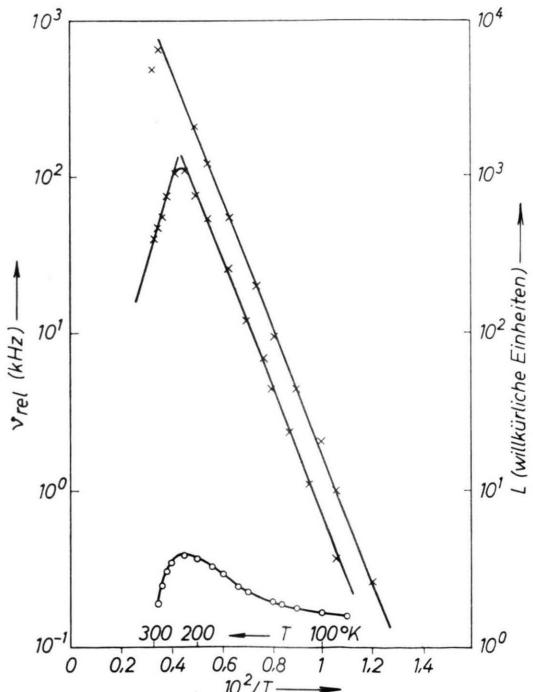


Abb. 4. Relaxationsfrequenz (xxx) und Lumineszenz (ooo) für den Kristall III; obere Kurve mit zugehöriger Lumineszenz bei 100%, mittlere Kurve bei 13% Einstrahlungintensität.

der Temperatur gemessen bei einigen verschiedenen Intensitäten der anregenden Bestrahlung. In den Abbildungen 1, 2 und 4 sind beide Meßgrößen im logarithmischen Maßstab gegen den Kehrwert der Temperaturen aufgetragen, Abb. 3 zeigt an einem Bei-

spiel (Kristall II) die beiden Meßgrößen im linearen Maßstab gegen die Temperatur selbst aufgetragen.

Aus den geradlinigen Teilen der Leitfähigkeitskurven wurden für den Bereich der tieferen Temperaturen bis 80 °K Aktivierungsenergien E_1 abgelesen, die in der folgenden Tabelle zusammengefaßt sind. Die Ablesegenauigkeit beträgt etwa 0,001 eV. Dabei wurden auch Meßkurven ausgewertet, die aus Übersichtlichkeitsgründen in den Abbildungen nicht mit eingezzeichnet sind.

Kristall	Bestrahlungs-intensität	Aktivierungs-energie E_1 eV	$E_2 = 2 E_1$ eV
I	10%	0,056	0,112
I	3%	0,057	0,114
II	100%	0,035	0,070
II	1%	0,036	0,072
III	100%	0,035	0,070
III	30%	0,036	0,072
III	13%	0,036	0,072

Alle angegebenen Energiewerte sind mit $\ln 10$ zu multiplizieren.

Diskussion

Von 80 °K ausgehend wachsen beide Meßgrößen mit steigender Temperatur zunächst an, um nach Erreichen eines Maximums stark abzufallen. Das Anwachsen geschieht für den Logarithmus der Leitfähigkeit gegen $-(1/T)$ aufgetragen linear bis kurz vor Erreichen des Maximums. Innerhalb dieses linearen Bereiches seien die Kurven zunächst diskutiert. Dabei wird die Leitfähigkeit als ein Maß für die Elektronenkonzentration n im Leitungsband genommen, die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit wird vernachlässigt.

Während die Leitfähigkeit und damit n um 2 bis 3 Größenordnungen zunehmen, wächst die Lumineszenz noch nicht einmal um eine halbe Größenordnung. Das ist aber unvereinbar mit dem Ansatz für die Lumineszenz nach dem SCHÖN-KLASENS-Modell:

$$I = \beta n p_t$$

(I für Lumineszenzintensität, β Proportionalitätsfaktor für Rekombination, p_t Konzentration der ionisierten Aktivatoren).

Wir kommen so zu dem Ergebnis, daß die SA-Lumineszenz nicht als leuchtender Übergang direkt vom Leitungsband aus erfolgen kann und sind damit in Übereinstimmung mit dem in der Einleitung vorgeschlagenen Modell von PRENER und WILLIAMS bzw. KODA und SHIONOYA. — Es genügt aber nach unseren

Messungen nicht, einen angeregten Zustand des SA-Zentrums anzunehmen, von dem aus überwiegend Rekombinationen in den Grundzustand erfolgen. Das würde nach sich ziehen, daß praktisch jedes Elektron, das vom Leitungsband in diesen angeregten Zustand eingefangen wird, strahlend rekombiniert, wonach die Lumineszenz stark mit n variieren müßte, entgegen den Meßergebnissen. — Wir müssen daher einen Zustand fordern, von dem aus einerseits Übergänge erfolgen, die zur Lumineszenz führen, und Übergänge, die mit steigender Temperatur in immer stärkerem Maße überwiegend zum Leitungsband führen. Dabei darf die Besetzung dieser Zustände im angegebenen Temperaturbereich nur wenig (etwa höchstens eine halbe Größenordnung) variieren, entsprechend der geringen Variation der SA-Lumineszenz. — Zwei Realisierungsmöglichkeiten für diesen Zustand seien besprochen:

Als ersten Fall wollen wir versuchsweise annehmen, daß flache Haftstellen die geforderte Rolle übernehmen. Die Haftstellen sollen nicht direkt mit den SA-Zentren korreliert sein, d. h., ihre Anzahl ist von deren Zahl verschieden. Nach SCHÖN⁹ können wir dann das partielle Gleichgewicht der Elektronen in den Haftstellen (Konzentration n_t) und der Elektronen im Leitungsband (Konzentration n) beschreiben:

$$n = \text{const} \left(\frac{n_t}{H - n_t} \right) T^{3/2} e^{-E_1/kT}.$$

Dabei ist H die Anzahl der (besetzten und unbesetzten) Haftstellen, E_1 die Bindungsenergie eines Elektrons in der Haftstelle, T die absolute Temperatur, k die BOLTZMANN-Konstante. Damit nach dieser Formel $\log n$ linear mit $1/T$ variiert, darf der Faktor $n_t/(H - n_t)$ nicht zu stark temperaturabhängig sein. Diese Bedingung ist erfüllt für $H \gg n_t \gg n$. Die Variation von $T^{3/2}$ wird wie üblich vernachlässigt. — Dieses Modell erfüllt die gestellten Forderungen. Die energetische Tiefe der Haftstellen wären die E_1 -Werte der Tabelle. — Es ist hier gleichzeitig eine bequeme Möglichkeit aufgezeigt, um die energetische Lage flacher Haftstellen zu bestimmen, die durch Glowingkurvenanalysen nur bei extrem tiefen Temperaturen erhalten werden könnten. — Das Modell hat aber zur Anwendung auf den vorliegenden Fall einen großen Nachteil: Es werden hier Übergänge gefordert von Haftstellen in die SA-Zentren bzw. deren angeregte Zustände. Dabei müssen die Haftstellen räum-

⁹ M. SCHÖN, Halbleiterprobleme IV, Verlag Vieweg, Braunschweig 1958, S. 282.

lich immerhin so weit vom Zentrum entfernt sein, daß ihr Einfluß auf die Hyperfeinstruktur der A-Zentren nicht nachweisbar ist. Solche Übergänge erscheinen uns aber höchst unwahrscheinlich. Als Ausweg könnte man annehmen, daß die flachen Haftstellen zu einem Störband Anlaß geben, von dem aus Übergänge in die SA-Zentren wahrscheinlicher erscheinen. Die durch das Störband verursachte Leitfähigkeit müßte allerdings klein sein im Vergleich zu der Leitfähigkeit durch das Leitungsband, wenn unsere Messungen erklärt werden sollen.

Es sei jetzt die zweite Realisierungsmöglichkeit besprochen. Der geforderte Energiezustand sei direkt mit dem SA-Zentrum korreliert. Er ist dann entweder identisch mit dem von KODA und SHIONOYA angenommenen angeregten Zustand des Zentrums, oder es existiert zu jedem SA-Zentrum ein weiterer Zustand, der energetisch noch etwas höher liegt. Das partielle Gleichgewicht zwischen diesen donatorähnlichen Niveaus und dem Leitungsband wird jetzt durch die folgende Formel gegeben:

$$n = \text{const} (n_d)^{1/2} T^{3/4} e^{-E_2/2kT}.$$

Hier bedeutet jetzt n_d die konstante Anzahl der Donatoren niveaus, also in unserem Fall die Konzentration der SA-Zentren, E_2 die Ionisationsenergie der Elektronen in den Donatoren. Hierfür sind also die doppelten Werte von E_1 zu nehmen (letzte Spalte der Tabelle). — E_2 gibt jetzt entweder die Lage des besprochenen angeregten Zustandes des SA-Zentrums unterm Leitungsband oder die Lage eines mit dem SA-Zentrum assoziierten, höher liegenden Niveaus an. Der Übergang eines Elektrons vom Leitungsband

in das ionisierte SA-Zentrum würde also entweder direkt in das angeregte Niveau des SA-Zentrums führen oder über ein zwischenliegendes Niveau, das dem SA-Zentrum zugeordnet ist.

Es fällt in der Tabelle auf, daß im Rahmen der Genauigkeit für die beiden ganz verschiedenen Kristalle II und III die gleichen E_1 - bzw. E_2 -Werte erhalten wurden. Diese beiden Kristalle enthalten Chlor als Verunreinigung und damit entsprechende SA-Zentren, während Kristall I SA-Zentren mit Jod enthielt. Ob sich eine Zuordnung der verschiedenen Aktivierungsenergien zu den verschiedenen Sorten von SA-Zentren angeben läßt, muß noch durch weitere Messungen an mehreren Kristallen sichergestellt werden. Ferner wäre es wünschenswert, bei Temperaturen unter 78 °K Glowkurven für die Leitfähigkeit und die Lumineszenz aufzunehmen, um die energetische Lage von eventuellen flachen Haftstellen zu erfahren. Solche Messungen sind geplant.

Es bleibt noch übrig, das Wiederabnehmen sowohl der Lumineszenz wie auch der Leitfähigkeit für höhere Temperaturen zu diskutieren. Dies kann wie üblich erklärt werden durch das Einsetzen von neuen Rekombinationsmöglichkeiten, vor allem auch strahlunglosen, die durch die thermische Befreiung von Löchern vermittelt werden. Auf eine Abschätzung einer diesbezüglichen Aktivierungsenergie aus den geradlinigen Teilen der Kurven bis Zimmertemperatur⁷ möchten wir hier verzichten, da die Geradlinigkeit nicht so gut ausgeprägt ist.

Herrn Dr. A. RÄUBER danken wir sehr für die zur Verfügung gestellten Kristalle. — Der Fraunhofer-Gesellschaft danken wir für Unterstützungen.