

## Feldemission aus $\text{In}_2\text{S}_3$

H. NEUMANN

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. 22 a, 1012—1019 [1967]; eingegangen am 8. April 1967)

Die Abhängigkeit des Feldelektronenstroms von Belichtung und Temperatur wurde für  $\text{In}_2\text{S}_3$ -Kristalle mit unterschiedlichem spezifischem Widerstand untersucht. Die Strom-Spannungs-Kennlinien niederohmiger Kristalle werden durch Änderung von Belichtung und Temperatur nicht beeinflußt. Hochohmige Kristalle zeigen beträchtliche Nichtlinearitäten im Kennlinienverlauf, die sich durch Spannungsabfall am Emitter und durch Ladungsträgervervielfachung erklären lassen. Die experimentellen Daten deuten auf Emission aus einem an der Oberfläche entarteten Leitungsband hin. Die gefundenen negativen Feldemissionskennlinien können durch induzierten Stoßionisationsdurchschlag von mit Elektronen besetzten Haftstellen verursacht sein.

Die bisher zur Feldemission aus Halbleitern vorliegenden Ergebnisse<sup>1</sup> zeigen, daß immer dann Nichtlinearitäten im Kennlinienverlauf zu erwarten sind, wenn das untersuchte Material entweder einen hohen spezifischen Widerstand besitzt oder sich infolge der Feldeindringung und der daraus resultierenden Bandverbiegung Gebiete mit geringer Ladungsträgerkonzentration ausbilden können. In beiden Fällen kann man bei hinreichend großen Emissionsströmen einen Spannungsabfall am Emitterkristall beobachten, der im allgemeinen ein Abiegen der Kennlinien vom geradlinigen Verlauf nach kleineren Strömen hin zur Folge hat. Die durch den Spannungsabfall verursachte Aufheizung des Elektronengases im Leitungsband kann dazu führen, daß von gewissen Spannungen an Ladungsträgervervielfachung einsetzt, was einen steilen Anstieg des Emissionsstromes bedingt. In dem durch Spannungsabfall kontrollierten mittleren Gebiet der Kennlinie wird der Emissionsstrom von allen den spezifischen Widerstand und damit die Ladungsträgerkonzentration beeinflussenden Faktoren abhängen, beispielsweise von der Belichtung und der Temperatur.

Die Abhängigkeit des Feldemissionsstromes von der spezifischen Leitfähigkeit des Emittorkristalls wurde am Beispiel des  $\text{In}_2\text{S}_3$  untersucht. Der spezifische Widerstand von  $\text{In}_2\text{S}_3$  variiert von Kristall zu Kristall und kann nach den Messungen verschiedener Autoren<sup>2, 3, 4</sup> bei Zimmertemperatur Werte von  $10^{-2} \Omega\text{cm}$  bis  $10^6 \Omega\text{cm}$  annehmen. Für eine geeignete ausgewählte Serie von Proben mit steigendem spezifischem Widerstand wurde die Belichtungs- und

Temperaturabhängigkeit des Emissionsstroms gemessen. Die Versuchsergebnisse werden mit den qualitativen theoretischen Vorstellungen<sup>1</sup> verglichen und Schlußfolgerungen über den Emissionsmechanismus gezogen.

### 1. Experimentelle Bedingungen

Die Feldkathoden wurden aus  $\text{In}_2\text{S}_3$ -Nadelkristallen hergestellt, die sich bei der Umsublimation von  $\text{In}_2\text{S}_3$  ergeben hatten<sup>5</sup>. Sie waren im allgemeinen 2—5 mm lang und hatten einen Durchmesser von  $10\text{--}30 \mu\text{m}$ . Die Kristalle wurden vor dem Einbau in die Versuchsröhre auf ihre elektrische Leitfähigkeit hin untersucht. Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der spezifischen Widerstände  $\varrho$  der Whisker, deren Feldemissionsdaten in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

Kristall	$\varrho$ bei 295 °K ( $\Omega\text{ cm}$ )	$\varrho$ bei 77 °K ( $\Omega\text{ cm}$ )
N 1	2,1	$3,9 \cdot 10^1$
N 2	$5,9 \cdot 10^6$	$5,3 \cdot 10^8$
N 3	$8,0 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^8$
N 7	$1,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$

Tab. 1. Spezifischer Widerstand der untersuchten Kristalle bei Dunkelheit.

Wie Tab. 1 zeigt, hing der spezifische Widerstand in allen Fällen von der Temperatur ab, wobei diese Abhängigkeit für die hochohmigen Kristalle stärker ausgeprägt war. Belichtung der Kristalle führte für die in Tab. 1 angegebenen Proben zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit.

Die Nadelkristalle wurden zur Herstellung OHMScher Kontakte mit einer dünnen Indiumschicht überzogen und danach mittels Leitsilber an einem Wolframdraht-

<sup>1</sup> R. FISCHER u. H. NEUMANN, Fortschr. Phys. 14, 603 [1966].

<sup>2</sup> CH. KLEINT, Festkörperphysik, Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 452.

<sup>3</sup> M. H. CHECINSKA, Acta Phys. Polon. 24, 451 [1963].

<sup>4</sup> W. REHWALD u. G. HARBEKE, J. Phys. Chem. Solids 26, 1309 [1965].

<sup>5</sup> G. SYRBE u. CH. KLEINT, Z. Naturforsch. 14 a, 745 [1959].



bügel befestigt. Die Anspitzung der Emitter erfolgte durch chemisches Ätzen in einer Mischung aus konzentrierter Fluß- und Salpetersäure im Verhältnis 1 : 1. Es ergaben sich Spitzenradien von 2000–8000 Å.

Die Form der verwendeten Versuchsröhren zeigt die Abb. 1. Bei den im folgenden beschriebenen Experimenten wurde auf einen Leuchtschirm zur Kontrolle des Emissionsbildes verzichtet. Das vom Leuchtschirm emittierte Licht würde die Untersuchung der Belichtungsabhängigkeit des Emissionsstroms in unkontrollierbarer Weise beeinflussen, da die Breite der verbotenen Zone des  $\text{In}_2\text{S}_3$  bei etwa 2 eV liegt<sup>2–4, 6, 7</sup> und demzufolge ein innerer Photoeffekt im sichtbaren Gebiet auftritt.

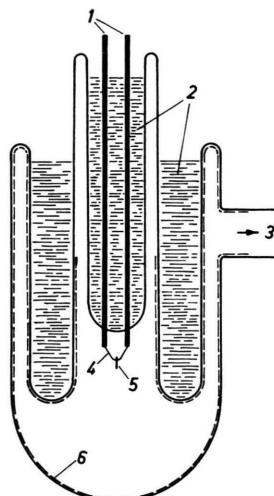


Abb. 1. Schematische Darstellung der Versuchsröhre. (1) Wolframzuführungen, (2) Kühlflüssigkeit, (3) zum Pumpstand, (4) Wolframdrahtbügel, (5) Emittorkristall, (6) leitender Belag aus  $\text{SnO}_2$ .

In vorbereitenden Experimenten war versucht worden, die Spitzenoberfläche mittels Felddesorption zu reinigen und ein der Struktur des  $\text{In}_2\text{S}_3$  entsprechendes symmetrisches Emissionsbild zu erhalten. Es ergaben sich aber stets nur unregelmäßig verteilte emittierende Punkte, obwohl die Spitzenoberfläche nach längerer Felddesorption mit einiger Sicherheit als sauber betrachtet werden konnte. Die in den folgenden Abschnitten angeführten Strom-Spannungs-Kennlinien wurden an durch Felddesorption gereinigten Emittoren aufgenommen.

Die Belichtung der Kristalle erfolgte mit gewöhnlichen Glühlampen. Die Belichtungsintensität konnte durch geeignete Filter oder durch Auswechseln der Lampen variiert werden. Es wurden Messungen bei 295 K, 195 K und 77 K durchgeführt. Als Kühlmittel dienten in Methanol gelöste feste Kohlensäure und flüssiger Stickstoff.

<sup>6</sup> E. KAUER u. A. RABENAU, Z. Naturforsch. **13a**, 531 [1958].

<sup>7</sup> R. H. BUBE u. W. H. McCARROLL, J. Phys. Chem. Solids **10**, 333 [1959].

Die Versuchsröhre wurde mit Hilfe eines Ultrahochvakuumumpumpstandes evakuiert. Nach mehrstündigem Ausheizen der Versuchsröhre bei 150–200 °C ergab sich ein Vakuum von  $2 \cdot 10^{-9}$  Torr und besser. Der Restgasdruck wurde mit einem BAYARD-ALPERT-Manometer verbesserter Empfindlichkeit<sup>8</sup> abgeschätzt.

## 2. Versuchsergebnisse und Diskussion

### 2.1. Messungen an niederohmigen Kristallen

In Abb. 2 ist eine für den Kristall N 1 aufgenommene Strom-Spannungs-Kennlinie dargestellt. Belichtung und Temperatur hatten keinen Einfluß auf den Emissionsstrom. Aus diesem Befund lassen sich bereits gewisse Schlußfolgerungen über den Emissionsmechanismus ziehen.

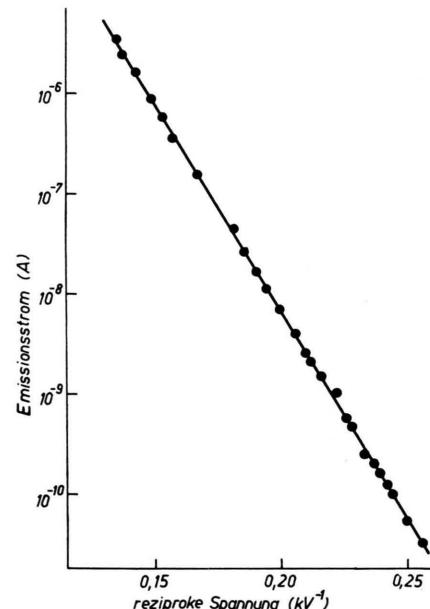


Abb. 2. Strom-Spannungs-Kennlinie für Kristall N 1.

Bei Emission aus einem an der Oberfläche nicht entarteten Leitungsband geht die Elektronenkonzentration als Proportionalitätsfaktor in die Emissionsgleichung ein<sup>1</sup>. Da die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband von der Belichtung und der Temperatur abhängt (siehe Abschnitt 1), die Kennlinien aber unabhängig von Belichtung und Temperatur sind, kann dieser Emissionsmechanismus aus der weiteren Betrachtung ausgeschlossen werden.

<sup>8</sup> H.-J. GASSE u. S. KUSCH, Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-Naturw. Reihe **14**, 891 [1965].

Die Resultate für niederohmige Kristalle lassen sich auf zweierlei Weise deuten. Einmal können die Elektronen aus dem Valenzband emittiert werden, dann sollte sich bei beliebigem spezifischem Widerstand ein von der Belichtung und der Temperatur unabhängiger Emissionsstrom ergeben<sup>1</sup>. Zum anderen kann die Emission aus einem an der Oberfläche entarteten Leitungsband erfolgen. In diesem Falle ist der Strom bei kleinen spezifischen Widerständen (kein Spannungsabfall am Emitter) unabhängig von Belichtung und Temperatur, bei großen spezifischen Widerständen dagegen werden Belichtung und Temperatur den Verlauf der Kennlinien infolge des Spannungsabfalls merklich beeinflussen<sup>1</sup>. Wie die im folgenden beschriebenen Messungen an hochohmigen Kristallen und bereits veröffentlichte Daten<sup>9</sup> zeigen, liegt beim  $\text{In}_2\text{S}_3$  vorwiegend Emission aus einem an der Oberfläche entarteten Leitungsband vor. Die Oberflächenzustandsdichte reicht offenbar nicht zur Abschirmung des äußeren Feldes aus und sollte nach den in<sup>1</sup> durchgeföhrten Abschätzungen unterhalb  $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  liegen.

Abb. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Emissionsstroms für den Kristall N 7 nach einem Ausheizen der Versuchsröhre bei  $150^\circ\text{C}$ . Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs beobachtet man von einem bestimmten Strom an ein Abbiegen der Kennlinie nach kleineren Strömen hin, was auf ein-

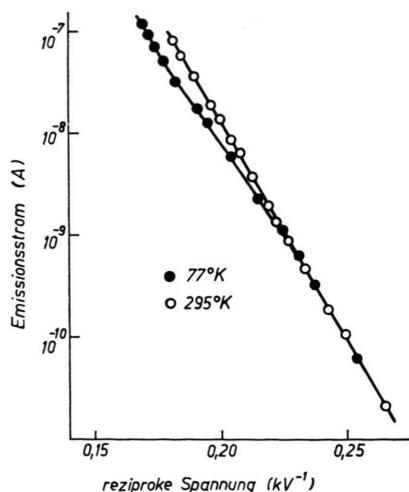


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Emissionsstroms für Kristall N 7 nach dem Ausheizen der Versuchsröhre bei  $150^\circ\text{C}$ .

<sup>9</sup> H. NEUMANN, Phys. Status Solidi **20**, K 33 [1967].

setzenden Spannungsabfall hindeutet. Eine merkliche Belichtungsabhängigkeit des Stroms wurde nicht festgestellt.

Nach sechsständigem Ausheizen der Versuchsröhre und damit des Kristalls bei  $400^\circ\text{C}$  war, wie die Abb. 4 zeigt, die Temperaturabhängigkeit des Emissionsstroms verschwunden. Deutet lässt sich dieses Ergebnis durch bereits früher<sup>4, 10</sup> mitgeteilte Beob-

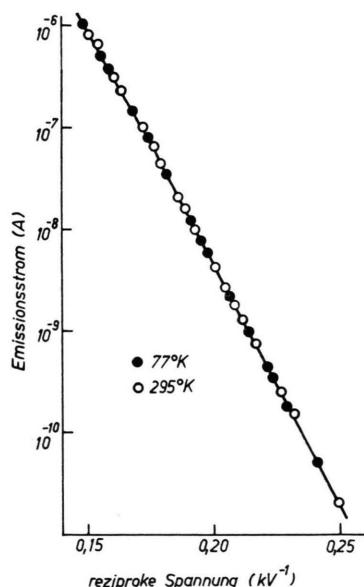


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Emissionsstroms für Kristall N 7 nach dem Ausheizen der Versuchsröhre bei  $400^\circ\text{C}$ .

achtungen, wonach sich bei längerem Erwärmen der  $\text{In}_2\text{S}_3$ -Kristalle auf Temperaturen oberhalb etwa  $200^\circ\text{C}$  in Luft oder im Vakuum der spezifische Widerstand infolge Schwefelabscheidung stark vermindert. Im Falle des hier untersuchten Kristalls N 7 muß der Widerstand des Emitters als Folge des Ausheizvorganges so weit abgesunken sein, daß der in Abb. 3 bei  $77^\circ\text{K}$  bemerkte Spannungsabfall bei den gemessenen Strömen nicht mehr auftreten kann.

## 2.2. Messungen an hochohmigen Kristallen

Merkliche Abweichungen vom linearen Kennlinienverlauf mit deutlich ausgeprägter Abhängigkeit des Emissionsstroms von Belichtung und Temperatur ergaben sich für den Kristall N 2. Die Temperaturabhängigkeit des Emissionsstroms wurde bei Dunkel-

<sup>10</sup> G. F. J. GARLICK, M. SPRINGFORD u. H. CHECINSKA, Proc. Phys. Soc. **82**, 16 [1963].

heit (Abb. 5) und bei Belichtung (Abb. 6) untersucht. In beiden Abbildungen erkennt man drei Gebiete im Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien. Bei kleinen Emissionsströmen hat man licht- und temperaturunabhängige Emission aus einem an der Oberfläche entarteten Leitungsband. Bei mittleren Strömen liegt

Abhängigkeit des Kennlinienverlaufs von Belichtung und Temperatur vor, da der Spannungsabfall am Emittor durch den spezifischen Widerstand des Kristalls bestimmt wird. Der auf dieses Gebiet folgende steile Stromanstieg ist durch Ladungsträgervervielfachung bedingt.

Wie man aus den Abb. 5 und 6 sieht, ist die Spannung für einsetzende Ladungsträgervervielfachung bei  $195^{\circ}\text{K}$  kleiner als bei  $77^{\circ}\text{K}$ . Vermutlich ist das darauf zurückzuführen, daß die Elektronen die für die Ladungsträgervervielfachung notwendige Energie im Falle höherer Temperaturen bei kleineren inneren Feldern aufnehmen können, was wiederum auf eine unterschiedliche Beweglichkeit der Elektronen bei  $195^{\circ}\text{K}$  und  $77^{\circ}\text{K}$  hindeutet. Die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit, die sich gleichfalls mit der Temperatur ändern kann, spielt möglicherweise auch eine gewisse Rolle. Auf Grund der hier vorliegenden Resultate kann allerdings keine Entscheidung über den tatsächlich wirksamen Mechanismus getroffen werden.

Die Belichtungsabhängigkeit des Emissionsstroms für den Kristall N 2 wurde bei  $295^{\circ}\text{K}$ ,  $195^{\circ}\text{K}$  und  $77^{\circ}\text{K}$  gemessen, die Abb. 7, 8 und 9 zeigen die sich ergebenden Kennlinien. Die bei  $77^{\circ}\text{K}$  (Abb. 9) und  $195^{\circ}\text{K}$  (Abb. 8) gefundenen Strom-Spannungs-

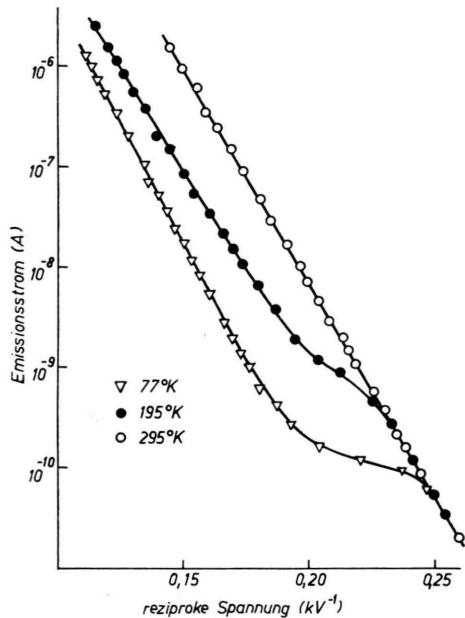


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Emissionsstroms für Kristall N 2 bei Dunkelheit ( $I=0$ ).

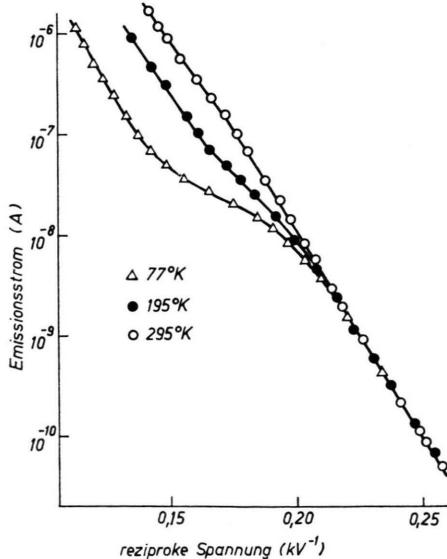


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Emissionsstroms für Kristall N 2 bei Belichtung ( $I=I_0$ ).

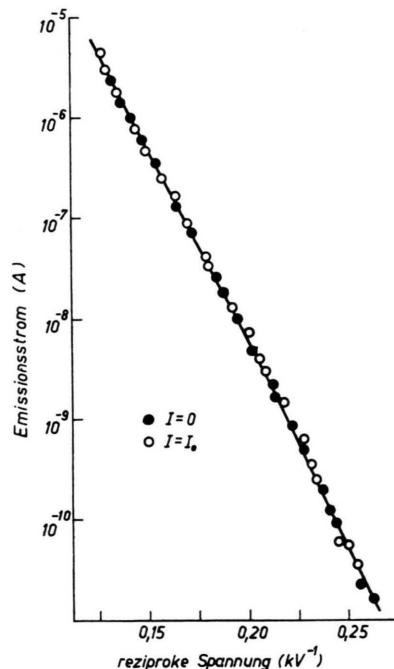


Abb. 7. Belichtungsabhängigkeit des Emissionsstroms für Kristall N 2 bei  $T=295^{\circ}\text{K}$ .

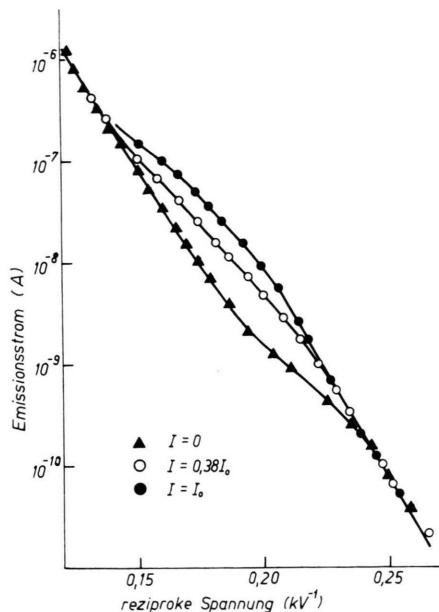


Abb. 8. Belichtungsabhängigkeit des Emissionsstroms für Kristall N 2 bei  $T = 195 \text{ } ^\circ\text{K}$ .

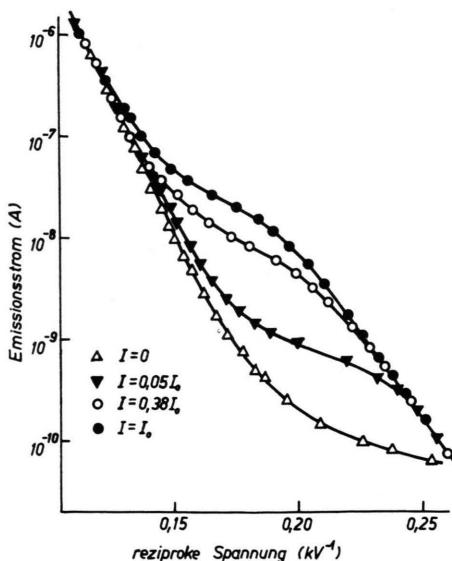


Abb. 9. Belichtungsabhängigkeit des Emissionsstroms für Kristall N 2 bei  $T = 77 \text{ } ^\circ\text{K}$ .

Charakteristiken ähneln denen, die für andere hochohmige photoempfindliche Substanzen (CdS<sup>11</sup>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>12</sup>, ZnS<sup>13</sup>) erhalten wurden. Sie zeigen wieder die schon genannten drei Emissionsgebiete. Die Be-

lichtungsunabhängigkeit des Emissionsstroms im Bereich des steilen Anstiegs deutet darauf hin, daß die Zahl der durch Ladungsträgervervielfachung erzeugten Elektronen die Zahl der optisch angeregten Elektronen weit übersteigt.

Bei Zimmertemperatur hatte eine Änderung der Belichtungsintensität keinen Einfluß auf den Kennlinienverlauf (Abb. 7). Das war bei fehlendem Spannungsabfall (gerade Kennlinien) und Emission aus einem an der Oberfläche entarteten Leitungsband zu erwarten. Mitunter wurde ein geringer allgemeiner Anstieg des Emissionsstroms bei Belichtung festgestellt<sup>9</sup>, der möglicherweise durch eine Erniedrigung der effektiven Austrittsarbeit beschrieben werden kann<sup>1</sup>.

### 2.3. Negative Feldemissionskennlinien

Die in den vorangegangenen Abschnitten 2.1 und 2.2 beschriebenen und diskutierten Versuchsergebnisse ordnen sich gut in das bereits bestehende Bild über die Feldemission aus Halbleitern<sup>1</sup> ein. Man

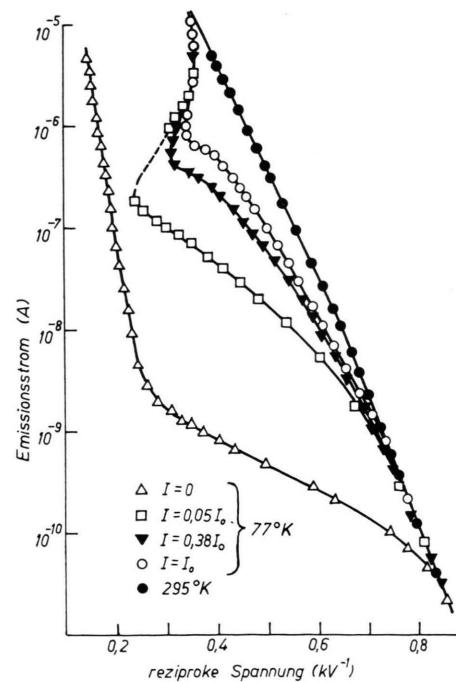


Abb. 10. Negative Kennlinien für Kristall N 3 bei verschiedenen Belichtungsintensitäten. Zum Vergleich ist die Kennlinie für Zimmertemperatur eingetragen, die nicht von der Belichtung abhängt.

<sup>11</sup> I. L. SOKOLSKAJA u. G. P. SCHERBAKOV, Fiz. Tverd. Tela **4**, 44 [1962].

<sup>12</sup> O. V. GOLOVANOVA u. A. I. KLIMIN, Radiotekhn. i Elektron. **10**, 491 [1965].

<sup>13</sup> W. BERTOLDI u. CH. KLEINT, Ann. Phys. Leipzig **4**, 388 [1959].

findet die drei beschriebenen Emissionsgebiete, wobei der steile Stromanstieg bei hohen Spannungen einer durch das starke innere Feld verursachten Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband zugeschrieben wird. Ein abweichendes Verhalten zeigt der gleichfalls hochohmige Kristall N 3 (Tab. 1). In den Strom-Spannungs-Kennlinien (Abb. 10) ergab sich ein negatives Gebiet, eine bisher bei der Feldemission aus Halbleitern nicht beobachtete Erscheinung. Die kritische Spannung für den Übergang der Kennlinien in den negativen Bereich wächst mit fallender Belichtungsintensität. Unterhalb einer bestimmten Belichtungsintensität tritt das negative Gebiet nicht mehr auf.

Kennlinien vom beobachteten Typ sollten sich immer dann ergeben, wenn sich in einem Halbleiter hohen spezifischen Widerstandes bei einer gewissen angelegten Spannung gutleitende Strompfade ausbilden<sup>14</sup>. Derartige Effekte sind beim Störstellendurchschlag in kompensiertem Germanium und Silicium bei tiefen Temperaturen gefunden worden (s. Anm. <sup>15, 16, 17</sup>), wobei sich gleichfalls ein Abfall der kritischen Spannung für den Übergang ins negative Gebiet mit steigender Belichtungsintensität ergeben hatte<sup>15, 18, 19</sup>. Ein Verschwinden des Durchschlags bei fehlender Belichtung war in diesen Arbeiten allerdings nicht beobachtet worden.

Eine bessere Beschreibung der in Abb. 10 dargestellten Kurven ist mit Hilfe des sogenannten induzierten Störstellendurchschlags möglich, der in stark kompensierten Germaniumproben bei sehr tiefen Temperaturen festgestellt wurde<sup>20</sup>. In gut kompensierten Proben kann bei Dunkelheit kein Störstellendurchschlag beobachtet werden, da keine Elektronen in den flachen Niveaus vorhanden sind. Belichtet man eine solche Probe beispielsweise im Grundgittergebiet, so gelangen Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband, und die flachen Störstellen fangen Elektronen aus dem Leitungsband ein. Dadurch wird eine Stoßionisation möglich. Steigende Belichtungsintensität führt zu einer Verminderung der kritischen Spannung.

<sup>14</sup> B. K. RIDLEY, Proc. Phys. Soc. **82**, 954 [1963].

<sup>15</sup> A. L. McWORTHER u. R. H. REDIKER, Proc. IRE **47**, 1207 [1959].

<sup>16</sup> I. MELNGAILIS u. A. G. MILNES, J. Appl. Phys. **33**, 995 [1962].

<sup>17</sup> J. BOY, J. C. SOHM u. A. ZYLBERSTEIN, Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys., Prague 1960, S. 138.

<sup>18</sup> M. C. STEELE u. L. PENSAK, Proc. IRE **47**, 1109 [1959].

<sup>19</sup> K. KOMATSUBARA u. H. KURONO, J. Phys. Soc. Japan **17**, 880 [1962].

Aus den bekannten Daten über die elektrischen und Lumineszenzeigenschaften des  $\text{In}_2\text{S}_3$  ergibt sich ein Schema für die Niveaus im verbotenen Band<sup>10</sup> (Abb. 11), das einen induzierten Störstellendurchschlag möglich erscheinen lässt.  $\text{In}_2\text{S}_3$  kristallisiert in einem Gitter mit Spinellstruktur, wobei nicht alle möglichen Kationenplätze besetzt werden<sup>21, 22, 23</sup>.

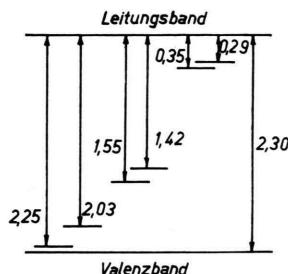


Abb. 11. Schema der lokalen Niveaus im verbotenen Band des  $\text{In}_2\text{S}_3$  (nach <sup>10</sup>).

Diese Kationenleerstellen besitzen eine gewisse Elektronenaffinität und wirken als Haftstellen für Elektronen. Sie liegen etwa 0,3 eV unterhalb des unteren Randes des Leitungsbandes<sup>10</sup> (siehe Abb. 11). Stoßionisation aus diesen Haftstellen kann die Ursache für den beobachteten negativen Kennlinienbereich in Abb. 10 sein.

Die Haftstellenkonzentration hängt sehr stark von den Züchtungsbedingungen der Kristalle ab<sup>10</sup>. Dadurch mag das unterschiedliche Verhalten der Kristalle N 2 und N 3 zu erklären sein.

Abb. 12 zeigt das Abklingen des Emissionsstroms nach dem Abschalten der Belichtung für innere Felder, die nicht für die Stoßionisation der Haftstellen ausreichen. Man findet einen sehr schnellen Abfall des Stroms auf einen gewissen Zwischenwert und ein darauf folgendes sehr langsames Abklingen gegen den Dunkelstrom.

Im Durchschlagsgebiet der Kennlinien dagegen bleibt der Emissionsstrom nach dem Abschalten der Belichtung während einer Beobachtungszeit von 30 min nahezu konstant (Abb. 13). Wie im folgenden gezeigt wird, lässt sich dieses zunächst etwas un-

<sup>20</sup> S. M. RYVKIN, V. P. DOBREGO, B. M. KONOVALENKO u. J. D. YAROSHETSKY, Rep. Intern. Conf. Phys. Semicond., Exeter 1962, S. 121.

<sup>21</sup> H. HAHN u. W. KLINGLER, Z. Anorg. Chem. **260**, 97 [1949].

<sup>22</sup> C. J. M. ROOYMANS, J. Inorg. Nucl. Chem. **11**, 78 [1959].

<sup>23</sup> G. A. STEIGMANN, H. H. SUTHERLAND u. J. GOODYEAR, Acta Cryst. **19**, 967 [1965].

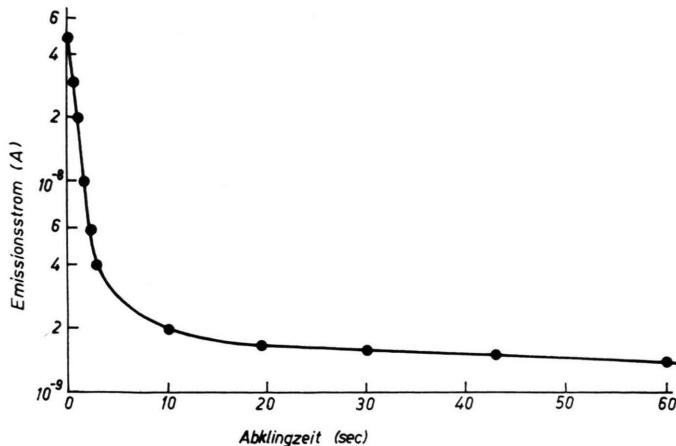


Abb. 12. Abklingen des Emissionsstroms nach dem Abschalten der Belichtung bei fehlender Stoßionisation der Störstellen.

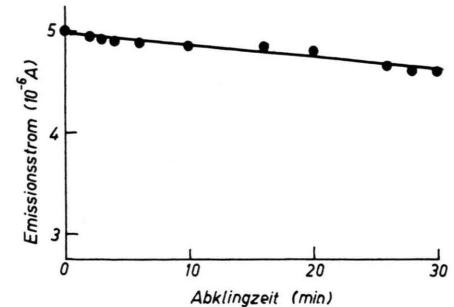


Abb. 13. Abklingen des Emissionsstroms nach dem Abschalten der Belichtung im negativen Kennliniengebiet.

erwartete Verhalten der Abklingkurven durch eine reaktionskinetische Betrachtung deuten.

Der zeitliche Abfall der Elektronenkonzentration  $n$  im Leitungsband nach dem Abschalten der Belichtung kann durch die Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = -n/\tau_n - dh/dt \quad (1)$$

beschrieben werden. Hier ist  $h$  die Elektronenkonzentration in den mit dem Leitungsband in Wechselwirkung stehenden Haftstellen (im vorliegenden Falle die etwa 0,3 eV unterhalb des Leitungsbandes liegenden Niveaus in Abb. 11) und  $\tau_n$  eine effektive Relaxationszeit für die Rekombination der Elektronen aus dem Leitungsband mit ungeladenen Akzeptoren oder den Defektelektronen des Valenzbandes. Bei fehlender Stoßionisation ist die zeitliche Änderung der Elektronenkonzentration  $h$  in den Haftstellen durch

$$\frac{dh}{dt} = \gamma n(H-h) - \gamma h N_c e^{-E_H/kT} \quad (2)$$

gegeben.  $H$  ist die Konzentration der Haftstellen,  $E_H$  ihr energetischer Abstand vom unteren Rand des Leitungsbandes,  $\gamma$  der Haftstellenkoeffizient und

$$N_c = 2(2\pi m_{\text{eff}} k T)^{3/2}/h^3 \quad (3)$$

die effektive Zustandsdichte im Leitungsband. Setzt man voraus, daß zu jedem Zeitpunkt Gleichgewicht zwischen dem Leitungsband und den Haftstellen besteht, d. h.  $dh/dt \approx 0$  ist, so ergibt sich aus (2)

$$h = H n / (n + N_c) \quad \text{mit } N_c = N_c e^{-E_H/kT}, \quad (4)$$

und nach dem Einsetzen von  $h$  in (1) erhält man

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_n [1 + H N_c / (n + N_c)]^2}. \quad (5)$$

#### Der Momentanwert der Relaxationszeit

$$\tau_m = \tau_n [1 + H N_c / (n + N_c)]^2 \quad (6)$$

hängt somit von der Elektronenkonzentration  $n$  im Leitungsband ab und kann sich innerhalb der Grenzen

$$\tau_m = \tau_n \quad \text{bei } (n + N_c)^2 \gg H N_c \quad (7)$$

$$\text{und } \tau_m = \tau_n (1 + H/N_c) \quad \text{bei } n \ll N_c \quad (8)$$

ändern. Gl. (7) entspricht Elektronenkonzentrationen  $n \gg N_c$ . Bei  $H \gg N_c$  ist  $\tau_m \gg \tau_n$ .

Die hergeleiteten Gleichungen reichen für eine Beschreibung der Abklingkurve in Abb. 12 aus. Bei Belichtung war der spezifische Widerstand des Kristalls etwa gleich  $5 \cdot 10^7 \Omega \text{cm}$ . Unter der Annahme, daß nur Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen, erhält man aus der Beziehung  $\varrho = 1/e n \mu$  bei einer Beweglichkeit von  $\mu = 100 \text{ cm}^2/\text{Vsec}^4$  eine Elektronenkonzentration  $n \approx 1,3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . Für  $T = 77^\circ \text{K}$ ,  $E_H = 0,3 \text{ eV}$  und  $m_{\text{eff}} \approx m_0$  ( $m_0$  ist die Masse des freien Elektrons) ergibt sich für  $N_c$  aus (3) und (4) der Wert  $8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$ . Nimmt man noch eine Haftstellenkonzentration  $H$  von etwa  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  an, so sind die Bedingungen  $n \gg N_c$  und (7) erfüllt, und die effektive Relaxationszeit  $\tau_m$  für die Rekombination der Leitungselektronen läßt sich aus dem Anfangsteil der Abklingkurve in Abb. 12 bestimmen. Man erhält  $\tau_m \approx 1 \text{ sec}$ . Mit fallender Elektronenkonzentration steigt die momentane Relaxationszeit nach Gl. (6) an, was auch im Experiment beobachtet wird.

Ein genauer quantitativer Vergleich der theoretisch hergeleiteten Gleichungen für die Änderung der Elektronenkonzentration im Leitungsband mit Ab-

klingkurven für den Feldemissionsstrom ist nicht möglich, da man dafür eine exakte Beziehung zwischen Emissionsstrom und Elektronenkonzentration benötigt, deren Herleitung recht schwierig sein dürfte, da der Emissionsstrom nur indirekt über den Spannungsabfall im Emitter mit der Elektronenkonzentration zusammenhängt. Das gilt auch für die folgenden Gleichungen im Durchschlagsgebiet.

Im negativen Kennliniengebiet liegt Stoßionisation der Haftstellen vor, und die Wechselwirkung der Haftstellen mit dem Leitungsband erfolgt im wesentlichen durch Anregung von Elektronen aus den Haftstellen infolge Elektronenstoß und den dazu inversen Effekt der AUGER-Rekombination. Anstelle von (2) hat man dann

$$\frac{dh}{dt} = -\alpha n h + \beta n^2 (H - h). \quad (9)$$

Der Stoßionisationskoeffizient  $\alpha$  ist näherungsweise durch

$$\alpha \approx w \cdot e^{-E_H/kT^*} \quad (10)$$

gegeben<sup>24</sup>. Für negativ geladene Zentren ist  $w \approx 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ ,  $T^*$  ist die Elektronentemperatur. Der Haftkoeffizient  $\beta$  für AUGER-Prozesse ergibt sich nach theoretischen Abschätzungen<sup>25, 26</sup> zu  $\beta < 10^{-24} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$ . Für die folgenden Abschätzungen wird  $\beta \approx 10^{-24} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$  angenommen.

Setzt man wieder  $dh/dt \approx 0$ , so hat man aus (9)

$$h = \beta n H / (\alpha + \beta n) \quad (11)$$

und nach dem Einsetzen von  $h$  in Gl. (1)

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{n}{\tau_n [1 + \alpha \beta H / (\alpha + \beta n)^2]}. \quad (12)$$

Der Momentanwert der Relaxationszeit ist jetzt

$$\tau_s = \tau_n \left[ 1 + \frac{(\alpha/\beta) H}{(\alpha/\beta + n)^2} \right]. \quad (13)$$

Für eine Abschätzung von  $\tau_s$  benötigt man die Elektronentemperatur  $T^*$  in Gl. (10). Setzt man  $T^* = 500^\circ\text{K}$ , so wird  $\alpha \approx 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$  und  $\alpha/\beta \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Für Elektronenkonzentrationen  $n$  unterhalb

<sup>24</sup> F. CARDON, Phys. Status Solidi **3**, 339 [1963].

<sup>25</sup> M. NAGAE, Progr. Theor. Phys. **19**, 339 [1958].

$10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (diese Bedingung ist bei den hier auftretenden spezifischen Widerständen sicher erfüllt) wird man folglich eine von  $n$  nahezu unabhängige Relaxationszeit von  $\tau_s \approx 10^{14} \text{ sec}$  zu erwarten haben. Diese große Relaxationszeit erklärt das Konstantbleiben des Emissionsstroms in Abb. 13 nach dem Abschalten der Belichtung.

Die durchgeführten kinetischen Betrachtungen erklären somit qualitativ das beobachtete Verhalten des Emissionsstroms. Genauere Rechnungen sind selbst für das hier verwendete einfache energetische Schema mit nur einer Art von Zentren (Haftstellen) nicht möglich, da die Größe der kinetischen Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  nur unzureichend bekannt ist. Außerdem wäre zu untersuchen, ob eine Elektronentemperatur  $T^*$  eingeführt werden kann.

### 3. Zusammenfassung

Für die Mehrzahl der untersuchten  $\text{In}_2\text{S}_3$ -Kristalle ergeben sich Feldemissionskennlinien, die in ihrer Abhängigkeit von der Belichtung, der Temperatur und vom spezifischen Widerstand den vorhandenen theoretischen Vorstellungen<sup>1</sup> entsprechen. Die Emission erfolgt aus einem an der Oberfläche infolge Feldeindringung entarteten Leitungsband, da die Oberflächenzustandsdichte nicht zur Abschirmung des äußeren elektrostatischen Feldes ausreicht. Das erstmalig beobachtete Auftreten eines negativen Gebiets im Kennlinienverlauf kann mit Hilfe des sogenannten induzierten Störstellendurchschlags gedeutet werden. Gemessene Abklingkurven für den Emissionsstrom lassen sich durch einfache kinetische Betrachtungen an einem Modell mit nur einer Art von Haftstellen erklären.

Der Autor ist Herrn Dr. Ch. KLEINT für die freundliche Überlassung der Kristalle und Herrn Dr. K. UNGER für wertvolle Hinweise bei der Diskussion der Versuchsergebnisse zu Dank verpflichtet.

<sup>26</sup> R. N. HALL, Proc. IEE **106 B**, 923 [1959].