

Abb. 7. Stimulationsausbeute eines blau leuchtenden ZnS(Cu)-Phosphors in Abhängigkeit von der Temperatur. Kurve *a* = Stimulation mit IR: 9,6 μ , Kurve *b* = Stimulation mit IR: 14,5 μ , Kurve *c* = Stimulation mit IR: 20 bis 25 μ .

größer wird. In Tab. 1 sind die so gewonnenen optischen Traptiefen und die aus Thermolumineszenzmessungen erhaltenen Werte zusammengestellt.

IR μ	9,6	14,5	20
E_{opt} eV	0,13	0,085	0,062
E_{th} eV	0,038	0,033	0,028

Tab. 1.

Ein Teil der vorliegenden Meßergebnisse stammt aus den Diplomarbeiten der Herren BESIGK, H.-P. BRAUN, A. GIERL und H. SELZLE. — Diese Untersuchungen wurden durch die Fraunhofer-Gesellschaft gefördert.

Diffusion von In und Cu in ZnS-Einkristallen

H. NELKOWSKI und G. BOLLMANN

II. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

Herrn Professor Dr.-Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. 24 a, 1302—1306 [1969]; eingegangen am 16. Juni 1968)

The diffusion of In and Cu in ZnS single crystals was investigated by means of radioactive tracers. The diffusion constant D_0 and the activation energy E_A of the diffusion equation $D = D_0 \cdot \exp(-E_A/kT)$ were determined by analysing the temperature dependence of the concentration profiles. The result for In ($E_A = 2,2$ eV, $D_0 = 30 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) is interpreted as a diffusion via Zn vacancies and that for Cu ($E_A = 0,79$ eV, $D_0 = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) as a diffusion via interstitial sites which probably is influenced by Zn vacancies. — Preceding doping with In significantly retards the Cu diffusion, consistent with the model of Cu-In pair formation. The reasons for some deviations of the experimental data from the calculated concentration profiles are discussed. — Diffusion measurements with high Cu-concentrations yield a Cu-solubility of 300 ppm at 840 K and 1000 ppm at 950 K.

AVEN und HALSTED¹ haben eingehend die Diffusion von Cu in ZnSe sowie deren Wirkung auf die optischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionsprofile erhalten sie für nicht dotierte Kristalle eine Diffusionskonstante von $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und eine Aktivierungsenergie von 0,56 eV. Eine vorherige Dotierung mit Al bewirkte eine starke Herabsetzung der Cu-Diffusion, was der Bildung von Cu-Al-Komplexen zugeschrieben wird. Wesentlich weniger Informationen liegen über die Diffusion von Störstellen in ZnS vor. Aven und Halsted geben in der gleichen Arbeit lediglich den Diffusionskoeffizienten für Cu in ZnS bei 770 K zu $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ an. Im übrigen beschränken sie sich auf die Aussage, daß die Diffusionsvorgänge denen im ZnSe sehr ähnlich sind. Deshalb haben wir mit radioaktiv markiertem Cu und In die Diffusion dieser für das Lumineszenzverhalten des ZnS wichtigen Störstellen im Temperaturgebiet von 750 bis 1250 K untersucht.

Experimentelle Methode

Die verwendeten ZnS-Einkristalle waren aus der Schmelze gezogen² und Röntgen-Strukturanalysen ergaben, daß sie eine kubische Struktur mit starker eindimensionaler Fehl-

¹ M. AVEN u. R. E. HALSTED, Phys. Rev. **137**, A 228 [1965].

² Hergestellt von der Firma „The Eagle Picher Company“, Miami, Okla., USA.



ordnung aufweisen. Für die Versuche wurden Scheiben von ca. $0,5 \text{ cm}^2$ Fläche und 1–2 mm Dicke hergestellt. Im allgemeinen wurden sie so aus den Kristallen herausgeschnitten, daß die Stapelachse (Wachstumsrichtung) senkrecht zu der Scheibenoberfläche lag.

Die Randbedingungen während der Diffusionsvorgänge waren unterschiedlich. Bei Cu erfolgte die Diffusion jeweils aus einer Cu-Schicht auf der Oberfläche der Kristalle. Dazu wurde eine CuNO_3 -Lösung auf den Kristallen eingetrocknet und dann mit sekundären Butylalkohol (Butanol-2) reduziert.

Bei In war die Diffusion aus einer Oberflächenschicht nicht möglich, da das In beim Tempern zu schnell verdampfte und an etwas kälteren Stellen der Ampulle kondensierte. Daher wurde die Eindiffusion über die Gasphase vorgenommen. In die abgeschmolzenen und evakuierten Quarzampullen, in welchen die ZnS-Kristalle sich während der Temperung befanden, wurde zu diesem Zweck In_2S_3 im Überschuß zugegeben. Da keine Literaturwerte vorlagen, wurde der Dampfdruck von In_2S_3 mit einer abgewandelten Knudsen-Methode bestimmt. Er beträgt $3 \cdot 10^{-3}$ Torr bei 930 K und $3 \cdot 10^{-1}$ Torr bei 1140 K und gehorcht in diesem Bereich einem Arhenius'schen Gesetz.

Vor der Bestimmung des Konzentrationsprofils wurden stets die Rückseite und die Seitenflächen der Kristalle soweit abgeschliffen, bis die dort eindiffundierten Leitisotope entfernt waren. Die Konzentrationsverteilung wurde dann nach der Schichtenmethode bestimmt, d.h. nacheinander wurden Schichten von einigen μm abgeschliffen³ und aus der gemessenen Restaktivität des Kristalls die Störstellenkonzentration berechnet.

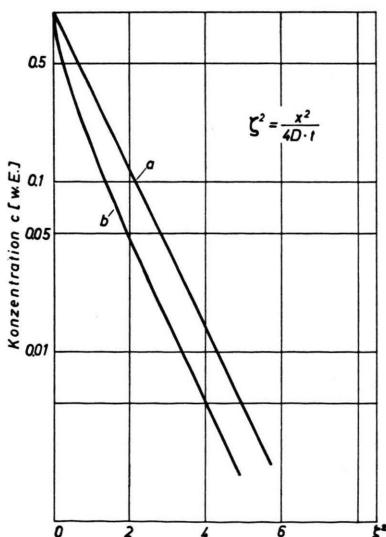


Abb. 1. Konzentrationsverlauf bei Diffusion aus einer Schicht auf der Kristalloberfläche (a) und aus der Gasphase (b).

³ Das Abtragen der Schichten erfolgte mit einer modifizierten Ausführung der Schleifmaschine, welche in ⁴ beschrieben ist.

Da für die Messung nur die γ -Strahlung der verwendeten Leitisotope Cu-64 (0,5 MeV) und In-116 (ca. 1,2 MeV) benutzt wurde, konnte deren Absorption im Kristall vernachlässigt werden.

Eine theoretische Behandlung der Diffusion ergibt (Abb. 1), daß man nach den Fickschen Gesetzen für die Diffusion aus einer Schicht dann eine Gerade erhält, wenn der Logarithmus der Konzentration über dem Quadrat der Eindringtiefe aufgetragen wird. Die Steigung der Geraden hängt dabei nur von dem Diffusionskoeffizienten und der Temperzeit ab. Aber auch für die Diffusion aus der Gasphase nähert sich der Kurvenverlauf dort, wo die Konzentration hinreichend abgesunken ist — d.h. bei unseren Versuchen abgesehen von einer oberflächennahen Schicht — einer Geraden. Ihre Steigung ist identisch mit der, welche sich für die Diffusion aus der Schicht ergibt. Für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurde daher durchweg diese Darstellung der Meßwerte benutzt.

Ergebnisse und Diskussion

a) Diffusion von In in ZnS

Abbildung 2 zeigt die Konzentrationsverteilung für die In-Diffusion bei unterschiedlichen Temperaturen. Wie man erkennt, besteht die Kurve 3 aus

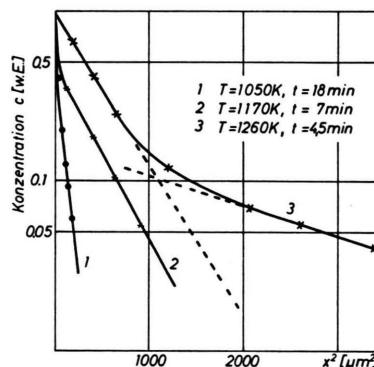


Abb. 2. Konzentrationsverlauf bei der Diffusion von In in ZnS.

zwei Geradenstücken, d.h. offenbar überlagern sich zwei Diffusionsvorgänge. Wir nehmen an, daß der Verlauf im Innern des Kristalls dabei durch den gleichen Mechanismus wie bei Kurve 1 und 2 bestimmt wird, während in Oberflächennähe ein zusätzlicher Mechanismus wirksam wird. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, die in Abb. 3 zu sehen ist, beweist die Richtigkeit dieser Annahme. Der Diffusionskoeffizient, welcher bei

⁴ L. DE JONGHE, W. VAN LIERDE u. R. GEUENS, J. Sci. Instr. **43**, 325 [1966].

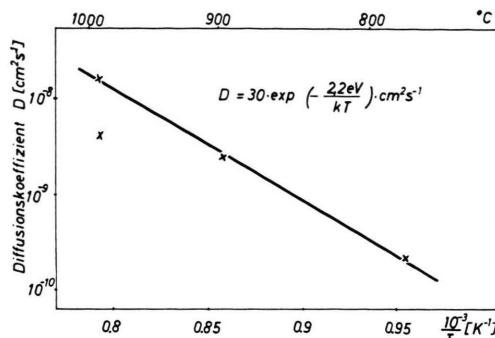


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D für die Diffusion von In in ZnS.

1260 K für das Innere des Kristalls bestimmt wurde, gibt den höheren Meßwert und nur für diesen erhält man die von der Theorie geforderte exponentielle Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der reziproken Temperatur. Die aus dem Anstieg der Geraden berechnete Aktivierungsenergie von 2,2 eV und die Diffusionskonstante von $30 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ sind typisch für eine Diffusion über Fehlstellen, in diesem Fall über Zinkgitterplätze. Für die Diffusion von In in CdTe (720–1270 K) haben KATO und TAKAYANAGI⁵ eine etwas geringere Aktivierungsenergie (1,6 eV) und eine merklich geringere Diffusionskonstante ($4,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$) gefunden.

Für den bei hohen Temperaturen zusätzlich wirksamen Diffusionsmechanismus konnten Diffusionskonstante und Aktivierungsenergie noch nicht bestimmt werden. Als mögliche Ursache wird eine Zunahme der Konzentration an Zn-Lücken in Oberflächennähe angenommen. Durch Reaktion mit dem Schwefel in der Gasphase können Zn-Fehlstellen an der Oberfläche des Kristalls gebildet werden, und ihre Eindiffusion bestimmt dann die In-Diffusion und dadurch den Konzentrationsverlauf des In in der Oberflächennähe.

b) Diffusion von Cu in ZnS

Abbildung 4 zeigt die Konzentration von Cu als Funktion der Eindringtiefe bei verschiedenen Temperaturen. Alle Kurven setzen sich aus zwei Geraden unterschiedlicher Steigung zusammen. Für das Gebiet nahe der Oberfläche, d.h. für die Kurventeile großer Steigung, erhält man aus der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (Abb. 5) eine Aktivierungsenergie von 0,79 eV

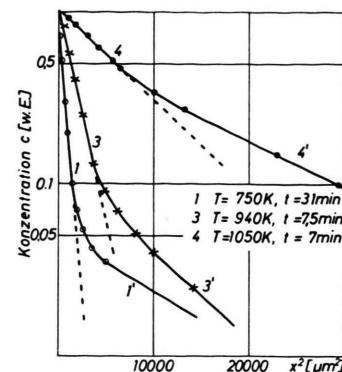


Abb. 4. Konzentrationsverlauf bei der Diffusion von Cu in ZnS.

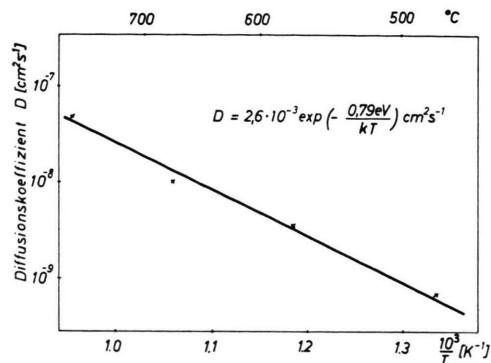


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D für die Diffusion von Cu in ZnS.

und eine Diffusionskonstante von $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Die Werte sind denen, welche CLARKE⁶ für die Diffusion von Cu in CdS bestimmte (0,76 eV bzw. $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$) sehr ähnlich. Übereinstimmend mit ihm nehmen wir auch an, daß dieses Ergebnis als Cu-Diffusion im Zwischengitter zu deuten ist, evtl. mit einer Wechselwirkung zwischen den im Zwischengitter wandernden Cu und Zn-Lücken. Um den Mechanismus genauer bestimmen zu können, müßte der Einfluß der Zn-Fehlstellenkonzentration auf die Cu-Diffusion untersucht werden.

Für die weit in das Kristallinnere reichenden Ausläufer der Diffusion ist die Auswertung der Meßwerte unsicher. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Diffusion entlang von Korngrenzen und Versetzungslinien.

Die rasche Cu-Diffusion in ZnS entlang von Kristallbaufehlern und die starke Oberflächen-

⁵ H. KATO u. S. TAKAYANAGI, Japan. J. Appl. Phys. **2**, 250 [1963].

⁶ R. L. CLARKE, J. Appl. Phys. **30**, 957 [1959].

diffusion wurden bereits 1955 von DIEMER⁷ beobachtet und später von IBUKI und YAMASHITA⁸ auch für Cu in CdS nachgewiesen.

Die beiden unterschiedlichen Diffusionsmechanismen sind auch sehr deutlich bei den ersten Lumineszenzmessungen zu erkennen, welche an den dotierten Kristallen durchgeführt wurden^{8a}. Für die Photolumineszenz ergibt sich ein ähnliches Bild, wie es AVEN und HALSTED¹ für Cu in ZnSe : Cl publizierten. Nach hinreichender Diffusionszeit bleibt bei UV-Anregung eine oberflächennahe Schicht in Folge der Konzentrationslöschung dunkel, dann folgt ein breiter lumineszierender Bereich, bis noch weiter im Inneren des Kristalls die Cu-Konzentration für eine merkliche Lumineszenz zu gering geworden ist. Bei Anregung durch elektrische Wechselfelder reicht das lumineszierende Gebiet in Form von kometenartigen Leuchtgebieten wesentlich weiter in das Kristallinnere. Diese Leuchtgebiete bilden sich entlang von Versetzungslinien, welche stark mit Cu dekoriert sind. Ihr Auftreten jenseits des photolumineszierenden Bereichs beweist die rasche Cu-Diffusion entlang der Gitterstörungen.

c) Löslichkeit von Cu in ZnS

Die im letzten Abschnitt diskutierten Messungen waren mit hinreichend kleinen Konzentrationen durchgeführt worden, so daß die Diffusion als konzentrationsunabhängig angenommen werden konnte. Dann gilt das Ficksche Gesetz und jedes Diffusionsprofil gestattet die Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten, jedenfalls solange, wie nur ein Diffusionsmechanismus vorliegt oder dominiert. Bei weiteren Experimenten wurde die Oberflächenkonzentration sehr groß gewählt. Dann ergaben sich ganz andere Konzentrationsprofile. Von der Oberfläche bis zu einer durch die Temperzeit und -temperatur bestimmten Tiefe bleibt die Konzentration im Kristall konstant. Erst dann nimmt sie — entsprechend dem oben gefundenen Verlauf — ab. Die Temperzeiten wurden bei den Versuchen so

gewählt, daß der Bereich konstanter Konzentration ca. 60 μm betrug. Die so gefundene konstante Konzentration — die maximale Löslichkeit des Cu in diesen Kristallen — ist stark von der Temperatur abhängig. Durch Vergleich mit einem Cu-64 Standardstrahler wurde die maximale Löslichkeit zu 300 ppm bei 840 K und 1000 ppm bei 940 K bestimmt.

Über die Löslichkeit von Cu in ZnS liegen zahlreiche Publikationen vor, meist wurden die Messungen jedoch an Kristallpulvern durchgeführt. Eine Auswahl derartiger Untersuchungen findet sich bei WOODBURY⁹. Die Ergebnisse streuen sehr stark, und sogar über die Temperaturabhängigkeit werden widersprüchliche Angaben gemacht. Die Ursache dafür dürfte die starke Abhängigkeit der Löslichkeit von den Kristallbaufehlern und insbesondere von der Donatorenkonzentration sein, was für Al von AVEN und PARODI¹⁰ und von GOBRECHT, NELKOWSKI, BAARS und VOSS¹¹ nachgewiesen wurde. Daher ist ein Vergleich der Löslichkeit, welche an unterschiedlichen Proben bestimmt wurden, problematisch. Die Einschränkungen berücksichtigend, ergibt sich eine gute Übereinstimmung in der Größenordnung und dem Temperaturgang zwischen unseren Werten und den Ergebnissen, die für nicht koaktivierte Kristallpulver publiziert wurden. MORWINSKI¹² fand 50 ppm bei 730 K, WANMAKER und TAK¹³ 500 ppm bei 1270 K und verschiedene Autoren¹⁴ 2500 ppm bei 1520 K.

d) Diffusion von Cu in ZnS : In

Ein von der Cu-Diffusion in ZnS Kristallen völlig abweichendes Verhalten zeigt die Cu-Diffusion, wenn die Kristalle vorher homogen mit In dotiert wurden. Die Cu-Konzentration nimmt von der Oberfläche her bei gleichartigen Temperbedingungen außerordentlich rasch ab. Die obere Kurve in Abb. 6 entstammt den oben diskutierten Messungen über die Cu-Diffusion in ZnS, die untere Kurve wurde für die Cu-Diffusion in In-dotiertem ZnS

⁷ G. DIEMER, Philips Res. Repts. **10**, 194 [1955].

⁸ S. IBUKI u. H. YAMASHITA, J. Phys. Soc. Japan **14**, 1827 [1959].

^{8a} H. HAUPT u. H. NELKOWSKI, Veröffentlichung demnächst.

⁹ H. WOODBURY, Physics and Chemistry of II-VI Compounds (ed. by M. AVEN u. J. S. PRENER), North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1967, p. 226.

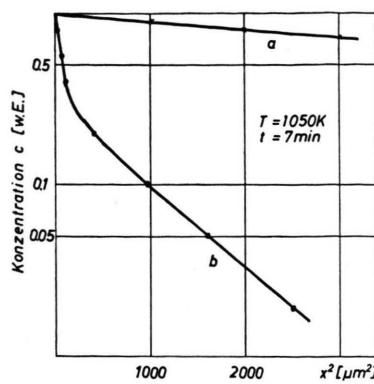
¹⁰ M. AVEN u. J. A. PARODI, J. Phys. Chem. Solids **13**, 56 [1960].

¹¹ H. GOBRECHT, H. NELKOWSKI, J. W. BAARS u. P. VOSS, Intern. Lumineszenz Symp. (herausgeg. von N. RIEHL u. H. KALLMANN), K. Thieme KG., München 1965, S. 415.

¹² H. MORWINSKI, Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin **4**, 202 [1962].

¹³ W. L. WANMAKER u. M. G. A. TAK, Ext. Abstr., Electronics Div., Electrochem. Soc. **11**, 54 [1962].

¹⁴ R. H. BUBE, J. Chem. Phys. **19**, 985 [1951]. — H. C. FROELICH, J. Electrochem. Soc. **100**, 280 [1953]. — T. B. TOMLINSON, J. Electronics **2**, 166 [1956].



erhalten, wobei die In-Konzentration ca. 1000 ppm betrug. Die außerordentlich starke Konzentrationsabnahme wird auf die Bildung von Cu-In-Komplexen zurückgeführt. Offenbar handelt es sich dabei um die Bildung der aus Lumineszenzmessungen bekannten Donator-Akzeptor-Zentren. Diese Ergebnisse sind ganz ähnlich denen, die AVEN und HALSTED¹ für die Diffusion von Cu in ZnSe-Al gefunden haben.

Abb. 6. Konzentrationsverlauf für die Diffusion von Cu in ZnS (a) und ZnS : In (b).

Light Induced Modulation of Absorption (LIMA) of CdS Crystals *

K. W. BÖER

Physics Department, University of Delaware, Newark, Delaware 19711

Dedicated to Professor H. GOBRECHT on the occasion of his 60th birthday

(Z. Naturforsch. 24 a, 1306—1310 [1969]; received 6 June 1969)

With chopped high intensity optical excitation a modulation of the optical absorption in a wide wavelength-range in CdS was observed. This light induced modulation of absorption is attributed to a redistribution of carriers over levels in the band gap following the chopping frequency. With this method the energy spectrum of certain traps and recombination centers can be determined and their frequency factor and capture cross section obtained. This method permits also the analysis of fast recombination centers.

Intense optical excitation can change the optical transmission of crystals in certain wavelength ranges and can be used for defectcenter analysis. Optical bleaching at one wavelength and associated increase in absorption in a different wavelength range were tools employed early in the study of the defect structure and, e.g., gave most convincing indication about the connection between F and F' centers in alkali halides. However, this method is restricted to a few centers for which the reaction kinetics allows accumulation of redistributed charges to an extent that they can easily be observed.

The increase of excitation density by using lasers has extended the sensitivity range of investigation and thereby allowed observation of states with considerably shorter lifetime (e.g., F* in KI^{1,2}). With

this method an increase of absorption in CdS near 850 nm has been reported recently³. The use of modulated optical excitation and a phase sensitive amplification of the change in optical absorption has further increased the sensitivity⁴.

With this highly sensitive method the possibility exists, in principle, of investigating changes of the optical absorption, caused by redistribution of electrons over a wide energy range in the band gap due to optical excitation into valence- and conductionbands. The excitation can be accomplished with modulated high intensity extrinsic⁵ light close to the bad edge (chopped laser beam) and the light induced modulation of absorption (LIMA) can be observed with a low intensity⁶ detection light beam.

³ K. MAEDE and A. KASAMI, Proc. Intern. Conf. on II-VI Semiconducting Compounds, Providence, R. I. 1967, p. 1323.

⁴ G. CHEAROTTE and V. GRASSANO, Nuovo Cim. **46**, 78 [1966].

⁵ In order to prevent excessive temperature modulation due to laser heating and to provide volume-homogeneous excitation.

⁶ To avoid two quantum absorption as e.g. described by J. J. HOPFIELD, J. M. WORLODE, and K. PARK, Phys. Rev. Letters **2**, 414 [1963].

Reprint requests to Prof. Dr. K. W. BÖER, Department of Physics, University of Delaware, 223 Sharp Laboratory Newark, Delaware 19711, U.S.A.

* Supported in part by the U. S. Office of Naval Research, Washington, D. C., and by the U. S. Army, Laser Branch, Ballistic Research Laboratories, Aberdeen Proving Ground, Maryland 21001.

¹ K. PARK, Phys. Rev. **140**, A 1735 [1965].

² D. FRÖHLICH and H. MAHRA, Phys. Rev. **141**, 692 [1966].