

## NOTIZEN

# Thermostimierte Erscheinungen in $\text{CaWO}_4$ -Kristallen

A. BOHUN

Institut für Festkörperphysik der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

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

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1411—1412 [1969]; eingegangen am 6. Juni 1969)

The thermally stimulated luminescence (TSL) and the thermally stimulated electron emission (TSE) of  $\text{CaWO}_4$  single crystals were measured after excitation by X-rays or electron beam at liquid nitrogen temperature. The results were compared with the well known thermally stimulated conductivity (TSC) of  $\text{CaWO}_4$ . All three phenomena show a maximum at 220°K. A second maximum seen only in the TSE (at 193°K) may be considered arising as a result of radiationless recombinations.

GOBRECHT et al.<sup>1</sup> haben nachgewiesen, daß auch im Falle des  $\text{CaWO}_4$  Luminophors, welches zu den sogenannten Zentrenphosphoren gehört, eine thermostimierte Lumineszenz (TSL), kurz Thermolumineszenz (TL), auftritt. SCHARMANN und Mitarb.<sup>2</sup> haben neben den TSL auch eine thermisch stimulierte Elektronenleitfähigkeit (thermally stimulated current — TSC) und Photoleitfähigkeit gefunden. Das ausgeprägteste Maximum von beiden thermisch stimulierten Erscheinungen trat bei etwa 220°K auf. Was die thermisch stimulierte Leitfähigkeit betrifft, so sind SAYER und SOUDER<sup>3</sup> zu einem ähnlichen Resultat gekommen. Aber die TSL-Kurven wichen von den von SCHARMANN et al.<sup>2</sup> gemessenen merklich ab. Die vorliegende Mitteilung berichtet über das Auftreten einer dritten Erscheinung, welche auch bei verschiedenen Stoffen gleichzeitig mit TSL und TSC auftrat<sup>4, 5</sup>. Es handelt sich um die thermisch stimulierte Elektronenemission (TSE) von  $\text{CaWO}_4$ -Einkristallen, angeregt und gemessen im Tieftemperaturgebiet.

## Experimentelles

Die „reinen“  $\text{CaWO}_4$ -Einkristalle waren von Č. Barta nach der Czochralski-Methode gezüchtet. Die Anregung der Plättchen (Größe etwa  $0,4 \times 0,4 \times 0,09 \text{ cm}^3$ ) wurde mit Röntgen- oder Kathodenstrahlen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes durchgeführt. Die TSL und die TSE wurden mit der früher beschriebenen Apparatur<sup>4</sup> gleichzeitig aufgenommen. Die Elektronen wurden mit einem SEV — also im Vakuum — gemessen, wobei der Untergrund etwa 25 Imp/sec betrug.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. A. BOHUN, Institut für Festkörperphysik der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Cukrovarnicka 10, Prag, Tschechoslowakei.

<sup>1</sup> H. GOBRECHT, D. HANN u. K. SCHEFFLER, Z. Elektrochem. **61**, 203 [1957].

## Versuchsergebnisse

Abb. 1 zeigt den Verlauf der TSE (Kurve a) und der TSL (Kurve b) bei einer  $\text{CaWO}_4$ -Probe. Die Form der TSE-Kurven blieb auch nach mehrfacher Messung — jeweils nach Anregung bei Stickstoff-Temperatur — erhalten. Lediglich das Intensitätsverhältnis der beiden Maxima änderte sich zwischen der ersten und den folgenden Messungen.

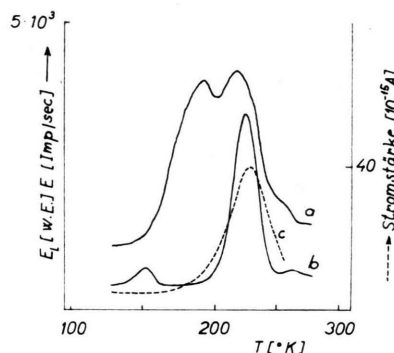


Abb. 1. Thermisch stimulierte Elektronenemission (TSE; Kurve a) und thermisch stimulierte Lumineszenz (TSL; Kurve b) eines  $\text{CaWO}_4$ -Kristalls nach Anregung mit Kathodenstrahlen (14 keV,  $2 \mu\text{mA/mm}^2$ , 10 s). Kurve c) thermisch stimulierte Elektronenleitfähigkeit (TSC) nach<sup>2</sup>.

## Diskussion

Wie aus der Abb. 1 ersichtlich ist, haben beide Erscheinungen — die TSE und die TSL — im Temperaturgebiet um 220°K gut ausgeprägte Maxima. In demselben Gebiet haben sowohl SCHARMANN und Mitarb.<sup>2</sup> als auch SAYER u. SOUDER<sup>3</sup> das Maximum der thermisch stimulierten Elektronenleitfähigkeit (TSC) gefunden, wobei letztere jedoch für die Leitfähigkeit einen komplizierteren Verlauf fanden. Die Art der Anregung (mit Röntgen- oder Kathodenstrahlen) hat nach<sup>2</sup> keinen wesentlichen Einfluß auf die TSL- und TSC-Kurven, was durch unsere Messungen bestätigt wird. Diese Autoren<sup>2</sup> haben sich sehr eingehend mit dem Mechanismus der TSC befaßt. Die bei der TSE emittierten Elektronen sollten meiner Ansicht nach (vgl. dazu z.B. <sup>4</sup>) aus denselben Donatoren stammen wie die für die TSL und TSC.

Über diese Elektronen-Quellen, d.h. die Art der Haftstellen, wurden in der Literatur sich widersprechende Ansichten geäußert. SCHARMANN und Mitarb.<sup>2</sup> sind der Meinung, daß die Haftstelle Teil eines „gestörten“ Leuchtkomplexes ist. Etwas Näheres über ihre Natur geben sie jedoch nicht an

<sup>2</sup> P. BRÄUNLICH, K. REIBER u. A. SCHARMANN, Z. Phys. **183**, 431 [1965].

<sup>3</sup> M. SAYER u. A. SOUDER, Phys. Letters **24 A**, 246 [1967].

<sup>4</sup> A. BOHUN, Phys. Status Solidi **3**, 779 [1963].

<sup>5</sup> A. BOHUN, Proc. IV. Czechosl. Conf. Electr. Vacuum Physics, Prague 1968, S. 107.



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.

(vgl. dazu auch <sup>1</sup>). MASON et al. <sup>6</sup> zogen aus ihren Messungen der TSL und ESR den Schluß, daß für das erste TSL-Maximum (bei 155°K) des mit  $\gamma$ -Strahlen angeregten reinen  $\text{CaWO}_4$  paramagnetische  $\text{W}^{5+}$ -Ionen verantwortlich sind und für das dritte bei 290°K  $\text{Nb}^{4+}$ -Ionen, welche  $\text{W}^{6+}$ -Ionen substituieren. Das entspricht also etwa den Ansichten der Hanleschen Schule <sup>2</sup>, daß die Haftstelle zum Leuchtzentrum gehört. Für das zweite TSL-Maximum bei 225°K könnten nach <sup>6</sup> nichtparamagnetische, lokalisierte Elektronen verantwortlich sein.

SAYER und SOUDER <sup>3</sup> sind demgegenüber auf Grund ihrer Versuchsergebnisse bei verschiedenartig dotierten Wolframaten zu dem Schluß gekommen, daß die Haftstellen außerhalb des  $\text{WO}_4^{2-}$ -Leuchtzentrums liegen müssen und durch Verunreinigungen bewirkt werden. Da TSL und TSC einen voneinander abweichenden Verlauf aufweisen, folgern die Autoren, daß es sich dabei um unterschiedliche Prozesse handelt. Die Träger der TSL sollen die aus den Leuchtzentren befreiten Elektronen sein, die Leitfähigkeit dagegen soll durch Defektelektronen bewirkt werden. CRONEMAYER und BEAUBIEN <sup>7</sup> sind der Meinung, daß die Sauerstoffleerstellen die Rolle der Elektronenfänger spielen.

Die neuesten Untersuchungen der Wolframatenlumineszenz von BARTA und DOLEŽAL <sup>8</sup> zeigen jedoch, daß die Situation wesentlich komplizierter ist. Sowohl die Absorption als auch die Lumineszenz, besonders ihre spektrale

Zusammensetzung, hängen sehr stark von der Art der Züchtung, Bearbeitung usw. ab. Deshalb soll die Frage der Haftstellennatur und auch das Problem des Lumineszenzmechanismus an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden. Diese Ansicht wird durch den abweichenden Verlauf der TSL bei Pulvern und bei Einkristallen (vgl. <sup>2</sup>) stark unterstützt. Allerdings sei angeführt, daß das TSE-Maximum bei 193°K, welches von keiner TSL begleitet wird, auf strahlungslose Rekombinationsübergänge der thermisch befreiten Elektronen hinzuweisen scheint.

### Zusammenfassung

Aus der Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Glow-Kurven aller drei Erscheinungen, der TSE, der TSL und der TSC, ein gut ausgeprägtes Maximum bei 220°K aufweisen. Das zweite TSE-Maximum bei 193°K hingegen scheint vom keiner TSL begleitet zu sein. Das Auftreten dieser TSE-Maxima weist darauf hin, daß an den genannten Prozessen offenbar freie Elektronen beteiligt sind. Auch Defektelektronen können, z.B. bei Auger-Prozessen, mitwirken <sup>5</sup>.

Ich danke herzlichst meinen Mitarbeitern Ing. Č. BARTA für wertvolle Diskussionen und K. DOLEŽALOVÁ, E. HAVELKOVÁ und B. ROZSYPAL für die sorgfältige Durchführung der Versuche.

<sup>6</sup> D. R. MASON, H. A. KOEHLER u. C. KIKUCHI, Phys. Rev. Letters **20**, 451 [1968].

<sup>7</sup> D. C. CRONMEYER u. M. W. BEAUBIEN, Bull. Am. Phys. Soc. **8**, 485 [1963].

<sup>8</sup> C. BARTA u. J. DOLEŽAL, Kristall u. Techn., im Druck.

## Bemerkung zur spektralen Verteilung der Photoleitfähigkeit in p-Typ-CdTe-Kristallen

E. KLIER

Lehrstuhl für Festkörperphysik, Math.-physikalische Fakultät der Karls-Universität, Prag

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

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1412—1414 [1969]; eingegangen am 16. Juni 1969)

In the photosensitivity curves of p-CdTe, the general form of which reveals a high surface recombination, sharp minimum coinciding with the position of the exciton is observed. Comparing this with previous observations of maxima at the same sites, significance of surface recombination and structure of absorption coefficient in the sense of NIKITINE et al. <sup>6</sup> for the spectral curves of the photoconductivity is stressed. Using the special shape of the curves the lower limit of the velocity of surface recombination ( $10^5 \text{ cm s}^{-1}$ ) and the empirical formula of the temperature dependence of the band gap ( $E = 1.615 - 5.23 \cdot 10^{-4} \cdot T^2/(100 + T)$ ) are derived.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. E. KLIER Lehrstuhl für Festkörperphysik, Mathematisch-Physikalische Fakultät der Karls-Universität, Ke Karlovu 5, Prag 2, Tschechoslowakei.

<sup>1</sup> V. S. VAVILOV, A. F. PLOTNIKOV u. A. A. SOKOLOVA, Fiz. Tverdogo Tela **8**, 2598 [1966].

In den letzten Jahren befaßten sich zahlreiche Arbeiten mit der Struktur der Photoleitfähigkeitskurven der Photoleiter des Typs CdS im Bereich der Exzitonenabsorption. Ausgedehnte Untersuchungen am CdTe wurden im Lebedev-Institut in Moskau durchgeführt <sup>1-4</sup>. Aus diesen Messungen bei 77°K an relativ gut leitenden CdTe-Kristallen des p- und n-Typs geht hervor, daß die Exzitonenübergänge scharfe Photoleitfähigkeitsmaxima an den Stellen  $E_x$ ,  $E_x \pm E_{\text{phon}}$  verursachen, wo  $E_x$  die Energie des Exzitons und  $E_{\text{phon}}$  die Energie des longitudinalen optischen Phonons bedeuten.

Unsere Messungen an reinen oder mit Sb schwach dotierten CdTe Kristallen des p-Typs zeigen einen wesentlich anderen Charakter der Photoleitfähigkeitskurve. In unserem Fall handelt es sich um stark kompenzierte Kristalle mit niedriger Leitfähigkeit ( $\sim 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei Zimmertemperatur). Die Photoempfindlichkeit fällt an der kurzwelligen Seite des Hauptmaximums sehr steil ab, was auf eine starke Oberflächenrekombination hindeutet (Abb. 1). Die Kurven wurden weder auf gleiche Energie noch auf Reflexionsverluste umgerechnet, da es nur um qualitative Form der Kurve im schmalen Wellenlängenbereich ging.

<sup>2</sup> V. S. VAVILOV, S. N. MAXIMOVSKIJ, S. A. MEDVEDEV u. E. L. NOLLE, J. Phys. Soc. Japan **21** (Suppl.), 156 [1966].

<sup>3</sup> B. M. VUL, V. S. VAVILOV, A. F. PLOTNIKOV, A. A. SOKOLOVA u. V. A. CHAPNIN, Rev. Phys. Phys. Appl. **1**, 217 [1966].

<sup>4</sup> V. S. VAVILOV, A. F. PLOTNIKOV u. A. A. SOKOLOVA, Monographie, Tellurid kadmija, Nauka, Moskau 1968, S. 59, 69.