

(vgl. dazu auch ¹). MASON et al. ⁶ zogen aus ihren Messungen der TSL und ESR den Schluß, daß für das erste TSL-Maximum (bei 155°K) des mit γ -Strahlen angeregten reinen CaWO_4 paramagnetische W^{5+} -Ionen verantwortlich sind und für das dritte bei 290°K Nb^{4+} -Ionen, welche W^{6+} -Ionen substituieren. Das entspricht also etwa den Ansichten der Hanleschen Schule ², daß die Haftstelle zum Leuchtzentrum gehört. Für das zweite TSL-Maximum bei 225°K könnten nach ⁶ nichtparamagnetische, lokalisierte Elektronen verantwortlich sein.

SAYER und SOUDER ³ sind demgegenüber auf Grund ihrer Versuchsergebnisse bei verschiedenartig dotierten Wolframatzen zu dem Schluß gekommen, daß die Haftstellen außerhalb des 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 ⁷ sind der Meinung, daß die Sauerstoffleerstellen die Rolle der Elektronenfänger spielen.

Die neuesten Untersuchungen der Wolframatzenlumineszenz von BARTA und DOLEŽAL ⁸ 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. ²) 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 ⁵.

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.

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

⁷ D. C. CRONEMAYER u. M. W. BEAUBIEN, Bull. Am. Phys. Soc. **8**, 485 [1963].

⁸ C. BARTA u. J. DOLEJŠI, 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. ⁶ 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 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 erheben an Prof. Dr. E. KLIER Lehrstuhl für Festkörperphysik, Mathematisch-Physikalische Fakultät der Karls-Universität, Ke Karlovu 5, Prag 2, Tschechoslowakei.

¹ 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 ¹⁻⁴. 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_{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 kompensierte 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.

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

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

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



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.

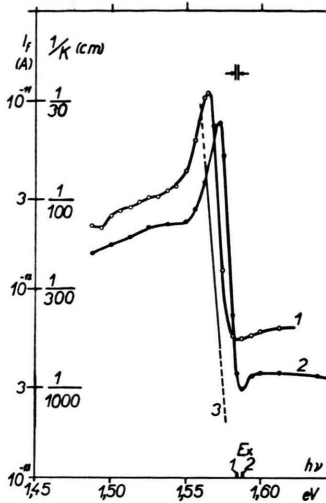


Abb. 1. Kurve 1: Photostrom einer undotierten Probe p-CdTe bei 89°K; Kurve 2: desgl. bei 71°K; Kurve 3: Reziproker Absorptionskoeffizient bei 77°K gestrichelt extrapoliert (nach MARPLE⁵).

Der angenähert exponentielle Abfall beträgt $1\frac{1}{2}$ – $2\frac{1}{2}$ Größenordnungen und endet mit einem scharfen Knick, oder geht in ein kleines Minimum über. Dieses Minimum wird nur an geätzten Proben und nur bei tiefen Temperaturen beobachtet. In dem kleinen Temperaturbereich, wo es gelungen ist, das Minimum zu beobachten, stimmt seine Lage sehr gut mit der des Exzitons nach den Messungen von MARPLE⁵ überein (Abb. 2). Diese Temperaturabhängigkeit und die Tatsache, daß das Minimum mit sinkender Temperatur deutlicher wird, deutet auf den Zusammenhang mit der Exzitonenabsorption hin. Die Ursache dieses „Umkehrens“ der Exzitonenlinie kann man auf eine hohe Geschwindigkeit der Oberflächenrekombination zurückführen. Ausführlich haben dieses unterschiedliche Verhalten der Photoleitfähigkeit im Gebiet der Exzitonenabsorption am Cu₂O NIKITINE et al.⁶ diskutiert. Auch die Theorie

von Moss⁷ führt zur anschaulichen Deutung. Nach dieser Theorie gilt für die Gesamtanzahl der Photostromträger ΔP unter den Bedingungen einer starken Absorption und Oberflächenrekombination ($KL \gg 1$, $s \gg L/\tau$), wo K , L und τ der Reihe nach den Absorptionskoeffizienten, die ambipolare Diffusionslänge und die Lebensdauer der Photostromträger bedeuten:

$$\Delta P = I \cdot \tau (1/KL + L/\tau s). \quad (1)$$

(I ist die Anzahl der einfallenden Lichtquanten pro Zeiteinheit mit Quantenausbeute = 1). Aus dieser Gleichung folgt:

1. Die Neigung der Kurven $1/K$ und I_{ph} sollten gleich sein, falls L und τ wellenlängenunabhängig sind. Das ist bei uns gut erfüllt (Kurve 3 in Abb. 1).

2. Ein Maximum des Absorptionskoeffizienten verursacht ein Minimum des Photostromes. Das ist die erwähnte Umkehrung der Exzitonenlinie im Photoleitfähigkeitsspektrum bei starker Oberflächenrekombination.

3. Das erste Glied auf der rechten Seite von (1) ist bis zu den höchsten Werten von $K \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ größer als das zweite, weil es die Form der Kurve bestimmt. Daraus kann man die untere Grenze der Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit abschätzen (bei praktisch unipolarer Photoleitung des p-Typs)

$$s \geq K L_p / \tau_p = K D_p = (k T / e) \mu_p K.$$

Mit $k T / e = 6 \cdot 10^{-3} \text{ V}$ und $\mu_p = 2 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ wäre $s \geq 10^5 \text{ cm/sec}$.

Bei einer derart schmalen Photoleitfähigkeitskurve, wie sie in Abb. 1 dargestellt ist, ist der Abstand des Maximums von der Exzitonenlinie sehr klein (15 meV) und man kann ihn in erster Näherung temperaturunabhängig annehmen. Bei der Dissoziationsenergie des Exzitons 0,012 eV wäre der Abstand des Maximums von der Energie des Band-Band-Übergangs $E_g - E_{maz} = 0,027 \text{ eV}$. Unter diesen Annahmen kann man die Temperaturabhängigkeit des Bandabstandes E_g aus den Messungen der Lage des Photoleitfähigkeitsmaximums ableiten und in der von VARSHNI⁸ angegebenen Form einer empirischen Gleichung hinschreiben:

$$E_g = 1,615 - 5,23 \cdot 10^{-4} T^2 / (100 + T). \quad (2)$$

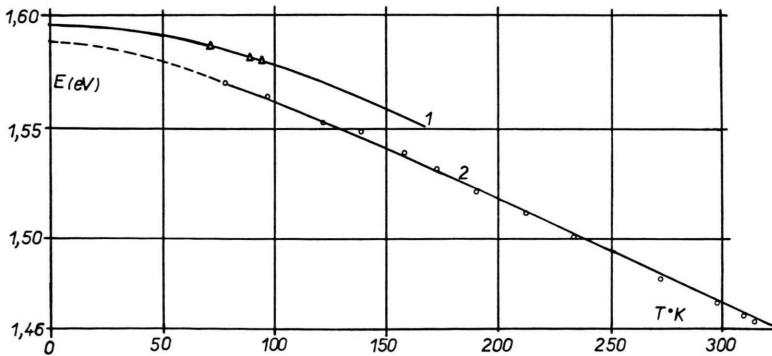


Abb. 2. Kurve 1: Temperaturabhängigkeit der Exzitonenenergie nach MARPLE⁵; experimentelle Punkte: Minima des Photostroms. Kurve 2: Temperaturabhängigkeit der Maxima des Photostromes. Durchgezogene Linie entspricht $E_g - 0,027 \text{ eV}$ mit E_g nach (2).

⁵ D. T. MARPLE, Phys. Rev. **150**, 728 [1966].

⁶ S. NIKITINE, A. CORET, J. P. ZIELINGER u. M. ZOUAGI, C. R. Acad. Sci. Paris **265 B**, 63 [1967].

⁷ T. MOSS, Rep. Progr. Phys. **28**, 15 [1965].

⁸ Y. P. VARSHNI, Physica **34**, 149 [1967].

Eine parallel verschobene Kurve für $E_{\max} = E_g - 0,027$ ist in Abb. 2 eingetragen. Die Genauigkeit von (2) kann man im Bereich 70 bis 300°K schätzungsweise auf ± 5 meV angeben. (Selbst die Angaben der Dissoziationsenergie schwanken zwischen 0,009–0,012 eV.).

Zur mittleren Diffusionslänge von Exzitonen in CsJ

F. FEHSENFELD und A. SCHARMANN

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 24 a, 1414–1415 [1969]; eingegangen am 23. Juni 1969)

Energereiche ionisierende Teilchen erzeugen in einem Kristall längs ihrer Bahn Gebiete hoher Elektronen- und Löcher-Dichte (Ionisierungskanal). Es gibt verschiedene Mechanismen, über die die Energie zu den Lumineszenzzentren gelangen kann^{1, 2}:

1. Diffusion der Elektronen und Löcher (mit einer eventuellen Mitwirkung von Haftstellen),
2. sofortige Rekombination der Elektronen und Löcher unter Emission von kurzwelligem Licht, das dann die Lumineszenz anregt,
3. Energieübertragung durch Exzitonen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Bestimmung der Eindringtiefe von Ionen und Elektronen in dünnen Aufdampfschichten³ haben wir auch eine Sandwich-Methode entwickelt, die es zusätzlich ermöglicht, die mittlere Reichweite von Exzitonen in CsJ auf folgende Weise zu bestimmen:

Zuerst wurden in ein und demselben Aufdampfsvorgang zwei Schichten CsJ/Tl hergestellt, die die gleiche Lumineszenzausbeute $I_{1,2}(E)$ besaßen. Auf eine von den beiden [Probe 2, Lumineszenzausbeute $I_2(E)$] wurde zusätzlich eine praktisch nicht lumineszierende Schicht CsJ aufgedampft. Dann wurden die beiden Proben nebeneinander auf dem drehbaren Probenhalter unserer Elektronenstrahlapparatur^{4, 5} so angeordnet, daß sie nacheinander schnell in den Strahlengang gebracht werden konnten. Registriert wurde die gelbe Lumineszenzbande des CsJ/Tl; die blaue wurde durch ein Schott-Filter OG3 zwischen Probe und Photosekundärelektronenvervielfacher eliminiert. Die Proben wurden mit 1,3 keV-Elektronen angeregt; diese dringen maximal $22 \mu\text{g cm}^{-2}$ tief in das CsJ ein. Die Anregung beschränkt sich also auf eine dünne Oberflächenschicht. Die Dicke der CsJ-Schicht der Probe 2 wurde durch sukzessives erneutes Aufdampfen vergrößert. Auf diese Weise wurde das Verhältnis $I_1/I_2(D)$ bei Anregung mit 1,3 keV-Elektronen gemessen, und zwar nach jedem Aufdampfschritt. Dieser Vorgang wurde mehrfach

Die Messungen wurden während des Aufenthaltes des Autors im Institut für angewandte Physik der Universität Karlsruhe durchgeführt. Herrn Prof. STÖCKMANN gilt für seine Gastfreundschaft und förderndes Interesse ein herzlicher Dank.

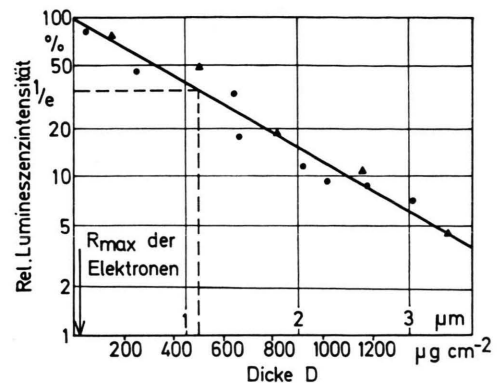


Abb. 1. Die Lumineszenzintensität der gelben CsJ/Tl-Bande als Funktion der Schichtdicke D des auf CsJ/Tl aufgedampften CsJ (●●●, ▲▲▲: zwei verschiedene Meßreihen).

durchgeführt. In Abb. 1 ist das Ergebnis von zwei Meßreihen wiedergegeben. In ihr ist das Verhältnis I_1/I_2 in Abhängigkeit von der Dicke D der CsJ-Schicht in halblogarithmischem Maßstab aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade, das heißt

$$I_2(D) = I_1 e^{-D/C}, \quad C = \text{const.}$$

Die Streuung der Meßpunkte ist dadurch zu erklären, daß trotz aller Vorsicht nicht immer dieselben Meßbedingungen eingehalten werden konnten, daß zum Beispiel nicht immer dieselbe Stelle der Proben getroffen wurde.

Die Lumineszenzintensität der Probe 2 ist der Exzitonendichte in der Entfernung D vom Anregungszentrum proportional. Unter vereinfachten Annahmen gilt für die Abnahme der Exzitonendichte an der Grenze zwischen der CsJ- und der CsJ/Tl-Schicht mit zunehmender Dicke D der reinen CsJ-Schicht:

$$\varrho(D) = \varrho_0 e^{-D/C}.$$

Für $D=C$ hat die Exzitonendichte auf den e -ten Teil abgenommen, das heißt, diese Dicke entspricht der mittleren Reichweite L (Diffusionslänge) der Exzitonen. Für diese Reichweite erhält man aus Abb. 1 einen Wert von $L = 1,2 \mu\text{m}$.

Dieser Wert stimmt gut überein mit dem von MURRAY und MEYER⁶ für reines CsJ zu $1 \mu\text{m}$ abgeschätzten Wert.

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Prof. Dr. A. Scharmann, Physikal. Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 104.

¹ W. REHMANN u. A. SCHARMANN, Z. Naturforsch. 21 a, 5, 667 [1966].

² W. REHMANN u. A. SCHARMANN, Z. Naturforsch. 21 a, 10, 1684 [1966].

³ F. FEHSENFELD, Dissertation, Gießen 1969. — F. FEHSENFELD u. A. SCHARMANN, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁴ L. MORBITZER u. A. SCHARMANN, Z. Phys. 177, 174 [1964].

⁵ L. MORBITZER u. A. SCHARMANN, Z. Phys. 181, 67 [1964].