

# Die 0,71 $\mu\text{m}$ -Spektralstruktur der Photoleitung von trigonalem Selen

F. R. Keßler und P. Grohs

Institut B für Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **29 a**, 738–741 [1974]; eingegangen am 4. März 1974)

*The Structure in the Photoconductivity Spectrum of Trigonal Selenium at 0.71  $\mu\text{m}$*

The photoconductivity spectrum of trigonal selenium shows a relative maximum at 0.71  $\mu\text{m}$ . Measurements in the range from 0.6  $\mu\text{m}$  to 0.8  $\mu\text{m}$  at various quantum fluxes and modulation frequencies (4.2–216 Hz) indicate that two different recombination mechanisms, one at shorter and one at longer wavelengths than 0.71  $\mu\text{m}$ , are operative, the former being nonlinear and the latter linear. The absorption and reflection spectra were measured too.

At the wavelength of change in the recombination mechanism the depth of penetration of the radiation is about 15  $\mu\text{m}$ . This depth correlates with the mean distance between the potential barriers involved in the photoactivated mobility in selenium.

## I. Einleitung

Das Photoleitungsspektrum von einkristallinem Selen weist im Bereich der Fundamentalabsorption bei 0,71  $\mu\text{m}$  ein relatives Maximum auf, über das in der Literatur nur sehr vereinzelt<sup>1</sup> und überdies widersprüchlich<sup>2,3</sup> berichtet wird. Während der auf Störstellenphotoleitung beruhende langwellige Ausläufer oberhalb von 0,9  $\mu\text{m}$  z. B. von Stuke<sup>4</sup> eingehend untersucht worden ist, liegen für die Spektralstruktur bei 0,71  $\mu\text{m}$  in der Literatur keine systematischen Untersuchungen vor.

## II. Meßverfahren

Zur Klärung der Verhältnisse wurden an aus der Dampfphase gezogenen Selen-Einkristallnadeln mit polarisiertem Licht Photoleitungsmessungen durchgeführt. Das elektrische Feld war bei den Messungen parallel zur  $c$ -Achse gerichtet. Die Photoleitungsspektren wurden sowohl mit konstanter eindringender Quantenstromdichte bei variabler Wellenlänge, als auch bei fester Wellenlänge mit veränderlicher eindringender Quantenstromdichte gemessen. Dadurch lassen sich die Meßergebnisse in einer dreidimensionalen Darstellung wiedergeben. Als Parameter wurde ferner die Modulationsfrequenz der Strahlung variiert. Das Photoleitungssignal wurde in lock-in-Technik zur Anzeige gebracht.

## III. Meßergebnisse

Abbildung 1 zeigt eine durch die Parameter Wellenlänge, Intensität und Photoleitung aufgespannte Fläche bei der Modulationsfrequenz 4,2 Hz. Hier ist

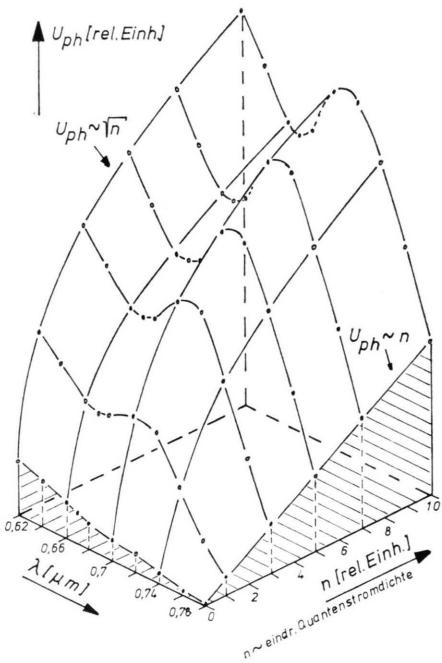


Abb. 1. Abhängigkeit des Selen-Photoleistungssignals  $U_{ph}$  [in relativen Einheiten] von der Wellenlänge und der eindringenden Quantenstromdichte  $n$ , wobei  $n=1 \pm 2 \cdot 10^{12}$  Quanten/ $\text{cm}^2\text{s}$ ; Modulationsfrequenz 4,2 Hz. Polarisation  $E \perp c$ .

zunächst festzustellen, daß die Spektralstruktur mit zunehmender Intensität wachsend ausgebildet wird.

Andererseits prägt sich diese Spektralstruktur bei 0,71  $\mu\text{m}$  nur dann aus, wenn die Frequenz des Wechsellichtsignals hinreichend klein ist. Abbildung 2 zeigt Photoleitungsspektren bei verschiede-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. R. Keßler, Techn. Universität Inst. B für Physik, D-3000 Braunschweig, Abt.-Jerusalem-Straße 4.



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 digitized 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.

nen Chopper-Frequenzen: Oberhalb von 200 Hz ist praktisch keine Struktur mehr zu erkennen.

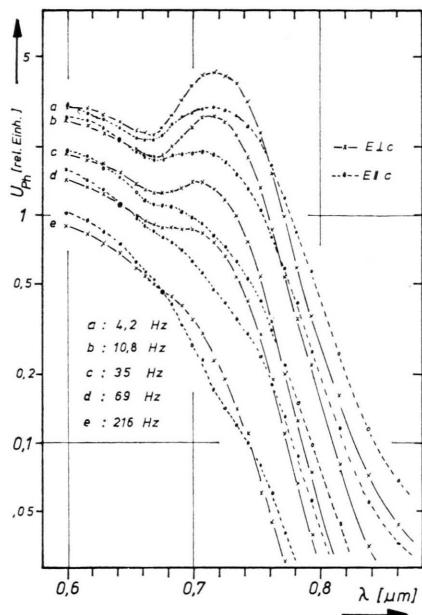


Abb. 2. Wellenlängenabhängigkeit des Selen-Photoleitungssignals  $U_{ph}$  bei verschiedenen Modulationsfrequenzen für beide Polarisationsrichtungen  $E \parallel c$  und  $E \perp c$ .

Diese Abhängigkeit von der Intensität einerseits und der Wechsellichtfrequenz andererseits lässt verstehen, warum die unter offenbar verschiedenen Versuchsbedingungen gewonnenen Literaturwerte verschiedener Autoren untereinander widersprüchlich sind.

Da die Photoleitung über die Generationsrate mit dem Absorptionskoeffizienten  $K$  verknüpft ist, wurde auch der Absorptionskoeffizient in dem fraglichen Spektralbereich vermessen. Abbildung 3 zeigt das

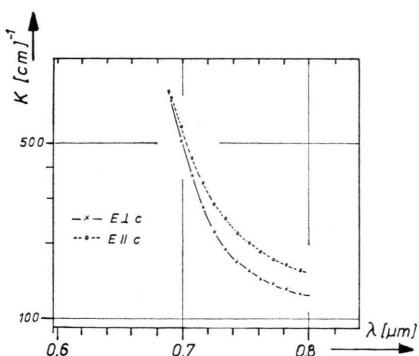


Abb. 3. Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $K$  [in  $\text{cm}^{-1}$ ] von trigonalem Selen für beide Polarisationsrichtungen  $E \parallel c$  und  $E \perp c$  im Bereich um  $0,71 \mu\text{m}$ .

Ergebnis:  $K$  zeigt keine dem Photoleitungsspektrum entsprechende spektrale Struktur. Zur Sicherheit wurde überprüft, daß

1. der Absorptionskoeffizient keine Intensitätsabhängigkeit  $f(I)$  besitzt,
  2. das Meßresultat bez. der Absorption nicht von der Chopper-Frequenz abhängt und
  3. der Absorptionskoeffizient homogen ist.
- Letzteres wurde durch eine Variation der Schichtdicke sichergestellt. Dabei liegen die Meßpunkte in der Darstellung  $\ln(I_0/I)$  vs.  $d$  auf einer Geraden.

Damit scheiden aber alle Erklärungsversuche aus, die die Spektralstruktur der Photoleitung auf ein entsprechendes Spektrum der Absorption, d. h. auf selektive Generationsmechanismen, zurückführen wollen. Somit scheidet auch die Erklärung von Prosser<sup>1</sup> aus, dem Photoleitungsmaximum bei  $0,71 \mu\text{m}$  sei speziell der optische Übergang zwischen den Selen-Ketten zuzuordnen.

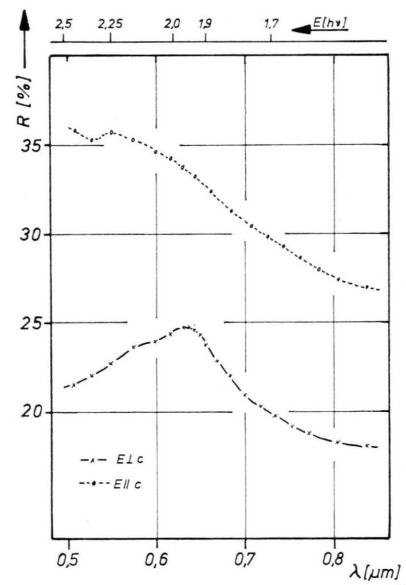


Abb. 4. Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsvermögens  $R$  [in %] von trigonalem Selen für beide Polarisationsrichtungen  $E \parallel c$  und  $E \perp c$  im Bereich um  $0,71 \mu\text{m}$ .

Auch das Reflexionsvermögen (Abb. 4) wurde in direkter Messung bestimmt. Es zeigt ebenfalls keine korrespondierende Spektralstruktur bei  $0,71 \mu\text{m}$ . Diese Messungen zeigen andererseits bezüglich der Maxima ( $E \parallel c$ : 2,25 eV;  $E \perp c$ : 1,95 eV) eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Stuke<sup>5</sup>.

Diese Meßwerte dienten als Grundlage für die experimentelle Handhabung eines Graukeiles, mit

dem im vermessenen Spektrum jeweils die konstante eindringende Quantenstromdichte eingestellt wurde.

#### IV. Interpretation der Meßergebnisse

Der Grund für das Auftreten der  $0,71 \mu\text{m}$  Spektralstruktur unter bestimmten Bedingungen (s. Abb. 1) ist der folgende: In den verschiedenen Spektralbereichen dominieren jeweils *verschiedene Rekombinationsmechanismen*, mit einem Übergang gerade im Bereich von  $0,66$  bis  $0,72 \mu\text{m}$ .

Dies läßt sich nachweisen

- durch die jeweils signifikant verschiedenen Intensitätsabhängigkeiten \*: im kurzweligen Teil  $\sim \sqrt{I}$ , im langwelligen Teil jedoch  $\sim I$ , und
- durch die je verschiedenen Lebensdauern. Im kurzweligen Teil kann infolge der nichtlinearen Rekombination die Lebensdauer selbstverständlich nur differentiell definiert werden, d. h. sie hängt selbst von der Überschußträgerkonzentration ab und ist nicht konstant. Im langwelligen Teil ist sie dagegen unabhängig und hat einen konstanten Wert von  $\approx 10^{-2} \text{ sec}$ .

Als Vergleichswert läßt sich für die kurzweligen Spektralbereiche die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  der Abklingfunktion heranziehen. Sie variiert von  $7,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}$  bei kleinen Intensitäten, entsprechend  $n = 1$  in Abb. 1, bis  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$  für Intensitäten, die um den Faktor 10 höher liegen.

Die Halbwertszeiten bzw. die Lebensdauer wurden bei fester Wellenlänge anhand der Abhängigkeit der Photoleitung von der Lichtmodulationsfrequenz analysiert. Daneben wurden Oszillogramme ausgewertet.

Im langwelligen Teil des untersuchten Spektrums kann auf Grund der konstanten Lebensdauer und der exponentiellen Abklingkurven auf einen linearen, d. h. monomolekularen Rekombinationsmechanismus geschlossen werden. Im kurzweligen Bereich

\* Die im vorliegenden Fall festgestellte spektrale Intensitätsabhängigkeit der Photoleitung an Selen-Einkristallen läßt sich mit den wenigen Literaturmessungen nur bedingt vergleichen. Bei Hemilä und Tuomi (Ann. Ac. Sci. Fenn., A VI Physica 199 [1969]) wird die Intensitätsabhängigkeit nur für eine Wellenlänge im Übergangsbereich angegeben. Ein systematischer Vergleich ist deswegen nicht möglich. — Sehr alte Messungen aus den Jahren vor 1914 z. B. Nickolson (Phys. Rev. 3, 1 [1914]) an technischen Selen-Photowiderständen lassen ebenfalls ein spektralabhängiges Intensitätsverhalten erkennen, ohne daß eine genaue spektrale Analyse stattgefunden hat.

ist dagegen ein Rückschluß auf den Rekombinationsmechanismus nicht so ohne weiteres möglich, denn der begrenzte Intensitätsbereich gestattet es nur, einen „Ausschnitt“ der Rekombinationsdynamik der Überschußträger zu erhalten. Die Proportionalität der Photoleitung zu  $\sqrt{n}$  erlaubt jedoch partiell eine Darstellung als quadratische, d. h. bimolekulare Rekombination. In Übereinstimmung mit diesem Modell steht die Proportionalität der Halbwertszeit der Abklingfunktion zu  $1/\sqrt{n}$ .

Als Konsequenz ist jedenfalls festzustellen, daß die kurzwellige Photoleitung im Vergleich zum langwelligeren Photoleitungsspektrum mit wachsender Intensität relativ gesehen schwächer steigt. Damit kommt es im Photoleitungsspektrum zu einer Stufe bzw. zu dem relativen Maximum bei  $0,71 \mu\text{m}$ .

Die Modulationsfrequenz (s. Abb. 2) ihrerseits beeinflußt das Spektrum infolge der im langwelligen Teil um etwa den Faktor 10 höheren Halbwertszeit (bei den hier vorliegenden mittleren Intensitäten): Bei großen Chopper-Frequenzen erniedrigt sich der Wechselspannungsanteil der trügeren Komponente, also wird im langwelligen Teil die Photoleitung stärker abgesenkt. Die spektrale Struktur wird eingeebnet, wie sie umgekehrt bei kleinen Modulationsfrequenzen bzw. Gleichlichtmessungen stärker hervortritt.

Eine mikrophysikalische Erklärung für die spektral verschiedenen Rekombinationsmechanismen kann in der räumlichen Inhomogenität der Rekombinationsmechanismen bzw. der photoelektrischen Wirksamkeit gesehen werden. Der spektrale Wechsel der Lebensdauer korreliert direkt mit der durch den Kehrwert des Absorptionskoeffizienten gegebenen Eindringtiefe der Lichtquanten (siehe Abbildung 5). Für  $\lambda \leq 0,66 \mu\text{m}$  ist die Eindringtiefe kleiner als  $1 \mu\text{m}$ . Wir ordnen im Sinne einer Definition die Lebensdauer in diesem Fall einem (nicht linearen) Oberflächenrekombinationsmechanismus zu.

Für Wellenlängen oberhalb von  $0,72 \mu\text{m}$  dominiert die Rekombination im Innern des Kristalls, dort liegt dann der lineare Rekombinationsmechanismus vor.

Der Photoleitungsmechanismus beim Selen beruht nun nicht allein auf einer Konzentrationserhöhung der Ladungsträger, wie Abschätzungen anhand der Generationsrate für die Photoleitung<sup>4</sup> und auch Photoabsorptionsmessungen von Keßler und Sutter<sup>6</sup> erwiesen haben. Durch optisch erzeugte Überschußladungsträger werden vielmehr nach dem

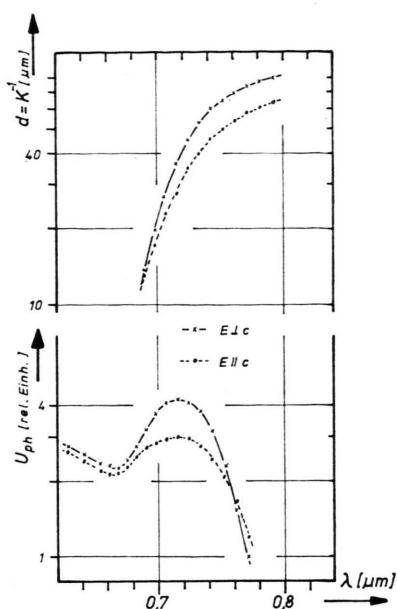


Abb. 5. Das Spektrum der Eindringtiefe  $d$  [in  $\mu\text{m}$ ] von triangolem Selen für beide Polarisationsrichtungen  $E \parallel c$  und  $E \perp c$  im Vergleich zu dem Spektrum des Photoleitungssignals  $U_{\text{ph}}$  im Bereich um  $0,71 \mu\text{m}$  (bei der Photoleitung Modulationsfrequenz 4,2 Hz).

Barrierenmodell von Stuke<sup>4</sup> die Potentialbarrieren für thermisch erzeugte Ladungsträger abgebaut, so daß man von einer photoaktivierten Beweglichkeit sprechen kann. Eine entsprechende Abklingzeitkonstante bezieht sich also auf die Überschußträgerkonzentration in der unmittelbaren Nähe der Barrieren. Bei der hinreichend großen Diffusionslänge der Ladungsträger von  $150 \mu\text{m}$ <sup>7</sup> bestimmt die Rekombination an den Barrieren auch gleichzeitig die

gesamte Rekombination. Anhand der elektrischen Messungen von Lemercier<sup>8</sup> läßt sich ein mittlerer Barrierenabstand von  $15 \mu\text{m}$  abschätzen.

Aus den Absorptionsspektren bzw. der entsprechenden Eindringtiefe des Lichtes (Abb. 5) sieht man im Vergleich mit dem relativen Photoleitungsmaximum bei  $0,71 \mu\text{m}$ , daß der spektrale Wechsel im dominierenden Rekombinationsmechanismus bei  $10$  bis  $15 \mu\text{m}$  Eindringtiefe auftritt. Diese kritische Eindringtiefe erscheint als ein unmittelbares Maß für den mittleren Barrierenabstand, der damit auch von optischen Messungen her quantitativ zugänglich wird.

## V. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Abhängigkeit der  $0,71 \mu\text{m}$ -Struktur der Selen-Photoleitungsspektren von der Lichtintensität und der Modulationsfrequenz durch einen spektralen Wechsel des dominierenden Rekombinationsmechanismus erklärt wird. Dieser Wechsel ist eine Folge der veränderlichen Eindringtiefe des Lichtes: im kurzweligen Teil dominiert eine nichtlineare Oberflächenrekombination, im langwelligen Teil die lineare Rekombination in der Nähe der Potentialbarrieren. Die kritische Eindringtiefe von  $15 \mu\text{m}$  im Zwischenbereich entspricht dem mittleren Barrierenabstand als einer wichtigen charakteristischen Größe für den Photoleitungsmechanismus im Kristallinnern.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

<sup>1</sup> V. Prosser, Proc. Int. Conf. on Semiconductor Physics, Prague 1960; 1961, S. 993 ff.

<sup>2</sup> B. T. Kolomiets, Sammelwerk zum 70. Geburtstag von A. F. Joffe, Moskau 1950.

<sup>3</sup> Abdullaev u. Mitarbeiter, Phys. Stat. Soc. **11**, 891 [1965]  
— Der Sauerstoffeinfluß wird später für Einkristalle wieder ausgeschlossen: Abdullaev u. Mitarbeiter, Sov. Phys. Dokl. **15**, 927 [1971].

<sup>4</sup> J. Stuke, Phys. Stat. Sol. **6**, 441 [1964].

<sup>5</sup> J. Stuke u. Mitarbeiter, Phys. Stat. Sol. **7**, 189 [1964].

<sup>6</sup> F. R. Keßler, Phys. Stat. Sol. **6**, 3 [1964].

<sup>7</sup> H. Gobrecht u. Mitarbeiter, Z. Naturforsch. **17a**, 699 [1962].

<sup>8</sup> C. Lemercier, 2nd Intern. Conf. on Conduction in Low Mobility Materials, London 1971, S. 251 ff.